

## Особенности спектров комбинационного рассеяния света слоистых кристаллов $2H-\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ различной толщины

© И.А. Елисейев, Г.В. Осоченко, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, М.В. Рахлин, Л.В. Котова, К.А. Гасникова, П.А. Алексеев, Ю.Э. Китаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [ilya.eliseyev@mail.ioffe.ru](mailto:ilya.eliseyev@mail.ioffe.ru)

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты исследований колебательных свойств слоистых кристаллов  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  при изменении количества составляющих их слоев. Совместный анализ данных спектроскопии КРС и атомно-силовой микроскопии с последующим теоретико-групповым анализом колебательных мод позволили установить закономерности изменения параметров спектральных линий в области высоких и сверхнизких ( $\omega < 50 \text{ cm}^{-1}$ ) частот. Впервые показано, что частота высокочастотной линии  $A_1(3)$  ( $\omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) может быть использована для оценки толщины  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  в диапазоне от семи до нескольких десятков слоев.

**Ключевые слова:** двумерные материалы, селенид индия, спектроскопия КРС, колебательные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59592.6624PA

### 1. Введение

Популярность семейства слоистых материалов, представляющих собой структуры с ковалентными связями внутри слоя и ван-дер-ваальсовой межслоевой связью, обусловлена широчайшим диапазоном существующих и перспективных областей их применения. Данные материалы и гетероструктуры на их основе используются в таких ведущих областях, как нелинейная оптика и оптоэлектроника [1], квантовые вычисления [2] и многих других. Благодаря своим выдающимся сегнетоэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  на сегодняшний день является одним из самых активно исследуемых материалов этого семейства. Однако, несмотря на наличие большого объема публикаций, посвященных исследованию его электрических, структурных и механических свойств (см. обзоры [3–8] и ссылки в них), область его оптических и колебательных свойств, на наш взгляд, остается недостаточно изученной.

Особенностью спектров КРС большинства двумерных слоистых материалов, таких как графен, моно- и дихалькогениды переходных металлов, гексагональный нитрид бора и многие другие, является наличие линий, соответствующих колебаниям слоев друг относительно друга. Эти линии, как правило, проявляются в области сверхнизких ( $< 50 \text{ cm}^{-1}$ ) частот, что создает определенные трудности в их наблюдении. Тем не менее, на примере перечисленных выше материалов было показано, что анализ этой области спектра КРС крайне информативен при определении количества слоев [9]. Более того, на примере  $\text{MoS}_2$  было продемонстрировано, что частоты линий, соответствующих колебаниям слоев друг относительно друга, значительно менее чувствительны

к деформации кристаллической решетки, чем высокочастотные линии внутрислоевых колебаний [10]. Таким образом, положение низкочастотных линий внутрислоевых колебаний в спектре КРС дает потенциально более достоверную информацию о количестве монослоев.

Целью настоящей работы является разработка методики оптической неразрушающей оценки толщины  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с использованием спектроскопии КРС. Исследовались чешуйки  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , изготовленные методом микромеханического отслаивания из объемного кристалла ( $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  производства HQ Graphene) и помещенные на кремниевые подложки, покрытые 50-нм слоем золота. Измерения спектров КРС проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open, оснащенного конфокальным микроскопом с объективом Olympus MPLN100 $\times$  ( $\text{NA} = 0.9$ ). Использование при регистрации спектров дифракционной решетки 2400 штрихов/мм позволило достигать спектрального разрешения  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ . Мощность возбуждающего света лазера YAG:Nd с длиной волны 532 нм составляла менее 100 мВт в пятне диаметром 1  $\mu\text{m}$ . Для отсеивания компоненты рэлеевского рассеяния возбуждающего света и регистрации спектров в области сверхнизких частот использовался набор сверхузкополосных фильтров BraggGrate. В качестве калибровочных использовались оценки толщины  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , полученные из данных атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследование методом АСМ проводилось на установке Ntegra AURA с использованием кантилевера HA\_NC с радиусом кривизны менее 10 нм [11].

Для симметричного анализа фононных спектров  $\text{In}_2\text{Se}_3$  была использована оригинальная процедура, при-

менявшаяся ранее для GaSe [12]. Теоретико-групповой анализ выполнялся последовательно для изолированного слоя, затем для объемного кристалла, и наконец, устанавливалось симметричное соответствие между слоевыми и кристаллическими модами. Это позволяет выявить генезис внутрислоевых и низкочастотных межслоевых колебаний. Важно отметить, что термин „слой“ в отношении  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в настоящей работе обозначает дупериодический (квазидвумерный) кристалл, состоящий из пяти последовательно расположенных плоскостей атомов Se-In-Se-In-Se с ковалентными связями между атомами.

