

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

На правах рукописи

**Бородин Богдан Романович**

**СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ ЛИТОГРАФИЯ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И  
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

1.3.11 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук  
Алексеев Прохор Анатольевич

Санкт-Петербург – 2023

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
Обоснование актуальности темы диссертации .....	5
Цели и задачи работы .....	7
Научная новизна.....	8
Практическая ценность .....	10
Использованные методы исследования .....	11
Краткое содержание работы по главам .....	12
Защищаемые положения .....	14
Сведения об апробации материалов диссертации .....	15
Личный вклад автора .....	18
<b>Глава 1. Обзор литературы. Двумерные материалы: история появления, способы получения, разнообразие. Дихалькогениды переходных металлов и их свойства. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры.</b> .....	<b>19</b>
1.1. История появления тематики двумерных материалов .....	19
1.2. Разнообразие двумерных материалов .....	20
1.3. Способы получения двумерных материалов.....	21
1.4. Дихалькогениды переходных металлов и их свойства.....	27
1.5. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры.....	34
<b>Глава 2. Сканирующая зондовая микроскопия: основные принципы, методы, исследуемые параметры, зондовая литография.</b> .....	<b>39</b>
2.1. Основы сканирующей зондовой микроскопии .....	39
2.2. Исследование электрофизических свойств методами СЗМ.....	47
2.3. Сканирующая зондовая литография.....	52
<b>Глава 3 – Зависимость работы выхода электрона в ДПМ от толщины. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с барьером Шоттки. Естественное фотоокисление.</b> .....	<b>63</b>
3.1. Зависимость работы выхода электрона в ДПМ от толщины.....	63
3.2. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с барьером Шоттки. Естественное фотоокисление.....	68
3.3. Вывод к Главе 3 .....	79

<b>Глава 4 – Локальное анодное окисление слоистых материалов: особенности протекания процесса окисления, режимы, анизотропия, разрешение метода.</b> .....	<b>80</b>
4.1. Локальное анодное окисление графена на SiC.....	81
4.2. Локальное анодное окисление MoSe <sub>2</sub> : особенности протекания процесса окисления, порог окисления, зависимость размеров окисленной точки от параметров окисления, разрешение метода. ....	86
4.3. Локальное анодное окисление MoSe <sub>2</sub> : анизотропное окисление, параметры анизотропного режима, применение анизотропного окисления для анализа кристаллической структуры флейков. ....	96
4.4. Вывод к Главе 4 .....	101
<b>Глава 5 – Использование локального анодного окисления для создания MoSe<sub>2</sub> наноструктур с промежуточной (2D/3D) размерностью для усиления фотолюминесценции.</b> .....	<b>102</b>
5.1. Создания наноструктур различной формы и размеров на основе тонких флейков MoSe <sub>2</sub> с помощью ЛАО.....	102
5.2. Исследование фотолюминесценции наноструктур.....	106
5.3. Исследование структурных свойств наноструктур методом комбинационного рассеяния света.....	108
5.4. Механизм расслаивания.....	111
5.5. Вывод к Главе 5 .....	119
<b>Глава 6 – Фрикционная сканирующая зондовая литография. Определение параметров и разрешения метода. Применение для создания нанофотонных резонаторов.</b> .....	<b>120</b>
6.1. Фрикционная сканирующая зондовая литография. Определение параметров и разрешения метода.....	121
6.2. Применение ф-СЗЛ для создания структур нанофотоники. Усиление фотолюминесценции в непрямозонных MoSe <sub>2</sub> нанофотонных резонаторах.	125
6.3. Вывод к Главе 6 .....	138
<b>Заключение</b> .....	<b>139</b>
<b>Благодарности</b> .....	<b>142</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....	<b>143</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>144</b>

## Введение

Открытие графена в 2004 году А. Геймом и К. Новоселовым породило новое направление исследований – физику свободных монослойных кристаллов [1]. С этого момента огромное внимание уделяется любому материалу, который может быть выделен (эксфолирован) в виде монослоя. На данный момент известно около сотни таких материалов, а их свойства активно изучаются [2]. Более того, современные материаловедческие модели предсказывают более 1800 материалов, которые могут быть потенциально выделены в виде монослоя [3]. Такое разнообразие материалов и интенсивное изучение их свойств породили целую библиотеку из «блоков» (проводников, полупроводников и диэлектриков) пригодных к сборке электронных и фотонных устройств. Такие устройства собираются на подложке послойно, а полученная структура именуется ван-дер-ваальсовой гетероструктурой, т.к. слои скреплены силой ван-дер-ваальса [4]. В роли проводника в таких структурах выступает как правило графен. В качестве диэлектрика используют гексагональный нитрид бора. Особое внимание, классически, уделяется полупроводникам. В качестве полупроводников обычно выступают дихалькогениды переходных металлов. Это большое семейство слоистых полупроводниковых материалов с химической формулой  $MX_2$ , где  $M$  – переходный металл ( $Mo$ ,  $W$ , и др.), а  $X$  – халькоген ( $Se$ ,  $S$ , и др.). Они обладают запрещенной зоной в пределах от 1 до 3 эВ [5]. Объемные образцы, как правило, непрямозонные, однако в монослойном пределе происходит перестройка зонной структуры и основной межзонный переход становится прямым [6]. Кроме того, такие эффекты пониженной размерности как квантово-размерный эффект и уменьшенное диэлектрическое экранирование обеспечивают наблюдение в данных материалах ряда экстраординарных физических явлений [7–9]. Среди многих из них стоит отметить аномально высокое поглощение света монослоями и огромную энергию связи экситона (до 500 мэВ), что позволяет наблюдать

различные многочастичные комплексы и даже формирование экситон-поляритонного конденсата при комнатной температуре [10–12]. Также стоит отметить высокую фотокаталитическую активность данных материалов и эффекты долиной поляризации, позволяющие создавать устройства долиновой электроники [13–15]. Таким образом, использование уникальных свойств двумерных полупроводников в комбинации с проводниками (графен) и изолирующими материалами (гексагональный нитрид бора) открывает множество возможностей для создания электронных и фотонных устройств нового поколения.

### **Обоснование актуальности темы диссертации**

Актуальность работы обусловлена тем, что сама тематика двумерных материалов является одной из наиболее новых в областях материаловедения и физике твердого тела. В связи с этим, физические свойства дихалькогенидов переходных металлов, а также их зависимости от толщины слабо изучены. При формировании устройств на гетеропереходах одним из наиболее важных свойств является работа выхода. Работа выхода материалов, составляющих гетероструктуру, определяет высоту барьеров Шоттки, размер области пространственного заряда и разрывы зон. Кроме того, данная величина используется в эвристических правилах построения зонных диаграмм гетеропереходов, таких как правило Андерсона [16] и правило Шоттки-Мотта [17], которые позволяют грубо предсказать электрические свойства формируемых структур, в том числе ван-дер-ваальсовых [18–20]. Тем не менее, на данный момент данных о работе выхода различных ДПМ и её зависимости от количества слоёв в литературе не представлено. Стоит отметить, что в области тонких слоёв (1–10) происходит активная перестройка зонной структуры и кардинальное изменение свойств ДПМ [21]. Можно ожидать, что и работа выхода будет претерпевать существенные изменения. Кроме того, на работу выхода и другие свойства тонких слоёв ДПМ может влиять подложка, являясь источником легирования [22–24]. Свойства гетеропереходов ДПМ с различными

подложками также практически не изучены. Помимо этого,  $\text{MoSe}_2$ , который в основном исследуется в данной работе, является мало изученным среди других ДПМ. Методы атомно-силовой микроскопии позволяют проводить анализ топографии, определять количество слоёв, работу выхода, измерять вольт-амперные характеристики и наблюдать заряд формируемый при протекании фотокаталитических процессов на гетеропереходах [25–27]. Кроме того, зондовая микроскопия является не только методом изучения, но и модификации образцов [28]. Известно, что слоистые материалы, как ДПМ, так и графен, чрезвычайно чувствительны к любым внешним воздействиям и состоянию поверхности [29]. В связи с этим, стандартная литографическая процедура, предполагающая нанесение резиста, его экспонирование, жидкостное травление и удаление остатков резиста, как правило, возмущает оптические и электронные свойства двумерных материалов. Кроме того, слоистые материалы обладают высокой анизотропией практически всех свойств (оптических, механических, химических и т. д.), что значительно уменьшает пространственное разрешение стандартных подходов к литографии [30–33]. Зондовая микроскопия может предложить несколько методов литографии, не требующих использования резиста и способных производить локальную модификацию свойств образца с разрешением до нескольких десятков нм [34]. Методы локального анодного окисления и механической зондовой литографии неплохо изучены для неслоистых материалов (Si, Ti, SiC и т.д.) [35–37]. Для двумерных материалов методы сканирующей зондовой литографии могут быть одним из наиболее успешных решений в вопросе формирования различных приборных структур. Данные методы применительно к слоистым материалам не развиты, параметры литографии, максимальное разрешение и примеры применения практически отсутствуют. При этом высокий показатель преломления ( $n \approx 5$ ) в видимой и ближней ИК области, делает эти материалы очень перспективными для создания структур нанофотоники.

## Цели и задачи работы

Работа включает в себя два связанных между собой направления исследований. Первое – это исследование электронных свойств дихалькогенидов переходных металлов на разных подложках методами сканирующей зондовой микроскопии. В рамках этого направления исследуются работы выхода различных ДПМ на разных подложках. Определяются значения работы выхода для монослоёв ДПМ и зависимость от толщины исследуемого образца. Кроме того, исследуются гетеропереходы и величины барьеров, а также фотоокислительные процессы деградации таких структур. На основании исследования фотоокислительных процессов соответствующих гетеропереходов формулируются общие принципы стабильности структур на основе ДПМ в условиях окружающей среды. Второе направление связано с модификацией ДПМ. В нем исследуются методики зондовой литографии применительно к ДПМ. Для локального анодного окисления производится детальное исследование режимов окисления с определением характерных параметров и максимального разрешения метода. Для механической зондовой литографии разрабатывается новый подход, позволяющая литографировать толстые (до 100 нм) образцы без потери локальности. Логическим завершением исследования литографических методик является демонстрация их возможностей. Разработанные и исследованные методики применяются для создания различных структур с усиленной фотолюминесценцией.

Целью работы является экспериментальное исследование электронных и оптических свойств дихалькогенидов переходных металлов и гетероструктур на их основе, а также совершенствование зондовых методов литографии для формирования различных наноструктур из этих материалов.

Исходя из целей в работе решались следующие задачи:

- 1) Исследование величины работы выхода монослоя и её эволюции с увеличением количества слоёв для различных ДПМ на проводящих подложках с различной работой выхода.

2) Исследование фотоокислительных процессов на гетеропереходах, сформированных между ДПМ и проводящей подложкой. Формирование общих принципов устойчивости ДПМ гетеропереходов в условиях окружающей среды.

3) Исследование процесса локального анодного окисления  $\text{MoSe}_2$ . Определение режимов окисления и зависимости процесса окисления от параметров (напряжение, влажность, время экспозиции). Определение максимального латерального разрешения метода.

4) Использование локального анодного окисления для формирования наноструктур на основе многослойных ДПМ. Исследование свойств сформированных наноструктур.

5) Разработка методики механической зондовой литографии ДПМ, позволяющей литографировать толстые (до 100 нм) образцы.

6) Использование механической зондовой литографии для формирования структур нанопотоники. Исследование свойств полученных структур.

### **Научная новизна**

1. До настоящей работы не было прямых экспериментальных данных о работе выхода монослоёв  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ , а также эволюции этой величины с толщиной ДПМ. Результаты работы показывают, что работа выхода исследованных ДПМ нелинейно возрастает с увеличением толщины и начинает выходить на насыщение после  $\sim 10$  слоёв. Методом Кельвин-зонд микроскопии определены работы выхода монослоя  $\text{MoSe}_2$  на графене ( $\sim 4.29$  эВ), монослоя  $\text{MoSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.2$  эВ), монослоя  $\text{WS}_2$  на Au ( $\sim 4.32$  эВ), монослоя  $\text{WSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.11$  эВ).

2. Впервые напрямую исследованы фотоокислительные процессы на гетеропереходах ван-дер-ваальсовых гетероструктур ( $\text{SiC}/\text{графен}/\text{MoSe}_2$ ). Показано, что работа выхода подложки оказывает существенное влияние как на оптические свойства гетероперехода, так и на его устойчивость в условиях окружающей среды. Продемонстрировано селективное фотоокисление на



гетеропереходе  $\text{MoSe}_2$ /(монослойный графен) и подавление этого процесса на гетеропереходе  $\text{MoSe}_2$ /(двухслойный графен). Показано, что наличие большой ( $>0.15$  эВ) разницы в работах выхода приводит к фотоиндуцированному окислению гетероструктуры.

3. Наиболее детально, на данный момент, исследован процесс локального анодного окисления SiC/графена и  $\text{MoSe}_2$ . Определены режимы и параметры окисления. Детально описан процесс протекания окисления. Предложен феноменологический закон для этого процесса. Приведены параметры окисления, реализующие изотропный и анизотропные режимы. Продемонстрировано разрешение литографии локального анодного окисления вплоть до 10 нм.

4. Показано, что при определенных геометрических параметрах формируемых структур можно преодолеть ван-дер-ваальсовы силы в отдельных слоях и получить структуру промежуточной размерности (2D/3D) в которой многослойная (3D) структура состоит из квази-независимых (2D) монослоев. При формировании таких структур интенсивность их фотолюминесценции возрастает вплоть до 3-х порядков по сравнению с изначальной структурой.

5. Разработан принципиально новый подход к механической зондовой литографии – фрикционная зондовая литография. Данный подход основан на многократном удалении нескольких атомарных слоев с поверхности образца. Разработанная методика позволяет производить литографию толстых (до нескольких сотен нм) образцов с латеральным разрешением до 20 нм.

6. Используя разработанную методику фрикционной зондовой литографии, впервые были сформированы оптические резонаторы на МШГ из объемного  $\text{MoSe}_2$ . Слабая непрямозонная ФЛ объемного  $\text{MoSe}_2$  усиливается резонаторами до 2-х порядков. Локализация поля внутри резонатора приводит к более эффективному возбуждению как прямых, так и непрямых переходов, а эффект Парселла уменьшает время жизни возбужденных состояний. В ходе экспериментов были изучены оптические свойства нанофотонных резонаторов толщиной 70 нм и диаметром от 1.4 до 10 мкм.

## Практическая ценность

Экспериментальные данные о величине работы выхода и величине гетеробарьеров могут быть использованы как при расчётах и численном моделировании ван-дер-ваальсовых гетероструктур, так и при их сборке. Данные о влиянии работы выхода проводящей подложки на фотолюминесценцию монослоёв ДПМ являются важнейшей информацией при формировании светоизлучающих структур. Данные о фотоокислении и зависимости фотодегradации от величины барьера Шоттки являются важными при создании гетероструктур, которые будут экспонироваться в условиях окружающей среды.

Экспериментальные данные о режимах и параметрах локального анодного окисления, а также представленная модель могут быть использованы для создания широкого спектра структур на основе ДПМ. Продемонстрированная безрезистивная зондовая литография может быть полезна для создания как исследовательских, так и коммерческих структур с разрешением вплоть до 10 нм. Анизотропный режим окисления может использоваться как эффективный метод определения кристаллографических направлений, ориентации и фазы слоёв в ДПМ.

Продемонстрированный в работе способ обработки многослойных образцов  $\text{MoSe}_2$ , приводящий к формированию наноструктур, состоящих из квазинеzависимых монослоёв с усиленной фотолюминесценцией, может использоваться для создания локальных источников света в оптических схемах на кристалле.

Разработанный метод фрикционной зондовой литографии позволяет формировать широкий спектр структур из практически любых материалов с разрешением вплоть до 20 нм. Этот метод может применяться для формирования волноводов, резонаторов и других структур из материалов чувствительных к обработке и повреждающихся от стандартной литографической процедуры.

Продемонстрированные нанофотонные резонаторы на модах шепчущей галереи из многослойного  $\text{MoSe}_2$  являются важным примером использования

непрямозонного полупроводника в качестве источника света. Кроме того, такие структуры могут быть использованы в качестве элементов оптических цепей.

### **Использованные методы исследования**

Изложенные в диссертационной работе исследования проводились в лаборатории оптики поверхности Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе. В большинстве представленных результатов в качестве основного инструмента исследования или модификации образцов используется сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Aura (NT-MDT, Зеленоград). Для исследования топографии и локального анодного окисления применялись Si зонды (NA\_NC, TipsNano) с резонансной частотой  $f_0 \approx 140$  кГц, константой жесткости  $k \approx 3.5$  Н м<sup>-1</sup>, и радиусом кривизны зонда <10 нм. Для измерения работы выхода, вольт-амперных характеристик, и локального анодного окисления применялись Si зонды с проводящим покрытием (NA\_C/W<sub>2</sub>C+, NT-MDT) с резонансной частотой  $f_0 \approx 37$  кГц, константой жесткости  $k \approx 0.65$  Н м<sup>-1</sup>, и радиусом кривизны зонда <35 нм. В экспериментах по локальному анодному окислению использовалась приставка производства NT-MDT, позволяющая прикладывать до 50 В напряжения к зонду и создавать импульсы напряжения от 0.1 мс до 10 с. Для механической сканирующей зондовой литографии использовались DCP (NT-MDT) зонды с радиусом закругления зонда 100 нм и константой жесткости  $k \approx 35-85$  Н м<sup>-1</sup>. Все использованные в работе слоистые материалы получены стандартной процедурой микромеханического расслоения от объемных кристаллов производства HQ Graphene (Netherlands). Оптические и структурные свойства исследовали путем измерения спектров ФЛ и КРС соответственно. Для этих экспериментов использовали спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенный конфокальным микроскопом. Спектры были получены с использованием решетки 1800 мкм<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 1.1 см<sup>-1</sup>. Для измерений использовался объектив Olympus MPLN100× (NA = 0.9) для получения информации с площади около 0.5 мкм<sup>2</sup>. Измерения проводились при непрерывном возбуждении с использованием лазерной линии 532 нм

Nd:YAG-лазера. Для получения информации о межслоевых колебательных модах использовался метод ультранизкочастотной рамановской спектроскопии. Линия Рэля подавлялась с помощью набора из четырех фильтров (один полосовой фильтр и три вырезающих фильтра). Использование этой установки позволяло приблизиться к лазерной линии на расстояние  $5 \text{ см}^{-1}$ . Для численного моделирования исследуемых структур использовался программный пакет COMSOL Multiphysics.

### **Краткое содержание работы по главам**

В первой главе представлена история развития исследуемой области, литературный обзор актуальных исследований и современного уровня знаний в данной области.

Во второй главе описываются экспериментальные методики, использованные в работе. Также детально описаны методики, разработанные или улучшенные в рамках выполнения диссертационного исследования.

В третьей главе приводится детальное изучение вопроса о величине работы выхода электрона в ДПМ различной толщины, величине барьера Шоттки в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, а также процессов естественного фотоокисления, протекающих на данных гетеропереходах. На основании проведенных экспериментов представлены величины работы выхода монослоев  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  на различных подложках (Au, Ni, graphene), а также её эволюция с толщиной ДПМ. Экспериментально показано, что величина барьера Шоттки оказывает существенное влияние на оптические свойства ван-дер-ваальсовых гетероструктур и фотоокислительные процессы, приводящие к деградации подобных гетероструктур.

В четвертой главе представлено детальное исследование искусственно индуцированного процесса окисления слоистых материалов – локального анодного окисления. Рассматривается зависимость размера окисленной области под зондом от напряжения и времени экспозиции. Продемонстрированы и объяснены особенности кинетики процесса окисления в слоистых ван-дер-

ваальсовых полупроводниках. Показано наличие анизотропных режимов, предложено феноменологическое уравнение, описывающее окисления слоистых полупроводников с водорастворимым оксидом. Используя полученные данные были подобраны режимы окисления позволяющие производить литографию ЛАО с рекордным пространственным разрешением вплоть до 10 нм.

В пятой главе информация о локальном анодном окислении, полученная в предыдущей главе, используется для создания наноструктур из  $\text{MoSe}_2$  с усиленной фотолюминесценцией. В ходе исследования показано, что при определенном размере создаваемой наноструктуры в ходе реакции ЛАО происходит образование квазинезависимых (квази-2D) слоёв внутри многослойной (3D) структуры, что вероятно связано с интеркаляцией продуктов реакции между слоями ДПМ. Созданные структуры демонстрируют фотолюминесценцию, усиленную на три порядка относительно изначальной структуры. В тоже время моды КРС демонстрируют и 2D, и 3D составляющие одновременно. Для образования подобных структур предложен механизм, который подтверждается серией экспериментов и моделированием.

В шестой главе представлено исследование и применение механической зондовой литографии применительно к  $\text{MoSe}_2$ . В данной главе предлагается новый подход к реализации данного метода – фрикционная сканирующая зондовая литография (ф-СЗЛ). Он основан на малой силе нажима и многократном повторении литографических узоров. Такой подход позволяет избежать образования заметных дефектов и сохранить высокое пространственное разрешение. Разработанный метод ф-СЗЛ позволил обрабатывать толстые флейки  $\text{MoSe}_2$  (толщиной 40 нм и более) с максимальным разрешением до 20 нм.

