Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук



На правах рукописи

Елисеев Илья Александрович

## Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция в двумерных и квазидвумерных структурах графена, дисульфида молибдена и нитридов металлов третьей группы

Специальность 1.3.8. –

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук Давыдов Валерий Юрьевич Научный консультант: доктор физико-математических наук Шубина Татьяна Васильевна

Санкт-Петербург

Введ	ение	_3
Глав	а 1. Методики изготовления и исследования образцов	11
1.1	. Рост углеродных пленок (графена и буферного слоя) на поверхности подложек 4 <i>H</i> -и 6 <i>H</i> -SiC	_ 11
1.2	. Методика изготовления двумерных структур	12
1.3	. Рост сверхрешеток GaN/AlN и твердых растворов AlGaN	15
1.4	. Методика измерений спектров КРС и ФЛ	16
1.5. вре	. Методика измерений температурных зависимостей стационарной ФЛ и ФЛ с менным разрешением	17
1.6	. Программное обеспечение для обработки спектральных массивов	19
Глав Вве	а 2. Исследования методом спектроскопии КРС графена, выращенного на SiC	<b>22</b> 22
2.1	. Комплексные исследования структурных характеристик графеновых пленок	23
	2.1.1. Диагностика химического состава и толщины пленок графена с использованием РФЭС	_23
	2.1.2. Анализ электронной структуры графена с помощью ФЭСУР	25
	2.1.3. Анализ тонкой структуры электронных уровней углерода	26
	2.1.4. Анализ кристаллической структуры графеновой пленки: дифракция медленных электронов	_27
	2.1.5. Анализ кристаллической структуры графеновой пленки: спектр КРС графена на SiC	_28
2.2. на 1	. Оценка с помощью спектроскопии КРС толщины графеновых пленок, сформированных поверхности SiC	x _31
2.3. вел	. Обзор литературы. Методика оценки из данных КРС концентрации электронов и ичины деформации в графене, выращенном на SiC	_38
	2.3.1. Зависимость положения линии G от концентрации носителей: аномалия Кона	39
	2.3.2. Зависимость ширины линии G от концентрации носителей заряда	41
	2.3.3. Поведение линии G и 2D с изменением концентрации носителей заряда	42
	2.3.4. Поведение линии 6 и 2D при деформации кристаллической решетки графена 2.3.5. Метод разделения вкладов деформации и легирования	_44 _45
2.4. исс	. Экспериментальные данные. Разделение вкладов деформации и легирования при следовании монослойного графена, сформированного на подложках карбида кремния	47
2.5. сло	. Исследования интеркалированных структур на основе систем Gr/SiC и буферный ой/SiC	57
2010	2.5.1. Обзор литературы. Влияние дефектов на спектры КРС графена	58
	<ul> <li>2.5.2. Исследование графена, полученного путем интеркаляции Н<sub>2</sub> буферного слоя</li> <li>2.5.3. Исследования графена и буферного слоя, выращенных на SiC, после</li> </ul>	61
	интеркаляции Co, Si, Fe и Mn	69
	Заключение к разделу	78

 7	9

Глава 3. Исследование тонкой структуры экситонных состояний в монослое и бислое MoS2 при наличии и отсутствии деформации	_ 81	
Введение	_ 81	
3.1. Обзор литературы. Кристаллическая и зонная структура ДПМ	_ 82	
3.2. Обзор литературы. Оптические свойства монослойных ДПМ	_87	
3.2.1. Основные экситонные резонансы и энергия связи экситонов	_ 87	
3.2.2. Темные и светлые экситоны в ДПМ	_ 89	
3.2.3. Тонкая структура А-экситона в ДПМ	_91	
3.2.4. Экспериментальное наблюдение темных экситонов в оптических спектрах МоХ и WX <sub>2</sub>	<sup>2</sup> 93	
3.2.5. Изготовление и диагностика образцов ДПМ для оптических исследований	96	
3.3. Экспериментальные исследования кинетики темных и светлых экситонов в моно- и		
бислойном MoS <sub>2</sub> в зависимости от наличия деформации	_ 99	
3.3.1. Диагностика структур MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> и MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с помощью спектроскопии КРС		
и ФЛ с постоянным возбуждением	100	
3.3.2. Исследования структур MoS <sub>2</sub> методом микро-ФЛ с временным разрешением	104	
3.3.3. Обсуждение экспериментальных результатов	111	
3.3.4. Балансная модель экситонных состояний в MoS <sub>2</sub>	116	
Заключение к главе	118	
Глава 4. Бозонный пик в спектрах КРС сверхрешеток GaN/AIN с ультратонкими		
слоями и твердых растворов AlGaN, выращенных в Ga-обогащенных условиях	120	
Введение	120	
4.1. Рост короткопериодных СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN с использованием метода ПА МПЭ	120	
4.2. Спектроскопия КРС СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN, выращенных методом ТМЭ	122	
4.3. Теоретический расчет спектра КРС наночастиц Ga	126	
Заключение к главе	131	
Заключение	133	
Список сокращений и условных обозначений		
Список литературы	140	

#### Введение

#### Актуальность темы

Для нового поколения электронных и оптоэлектроных устройств характерно существенное уменьшение размеров входящих в них элементов. Это определяет особое внимание к физике двумерных (2D) и квазидвумерных систем с толщинами вплоть до одного монослоя (MC). Графен в настоящее время является предметом обширных исследований, обусловленных его уникальными физическими свойствами и огромным потенциалом для создания приборов нового поколения. Сублимация кремния из полуизолирующей монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных способов формирования высококачественного графена большой площади на поверхности подложек SiC диаметром до 6 дюймов. Подобные структуры могут быть использованы в стандартном технологическом процессе для изготовления полупроводниковых приборов. Однако отсутствие запрещенной зоны при нормальных условиях ограничивает применимость графена в электронике и нанофотонике.

Открытие графена инициировало все возрастающий интерес к истинно двумерным материалам, между планарными монослоями которых существует лишь ван-дерваальсова связь. Согласно базе данных Scopus, с 2010 по 2020 год число статей, посвященных 2D материалам, публикуемых за год, выросло более чем на порядок. В большой степени этому способствовало открытие целого набора 2D-полупроводников, в том числе моно- и дихалькогенидов переходных металлов, черного фосфора, гексагонального нитрида бора и других соединений с широким диапазоном уникальных физических свойств.

Монослойный дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>), в отличие от графена, является прямозонным полупроводниковым соединением с оптическими переходами в видимой области. Этот материал с большой силой экситонного осциллятора демонстрирует высокий квантовый выход люминесценции вплоть до комнатной температуры. При условии получения монослойного MoS<sub>2</sub> на коммерчески значимых площадях он рассматривается как один из перспективнейших материалов для оптической коммуникации в компьютерах нового поколения и других направлениях электроники и

оптоэлектроники. На основе истинно двумерных материалов в настоящий момент создаются новые типы структур, так называемые ван-дер-ваальсовы гетероструктуры. Графен, MoS<sub>2</sub> и нитрид бора, нанесенные друг на друга, уже используются в новых конструкциях полевых транзисторов. В перспективе использование графена, моно- и дихалькогенидов переходных металлов и других 2D-материалов позволит преодолеть ряд ограничений, свойственных традиционной кремниевой электронике.

Квазидвумерные (квази-2D) структуры на основе нитридов металлов третьей группы, такие как сверхрешетки (CP)  $(GaN)_m/(AlN)_n$  (*m*, *n* - количество монослоев) с периодами в несколько нанометров, а также гетероструктуры с одиночными и множественными монослойными квантовыми ямами (КЯ) GaN/AlN, являются важными элементами современных оптоэлектронных приборов. Устройства, созданные на их основе, работают широчайшем спектральном интервале от глубокого ультрафиолетового В ДО терагерцового диапазона частот, и широко используются в медицине, экологическом мониторинге, криминалистике, идентификации биологических вешеств. помехозащищенной связи. Кроме того, СР GaN/AIN с периодом в несколько монослоев позволяют точно регулировать эффективную ширину запрещенной зоны от 3.4 до 6.1 эВ и могут быть использованы вместо традиционных твердых растворов AlGaN.

Эффективное использование 2D и квази-2D структур в приборных приложениях и развитие технологии их формирования требуют детального изучения физических свойств таких структур, а также разработки новых методов количественной диагностики на основе результатов фундаментальных исследований. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (KPC) И фотолюминесценция (ФЛ) являются признанными высокоинформативными инструментами исследования 2D структур. Эти методы позволяют получать детальную информацию о кристаллической и электронной структуре материалов, обнаруживать и оценивать в них концентрацию дефектов, а также оценивать величину деформации и концентрацию носителей заряда. Для ван-дер-ваальсовых материалов крайне важно определение таких параметров, как количество слоев и последовательность их укладки. Спектроскопия КРС в области низких частот ( $\omega < 50$ см<sup>-1</sup>) позволяет получать информацию о данных параметрах путем анализа "сдвиговых"и "дышащих"мод, которые возникают из-за межслойного взаимодействия. Спектроскопия КРС также широко используется для исследования фундаментальных характеристик фононного спектра СР GaN/AlN, который определяет многие термодинамические, а

также оптические свойства таких структур. В свою очередь, спектроскопия ФЛ позволяет изучать особенности излучательной рекомбинации в 2D структурах, связанные с тонкой структурой их экситонного спектра, знание которых необходимо для реализации преимуществ таких систем в приборных устройствах. Все указанные выше факторы обуславливают актуальность темы данной работы.

**Целью** настоящей работы являются комплексные исследования колебательных и электронных свойств 2D структур графена и MoS<sub>2</sub>, а также квази-2D структур - CP GaN/AlN с периодами в несколько монослоев, направленные на выявление механизмов, определяющих природу этих свойств, и разработку новых методик оптической диагностики таких структур, в том числе для развития технологий их формирования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Основываясь на результатах исследований, полученных большим набором диагностических методов, разработать методику оценки количества слоев в образцах графен/SiC по данным спектроскопии КРС. С использованием данных КРС выполнить оптимизацию технологических параметров с целью формирования образцов графен/SiC с заданным числом слоев и высоким структурным совершенством.
- Выполнить комплексные электрофизические и структурные исследования пленок монослойного графена, сформированных на подложках SiC, направленные на создание методики оценки концентрации электронов и величины деформации по данным спектроскопии КРС.
- 3. Провести исследования с помощью спектроскопии КРС структурных характеристик пленок квазисвободного графена, полученных с помощью отжига в потоке водорода буферного слоя углерода на поверхности SiC. Выполнить исследования интеркалированных атомами Co, Si, Fe и Mn пленок графена и буферного слоя, сформированных на поверхности SiC.
- Освоить технологии микромеханического отслаивания для переноса пленок MoS<sub>2</sub> с заданным количеством монослоев на планарные и профилированные подложки. Выполнить диагностику полученных образцов MoS<sub>2</sub> с помощью методик спектроскопии КРС и ФЛ.

- 5. Изучить температурные зависимости кинетики ФЛ в диапазоне температур 8– 300 К и провести анализ полученных результатов для установления природы экситонного излучения MoS<sub>2</sub> при наличии или отсутствии деформации.
- 6. Выполнить экспериментальные и теоретические исследования фононных мод в спектрах КРС короткопериодных СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN, выращенных в условиях сильного обогащения Ga, направленные на создание методики обнаружения наноразмерных кластеров Ga.

#### Научная новизна работы:

- На примере графеновых пленок, сформированных методом термической деструкции Si-грани подложки 4*H*-SiC, впервые показана необходимость учета скорости Ферми электронов в исследуемом графеновом слое для получения корректной оценки величин электронной концентрации и деформации по данным КРС. Это утверждение справедливо не только для графеновых пленок, выращенных на SiC, но и для графена на любой другой подложке, так как значение скорости Ферми электронов в графене зависит от диэлектрической проницаемости подложки.
- 2. Впервые методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением с последующим моделированием кривых затухания ФЛ, измеренных в широком температурном интервале, получены экспериментальные данные о тонкой структуре экситонных состояний для монослоя и бислоя MoS<sub>2</sub>. Установлено влияние деформации на взаимное расположение и энергетическое расстояние между нижними разрешенными и запрещенными по спину оптическими экситонными переходами для прямозонных переходов А-экситонной серии в моно- и бислое, а также для серии непрямых экситонных переходов в бислое.
- 3. В области 60-80 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС короткопериодных СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN, выращенных методом плазменно-активированной молекулярнопучковой эпитаксии (ПА МПЭ) в условиях сильного обогащения Ga, впервые обнаружен высокоинтенсивный асимметричный пик, температурная зависимость С интенсивности которого подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. использованием совокупности экспериментальных данных и результатов модельных расчетов впервые показано, что происхождение этого пика связано с

наличием кластеров металлического Ga нанометрового размера в объеме выращенных гетероструктур.

#### Практическая значимость

Практическая значимость исследований заключается в важности созданных диагностических методик для совершенствования технологии формирования высококачественных структур для оптоэлектронных и электронных устройств широкого профиля.

Данные о качестве и однородности структурных и электронных характеристик графена на SiC, полученные с использованием спектроскопии КРС, способствовали оптимизации технологических параметров термодеструкции SiC. В результате в ФТИ им. А.Ф. Иоффе создана не имеющая аналогов в России технология формирования высококачественного монослойного графена большой площади методом сублимации в аргоне Si-грани SiC. Пленки графена, отобранные по результатам комплексной диагностики, где данные КРС являются определяющими, успешно использованы при изготовлении газовых сенсоров с рекордной чувствительностью к концентрации молекул NO<sub>2</sub>: не хуже 2 частиц на миллиард. Тестирование прототипов биосенсоров, созданных на основе системы графен/SiC, указывает также на перспективность их использования в медицине и биологии.

Создан новый экспрессный метод, позволяющий оценивать по данным КРС концентрацию электронов и величину деформации с учетом скорости Ферми электронов в исследуемом образце графена.

Фундаментальные исследования тонкой структуры экситонных состояний MoS<sub>2</sub> с различным количеством слоев при различных уровнях деформации дают возможность предсказать параметры ФЛ при различных температурах, что является определяющим фактором для применения атомарно-тонких слоев MoS<sub>2</sub> в различных нанофотонных устройствах.

Обнаружение в низкочастотной области спектра КРС "бозонного" пика легло в основу нового экспрессного метода диагностики, позволяющего идентифицировать наличие нанокластеров Ga в короткопериодных СР GaN/AlN и слоях AlGaN, выращенных в Ga-обогащенных условиях.

#### Методология и методы исследования

В работе использовался широкий набор оптических методов исследования: спектроскопия КРС и спектроскопия ФЛ (лаб. спектроскопии твердого тела, ФТИ им. А.Ф. Иоффе), а также спектроскопия ФЛ с временным разрешением (лаб. оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью, ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Оптические измерения с использованием вышеупомянутых методик производились в широком температурном диапазоне (8–300 К). Кроме того, в комплексных исследованиях образцов на основе 2D материалов применялись такие методики, как дифракция медленных электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ресурсный центр "Физические методы исследования поверхности" СПбГУ), а также электрические измерения эффекта Холла (центр нанотехнологий Технического Университета Ильменау, Германия).

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оценка концентрации электронов в графене по данным КРС дает значения, согласующиеся с результатами, полученными с использованием методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и эффекта Холла, только при учете величины скорости Ферми электронов, которая зависит от диэлектрической проницаемости подложки, на которой находится графен.
- 2. В монослое MoS<sub>2</sub> разрешенное по спину (светлое) экситонное состояние является нижним по энергии в серии А-экситона, причем величина расщепления между светлым и темным экситонами зависит от деформации, увеличиваясь от Δ<sub>AF</sub> ~ −2 мэВ при отсутствии деформации до Δ<sub>AF</sub> ~ −4 мэВ при деформации сжатия ε ~ −0.12%. В бислое MoS<sub>2</sub> при ε ~ −0.28% нижним в серии А-экситона также является светлое состояние (Δ<sub>AF</sub> ~ −10 мэВ), тогда как в серии непрямого экситона темное состояние (Δ<sub>AF</sub> ~ +3 мэВ).
- Низкочастотный "бозонный" пик в спектрах КРС короткопериодных сверхрешеток GaN/AlN и твердых растворов AlGaN, выращенных в условиях сильного обогащения галлием, обусловлен колебаниями нанокластеров галлия. Его параметры могут быть использованы для оценки размеров кластеров.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена применением комплекса современных экспериментальных методик; соответствием данных исследований образцов с помощью различных методик; анализом экспериментальных данных с использованием современных методик моделирования электронных и колебательных свойств 2D материалов.

#### Апробация работы

Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались на следующих международных конференциях: 6-ом международном симпозиуме по графеновым приборам (ISGD-6, Санкт-Петербург, 2018); 20-й и 21-й всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2018, 2019); 16-й международной Зимней школе по физике полупроводников (Санкт-Петербург-Зеленогорск, 2019): 22-й. 23-й И 24-й международной конференции ФизикА.СПб (Санкт-Петербург, 2019, 2020, 2021); 14-й международной конференции «Передовые углеродные наноструктуры» (ACNS, Санкт-Петербург, 2019); 7-й международной конференции по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам "Saint-Petersburg OPEN 2020" (Санкт-Петербург, 2020); 28ом международном симпозиуме «Наноструктуры: физика и технология» (Белоруссия, Минск, 2020); юбилейном семинаре, посвященном 90-летию лаборатории им. Е.Ф. Гросса (Санкт-Петербург, 2019).

#### Личный вклад

Вклад автора диссертации заключался в самостоятельном проведении оптических измерений с использованием методов спектроскопии КРС и ФЛ; обработке данных измерений, в том числе с использованием самостоятельно разработанного программного обеспечения для анализа больших массивов спектров; изготовлении образцов  $MoS_2$  толщиной в несколько монослоев методом микромеханического отслаивания; участии в экспериментах по оптическим измерениям спектров ФЛ с временным разрешением, анализе и обсуждении результатов исследований; представлении результатов на конференциях и семинарах; участии в написании статей и подготовке их к публикации.

## Публикации

Основные результаты исследований, представленных в диссертации, изложены в 11 работах в журналах, индексируемых в WoS, Scopus и РИНЦ. Список работ приведен в заключении.

### Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 158 страниц, включая 67 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 207 наименований.

## Глава 1. Методики изготовления и исследования образцов

# 1.1. Рост углеродных пленок (графена и буферного слоя) на поверхности подложек 4*H*- и 6*H*-SiC

Получение углеродных пленок (графена и буферного слоя) осуществлялось методом сублимации поверхности карбида кремния (SiC). Суть метода заключается в разложении кристаллической структуры поверхности кристалла SiC на кремний и углерод при высоких температурах (> 1300 °C) и дальнейшем испарении кремния в открытое пространство над кристаллом [1]. Оставшиеся на поверхности атомы углерода самоорганизуются в кристаллическую структуру графена. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины SiC гексагональных политипов 4*H* и 6*H*. Для того, чтобы сделать возможным проведение измерений транспортных свойств углеродных структур, применялись высокоомные подложки с сопротивлением более 10<sup>9</sup> Ом·см.

Рост осуществлялся в технологической установке сублимационной эпитаксии, созданной в лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Установка может использоваться не только для получения тонких углеродных пленок на поверхности SiC, но и для роста эпитаксиальных слоев, а также объемных кристаллов SiC. Установка состоит из вертикальной вакуумной камеры, выполненной из оптического кварца, системы вакуумных насосов, системы напуска различных газовых смесей в камеру, высокочастотного генератора с многовитковым индуктором и автономной системы оборотного водяного охлаждения. Контроль параметров роста осуществлялся при помощи:

- оптического пирометра RAYTEK MR1SF с диапазоном измерений от 1000 до 3000 °C и погрешностью во всем диапазоне ±0.5%;

- широкодиапазонного вакуумного датчика WRG фирмы Edwards с возможностью измерения уровня вакуума до 10<sup>-9</sup> мбар

- мембранного (деформационного) датчика ASG фирмы Edwards с диапазоном измерений от 1 до 1000 мбар и относительной погрешностью  $\pm 0,2$  % во всем диапазоне

В зависимости от требуемой толщины углеродной пленки на поверхности SiC применялись различные технологические условия роста:

1. Однослойная углеродная пленка (буферный слой) выращивалась при температуре 1600–1650 °С, продолжительность роста составляла 1–3 минуты,

2. Двухслойная углеродная пленка (буферный слой + монослойный графен) получалась с использованием температурного диапазона 1700–1750 °С и времени роста 3–5 мин.

3. Формирование трехслойной и четырехслойной (буферный слой + двухслойный и трехслойный графен соответственно) углеродной пленки осуществлялось при температуре 1750–1850 °С и времени роста 5–10 мин.

Все ростовые процессы протекали в среде аргона при давлении 700–750 торр.

#### 1.2. Методика изготовления двумерных структур

Структуры моно- и бислойного MoS<sub>2</sub>, предназначенные для исследования кинетики ФЛ, изготавливались методом микромеханического отслаивания с использованием установки по переносу 2D структур производства компании HQ Graphene в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (лаб. оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью), а также установки аналогичной конструкции, созданной в университете Ильменау, Германия (центр нанотехнологий MacroNano). Вид установки по переносу производства HQ Graphene представлен на рис. 1.1. Основными ее частями являются оптический микроскоп со сменными длиннофокусными объективами ( $5 \times , 20 \times i 50 \times$ ) (1), оснащенный светодиодной подсветкой и камерой, позволяющей выводить изображение из микроскопа на монитор (4), блок механических подвижек, смонтированный на одной платформе с микроскопом (2), а также блок управления (3).

Процедура микромеханического отслаивания и переноса чешуек ван-дер-ваальсовых кристаллов с использованием трансферного полимера (Gel-Pak Gel-Film PF-X4). подробно описана в работе [2] и происходит в несколько этапов. Методика получения монослоев из объемного кристалла заключается в последовательном расслаивании с помощью клейкой ленты (Nitto ProTechno SPV224) объемного кристалла, лежащего на поверхности трансферного полимера, закрепленного на предметном стекле (рис. 1.1b).



**Рис. 1.1.** (а) – Общий вид установки для изготовления 2D структур методом микромеханического отслаивания. 1 – оптический микроскоп, 2 – механические подвижки, 3 – блок управления вакуумом и нагревателем подложки, 4 – монитор. (b) – Фотография процесса расслаивания объемного кристалла MoS<sub>2</sub>. (c) – Микрофотография перенесенной на подложку SiO<sub>2</sub> чешуйки MoS<sub>2</sub>.

При достижении необходимой толщины чешуек, определяемой визуально по их цвету, предметное стекло закрепляется в держателе установки по переносу (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Вид блока механических подвижек.

Подложка, на которую предполагается переносить чешуйки ван-дер-ваальсовых кристаллов, помещается на вакуумный держатель, подключенный ко встроенному в блок

управления вакуумному насосу. Затем с помощью ху- подвижек предметного стекла интересующая чешуйка подводится к нужному месту подложки, а также при необходимости поворачивается на нужный угол с помощью поворотного столика. Использование длиннофокусной оптики позволяет точно позиционировать чешуйку С помощью *z*-подвижки подложка подводится на небольшое (< 0.1 мм) расстояние от трансферного полимера. На этом этапе осуществляется точное поверхности позиционирование чешуйки на поверхности подложки, так как использование длиннофокусных объективов 5× и 20× позволяет держать в фокусе одновременно поверхность подложки и поверхность трансферного полимера с присутствующими на нем чешуйками. После этого подложка приводится в контакт с трансферным полимером, а затем медленно опускается вниз. В результате чешуйки необходимой толщины оказываются перенесенными на поверхность подложки. Характерные площади перенесенных таким образом чешуек (рис. 1.1с) находятся в диапазоне 100 – 1000 мкм<sup>2</sup>.

Кроме переноса чешуек на планарные подложки, установка имеет несколько дополнительных возможностей. Винты регулировки наклона позволяют регулировать угол между плоскостью предметного стекла и подложкой, что важно для достижения наиболее равномерного контакта с планарными подложками, а также при переносе чешуек на профилированные подложки. Путем последовательного нанесения слоев различных материалов заданной толщины друг на друга с использованием данной установки можно создавать ван-дер-ваальсовы гетероструктуры [3]. Для работы с материалами, требующими особых температурных условий переноса, держатель подложки оснащен электрическим нагревателем, который позволяет нагревать подложку до 200°С. Наконец, как держатель подложки, так и держатель предметного стекла закреплены на прецизионных поворотных столиках. Это дает возможность создавать так называемые муаровые структуры [4], контролируя угол поворота кристаллических осей в плоскости чешуек друг относительно друга.

Для реализации адгезии между чешуйками  $MoS_2$  и профилированной подложкой  $Al_2O_3$ , непосредственно перед переносом чешуек подложка подвергалась отжигу в кислородной плазме в течение трех минут. После достижения контакта между чешуйкой и подложкой предметное стекло наклонялось на небольшой (~ 0.5°) угол относительно плоскости подложки, затем сдвигалось на ~ 1 мкм в произвольном направлении в плоскости подложки, после чего с помощью *z*-подвижки подложка медленно отводилась от

предметного стекла. В результате был достигнут перенос на профилированную подложку моно- и бислоев MoS<sub>2</sub> значительной площади – порядка нескольких десятков мкм<sup>2</sup>.

#### 1.3. Рост сверхрешеток GaN/AIN и твердых растворов AlGaN

В работе исследовались равнотолщинные короткопериодные сверхрешетки (СР)  $(GaN)_m/(AIN)_m$ , где m = 4, 6, 8 – количество монослоев (MC) GaN и AlN при их толщинах 0.2593 и 0.2491 нм соответственно. СР формировались с использованием метода плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксией (ПА МПЭ) в группе В. Н. Жмерика (лаб. оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Все образцы были выращены на с-сапфировых подложках с использованием буферных слоев AlN. Рост буферных слоев AlN начинался на отожжённых и нитридизованных подложках, на которых с помощью эпитаксии с повышенной подвижностью при температуре подложки 780°С формировался зародышевый слой толщиной 65 нм, а затем с помощью металл-модулированной эпитаксии при той же температуре выращивались буферные слои толщиной около 300 нм, как описано в работе [5]. СР были выращены при относительно низких температурах роста 690-700°С и металл-обогащенных условиях с соотношением потоков атомов металла III группы и N<sub>2</sub> (*F*<sub>III</sub>/*F*<sub>N2</sub>) выше единицы с использованием периодических отжигов избыточной металлической (Ga) фазы в соответствии с подходом, описанном в работе [6].

Низкие температуры обеспечили кинетическое подавление эффекта сегрегации Ga, который обычно проявляется на верхней границе раздела квантовых ям GaN/AlN любой толщины в случае их роста при более высоких температурах, что обусловлено существенной разницей энергий связи атомов Ga и Al с азотом. Металл-обогащенные условия ПА МПЭ увеличивают поверхностную подвижность как атомов III группы, так и атомов азота за счет образования на поверхности двойного адслоя из атомов III группы, что приводит к реализации двумерных механизмов роста слоев III-N даже при относительно низких температурах подложки. Дополнительно, резкость интерфейсов обеспечивалась высокой скоростью переключения потоков Ga и Al (< 0.3 с), падающих

на подложку в режиме молекулярного пучка при использовавшихся сверхнизких рабочих давлениях (<2·10<sup>-5</sup> Topp) азота в ростовой камере. Аналогичные условия роста были использованы при формировании слоев твердых растворов AlGaN.

#### 1.4. Методика измерений спектров КРС и ФЛ

Измерения методом спектроскопии КРС проводились с использованием многофункционального оптического комплекса Horiba Jobin-Yvon T64000 (рис. 1.3а) в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (лаб. спектроскопии твердого тела). Данный комплекс укомплектован конфокальным микроскопом, что позволяет получать информацию из области образца диаметром ~ 1 мкм. Наряду с локальной диагностикой, анализировались большие площади образцов размерами от 10×10 до 30×30 мкм<sup>2</sup> с последующим построением карт параметров спектральных линий. Такая методика позволила реализовать одну из основных задач настоящей работы, которая заключалась в оценке степени однородности структурных характеристик по площади тестовых образцов. Упрощенная оптическая схема установки приведена на рис. 1.3b.

Спектрометр T64000 (Horiba Jobin-Yvon) использовался в режиме одинарного монохроматора. В качестве детектора использовалась охлаждаемая жидким азотом ПЗСматрица (1024×256 точек) Symphony II (Horiba Jobin-Yvon). В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника ( $\lambda_{exc} = 532$  нм) лазера Torus Nd:YAG (Laser Quantum). Для очищения лазерной линии от паразитных гармоник применялся узкополосный фильтр BragGrate (OptiGrate).

Для измерений при комнатной температуре образец помещался на моторизованный столик, что позволяло осуществлять точечные измерения и картирование с разрешением 1 мкм при использовании короткофокусного объектива Olympus MPLN 100× (фокусное расстояние: 0.21 мм, числовая апертура (NA) = 0.9). Для измерения температурных зависимостей спектров КРС в диапазоне температур 11–300 К образец помещался в гелиевый криостат замкнутого цикла (Cryo Industries of America), а лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром ~ 3 мкм с помощью длиннофокусного объектива Mitutoyo M Plan Apo 50× LWD (фокусное расстояние: 12 мм, NA = 0.4).

Для подавления релеевского рассеяния при измерениях спектров КРС в области сверхнизких (0–50 см<sup>-1</sup>) частот использовалась сборка из трех брэгговских фильтров BragGrate (OptiGrate). Это позволило регистрировать линии спектра КРС с частотой >5 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.3.** (а) Общий вид многофункционального оптического комплекса. (b) Упрощенная оптическая схема установки для измерений спектров КРС и ФЛ.

При измерениях спектров КРС графена и спектров ФЛ MoS<sub>2</sub> использовалась дифракционная решетка 600 штрихов/мм, при этом спектральное разрешение составляло порядка 3 см<sup>-1</sup>. При измерениях спектров КРС MoS<sub>2</sub>, СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN использовалась дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, что позволило достичь спектрального разрешения ~ 1 см<sup>-1</sup>.

Все измерения производились в геометрии "обратного рассеяния". При измерениях поляризованных спектров КРС в качестве анализатора использовалась призма Глана-Тейлора.

## 1.5. Методика измерений температурных зависимостей стационарной ФЛ и ФЛ с временным разрешением

Спектры ФЛ и кривые затухания ФЛ образцов MoS<sub>2</sub> были измерены в диапазоне температур 10–300 К с использованием установки, схема которой приведена на рис. 1.4,

в лаборатории оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью ФТИ им. А.Ф. Иоффе.



**Рис. 1.4.** Оптическая схема установки, предназначенной для измерения спектров стационарной ФЛ и ФЛ с временным разрешением.

Образцы помещались в гелиевый криостат ST-500-Attocube (Janis). Позиционирование образцов с точностью до 20 мкм осуществлялось с помощью трехкоординатной пьезоподвижки, находящейся внутри криостата. Такая конфигурация обеспечивала стабильность положения точки измерения на поверхности образца и изоляцию от вибраций. Возбуждение ФЛ осуществлялось путем фокусировки лазерного излучения на образец с помощью длиннофокусного объектива Mitutoyo Plan Apo  $50\times$  (фокусное расстояние: 4 мм, NA = 0.42) в пятно диаметром 3 мкм. Прошедшее через объектив излучение ФЛ фокусировалось триплетной ахроматической линзой в плоскости зеркала с калиброванной апертурой (Pinhole) диаметром 200 мкм.

При измерениях стационарной ФЛ излучение образца проходило через апертуру и фокусировалось на входную щель спектрометра SP-2500 (Princeton Instruments) с решеткой 600 штрихов/мм с использованием двух триплетных ахроматических линз. Для дополнительной блокировки лазерного излучения, рассеянного на поверхности образца и/или оптических элементах, использовался полосовой интерференционный фильтр. В качестве детектора ФЛ в спектрометре использовалась охлаждаемая ПЗС-матрица PyLoN (Princeton Instruments).

Для измерений ФЛ с временным разрешением использовался пикосекундный импульсный полупроводниковый лазер PILAS с  $\lambda = 405$  нм (Advanced Laser Systems) со средней мощностью возбуждения 100 нВт, измеренной перед окном криостата. В

качестве детектора был использован однофотонный лавинный фотодиод (SPAD) PDM 100 (Micro Photon Devices) с временным разрешением ~ 40–50 пс. Использовалась коррелированная по времени система счета одиночных фотонов SPC-130 (Becker & Hickl). Для выделения выбранной экситонной линии от излучения фона и других экситонных линий применялись широко- и узкополосные перестраиваемые интерференционные оптические фильтры.

#### 1.6. Программное обеспечение для обработки спектральных массивов

КРС- и ФЛ-картирование (измерение спектров в заданной сетке точек) являются мощными инструментами исследования полупроводниковых структур. Оптический спектрометрический комплекс Horiba Jobin-Yvon T64000 оснащен моторизованным столиком, который позволяет измерять спектры КРС и ФЛ с шагом от 0.5 мкм. При исследовании графена оптимальный с точки зрения особенностей структур, временных затрат и возможностей экспериментальной установки режим картирования предполагает картирование области размером 12x12 мкм<sup>2</sup> с шагом 1 мкм при мощности возбуждающего лазерного излучения ( $\lambda_{exc} = 532$  нм) 4 мВт. В таком случае спектральный массив состоит из 169 спектров, а время его записи составляет порядка 1 часа. При исследовании структур с большей интенсивностью КРС или ФЛ (например, карбида кремния) число спектров в массивах может достигать нескольких тысяч.

В области линий *D* и *G* спектров КРС образцов графена, сформированного на карбиде кремния (Gr/SiC) присутствует вклад спектра второго порядка подложки SiC (рис. 1.5а), который необходимо вычитать для анализа параметров линий спектра КРС графена и буферного слоя. Возможности встроенного программного обеспечения LabSpec 5 не позволяют производить вычитание в автоматическом режиме. Ввиду этого полноценный анализ данных КРС-картирования образцов Gr/SiC с использованием LabSpec 5 оказывается невозможным.

Для решения этой проблемы было разработано специализированное программное обеспечение для обработки спектральных массивов. Программа работает в среде MATLAB, преимуществом которой является большое количество встроенных функций

для анализа массивов данных, их аппроксимации и графического представления результатов анализа. Возможности данного программного обеспечения включают в себя:



**Рис. 1.5.** Массив спектров КРС образца Gr/SiC до (а) и после (b) вычитания вклада спектра второго порядка подложки SiC. N – порядковый номер спектра в массиве. Результаты обработки массива – карта (c) и гистограмма (d) распределения полной ширины на половине высоты (FWHM) линии *G*.

- 1. Автоматическое вычитание заданного спектра из каждого спектра массива с нормировкой его по интенсивности в заданной области спектра.
- Аппроксимацию спектральных линий с помощью контуров Лоренца, Гаусса, Фойгта и любых их комбинаций, а также различных пользовательских функций, в том числе контура плазмон-фононного резонанса, что важно для оценки концентрации и подвижности носителей заряда в SiC и GaN.
- Представление результатов анализа спектров в виде карт распределения параметров спектральных линий и карт производных этих параметров: концентрации носителей заряда, величины деформации, толщины слоя графена или MoS<sub>2</sub> и др.
- 4. Построение гистограмм (графиков статистического распределения параметров в исследуемой области) и графиков корреляции между полученными параметрами.
- Получение результатов вычитания вклада подложки и аппроксимации для отдельных спектров.

6. Сохранение результатов обработки спектральных массивов во встроенном в MATLAB формате \*.fig (с возможностью редактирования), в графической форме и в виде ASCII-таблиц для открытия их в сторонних программах.

Результат автоматического вычитания спектра подложки 4*H*-SiC из массива спектров образца Gr/SiC представлен на рис. 1.5b. Пример карт и гистограмм, полученных с использованием описанного программного обеспечения, приведен на рис. 1.5c, d.

С учетом перечисленных выше возможностей можно утверждать, что разработанное программное обеспечение является удобным и гибким инструментом для обработки и анализа больших массивов спектральных данных, полученных в результате КРС- и ФЛ-картирования. С его использованием была получена значительная часть представленных в следующих главах результатов.

## Глава 2. Исследования методом спектроскопии КРС графена, выращенного на SiC

#### Введение

В настоящее время существует множество технологий получения слоев графена. Наиболее популярными являются микромеханическое отслаивание (эксфолиация) [7], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) на различные подложки [8], химическое восстановление оксида графена [9], а также термодеструкция подложек карбида кремния [10, 11]. Термодеструкция карбида кремния имеет несколько важных преимуществ перед остальными перечисленными технологиями. К ним относятся эпитаксиальный характер роста графена, что позволяет получать высококачественный материал с регулярной ориентацией доменов, отсутствие необходимости переносить выращенную пленку на диэлектрическую подложку, большая площадь выращиваемых пленок графена, а также совместимость данной технологии роста со стандартными технологическими процессами изготовления полупроводниковых приборов на основе кремния и SiC.

Для получения графеновых пленок в ФТИ им. А.Ф. Иоффе был разработан метод термодеструкции Si (0001) грани поверхности 4*H*- и 6*H*-SiC в атмосфере аргона. Основные технологические параметры, такие как температура роста графена  $T_{\rm gr}$ , продолжительность роста  $t_{\rm gr}$ , давление в ростовой камере  $P_{\rm gr}$  и скорость нагрева образца  $v_{\rm gr}$ , варьировались с целью достижения наилучшего качества и однородности графеновой пленки. Так как выбор между политипами SiC 4*H* и 6*H* не влияет на характеристики выращиваемой на их поверхности графеновой пленки [12], в дальнейшем под высококачественным монослойным графеном на подложке SiC будет подразумеваться графен, сформированный на подложках 4*H*- и 6*H*-SiC при оптимальных технологических параметрах:  $T_{\rm gr} = 1750 \pm 10$  °C,  $t_{\rm gr} = 3-5$  мин,  $P_{\rm gr} = 760$  Topp,  $v_{\rm gr} - 3.5-4.5$  °C/c.

# 2.1. Комплексные исследования структурных характеристик графеновых пленок

С целью наиболее полной диагностики структурных, химических и электронных характеристик выращенных пленок графена они были исследованы с использованием комплекса методик, в числе которых атомно-силовая микроскопия (АСМ), кельвинзондовая микроскопия (КЗМ), дифракция медленных электронов (ДМЭ, LEED), фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS), рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР, ARPES), а также рентгеновская спектроскопия поглощения вблизи К-края углерода (NEXAFS). Результаты комплексных исследований, приведенные ниже, свидетельствуют о том, что изготовленные при SiC оптимальных технологических параметрах пленки графена на являются преимущественно монослойными и обладают высоким структурным совершенством.

## 2.1.1. Диагностика химического состава и толщины пленок графена с использованием РФЭС

Химический состав приповерхностной области образца графен/SiC определялся с помощью анализа обзорного спектра РФЭС. Вид спектра РФЭС, измеренного после прогрева в сверхвысоком вакууме, представлен на рис. 2.1. Кроме линий, связанных с наличием кремния и углерода, в спектрах наблюдался лишь небольшой вклад линии O 1s кислорода. Согласно анализу интенсивности данной линии, содержание кислорода в верхних атомных слоях SiC не превышало 1%.

Детальный анализ формы спектров РФЭС в области линии С 1*s* дает возможность оценить среднюю толщину графена. Такую оценку возможно провести, если пренебречь упругим рассеянием фотоэлектронов, эффектами фотоэлектронной дифракции, а также процессами shake-up при фотоэмиссии из уровня 1*s*. При этих допущениях интенсивность фотоэмиссии из выбранного атомного слоя пропорциональна концентрации атомов в слое и коэффициенту ослабления интенсивности в результате неупругого рассеяния в вышележащем слое вещества. Этот коэффициент при эмиссии по нормали к поверхности равен  $\exp(-d/\lambda(E_k))$ , где d – толщина вышележащего слоя, а  $\lambda(E_k)$  – длина свободного

пробега электрона по отношению к неупругому рассеянию в этом слое при кинетической энергии электрона *E*<sub>k</sub>.



