

На правах рукописи

Чернопицкий Максим Александрович

**Оптические свойства примесно-дефектных центров
в ультратонких пленках слоистых моно-
и дихалькогенидов металлов**

Специальность 1.3.8 —
Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Кривобок Владимир Святославович

Официальные оппоненты: **Вайнштейн Илья Александрович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),
главный научный сотрудник

Яблонский Артем Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН),
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)

Защита состоится 19 февраля 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института <https://lebedev.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.262.01,
доктор физико-математических наук

А. С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Основой некоторых новых направлений современной электроники и оптоэлектроники являются, так называемые, слоистые полупроводники (СПП). К одной из принципиальных особенностей данных материалов относится возможность получения ультратонких полупроводниковых пленок вплоть до субнанометровых толщин (монослоя). Для этого могут быть применены как распространенные для обычных полупроводников методы, например, моc-гидридная эпитаксия [1], так и нестандартные, например, микромеханическое слоение с использованием материалов-посредников [2].

В современной литературе СПП представлены, главным образом, тремя группами материалов: дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), дихалькогениды пост-переходных металлов (ДХППМ) и монокалькогениды металлов (ММ). Из этих трех групп к настоящему времени ДХПМ изучены наиболее полно. Для большинства сравнительно широкозонных материалов из группы ДХПМ в литературе существуют исчерпывающие данные об одноэлектронном спектре, экситонных эффектах, механизмах примесно-дефектного излучения, электрофизических свойствах и др. Яркими примерами являются, в частности, WSe_2 и MoS_2 [3; 4].

Материалам из двух других групп уделялось меньше внимания, и они остаются в значительной степени неисследованными. В то же время, для ДХППМ и ММ, известны нестандартные (в том числе, по сравнению с ДХПМ) тенденции, которые наблюдаются при переходе от объемных кристаллов к атомарно-тонким пленкам. Например, $GaSe$ имеет прямой край поглощения в случае объемной фазы, который сменяется непрямым краем при переходе к отдельному монослою [5]. $InSe$ претерпевает похожие изменения, но в форме монослоя демонстрирует нестандартную особенность зонной структуры, упоминаемую в литературе как “сомбреро” [6]. SnS_2 — характеризуется непрямым краем собственного поглощения независимо от толщины, при этом ширина запрещенной зоны слабо зависит от количества слоев [7].

К настоящему моменту потенциал ДХППМ и ММ для различных приложений продемонстрирован в ряде работ. К наиболее ярким применениям следует отнести ультратонкие детекторные структуры [8], солнечные элементы [9], транзисторы [10], устройства для фотокатализа [11] и др. Несмотря на это для ДХППМ и ММ остаются открытыми вопросы о точной зависимости ширины запрещенной зоны от количества слоев и влиянии экситонных эффектов на оптические свойства. Также, неисследованным остается роль примесей и структурных дефектов при формировании как оптических, так и электрофизических свойств тонких пленок, включая монослои. Следует отметить, что на существенное влияние дефектов указывает, в частности, плохая воспроизводимость транспортных/оптических

свойств ван-дер-ваальсовых (ВДВ) гетероструктур полученных из ультратонких пленок ДХППМ и ММ.

Семейства ММ и ДХППМ достаточно большие, поэтому для качественных исследований, связанных как с экситонными эффектами, так и с физикой дефектов, целесообразно ограничиться несколькими модельными материалами. В данной работе упор сделан на три типа СПП — SnS_2 (широкозонный ДХППМ), GaSe (широкозонный ММ) и InSe (представитель ММ с краем фундаментального поглощения в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне). У SnS_2 самая большая ширина запрещенной зоны среди ДХППМ, поэтому он удобен как модельный материал для изучения роли примесей и дефектов при переходе от объема к тонким пленкам ДХППМ. У GaSe самая большая ширина запрещенной зоны среди ММ, имеющих высокую стабильность в атмосфере. Поэтому, как и SnS_2 в группе ДХППМ, данный материал хорош как модельный при исследовании экситонных эффектов и примесно-дефектных состояний в пленках ММ.

Выбор InSe определяется тем, что данный материал, обладает чрезвычайно малой разницей между положениями прямого и непрямого краев фундаментального поглощения, а также характеризуется необычной дисперсией валентной зоны. В частности, при переходе к атомарно тонким пленкам ожидается нехарактерная для других СПП сингулярность в плотности состояний валентной зоны [6]. Данные особенности InSe и его тонких пленок, представляют интерес для изучения фундаментальных явлений, в том числе, связанных с многочастичными взаимодействиями в системе экситонов и неравновесных носителей заряда.

В подавляющем большинстве работ для получения тонких пленок СПП используются методы микромеханического слоения. Это связано как с относительной простотой данных методов, так и с возможностью использования высококачественных объемных кристаллов, технологии роста которых хорошо отработаны. Тем не менее, сама процедура микромеханического слоения неизбежно вносит структурные дефекты, которые могут заметно влиять на различные свойства пленок. Принципиальное существование таких дефектов обсуждалось для некоторых слоистых материалов, в том числе, графена [12–14]. Данные дефекты остаются неисследованными для подавляющего большинства СПП, включая ДХПМ, ДХППМ и ММ. Ввиду сказанного выше в настоящей работе отдельное внимание уделяется изучению дефектов, возникающих при механическом слоении СПП, в том числе, с использованием материала-посредника. Роль последнего играет золото, обладающее высоким сродством к халькогенам. В качестве модельного материала со стороны ДХПМ в работе используется WSe_2 .

Специфика исследуемых объектов, которые представляют собой фрагменты пленок толщиной вплоть до монослоя и латеральным размером $\sim 1\text{--}10$ мкм, накладывает определенные ограничения на доступные

методы исследования электронной подсистемы. Это, в частности, осложняет использование контактных электрофизических измерений. Поэтому при выборе подхода для исследования пленок ДХППМ и ММ упор, главным образом, был сделан на бесконтактные оптические методы, допускающие высокое пространственное разрешение: спектроскопию микрофотолюминесценции (МКФЛ), микроотражения и неупругого рассеяния света. По аналогии с ДХППМ следует ожидать, что при исследовании тонких пленок наиболее информативным среди них является измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ). Возможности данного метода весьма ограничены при комнатной температуре, так как при таких условиях велика роль электрон-фононного взаимодействия и связанного с ним уширения одноэлектронных/экситонных состояний. По этой причине в настоящей работе акцент делался на оптических измерениях при низких (гелиевых) температурах.

Благодаря своим исключительным свойствам двумерные материалы, такие как графен, слоистые полупроводники и диэлектрики, стали наиболее перспективными материалами для изготовления оптоэлектронных устройств. Фотоприемники на основе различных слоистых материалов могут быть разработаны и изготовлены с учетом зонной структуры этих материалов, которая зависит от количества слоев. Также следует учитывать большой диапазон значений ширины запрещенной зоны, который обуславливается большим семейством двумерных СПП [15]. Явным преимуществом фотоприемников, изготовленных из двумерных материалов, является возможность сборки мультиспектральных ВДВ гетероструктур с целью эффективного детектирования сверхшироких спектральных диапазонов от видимого света до ИК [16]. Кроме того, СПП можно комбинировать с различными существующими платформами, такими как кремний и кремниевые соединения, соединения A^3B^5 и гибкие материалы. Примечательной особенностью СПП является отсутствие оборванных связей на их поверхности, что приводит к минимизации темнового тока.