1. В той же главе разработанная методика литографии используется для изготовления из многослойных флейков непрямого ДПМ микрорезонаторов, позволяющих добиться выраженного резонансного усиления фотолюминесценции. Методом ф-СЗЛ из объемного  $\text{MoSe}_2$  были сформированы микродиски диаметром от 1.4 до 10 мкм и толщиной 70 нм. Исследование

микрофотолюминесценции (ФЛ) выявило спектры характерные для резонаторов на модах шепчущей галереи с коэффициентом усиления до 100. Эксперименты по изучению спектров рассеяния и численное моделирование в COMSOL Multiphysics также подтвердили резонансную природу усиления. Кроме того, выявлено сокращение времени жизни возбужденных состояний в резонаторе за счёт эффекта Парселла. Показано, что в фотолюминесценцию таких структур вносят вклад как прямые, так и не прямые (с участием фонона) межзонные переходы, а температура может выступать в качестве инструмента управления положением пиков ФЛ.

### **Защищаемые положения**

1. При переносе слоёв  $\text{MoSe}_2$  на проводящую подложку возникает гетеробарьер. Увеличение высоты гетеробарьера обеспечивает эффективное разделение неравновесных носителей заряда в условиях освещения, что в свою очередь приводит к тушению экситонной фотолюминесценции с одновременным окислением  $\text{MoSe}_2$  в тройной точке  $\text{MoSe}_2$ /проводящая подложка/поверхностная вода.

2. Контроль относительной влажности атмосферы позволяет управлять анизотропией локального анодного окисления за счёт изменения скорости растворения оксидов  $\text{MoSe}_2$  в воде. Локальное анодное окисление  $\text{MoSe}_2$  в плоскости слоя осуществляется в двух режимах – изотропном с латеральным разрешением вплоть до 10 нм, реализующимся при высокой ( $\text{RH} = 60\text{--}65\%$ ) относительной влажности атмосферы, и анизотропном внутри zig-zag направлений кристалла, реализующимся при низкой относительной влажности атмосферы ( $\text{RH} = 40\text{--}50\%$ ).

3. При локальном анодном окислении многослойных  $\text{MoSe}_2$  структур вследствие расширения окисленных областей происходит разрыв ван-дер-ваальсовых связей между слоями, что приводит к формированию квазинезависимых монослоёв внутри многослойной наноструктуры и усилению

фотолюминесценции вплоть до уровня соответствующего отдельному монослою.

4. Оптические дисковые нанорезонаторы на модах шепчущей галереи могут быть сформированы из объемного непрямоугольного  $\text{MoSe}_2$  и демонстрировать усиление фотолюминесценции в области как прямого, так и непрямого переходов в диапазоне от 850 до 1050 нм за счёт эффекта Парселла.

### **Сведения об апробации материалов диссертации**

Результаты работы лично докладывались диссертантом на следующих международных и российских научных конференциях, школах и семинарах:

1. «Международная конференция ФизикА.СПб/2017», Санкт-Петербург, 22 – 24 октября 2017 года.

2. «5ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2018" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям», Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2018 года.

3. «XX Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, 26 – 30 ноября 2018 года.

4. «VI Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего», Санкт-Петербург, 22 – 23 марта 2018 года.

5. «International Conference “Scanning Probe Microscopy” (SPM-2018)», Екатеринбург, 26 – 29 августа 2018 года.

6. «Международная конференция ФизикА.СПб/2018», Санкт-Петербург, 22 – 24 октября 2018 года.

7. «6ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2019" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям», Санкт-Петербург, 22 – 25 апреля 2019 года.

8. «XXI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, 25 – 29 ноября 2019 года.

9. «Международная конференция Физика.СПб/2019», Санкт-Петербург, 22 – 24 октября 2019 года.
10. «7ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2020" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям», Санкт-Петербург, 27 – 30 апреля 2020 года.
11. «XXII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, 23-27 ноября 2020 года.
12. «V International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO2020», 14 - 18 September, 2020. Online.
13. «Международная конференция PhysicA.SPb/2020», Санкт-Петербург, 19 – 23 октября 2020 года.
14. «VI International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO2021», 13 - 17 September, 2021. Online.
15. «Международная конференция PhysicA.SPb/2021», Санкт-Петербург, 18-22 октября 2021 года.
16. «Низкоразмерный семинар» ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург, 8 ноября, 2021 года.
17. «Nanostructures for Photonics», 15-17 November, 2021. Online.
18. «XXVI симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника», 14–17 марта 2022. Онлайн.

Результаты работы опубликованы в ряде изданий, входящих в базы знаний Web of Science и Scopus.

Статьи:

A1. Borodin B. R., Dunaevskiy M. S., Benimetskiy F. A., Lebedev S. P., Lebedev A. A., Alekseev P. A., Kelvin probe microscopy of MoSe<sub>2</sub> monolayers on graphene //Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Т. 1124. – №. 8. – С. 081031.



A2. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Dunaevskiy M. S., Sharov V. A., Smirnov A. N., Davydov V. Y., Lähderanta E., Lebedev S. P., Lebedev A. A., Alekseev P. A., MoSe<sub>2</sub>/graphene/6H-SiC heterojunctions: energy band diagram and photodegradation //Semiconductor Science and Technology. – 2019. – T. 34. – №. 12. – C. 125007.

A3. Alekseev P. A., Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Smirnov A. N., Davydov V. Y., Lebedev S. P., Lebedev A. A., Dunaevskiy, M. S., Optical and electrical properties of the MoSe<sub>2</sub>/graphene heterostructures //Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – T. 1092. – №. 1. – C. 012002.

A4. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Nyapshaev I. A., Alekseev P. A., Kelvin probe force gradient microscopy of WSe<sub>2</sub> monolayers on Ni //Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – T. 1400. – №. 5. – C. 055012.

A5. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Alekseev P. A., Substrate-dependent degradation of thin TMDC layers in ambient conditions //Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – T. 1695. – №. 1. – C. 012197.

A6. Alekseev P. A., Borodin B. R., Dunaevskii M. S., Smirnov A. N., Davydov V. Y., Lebedev S. P., Lebedev A. A., Local anodic oxidation of graphene layers on SiC //Technical Physics Letters. – 2018. – T. 44. – №. 5. – C. 381-383.

A7. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Alekseev P. A., Study of local anodic oxidation regimes in MoSe<sub>2</sub> //Nanotechnology. – 2021. – T. 32. – №. 15. – C. 155304.

A8. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Dunaevskiy M. S., Alekseev P. A., Anisotropy of local anodic oxidation process in thin MoSe<sub>2</sub> films //Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – T. 1697. – №. 1. – C. 012096.

A9. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Davydov V. Y., Smirnov A. N., Eliseyev I. A., Alekseev P. A., Photoluminescence enhancement in multilayered MoSe<sub>2</sub> nanostructures obtained by local anodic oxidation //2D Materials. – 2021. – T. 9. – №. 1. – C. 015010.

A10. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Davydov V. Y., Smirnov A. N., Eliseyev I. A., Alekseev P. A., Local anodic oxidation as a method of fabrication optoelectronic devices based on thin TMDC layers //AIP Conference Proceedings. – 2020. – T. 2300. – №. 1. – C. 020011.

A11. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Alekseev P. A. Mechanical frictional scanning probe lithography of TMDCs //Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Т. 2103. – №. 1. – С. 012090.

A12. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Davydov V. Y., Eliseyev I. A., Lepeshov S. I., Bogdanov A. A., Alekseev P. A., Mechanical scanning probe lithography of nanophotonic devices based on multilayer TMDCs //Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Т. 2015. – №. 1. – С. 012020.

A13. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Davydov V. Y., Eliseyev I. A., Smirnov A. N., Pidgayko D. A., Lepeshov S. I., Bogdanov A. A., Alekseev P. A., Indirect bandgap MoSe<sub>2</sub> resonators for light-emitting nanophotonics // Nanoscale Horizons. – 2023. – Т. 8. – С. 396-403.

### **Личный вклад автора**

Все приведенные в диссертационном исследовании результаты были получены непосредственно автором или при его личном участии. Автор принимал участие в постановке целей и задач, проведении экспериментов, разработке методик, анализе результатов и моделировании. Все исследования, проведенные методами сканирующей зондовой микроскопии, полностью выполнялись автором. Исследования фотолюминесценции и КРС проводились Елисеевым И. А. и Смирновым А. Н. (группа Давыдова В. Ю.) при участии автора диссертационного исследования. Автор участвовал в написании статей и представлении результатов на конференциях.

# **Глава 1. Обзор литературы. Двумерные материалы: история появления, способы получения, разнообразие. Дихалькогениды переходных металлов и их свойства. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры.**

## **1.1. История появления тематики двумерных материалов**

1 мая 1947 года в журнале PHYSICAL REVIEW была опубликована статья «The Band Theory of Graphite» за авторством P. R. Wallace в которой теоретически показано отсутствие запрещенной зоны и линейный энергетический спектр электронов и дырок в листе графита, что свидетельствует о безмассовости квазичастиц [38]. Несмотря на такие удивительные предсказания, вопрос о существовании таких двумерных структур был поставлен даже раньше и, как тогда казалось, был практически решен. За 10 лет до упомянутой работы P. R. Wallace, ряд работ Л. Д. Ландау [39] и Р. Е. Peierls [40,41] теоретически обосновывали невозможность существования материалов в такой форме. Они показывали, что в стандартном гармоническом приближении термические флуктуации должны разрушать дальний порядок и приводить к фактическому плавлению двумерного кристалла при ненулевой температуре. В дальнейшем N. D. Mermin и Н. Wagner теоретически показали, что магнитный дальний порядок не может существовать в одномерных и двумерных системах [42], а затем и распространили это рассуждение и на двумерные кристаллы в целом [43]. Однако в последующих исследованиях отход от стандартного гармонического приближения позволил существование двумерных кристаллов с колебаниями в третьем измерении [44–46]. Спустя почти 70 лет после работы P. R. Wallace, графен, описанный в его работе, был получен и изучен К.С. Новосёловым и А.К. Геймом. Эксперименты, проведенные Геймом и Новосёловым в 2004 году подтвердили многие удивительные свойства двумерного графита (графена), такие как отсутствие энергетической щели, дираковский спектр носителей заряда и их безмассовость [47]. Как стало ясно чуть позже, это открытие не просто подтвердило ряд теоретических работ прошлого столетия, но и буквально разделило на до и после физику

полупроводников, твердого тела, материаловедение и многие другие области науки. Двумерные материалы стали одной из наиболее быстроразвивающихся тематик в физике, а А.К. Гейм и К.С. Новосёлов в 2010 году получили Нобелевскую премию.

## 1.2. Разнообразие двумерных материалов

После того как сомнений в возможности существования такой формы материи не осталось, новые двумерные материалы стали открываться с завидной регулярностью. В данный момент сформирована целая библиотека двумерных материалов, обладающих различными уникальными свойствами. Около сотни материалов уже получено в виде монослоя, а их свойства продолжают изучаться [48,49]. Кроме того, современные методы численного моделирования в области материаловедения предсказывают существование более 1800 таких материалов [50]. На рисунке 1.1 представлена неполная таблица таких материалов с разделением по классам.

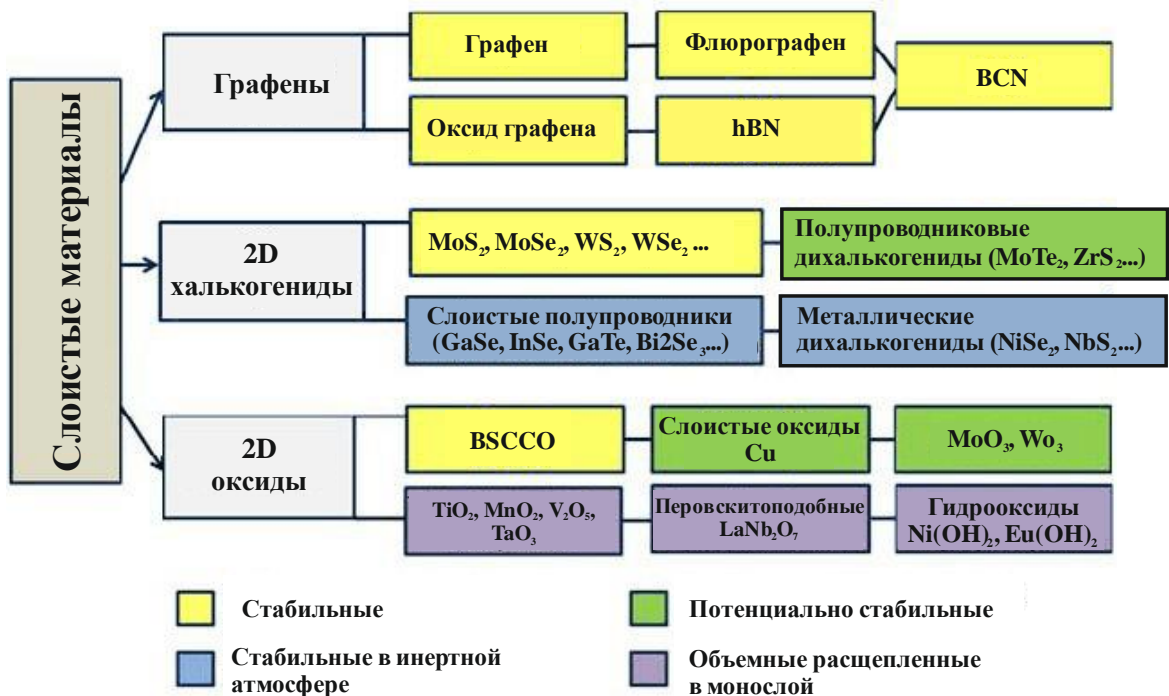


Рисунок 1.1 – Библиотека двумерных материалов [48].

Наличие такой обширной библиотеки позволяет получить полный набор свойств необходимых для формирования всевозможных устройств двумерной

электроники. Как правило в качестве проводника выступают материалы с узкой запрещенной зоной (или её отсутствием) и высокой подвижностью носителей заряда – графен [51], 2D-фосфор [52]. В качестве полупроводников с ширинами запрещенной зоны от 1 до 3 эВ можно использовать наиболее стабильные дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) –  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  [53]. В качестве широкозонных полупроводников или изоляторов используются оксиды ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и др.) [54,55] или гексагональный нитрид бора [56,57]. Таким образом, уже изученных материалов достаточно, чтобы иметь все необходимые составляющие электроники, и перекрывать весь спектральный диапазон от ТГц до ультрафиолета (см. рис. 1.2) [58,59].

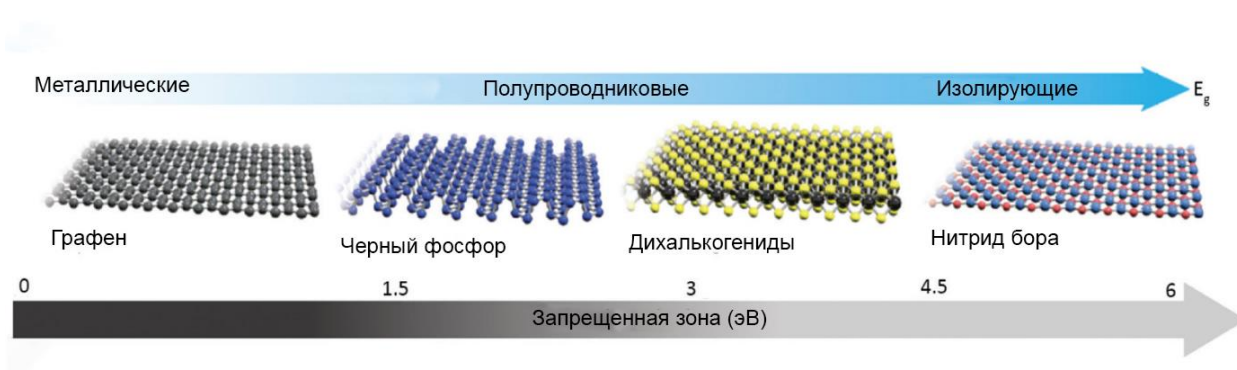


Рисунок 1.2 – Двумерные материалы с различной шириной запрещенной зоны [58].

### 1.3. Способы получения двумерных материалов

Основное свойство слоистых материалов, позволяющее выделять их в отдельные монослои, заключается в том, что связи между слоями имеют не ковалентную, а ван-дер-ваальсову природу. В связи с этим, первый способ, которым удалось получить графен довольно прост. И рождение первой в мире чешуйки графена, и Нобелевская премия по физике в 2010 г. связаны с микромеханическим расщеплением ВОПГ (высокоупорядоченного пиролитического графита) в 2004 г. [1]. Общая идея этого метода заключается в отщеплении слоёв графена с поверхности объемного ВОПГ. Процедура представлена на рисунке 1.3.

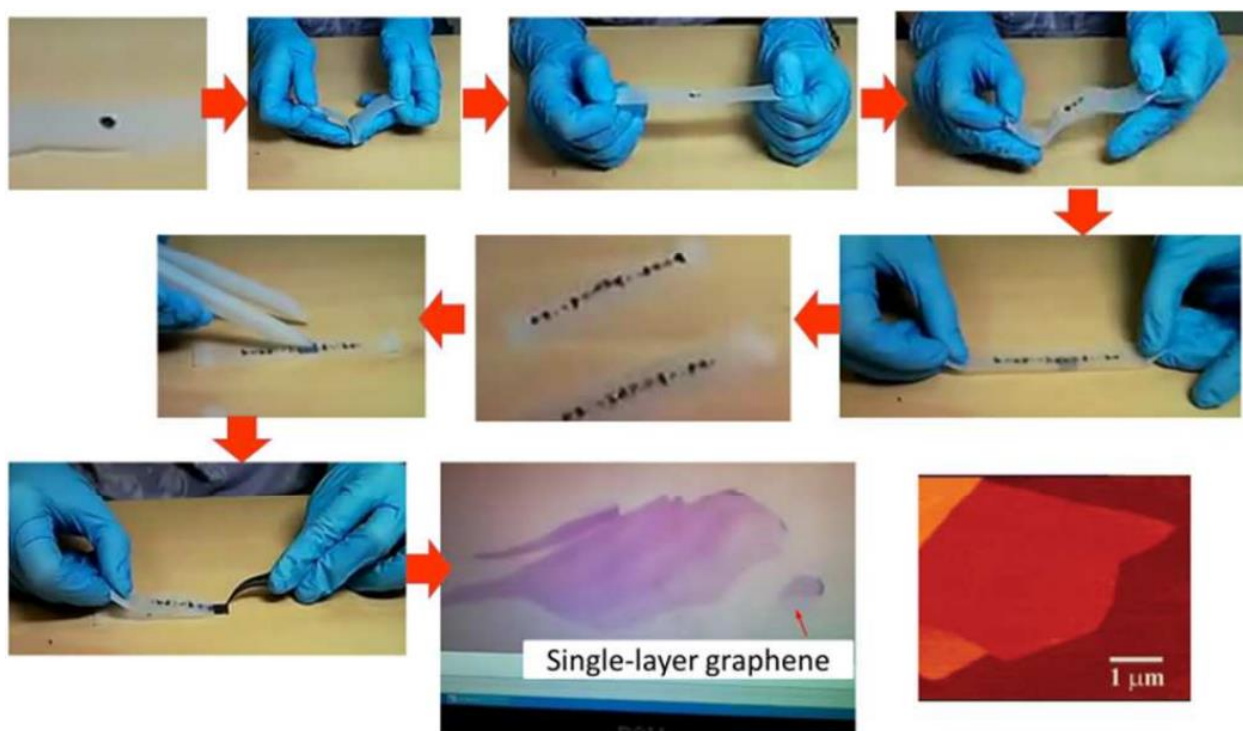


Рисунок 1.3 – Процесс микромеханического расщепления графена (Scotch-tape метод) [60].

Механика отшелушивания в этом методе заключается в том, что скотч накладывается на поверхность ВОПГ и, при отрывании, оказывает нормальное усилие на верхние слои графита. После первого отрыва скотча на поверхности ленты остаётся относительно толстая чешуйка (или флейк) графита. Если повторять эту процедуру расслаивания уже не с объёмным материалом, а с этой чешуйкой, то с каждой итерацией она будет истончаться. В конце концов, после некоторого числа итераций, на поверхности скотча остается моноатомный слой углерода – графен. Именно это и сделали в 2004 году лауреаты Нобелевской премии по физике 2010 года. Этот метод позволяет получать высококачественные графеновые чешуйки большой площади. На основе образцов графена, приготовленных этим методом, были обнаружены многие выдающиеся свойства графена. До сих пор, спустя уже более 10 лет после открытия графена, данный метод позволяет получить наиболее качественные образцы слоистых материалов, для изучения тонких физических эффектов. Однако этот метод чрезвычайно трудоемок и занимает много времени. Он

ограничен лабораторными исследованиями и кажется невозможным для промышленного производства [60].

