

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**Отделение физики твердого тела  
Лаборатория спектроскопии твердого тела**

**Елисеев Илья Александрович**

Научный доклад

**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

Санкт-Петербург

2022

Научный руководитель: **Давыдов Валерий Юрьевич**  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензенты: **Вербин Сергей Юрьевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики твердого тела, Феде-  
ральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Санкт-Петербург-  
ский государственный университет», физический  
факультет

**Кумзеров Юрий Александрович**,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник, заведующий лаборато-  
рией физики анизотропных материалов, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки «Фи-  
зико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Россий-  
ской академии наук»

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Для нового поколения электронных и оптоэлектронных 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 (МС). Графен в настоящее время является предметом обширных исследований, обусловленных его уникальными физическими свойствами и огромным потенциалом для создания приборов нового поколения. Сублимация кремния из полужолирующей 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-дер-ваальсова 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 ( $\text{MoS}_2$ ) 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  $\text{MoS}_2$  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,  $\text{MoS}_2$  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 (СР)  $(\text{GaN})_m/(\text{AlN})_n$  ( $m, n$  - количество монослоев) с периодами в несколько нанометров, а также гетероструктуры с одиночными и множественными монослойными квантовыми ямами (КЯ)  $\text{GaN}/\text{AlN}$ , являются важными элементами современных оптоэлектронных приборов. Устройства, созданные на их основе, работают в широчайшем спектральном интервале от глубокого ультрафиолетового до терагерцового диапазона частот, и широко используются в медицине, экологическом мониторинге, криминалистике, идентификации биологических веществ, помехозащищенной связи. Кроме того, СР  $\text{GaN}/\text{AlN}$  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  $\text{AlGaN}$ .

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 (КРС) 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 ( $\omega < 50 \text{ см}^{-1}$ ) 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 CP 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**:

1. 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.
2. 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 исследование интеркалированных атомами Co, Si, Fe и Mn пленок графена и буферного слоя, сформированных на поверхности SiC.
4. 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 AlGa<sub>N</sub>, выращенных в условиях сильного обогащения Ga, направленные на создание методики обнаружения наноразмерных кластеров Ga.

### **Научная новизна:**

1. На примере графеновых пленок, сформированных методом термической деструкции Si-границы подложки 4H-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, поскольку значение скорости Ферми электронов в графене зависит от диэлектрической проницаемости подложки.
2. Впервые с использованием метода 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 взаимное расположение и энергетическое расстояние между нижними разрешенными и запрещенными по спине оптическими экситонными переходами в зависимости от величины деформации для прямозонных переходов A-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 AlGa<sub>N</sub>, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ) в условиях сильного обогащения Ga, впервые обнаружен высокоинтенсивный асимметричный пик, температурная зависимость интенсивности которого подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. С 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** исследований заключается в важности созданных диагностических методик для совершенствования технологии синтеза 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-границы 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 ppb (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 интенсивность ФЛ и характерные времена ее затухания при различных температурах, что является определяющим фактором для применения атомарно-тонких слоев  $\text{MoS}_2$  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 CP 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:**

1. Оценка концентрации электронов в графене по данным КРС дает значения, согласующиеся с результатами, полученными с использованием методов ФЭСУР и эффекта Холла, только при учете величины скорости Ферми электронов, которая зависит от диэлектрической проницаемости подложки, на которой находится графен.
2. В монослое  $\text{MoS}_2$  разрешенное по спине (светлое) экситонное состояние является нижним по энергии в серии оптических переходов A-экситона, причем величина расщепления между светлым и темным экситонными состояниями зависит от деформации, увеличиваясь от  $\Delta_{AF} \sim -2$  мэВ при отсутствии деформации до  $\Delta_{AF} \sim -4$  мэВ при деформации сжатия  $\varepsilon \sim -0.12\%$ . В бислое  $\text{MoS}_2$  при  $\varepsilon \sim -0.28\%$  снимается вырождение экситонных подуровней; при этом нижним в серии A-экситона также является светлое состояние ( $\Delta_{AF} \sim -10$  мэВ), тогда как в серии непрямого экситона - темное состояние ( $\Delta_{AF} \sim +3$  мэВ).
3. 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 научном докладе 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, представленных в научном докладе, докладывались на следующих международных конференциях: 6-ом международном симпозиуме по графеновым приборам (ISGD-6, Санкт-Петербург, 2018); 20-й всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2018); 16-й международной Зимней школе по физике полупроводников

(Санкт-Петербург-Зеленогорск, 2019); 22-й, 23-й и 24-й международной конференции Физика А.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); 28-ом 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 научного доклада 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  $\text{MoS}_2$  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 научном докладе, изложены в 10 работах. Список работ приведен в заключении.

## Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы научного доклада, перечислены цели и задачи работы, показана новизна и практическая значимость проведённых исследований, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведено описание методик исследования оптических, структурных и электронных свойств 2D материалов и квази-2D структур на основе нитридов металлов третьей группы, а также методики получения структур пониженной размерности с использованием метода микромеханического отслаивания. Раздел 1 посвящен экспериментальной установке, предназначенной для измерения спектров КРС и ФЛ в широком спектральном диапазоне, а также в широком диапазоне температур и энергий возбуждения. В разделе 2 описывается установка, предназначенная для измерения спектров ФЛ с временным разрешением. Описание программного обеспечения, разработанного для обработки больших спектральных массивов, полученных при картировании образцов, приведено в разделе 3. В разделе 4 представлено описание установки для изготовления структур на основе двумерных материалов методом микромеханического отслаивания.

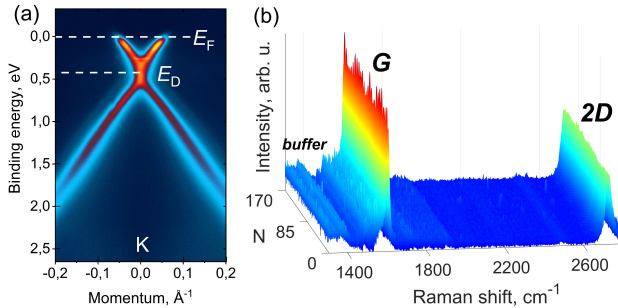
**Вторая глава** посвящена комплексным исследованиям пленок монослойного графена, сформированных методом термодеструкции Si-грани подложек 4H- и 6H-SiC (Gr/SiC). Технология формирования графена на полуизолирующих подложках SiC имеет множество преимуществ: высокое структурное совершенство графеновых пленок, их большая площадь (возможно получение графена на подложках диаметром до 6 дюймов), а также совместимость с существующими промышленными технологиями формирования полупроводниковых структур.

Спектроскопия КРС является признанным высокоинформативным инструментом исследования графеновых структур. Тем не менее, ее аналитические

возможности для изучения фундаментальных физических характеристик графена, выращенного на SiC, и развития на их основе новых диагностических методик, использованы далеко не полно.

Раздел 1 посвящен описанию спектра КРС графена, а также рассмотрению процессов, приводящих к возникновению основных линий в спектре.