Различные ММ включая GaSe и InSe, все еще находится на ранней стадии изучения в качестве слоистых фотодетекторных материалов. Многослойный GaSe имеет хороший отклик на ультрафиолетовое излучение, низкий темновой ток и высокую квантовую эффективность. Это естественное следствие его широкой запрещенной зоны, которая увеличивается с 1.8 до 3.2 эВ по мере уменьшения количества слоев [5]. Многослойный InSe имеет меньшую ширину запрещенной зоны от 1.2 до 1.4 эВ и частично перекрывает ближний ИК диапазон [6].

Двумерная гетероструктура h-BN/p-MoTe₂/графен/n-SnS₂/h-BN, изготовленная методом сухого переноса, демонстрирует высокую чувствительность и широкий диапазон детектирования при комнатной температуре [17]. Сочетание MoTe₂ и SnS₂ с взаимно дополняющими запрещенными зонами и графеновой основы формирует уникальную

ВДВ гетероструктуру с вертикальным встроенным электрическим полем для эффективного поглощения света в широком диапазоне, экситонной диссоциации и транспорта носителей заряда. Графеновая основа играет важную роль в повышении чувствительности и расширении спектрального диапазона. Оптимизированное устройство, содержащее 5–7 слоев графена, продемонстрировало необычайную чувствительность, превышающую 2600 A Вт^{-1} с быстрым фотооткликом и удельной обнаружительной способностью до $\sim 10^{13} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК диапазонах.

Это позволяет предположить, что гетероструктуры из СПП, содержащие несколько фотоактивных слоев, могут обеспечить перспективный способ создания высокочувствительных и широкополосных детекторов излучения. Тем не менее, важным шагом, необходимым для получения качественных гетероструктур является установление роли примесей и структурных дефектов при формировании оптических свойств атомарно тонких пленок слоистых материалов.

Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе были поставлены следующие цель и задачи:

Целью данной работы является исследование собственных и примесно-дефектных состояний в пленках ДХППМ и ММ методами оптической спектроскопии для расширения возможностей существующих фотоэлектронных технологий на основе двумерных полупроводниковых материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучение механизмов излучательной рекомбинации в неравновесной электрон-дырочной системе слоистых полупроводников SnS_2 (ДХППМ), InSe , GaSe (ММ) с непрямым краем фундаментального поглощения и ультратонких плёнок на их основе;
- получение ультратонких плёнок слоистых полупроводников из группы SnS_2 , InSe , GaSe оптического качества;
- анализ влияния структурных дефектов, в том числе вносимых технологическими методами получения тонких пленок СПП, на их оптические свойства.

Научная новизна:

1. Впервые проведено качественное сравнение оптических свойств монослоев WSe_2 , полученных микромеханическим слоением с использованием материала-посредника (золота), обладающим высоким сродством к халькогену, и без него. Показано, что в первом случае значительное влияние на оптические свойства оказывают вакансии халькогена.

2. Впервые продемонстрировано, что отжиг полученных с использованием золота монослоев WSe_2 приводит к частичному восстановлению свойств электронной подсистемы и образованию новых люминесцентных центров с нестандартными свойствами.
3. Впервые получены низкотемпературные (5 К) спектры излучения ультратонких пленок β -InSe толщиной два и четыре монослоя.
4. Впервые продемонстрировано, что планарные дефекты, образующиеся в результате микромеханического расщепления кристаллов InSe и GaSe до тонких пленок (10–100 нм), приводят к формированию новой линии в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции, расположенной ниже дна экситонной зоны и демонстрирующей сверхлинейный рост с увеличением плотности мощности оптического возбуждения.
5. Впервые продемонстрировано наличие антистоксового излучения пленок InSe в видимом диапазоне, связанного с рекомбинацией через межзонный экситонный переход E_1 . Обнаруженный механизм люминесценции является индикатором многочастичных взаимодействий в электрон-дырочной системе тонких пленок InSe.
6. Обнаружен новый люминесцентный центр в дисульфиде олова, формирующий бесфононный переход в районе 885 нм.

Практическая значимость работы заключается в установлении механизмов излучательной рекомбинации, связанных как с собственными, так и с примесно-дефектными состояниями в пленках слоистых полупроводников InSe, GaSe, SnS₂ и WSe₂. Продемонстрированное в работе влияние материала-посредника (золота) на оптические свойства атомарно тонких пленок, полученных микромеханическим слоением, важно для технологий, оперирующих монослоями ДХППМ с большим латеральным размером.

Обнаруженная в работе антистоксовая люминесценция представляет интерес для исследования многочастичных эффектов, возникающих в неравновесной электронно-дырочной системе пленок InSe и GaSe.

Наконец, обнаруженная в работе новая люминесцентная система, связанная с примесью углерода на подрешетке олова в 2H-SnS₂, демонстрирует новые возможности методики синтеза при высоком давлении для получения ДХППМ с оптически активными центрами. Так как люминесцентная система возникает за счет внедрения углерода непосредственно в монослой, она также может быть использована при создании масштабируемых источников одиночных фотонов на основе ультратонких пленок ДХППМ.

В целом, результаты, изложенные в диссертации, представляют интерес для конструирования и разработки оптоэлектронных устройств, основу которых составляют ультратонкие пленки СПП.

Методология и методы исследования. Ультратонкие пленки слоистых полупроводников изготавливались методом микромеханического расщепления из объемных кристаллов, в том числе, с использованием материала-посредника (золото). Для манипуляций с пленками автором был разработан и создан стенд на основе металлографического микроскопа, оснащенного системами микропозиционирования, контроля температуры и *in-situ* анализа оптических свойств.

Для исследования полученных пленок использовалась современная методология, основу которой составляет объединение возможностей конфокальной микроскопии с различными методами низкотемпературной оптической спектроскопии – измерениями спектров фотолюминесценции, микроотражения, комбинационного рассеяния света. Для этого был создан экспериментальный стенд, сочетающий субмикронное пространственное разрешение, спектральное разрешение порядка 1 см^{-1} и возможность работы при гелиевых температурах.