Симметрия объемного кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$  описывается пространственной группой  $P6_3mc$  (SG 186). В элементарную ячейку кристалла входят две формульных единицы (10 атомов) и два слоя, симметрия каждого из которых описывается слоевой группой симметрии  $p3m1$  (DG 69). Отметим, что слоевая группа  $p3m1$  (DG 69) является подгруппой пространственной группы  $P3m1$  (SG 156).

В настоящей работе рассматриваются тонкие чешуйки толщиной  $N$  слоев. Симметрия обоих слоев, входящих в элементарную ячейку объемного кристалла, описывается одной и той же слоевой группой. При этом два слоя, входящие в элементарную ячейку объемного кристалла, различаются размещением атомов по позициям симметрии (позициям Уайкофа), а их координаты связаны между собой поворотом на  $60^\circ$  и сдвигом.

Структуру, состоящую из  $N$  слоев, можно представить как элементарную ячейку виртуального объемного кристалла с пространственной группой  $P3m1$  (SG 156).

Колебательное представление изолированного слоя описывается выражениями

$$\Gamma^L = 5A_1 + 5E;$$

для акустических колебаний  $\Gamma_{ac}^L = A_1 + E$ , для оптических  $\Gamma_{opt}^L = 4A_1 + 4E$ .

Представление для структуры из  $N$  слоев имеет вид:

$$\Gamma^{NL} = N(5A_1 + 5E);$$

для акустических колебаний  $\Gamma_{ac}^{NL} = A_1 + E$ , для оптических  $\Gamma_{opt}^{NL} = (5N_L - 1)(A_1 + E)$ .

Оптические колебания симметрии  $A_1$  активны в КРС в геометриях параллельной поляризации ( $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ ), а колебания симметрии  $E$  — как в геометриях скрещенной —  $xz$ ,  $yz$ ,  $xy$ , так и параллельной —  $xx$ ,  $yy$  — поляризаций.

Исходя из приведенных выше колебательных представлений, мы можем получить выражения для количества колебательных мод структуры, состоящей из  $N$  слоев:

$$N_{LF} = 4N(A_1 + E) \quad (1)$$

для межслоевых (низкочастотных) колебаний и

$$N_{HF} = (N - 1)(A_1 + E) \quad (2)$$

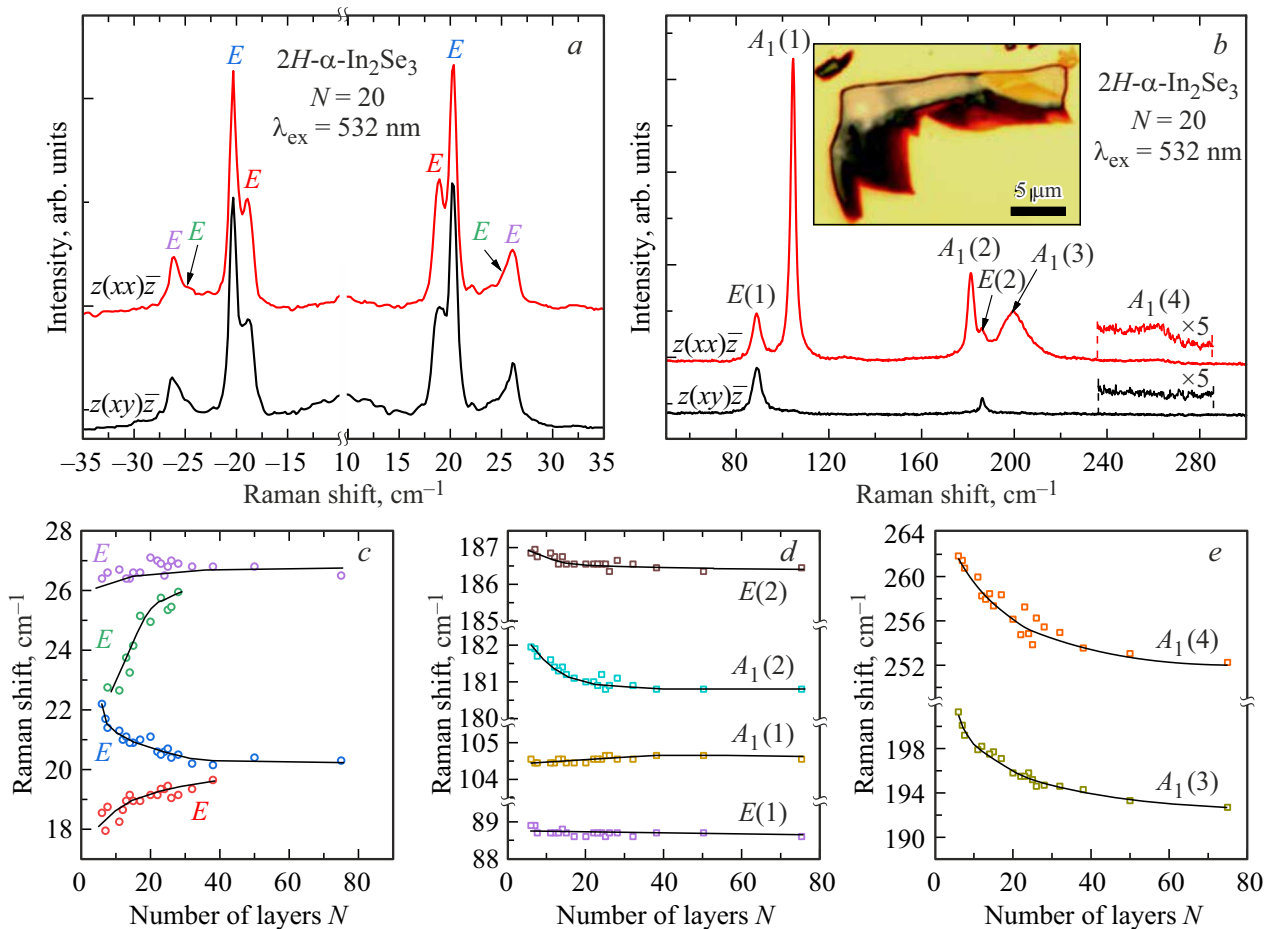
для внутрислоевых (высокочастотных) колебаний.