Рис. 2.1. Обзорный спектр РФЭС образца графен/SiC, измеренный при энергии фотонов 650 эВ.

Форму спектра в области пика С 1*s* можно описать четырьмя компонентами, показанными на рис. 2.2а. Известно, что правая компонента соответствует углероду в SiC и имеет энергию связи около 283.7 эВ [52]. Буферный слой углерода, имеющий графеноподобную структуру, характеризуется двумя компонентами  $S_1$  и  $S_2$  при энергиях связи 285.0 эВ и 285.6 эВ, соответственно. Различная энергия этих компонент связана с тем, что примерно треть атомов углерода образует сильную ковалентную связь с кремнием. Ввиду того, что пик S1 не различим на фоне графенового пика G, имеющего энергию около 284.7 эВ, при разложении спектра на компоненты необходимо учитывать, что соотношение интенсивностей S1:S2 составляет примерно 1:2. Следует также отметить, что компоненты S1, S2 и SiC достаточно хорошо аппроксимируются симметричными пиками с формой близкой к гауссовой, тогда как пик графена G имеет ярко выраженную асимметрию и может быть аппроксимирован асимметричным произведением контуров Гаусса и Лоренца [52].

Для надежного определения толщины графена проводился анализ спектров РФЭС, полученных при четырех энергиях фотонов, обеспечивающих различную глубину анализа в диапазоне 5–23 Å. Толщину слоев определяли путем подбора значений

толщины графена и буферного слоя, обеспечивающих наилучшее совпадение рассчитанных и измеренных интенсивностей отдельных компонент спектров C1s.



**Рис. 2.2.** Спектры РФЭС, измеренные в области пика C1*s* при различных энергиях фотонов (a,b). Результаты моделирования зависимости интенсивности отдельных спектральных компонент от энергии фотона (c).

Результаты приведены на рис. 2.2c. где сплошными линиями показаны смоделированные зависимости относительных интенсивностей компонент лля оптимальных значений толщины: 3.3 Å для буферного слоя и 5.5 Å для графена. Это соответствует количеству sp<sup>2</sup>-слоев углерода 1.0 и 1.6 для буферного слоя и графена соответственно.

#### 2.1.2. Анализ электронной структуры графена с помощью ФЭСУР

Структура валентной зоны монослойного графена вблизи уровня Ферми является уникальной и представляет собой так называемый дираковский конус электронных состояний, характеризующийся линейной дисперсионной зависимостью. В зависимости от числа слоев графена структура его электронных состояний изменяется. Формирование второго слоя графена приводит к энергетическому расщеплению конуса и удвоению числа состояний [13]. Данные ФЭСУР по электронной структуре валентной зоны системы графен/SiC(0001) показаны на рис. 2.3. В точке К зоны Бриллюэна (ЗБ) виден нерасщепленный дираковский конус. Это свидетельствует о том, что на поверхности образца доминирует однослойное графеновое покрытие.



**Рис. 2.3.** Структура электронной валентной зоны в окрестности точки К ЗБ для образца графен/SiC. Данные ФЭСУР получены с использованием излучения Не II (40.8 эВ).

#### 2.1.3. Анализ тонкой структуры электронных уровней углерода

Характерной особенностью спектров рентгеновского поглощения вблизи К-края углерода (NEXAFS) графеноподобных структур является наличие  $\sigma$ - и  $\pi$ -резонансов с противоположными зависимостями интенсивности от угла между поверхностью образца и направлением поляризации фотонов. Отсюда следует, что исследование угловой зависимости спектров NEXAFS позволяет оценивать планарность углеродных структур на поверхности SiC и определять тип гибридизации углеродных связей. Для того, чтобы отсечь низкоэнергетические электроны, приходящие на детектор из толщи кристалла SiC, измерения на образцах графен/SiC проводились с использованием замедляющей сетки с потенциалом –200 В. Таким образом, спектры, приведенные на рис. 2.4, преимущественно характеризуют верхние углеродные слои системы графен/SiC, а именно графен и буферный слой. Видно, что интенсивность  $\sigma$ -резонанса является максимальной при угле в 0° между вектором поляризации падающих фотонов и поверхностью образца, при этом интенсивность  $\pi$ -резонанса близка к нулевой. При близкой к перпендикулярной поляризации фотонов относительно поверхности мы наблюдаем почти полное исчезновение  $\sigma$ -резонанса. Наблюдаемая угловая зависимость электронных резонансов свидетельствует о том, что графен и буферный слой представляют собой планарные *sp*<sup>2</sup>-структуры. Ненулевая интенсивность  $\pi$ -резонанса при 0° может быть вызвана вкладом края поглощения SiC, или может указывать на небольшую корругацию слоев *sp*<sup>2</sup>-углерода из-за наличия рассогласования постоянных кристаллической решетки графена, буферного слоя и подложки.



**Рис. 2.4.** Спектры NEXAFS типичного образца графен/SiC. Над каждым спектром указан соответствующий ему угол между вектором линейной поляризации фотонов и поверхностью образца.

## 2.1.4. Анализ кристаллической структуры графеновой пленки: дифракция медленных электронов

На рис. 2.5 приведена картина дифракции медленных электронов, полученная при исследовании типичного образца графен/SiC. В картине дифракции хорошо заметны рефлексы, соответствующие структуре графена, SiC, и буферного слоя (сверхструктура  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ ). Отсутствие размытия рефлексов свидетельствует о строгой пространственной ориентации кристаллической решетки графена.



**Рис. 2.5.** (а) Картина дифракции медленных электронов, полученная при исследовании образца графен/SiC, и расшифровка принадлежности рефлексов (b).

## 2.1.5. Анализ кристаллической структуры графеновой пленки: спектр КРС графена на SiC

Спектроскопия КРС является одной из наиболее информативных методик, используемых для диагностики графена. Как будет показано далее, использование данной методики для исследования графена на подложке SiC требует учета особенностей как самого графена, так и системы графен/SiC в целом. Кроме линий, характерных для графена, в спектрах КРС Gr/SiC наблюдаются также спектральные линии и полосы, относящиеся к подложке, на которой выращен слой графена, а также линии переходного буферного слоя [14, 15]. Типичный измеренный спектр КРС образца графен/SiC изображен на рис. 2.6а синей линией. В области D и G-линий спектра графена (1300–1600 см<sup>-1</sup>) в нем доминирует вклад спектра второго порядка подложки 6H- или 4H-SiC [16] (красная линия на рис. 2.6а), что сильно затрудняет определение основных параметров линий графена. Как правило, в большинстве случаев для дальнейшего анализа экспериментальных данных спектр SiC вычитается из измеренного экспериментального спектра.

Результат вычитания представлен на рис. 2.6b. Хорошо видны основные спектральные линии графена: G (~1600 см<sup>-1</sup>), 2D (~2730 см<sup>-1</sup>) и D+LA (~2470 см<sup>-1</sup>). Линия G соответствует рассеянию на фононе из Г-точки ЗБ, соответствующем дважды вырожденной оптической моде колебаний симметрии  $E_{2g}$ . Линия 2D соответствует двойному резонансному рассеянию на фононе ветви iTO вблизи точки K зоны ЗБ, а линия

*D*+*LA* – комбинации фонона ветви iTO из окрестности точки К и акустического фонона LA-ветви [17].



**Рис. 2.6.** (а) Спектр образца Gr/SiC до вычитания спектра второго порядка подложки 4*H*-SiC (синяя линия), спектр подложки 4*H*-SiC (красная линия), и спектр образца Gr/SiC после вычитания вклада подложки (черная линия). (b) Спектр после вычитания вклада подложки с указанием линий, соответствующих графену (черная линия) и спектр буферного слоя (фиолетовая линия). (c) Типичный массив спектров образца Gr/SiC после вычитания вклада подложки, полученный при сканировании области размером 12×12 мкм<sup>2</sup> на его поверхности.

Для наглядности и корректного анализа линий, соответствующих графену, здесь и далее спектры графена и других структур, сформированных на SiC, будут представлены после вычитания спектра второго порядка SiC.

Кроме линий, соответствующих графену, в области 1300–1700 см<sup>-1</sup> в спектре образца Gr/SiC присутствуют дополнительные особенности. Они соответствуют так называемому буферному слою углерода между графеном и 6*H*- или 4*H*-SiC. Буферный слой

представляет собой графеноподобную гексагональную решетку, состоящую из атомов углерода в конфигурации  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ , которая расположена на поверхности SiC. Фиолетовой линией на рис. 2.6b показан вклад буферного слоя в спектр KPC – результат вычитания из спектра линий *G* и 2*D*, соответствующих графену. Природа спектра KPC буферного слоя в настоящий момент достоверно не установлена; по некоторым данным, он отражает плотность колебательных состояний структуры буферного слоя [14]. Буферный слой на поверхности SiC может быть сформирован и без графенового покрытия. Особенности спектра KPC такого буферного слоя будут рассмотрены в разделе диссертации, посвященном интеркаляции образцов буферный слой/SiC. Представленный на рис. 2.6b спектр совпадает с приводимым в литературе спектром буферного слоя, расположенного между графеном и подложкой SiC [18].

Кроме точечных измерений, все образцы Gr/SiC исследовались методом КРСкартирования. Методика измерений и обработки данных описана в разделах 1.4 и 1.6 диссертации. Анализ данных КРС-картирования дает возможность оценивать однородность различных параметров графеновой пленки на исследованной площади образца. Типичный массив спектров КРС образца Gr/SiC показан на рис. 2.6с.

Свидетельством того, что исследуемая пленка графена является бездефектной, является отсутствие в спектрах КРС линии D (~1350 см<sup>-1</sup>), появление которой в спектре, ввиду существования правил отбора по импульсу, возможно только при наличии дефектов в кристаллической решетке графена. Линия 2D в спектре имеет симметричную форму, что позволяет охарактеризовать материал, спектр которого приведен на рис. 2.6b, как монослойный графен. Более подробный анализ формы линии 2D и ее поведения с изменением количества слоев приведен в следующем разделе (2.2).

Отметим, что во всех спектрах массива интенсивность линии G меньше, чем интенсивность линии 2D. При этом в случае спектра КРС монослойного графена, изготовленного методом микромеханического отслаивания, интенсивность линии 2D превышает интенсивность линии G [19]. Известно, что интенсивность линии 2D, как резонансного процесса КРС, сильно зависит от концентрации носителей заряда n, и увеличивается при  $n \rightarrow 0$  [20–22]. Причина уменьшения интенсивности линии 2D в спектрах КРС графена на SiC, как будет показано далее, связана с повышенной концентрацией в них электронов.

# 2.2. Оценка с помощью спектроскопии КРС толщины графеновых пленок, сформированных на поверхности SiC

Большинство эффектов, характерных для монослойного графена (квантовый эффект Холла, сверхчувствительность к адсорбатам и др.) в многослойном графене проявляются значительно слабее, чем в монослойном, или вовсе отсутствуют. Другие эффекты, напротив, проявляются только в бислойном графене (сверхпроводимость при определенной относительной ориентации слоев [23]) или в графене с большим количеством слоев. Таким образом, толщина графеновой пленки, то есть количество монослоев графена, является одним из самых важных его параметров. Существует несколько методик оценки данного параметра. Толщину графена можно оценить напрямую с помощью измерений АСМ, однако применимость данной методики к структурам на ступенчатых подложках, таких как графен на SiC, а также к гетероструктурам, в том числе ван-дер-ваальсовым, где графен может находиться между слоями или на поверхности других 2D кристаллов, сильно ограничена. Метод кельвин-(K3M), зондовой микроскопии являющийся разновидностью атомно-силовой микроскопии, позволяет с помощью анализа поверхностного потенциала выявлять области однослойного и многослойного графена [24]. Однако на распределение поверхностного потенциала и его значение оказывают существенное влияние такие факторы, как температура и влажность окружающей среды, а также наличие адсорбированных примесей [25]. Поэтому КЗМ может давать надежные данные о распределении толщины графена только в случае ее использования в комбинации с другими методиками. Поверхностно-чувствительные методики, такие как РФЭС, позволяют определять толщину графена с помощью измерений при различных энергиях фотонов (что обеспечивает различную глубину анализа). Анализ данных ФЭСУР позволяет отличать монослойный графен от многослойного по наличию у последнего расщепления дираковского конуса [26].

В данном разделе представлены результаты исследования с использованием комплекса методик, включающего в себя ACM, K3M, ДМЭ, РФЭС, ФЭСУР и NEXAFS, графена различной толщины, выращенного на 4*H*-и 6*H*-SiC.



**Рис. 2.7.** Спектры РФЭС, измеренные в области пика С 1*s*, для трех исследованных образцов графена (a - #1, b - #2, c - #3). Энергия, при которой был получен спектр, указана для каждого спектра.

На рис. 2.7 приведены результаты исследования трех различных образцов графена с использованием РФЭС. Согласно данным РФЭС, образец #1 преимущественно покрыт монослойным графеном. Толщина буферного слоя и графена в случае образца #1 составляет 4.5 и 5.7 Å, соответственно (1.5 и 1.7 монослоев sp<sup>2</sup>-углерода), а в случае образца #2 – 4.6 и 6. Å. В случае же образца #3 интенсивность графеновой компоненты существенно выше (рис. 2.7с), и анализ данных дает оценку толщины слоя графена в 8.1 Å, что соответствует 2.4 слоям углерода. Таким образом, согласно данным РФЭС, толщина графенового слоя на поверхности SiC увеличивается от образца #1 к образцу #3.

При изменении числа монослоев графена изменяется электронная структура его валентной зоны в окрестности точки К. Так, однослойный графен характеризуется нерасщепленным дираковским конусом электронных состояний, в то время как в случае бислойного графена дираковский конус расщепляется на две подзоны [26]. В случае трехслойного графена на SiC каждая из частей дираковского конуса расщепляется уже на три подзоны, две из которых пересекают точку Дирака, а минимум третьей параболической подзоны валентной зоны находится ниже данной точки [27, 28]. На рис. 2.8 приведены данные ФЭСУР для трех исследованных образцов.



**Рис. 2.8.** Структура электронной валентной зоны графена в окрестности точки К ЗБ для трех исследованных образцов: #1 (a), #2 (b), #3 (c).

В случае образца #1 виден нерасщепленный дираковский конус электронных состояний в точке К ЗБ, который соответствует монослойному графену. Для образца #2 наблюдается слабый, но различимый след второй подзоны, что указывает на большую толщину графенового слоя по сравнению с образцом #1 и согласуется с данными РФЭС. В случае образца #3 картина более сложная. Как уже упоминалось, толщина графенового слоя на поверхности данного образца, согласно данным РФЭС, составляет 2.4 монослоя. Исходя из этого, наблюдаемую на рис. 2.8с структуру валентной зоны можно интерпретировать как суперпозицию двух параболических подзон бислойного графена и трех подзон трехслойного графена.

На рис. 2.9 приведены результаты картирования с использованием ACM и K3M трех образцов графена, выращенного на SiC. ACM-карта топографии поверхности для образцов #1 и #2 демонстрирует регулярные террасы шириной 0.2–0.5 мкм и высотой порядка 2 нм. В случае образца #3 наблюдается менее однородная картина с террасами различной ширины (0.2–1 мкм) и высоты (10–20 нм). Карты распределения поверхностного потенциала, полученные с помощью K3M в тех же самых областях, могут указывать на наличие неоднородной по толщине графеновой пленки. Для образцов #1–2 характерны области, ориентированные в том же направлении, что и террасы на картах топографии поверхности, значение поверхностного потенциала в которых на 100 мВ выше по сравнению с окружающей областью. Как известно из литературных данных [24], поверхностный потенциал (работа выхода) бислойного графена на 120 мВ выше, чем у



**Рис. 2.9.** Карта топографии поверхности (a, b, c) и распределения поверхностного потенциала (d, e, f) для трех различных образцов графена, выращенных на SiC. Сверху для каждого столбца указан номер образца.

монослоя. Таким образом, можно предположить, что светлые области на картах поверхностного потенциала образцов #1 и #2 соответствуют бислойному графену. Это предположение качественно согласуется со сделанными выше оценками толщины слоя графена для образцов #1 и #2. В случае образца #3 на карте поверхностного потенциала доминирует область увеличенной работы выхода и большое количество разрозненных островков, работа выхода в которых ниже на 150–200 мВ, чем на оставшейся площади образца. Такая разность потенциалов, согласно данным работы [24], может соответствовать как разности между монослойным и бислойным, так и между монослойным и трехслойным графеном.

Анализ формы линии 2*D* в спектре КРС графена широко применяется для оценки его толщины [29, 30]. На рис. 2.10а изображены спектры КРС в области линии 2*D* графена с различным числом монослоев, полученного методом микромеханического отслаивания. С ростом числа слоев от одного до двух, линия уширяется и становится асимметричной. С дальнейшим увеличением числа слоев линия 2*D* продолжает уширяться, в то время как максимум ее интенсивности сдвигается в сторону высоких частот относительно центра

контура линии. Для графена с числом слоев *N*>10 линия 2*D* принимает форму, очень близкую к форме линии 2*D* графита.

Объяснение изменения формы 2*D*-линии в зависимости от числа слоев графена можно найти, рассмотрев его зонную структуру в окрестности К-точки. Как известно, 2*D*-линия является процессом двойного резонанса, включающая в себя четыре виртуальных перехода (рис. 2.10b): возбуждение электрон-дырочной пары (a-b), рассеяние на фононе с волновым вектором q (b-c), рассеяние на фононе с волновым вектором -q (c-b) и рекомбинация электрон-дырочной пары (b-a) [29].



**Рис. 2.10.** (а) – изменение формы 2*D*-линии спектра КРС графена с увеличением числа слоев [29]. Иллюстрация процессов КРС двойного резонанса в случае монослойного (b) и двухслойного графена [29]. Кристаллическая структура трехслойного ABA-графена (c) и его расчетная электронная структура (d) [28].

В двухслойном графене взаимодействие слоев между собой приводит к расщеплению  $\pi$  и  $\pi^*$ -зон на 4 зоны, с различной величиной расщепления для электронов и дырок. Согласно расчетам, выполненным с использованием теории функционала плотности (ТФП) [29], среди четырех возможных оптических переходов между расщепленными состояниями наиболее вероятными являются два перехода, показанные на рис. 2.10b. Резонансное рассеяние в таком случае происходит с участием фононов с волновыми векторами  $q_{1B}$ ,  $q_{1A}$ ,  $q_{2A}$  и  $q_{2B}$ . Одновременное участие в рассеянии четырех фононов с
различными энергиями приводит к возникновению четырех компонент линии 2*D*. Наиболее интенсивными из них являются компоненты  $q_{1A}$  и  $q_{2A}$ , а наличие низкоэнергетической компоненты  $q_{1B}$  с малой интенсивностью приводит к появлению характерного плеча линии 2*D*.

В случае трехслойного графена, согласно данным теоретико-группового анализа, число компонент достигает 15, и продолжает расти с дальнейшим увеличением числа слоев [31]. При этом форма линии 2D, начиная с N=3, становится зависимой от последовательности их укладки. Наиболее распространенной является последовательность ABA (рис. 2.10с). Разложение линии 2D на все 15 возможных компонент не имеет смысла, так как разница между соседними частотами фононов, участвующих в этих процессах, намного меньше, чем характерная ширина одной компоненты (20–30 см<sup>-1</sup>). По этой причине для разложения линии 2D трехслойного графена обычно используется шесть компонент [28, 31, 32].

На рис. 2.11 представлены экспериментально измеренные в различных точках образца #3 спектры КРС в области линии 2D. В точке 1 линия 2D имеет симметричную форму и хорошо аппроксимируется одним контуром Лоренца с FWHM = 32 см<sup>-1</sup>. Это позволяет утверждать, что в данной точке графен является монослойным. В точке 2 линия 2D демонстрирует явную асимметрию. Моделирование данной линии с использованием компонент, соответствующих волновым векторам  $q_{1A}$ ,  $q_{1B}$ ,  $q_{2A}$  и  $q_{2B}$  (как указано на рис. 2.10b) и данных о их взаимном расположении, представленных в работе [29], позволяет достичь хорошего совпадения между результатом моделирования и экспериментальными данными. Таким образом, данные спектроскопии КРС указывают на то, что в точке 2 количество монослоев графена равно двум.

Линия 2D, измеренная в точке 3 (рис. 2.11с), значительно уширена по сравнению с линией 2D двухслойного графена из точки 2. Ее форма совпадает с формой линии 2D трехслойного ABA-графена и хорошо аппроксимируется шестью контурами Лоренца, аналогично тому, как это было сделано в работе [33]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что графен в точке 3 является трехслойным с последовательностью укладки ABA.



**Рис. 2.11.** Спектры, измеренные в различных точках (р. 1 – (а), р. 2 – (b), р. 3 – (c)) образца #3. Черные точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результат моделирования с использованием одной (а), четырех (b) и шести (c) компонент. FWHM каждой компоненты фиксирована и установлена равной 32 см<sup>-1</sup>.

Разложение 2*D*-линии на большое количество компонент может существенно замедлять обработку данных в случае работы с большими массивами, полученными в режиме КРС-картирования. Согласно литературным данным, разность между частотами наиболее и наименее высокоэнергетических компонент линии 2*D* для двухслойного графена при использовании для возбуждения спектров КРС лазера с  $\lambda_{exc}$ =514.5 нм составляет порядка 69 см<sup>-1</sup> [29], а для трехслойного – порядка 105 см<sup>-1</sup> [32]. Поэтому в качестве грубой оценки толщины пленки графена может использоваться FWHM 2*D*-линии. В областях с большей толщиной графена ширина линии 2*D* должна увеличиваться. На рис. 2.12 представлены карты распределения FWHM линии 2*D*, которые дают представление о распределении толщины графенового слоя на поверхности каждого образца.



Рис. 2.12. Карты распределения FWHM(2D) для образцов #1-3.

Согласно анализу формы линии 2*D*, области на картах с FWHM менее 40 см<sup>-1</sup> (оттенки синего) соответствуют монослойному графену, с FWHM от 45 до 65 см<sup>-1</sup> – двухслойному (оттенки голубого, зеленого и желтого), а с FWHM более 65 см<sup>-1</sup> – трехслойному графену (оттенки красного).

Исходя из анализа карт КРС, мы можем утверждать, что образец #1 покрыт преимущественно монослойным графеном, а доля двуслойных включений составляет не более 10 %, для образца #2 доля двухслойных включений в три раза выше и составляет порядка 30 %, а образец #3 в равных долях (~ 45 %) покрыт двух- и трехслойным графеном с присутствием небольшой (<10 %) доли монослойных включений. Эти выводы, сделанные исключительно на основе анализа результатов КРС-картирования, полностью согласуются с приведенными выше данными РФЭС и ФЭСУР. Несмотря на значительно меньшую разрешающую способность КРС-картирования, ограниченную дифракционным пределом, мы наблюдаем отличное согласие между картами распределения поверхностного потенциала и картами КРС распределения FWHM 2*D*линии.

Подводя итог результатам, изложенным в этом разделе, которые были получены с использованием комплекса экспериментальных методик, можно сделать следующее заключение. Согласие между данными РФЭС, ФЭСУР, АСМ и КЗМ и данными спектроскопии КРС о толщине графеновой пленки позволяет утверждать, что анализ формы линии 2D является достоверным методом определения толщины графеновой пленки, сформированной на SiC, а оценка ее ширины – быстрым и надежным способом отличить монослойный графен на SiC от графена с двумя и более слоями.

# 2.3. Обзор литературы. Методика оценки из данных КРС концентрации электронов и величины деформации в графене, выращенном на SiC

Важнейшими характеристиками графена, используемого в электронике, являются концентрация носителей заряда и тип его проводимости. Наиболее распространенными на сегодняшний день методами определения типа проводимости и концентрации свободных носителей заряда являются методы, основанные на эффекте Холла. Однако они имеют существенный недостаток – необходимость нанесения металлических

контактов и вытравливания дорожек на поверхности графена. Так как изменение концентрации носителей влияет на положение и ширину линий *G* [20–22, 34–37] и 2*D* [20–22, 38] в спектрах КРС, спектроскопия КРС потенциально может быть пригодной для оценки концентрации носителей заряда. Большим ее преимуществом является бесконтактный и неразрушающий характер методики и отсутствие необходимости в трудоемкой процедуре литографии.

Тем не менее, кроме изменения концентрации носителей заряда на положение линий спектра КРС графена влияет также деформация. При этом появление деформации сжатия [39–41] приводит к сдвигу *G*-линии в ту же сторону, что и в случае увеличения концентрации носителей заряда обоих знаков [20–22, 34].

Метод разделения вкладов деформации и легирования был впервые предложен в работе [42], где было показано, что анализ корреляционной зависимости частот линий *G* и 2*D* в спектре КРС графена позволяет оценить как величину деформации, так и концентрацию носителей заряда в образце.

### 2.3.1. Зависимость положения линии G от концентрации носителей: аномалия Кона

Как было показано Коном [43], в металлах при определенных условиях величина экранирования свободными носителями заряда колебаний кристаллической решетки должна уменьшаться, что приводит к уменьшению частоты соответствующих колебаний и появлению провалов в фононной дисперсии. Условием для уменьшения экранирования является совпадение волнового вектора колебаний решетки q и волнового вектора, соединяющего два электронных состояния k и k' ( $k_F = k' \cdot k$ ) на поверхности Ферми.

Структура электронных состояний электрически нейтрального графена представлена на рис. 2.13. Поверхность Ферми находится на уровне точек Дирака и, таким образом, в первой зоне Бриллюэна оказывается редуцирована до точек К и К'. Условию для появления аномалии Кона удовлетворяют два волновых вектора: q=0 и q=K, где К-вектор, соединяющий точки К и К' в первой зоне Бриллюэна. Из этого следует, что в нейтральном графене аномалия Кона будет характерна только для фононов с волновыми векторами q=0 (Г-точка) и q'=K (К-точка). При сдвиге уровня Ферми вверх или вниз от точки Дирака изменяются и волновые вектора, удовлетворяющие условию для аномалии Кона:  $k_{\rm F}$  увеличивается вместе с диаметром поверхности Ферми, а q', в свою очередь, уменьшается на соответствующую уровню Ферми величину q. При этом в окрестности Г-точки условию для появления аномалии Кона удовлетворяют два волновых вектора:  $q = \pm k_{\rm F}$ . Таким образом, провал в дисперсии фонона  $E_{2g}$ , соответствующий аномалии Кона, с ростом энергии Ферми сдвигается все дальше от Г-точки, в результате чего частота фонона  $E_{2g}$  с q=0 увеличивается (рис. 2.13b).



**Рис. 2.13.** (а) Вид электронных зон графена вблизи точки Дирака. Синим цветом обозначена поверхность Ферми в случае нейтрального графена. (b) Схематическая иллюстрация влияния легирования на вид поверхности Ферми и положение провала, возникшего из-за аномалии Кона, в фононной дисперсии графена. Желтый пунктир иллюстрирует тенденцию увеличения частоты фонона с ростом концентрации носителей. Синим цветом обозначены занятые электронные состояния, красные стрелки – волновые вектора  $k_F$ ,  $\omega_{1,2,3}$  – частота фонона  $E_{2g}$  с  $q \approx 0$  в случае отсутствия легирования, сильного и слабого легирования соответственно. Масштабы энергии, частоты и волнового вектора условные.

Следует отметить, что в реальности поведение частоты *G*-линии несколько сложнее, чем показано пунктиром на рис. 2.13b. Ввиду того, что фотон имеет линейную дисперсионную зависимость  $\omega = ck_{\rm ph}$  (оранжевая линия на рис. 2.14b), где *c*-скорость света, его волновой вектор  $k_{\rm ph}$  при частоте фонона  $\omega_G$  не будет нулевым, и при движении аномалии Кона от Г-точки  $\omega_G$  вначале должна уменьшиться, затем увеличиться и снова уменьшиться, прежде чем перейти к монотонному росту. Подробнее поведение *G*-линии при небольшом смещении аномалии Кона (небольшой концентрации носителей) будет рассмотрено ниже.

С теоретической точки зрения аномалия Кона для фонона  $E_{2g}$  была описана в нескольких работах [36, 44] в рамках неадиабатического подхода ТФП. В данном контексте увеличение энергии (частоты) фонона с ростом концентрации свободных носителей связано с изменением добавки к энергии фонона, связанной с полной энергией электронов или дырок, которая растет с ростом их концентрации. Использование неадиабатического подхода вместо адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера [45], которое применяется при описании колебаний решетки в полупроводниках, обусловлено отсутствием у графена запрещенной зоны и очень высокой частотой фонона  $E_{2g}$  (период колебаний порядка 3 фемтосекунд, что существенно меньше времени релаксации электронов по импульсу).

#### 2.3.2. Зависимость ширины линии G от концентрации носителей заряда

Еще одним параметром спектров КРС графена, на который влияет концентрация свободных носителей заряда, является полная ширина на половине высоты (FWHM) линии G. Уменьшение FWHM G-линии при легировании связано с явлением, называемым затуханием Ландау. Суть его заключается в поглощении энергии волны (в случае G-линии - колебаний решетки, связанных с фононом  $E_{2g}$ ) электронами со скоростями, близкими к фазовой скорости волны. Частицы, чья скорость больше фазовой скорости волны, отдают излишек энергии волне, а частицы с меньшей скоростью – забирают энергию волны. Из-за того, что электронов с большей энергией меньше, в результате такого взаимодействия энергия волны уменьшается.

Пример процесса затухания Ландау показан на рис. 2.14b. Фонон *G*-линии передает свою энергию электрону из зоны проводимости, который, поглотив ее, совершает вертикальный переход в валентную зону. Такой распад фононов на электрон-дырочные пары приводит к уменьшению среднего времени жизни фононов, и, как следствие, к росту FWHM.



**Рис. 2.14.** Процессы затухания Ландау в графене [34]. (а) –зависимость ширины *G*-линии от положения энергии Ферми. Сплошная красная линия – теоретическая зависимость при высокой температуре, пунктирная синяя линия – при нулевой температуре. Вставка – диаграмма процесса распада фонона на электрон дырочную пару. (b) – иллюстрация процесса распада фонона на электрон дырочную пару. (c) – ситуация, при которой распад фонона запрещен.

Как легко понять из построения на рис. 2.14с, ввиду принципа Паули затухание Ландау возможно только тогда, когда  $|E_{\rm F}| < \hbar \omega_G/2$ , где  $\omega_G$  – частота фонона *G*-линии. Такое положение энергии Ферми соответствует достаточно низкой (~5×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>) концентрации избыточных зарядов. Таким образом, ширина *G*-линии будет изменяться только в диапазоне концентраций носителей любого знака от 0 до 5×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>.

В работах [35, 36] зависимость FWHM(G) от концентрации носителей была проанализирована теоретически и рассчитана с использованием золотого правила Ферми. Из-за присутствия при ненулевой температуре размытия в распределении электронов по энергиям, с ростом температуры должно наблюдаться превращение зависимости FWHM(G)( $n_e$ ) из ступенчатой функции с отсечками при  $|E_F| = \hbar \omega_G/2$  в размытый симметричный контур.

#### 2.3.3. Поведение линий G и 2D с изменением концентрации носителей заряда

На рис. 2.15 представлены зависимости параметров спектров КРС графена от концентрации носителей заряда *n*<sub>e</sub>, полученные экспериментально в работе [21]. Видно,

что независимо от знака свободных носителей заряда, увеличение их концентрации всегда приводит к дополнительному высокочастотному сдвигу линии *G*. Это обусловлено исчезновением аномалии Кона в фононной дисперсии фонона <u>*E*</u><sub>2g</sub> в *Г*-точке.



**Рис. 2.15.** [21]. (а)- зависимость частоты *G*-линии (красные точки и кривые) и изменения FWHM *G*-линии ( $\Delta\Gamma_G$ , синие точки и кривые) от энергии Ферми и концентрации носителей заряда. (b) – зависимость частоты линии 2*D* (красные точки и кривые) и FWHM линии 2*D* (синие точки и кривые) от энергии Ферми и  $n_e$  Сплошные линии – результат теоретических расчетов, точки – экспериментальные данные.

Линия 2D соответствует так называемому процессу двойного резонанса с участием фононов с большим волновым вектором, таким образом, ее природа, а значит, и поведение в зависимости от положения энергии Ферми существенно отличается от поведения линии G. В отличие от фононов, соответствующих линии G, фононы, соответствующие линии 2D, имеют волновые вектора, значения которых далеки от аномалии Кона в фононной дисперсии, которая находится в точке К ЗБ. По этой причине аномалия Кона не влияет на положение 2D-линии.

Общая наблюдаемая тенденция к снижению частоты с ростом концентрации носителей говорит о том, что в случае линии 2*D* изменение постоянной решетки является существенным фактором ее сдвига. Характер зависимости частоты линии 2*D* от  $n_e$  в настоящее время не имеет полного теоретического описания, хотя характерную кривую с двумя точками перегиба (рис. 2.15b) наблюдали несколько независимых групп исследователей [20, 21]. При этом важно отметить, что линия 2*D* не испытывает существенного сдвига ( $\Delta \omega_{2D} < 2 \text{ см}^{-1}$ ) относительно своего изначального положения вплоть до достаточно высоких (~ $1.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) значений  $n_e$ .

## 2.3.4. Поведение линий G и 2D при деформации кристаллической решетки графена.

Наличие и характер деформации кристаллической решетки графена является одним из основных факторов, влияющих на энергию фононов и соответственно, на положение линий спектра КРС графена [39–41].

Линия *G* соответствует дважды вырожденной моде колебаний. Как известно из квантовой механики [46], нарушение симметрии кристалла должно снимать это вырождение. Причиной нарушения симметрии может являться наличие одноосной деформации – в таком случае длина связи между соседними атомами будет изменяться по-разному в зависимости от их направления относительно оси деформации. *G*-линия в результате снятия вырождения расщепляется на две компоненты: *G*<sup>-</sup> и *G*<sup>+</sup>. В работе [39] приводятся следующие значения деформационных сдвигов компонент *G*<sup>-</sup>и *G*<sup>+</sup>:  $\frac{\delta \omega_{G+}}{\delta \varepsilon} \approx$ 

 $-10.8 \text{ см}^{-1}/\%, \ \frac{\delta \omega_{G-}}{\delta \varepsilon} \approx -31.7 \text{ см}^{-1}/\%,$  где  $\varepsilon$  – величина одноосной деформации.

В случае двуосной деформации постоянные межатомной связи меняются одинаково во всех направлениях, таким образом, снятия вырождения не происходит, и спектральные линии не расщепляются. Исследования влияния двуосной деформации на спектры КРС графена проводились группой Динга и др. [40]. Посредством использования специальной пьезоэлектрической подложки, с изменением напряжения на электродах изменялась степень деформации образца. Диапазон изменения деформации  $\varepsilon$  составлял от 0.1 до -0.15% (знак "–" или "+" перед числом означает деформацию сжатия или растяжения соответственно).

На рис. 2.16 представлены зависимости положения линий графена от величины деформации. Видно, что все они являются линейными. Результаты подгонки всех данных дают следующие значения  $\partial \omega / \partial \varepsilon$  (в см<sup>-1</sup>/%):  $\partial \omega_G / \partial \varepsilon = -57.3$ ,  $\partial \omega_D / \partial \varepsilon = -61.3$ ,  $\partial \omega_{2D} / \partial \varepsilon = -160.3$ ,  $\partial \omega_{2D'} / \partial \varepsilon = -112.4$ .



**Рис. 2.16.** Зависимость положения основных спектральных линий графена от деформаций сжатия (отрицательные значения  $\varepsilon$ ) и растяжения (положительные значения  $\varepsilon$ ). Точками указаны экспериментальные данные, прямыми – результаты их аппроксимации [40].

Сдвиг линий *G* и 2*D* с изменением величины деформации отличается в зависимости от характера деформации. В случае одноосной деформации отношение коэффициентов сдвига линий 2*D* и *G* составляет 2.2 [39], а в случае двуосной – 2.8 [40].

Таким образом, линии *G* и 2*D* в спектре КРС графена ведут себя по-разному как при изменении концентрации носителей заряда, так и при изменении величины деформации. Это является основой для метода разделения вкладов деформации и легирования. Рассмотрим его подробнее.

## 2.3.5. Метод разделения вкладов деформации и легирования

На рис. 2.17 схематически представлен принцип анализа положения линий 2D и G для случая электронного легирования. Впервые данная методика была предложена в работе [42], в которой исследовались чешуйки отшелушенного графена, помещенные на подложку SiO<sub>2</sub>/Si. В качестве точки отсчета используется положение линий 2D и G в нейтральном свободно лежащем графене. Определение величины деформации и концентрации носителей основано на построении вектора из точки "нейтрального недеформированного графена" (красный квадрат) в точку, соответствующую положению линий 2D и G в спектре КРС исследуемого образца (зеленая окружность) и разложении данного вектора на две компоненты: компоненту деформационного сдвига, направление

которой совпадает с корреляционной зависимостью между положениями линий 2D и G (синяя стрелка) и компоненту сдвига, вызванного легированием (красная стрелка).



**Рис. 2.17.** Пример разложения вектора сдвига линий 2D и *G* на графике корреляции положения данных линий. Области разрешенных и запрещенных значений  $\omega_G$  и  $\omega_{2D}$  обозначены как I и II соответственно.

Отметим, что в случае электронного и дырочного легирования характер сдвига точки на графике  $\omega_{2D}(\omega_G)$  существенно различается: при росте концентрации электронов вплоть до 1.5×10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> положение линии 2D изменяется слабо, и ее сдвигом обычно пренебрегают. В то же время, рост концентрации дырок приводит к существенному сдвигу линии 2D в сторону высоких частот [21, 47]. При этом в обоих случаях с ростом концентрации носителей частота линии G растет. В предположении, что на положение линий G и 2D влияют только концентрация носителей и деформация, область, нейтрального деформации находящаяся левее зависимости ОТ для графена (незаштрихованная область I на рис. 2.17), является областью запрещенных значений.

Следует особо подчеркнуть, что все сказанное выше справедливо исключительно для монослойного графена. В случае графена с большим количеством слоев характер поведения линий с изменением  $n_e$  и  $\varepsilon$ , а следовательно, и методика оценки указанных параметров, существенно отличается.

Разделение сдвига линий G и 2D на компоненты позволяет независимо оценивать значения концентрации носителей заряда и величины деформации в графене по данным спектров КРС о положении линий G и 2D.

## 2.4. Экспериментальные данные. Разделение вкладов деформации и легирования при исследовании монослойного графена, сформированного на подложках карбида кремния

Предложенный в работе [47] метод был апробирован для графена, имеющего слабую связь с подложкой, а именно, для графена, перенесенного на подложку SiO<sub>2</sub>/Si (Gr/SiO<sub>2</sub>). Вопрос 0 применимости данной методики для эпитаксиального графена, сформированного на поверхности SiC, остается открытым, и, как будет показано ниже, для этого есть существенные основания. По этой причине возможность применения данного метода для анализа графена, выращенного на карбиде кремния, требует дополнительных исследований. Нами было исследовано более 250 образцов, выращенных на подложках карбида кремния. Данные для некоторых из них, которые были получены в результате обработки массивов из ~170 спектров, измеренных на площади  $12 \times 12$  мкм<sup>2</sup>, представлены на рис. 2.18.



**Рис. 2.18.** Анализ положения линий *G* и 2*D* в спектре КРС исследованных образцов графена. Красный закрашенный квадрат – положение линий *G* и 2*D* в спектре электрически нейтрального графена на подложке SiO<sub>2</sub> в отсутствие деформации. Красная линия – зависимость положения линий *G* и 2*D* от величины  $\varepsilon$  для электрически нейтрального Gr/SiO<sub>2</sub>. Красные незакрашенные квадраты - сдвиг линии *G* в спектре Gr/SiO<sub>2</sub> с ростом  $n_e$  в отсутствие деформации. Числа над зелеными закрашенными квадратами демонстрируют величину  $n_e$  в образцах #1—#4, оцененную из данных ФЭСУР (ARPES). Зависимости построены на основе данных работ [40] и [21], полученных при исследовании Gr/SiO<sub>2</sub>.