Для структурной характеристики материалов использовались рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая и электронная микроскопия. Химический анализ материалов оценивался по вторичному рентгеновскому излучению (EDX) или с использованием масс-спектроскопии в индуктивно-связанной плазме (ICP MS).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование золота для получения ультратонких пленок WSe_2 способствует образованию вакансий халькогена и неконтролируемому n^+ легированию. Это сопровождается уширением экситонных резонансов и резким увеличением вклада отрицательно заряженных трионов. Частичное подавление данных эффектов достигается отжигом монослоев WSe_2 в вакууме при температурах до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Низкотемпературный отжиг ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) монослоев WSe_2 , полученных при помощи золота, приводит к образованию одиночных излучателей, люминесцирующих в области 1.65 эВ , и имеющих высокую степень поляризации. Угол поляризации таких дефектов связан с кристаллографией монослоя и имеет выраженное направление вдоль края «зигзаг».
3. При температуре 5 К максимум экситонной люминесценции пленок $\beta\text{-InSe}$ толщиной 2, 4, 6 и 8 монослоев, размещенных на Si/SiO_2 подложке, соответствует энергии кванта $2.0 \pm 0.01 \text{ эВ}$, $1.65 \pm 0.01 \text{ эВ}$, $1.46 \pm 0.01 \text{ эВ}$ и $1.38 \pm 0.01 \text{ эВ}$.
4. Микромеханическое слоение кристаллов InSe и GaSe сопровождается формированием в них структурных дефектов, которые ответственны за интенсивные полосы люминесценции, расположенные вблизи края собственного поглощения. Данные полосы демонстрируют сверхлинейный рост с увеличением плотности

мощности возбуждения, указывающий на их связь с многочастичными взаимодействиями в электронно-дырочной системе. В случае InSe сверхлинейный рост интенсивности сопровождается синим сдвигом максимума линии.

5. Возбуждение высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинации носителей в InSe и их последующая рекомбинация через межзонный экситонный переход E_1 приводит к появлению интенсивной антистоксовой люминесценции InSe с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Интенсивность данного излучения резко возрастает в пленках InSe, полученных с помощью микромеханического слоения, за счет пространственной локализации электронно-дырочной системы.
6. Углерод на подрешетке олова формирует в SnS₂ люминесцентную систему с ярким бесфонным переходом в районе 885 нм. Данный переход сопровождается серией фонных повторений, для большинства из которых стоксовый сдвиг соответствует максимумам в фонной плотности состояний SnS₂.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тем, что для получения экспериментальных данных и их интерпретации был использован целый ряд как хорошо известных, так и развитых в ходе выполнения работы экспериментальных методик. Полученные автором экспериментальные данные надежно воспроизводились для разных серий образцов и находились в согласии с работами других авторов (в тех случаях, когда такие данные были доступны). Интерпретация полученных экспериментальных результатов, базировалась на обоснованных физических моделях, согласующихся с существующими теоретическими представлениями и литературными данными, подтверждёнными другими группами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XXIII Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», 11-14.03.2019, Нижний Новгород.
2. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2019). 12–14.11.2019, Москва.
3. XXIV Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», 10-13.03.2020, Нижний Новгород.
4. XXV Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», 09-12.03.2021, Нижний Новгород.
5. International Conference Optics of Excitons in Confined Systems OECS 17, 30.08.2021 - 02.09.2021, Дортмунд, Германия.
6. XXVI Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», 14-17.03.2022, Нижний Новгород.

7. XV Российская конференция по физике полупроводников, 03–07.10.2022, Нижний Новгород.

Личный вклад. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

При исследовании свойств СПП, полученных с помощью микро-механического слоения, (см. [A1–A8]) вклад диссертанта заключается в получении образцов, постановке задач, обработке, анализе и интерпретации полученных спектроскопических данных, а также в постановке и проведении низкотемпературных экспериментов.

В работе [A9] вклад диссертанта заключается в получении тонких пленок SnS_2 , а также в постановке и проведении низкотемпературных оптических экспериментов и интерпретации полученных данных.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 статьях, в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 127 страниц, включая 59 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 113 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы. В последующих главах сначала описывается положение дел в спектроскопии собственных и примесно-дефектных состояний слоистых полупроводников с упором на дихалькогениды постпереходных металлов и монохалькогениды металлов. Затем идёт изложение результатов полученных для избранных модельных материалов из групп ДХППМ и ММ.

Первая глава посвящена обзору состояния исследований по методам синтеза тонких пленок слоистых полупроводников, некоторым особенностям свойств зонной структуры, реализуемых при переходе от объемного кристалла к пленке толщиной в один монослой, роли примесей и структурных дефектов в формировании оптических свойств тонких пленок.

В *разделе 1.1* описаны основные физические свойства слоистых полупроводников исследуемых в диссертации. Подробно описаны особенности

их одноэлектронного спектра. Детально рассмотрены изменения зонной структуры InSe, GaSe и SnS₂ при переходе от объемных кристаллов к тонким пленкам.

В *разделе 1.2* обсуждаются возможности получения тонких пленок слоистых полупроводников. Рассматривается как рост объемных кристаллов СПП, так и рост непосредственно монослоев СПП. Описаны различные способы расщепления объемных кристаллов до ультратонких пленок.

Раздел 1.3 содержит описание и свойства известных примесно-дефектных центров InSe, GaSe и SnS₂. Значительное внимание уделено обсуждению спектра электронных состояний в запрещенной зоне тонких пленок возникающих за счет наличия примесей и структурных дефектов.

Вторая глава посвящена основным методами и подходам при получении и исследовании тонких пленок СПП. В роли исследуемых образцов, исходя из критериев подбора наиболее удобных для оптического эксперимента, были выбраны объемные кристаллы следующих СПП: MoS₂, WSe₂, InSe, GaSe, SnS₂. Тонкие пленки изготавливались из объемных кристаллов микромеханическим расщеплением с помощью клейкой ленты. Поиск и предварительная характеристика полученных атомарно тонких пленок проводилась в оптическом микроскопе. Также для характеристики изготовленных структур проводились экспресс-анализы спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции при комнатной температуре. Топография полученных пленок характеризовалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Для этого использовался атомно-силовой микроскоп (со стандартными кантилеверами с силовой постоянной 40 Н/м и радиусом острия <10 нм), работающий в полуконтактном режиме.

После изготовления пленки они переносились на штамп с липкой лентой, либо на подложки Si/SiO₂ (с толщиной оксидного слоя 300 нм). При помощи разработанной методики сухого переноса была реализована возможность размещения пленки на требуемой подложке (из другого материала, и/или со структурированной поверхностью). Таким же способом была реализована возможность сборки ван-дер-ваальсовых гетероструктур.

