

Вплив електронного опромінення на анізотропію електропровідності n -InSe

З.Д. Ковалюк, І.В. Мінтянський*, П.І. Савицький

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення,
вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

(Одержано 19.09.2017, у відредагованій формі – 15.11.2017, опубліковано online 24.11.2017)

До та після електронного опромінення у діапазоні 80-400 К досліджується анізотропія електропровідності та механізм перенесення заряду впоперек шарів n -InSe. Встановлено, що початково висока, але слабо залежна від температури анізотропія після e -впливу істотно зростає та активаційно змінюється з температурою. Результати пояснені наявністю планарних дефектів, що стимулюють утворення потенціальних бар'єрів між шарами. Разом з тривимірними електронами, що термічно активуються чи тунелюють при транспорті перпендикулярно до шарів, враховано й двовимірні, які впливають тільки на поздовжню провідність. Розрахунки показали, що роль останніх посилюється після опромінення.

Ключові слова: Селенід індію, Електронне опромінення, Анізотропія електропровідності, Міжшаровий бар'єр, Двовимірний електронний газ.

DOI: 10.21272/jnep.9(6).06013

PACS numbers: 72.20.Dp, 72.20.Fr

1. ВСТУП

Шаруваті сполуки A^3B^6 володіють високою фоточутливістю до видимого, ІЧ- та УФ-випромінювань, а також високоенергетичних X -, γ - та ін. впливів. З них можна легко отримувати тонкі (декілька десятків мікрон) підкладки з атомарно-гладкою поверхнею, що у поєднанні з простими технологіями виготовлення бар'єрних структур (ван-дер-ваальсовий контакт гомо- і гетерошарів, термічне окислення, хімічний піроліз) дозволило легко створити поверхнево-бар'єрні діоди, p - n -гомо- та гетеропереходи і визначило прикладну перспективу цих речовин. Зменшуючи число моношарів сполук A^3B^6 , ефектами квантових обмежень можна регулювати ширину їх забороненої зони. Механічне ж поєднання їх нанопластин з іншими шаруватими матеріалами і особливо з прозорим провідним графеном [1], а також контрольоване їх окислення [2] перспективні для створення нових ефективних 2D оптоелектронних приладів. Найбільш привабливим для таких застосувань є n -InSe нанорозмірної товщини, який серед шаруватих 2D халькогенідів вирізняється найвищою рухливістю носіїв заряду ($10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 293 К).

Особливості хімічних зв'язків та діаграма станів системи In-Se, яка дозволяє отримувати моноселенід індію із широкої області складу вихідного розплаву, зумовлюють проблемність отримання його структурно досконалих монокристалів. На відміну від GaSe, якісний InSe переважно вирощують з нестехіометричного розплаву (38÷48,3% Se). Надлишковий індій витісняється в розплав та при високому градієнті в області росту і низькій швидкості кристалізації разом з неконтрольованими домішками відганяється до кінця зливка. Однак певна частина металу все ж залишається в кристалі у вигляді міжвузловинного індію, що визначає його тип провідності чи навіть формує макроскопічні преципітати. Наприклад, спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявили наявність надстехіометричного In навіть в тонких ексфоліюваних шарах: $[\text{In}] = 51 \pm 1$ і

$[\text{Se}] = 49 \pm 1$ ат.% [2]. Вирощені монокристали більш дефектні (вищі густина дислокацій, півширина кривих гойдання, анізотропія електричних властивостей та ін.), ніж селенід галію.

Особливості сил хімічного зв'язку в шаруватих напівпровідниках A^3B^6 зумовлюють не лише анізотропію ряду властивостей, але й значну кількість власних структурних дефектів ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Тому для суттєвої зміни характеристик при високоенергетичному опроміненні необхідна досить висока кількість радіаційних дефектів. Як наслідок, матеріали витримують дози β -, γ -, нейтронного і протонного опромінення значно більші, ніж традиційні речовини електроніки, і перспективні щодо створення нових напівпровідникових радіаційностійких приладів.

