

Антистоксова люминесценция объемного β -InSe и его тонких пленок при оптическом ИК-возбуждении

С. Н. Николаев¹⁾, М. А. Чернопицкий, В. С. Багаев, В. С. Кривобок

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 ГСП-1 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2020 г.

После переработки 30 июня 2020 г.

Принята к публикации 2 июля 2020 г.

В объемных кристаллах β -InSe и полученных из них тонких пленках при низких температурах обнаружен новый механизм излучательной рекомбинации, приводящий к появлению интенсивной антистоксовой люминесценции с энергией фотонов 2.54 эВ. Соответствующая линия излучения по своему спектральному положению близка к экситонному резонансу прямого в k -пространстве межзонного перехода, который связан с рекомбинацией электронов из дна зоны проводимости с дырками на $Se-p_{xy}$ орбиталях. Обнаруженное антистоксово излучение, предположительно, связано с Оже-рекомбинацией не прямых в k -пространстве электронно-дырочных пар, приводящей к заселению нижележащих состояний валентной зоны. Обнаружено, что относительная интенсивность антистоксовой люминесценции более чем на два порядка возрастает при переходе от объемного InSe к пленкам InSe толщиной несколько десятков нанометров.

DOI: 10.31857/S1234567820150033

1. Введение. Последние годы активно развиваются области физики твердого тела, связанные с изучением слоистых полупроводников. Столь большой интерес к этим материалам связан с возможностью управлять их зонной структурой при уменьшении толщины пленок до единиц монослоев. Наряду с ди-халькогенидами переходных металлов, к таким соединениям, в частности, относятся монокхалькогениды элементов 3 группы: InSe, GaS, GaSe. InSe обладает высокой подвижностью носителей заряда, высоким квантовым выходом излучения и возможностью перестройки оптических свойств. Это определяет перспективность селенида индия для оптоэлектронных применений.

2. Объемный InSe. Кристалл InSe представляет собой набор слоев, содержащих 4 атомных плоскости Se-In-In-Se, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от взаимного расположения этих слоев выделяют несколько политипов [1, 2]. Рентгеноструктурный анализ образцов, отобранных для исследований, позволил определить их симметрию ($R\bar{6}_3/mmc$) и постоянные решетки ($a = 4.005 \text{ \AA}$, $c = 16.64 \text{ \AA}$). Такие параметры соответствуют β политипу InSe [3].

С начала исследований InSe ведется дискуссия о взаимном расположении экстремумов зоны проводимости и валентной зоны в k -пространстве. Прямой

край собственного поглощения объемного β -InSe составляет примерно 1.36 эВ [4]. С уменьшением толщины пленки InSe ширина запрещенной зоны увеличивается и переходит к выраженному непрямоуго в k -пространстве типу [5]. В работе [6] показано, что при высокой плотности экситонов в объемном InSe может наблюдаться неупругое экситон-экситонное рассеяние, что приводит к появлению в спектре соответствующей полосы излучения Р. В данной работе исследовалась возможность наблюдения многочастичных эффектов в InSe при существенно меньших плотностях возбуждения.

При исследовании спектров низкотемпературной фотолюминесценции β -InSe было обнаружено, что кроме излучения, связанного с оптическими переходами вблизи фундаментальной щели, также присутствует полоса с энергией фотона около 2.54 эВ. При ультрафиолетовом (УФ) возбуждении (штриховые линии на рис. 1) это излучение представляет собой широкую полосу и объясняется рекомбинацией горячих носителей заряда из дополнительных экстремумов зонной структуры. При переходе к ИК-возбуждению (790 нм, $\sim 1.57 \text{ эВ}$) видимое излучение объемного InSe падает по интенсивности более, чем на 3 порядка, и становится существенно уже спектрально, а спектр и интенсивность ИК-излучения практически не меняется. Данные спектры (черные кривые на рис. 1) характерны для кристаллов InSe высокого качества и представлены линиями излуче-