В данный момент технологические лаборатории по всему миру ведут исследования в области получения высококачественных двумерных материалов в масштабах подходящих для промышленного производства устройств. Хотя на данный момент качество получаемых различными способами образцов не может сравниться с полученными микромеханическим расщеплением, стоит упомянуть хотя бы несколько из таких способов. Первый из таких способов, представляющий собой, как можно было бы сказать «автоматизированное микромеханическое расщепление», – жидкостная эксфолиация [60–62]. Рисунок 1.4 демонстрирует схематичное описание данного процесса.

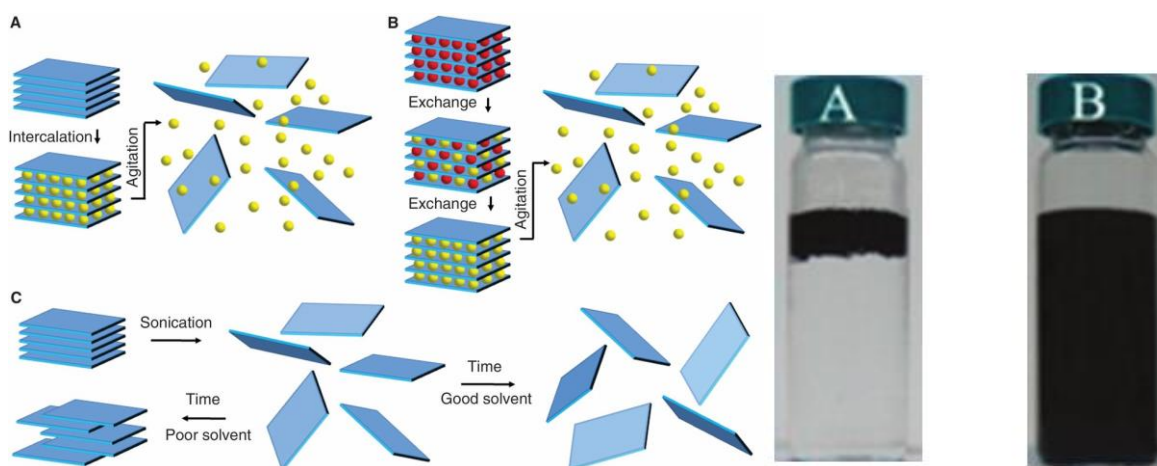


Рисунок 1.4 – (а) Процесс микромеханического расщепления графена (Scotch-tape метод) [62]. (б) Вид пробирки до и после обработки ультразвуком [63].

Данный метод заключается в расслоении объемного кристалла в жидкой среде под воздействием ультразвука. Силы ван-дер-ваальса локально довольно слабы и воздействие ультразвука может их разорвать. Кроме того, зачастую используются поверхностно-активные вещества в сочетании с растворами различных ионов для упрощения разрыва связей между слоями, за счёт интеркаляции этих ионов между ними [64–66]. Жидкофазное расслаивание графита с помощью ультразвука с получением графена сделало возможным крупномасштабное производство графена. После опыта диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ультразвука группа Коулмана впервые

сообщила о высокопроизводительном методе получения графена путем ультразвукового расслаивания графита в жидкой фазе в 2008 году [67]. В их работе графитовый порошок диспергировали в определенных органических растворителях, таких как N,N-диметилформамид (DMF) и N-метилпирролидон (NMP) с последующей обработкой ультразвуком и центрифугированием. В результате чего была получена дисперсия графена, как показано на рисунке 1.5(a).

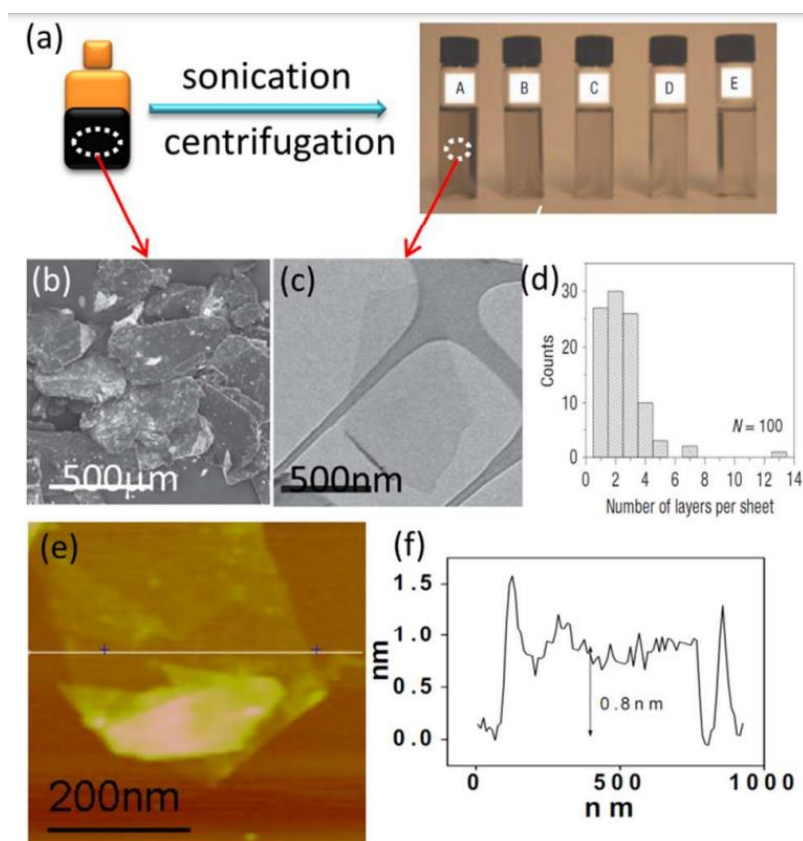


Рисунок 1.5 – (a) Ультразвуковая обработка графитовой дисперсии с получением графеновой дисперсии. (б) СЭМ-изображение исходных чешуек графита. (в) ПЭМ-изображение эксфолированного графена. (г) Гистограмма толщин слоёв. (д) Изображение АСМ и (е) соответствующий профиль высоты [67].

Контраст между изображением исходных чешуек графита, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рисунке 1.5(б), и изображением, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на рисунке 1.5(в), показывает степень расслоения. Приготовленный графен исследовался различными методами, такими как ПЭМ



(см. рис. 1.5(е)), атомно-силовая микроскопия (АСМ) (см. рис. 1.5(д)) и т. д. Численную долю монослойного графена можно оценить как 28% (см. рис. 1.5(з)). Этот метод открывает совершенно новые перспективы для крупномасштабного и недорогого производства графена. После этой работы, многие исследователи внесли свой вклад в достижение высокой концентрации графена, увеличив время обработки ультразвуком, увеличив начальную концентрацию графита, добавив поверхностно-активные вещества и полимер, метод замены растворителя, смешивание растворителей и т. д. [60,67]. Однако стоит отметить, что данный метод не обеспечивает наилучшего качества получаемых монослоёв. Использование ультразвука, поверхностно-активных веществ и разного рода лигандов приводит к формированию различных типов дефектов, а также нежелательного легирования слоёв [61]. Всё это ухудшает те уникальные свойства, за которые борются исследователи по всему миру.

Другой перспективный метод получения монослоёв – химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ, CVD в англ. литературе). Данный метод относится к способу «снизу-вверх» и может использоваться не только для получения монослоев ДПМ, но и гетероструктур, в том числе гетероструктур типа Януса [68]. В отличие от физического метода переноса из паровой фазы, CVD использует химический процесс для производства слоистых материалов, и этот метод обычно используется в полупроводниковой промышленности. Li и др. впервые предложил метод CVD-синтеза для выращивания монокристаллического  $\text{MoS}_2$  в 2011 г. [69,70]. В типичном процессе CVD для роста ДПМ подложки подвергаются воздействию летучих прекурсоров, которые реагируют или разлагаются в газовой фазе. В результате этих реакций и осаждения охладившихся продуктов на подложку могут быть сформированы желаемые слоистые материалы. Данный метод является перспективным для создания высококачественных слоев ДПМ с возможностью масштабирования. Одним из эффективных способов реализации роста ДПМ является сульфидизация оксидов металлов в паровой фазе. Такой процесс может привести либо к росту монокристаллических чешуек ДПМ, либо к сплошным

монослойным тонким пленкам на произвольных подложках в зависимости от плотности зародышеобразования. После первых сообщений о росте монокристаллических монослоев  $\text{MoS}_2$  из паровой фазы [69–71] число исследований по выращиванию различных структур ДПМ стремительно увеличивается. Прямая газофазная реакция оксида переходного металла и серы/селена широко применяется для получения слоев, таких ДПМ как  $\text{MoS}_2$  [72],  $\text{WS}_2$  [73,74],  $\text{MoSe}_2$  [52] и  $\text{WSe}_2$  [53]. На рисунке 1.6 показана типичная схема роста  $\text{MoS}_2$ , использованная в первых экспериментах.

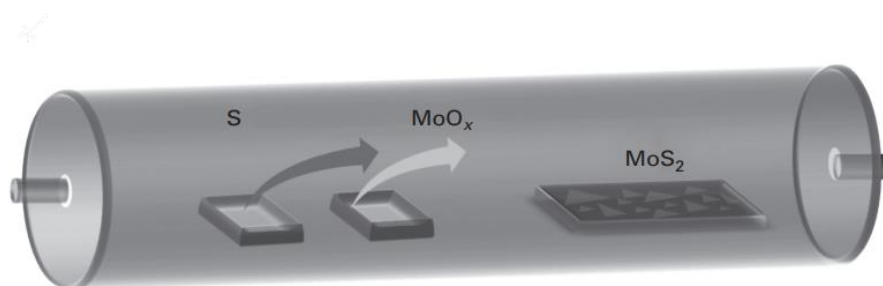


Рисунок 1.6 – Схематическая иллюстрация типичной установки химического осаждения из паровой фазы для выращивания монослоя  $\text{MoS}_2$  [77].

Парциальное давление паров можно контролировать с помощью температуры источников  $\text{S}$  и  $\text{MoO}_3$ , которая также может управлять последующей адсорбцией и поверхностно-связанными реакциями на подложках [78]. Таким образом, CVD рост ДПМ посредством сульфидизации/селенизации оксидов переходных металлов требует хорошо контролируемой скорости процесса, особенно для производства монослойных ДПМ. Например, избыток серы может подавить улетучивание  $\text{MoO}_3$  (или  $\text{WO}_3$ ), что может привести к низкому выходу роста. С другой стороны, недостаточное поступление халькогена может не позволить  $\text{S}$  полностью заменить кислород в оксидах металлов. Известно, что предварительная обработка ростовой подложки сильно влияет на рост  $\text{MoS}_2$ . Систематически исследовалась инженерия зародышеобразования путем засева подложек графеноподобными частицами. Было обнаружено, что плоские ароматические молекулы являются хорошими катализаторами роста  $\text{MoS}_2$  [79]. Ожидается, что высокий выход  $\text{MoS}_2$  можно

получить, сформировав лучшие условия смачивания между прекурсорами и ростовыми поверхностями из-за более низкой свободной энергии для зародышеобразования. Этот подход можно использовать для стимулирования роста ДПМ на графене и h-BN [79]. На рисунке 1.7 показаны флейки MoS<sub>2</sub> различной толщины, полученные с помощью CVD.

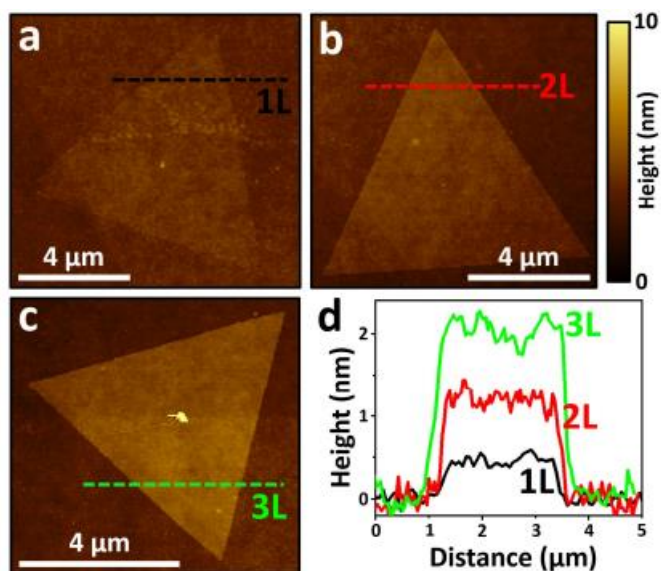


Рисунок 1.7 – АСМ-изображения однородных (а) монослойных, (б) двухслойных и (в) трехслойных кристаллов MoS<sub>2</sub>, а также (г) высотные профили, измеренные вдоль пунктирных линий на панелях (а-в) [80].

#### 1.4. Дихалькогениды переходных металлов и их свойства

Несмотря на то, что каждый из представленных материалов обладает рядом уникальных свойств, традиционно, полупроводниковые материалы привлекают наибольшее внимание. Происходит так из-за того, что они, как правило, обладают наибольшим разнообразием свойств и возможностей их модификации. Двумерные материалы здесь не являются исключением. В данный момент наиболее перспективными двумерными полупроводниковыми материалами являются дихалькогениды переходных металлов. Это объясняется не только упомянутым разнообразием свойств, но и, что немаловажно для комфортного исследования и создания устройств, высокой химической стабильностью. Эти материалы, в отличие, например, от своих собратьев монокалькогенидов [81,82], могут подвергаться длительному воздействию

кислорода и влажности окружающей среды без существенной деградации свойств [83–85].

Таким образом, рассмотрим дихалькогениды переходных металлов и некоторые наиболее интересные их свойства. Дихалькогениды переходных металлов это соединения с химической формулой  $MX_2$ , где  $M$  – переходный металл, а  $X$  – халькоген [86]. Наиболее изученными соединениями являются те, где в качестве переходного металла выступают  $Mo$  или  $W$ , а в качестве халькогена  $S$ ,  $Se$  или  $Te$  [87]. С появлением двумерной тематики, эти материалы обрели новую жизнь. Свойства объемных образцов данных материалов являются хорошо изученными и были описаны в 60-70-е года прошлого века [88–91]. Схематичное изображение монослоя ДПМ и вид зоны Бриллюэна показан на рисунке 1.8.

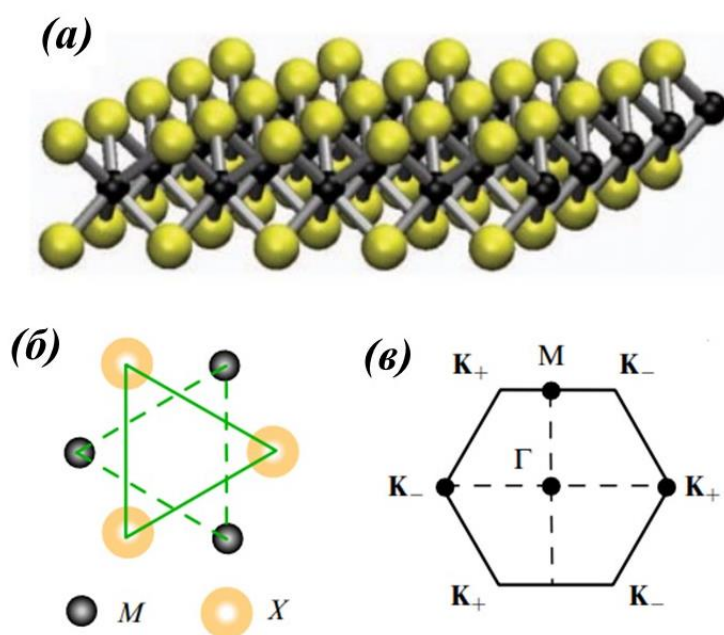


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение кристаллической структуры мономолекулярного слоя  $MX_2$ : (a) вид сбоку; (б) вид сверху ( $M$  – металл,  $X$  – халькоген); (в) зона Бриллюэна с обозначением высокосимметричных точек ( $K$ ,  $\Gamma$ ,  $M$ ) [92].

Монослои дихалькогенидов переходных металлов, подобно графену, имеют гексагональную решетку. Однако в  $K$  точках зоны Бриллюэна открывается энергетическая щель. В отличие от объемных образцов, в монослоях реализуется более широкая и прямая запрещенная зона. С

увеличением количества слоёв она быстро эволюционирует до той, что демонстрирует объемный материал. Рисунок 1.9 демонстрирует эволюцию запрещенной зоны  $\text{MoS}_2$  с толщиной.

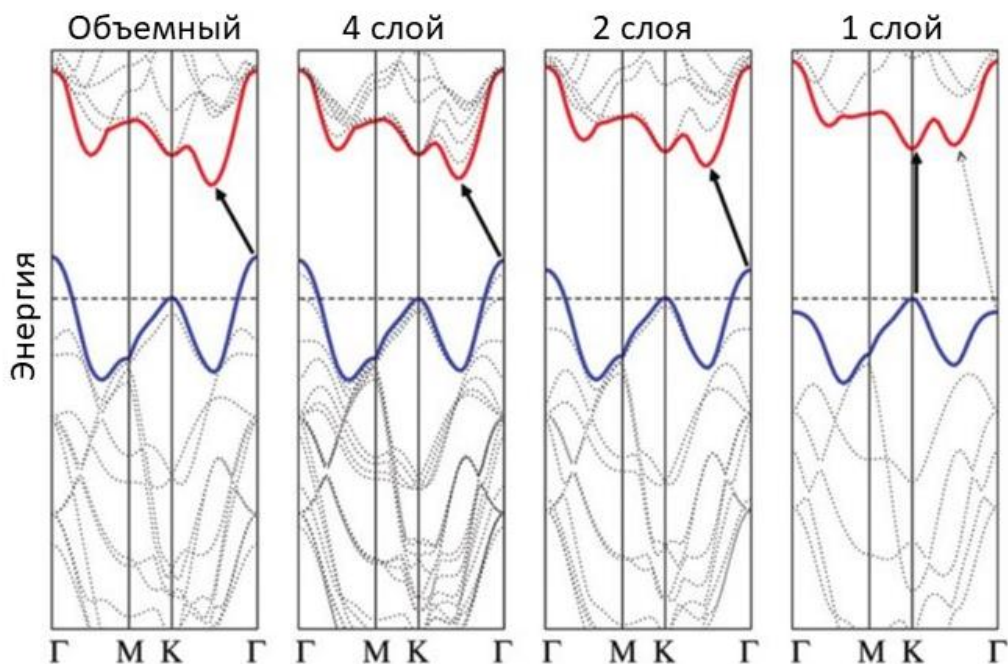


Рисунок 1.9 – Смоделированная зонная структура слоя  $\text{MoS}_2$  различной толщины [93].

На рисунке 1.9 представлена типичная эволюция зонной структуры ДПМ с толщиной. Как правило, объемные образцы обладают непрямой запрещенной зоной порядка 1 эВ. С уменьшением толщины происходит перестройка зонной структуры, приводящая к расширению зоны и превращению её в прямую. Наиболее яркие преобразования происходят при толщинах 1-4 слоя. В таблице 1 приведены данные о ширине запрещенной зоны прямого и непрямого переходов для четырех самых популярных ДПМ, полученные при помощи DFT-LDA расчёта.

Таблица 1. Данные о прямом и непрямом межзонных переходах для  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  различной толщины и типов упаковок, полученные с помощью DFT-LDA расчёта [94].