Хорошо видно, что представленные экспериментальные данные распределены не хаотично, и могут быть аппроксимированы набором линейных зависимостей, параллельных зависимости  $\omega_{2D} = (\omega_{2D0} + k^*(\omega_G - \omega_{G0}))$ , где  $\omega_{G0} = 2671 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{2D0} = 1581 \text{ см}^{-1} -$ частоты линий *G* и 2*D* в спектре нейтрального графена в отсутствии деформации [40] (сплошная красная линия на рис. 2.19). Коэффициент  $k = \Delta \omega_{2D} / \Delta \omega_G$ , полученный для линейной аппроксимации экспериментальных данных, очень хорошо совпадает с аналогичным коэффициентом k = 2.8, полученным для двуосно-деформированного графена в работе [40], в которой влияние двуосной деформации на спектр КРС графена исследовалось систематически. Разброс данных вдоль пунктирных зависимостей связан с локальной неоднородностью  $\varepsilon$ , а разброс данных вдоль оси абсцисс – с локальной неоднородностью величины  $n_{e}$ .

Для оценки концентрации свободных носителей заряда в образцах #1-#4 была применена методика ФЭСУР. На рис. 2.19 представлен вид электронных зон графена вблизи К-точки ЗБ в двух проекциях для одного из образцов. Хорошо виден нерасщепленный дираковский конус электронных состояний. Отсутствие заметного вклада состояний подложки SiC и буферного слоя в данной области ЗБ позволяют нам рассматривать графен как независимую электронную подсистему. В таком случае концентрацию свободных носителей можно оценить с помощью теоремы Латтинжера, которая связывает площадь поверхности Ферми  $S_k$  в двумерном *k*-пространстве с концентрацией носителей заряда [48]. Так как каждая пара электронов занимает в kпространстве площадь  $4\pi^2/A$ , где *A*-площадь кристалла, концентрация электронов может быть оценена как  $n_e=S_k/2\pi^2$ .



**Рис. 2.19.** Данные ФЭСУР для типичного образца графен/SiC. Карта интенсивности фотоэмиссии (а) была измерена через точку К ЗБ в вертикальном направлении панели (b), которая демонстрирует карту поверхности Ферми. Ось импульса на панели (а) перпендикулярна направлению К. *E*<sub>F</sub> и *E*<sub>D</sub> обозначают положения энергии Ферми и точки Дирака соответственно.

На рис. 2.19b приведен пример экспериментально измеренной поверхности Ферми. Для относительно небольшого уровня легирования ее можно аппроксимировать окружностью. С учетом вырождения (наличия в зоне Бриллюэна двух дираковских конусов в точках К и К') мы получим окончательное выражение  $n_e = k_f^2/\pi$ , где  $k_f$  – радиус поверхности Ферми, измеренный непосредственно с помощью ФЭСУР.

Оценки  $n_e$  для образцов #1—#4, полученные с помощью ФЭСУР, приведены на рис. 2.20 над зелеными символами. Данные ФЭСУР для всех образцов указывают на то, что точка Дирака находится ниже энергии Ферми. Таким образом, мы можем утверждать, что все образцы имеют электронный тип проводимости, что характерно для графена, сформированного на Si-грани SiC.



**Рис. 2.20.** Анализ положения линий *G* и 2*D* в спектре КРС исследованных образцов графена. Рядом с данными для каждого образца указано среднее значение FWHM(*G*) (в см<sup>-1</sup>) в массиве спектров КРС, полученном в результате его картирования.

Хорошо заметно существенное расхождение между оценками из данных ФЭСУР и оценками из данных КРС с использованием зависимости из работы [21]. Так, например, для образца #1 оценки  $n_e$  из данных ФЭСУР и спектроскопии КРС отличаются почти в 2 раза:  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup> против  $(5.4 \pm 0.5) \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Здесь и далее указанный интервал

оцененных значений *n*<sub>e</sub> и *є* отражает разброс этих величин, связанный с разбросом данных спектроскопии КРС.

Как было указано выше, область (II) на рис. 2.20 является областью запрещенных комбинаций значений линий G и 2D. Тем не менее, среди большого количества исследованных образцов Gr/SiC были и те, данные о положении линий G и 2D в спектрах которых попадали в область запрещенных значений. На рис. 2.20 приведены данные для трех таких образцов. Эти образцы, в отличие от остальных образцов Gr/SiC, исследованных в данной работе, были изготовлены в Финляндии в университете Аалто. Их размеры ( $3 \times 3 \text{ мм}^2$ ) не позволяли исследовать их методом ФЭСУР с целью оценки в них  $n_e$ . Однако каждый из этих образцов был исследован методом спектроскопии КРС. Их данные, как можно видеть на рис. 2.20, очень близки друг к другу и хорошо аппроксимируются зависимостью с k=2.8, что говорит о двуосном характере деформации в них. Ниже приведены результаты анализа данных КРС для образца #6: выводы, сделанные для этого образца, справедливы также и для образцов #5 и #7.

Анализ спектров КРС образца #6 показал, что образец представляет собой высококачественный (о чем свидетельствует отсутствие линии D в спектрах на рис. 2.21с) монослойный графен с незначительной (<5%) долей двуслойных включений (на что указывают результаты анализа карты FWHM(2D) на рис. 2.21е. При этом спектры данного образца, а также спектры образцов #5 и #7, имеют две особенности, отличающие их от спектров образцов из области разрешенных значений (в качестве примера на рис. 2.21а приведен массив спектров образца #1).

Во-первых, ширина линии G в спектрах образцов #5—#7 существенно больше, чем в спектрах образцов #5—#7. Во-вторых, интенсивность линии 2D в спектрах образцов #5—#7 превышает интенсивность линии G.

Отсутствие линии *D* в спектрах образцов #5-#7 позволяет утверждать, что уширение не связано с наличием дефектов кристаллической решетки. Однако, как было продемонстрировано в предыдущем разделе, изменение концентрации свободных носителей заряда влияет не только на положение линии *G*, но и на ее FWHM. На рис. 2.21b приведена гистограмма значений FWHM(*G*) для образца #6, чьи данные попадают в область запрещенных значений. Гистограммы для образцов #5 и #7 выглядят аналогичным образом. Средняя величина FWHM(*G*) в спектрах данного образца (23 см<sup>-1</sup>) существенно выше, чем для образца #1 (16.1 см<sup>-1</sup>), концентрация электронов в котором,

согласно данным ФЭСУР, составляет  $(5.4 \pm 0.5) \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Это указывает на значительно меньшую концентрацию электронов в образцах #5—#7 по сравнению с образцом #1. На этот же факт указывает и большая интенсивность линии 2*D* в спектре образца #6.



**Рис. 2.21.** (a, c) – Массивы спектров КРС, полученные при картировании образцов #1 и #6 соответственно. (b, d) Гистограммы распределения FWHM(G) в исследованных областях образцов #1 и #6. (c) Карта распределения FWHM(2D) в исследованной области образца #6.

Появление данных о положении линий 2D и G образцов #5—#7 в запрещенной области можно объяснить, если рассмотреть процесс резонансного комбинационного рассеяния света, который приводит к появлению в спектрах 2D-линии. Он схематически представлен на рисунке 2.22а.

Процесс рассеяния происходит с участием электронных состояний из точек К и К' ЗБ, а также двух оптических фононов с большими волновыми векторами одинаковой величины, но с противоположными направлениями. Вблизи этих точек зонная диаграмма графена может быть представлена двумя конусами Дирака. Дисперсию электронных зон в графене вблизи точек К и К 'можно описать следующим выражением:

$$E = \pm \hbar v_{\rm F} k. \tag{2.1}$$

Согласно этому выражению, тангенс угла наклона образующей конуса Дирака пропорционален скорости Ферми (*v*<sub>F</sub>) в графене.



**Рис. 2.22.** (а) Диаграмма, демонстрирующая резонансные процессы КРС, ответственные за появление 2*D*-линии. Красные и синие сплошные линии отображают дисперсию электронных состояний для двух разных скоростей Ферми. Сплошные стрелки обозначают акты поглощения и испускания фотона, пунктирные стрелки обозначают акты рассеяния фононов. (b) Дисперсия фонона симметрии *A*<sub>1g</sub> вблизи точки К [49].

Необходимость выполнения условий резонанса приводит к тому, что такой процесс рассеяния оказывается чувствителен к изменению скорости Ферми. Скорость Ферми в графене, выращенном на SiC, существенно меньше, чем в графене, нанесенном на подложку SiO<sub>2</sub>/Si.B первом случае  $v_F$  находится в диапазоне (0.9–1.03)×10<sup>6</sup> м/с [50, 51], а во втором составляет  $v_F = 1.09 \times 10^6$  м/с [52]. С уменьшением скорости Ферми уменьшается и величина волнового вектора фонона, участвующего в процессе рассеяния. Анализ дисперсионной зависимости фонона  $A_{1g}$  вблизи точки К (рис. 2.22b) показывает, что

уменьшение волнового вектора фонона должно приводить к увеличению его энергии [53]. Как следствие, линия 2*D* должна испытывать высокочастотный сдвиг при уменьшении *v*<sub>F</sub>.

Сдвиг 2*D*-линии ( $\Delta \omega_{2D}$ ) при изменении скорости Ферми от некоторого значения  $v_{F1}$  до  $v_{F2}$  можно оценить с использованием выражения [54]:

$$\Delta \omega_{2D} = \omega_l v_{TO} \left( \frac{1}{v_{F1}} - \frac{1}{v_{F2}} \right), \tag{2.2}$$

где  $\omega_l$  – частота лазерного излучения в см<sup>-1</sup> (18797 см<sup>-1</sup> в случае использованной  $\lambda_{exc} = 532$  нм),  $v_{TO} = 6*10^3$  м/с – скорость звука для ТО-фонона в окрестности К-точки ЗБ [49]. Это выражение позволяет нам оценить значение скорости Ферми, при котором оценки концентрации электронов из данных ARPES и КРС будут совпадать. Наилучшее совпадение данных двух методик может быть достигнуто при смещении 2*D*-линии на ~ 19 см<sup>-1</sup> в сторону высоких частот, что, согласно выражению (2.2), соответствует уменьшению скорости Ферми от  $v_{F1} = 1.09 \times 10^6$  до  $v_{F2} = 0.92 \times 10^6$  м/с.



**Рис. 2.23.** Анализ положения линий *G* и 2*D* в спектре КРС исследованных образцов графена. Синяя сплошная линия и синие открытые квадраты демонстрируют зависимость (1) и данные из работы [21] с учетом поправки на значение скорости Ферми электронов в графене на SiC ( $v_{F2}$ = 0.92 × 10<sup>6</sup> м/с).

Полученная величина скорости Ферми согласуется с литературными данными. Синими квадратами на рис. 2.23 показана скорректированная с учетом уменьшения скорости

Ферми шкала концентрации электронов. Отметим, что изменение скорости Ферми не влияет на положение линии *G* из-за нерезонансного характера процесса, ответственного за ее появление в спектрах комбинационного рассеяния света.

Для дополнительного экспериментального подтверждения правильности модифицированной в данной работе методики оценки, методом электронно-лучевой литографии на поверхности образцов графен/SiC были изготовлены структуры типа "холловский мостик" (рис. 2.24а). После измерений эффекта Холла центральная область структур была исследована с помощью КРС-картирования. Оценка концентрации электронов из данных КРС производилась с учетом *v*<sub>F</sub> для электронов в графене на SiC.



**Рис. 2.24.** (а) СЭМ-изображение структуры типа "холловский мостик", сформированной на поверхности образца графен/SiC. (б) Анализ положения линий *G* и 2*D* в спектрах КРС исследованных структур типа "холловский мостик".

В таблице 2.1 приведены оценки концентрации элект ронов из данных ФЭСУР для четырех из девяти исследуемых образцов. В ней же представлены данные для двух образцов, измеренных методом Холла. Оценки концентрации электронов для графеновых пленок на 4*H*-SiC, полученные с использованием данных для графена на SiO<sub>2</sub>/Si и с использованием тех же данных с по правкой на изменение скорости Ферми в графене, выращенном на SiC, также представлены в таблице 2.1. Видно, что первый метод оценки дает значения, заниженные в 2.5–3 раза по сравнению со вторым.

С использованием метода разделения вкладов деформации и легирования была также оценена величина  $\varepsilon$  исследованных графеновых пленок. В этом случае оценка также

проводилась с использованием двух подходов, без учета и с учетом изменения  $v_F$  в графене на SiC. Таблица 2.1 показывает, что значения деформации, полученные с использованием первого подхода, почти на 40% выше, чем полученные с помощью второго. Хорошее согласие данных КРС, полученных с использованием второго подхода, с данными ФЭСУР и метода Холла позволяет предположить, что оценки деформации, полученные с учетом скорости Ферми в графене на SiC, должны быть более надежными, так как положение *G*-линии определяется одновременно величиной деформации и концентрацией электронов.

**Таблица 2.1**. Оценки концентрации электронов ( $n_e$ ), величины двуосной деформации ( $\varepsilon$ ) и FWHM линии *G* для исследованных образцов. Знак "—" у значения  $\varepsilon$  соответствует деформации сжатия. Диапазон значений  $n_e$  и  $\varepsilon$  отражает разброс соответствующих величин.

	$n_{ m e},  imes 10^{12} \ { m cm}^{-2}$				E, %		FWHM $(G) \ cm^{-1}$
Образец	$v_{\rm F} =$	$v_{\rm F} =$	данные	данные	$v_{\rm F} =$	$v_{\rm F} =$	(O), CM
1	$1.09 \times 10^{6}$	$0.92 \times 10^{6}$	ADOUD	V	$1.09 \times 10^{6}$	$0.92 \times 10^{6}$	
	м/с	м/с	ΦЭСУР	Холл	м/с	м/с	
#1	1.1±0.3	4.7±0.5	5.4±0.5		-0.32±0.05	-0.20±0.05	16.1
#2	1.7±0.3	6.0±0.6	5.9±0.5		-0.31±0.06	-0.18±0.06	15.5
#3	2.9±0.4	7.9±0.7	8.3±0.5		-0.32±0.04	-0.20±0.04	15.0
#4	3.7±0.5	9.4±0.8	9.6±0.5		-0.32±0.03	-0.20±0.03	13.5
#5		1.0±0.3				-0.17±0.05	23.0
#6		1.0±0.3				-0.17±0.05	22.5
#7		1.1±0.3				-0.17±0.05	23.5
#8	2.1±0.4	7.6±0.7		7.5±0.8	$-0.32\pm0.04$	$-0.20\pm0.04$	15.0
#9	3.9±0.4	9.5±0.8		10±1	-0.32±0.03	-0.20±0.03	13.5

Разницу между значением скорости Ферми графена на подложке SiO<sub>2</sub> и значением, измеренным в графене на подложке SiC, можно объяснить, если учесть перенормировку  $v_{\rm F}$  электрон-электронным взаимодействием. Известно, что кулоновское взаимодействие влияет на спектр электронных состояний вблизи уровня Ферми. В случае подвешенного слоя графена (когда окружающая среда имеет диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = 1$ )

кулоновское взаимодействие увеличивает скорость Ферми приблизительно на 20%. Экранирование кулоновского взаимодействия окружающими средами с высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon > 1$  приводит к меньшему вкладу электронэлектронного взаимодействия в спектр и, как следствие, к уменьшению значения скорости Ферми. Влияние диэлектрического экранирования можно учесть количественно с помощью уравнения [55]:

$$\frac{v_{\rm F}^*}{v_{\rm F}} = 1 + \frac{\alpha}{4} \ln \frac{\Lambda}{k} \tag{2.3}$$

Здесь  $v_{\rm F}$  – скорость Ферми без учета электрон-электронного взаимодействия,  $v_{\rm F}^*$  – перенормированная скорость Ферми,  $\Lambda$  – максимальный импульс (параметр модели,  $\Lambda \approx 1.75 \text{ Å}^{-1}$ ), k – волновой вектор,  $\alpha \approx 2.2/\epsilon$  – постоянная тонкой структуры графена. Для графена, помещенного на подложку, среднюю диэлектрическую проницаемость окружения следует принимать равной  $\epsilon = (\epsilon_{\rm subs} + 1) / 2$  [56], где  $\epsilon_{\rm subs}$  – диэлектрическая проницаемость подложки.

Диэлектрическая проницаемость SiO<sub>2</sub> составляет  $\epsilon_{SiO2} = 3.90$  [57], а для 4*H*-SiC –  $\epsilon_{SiC} = 9.66$  [58]. В результате, согласно выражению (2.3), значение скорости Ферми в графене на подложке 4*H*-SiC должно быть ниже, чем значение  $v_F$  в графене на подложке SiO<sub>2</sub>, в результате изменения диэлектрической проницаемости подложки. Это качественно согласуется с полученными в данной работе результатами.

Таким образом, в результате систематических исследований влияния концентрации электронов на спектр КРС графена, полученного путем термодеструкции подложек SiC, мы смогли модифицировать существующую в литературе методику оценки концентрации электронов и величины деформации для применения к графену на SiC. Наиболее важным заключением является следующее: для корректной оценки концентрации электронов и величины деформации из данных КРС, необходимо учитывать величину скорости Ферми в графене. Это заключение справедливо не только для пленок графена на SiC, а имеет силу также для графена на любой другой подложке, так как скорость Ферми в графене зависит от величины диэлектрической постоянной используемой подложки.

## 2.5. Исследования интеркалированных структур на основе систем Gr/SiC и буферный слой/SiC

Интеркаляция системы Gr/SiC, под которой понимается проникновение атомов или молекул различных материалов под слой графена, в настоящий момент является предметом активных исследований. Мотивация исследователей в данной области обусловлена несколькими факторами.

Во-первых, как было показано выше, для графена, сформированного методом термодеструкции SiC, характерны высокие значения концентрации электронов и величины деформации сжатия. Было бы привлекательным получить на поверхности SiC пленку графена, параметры которого будут близки к параметрам графена, изготовленного методом микромеханического отслаивания и перенесенного на подложку SiC. Одним из путей к получению монослойного графена, приближенного по свойствам к изученным в работе [7] чешуек, является интеркаляция буферного слоя на поверхности SiC водородом [59].

Во-вторых, графен, несмотря на его замечательные физические свойства, является материалом с нулевой запрещенной зоной, что сильно ограничивает его применение в электронике. Это справедливо и для графена, сформированного на подложках SiC. Интеркаляция графена на SiC атомами различных материалов, в частности металлов, дает возможность модифицировать его электронную структуру [60]. Кроме этого, одной из активно развивающихся в данный момент областей применения устройств на основе графена является спинтроника. Хотя спин-орбитальное взаимодействие в графене является очень сильное спин-орбитальное расщепление электронных уровней графена. Это потенциально позволяет использовать такой графен в области запоминающих устройств и квантовых вычислений [61–63].

В настоящий момент основными механизмами интеркаляции считаются проникновение адсорбированных на поверхности графена атомов под графен в области существующих дефектов кристаллической решетки [64], а также интеркаляция путем разрыва связей между атомами углерода в решетке графена с последующим проникновением атомов адсорбированных материалов под графен [65]. Интеркаляция

посредством этих механизмов потенциально может приводить к возникновению большого количества дефектов кристаллической решетки графена. Спектроскопия КРС, как будет показано ниже, позволяет оценивать концентрацию и тип дефектов, возникающих в таких структурах.

#### 2.5.1. Обзор литературы. Влияние дефектов на спектры КРС графена

В спектрах графена, в котором присутствуют дефекты, могут наблюдаться дополнительные спектральные линии, такие как D u D', а также их комбинации с другими спектральными линиями. Механизм возникновения этих линий основан на нарушении правила отбора по импульсу, когда в процессах КРС начинают участвовать фононы с ненулевыми волновыми векторами. Интенсивность, положение и ширина этих спектральных линий могут существенно меняться в зависимости от количества и типа дефектов [66–69].

Основным параметром, получаемым из спектров КРС графена с дефектами и позволяющим оценить количество дефектов, является отношение интегральных интенсивностей линий D и G ( $A_D/A_G$ ).

Спектроскопия КРС графена позволяет нам получать данные о типе и концентрации дефектов в различных образцах графена. В двумерном материале различают два типа основных дефектов: точечные (0-мерные, рис. 2.25а) и линейные (1-мерные, рис. 2.25b). Характерным примером точечных дефектов являются вакансии, возникающие при бомбардировке графена ионами [67, 70].

В отличие от точечных дефектов, характеризующихся средним расстоянием между ближайшими дефектами ( $L_D$ ) или концентрацией дефектов ( $\sigma=1/L_D^2$ ), графен с линейными дефектами характеризует другая величина – средний размер кристаллитов ( $L_a$ ) или средняя площадь кристаллитов ( $L_a^2$ ). В структуре большинства образцов графена присутствуют оба типа дефектов. Ввиду этого при исследовании дефектного графена в общем случае необходимо рассмотрение возможных комбинаций указанных выше параметров и определение доли того или иного типа дефектов.



**Рис. 2.25.** Схематическое изображение графена с точечными (а) и линейными (b) дефектами. (c), (d) – зависимости параметра  $A_D/A_G$  от параметров  $L_D$  (для графена с точечными дефектами, (c)) и  $L_a$  (для графена с линейными дефектами, (d)) для различных длин волн возбуждения. [69].

Модель, описывающая поведение параметра  $A_D/A_G$  в зависимости от количества дефектов обоих типов, была введена в работе [69]. Точечные дефекты характеризуются двумя величинами: *r*<sub>A</sub> и *r*<sub>S</sub>, первая из которых является расстоянием, на котором структура графена сохраняется, но близость дефекта допускает нарушение правила отбора по волновому вектору и возникновение линии D, а вторая – радиусом области нарушенной структуры, то есть радиусом самого дефекта. Аналогичные параметры вводятся и для линейных дефектов. Зависимость  $A_D/A_G$  от концентрации дефектов, таким образом, определяется изменением с увеличением концентрации дефектов доли областей, в которых возможно рассеяние на дефектах кристаллической решетки (А-областей) и областей с отсутствием дальнего порядка (S-областей). Так как D-линия соответствует резонансному процессу КРС с рассеянием носителей заряда между дираковскими конусами электронных состояний, ее интенсивность при изменении структуры электронных состояний, вызванной нарушением дальнего порядка в графене (как это происходит в S-областях), должна уменьшаться. Поэтому зависимость A<sub>D</sub>/A<sub>G</sub> должна иметь следующий характер: рост при относительно малых концентрациях дефектов с увеличением доли А-областей и последующее падение, когда начинают доминировать Sобласти. Графически данные этой зависимости представлены на рис. 2.25с, d для точечных и линейных дефектов соответственно.

В случае присутствия в кристаллической решетке графена обоих типов дефектов важно не только соотношение интенсивностей линий, но и их ширина. Зависимость ширины G-линии от концентрации дефектов определяется отношением радиуса локализации фонона  $\xi$  к длине его когерентности  $l_{\rm ph}$  и носит экспоненциальный характер [71]:

$$\Gamma_G(L_a, L_D) = 15 + 87 \exp(-\xi/l_{\rm ph}).$$
(2.4)

В графене с линейными дефектами фононы локализуются в кристаллите, поэтому  $\xi$  совпадает с  $L_a$ . Точечные дефекты менее эффективно локализуют фононы, ввиду этого для графена с исключительно точечными дефектами  $\xi = 10 \cdot L_D$ . Таким образом, поведение ширины линии зависит от доминирующего типа дефектов, поэтому рассмотрение ширины линии *G* совместно с отношением  $A_D/A_G$  будет давать информацию не только о концентрации дефектов, но и об их типе.



**Рис. 2.26.** [69] Теоретически рассчитанные зависимости (цветные линии и символы) параметра  $(A_D/A_G)E_L^4$  от  $\Gamma_G$ : (а) при фиксированных значениях  $L_a$  и изменяющемся  $L_D$ ; (b) при фиксированных значениях  $L_D$  и изменяющемся  $L_A$ . Сплошная черная линия на обоих рисунках соответствует зависимости  $(A_D/A_G)E_L^4$  от  $\Gamma_G$  в случае линейных дефектов, прерывистая линия – в случае точечных.

Метод, описанный в работе [69], позволяет определять концентрацию и тип дефектов, используя параметры  $(A_D/A_G)E_L^4$  и  $\Gamma_G$ , с помощью зависимостей, представленных на рис. 2.26. В частности, в случае, если точка [ $(A_D/A_G)E_L^4$ ;  $\Gamma_G$ ] находится между сплошной и прерывистой черными линиями на рис. 29, сопоставив ее положение с зависимостями на рис. 2.26, возможно приблизительно оценить концентрацию дефектов обоих типов. В случае же, если точка находится вблизи зависимостей для точечных (пунктирная линия) или линейных (сплошная линия) дефектов, для определения их концентрации можно пользоваться следующими выражениями:

$$L_a(nm) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{\text{exc}}^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$
(2.5)

для линейных дефектов [72], где  $L_a$  – средний размер кристаллитов,  $I_D/I_G$  – отношение интегральных или пиковых интенсивностей линий D и G,  $\lambda_{exc}$  – длина волны лазера, используемого для возбуждения спектров КРС, и

$$n_D = \frac{4.3 \cdot 10^{13}}{E_{\rm exc}^4} \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$
(2.6)

для точечных дефектов [73], где  $n_D$  – их концентрация,  $E_{exc}$  – энергия кванта возбуждающего лазерного излучения.

Кроме того, можно сформулировать правило, позволяющее сразу предположить, какой тип дефектов является доминирующим, исходя из вида спектра КРС графена. Если при наличии существенного уширения основных линий в спектре исследуемого образца интенсивность D-линии остается небольшой (не превышает интенсивности линии G), то с большой вероятностью в кристаллической структуре графена преобладают линейные дефекты. Если же при слабом уширении линий в спектре линия D превосходит по интенсивности линию G, то в графене, скорее всего, доминируют точечные дефекты.

## 2.5.2. Исследование графена, полученного путем интеркаляции Н<sub>2</sub> буферного слоя

В данном разделе представлены результаты систематических исследований влияния интеркаляции водорода при различных температурах на буферный слой, выращенный на поверхности SiC. Комбинация методик спектроскопии КРС, ACM и K3M, а также исследований ДМЭ использовалась для определения природы, качества и однородности полученных пленок графена. Целью исследования был поиск оптимальных технологических параметров, которые позволили бы получить качественный монослой квазисвободного графена из буферного слоя, выращенного на карбиде кремния.

Буферный слой был сформирован на Si-грани полуизолирующих подложек 4*H*- и 6*H*-SiC. После роста буферного слоя полученные структуры извлекались из ростовой камеры, исследовались с использованием комбинации вышеупомянутых методик, а затем помещались в камеру, где подвергались отжигу в потоке молекулярного водорода (<1 л/мин) при температурах  $T_{ann}$  от 600 до 900 °C и временах отжига  $t_{ann}$  от 40 минут до 1 часа.

## Исследование образцов буферного слоя до интеркаляции водорода

Как было показано выше, графен, выращиваемый на подложках 4*H*- и 6*H*-SiC методом термодеструкции Si-грани, отличается высоким структурным совершенством. Тем не менее, подвижность электронов в пленках такого графена (~1000 см<sup>2</sup>/В·с), существенно ниже по сравнению с графеном, полученным методом эксфолиации и перенесенным на подложки SiO<sub>2</sub>/Si (~200000 см<sup>2</sup>/B·c). [74, 75] Такое снижение подвижности обусловлено двумя причинами: наличием буферного слоя – интерфейсного углеродного слоя, расположенного поверх подложки SiC [76, 77], и относительно высоким уровнем электронного легирования. В свою очередь, высокий уровень электронного легирования вызван наличием буферного слоя [78] и оборванных связей атомов кремния на поверхности SiC [79].



**Рис. 2.27.** (а) массив спектров, измеренный в области размером  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  в центре образца буферного слоя, и карта распределения ширины линии 2D в данной области, полученная в результате обработки массива (b). В темно-красных областях линия 2D в спектрах КРС отсутствует. АСМ-карта топографии поверхности образца буферного слоя (c) и КЗМ-карта распределения поверхностного потенциала (d), измеренные в центре образца (не совпадает с областью измерения карты КРС). (e) – картина дифракции медленных электронов, полученная при исследовании образца буферного слоя.

Однако известно, что путем интеркаляции водорода можно превратить буферный слой в монослой графена и пассивировать оборванные связи. Процесс интеркаляции приводит к образованию квазисвободного монослойного графена (КС МСГ) [59], что позволяет получать графен с подвижностью электронов в 3–4 раза большей, чем в исходном эпитаксиальном графене (3100–4500 см<sup>2</sup>/В·с) [80, 81].

На рис. 2.27 приведены результаты исследования образца буферного слоя до отжига в потоке водорода. Во всех спектрах массива, измеренного в области  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> в центре образца, хорошо виден вклад буферного слоя в виде двух асимметричных полос в области 1000–1600 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в части спектров присутствует вклад линий G (~1600 см<sup>-1</sup>) и 2D (~2700 см<sup>-1</sup>) графена, причем линия 2D является симметричной и имеет форму, характерную для монослойного графена. Анализ карты КРС FWHM линии 2D указывает на то, что порядка 70% поверхности образца покрыто буферным слоем, а оставшаяся часть покрыта монослойным графеном. На карте поверхностного потенциала (рис. 2.27d) заметны протяженные области, совпадающие по направлению с областями монослойного графена на карте FWHM линии 2D. Разность поверхностных потенциалов между светлыми и темными областями составляет 300 мВ, что совпадает с приводимым в литературе значением для разности потенциалов буферного слоя и графена [82]. Сравнивая карты распределения FWHM линии 2D (рис. 2.27b), топографии поверхности и распределения поверхностного потенциала (рис. 2.27с, d), можно сделать вывод, что области монослойного графена в исходном образце сформированы на границах ступеней подложки 4*H*-SiC.

Картина ДМЭ, представленная на рис. 2.27е, аналогична той, которая ранее наблюдалась нами на образце графен/SiC(0001) (рис. 2.6). В ней доминируют рефлексы, соответствующие SiC и структуре буферного слоя ( $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}R30^{\circ}$ ). Рефлексы, соответствующие графену, присутствуют, но имеют низкую интенсивность, что согласуется с данными КРС- и КЗМ-картирования о ~30% доле монослойного графена на поверхности выращенного образца.

Следует отметить, что типичный спектр буферного слоя без графена, характерный для исследованного образца (рис. 2.27а), отличается от тех, что приводятся в литературе. На рис. 2.28 приведены примеры спектров буферного слоя, встречающиеся в литературе.

Спектры, характерные для работ [14, 18], включают в себя три основных компоненты: широкую полосу с максимумом около 1440 см<sup>-1</sup> и две более интенсивные асимметричные полосы с максимумами в районе 1510 и 1620 см<sup>-1</sup>. В то же время, спектр изучаемого образца ближе к спектру аморфного углерода и состоит из двух основных компонент: *D*подобной (1342 см<sup>-1</sup>) и *G*-подобной (1580 см<sup>-1</sup>) линий, между которыми находится

"плато", возможно, связанное с проявлением плотности колебательных состояний, аналогично линии *D*3 в спектре аморфного углерода.



**Рис. 2.28.** Сравнение спектров буферного слоя, изучаемого в данной работе (буферный слой без графенового покрытия, 1), и спектров, представленных в литературе: спектра буферного слоя без графенового покрытия из работы [15] (2), спектра буферного слоя без графенового покрытия из работ [14, 18] (3), и спектра буферного слоя, находящегося под графеном, из работы [18] (4).

Несмотря на внешнее сходство спектра исследуемого буферного слоя и аморфного углерода, данные дифракции медленных электронов (рис. 2.27е) указывают на то, что исследуемый исходный образец представляет собой именно регулярную структуру  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ)$ , называемую буферным слоем. Кроме того, аналогичный полученному в данной работе спектр буферного слоя был представлен в работе [15]. Природа возникновения такого спектра является предметом отдельного исследования, которое выходит за рамки данной работы.

## Исследование образцов буферный слой/SiC после интеркаляции водорода при различных температурах

После исследования выращенных образцов буферного слоя они были подвергнуты отжигу в потоке водорода при различных технологических параметрах. На рис. 2.29 изображены типичный спектр образца графен/графен/SiC и спектры буферного слоя до и после отжига при различных температурах. Хорошо видно, что после отжига во всех спектрах буферного слоя появились интенсивные линии G, 2D, D, а также D', что указывает на формирование на поверхности образца графеновой пленки. Кроме того, на формирование КС МСГ в результате интеркаляции буферного слоя водородом указывают

два дополнительных фактора. Во-первых, как линия G (~1585 см<sup>-1</sup>), так и линия 2D (~2675 см<sup>-1</sup>) в спектрах образцов после обработки имеют более низкие частоты, чем характерные для обыкновенного монослойного графена на SiC [A1], что указывает на частичное снятие деформаций в плоскости слоя графена. Во-вторых, в спектрах отсутствует существенный вклад буферного слоя в виде спектра, аналогичного приведенному на рис. 2.28 под номером 4. Однако, кроме свидетельств формирования КС МСГ, мы получили также свидетельство наличия дефектов в кристаллической решетке графена: именно на это указывает наличие линий D и D' в спектрах КРС.



**Рис. 2.29.** Типичные спектры КРС исходного образца (buffer), образца графен/буферный слой/SiC, и образцов буферного слоя после отжига при указанных температурах ( $T_{ann}$ ) и временах отжига ( $t_{ann}$ ). Для каждого из спектров образцов после отжига приведены оценки среднего размера кристаллитов  $L_{a.}$ 

Спектры образцов, полученных путем отжига при различных температурах, демонстрируют существенные различия между собой. В частности, интенсивности линий D и D', которые указывают на наличие дефектов в образцах, сильно отличаются от спектра к спектру. Наименьшая интенсивность линий D и D' наблюдается в спектрах образца подвергнутому отжигу при температуре 800°C в течение 40 минут. Значения параметров  $(A_D/A_G)E_L^4$  и  $\Gamma_G$  в спектрах всех изученных образцов после отжига указывают на то, что доминирующим типом дефектов в исследуемых образцах являются границы кристаллитов. Средний размер кристаллитов  $(L_a)$  в таком случае можно оценить, используя выражение (2.6). Оценки среднего размера кристаллитов для каждого из исследованных образцов указаны на рис. 2.29 и варьируются от 12 нм для наиболее дефектного образца ( $T_{ann} = 600$  °C,  $t_{ann} = 1$  час) до 100 нм для наименее дефектного ( $T_{ann} = 600$  °C,  $t_{ann} = 1$  час).

На рис. 2.30 представлены результаты КРС- и КЗМ-картирования образцов буферного слоя, подвергавшихся отжигу при предельных температурах (600 и 900 °C). Как на карте поверхностного потенциала, так и на карте интенсивности линии 2D этих образцов присутствуют области, где значение поверхностного потенциала и интенсивность линии 2D минимальны. Спектры в этих областях (области синего цвета на рис. 2.30b, с) представляют собой спектр буферного слоя. Таким образом, в результате отжига при температурах 600 и 900 °C происходит только частичная интеркаляция. Следует отметить, что, согласно данным спектроскопии КРС и КЗМ, поверхность образцов, полученных путем отжига буферного слоя в водороде при  $T_{ann} = 700-820$  °C, полностью покрыта графеном.



**Рис. 2.30.** Карты интенсивности линии 2*D* для образцов после отжига в водороде при  $T_{ann} = 600$  и 900 °C (a, c), и карты распределения поверхностного потенциала образцов после отжига в водороде при температурах 600 и 900 °C (b, d).

Физические причины неполной интеркаляции при *T*<sub>ann</sub> = 900 °С могут быть связаны с частичной десорбцией водорода с поверхности карбида кремния. Согласно данным

работы [83], в которой изучалась водородная пассивация поверхности 6*H*-SiC, десорбция водорода с поверхности SiC, не покрытой графеном, происходит при отжиге в вакууме при  $T_{ann} = 750$  °C. При этом связи Si-H, находящиеся под графеном, оказываются более стабильны, чем находящиеся на поверхности: в работе [59], где изучалась десорбция водорода с поверхности SiC, покрытой монослойным графеном, было показано, что полная десорбция наступала при температуре  $T_{ann} = 900$  °C. Можно предположить, что в рассматриваемом случае, несмотря на высокую температуру, избыток водорода в окружающей атмосфере препятствует полной его десорбции с поверхности SiC. В результате мы наблюдаем одновременное присутствие областей, покрытых буферным слоем, и областей, покрытых КС МСГ. Температура в 600 °C, согласно данным работы [59], является недостаточной для разрушения связей верхнего слоя углерода с кремнием и превращения буферного слоя в КС МСГ, поэтому в данном случае неполное покрытие образца графеном вполне ожидаемо.

На рис. 2.31 приведены результаты исследования образца, полученного после отжига в H<sub>2</sub> при оптимальных условиях:  $T_{ann} = 800$  °C и  $t_{ann} = 40$  минут. В спектрах КРС наблюдаются только линии G, 2D и слабая линия D. На карте распределения FWHM линии 2D (рис. 2.31b) видны протяженные области, схожие по форме с областями монослойного графена на поверхности этого же образца до отжига. Форма и ширина линии 2D (50–55 см<sup>-1</sup>) в этих областях соответствуют двуслойному графену. Карта поверхностного потенциала (рис. 2.31d) аналогична карте для того же образца до отжига (рис. 2.27d), однако разность потенциалов между светлыми и темными областями снизилась до 60 мВ. Такое значение разности поверхностных потенциалов совпадает по порядку величины со значениями, упоминавшимися ранее в литературе для аналогичных образцов (40 мВ [84]).

После отжига в водороде интенсивность рефлексов, характерных для графена, на картине ДМЭ значительно увеличилась, а рефлексы, характерные для буферного слоя, полностью исчезли (рис. 2.31е). В целом наблюдаемая картина аналогична картинам ДМЭ, приведенным в других работах, в которых изучалась интеркаляция буферного слоя водородом [59, 84, 85]. Следует отметить, что при измерениях в различных точках образца дифракционная картина не изменялась, что говорит о структурной однородности исследуемого образца.



**Рис. 2.31.** (а) массив спектров, измеренный в области размером  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  в центре образца после отжига в водороде при T=800 °C в течение 40 минут, и карта распределения ширины линии 2D в данной области, полученная в результате обработки массива (b). АСМ-карта топографии поверхности образца буферного слоя (c), и КЗМ-карта распределения поверхностного потенциала (d), измеренные в области в центре образца (не совпадает с областью измерения карты КРС). (e) – картина дифракции медленных электронов, полученная при исследовании того же образца.

Таким образом, в результате исследования образцов буферного слоя на подложке SiC, подвергавшихся отжигу в потоке водорода при различных температурах, были установлены оптимальные параметры отжига ( $T_{ann} = 800$  °C,  $t_{ann} = 40$  минут), позволяющие получить образец КС МСГ высокого качества с небольшой долей двуслойных включений.

В дальнейшем аналогичный образец КС МСГ, изготовленный при оптимальных параметрах отжига, был исследован с использованием РФЭС. В области пика С 1*s* в спектрах РФЭС (рис. 2.32) были различимы только две компоненты: компонента с энергией связи 284.6 эВ, соответствующая графену, и компонента с энергией связи 282.5 эВ, соответствующая углероду в SiC [86]. Дополнительные компоненты с энергиями 285.0 и 285.6 эВ, которые наблюдались в спектрах графена, выращенного на SiC методом термодеструкции, в спектрах отсутствуют. Кроме того, энергии связи компонент графена и углерода в SiC оказались сдвинуты на 1.2 эВ относительно их положения в эпитаксиальном графене [26]. Это может указывать на наличие интерфейсного дипольного слоя на границе графен/SiC [86].



**Рис. 2.32.** Спектры РФЭС в области пика С 1*s*, измеренные на образце КС МСГ. Для каждого из спектров указана энергия фотонов, при которой он был измерен.