¹⁾e-mail: nikolaev-s@yandex.ru

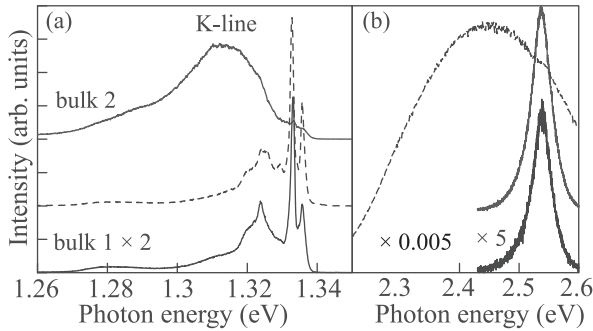


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры ИК (а) и видимой (б) фотолюминесценции объемного InSe (bulk 1, bulk 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (сплошные кривые) и 450 нм (штрих). Плотность мощности лазерного излучения составляла 2 Вт/см^2

ния свободного (FE, 1.3375 эВ) и связанных на мелких примесях (BE, 1.3355 и 1.3339 эВ) экситонов. Полоса с энергией 1.277 эВ связана с излучением донорно-акцепторных пар и наблюдается при низких температурах. В нарушенных областях спектр излучения β -InSe может существенно модифицироваться. В то же время спектральная форма линии в видимой области остается практически неизменной. Наибольшая интенсивность этой полосы была получена в точке bulk 2 (синие кривые на рис. 1). ИК-спектр в этой точке отличается пониженной интенсивностью экситонного излучения, а доминирует в спектре полоса с энергией 1.315 эВ. В ранних работах указывалось на возможную связь этой полосы (К) с излучением не прямой в k -пространстве электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) [7].

Для прояснения механизма, ответственного за появление интенсивного видимого излучения InSe, была измерена зависимость спектров видимой и ИК ФЛ от плотности мощности оптического возбуждения и температуры. Для большинства линий ИК-спектра при плотностях мощности меньше 1 Вт/см^2 наблюдается сверхлинейный рост интенсивности с показателем степени 1.5–2 с постепенным переходом к линейной зависимости при плотностях накачки 10 – 50 Вт/см^2 (см. рис. 2а).

Было обнаружено, что спектральная форма E'_1 -линии практически не меняется с изменением накачки. В точке bulk 1 интенсивность этой полосы растет сверхлинейно с показателем степени, близким к 1.5 (рис. 2б, +), а в точке bulk 2 – линейно (\times). В обоих случаях по аналогичному закону растет и интенсивность ИК-люминесценции образца в области линии 1.315 эВ. С ростом температуры E'_1 -полоса приобретает существенную асимметрию формы ли-

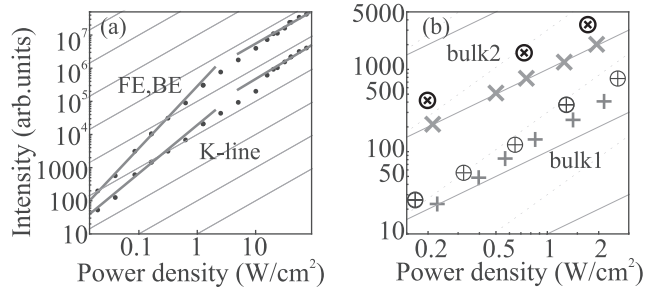


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость интенсивности ИК-люминесценции в области экситонного излучения и К-линии (1.32 эВ) от плотности мощности возбуждения. (б) – Зависимость интенсивности излучения InSe в видимой области спектра в точках bulk 1 (+) и bulk 2 (\times) и вблизи К-полосы излучения в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

нии, смещается в длинноволновую область спектра, ее интенсивность падает почти на порядок к 70 К (рис. 3). Можно оценить характерную энергию термической активации такого состояния, которая составляет $19 \pm 2 \text{ мэВ}$.

3. Пленки InSe. Была исследована возможность наблюдения обнаруженной полосы также в пленках InSe, полученных *top-down* методом. На вставках рис. 4 представлены снимки таких чешуек толщиной 70 и 25 нм на поверхности Si/SiO₂ подложки и их спектры в ИК и видимой областях спектра.