Транспортні властивості вздовж шарів InSe детально вивчені як для спеціально нелегованих кристалів, так і легованих домішками Si, Ge, Sn та ряду їх інтеркалятів. Що стосується електропровідності впоперек шарів σ_{\perp} , то експериментальних даних значно менше і пояснюються вони по-різному. Розглядалися різні механізми провідності – як зонного характеру, так і перескокові [3]. Зокрема, вважалося, що рух носіїв в обох напрямках ($\perp C$ і $\parallel C$) має зонний характер, але вздовж осі C проявляється додатковий механізм їх перенесення, пов'язаний з подоланням енергетичного бар'єра, та висловлювалися припущення щодо його природи.

Раніше для нелегованого n -InSe нами досліджено вплив електронного опромінення на електричні властивості вздовж шарів [4]. В даній статті для селеніду індію вперше досліджується зміна анізотропії електропровідності внаслідок електронного опромінення та аналізується механізм зарядоперенесення впоперек шарів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Зразки для досліджень були виготовлені з монокристалічного зливка нелегованого n -InSe, вирощеного

* ilya.mintyansky@gmail.com

методом Бріджмена із нестехіометричного розплаву $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$. Перед експериментами вони зберігалися при кімнатній температурі протягом 10 років.

Опромінення зразків прискореними електронами з енергією 9,2 МеВ проводилося при кімнатній температурі за допомогою електронного прискорювача КУТ-10. Пучок електронів на вихідній танталовій фользі розгортався магнітним полем таким чином, що його розмір з рівномірним розподілом густини електронів в місці розташування зразків становив $400 \times 50 \text{ мм}^2$. Доза опромінення становила 30 кГр. З урахуванням ступеня сповільнення електронів ($\sim 10 \text{ МеВ} \cdot \text{см}^{-1}$) енергетичні втрати для наших зразків не перевищували 10%. Тому вважалося, що генерація радіаційних дефектів майже рівномірна по всьому об'єму монокристалів.

Так як механічні властивості шаруватих кристалів не дозволяють вирізати зразки зі значно переважаючими розмірами впоперек шарів, для вимірювання компоненти провідності $\sigma_{\parallel C}$ застосовувався чотиризондовий метод з контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них займали переважну частину площі та використовувалися як струмові, а два інших – як зондові. При цьому розміри зразків становили $\sim 5 \times 3 \text{ мм}^2$ (поверхня сколу) та $\sim 0,6 \text{ мм}$ (товщина). Виміри проводилися в температурній області 80–300 (вихідні зразки) та 80–400 К (після e -впливу). Обмеження максимальної температури для вихідних кристалів використано, щоб уникнути можливого розпаду планарних міжшарових дефектів.

Вимірювалися також температурні залежності електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp C}$ та коефіцієнта Холла R_H . Ці експерименти виконували на інших зразках, сколотих з тієї ж монокристалічної шайби, при постійних струмі та магнітному полі для кристалів у формі прямокутного паралелепіпеда з типовими розмірами $10 \times 2,5 \times 0,8 \text{ мм}^3$. Індієві контакти напаявалися у класичній шестизондовій конфігурації. Для усунення впливу залишкової фотопровідності перед вимірюваннями кристали витримувалися в темноті протягом 3 діб. Всі виміри до та після опромінення виконувалися на тих же зразках без перепаювання контактів.

3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Температурні залежності електропровідностей вздовж та впоперек шарів та анізотропії (відношення поздовжньої та поперечної складових) електропровідності $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$ для вихідного та опроміненних електронами монокристалів селеніду індію представлені на рис. 1 і 2, а їх числові значення при двох температурах – у табл. 1 та 2. Зміни з температурою та опроміненням коефіцієнта Холла та холлівської рухливості електронів вздовж шарів $\mu_{\perp C}$ відображені на рис. 3.