Вышеперечисленные наблюдения указывают на то, что при установленных в данной работе оптимальных условиях интеркаляции действительно происходит разрыв химических связей буферного слоя с подложкой с последующим превращением буферного слоя в дополнительный слой графена. Данный вывод полностью согласуется с приведенными выше данными спектроскопии КРС, АСМ, КЗМ и ДМЭ.

## 2.5.3. Исследования графена и буферного слоя, выращенных на SiC, после интеркаляции Co, Si, Fe и Mn

Образцы Gr/SiC, аналогичные описанным в разделе 1 данной главы, а также образцы буферного слоя на SiC, были подвергнуты интеркаляции атомами Co, Si, Fe и Mn. Данные образцы исследовались с помощью спектроскопии КPC как до, так и после интеркаляции, что позволило отслеживать изменение их структурных характеристик.

## Интеркаляция системы Gr/SiC атомами Fe

На рис. 2.33 представлены результаты исследования интеркаляции образца Gr/SiC атомами железа. В качестве исходного образца использовался стандартный образец высококачественного графена на 4*H*-SiC, выращенный в ФТИ им. Иоффе. Интеркаляция

графена атомами Fe проводилось в условиях сверхвысокого вакуума в две стадии: на первой стадии образцы прогревались при температуре 500°C с целью удаления возможных адсорбатов, а на второй происходило напыление металла на образец. Образец, интеркалированный при температуре 500°C, был исследован с помощью спектроскопии КРС.

Спектр образца до обработки характерен для высококачественного образца графен/SiC, в нем присутствуют особенности, соответствующие графену (*G* и 2*D*-линии с частотами 1600 и 2720 см<sup>-1</sup> соответственно), а также буферному слою.



**Рис. 2.33.** (а) Спектры КРС исходного образца Gr/SiC (as-grown) и того же образца после интеркаляции Fe. Фиолетовой линией показан спектр буферного слоя из работы [18]. Звездочками обозначены особенности, соответствующие буферному слою. (b) Карта распределения FWHM линии 2D образца после интеркаляции Fe.

После интеркаляции Fe образец был исследован методом КРС-картирования. Карта распределения FWHM(2*D*) (рис. 2.33c) для образца после интеркаляции состоит из двух характерных областей I и II (FWHM(2*D*) < 65 и FWHM(2*D*) > 80 соответственно). Типичный спектр области I показан на рис. 2.33а синим цветом и соответствует монослойному графену. По сравнению со спектром исходного образца он претерпевает значительные изменения: возникает линия *D*, указывающая на наличие дефектов кристаллической решетки, а линии *G* и 2*D* уширяются и сдвигаются в сторону низких частот (1590 и 2680 см<sup>-1</sup> соответственно). Такой сдвиг может свидетельствовать о частичном снятии деформации сжатия, присущей исходному образцу. Ввиду того, что учет влияния окружения в случае интеркалированного графена требует дополнительных исследований, надежная количественная оценка величины деформации, как и величины *n*<sub>e</sub> для таких образцов, к сожалению, невозможна. Во второй области, исходя из

асимметрии и большой ширины линии 2D (FWHM~90 см<sup>-1</sup>), спектры соответствуют двухили трехслойному графену.

Зависимости  $A_D/A_G \cdot E_L^4$ , где  $E_L=2.33$  эВ – энергия фотона возбуждающего света, от FWHM линии G, представленные на рис. 2.26, позволяют нам анализировать концентрацию возникших в результате интеркаляции дефектов и их тип. В случае образца, интеркалированного Fe, FWHM(G) находится в диапазоне 26–28 см<sup>-1</sup>, а значение  $A_D/A_G$  – от 0.72 до 0.82, что соответствует  $A_D/A_G \cdot E_L^4 = (21.3-24.2)$ . Точка, соответствующая такой комбинации значений  $A_D/A_G \cdot E_L^4$  и FWHM(G), находится на рис. 2.26 вблизи зависимости для графена с линейными дефектами. Согласно выражению (2.6), средний размер кристаллитов  $L_a$  в образце находится в диапазоне 23.5–26.7 нм.

Известно, что буферный слой при интеркаляции сторонних атомов между ним и SiC должен превращаться в дополнительный слой графена, что должно отражаться как на спектрах РФЭС (исчезновение пиков S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> одновременно с ростом интенсивности пика G), так и на спектрах КРС (уширение и возникновение асимметрии линии 2D). Кроме того, вследствие трансформации буферного слоя в графен в картине ДМЭ должны исчезать рефлексы, соответствующие его структуре  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ . Анализ спектров РФЭС (рис. 2 в работе [A5]) что в результате интеркаляции компоненты S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> стали менее интенсивными, но не исчезли. Небольшое снижение интенсивности данных компонент в спектре РФЭС указывает на то, что в результате интеркаляции атомы Fe преимущественно находятся между буферным слоем и графеном. Анализ данных РФЭС, полученных при различных энергиях фотонов (470 и 650 эВ, обеспечивающих большую и меньшую поверхностную чувствительность соответственно), показал, что железо находится как между графеном и буферным слоем, так и между буферным слоем и SiC. В картине ДМЭ образца после интеркаляции (рис. 1b в работе [А5]) по сравнению с картиной для исходного образца (рис. 1а в работе [А5]) наблюдалось снижение интенсивности рефлексов буферного слоя снизилась по сравнению с исходной картиной, однако полностью данные рефлексы не исчезли.

Сравнение спектров КРС из областей I и II в диапазоне частот 1200–1800 см<sup>-1</sup> показывает, что для обоих спектров наблюдается отсутствие пика с частотой 1250 см<sup>-1</sup>, характерного для буферного слоя под графеном (рис. 2.33а, красный спектр). Хорошо видно, что в спектре из области I в промежутке между линиями D и G присутствует фон, в то время как в спектре из области II он существенно слабее. Природа фона в спектре из
области II может быть связана со вкладом буферного слоя, расположенного под графеном. Спектр такого материала (рис. 2.33а, фиолетовая линия), согласно данным работ [14, 18], представляет собой контур, имеющий максимум на частоте 1600 см<sup>-1</sup> и убывающий в сторону низких частот. Кроме того, положение одного из его максимумов (1500 см<sup>-1</sup>) как раз соответствует низкочастотному крылу линии *G*, наблюдаемому в спектре из области II.

Вид и ориентация области II на карте распределения FWHM(2D) позволяет предположить, что она соответствует областям исходного образца на границах ступеней SiC, изначально покрытым двуслойным графеном. Отметим, что доминирующим механизмом интеркаляции в графене на SiC считается интеркаляция через границы ступеней. Исходя из того, что вклада буферного слоя отсутствует в спектрах области II и присутствует в спектрах области I, мы можем утверждать о том, что в области I атомы Fe находятся между графеном и буферным слоем. В то же время, в области II вблизи границ ступеней, где интеркаляция упрощена, атомы Fe проникли между буферным слоем и SiC.

Интеркаляция систем Gr/SiC и буферный слой/SiC атомами Co и Si На рис. 2.34 представлены результаты исследования интеркаляции образца Gr/SiC атомами кобальта и кремния. В качестве исходного образца использовался образец высококачественного графена на 4*H*-SiC, аналогичный тому, что был использован для интеркаляции Fe. Так же, как и в случае интеркаляции Fe, процесс проводился в несколько стадий. После отжига в условиях сверхвысокого вакуума образец нагревался до температуры 450 °C и на него последовательно напылялись пленки Co и Si. Образец, данные которого представлены ниже, был интеркалирован 0.6 нм Co и 0.1 нм Si.

После интеркаляции образец был исследован методом спектроскопии КРС. Типичный спектр образца показан на рис. 2.34а синим цветом. По сравнению со спектром исходного образца он претерпевает значительные изменения: возникает линия D, указывающая на наличие дефектов кристаллической решетки, а линии G и 2D уширяются и сдвигаются в сторону низких частот (1584 и 2689 см<sup>-1</sup> соответственно). Общая картина изменения спектра КРС после интеркаляции совпадает с тем, что наблюдалось в случае интеркаляции Fe: частичное снятие деформации сжатия и возникновение существенного количества дефектов кристаллической решетки.

72



**Рис. 2.34.** (a) Спектры КРС исходного образца Gr/SiC (as-grown) и того же образца после интеркаляции Со и Si. Звездочками обозначены особенности, соответствующие буферному слою. (b) Спектры КРС образца Gr/SiC до (1) и после (2) интеркаляции Со и Si, измеренные в диапазоне 160–260 см<sup>-1</sup>.

В случае образца Gr/SiC, интеркалированного Co и Si, FWHM(G) составляет 48 см<sup>-1</sup>, а значение  $A_D/A_G - 0.95$ , что соответствует  $A_D/A_G \cdot E_L^4 = 28$ . Точка, соответствующая такой комбинации значений  $A_D/A_G$  и FWHM(G), находится вблизи зависимости  $A_D/A_G \cdot E_L^4$ (FWHM(G)) для графена с линейными дефектами (рис. 2.26). Согласно выражению (2.6), средний размер кристаллитов  $L_a$  в образце составляет 20.3 нм.

На рис. 2.34b изображены спектры КРС образца до и после интеркаляции, измеренные в диапазоне частот  $160 - 250 \text{ см}^{-1}$ . Кроме спектральных линий, соответствующих сложенным акустическим фононам в 6*H*-SiC (236 и 241 см<sup>-1</sup> [87]), в спектре образца после интеркалирования появились три новые линии. Линии, имеющие частоту 203 и 220 см<sup>-1</sup>, согласно литературным данным, можно связать с наличием пленки силицида кобальта (CoSi) между графеном и SiC [88]. Природа линии, имеющей частоту 185 см<sup>-1</sup>, до конца не ясна: предположительно, ее появление может быть связано с поверхностной фазой Со<sub>3</sub>Si, на наличие которой указывают данные измерений РФЭС в области пика Si (рис. 5 в работе [A6]).

Из данных РФЭС, приведенных на рис. 4 в работе [A6], хорошо видно, что в результате интеркаляции компоненты  $S_1$  и  $S_2$  полностью исчезли, а интенсивность компоненты G увеличилась в несколько раз относительно интенсивности компоненты SiC. Факт отсутствия компонент буферного слоя свидетельствует о том, что атомы Co и Si проникли

между буферным слоем и SiC и произошло превращение буферного слоя в слой графена. KPC: Это полностью согласуется с данными спектроскопии В спектре интеркалированного образца (рис. 2.34a) наблюдается уширение линии 2D от 40 до 90 см<sup>-</sup> одновременно с возникновением асимметрии, что указывает на превращение монослойного графена в многослойный. На отсутствие вклада буферного слоя указывает также отсутствие сигнала КРС в промежутке между линиями D и G. Увеличение интенсивности графеновой компоненты в спектрах РФЭС является дополнительным независимым свидетельством увеличения толщины графенового слоя. Таким образом, данные РФЭС и спектроскопии КРС свидетельствуют о том, что в результате интеркаляции произошло формирование пленки силицида кобальта между исходным буферным слоем и SiC.

Вывод об интеркаляции атомов Со и Si между буферным слоем и подложкой был подтвержден в работе [A7]. После интеркаляции буферного слоя без графенового покрытия атомами Со и Si, данные РФЭС (рис. 3, 4, 5 в работе [A7]), просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6 в работе [A7]), а также ДМЭ и ФЭСУР (рис. 8 в работе [A7]) однозначно указывают на формирование между исходным буферным слоем и SiC пленок силицида кобальта и превращение буферного слоя в монослойный графен. В спектрах РФЭС в области пика С 1*s* полностью исчезли компоненты, соответствующие буферному слою, данные ФЭСУР о структуре электронных состояний демонстрируют характерный для графена дираковский конус в К-точке ЗБ, а в картине ДМЭ исчезли рефлексы, связанные с буферным слоем. При этом рефлексы ДМЭ и дираковский конус электронных состояний достаточно сильно размыты, что указывает на значительную степень дефектности полученного в результате интеркаляции графенового слоя.

В спектрах КРС после интеркаляции (рис. 2.35) в области 1100–3400 см<sup>-1</sup> наблюдаются интенсивные линии D и G, а также линии второго порядка – D, 2D и 2D' с небольшой интенсивностью. Это свидетельствует о превращении буферного слоя в КС МСГ. FWHM(G) существенно больше, чем в случае интеркаляции Со и Si монослойного графена, и составляет 62 см<sup>-1</sup>, а  $A_D/A_G \cdot E_L^4 = 32.4$ . Данная комбинация значений  $A_D/A_G$  и FWHM(G) соответствует графену с линейными дефектами (рис. 2.26). Средний размер кристаллитов, оцененный с использованием выражения (2.6) составляет  $L_a = 10.3$  нм. Анализ топографии поверхности образца после интеркаляции с помощью АСМ (рис. 8 в работе [A7]) демонстрирует, что на поверхности образца присутствуют треугольные

кластеры с размерами 5–10 нм. Таким образом, оценки  $L_a$  из данных КРС согласуются с оценками из данных АСМ.



**Рис. 2.35.** Спектры КРС 6*H*-SiC (черная линия), образца буферного слоя после интеркаляции Со и Si (красная линия) и результат вычитания спектра 6*H*-SiC из спектра интеркалированного образца (синяя линия). На вставке демонстрируется сравнение спектров в области низких частот.

В области низких частот (вставка на рис. 2.35), так же, как и в случае интеркаляции Со и Si системы Gr/SiC, после интеркаляции наблюдается линия с частотой ~ 203 см<sup>-1</sup>, связанная с наличием пленки силицида кобальта (CoSi), а также слабая особенность с максимумом в области 220 см<sup>-1</sup>, которую также можно связать с наличием CoSi [88]. Отметим, что согласно данным измерений РФЭС с угловым разрешением, кроме пленки CoSi, находящейся непосредственно под графеном, между CoSi и SiC сформировалась также пленка CoSi<sub>2</sub>. Однако CoSi<sub>2</sub>, согласно данным нескольких экспериментальных исследований [89, 90], имеет лишь крайне слабую особенность с частотой ~ 325 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС, и увидеть такую особенность даже при большом (~ 30 минут) времени накопления было невозможно.

Таким образом, интеркаляция буферного слоя углерода на поверхности SiC так же, как интеркаляция системы Gr/SiC атомами Co и Si, приводит к превращению буферного слоя в слой КС МСГ со значительным количеством дефектов и формированию пленки CoSi между буферным слоем и подложкой. Структуры КС МСГ/CoSi/CoSi<sub>2</sub>/SiC продемонстрировали ферромагнитные свойства (кривые намагниченности и петли гистерезиса приведены на рис. 10 в работе [A7] и являются перспективными для использования в спинтронике.

#### Интеркаляция системы буферный слой/SiC атомами Мп

Образцы графена для последующей интеркаляции магния были изготовлены с использованием стандартной процедуры термодеструкции подложки 4*H*-SiC. После изготовления исходные образцы исследовались с использованием спектроскопии КРС. Атомы Mn наносились на поверхность пленок Gr/SiC в условиях сверхвысокого вакуума, после чего происходила их интеркаляция под буферный слой при температуре порядка 550–560°С. Спектры РФЭС в области пика С 1*s*, а также картины ДМЭ были измерены на образце до и после интеркаляции (рис. 3с в работе [A8]). Интеркаляция Mn привела к снижению в них интенсивности вклада буферного слоя (пик *S*2). При этом данные дифракции медленных электронов (вставка на рис. 3с в работе [A8]) демонстрируют, что следы сверхструктуры  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ R30° в картине дифракции не исчезают после интеркаляции. Это является свидетельством того, что буферный слой остался связанным с подложкой и не превратился в дополнительный слой графена.

Данные спектроскопии КРС подтверждают вывод о сохранении структуры буферного слоя после интеркаляции (рис. 2.36). Хорошо видно, что в спектре после интеркаляции Мп в области 1200–1700 см<sup>-1</sup> наблюдается сочетание характерного вклада спектра буферного слоя без графенового покрытия [18] и линий *D* и *G* графена.



**Рис. 2.36.** Спектры КРС буферного слоя под графеном (1) [18], образца графен/буферный слой/SiC (2), буферного слоя без графенового покрытия (3) [18] и образца буферного слоя после интеркаляции Mn (4).

Образцы Gr/SiC до и после интеркаляции Mn были исследованы с использованием КPC-картирования. Результаты анализа полученных данных приведены на рис. 2.37.



**Рис. 2.37.** Массивы спектров КРС (a, d), карты распределения FWHM(2*D*) (b, e) и соответствующие гистограммы (c, f) для образцов до (a, b, c) и после (d, e, f) интеркаляции.

Общий вид спектров образца после интеркаляции, в частности, возникновение линии D и снижение интенсивности линии 2D, указывает на появление существенного количества дефектов кристаллической решетки. Средние значения отношения интенсивностей  $A_D/A_G$  и FWHM(G) составляют 0.85 и 32 см<sup>-1</sup> соответственно. С помощью

описанной выше процедуры оценки степени дефектности графена было установлено, что в образце после интеркаляции присутствуют как точечные, так и линейные дефекты, с преобладанием последних. Средний размер кристаллита, оцененный с использованием выражения (2.6), составляет ~ 25 нм. При этом среднее расстояние между точечными дефектами, согласно сопоставлению данных о  $A_D/A_G$  и FWHM(*G*) с данными на рис. 2.26, составляет порядка 15 нм.

Согласно данным о распределении FWHM линии 2D (рис. 2.37b), до интеркаляции образец представлял собой преимущественно монослойную пленку графена на поверхности SiC с долей двуслойных включений порядка 35%. После интеркаляции FWHM линии 2D существенно увеличилась (рис. 2.37e,f). При этом ее форма в большинстве спектров (~70%) осталась симметричной, что указывает на сохранение доли монослойного графена на поверхности образца.

Принимая во внимание появление в спектрах линии *D*, обусловленной рассеянием на дефектах, мы связываем уширение линии 2*D* с уменьшением времени жизни соответствующего ей фонона из-за возникновения дефектов его кристаллической решетки, а не с увеличением количества слоев графена.

#### Заключение к разделу

Во всех рассмотренных выше случаях наблюдалось возникновение значительного количества дефектов в графене после интеркаляции, а также снижение уровня деформации кристаллической решетки. Анализ спектров КРС образцов в области 1200–1700 см<sup>-1</sup> позволил определить конфигурацию получившихся интеркалированных структур. Показано, что интеркаляция Со и Si буферного слоя на поверхности SiC приводит к отделению буферного слоя от подложки и превращению его в дополнительный слой графена так же, как это происходит в случае интеркаляции H<sub>2</sub>. Напротив, интеркаляция Mn системы графен/буферный слой/SiC не приводит к отделению буферного слоя. При интеркаляции Fe системы графен/буферный слой/SiC наблюдается промежуточная картина: на поверхности ступеней подложки SiC буферный слой графена. Кроме того, спектроскопия КРС позволила определить степень дефектности

78

образцов, в частности, продемонстрировать, что доминирующим типом дефектов в интеркалированном графене являются границы кристаллитов, и оценить их средний размер, а также оценить концентрацию точечных дефектов при их наличии. В случае буферного слоя, интеркалированного Со и Si, оценки среднего размера кристаллитов согласуются с данными ACM.

Выводы, сделанные в результате анализа данных спектроскопии КРС, во всех случаях подтверждались данными других методик (РФЭС, ФЭСУР, ДМЭ и др.). Таким образом, были продемонстрированы возможности спектроскопии КРС при исследовании интеркалированных пленок графена, выращенных на SiC. Данная методика позволяет оценивать степень структурного совершенства интеркалированных пленок графена, подтверждать факт интеркаляции и анализировать конфигурацию структур, полученных в результате интеркаляции.

#### Заключение к главе

Изучено влияние деформации и избытка заряда на спектры КРС пленок графена, выращенных на Si-грани подложек 4*H*- и 6*H*-SiC. Проанализирован применяемый в литературе подход для разделения вкладов деформации и легирования в спектры КРС, основанный на совместном анализе значений частот линий *G* и 2*D*. Впервые показано, что такой подход может быть успешно применен только при учете величины скорости Ферми электронов в исследуемом графене. Следовательно, используемая при оценке *ne* и  $\varepsilon$  корреляционная зависимость между положениями линий *G* и 2*D* в случае двуосной деформации  $\omega_{2D} = 2671+2.8(\omega_G - 1581)$ , верная для электрически нейтрального графена на SiO<sub>2</sub>, должна быть преобразована к виду  $\omega_{2D} = 2690+2.8(\omega_G - 1581)$  для графена на SiC. Учет скорости Ферми необходим не только при исследовании графена, сформированного на SiC, но и для графена на любой другой подложке, так как значение скорости Ферми зависит от диэлектрической проницаемости подложки.

С использованием спектроскопии КРС исследована интеркаляция буферного слоя водородом путем отжига образца буферный слой/SiC в потоке H<sub>2</sub> при различных температурах и временах отжига. Оценка степени дефектности кристаллической решетки графена, основанная на анализе интенсивности "дефектной" линии D в спектрах КРС позволила установить оптимальные параметры интеркаляции - температура отжига  $T_{ann} = 800$  °C и длительность отжига  $t_{ann} = 40$  мин. В результате отжига при указанных параметрах происходит превращение буферного слоя на поверхности SiC в слой квазисвободного графена, уровень деформации и концентрация носителей заряда в котором ниже, чем в графене, выращенном на SiC. Полученные структуры являются перспективными для исследования квантовых эффектов и создания на их основе электронных устройств.

В результате анализа спектров КРС графена и буферного слоя, интеркалированных атомами Co, Si, Fe и Mn, получена информация о конфигурации интеркалированных структур (взаимном расположение слоев графена, подложки и интеркалированного слоя). Показано, что во всех случаях интеркаляция приводит к уменьшению величины деформации в графене и возникновению одномерных структурных дефектов (дополнительных границ кристаллитов). Полученные структуры графен/CoSi/SiC продемонстрировали ферромагнитные свойства и являются перспективными для использования в спинтронике.

Результаты, изложенные в этой главе, являются важной составной частью комплексных исследований, которые позволили установить связь структурных, химических и электронных характеристик графеновых пленок, выращенных методом термического разложения поверхности SiC, с технологическими параметрами роста. Это позволило осуществить оптимизацию технологических параметров И создать воспроизводимую технологию роста высококачественного монослойного графена. Структурные, электронные и транспортные параметры выращенного графена имеют параметры, сравнимые с параметрами лучших мировых образцов, изготовленных сублимацией. Так, максимальные подвижности электронов достигли значения 6000 см/(B·c), что близко к теоретически рассчитанным величинам при T = 300 K для графена с собственной проводимостью, выращенного на Si-грани SiC. Это открыло возможность использования созданной технологии для производства прототипов электронных приборов нового поколения широкого профиля.

80

# Глава 3. Исследование тонкой структуры экситонных состояний в монослое и бислое MoS<sub>2</sub> при наличии и отсутствии деформации

#### Введение

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) наряду с графитом принадлежат к семейству 2D материалов с ван-дер-ваальсовыми межслоевыми и ковалентными внутрислойными связями. Интерес к этим соединениям вызван, с одной стороны, возможностью оперировать с образцами толщиной вплоть до одного молекулярного слоя, а с другой – возможностью широкой модификации физических свойств этих материалов при изменении числа слоев. К классу ДПМ относятся полупроводники с химической формулой МХ<sub>2</sub>, где М – переходный металл, Х – халькоген. Среди этих соединений наиболее интересными и популярными в данный момент считаются дихалькогениды металлов VI группы (Мо, W), в соединении с S или Se, поэтому далее в тексте под ДПМ будут подразумеваться соединения данного класса.

Кристаллическая структура ДПМ на примере  $MoS_2$  была впервые определена в 1923 году [91]. Метод микромеханического отслаивания (эксфолиация) для получения сверхтонких слоев данного материала применялся с 1963 года, а в 1986 году была впервые получена суспензия с частицами монослойного  $MoS_2$  [92]. Во времена нарастающего интереса к углеродным фуллеренам и нанотрубкам [93] подобные структуры были синтезированы несколькими научными группами и на основе ДПМ: наночастицы и нанотрубки из  $WS_2$  [94] в 1992 году, а позднее и нанотрубки из  $MoS_2$  в 1995 году [95]. Наиболее сильно на популярность ДПМ повлиял успех графена: сочетание двумерности с наличием запрещенной зоны оказалось очень привлекательным для применений ДПМ в электронике и фотонике. После создания первого транзистора на основе монослойного  $MoS_2$  в 2011 году [96] и обнаружения яркой фотолюминесценции в этом материале [97] интерес к дихалькогенидным структурам многократно возрос и остается высоким до сих пор.

Монослойные ДПМ имеют большой потенциал для их использования в оптоэлектронных устройствах следующего поколения. Основными причинами этого являются два отличительных аспекта этого класса материалов: сильные экситонные эффекты и связанные с уникальной структурой электронных состояний долинные и спиновые свойства [98, 99]. Сложная зонная структура ДПМ, а именно наличие спиновых и долинных степеней свободы, приводит к появлению тонкой структуры экситонного спектра, состоящей из оптически разрешенных (светлых) и запрещенных (темных) экситонных состояний. Когда оптически темные состояния имеют более низкую энергию, чем светлые, такое расположение снижает эффективность излучения [100], что является препятствием для многих приложений.

Уменьшенное кулоновское экранирование, кроме сильных экситонных эффектов, приводит также и к увеличению энергии связи трионов (заряженных экситонов). В отличие от полупроводниковых квантовых ям, в которых трионы наблюдаются только при низких температурах, в ДПМ трионы могут существовать вплоть до комнатной температуры. Более того, так же, как и в случае экситонов, наличие сложной структуры электронных состояний приводит к большому разнообразию состояний экситонных комплексов [101]. Ниже рассмотрены особенности зонной структуры и спектра экситонных состояний в ДПМ, а также кинетика излучения, определяемая наличием светлых и темных экситонов.

#### 3.1. Обзор литературы. Кристаллическая и зонная структура ДПМ

#### Кристаллическая структура ДПМ

Для ДПМ характерны две основные кристаллические фазы, различающиеся расположением атомов металлов. В случае фазы 2Н металлическая подрешетка состоит из тригональных призм, в случае фазы 1Т – из октаэдров. Данные фазы можно представить в виде различных последовательностей укладки трех моноатомных слоев ДПМ: слоя металла и окружающих его с двух сторон слоев атомов халькогена, вместе один молекулярный слой ДПМ, составляющих который В дальнейшем по установившейся традиции будем называть монослоем. Фаза 2Н соответствует укладке ABA, когда атомы в слоях халькогенов располагаются строго друг над другом, а фаза 1Tсоответствует АВС-укладке (рис. 3.1). Кроме того, существует ромбоэдрический политип, именуемый 3*R*, повторяющаяся ячейка которого состоит из 3-х слоев, взаимно расположенных в плоскости со смещением.

В каждом из материалов семейства ДПМ термодинамически стабильной является только одна из фаз, однако некоторые соединения могут существовать как в одной, так и в другой фазе. Для большинства дихалькогенидов металлов шестой группы (кроме WTe<sub>2</sub>, который при комнатной температуре представлен орторомбической фазой  $1T_d$ ), термодинамически стабильной является фаза 2H, фаза 1T существует в метастабильном состоянии, а фаза 3R характерна для материалов, формируемых при повышенных температурах. В доминирующих фазах могут присутствовать систематические искажения, связанные с наличием дополнительных связей металл-металл (фаза 1T у ДПМ VI группы, рис. 3.1). Подавляющее большинство интересующих нас соединений в состоянии термодинамического равновесия находятся в фазе 2H.



Рис. 3.1. Кристаллическая структура ДПМ в двух различных фазах [102].

Фаза 2*H* объемного MoS<sub>2</sub> имеет точечную группу симметрии  $D_{6h}$ . Элементарная ячейка ДПМ с конечным числом слоев из-за отсутствия трансляционной симметрии вдоль оси *z* (перпендикулярной плоскости слоев) имеют более низкую симметрию по сравнению с объемным материалом. В группе симметрии ДПМ с четным числом слоев –  $D_{3d}$  – отсутствует плоскость зеркального отражения. Кристаллы с нечетным числом слоев, в том числе монослои, имеют симметрию  $D_{3h}$ . Ее основное отличие от групп симметрии объемного кристалла и кристалла с четным числом слоев заключается в отсутствии центра инверсии, что приводит к возникновению таких эффектов, как спин-орбитальное расщепление электронных зон [98, 103], пьезоэлектричество [104] и долинный эффект Холла [103].



**Рис. 3.2.** (а) - Элементарная ячейка объемного  $MoS_2$ , (b) – вид сверху на монослой  $MoS_2$ , (c) – схематическое изображение первой зоны Бриллюэна и зонной структуры монослойного  $MoS_2$  [103]. Синим и красным цветом показаны спин-орбитально расщепленные подзоны валентной зоны с направлением спина, указанным стрелкой соответствующего цвета (расщепление зоны проводимости не показано).

#### Зонная структура ДПМ

В фазе 2*H* все ДПМ VI группы являются полупроводниками. Объемные ДПМ VI группы относятся к непрямозонным полупроводникам, минимум зоны проводимости которых находится в точке  $\Lambda$  3Б (центр отрезка ГК), а максимум валентной зоны – в точке Г. С уменьшением числа слоев происходит постепенное увеличение ширины непрямой запрещенной зоны из-за эффекта квантового ограничения в направлении по нормали к плоскости слоя [97]. При этом величина энергетического зазора в точках К и К' остается почти неизменной. В монослойном пределе ДПМ VI группы становятся прямозонными полупроводниками с прямыми электронными переходами, расположенными в точках К и К'. Эволюция зонной структуры с уменьшением числа слоев на примере MoS<sub>2</sub> показана на рис. 3.3а.



**Рис. 3.3.** (а) [97] Изменение зонной структуры MoS<sub>2</sub> при уменьшении числа слоев (расчет из первых принципов). (b) [105] Изменение спектров ФЛ MoS<sub>2</sub> в зависимости от числа слоев. Спектры нормированы на максимум интенсивности пика А-экситона.

На рис. 3.3b приведены спектры  $\Phi Л$  MoS<sub>2</sub> с числом слоев от 1 до 6. Пики A и B соответствуют прямому переходу в точке K с участием экситонов, образованных в результате спин-орбитального расщепления валентной зоны (более детально A и B экситоны будут рассмотрены ниже). Линия I соответствует непрямому экситонному переходу  $\Lambda$ – $\Gamma$ , где  $\Lambda$  – центр отрезка К– $\Gamma$ . (непрямой переход К– $\Gamma$  возможен при определенных условиях). Хорошо видно, что увеличение ширины непрямой запрещенной зоны с уменьшением числа слоев согласуется со сдвигом пика непрямого экситона, а пик прямого экситона при уменьшении числа слоев от 6 до 1 слегка сдвигается в сторону высоких энергий.

Отсутствие инверсионной симметрии кристаллической решетки монослойных ДПМ приводит к появлению спин-орбитального расщепления валентной зоны и зоны проводимости. Расщепленные зоны в одночастичном приближении показаны на рис. 3.4.

Так как спин-орбитальное взаимодействие является релятивистским эффектом, его величина прямо пропорциональна массе атомов кристаллической решетки, и варьируется (для валентной зоны) от 0.15 эВ в случае монослоя 2*H*-MoS<sub>2</sub> [97, 105, 106] до 0.46 эВ в случае монослоя 2*H*-WSe<sub>2</sub>.



**Рис. 3.4**. [98] (а) – Структура монослойных ДПМ политипа 2*H*, общий вид и вид сверху, иллюстрирующий отсутствие инверсионной симметрии кристаллической решетки. Черный шестиугольник – схематическое изображение первой зоны Бриллюэна. (b) – вид электронных подзон в точках К и К'. Малые стрелки показывают направление спина электронов на соответствующем подуровне. Красные и толстые синие стрелки указывают на разрешенные оптические переходы и соответствующее им направление циркулярной поляризации соответственно [98].

Для зоны проводимости величина спин-орбитального расщепления на порядок ниже, чем для валентной [107]. При этом подуровни в точках К и К' имеют противоположные знаки спинов, что приводит к различным правилам отбора для оптических межзонных переходов в точках К и К'. Это позволяет в перспективе создавать приборы для спинтроники на основе одних только ДПМ без использования магнитных материалов [103].

Таким образом, в одночастичном приближении электронная структура монослойных ДПМ в окрестности точки К вблизи уровня Ферми содержит спин-орбитально расщепленные зону проводимости и валентную зону в неэквивалентных точках К и К' ЗБ (рис. 3.4) [98]. В результате у частиц существует несколько степеней свободы: орбитальное спиновое число *m* и так называемое "долинное" число  $\tau$  [108]. В оптических свойствах это проявляется в возникновении правил отбора для поглощения циркулярнополяризованного света в магнитном поле в различных долинах: переходы с  $\Delta m = \pm 1$  для света с правой и левой круговой поляризацией допускаются только в точках К' и К соответственно.

#### 3.2. Обзор литературы. Оптические свойства монослойных ДПМ

#### 3.2.1. Основные экситонные резонансы и энергия связи экситонов

Важной особенностью монослойных ДПМ является гигантская энергия связи экситонов, которая для MoS<sub>2</sub> варьируется от 0.54 [109] до 0.9 [110] эВ согласно теоретическим расчетам и от 0.22 до 0.42 [111] или 0.44 [112] эВ согласно экспериментальным данным. Как следствие, экситоны имеют очень малый боровский радиус (< 1 нм). Оценки энергии связи экситонов в других ДПМ, а также энергии нижних экситонных переходов (оптическая ширина запрещенной зоны), эффективные массы носителей заряда и величины спин-орбитального расщепления приведены в таблице 3.1.

Материал	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
Эффективная масса носителей (в единицах массы электрона)	0.5[103]	0.6 [103]	0.4 [103]	0.4 [103]
Ширина оптической запрещенной зоны (эВ)	2 [97, 105, 113]	1.7 [114]	2.1[115]	1.75[116]
Энергия связи экситона (эВ)	0.54–0.22; [109–112]	~ 0.5 [109]	0.4–0.7[115, 116]	~ 0.4 [109]
Спин-орбитальное расщепление зоны проводимости (мэВ) [117]	-3 [117]	-20 [117]	30 [117]	35 [117]
Спин-орбитальное расщепление валентной зоны (мэВ)	150 [117]	180 [117]	430 [117]	470 [117]

Таблица 3.1. Параметры зонной структуры и экситонов для монослоев ДПМ

Объяснение такой большой энергии связи заключается в необычайно сильном кулоновском взаимодействии в двумерных материалах. Усиление кулоновского взаимодействия вызвано увеличенным по сравнению с трехмерным случаем перекрытием волновых функций электронов и дырок. Из-за этого энергия связи электрона и дырки в двумерном кристалле оказывается в 4 раза выше, чем в трехмерном [118]. Второй фактор, влияющий на энергию связи экситона – это эффективная масса электронов и дырок. В монослоях ДПМ типичные значения приведенной эффективной массы  $\mu$  экситона

составляет 0.25 $m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона [117], что в несколько раз превышает значение приведенной массы экситона в трехмерных полупроводниках, таких как GaAs ( $\mu$ = 0.06 $m_0$ ). Третий фактор — уменьшение диэлектрического экранирования кулоновского взаимодействия. На эффективное значение є для экситонов в ДПМ большое влияние оказывает окружение, то есть подложки с одной стороны (обычно диэлектрики с небольшой  $\varepsilon$ ) и вакуум или воздух с другой. Таким образом, эффективное значение диэлектрической проницаемости оказывается небольшим по сравнению с трехмерными полупроводниками. Эффект изменения энергии связи экситона наблюдается в оптических спектрах MoS<sub>2</sub> на различных подложках [119]. В качестве грубой оценки в рамках водородоподобной модели энергии связи экситонов  $E_B$  в двумерных полупроводниках можно применять следующую формулу [120]:

$$E_B \cong \frac{4Ry\mu}{m_0\epsilon_{\rm eff}^2},\tag{3.1}$$

здесь Ry = 13.6 эВ – постоянная Ридберга,  $\epsilon_{eff}$  – усредненное значение диэлектрической проницаемости окружающей среды и самого монослоя. Подставив в выражение (3.1) типичные для ДПМ значения  $\mu = 0.25m_0$  и  $\epsilon_{eff} = 5$ , мы получим  $E_B = 0.544$ , что совпадает с оценкой из работы [109].

Большая энергия связи экситона также приводит к тому, что сила осциллятора межзонного перехода частично передается основному состоянию экситона [121]. Для двумерных полупроводников отношение сил осциллятора основного состояния экситона  $f_{1s}$  и межзонного перехода  $f_0$  связано с энергией связи  $E_B$  и приведенной массой  $\mu$  следующим соотношением[98, 122]:

$$\frac{f_{1s}}{f_0} \cong \frac{24\mu\Delta}{ME_B},\tag{3.2}$$

здесь M – полная масса экситона,  $\Delta$  – спектральная ширина экситонного уровня 1*s*. В случае MoS<sub>2</sub> при спектральной ширине 10 мэВ сила осциллятора  $f_{1s} \approx 100f_0$ . Увеличение силы осциллятора является причиной сильного экситонного поглощения света в MoS<sub>2</sub> (коэффициент поглощения для основного состояния составляет порядка 0.1 [105]), а также малого излучательного времени жизни  $\Gamma_{1s}$  (3.7–5 пс при низких температурах [123, 124] и меньше 1 нс при комнатной температуре [124]). Типичный спектр экситонного поглощения монослойного MoS<sub>2</sub> показан на рис. 3.5.



**Рис. 3.5.** Типичный спектр экситонного поглощения монослоя  $MoS_2$  при T = 10 К (сплошная зеленая линия). Пунктирной линией показан вид спектра поглощения в отсутствие экситонных эффектов (в условных единицах) [98].

В спектре присутствуют два основных резонанса – низкоэнергетический А-экситон и высокоэнергетический В-экситон. Два этих резонанса соответствуют расщепленному основному состоянию экситона из-за спин-орбитального взаимодействия и межслоевого (в случае, если число слоев *N*>1) взаимодействия [97, 125].

#### 3.2.2. Темные и светлые экситоны в ДПМ

До этого мы рассматривали только экситоны, генерируемые при нормальном падении света и резонансном поглощении фотона. Излучение при рекомбинации таких экситонов, с которым связаны А и В резонансы в  $MoS_2$ , легко наблюдать в оптических спектрах поглощения и фотолюминесценции. В случае, если процесс генерации экситонов связан с нерезонансным поглощением или инжекцией электронов, могут возникать новые экситонные состояния. В свою очередь, если излучательная рекомбинация из таких состояний запрещена, например, правилами отбора по спину, соответствующие экситоны называются темными. В терминах волнового вектора центра масс  $K_{exc}$  темными называются любые экситоны,  $K_{exc}$  которых находится вне светового конуса, ограниченного дисперсионными зависимостями для фотонов  $\hbar\omega=cq_{\parallel}$  (рис. 3.6b).

Формально к ним относятся непрямые по импульсу межзонные экситоны, электрон и дырка которых позиционируются в разных долинах. Внутризонные темные экситонные состояния могут возбуждаться также при рассеянии резонансно возбужденного экситона в неизлучающее состояние при взаимодействии с фононом. В этом случае волновой вектор центра масс  $K_{\text{exc}}$  экситонов увеличивается, и они выбрасываются из светового конуса. Схематически основные типы темных экситонных состояний, включая межзонные и внутризонные, на примере  $WX_2$  показаны на рис. 3.6.



**Рис. 3.6.** Схематическое изображение светлых и темных межзонных и внутризонных экситонных переходов (для  $WX_2$ ): (а) условное изображение параболической дисперсии основного состояния экситона (прямой переход) и дисперсии непрямых экситонов с разрешенными и запрещенными по спину межзонными экситонными состояниями; (b) дисперсия прямого экситона, совмещенная с фотонной дисперсией *сq*<sub>||</sub>, для демонстрации межзонных запрещенных по импульсу экситонов, выброшенных из светового конуса [126].