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

4. Обсуждение. В качестве механизмов антистоксовой люминесценции можно рассматривать излучение горячих носителей из высоколежащих долин и 2Eg-люминесценцию. 2Eg-люминесценция –

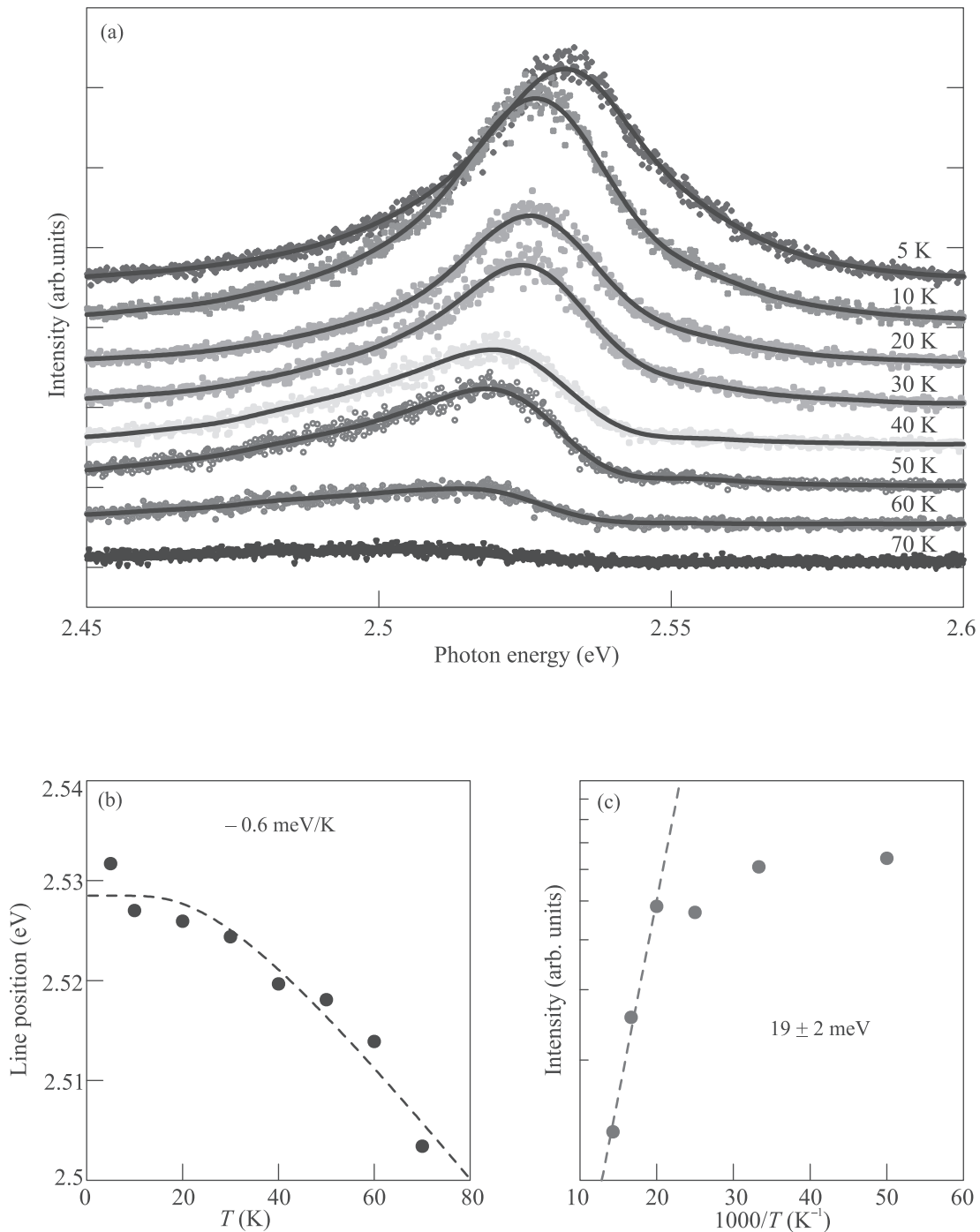


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Температурная зависимость видимого излучения β -InSe при плотности мощности 40 Вт/см^2 в диапазоне температур 5–70 К. Точками показаны экспериментальные данные, линии – результат интерполяции экспериментальных точек. Зависимость спектрального положения максимума этой полосы (b) и ее интегральной интенсивности (c) от температуры и обратной температуры соответственно. По спаду интенсивности с ростом температуры определена энергия связи, равная $19 \pm 2 \text{ мэВ}$