Структура	Непрямой переход, эВ	Прямой переход, эВ
Монослой $\text{WS}_2$	2.209 ( $\Gamma$ -I)	1.940 (K-K)
Бислой ( $\text{WS}_2$ , A)	1.762 ( $\Gamma$ -I)	1.922 (K-K)
Бислой ( $\text{WS}_2$ , B)	1.357 ( $\Gamma$ -I)	1.890 (K-K)
Объемный ( $\text{WS}_2$ , A)	1.417 ( $\Gamma$ -I)	1.903 (K-K)
Объемный ( $\text{WS}_2$ , B)	0.883 ( $\Gamma$ -I)	1.829 (K-K)
Монослой $\text{WSe}_2$	2.145 ( $\Gamma$ -I)	1.676 (K-K)
Бислой ( $\text{WSe}_2$ , A)	1.515 (K-I)	1.658 (K-K)
Бислой ( $\text{WSe}_2$ , B)	1.707 ( $\Gamma$ -I)	1.658 (K-K)
Объемный ( $\text{WSe}_2$ , A)	1.409 ( $\Gamma$ -I)	1.728 (K-K)
Объемный ( $\text{WSe}_2$ , B)	0.890 ( $\Gamma$ -I)	1.551 (K-K)
Монослой $\text{MoS}_2$	2.031 ( $\Gamma$ -I)	1.823 (K-K)
Бислой ( $\text{MoS}_2$ , A)	1.589 ( $\Gamma$ -I)	1.801 (K-K)
Бислой ( $\text{MoS}_2$ , B)	1.112 ( $\Gamma$ -I)	1.773 (K-K)
Объемный ( $\text{MoS}_2$ , A)	1.268 ( $\Gamma$ -I)	1.778 (K-K)
Объемный ( $\text{MoS}_2$ , B)	0.706 ( $\Gamma$ -I)	1.714 (K-K)
Монослой $\text{MoSe}_2$	1.973 ( $\Gamma$ -I)	1.606 (K-K)
Бислой ( $\text{MoSe}_2$ , A)	1.432 (K-I)	1.579 (K-K)
Бислой ( $\text{MoSe}_2$ , B)	1.047 ( $\Gamma$ -I)	1.550 (K-K)
Объемный ( $\text{MoSe}_2$ , A)	1.257 ( $\Gamma$ -I)	1.629 (K-K)
Объемный ( $\text{MoSe}_2$ , B)	0.686 ( $\Gamma$ -I)	1.483 (K-K)

Однако, говоря о зонной структуре, стоит отметить, что ширина запрещенной зоны и тип межзонного перехода являются, пожалуй, наиболее тривиальными свойствами этих материалов. Одной из важнейших особенностей монослойных ДПМ является отсутствие у них инверсионной симметрии, что приводит к спиновому расщеплению электронных зон за счет спин-орбитального взаимодействия. Поскольку точки  $K_+$  и  $K_-$  не являются инвариантными относительно обращения времени, спиновое вырождение экстремумов зоны проводимости и валентной зоны в этих точках снимается. Этот эффект особенно силен в валентной зоне, в которой значения спинового расщепления варьируются от 0,15 эВ в монослое 2H- $\text{MoS}_2$  до 0,46 эВ в 2H- $\text{WSe}_2$  [95]. Такая тенденция понятна, если учесть, что спин-орбитальное взаимодействие сильнее

для более тяжелых элементов. Это создает два разнесенных по энергии перехода – А и В переходы. Спиновое расщепление зоны проводимости примерно на порядок слабее [96], однако им нельзя пренебрегать. При этом, поскольку знаки спинового расщепления в  $K_+$  и  $K_-$  долинах противоположны, основное состояние электрона и дырки в каждой долине будет обладать определенным спином, направление которого жестко привязано к определенной долине. Такая ситуация создаёт сильную спин-долинную связь и означает, что долинная поляризация автоматически преобразуется в спиновую поляризацию носителей заряда[97]. Это внутреннее свойство ДПМ приводит к уникальному оптическому эффекту – оптическому управлению долинной поляризацией. Используя циркулярно поляризованную накачку можно возбуждать оптические переходы в конкретных долинах:  $\sigma^+$  в  $K_+$  и  $\sigma^-$  в  $K_-$  (см. Рисунок 1.10) [98–101].

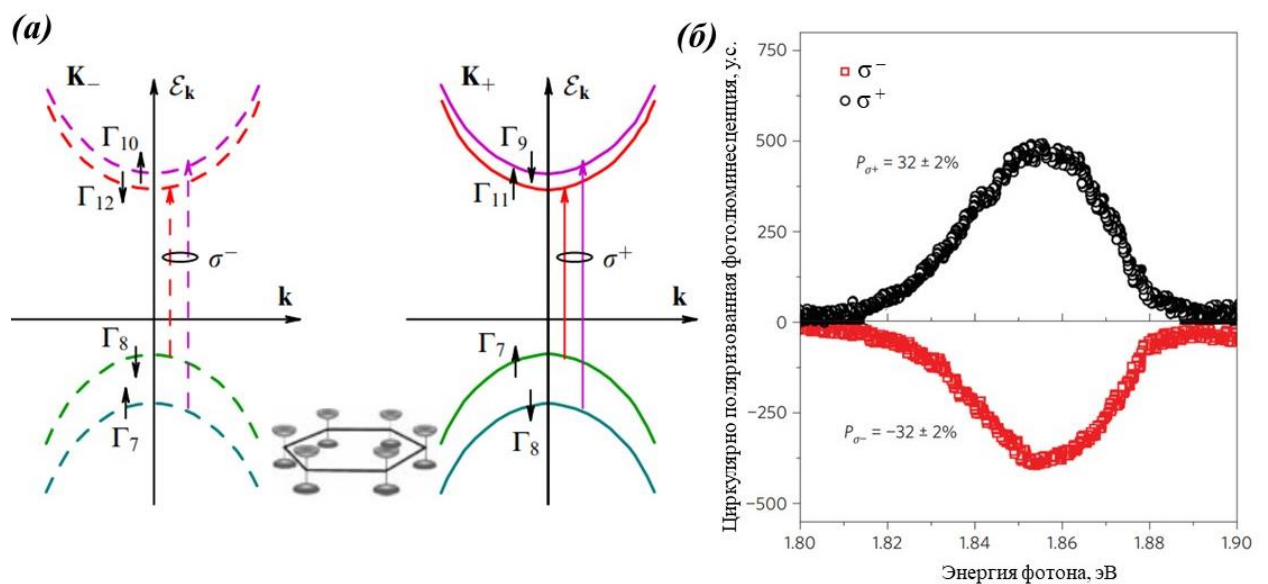


Рисунок 1.10 – (а) Схематическое изображение энергетической дисперсии вблизи  $K$ -точек зоны Бриллюэна и правил отбора при освещении светом циркулярной поляризации для монослоёв на основе Мо [92]. (б) Спектры поляризованной люминесценции при циркулярно-поляризованном возбуждении гелий-неоновым лазером 1,96 эВ при 10 К. Циркулярные поляризации  $P = 32 \pm 2\%$  и  $32 \pm 2\%$  наблюдаются при возбуждении право- и левосторонним циркулярным светом [101].

Такое замечательное свойство данных материалов может быть использовано для разработки устройств спинтроники, в которых не

используются магнитные материалы [100,102]. Затронув тему оптических свойств ДПМ нельзя не упомянуть кулоновские комплексы.

Оптические свойства объемных полупроводников и полупроводниковых наноструктур в значительной степени определяются наличием экситонных возбуждений — связанных состояний электрона и дырки, взаимодействующих по закону Кулона [103]. Энергия связи экситона в широко распространенных объемных полупроводниках составляет порядка единиц и десятков миллиэлектрон-вольт [104,105]. В низкоразмерных структурах энергия связи увеличивается за счет локализации электрона и дырки в одном или нескольких пространственных направлениях и, соответственно, за счет увеличения кулоновского притяжения носителей заряда [106,107]. Кроме того, в отличие от широко распространенных структур с квантовыми ямами, состоящих из полупроводников АІІ-ВV и АІІ-ВVI, структуры на основе монослоев ДПМ характеризуются значительным контрастом диэлектрических свойств. Наиболее ярко это может проявляться для свободно подвешенных монослоев, окруженных воздухом или вакуумом, так как диэлектрическая проницаемость объемных кристаллов  $\text{MX}_2$ , по разным оценкам, составляет порядка 10 и в этом случае значительно превышает диэлектрическую проницаемость среды [31,108,109]. Рисунок 1.11 демонстрирует диэлектрические проницаемости для нескольких ДПМ.

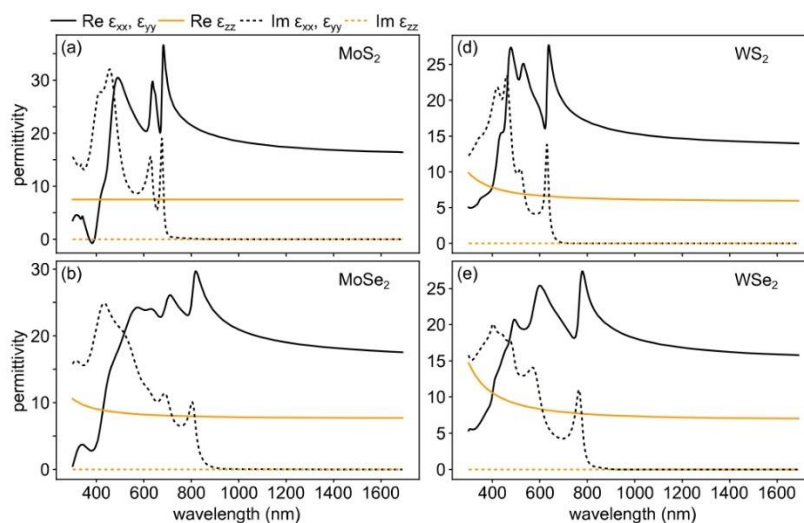


Рисунок 1.11 – Диэлектрическая проницаемость  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  флейков [109].



Таким образом, заряды в слое слабо экранируются окружением и лучше «чувствуют» друг друга. Так, энергия связи экситонов в двумерных полупроводниках может достигать уже сотен миллиэлектрон-вольт, что достаточно для исследования экситонных эффектов при комнатной температуре [110–117]. Рисунок 1.12 (а, б) схематично показывает связанные электрон и дырку в реальном пространстве в объемном полупроводнике и двумерном, а также влияние размерности на спектры поглощения [118].

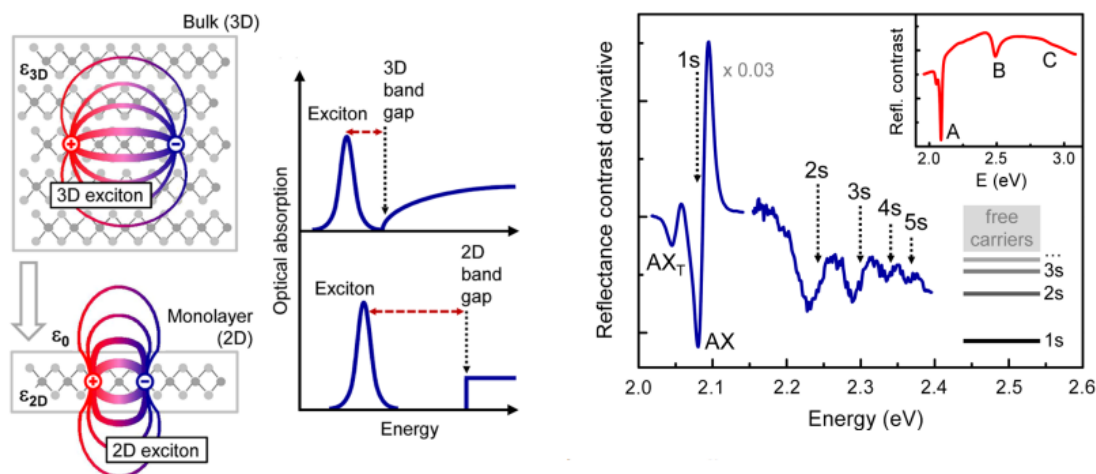


Рисунок 1.12 – (а) Представление в реальном пространстве электронов и дырок, связанных в экситоны, для трехмерного объема и квазидвумерного монослоя. (б) Влияние размерности на схематично представленное оптическим поглощением. (в) Производная спектра отражения монослоя WS<sub>2</sub>. Основное состояние экситона и более высокие возбужденные состояния помечены соответствующими квантовыми числами [118].

На рисунке 1.12 (в) представлена Ридбберговская серия экситонных состояний различного радиуса, проявляющаяся в спектрах отражения от монослойного WS<sub>2</sub> на подложке 300 нм-SiO<sub>2</sub>/Si. Такие сильные экситонные резонансы в ДПМ позволяют наблюдать целый ряд экзотических эффектов. Например биэкситоны с энергиями связи в несколько десятков мэВ [119,120], экситон-экситонное рассеяние [121], экситон-поляритоны [122–124], в том числе экситон-поляритонный конденсат даже при комнатной температуре [125]. Кроме того, привычные полупроводниковые свойства ДПМ, такие как например поглощение света, также в значительной степени определяются (модулируются) экситонными эффектами [115,126].

Стоит также отметить, что помимо изменения диэлектрического окружения, подложка может оказывать существенное влияние на свойства ДПМ за счёт электронных процессов на интерфейсе. Если подложка проводящая, то формируемый барьер Шоттки может создавать благоприятные условия для разделения электронов и дырок в потенциале гетероперехода. Такой процесс, как правило, приводит к тушению фотолюминесценции [127–130]. Интенсивность ФЛ монослоя ДПМ на проводящей и диэлектрической подложках может отличаться более чем на порядок. Из-за этого оптические свойства ДПМ в основном исследуются на диэлектрических подложках. Однако, знания о свойствах гетероструктур на основе барьера Шоттки являются широко востребованными в приборных структурах.

Вышеизложенные свойства ДПМ позволяют использовать эти материалы для получения различных устройств электроники [24,131,132], оптоэлектроники [133–135], фотовольтаики [136,137] и фотокатализа [138], долиной электроники [139] и многих других. Формирование устройств из слоистых материалов также представляет большой интерес и стоит освещения в рамках данного обзора литературы.

### **1.5. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры**

После открытия достаточного количества двумерных материалов, появилась идея объединения их уникальных свойств в одном устройстве. Таким образом возникло целое направление «ван-дер-ваальсовы гетероструктуры» [4,140]. Суть данного направления заключается в послойной сборке структуры из монослоев. Часто такой метод называют «методом Лего», из-за принципиального сходства [141]. На рисунке 1.13 представлен принцип сборки таких структур.

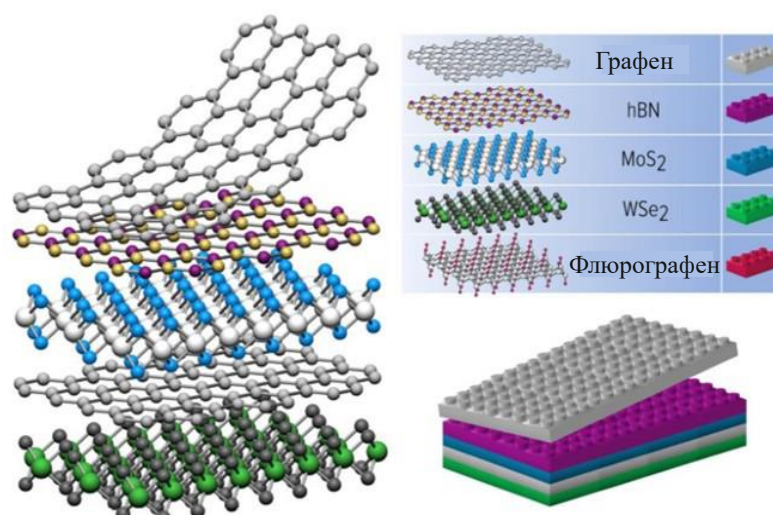


Рисунок 1.13 – «Лего принцип» сборки ван-дер-ваальсовых гетероструктур [141].

Типичная процедура укладки начинается с переноса двумерных кристаллов микрометрового размера на поверхность тонкой прозрачной пленки (например, полимера). Перенесенный 2D кристалл является одним кирпичиком в конечной структуре. После чего полимер размещается так, что монослой находится на лицевой стороне, вниз к выбранной цели, и прижимается к подложке. Затем поддерживающая пленка удаляется или растворяется. Данная процедура повторяется снова и снова, пока не будет собран желаемый набор слоев. Принципиально эта процедура довольно проста и требует только базовых возможностей, таких как хороший оптический микроскоп. Кроме того, возможна сборка структур различной размерности (см. рис. 1.14).

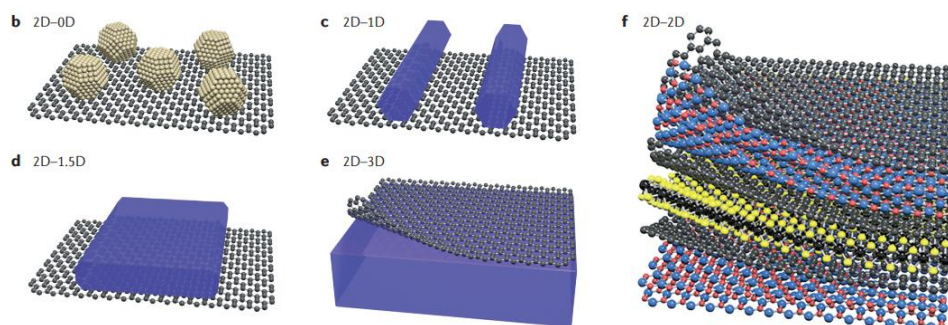


Рисунок 1.14 – Варианты комбинации структур различной размерности [140].

Уже на данный момент разработан ряд структур и устройств на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур, которые показывают уникальные свойства. Парадигма сборки таких структур показала себя чрезвычайно универсальной и

привела к быстрому появлению многих устройств: туннельных диодов с отрицательным дифференциальным сопротивлением [142], туннельных транзисторов [143], фотоэлектрических устройств [144] и т. д. Например, в работе [145] сообщается, что в образцах высококачественного графена, инкапсулированного нитридом бора наблюдается подвижность носителей заряда приближающаяся к  $10^6 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что является беспрецедентно высоким значением. Так же уже существуют работы по сборке светодиодов на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур. В работе [146] показаны светоизлучающие диоды, сделанные наложением металлического графена, изоляцией гексагонального нитрида бора (hBN) и различных полупроводниковых монослоев в сложные, но тщательно спроектированные последовательности (см. рис. 1.15).

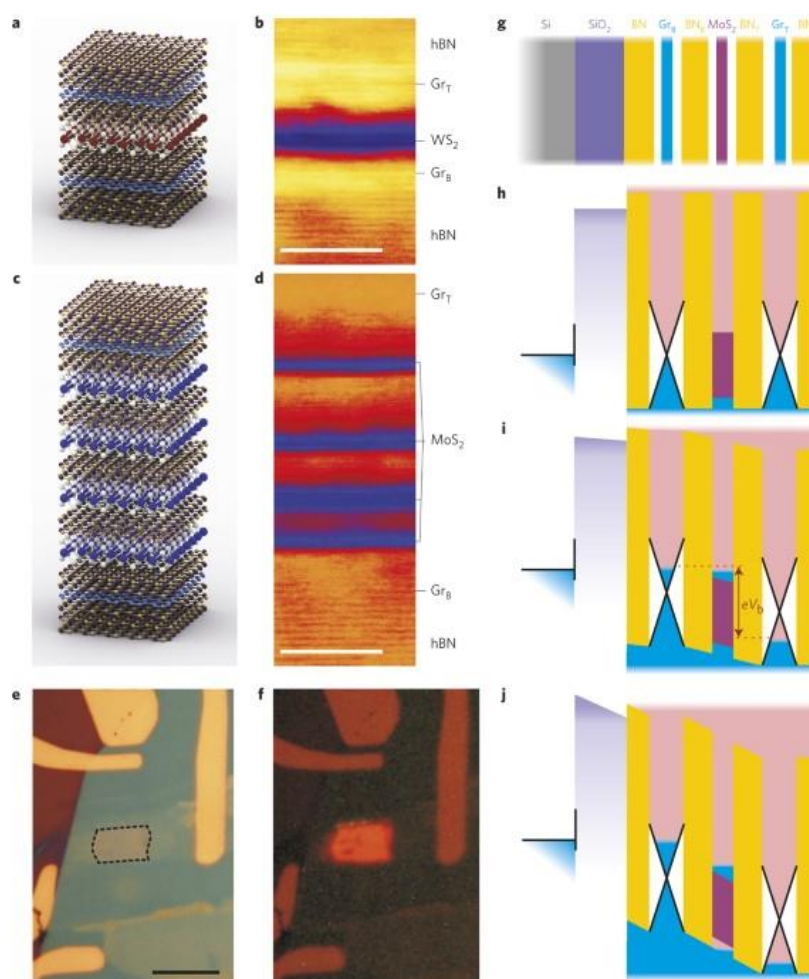


Рисунок 1.15 – (a, c) Схемы гетероструктур их ПЭМ визуализации (b, d), шкала 5нм; (e-f) Оптическое изображение работающего устройства; (g-j) Зонные диаграммы при разных напряжениях [146]

Первые устройства уже имеют внешнюю квантовую эффективность около 10%, и излучение можно настраивать в широком диапазоне частот путем правильного выбора и объединения 2D-полупроводников (монослоев дихалькогенидов переходных металлов) [147]. Гетероструктуры на упругих и прозрачных подложках могут служить основой для гибкой и полупрозрачной электроники. Ожидается, что диапазон функциональных возможностей для продемонстрированных гетероструктур будет расти и дальше с увеличением количества доступных 2D кристаллов и улучшением их электронного качества. В работе [144] рассматривается ван-дер-ваальсова гетероструктура для генерации фототока (см. рис. 1.16).

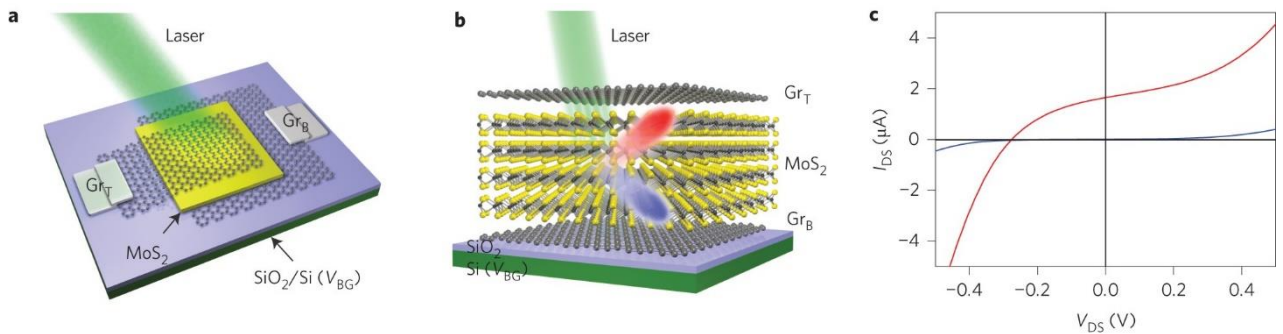


Рисунок 1.16 – (a, b) Схемы структуры. (c) Экспериментальная вольт-амперная характеристика устройства в темноте и под лазерной засветкой [144].