Оптические правила отбора для света, падающего по нормали к поверхности, следующие: переходы в точках К и К', как продемонстрировано на рис. 3.4, разрешены при поляризации света  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  соответственно. Для А-экситона к разрешенным при поляризации  $\sigma^+$  относятся переходы со следующими значениями спинового ( $s_{e,h}$ ) и долинного ( $\tau_{e,h}$ ) квантового числа:  $\tau_e = -\tau_h = +1$ ,  $s_e = -s_h = +1/2$ , а при поляризации  $\sigma^-$  разрешены переходы с  $\tau_e = -\tau_h = -1$ ,  $s_e = -s_h = -1/2$  [127]. Таким образом, экситоны с указанными квантовыми числами являются светлыми, а все остальные экситоны – темными. Для В-экситона применимы те же правила отбора, что и для А-экситона, но с противоположными знаками спиновых квантовых чисел.

#### 3.2.3. Тонкая структура А-экситона в ДПМ

А-серия экситонов в ДПМ формируется с участием дырки из верхней подзоны валентной зоны и электронов из двух нижних подзон зоны проводимости. Она состоит из следующих состояний: светлый экситон  $\Gamma_6$ , «серый» экситон  $\Gamma_4$ , и темный экситон  $\Gamma_3$ . Здесь экситоны обозначены через неприводимые представления точечной группы симметрии  $D_{3h}$  [128], которая описывает состояния электронов вблизи точек К и К' ДПМ [129]. Оптические переходы, соответствующие экситону  $\Gamma_6$ , разрешены как по спину, так и по диполю, переходы для  $\Gamma_4$ -экситонов являются дипольно разрешенными, но запрещенными по спину, а переходы для  $\Gamma_3$  – экситонов полностью запрещены и оптически неактивны. Разница по энергии между  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  – экситонами составляет всего около 1 мэВ, поэтому для простоты далее будем называть совокупность этих состояния темным экситоном [129].

Величина энергетического расщепления  $\Delta_{AF} = E_A - E_F$  между энергиями разрешенного (Allowed) и запрещенного (Forbidden) по спину переходов состоит из трех слагаемых. Первое из них связано непосредственно со спин-орбитальным расщеплением зоны проводимости для свободных электронов ( $\Delta_{so}$ ), второе – с разницей между энергиями связи экситонов из-за небольшого различия в массах электронов и дырок в верхней и нижней подзонах зоны проводимости ( $\Delta_b$ ), и наконец, с обменным взаимодействием между электроном и дыркой ( $\Delta_{ex}$ ) [130]. Порядок экситонных уровней определяется знаком каждого из этих вкладов: так, для Mo $X_2$  (X=S, Se) знаки  $\Delta_{so}$  и  $\Delta_{ex}$  противоположны, как следствие, нижним является светлое состояние, а расщепление  $\Delta_{AF}$  мало. Для W $X_2$  (X=S, Se), напротив, величина  $\Delta_{AF}$  велика, а нижнее по энергии состояние является темным ( $\Delta_{AF} \sim -50$  мэВ [131, 132]) вследствие того, что знаки  $\Delta_{so}$  и  $\Delta_{ex}$  одинаковы [133]. Здесь и далее будем считать  $\Delta_{AF}$  положительным, если нижнее по энергии состояние темное, и отрицательным, если оно светлое.

Наличие темного экситонного состояния с энергией ниже, чем у светлого (как, например, в  $WX_2$ ) может приводить к затуханию ФЛ из-за релаксации носителей заряда в нижнее состояние, излучательная рекомбинация из которого невозможна по правилам отбора. В таком случае интенсивность ФЛ начинает падать в тот момент, когда kT оказывается по модулю меньше, чем величина расщепления между уровнями темного и

светлого экситона  $\Delta_{AF}$ , и электроны не могут покинуть нижний уровень с помощью энергии тепловых колебаний. В результате анализа температурной зависимости ФЛ в WSe<sub>2</sub> в работе [100] было показано, что величина  $\Delta_{AF}$  в этом кристалле порядка 30 мэВ.

На рис. 3.7 схематически изображены электронные подзоны вблизи точек К и К' для различных ДПМ. Принципиальное различие между дихалькогенидами молибдена и вольфрама заключается в том, что для  $MoX_2$  ориентации электронного спина для верхней подзоны зоны проводимости и для нижней подзоны валентной зоны одинаковы, тогда как в  $WX_2$  они противоположны. Это приводит к тому, что, согласно правилам отбора, нижнее экситонное состояние является светлым для  $MoX_2$  и темным для  $WX_2$ .



**Рис. 3.7.** Расположение электронных подзон в точках K<sup>+</sup>(K) и K<sup>-</sup>(K') для дихалькогенидов молибдена (слева) и вольфрама (справа) [120].

Монослойный MoS<sub>2</sub> из общих соображений считался большинством исследователей материалом с  $\Delta_{AF}$  близким к нулю и с отрицательным знаком (нижнее состояние – светлое). Величина  $\Delta_{AF}$ , полученная в теоретических расчетах для монослоя MoS<sub>2</sub>, по модулю лежит в пределах от 0 до 5 мэВ [133, 134]. Однако, результаты расчета с использованием GW для уравнения Бете-Солпитера, приведенные в работе [110], указывают на темную природу нижнего экситонного состояния и на значение  $\Delta_{AF} \sim -40$  мэВ, а в работе [132] значение  $\Delta_{AF}$ , оцененное на основе данных измерений в магнитном поле, составило –98 мэВ. Недавние магнитооптические исследования тонкой структуры экситонных состояний монослоя MoS<sub>2</sub> в обкладках нитрида бора дали значение величины расщепления +14 мэВ [135]. Таким образом, вопрос о том, какое состояние является нижним по энергии для экситонов в MoS<sub>2</sub>, в настоящий момент остается открытым.

#### 3.2.4. Экспериментальное наблюдение темных экситонов в оптических спектрах МоХ<sub>2</sub> и WX<sub>2</sub>

*Темные экситоны в WX<sub>2</sub>: внешнее магнитное поле и геометрия эксперимента* Существует несколько способов экспериментального детектирования темных экситонов в оптических спектрах. В работах [131, 132] к монослойным кристаллам WX<sub>2</sub> и MoX<sub>2</sub>, прикладывалось магнитное поле в плоскости слоя, что приводило к смешиванию спинорбитально расщепленных состояний. Схема смешанных состояний показана на рис. 3.8b.



Рис. 3.8. (а) Изменение спектров ФЛ WSe<sub>2</sub> в области экситонных резонансов в зависимости от величины магнитного поля, приложенного в плоскости слоя [131]. (b) Схема электронных подуровней зоны проводимости для WSe<sub>2</sub> в отсутствие внешнего возмущения (слева) и в присутствии магнитного поля (справа) [131]. (c) Спектр ФЛ WSe<sub>2</sub> при возбуждении светом, поляризованным в плоскости слоя (зеленая линия) и перпендикулярно ей (красная линия) [120]. (d) Схема эксперимента и схема разрешенных экситонных переходов при различных поляризациях [120].

В отсутствии внешнего поля наличие расщепления зоны проводимости можно рассматривать как результат действия на магнитные моменты электронов внутреннего магнитного поля *B*<sub>int</sub>, чья напряженность направлена вне плоскости слоя. При

приложении магнитного поля в плоскости слоя на магнитные моменты электронов начинает действовать эффективное поле  $B_{\text{eff}}$ , которое является векторной суммой внешнего поля  $B_{\parallel}$  и  $B_{\text{int}}$ . Это поле отклоняет магнитные моменты электронов, делая переход на нижний подуровень зоны проводимости частично разрешенным. Это вызывает появление в спектрах ФЛ пика, соответствующего (в случае WSe<sub>2</sub>) темному экситону X<sub>D</sub>, интенсивность которого растет с ростом напряженности поля по мере отклонения  $B_{\text{eff}}$  в направлении плоскости слоя и при  $B_{\parallel} = 30$  T превосходит интенсивность люминесценции светлого экситона X<sub>0</sub> (рис. 3.8а).

Другим способом наблюдения темных экситонных состояний в оптических спектрах является изменение геометрии эксперимента. В рамках симметрийного анализа [136] было показано, что запрещенные по спину темные экситоны оказываются разрешенными при возбуждении светом, поляризованным ортогонально плоскости слоя, что было позднее продемонстрировано и в экспериментах с боковой засветкой образца [126]. На рис. 3.8с видно, как изменяется спектр в зависимости от детектируемой поляризации: если вектор поляризации падающего света параллелен оси Y, то при направлении поляризации детектирования вдоль оси X (в плоскости слоя перпендикулярно поляризации падающего света) видны только светлые нейтральный экситон  $X^0$ , трион T и слабый локализованный экситон (Loc.). В случае поляризации детектирования вдоль оси z в спектрах  $\Phi$ Л доминирует пик темного экситона  $X^D$ , поляризация которого также сонаправлена с осью z. Расстояние между максимумами экситонов  $X^0$  и  $X^D$  отражает величину спин-орбитального расщепления зоны проводимости.

Для монослоев Mo $X_2$ , как обсуждалось выше, по теоретическим оценкам возможен противоположный порядок спин-орбитально расщепленных уровней, в котором нижним по энергии является оптически разрешенный по спину переход с небольшим расщеплением  $\Delta_{AF}$  [130, 133]. В этом случае в спектрах магнито-ФЛ MoSe<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> линия верхнего темного экситона, наблюдаемая только в больших полях, много слабее линии нижнего светлого [131] и при близкой к нулю величине  $\Delta_{AF}$  плохо разрешима на его фоне. В такой ситуации для Mo $X_2$  малоинформативны также и данные поляризационной спектроскопии вдоль слоев [126]. В целом остается неизвестным фактор, определяющий аномальный разброс значений  $\Delta_{AF}$  (от 14 до 98 мэВ), полученных методом спектроскопии ФЛ при приложении магнитного поля, в том числе под углом к плоскости монослоя [131, 132, 137]. Отметим, что в работах [132, 137] не представлены температурные зависимости интегральной ФЛ с резким ростом интенсивности при температурах, соответствующих  $k_{\rm B}T \approx \Delta_{\rm AF}$ , что является характерным признаком системы уровней с нижним темным экситоном [100]. Поэтому в рамках настоящей работы была поставлена задача найти альтернативный метод, позволяющий уточнить спектр экситонных состояний в монослоях  $MoS_2$ , установить причины наблюдаемого разброса a также В Получение данных для бислоев MoS<sub>2</sub>, экспериментальных данных. которые отсутствовали к началу исследований, в случае согласия с симметрийными правилами отбора, представлялось полезным для подтверждения верности подхода, так как в структурах с четным числом монослоев нет спин-орбитального расщепления и наблюдаемые зависимости должны соответствовать вырожденному спектру экситонных состояний.

#### Темные экситоны в МоХ2: анализ затухания ФЛ

Несмотря на то, что по правилам отбора излучательная рекомбинация темных экситонов невозможна, в реальных наноструктурах их вклад в излучение наблюдаем даже при низкотемпературных измерениях в геометрии (zz) без внешних возмущений. Существует ряд механизмов, вовлекающих темные экситоны в излучательную рекомбинацию. Эти механизмы обеспечивают подмешивание состояний светлого экситона к состояниям темного экситона либо через переворот спина электрона, либо через подмешивание дырочных состояний. В ДПМ такие процессы реализуются под воздействием температуры [100], рассеяния на примесях, электронах и фононах с переворотом спина, в том числе с перебросом электрона в другую долину (из точки К в К' или наоборот) и созданием междолинных экситонов [138]. Для регистрации вклада в излучение темных экситонов применяется исследование кинетики затухания ФЛ с помощью метода спектроскопии ФЛ с временным разрешением (Time-Resolved PhotoLuminescence – TRPL). Как уже упоминалось, время жизни светлых экситонов в ДПМ крайне мало, порядка нескольких пикосекунд, тогда как для экситонов, находящихся на темных уровнях, оно заметно длиннее, составляя порядка сотни пикосекунд [129]. Такая ситуация связана с тем, что вероятность оптического перехода в результате вышеупомянутых процессов на порядки меньше, чем соответствующая величина для разрешенного экситонного перехода. Как следствие, радиационный распад темных экситонов должен быть в ~ 100 раз медленнее, чем распад светлых [138]. Это

согласуется с измеренным радиационным временем 110 пс для темного экситона в WSe<sub>2</sub> [129]. Подмешивание темных по импульсу состояний может приводить к появлению более медленной компоненты ФЛ, характеризуемой удлинением времен затухания при повышении температуры [139].

#### 3.2.5. Изготовление и диагностика образцов ДПМ для оптических исследований

При исследовании природы экситонов в монослойных ДПМ необходимы монослои высокого качества, чтобы минимизировать влияние на ФЛ дефектов, избыточной концентрации носителей заряда или деформации. В настоящий момент существует несколько активно развиваемых методов изготовления атомарно-тонких кристаллов ДПМ, таких как ван-дер-вааальсова эпитаксия [140] и метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) [141, 142]. Однако структуры, выращенные с их использованием, пока еще не имеют высокого структурного совершенства. По этой причине наиболее популярным методом для изготовления образцов для оптических исследований является микромеханического отслаивания, впервые представленный Геймом метод И Новоселовым в работе, посвященной графену [7]. В данной методике в качестве основы используются высококачественные объемные кристаллы, от которых с помощью липкой ленты последовательно отслаиваются сверхтонкие чешуйки, которые затем переносятся на различные подложки. Так как отслоенные чешуйки наследуют близкую к идеальной кристаллическую структуру объемных материалов, структурное совершенство образцов, изготовленных этим методом, по сей день считается наилучшим. В настоящий момент существуют и другие вариации данного метода, например метод переноса с использованием специального трансферного полимера (Gel-Film, Gel-Pak Inc.). Методика изготовления структур с использованием такого метода описана в разделе 1.2 данной диссертации и в работе [2].

Для диагностики атомарно тонких ДПМ, в частности определения числа слоев, применяется множество методик. Среди них самыми популярными являются атомносиловая микроскопия, спектроскопия ФЛ и спектроскопия КРС. Атомно-силовая микроскопия хорошо подходит для определения толщины ДПМ на плоских подложках. При ее использовании достаточно легко вычислить число слоев в исследуемой чешуйке,

96

измерив разность высоты чешуйки и подложки. Однако любые неровности подложки могут вносить искажения в профиль высоты и приводить к неправильным оценкам числа слоев. Спектроскопия ФЛ позволяет надежно отличать монослойные ДПМ от структур с N>1 по присутствию у последних пика, соответствующего непрямому экситону (рис. 3.2b). Тем не менее, различия между спектрами ФЛ четырех- и пятислойного MoS<sub>2</sub> уже не так очевидны, а в случае, если линии спектра ФЛ по какой-то причине сдвинуты (например, наличие деформации [143–146] или избытка носителей заряда [147]), определение толщины путем анализа одних только спектров ФЛ становится сложной задачей.

В отличие от первых двух методик, спектроскопия КРС позволяет однозначно определять число слоев ДПМ. Мы будем рассматривать спектры КРС на примере  $MoS_2$ . Так как симметрия кристаллической решетки  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  и  $WSe_2$  совпадает с симметрией  $MoS_2$ , линии, присутствующие в спектрах КРС других ДПМ, отличаются от линий  $MoS_2$  только положением и интенсивностью, а все основные принципы определения количества слоев остаются теми же самыми. Наиболее полную информацию по диагностике других ДПМ с помощью спектроскопии КРС можно найти в работе [148] и в дополнительной информации к ней.



**Рис. 3.9.** [148] (а) Спектры КРС MoS<sub>2</sub> в области линий  $A_{1g}$  и  $E_{2g}$ . Для каждого спектра указано число слоев (1L-bulk). (b) Зависимость частот линий  $A_{1g}$ ,  $E_{2g}$  (левая шкала) и их разности (правая шкала) от 1/N, где N – количество слоев MoS<sub>2</sub>.

В спектре КРС MoS<sub>2</sub> в области 50–450 см<sup>-1</sup> доминируют две основные линии, обычно обозначаемые как  $E_{2g}$  (380 см<sup>-1</sup>) и  $A_{1g}$  (405 см<sup>-1</sup>) (рис. 3.9а). Линии  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  отвечают

колебаниям атомов серы в плоскости и вне плоскости слоя соответственно [149]. Нахождение разности между частотами линий  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  является одним из способов определения числа слоев. Типичная разность частот этих линий  $\omega(A_{1g})-\omega(E_{2g})$  находится в диапазоне 18–20 см<sup>-1</sup> в случае монослоя [144, 148, 150, 151], и в диапазоне 21.0–22.3 см<sup>-1</sup> в случае двухслойного MoS<sub>2</sub> [148, 151]; при увеличении числа слоев она вырастает вплоть до 25 см<sup>-1</sup> для объемного MoS<sub>2</sub> (рис. 3.12b).



**Рис. 3.10.** [148] (a) Спектры КРС  $MoS_2$  в области низких частот. Для каждого спектра указано число слоев (1L-bulk). (b) – зависимость положения линий *C* и *LB* от числа слоев  $MoS_2$ . (c) – Зависимость FWHM линий *C* и *LB* от числа слоев  $MoS_2$ .

Тем не менее, на положение этих линий могут влиять такие факторы, как деформация и избыточная концентрация носителей заряда [148, 151]. Наиболее однозначным методом определения числа слоев MoS<sub>2</sub> является анализ низкочастотной части спектра (0–50 см<sup>-1</sup>). В случае бислоя колебания слоев MoS<sub>2</sub> друг относительно друга приводят к появлению так называемых сдвиговых (*C*) и дышащих (*LB*) мод (соответствующих движению слоев в плоскости кристалла и перпендикулярно ей) [152]. В спектре монослойного MoS<sub>2</sub> линии *C* и *LB*, очевидно, отсутствуют из-за отсутствия второго слоя.

Зависимость положения линий C и LB для  $MoS_2$  показана на рис. 3.10b. Кроме изменения положения данных линий, еще одним эффектом, связанным с ростом числа слоев, является их уширение из-за усиления фонон-фононного рассеяния [153]. Как можно видеть, в спектрах  $MoS_2$  с N>3 присутствуют и другие линии, также

соответствующие межслоевым колебаниям. С помощью их анализа можно с большой точностью определять количество слоев для MoS<sub>2</sub> с *N*>2.

## 3.3. Экспериментальные исследования кинетики темных и светлых экситонов в моно- и бислойном MoS<sub>2</sub> в зависимости от наличия деформации

Как упоминалось выше, существующие в настоящий момент литературные данные относительно взаимного расположения и энергетического расстояния между светлыми и темными экситонными уровнями в  $MoS_2$  носят противоречивый характер. Наиболее важным для применения  $MoS_2$  в нанофотонике является вопрос о том, какой из экситонных уровней – светлый или темный – является нижним по энергии. Например, расположение темного экситонного уровня на 30 мэВ ниже светлого в монослое  $WSe_2$  является одной из главных причин уменьшения квантовой эффективности экситонной люминесценции при низких температурах [100]. Методика TRPL, как показано для ряда наноструктур, дает информацию как о взаимном расположении [100], так и о величине расщепления между темными и светлыми экситонными уровнями [154].

С целью изучения взаимного расположения темных и светлых экситонных уровней в монослое (ML) и бислое (BL) MoS<sub>2</sub>, а также влияния деформации на энергию данных уровней, были изготовлены несколько образцов MoS<sub>2</sub> с толщиной 1–2 монослоя на плоских и профилированных подложках. Для изготовления образцов использовалась методика, описанная в разделе 1.2 диссертации, а их вид представлен на рис. 3.11.



**Рис. 3.11.** Оптические изображения атомарно тонких слоев  $MoS_2$ , перенесенных (a) на профилированную подложку  $Al_2O_3$  и (b) на планарную подложку  $SiO_2(285 \text{ мкм})/Si$  (b). На вставке к (a) приведено СЭМ-изображение профилированной подложки со схематическим изображением лежащего на ней слоя  $MoS_2$ .

### 3.3.1. Диагностика структур MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью спектроскопии КРС и ФЛ с постоянным возбуждением

Изготовленные структуры были исследованы с помощью методов спектроскопии КРС и ФЛ с накачкой непрерывным лазерным излучением. Спектры КРС и ФЛ (рис. 3.12a, c) были измерены с использованием длины волны возбуждения  $\lambda_{exc} = 532$  нм. Как упоминалось выше, анализ линий межслоевых колебательных мод в низкочастотной (5–50 см<sup>-1</sup>) части спектра позволяет достоверно оценивать количество слоев MoS<sub>2</sub>. По этой причине, с целью исключения вклада возбуждающей линии в низкочастотную часть спектра при измерениях была использована приставка с системой из трех брэгговских фильтров BragGrate.

В спектре монослойного  $MoS_2$  межслоевые моды ожидаемо отсутствуют, в то время как в спектре бислойного  $MoS_2$  присутствуют "сдвиговая" мода C (22 см<sup>-1</sup>) и "дышащая" мода LB (29 см<sup>-1</sup>), что согласуется с литературными данными для  $MoS_2$  заданной толщины [148]. Разность между частотами линий оптических фононов  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  составляет 19.8 см<sup>-1</sup> в случае монослоя и 21.7 см<sup>-1</sup> в случае бислоя  $MoS_2/SiO_2$ , что также находится в допустимом диапазоне разностей частот для соответствующего количества слоев [148, 151]. Таким образом, вид спектров КРС, приведенных на рис. 3.12a, позволяет однозначно отнести соответствующие им области чешуек к монослойному и бислойному  $MoS_2$ .



**Рис. 3.12.** Типичные спектры КРС ML (синяя линия) и BL (красная линия)  $MoS_2/SiO_2$  (с) и карта распределения величины деформации в ML  $MoS_2/SiO_2$ , полученная с использованием данных КРС (d). Типичные спектры ФЛ ML (синяя линия) и BL (красная линия)  $MoS_2/SiO_2$ , измеренные при температуре 78 К и  $\lambda_{exc} = 532$  нм (e).

Аналогично методике для графена, описанной в главе 3, методика определения величины деформации и концентрации носителей заряда в MoS<sub>2</sub> основана на анализе

положения двух основных линий его спектра КРС:  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$ . Сдвиг каждой из этих линий относительно их частоты  $\omega_0$  в электрически нейтральном материале без деформации связан с величиной двуосной деформации  $\varepsilon$  и концентрацией электронов  $n_e$  следующими соотношениями [151]:

$$\varepsilon = \frac{k_n(A_{1g})\Delta\omega(E_{2g}) - k_n(E_{2g})\Delta\omega(A_{1g})}{2\gamma(A_{1g})\omega_0(A_{1g})k_n(E_{2g}) - 2\gamma(E_{2g})\omega_0(E_{2g})\Delta\omega(A_{1g})}$$
(3.3)

$$n_{e} = \frac{\gamma(A_{1g})\omega_{0}(A_{1g})\Delta\omega(E_{2g}) - \gamma(E_{2g})\omega_{0}(E_{2g})\Delta\omega(A_{1g})}{\gamma(A_{1g})\omega_{0}(A_{1g})k_{n}(E_{2g}) - \gamma(E_{2g})\omega_{0}(E_{2g})k_{n}(A_{1g})}.$$
(3.4)

Здесь  $k_n$  -коэффициент сдвига линий с изменением концентрации электронов,  $\Delta \omega$  – сдвиг линий  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  относительно  $\omega_0$ ,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена (коэффициент сдвига линий с изменением величины деформации).

В качестве  $\omega_0$  были взяты значения 384.3 см<sup>-1</sup> ( $E_{2g}$ , ML), 404.4 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ , ML) 383.6 см<sup>-1</sup> ( $E_{2g}$ , BL) и 405.3 сm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ , BL). Эти значения были получены путем усреднения данных картирования из ~ 300 точек для планарного монослоя и бислоя, и с хорошей точностью совпадают с частотами этих линий в спектрах планарного MoS<sub>2</sub>, приводимыми в литературе [148, 151]. С использованием выражений (3.3) и (3.4), упомянутых значений  $\omega_0$ , а также коэффициентов  $k_n$  и  $\gamma$  из работы [151] были получены значения  $\varepsilon$  и  $n_e$  в исследуемых образцах. Как монослойные, так и бислойные чешуйки MoS<sub>2</sub> на планарных подложках продемонстрировали низкий разброс величины деформации ( $\varepsilon = (0\pm0.02)$  %) и концентрации носителей заряда ( $n_e = (0\pm2) \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>).

Чешуйки MoS<sub>2</sub>, перенесенные на профилированные подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были исследованы в областях монослоя и бислоя. Точки измерения располагались в окрестности одной вершины и на ближайших к ней соседних вершинах. На рис. 3.13 приведены типичные спектры образцов MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и результаты их анализа, а также данные спектроскопии  $\Phi$ Л о положении максимума пика A-экситона при комнатной температуре. Так как в данном случае сдвиг линии  $E_{2g}$  не сопровождается ее расщеплением, уширением или существенным изменением формы, мы предполагаем, что деформация является двуосной, и используем соответствующие коэффициенты  $\gamma$  из работы [151].

Средние величины деформации сжатия на вершинах пирамид составляют –0.12% (ML) и –0.28% (BL). Большая степень деформации в бислое, предположительно, связана с его

меньшей способностью к релаксации напряжений по сравнению с монослоем из-за большей толщины.

При выборочном изучении микро-ФЛ в вершинах и промежутках между пирамидами мы столкнулись со сложной ситуацией. В областях с деформацией энергия пика ФЛ была смещена в сторону более низкой энергии по отношению к энергии пика ФЛ в планарной структуре. При комнатной температуре и возбуждении с длиной волны линии 532 нм она составляла в среднем 1.815 эВ на вершине пирамид, а на плоской подложке – 1.837 эВ (рис. 3.13c, f).



**Рис. 3.13.** (a, b) – Типичные спектры КРС ML (a) и BL (b) MoS<sub>2</sub> на планарной подложке, а также на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измеренные на вершине пирамиды (top) и между пирамидами (side). Карты распределения величины деформации (b, e) и данные спектроскопии ФЛ о положении максимума пика A-экситона (c, f). Квадраты с черными точками по центру соответствуют измерениям на вершинах пирамид. Приведенные данные получены при комнатной температуре с использованием  $\lambda_{exc}$ =532 нм, пространственное разрешение – 1 мкм.

Вообще говоря, сдвиг энергии ФЛ может происходить за счет модификации зонной структуры, которая может быть вызвана как растяжением, так и сжатием. В монослое при растяжении вершина валентной зоны в точке Г поднимается вверх, а минимум зоны проводимости в точке К смещается вниз. В результате непрямой по импульсу переход КГ оказывается самым низким по энергии. При сжатии минимум зоны проводимости находится в точке Λ, а валентная зона в точке Г опускается вниз, в результате самым низкоэнергетическим становится переход ΛК. Таким образом, монослой MoS<sub>2</sub> является

прямозонным полупроводником только в достаточно узком диапазоне деформаций, в котором линия ФЛ линейно сдвигается в область низких энергий при растяжении и в сторону высоких энергий при сжатии (рис. 3.14b). Вне этого диапазона деформации 2D-кристалл является непрямозонным. Ширина запрещённой зоны уменьшается как в случае деформации сжатия из-за доминирования непрямых ЛК-переходов, так и растяжения из-за непрямых ГК-переходов. Для деформации сжатия выход за границы линейного изменения в области прямозонного полупроводника (белая область на рис. 3.14b) может приводить к уменьшению энергии пика полосы ФЛ.



**Рис. 3.14.** (а) Эскиз зонной структуры монослоя  $MoS_2$ : без деформации (черная линия), при сжатии (оранжевая линия) и при растяжении (синяя линия) с деформацией менее 2% (по данным работ [155–157]).  $E_0$ ,  $E_c$  и  $E_t$  обозначают минимумы энергии запрещенной зоны без деформации, при сжатии и при растяжении соответственно. (б) Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от деформации.

Теоретические исследования предсказывали, что такое уменьшение энергии оптической запрещенной зоны будет иметь место при деформации сжатия величиной около 1-2%, [145, 157-160], хотя определение порога перестраиваемости зон, вызванной деформацией, показало, что переход от прямой к непрямой запрещенной зоне может происходить и на уровне ~ 0.3% [161], что ближе к полученным оценкам є. Следует отметить, что поведение ФЛ в атомарно тонкой структуре при сжатии изучено значительно меньше, чем в структурах при растяжении, по которым имеется много публикаций [143-146, 162]. Это связано с тем, что деформацию сжатия труднее реализовать экспериментальным путем. Насколько нам известно, единственным трехслойного MoS<sub>2</sub>. экспериментом было исследование расположенного на пьезоэлектрической подложке, обеспечивающей сжатие до ~0.2% [163]. Ни монослои, ни бислои при деформации сжатия ранее не исследовались экспериментально.

Среди других факторов, влияющих на спектры ФЛ, можно отметить использование возбуждения выше запрещенной зоны, что увеличивает заселенность носителей в верхних долинах. В монослое MoS<sub>2</sub> такое возбуждение вызывало смещение пика ФЛ в синюю область на 30 мэВ относительно его положения при квазирезонансном возбуждении лазерной линией 532 нм. [67] Аналогичный эффект наблюдается и в наших структурах, а именно: при использовании  $\lambda_{exc}$ =405 нм пик ФЛ смещается в сторону более высоких энергий по сравнению с его положением при  $\lambda_{exc}$ =532 нм. Известно, что концентрация носителей заряда может также влиять на зонную структуру. Согласно оценкам из данных КРС, концентрация носителей заряда в монослое и бислое MoS<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет (2±2)×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>. Следует отметить, что полученные значения концентрации электронов достаточно низки, и не могут приводить к существенному изменению зонной структуры: в приведенном выше диапазоне концентраций вариация энергии пика А-экситона составит не более 2 мэВ [147].

Таким образом, основным фактором, определяющим вариацию положения энергии Аэкситона в спектрах MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является деформация, и сдвиг максимума ФЛ в сторону низких энергий на вершинах пирамид объясняется уменьшением энергии ФЛ из-за доминирования вклада непрямых АК-переходов при комнатной температуре.

#### 3.3.2. Исследования структур MoS<sub>2</sub> методом микро-ФЛ с временным разрешением

Первоочередной задачей исследования было определение величины расщепления темных и светлых экситонов в недеформированном MoS<sub>2</sub>. Ширина линии ФЛ в изученном в данной работе монослое при низких температурах (~30 мэВ) не позволяет выделить вклады компонент темных и светлых состояний, так как расстояние между ними может быть существенно меньше 30 мэВ [133]. Однако это возможно при проведении исследований с помощью методики температурно-зависимой спектроскопии ФЛ с временным разрешением, используя анализ характерных времен и интенсивностей быстро, средне и медленно затухающих компонент в контуре затухания ФЛ. Наблюдение за изменением времен затухания с температурой позволяет четко определить знак расщепления, характерный для разных состояний, и приблизительно оценить его величину.

104

Исследования микро-ФЛ с временным разрешением образцов  $MoS_2$  на планарных и профилированных подложках проводились с использованием установки, описанной в разделе 1.5. Для возбуждения спектров использовался лазер с энергией существенно выше ширины запрещенной зоны ( $\lambda_{exc} = 405$  нм) для надежного зондирования всей совокупности экситонных переходов.

Сначала рассмотрим монослои, размещенные на разных подложках. Эволюция спектров вблизи А-экситона в планарном монослое с изменением температуры показана на рис. 3.15а. Мы наблюдаем при переходе от 10 до 300 К смещение на ~ 50 мэВ в сторону низких энергий и уширение экситонного пика А, подобное тому, что наблюдалось в других ДПМ [123, 164, 165]. При низких температурах этот пик имеет плечи, вероятно, связанные с вкладом возбужденных состояний от дефектных линий (с более высокой энергией) и трионов (с более низкой энергией). Трионный вклад практически отсутствует при 10–20 К, затем он начинает возрастать, что приводит к уширению линии ФЛ. Мы предполагаем, что этот эффект может быть связан с температурным выходом носителей из слаболокализующих областей. Исчезновение широкого LX-пика локализованных экситонов (E = 1.83 эВ) согласуется с этим предположением. Повышенная концентрация носителей способствует образованию трионов при температуре выше 20 К, после чего при дальнейшем росте температуры следует их диссоциация при  $T \sim 100$  К. Для выделения линии ФЛ в спектре использовались комбинации интерференционных фильтров с окном пропускания порядка 50 мэВ.

В монослое на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пик А-экситона смещен в сторону низких энергий по сравнению с пиком ФЛ планарного монослоя, и имеет среднюю ширину 60 мэВ при T = 10 К (вставка к рис. 3.15с). Гашение его интенсивности с ростом температуры немонотонно (рис. 3.15b). Измеренные кривые затухания А-экситона для монослоя на SiO<sub>2</sub> и для монослоя на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно отличаются: во втором случае наблюдается интенсивная медленно затухающая компонента с характерным временем  $t_3 = 3.1$  нс (рис. 3.15с).



**Рис. 3.15.** (а) Температурное изменение нормированных спектров ФЛ (смещены по вертикали для удобства), измеренных в монослое MoS<sub>2</sub> на плоской подложке SiO<sub>2</sub>/Si с использованием импульсного возбуждения 405 нм с плотностью мощности 6 Bт/см<sup>2</sup>. А и Т обозначают А-экситон и трион, LX – локализованный экситон. (b) Температурные зависимости энергии и интенсивности пика ФЛ, измеренные в монослое на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при непрерывном возбуждении  $\lambda_{\text{ехс}} = 532$  нм. (c) Вид кривых затухания ФЛ (черные линии), измеренных при T = 10 К и мощности 6 Bт/см<sup>2</sup>, в монослоях, помещенных на разные подложки; цветные линии соответствуют временам затухания: MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> –  $t_2 = 0.22$  нс,  $t_3 = 3.1$  нс. На вставке показан спектр, записанный при 10 К в образце на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во время измерений TRPL.

Ввиду того, что временное разрешение установки  $t_0$  составляло около 50 пс, мы не могли определить очень короткое время излучения А-экситона, составляющее, согласно литературным данным, всего несколько пикосекунд [124, 166, 167]. Однако мы можем отслеживать спад амплитуды пика сразу после возбуждения, что дает нам информацию о том, как интенсивность быстрой компоненты изменяется с температурой. Для учета аппаратной функции этот острый пик был смоделирован с помощью суммы нарастающей (r) и убывающей (d) экспоненты с одинаковыми амплитудами  $A_1$  и характерными временами  $t_1^{r,d} \sim t_0/2$ . Интегральная интенсивность этого быстро затухающего вклада принималась равной  $I_1=A_1 \cdot t_1$ . Для моделирования оставшихся компонент мы использовали две экспоненты со средним  $(t_2)$  и медленным  $(t_3)$  временами затухания. Мы также учитывали фоновый вклад, который был чрезвычайно медленным при любой температуре, вычитая его как константу. Общая интенсивность всех компонент описывается выражением Sum= $A_1 \cdot t_1 + A_2 \cdot t_2 + A_3 \cdot t_3$ , а вклад отдельной составляющей равен  $A_1 \cdot t_1$ /Sum.

Результаты моделирования кривых затухания, измеренных при различных температурах в монослоях на планарных и профилированных подложках, представлены

на рис. 3.16. Появление в контуре затухания ФЛ деформированного монослоя на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> медленной составляющей, характеризуемой временем  $t_3$ , является весомым аргументом в пользу отнесения времени  $t_3$  к непрямым по импульсу переходам, близким по энергии к переходам K–K, которые могут происходить в напряженных кристаллах. Компоненты с промежуточным временем  $t_2$  вносят вклад в контур затухания ФЛ как планарного, так и деформированного монослоя MoS<sub>2</sub>, хотя они и могут поразному вести себя с изменением температуры. В предыдущих исследованиях двумерных ДПМ время жизни 0.1–0.3 нс было связано либо с нейтральными, либо с заряженными темными экситонами [129, 168]. Так как излучение трионов в нашем случае отсекается интерференционными фильтрами, мы можем рассматривать  $t_2$  как характерное время затухания спин-запрещенных темных экситонных состояний, наблюдаемых вплоть до комнатной температуры.

Характерные времена затухания  $t_2$  и  $t_3$  (для ML MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) увеличиваются с ростом температуры. При низких температурах (< 100 K) это можно интерпретировать как увеличение заселенности темных состояний, наблюдаемое ранее в различных наноструктурах [154, 169–172].

Для различных ДПМ измерения TRPL могут давать информацию о тонкой структуре экситонных состояний. Ранее при исследовании квантовых точек было получено выражение, позволяющее оценивать величину и знак расщепления  $\Delta_{AF}$  между темным и светлым состоянием с использованием значений скорости рекомбинации из светлых и темных состояний  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  при низкой температуре [154]:

$$\tau_{\rm S}^{-1} = \gamma_0 (1 + 2N_B(T)), \tag{3.5}$$

$$\tau_{\rm L}^{-1} = (\Gamma_{\rm A} + \Gamma_{\rm F})/2 - [(\Gamma_{\rm A} - \Gamma_{\rm F})/2] \cdot \tanh\{\Delta_{\rm AF}/(2k_{\rm B}T)\},\tag{3.6}$$

где  $\tau_{\rm S}$  и  $\tau_{\rm L}$  – короткое и длинное времена затухания ФЛ соответственно,  $\gamma_0$  – скорость релаксации экситона из светлого в темное состояние при нулевой температуре,  $N_{\rm B}(T)$ – фактор заселенности Бозе-Эйнштейна для фононных состояний при температуре T. Когда  $k_{\rm B}T > \Delta_{\rm AF}$ , второе слагаемое в выражении 3.6 уменьшается, и скорость рекомбинации при низкой температуре стремится к полусумме  $\Gamma_{\rm A}$  и  $\Gamma_{\rm F}$ . Соответственно,  $\tau_{\rm L}$  будет увеличиваться, когда светлый экситон является нижним состоянием, обладающим высокой скоростью рекомбинации, и уменьшаться, когда нижнее по энергии состояние является темным. Значение температуры, соответствующее пороговому изменению
населенностей состояний, можно использовать для оценки расщепления светлого и темного экситонов, полагая  $\Delta_{AF}=E_A-E_F\sim k_BT$ , при этом его знак будет определять либо рост ("–"), либо уменьшение ("+")  $\tau_L$ .

Таким образом, в простейшем приближении мы можем оценить короткое и длинное времена затухания при низкой температуре, которые будут равны, соответственно, обратным скоростям рекомбинации из светлого  $(1/\Gamma_A)$  и темного  $(1/\Gamma_F)$  состояний и оценить значение  $\Delta_{AF}$  исходя из характера температурной зависимости длинного времени затухания.



**Рис. 3.16.** Параметры излучения прямого экситона в монослое  $MoS_2$  на планарной и профилированной подложке. (a, c) Характерные времена затухания  $t_2$  и  $t_3$  для монослоев на плоской подложке  $SiO_2/Si$  (a) и профилированной подложке  $Al_2O_3$  (c). (b, d) Относительные вклады быстрой  $A_1 \cdot t_1$  (черные квадраты), средней  $A_2 \cdot t_2$  (красные ромбы) и медленной  $A_3 \cdot t_3$  (синие треугольники) компонент в суммарное излучение для монослоев на планарной (b) и профилированной (d) подложке. Линии проведены для наглядности.

В недеформированной структуре резкое увеличение времени  $t_2$  при 10–20 К (рис. 3.16а) соответствует нижнему светлому экситонному состоянию с малым  $\Delta_{AF} \sim -2$  мэВ. Из-за сравнительно небольшого расстояния между темным и светлым состояниями имеется некоторая неопределенность в определении абсолютной величины этого расщепления, но наклон температурной зависимости  $t_2(T)$  однозначно характеризует их взаимное расположение. Дополнительным аргументом в пользу сделанного предположения является доминирующий вклад быстрой компоненты, соответствующей светлому

экситону, в общую интенсивность во всем диапазоне температур (рис. 3.16b). Аналогичная картина наблюдается и для прямого А-экситона в бислое на плоской подложке.