это излучение, наблюдающееся при совместной рекомбинации двух электронов и двух дырок с передачей энергии одному фотону [8]. Такое излучение

характерно для многочастичных состояний в непрямозонных гетероструктурах на основе Si и Ge [9]. Однако для 2Eg-люминесценции следовало бы ожи-

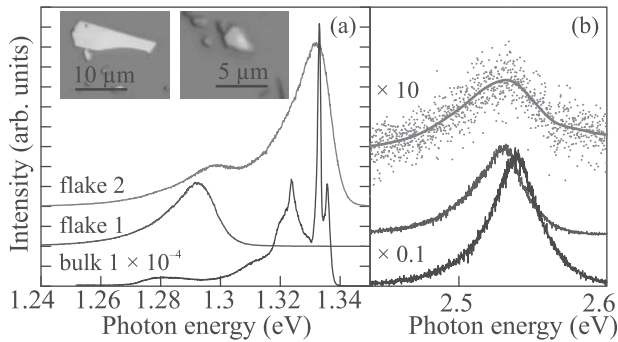


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры ИК (а) и видимой (б) фотолюминесценции чешуек InSe толщиной 70 нм (flake 1) и 25 нм (flake 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм с плотностью мощности 40 кВт/см². На вставках рис. (а) приведены оптические изображения чешуек flake 1 и flake 2, полученные в отраженном свете. Для сравнения приведены спектры объемного материала в тех же спектральных диапазонах при плотности возбуждения 2 Вт/см². Все спектры приведены к единице облученности образца и отражают эффективность преобразования падающего света в люминесценцию

дать чувствительности спектра излучения к фазовому составу экситонной подсистемы. Энергия фотонов 2E_g-люминесценции должна практически вдвое превышать энергию фотонов, наблюдаемых при рекомбинации одной электронно-дырочной пары в тех же многочастичных состояниях. Неясно, как в этом случае объяснить сдвиг E'_1 -полосы, по крайней мере, на 100 мэВ относительно удвоенной энергии фотонов в ИК-спектре.

Поэтому мы считаем, что природа E'_1 -полосы связана с заселением отщепленных подзон с последующей рекомбинацией горячих носителей заряда. В качестве такой подзоны мы рассматриваем максимум в валентной зоне, соответствующий Se- p_{xy} орбиталям [10].

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

При двухфотонном поглощении должен наблюдаться квадратичный рост интенсивности E'_1 -полосы. Кроме того, такой механизм не может объяснить различие спектров при возбуждении люминесценции УФ и ИК лазерами (рис. 1). Для двух других механизмов характерно заселение состояний вблизи Г-точки, а широкая полоса излучения при возбуждении УФ-лазером может быть связана с заселением локальных экстремумов вблизи других точек высокой симметрии.

Для вторичного фотовозбуждения дырок также следовало бы ожидать квадратичного роста скорости протекания этого процесса, пока не наступит насыщения дефектных состояний, на которых локализована дырка. При плотности мощности 0.2 Вт/см² еще не происходит насыщения примесных состояний (интенсивность донорно-акцепторных пар, 1.28 эВ, растет линейно), а E'_1 -линия уже растет медленнее, чем $I^{1.5}$.