Известно, что золото обладает сильным сродством к халькогенам, с которыми оно образует ковалентную связь. Схематически процесс получения тонких пленок слоистых полупроводников с большим латеральным размером показан на рис. 1. Терморезистивным методом золото напыляется на объемный кристалл WSe₂, расположенный на скотче. Атомы золота связываются с атомами халькогена самого верхнего слоя объемного кристалла. Взаимодействие между верхним слоем и золотом сильнее, чем взаимодействие ван-дер-ваальса с нижними слоями WSe₂. Это позволяет избирательно отслаивать верхний слой с помощью терморазъемной ленты, которая затем переносится на подложку Si/SiO₂. После этого терморазъемную ленту убирают при помощи нагрева до 90 °С на термостоле,

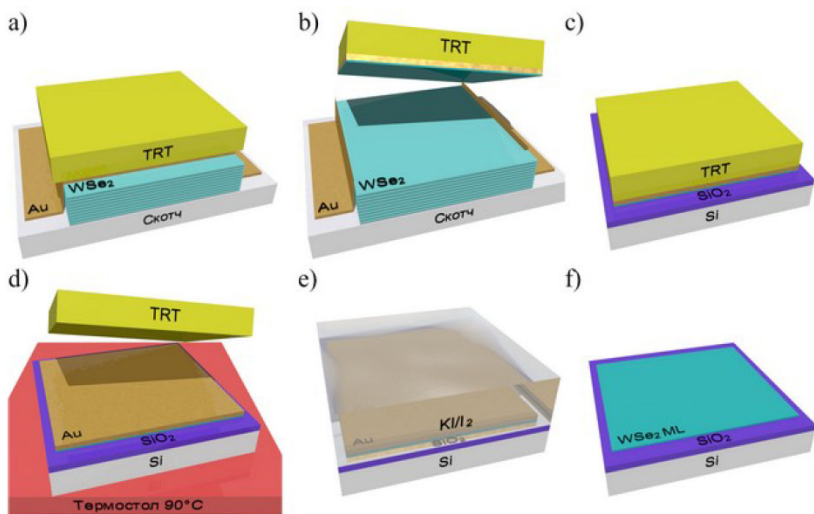


Рис. 1 — Получение латерально больших монослоев слоистых полупроводников: а) объемный кристалл наносится на скотч, закрывается золотом и приводится в контакт с терморазъемной лентой; б) терморазъемная лента удаляется вместе с золотой пленкой и верхним слоем объемного кристалла; в) терморазъемная лента с монослоем переносится на целевую подложку; г) терморазъемная лента удаляется при помощи нагрева до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ на термостате; е) золотая пленка стравливается в растворе KI/I_2 ; ф) на последнем этапе происходит финальная очистка подложки с готовым монослоем.

а подложка обрабатывается в кислородной плазме для удаления остатков ленты с поверхности. На следующем шаге золотая пленка травится с использованием йодида калия (KI). На последнем этапе производится очистка ацетоном, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой для удаления остатков клея и загрязнений.

Относительно сильное связывание золота с самым верхним слоем WSe_2 увеличивает вероятность того, что кристаллы расщепится именно в самом верхнем слое, и таким образом удастся получить монослой, размеры которого теоретически ограничиваются только исходным кристаллом. На рис. 2а представлено изображение полученного монослоя WSe_2 в оптическом микроскопе. Размер слоя составляет приблизительно 20×30 мкм. Толщина слоя 1 нм была подтверждена атомно-силовой микроскопией.

На рис. 2б представлен спектр комбинационного рассеяния света полученного образца при комнатной температуре. В эксперименте по комбинационному рассеянию света были обнаружены два пика в районе 250 и 263 см^{-1} . Из литературных данных [18] известно, что пик

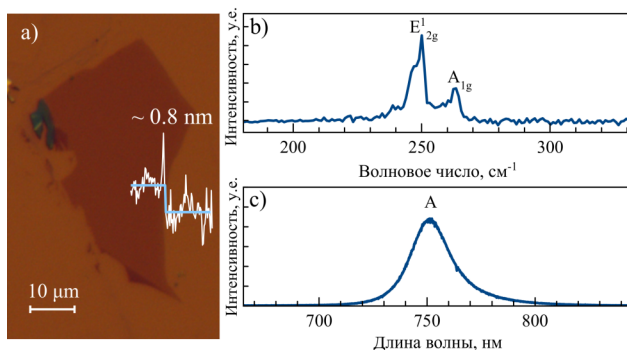


Рис. 2 — а) изображение полученного монослоя WSe_2 . На вставке показан профиль перехода с подложки на пленку. б) спектр комбинационного рассеяния света при длине волны возбуждения 532 нм и в) спектр фотолюминесценции при комнатной температуре.

250 см^{-1} обусловлен фононной модой E_{2g}^1 , а пик при 263 см^{-1} соответствует моде A_{1g} . Отсутствие сигнала комбинационного рассеяния в районе 310 см^{-1} , связанного с колебательной модой B_{2g}^1 , подтверждает то, что полученный образец является монослоем. На спектре фотолюминесценции (рис. 2с) при комнатной температуре имеется единственная линия с энергией фотона 1.65 эВ. Положение пика, а также полуширина однозначно отождествляют его с А экситоном прямой зоны, являющегося основным состоянием в пленках WSe_2 толщиной в один монослой [19].

Третья глава посвящена спектроскопии оптически активных дефектов в тонких пленках селенида индия (InSe). В объемных кристаллах $\beta\text{-InSe}$ и полученных из них тонких пленках при низких температурах обнаружен новый механизм излучательной рекомбинации, приводящий к появлению интенсивной антистоксовой люминесценции с энергией фотонов 2.54 эВ. Соответствующая линия излучения по своему спектральному положению близка к экситонному резонансу прямого в k -пространстве межзонного перехода, который связан с рекомбинацией электронов из дна зоны проводимости с дырками на $\text{Se } p_{xy}$ орбиталях [20]. Обнаруженное антистоксово излучение, предположительно, связано с Оже-рекомбинацией непрямых в k -пространстве электронно-дырочных пар, приводящей к заселению нижележащих состояний валентной зоны. Обнаружено, что относительная интенсивность антистоксовой люминесценции более чем на два порядка возрастает при переходе от объемного InSe к пленкам толщиной несколько десятков нанометров.

Была исследована возможность наблюдения обнаруженной полосы также в пленках InSe , полученных методом микромеханического расщепления. На вставках рис. 3а представлены снимки таких пленок толщиной 70 и

25 нм на поверхности Si/SiO₂ подложки и их спектры в ИК и видимой областях спектра. В пленках InSe с интенсивным излучением в области 1.29 эВ было обнаружено антистоксово излучение с энергией 2.53 эВ (рис. 3b). Спектральное положение этой полосы заметно отличается от удвоенной ширины запрещенной зоны и близко к E₁'-межзонному переходу. По сравнению с объемным материалом относительная интенсивность антистоксового излучения в тонких пленках возрастает более чем на два порядка.

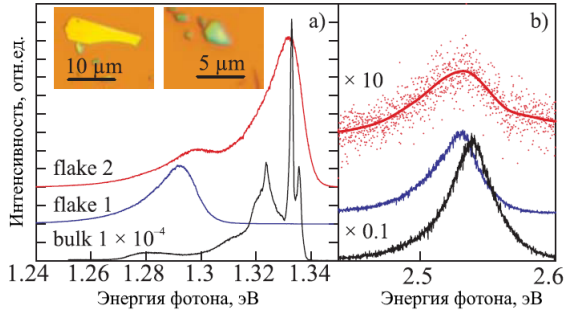


Рис. 3 — Спектры ИК а) и видимой б) фотолуминесценции пленок InSe толщиной 70 нм (flake 1) и 25 нм (flake 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм и плотностью мощности 40 кВт/см². На вставках рис. а) приведены оптические изображения пленок flake 1 и flake 2, полученные в отраженном свете. Для сравнения приведены спектры объемного материала в тех же спектральных диапазонах при плотности возбуждения 2 Вт/см².