Эксперименты показывают, что внешний квантовый выход в такой структуре достигает 55% на длине волны возбуждения 488 нм.

Помимо классической комбинации свойств, ван-дер-ваальсовы гетероструктуры позволяют получать новые эффекты за счет поворота накладываемых слоев. Такие структуры называются Муаровыми. При наложении повернутых относительно друг друга кристаллических решеток формируется дополнительный потенциальный паттерн большего периода, который может модулировать электронные и оптические свойства (см. рис. 1.17).

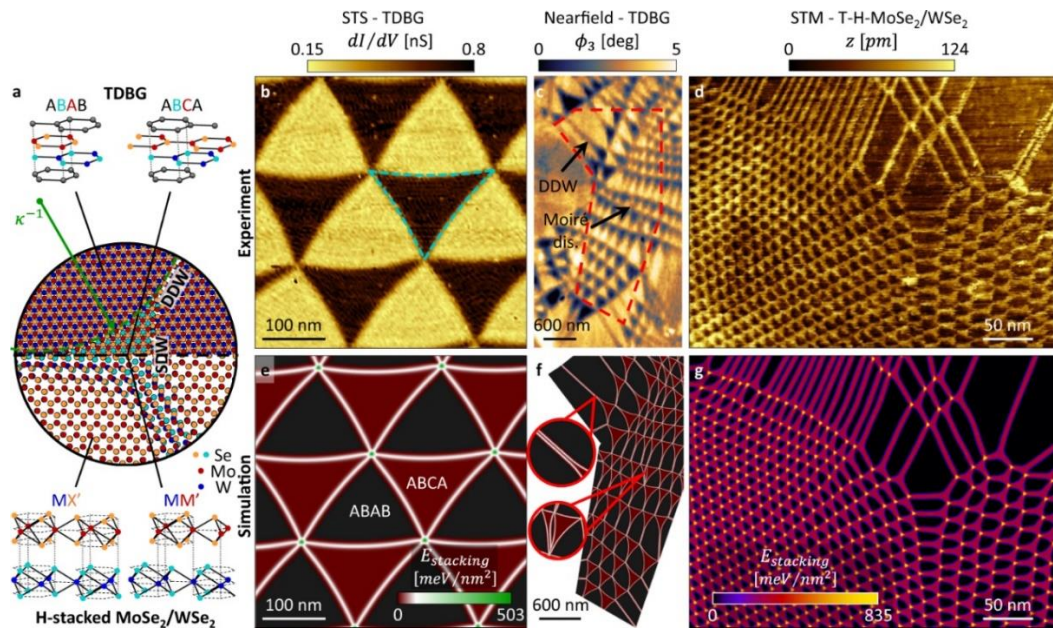


Рисунок 1.17 – (a) Схема структуры. (b-d) STM изображения участков структуры. (e-g) Моделирование методом функционала плотности [148].

Такой периодический потенциал может приводить к целому ряду интересных эффектов. Например, в работе [149] показано, что с помощью ван-дер-ваальсовой гетероструктуры  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  с углом поворота в  $5.3^\circ$  можно добиться степени циркулярной поляризации света вплоть до 44% (см. рис. 1.18).

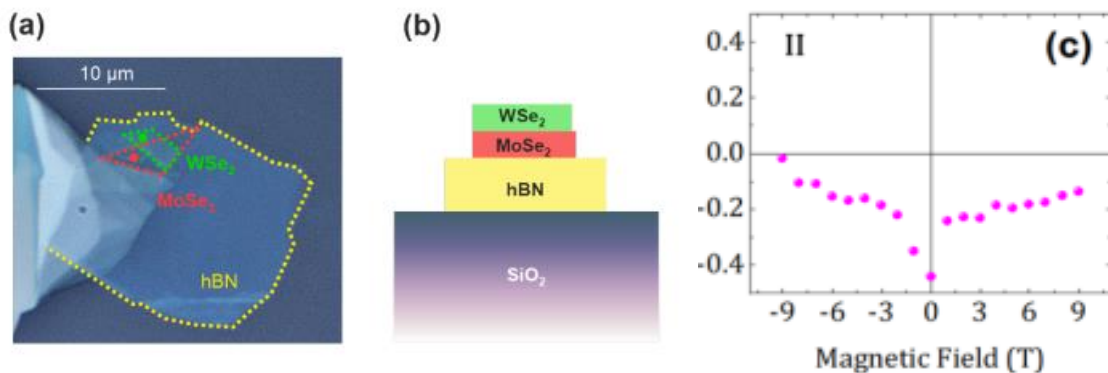


Рисунок 1.18 – (a) Оптическое изображение структуры. (b) Схема структуры. (c) Экспериментальная степень поляризации [149].

## **Глава 2. Сканирующая зондовая микроскопия: основные принципы, методы, исследуемые параметры, зондовая литография.**

### **2.1. Основы сканирующей зондовой микроскопии**

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретен в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Ф. Куэйтом и Кристофером Гербером [150]. Принцип работы АСМ заключается в измерении силы взаимодействия между иглой и поверхностью образца с помощью специальных зондов, выполненных из упругой консоли с острым наконечником на конце. Принцип работы АСМ довольно сильно отличается от других микроскопов. Потому что этот прибор не формирует изображение, фокусируя свет или электроны на поверхности, как оптический или электронный микроскоп. АСМ физически «чувствует» поверхность образца острым зондом, создавая карту высоты поверхности образца. Это сильно отличается от микроскопов для визуализации, которые измеряют двумерную проекцию поверхности образца. Такое двумерное изображение не содержит никакой информации о высоте элементов на поверхности. Данные АСМ должны быть обработаны, чтобы сформировать изображение, которое мы ожидаем увидеть под микроскопом. Собрав данные о высоте АСМ, можно создавать изображения практически под любым углом с помощью программного обеспечения для анализа. Данные о высоте структур на поверхности могут быть получены за счёт крайне чувствительной регистрации величины взаимодействия зонда с образцом. Для регистрации этой величины используется гибкая упругая консоль. На конце консоли закреплен острый зонд, как правило конической формы. Высота такого зонда составляет несколько микрометров, в то время как диаметр острия может достигать нескольких единиц нанометров. Такая конструкция называется кантилевер (см. рис. 2.1). При взаимодействии зонда с поверхностью образца происходит изгиб консоли кантилевера. По величине изгиба можно определить силу воздействия зонда на поверхность. Атомно-силовые микроскопы способны регистрировать

экстремально малые силы, характерные для межатомных взаимодействий ( $10^{-8} \dots 10^{-13}$  Н и менее) [151–153].



Рисунок 2.1 – Схематическое изображение зондового датчика АСМ [151]

Получение топографии поверхности в АСМ может быть выполнено путем регистрации небольших отклонений упругого кантилевера. С этой целью в атомно-силовой микроскопии широко применяются оптические методы регистрации (см. рис. 2.2).

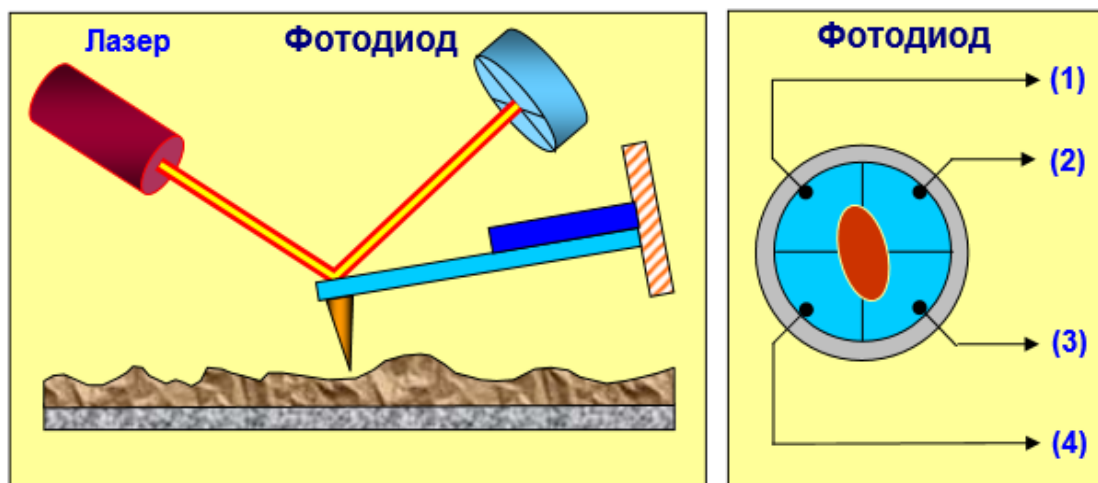


Рисунок 2.2 – Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ [151]

На рисунке 2.2 показана оптическая система регистрации изгиба кантилевера «лазер–зонд–фотодиод». Оптическая система настроена таким образом, что пучок диодного лазера фокусируется на кантилевере, а отраженный



пучок попадает в центр фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников используются четырехсекционные фотодиоды.

Основные приборные параметры, которые определяют пространственное разрешение прибора – чувствительность оптической системы регистрации и радиус закругления зонда. Современные чувствительные оптические системы и зонды с радиусом закругления единицы нм, позволяют получать разрешение вплоть до атомарного. Кроме того, существенное влияние на процесс измерения оказывает жесткость консоли кантилевера. Значения жесткости кантилеверов варьируются в широком диапазоне от десятых долей до нескольких сотен Н/м. Для различных режимов сканирования и типов измерений необходимо подбирать зонды, жесткость которых отвечает тем физическим принципам, на которых реализуется получения информации об образце.

Методы, используемые в АСМ для получения изображений, можно разделить на две группы: контактные режимы (квазистатические) и бесконтактные режимы (колебательные). В контактном режиме вершина зонда находится в непосредственном контакте с поверхностью, а сила (притяжения или отталкивания), действующая между атомами иглы и образца, уравнивается силой упругости, создаваемой отклоненным кантилевером. Кантилеверы, используемые в контактном режиме, имеют относительно небольшую жесткость (0.1 – 5 Н/м), что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного избыточного воздействия зонда на образец. Контактный режим может осуществляться либо при постоянной силе, либо при постоянном среднем расстоянии (между зондом и образцом). При сканировании в режиме постоянной силы система обратной связи обеспечивает постоянное значение изгиба кантилевера, а следовательно, и силы взаимодействия (см. рис. 2.3). Таким образом, управляющее напряжение в цепи обратной связи, подаваемое на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца. Сканирование при постоянном среднем расстоянии между иглой и образцом ( $Z = \text{const}$ ) часто используется на образцах с малой шероховатостью (несколько ангстрем). В этом режиме (также называемом режимом постоянной высоты) зонд

перемещается на некоторой средней высоте  $Z_{AV}$  над образцом и в каждой точке регистрируется изгиб кантилевера  $\Delta Z$ , сигнал которого и является картой поверхности.

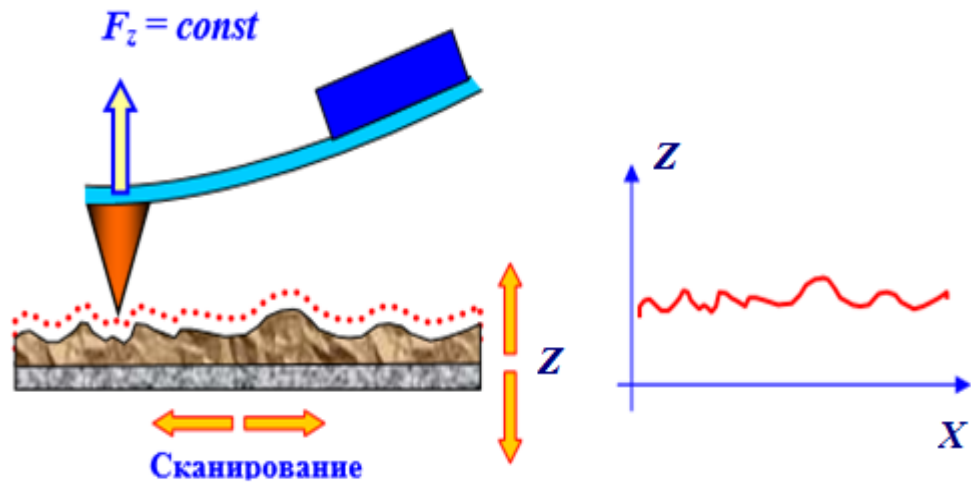


Рисунок 2.3 – Формирование АСМ изображения в контактном режиме [151].

В данном режиме работы наиболее важным контролируемым параметром является сила воздействия зонда на поверхность. Для измерения этого параметра применяются силовые кривые подхода-отхода к поверхности. На рисунке 2.4 представлен пример такой кривой.

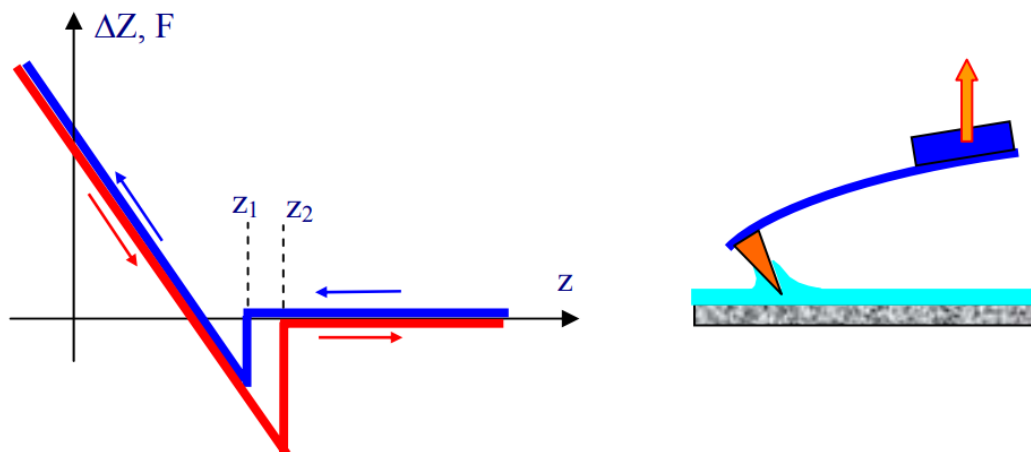


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение прогиба кантилевера  $\Delta Z$  (пропорционально приложенной силе  $F$ ) от расстояния зонд-образец  $z$  на образце с адсорбированным слоем жидкости [151].

Синяя линия показывает подход к поверхности, красная отход от неё. При приближении к поверхности зонд попадает в зону действия ван-дер-ваальсовых

сил притяжения. Это вызывает изгиб кантилевера к поверхности. Скачок острия к поверхности обусловлен большим градиентом силы притяжения вблизи поверхности образца. При дальнейшем приближении к образцу зонд начинает испытывать силу отталкивания, и кантилевер изгибается в противоположную сторону. Наклон кривой  $\Delta Z = f(z)$  в этой области определяется упругими свойствами как образца, так и кантилевера. Если взаимодействие абсолютно упругое, то зависимости изгиба от расстояния, зарегистрированные при подходе и отходе совпадают. Для пластичных образцов, таких как пленки органических материалов или биологические структуры, а также для образцов с адсорбированными слоями различных веществ форма кривых  $\Delta Z = f(z)$  более сложная. В этом случае на форму кривой сильно влияют эффекты капиллярности и пластичности. В качестве примера на рисунке 2.4 схематически показаны кривые подхода-отвода образца, покрытого слоем жидкости, где виден гистерезис, обусловленный капиллярным эффектом. При приближении к образцу зонд смачивается жидкостью и формируется водный мениск. На зонд, погруженный в жидкость, действует дополнительная сила поверхностного натяжения. Во время отхода происходит разделение наконечника и жидкости на большее расстояние (расстояние "отрыва"  $z_2 > z_1$ ). Таким образом, по форме кривой  $\Delta Z = f(z)$  можно получить информацию о силе взаимодействия зонда с поверхностью, изучить локальную жесткость образца и распределение сил сцепления [151].

Стоит отметить, что помимо продольного изгиба, кантилеверы (особенно относительно мягкие, используемые в контактных режимах) испытывают латеральное кручение (см. рис. 2.5).

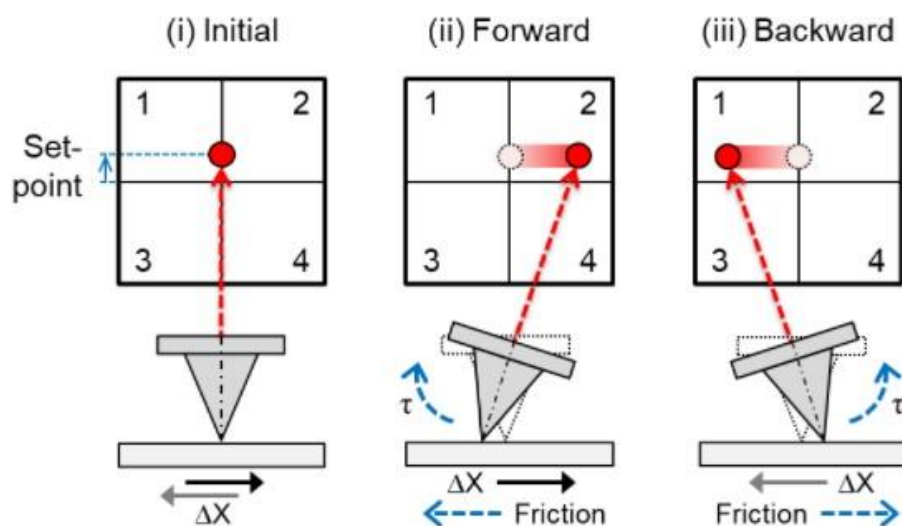


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение латерального скручивания консоли кантилевера и его регистрации оптической системой.

Данный факт позволяет в рамках контактного режима сканирования исследовать не только топографию поверхности, но и локальное распределение силы трения по поверхности образца. Значения локальной силы трения может использоваться для определения количества слоёв графена, визуализации окисленного графена, изучения сил взаимодействия различных материалов и т.д. [154–156].

Недостатком контактных режимов является прямое механическое взаимодействие иглы с образцом. Это часто приводит к поломке наконечников и/или повреждению поверхности образца. Контактные методы практически не подходят для мягких образцов, таких как органические и биологические материалы.

Динамические методы регистрации рельефа поверхности значительно расширяют возможности атомно-силовой микроскопии. В таких режимах исследование свойств поверхности основано на колебательном движении зонда на собственной резонансной частоте  $\omega_0$  (см. рис. 2.6).

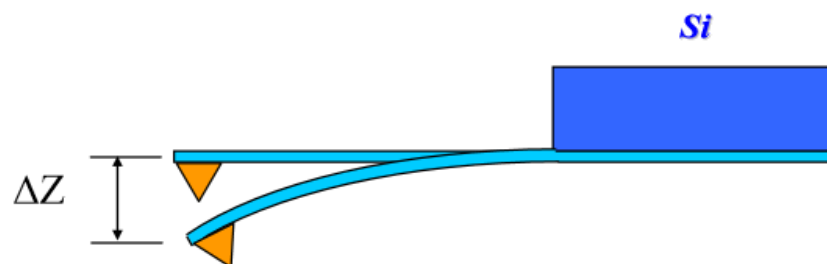


Рисунок 2.6 – Схема колебания зонда кантилевера [151].

Для обнаружения изменений амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требуется высокая чувствительность и стабильность обратной связи. На практике чаще используется так называемый «полуконтактный режим» (также называемый «режим прерывистого контакта» или «режим постукивания»). В этой методике возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонансной частоты с амплитудой около 10–100 нм. Кантилевер приближают к поверхности так, чтобы при нижнем полуколебании зонд коснулся поверхности образца (это соответствует области отталкивания на диаграмме сила-расстояние (см. рис. 2.7)).

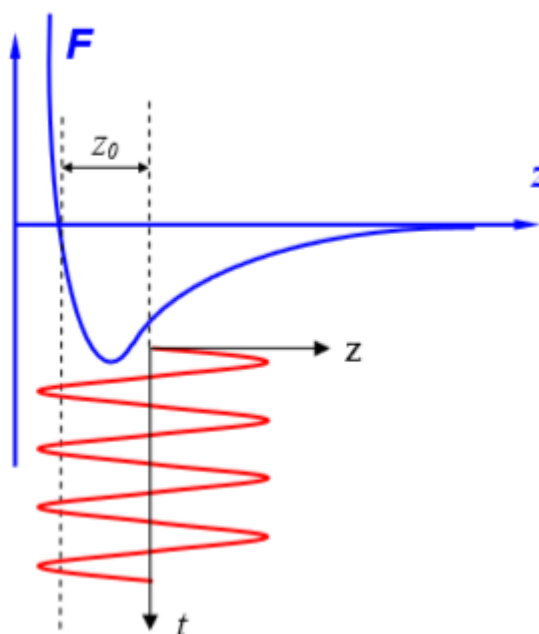


Рисунок 2.7 – Схема взаимодействия зонда и поверхности в «полуконтактном» режиме сканирования АСМ [151].

