

Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатории электрических исследований

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Кузнецова Татьяна Владимировна

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Тема работы – Электронная структура и оптические свойства кристаллов многокомпонентных халькогенидов металлов со структурой халькопирита и кестерита

Задача текущего года

Исследовать структуру, рамановские спектры, локальные электрические характеристики, спектры фотолюминесценции объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ до и после облучения электронами с энергией 10 МэВ

Результаты, полученные в текущем году

1. Методом XRD определена фаза объёмных кристаллов - $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, методами AFM, SEM, RS обнаружены амфороподобные образования Se-In (капли) на поверхности. 2. Обнаружено незначительное возрастание проводимости на каплях после облучения электронным флюенсом 10^{15} см⁻². 3. Обнаружено значительное уменьшение проводимости в объёмных кристаллах $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ после облучения электронным флюенсом 10^{17} см⁻². 4. После облучения объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ электронным флюенсом 10^{17} см⁻² обнаружено тушение PL при температуре выше 230 К. Обнаружено увеличение энергии активации для PL полосы, связанной с ВТ, а также синий сдвиг полосы, связанной с глубокими дефектами.

Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатории электрических исследований

Апробация работы

Статьи

1. A. D. Lobanov, Y. V. Korkh, E. I. Patrakov, V. S. Gaviko, M. N. Sarychev, V. Yu. Ivanov, T. V. Kuznetsova. Effect of 10-MeV electron irradiation on the electrical properties of bulk α - In_2Se_3 crystals. // Phys. Chem. Chem. Phys. (принята в печать)

2. A. D. Lobanov, M. A. Sulimov, D. I. Radzivonchik, M. N. Sarychev, V. Yu. Ivanov, T. V. Kuznetsova. Photoluminescence of bulk α - In_2Se_3 crystals before and after irradiation with 10 MeV electrons. // Journal Of Applied Physics (готовится к отправке в журнал)

**Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатории электрических исследований**

Апробация работы

Тезисы докладов на всероссийских конференциях

1. **А.Д. Лобанов.** Влияние облучения электронами с энергией 10 МэВ на электронные свойства монокристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [Текст] / А.Д. Лобанов, Ю.В. Корх, Е.И. Патраков, М.Н. Сарычев, В.Ю. Иванов, Т.В. Кузнецова // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина, Екатеринбург, 24 ноября – 1 декабря, 2022: Тезисы докладов, г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН.- 260 с.

Тезисы докладов на международных конференциях

1. **А.Д. Лобанов.** РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [Текст]/ А.Д. Лобанов, М.А. Сулимов, Ю.В. Корх, Е.И. Патраков, Д.И. Радзивончик, В.С. Гавико, М.Н. Сарычев, В.Ю. Иванов, Т.В. Кузнецова // материалы X Международной молодежной научной конференции. Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2023), Екатеринбург, 15-19 мая, 2023: Тезисы докладов, г. Екатеринбург, УРФУ.

**Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатории электрических исследований**

Апробация работы

Тезисы докладов на международных конференциях

2. А.Д. Лобанов. Фотолюминесценция монокристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ до и после облучения электронами с энергией 10 МэВ [Текст] / А.Д. Лобанов, М.А. Сулимов, Д.И. Радзивончик, М.Н. Сарычев, В.Ю. Иванов, В.Д. Живулько, А.В. Мудрый, М.В. Якушев, Т.В. Кузнецова // X Международная научная конференция «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА» (APSSP-2023), Минск, 22-26 мая, 2023: Тезисы докладов, г. Минск, Беларусь, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.- 422 с.

3. А.Д. Лобанов. Влияние облучения электронами с энергией 10 МэВ на оптические свойства монокристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [Текст] / А. Д. Лобанов, М. А. Сулимов , Д. И. Радзивончик, М. Н. Сарычев, В. Ю. Иванов, Т. В. Кузнецова // XVI международная конференция «Забабахинские Научные Чтения 2023» (ЗНЧ-2023), Снежинск, 29 мая – 2 июня, 2023: Тезисы докладов, г. Снежинск, Россия, ВНИИТФ.- 4-26 с.

**Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатории электрических исследований**

Экзамены

Экзамен по иностранному языку

Сдан – «Хорошо»

Экзамен по философии

Июнь 2024 года

Экзамен по специальности 1.3.8.

Июнь 2026 года

Участие в грантах

Проект РФФИ № 23-72-00067 «Применение и развитие методов резонансной рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии для изучения локальных характеристик многокомпонентных функциональных материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием»

Руководитель – Кузнецова Т.В., кандидат физико-математических наук

Степень участия – исполнитель

Выступления на конференциях

Сделано докладов

устных – 3

стендовых – 1

Аспирант 1 года обучения Лобанов Алексей Дмитриевич
лаборатория электрических явлений

Таблица показателей

Показатель	Баллы	Кол-во	Сумма
публикации в изданиях ВАК (вышедшие из печати)	20	0	0
публикации в изданиях ВАК (принятые в печать)	5	1	5
свидетельство о программах для ЭВМ, зарегистрированных в установленном порядке	20	0	0
патент	20	0	0
соавторство в монографии	5	0	0
оформленное ноу-хау	5	0	0
публикации в других изданиях (не тезисы)	2	0	0
тезисы доклада на международной конференции	5	3	15
тезисы доклада на российской конференции	3	1	3
участие в конференции с устным докладом	2	3	6
участие в конференции со стендовым докладом	1	1	1
сданный на «отлично» кандидатский экзамен	20	0	0
сданный на «хорошо» кандидатский экзамен	15	1	15
сданный на «удовлетворительно» кандидатский экзамен	10	0	0
участие в грантах в качестве: исполнителя	5	1	5
участие в грантах в качестве: руководителя	10	0	0
Общая сумма			50

Актуальность исследования

Материал In_2Se_3 широко

применяется

1) В электронике;