Деформация монослоя, лежащего на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к существенным изменениям в характере температурных зависимостей (рис. 3.16с, d). Температурная зависимость величины t<sub>2</sub> имеет два излома: вблизи 30-50 К и вблизи 100 К. Так как вклад быстрой компоненты  $A_1 \cdot t_1$  доминирует до 50 К, когда начинает расти компонента  $A_2 \cdot t_2$ , мы принимаем в качестве значения  $\Delta_{AF} \approx -4$  мэВ. Хотя относительный вклад компоненты  $A_1 \cdot t_1$  в суммарную интенсивность быстро уменьшается за счет увеличения вклада компонент  $A_2 \cdot t_2$  и  $A_3 \cdot t_3$ , его абсолютное значение не изменяется до T =100 К, что свидетельствует об отсутствии вклада безызлучательных процессов в температурном диапазоне 10–100 К. Наблюдаемое увеличение  $t_3$  и  $A_3 t_3$  может быть связано с пересечением или сближением энергий прямой и непрямой запрещенных зон в монослоях, подобно тому, что происходит в многослойных структурах [173]. В соответствии с литературными данными о поведении электронных зон при двуосной деформации сжатия ([155–157] и рис. 3.14) мы связываем увеличение вклада и времени затухания компоненты t<sub>3</sub> с уменьшением разницы энергий между переходами К-К и К-Л при деформации сжатия. При более высоких температурах вклад в медленное излучение могут вносить также непрямые по импульсу экситоны, находящиеся вне светового конуса.



**Рис. 3.17.** (а) Температурная зависимость спектров  $\Phi Л$  бислойного MoS<sub>2</sub> на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измеренная при  $\lambda_{exc} = 405$  нм. Наклон спектров обусловлен вкладом более высокоэнергетических экситонных состояний при возбуждении выше энергии запрещенной зоны. Избранные кривые затухания  $\Phi Л$ , измеренные на энергии А-экситона (b) и IX-экситона (c).

Совершенно иная картина наблюдается при исследовании кинетики излучения деформированного бислоя MoS<sub>2</sub> на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.17, 3.18). Контур ФЛ данной системы (рис. 3.17а) изначально включает в себя как прямые, так и непрямые (IX) экситоны. С ростом температуры вклад медленных ( $t_2$  и  $t_3$ ) составляющих контура затухания ФЛ увеличивается в случае А-экситона и исчезает в случае IX-экситона. Рост времени  $t_2$  А-экситона начинается при ~ 100 К, что соответствует  $\Delta_{AF} \sim -10$  мэВ с нижним светлым экситоном. Характер изменения времени  $t_3$  для А-экситонного перехода с ростом температуры противоположен тому, что наблюдался для монослоя на той же подложке: с ростом температуры  $t_3$ , начиная с 30–40 К, постепенно уменьшается от 6.3 нс до 4.5 нс. Для непрямого IX-перехода уменьшается как время  $t_2$ , так и  $t_3$ . Следует отметить, что для эталонного бислоя на планарной подложке изменения  $t_2$  с температурой не наблюдалось ( $\Delta_{AF} = 0$ ), что хорошо согласуется с предсказанным вырождением зоны проводимости для четного количества монослоев.



**Рис. 3.18.** Параметры излучения прямого (A) и непрямого (IX) экситонов в бислое MoS<sub>2</sub> на профилированной подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характерные времена затухания  $t_2$  и  $t_3$  для A- (a) и IX- (c) экситонов и относительные вклады быстрой  $A_1 \cdot t_1$  (черные квадраты), средней  $A_2 \cdot t_2$  (красные ромбы) и медленной  $A_3 \cdot t_3$  (синие треугольники) компонент в суммарное излучение A- (b) и IX- (d) -экситонов. Линии проведены для наглядности.

С повышением температуры вклад быстрой компоненты А-экситона  $A_1 \cdot t_1$  доминирует в общей интенсивности излучения вплоть до 175 К, когда начинают преобладать более медленные компоненты и активируется безызлучательная рекомбинация. Напротив, для непрямого IX-экситона заметный вклад быстрой компоненты появляется при высоких температурах, когда уменьшение как  $t_2$ , так и  $t_3$  примерно в два раза приводит к уменьшению их вкладов в полную интенсивность. В планарном бислое для IX-перехода  $t_2$ , как и  $t_3$ , уменьшаются, начиная с 30 К. Гораздо более слабая компонента  $A_1 \cdot t_1$  при этой температуре начинает расти ( $\Delta_{AF} \sim +2$  мэВ). Таким образом, спин-запрещенное состояние оказывается нижним по энергии для непрямых IX экситонов ( $E \sim 1.5$  эВ) как в напряженных, так и в ненапряженных бислоях.

#### 3.3.3. Обсуждение экспериментальных результатов

Был проведен анализ взаимно расположения темных и светлых экситонов в монослое и бислое MoS<sub>2</sub> при отсутствии и наличии деформации сжатия. Схема возможных состояний, включающая в себя как разрешенные, так и запрещенные по спину и импульсу экситоны различных долин, приведена на рис. 3.19. Согласно расчетам в рамках ТФП [174], существуют две серии экситонов, К–К и Λ–К, для монослоя и три, К–К, Λ–К и Λ–Г, для бислоя. При деформации возможно как изменение энергий этих серий, так и (в случае бислоя) появление спин-орбитального расщепления.

В рамках упрощенной модели для системы с темными и светлыми экситонными состояниями были проанализированы температурные зависимости затухания ФЛ. На основе данных работ [154, 175] мы предположили, что когда темный экситон находится наверху, значения постоянных времени его распада увеличиваются с ростом температуры T; если же он находится внизу, то время его распада с ростом T сокращается. Температура начала термализации состояний была использована для приблизительной оценки расщепления между темными и светлыми уровнями. Кроме того, мы учитывали вес компонент с разным временем затухания в общей интенсивности ФЛ, считая, что доминирование быстрой составляющей во всем диапазоне температур является состояния. В случае монослоев  $MoS_2$ признаком нижнего светлого такой комбинированный подход дает следующий результат: светлый экситон является нижним



**Рис. 3.19.** Схема экситонных состояний в ненапряженном (a, b) и подверженном деформации сжатия (c,d) моно- и бислойном MoS<sub>2</sub>. Порядок экситонных уровней в отсутствии деформации указан в соответствии с данными работы [174]. Состояния K–K экситона показаны для долины K+ (со спином вверх). Светлые и темные состояния изображены соответственно красными и синими линиями, серые линии обозначают неизвестные экситоны  $\Lambda$ –K. Вертикальные стрелки обозначают излучательные переходы.

по энергии, а энергия расщепления между светлым и темным экситоном не превышает 2 мэВ при отсутствии деформации. Этот результат согласуется со многими теоретическими предсказаниями (см. ссылки в работе [176]) и ранее опубликованными зависимостями интенсивности ФЛ монослоя MoS<sub>2</sub> от температуры [100, 132].

Влияние деформации на зонную и электронную структуру монослоев ДПМ и их оптические свойства было проанализировано с учетом спин-орбитального расщепления [177]. Вид приведенных зависимостей качественно согласуется с нашими экспериментальными данными. Еще одним подтверждением обоснованности нашего подхода является полное согласие полученных с его помощью данных об отсутствии расщепления уровней А-экситона (переход К – К) в планарном бислое с предсказанным теоретически и подтвержденным экспериментально вырождением зоны проводимости и валентной зоны для структуры с четным числом монослоев [174, 178, 179].

Особенностью ДПМ является очень высокая скорость рекомбинации светлого К–Кэкситона, который может эффективно рекомбинировать даже при самом низком темном состоянии [129, 135]. Это делает сомнительным достижение полного теплового равновесия в серии экситонов. Условия для этого в монослоях ДПМ были проанализированы в работе [100]. Было показано, что характерное время термализации экситона находится в пределах десятков пикосекунд, что имеет значение для наших измерений. Быстрый радиационный распад может привести к некоторому истощению заселенности экситонов внутри радиационного конуса. Однако эти экситонные состояния составляют лишь относительно небольшую долю всех экситонов при низких температурах (<100 K), и общее распределение энергии экситонов должно оставаться в основном тепловым, несмотря на быстрое затухание внутри конуса излучения.

Зависящая от температуры безызлучательная рекомбинация также может влиять на динамику экситонов. Чтобы оценить ее влияние, мы исследовали температурное изменение быстрой компоненты  $A_1$ · $t_1$  К–К-экситона. В интересующем нас диапазоне температур (10–100 К), где наблюдаются изгиб и рост температурных зависимостей, интенсивность этой компоненты практически постоянна как в планарном монослое, так и в бислое. Это означает, что внутренняя квантовая эффективность в этом диапазоне температур высока, и безызлучательные каналы не оказывают существенного влияния на наши результаты. В деформированных образцах после 100 К интенсивность быстрой компоненты уменьшается сильнее, чем в планарных образцах. Возможно, создание деформаций сжатия в таких структурах приводит к возникновению дефектов, которые служат центрами безызлучательной рекомбинации.

Другим важным фактором, влияющим на динамику излучения экситонов, является существование экситонов вне светового конуса, которым для рекомбинации необходимо взаимодействие с фононом. было показано, что наличие таких состояний в ДПМ может увеличить время излучения с нескольких пикосекунд до 1 наносекунды [100]. Однако большая часть интегральной интенсивности ФЛ в планарных структурах приходится на самую быструю составляющую, постоянная времени затухания которой не меняется в пределах временного разрешения 50 пс в нашей установке во всем диапазоне температур. Подобное поведение ранее наблюдалось в монослоях  $MoS_2$  [167]. Можно предположить, что вклад внеконусных экситонов был отнесен нами к самой медленной составляющей  $t_3$ , возрастающей с температурой. Однако это не может полностью объяснить малое время затухания доминирующей компоненты излучения  $A_1 \cdot t_1$ , сохраняющиеся вплоть до высоких температур. Для выяснения этого несоответствия в  $MoS_2$  необходимы дополнительные исследования.

Чтобы выяснить, как деформация влияет на спектр экситонных состояний, мы реализовали сжатие в исследуемых слоях оригинальным способом – поместив чешуйку

113

МоS<sub>2</sub> на профилированную подложку с выступами конической формы, которые служили опорами при сжатии в плоскости слоев. Результаты исследований таких структур методом ФЛ с временным разрешением демонстрируют, что взаимное расположение состояний в серии А-экситонов в таких структурах совпадает с их расположением в планарных структурах, но величина  $\Delta_{AF}$  может возрастать в несколько раз. При этом в бислое расположение разрешенных и запрещенных по спину состояний противоположно для прямого ( $E \sim 1.9$  эВ) и непрямого экситонного перехода ( $E \sim 1.5$  эВ). Для непрямого перехода, как мы показали, запрещенный по спину темный экситон находится на низшей позиции, а энергия расщепления  $\Delta_{AF} \sim + 3$  мэВ. При таком рассмотрении исключается, как существенный фактор, температурное изменение параметра решетки подложки [161], которое должно обеспечивать одинаковый эффект и в монослое и в бислое. Отметим, что аналогичная схема с нижним по энергии темным состоянием в серии непрямых экситонных переходов была ранее предложена для многослойных наноструктур MoS<sub>2</sub> [180] и подкреплена теоретическим анализом измеренных температурных зависимостей излучения в рамках балансной модели [А9].

Полученные в настоящей работе данные ФЛ с временным разрешением хорошо согласуются с предполагаемым теоретически изменением зонной структуры монослойного MoS<sub>2</sub> при деформации [155–157]. В частности, отсутствие медленно затухающей (с характерным временем t<sub>3</sub>) компоненты ФЛ в излучении А-экситона в недеформированных монослоях указывает на то, что непрямой по импульсу оптический переход в такой структуре невозможен. Появление вклада медленной компоненты при сжатии соответствует случаю трансформации зонной структуры, когда Л-К экситон оказывается очень близким к К–К-экситону (рис. 3.19с). По аналогии с расщеплением  $\Delta_{AF}$ спин-разрешенного и запрещенного состояний экситонов конфигурацию этих уровней можно охарактеризовать как расщепление по энергии между прямым (Direct) и непрямым (Indirect) экситоном  $\Delta_{DI}$  (*E*<sub>0</sub>-*E*<sub>c</sub> на рис. 3.14а), которое составляет по модулю около 4 мэВ в нашем случае. В сильно деформированном бислое, уже имеющем непрямые по импульсу переходы К – Г при 1.5 эВ, подобное преобразование вряд ли возможно для схемы, изображенной на рис. 3.19(d). Это объясняет различный характер зависимостей от температуры вкладов компонент излучения в суммарную интенсивность, показанных на рис. 3.15(d) и 3.17(d).

Некоторые важные параметры, полученные в результате анализа экспериментальных данных, приведены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2.** Параметры моно- и бислоев  $MoS_2$  на планарных  $(SiO_2/Si)$  и профилированных  $(Al_2O_3)$  подложках. Значения  $\Delta_{AF}$  определены с точностью не выше ±0.5 мэВ.

Тип наноструктуры MoS <sub>2</sub>	Деформация $\varepsilon$ , %	∆ <sub>АF</sub> для А- экситона, мэВ	∆ <sub>АF</sub> для IX- экситона, мэВ
ML на SiO <sub>2</sub> /Si	0	-2	
ML на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.12	-4	
BL на Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	0	0	+2
BL на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.28	-10	+3
ML/hBN	+0.06 [181]	+14 [135]	
BL/hBN	+0.29 [181]		

Кроме того, в таблице 3.2 представлены данные магнито-фотолюминесцентной спектроскопии о расщеплении между темным и светлым экситонными состояниями в монослойном MoS<sub>2</sub>, инкапсулированном между слоями hBN, взятые из литературы [135, 181]. Согласно данным работы [135], инкапсулированный монослойный MoS<sub>2</sub> должен быть подвержен деформации растяжения, причем ее величина по модулю близка к величине деформации сжатия изученного в данной работе монослоя. Кроме того, значение  $\Delta_{AF} = +14$  мэВ в таком материале близко по порядку величины, но отличается знаком от полученного в рамках данного исследования значения для монослоя с противоположным знаком деформации.

Предполагая линейную зависимость  $\Delta_{AF}$  от деформации, мы можем заключить, что деформация противоположного знака может вызывать аналогичный по величине, но противоположный по знаку энергетический сдвиг уровней темных и светлых экситонов. Это явление возникает, вероятно, из-за сложной природы спин-орбитальной связи, две составляющие которой, связанные с орбиталями металла и халькогена, почти компенсируют друг друга в недеформированном  $MoS_2[127]$ , в то время как деформация может нарушить этот тонкий баланс [177]. Мы предполагаем, что возможная зависимость расщепления энергии темных и светлых экситонов от деформации может объяснить огромный разброс данных тонкой структуре экситонного MoS<sub>2</sub>, 0 спектра опубликованных в литературе [100, 132, 182, 183].

Также можно отметить, что оцененные в данной работе характерные времена жизни темных экситонов не так велики, как в квантовых точках или в эпитаксиальных двумерных системах GaN/AlN [169, 172], где они могут приближаться к десяткам и

115

сотням наносекунд при низких температурах. Этот факт, вероятно, связанный с большой силой экситонного осциллятора в атомарно тонких ДПМ, имеет важное прикладное значение и поэтому требует всестороннего изучения наряду с зависимостью тонкого спектра экситонных состояний от деформации.

#### 3.3.4. Балансная модель экситонных состояний в MoS<sub>2</sub>

Подчеркнем, что предложенный в настоящей работе подход к изучению тонкой структуры экситонного излучения предполагает рассмотрение характеристик темных и светлых экситонных состояний прямых и непрямых экситонов отдельно. Такое приближение позволяет наметить диапазон изменения параметров экситонных состояний (в частности, времен жизни), необходимых для создания балансной модели экситонных переходов в моно- и бислойном MoS<sub>2</sub>.

Представленные выше результаты, сведенные в таблицу 3.2, были получены с использованием упрощенной трехуровневой модели, разработанной для квантовых точек [154]. Схема такой модели приведена на рис. 3.20а.

В рамках исследования полученных экспериментально температурных зависимостей интенсивностей ФЛ А- и IX-экситонов в объемных кристаллах и нанотрубках MoS<sub>2</sub> O. O. Смирновой под руководством А. В. Родиной была разработана пятиуровневая балансная модель [A9] (рис. 3.20b). В данной модели учитываются не только переходы экситонов между светлыми и темными состояниями, но и переход экситонов из прямозонного состояния в непрямозонное, а также вклад в излучение "внеконусных" (см. рис. 3.8b) экситонов. Рассмотрен баланс процессов передачи возбуждения и рекомбинации как для прямых, так и для непрямых экситонных систем, включающих яркие и темные состояния различной природы (запрещенные по спину и импульсу).



**Рис. 3.20.** (а) Схема уровней из работы [154]. |A>, |F> и |G> соответствуют светлому, темному и основному экситонному состояниям,  $\Gamma_{A, F}$  - вероятность перехода,  $\gamma_0$  – скорость релаксации при нулевой температуре,  $\gamma_{th}$  – скорость термализации в результате взаимодействия с акустическими фононами. (b) Схема уровней прямого и непрямого экситона в MoS<sub>2</sub>. Здесь  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{1,2}$  – энергетическое расщепление между уровнями,  $N_{i, \alpha}$  – заселенность уровня;  $i=1, 2; \alpha=A$  (светлое состояние), F (темное состояние);  $\Gamma_i$  - вероятность перехода. Слева схематически представлен спектр ФЛ.

В работе [A9] было получено выражение для описания температурной зависимости отношения интенсивности линий непрямого ( $I_2$ ) и прямого ( $I_1$ ) экситонов в спектрах  $\Phi \Pi$  ( $\xi = I_2/I_1$ ). Зависимость  $\xi(T)$  описывалась следующим выражением:

$$\xi = A \frac{e^{-(\Delta E_1/k_B T)} + 1}{e^{(\Delta E_2/k_B T)} + 1 + d},$$
(3.7)

здесь  $d = \Gamma_{12}/\Gamma_2^{nr}$  ( $\Gamma_2^{nr}$  – скорость безызлучательной рекомбинации непрямого экситона),  $k_{\rm B}$  – постоянная Больцмана,  $A = \Gamma_{12}/\Gamma_{1A}d$  ( $\Gamma_{1A}$  – скорость рекомбинации прямого светлого экситона). С использованием выражения (3.7) были успешно смоделированы температурные зависимости параметра  $\xi$ , полученные для объемных кристаллов и трубок MoS<sub>2</sub> [A9].

Если учесть, что при взаимодействии с фононами или другими возбуждениями с ненулевым волновым вектором экситоны могут выйти из светового конуса E=cq, в числителе выражения (5) появится дополнительный член:

$$\xi = A \frac{e^{-(\Delta E_1/k_B T)} + 1 + f \int_{E_{lower}}^{E_{upper}} e^{-\frac{L}{k_B T}} dE}{e^{(\Delta E_2/k_B T)} + 1 + d}.$$
(3.8)

Применение данной модели для описания кинетики ФЛ моно- и бислойного MoS<sub>2</sub> было затруднено из-за большого количества подгоночных параметров. Однако полученная в данной работе информация о временах жизни экситонных состояний позволит упростить моделирование и значительно увеличить достоверность полученных с его помощью

результатов. В перспективе планируется модифицировать данную модель для описания не только зависимостей  $\xi(T)$  в моно- и бислоях MoS<sub>2</sub>, но и температурных зависимостей  $t_2$  и  $t_3$ . Это сделает возможным более полное описание кинетики ФЛ моно- и бислойного MoS<sub>2</sub>.

#### Заключение к главе

В данной главе были рассмотрены кристаллическая и зонная структура объемных и атомарно тонких ДПМ, методы их изготовления и диагностики. Сделан подробный обзор оптических свойств экситонов в ДПМ, рассмотрена тонкая структура экситонов, темные и светлые состояния, их кинетика и имеющиеся в настоящий момент в литературе экспериментальные данные по их наблюдению.

Были проведены измерения ФЛ с временным разрешением в атомарно тонких пленках MoS<sub>2</sub>, перенесенных на планарные и профилированные подложки, что позволило изучить влияние деформации на тонкую структуру экситонного спектра. Основными результатами, следующими из анализа полученных экспериментальных данных, являются уточнение тонкой структуры экситонных состояний и обнаружение ее зависимости от деформации. Анализ изменения быстрой, промежуточной и медленно затухающих компонент ФЛ с температурой, их характерных времен и вкладов в кривую затухания позволил оценить расщепление  $\Delta_{AF}$  между темными и светлыми экситонными состояниями и предположить существование непрямых по импульсу переходов вблизи энергии А-экситона из-за модификации зонной структуры в результате деформации. Полученные результаты ясно демонстрируют, что светлое состояние в серии А-экситона  $(E \sim 1.9 \text{ уB})$  является наименьшим по энергии как в ненапряженном монослое, так и в бислое, а энергия расщепления в монослое не превышает 2 мэВ. В недеформированном бислое, как и было предсказано теоретически исходя из симметрии кристалла с четным числом монослоев, величина расщепления равна нулю. Также продемонстрировано, что величина расщепления светлых и темных экситонов увеличивается в несколько раз с увеличением деформации сжатия.

Анализ данных для непрямых ( $E \sim 1.5$  эВ) экситонов в бислоях показал, что темное экситонное состояние имеет меньшую энергию, чем светлое, что приводит к

дополнительному уменьшению интенсивности ФЛ непрямого перехода в системе с двумя конкурирующими каналами рекомбинации. Определены постоянные времени затухания, характерные для излучения состояний, запрещенных по спину и импульсу; при низких температурах они находятся в пределах (0.2-0.4) нс и (6-7) нс соответственно. Наблюдаемые тенденции изменения тонкой структуры экситонных уровней при деформации позволяет предположить, что знак расщепления может быть противоположным при деформации растяжения, как это наблюдалось в ряде экспериментов, выполненных другими научными группами. Подчеркнем, что мы учитывающий использовали упрощенный подход, только основные каналы рекомбинации. Для уточнения полученных результатов необходимо учитывать и другие факторы, например безызлучательную рекомбинацию и вклад экситонов, возникающих вне светового конуса, что возможно осуществить в рамках балансной модели. Приведенные в данной главе результаты демонстрируют необходимость учета влияния деформации для получения желаемых оптических свойств в наноструктурах на основе атомарно тонких слоев ДПМ.

### Глава 4. Бозонный пик в спектрах КРС сверхрешеток GaN/AlN с ультратонкими слоями и твердых растворов AlGaN, выращенных в Ga-обогащенных условиях

#### Введение

Большой научный интерес к низкоразмерным эпитаксиальным гетероструктурам на основе широкозонных Аз-нитридных соединений (Al, Ga)N обусловлен уникальной возможностью создания на их основе оптоэлектронных приборов, работающих как в среднем ультрафиолетовом, так и в инфракрасно-терагерцовом диапазонах спектра. Подобные приборы предназначены для развития новых устройств мультидиапазонной спектроскопии, методов фотодиагностики и фототерапии в медицине, систем непрямой оптической связи и др. Одним из важнейших элементов таких приборов являются короткопериодные, с толщинами составляющих слоев от одного до нескольких монослоев (MC), сверхрешетки (CP)  $(GaN)_m(AIN)_n$  (где m, n – количество MC). Важнейшими требованиями к таким СР являются наличие атомарно-гладких и однородных поверхностей составляющих слоев и максимально резких интерфейсов. Достижение этих целей особенно сложно при плазменной молекулярно-лучевой эпитаксии (ПА МПЭ) короткопериодных СР GaN/AlN, а также слоев твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}N$  с высоким содержанием алюминия (x > 40 мол.%). Это связано с низкой поверхностной подвижностью атомов Al при низких температурах роста  $T_{\rm gr} = 700-740^{\circ}$ C, которая неизбежна при характерных для данной технологии низких (<10<sup>-4</sup> Торр) давлениях.

# 4.1. Рост короткопериодных СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN с использованием метода ПА МПЭ

В работах [5, 184] было показано, что один из методов роста, разработанных для ПА МПЭ, а именно термомодулированная эпитаксия (ТМЭ), может быть использован для достижения атомарно-гладкой морфологии поверхности слоев, составляющих СР

GaN/AIN, а также слоев AlGaN даже при относительно низких температурах роста. В этом методе для достижения двумерного (2D) ступенчато-слоевого механизма роста слоев используются сильно Ga-обогащенные условия роста (соотношение потоков Ga и азота F<sub>Ga</sub>/F<sub>N</sub> выше единицы), которые обеспечивают образование двойного Ga-адслоя с поверхностной подвижностью адатомов. Однако высокой ЭТО приводит К одновременному появлению на поверхности растущих структур избыточного металла, и испарения используются периодические остановки для его процесса роста с длительностью, обеспечивающей полное испарение атомов Ga [185, 186]. На рис. 3.1 схематически представлен процесс роста СР с использованием метода ТМЭ.



**Рис. 4.1.** Временная эволюция показаний ИК-пирометра в процессе роста СР (GaN)<sub>8</sub>/ (AlN)<sub>8</sub> (a) и (GaN)<sub>4</sub>/(AlN)<sub>4</sub> (b) при одинаковых параметрах роста и длительности кратковременного отжига после роста каждых шести и тринадцати периодов СР соответственно.

Несмотря на то, что данные растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, полученные после окончания роста ТМЭ-структур, демонстрируют отсутствие каких-либо следов избыточного металла на их поверхности, вопрос о наличии избыточного Ga внутри структур, выращенных таким методом, оставался открытым.

Спектроскопия КРС является одним из наиболее эффективных методов неразрушающей диагностики СР GaN/AlN и твердых растворов AlGaN. Поведение фононных мод в твердых растворах AlGaN во всем диапазоне составов от GaN до AlN интенсивно исследовалось методом спектроскопии КРС ранее [187–190]. Было обнаружено, что спектры КРС этого твердого раствора могут быть интерпретированы с точки зрения тех же видов колебаний кристаллической решетки, что существуют в объемных кристаллах GaN и AlN. Были получены аналитические выражения, описывающие частотную зависимость всех шести фононных мод AlGaN, активных в спектрах КРС, от состава твердого раствора. Кроме того, было установлено, что зависимость частоты GaN-подобной моды с симметрией  $A_1$ (TO) от содержания Al близка к линейной, что позволяет с хорошей точностью оценить состав твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N с использованием данных спектроскопии КРС. В работах [189, 190] было показано, что линии спектра КРС AlGaN с содержанием Ga в диапазоне менее 0.25 мол. % демонстрируют значительное уширение со сложной структурой. Данный эффект был объяснен проявлением плотности фононных состояний в области колебаний оптической ветви A<sub>1</sub>(TO) и появлением щелевой моды в AlN. Полученные результаты указывают на то, что оба эффекта обусловлены наличием обогащенных галлием областей в катионной подрешетке твердого раствора.

# 4.2. Спектроскопия КРС СР GaN/AIN и твердых растворов AlGaN, выращенных методом ТМЭ

В качестве модельных объектов были выбраны слои Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N с высоким содержанием Al (x > 75 мол.%), выращенные методом ТМЭ при различных значениях отношения потоков Ga и азота  $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ . Измерения спектров КРС проводились в широком диапазоне температур 11–300 К с помощью спектрометра T64000 (Horiba Jobin-Yvon), снабженного конфокальным микроскопом, и гелиевого криостата замкнутого цикла (Cryo Industries, Inc.), в который помещались исследуемые образцы. В качестве источника возбуждения использовалась линия 532 нм (2.33 эВ) лазера Nd:YAG (Torus, Laser Quantum, Inc.). Все спектры были измерены в геометрии обратного рассеяния. Спектры КРС регистрировались с торца образца, когда падающий лазерный луч был направлен перпендикулярно гексагональной оси слоя AlGaN. Геометрии рассеяния даны в обозначениях Порто, например  $x(zz)\bar{x}$ . Здесь z - направление, параллельное гексагональной оси, а х и у - взаимно ортогональные оси, которые произвольно ориентированы в плоскости подложки.

Как и гексагональные объемные кристаллы GaN и AlN, твердые растворы Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N имеют структуру вюрцита (пространственная группа (P<sub>63mc</sub>)). Согласно данным теоретико-группового анализа, фононные моды кристалла вюрцита в Г-точке принадлежат следующим неприводимым представлениям:  $\Gamma_{ac} + \Gamma_{opt} = (A_1 + E_1) + (A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2)$ . В спектрах КРС первого порядка Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N можно наблюдать шесть оптических мод:  $A_1$ (TO),  $A_1$ (LO),  $E_1$ (TO),  $E_1$ (LO),  $E_2$ (high) и  $E_2$ (low). В исследованных геометриях рассеяния  $x(zz)\bar{x}$  и  $x(yz)\bar{x}$ ) должны наблюдаться фононные моды следующих симметрий:  $A_1$ (TO),  $E_1$ (TO) и  $E_1$ (LO).

На рис. 4.2а представлены поляризованные спектры КРС, измеренные в двух геометриях рассеяния на образце #1, выращенном при максимальном значении соотношения потоков F<sub>Ga</sub>/F<sub>N</sub>. Поведение спектров в зависимости от поляризации согласуется с правилами отбора для вюрцитной структуры AlGaN. В спектрах наблюдается одномодовый характер фононов  $A_1(TO)$  и  $E_1(LO)$  и двухмодовый характер фононов  $E_1(TO)$ , что характерно для образцов с высоким содержанием Al. По положению линии  $A_1(TO)$  можно оценить содержание Al в твердом растворе как  $x \sim 0.74$  [190]. Однако наряду с узкими линиями оптических фононов, разрешенными правилами отбора, в обоих спектрах в области ниже 400 см<sup>-1</sup> хорошо видна широкая полоса, которая заканчивается интенсивным пиком на частоте 68 см<sup>-1</sup> с FWHM  $\sim$  35 см<sup>-1</sup>. Этот пик имеет наибольшую интенсивность в поляризации (zz), тогда как в поляризации (yz) его интенсивность примерно в 2 раза меньше. Широкая полоса, наблюдаемая в области частот ~ 100-400 см<sup>-</sup> <sup>1</sup>, характерна для твердых растворов AlGaN со значительным количеством дефектов и обусловлена проявлением плотности фононных состояний из-за нарушения правил отбора по волновому вектору [191]. Однако о наличии узкой особенности в низкочастотной области спектра таких образцов, интенсивность которой сопоставима с интенсивностью оптических фононов, насколько нам известно, в литературе никогда не сообщалось.

Спектры КРС, измеренные на образце #2, выращенном при среднем значении соотношения потоков  $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ , приведены на рис. 4.2b. Для этого образца поляризация и характер поведения оптических фононных мод также соответствуют правилам отбора для вюрцитного твердого раствора AlGaN с высоким содержанием Al. По положению линии  $A_1$ (TO) содержание Al в твердом растворе оценивается как  $x \sim 0.79$ . Положение других фононных линий в спектрах также согласуется с этой оценкой состава. Однако наряду с

узкими линиями оптических фононов, разрешенными правилами отбора, в спектрах КРС образца #2 также наблюдается дополнительный пик в низкочастотном диапазоне. Он имеет максимум на частоте 68 см<sup>-1</sup> и асимметричную форму с FWHM ~ 27 см<sup>-1</sup>. Подобно пику в спектре образца #1, этот пик имеет наибольшую интенсивность в поляризации (*zz*), однако его интенсивность в этой поляризации в 2.5 раза меньше, чем в образце #1. Кроме того, в спектре в этой поляризации также наблюдается широкая полоса, обусловленная проявление плотности фононных состояний AlGaN из-за нарушения правил отбора по волновому вектору, вызванного наличием дефектов. Однако интенсивность этой полосы примерно в 10 раз меньше, чем у образца #1. Этот результат свидетельствует о значительно меньшем количестве структурных дефектов в образце #2 по сравнению с образцом #1.



**Рис. 4.2.** Поляризованные спектры КРС твердых растворов AlGaN (a)-(c) и CP (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub>, (d)-(f), выращенных при максимальном (a, d), среднем (b, e) и оптимизированном значении  $F_{Ga}/F_N$  (c, f). Спектры нормированы на линию с наибольшей интенсивностью в спектре.

На рис. 4.2с показаны спектры КРС, измеренные на образце, выращенном при оптимизированном значении соотношения потоков  $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ . Для этого образца поляризация оптических фононов и тип их поведения (одномодовое или двухмодовое) также соответствуют правилам отбора для вюрцитных твердых растворов AlGaN с высоким содержанием Al. По положению линии A<sub>1</sub>(TO) содержание Al в растворе оценивается как  $x \sim 0,77$ . Положение других фононных линий в спектрах также согласуется с такой оценкой. Признаков, указывающих на наличие значительного количества дефектов, в спектрах этого образца не обнаружено и низкочастотный пик регистрируется на уровне следов. В целом, полученные данные спектроскопии KPC свидетельствуют о хорошем качестве выращенного слоя AlGaN.

Очень похожая картина наблюдается также в спектрах короткопериодных равнотолщинных СР (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub>, выращенных методом ПА МПЭ при аналогичных значениях соотношения потоков  $F_{Ga}/F_N$ , которые представлены на рис. 4.2d–f. Здесь наряду с узкими линиями оптических фононов, а также продольных и поперечных сложенных акустических фононов, которые разрешены правилами отбора в спектрах КРС СР, наблюдается дополнительный пик в низкочастотном диапазоне. Так же, как и в случае твердых растворов AlGaN, его интенсивность максимальна для СР, выращенной при максимальном значении соотношения потоков  $F_{Ga}/F_N$ .

Чтобы установить, связано ли появление низкочастотного пика с колебательными состояниями, были измерены стоксова и антистоксова компоненты спектров КРС образца #1 в интервале температур 11–293 К. Спектры, измеренные в (*zz*) поляризации, показаны на рис. 4.3.

На этом же рисунке показана теоретическая зависимость отношения интегральных интенсивностей стоксовой и антистоксовой составляющих спектров КРС как функция температуры и результаты обработки экспериментальных спектров с использованием выражения:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\omega_{\text{exc}} - \omega_{\text{ph}})^3}{(\omega_{\text{exc}} + \omega_{\text{ph}})^3} E^{\left(\frac{\hbar\omega_{\text{ph}}}{k_{\text{B}}T}\right)}$$
(4.1)

здесь T - температура,  $k_{\rm B}$  - постоянная Больцмана,  $\omega_{\rm exc}$  и  $\omega_{\rm ph}$  - частоты лазера и фонона соответственно,  $I_{\rm S}$  и  $I_{\rm AS}$  - интенсивности стоксовой и антистоксовой составляющих линии спектра КРС [192].



**Рис. 4.3**. Теоретическая зависимость отношения интегральных интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра КРС от температуры (сплошная линия). Круглые символы показывают отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент, оцененные из спектров, приведенных на вставке, которые были измерены при различных температурах.

Как видно на рис. 4.3, между отношениями интенсивностей, оцененными из экспериментальных данных, и теоретической зависимостью, заданной уравнением (1), наблюдается хорошее согласие. Это указывает на то, что природа низкочастотной особенности в спектре КРС обусловлена колебательными состояниями, которые подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна. Принимая во внимание тот факт, что интенсивность этой особенности максимальна в образце, выращенном в условиях высокого обогащения Ga, можно предположить, что этот низкочастотный пик вызван колебаниями, связанными с наночастицами Ga.

#### 4.3. Теоретический расчет спектра КРС наночастиц Ga

В случае наночастиц правила отбора комбинационного рассеяния света могут нарушаться, поэтому спектр КРС таких объектов может быть смоделирован с использованием соотношения Шукера и Гаммона [193]:

$$I(\omega) \propto \frac{n(\omega)+1}{\omega} g(\omega), \tag{4.2}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1},\tag{4.3}$$

где  $g(\omega)$  – функция плотности колебательных состояний, а  $n(\omega)$  + 1 – фактор заселенности Бозе – Эйнштейна.

Для моделирования спектров КРС наночастиц Ga были выполнены расчеты из первых принципов динамических свойств объемного кристалла Ga. Затем была рассчитана плотность колебательных состояний, и спектр КРС был смоделирован с использованием выражения (4.2). Расчеты проводились с использованием пакета программ «ABINIT» в рамках приближения локальной плотности к теории функционала плотности (ТФП) с разложением волновых функций электронов по дискретному базису плоских волн [194–196]. Для расчета были использованы приближение обобщенных градиентов (GGA) и приближение локальной плотности (LDA). В обоих приближениях были использованы псевдопотенциалы Фрица-Хабера, в которых 3d электроны оболочки рассматриваются как валентные.

В атмосферных условиях стабильная фаза галлия является орторомбической (пространственная группа *Cmce*). В кристаллографической элементарной ячейке имеется 8 атомов Ga, занимающих позицию Вайкоффа 8f (симметрия позиции *C<sub>s</sub>*). Рассчитанные релаксированные структурные параметры вместе с экспериментальными данными представлены в таблице 4.1.

Параметр решетки / координата	Экспериментальные данные, Å [197]	LDA, Å
A	4.523	4.3987
В	7.661	7.48176
С	4.524	4.46404
Ga (0, y, z)	(0, 0.1549, 0.0810)	(0, 0.15599, 0.08444)

Таблица 4.1. Параметры решетки и координаты атомов кристалла Ga.

Как видно из таблицы, для используемого приближения характерна небольшая недооценка параметров решетки, что является известной особенностью приближения локальной плотности. Тем не менее, экспериментальные и теоретические данные достаточно хорошо согласуются друг с другом. Для галлия существуют три акустические колебательные моды с симметрией  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ , а разложение спектров оптических фононов на неприводимые представления в Г-точке зоны Бриллюэна имеет вид:

$$\Gamma_{\rm opt} = 2A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g}.$$

Частоты фононов в центре ЗБ были рассчитаны в рамках теории возмущений функционала плотности и приведены в таблице 4.2 вместе с экспериментальными значениями частот.

Current Konsterrett vou	Частота, см-1		
Симметрия колеоательной моды	Экспериментальные данные [198, 199]	LDA-расчет	
$B_{1g}$	54	65.7	
$A_g$	97	99.1	
$B_{1u}$	103	98.4	
$A_u$	106	116.0	
B <sub>3g</sub>	153	157.9	
$B_{2u}$	189	187.8	
$B_{2g}$	195	194.0	
$B_{3g}$	224	214.2	
$A_g$	248	242.6	

Таблица 4.2. Частоты колебательных мод кристалла Ga в Г-точке зоны Бриллюэна.

Известно, что галлий – мягкий материал. Каждый атом в нем ковалентно связан только с одним соседом, а наименьшая длина связи равна 2,48 Å. Вследствие этого, в фононном спектре этого материала отсутствуют моды с частотами выше 250 см<sup>-1</sup>. Кривые фононной дисперсии для галлия представлены на рис. 4.4. Видно, что скорость звука для продольной акустической (LA) моды примерно в два раза выше, чем для поперечной акустической (TA). Расчетные значения скоростей звука вдоль направлений высокой симметрии представлены в таблице 3. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в работе [200]. Например, в направлении [001] скорость звука, соответствующая LA-моде, равна 4.33 км/с, что очень близко к результатам наших расчетов.

**Таблица 4.3.** Скорости звука в кристалле Ga. Экспериментальные данные из работы [200] приведены в скобках.

Скорость звука,	Направление		
км/с	[100]	[010]	[001]
TA <sub>1</sub>	1.85 (2.64)	1.96 (2.64)	2.34 (2.64)
TA <sub>2</sub>	2.29 (2.79)	2.49 (2.74)	2.40 (2.75)
LA	3.84 (4.07)	4.40 (4.96)	4.26 (4.33)



**Рис. 4.4.** Фононные дисперсионные кривые (слева) и функция плотности колебательных состояний  $g(\omega)$  кристалла Ga (справа).

Можно видеть, что все 12 дисперсионных ветвей на рис. 4.4 занимают узкий частотный диапазон 0–250 см<sup>-1</sup> с единственной энергетической щелью в диапазоне частот 200–215 см<sup>-1</sup>. С использованием результатов расчета плотности колебательных состояний и выражения (4.2) был смоделирован спектр КРС наночастиц Ga. Данный спектр изображен на рис.4.5.