В разделе 2 представлены результаты диагностики пленок графена на SiC с использованием большого набора экспериментальных методик: атомно-силовой микроскопии (АСМ), кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), спектроскопией рентгеновского поглощения вблизи К-края углерода (NEXAFS) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) свидетельствуют в пользу высокого качества, однородности и структурного совершенства полученных графеновых пленок. Основным свидетельством формирования на поверхности SiC однородной монослойной графеновой пленки является наличие нерасщепленного дираковского конуса в картине ФЭСУР для типичного образца графен/SiC (Gr/SiC), измеренной в окрестности К-точки зоны Бриллюэна (ЗБ) (рис. 1а).



**Рис. 1.** (а) Данные ФЭСУР о структуре электронных состояний вблизи К-точки ЗБ для типичного образца Gr/SiC. Ось импульса перпендикулярна направлению  $\Gamma - K$ . (б) Типичный массив спектров образца Gr/SiC после вычитания спектра подложки SiC. На спектре обозначены линии  $G$  и  $2D$  графена, а также вклад буферного слоя.  $N$  - порядковый номер спектра в массиве.

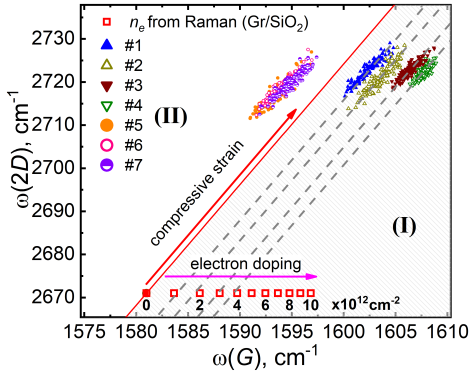
Данные спектроскопии КРС также указывают на высокое качество полученных пленок графена. В массиве, состоящем из 170 спектров КРС, измеренном на площади  $12 \times 12 \text{ мкм}^2$  (рис. 1б), наблюдаются только узкие и симметричные линии  $G$  и  $2D$ , и практически полностью отсутствует линия  $D$ , связанная с дефектами. В то же время концентрация свободных носителей заряда в образце достаточно высокая ( $5 - 8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). На это указывает отношение интенсивностей линий  $G$  и  $2D$  [1]. Такая концентрация типична для образцов графена, сформированных на SiC.

В разделе 3 излагается методика определения количества слоев графеновой пленки с использованием данных спектроскопии КРС. Известно, что контур линии  $2D$  в спектре КРС графена, природа которой имеет резонансный характер, может быть аппроксимирован набором компонент, число которых зависит от расщепления дираковского конуса, обусловленного увеличением количества слоев графена [2]. На основании согласия между совокупностью данных РФЭС, ФЭСУР, АСМ и КЗМ и данными спектроскопии КРС демонстрируется, 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. Данные спектроскопии КРС подтверждают сделанное на основе комплексных исследований заключение о преимущественно монослойном характере пленок графена, выращенных на SiC.

Методика оценки концентрации носителей заряда ( $n_e$ ) и величины деформации ( $\varepsilon$ ) в графене с использованием данных спектроскопии КРС рассмотрена в разделе 4. В нем представлен подробный обзор физических причин сдвига линий  $G$  и  $2D$  в спектрах КРС графена при изменении  $n_e$  и  $\varepsilon$ . Особое внимание уделено аномалии Кона, смещение которой из  $\Gamma$ -точки ЗБ при росте концентрации носителей заряда приводит к изменению частоты линии  $G$ . Рассмотрены также процессы, приводящие к сужению линии  $G$  с ростом  $n_e$ . В конце раздела демонстрируются основные принципы методики разделения вкладов  $n_e$  и  $\varepsilon$ , основанной на совместном анализе положения линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС [3].

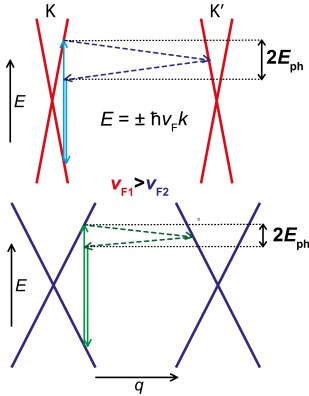


**Рис. 2.** Анализ положения линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС исследуемых образцов графена. Красный закрашенный квадрат - положение линий  $G$  и  $2D$  в спектре электрически нейтрального Gr/SiO<sub>2</sub> в отсутствие деформации. Красная линия - зависимость положения линий  $G$  и  $2D$  от величины  $\varepsilon$  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. Зависимости построены на основе данных работ [4] и [1] для Gr/SiO<sub>2</sub> соответственно.

В разделе 5 представлен анализ экспериментальных данных о положении линий  $G$  и  $2D$ , полученных при исследовании набора образцов высококачественного монослойного графена, выращенного на SiC. Всего было исследовано более 250 образцов графена. На рис. 2 в области I представлены данные КРС для четырех пленок графена на 4H-SiC, полученные в результате обработки массивов из 170 спектров, измеренных на площади  $12 \times 12$  мкм<sup>2</sup> для каждого образца. Видно, что данные всех образцов хорошо аппроксимируются набором зависимостей, параллельных зависимости от величины двуслойной деформации для нейтрального графена, построенной на основе данных работы [4]. Анализ данных на рис. 2 показывает, что все образцы подвержены значительной двуслойной деформации сжатия. Вариацию точек вдоль пунктирных линий следует связать с локальной неоднородностью в величине деформации, а вариацию по оси абсцисс - с локальной неоднородностью в концентрации электронов. Картина, наблюдаемая для этих образцов, а именно: частота линии  $G$  увеличивается при почти неизменном положении линии  $2D$ , указывает на увеличение концентрации электронов от образца #1 к образцу #4 [1].

Оценки  $n_e$  в графене на SiC, полученные с использованием спектроскопии КРС в рамках методики, разработанной для графена на подложке SiO<sub>2</sub> [1], имеют сильное расхождение с оценками, полученными с использованием данных

ФЭСУР (см. таблицу 1). Более того, данные некоторых образцов (#5 – #7) попадают в область запрещенных значений частот линий  $G$  и  $2D$  (область II на рис. 2). Анализ данных КРС показывает, что эти образцы представляют собой монослойный графен высокого качества. В силу маленьких размеров образцов #5 – #7 провести измерения ФЭСУР, и, как следствие, оценить  $n_e$  в них данным методом не представлялось возможным. Однако полная ширина на половине высоты  $G$ -линии, а также отношение интенсивностей линий  $2D$  и  $G$  в спектрах этих образцов существенно больше, чем в спектрах образцов #1 – #4. Это указывает на то, что для образцов #5 – #7 характерна более низкая концентрация электронов [1], чем для образцов #1 – #4, данные которых попадают в область разрешенных значений I.



**Рис. 3.** Диаграмма, демонстрирующая резонансные процессы КРС, ответственные за появление  $2D$ -линии. Красные и синие сплошные линии отображают дисперсию электронных состояний для большей и меньшей  $v_F$  соответственно. Сплошные стрелки обозначают акты поглощения и испускания фотона, пунктирные стрелки обозначают акты рассеяния на фононах.