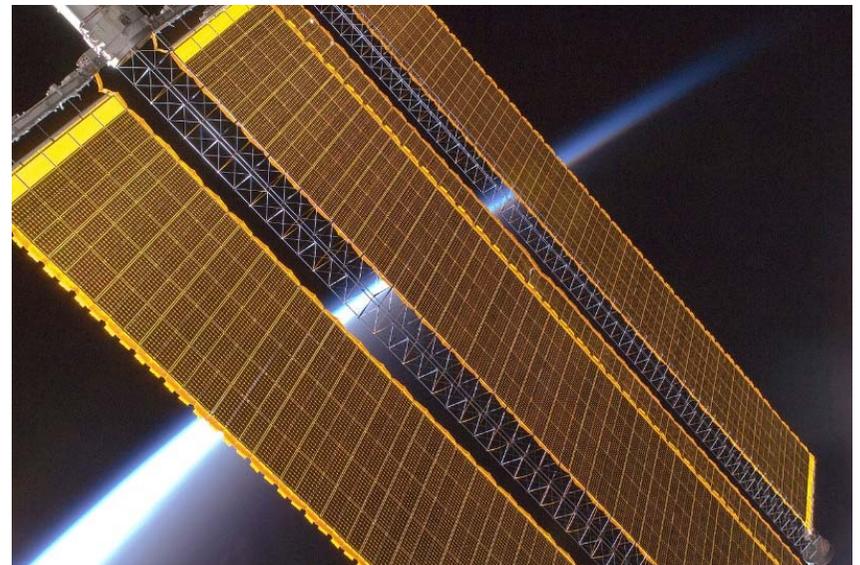
2) В фотовольтаике, в

частности в солнечных

элементах;

3) В качестве материала

термоэлектрика

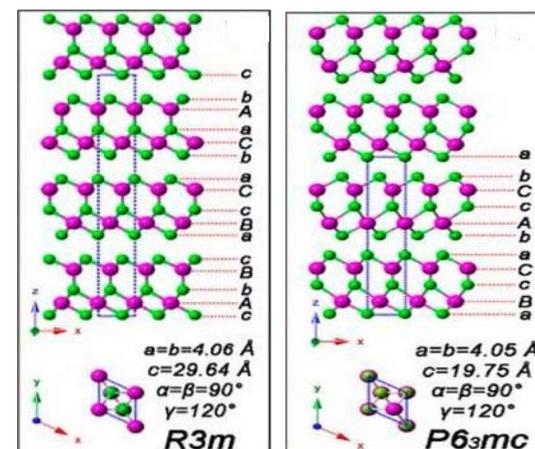


Объект исследования

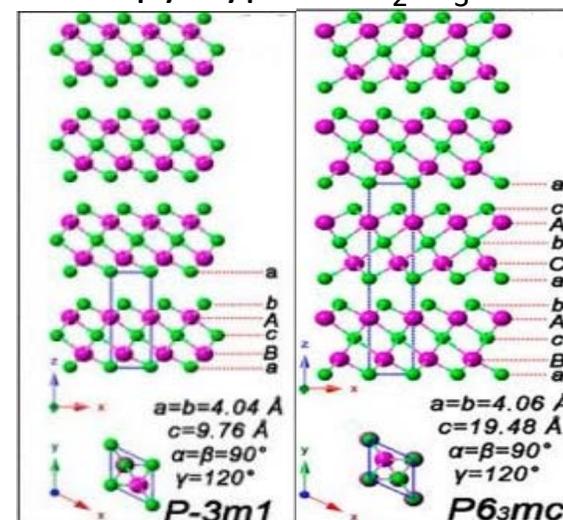
In_2Se_3 встречается в виде различных фаз и структур (α , β , γ , δ , и κ). α , β - In_2Se_3 являются слоистыми Ван-дер-Вальсовыми структурами.

α - In_2Se_3 обладает уникальными свойствами:

- 1) α - In_2Se_3 является полупроводником с шириной запрещённой зоны 1.3-1.4 эВ.
- 2) α - In_2Se_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами.
- 3) α - In_2Se_3 имеет сильные поглощающие свойства в спектральном диапазоне от 800 до 1500 нм.



Структуры α - In_2Se_3



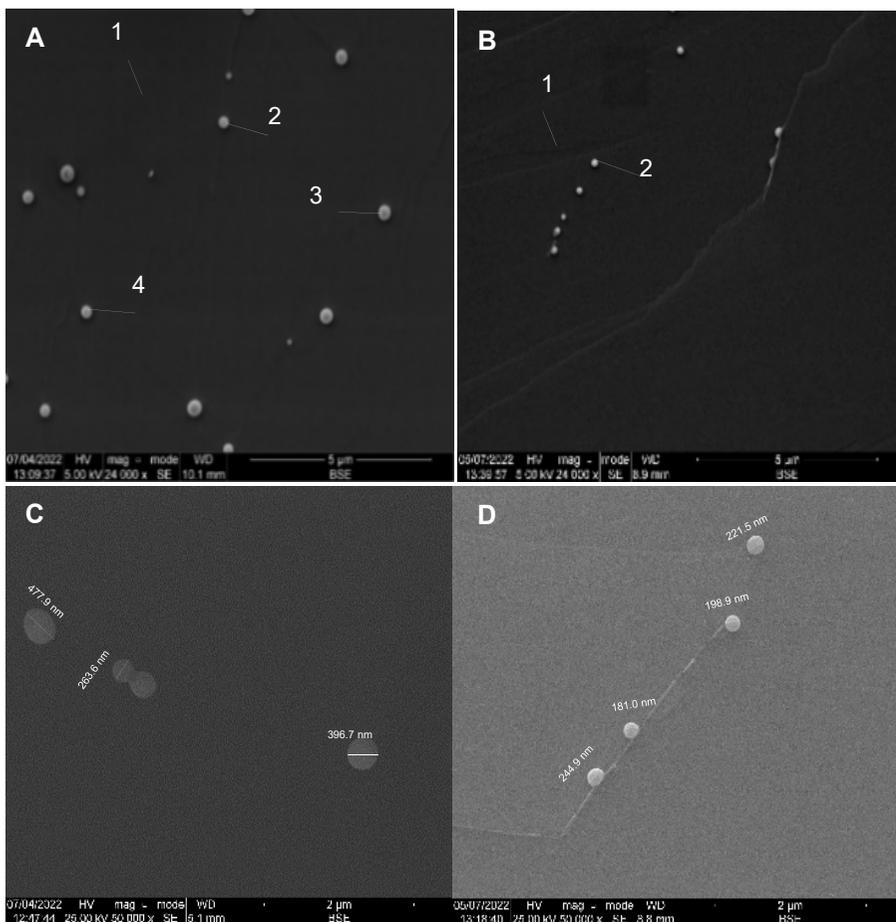
Структуры β - In_2Se_3 [1].