Для вихідного зразка 3 коефіцієнт Холла при низьких температурах змінюється дуже незначно, бо визначається мілким донорним рівнем (18,5 меВ), переважно іонізованим вже при азотних температурах. Падіння рухливості з температурою у цій області зумовлене переважною взаємодією електронів з гомоплярними оптичними фонами, поляризованими вздовж кристалографічної осі C [5]. Така поведінка R_H та $\mu_{\perp C}$ зумовлює металічний характер зміни компоненти електропровідності $\sigma_{\perp C}$ (рис. 1). При температурах

вище кімнатної відбувається активація електронів із глибокого донора, їх концентрація різко зростає, змінюючи характер залежності провідності на напівпровідниковий.

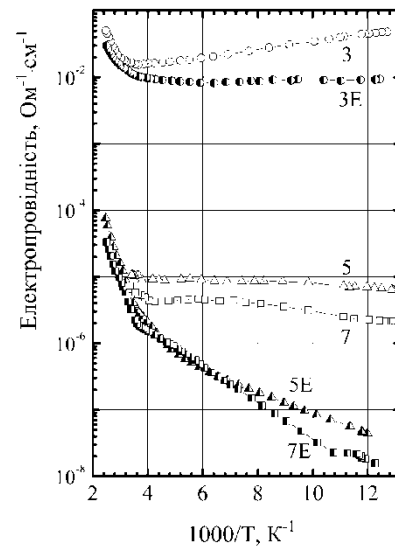


Рис. 1 – Температурні залежності електропровідності вздовж і впоперек шарів для вихідних (3, 5 і 7 відповідно) та опроміненних електронами (3E, 5E і 7E) кристалів n -InSe

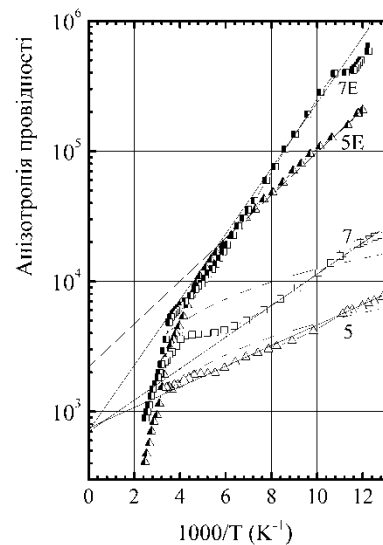


Рис. 2 – Символи – температурні залежності анізотропії електропровідності для вихідних (5, 7) та опроміненних електронами (5E, 7E) кристалів n -InSe. Лінії – розрахункові криві для активаційної (суцільні) та тунельної (пунктирні) моделей

Що стосується параметрів вздовж шарів, то основними відмінностями опроміненого кристала 3E є наявність екстремуму в температурній залежності R_H та немонотонна зміна $\mu_{\perp C}$ (рис. 3). Після 160 К коефіцієнт Холла починає зростати і сягає максимуму при 260 К. Низькотемпературна рухливість електронів вздовж шарів істотно знижується після опромінення і змінюється з температурою згідно закону $\mu_{\perp C} \sim T^{-0,5}$. Далі рухливість різко зростає і при високих температурах сягає рівня вихідних монокристалів.