**Рис. 4.5.** Спектр КРС наночастиц галлия, рассчитанный с использованием  $g(\omega)$ . На вставке представлен экспериментальный спектр.

В спектре наблюдается интенсивный пик с максимумом на частоте 68 см<sup>-1</sup>. Как видно из фононной дисперсии, наиболее значительный вклад в пик вносят акустические ветви ТА и одна оптическая ветвь с симметрией  $B_{1g}$  в Г-точке 3Б (выделенная область на рис. 4.4.). Кроме сильного пика, в высокочастотной области спектра наблюдаются

несколько сателлитных пиков низкой интенсивности, которые могут быть связаны с оптическими ветвями симметрий  $B_{1g}$  и  $A_g$  в Г-точке ЗБ.

Смещения атомов оптической моды  $B_{1g}$  соответствуют колебаниям ближайших соседних атомов Ga в противоположных направлениях вдоль оси *x*. Такие смещения приводят к незначительным изменениям поляризуемости и, следовательно, должны давать очень небольшой вклад в спектры КРС. Таким образом, наибольший вклад в спектр должен быть получен от поперечных акустических ветвей, которые становятся активными в спектрах КРС из-за эффекта пространственного ограничения.

Если предположить, что кластеры Ga имеют сферическую форму, частота колебаний в кластере должна быть обратно пропорциональна диаметру d [201, 202] и частоты колебаний, соответствующих низкочастотным сфероидальным и крутильным модам свободной частицы (квантовые числа l = 0 и l = 2), равны соответственно:

$$\omega_0^s \simeq 0.7 \frac{v_l}{dc} , \qquad (4.4)$$

И

$$\omega_2^s \simeq \omega_2^T \simeq 0.85 \frac{v_t}{dc} , \qquad (4.5)$$

где с - скорость света в вакууме,  $v_t$  и  $v_l$  - средняя поперечная и продольная скорости звука соответственно, а d – диаметр кластера. Отметим, что для l=2 частоты сфероидальных и тороидальных мод близки по величине.

Согласно правилам отбора, в спектры КРС первого порядка могут вносить вклад только сфероидальные моды с l = 0 и l = 2 [18]. Более того, моды с l = 0 могут давать вклад в спектры КРС только в случае параллельной поляризации падающего и рассеянного света, в то время как для моды с l = 2 такого ограничения нет. Низкочастотный пик наблюдался экспериментально как в параллельной, так и в перпендикулярной поляризациях, следовательно, этот пик соответствует сфероидальной моде с l = 2. Подставляя в выражение (4.5) значение скорости звука из работы [200] и  $\omega = 67$  см<sup>-1</sup> которое соответствует максимуму (значение, экспериментально наблюдаемого низкочастотного пика), получаем оценку диаметра кластера d = 1.1 нм. Ширина на половине высоты пика достаточно велика и составляет примерно 35 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие распределения кластеров по размеру. Согласно выражению (4.5), при минимальной частоте  $\omega = 50$  см<sup>-1</sup> максимальное значение диаметра кластера равно  $d \sim 1.5$ нм, а максимальная частота  $\omega = 85 \text{ см}^{-1}$  соответствует кластеру диаметром  $d \sim 0.9$  нм.

Как было показано выше (см. рис. 4.3), температурная зависимость интенсивности низкочастотного пика ( $\omega = 68 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрах КРС подчиняется статистике Бозе – Эйнштейна. Высокоинтенсивный пик с такой же статистикой наблюдался в диапазоне частот 50–100 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС многих неупорядоченных систем (стекла, полимеры и др.) [204, 205]. Наличие такой особенности в спектрах обычно связывают с наличием упругих неоднородностей нанометрового масштаба. Мягкие колебательные моды, локализованные на неоднородностях, гибридизуются с акустическими фононами в матрице и образуют так называемые квазилокализованные колебательных состояний в области низких частот и могут наблюдаться в виде пика в спектрах КРС.

Применяя результаты приведенного выше анализа к исследуемой системе AlGaN, мы считаем, что сильный низкочастотный пик в спектрах КРС вызван колебаниями локализованными на наноразмерных дефектах решетки, которые мы приписываем кластерами галлия. С этой точки зрения рассматриваемый пик можно назвать бозонным. Отметим, что бозонный пик, наблюдаемый в спектрах стекол, имеет более широкую форму из-за гораздо более сильного беспорядка в данных структурах.

#### Заключение к главе

Методом спектроскопии КРС были исследованы три серии слоев AlxGa<sub>1-x</sub>N с примерно одинаковым высоким содержанием Al ( $x \sim 0.75$ ) и три серии короткопериодных CP (GaN)<sub>m</sub>/(AlN)<sub>m</sub> (где m = 4,6,8 – количество MC), выращенные методом ПА МПЭ в различных Ga-обогащенных условиях. Впервые был обнаружен низкочастотный пик, интенсивность которого в спектрах КРС была максимальна для структур, выращенных при максимальном значении соотношения потоков  $F_{Ga}/F_N$ .

Для объяснения проявления низкочастотного пика в спектрах КРС СР GaN/AlN и слоев AlGaN была разработана теоретическая модель. Сопоставление результатов измерений и расчетов, выполненных в рамках данной модели, позволили связать низкочастотный пик с колебаниями нанокластеров Ga, находящихся в объеме выращенных структур. Природа наблюдаемого низкочастотного пика аналогична природе "бозонного" пика в спектрах КРС многих неупорядоченных сред, обусловленного колебаниями, локализованными на неоднородностях нанометрового масштаба. Расчеты, выполненные в предположении, что кластеры Ga имеют сферическую форму, дают оценку среднего диаметра кластера  $d \sim 1.1$  нм, при распределении кластеров по размерам в диапазоне ~ (0.9–1.5) нм).

Показано, что метод спектроскопии КРС можно эффективно использовать в качестве экспрессного неразрушающего метода контроля качества Ш-нитридных структур, выращенных ТМЭ в условиях с высоким содержанием Ga.

Результаты, изложенные в этой главе, опубликованы в работе [A11] и являются важной частью комплексных исследований, направленных на достижение атомарно-гладкой морфологии поверхности слоев и предельно резких интерфейсов в гетероструктурах, выращенных методом ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях. По результатам исследований была выполнена оптимизация технологических параметров формирования структурно-совершенных СР GaN/AIN с периодами в несколько монослоев. В результате комплексных экспериментальных и теоретических исследований была установлена корреляции между параметрами акустических и оптических фононов в спектрах КРС и структурой таких СР, и изучено влияние межслоевой диффузии в них на спектры КРС [6, 207]. Полученные результаты открывают новые возможности для структурной диагностики короткопериодных СР GaN/AIN с помощью спектроскопии КРС.

#### Заключение

Основные результаты работы состоят в следующем:

- 1. Выполнены систематические исследования влияния концентрации электронов и величины деформации на спектры КРС монослойного графена, полученного Si-грани подложки SiC. Установлено, методом термодеструкции что существующая в литературе методика, основанная на результатах КРС исследований монослойного графена на подложке SiO<sub>2</sub>, приводит к большим ошибкам при ее использовании для графена, выращенного на SiC. Впервые показано, что для правильной оценки концентрации электронов и значений деформации в графене по данным спектроскопии КРС, необходимо учитывать величину скорости Ферми электронов в графеновом слое. Этот вывод справедлив не только для графена на SiC, но и для графена на любой другой подложке, так как на скорость Ферми влияет диэлектрическая проницаемость подложки. В результате исследований создан новый экспрессный метод диагностики графена, позволяющий по данным КРС оценивать концентрацию электронов и величину деформации с учетом скорости Ферми электронов в исследуемом графене.
- 2. С использованием спектроскопии КРС исследована интеркаляция буферного слоя углерода (БС) на поверхности SiC путем отжига образца БС/SiC в потоке H<sub>2</sub> при различных температурах и временах отжига. Анализ спектров КРС позволил установить оптимальные параметры отжига температура 800°С и время отжига 40 минут и продемонстрировать, что при указанных параметрах происходит превращение буферного слоя на поверхности SiC в слой квазисвободного графена, уровень деформации и концентрация носителей заряда в котором ниже, чем в графене, выращенном на SiC. Полученные структуры являются перспективными для исследования квантовых эффектов и создания на их основе электронных устройств.
- Исследовано влияние интеркаляции Со, Si, Fe и Mn на структурные характеристики систем графен/БС/SiC и БС/SiC. В результате анализа спектров КРС получена информация о конфигурации интеркалированных структур

(взаимном расположение слоев графена, подложки и интеркалированного слоя). Показано, что во всех случаях интеркаляция приводит к уменьшению величины деформации в графене и возникновению одномерных структурных дефектов (дополнительных границ кристаллитов). Анализ спектров КРС в области низких частот структур, интеркалированных Со и Si, выявил наличие пленки CoSi. Полученные структуры графен/CoSi/SiC продемонстрировали ферромагнитные свойства и являются перспективными для использования в спинтронике.

- 4. Установлено, что в монослойном MoS<sub>2</sub> разрешенный по спину (светлый) оптический переход является нижним по энергии в серии прямого А-экситона. При этом величина расщепления между нижними светлым и темным состояниями А-экситона составляет Δ<sub>AF</sub> ~ -2 мэВ в отсутствие деформации и увеличивается с увеличением деформации сжатия, достигая ~ 4 мэВ при значении деформации ε ~ -0.12%.
- 5. Показано, что в бислойном MoS<sub>2</sub> деформация сжатия ε ~ -0.28% приводит к снятию вырождения экситонных подуровней прямого А-экситона (переход K-K) и непрямого экситона IX (переход Λ Γ). Нижним по энергии в серии А-экситона также является светлое состояние с величиной расщепления Δ<sub>AF</sub> до 10 мэB, а в серии IX-экситона темное состояние с величиной расщепления Δ<sub>AF</sub> порядка 3 мэB.
- 6. В спектрах КРС короткопериодных СР GaN/AIN и твердых растворов AlGaN, выращенных в режиме ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях, обнаружен асимметричный низкочастотный пик с частотой ~70 см<sup>-1</sup>, интенсивность которого зависит от условий роста. Установлено, что природа низкочастотной особенности обусловлена колебательными состояниями, которые подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Разработана теоретическая модель для объяснения природы и высокой интенсивности низкочастотного пика, которая основана на расчете из первых принципов плотности фононных состояний Ga и последующем ее использовании для построения модельного спектра КРС. Количественные оценки приводят к заключению, что наблюдаемый в спектрах КРС пик в области ~ 70 см<sup>-1</sup> связан с колебаниями кластеров Ga с размерами в диапазоне ~ (0.9–1.5) нм. Показано, что спектроскопия КРС может быть

эффективно использована в качестве быстрого и неразрушающего метода выявления наноразмерных кластеров Ga в III-нитридных структурах, выращенных в условиях обогащения Ga.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю В. Ю. Давыдову за неоценимую помощь и поддержку как в процессе исследований и подготовки диссертации, так и во всех других аспектах научной деятельности. Научного консультанта Т. В. Шубину автор благодарит за помощь в изучении физики экситонов в двумерных полупроводниках, а также за постановку замечательных экспериментальных задач. Автор благодарен С. П. Лебедеву за изготовление образцов графена на SiC, а также В. Н. Жмерику и Д. В. Нечаеву за изготовление III-нитридных структур; J. Pezoldt, S. Thiele и другим коллегам из технического университета Ильменау за плодотворное сотрудничество и помощь в изготовлении образцов для исследования кинетики ФЛ в MoS<sub>2</sub> и для измерений эффекта Холла в графене; А. Н. Смирнову за обучение и всестороннюю помощь при работе с установкой по измерению спектров КРС и ФЛ; М. В. Рахлину и А. И. Галимову за помощь в проведении оптических экспериментов с временным разрешением; М. С. Дунаевскому и членам его группы за исследования изученных структур методами АСМ и КЗМ; Д. Ю. Усачёву и А. Г. Рыбкину, а также другим коллегам из СПбГУ за комплексные исследования образцов графена на SiC с использованием набора поверхностно-И. И. Пронину, Г. С. Гребенюку чувствительных методик; И ИХ коллегам за сотрудничество при исследовании интеркалированного графена. Автор выражает искреннюю благодарность М. О. Нестоклону за обсуждение теоретических аспектов влияния подложки на скорость Ферми электронов в графене, а также А. В. Родиной и О. О. Смирновой за разработку балансной модели экситонных состояний в MoS<sub>2</sub>.

#### Список публикаций автора по теме диссертации

А1. Исследование кристаллической и электронной структуры графеновых пленок, выращенных на 6H-SiC (0001) / В. Ю. Давыдов, Д. Ю. Усачёв, С. П. Лебедев, А. Н. Смирнов, В. С. Левицкий, И. А. Елисеев, П. А. Алексеев, М. С. Дунаевский, О. Ю. Вилков, А. Г. Рыбкин, А. А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. — 2017. — Т. 51, № 8. — С. 1116—1124 — DOI: 10.1134/S1063782617080073.

- A2. Optical Estimation of the Carrier Concentration and the Value of Strain in Monolayer Graphene Grown on 4H-SiC / I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, M. O. Nestoklon, P. A. Dementev, S. P. Lebedev, A. A. Lebedev, A. V. Zubov, S. Mathew, J. Pezoldt, K. A. Bokai, D. Yu. Usachov // Semiconductors. 2019. Vol. 53, no. 14. P. 1904—1909 DOI: 10.1134/S1063782619140057
- A3. Transformation of the Buffer Layer Grown on 4H-SiC to Single-Layer Graphene by Ex Situ Hydrogen Intercalation / I. A. Eliseyev, A. N. Smirnov, S. P. Lebedev, V. N. Panteleev, P. A. Dementev, J. Pezoldt, G. Hartung, J. Kroger, A. V. Zubov, A. A. Lebedev // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2020. Vol. 28, no. 4. P. 316—320 DOI: 10.1080/1536383X.2019.1708733.
- A4. Comparative Study of Conventional and Quasi-Freestanding Epitaxial Graphenes Grown on 4*H*-SiC substrate / S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, V. N. Panteleev, P. A. Dementev, V. V. Shnitov, M. K. Rabchinskii, D. A. Smirnov, A. V. Zubov, A. A. Lebedev // Semiconductors. — 2020. — Vol. 54, no. 12. — P. 1567—1660 — DOI: 10.1134/S1063782620120179.
- А5. Интеркалирование графена, сформированного на карбиде кремния, атомами железа / М. В. Гомоюнова, Г. С. Гребенюк, В. Ю. Давыдов, И. А. Ермаков, И. А. Елисеев, А. А. Лебедев, С. П. Лебедев, Е. Ю. Лобанова, А. Н. Смирнов, Д. А. Смирнов, И. И. Пронин // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, № 7. — С. 1423—1430 — DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46134.036.
- Аб. Интеркаляционный синтез силицидов кобальта под графеном, выращенным на карбиде кремния / Г. С. Гребенюк, И. А. Елисеев, С. П. Лебедев, Е. Ю. Лобанова, Д. А. Смирнов, В. Ю. Давыдов, А. А. Лебедев, И. И. Пронин // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, No 3. С. 462—471 DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49014.616.
- A7. Quasi-freestanding graphene on SiC(0001) via cobalt intercalation of zero-layer graphene / A. A. Rybkina, S. O. Filnov, A. V. Tarasov, D. V. Danilov, M. V. Likholetova, V. Y. Voroshnin, D. A. Pudikov, D. A. Glazkova, A. V. Eryzhenkov, I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. M. Shikin, A. G. Rybkin // Physical Review B. 2021. Vol. 104. P. 155423. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.155423
- А8. Модификация электронной структуры квазисвободного графена при адсорбции и интеркаляции атомов Мп / А. А. Гогина, А. Г. Рыбкин, А. М. Шикин, А. В. Тарасов, Л. Петачча, Г. Ди Санто, И. А. Елисеев, С. П. Лебедев, В. Ю. Давыдов, И. И. Климовских // ЖЭТФ. 2021. Т. 159, No 6. С. 1028—1040. DOI:10.31857/S0044451021060043.
- A9. Temperature activation of indirect exciton in nanostructures based on MoS<sub>2</sub> / O. O. Smirnova, I. A. Eliseyev, A. V. Rodina, T. V. Shubina // Journal of Physics: Conference Series. 2022.— Vol. 1482. P. 012038. DOI: 10.1088/1742-6596/1482/1/012038.

- A10. Photoluminescence Kinetics of Dark and Bright Excitons in Atomically Thin MoS<sub>2</sub> / I. A. Eliseyev, A. I. Galimov, M. V. Rakhlin, E. A. Evropeitsev, A. A. Toropov, V. Yu. Davydov, S. Thiele, J. Pezoldt, T. V. Shubina // Physica Status Solidi Rapid Research Letters. 2021. Vol. 15, no. 10. P. 1—14. DOI: 10.1002/pssr.202100263.
- A11. Boson Peak Related to Ga Nanoclusters in AlGaN Layers Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy at Ga-Rich Conditions / V. Yu. Davydov, V. N. Jmerik, E. M. Roginskii, Yu. E. Kitaev, Ya. M. Beltukov, M. B. Smirnov, D. V. Nechaev, A. N. Smirnov, I. A. Eliseyev, P. N. Brunkov // Semiconductors. — 2019. — Vol. 53, no. 11. — P. 1479—1488. — DOI: 10.1134/S1063782619110058

## Список сокращений и условных обозначений

2D	Двумерный (по отношению к кристаллу)	
MC	Монослой (один молекулярный слой) некоторого кристалла	
СР	Сверхрешетка	
КЯ	Квантовая яма	
КРС	Комбинационное рассеяние света	
ФЛ	Фотолюминесценция	
TRPL	Спектроскопия фотолюминесценции с временным разрешением	
ФЭСУР	Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением	
$\Delta_{\mathrm{AF}}$	Величина энергетического расщепления между светлым и темным	
	экситонными состояниями	
3	Величина деформации	
ne	Концентрация электронов	
ε	Диэлектрическая проницаемость среды	
$\lambda_{ m exc}$	Длина волны возбуждающего света	
NA	Числовая апертура объектива	
FWHM	Полная ширина на половине высоты спектральной линии	
CVD	Химическое осаждение из паровой фазы	
ПА МПЭ	Плазма-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия	
ACM	Атомно-силовая микроскопия	
КЗМ	Кельвин-зондовая микроскопия	
ДМЭ	Дифракция медленных электронов	
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	
NEXAFS	Спектроскопия рентгеновского поглощения вблизи К-края	
	углерода	
3Б	Зона Бриллюэна	
Gr/SiC	Графен, сформированный на поверхности SiC методом	
	термодеструкции	
Gr/SiO <sub>2</sub>	Графен на подложке SiO <sub>2</sub>	
q	Волновой вектор фонона	
k	Волновой вектор электрона	

$E_{ m F}$	Энергия Ферми
ω	Частота фонона
La	Средний размер кристаллита
T <sub>ann</sub>	Температура отжига
t <sub>ann</sub>	Время отжига
КС МСГ	Квазисвободный монослойный графен
ДПМ	Дихалькогениды переходных металлов
ТФП	Теория функционала плотности
LDA	Приближение локальной плотности
F <sub>(Ga, N)</sub>	Поток указанного элемента (Ga, N)
d	Диаметр кластера Ga

### Список литературы

1. Badami D.V. X-Ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide / Badami D.V. // Carbon – 1965. – Vol. 3,  $N_{2}$  1 – P. 53–57 — DOI:10.1016/0008-6223(65)90027-8.

2. Castellanos-Gomez A. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping / Castellanos-Gomez A., Buscema M., Molenaar R., Singh V., Janssen L., Zant H.S.J. van der, Steele G.A. // 2D Materials – 2014. – Vol. 1, № 1 – P. 011002 — DOI:10.1088/2053-1583/1/1/011002.

3. Geim A.K. Van der Waals heterostructures / Geim A.K., Grigorieva I. V. // Nature – 2013. – Vol. 499, № 7459 – P. 419–425 — DOI:10.1038/nature12385.

4. Andrei E.Y. The marvels of moiré materials / Andrei E.Y., Efetov D.K., Jarillo-Herrero P., MacDonald A.H., Mak K.F., Senthil T., Tutuc E., Yazdani A., Young A.F. // Nature Reviews Materials – 2021. – Vol. 6, № 3 – P. 201–206 — DOI:10.1038/s41578-021-00284-1.

5. Jmerik V.N.Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production / V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, S. V. Ivanov, p. 135, Ed. by M. Henini, 2nd ed.– Elsevier, 2018.

6. Davydov V. Phonons in Short-Period GaN/AlN Superlattices: Group-Theoretical Analysis, Ab initio Calculations, and Raman Spectra / Davydov V., Roginskii E., Kitaev Y., Smirnov A., Eliseyev I., Nechaev D., Jmerik V., Smirnov M. // Nanomaterials – 2021. – Vol. 11, № 2 – P. 286 — DOI:10.3390/nano11020286.

7. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / Novoselov K.S. // Science – 2004. – Vol. 306, № 5696 – P. 666–669 — DOI:10.1126/science.1102896.

8. Zhang Y. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications / Zhang Y., Zhang L., Zhou C. // Accounts of Chemical Research – 2013. – Vol. 46, № 10 – P. 2329–2339 — DOI:10.1021/ar300203n.

9. Pei S. The reduction of graphene oxide / Pei S., Cheng H.M. // Carbon – 2012. – Vol. 50, № 9 – P. 3210–3228 — DOI:10.1016/j.carbon.2011.11.010.

10. Berger C. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics / Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A.Y., Feng R., Dai Z., Alexei N., Conrad M.E.H., First P.N., Heer W.A. De // Journal of Physical Chemistry B - 2004. – Vol. 108, No 52 – P. 19912–19916 — DOI:10.1021/jp040650f.

11. Emtsev K. V. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide / Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T. // Nature Materials – 2009. – Vol. 8, № 3 – P. 203–207 — DOI:10.1038/nmat2382.

12. Lebedev S.P. Comparison of graphene films grown on 6H -SiC and 4H -SiC substrates / Lebedev S.P., Amel'chuk D.G., Eliseyev I.A., Nikitina I.P., Dementev P.A., Zubov A. V., Lebedev A.A. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2020. – Vol. 28, № 4 – P. 321-324 — DOI:10.1080/1536383X.2019.1697684.

13. Riedl C. Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy / Riedl C., Zakharov A.A., Starke U. // Applied Physics Letters – 2008. – Vol. 93, № 3 – P. 033106 — DOI:10.1063/1.2960341.

14. Fromm F. Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001) / Fromm F., Oliveira Jr M.H., Molina-Sánchez A., Hundhausen M., Lopes J.M.J., Riechert H., Wirtz L., Seyller T. // New Journal of Physics – 2013. – Vol. 15, № 4 – P. 043031 – DOI:10.1088/1367-2630/15/4/043031.

15. Tiberj A. Raman spectrum and optical extinction of graphene buffer layers on the Si-face of 6H-SiC / Tiberj A., Huntzinger J.R., Camara N., Godignon P., Camassel J. // arxiv.org/abs/1212.1196 – 2012.

16. Burton J.C. First- and second-order Raman scattering from semi-insulating 4H-SiC / Burton J.C., Sun L., Long F.H., Feng Z.C., Ferguson I.T. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 1999. – Vol. 59, № 11 – P. 7282–7284 — DOI:10.1103/PhysRevB.59.7282.

17. Ferrari A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. / Ferrari A.C., Basko D.M. // Nature nanotechnology – 2013. – Vol. 8, № 4 – P. 235–46 — DOI:10.1038/nnano.2013.46.

18. Wang T. Buffer layers inhomogeneity and coupling with epitaxial graphene unravelled by Raman scattering and graphene peeling / Wang T., Huntzinger J.R., Bayle M., Roblin C., Decams J.M., Zahab A.A., Contreras S., Paillet M., Landois P. // Carbon – 2020. – Vol. 163, – P. 224–233 — DOI:10.1016/j.carbon.2020.03.027.

19. Faugeras C. Few-layer graphene on SiC, pyrolitic graphite, and graphene: A Raman scattering study / Faugeras C., Nerrire A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E., Berger C., Heer W.A. De // Applied Physics Letters – 2008. – Vol. 92, № 1 – P. 100–103 — DOI:10.1063/1.2828975.

20. Das A. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor / Das A., Pisana S., Chakraborty B., Piscanec S., Saha S.K., Waghmare U. V., Novoselov K.S., Krishnamurthy H.R., Geim A.K., Ferrari A.C., Sood A.K. // Nature Nanotechnology – 2008. – Vol. 3,  $N_{2}$  4 – P. 210–215 — DOI:10.1038/nnano.2008.67.

21. Froehlicher G. Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering / Froehlicher G., Berciaud S. // Physical Review B – 2015. – Vol. 91, № 20 – P. 205413 — DOI:10.1103/PhysRevB.91.205413.

22. Bruna M. Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene / Bruna M., Ott A.K., Ijäs M., Yoon D., Sassi U., Ferrari A.C. // ACS Nano – 2014. – Vol. 8, № 7 – P. 7432–7441 — DOI:10.1021/nn502676g.

23. Yankowitz M. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene / Yankowitz M., Chen S., Polshyn H., Zhang Y., Watanabe K., Taniguchi T., Graf D., Young A.F., Dean C.R. //

Science – 2019. – Vol. 363, № 6431 – P. 1059–1064 — DOI:10.1126/science.aav1910.

24. Panchal V. Standardization of surface potential measurements of graphene domains / Panchal V., Pearce R., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kazakova O. // Scientific Reports – 2013. – Vol. 3,  $N_{2}$  2 – P. 1–8 — DOI:10.1038/srep02597.

25. Panchal V. Atmospheric doping effects in epitaxial graphene: Correlation of local and global electrical studies / Panchal V., Giusca C.E., Lartsev A., Martin N.A., Cassidy N., Myers-Ward R.L., Gaskill D.K., Kazakova O. // 2D Materials – 2016. – Vol. 3,  $N_{2}$  1 – P. 15006 — DOI:10.1088/2053-1583/3/1/015006.

26. Riedl C. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation / Riedl C., Coletti C., Starke U. // Journal of Physics D: Applied Physics – 2010. – Vol. 43, No 37 – P. 374009 — DOI:10.1088/0022-3727/43/37/374009.

27. Hajlaoui M. High Electron Mobility in Epitaxial Trilayer Graphene on Off-axis SiC(0001) / Hajlaoui M., Sediri H., Pierucci D., Henck H., Phuphachong T., Silly M.G., Vaulchier L.-A. de, Sirotti F., Guldner Y., Belkhou R., Ouerghi A. // Scientific Reports – 2016. – Vol. 6, № 1 – P. 18791 — DOI:10.1038/srep18791.

28. Sugawara K. Selective fabrication of free-standing ABA and ABC trilayer graphene with/without Dirac-cone energy bands / Sugawara K., Yamamura N., Matsuda K., Norimatsu W., Kusunoki M., Sato T., Takahashi T. // NPG Asia Materials – 2018. – Vol. 10, № 2 – P. e466 — DOI:10.1038/am.2017.238.

29. Ferrari A.C. Raman spectrum of graphene and graphene layers. / Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. // Physical review letters – 2006. – Vol. 97, № 18 – P. 187401 — DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401.

30. Ni Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene / Ni Z., Wang Y., Yu T., Shen Z. // Nano Research -2008. - Vol. 1,  $N_{2}$  4 - P. 273–291 - DOI:10.1007/s12274-008-8036-1.

31. Malard L.M. Group-theory analysis of electrons and phonons in <math display="inline"> <mi>N</mi> </math> -layer graphene systems / Malard L.M., Guimarães M.H.D., Mafra D.L., Mazzoni M.S.C., Jorio A. // Physical Review B – 2009. – Vol. 79, № 12 – P. 125426 — DOI:10.1103/PhysRevB.79.125426.

32. Malard L.M. Resonance Raman scattering in graphene: Probing phonons and electrons / Malard L.M., Mafra D.L., Doorn S.K., Pimenta M.A. // Solid State Communications – 2009. – Vol. 149, № 27–28 – P. 1136–1139 — DOI:10.1016/j.ssc.2009.02.045.

33. Cong C. Raman characterization of ABA- and ABC-stacked trilayer graphene / Cong C., Yu T., Sato K., Shang J., Saito R., Dresselhaus G.F., Dresselhaus M.S. // ACS Nano -2011. - Vol. 5, No 11 - P. 8760-8768 - DOI:10.1021/nn203472f.

34. Yan J. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene / Yan J., Zhang Y., Kim P., Pinczuk A. // Physical Review Letters – 2007. – Vol. 98, № 16 – P. 166802 — DOI:10.1103/PhysRevLett.98.166802.

35. Lazzeri M. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes / Lazzeri M., Piscanec S., Mauri F., Ferrari A.C., Robertson J. // Physical Review B – 2006. – Vol. 73, № 15 – P. 155426 — DOI:10.1103/PhysRevB.73.155426.

36. Lazzeri M. Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer / Lazzeri M., Mauri F. // Physical Review Letters – 2006. – Vol. 97, № 26 – P. 266407 — DOI:10.1103/PhysRevLett.97.266407.

37. Ando T. Anomaly of Optical Phonon in Monolayer Graphene / Ando T. // Journal of the Physical Society of Japan – 2006. – Vol. 75, № 12 – P. 124701 — DOI:10.1143/JPSJ.75.124701.

38. Sasaki K. Decay and frequency shift of both intervalley and intravalley phonons in graphene: Dirac-cone migration / Sasaki K., Kato K., Tokura Y., Suzuki S., Sogawa T. // Physical Review B – 2012. – Vol. 86, № 20 – P. 201403 — DOI:10.1103/PhysRevB.86.201403.

39. Mohiuddin T.M.G. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation / Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair R.R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D.M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C. // Physical Review B – 2009. – Vol. 79, № 20 – P. 205433 — DOI:10.1103/PhysRevB.79.205433.

40. Ding F. Stretchable graphene: A close look at fundamental parameters through biaxial straining / Ding F., Ji H., Chen Y., Herklotz A., Dörr K., Mei Y., Rastelli A., Schmidt O.G. // Nano Letters – 2010. – Vol. 10, № 9 – P. 3453–3458 — DOI:10.1021/nl101533x.

41. Metzger C. Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions / Metzger C., Rémi S., Liu M., Kusminskiy S. V., Castro Neto A.H., Swan A.K., Goldberg B.B. // Nano Letters – 2010. – Vol. 10, № 1 – P. 6–10 — DOI:10.1021/nl901625v.

42. Lee J.E. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. / Lee J.E., Ahn G., Shim J., Lee Y.S., Ryu S. // Nature communications – 2012. – Vol. 3, – P. 1024 – DOI:10.1038/ncomms2022.

43. Kohn W. Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal / Kohn W. // Physical Review Letters – 1959. – Vol. 2, № 9 – P. 393–394 — DOI:10.1103/PhysRevLett.2.393.

44. Pisana S. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene / Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C., Mauri F. // Nature Materials – 2007. – Vol. 6, № 3 – P. 198–201 — DOI:10.1038/nmat1846.

45. Born M. Zur Quantentheorie der Molekeln / Born M., Oppenheimer R. // Annalen der Physik – 1927. – Vol. 389, № 20 – P. 457–484 — DOI:10.1002/andp.19273892002.

46. Ландау Л.Д.Курс теоретической физики. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц – М.: Физматлит, 2004.

47. Lee J.E. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene / Lee J.E., Ahn G., Shim J., Lee Y.S., Ryu S. // Nature Communications – 2012. – Vol. 3, № 1 – P. 1024
— DOI:10.1038/ncomms2022.

48. Fedorov A. V. Observation of a universal donor-dependent vibrational mode in graphene / Fedorov A. V., Verbitskiy N.I., Haberer D., Struzzi C., Petaccia L., Usachov D., Vilkov O.Y., Vyalikh D. V., Fink J., Knupfer M., Büchner B., Grüneis A. // Nature Communications – 2014. – Vol. 5, – P. 1–8 — DOI:10.1038/ncomms4257.

49. Piscanec S. Kohn Anomalies in Graphite and Nanotubes / Piscanec S., Lazzeri M., Ferrari A.C., Mauri F., Robertson J. // MRS Proceedings – 2004. – Vol. 858, – P. HH7.4 — DOI:10.1557/PROC-858-HH7.4.

50. Forti S. Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization / Forti S., Emtsev K. V., Coletti C., Zakharov A.A., Riedl C., Starke U. // Physical Review B – 2011. – Vol. 84, № 12 – P. 125449 — DOI:10.1103/PhysRevB.84.125449.

51. Sprinkle M. First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure / Sprinkle M., Siegel D., Hu Y., Hicks J., Tejeda A., Taleb-Ibrahimi A., Fèvre P. Le, Bertran F., Vizzini S., Enriquez H., Chiang S., Soukiassian P., Berger C., Heer W.A. de, Lanzara A., Conrad E.H. // Physical Review Letters – 2009. – Vol. 103, № 22 – P. 226803 — DOI:10.1103/PhysRevLett.103.226803.

52. Deacon R.S. Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers / Deacon R.S., Chuang K.-C., Nicholas R.J., Novoselov K.S., Geim A.K. // Physical Review B – 2007. – Vol. 76, № 8 – P. 081406 — DOI:10.1103/PhysRevB.76.081406.

53. Lazzeri M. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite / Lazzeri M., Attaccalite C., Wirtz L., Mauri F. // Physical Review B – 2008. – Vol. 78, № 8 – P. 081406 — DOI:10.1103/PhysRevB.78.081406.

54. Zhou R. Sensitive Raman probe of electronic interactions between monolayer graphene and substrate under electrochemical potential control / Zhou R., Yasuda S., Minamimoto H., Murakoshi K. // ACS Omega – 2018. – Vol. 3,  $N_{2}$  2 – P. 2322–2328 — DOI:10.1021/acsomega.7b01928.

55. Kotov V.N. Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives / Kotov V.N., Uchoa B., Pereira V.M., Guinea F., Castro Neto A.H. // Reviews of Modern Physics – 2012. – Vol. 84, № 3 – P. 1067–1125 — DOI:10.1103/RevModPhys.84.1067.

56. Jang C. Tuning the Effective Fine Structure Constant in Graphene: Opposing Effects of Dielectric Screening on Short- and Long-Range Potential Scattering / Jang C., Adam S., Chen J.-H., Williams E.D., Sarma S. Das, Fuhrer M.S. // Physical Review Letters – 2008. – Vol. 101, № 14 – P. 146805 — DOI:10.1103/PhysRevLett.101.146805.

57. Robertson J. High dielectric constant oxides / Robertson J. // The European Physical Journal Applied Physics – 2004. – Vol. 28, № 3 – P. 265–291 — DOI:10.1051/epjap:2004206.

58. Patrick L. Static Dielectric Constant of SiC / Patrick L., Choyke W.J. // Physical Review B – 1970. – Vol. 2, № 6 – P. 2255–2256 — DOI:10.1103/PhysRevB.2.2255.

59. Riedl C. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation / Riedl C., Coletti C., Iwasaki T., Zakharov A.A., Starke U. // Physical Review Letters – 2009. – Vol. 103, № 24 – P. 246804 — DOI:10.1103/PhysRevLett.103.246804.

60. Daukiya L. Functionalization of 2D materials by intercalation / Daukiya L., Nair M.N., Cranney M., Vonau F., Hajjar-Garreau S., Aubel D., Simon L. // Progress in Surface Science – 2019. – Vol. 94, № 1 – P. 1–20 — DOI:10.1016/j.progsurf.2018.07.001.

61. Rybkin A.G. Magneto-Spin-Orbit Graphene: Interplay between Exchange and Spin-Orbit Couplings / Rybkin A.G., Rybkina A.A., Otrokov M.M., Vilkov O.Y., Klimovskikh I.I., Petukhov A.E., Filianina M. V., Voroshnin V.Y., Rusinov I.P., Ernst A., Arnau A., Chulkov E. V., Shikin A.M. // Nano Letters – 2018. – Vol. 18, № 3 – P. 1564–1574 — DOI:10.1021/acs.nanolett.7b01548.

62. Rybkina A.A. Advanced graphene recording device for spin–orbit torque magnetoresistive random access memory / Rybkina A.A., Rybkin A.G., Klimovskikh I.I., Skirdkov P.N., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K., Shikin A.M. // Nanotechnology – 2020. – Vol. 31, № 16 – P. 165201 — DOI:10.1088/1361-6528/ab6470.

63. Shikin A.M. Spin current formation at the graphene/Pt interface for magnetization manipulation in magnetic nanodots / Shikin A.M., Rybkina A.A., Rybkin A.G., Klimovskikh I.I., Skirdkov P.N., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K. // Applied Physics Letters – 2014. – Vol. 105, № 4 – P. 042407 — DOI:10.1063/1.4891361.

64. Галль Н.Р. Эффективность интеркалирования атомов алюминия под монослойную и субмонослойную двумерную графитовую пленку на металле / Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Физика и техника полупроводников – 2002. – Т. 36, № 3 – С. 295–300.

65. Cui Y. An exchange intercalation mechanism for the formation of a two-dimensional Si structure underneath graphene / Cui Y., Gao J., Jin L., Zhao J., Tan D., Fu Q., Bao X. // Nano Research – 2012. – Vol. 5, № 5 – P. 352–360 — DOI:10.1007/s12274-012-0215-4.

66. Cançado L.G. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies / Cançado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. // Nano Letters – 2011. – Vol. 11, № 8 – P. 3190–3196 — DOI:10.1021/nl201432g.

67. Lucchese M.M. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene / Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A. // Carbon – 2010. – Vol. 48, № 5 – P. 1592–1597 — DOI:10.1016/j.carbon.2009.12.057.

68. Eckmann A. Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects / Eckmann A., Felten A., Verzhbitskiy I., Davey R., Casiraghi C. // Physical Review B – 2013. – Vol. 88, № 3 – P. 035426 — DOI:10.1103/PhysRevB.88.035426.

69. Gustavo Cançado L. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials / Gustavo Cançado L., Gomes da Silva M., Martins Ferreira E.H., Hof F., Kampioti K., Huang K., Pénicaud A., Alberto Achete C., Capaz R.B., Jorio A. // 2D Materials – 2017. – Vol. 4, № 2 – P. 025039 — DOI:10.1088/2053-

1583/aa5e77.

70. Compagnini G. Ion irradiation and defect formation in single layer graphene / Compagnini G., Giannazzo F., Sonde S., Raineri V., Rimini E. // Carbon – 2009. – Vol. 47, № 14 – P. 3201–3207 — DOI:10.1016/j.carbon.2009.07.033.

71. Ribeiro-Soares J. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy / Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C., David M. V., Martins L.G.P., Almeida C.A., Martins-Ferreira E.H., Takai K., Enoki T., Magalhães-Paniago R., Malachias A., Jorio A., Archanjo B.S., Achete C.A., Cançado L.G. // Carbon – 2015. – Vol. 95, – P. 646–652 — DOI:10.1016/j.carbon.2015.08.020.

72. Cançado L.G. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy / Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. // Applied Physics Letters – 2006. – Vol. 88, № 16 – P. 163106 — DOI:10.1063/1.2196057.

73. Jorio A. Raman study of ion-induced defects in N -layer graphene / Jorio A., Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2010. – Vol. 22, No 33 – P. 334204 — DOI:10.1088/0953-8984/22/33/334204.

74. Mishra N. Graphene growth on silicon carbide: A review / Mishra N., Boeckl J., Motta N., Iacopi F. // Physica Status Solidi A – 2016. – Vol. 213,  $N_{2}$  9 – P. 2277–2289 — DOI:10.1002/pssa.201600091.

75. Bolotin K.I. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L. – 2008. – Vol. 146, – P. 351–355 — DOI:10.1016/j.ssc.2008.02.024.

76. Giesbers A.J.M. Surface phonon scattering in epitaxial graphene on 6H-SiC / Giesbers A.J.M., Procházka P., Flipse C.F.J. // Physical Review B – 2013. – Vol. 87, № 19 – P. 195405 – DOI:10.1103/PhysRevB.87.195405.