Методы исследования

- 1) Сканирующая электронная микроскопия (SEM) и Энергодисперсионный рентгеновский (EDX) микроанализ;
- 2) Рамановская спектроскопия (RS);
- 3) Атомно-силовая микроскопия (AFM);
- 4) Фотолюминесцентная (PL) спектроскопия;
- 5) Линейный ускоритель использовался в качестве источника электронов. Энергия электронов 10 МэВ . Электронные флюенсы: 10^{15} см^{-2} , 10^{16} см^{-2} , 10^{17} см^{-2} .

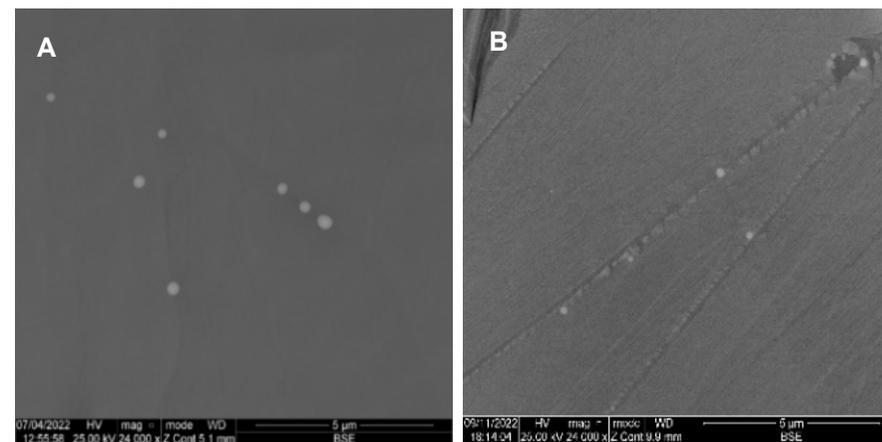
Результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) и EDX микроанализа

Образования размером 200-500 нм были обнаружены на поверхности объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Данные образования названы каплями (“droplets”).



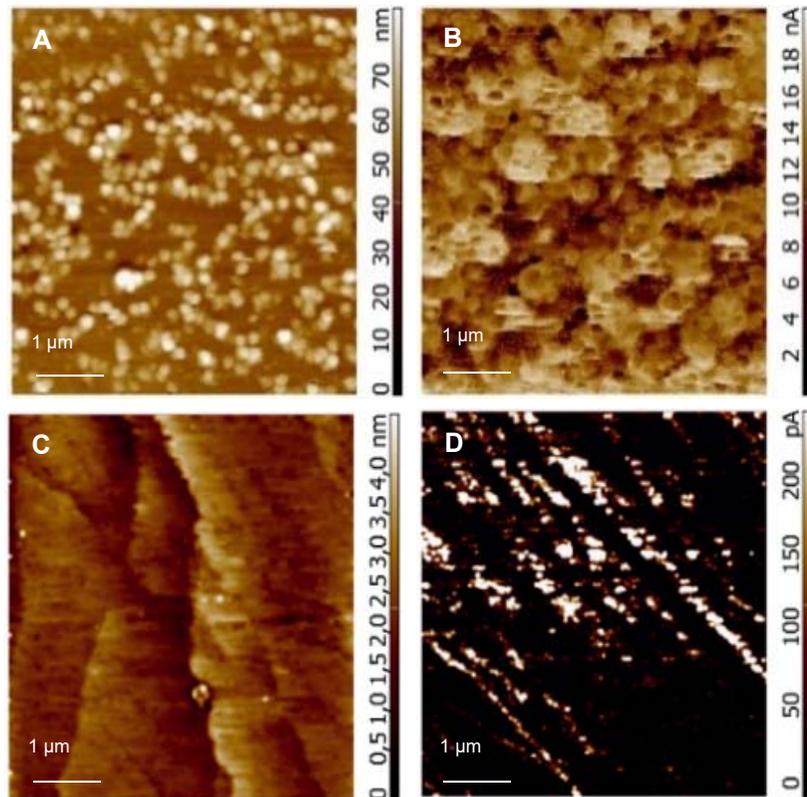
SE: электронно-микроскопические изображения поверхностей кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ с разрешением $24000\times$ А) до облучения и В) после облучения электронами с флюенсом 10^{17} см^{-2} , С) с разрешением $50000\times$ до облучения и D) после облучения электронами с флюенсом 10^{17} см^{-2} .

Элемент	На “droplets”, at.%			
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
In	39.8	39.5	36.1	32.9
Se	60.2	60.5	63.9	67.1

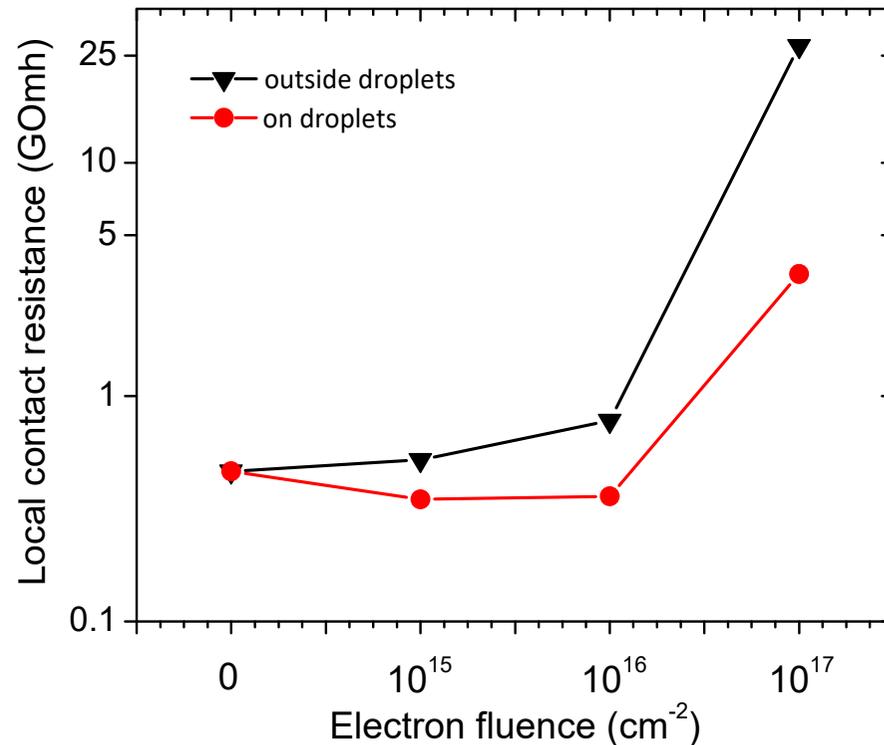


BSE: электронно-микроскопические изображения поверхностей кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ с разрешением $24000\times$ А) до облучения и В) после облучения электронами с флюенсом 10^{17} см^{-2} .