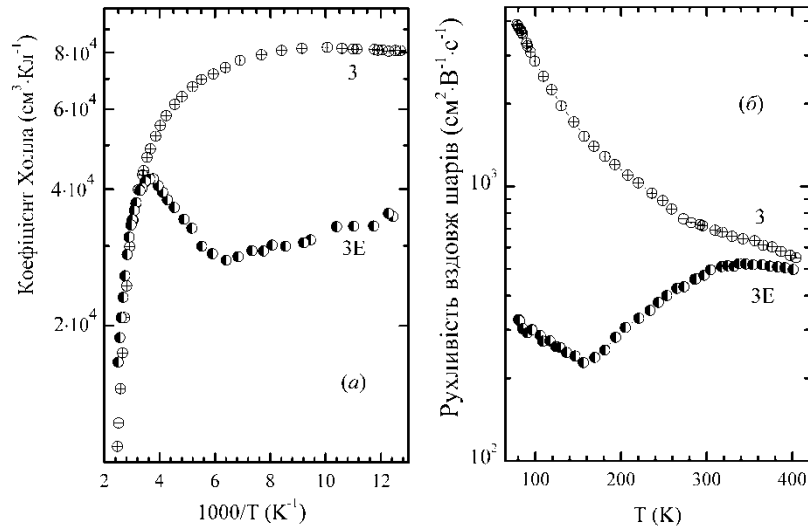


Рис. 3 – Температурні залежності коефіцієнта Холла (а) і холлівської рухливості електронів вздовж шарів (б) для вихідного (3) та опроміненого електронами (3E) кристала *n*-InSe

Таблиця 1 – Електричні параметри вздовж шарів InSe до та після електронного опромінення

Зразок	$\sigma_{\perp c}, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$		$R_H, \text{cm}^3\cdot\text{Kl}^{-1}$		$\mu_{\perp c}, \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	
	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K	300 K
3	0,04745	0,01692	80846	41992	3836	710,5
3E	0,00949	0,01208	35010	40043	332,2	483,7

Таблиця 2 – Електричні параметри впоперек шарів та анізотропія провідності для InSe до та після електронного опромінення

Зразок	$\sigma_{\perp c}, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$		$\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$	
	80 K	300 K	80 K	300 K
5	$6,705\cdot 10^{-6}$	$1,065\cdot 10^{-5}$	$7,077\cdot 10^3$	$1,589\cdot 10^3$
5E	$3,790\cdot 10^{-8}$	$6,006\cdot 10^{-6}$	$2,504\cdot 10^5$	$2,011\cdot 10^3$
7	$2,157\cdot 10^{-6}$	$7,376\cdot 10^{-6}$	$2,200\cdot 10^4$	$2,294\cdot 10^3$
7E	$1,354\cdot 10^{-8}$	$3,813\cdot 10^{-6}$	$7,010\cdot 10^5$	$3,168\cdot 10^3$

Поперечна компонента провідності істотно нижча поздовжньої для обох зразків як до, так і після опромінення. При цьому для вихідних кристалів 5 і 7 характерне тільки незначне зростання $\sigma_{\perp c}$ з температурою. Як наслідок, анізотропія електропровідності в області 80÷300 K очевидна і при 80 K майже сягає чи навіть перевищує 10^4 (рис. 2). При цьому вона слабо знижується з температурою (менше, ніж на порядок – до 300 K) (табл. 2). Електронне опромінення приводить як до значного (у понад 100 разів при 80 K) пониження провідності, так і стимулює її активаційне зростання з температурою. Після *e*-впливу параметр $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ істотно зростає (до $2,5\cdot 10^5$ та $7,0\cdot 10^5$ при 80 K для зразків 5E і 7E відповідно) та експоненційно зменшується з температурою. Збільшення анізотропії в основному зумовлене пониженням компоненти $\sigma_{\perp c}$. Зауважимо, що такі високі значення анізотропії для *n*-InSe досі не спостерігалися.

4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Хоча ряд властивостей монокристалів селеніду

індію, зокрема механічні, є сильноанізотропними, але це не пов'язано зі структурою зонного спектра. З літератури відомо, що енергетичні зони, які формують край фундаментального поглинання InSe, утворюються при значній участі *p*-орбіталей Se і мають тривимірний характер [6]. Враховуючи, що для *n*-InSe поздовжня компонента ефективної маси вища поперечної ($m_{\perp c}^* = 0,13m_0$ та $m_{\parallel c}^* = 0,08m_0$), в ідеальному випадку однакового розсіювання слід очікувати анізотропію електропровідності $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} < 1$ і незалежну від температури. Однак переважно повідомляється про високі значення ($10^2\div 10^4$) цього параметра та різні механізми електропровідності впоперек шарів, включаючи стрибкові різного типу [3].