На основании рассмотрения процессов КРС, соответствующих линии  $2D$  в спектрах (рис. 3), был сделан вывод о влиянии скорости Ферми электронов в графене  $v_F$  на частоту линии  $2D$ . Согласно литературным данным, скорость Ферми электронов в графене на  $\text{SiO}_2$  ( $v_F = 1.09 \times 10^6$  м/с [5]) существенно больше, чем скорость Ферми электронов в графене на  $\text{SiC}$  ( $v_F = 0.9 \times 10^6$  м/с [6]). Как видно на рис. 3, при уменьшении  $v_F$  уменьшается волновой вектор фонона, участвующего в процессе рассеяния, соответствующего линии  $2D$ . В свою очередь, уменьшение волнового вектора приводит к увеличению частоты линии  $2D$  [7]. При этом скорость Ферми не влияет на положение линии  $G$  из-за нерезонансной природы соответствующего ей процесса рассеяния.

Выражение 1 связывает сдвиг линии  $2D$  ( $\Delta\omega_{2D}$ ) с изменением скорости Ферми от значения  $v_{F1}$  до  $v_{F2}$  [8]:

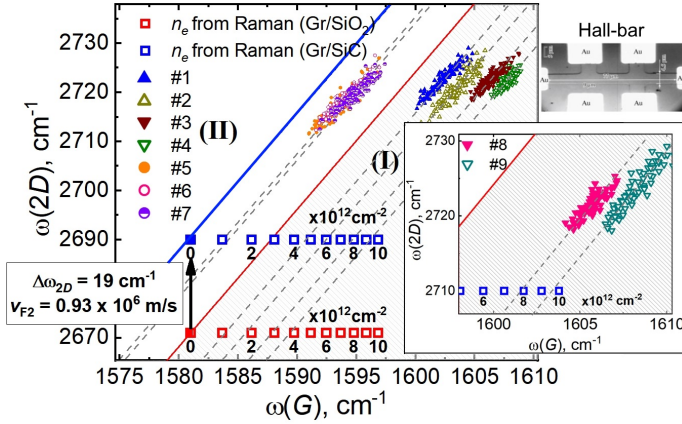
$$\Delta\omega_{2D} = \omega_l v_{TO} \left( \frac{1}{v_{F2}} - \frac{1}{v_{F1}} \right), \quad (1)$$

здесь  $\omega_l$ - частота лазерного излучения в  $\text{см}^{-1}$  ( $18797 \text{ см}^{-1}$  в случае использованной нами  $\lambda_l = 532 \text{ нм}$ ),  $v_{TO} = 601.7 \text{ м/с}$  – скорость звука для ТО-фонона в окрестности К-точки ЗБ [9].

Наилучшее согласие между оценками  $n_e$  из данных ФЭСУР, измерений эффекта Холла и спектроскопии КРС было достигнуто при сдвиге линии  $2D$  в сторону высоких частот на  $19 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2 и таблицу 1). Таким образом, согласно выражению 1, сдвиг линии  $2D$  на  $19 \text{ см}^{-1}$  соответствует уменьшению

$v_F$  от  $v_{F1} = 1,09 \times 10^6$  до  $v_{F2} = 0,93 \times 10^6$  м/с. Это качественно согласуется с литературными данными о величине  $v_F$  графена на подложках SiC [6].

Так как сдвиг линий  $G$  и  $2D$  определяется вкладами  $n_e$  и  $\epsilon$  одновременно, учет  $v_F$  влияет и на оценки  $\epsilon$ : отсутствие учета сдвига линии  $2D$  при уменьшении скорости Ферми приводит к завышенным оценкам величины  $\epsilon$ .



**Рис. 4.** Анализ положения линий  $G$  и  $2D$  в спектре исследуемых образцов графена. Сплошные линии - зависимость положения линий  $2D$  и  $G$  от величины  $\epsilon$  для электрически нейтрального графена (красная - для Gr/SiO<sub>2</sub> [4], синяя - для Gr/SiC по данным настоящей работы). Незакрашенные квадратные символы обозначают сдвиг линии  $G$  с ростом  $n_e$  при отсутствии деформации (красные - для Gr/SiO<sub>2</sub> [1], синие - для Gr/SiC по данным настоящей работы). Закрашенные квадраты обозначают положение линий  $G$  и  $2D$  в спектрах электрически нейтральных Gr/SiO<sub>2</sub> и Gr/SiC в отсутствие деформации. На вставке приведены данные КРС для образцов Gr/SiC,  $n_e$  в которых была оценена из измерений эффекта Холла.

**Таблица 1.** Сравнение оценок  $n_e$ , выполненных по данным ФЭСУР и измерений эффекта Холла, с оценками из данных КРС с использованием значений  $v_{F2} = 0.93 \times 10^6$  м/с и  $v_{F1} = 1.09 \times 10^6$  м/с.

Образец #	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$n_e$ (ФЭСУР, Холл*), $\times 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	5.4	5.9	8.3	9.6	-	-	-	7.5*	10.0*
$n_e$ (КРС, $v_{F2}$ ), $\times 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	4.7	6.0	7.9	9.4	1.0	1.0	1.1	7.8	9.5
$n_e$ (КРС, $v_{F1}$ ), $\times 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	1.1	1.7	2.9	3.7	-	-	-	2.7	3.9

В конце раздела приведено объяснение различий в величине  $v_F$  графена на различных подложках. Более высокий показатель диэлектрической проницаемости SiC ( $\epsilon = 6.52$  [10]) по сравнению с SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon = 3.90$  [11]) приводит к снижению скорости Ферми электронов в графене на SiC из-за увеличения экранировки кулоновского взаимодействия между электронами диэлектрическим окружением.

Таким образом, впервые было показано, что для правильной оценки концентрации электронов и значений деформации в графене по данным спектроскопии

КРС, необходимо учитывать величину скорости Ферми электронов в исследуемом графене. Следовательно, используемая при оценке  $n_e$  и  $\varepsilon$  корреляционная зависимость между положениями линий  $G$  и  $2D$  в случае двуслойной деформации  $\omega_{2D} = 2671 + 2.8(\omega_G - 1581)$ , верная для электрически нейтрального графена на  $\text{SiO}_2$ , должна быть преобразована к виду  $\omega_{2D} = 2690 + 2.8(\omega_G - 1581)$  для графена на  $\text{SiC}$ . Учет скорости Ферми необходим не только при исследовании графена, сформированного на  $\text{SiC}$ , но и для графена на любой другой подложке, так как значение скорости Ферми зависит от диэлектрической проницаемости подложки.

В разделе 6 представлены результаты исследования интеркалированных структур на основе систем  $\text{Gr}$ /буферный слой (БС)/ $\text{SiC}$  и  $\text{BC}/\text{SiC}$ . Буферный слой является промежуточным слоем углерода между графеном и  $\text{SiC}$ , близким по структуре к графену, но с отличиями от него электронными и колебательными свойствами из-за наличия ковалентных связей между частью атомов  $\text{C}$  данного слоя и атомами  $\text{Si}$  в  $\text{SiC}$ . Разрыв ковалентных связей  $\text{Si-C}$  и отделение БС от подложки позволяет превратить его в так называемый квазисвободный графен, который отличается от графена, выращенного на  $\text{SiC}$ , меньшей концентрацией носителей заряда и меньшей величиной деформации [12].