Результаты атомно-силовой микроскопии (AFM)

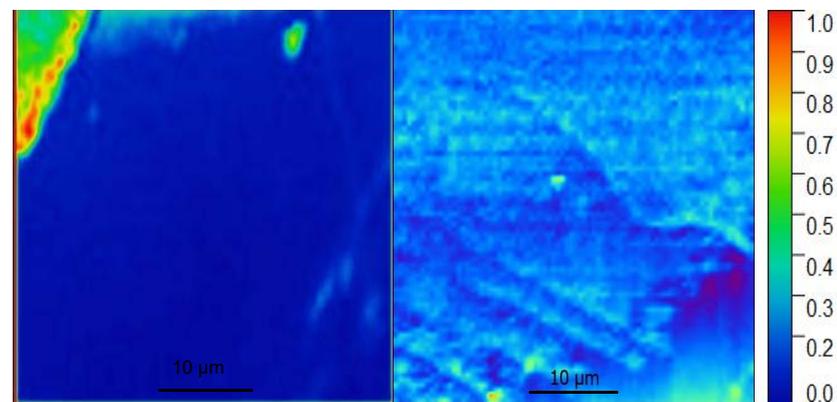
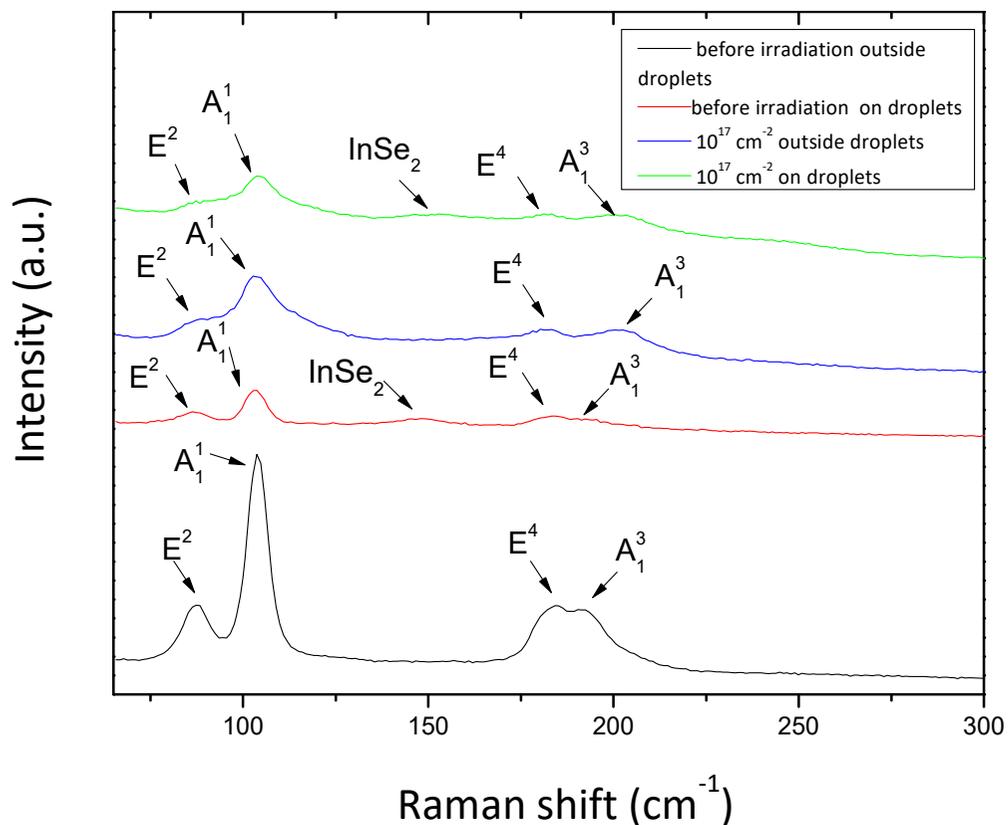


Топология и карты токов α -In₂Se₃ до (A,B) и после (C,D) облучения электронным флюенсом 10^{17} см⁻². Размеры сканирования 5x5 мкм. Напряжение смещения 9 В.



Зависимость контактного сопротивления от электронного флюенса вне и на “droplets”.

Результаты рамановской спектроскопии (RS)

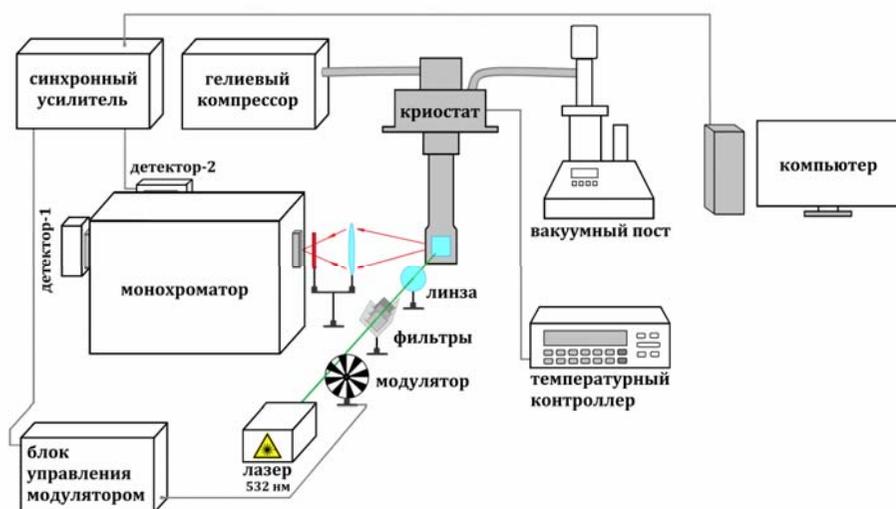


Рамановские карты кристалла α -In₂Se₃ до (слева) и после облучения электронами с энергией 10 МэВ с флюенсом 10¹⁷ см⁻² (справа) по интенсивности пика InSe₂. Размеры сканов 40x40 мкм.