Така значна анізотропія трактується як зумовлена дефектами. Наявність слабого ван-дер-ваальсового зв'язку між сусідніми шарами і, отже, мала енергія поздовжнього зсуву шару як єдиного цілого, сприяє утворенню в матеріалах з шаруватою кристалічною будовою специфічних планарних дефектів – дефектів упаковки між різними структурними політипами. Такі розупорядкування в послідовності чергування шарів є місцями стоку неконтрольованих та сторонніх домішок і причиною формування енергетичних бар'єрів між шарами, якими пояснюються аномально високі значення $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ в *n*-InSe.

Очевидно, що реальний шаруватий кристал містить різні дефекти упаковки чи площинні композиційні дефекти, які формують потенціальні бар'єри для руху носіїв заряду вздовж кристалографічної осі *C*. Маючи відмінні ширину та енергетичну висоту, вони визначають різний механізм струмопроходження. Щоб забезпечити провідність перпендикулярно до шарів носії повинні термічно активуватися чи квантово-механічно тунелювати через такі бар'єри.

Вважаючи, що електропровідність впоперек шарів досягається термічною активацією вільних носіїв через зумовлений планарними дефектами енергетичний бар'єр ΔE_b , в одномірній моделі для вихідного монокристала *n*-InSe

$$\sigma_{\parallel c} = en\mu_{\parallel c} \exp(-\Delta E_b/kT), \quad (1)$$

а анізотропія електропровідності в низькотемпературній області може бути представлена як

$$\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C} = A \exp(\Delta E_b/kT). \quad (2)$$

При однакових механізмах розсіювання передекспоненційний множник $A = \mu_{\perp C}/\mu_{\parallel C} = m_{\parallel C}^*/m_{\perp C}^*$.

Визначена величина бар'єра для неопромінених монокристалів є невисокою і складає 15,7 та 24 меВ для зразків 5 і 7 відповідно (табл. 3). Але при цьому значення передекспоненційного множника (746 та 700) очевидно не відповідають рівнянню (2), бо не є меншими одиниці ($m_{\parallel C}^*/m_{\perp C}^* = 0,615$). Згідно [4, 5] висока анізотропія провідності моноселеніду індію пов'язана з присутністю значної концентрації двовимірних електронів, що не приймають участь у перенесенні заряду впоперек шарів разом з $3D$ носіями. В такій моделі анізотропія залежить від відносного значення концентрації $2D$ і $3D$ електронів та відповідних їх рухливостей

$$\frac{\sigma_{\perp C}}{\sigma_{\parallel C}} = \frac{n_2 \mu_{2\perp C} + n_3 \mu_{3\perp C}}{n_3 \mu_{3\parallel C}} \exp(\Delta E_b/kT). \quad (3)$$

Вважаючи, що $\mu_{3\perp C}/\mu_{3\parallel C} = m_{\parallel C}^*/m_{\perp C}^*$, а відношення рухливостей $3D$ і $2D$ електронів вздовж шарів становить ≈ 2 [5], отримуємо, що $n_2/n_3 \approx 2410$ та 2280 для вихідних зразків 5 і 7 відповідно, тобто двовимірні носії очевидно домінують.

Таблиця 3 – Розрахункові параметри n -InSe до та після електронного опромінення

Зразок	Активация			Тунелювання		
	ΔE_b , меВ	A	n_2/n_3	d , Å	E_0 , еВ	n_2/n_3
5	15,7	746	$2,41 \cdot 10^3$	3,0	0,687	$2,41 \cdot 10^3$
5E	32,7	2200	$8,42 \cdot 10^4$	–	–	–
7	24,0	700	$2,28 \cdot 10^3$	3,0	1,373	$2,28 \cdot 10^3$
7E	50,0	710	$2,72 \cdot 10^4$	–	–	–