77. Lin J. Identification of dominant scattering mechanism in epitaxial graphene on SiC / Lin J., Guo L., Jia Y., Yang R., Wu S., Huang J., Guo Y., Li Z., Zhang G., Chen X. // Applied Physics Letters – 2014. – Vol. 104, № 18 – P. 183102 — DOI:10.1063/1.4875384.

78. Bostwick A. Observation of plasmarons in quasi-freestanding doped graphene / Bostwick A., Speck F., Seyller T., Horn K., Polini M., Asgari R., MacDonald A.H., Rotenberg E. // Science – 2010. – Vol. 328, № 5981 – P. 999–1002 — DOI:10.1126/science.1186489.

79. Ristein J. Origin of Doping in Quasi-Free-Standing Graphene on Silicon Carbide / Ristein J., Mammadov S., Seyller T. // Physical Review Letters – 2012. – Vol. 108, № 24 – P. 246104 – DOI:10.1103/PhysRevLett.108.246104.

80. Speck F. The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001) / Speck F., Jobst J., Fromm F., Ostler M., Waldmann D., Hundhausen M., Weber H.B., Seyller T. // Applied Physics Letters – 2011. – Vol. 99, № 12 – P. 122106 — DOI:10.1063/1.3643034.

81. Melios C. Carrier type inversion in quasi-free standing graphene: studies of local electronic

and structural properties / Melios C., Panchal V., Giusca C.E., Strupiński W., Silva S.R.P., Kazakova O. // Scientific Reports – 2015. – Vol. 5, № 1 – P. 10505 — DOI:10.1038/srep10505.

82. Speck F. Work function of graphene multilayers on SiC(0001) / Speck F., Krone J., Wiesmann V., Ristein J., Seyller T., Mammadov S., Raidel C., Wanke M. // 2D Materials – 2017. – Vol. 4,  $N_{2}$  1 – P. 015043 — DOI:10.1088/2053-1583/4/1/015043.

83. Sieber N. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H– SiC(0001) surfaces / Sieber N., Seyller T., Ley L., James D., Riley J.D., Leckey R.C.G., Polcik M. // Physical Review B – 2003. – Vol. 67, № 20 – P. 205304 — DOI:10.1103/PhysRevB.67.205304.

84. Bueno R.A. Applied Surface Science Structural characterization of as-grown and quasifree standing graphene layers on SiC / Bueno R.A., Palacio I., Munuera C., Aballe L., Foerster M., Strupinski W. // Applied Surface Science – 2019. – Vol. 466, № September 2018 – P. 51– 58 — DOI:10.1016/j.apsusc.2018.09.262.

85. Emery J.D. Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001) / Emery J.D., Wheeler V.H., Johns J.E., McBriarty M.E., Detlefs B., Hersam M.C., Kurt Gaskill D., Bedzyk M.J. // Applied Physics Letters – 2014. – Vol. 105, № 16 – P. 2–7 — DOI:10.1063/1.4899142.

86. Watcharinyanon S. Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001) / Watcharinyanon S., Virojanadara C., Osiecki J.R., Zakharov A.A., Yakimova R., Uhrberg R.I.G., Johansson L.I. // Surface Science – 2011. – Vol. 605, № 17–18 – P. 1662–1668 — DOI:10.1016/j.susc.2010.12.018.

87. Nakashima S. Raman Investigation of SiC Polytypes / Nakashima S., Harima H. // physica status solidi (a) – 1997. – Vol. 162, № 1 – P. 39–64 — DOI:10.1002/1521-396X(199707)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L.

88. Zhao J. Effect of rapid thermal annealing temperature on the formation of CoSi studied by x-ray photoelectron spectroscopy and micro-Raman spectroscopy / Zhao J., Ballast L.K., Hossain T.Z., Trostel R.E., Bridgman W.C. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films – 2000. – Vol. 18,  $N_{2}$  4 – P. 1690–1693 — DOI:10.1116/1.582408.

89. Liu F.M. Influence of annealing ambience on the formation of cobalt silicides / Liu F.M., Ren B., Jiang Y.X., Ye J.H., Tian Z.Q. // Chemical Physics Letters – 2003. – Vol. 372, № 1–2 – P. 15–21 — DOI:10.1016/S0009-2614(03)00330-0.

90. Liu F.M. Raman spectroscopic studies of the formation processes of cobalt suicide thin films / Liu F.M., Ye J.H., Ren B., Yang Z.L., Liao Y.Y., See A., Chan L., Tian Z.Q. // Thin Solid Films – 2005. – Vol. 471, № 1–2 – P. 257–263 — DOI:10.1016/j.tsf.2004.06.111.

91. Dickinson R.G. The crystal structure of molybdenite / Dickinson R.G., Pauling L. // Journal of the American Chemical Society – 1923. – Vol. 45, № 6 – P. 1466–1471 — DOI:10.1021/ja01659a020.

92. Joensen P. Single-layer MoS<sub>2</sub> / Joensen P., Frindt R.F., Morrison S.R. // Materials

Research Bulletin – 1986. – Vol. 21, № 4 – P. 457–461 — DOI:10.1016/0025-5408(86)90011-5.

93. Kheng K. Observation of negatively charged excitons X- in semiconductor quantum wells / Kheng K., Cox R.T., D'Aubigné M.Y., Bassani F., Saminadayar K., Tatarenko S. // Physical Review Letters – 1993. – Vol. 71, № 11 – P. 1752–1755 — DOI:10.1103/PhysRevLett.71.1752.

94. Tenne R. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. // Nature – 1992. – Vol. 360,  $N_{2}$  6403 – P. 444–446 – DOI:10.1038/360444a0.

95. Feldman Y. High-rate, gas-phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes / Feldman Y., Wasserman E., Srolovitz D.J., Tenne R. // Science – 1995. – Vol. 267, № 5195 – P. 222–225 — DOI:10.1126/science.267.5195.222.

96. Radisavljevic B. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors / Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. // Nature Nanotechnology – 2011. – Vol. 6, № 3 – P. 147–150 — DOI:10.1038/nnano.2010.279.

97. Splendiani A. Emerging photoluminescence in monolayer  $MoS_2$  / Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.Y., Galli G., Wang F. // Nano Letters – 2010. – Vol. 10, No 4 – P. 1271–1275 – DOI:10.1021/nl903868w.

98. Mak K.F. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides / Mak K.F., Shan J. // Nature Photonics – 2016. – Vol. 10, № 4 – P. 216–226 – DOI:10.1038/nphoton.2015.282.

99. Xia J. Transition metal dichalcogenides: structural, optical and electronic property tuning via thickness and stacking / Xia J., Yan J., Shen Z.X. // FlatChem – 2017. – Vol. 4, – P. 1–19 – DOI:10.1016/j.flatc.2017.06.007.

100. Zhang X.-X. Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe2 / Zhang X.-X., You Y., Zhao S.Y.F., Heinz T.F. // Physical Review Letters – 2015. – Vol. 115, № 25 – P. 257403 — DOI:10.1103/PhysRevLett.115.257403.

101. Courtade E. Charged excitons in monolayer WSe2: Experiment and theory / Courtade E., Semina M., Manca M., Glazov M.M., Robert C., Cadiz F., Wang G., Taniguchi T., Watanabe K., Pierre M., Escoffier W., Ivchenko E.L., Renucci P., Marie X., Amand T., Urbaszek B. // Physical Review B – 2017. – Vol. 96,  $N_{0}$  8 – P. 1–12 — DOI:10.1103/PhysRevB.96.085302.

102. Manzeli S. 2D transition metal dichalcogenides / Manzeli S., Ovchinnikov D., Pasquier D., Yazyev O. V., Kis A. // Nature Reviews Materials – 2017. – Vol. 2, № 8 – P. 17033 — DOI:10.1038/natrevmats.2017.33.

103. Xiao D. Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS<sub>2</sub> and Other Group-VI Dichalcogenides / Xiao D., Liu G.-B., Feng W., Xu X., Yao W. // Physical Review Letters – 2012. – Vol. 108, № 19 – P. 196802 — DOI:10.1103/PhysRevLett.108.196802.

104. Duerloo K.A.N. Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials / Duerloo K.A.N., Ong M.T., Reed E.J. // Journal of Physical Chemistry Letters – 2012. – Vol. 3, № 19 – P.

2871–2876 — DOI:10.1021/jz3012436.

105. Mak K.F. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor / Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. // Physical Review Letters – 2010. – Vol. 105, № 13 – P. 136805 — DOI:10.1103/PhysRevLett.105.136805.

106. Li T. Electronic Properties of  $MoS_2$  Nanoparticles / Li T., Galli G. // The Journal of Physical Chemistry C – 2007. – Vol. 111, No 44 – P. 16192–16196 — DOI:10.1021/jp075424v.

107. Zhu Z.Y. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors / Zhu Z.Y., Cheng Y.C., Schwingenschlögl U. // Physical Review B – 2011. – Vol. 84, № 15 – P. 153402 — DOI:10.1103/PhysRevB.84.153402.

108. Xu X. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides / Xu X., Yao W., Xiao D., Heinz T.F. // Nature Physics – 2014. – Vol. 10, № 5 – P. 343–350 — DOI:10.1038/nphys2942.

109. Berkelbach T.C. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides / Berkelbach T.C., Hybertsen M.S., Reichman D.R. // Physical Review B – 2013. – Vol. 88, № 4 – P. 045318 — DOI:10.1103/PhysRevB.88.045318.

110. Qiu D.Y. Optical Spectrum of MoS<sub>2</sub>: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States / Qiu D.Y., Jornada F.H. da, Louie S.G. // Physical Review Letters – 2013. – Vol. 111, № 21 – P. 216805 — DOI:10.1103/PhysRevLett.111.216805.

111. Zhang C. Direct imaging of band profile in single layer  $MoS_2$  on graphite: Quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending / Zhang C., Johnson A., Hsu C.L., Li L.J., Shih C.K. // Nano Letters – 2014. – Vol. 14, No 5 – P. 2443–2447 — DOI:10.1021/nl501133c.

112. Hill H.M. Observation of excitonic rydberg states in monolayer  $MoS_2$  and WS2 by photoluminescence excitation spectroscopy / Hill H.M., Rigosi A.F., Roquelet C., Chernikov A., Berkelbach T.C., Reichman D.R., Hybertsen M.S., Brus L.E., Heinz T.F. // Nano Letters – 2015. – Vol. 15, No 5 – P. 2992–2997 — DOI:10.1021/nl504868p.

113. Mak K.F. Tightly bound trions in monolayer  $MoS_2$  / Mak K.F., He K., Lee C., Lee G.H., Hone J., Heinz T.F., Shan J. // Nature Materials – 2013. – Vol. 12, No 3 – P. 207–211 — DOI:10.1038/nmat3505.

114. Ross J.S. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor / Ross J.S., Wu S., Yu H., Ghimire N.J., Jones A.M., Aivazian G., Yan J., Mandrus D.G., Xiao D., Yao W., Xu X. // Nature Communications – 2013. – Vol. 4, – P. 1473–1476 — DOI:10.1038/ncomms2498.

115. Ye Z. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide / Ye Z., Cao T., O'Brien K., Zhu H., Yin X., Wang Y., Louie S.G., Zhang X. // Nature – 2014. – Vol. 513, № 7517 – P. 214–218 — DOI:10.1038/nature13734.

116. Chernikov A. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS2 / Chernikov A., Berkelbach T.C., Hill H.M., Rigosi A., Li Y., Aslan O.B., Reichman

D.R., Hybertsen M.S., Heinz T.F. // Physical Review Letters – 2014. – Vol. 113, № 7 – P. 076802 — DOI:10.1103/PhysRevLett.113.076802.

117. Liu G.-B. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides / Liu G.-B., Shan W.-Y., Yao Y., Yao W., Xiao D. // Physical Review B – 2013. – Vol. 88, № 8 – P. 085433 — DOI:10.1103/PhysRevB.88.085433.

118. Ivchenko E.L.Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures / E. L. Ivchenko – Alpha Science, Harrow, UK, 2005.

119. Drüppel M. Diversity of trion states and substrate effects in the optical properties of an  $MoS_2$  monolayer / Drüppel M., Deilmann T., Krüger P., Rohlfing M. // Nature Communications – 2017. – Vol. 8, No 1 – P. 1–7 — DOI:10.1038/s41467-017-02286-6.

120. Wang G. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / Wang G., Chernikov A., Glazov M.M., Heinz T.F., Marie X., Amand T., Urbaszek B. // Reviews of Modern Physics – 2018. – Vol. 90, № 2 – P. 21001 — DOI:10.1103/RevModPhys.90.021001.

121. Haug H.Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors / H. Haug, S. W. Koch – WORLD SCIENTIFIC, 2004.

122. Feldmann J. Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells / Feldmann J., Peter G., Göbel E.O., Dawson P., Moore K., Foxon C., Elliott R.J. // Physical Review Letters – 1987. – Vol. 59, № 20 – P. 2337–2340 — DOI:10.1103/PhysRevLett.59.2337.

123. Korn T. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer  $MoS_2$  / Korn T., Heydrich S., Hirmer M., Schmutzler J., Schller C. // Applied Physics Letters – 2011. – Vol. 99, No 10 – P. 2–5 – DOI:10.1063/1.3636402.

124. Palummo M. Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides / Palummo M., Bernardi M., Grossman J.C. // Nano Letters – 2015. – Vol. 15,  $N_{2}$  5 – P. 2794–2800 — DOI:10.1021/nl503799t.

125. Coehoorn R. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. II. The nature of the optical band gaps / Coehoorn R., Haas C., Groot R.A. De // Physical Review B – 1987. – Vol. 35,  $N_{2}$  12 – P. 6203–6206 — DOI:10.1103/PhysRevB.35.6203.

126. Wang G. In-Plane Propagation of Light in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: Optical Selection Rules / Wang G., Robert C., Glazov M.M., Cadiz F., Courtade E., Amand T., Lagarde D., Taniguchi T., Watanabe K., Urbaszek B., Marie X. // Physical Review Letters – 2017. – Vol. 119, № 4 – P. 047401 — DOI:10.1103/PhysRevLett.119.047401.

127. Glazov M.M. Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / Glazov M.M., Ivchenko E.L., Wang G., Amand T., Marie X., Urbaszek B., Liu B.L. // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2015. – Vol. 252, № 11 – P. 2349–2362 — DOI:10.1002/pssb.201552211.

128. Koster G.F.Properties of the Thirty-two Point Groups / G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler – M.I.T. Press, 1963.

129. Robert C. Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / Robert C., Amand T., Cadiz F., Lagarde D., Courtade E., Manca M., Taniguchi T., Watanabe K., Urbaszek B., Marie X. // Physical Review B – 2017. – Vol. 96, № 15 – P. 155423 — DOI:10.1103/PhysRevB.96.155423.

130. Дурнев М.В. Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихалькогенидов переходных металлов / Дурнев М.В., Глазов М.М. // Успехи физических наук – 2018. – Т. 188, № 09 – С. 913–934 — DOI:10.3367/UFNr.2017.07.038172.

131. Zhang X.X. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe 2 / Zhang X.X., Cao T., Lu Z., Lin Y.C., Zhang F., Wang Y., Li Z., Hone J.C., Robinson J.A., Smirnov D., Louie S.G., Heinz T.F. // Nature Nanotechnology – 2017. – Vol. 12, № 9 – P. 883–888 — DOI:10.1038/nnano.2017.105.

132. Molas M.R. Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides / Molas M.R., Faugeras C., Slobodeniuk A.O., Nogajewski K., Bartos M., Basko D.M., Potemski M. // 2D Materials – 2017. – Vol. 4, № 2 – P. 021003 — DOI:10.1088/2053-1583/aa5521.

133. Echeverry J.P. Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / Echeverry J.P., Urbaszek B., Amand T., Marie X., Gerber I.C. // Physical Review B – 2016. – Vol. 93, № 12 – P. 121107 — DOI:10.1103/PhysRevB.93.121107.

134. Kormányos A. k · p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors / Kormányos A., Burkard G., Gmitra M., Fabian J., Zólyomi V., Drummond N.D., Fal'ko V. // 2D Materials – 2015. – Vol. 2, № 2 – P. 022001 — DOI:10.1088/2053-1583/2/2/022001.

135. Robert C. Measurement of the spin-forbidden dark excitons in  $MoS_2$  and  $MoSe_2$  monolayers / Robert C., Han B., Kapuscinski P., Delhomme A., Faugeras C., Amand T., Molas M.R., Bartos M., Watanabe K., Taniguchi T., Urbaszek B., Potemski M., Marie X. // Nature Communications – 2020. – Vol. 11, No 1 – P. 4037 — DOI:10.1038/s41467-020-17608-4.

136. Glazov M.M. Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides / Glazov M.M., Amand T., Marie X., Lagarde D., Bouet L., Urbaszek B. // Physical Review B – 2014. – Vol. 89, № 20 – P. 201302 — DOI:10.1103/PhysRevB.89.201302.

137. Donck M. Van der Strong valley Zeeman effect of dark excitons in monolayer transition metal dichalcogenides in a tilted magnetic field / Donck M. Van der, Zarenia M., Peeters F.M. // Physical Review B – 2018. – Vol. 97, № 8 – P. 081109 — DOI:10.1103/PhysRevB.97.081109.

138. Slobodeniuk A.O. Spin-flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / Slobodeniuk A.O., Basko D.M. // 2D Materials – 2016. – Vol. 3,  $N_{2}$  3 – P. 035009 — DOI:10.1088/2053-1583/3/3/035009.

139. Uchiyama Y. Momentum-forbidden dark excitons in hBN-encapsulated monolayer  $MoS_2$  / Uchiyama Y., Kutana A., Watanabe K., Taniguchi T., Kojima K., Endo T., Miyata Y., Shinohara H., Kitaura R. // npj 2D Materials and Applications – 2019. – Vol. 3, No1 - P. 26 - DOI:10.1038/s41699-019-0108-4.

140. Walsh L.A. van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators / Walsh L.A., Hinkle C.L. // Applied Materials Today – 2017. – Vol. 9, – P. 504–515 — DOI:10.1016/j.apmt.2017.09.010.

141. Lee Y.-H. Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition / Lee Y.-H., Zhang X.-Q., Zhang W., Chang M.-T., Lin C.-T., Chang K.-D., Yu Y.-C., Wang J.T.-W., Chang C.-S., Li L.-J., Lin T.-W. // Advanced Materials – 2012. – Vol. 24, № 17 – P. 2320–2325 — DOI:10.1002/adma.201104798.

142. Смагулова С.А. Исследование свойств двумерных пленок MoS2 и WS2, синтезированных химическим газофазным методом / Смагулова С.А., Винокуров П.В., Семенова А.А., Попова Е.И., Васильева Ф.Д., Образцова Е.Д., Федотов П.В., Антонова И.В. // Физика и техника полупроводников – 2020. – Т. 54, № 4 – С. 376 — DOI:10.21883/FTP.2020.04.49145.9332.

143. Conley H.J. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer  $MoS_2$  / Conley H.J., Wang B., Ziegler J.I., Haglund R.F., Pantelides S.T., Bolotin K.I. // Nano Letters – 2013. – Vol. 13, No 8 – P. 3626–3630 — DOI:10.1021/nl4014748.

144. Lloyd D. Band Gap Engineering with Ultralarge Biaxial Strains in Suspended Monolayer MoS<sub>2</sub> / Lloyd D., Liu X., Christopher J.W., Cantley L., Wadehra A., Kim B.L., Goldberg B.B., Swan A.K., Bunch J.S. // Nano Letters – 2016. – Vol. 16, № 9 – P.5836–5841 — DOI:10.1021/acs.nanolett.6b02615.

145. Zhu C.R. Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer  $MoS_2$  / Zhu C.R., Wang G., Liu B.L., Marie X., Qiao X.F., Zhang X., Wu X.X., Fan H., Tan P.H., Amand T., Urbaszek B. // Physical Review B – 2013. – Vol. 88, No 12 – P. 121301 — DOI:10.1103/PhysRevB.88.121301.

146. He K. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin  $MoS_2$  / He K., Poole C., Mak K.F., Shan J. // Nano Letters – 2013. – Vol. 13,  $N_2 6 - P. 2931-2936 - DOI:10.1021/nl4013166$ .

147. Li Z. Graphene Quantum Dots Doping of MoS<sub>2</sub> Monolayers / Li Z., Ye R., Feng R., Kang Y., Zhu X., Tour J.M., Fang Z. // Advanced Materials – 2015. – Vol. 27, № 35 – P. 5235–5240 – DOI:10.1002/adma.201501888.

148. Zhang X. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material / Zhang X., Qiao X.F., Shi W., Wu J. Bin, Jiang D.S., Tan P.H. // Chemical Society Reviews – 2015. – Vol. 44, № 9 – P. 2757–2785 — DOI:10.1039/c4cs00282b.

149. Li H. From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering / Li H., Zhang Q., Yap C.C.R., Tay B.K., Edwin T.H.T., Olivier A., Baillargeat D. // Advanced Functional Materials – 2012. – Vol. 22, № 7 – P. 1385–1390 — DOI:10.1002/adfm.201102111.

150. Rice C. Raman-scattering measurements and first-principles calculations of straininduced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub> / Rice C., Young R.J., Zan R., Bangert U., Wolverson D., Georgiou T., Jalil R., Novoselov K.S. // Physical Review B – 2013. – Vol. 87,  $N_{2}$  8 – P. 081307 — DOI:10.1103/PhysRevB.87.081307.

151. Kim H. Influence of chemical treatment on strain and charge doping in vertically stacked monolayer–bilayer MoS<sub>2</sub> / Kim H., Lee T., Ko H., Kim S.M., Rho H. // Applied Physics Letters – 2020. – Vol. 117, № 20 – P. 202104 — DOI:10.1063/5.0024652.

152. Zhang X. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer  $MoS_2$  / Zhang X., Han W.P., Wu J.B., Milana S., Lu Y., Li Q.Q., Ferrari A.C., Tan P.H. // Physical Review B – 2013. – Vol. 87, No 11 – P. 115413 — DOI:10.1103/PhysRevB.87.115413.

153. Boukhicha M. Anharmonic phonons in few-layer MoS<sub>2</sub>: Raman spectroscopy of ultralow energy compression and shear modes / Boukhicha M., Calandra M., Measson M.-A., Lancry O., Shukla A. // Physical Review B – 2013. – Vol. 87, № 19 – P. 195316 — DOI:10.1103/PhysRevB.87.195316.

154. Labeau O. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe Quantum Dots / Labeau O., Tamarat P., Lounis B. // Physical Review Letters – 2003. – Vol. 90, № 25 – P. 257404 — DOI:10.1103/PhysRevLett.90.257404.

155. Selig M. Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides / Selig M., Berghäuser G., Richter M., Bratschitsch R., Knorr A., Malic E. // 2D Materials – 2018. – Vol. 5, № 3 – P. 035017 — DOI:10.1088/2053-1583/aabea3.

156. Bao D. Probing momentum-indirect excitons by near-resonance photoluminescence excitation spectroscopy in WS2 monolayer / Bao D., Águila A.G. del, Thu Ha Do T., Liu S., Pei J., Xiong Q. // 2D Materials – 2020. – Vol. 7, № 3 – P. 031002 — DOI:10.1088/2053-1583/ab817a.

157. Chang C.-H. Orbital analysis of electronic structure and phonon dispersion in MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> monolayer under strain / Chang C.-H., Fan X., Lin S.-H., Kuo J.-L. // Physical Review B – 2013. – Vol. 88, № 19 – P. 195420 — DOI:10.1103/PhysRevB.88.195420.

158. Peelaers H. Effects of strain on band structure and effective masses in  $MoS_2$  / Peelaers H., Walle C.G. Van de // Physical Review B – 2012. – Vol. 86, No 24 – P. 241401 — DOI:10.1103/PhysRevB.86.241401.

159. Yun W.S. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX2 semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) / Yun W.S., Han S.W., Hong S.C., Kim I.G., Lee J.D. // Physical Review B – 2012. – Vol. 85,  $N_{2}$  3 – P. 033305 – DOI:10.1103/PhysRevB.85.033305.

160. Scalise E. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of  $MoS_2$  / Scalise E., Houssa M., Pourtois G., Afanas'ev V., Stesmans A. // Nano Research – 2012. – Vol. 5, No 1 – P. 43–48 — DOI:10.1007/s12274-011-0183-0.

161. Plechinger G. Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal

expansion of the substrate / Plechinger G., Castellanos-Gomez A., Buscema M., Zant H.S.J. van der, Steele G.A., Kuc A., Heine T., Schüller C., Korn T. // 2D Materials – 2015. – Vol. 2, № 1 – P. 015006 — DOI:10.1088/2053-1583/2/1/015006.

162. Rosati R. Strain-dependent exciton diffusion in transition metal dichalcogenides / Rosati R., Brem S., Perea-Causín R., Schmidt R., Niehues I., Michaelis de Vasconcellos S., Bratschitsch R., Malic E. // 2D Materials – 2021. – Vol. 8, № 1 – P. 015030 — DOI:10.1088/2053-1583/abbd51.

163. Hui Y.Y. Exceptional Tunability of Band Energy in a Compressively Strained Trilayer MoS<sub>2</sub> Sheet / Hui Y.Y., Liu X., Jie W., Chan N.Y., Hao J., Hsu Y.-T., Li L.-J., Guo W., Lau S.P. // ACS Nano – 2013. – Vol. 7, № 8 – P. 7126–7131 — DOI:10.1021/nn4024834.

164. Arora A. Excitonic resonances in thin films of WSe<sub>2</sub>: From monolayer to bulk material / Arora A., Koperski M., Nogajewski K., Marcus J., Faugeras C., Potemski M. // Nanoscale – 2015. – Vol. 7, № 23 – P. 10421–10429 — DOI:10.1039/c5nr01536g.

165. Saigal N. Exciton binding energy in bulk MoS<sub>2</sub>: A reassessment / Saigal N., Sugunakar V., Ghosh S. // Applied Physics Letters – 2016. – Vol. 108, № 13 – P. 132105 — DOI:10.1063/1.4945047.

166. Moody G. Exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides / Moody G., Schaibley J., Xu X. // Journal of the Optical Society of America B – 2016. – Vol. 33,  $N_{2}$  7 – P. C39 — DOI:10.1364/JOSAB.33.000C39.

167. Lagarde D. Carrier and Polarization Dynamics in Monolayer  $MoS_2$  / Lagarde D., Bouet L., Marie X., Zhu C.R., Liu B.L., Amand T., Tan P.H., Urbaszek B. // Physical Review Letters – 2014. – Vol. 112, No 4 – P. 047401 — DOI:10.1103/PhysRevLett.112.047401.

168. Li Z. Fine structures of valley-polarized excitonic states in monolayer transitional metal dichalcogenides / Li Z., Wang T., Miao S., Lian Z., Shi S.-F. // Nanophotonics – 2020. – Vol. 9, № 7 – P. 1811–1829 — DOI:10.1515/nanoph-2020-0054.

169. Toropov A.A. Strongly Confined Excitons in GaN/AlN Nanostructures with Atomically Thin GaN Layers for Efficient Light Emission in Deep-Ultraviolet / Toropov A.A., Evropeitsev E.A., Nestoklon M.O., Smirnov D.S., Shubina T. V., Kaibyshev V.K., Budkin G. V., Jmerik V.N., Nechaev D. V., Rouvimov S., Ivanov S. V., Gil B. // Nano Letters – 2020. – Vol. 20, № 1 – P. 158–165 — DOI:10.1021/acs.nanolett.9b03517.

170. Efros A.L. Luminescence polarization of CdSe microcrystals / Efros A.L. // Physical Review B – 1992. – Vol. 46, № 12 – P. 7448–7458 — DOI:10.1103/PhysRevB.46.7448.

171. Smirnova O.O. Temperature activation of indirect exciton in nanostructures based on  $MoS_2$  / Smirnova O.O., Eliseyev I.A., Rodina A. V., Shubina T. V. // Journal of Physics: Conference Series – 2020. – Vol. 1482, No 1 – P. 012038 — DOI:10.1088/1742-6596/1482/1/012038.

172. Qiang G. Polarized emission of CdSe nanocrystals in magnetic field: The role of phononassisted recombination of the dark exciton / Qiang G., Golovatenko A.A., Shornikova E. V., Yakovlev D.R., Rodina A. V., Zhukov E.A., Kalitukha I. V., Sapega V.F., Kaibyshev V.K., Prosnikov M.A., Christianen P.C.M., Onushchenko A.A., Bayer M. // Nanoscale – 2021. – Vol. 13, № 2 – P. 790–800 — DOI:10.1039/d0nr07117j.

173. Tongay S. Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors:  $MoSe_2$  versus  $MoS_2$  / Tongay S., Zhou J., Ataca C., Lo K., Matthews T.S., Li J., Grossman J.C., Wu J. // Nano Letters – 2012. – Vol. 12, No 11 – P. 5576–5580 – DOI:10.1021/nl302584w.

174. Ruiz-Tijerina D.A. Hybrid k p tight-binding model for subbands and infrared intersubband optics in few-layer films of transition-metal dichalcogenides: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> / Ruiz-Tijerina D.A., Danovich M., Yelgel C., Zólyomi V., Fal'ko V.I. // Physical Review B – 2018. – Vol. 98, № 3 – P. 035411 — DOI:10.1103/PhysRevB.98.035411.

175. Rodina A. V. Spin Physics of Excitons in Colloidal Nanocrystals / Rodina A. V., Golovatenko A.A., Shornikova E. V., Yakovlev D.R. // Physics of the Solid State – 2018. – Vol. 60,  $N_{2}$  8 – P. 1537–1553 — DOI:10.1134/S106378341808019X.

176. Durnev M. V. Excitons and trions in two-dimensional semiconductors based on transition metal dichalcogenides / Durnev M. V., Glazov M.M. // Physics-Uspekhi – 2018. – Vol. 61, № 9 – P. 825–845 — DOI:10.3367/UFNe.2017.07.038172.

177. Zollner K. Strain-tunable orbital, spin-orbit, and optical properties of monolayer transition-metal dichalcogenides / Zollner K., Junior P.E.F., Fabian J. // Physical Review B – 2019. – Vol. 100, № 19 – P. 195126 — DOI:10.1103/PhysRevB.100.195126.

178. Song Y. Transport Theory of Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides through Symmetry / Song Y., Dery H. // Physical Review Letters – 2013. – Vol. 111, № 2 – P. 026601 — DOI:10.1103/PhysRevLett.111.026601.

179. Dery H. Polarization analysis of excitons in monolayer and bilayer transition-metal dichalcogenides / Dery H., Song Y. // Physical Review B – 2015. – Vol. 92, № 12 – P. 125431 – DOI:10.1103/PhysRevB.92.125431.

180. Shubina T. V. Excitonic Emission in van der Waals Nanotubes of Transition Metal Dichalcogenides / Shubina T. V., Remškar M., Davydov V.Y., Belyaev K.G., Toropov A.A., Gil B. // Annalen der Physik – 2019. – Vol. 531, № 6 – P. 1800415 — DOI:10.1002/andp.201800415.

181. Han X. Effects of Hexagonal Boron Nitride Encapsulation on the Electronic Structure of Few-Layer MoS<sub>2</sub> / Han X., Lin J., Liu J., Wang N., Pan D. // Journal of Physical Chemistry C – 2019. – Vol. 123, № 23 – P.14797–14802 — DOI:10.1021/acs.jpcc.9b02549.

182. Arora A. Dark trions govern the temperature-dependent optical absorption and emission of doped atomically thin semiconductors / Arora A., Wessling N.K., Deilmann T., Reichenauer T., Steeger P., Kossacki P., Potemski M., Michaelis De Vasconcellos S., Rohlfing M., Bratschitsch R. // Physical Review B – 2020. – Vol. 101, № 24 – P. 241413 — DOI:10.1103/PhysRevB.101.241413.

183. Paradisanos I. Controlling interlayer excitons in MoS<sub>2</sub> layers grown by chemical vapor deposition / Paradisanos I., Shree S., George A., Leisgang N., Robert C., Watanabe K., Taniguchi T., Warburton R.J., Turchanin A., Marie X., Gerber I.C., Urbaszek B. // Nature

Communications – 2020. – Vol. 11, № 1 – P. 2391 — DOI:10.1038/s41467-020-16023-z.

184. Nechaev D. V. Pulsed growth techniques in plasma-assisted molecular beam epitaxy of AlxGa1-xN layers with medium Al content (x=0.4-0.6) / Nechaev D. V., Brunkov P.N., Troshkov S.I., Jmerik V.N., Ivanov S. V. // Journal of Crystal Growth – 2015. – Vol. 425, – P. 9–12 — DOI:10.1016/j.jcrysgro.2015.03.055.

185. Heying B. Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy / Heying B., Averbeck R., Chen L.F., Haus E., Riechert H., Speck J.S. // Journal of Applied Physics – 2000. – Vol. 88, № 4 – P. 1855–1860 — DOI:10.1063/1.1305830.

186. Northrup J.E. Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model / Northrup J.E., Neugebauer J., Feenstra R.M., Smith A.R. // Physical Review B – 2000. – Vol. 61,  $N_{0}$  15 – P. 9932–9935 — DOI:10.1103/PhysRevB.61.9932.

187. Demangeot F. Coupling of GaN- and AlN-like longitudinal optic phonons in Ga1–xAlxN solid solutions / Demangeot F., Groenen J., Frandon J., Renucci M.A., Briot O., Clur S., Aulombard R.L. // Applied Physics Letters – 1998. – Vol. 72, № 21 – P. 2674–2676 — DOI:10.1063/1.121095.

188. Klochikhin A.A. Statistical Ga clusters and  $A_1$ (TO) gap mode in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> alloys / Klochikhin A.A., Davydov V.Y., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Nikolaev A.E., Baidakova M. V., Aderhold J., Graul J., Stemmer J., Semchinova O. // Physical Review B – 2000. – Vol. 62, No 4 – P.2522–2535 — DOI:10.1103/PhysRevB.62.2522.

189. Holtz M. Composition dependence of the optical phonon energies in hexagonal AlxGa1xN / Holtz M., Prokofyeva T., Seon M., Copeland K., Vanbuskirk J., Williams S., Nikishin S.A., Tretyakov V., Temkin H. // Journal of Applied Physics – 2001. – Vol. 89, № 12 – P. 7977–7982 — DOI:10.1063/1.1372661.

190. Davydov V.Y. Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal AlxGa1-xN alloys / Davydov V.Y., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Nikolaev A.E., Lundin W. V., Usikov A.S., Klochikhin A.A., Aderhold J., Graul J., Semchinova O., Harima H. // Physical Review B – 2002. – Vol. 65, № 12 – P. 125203 — DOI:10.1103/PhysRevB.65.125203.

191. Davydov V.Y. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN / Davydov V.Y., Kitaev Y.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A. // Physical Review B – 1998. – Vol. 58, № 19 – P. 12899–12907 — DOI:10.1103/PhysRevB.58.12899.

192. Tuschel D. Raman Thermometry / Tuschel D. // Spectroscopy – 2016. – Vol. 31, No12 – P. 8–13.

193. Shuker R. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials / Shuker R., Gammon R.W. // Physical Review Letters – 1970. – Vol. 25,  $N_{2} 4 - P. 222-225 - DOI:10.1103/PhysRevLett.25.222.$ 

194. Gonze X. First-principles computation of material properties: The ABINIT software project / Gonze X., Beuken J.M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.M., Sindic L., Verstraete M., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez P., Raty J.Y.,

Allan D.C. // Computational Materials Science – 2002. – Vol. 25, № 3 – P. 478–492 — DOI:10.1016/S0927-0256(02)00325-7.

195. Gonze X. A brief introduction to the ABINIT software package / Gonze X., Rignanese G.M., Verstraete M., Beuken J.M., Pouillon Y., Caracas R., Jollet F., Torrent M., Zerah G., Mikami M., Ghosez P., Veithen M., Raty J.Y., Olevano V., Bruneval F., Reining L., Godby R., Onida G., Hamann D.R., Allan D.C. // Zeitschrift fur Kristallographie – 2005. – Vol. 220,  $N_{2}$  5–6 – P. 558–562 — DOI:10.1524/zkri.220.5.558.65066.

196. Gonze X. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., Caliste D., Caracas R., Côté M., Deutsch T., Genovese L., Ghosez P., Giantomassi M., Goedecker S., Hamann D.R., Hermet P., Jollet F., Jomard G., Leroux S., Mancini M., Mazevet S., Oliveira M.J.T., Onida G., Pouillon Y., Rangel T., Rignanese G.-M., Sangalli D., Shaltaf R., Torrent M., Verstraete M.J., Zerah G., Zwanziger J.W. // Computer Physics Communications – 2009. – Vol. 180, № 12 – P. 2582–2615 — DOI:10.1016/j.cpc.2009.07.007.

197. Sharma B.D. A refinement of the crystal structure of gallium / Sharma B.D., Donohue J. // Zeitschrift für Kristallographie – 1962. – Vol. 117, № 4 – P. 293–300 — DOI:10.1524/zkri.1962.117.4.293.

198. Reichardt V. Phonon dispersion relation of gallium / Reichardt V., Nicklow R.M., Dolling G., Smith H.G. // Bull. Am. Phys. Soc. – 1969. – Vol. 14, № 3 – P. 378.

199. Bosio L. Phonons in metastable beta gallium: neutron scattering measurements / Bosio L., Cortes R., Copley J.R.D., Teuchert W.D., Lefebvre J. // Journal of Physics F: Metal Physics – 1981. – Vol. 11, № 11 – P. 2261–2273 — DOI:10.1088/0305-4608/11/11/009.

200. Lyall K.R. Velocity of Sound and Acoustic Attenuation in Pure Gallium Single Crystals / Lyall K.R., Cochran J.F. // Canadian Journal of Physics – 1971. – Vol. 49, № 9 – P. 1075–1097 — DOI:10.1139/p71-133.

201. Lamb H. On the Vibrations of a Spherical Shell / Lamb H. // Proceedings of the London Mathematical Society – 1882. – Vol. s1-14, № 1 – P. 50–56 — DOI:10.1112/plms/s1-14.1.50.

202. Tamura A. Frequency spectrum of a small particle / Tamura A., Ichinokawa T. // Journal of Physics C: Solid State Physics – 1983. – Vol. 16,  $N_{24}$  – P. 4779–4788 – DOI:10.1088/0022-3719/16/24/011.

203. Duval E. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules / Duval E. // Physical Review B – 1992. – Vol. 46,  $N_{2}$  9 – P. 5795–5797 — DOI:10.1103/PhysRevB.46.5795.

204. Malinovsky V.K. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses / Malinovsky V.K., Sokolov A.P. // Solid State Communications – 1986. – Vol. 57,  $N_{2}$  9 – P. 757–761 – DOI:10.1016/0038-1098(86)90854-9.

205. Perticaroli S. Rigidity, secondary structure, and the universality of the boson peak in proteins / Perticaroli S., Nickels J.D., Ehlers G., Sokolov A.P. // Biophysical Journal – 2014. – Vol. 106, № 12 – P. 2667–2674 — DOI:10.1016/j.bpj.2014.05.009.

206. Schober H.R. Quasi-localized vibrations, boson peak and tunneling in glasses / Schober H.R., Parshin D.A., Gurevich V.L. // Journal of Physics: Conference Series – 2007. – Vol. 92,  $N_{2}$  1 – P. 012131 — DOI:10.1088/1742-6596/92/1/012131.

207. Davydov V. The Effect of Interface Diffusion on Raman Spectra of Wurtzite Short-Period GaN/AlN Superlattices / Davydov V., Roginskii E.M., Kitaev Y., Smirnov A., Eliseyev I., Zavarin E., Lundin W., Nechaev D., Jmerik V., Smirnov M., Pristovsek M., Shubina T. // Nanomaterials – 2021. – Vol. 11,  $N_{0}$  9 – P.2 396 — DOI:10.3390/nano11092396.