Рамановские спектры объёмных кристаллов α -In₂Se₃, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм до облучения и после облучения электронами с энергией 10 МэВ с флюенсом 10¹⁷ см⁻².

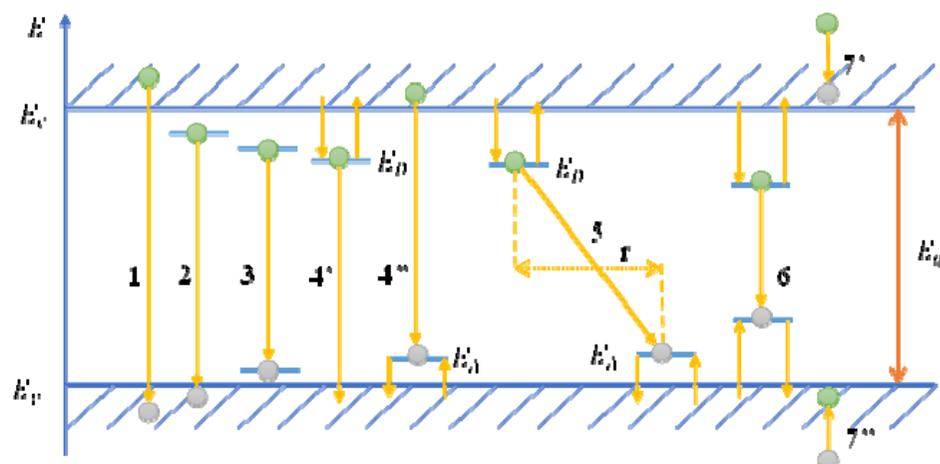
Фотолюминесцентная спектроскопия

Установка для измерения спектров фотолюминесценции



Диапазон температур: 7-340 К. Диапазон мощности возбуждения: 0,01 - 17,24 мВт. Спектральный диапазон: 0,7 - 1,65 мкм.

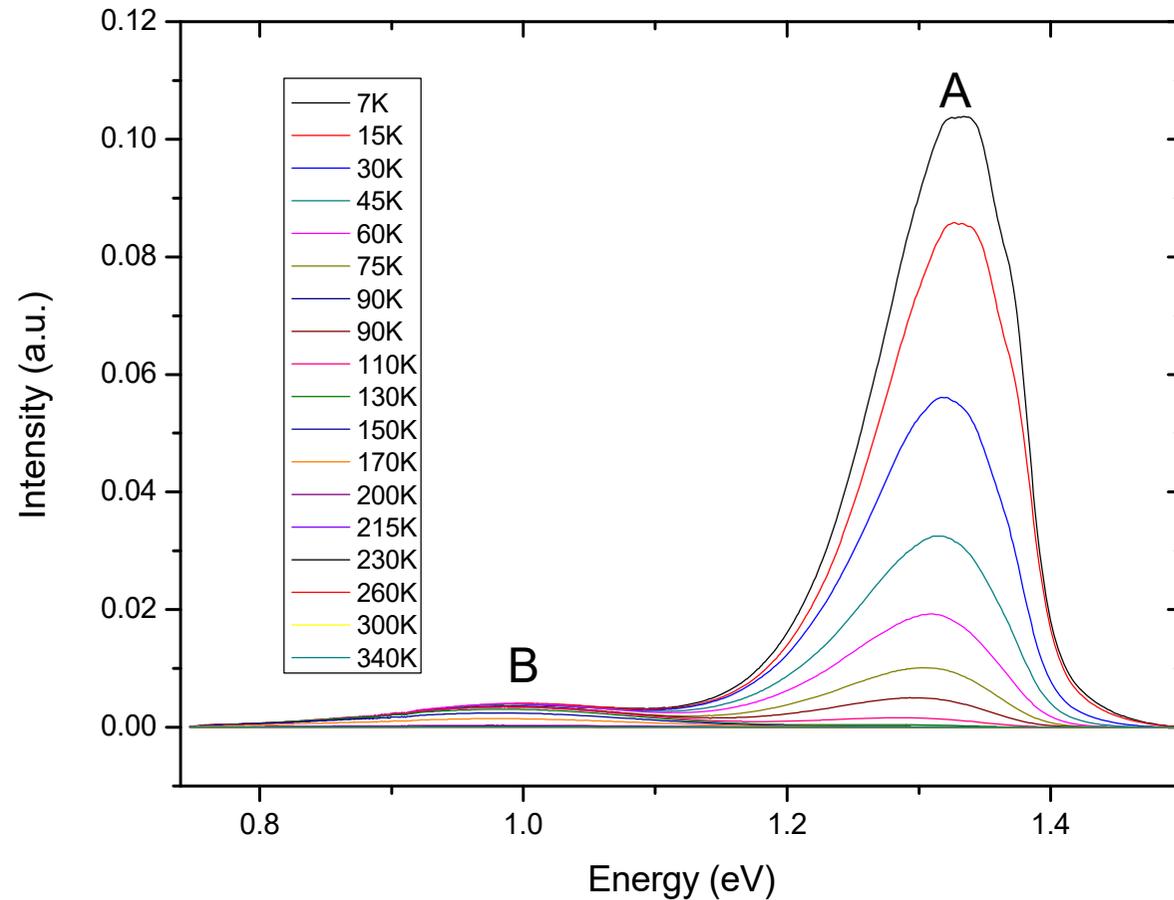
Зонная схема полупроводника



1 – рекомбинация зона - зона, 2 – рекомбинация свободных экситонов, 3 – рекомбинация связанных экситонов, 4 – рекомбинация свободных носителей заряда на связанных состояниях зона-примесь (примесь-зона) (FB, BT), 5 – межпримесная излучательная рекомбинация (DAP), 6 – внутрицентральной излучательный переход, 7 – внутризонные излучательные переходы