Але той факт, що у вихідному моноселеніді індію поперечна провідність слабо залежить від температури і значно менша поздовжньої, також можна пояснити квантово-механічним тунельним механізмом. Відомо, що локалізація домішок у вакантних вандер-ваальсових просторах шаруватих кристалів енергетично вигідніша, ніж у ковалентно-іонних шарах. Тому легуючі та неконтрольовані домішки, перш за все ті, що розташовані в міжвузлів'ях, з часом чи під впливом підвищеної температури можуть мігрувати в міжшарові простори, приводячи до самоочищення шарів. З іншого боку, такі домішки між шарами викривлюють краї енергетичних зон, утворюючи потенціальні ями і, відповідно, області двовимірного електронного газу. Як наслідок, зростає анізотропія електропровідності. Такі закономірності нами раніше встановлені також для кристалів InSe $<0,1\%Te>$, відпалених при високій (550 °C) температурі: як значення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$, так і висота бар'єра зростають з часом релаксації після термообробки.

Досліджені в даній роботі монокристали n -InSe довго витримувалися перед експериментами. Тому для них реально допустити формування зарядженими домішками (наприклад власним донором з над-

лишкового індію) високих енергетичних бар'єрів для руху в поперечному до шарів напрямку. В такому випадку формула (3) для анізотропії провідності змінюється на

$$\frac{\sigma_{\perp C}}{\sigma_{\parallel C}} = \frac{n_2 \mu_{2\perp C} + n_3 \mu_{3\perp C}}{n_3 \mu_{3\parallel C} D}. \quad (4)$$

Згідно квантової механіки, для прямокутного бар'єра коефіцієнт прозорості D визначається як

$$D = \frac{16n^2}{(1+n^2)^2} \exp\left(-2d/\hbar(2m(E_0 - E))^{1/2}\right). \quad (5)$$

Тут d – ширина бар'єра, E_0 – його висота, E – енергія частинки, m – її маса, а $n = ((E_0 - E)/E)^{1/2}$ - показник заломлення.

Співвідношення (4) містить багато невідомих і провести точні підрахунки неможливо. Для приблизної оцінки параметрів бар'єра вважалося, що енергія частки – це енергія теплового руху $E = 3kT/2$ і використано отримані вище значення для відношення концентрацій n_2/n_3 . Логічно прийняти, що товщина прямокутного тунельного бар'єра $d = 3\text{Å}$ (це фактично віддаль між атомами Se сусідніх шарів) відображає товщину вакантного міжшарового простору. Зміною величини E_0 можна досягти задовільного відтворення експериментальних даних розрахованими залежностями (рис. 2) при висоті бар'єра у 0,687 та 1,373 еВ для зразків 5 та 7 відповідно.

Для вихідного моноселеніду індію приведених експериментальних даних недостатньо, щоб віддати перевагу одному з двох механізмів перенесення заряду впоперек шарів. Що ж стосується e -опромінених зразків, то значно вища величина та різкіша температурна залежність анізотропії $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ вказують на справедливості активаційної моделі. Відповідні розраховані лінії приведені на рис. 2, а цифрові дані – у табл. 3. Для обох зразків опромінення спричинило понад двократне зростання висоти енергетичного бар'єра. В нашій роботі [4] для n -InSe приведені дані щодо рухливостей дво- та тривимірних носіїв вздовж шарів при такому ж рівні опромінення. Використовуючи їх, а також попередній вираз для $\mu_{3\perp C}/\mu_{3\parallel C}$, можна точніше ніж для вихідних зразків визначити відношення відповідних концентрацій n_2/n_3 . Дані таблиці 3 (обчислення при 80 К) показують, що після опромінення також істотно (більше як на порядок) зростає відносне число $2D$ електронів.