Способы регистрации поверхности в динамических режимах разнообразны. Среднее расстояние от зонда до поверхности влияет сразу на

множество параметров колебательной системы – амплитуду, частоту и сдвиг фазы (см. рис. 2.8). Каждый из этих параметров может быть использован для регистрации рельефа поверхности.

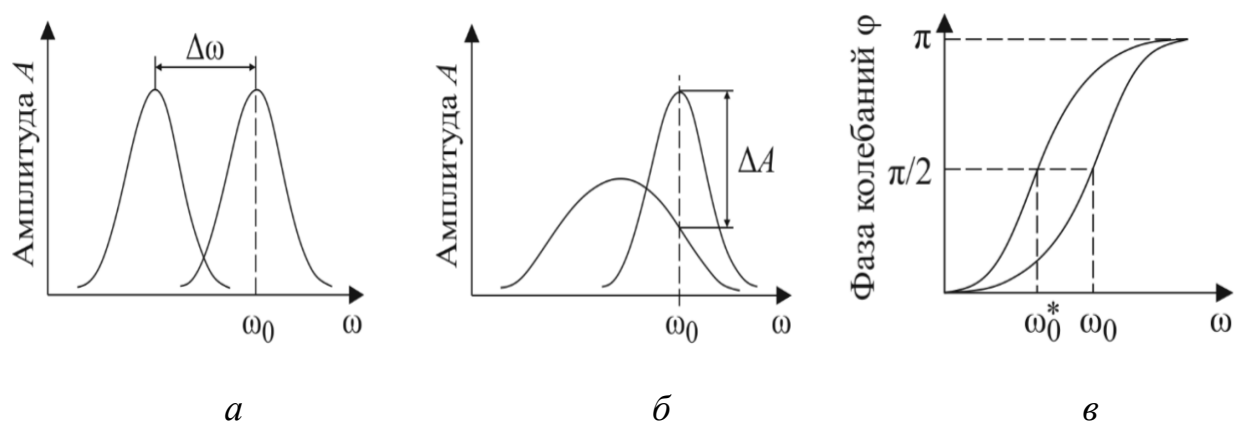


Рисунок 2.8 – Способы регистрации взаимодействия зонда с поверхностью образца: *а* – по сдвигу резонансной частоты; *б* – по уменьшению амплитуды вынужденных колебаний из-за изменения добротности; *в* – по сдвигу фазы колебаний кантилевера вследствие взаимодействия с поверхностью [152].

В режиме АМ-AFM («полуконтактный») амплитуда колебаний регистрируется как выходной сигнал для исследования рельефа поверхности. В этом режиме, как правило, используются кантилеверы с высокой механической жесткостью, в которых возбуждаются колебания на высоких резонансных частотах. Полуконтактные режимы также позволяют изучать локальные свойства материала поверхности. Их можно визуализировать в процессе сканирования, регистрируя фазовый сдвиг зонда относительно резонанса.

В режиме FM-AFM зонд совершает колебания с фиксированной амплитудой на резонансной частоте  $\omega_0$ , которая изменяется при взаимодействии зонда с поверхностью. Выходным сигналом для построения рельефа поверхности выступает зависимость смещения фактической резонансной частоты в процессе сканирования от резонансной частоты свободных колебаний кантилевера. В этом режиме изображение поверхности можно регистрировать без механического контакта зонда с поверхностью, поэтому этот режим называется «бесконтактным» (noncontact AFM, NC-AFM). Для эффективной работы этого режима требуется очень высокая добротность зондирующих колебаний. Для обеспечения такой добротности необходим сверхвысокий

вакуум. Однако, обеспечивая такие условия, можно получить атомарное разрешение поверхности.

На рисунке 2.9 представлена схематичное изображение измерения топографии в полуконтактном и бесконтактном режимах АСМ.

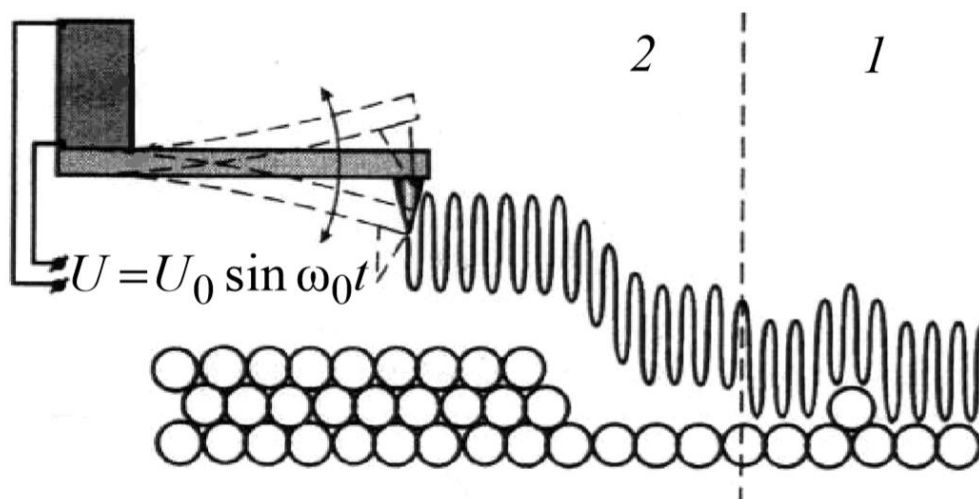


Рисунок 2.9 – Схема измерения топографии «полуконтактном» (1) и бесконтактном (2) режимах сканирования АСМ [152]

Эксперименты в ультравысоком (сверхвысоком) вакууме, как правило, проводятся в режиме FM-AFM, а эксперименты на воздухе и в жидкостях осуществляют с помощью AM-AFM. Обычно это связано с добротностью кантилевера: для одного и того же зондового датчика, к примеру, добротность  $Q$  в вакууме составляет  $\approx 1000$ , на воздухе  $Q \approx 200 \dots 500$  и  $Q \approx 10 \dots 50$  в жидкости.

## 2.2. Исследование электрофизических свойств методами СЗМ

Электрическое взаимодействие зонда с образцом может быть использовано для сбора информации об электронных свойствах образца. Для таких экспериментов используются сильно легированные Si зонды, или проводящие покрытия из Pt,  $W_2C$ , легированного алмаза, и др. Рассмотрим систему, состоящую из зонда, включающего в себя кантилевер и зонд с проводящим покрытием, и образца из тонкого слоя материала на хорошо проводящей подложке.

Самым простым методом исследования локальных электрофизических свойств образца является токовая зондовая микроскопия. Схема исследования представлена на рисунке 2.10.

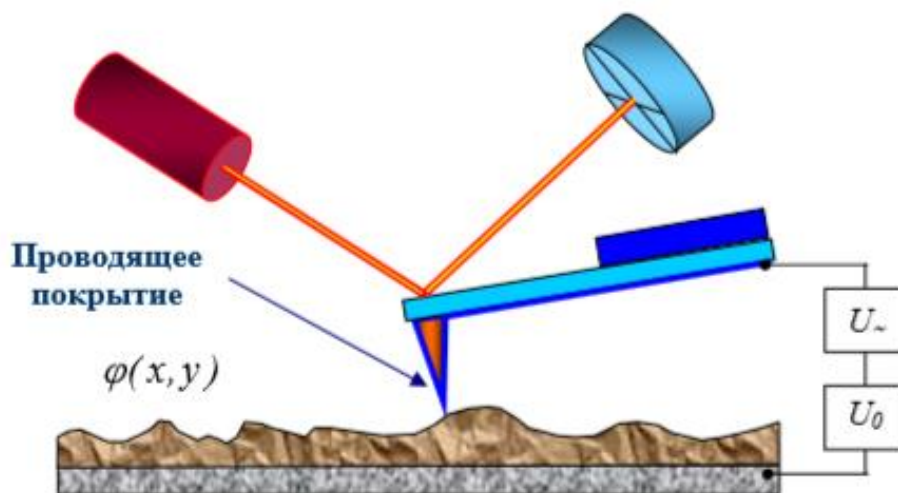


Рисунок 2.10 – Схема исследования локальных свойств проводимости [151]

Как видно из рисунка 2.10, проводящий зонд находится в контакте с исследуемой поверхностью. Зонд и проводящая подложка формируют электрическую цепь. Подавая напряжение на зонд или подложку, можно измерять ток локально в месте контакта зонда с поверхностью. Таким образом производятся измерения сопротивления в нанометровом масштабе. Измерять такие локальные вольт-амперные характеристики можно в каждой точке прямо во время сканирования. Таким образом формируются токовые карты образца [157,158]. Данные измерения часто помогают в исследовании барьеров между изучаемой структурой и подложкой, в нахождении р-п переходов и даже в грубой оценке величины легирования образца [159].

Более сложные методы исследования, основанные на динамических бесконтактных режимах сканирования, позволяют исследовать многие другие электрофизические свойства образца. Пусть между зондом и образцом приложено постоянное напряжение  $U_0$  и переменное напряжение  $U_{\sim} = U_1 \sin(\omega t)$ . Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, поверхностный заряд создает распределение потенциала  $\varphi(x, y)$  на поверхности образца. Напряжение между зондом и поверхностью образца (1):



$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y). \quad (1)$$

Система зонд–образец представляет собой электрический конденсатор емкостью  $C$ , а при напряжении  $U$  на зонде энергия этой системы может быть представлена в следующем виде (2):

$$E = \frac{cU^2}{2}, \quad (2)$$

тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна (3):

$$F = -grad(E), \quad (3)$$

а ее  $Z$ -компонента может быть представлена в виде (4):

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (4)$$

Составляющая на частоте  $\omega_0$  выражается формулой (5):

$$F_{z(\omega)} = -[(U_0 - \varphi(x, y))U_1 \sin(\omega t)] \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (5)$$

Поскольку значение  $\partial C/\partial z$  зависит от расстояния между зондом и поверхностью, используя «метод двух проходов» возможно измерить локальные емкостные свойства образца. Следующая процедура выполняется в каждой строке сканирования. На первом проходе пьезовибратором возбуждаются колебания кантилевера с частотой, близкой к резонансной частоте  $\omega_0$ , и регистрируется топография в "полуконтактном" режиме. Затем зонд отводят от поверхности на расстояние  $h$ , между зондом и образцом прикладывают переменное напряжение (с частотой  $\omega = \omega_0$ ) и сканирование повторяют (см. рис. 2.11(a)). Во время второго прохода зонд движется над поверхностью по траектории, повторяющей топографию образца. Поскольку при сканировании расстояние  $h$  между зондом и поверхностью постоянно, то изменения амплитуды колебаний кантилевера на частоте  $2\omega$  будут связаны с изменением емкости зонд–образец (т.е. с локальным изменением диэлектрических свойств образца).

С другой стороны, синхронное детектирование сигнала на частоте  $\omega_0$  позволяет изучать распределение поверхностного потенциала  $\varphi(x, y)$  (так называемая «Кельвин-зонд микроскопия» [40]). Этот метод также является двухпроходным. Отличие от емкостной зондовой микроскопии заключается в том, что во втором проходе в каждой точке происходит перестройка  $U_0$  на зонде

таким образом, чтобы сделать амплитуду колебаний на соответствующей частоте равной нулю. Это происходит, если  $U_0 = \varphi(x, y)$ , т.е. когда потенциал на зонде равен поверхностному потенциалу поверхности [151,160–162].

Поскольку в данной работе Кельвин-зонд микроскопия является одним из основных инструментов исследования, рассмотрим ее немного подробнее. На рисунке 2.10 изображены схема измерения в режиме зонда Кельвина (а) и схема взаимодействия зонда с поверхностью (б).

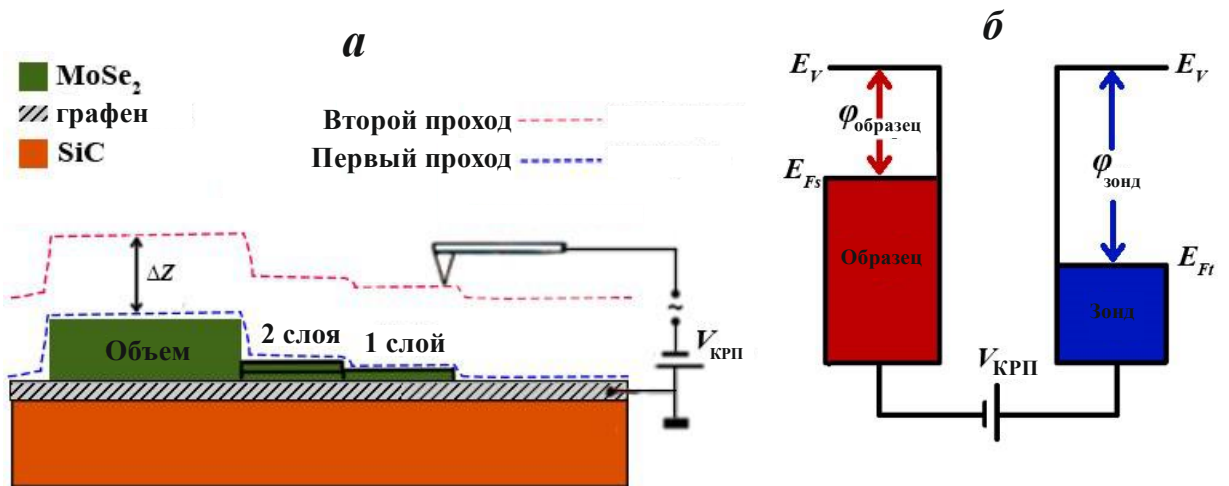


Рисунок 2.11 – Схема измерения Кельвин-зонд микроскопии (а); Схема взаимодействия образца и зонда (б) [A1].

Как уже говорилось ранее, в первом проходе зонда в полуконтактном режиме получают топографию. Во втором проходе зонд повторяет рельеф на некотором расстоянии ( $\Delta Z$ ) от поверхности и измеряет поверхностный потенциал ( $V_{CPD}$ ) между зондом и поверхностью (см. рис. 2.11(а)). Известно, что поверхностный потенциал — это разность между работой выхода поверхности ( $\varphi_{sample}$ ) и зонда ( $\varphi_{tip}$ ) (см. рис. 2.11(б)). Таким образом, взаимодействие зонда и поверхности можно описать уравнением (6):

$$\varphi_{sample} = \varphi_{tip} - eV_{CPD} \quad (6)$$

Для образца, поверхность которого состоит из двух материалов ( $V_{CPD 1}$ ,  $V_{CPD 2}$ ), возможно определить работу выхода одного материала ( $\varphi_{sample 1}$ ), если работа выхода второго ( $\varphi_{sample 2}$ ) известна, без знания работы выхода зонда (7):

$$\varphi_{sample 1} = \varphi_{sample 2} + e(V_{CPD 2} - V_{CPD 1}) \quad (7)$$

Из выражения (2) следует, что если исследуемый образец лежит на подложке с хорошо известной работой выхода, то работа выхода образца может быть определена методом Кевин-зонд микроскопии [A1].

Стоит отметить, что пространственное разрешение метода КЗМ в комнатных условиях составляет около нескольких сотен нм, а энергетическое разрешение несколько десятков мВ. По большей части это обусловлено тем, что регистрируемые электрические силы являются дальнедействующими, и вся пирамида зонда, и даже консоль вносят заметный вклад в результирующий сигнал. Для улучшения пространственного разрешения используется метод регистрации градиента электродинамической силы или Градиентная Кельвин-зонд микроскопия (ГКЗМ) (8):

$$\frac{F_{z(\omega)}}{\partial z} = -[(U_0 - \varphi(x, y))U_1 \sin(\omega t)] \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (8)$$

При наличии градиента силы  $\frac{F_{z(\omega)}}{\partial z}$  параметры зонда, такие как эффективная жесткость, резонансная частота и фаза, меняются:

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F}{\partial z} \quad (9)$$

$$\Delta\omega = \omega_0 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\partial F}{\partial z}} \right) \approx \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (10)$$

$$\Delta\phi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (11)$$

Наиболее простая приборная реализация данного метода заключается в следующем. После измерения топографии, фиксируется определенное расстояние между зондом и поверхностью, а амплитуда колебаний зонда уменьшается в несколько раз. Затем на зонд подаются несколько значений напряжения в двух полярностях и измеряется фаза колебаний. После чего зависимость фазы от напряжения аппроксимируется по методу наименьших квадратов и значение напряжения в вершине получившейся параболы соответствует значению  $V_{CPD}$ , измеренному по методу ГКЗМ. Недостатком такой схемы реализации ГКЗМ является малая скорость сканирования, т.к. в каждой точке необходимо записывать параболу. В данный момент чаще всего реализуют

схему, основанную на частотной модуляции, позволяющую значительно ускорить измерения. Во время измерений к зонду с резонансной частотой  $f_0$  прикладывается переменное напряжение на частоте  $f_{mod}$ , которая в 100 раз меньше, чем  $f_0$ . Это приводит к появлению двух дополнительных пиков на АЧХ с частотами  $f_0 \pm f_{mod}$ . Используя два синхронных усилителя, можно отделять колебания на частоте  $f_{mod}$ , определять их амплитуду и занулять её с помощью петли обратной связи меняя  $U_0$ , получая значение  $V_{CPD}$ . Использование ГКЗМ с частотной модуляцией существенно ускоряет измерения, и позволяет достичь практически атомарного пространственного разрешения. Энергетическое разрешение такого метода составляет уже единицы мВ. Стоит отметить, что данный метод должен реализовываться в вакууме, поскольку он крайне зависим от добротности зонда [163–167].

### 2.3. Сканирующая зондовая литография

Поскольку принцип работы атомно-силового микроскопа основан на непосредственном взаимодействии с образцом, практически с момента появления такого прибора начались попытки контролируемого воздействия на образец. С момента первых экспериментов по формированию рисунка, проведенных с помощью сканирующего зондового микроскопа в конце 1980-х годов, сканирующая зондовая литография (СЗЛ) стала альтернативным способом литографии для академических исследований, который сочетает в себе наноразмерное разрешение, относительно низкие технологические требования и возможность обработки биологических материалов [34]. Первые же эксперименты по сканирующей зондовой литографии показали большие возможности этого метода, такие как способность формировать трехмерные рельефные структуры с наноразмерными элементами [168], изготовление наноразмерных полевых транзисторов [169] или формирование белковых структур с размером элемента 10 нм [170]. С появлением тематики двумерных материалов зондовая литография стала ещё более востребована, т.к. данные материалы крайне чувствительны к различным воздействиям и наличию

поверхностных адсорбатов, что делает их слабо пригодными для стандартных методов литографии. На рисунке 2.12 (а) представлена общая схема работы СЗЛ.

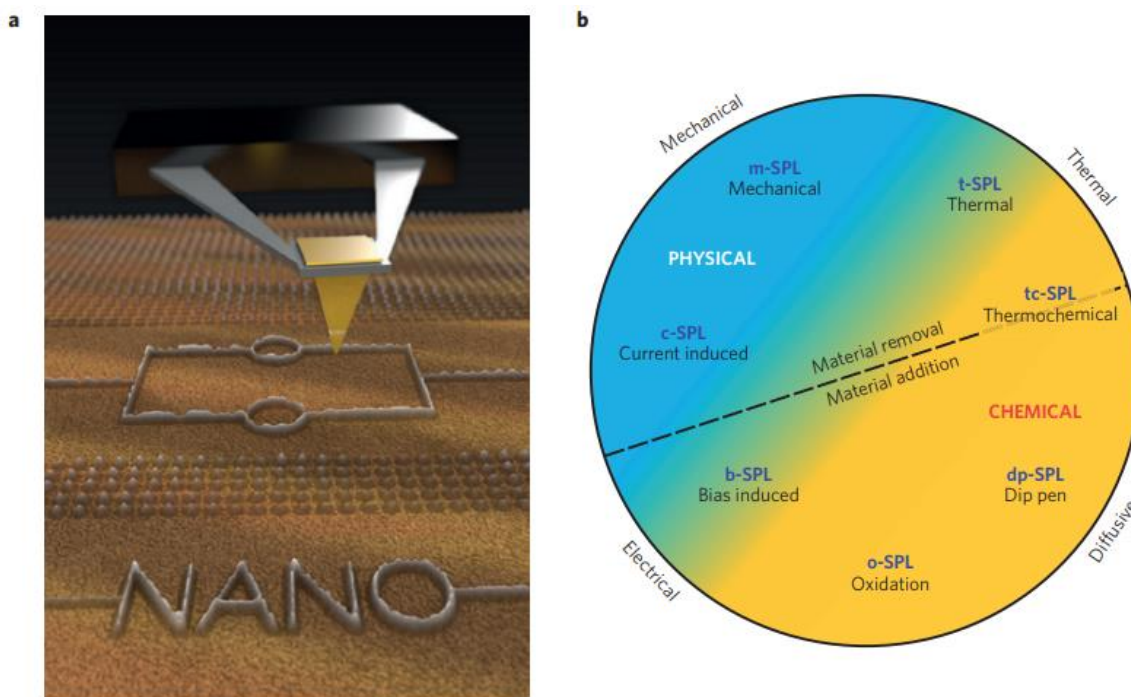


Рисунок 2.12 – (а) Общая схема сканирующей зондовой литографии. (б) Классификация методов СЗЛ в соответствии с доминирующим взаимодействием зонда с поверхностью [34].