Параграф 6.1 посвящен исследованию процесса интеркаляции систем  $\text{BC}/\text{SiC}$  путем отжига в потоке водорода при высокой температуре. В спектрах КРС образца после отжига появились линии  $G$ ,  $2D$  и  $D$ , что подтверждает превращение БС в графен. Оценка степени дефектности кристаллической решетки графена, основанная на анализе интенсивности "дефектной" линии  $D$  в спектрах КРС позволила установить оптимальные параметры интеркаляции - температура отжига  $T_{ann} = 800^\circ\text{C}$  и длительность отжига  $t_{ann} = 40$  мин. На основе анализа данных спектроскопии КРС показано, что в результате отжига при оптимальных параметрах происходит превращение БС в слой квазисвободного графена, уровень деформации и концентрация носителей заряда в котором ниже, чем в графене, выращенном на  $\text{SiC}$ . Благодаря меньшей концентрации и потенциально более высокой подвижности носителей заряда, такие структуры являются перспективными для исследования квантовых эффектов и создания на их основе электронных устройств.

В параграфе 6.2 представлены результаты исследований влияния интеркаляции  $\text{Co}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  на структурные характеристики систем  $\text{Gr}/\text{BC}/\text{SiC}$  и  $\text{BC}/\text{SiC}$ . Анализ спектров КРС дает информацию о конфигурации интеркалированных структур (взаимное 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 (границ кристаллитов). Кроме того, в случае интеркаляции  $\text{Co}$  и  $\text{Si}$  анализ спектров КРС в области низких частот позволил обнаружить наличие пленки  $\text{CoSi}$ . Полученные структуры графен/ $\text{CoSi}/\text{SiC}$  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  $\text{SiC}$ , с технологическими параметрами роста. Это дало возможность осуществить оптимизацию технологических параметров и создать воспроизводимую технологию формирования высококачественного монослойного графена. Представленные в данной главе результаты опубликованы в работах [A1-A8].

В **третьей главе** представлены результаты исследования экситонного излучения в монослоях и бислоях  $\text{MoS}_2$ , наиболее активно изучаемого материала из семейства дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ).

Интерес к  $\text{MoS}_2$  вызван, с одной стороны, его уникально яркой экситонной фотолюминесценцией в случае монослоя, а с другой – возможностью широкой модификации физических свойств этого материала как при изменении числа слоев, так и при внешних воздействиях, таких как деформация или влияние окружения.

Раздел 1 посвящен обзору кристаллических и оптических свойств ДПМ V и VI групп. Главной особенностью этих слоистых материалов является зависимость ширины запрещенной зоны и типа нижнего по энергии оптического перехода от числа слоев. Монослои данных материалов являются прямозонными полупроводниками, однако, начиная с бислоя, наиболее низкоэнергетическим переходом из валентной зоны в зону проводимости становится непрямой переход  $\Lambda - \Gamma$ .

Важной особенностью кристаллической структуры ДПМ с нечетным числом слоев является отсутствие центра инверсии, откуда следует наличие спин-орбитального расщепления электронных подуровней в точках K и K' ЗБ. В структурах с четным числом слоев существует центр инверсии, и, как следствие, в идеальных ненапряженных слоях отсутствует спин-орбитальное расщепление. Величина расщепления между темными и светлыми экситонными состояниями  $\Delta_{\text{AF}}$  определяется тремя вкладами – спин-орбитальным расщеплением ( $\Delta_c$ ), обменным взаимодействием между электроном и дыркой ( $\Delta_{ex}$ ) и энергией связи экситона ( $\Delta_b$ ). Эти вклады могут иметь одинаковые или противоположные знаки. В последнем случае они частично компенсируют друг друга. Теоретически показано, что в монослоях дихалькогенидов молибдена ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ) из-за противоположного знака  $\Delta_c$  и  $\Delta_{ex}$  расщепление близко к нулю, причем разрешенное по спину состояние, вероятно, является нижним [13]. Однако окончательного экспериментального подтверждения этого предсказания получено не было. Следует также отметить, что тонкая структура экситонных серий в бислоях практически не исследовалась.

Раздел 2 посвящен оптическим свойствам монослойного  $\text{MoS}_2$ . В параграфе 2.1 рассматриваются основные экситонные резонансы в монослойных ДПМ. Их особенностью является сверхвысокая энергия связи  $E_B \sim 0.5$  эВ и большая сила осциллятора экситонного перехода, которые определяют такие оптические свойства, как сильное экситонное поглощение и малые излучательные времена жизни экситонов.

Светлые и темные экситонные состояния в монослойных ДПМ описаны в параграфе 2.2. Согласно общепринятой терминологии, светлыми называются состояния, излучательная рекомбинация из которых разрешена. В случае, если излучательная рекомбинация запрещена правилами отбора по спину или по волновому вектору (моменту), такие состояния называются темными. Определение темных экситонов (в контексте правил отбора по волновому вектору) включает в себя как непрямые переходы между разными долинами (к примеру,  $\Lambda - \Gamma$  и  $\Lambda - K$ ), так и экситоны с волновым вектором  $K_{exc}$  вне светового конуса ( $K_{exc} \leq c \cdot q_{ph}$ , где  $q_{ph}$  - волновой вектор возбуждающего фотона). В дальнейшем, если не будет указано иное, под светлыми и темными состояниями будут подразумеваться состояния, соответствующие разрешенным и запрещенным переходам в контексте правил отбора по спину.

Параграф 2.3 посвящен подробному рассмотрению тонкой структуры экситонных состояний в монослоях ДПМ. A-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 Г6, «серый» экситон Г4, и темный экситон Г3 [14]. В случае  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  нижнее состояние является светлым и расщепление невелико, тогда как для  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  нижнее по энергии экситонное состояние является темным с расщеплением величиной до десятков мэВ, что обусловлено отсутствием компенсации между вкладами  $\Delta_c$  и  $\Delta_{ex}$ .

Параграф 2.4 посвящен обзору экспериментальных методик изучения темных экситонных состояний: измерений в магнитном поле, измерений с нестандартной геометрией эксперимента, спектроскопии ФЛ с временным разрешением (TRPL). Последняя методика позволяет наблюдать вклад темных экситонных состояний в виде компонент контура затухания фотолюминесценции с временем затухания  $t \sim 100$  пс–10 нс. При этом  $t$  разрешенного по спину прямозонного экситона лежит в пикосекундном диапазоне.

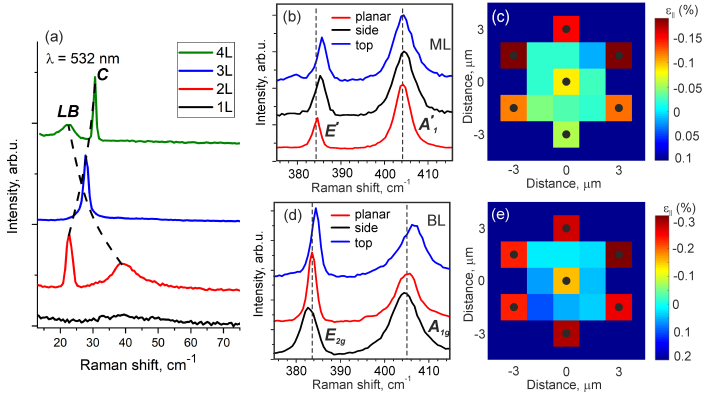
В параграфе 2.5 рассматривается влияние деформации на зонную структуру  $\text{MoS}_2$ , а также на тонкую структуру его экситонных состояний. Деформация может приводить к превращению монослойного  $\text{MoS}_2$  в непрямозонный полупроводник: при сжатии нижним по энергии становится переход  $\Lambda$ – $K$ , а при растяжении -  $K$ – $\Gamma$  [15].