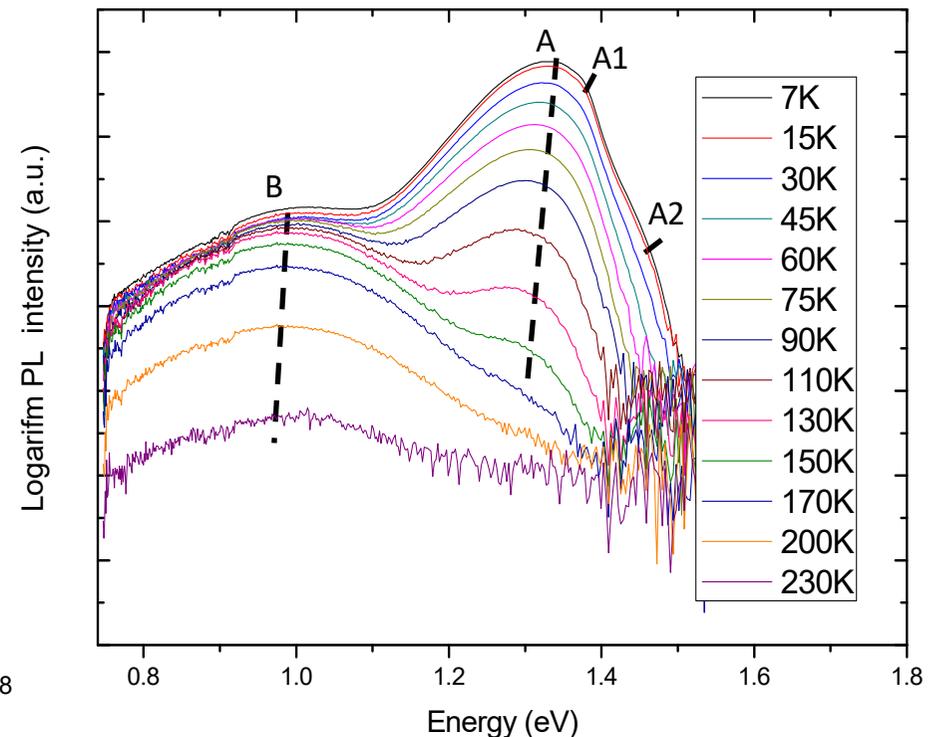
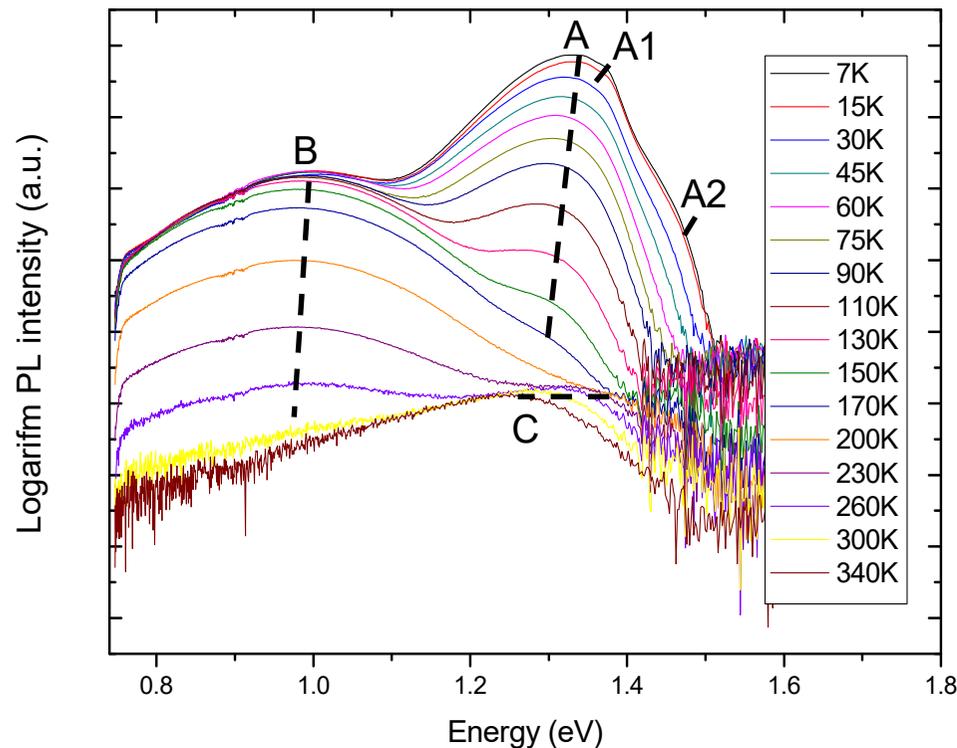
Результаты фотолюминесцентной спектроскопии (PL)

Максимумы
основных полос
расположены при
1,33 эВ (полоса А) и
1,01 эВ (полоса В).



Спектры фотолюминесценции объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ в температурном диапазоне от 7 до 340 К.

Эффект облучения электронами на PL спектры

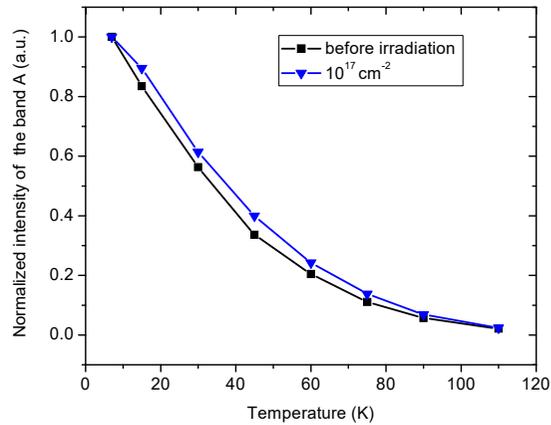


Спектры фотолюминесценции объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ при температурах от 7 до 340 К в логарифмическом масштабе до облучения электронами.

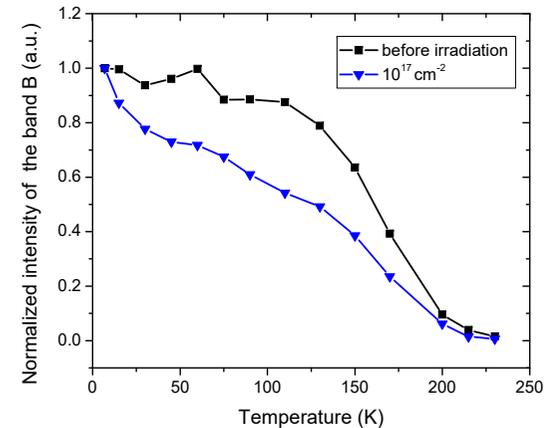
Пики A1, A2 вероятно связаны с рекомбинациями экситонов, полоса A связана с рекомбинацией ВТ (“хвосты”, акцепторы вблизи края валентной зоны, размытого из-за электростатического потенциала), полоса B связана с глубокими дефектами, полоса C связана с рекомбинацией FB (свободных носителей).