Обнаружено, что при температуре 5 К спектр излучения пленок толщиной 10–100 нм, полученных из объемного β -InSe, определяется широкой полосой не характерной для объемного материала, из которого данные пленки были получены. Данная полоса, наблюдаемая как в центре, так и на краях пленок, не связана с их собственным излучением, так как расположена на 30–70 мэВ ниже ожидаемого положения экситонных резонансов. Увеличение плотности мощности возбуждения приводит к монотонному высокоэнергетическому сдвигу максимума обнаруженной полосы. Величина сдвига составляет ~ 40 мэВ для диапазона 40–1000 Вт/см². Перечисленные особенности исключают связь полосы с какими-либо механизмами излучательной рекомбинации, наблюдаемыми нами в объёмном (исходном) InSe или механизмами излучательной рекомбинации связанными с состояниями на краях пленок. Обнаруженный механизм излучательной рекомбинации заметно подавляется при переходе к ультратонким (3–7 нм) пленкам InSe (рис. 4). Совокупность полученных

данных позволяет утверждать, что синтез пленок InSe с помощью микро-механического расщепления приводит к возникновению в них оптически активных структурных дефектов, связанных с нарушением взаимного положения отдельных слоев. При низких температурах эти дефекты подавляют собственное (экситонное) излучение пленок и определяют их люминесцентные свойства.

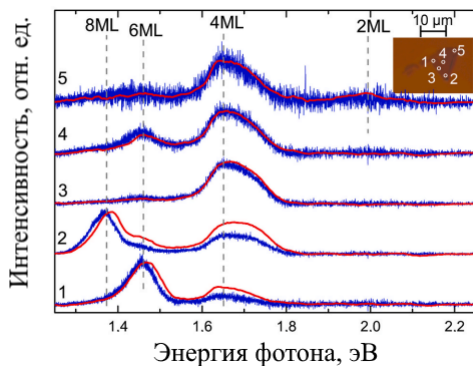


Рис. 4 — Примеры нормированных спектров микро-ФЛ, записанных с ультратонкой пленки, содержащей террасы с различной толщиной, при плотностях возбуждения 8 кВт/см^2 (синие кривые) и 80 кВт/см^2 (красные кривые). На вставке изображение пленки на подложке.

Рис. 4 иллюстрирует низкотемпературные спектры ФЛ записанные для ультратонких пленок InSe при плотности возбуждения 80 кВт/см^2 (красная кривая) и 8 кВт/см^2 (синяя кривая). Как видно из рисунка, для пленок толщиной в шесть и восемь слоев, при увеличении плотности мощности возбуждения на порядок, наблюдается синий сдвиг на $\sim 15 \text{ мэВ}$. Этот сдвиг приблизительно соответствует сдвигу полученным для дефектной полосы в тонких ($< 10 \text{ нм}$) и квазитолстых ($\sim 37 \text{ нм}$) пленках. Это наблюдение позволяет предположить что соответствующий механизм излучательной рекомбинации управляет излучательным спектром пленок InSe толщиной до шести монослоев ($\sim 4.8 \text{ нм}$). В то же время, для пленок InSe толщиной в четыре монослоя ($\sim 3.2 \text{ нм}$) и меньше, картина качественно меняется: линия излучения не смещается с накачкой, а ее форма асимметрична с плечиком в коротковолновой области. Это означает, что механизм излучательной рекомбинации, ответственный за дефектную полосу, в этом случае подавлен или модифицирован.

В **четвертой главе** приводится обсуждение основных результатов, полученных в работе с селенидом галлия (GaSe). Исследование низкотемпературной фотолюминесценции (5 К) объемных кристаллов GaSe показало, что в спектре их излучения доминируют линии излучения свободного

(FE: 2.109 эВ) и связанных на мелких примесях (BE: 2.088–2.107 эВ) экситонов (рис. 5, верхняя группа). В целом, полученные спектры являются типичными для объёмных кристаллов GaSe [21].

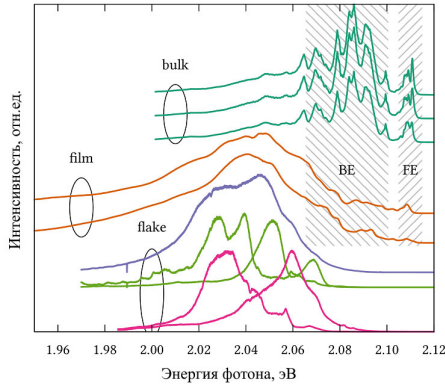


Рис. 5 — Спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ GaSe. Верхние кривые (bulk) — излучение объёмного кристалла в разных точках, средняя группа кривых (film) — плёнка толщиной 100 мкм, нижняя группа (flake) — спектры излучения различных точек пленки толщиной ~ 150 нм и усредненный спектр всей пленки (верхняя кривая в данной группе).

В плёнках GaSe толщиной ~ 100 мкм (рис. 5, средняя группа), спектр ФЛ значительно изменяется. Наблюдается практически полное исчезновение линий связанных экситонов и заметное падение интенсивности пика FE. Появляется широкая полоса (2.03 эВ), смещенная на 60–80 мэВ относительно края фундаментального поглощения GaSe. При переходе к пленке толщиной ~ 150 нм (рис. 5, нижняя группа), окончательно исчезает краевая люминесценция, а в спектре доминирует излучение длинноволновой полосы. При этом широкая полоса распадается на набор более узких линий, наблюдающихся независимо в разных точках пленки. Это может указывать на образование набора структурных дефектов с отличающимся энергетическим спектром.

На рис. 6 представлены спектры ФЛ объёмного GaSe (черная кривая) и пленки толщиной ~ 150 нм при различных плотностях мощности возбуждения (спектры приведены к единице плотности мощности возбуждения, $P_0 = 35$ кВт/см²). Спектры ФЛ тонких пленок характеризуются новой дефектной полосой, расположенной ниже по энергии в сравнении с исходным кристаллом.

Сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности дефектной полосы от накачки указывает на ее связь с многочастичными состояниями (биэкситонами), см. рис. 6. В непрямозонных полупроводниках

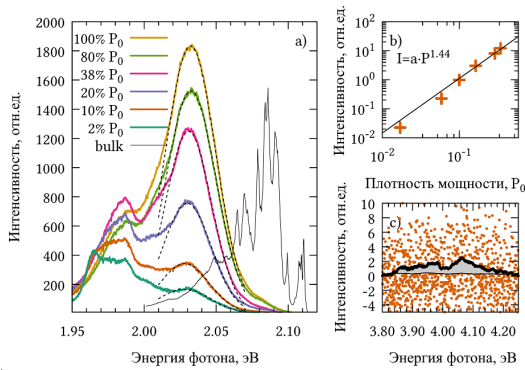


Рис. 6 — а) Спектры ФЛ пленки GaSe толщиной ~ 150 нм в зависимости от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения, приведенные к единице плотности мощности возбуждения при температуре 12 К. Максимальная плотность мощности возбуждения $P_0 = 35$ кВт/см². Тонкая черная кривая отображает спектр излучения объемного GaSe. б) Зависимость интегральной интенсивности основной полосы от плотности мощности возбуждающего излучения. в) Фрагмент спектра $2E_g$ -фотолюминесценции. Чёрная кривая – усреднённый сигнал $2E_g$ -фотолюминесценции.

и гетероструктурах на их основе при совместной рекомбинации двух электронов и двух дырок может наблюдаться излучение с энергией вдвое превышающей ширину запрещенной зоны ($2E_g$ -ФЛ). Для оценки возможности многочастичных взаимодействий в GaSe были проведены измерения $2E_g$ -ФЛ при плотности мощности возбуждения $P_0 = 35$ кВт/см² (рис. 6). После усреднения сигнала, видно наличие следа антистоксовой ФЛ, которая наблюдается в районе ~ 4.05 эВ, что приблизительно вдвое превышает энергию квантов для обсуждаемой ранее линии в районе 2.03 эВ.

В **пятой главе** обсуждаются оптические свойства дисульфида олова (SnS_2) синтезированного при высоких давлениях и температуре из исходных серы и олова. В отличие от распространенных газотранспортных методов синтеза, применение методики синтеза при высоком давлении имеет ряд преимуществ, связанных с использованием метода прямого взаимодействия элементарных веществ без использования третьих компонентов. Это позволяет избежать проблем транспорта элементов в реакционную зону, возникающих при синтезе кристаллов SnS , Sn_2S_3 , SnS_2 методом химических газотранспортных реакций, где для транспорта олова в реакционную зону используется добавка йода [22].

В ходе работы было установлено, что синтез SnS_2 при высоком давлении позволяет получать 2H-политип SnS_2 , обладающий высоким

структурным совершенством. О высоком структурном совершенстве свидетельствовали не только данные рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света, но и измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции. В частности, в спектрах излучения пленок SnS_2 регистрировалась линия, расположенная вблизи края фундаментального поглощения. Данная линия соответствует либо собственной (экситонной) люминесценции SnS_2 , либо люминесценции с участием мелких примесно-дефектных состояний. В материалах с непрямым краем поглощения соответствующие люминесцентные системы подавляются при наличии структурных дефектов.

Наличие в исходной ростовой среде графита позволило обнаружить формирование в SnS_2 нового люминесцентного центра, связанного с примесью углерода на подрешетке олова, см. рис. 7. Центр формирует яркий бесфонный переход в районе 885 нм, который сопровождается серией фонных повторений. Для большинства фонных повторений стоксов сдвиг относительно бесфонного перехода соответствует максимумам в фонной плотности состояний SnS_2 . При этом для фонных мод с частотами $\sim 290 \text{ см}^{-1}$, соответствующих К и М точкам зоны Бриллюэна, наблюдается усиление электрон-фононного взаимодействия, которое, в том числе, приводит к появлению интенсивных многофонных повторений. Расчеты из первых принципов подтвердили связь обнаруженной люминесцентной системы с ян-теллеровским центром, который возникает при замещении олова углеродом. Связь обнаруженного центра с углеродом была также подтверждена его исчезновением при понижении температуры НТНР синтеза SnS_2 до $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. При таких температурах подавляется растворение

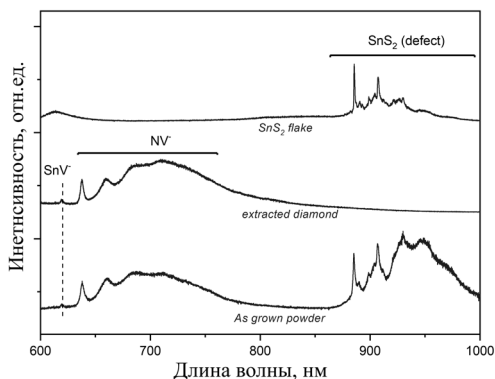


Рис. 7 — Спектры низкотемпературной (5 К) люминесценции исходного порошка (нижняя кривая), экстрагированной из него алмазной фазы (средняя кривая) и пленки SnS_2 полученной механическим слоением крупного микрокристалла SnS_2 выбранного из синтезированного порошка. Длина волны возбуждающего излучения — 532 нм.

углерода в ростовой смеси серы и олова, как следствие, связанная с легирующим углеродом люминесценция должна подавляться. Данная тенденция находится в прекрасном согласии с полученными экспериментальными данными. Так как обнаруженный люминесцентный центр формируется за счет вхождения углерода непосредственно в монослой (а не между монослоями) обнаруженная люминесцентная система может представлять интерес для создания масштабируемых однофотонных источников на основе тонких пленок SnS_2 .

При легировании ростовой смеси графитом также регистрировалось образование побочной алмазной фазы с оптически активными SnV^- и NV^- центрами, см. кривую 2 на рис. 7. В спектрах люминесценции исходных порошковых материалов также наблюдалась длинноволновая полоса с максимумом в районе 940 нм. О наблюдении данной полосы в SnS_2 сообщалось ранее в работе [23] Для выделения ее вклада были проведены измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции при возбуждении SnS_2 излучением с энергией кванта меньшей ширины запрещенной зоны SnS_2 . Было установлено, что в условиях ИК возбуждения вклад данной полосы существенно возрастает, см. рис. 8. Предварительно данная полоса может быть связана с межслоевыми дефектами SnS_2 , ее связь с побочной фазой узкозонного моносulfида SnS [23] маловероятна. Следует отметить, что в качественных пленках SnS_2 люминесценция с максимумом в районе 940 нм не регистрировалась.

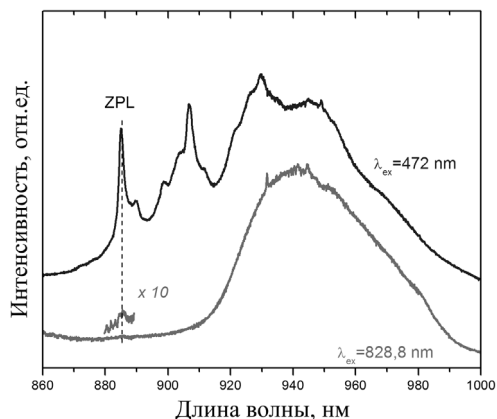


Рис. 8 — Спектры люминесценции при 5 К порошка SnS_2 , синтезированного после гомогенизации при температуре 1550 °С. Верхняя синяя кривая соответствует возбуждению с энергией кванта намного выше запрещенной зоны SnS_2 ($\lambda_{ex} = 2.63$ эВ). Нижняя кривая соответствует той же области порошка, но возбужденной ИК-излучением ($\lambda_{ex} \sim 1.5$ эВ).