Существует множество подходов к модификации материала на границе зонд/поверхность, которые породили несколько методов СЗЛ. Зондовые литографии можно классифицировать, опираясь на различие между общим характером процесса (химический и физический), или рассматривая, подразумевает ли СЗЛ удаление или добавление материала. Однако более всеобъемлющей и систематической считается классификация различных методов СЗЛ с точки зрения механизмов, используемых в процессе формирования паттерна, а именно тепловых, электрических, механических и диффузионных (см. рис. 2.12(б)). В рамках данной диссертационной работы наиболее интересными представляются механическая зондовая литография и литография локального анодного окисления. В представленной диаграмме они находятся напротив друг друга. Первый метод основан на физическом удалении материала с поверхности, второй на электрохимическом окислении материала

(по сути добавления оксидов на поверхность). Сперва рассмотрим литографию локального анодного окисления (ЛАО).

Окислительная СЗЛ основана на управлении латеральным и вертикальным распространением анодного окисления поверхности [171–173]. Реакция окисления управляется приложением напряжения между зондом АСМ (отрицательного) и поверхностью образца (положительного) в присутствии окислителей. Обычно процесс происходит в условиях повышенной влажности с водяным мениском, сформированным между зондом и поверхностью [37,174,175]. Сильная локализация электрического поля вблизи вершины острия приводит к образованию оксидной точки нанометрового размера. Термин локальный происходит от малости области образца, которая взаимодействует с остриём зонда. По сути, зонд, образец и водный мениск являются элементами наноразмерной электрохимической ячейки. Зонд является катодом, образец - анодом, а водяной мениск, образованный между наконечником и поверхностью, источником кислородосодержащих химически активных радикалов, окисляющих поверхность. Рисунок 2.13 демонстрирует общую схему локального анодного окисления.

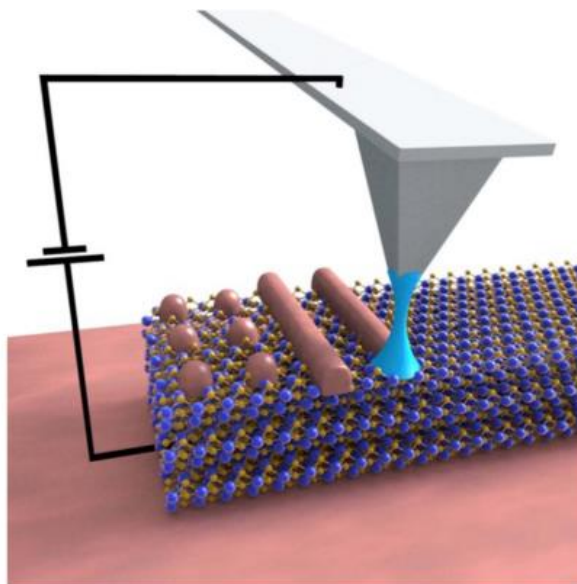


Рисунок 2.13 – Общая схема локального анодного окисления [176].

Формирование наноразмерного водного мостика, соединяющего зонд и образец, является ключевым фактором в ЛАО. Он формируется из молекул воды,

адсорбированных на поверхности, и поступающих из газовой фазы [174]. Известно, что практически всегда на любых поверхностях присутствует тонкий слой воды. В условиях влажности воздуха от 30 до 60%, обычной для помещений, на поверхности образца присутствует несколько монослоёв жидкой воды [177–179]. Из этой воды и формируется мениск при подходе зонда к поверхности. Водяной мостик обеспечивает химически активные формы кислорода (в основном  $\text{OH}^-$ ), необходимые для окисления поверхности. Кроме того, он также пространственно ограничивает реакцию окисления, которая, в свою очередь, определяет размер формируемой наноструктуры. Пространственное ограничение зависит от геометрии водного мостика и распределения силовых линий электрического поля. Помимо этого, водяной мостик действует как эффективная электростатическая линза, фокусирующая силовые линии внутри себя [174,180,181]. Эффект фокусировки усиливается за счет различий в диэлектрических проницаемостях внутри и вне жидкостного мостика (81 – для воды и 1 – воздуха).

Для запуска процесса анодного окисления на зонд подаётся отрицательное напряжение (относительно образца). Напряжение или, точнее, связанное с ним электрическое поле играет двойную роль. Во-первых, оно запускает гидролиз молекул воды внутри жидкостного мениска. Этот процесс генерирует оксианионы, которые участвуют в процессе окисления. Во-вторых, оно обеспечивает дрейф оксианионов через растущий оксид. Напряжение может прикладываться постоянное, либо в виде импульсов. Величина напряжения и время окисления зависят от материала. Для кремниевых поверхностей типичные значения напряжения находятся в диапазоне 5–30 В, а время окисления находится в диапазоне 0,001–0,1 с. Расстояние между зондом и поверхностью образца составляет от нескольких ангстрем до 10 нм. Поля, достигаемые в ЛАО, чрезвычайно высоки, в диапазоне  $10^9$ – $10^{10}$  В/м. Эти значения объясняют способность формировать широкий спектр металлических, полуметаллических, полупроводниковых или органических оксидов [176]. На рисунке 2.14 представлено исследование кинетики окисления поверхности Si (100).

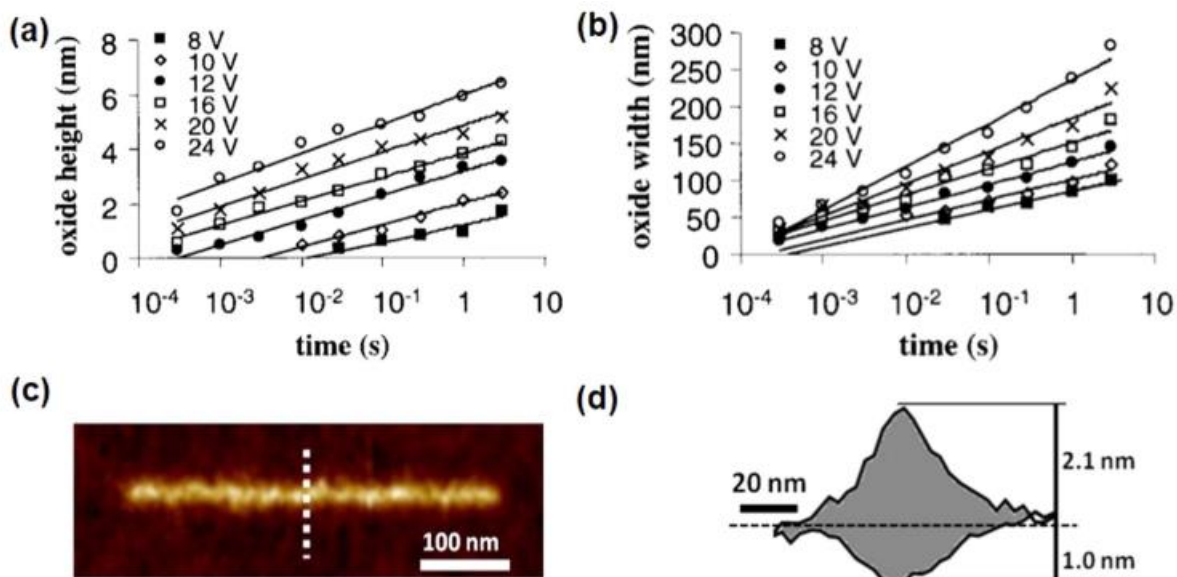


Рисунок 2.14 – Кинетика окисления Si (100). (a) Высота и (b) ширина оксида, в зависимости от времени окисления и приложенного напряжения. (c) АСМ-изображение линии оксида кремния. (d) Поперечное сечение окисленной точки [182].

Низкотемпературное окисление твердых веществ представляет собой диффузионный процесс, в котором ключевым фактором является скорость диффузии кислорода через оксид. В ЛАО высота оксида имеет линейную зависимость от приложенного напряжения и логарифмическую зависимость от времени окисления (степенной закон, Power-of-Time Law в англ. литературе) [36,183,184]:

$$h(t, V) = V \times \left[ h_0 \left( \frac{t}{t_0} \right)^\gamma \right], \quad (1)$$

где  $h$ ,  $V$ ,  $t$  - общая толщина оксида, приложенное напряжение и время окисления;  $h_0$ ,  $t_0$  и  $\gamma$  — подгоночные параметры;  $\gamma$  зависит от материала и времени между импульсами; эксперименты дают значения  $\gamma$  в диапазоне 0.1–0.3 для поверхностей Si (100).

Понимание кинетики процесса окисления позволяет точно контролировать рост оксида по время ЛАО и добиваться впечатляющего пространственного разрешения литографии. На рисунке 2.15 представлены различные паттерны, сформированные с помощью ЛАО.



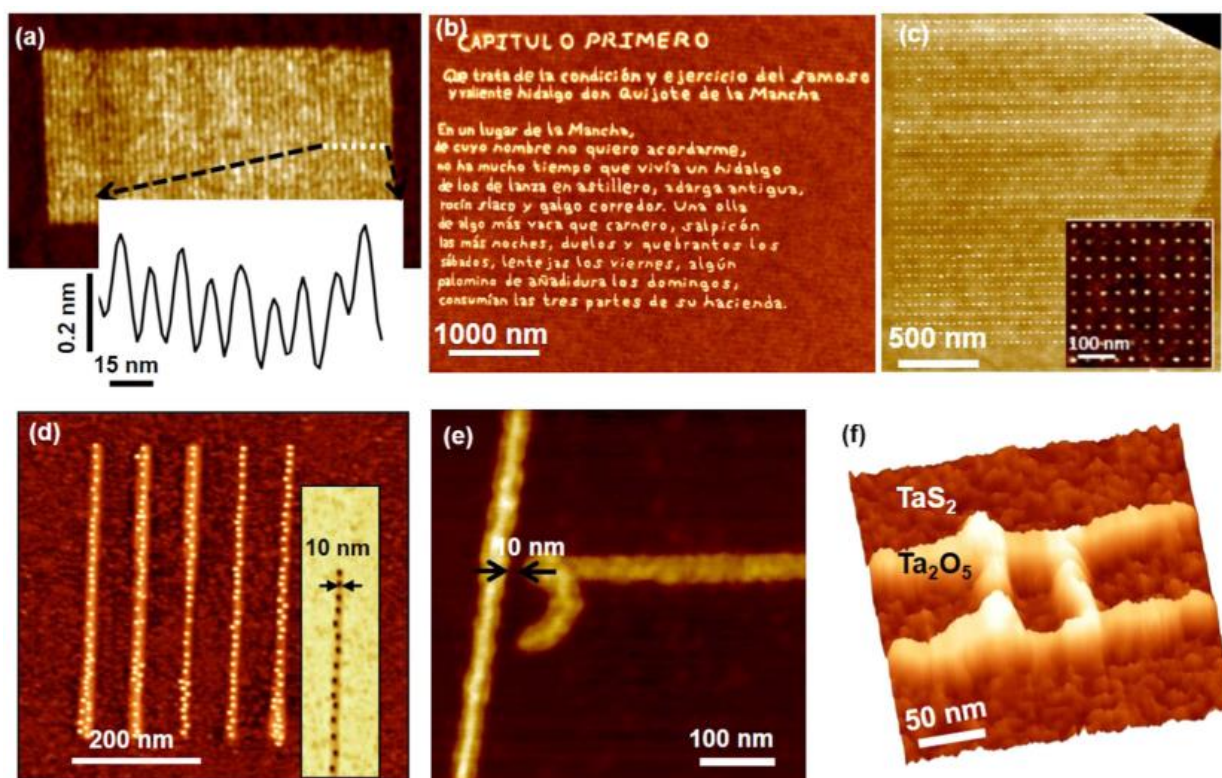


Рисунок 2.15 – АСМ-изображения наноструктур, созданных с помощью ЛАО. (а) Массив линий оксида кремния с периодичностью 15 нм. (б) Первый абзац «Дон Кихота». (с) Массивы точек на чешуйке  $WSe_2$ . Точки имеют ширину 13 нм, высоту 1 нм и расстояние между ними 40 нм. (д) Массив белков ферритина. (е) Линии оксида графена на SiC. (ф) Металлический островок размером менее 50 нм на тонкой пленке  $TaS_2$ . [176]

Второй метод зондовой литографии, который хотелось бы осветить в рамках этой главы – механическая сканирующая зондовая литография (м-СЗЛ). Данная методика по типу воздействия противоположная рассмотренному выше локальному анодному окислению. Данная методика заключается в механическом воздействии зонда на поверхность (царапанья или разрезания) и удалении материала образца в выбранной области. Обычно такая методика сочетается с контактным методом сканирования поверхности. Для литографии выбирается необходимый паттерн. Зонд сканирует поверхность с небольшой силой нажима, не приводящей к разрушительному воздействию на поверхность, но в необходимых местах сила нажима скачком возрастает и приводит к разрушению материала поверхности. На рисунке 2.16 представлена общая схема стандартной м-СЗЛ.

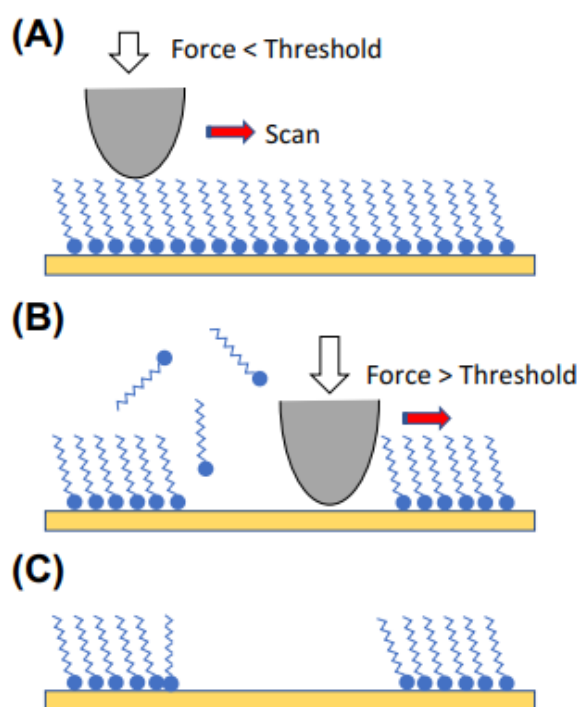


Рисунок 2.16 – Схема механической зондовой литографии. (а) Зонд сканирует поверхность в контактном режиме. (б) Нажим зонда больше порога разрушения верхнего слоя. (в) Полученный результат [185].

Данный метод литографии не так сильно развит и подробно изучен, как локальное анодное окисление. Связано это с рядом недостатков, сопряженных с использованием этого метода. Во-первых, прямой механический контакт зонда с поверхностью приводит к износу зонда и чем тверже образец, тем более высокие требования предъявляются к покрытию зонда. Во-вторых, увеличение нажима приводит к изгибу консоли кантилевера, что ведет к нестабильности зонда во время литографии, и как следствие, к потере локальности метода. Учитывая эти недостатки, метод механической зондовой литографии чаще всего применяется для литографии относительно мягких материалов (например, резиста нанесенного на поверхность), а также сочетается с термическим [186] или химическим [187] воздействием на образец. На рисунке 2.17 показана механическая литография  $\text{MoTe}_2$  горячим зондом [33].

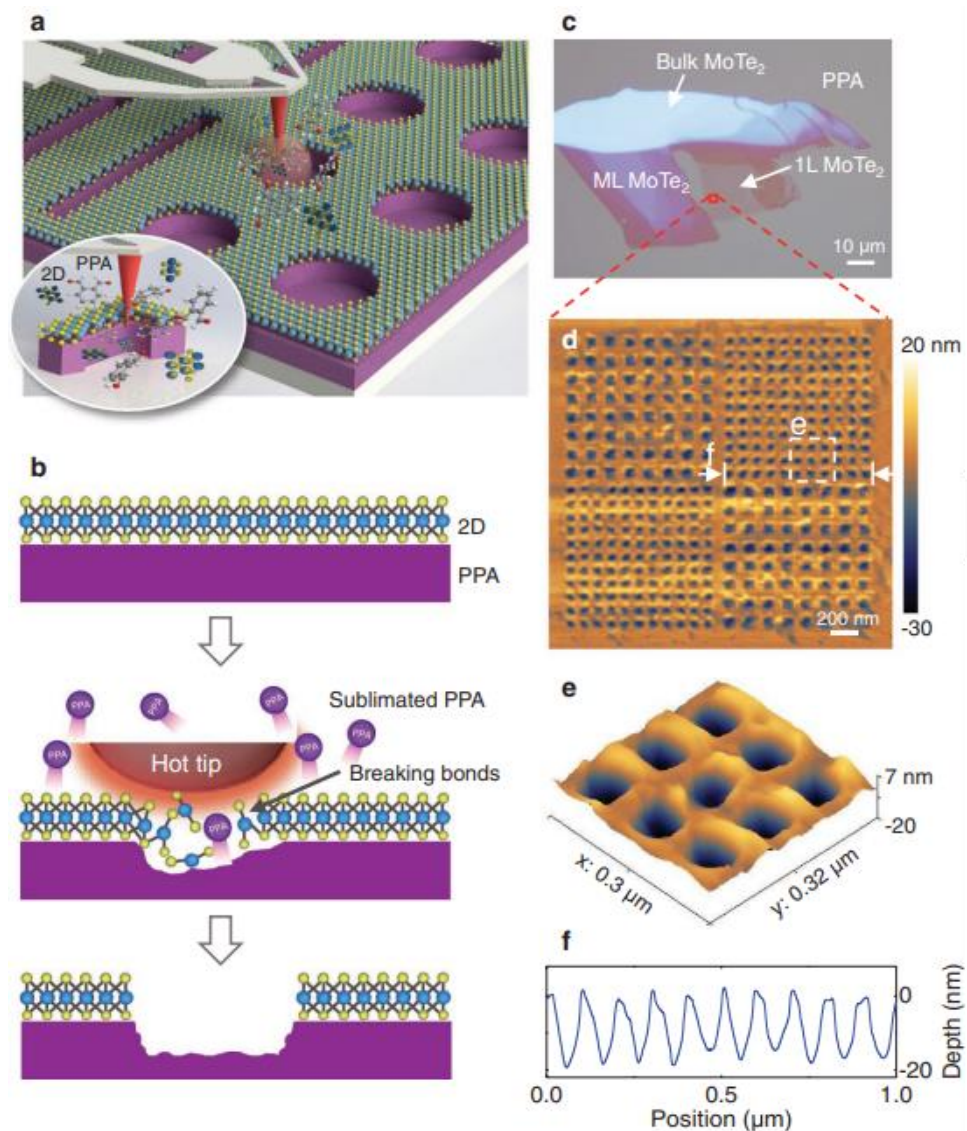


Рисунок 2.17 – Термомеханическая зондовая литография MoTe<sub>2</sub>. (a) Схема литографии. (б) Схема взаимодействия зонда и образца. (в) Оптическое изображение флейка MoTe<sub>2</sub>. (г) Сформированный паттерн. (д) Участок сформированного паттерна ближе. (е) Профиль высоты одной из линий в паттерне. [33]

В такой методике механической контакт выступает не столько непосредственным воздействием на образец, сколько условием передачи тепла в выбранную область [33]. Похожим образом реализуется использование механической литографии в сочетании с химическим воздействием (см. рис. 2.18) [188].

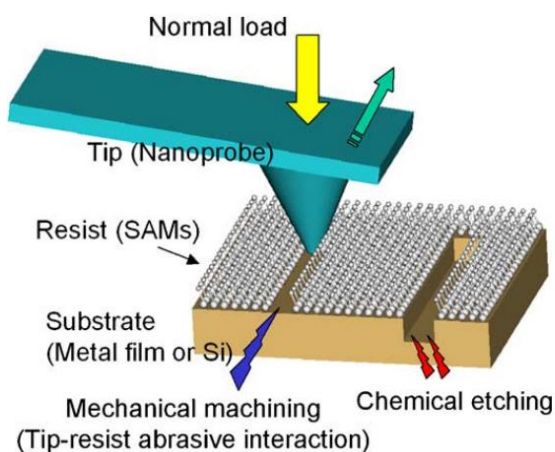


Рисунок 2.18 – Схема использования зондовой литографии в сочетании с химическим травлением [188].

При таком методе литографии, зонд удаляет с поверхности образца относительно мягкую маску, защищающую поверхность от воздействия химических веществ. Незащищенные поверхности в последствии подвергаются травлению [188]. Кроме того, существует ряд работ, где в качестве ключевого воздействия на образец используется именно механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Даже такие твердые материалы как  $\text{HfO}_2$  [189] или Si [190] могут быть подвержены такой литографии, при использовании зонда с достаточно твердым покрытием и высокой жесткостью. На рисунке 2.19 показаны результаты механической зондовой литографии слоя  $\text{HfO}_2$ .