Спектры фотолюминесценции объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ при температурах от 7 до 340 К в логарифмическом масштабе после облучения электронным флюенсом 10^{17} см^{-2} .

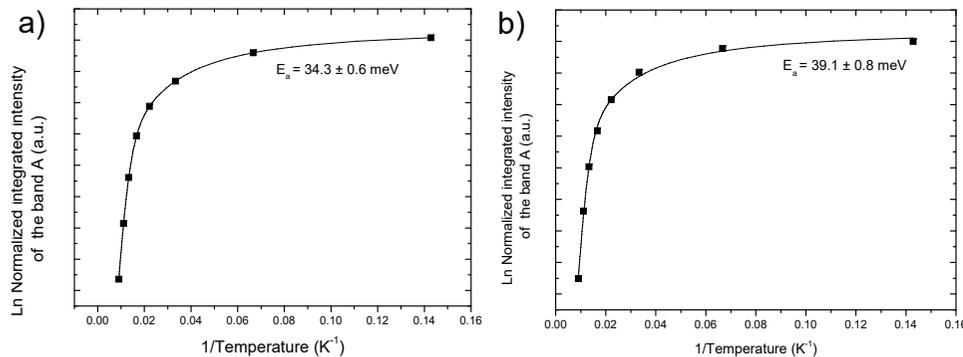
Эффект облучения электронами на PL спектры



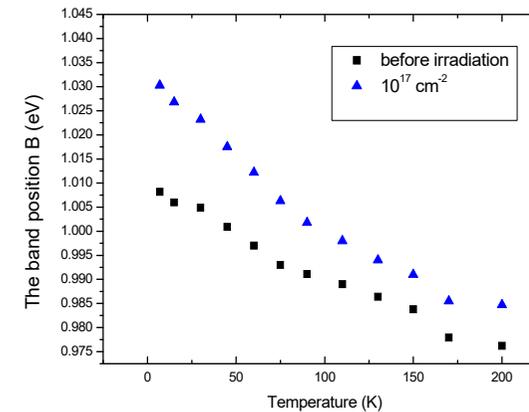
Температурные зависимости нормированной интегральной интенсивности $I_{PL}(T)$ полосы А до и после облучения электронным флюенсом 10^{17} cm^{-2}



Температурные зависимости нормированной интегральной интенсивности $I_{PL}(T)$ полосы В до и после облучения электронным флюенсом 10^{17} cm^{-2}



Подгонка кривой Аррениуса зависимости $\ln(I_{PL}(T))$ полосы А а) до облучения; б) после облучения электронным флюенсом 10^{17} cm^{-2}



Температурные зависимости позиции максимума полосы В до и после облучения электронным флюенсом 10^{17} cm^{-2}

Результаты

- 1) Методами SEM, AFM, RS на поверхности объёмных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ обнаружены образования (капли или “droplets”) размером 200-500 нм. Многие капли обладают повышенным содержанием селена, капли обладают сильными отражающими свойствами по отношению к электронам с энергиями от 5 до 25 кэВ. Рамановские спектры капли обладают пиком при 147 см^{-1} , характерного для аморфного InSe_2 .
- 2) Методом AFM обнаружено, что после облучения электронным флюенсом 10^{15} см^{-2} улучшаются проводящие свойства на каплях. После облучения электронным флюенсом 10^{17} см^{-2} значительно ухудшаются проводящие свойства как на каплях, так и вне капель.
- 3) Рамановские спектры до и после электронного облучения демонстрируют, что облучение деформирует кристаллическую структуру $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. и вероятно после облучения кристаллы представляют собой промежуточное состояние от $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ к $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$.
- 4) В спектрах PL обнаружены три основных полосы А при 1,33 эВ ($T = 7\text{ К}$); В при 1,01 эВ ($T = 7\text{ К}$); С при 1,31 эВ ($T = 260\text{ К}$), которые соответствуют ВТ, глубоким дефектам, FB рекомбинациям. А также пики А1, А2, которые вероятно соответствуют экситонным рекомбинациям. После облучение отсутствует полоса С, что говорит об образовании центров безызлучательной рекомбинации, синий сдвиг полосы В, что вероятно говорит об образовании новых глубоких дефектов, увеличение энергии активации для ВТ рекомбинации от 34 до 39 мэВ.

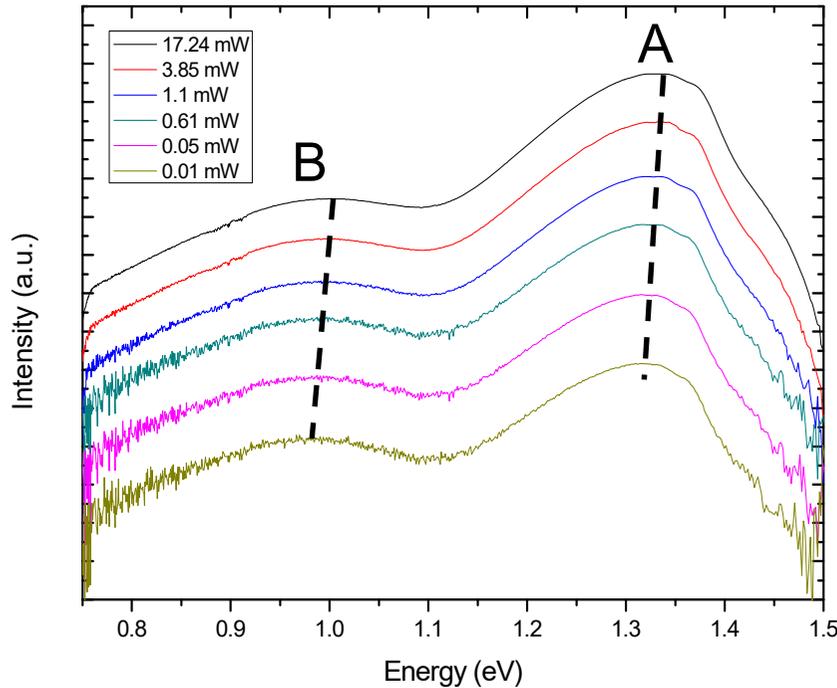
Актуальность полученных результатов

В целом можно оценить материал $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ как радиационно-стойкий материал. Основные изменения свойств $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ наблюдаются после облучения достаточно большим электронным флюенсом 10^{17} см^{-2} и проявляются в основном в ухудшении проводящих свойств $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Полученные результаты позволяют рассчитывать время работы устройств на основе $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ при условиях воздействия электронного облучения.