Несмотря на то, что влияние деформации на электронную зонную структуру  $\text{MoS}_2$  в последнее время активно изучалось, вопрос о возможности влияния деформации на взаимное расположение запрещенных и разрешенных по спину (темных и светлых) экситонных состояний и знак  $\Delta_{AF}$  является открытым. Поэтому предназначенные для исследований моно- и бислои  $\text{MoS}_2$  были нанесены как на планарные подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , так и на профилированные подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с целью создания деформации. В разделе 3 приводится краткое описание принципов диагностики методом спектроскопии КРС количества слоев, величины деформации и концентрации носителей заряда в  $\text{MoS}_2$ .

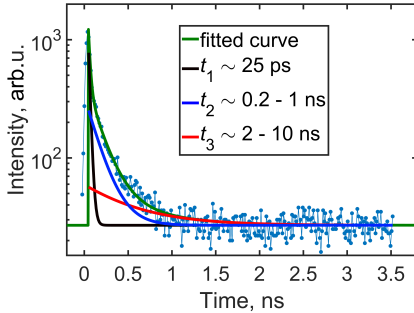
В разделе 4 представлены результаты исследования тонкой структуры экситонного спектра в  $\text{MoS}_2$  на планарных и профилированных подложках с использованием спектроскопии ФЛ, спектроскопии КРС и TRPL. Анализ спектров КРС в области низких частот (рис. 5а) позволил оценить количество монослоев  $\text{MoS}_2$ . Сдвиг линий  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  в спектрах КРС (рис. 5b, d) в сторону высоких частот указывает на наличие деформации сжатия в исследуемых структурах на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На тех же образцах  $\text{MoS}_2$ , перенесенных на планарные и профилированные подложки (ненапряженных и сжатых соответственно), были проведены измерения температурной зависимости кривых затухания ФЛ в широком временном окне (расстояние между импульсами лазерного излучения 15 – 36 нс). Исследования методом TRPL были направлены на изучение тонкой структуры экситонных состояний, в первую очередь энергетической последовательности светлых и темных экситонных переходов и оценке энергии расщепления  $\Delta_{AF}$ . Спектры были разложены на три компонента: быстро затухающую ( $t_1 < 25$  пс), измеряемая величина  $t$  которой определялась временным разрешением установки, среднюю ( $t_2 \sim 0.2 - 1$  нс) и медленно затухающую ( $t_3 \sim 2 - 10$  нс) (рис. 6). На основании анализа литературных данных и оценок времен затухания были сделаны заключения о природе этих компонент. Первая компонента была отнесена к излучению светлых экситонов, разрешенных по спину. Вторая компонента - к излучению запрещенных по спину темных экситонов. Третья компонента относится к излучению запрещенных по импульсу экситонных состояний, включая выброшенные из светового конуса и непрямозонные состояния.

Исследование температурной зависимости времен затухания компонент  $t_2$  и  $t_3$  позволило вычислить величину расщепления между светлыми и темными



**Рис. 5.** (a) Спектры КРС MoS<sub>2</sub> с различным числом слоев, измеренные в области низких частот. (b, d) Типичные спектры КРС монослойного (ML) и бислойного (BL) MoS<sub>2</sub>, измеренные на образцах, помещенных на планарную подложку SiO<sub>2</sub> (planar), а также на профилированную подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измеренные в области вершин пирамид (top) и между их вершинами (side). (c, e) – распределение величины двуслойной деформации ( $\epsilon$ , знак “-” соответствует деформации сжатия) в монослой (c) и бислой (e) MoS<sub>2</sub>, лежащих на профилированной подложке. Оценки  $\epsilon$  сделаны на основе данных спектров КРС. Черные точки обозначают вершины пирамид.



**Рис. 6.** Иллюстрация разложения контура затухания ФЛ на компоненты. Точки - экспериментальные данные, зеленая линия - результат аппроксимации, черная, красная и синяя линии соответствуют компонентам с быстрым ( $t_1$ ), медленным ( $t_2$ ) и средним ( $t_3$ ) временами затухания.

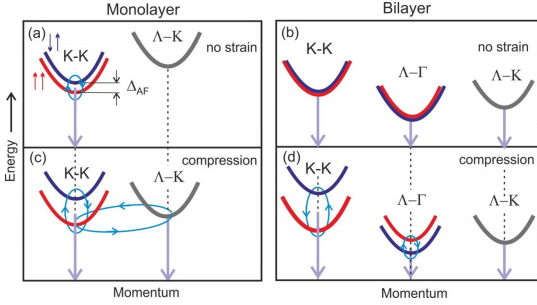
нижними оптическими переходами для A-экситона (переход К–К на рис. 7а, с) в монослой MoS<sub>2</sub> и для A- и IX-экситонов (переходы К–К и Λ–Γ на рис. 7б, г) в бислойном MoS<sub>2</sub>. Вследствие ограничений по временному разрешению установки, короткое время принималось постоянным и равным порядка 25 пс, и для такого состояния анализировалась температурная зависимость его вклада в общую интенсивность излучения. Анализ зависимости параметров компонент затухания от температуры проводился с использованием выражения:

$$\tau_L^{-1} = (\Gamma_A + \Gamma_F)/2 - [(\Gamma_A - \Gamma_F)/2] \cdot \tanh(\Delta_{AF}/(2k_B T)), \quad (2)$$

где  $\tau_L$  – длинное время затухания ФЛ,  $\Gamma_{A,F}$  - скорость рекомбинации экситонов из светлых и темных состояний,  $T$  - температура [16].

В предположении, что термализация экситонных состояний происходит в результате взаимодействия с фононами,  $\Delta_{AF}$  будет соответствовать энергии акустических фононов. Когда  $k_B T > \Delta_{AF}$ , второй член в уравнении (2) уменьшается, и скорость рекомбинации стремится к полусумме  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  при низкой

температуре. Соответственно,  $\tau_L$  будет увеличиваться, когда светлый экситон является нижним состоянием, обладающим высокой скоростью рекомбинации и будет уменьшаться, когда нижнее по энергии состояние является темным. Значение температуры, соответствующее пороговому изменению населенности состояний, можно использовать для оценки  $\Delta_{AF}$ , полагая  $\Delta_{AF} = E_A - E_F \simeq k_B T$ , при этом знак  $\Delta_{AF}$  будет определять либо рост (“-“), либо уменьшение (“+“)  $\tau_L$ . Рис. 7 демонстрирует качественные результаты применения этого подхода для анализа тонкой структуры экситонного спектра монослоев и бислоев MoS<sub>2</sub> в зависимости от деформации. Было установлено, что в монослойном MoS<sub>2</sub> светлый



**Рис. 7.** Схема экситонных состояний в недеформированных (a, b) и подверженных деформации сжатия (c, d) моно- и бислоем MoS<sub>2</sub>. Светлые состояния обозначены красными линиями, темные – синими, неизвестные состояния, для которых отсутствует информация о характере расщепления – серыми. Вертикальные стрелки обозначают излучательные переходы.