На рисунке, *a, b* представлены экспериментально измеренные спектры КРС 20-слойного кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , полученные в геометриях скрещенной ( $z(xy)\bar{z}$ ) и параллельной ( $z(xx)\bar{z}$ ) поляризации. Здесь и далее геометрия поляризации приведена в обозначениях Порто, где оси  $x$  и  $y$  взаимно перпендикулярны и ориентированы произвольно в плоскости слоя, а ось  $z$  перпендикулярна плоскости слоя.

Как можно видеть, в низкочастотной части спектров (рисунок, *a*) набор линий, наблюдаемых в параллельной и скрещенной поляризациях, полностью совпадает. Это позволяет нам на основе указанных выше правил отбора приписать наблюдаемые в спектрах линии сдвиговым межслоевым колебаниям симметрии  $E$  в плоскости слоя. При этом в спектрах наблюдается не более четырех линий, в то время как полученное нами выражение (1) предсказывает наличие в 20-слойном кристалле  $\text{In}_2\text{Se}_3$  20 колебательных мод симметрии  $E$ . Это противоречие можно объяснить влиянием ограниченного спектрального разрешения прибора и связанной с этим невозможностью регистрации близко расположенных друг к другу линий. Отсутствие в спектрах существенного вклада мод симметрии  $A_1$ , соответствующих дышащим колебаниям слоев в направлении вдоль оси  $z$ , может указывать на слабое влияние таких колебаний на изменения в тензоре поляризуемости.

На рисунке, *b* представлены спектры, измеренные в области высоких частот. Наличие ярко выраженной линии с частотой  $88\text{ cm}^{-1}$  указывает на то, что исследуемый образец представляет собой  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  политаипа  $2H$  [4]. Хорошо видно, что большинство наблюдаемых линий в скрещенной геометрии отсутствует, что позволяет, согласно сформулированным выше правилам отбора, связать их с колебаниями симметрии  $A_1$ . Отметим, что по сложившейся в большинстве работ [13,14] классификации линии с частотами  $180\text{--}182$  и  $186\text{--}187\text{ cm}^{-1}$  относятся к колебаниям симметрии  $E$  и  $A_1$  соответственно, тогда как полученные нами данные указывают на принадлежность линии с частотой  $180\text{--}182\text{ cm}^{-1}$  колебаниям симметрии  $A_1$ , а линии с частотой  $186\text{--}187\text{ cm}^{-1}$  — колебаниям симметрии  $E$ .

В области высоких частот (рисунок, *d, e*) наиболее чувствительными к изменению количества слоев являются линии  $A_1(3)$  ( $\sim 195\text{ cm}^{-1}$ ), частота которой при переходе от 7-слойного к 75-слойному кристаллу уменьшается более чем на  $9\text{ cm}^{-1}$ , и слабая линия  $A_1(4)$ , частота которой в спектре 7-слойного кристалла на  $11\text{ cm}^{-1}$  выше, чем в спектре 75-слойного. Частота линии  $A_1(2)$  с ростом числа слоев от 7 до 75 уменьшается на  $1.2\text{ cm}^{-1}$ . В то же время частоты линий  $E(1)$  и  $E(2)$ , а также  $A_1(1)$  в том же диапазоне количества слоев изменяются не более чем на  $0.5\text{ cm}^{-1}$  (рисунок, *d*). Известно, что влияние окружения слоя на колебания со смещениями атомов в плоскости слоя значительно меньше, чем на колебания со смещениями атомов перпендикулярно ей. Исходя из вышесказанного, мы можем предположить, что моды  $A_1(1)$ ,  $A_1(3)$  и  $A_1(4)$  соответствуют колебаниям



Спектры КРС 20-слойного  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в области сверхнизких (a) и высоких (b) частот, измеренные в параллельной (красный спектр) и скрещенной (черный спектр) поляризациях. На вставке панели (b) показана фотография одной из исследованных чешуек. Зависимости положения низкочастотных (c) и высокочастотных (d, e) линий от толщины  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , измеренной с помощью АСМ.