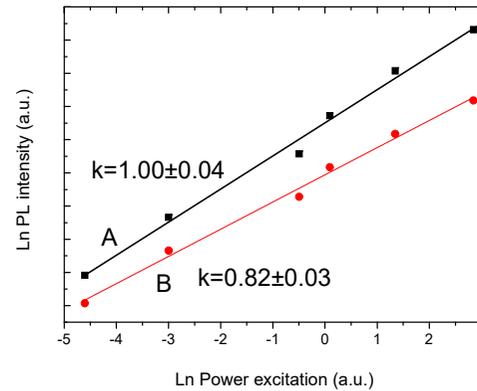
Данные исследования важно учитывать при производстве солнечных элементов на основе $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (применяется в полимерных солнечных элементах (PSC) в качестве слоя переноса дырок (HTL)), при производстве фотодиодов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Фотодиоды широко применяются в детекторах ионизирующего излучения, в технологии Лидар и оптических межспутниковых каналах. Все указанные выше устройства работают в условиях облучения ионизирующим излучением, в частности электронного облучения, что негативно сказывается на производительности и работоспособности данных устройств.

Спасибо за внимание!

Результаты фотолюминесцентной спектроскопии (PL)



Фотолюминесцентные спектры при мощностях возбуждения от 0.01 до 17.24 мВт



Зависимости а) $\ln I_{PL} (\ln I_{EX})$; б) $\ln I_{PL} (\ln I_{EX})$.

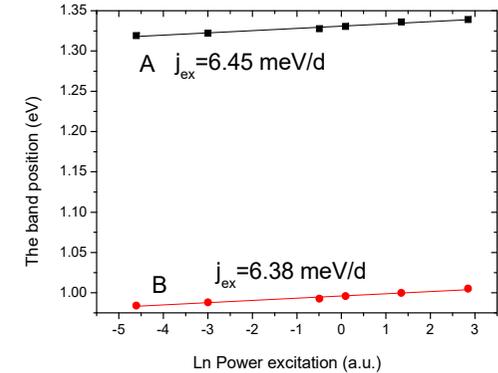
$$I_{PL} \sim I_{EX}^k$$

$k = 1.00 \pm 0.04$ (полоса А)

$k = 0.82 \pm 0.03$ (полоса В)

Если $1 \leq k < 2$ – экситонная рекомбинация

Если $k < 1$ – рекомбинация ВТ, FB или DAP

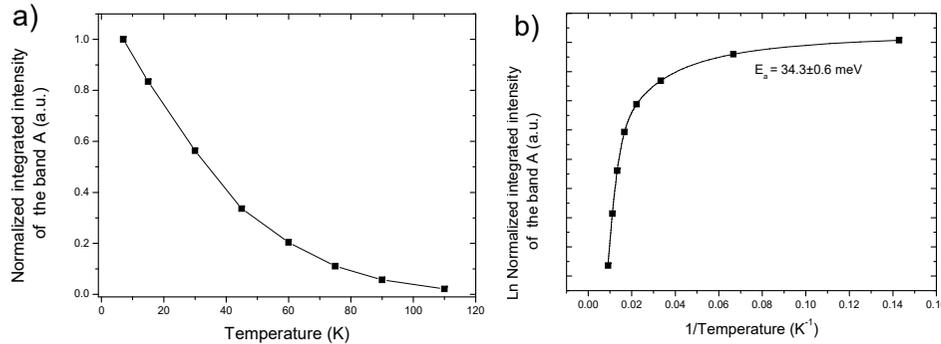


Если $j_{ex} < 3$ мэВ/д может быть связана с DAP

рекомбинацией.

Если $j_{ex} > 3$ мэВ/д может быть связана с ВТ или FB рекомбинацией

Результаты фотолюминесцентной спектроскопии (PL)



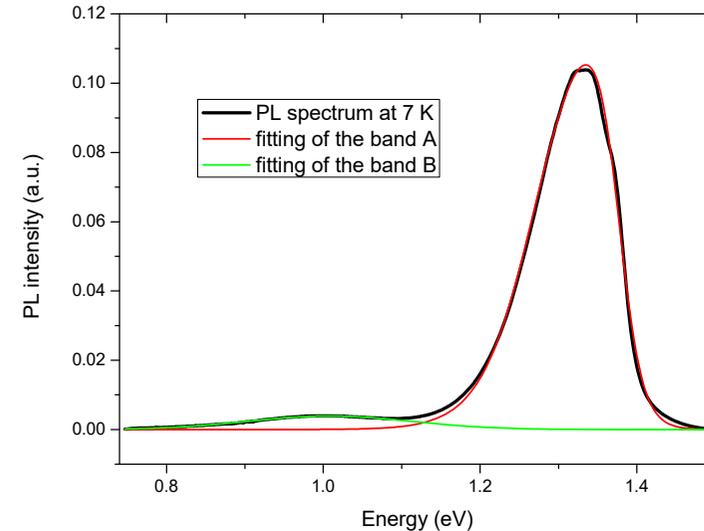
- а) Температурная зависимость нормированной интегральной интенсивности $I_{PL}(T)$ полосы А;
 б) Подгонка $\ln(I_{PL}(1/T))$ полосы А.

Кривая Аррениуса:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{\left[1 + A_1 T^{\frac{3}{2}} + A_2 T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right]}$$

$E_a = 34.3 \pm 0.6$ мэВ – энергия активации процесса; A_1, A_2 – параметры скорости процесса.

$E_a \approx \gamma \Rightarrow$ band-tail (BT) рекомбинация



Подгонка спектра PL при 7 К.

Подгоночная кривая для полосы А:

$$I(h\nu) = A_0 \left(1 / \left(1 + \exp\left[-\frac{h\nu - E_1}{W_1}\right] \right) \right) \times \left(1 - 1 / \left(1 + \exp\left[-\frac{h\nu - E_2}{W_2}\right] \right) \right)$$

Где $W_1 = \gamma = 34.2 \pm 0.9$ мэВ – средняя энергетическая глубина флуктуаций потенциальной энергии валентной зоны.

Подгоночная кривая спектра ФЛ полосы В:

$$I(h\nu) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{B_0}{W_{FWHM}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{W_{FWHM}^2} (h\nu - E_c)^2\right)$$