прямой оптический переход является нижним по энергии в серии оптических переходов A-экситона. Показано, что величина расщепления  $\Delta_{AF}$  между нижними светлым и темным состояниями A-экситона составляет  $\sim -2$  мэВ в отсутствие деформации и увеличивается с увеличением деформации сжатия, достигая 4 мэВ при значении деформации  $\varepsilon = -0.14\%$ . В бислоемном MoS<sub>2</sub> возникновение деформации сжатия  $\varepsilon = -0.28\%$  приводит к снятию вырождения экситонных уровней (рис. 7d). При этом нижним по энергии экситонным переходом в серии A-экситона оказывается светлый переход с  $\Delta_{AF} \sim -10$  мэВ, а в серии IX-экситона – запрещенный по спину темный переход с величиной расщепления  $\Delta_{AF} \sim -3$  мэВ.

Полученные в данной работе параметры тонкой структуры экситонных уровней в моно- и бислоемном MoS<sub>2</sub>, как ненапряженном, так и подверженном деформации сжатия, приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Величины деформации и параметры тонкой структуры экситонных состояний моно- и бислоевых структур MoS<sub>2</sub>.

Тип наноструктуры MoS <sub>2</sub>	Величина двуслойной деформации $\varepsilon$ , %	$\Delta_{AF}$ для A-экситона, мэВ	$\Delta_{AF}$ для IX-экситона, мэВ
ML on SiO <sub>2</sub> /Si	0	-1.5	–
ML on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.12	-4	–
BL on Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	0	0	+2
BL on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.28	-10	+3

Таким образом, с помощью комбинации оптических методов была установлена тонкая структура экситонных состояний в ненапряженном монослоях и бислоях MoS<sub>2</sub> и впервые экспериментально обнаружено ее изменение с возникновением двуслойной деформации сжатия. Полученные результаты интересны не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения, так как указывают

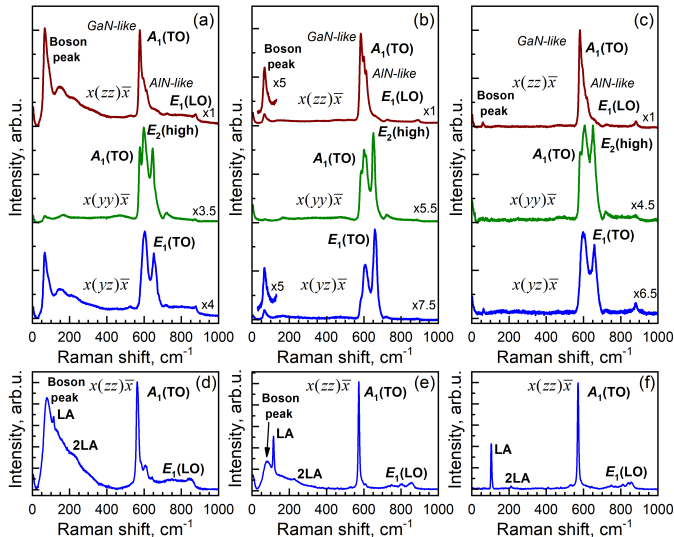


на необходимость учета влияния деформации для получения желаемых оптических свойств в наноструктурах на основе моно- и бислоевого  $\text{MoS}_2$ . Результаты, изложенные в этой главе, опубликованы в работе [A9].

**Четвертая глава** посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям "бозонного" пика, связанного с нанокластерами Ga, в спектрах КРС короткопериодных CP GaN/AlN и твердых растворов AlGaN.

Получение слоев III-нитридов с атомарно-гладкой морфологией поверхности является одной из ключевых задач всех технологий эпитаксиального роста, используемых для производства различных гетероструктур на основе этих соединений для оптоэлектронных и электронных устройств. В работе [17] было показано, что достижение атомарно-гладкой морфологии поверхности слоев CP GaN/AlN и твердых растворов AlGaN возможно даже при небольших температурах роста при использовании технологии ПА МПЭ в условиях обогащения Ga. Важной особенностью этого метода является периодическое прерывание процесса роста структур, которое необходимо для испарения избыточного металла с их поверхности. Однако несмотря на то, что данные растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии демонстрируют отсутствие каких-либо следов избыточного металла на поверхности после окончания роста структуры, вопрос о наличии избыточного Ga внутри структур оставался открытым.

В разделе 1 представлены результаты экспериментальных исследований серии из трех слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с примерно одинаковым высоким содержанием Al ( $x \sim 0.75$ ), выращенных методом ПА МПЭ при различных условиях обогащения Ga, которые были выбраны в качестве модельных объектов.



**Рис. 8.** Поляризованные спектры КРС твердых растворов AlGaN (a)-(c) и CP  $(\text{GaN})_4/(\text{AlN})_4$ , (d)-(f), выращенных при различных условиях обогащения Ga (степень обогащения Ga убывает слева направо), измеренные при комнатной температуре. Спектры нормированы на максимально интенсивную линию в спектре (коэффициенты нормировки приведены над спектрами). Направление и поляризация падающего и рассеянного света приведены в обозначениях Порто:  $x(zz)\bar{x}$ , где ось  $z$  совпадает с осью  $c$  CP и твердых растворов, а оси  $x$  и  $y$  ориентированы произвольно в плоскости слоя.

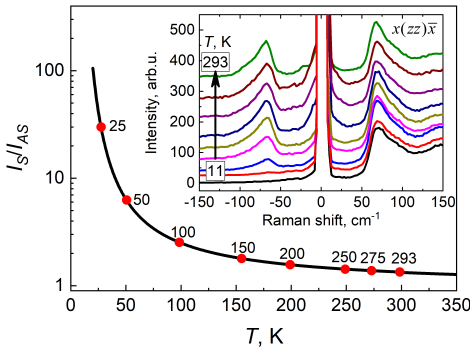
На рис. 8а-с показаны поляризованные спектры КРС изученных слоев AlGaN. Для всех слоев поведение оптических фононных мод в спектрах демонстрирует двухмодовый характер, что соответствует правилам отбора для вюрцитного твердого раствора AlGaN с высоким содержанием Al [18]. Однако наряду с узкими линиями оптических фононов, разрешенных правилами отбора в спектре AlGaN, в низкочастотной области спектров регистрируется асимметричный пик с максимумом на частоте  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которого максимальна для слоев, выращенных в условиях с наибольшим избытком Ga. Аналогичная картина наблюдается в спектрах короткопериодных равнотолщинных СР  $(\text{GaN})_4/(\text{AlN})_4$ , выращенных методом ПА МПЭ при различных условиях обогащения Ga. Часть спектров, полученных для этих структур, также представлена на рис. 8. Отметим, что о наличии такой особенности в спектрах КРС твердых растворов AlGaN и короткопериодных СР GaN/AlN, которая имеет интенсивность, сопоставимую с интенсивностью оптических фононов, насколько нам известно, в литературе никогда не сообщалось.