с существенным вкладом смещений атомов перпендикулярно плоскости слоя. В свою очередь, колебательные моды симметрии  $E$  и мода  $A_1(1)$  представляют собой смещения атомов преимущественно в плоскости слоя, в связи с чем их частоты практически не зависят от количества слоев.

Суммируем вышеизложенное. В рамках настоящей работы было проведено систематическое исследование спектров КРС  $2H-\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  с различным количеством слоев. Установлен характер зависимостей частот спектральных линий, наблюдаемых в области низких ( $10\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ ) и высоких ( $50\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ) частот, от количества слоев  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Продемонстрировано, что наиболее чувствительными к количеству слоев  $\text{In}_2\text{Se}_3$  являются моды, соответствующие колебаниям симметрии  $A_1$ . Следует особо отметить, что анализ моды  $A_1(3)$ , испытывающей наиболее сильный сдвиг с изменением количества слоев, позволяет оценивать толщину  $\text{In}_2\text{Se}_3$  без использования тройного монохроматора или брэгговских фильтров, необходимых для анализа спектра КРС в области сверхнизких ( $< 50\text{ cm}^{-1}$ ) частот. На основе данных теоретико-группового анализа были получены

выражения для количества межслоевых и внутрислоевых колебательных ветвей в зависимости от количества слоев, установлена их симметрия, а также правила отбора в спектрах КРС.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B. Guo, Q.-I. Xiao, S.-H. Wang, H. Zhang. *Laser Photonics Rev.* **13**, 1800327 (2019). DOI: 10.1002/lpor.201800327.
- [2] A.R.-P. Montblach, M. Barbone, I. Ahranovich, M. Atatüre, A.C. Ferrari. *Nat. Nanotechnol.* **18**, 555 (2023). DOI: 10.1038/s41565-023-01354-x
- [3] Y.-T. Huang, N.-K. Chen, Z.-Z. Li, X.-P. Wang, H.-B. Sun, S. Zhang, X.-B. Li. *InfoMat.* **4**, e12341 (2022). DOI: 10.1002/inf2.12341
- [4] L. Liu, J. Dong, J. Huang, A. Nie, K. Zhai, J. Xiang, B. Wang, F. Wen, C. Mu, Z. Zhao, Y. Gong, Y. Tian, Z. Liu. *Chem. Mater.* **31**, 10143 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b03499

- [5] J. Li, H. Li, X. Niu, Z. Wang. ACS Nano. **15**, 18683 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c03836
- [6] S. Mukherjee, E. Koren. Isr. J. Chem. **62**, e202100112 (2022). DOI: 10.1021/acsnano.1c03836
- [7] Y. Li, M. Gong, H. Zeng. J. Semicond. **40**, 061002 (2019). DOI: 10.1088/1674-4926/40/6/061002
- [8] C.K.Y. Tan, W. Fu, K.P. Loh. Chem. Rev. **123**, 8701 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00129
- [9] X. Zhang, X.F. Qiao, W. Shi, J.B. Wu, D.S. Jiang, P.H. Tan. Chem. Soc. Rev. **44**, 2757 (2015). DOI: 10.1039/c4cs00282b
- [10] J.-U. Lee, S. Woo, J. Park, H.C. Park, Y.-W. Son, H. Cheong. Nat. Commun. **8**, 1370 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-01487-3
- [11] B.R. Borodin, F.A. Benimetsky, V.Yu. Davydov, I.A. Eliseyev, P.A. Alekseev. ACS Appl. Nano Mater. **6**, 14, 13148 (2023). DOI: 10.1021/acsnm.3c01883
- [12] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, A.N. Smirnov, I.A. Eliseyev, A.N. Starukhin, P.S. Avdienko, I.V. Sedova, S.V. Sorokin. J. Phys. Conf. Ser. **1400**, 055007 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055007
- [13] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filiopwicz, W. Paszkowicz. Mater. Res. Bull. **36**, 2577 (2001). DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00746-2
- [14] R. Vilaplana, S.G. Parra, A. Jorge-Monterro, P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, F.J. Manjón. Inorg. Chem. **57**, 8241 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00778

*Редактор Ю.Э. Кутаев*