В отличие от InSe и GaSe при переходе от объемных кристаллов SnS₂ к тонким пленкам полученным механическим слоением мы не регистрировали образование новых, оптически активных дефектов.

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

1. На базе металлографического микроскопа разработан и создан аппаратный комплекс для сухого переноса ультратонких плёнок при помощи полидиметилсилоксановых штампов. С использованием данного комплекса отработана технология микромеханического расщепления и позиционирования ультратонких пленок слоистых полупроводников, а также технология сборки простейших ван-дер-ваальсовых гетероструктур.
2. Апробировано применение золотой пленки, обладающей высоким сродством к халькогенам, в качестве посредника при микромеханическом слоении. С использованием данной технологии получены монослои WSe₂ с латеральным размером до нескольких десятков микрон.
3. Показано, что для монослоев WSe₂ полученных микромеханическим слоением с использованием золота, характерно уширение экситонных резонансов и резкое увеличение вклада отрицательно заряженных трионов. Данная тенденция связана с заметным увеличением уровня Ферми за счет генерации вакансий халькогена. Показано, что отжиг монослоев WSe₂ в вакууме приводит к сужению резонанса, связанного с A-экситоном, подавлению трионного излучения и появлению поляризованной примесно-дефектной люминесценции.
4. Установлено, что низкотемпературный отжиг (200 °C) монослоев WSe₂, полученных при помощи золота, приводит к образованию одиночных излучателей, люминесцирующих в области 1.65 эВ, и имеющих высокую степень поляризации. Угол поляризации таких дефектов связан с кристаллографией монослоя и имеет выраженное направление вдоль края "зигзаг".
5. Получены ультратонкие пленки InSe толщиной 2–8 монослоев и исследованы их оптические свойства при низких (5 K) температурах. Установлено, что для пленок InSe толщиной 4 монослоя размещенных на SiO₂/Si подложках экситонная люминесценция располагается в районе 1.65 эВ. При переходе к бислоям InSe экситонная люминесценция смещается до 2.0 эВ. Для пленок InSe 6 и 8 монослоев экситонное излучение расположено в районе 1.46 эВ и 1.38 эВ, соответственно.
6. Установлено, что при получении пленок InSe и GaSe с помощью микромеханического слоения генерируются оптически активные структурные дефекты, связанные с нарушением взаимного

положения отдельных слоев. Для каждого из материалов соответствующие полосы люминесценции расположены вблизи края собственного поглощения и в случае InSe демонстрируют синий сдвиг максимума с увеличением плотности мощности оптического возбуждения. Обнаруженный механизм излучательной рекомбинации подавляется при переходе к ультратонким пленкам толщиной 4 монослоя и меньше.

7. При фотовозбуждении β -InSe и полученных из него тонких пленок лазерным излучением с длиной волны 790 нм обнаружена полоса интенсивной антистоксовой люминесценции с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Это излучение объясняется возбуждением высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинации и последующей их рекомбинацией в области межзонного экситонного перехода E_1 . Для объемного InSe за Оже-рекомбинацию ответственна, предположительно, электронно-дырочная жидкость, содержащая дырочные состояния с ненулевым квазиимпульсом. При переходе к тонким пленкам InSe, полученным с помощью микромеханического слоения объемного материала, относительная интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает более чем на два порядка. Данный эффект мы связываем с влиянием структурных дефектов, вблизи которых формируется электронно-дырочная система с высокой плотностью.
8. В дисульфиде олова и атомарно тонких пленках на его основе, обнаружена новая люминесцентная система с наиболее ярким бесфонным переходом в районе 885 нм. Данный переход сопровождается серией фонных повторений, для большинства из которых стоксовый сдвиг соответствует максимумам в фонной плотности состояний SnS_2 . Резкое усиление электрон-фонного взаимодействия наблюдается для фонных мод с частотами $\sim 290 \text{ см}^{-1}$, соответствующих К и М точкам зоны Бриллюэна, и приводит к появлению интенсивных многофонных повторений. Обнаруженная люминесцентная система отождествлена с примесью углерода формирующей ян-теллеровский центр на подрешетке олова.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Экситонная люминесценция бислоев WS_2 / В. С. Багаев, С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, М. А. Чернопицкий, А. А. Василченко, Г. Ф. Копытов // Известия вузов. Физика. — 2019. — Окт. — Т. 62, № 6. — С. 1017–1022. — URL: <https://doi.org/10.17223/00213411/62/6/88>.

- A2. Механизмы излучательной рекомбинации, связанные с экситонными состояниями прямого края фундаментального поглощения в бислое WSe_2 / С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко, М. А. Чернопицкий, В. С. Багаев // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2019. — Июль. — Т. 46, № 7. — С. 233–237. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335619070066>.
- A3. Resonance Raman Scattering Spectroscopy of Four-Monolayer Thick MoS_2 Films / V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, K. A. Savin // Journal of Russian Laser Research. — 2019. — Май. — Т. 40, № 3. — С. 269–273. — URL: <https://doi.org/10.1007/s10946-019-09801-8>.
- A4. Антистоксова люминесценция объемного $\beta\text{-InSe}$ и его тонких пленок при оптическом ИК-возбуждении / С. Н. Николаев, М. А. Чернопицкий, В. С. Багаев, В. С. Кривобок // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2020. — Авг. — Т. 112, № 3. — С. 145–149. — URL: <https://doi.org/10.31857/S1234567820150033>.
- A5. Low temperature luminescence of mechanically exfoliated $\beta\text{-InSe}$ nanoflakes near fundamental absorption edge / S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, E. E. Onishchenko, K. A. Savin, A. Y. Klokov, S. I. Chentsov, V. P. Martovitskiy // Journal of Luminescence. — 2021. — Март. — Т. 231. — С. 117812. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117812>.
- A6. Механизмы излучательной рекомбинации в пленках GaSe , полученных с помощью механического слоения / С. Н. Николаев, Д. А. Литвинов, И. И. Минаев, М. А. Чернопицкий, С. И. Ченцов // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2021. — Июнь. — Т. 48, № 6. — С. 159–164. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335621060051>.
- A7. Низкотемпературная фотолюминесценция монослоя WSe_2 полученного механическим слоением с использованием золота / С. Н. Николаев, В. С. Багаев, М. А. Чернопицкий, И. И. Усманов, Е. Е. Онищенко, А. А. Деева, В. С. Кривобок // Физика и техника полупроводников. — 2022. — Т. 56, № 3. — С. 236. — URL: <https://doi.org/10.21883/sc.2022.03.53066.9772>.
- A8. Влияние отжига на оптические свойства монослоя WSe_2 , полученного механическим слоением с использованием золота / М. А. Чернопицкий, С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, И. И. Усманов, А. А. Деева // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2022. — Авг. — Т. 49, № 8. — С. 252–256. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335622080036>.