На рис. 9 показана теоретическая зависимость отношения интегральных интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент низкочастотного пика в спектрах КРС как функция температуры  $T$ , описываемая выражением:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\omega_{exc} - \omega_{ph})^3}{(\omega_{exc} + \omega_{ph})^3} E\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}\right), \quad (3)$$

здесь  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\omega_{exc}$  и  $\omega_{ph}$  - частоты лазерного излучения и фонона соответственно,  $I_S$  и  $I_{AS}$  - интенсивности стоксовой и антистоксовой линий спектра КРС [19]. Результаты обработки экспериментальных спектров, измеренных в диапазоне температур 11–300 К, показаны на этом же рисунке символами.

Сравнительный анализ теоретической и экспериментальной температурных зависимостей позволяет утверждать, что природа низкочастотной особенности в спектрах КРС обусловлена колебательными состояниями, которые подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна. Принимая во внимание тот факт, что интенсивность этой особенности максимальна в образцах, выращенном в условиях высокого обогащения Ga, можно предположить, что низкочастотный пик связан с колебаниями, локализованными на наночастицах Ga.



**Рис. 9.** Зависимость отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент низкочастотного пика в спектрах КРС от температуры. Сплошная линия – зависимость (3), точки – экспериментальные данные. На вставке приведены спектры, экспериментально измеренные при температурах от 11 до 293 К.

В разделе 2 излагаются результаты теоретического расчета спектра КРС наночастиц Ga. Так как в случае наночастиц правила отбора для процесса комбинационного рассеяния могут нарушаться, спектр КРС таких объектов может

быть смоделирован с использованием соотношения Шукера и Гаммона [20], в которое входит функция плотности фононных состояний  $g(\omega)$ :

$$I(\omega) \propto \frac{n(\omega) + 1}{\omega} g(\omega) \quad (4)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (5)$$

где  $n(\omega) + 1$  - фактор заселенности Бозе - Эйнштейна.

Для того, чтобы получить функцию плотности колебательных состояний Ga, были выполнены *ab initio* расчеты динамических свойств объемного кристалла Ga. Рассчитанные фононные дисперсионные зависимости для галлия представлены на рис. 10а. Затем была рассчитана плотность колебательных состояний, и, с использованием выражения (4), был смоделирован спектр КРС наночастиц Ga (рис. 10б). В спектре наблюдается сильный пик на частоте  $\sim 70$  см<sup>-1</sup>. Его максимум с хорошей точностью совпадает с тем, что наблюдается в экспериментальном спектре КРС (вставка на рис. 10б).

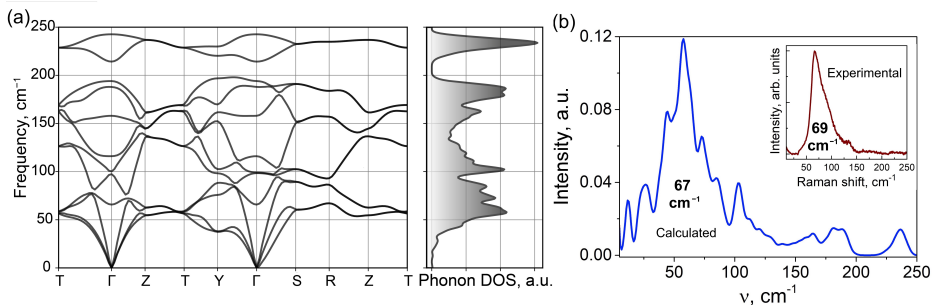
Если предположить, что кластеры Ga имеют сферическую форму, частота колебаний кластера  $\omega \propto 1/d$  [21], где  $d$  - диаметр кластера. Согласно правилам отбора, в спектры КРС первого порядка могут вносить вклад только сферические моды с квантовыми числами  $l = 0$  и  $l = 2$  [22]. Моды с  $l = 0$  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 (рис.8), следовательно, этот пик соответствует сферической моде с  $l = 2$  [21]:

$$\omega_2^S \simeq 0.85 \frac{v_t}{dc}, \quad (6)$$

где  $c$  - скорость света в вакууме,  $v_t$  - средняя поперечная скорость звука в Ga. Подставляя в выражение (6) значение скорости звука  $v_t = 2.7$  км/с для кристалла Ga и  $\omega = 69$  см<sup>-1</sup> (значение, которое соответствует максимуму экспериментально наблюдаемого низкочастотного пика в спектрах КРС AlGaN), получаем оценку диаметра кластера  $d = 2r \sim 1.1$  нм. Наличие уширения данного пика ( $\omega = 50 - 85$  см<sup>-1</sup>) указывает на распределение кластеров по размерам, ( $d$  находится в диапазоне  $\sim (0.9 - 1.5)$  нм).

Высокоинтенсивный пик с такой же температурной зависимостью, называемый "бозонным" наблюдался в диапазоне частот 50–100 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС многих неупорядоченных систем (стекла, полимеры и др.) [23; 24]. Природу такой особенности в спектрах связывают с наличием упругих неоднородностей нанометрового масштаба. Колебательные моды, локализованные на неоднородностях, гибридизуются с акустическими фононами в матрице и образуют так называемые квазилокализованные колебания [25]. Такие колебательные моды, ответственные за усиление плотности колебательных состояний в области низких частот, наблюдаются в виде низкочастотного пика в спектрах КРС. С этой точки зрения рассматриваемый пик в спектре CP GaN/AlN и твердых растворов AlGaN можно назвать бозонным. Таким образом, присутствие бозонного пика в спектрах КРС является прямым указанием на наличие наноразмерных кластеров Ga в гетероструктурах, выращенных методом ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях.

Результаты, изложенные в этой главе, опубликованы в работе [A10] и являются важной частью комплексных исследований, направленных на достижение



**Рис. 10.** (а) Дисперсия колебательных состояний кристалла Ga и плотность фоннных состояний  $g(\omega)$ . (б) Результат моделирования спектра КРС наночастиц галлия с использованием плотности фоннных состояний. На вставке показан экспериментальный спектр.

атомарно-гладкой морфологии поверхности слоев, а также предельно резких интерфейсов в гетероструктурах на основе широкозонных полупроводниковых соединений (Al,Ga)N, выращенных методом ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Выполнены систематические исследования влияния концентрации электронов и величины деформации на спектры КРС монослойного графена, полученного методом термодеструкции Si-грани подложки SiC. Установлено, 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 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 концентрации 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.
3. Исследовано влияние интеркаляции Co, 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 расположении 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 Co 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 среди серии оптических переходов А-экситона. При этом величина расщепления между нижними светлым и темным состояниями А-экситона составляет  $\sim -2$  мэВ в отсутствие деформации и увеличивается с увеличением деформации сжатия, достигая  $\sim 4$  мэВ при значении деформации  $\varepsilon \sim -0.12\%$ .
5. Показано, что в бислойном MoS<sub>2</sub> деформация сжатия  $\varepsilon \sim -0.28\%$  приводит к снятию вырождения экситонных подуровней прямого А-экситона (переход в точке К) и непрямого экситона IX (переход А – Г). Нижним по энергии в серии А-экситона является светлое состояние с величиной расщепления  $\Delta_{AF}$  до 10 мэВ, а в серии IX-экситона - темное состояние с величиной расщепления  $\Delta_{AF}$  порядка 3 мэВ.
6. В спектрах короткопериодных CP GaN/AlN и твердых растворов AlGaIn, выращенных в режиме ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях, обнаружен асимметричный низкочастотный пик с частотой  $\sim 70$  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 фоновых состояний Ga и последующем ее использовании для построения модельного спектра КРС. Количественные оценки приводят к заключению, что наблюдаемый в спектрах КРС пик в области  $\sim 70$  см<sup>-1</sup> связан с колебаниями кластеров Ga с размерами в диапазоне  $\sim (0.9 - 1.5)$  нм. Показано, что спектроскопия КРС может быть эффективно использована в качестве быстрого и неразрушающего метода контроля наличия наноразмерных кластеров Ga в III-нитридных структурах, выращенных в условиях обогащения Ga.