Ранее линию излучения в γ -InSe в области 1.32 эВ связывали с излучением не прямой электронно-дырочной жидкости. В настоящее время считается, что зонная структура InSe трансформируется с уменьшением толщины пленки, приобретая не прямой в k -пространстве характер при толщине пленки в несколько монослоев. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) γ -InSe на Si(111) указывает на то, что этот переход происходит при толщине пленки 2 монослоя [5, 11]. Расчет зонной структуры β -InSe указывает на то, что такой переход может происходить при толщине в десятки монослоев [12]. Следует ожидать большой плотности состояний вблизи потолка валентной для пленок InSe, как до перехода к не прямому характеру зонной структуры, так и после него. Известно, что большая плотность состояний носителей заряда создает благоприятные условия для образования многочастичных состояний, а также увеличивает перенормировку запрещенной зоны в ЭДЖ. В многочастичных состояниях, в частности ЭДЖ, должны эффективно проходить процессы Оже-рекомбинации, когда одна из e-h пар рекомбинирует и передает свою энергию оставшемуся носителю заряда. Так как плотность ЭДЖ постоянна, то скорость протекания различных столкновительных процессов в ней должна быть постоянной, а количество столкновений растет линейно с накачкой ввиду увеличения объема, занимаемого жидкостью. В точке bulk 2, где регистрируется высокая интенсивность К-полосы, наблюдается линейная зависимость как самой К-линии, так и видимого излучения кристалла (рис. 2b). В точке bulk 1 интенсивность обеих линий падает, а зависимость от накачки приобретает нелинейный характер, что может указывать на вклад других многочастичных состояний в заселение отщепленной дырочной подзоны. Природа этой линии излучения и ее связь с заселением высокоэнергетических состояний требует дополнительного исследования.

5. Выводы. При фотовозбуждении β -InSe и полученных из него тонких пленок лазерным излучением с длиной волны 790 нм обнаружена полоса интен-

сивной антистоксовой люминесценции с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Это излучение объясняется возбуждением высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинацией и последующей их рекомбинацией в области межзонного экситонного перехода E'_1 . Для объемного InSe за Оже-рекомбинации ответственна, предположительно, электронно-дырочная жидкость, содержащая дырочные состояния с ненулевым квазиимпульсом. При переходе к тонким пленкам InSe, полученным с помощью механического слоения объемного материала, относительная интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает более чем на два порядка. Данный эффект мы предварительно связываем с влиянием структурных дефектов на электронно-дырочную систему тонких пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда # 18-72-00235 (раздел 2) и Российского фонда фундаментальных исследований # а 18-02-01129 (разделы 3, 4).

1. A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, *Phys. Status Solidi A* **31**(2), 469 (1975).
2. J. Srour, M. Badawi, F. E. H. Hassan, and A. Postnikov, *J. Chem. Phys.* **149**(5), 054106 (2018).
3. A. Politano, D. Campi, M. Cattelan, I. Ben Amara, S. Jaziri, A. Mazzotti, A. Barinov, B. Gürbulak, S. Duman, S. Agnoli, L. S. Caputi, G. Granozzi, and A. Cupolillo, *Sci. Rep.* **7**(1), 3445 (2017).
4. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, and A. Chevy, *Phys. Rev. B* **17**(12), 4718 (1978).
5. M. J. Hamer, J. Zultak, A. V. Tyurnina et al. (Collaboration), *ACS Nano* **13**, 2136 (2019).
6. T. V. Shubina, W. Desrat, M. Moret, A. Tiberj, O. Briot, V. Yu. Davydov, A. V. Platonov, M. A. Semina, and B. Gil, *Nat. Commun.* **10**(1), 3479 (2019).
7. M. O. Godzaev and B. E. Sernelius, *Phys. Rev. B* **33**(12), 8568 (1986).
8. T. W. Steiner, L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt, J.-P. Noël, N. L. Rowell, and D. C. Houghton, *Solid State Commun.* **89**(5), 429 (1994).
9. V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, A. V. Novikov, E. E. Onishchenko, and M. L. Skorikov, *Phys. Rev. B* **82**(11), 115313 (2010).
10. N. Kuroda, I. Munakata, and Yu. Nishina, *Solid State Commun.* **33**, 687 (1980).
11. I. A. Kibirev, A. V. Matetskiy, A. V. Zotov, and A. A. Saranin, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 191602 (2018).
12. D. V. Rybkovskiy, A. V. Osadchy, and E. D. Obraztsova, *Phys. Rev. B* **90**, 235302 (2014).