- A9. Tin disulfide with bright near-IR luminescence centers obtained at high pressures / V. S. Krivobok, E. A. Ekimov, M. V. Kondrin, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, A. A. Deeva, D. A. Litvinov, I. I. Minaev // *Physical Review Materials*. — 2022. — Сент. — Т. 6, № 9. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.6.094605>.

Список литературы

1. Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Growth Mechanism, Controllability, and Scalability / H. Li, Y. Li, A. Aljarb, Y. Shi, L.-J. Li // *Chemical Reviews*. — 2017. — Июль. — Т. 118, № 13. — С. 6134–6150. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00212>.
2. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals / Y. Huang, Y.-H. Pan, R. Yang, L.-H. Bao, L. Meng, H.-L. Luo, Y.-Q. Cai, G.-D. Liu, W.-J. Zhao, Z. Zhou, L.-M. Wu, Z.-L. Zhu, M. Huang, L.-W. Liu, L. Liu, P. Cheng, K.-H. Wu, S.-B. Tian, C.-Z. Gu, Y.-G. Shi, Y.-F. Guo, Z. G. Cheng, J.-P. Hu, L. Zhao, G.-H. Yang, E. Sutter, P. Sutter, Y.-L. Wang, W. Ji, X.-J. Zhou, H.-J. Gao // *Nature Communications*. — 2020. — Май. — Т. 11, № 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>.
3. *Eftekhari A.* Tungsten dichalcogenides (WS₂, WSe₂, and WTe₂): materials chemistry and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — Т. 5, № 35. — С. 18299–18325. — URL: <https://doi.org/10.1039/c7ta04268j>.
4. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications / U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, A. Kumar // *Superlattices and Microstructures*. — 2019. — Апр. — Т. 128. — С. 274–297. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>.
5. Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes / J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A. Postnikov // *Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Авр. — Т. 149, № 5. — arXiv: 1803.08158. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5030539>.
6. *Rybkovskiy D. V., Osadchy A. V., Obratsova E. D.* Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe // *Physical Review B*. — 2014. — Дек. — Т. 90, № 23. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.235302>.
7. *Gonzalez J. M., Oleynik I. I.* Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials // *Physical Review B*. — 2016. — Сент. — Т. 94, № 12. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.94.125443>.

8. 2D Materials for Efficient Photodetection: Overview, Mechanisms, Performance and UV-IR Range Applications / M. Malik, M. A. Iqbal, J. R. Choi, P. V. Pham // *Frontiers in Chemistry*. — 2022. — Май. — Т. 10. — URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.905404>.
9. *Peng B., Ang P. K., Loh K. P.* Two-dimensional dichalcogenides for light-harvesting applications // *Nano Today*. — 2015. — Apr. — Т. 10, № 2. — С. 128–137. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013215000080>.
10. Two-dimensional transistors beyond graphene and TMDCs / Y. Liu, X. Duan, Y. Huang, X. Duan // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — Т. 47, № 16. — С. 6388–6409. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8cs00318a>.
11. Metal Chalcogenides on Silicon Photocathodes for Efficient Water Splitting: A Mini Overview / J. Joe, H. Yang, C. Bae, H. Shin // *Catalysts*. — 2019. — Февр. — Т. 9, № 2. — С. 149. — URL: <https://doi.org/10.3390/catal9020149>.
12. Formation and Healing of Defects in Atomically Thin GaSe and InSe / D. G. Hopkinson, V. Zólyomi, A. P. Rooney, N. Clark, D. J. Terry, M. Hamer, D. J. Lewis, C. S. Allen, A. I. Kirkland, Y. Andreev, Z. Kudrynskiy, Z. Kovalyuk, A. Patané, V. I. Fal'ko, R. Gorbachev, S. J. Haigh // *ACS Nano*. — 2019. — Apr. — Т. 13, № 5. — С. 5112–5123. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08253>.
13. *Wang S., Robertson A., Warner J. H.* Atomic structure of defects and dopants in 2D layered transition metal dichalcogenides // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — Т. 47, № 17. — С. 6764–6794. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8cs00236c>.
14. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review / L. Liu, M. Qing, Y. Wang, S. Chen // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2015. — Июнь. — Т. 31, № 6. — С. 599–606. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.019>.
15. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials / A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. H. Song, Y. D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F. M. Peeters, Z. Liu, C. L. Hinkle, S.-H. Oh, P. D. Ye, S. J. Koester, Y. H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low // *npj 2D Materials and Applications*. — 2020. — Авр. — Т. 4, № 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.

16. Recent Progress in Short- to Long-Wave Infrared Photodetection Using 2D Materials and Heterostructures / X. Guan, X. Yu, D. Periyangounder, M. R. Benzigar, J.-K. Huang, C.-H. Lin, J. Kim, S. Singh, L. Hu, G. Liu, D. Li, J.-H. He, F. Yan, Q. J. Wang, T. Wu // *Advanced Optical Materials*. — 2020. — Дек. — Т. 9, № 4. — С. 2001708. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.202001708>.
17. Ultrahigh-Sensitive Broadband Photodetectors Based on Dielectric Shielded MoTe₂/Graphene/SnS₂ p-g-n Junctions / A. Li, Q. Chen, P. Wang, Y. Gan, T. Qi, P. Wang, F. Tang, J. Z. Wu, R. Chen, L. Zhang, Y. Gong // *Advanced Materials*. — 2018. — Дек. — Т. 31, № 6. — С. 1805656. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201805656>.
18. Effects of lower symmetry and dimensionality on Raman spectra in two-dimensional WSe₂ / X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, M. Toh, C. Kloc, Q. Xiong, S. Y. Quek // *Physical Review B*. — 2013. — Ноябрь. — Т. 88, № 19. — С. 195313. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.195313>.
19. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂ / W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda // *ACS Nano*. — 2013. — Янв. — Т. 7, № 1. — С. 791–797. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm305275h>.
20. *Kuroda N., Munakata I., Nishina Y.* Exciton transitions from spin-orbit split off valence bands in layer compound InSe // *Solid State Communications*. — 1980. — Февр. — Т. 33, № 6. — С. 687–691. — URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90753-x](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90753-x).
21. Emission of free and bound excitons in layered GaSe crystals / Y. P. Gnatenko, Z. D. Kovalyuk, P. A. Skubenko, Y. I. Zhirko // *physica status solidi (b)*. — 1983. — Май. — Т. 117, № 1. — С. 283–287. — URL: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170131>.
22. Preparation and characterization of SnS₂ / K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1988. — Сент. — Т. 76, № 1. — С. 186–191. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002245968890206X>.
23. Luminescence of defects in the structural transformation of layered tin dichalcogenides / P. Sutter, H.-P. Komsa, A. V. Krashenninnikov, Y. Huang, E. Sutter // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Дек. — Т. 111, № 26. — С. 262102. — URL: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/34175>.