5. ВИСНОВКИ

Вперше досліджено вплив електронного опромінення на анізотропію електропровідності в n -InSe. Експериментальні результати підтвердили, що значальний вплив на цей параметр мають планарні дефекти. Вони стимулюють утворення потенціальних бар'єрів, через які електрони повинні термічно активуватися чи тунелювати при транспорті впоперек шарів. Це пояснює високі значення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ як для вихідних, так і опромінених кристалів.

Початково висока ($\sim 10^4$ при 80 К), але слабо залежна від температури анізотропія різко зростає після дози електронного опромінення 30 кГр, сягаючи рекордних значень (майже 10^6 при 80 К), та змі-

нуються з температурою по активаційному закону. Результати пояснені в рамках моделі, що разом з 3D передбачає присутність 2D носіїв, які не приймають участь у перенесенні заряду вздовж осі *C*. Розрахун-

ки свідчать, що двовимірні електрони домінують у всіх зразках, а їх відносне число після *e*-впливу зростає на понад порядок, тобто роль двовимірного електронного газу посилюється.

Влияние электронного облучения на анизотропию электропроводности *n*-InSe

З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, П.И. Савицкий

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина

До и после электронного облучения в диапазоне 80-400 К исследуется анизотропия электропроводности и механизм переноса заряда поперек слоев *n*-InSe. Установлено, что изначально высокая, но слабо зависящая от температуры анизотропия после *e*-влияния существенно увеличивается и экспоненциально изменяется с температурой. Результаты объяснены наличием планарных дефектов, стимулирующих образование потенциальных барьеров между слоями. Вместе с трехмерными электронами, которые термически активируются или туннелируют при транспорте перпендикулярно слоям, учтены и двумерные, влияющие только на продольную проводимость. Расчеты показали, что роль последних усиливается после облучения.

Ключевые слова: Селенид индия, Электронное облучение, Анизотропия электропроводности, Межслоевой барьер, Двумерный электронный газ.

Effect of Electron Irradiation on Conductivity Anisotropy in *n*-InSe

Z.D.Kovalyuk, I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii

The I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine

For crystals *n*-InSe before and after electron irradiation the conductivity anisotropy and across the layers charge transfer mechanism are investigated in the temperature range 80 to 400 K. It is established that the anisotropy ratio, being initially high and slightly dependent on temperature, considerably increases and exponentially changes with temperature after the *e*-irradiation. The results are explained by the presence of planar defects, which promote the formation of potential barriers between the layers. Along with the three-dimensional electrons thermally activated or tunneled at charge transport across the layers, the two-dimensional ones affecting only the longitudinal conductivity are taken into account. It follows from the numerical calculations that the latter contribution becomes more essential after the irradiation.

Keywords: Indium selenide, Electron irradiation, Conductivity anisotropy, Interlayer barrier, Two-dimensional electron gas.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. G.W. Mudd, S.A. Svatek, L. Hague, O. Makarovsky, Z.R. Kudrynskiy, C.J. Mellor, P.H. Beton, L. Eaves, K.S. Novoselov, Z.D. Kovalyuk, E.E. Vdovin, A.J. Marsden, N.R. Wilson, A. Patané, *Adv. Materials* **27**, 3760 (2015).
2. N. Balakrishnan, Z.R. Kudrynskiy, E.F. Smith, M.W. Fay, O. Makarovsky, Z.D. Kovalyuk, L. Eaves, P.H. Beton, A. Patané, *2D Materials* **4**, 025043 (2017).
3. A.G. Kyazym-zade, A.Z. Abasova, V.M. Salmanov, L.G. Gasanova, A.G. Mamedova, *Mater. Sci. Eng. B* **88**, 282 (2002).
4. I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk, *phys. status solidi b* **252**, 346 (2015).
5. A. Segura, B. Mari, J. Martinez-Pastor, A. Chevy, *Phys. Rev. B* **43**, 4953 (1991).
6. F.J. Manjon, D. Errandonea, A. Segura, V. Muñoz, G. Tobias, P. Ordejon, E. Canadell, *Phys. Rev. B* **63**, 125330 (2001).