## Публикации автора по теме научного доклада

- A1. 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. 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.
- A3. 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
- A4. Интеркаляционный синтез силицидов кобальта под графеном, выращенным на карбиде кремния / Г. С. Гребенюк, И. А. Елисейев, 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/ФТТ.2020.03.49014.616.
- A5. 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. Pantelev, 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.
- A6. Comparative Study of Conventional and Quasi-Freestanding Epitaxial Graphenes Grown on 4H-SiC substrate / S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, V. N. Pantelev, 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.
- 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
- A8. Модификация электронной структуры квазисвободного графена при адсорбции и интеркаляции атомов Mn / А. А. Гогина, А. Г. Рыбкин, А. М. Шикин, А. В. Тарасов, Л. Петачча, Г. Ди Санто, И. А. Елисейев, С. П. Лебедев, В. Ю. Давыдов, И. И. Климовских // ЖЭТФ. — 2021. — Т. 159, No 6. — С. 1028–1040. — DOI:10.31857/S0044451021060043.
- A9. 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.
- A10. 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 литературы

1. *Froehlicher, G.* Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering / G. Froehlicher, S. Berciaud // Physical Review B. — 2015. — Vol. 91. — P. 205413. — DOI: [10.1103/PhysRevB.91.205413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205413).
2. Raman spectrum of graphene and graphene layers. / A. C. Ferrari [et al.] // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 97, no. 18. — P. 187401. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.187401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401).

3. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene / J. E. Lee [et al.] // Nature Communications. — 2012. — Vol. 3, no. 1. — P. 1024. — DOI: [10.1038/ncomms2022](https://doi.org/10.1038/ncomms2022).
4. Stretchable graphene: A close look at fundamental parameters through biaxial straining / F. Ding [et al.] // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10, no. 9. — P. 3453—3458. — DOI: [10.1021/nl101533x](https://doi.org/10.1021/nl101533x).
5. Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers / R. S. Deacon [et al.] // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76, no. 8. — P. 081406. — DOI: [10.1103/PhysRevB.76.081406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.081406).
6. Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2011. — Vol. 84, no. 12. — P. 1—10. — DOI: [10.1103/PhysRevB.84.125449](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125449).
7. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite / M. Lazzeri [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Aug. — Vol. 78, no. 8. — P. 081406. — DOI: [10.1103/PhysRevB.78.081406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.081406).
8. Sensitive Raman probe of electronic interactions between monolayer graphene and substrate under electrochemical potential control / R. Zhou [et al.] // ACS Omega. — 2018. — Vol. 3, no. 2. — P. 2322—2328. — DOI: [10.1021/acsomega.7b01928](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01928).
9. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering / D. L. Mafrá [et al.] // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76. — P. 3—6. — DOI: [10.1103/PhysRevB.76.233407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.233407).
10. *Patrick, L.* Static Dielectric Constant of SiC / L. Patrick, W. J. Choyke // Physical Review B. — 1970. — Vol. 2. — P. 2255—2256. — DOI: [10.1103/PhysRevB.2.2255](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2255).
11. *Robertson, J.* High dielectric constant oxides / J. Robertson // The European Physical Journal Applied Physics. — 2004. — Vol. 28, no. 3. — P. 265—291. — DOI: [10.1051/epjap:2004206](https://doi.org/10.1051/epjap:2004206).
12. Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation / C. Riedl [et al.] // Physical Review Letters. — 2009. — Vol. 103, no. 24. — P. 246804. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.246804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246804).
13. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang [et al.] // Reviews of Modern Physics. — 2018. — Vol. 90, no. 2. — P. 21001. — DOI: [10.1103/RevModPhys.90.021001](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.021001).
14. Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / C. Robert [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 15. — P. 155423. — DOI: [10.1103/PhysRevB.96.155423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155423).
15. 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> monolayers under strain / C.-H. Chang [et al.] // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88, no. 19. — P. 195420. — DOI: [10.1103/PhysRevB.88.195420](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.195420).
16. *Labeau, O.* Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots / O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis // Physical Review Letters. — 2003. — Vol. 90, no. 25. — P. 257404. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.90.257404](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257404).

17. *Jmerik, V.* Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production / V. Jmerik, D. Nechaev, S. Ivanov ; ed. by M. Henini. — Elsevier Science, 2018.
18. Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys / V. Y. Davydov [et al.] // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65, no. 12. — P. 125203. — DOI: [10.1103/PhysRevB.65.125203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.125203).
19. *Tuschel, D.* Raman Thermometry / D. Tuschel // Spectroscopy. — 2016. — Vol. 31, no. 12. — P. 8—13.
20. *Shuker, R.* Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials / R. Shuker, R. W. Gammon // Physical Review Letters. — 1970. — Vol. 25, no. 4. — P. 222—225. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.25.222](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.222).
21. *Lamb, H.* On the Vibrations of a Spherical Shell / H. Lamb // Proceedings of the London Mathematical Society. — 1882. — Vol. s1—14, no. 1. — P. 50—56. — DOI: [10.1112/plms/s1-14.1.50](https://doi.org/10.1112/plms/s1-14.1.50).
22. *Duval, E.* Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules / E. Duval // Physical Review B. — 1992. — Vol. 46, no. 9. — P. 5795—5797. — DOI: [10.1103/PhysRevB.46.5795](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.5795).
23. *Malinovsky, V. K.* The nature of boson peak in Raman scattering in glasses / V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov // Solid State Communications. — 1986. — Vol. 57, no. 9. — P. 757—761. — DOI: [10.1016/0038-1098\(86\)90854-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90854-9).
24. Rigidity, secondary structure, and the universality of the boson peak in proteins / S. Peticaroli [et al.] // Biophysical Journal. — 2014. — Vol. 106, no. 12. — P. 2667—2674. — DOI: [10.1016/j.bpj.2014.05.009](https://doi.org/10.1016/j.bpj.2014.05.009).
25. *Schober, H. R.* Quasi-localized vibrations, boson peak and tunneling in glasses / H. R. Schober, D. A. Parshin, V. Gurevich // Journal of Physics: Conference Series. — 2007. — Vol. 92, no. 1. — P. 012131. — DOI: [10.1088/1742-6596/92/1/012131](https://doi.org/10.1088/1742-6596/92/1/012131).