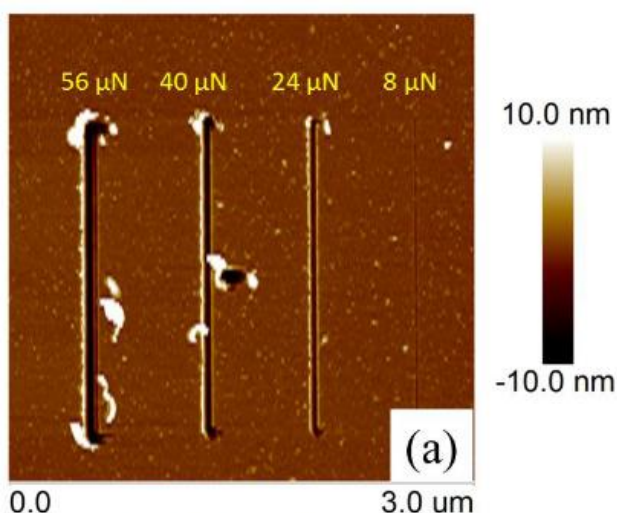


Рисунок 2.19 – Результаты м-СЗЛ на пленке  $\text{HfO}_2$  толщиной 20 нм [189].

Для чисто механической литографии твёрдых плёнок необходимо использовать зонды с высокой жесткостью ( $>10$  Н/м) для подавления латерального кручения консоли (обсуждалось в Главе 2.2). Однако при литографии твердых материалов на значительную глубину избежать этого эффекта в рамках классического подхода практически невозможно. На рисунке 2.19 представлен пример литографии линий с различной силой нажима. Можно заметить, что наибольшее разрешение литографии демонстрирует линия с наименьшей силой воздействия (8 мкН). В то время как для линий с большой силой воздействия (24-56 мкН) демонстрируют ряд артефактов. На примере линии 56 мкН ярко видно, что в начальной и конечной точках линии наблюдаются перпендикулярные ей борозды. Это происходит по следующей причине. Зонд входит в контакт с поверхностью в начальной точке и после приложения силы входит в подложку и изгибается в сторону. Остриё зонда уходит в сторону противоположную направлению изгиба зонда формируя первую перпендикулярную борозду. В таком изогнутом состоянии происходит формирование линии, после чего сила снимается и зонд возвращается в неизогнутое положение формируя вторую перпендикулярную борозду в конце. Данный эффект существенно снижает разрешение метода и ограничивает применение механической зондовой литографии для литографии наноструктур. Кроме того, данный эффект проявляется значительно более сильно именно для слоистых материалов с высокой анизотропией механических свойств (будет продемонстрировано в Главе 6.1)

Таким образом, методы сканирующей зондовой литографии предоставляют целый набор методик, позволяющих формировать множество различных паттернов и устройств на наномасштабе. Примеры нанопаттернов варьируются от создания массивов субмикронных линий и точек на кристаллических поверхностях [191–193], самоорганизующихся монослоев [194] и полимеров [195] до изготовления наноразмерных шаблонов для выращивания одномолекулярных магнитов [196], наночастиц [197,198], полимерных щеточных наноструктур [199], углеродных нанотрубок [200] или

полупроводниковых наноструктур [201]. Примеры наноразмерных устройств и прототипов включают, среди прочего, однофотонные детекторы [202], фотонные нанорезонаторы [203], квантовые устройства [204–206] и несколько графеновых устройств [207–209]. Различные транзисторы, такие как одноэлектронные [210], металлооксидные [211] или полевые транзисторы с нанопроволокой [212].

### **Глава 3 – Зависимость работы выхода электрона в ДПМ от толщины. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с барьером Шоттки. Естественное фотоокисление.**

Настоящая глава посвящена детальному изучению вопроса о величине работы выхода электрона в ДПМ различной толщины, величине барьера Шоттки в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, а также процессов естественного фотоокисления, протекающих на данных гетеропереходах. В данной главе рассматриваются гетеропереходы нескольких ДПМ ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) на различных проводящих подложках (Au, Ni, graphene). В ходе работы были получены новые экспериментальные данные о величине работы выхода электрона и её эволюции в данных материалах с толщиной. Исследована высота соответствующих барьеров на границе гетероперехода. Выявлены процессы естественного фотоокисления (в том числе селективного по отношению к подложке) исследуемых структур. Изучены причины протекания таких процессов. Сформулированы принципы позволяющие ускорять или подавлять фотоокисление формируемого гетероперехода.

#### **3.1. Зависимость работы выхода электрона в ДПМ от толщины.**

Первый исследуемый образец представлял собой полуизолирующую подложку 6H-SiC (0001) с высококачественным монослойным графеном, имеющим небольшую долю (~10%) двухслойных островков субмикронного размера. В качестве подложки использовался высокоомный нелегированный 6H-SiC с ориентацией (0001)  $\pm 0,25^\circ$  (Si-грань). Графен был получен термодеструкцией на Si-границе в атмосфере аргона [213]. Тонкие слои  $\text{MoSe}_2$ , полученные микромеханическим расслоением, были перенесены на графен.

Эксперимент производился на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) с использованием Si зондов производства NT-MDT с диаметром кончика 30 нм в условиях контролируемой влажности воздуха. Для исследования образцов применялась стандартная методика Кельвин-зонд микроскопии.

Количество слоев  $\text{MoSe}_2$  определялось исходя из топографии поверхности. Для определения работы выхода участков  $\text{MoSe}_2$  с разным числом слоев использовались известные работы выхода монослойного и двухслойного графена, т.е. 4,55 и 4,44 эВ соответственно [214]. Методика определения подробно описана в **Главе 2**.

На рисунке 3.1(a) показана топография образца. Изображения были получены при комнатной температуре в атмосферных условиях с относительной влажностью 30%. Как видно из рисунка, на поверхности наблюдаются длинные террасы высотой несколько нанометров. Этот рельеф является обычным для Si-границы SiC и представляет собой атомарно-гладкие террасы шириной  $\sim 0,5$  мкм и длиной  $\sim 5$  мкм.

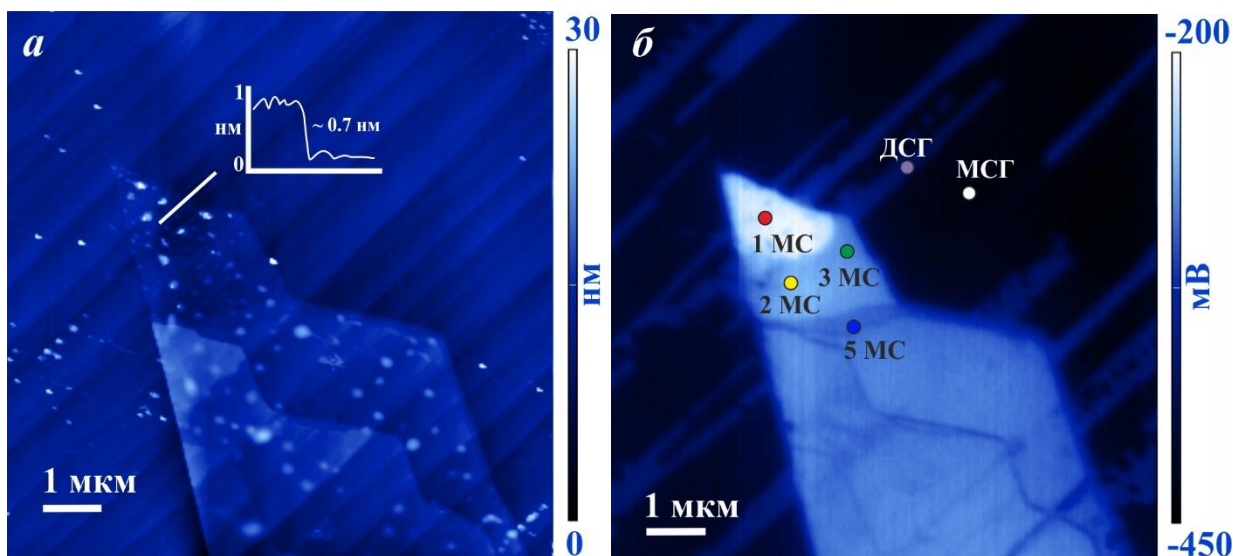


Рисунок 3.1 –  $\text{MoSe}_2$  на графене. (a) АСМ топография. Вставка демонстрирует профиль высоты, сделанный по белой линии. (б) Распределение поверхностного потенциала. МСГ и ДСГ показывают области моно- и двухслойного графен, соответственно. 1–5 МС указывают количество слоев  $\text{MoSe}_2$ . [A2]

На поверхности образца расположена чешуйка  $\text{MoSe}_2$  с градацией количества слоёв. Известно, что толщина монослоя  $\text{MoSe}_2$  составляет около 0,7 нм [215]; поэтому количество слоев можно определить из топографии. Для определения количества слоев были сняты профили высоты ступеньки вдоль террас графен/SiC. Вставка на рисунке 3.1 (a) соответствует профилю высоты вдоль белой линии. Показано, что  $\text{MoSe}_2$  плотно прилегает к поверхности графена без пузырьков воздуха на границе раздела. Однако процесс переноса всё



же оставил след на образце в виде небольших остатков полидиметилсилоксана (PDMS) [216]. На рисунке 3.1(б) показано распределение поверхностного потенциала образца, полученное методом Кельвин-зонд микроскопии. Как видно из рисунка 3.1(б), области с меньшим количеством слоев  $\text{MoSe}_2$  имеют более высокий потенциал. На поверхности также имеются террасы двухслойного графена (ДСГ) с более высоким потенциалом, чем у монослойного графена (МСГ) [214]. На основании данных, полученных с представленной чешуйки и других, изученных подобным способом, была построена зависимость поверхностного потенциала  $\text{MoSe}_2$  от количества слоёв (см. рис. 3.2 (а)). На её основе, с использованием метода эталонной работы выхода (описанного в Главе 2), была определена зависимость работы выхода (см. рис. 3.2 (б)).

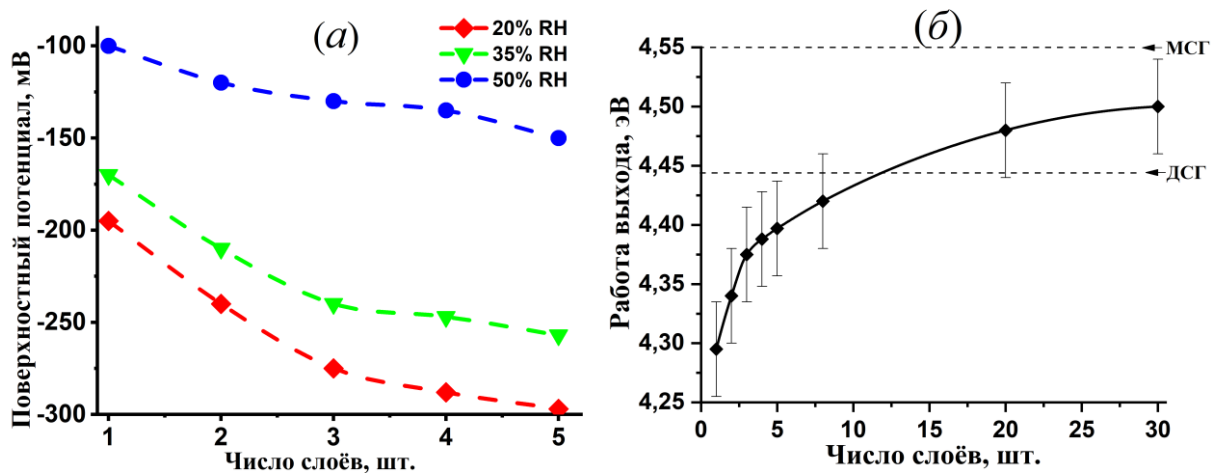


Рисунок 3.2 – (а) Зависимость поверхностного потенциала  $\text{MoSe}_2$  от количества слоёв при разной влажности воздуха. (б) Зависимость работы выхода  $\text{MoSe}_2$  от количества слоёв. Пунктирные линии показывают работу выхода для монослойного и двухслойного графена. [A1, A2]

Как видно на рисунке 3.2 (а) поверхностный потенциал уменьшается с ростом числа слоёв. Причем, чем ниже влажность воздуха, тем быстрее убывает потенциал. Высокая влажность воздуха приводит к экранированию поверхностного потенциала слоем воды, формирующимся на поверхности образца. По этой причине данные о работе выхода стоит получать в условиях как можно меньшей влажности. Как показано на рисунке 3.2 (б), увеличение количества слоев  $\text{MoSe}_2$  приводит к увеличению работы выхода  $\text{MoSe}_2$ . Работа

выхода для монослоя составляет  $\sim 4,3$  эВ и нелинейно увеличивается с увеличением числа слоев, достигая  $\sim 4,5$  эВ при толщине  $\sim 30$  монослоев.

На основании полученных данных о работе выхода ( $\varphi$ ), а также литературных данных о ширине запрещенной зоны ( $E_g \sim 2.1$  эВ при комнатной температуре) [217] и электронном сродстве ( $\chi \sim 3.9$  эВ) [7, 8], можно построить энергетическую диаграмму исследуемого монослоя MoSe<sub>2</sub>. Уровень Ферми монослоя MoSe<sub>2</sub> на графене определяется следующим выражением:

$$\varphi - \chi = E_c - E_F$$

где  $E_c$  – минимум зоны проводимости. Кроме того, стоит отметить на диаграмме окислительно-восстановительные потенциалы H<sub>2</sub>O, поскольку они важны при фотокатализе, о котором пойдет речь в дальнейшем. Энергетическая диаграмма изображена на рисунке 3.3.

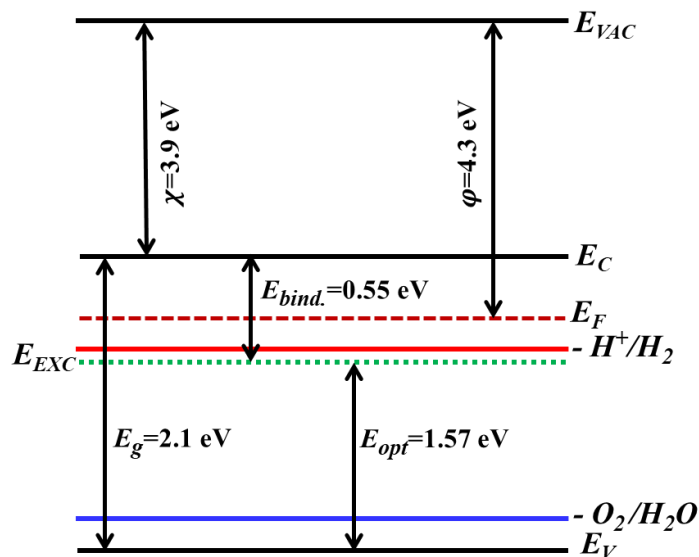


Рисунок 3.3 – Энергетическая диаграмма монослоя MoSe<sub>2</sub>. Потенциал восстановления воды – красная линия. Потенциал окисления воды – синяя линия.  $E_{bind}$  энергия связи А экситона. [A2]

Из энергетической диаграммы можно заключить, что исследуемый образец имеет n-тип легирования. Таким образом, величина работы выхода электрона является важным параметром при анализе свойств данных материалов. Подобным образом были определены зависимости работы выхода от числа слоёв для WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> на различных подложках. Для образца WSe<sub>2</sub> на Ni использовался метод ГКЗМ, поэтому доверительные интервалы значений

работы выхода наиболее узкие. Обобщенные данные представлены на рисунке 3.4.

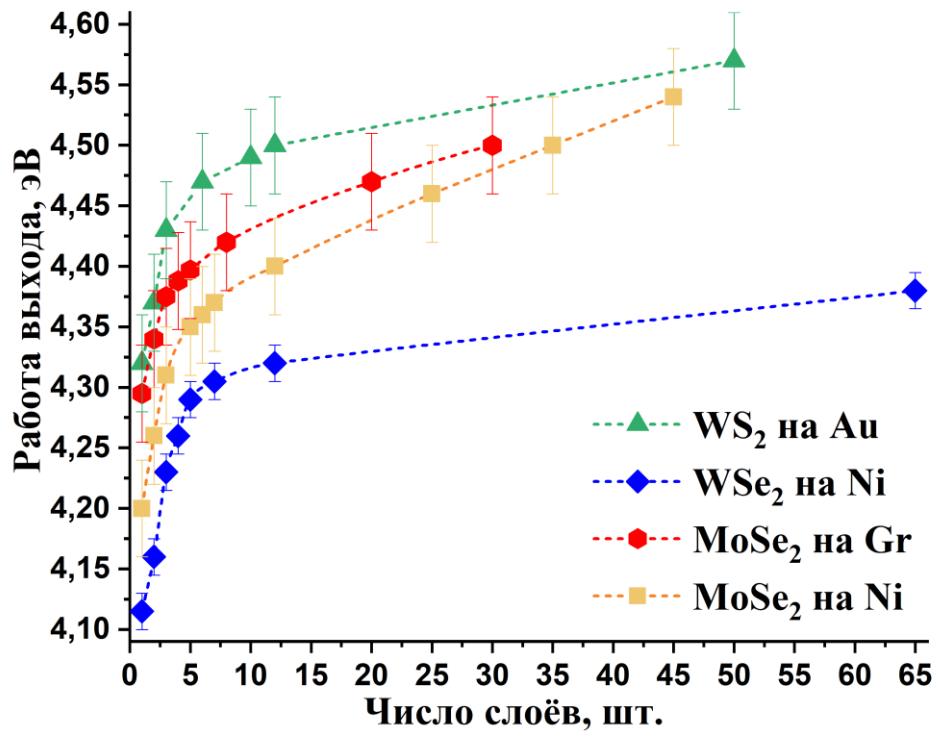


Рисунок 3.4 – Зависимости работы выхода от числа слоёв для MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> на разных подложках (Ni, графен, Au).

Как видно из рисунка 3.4, работа выхода монослоя MoSe<sub>2</sub> на графене составляет около 4.29 эВ, монослоя MoSe<sub>2</sub> на Ni около 4.2 эВ, монослоя WS<sub>2</sub> на Au около 4.32 эВ, монослоя WSe<sub>2</sub> на Ni около 4.11 эВ. При этом зависимости величины работы выхода от числа слоёв имеет схожий характер для всех исследованных ДПМ на всех подложках. Первые 5-6 слоёв работа выхода быстро растёт с увеличением количества слоёв, после чего начинает выходить на насыщение, а после 10 слоев меняется слабо, что можно формально считать границей «объёмного» кристалла. Такой вид зависимости можно объяснить эффектом увеличения экранировки зарядов в слоях ДПМ при увеличении числа этих слоёв. Выражение для взаимодействующих Кулоновских зарядов в двумерном слое можно представить следующим образом [220]:

$$V_{2D}(L) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{eff} L_0} f\left(\frac{L}{L_0}\right),$$

где  $\epsilon_0$  и  $e$  — диэлектрическая проницаемость вакуума и заряд электрона,  $\epsilon_{eff}$  — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость окружения,  $L_0$  — длина экранирования,  $f\left(\frac{L}{L_0}\right)$  — безразмерная функция, детально описанная в работе [221]. При увеличении количества слоёв ДПМ увеличивается  $\epsilon_{eff}$ , т.к. носители заряда становятся окружены слоями ДПМ с очень высоким  $\epsilon$ . Увеличивающаяся экранировка зарядов приводит к росту работы выхода [222]. Кроме того, известно, что длина экранирования в ДПМ составляет около 5 нм [223]. Именно поэтому, как можно видеть из рисунка 3.4, первые 6 слоёв ( $\sim 5$  нм) происходит рост работы выхода, после чего он существенно замедляется. Стоит отметить, что поскольку  $\epsilon_{eff}$  включает в себя относительные диэлектрические проницаемости самих материалов и подложки, а длины экранирования  $L_0$  для разных материалов и подложек отличаются, то наклоны и скорости выхода на насыщение у кривых также несколько отличаются. Однако природа таких зависимостей одна.

### **3.2. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с барьером Шоттки. Естественное фотоокисление.**

В экспериментах по Кельвин-зонд микроскопии ДПМ различной толщины, представленных в предыдущей главе, необходима проводящая подложка. При этом, использование проводящих (металлических) подложек неизбежно приводит к формированию гетеропереходов с барьером Шоттки. Свойства таких барьеров в системах с двумерными полупроводниками, а также процессы, протекающие на их границе, слабо изучены. Рассмотрим оптические и электронные свойства структур, сформированных в предыдущем параграфе. Особенностью образца, где в качестве подложки выступает графен на SiC является то, что на поверхности присутствует не только монослойный графен (МСГ), но и включения двухслойного графена (ДСГ). Таким образом появляется возможность исследовать оптические свойства этих двух гетеропереходов в

рамках одного флейка  $\text{MoSe}_2$ . Картина распределения поверхностного потенциала и соответствующие точки показаны на рисунке 3.5.

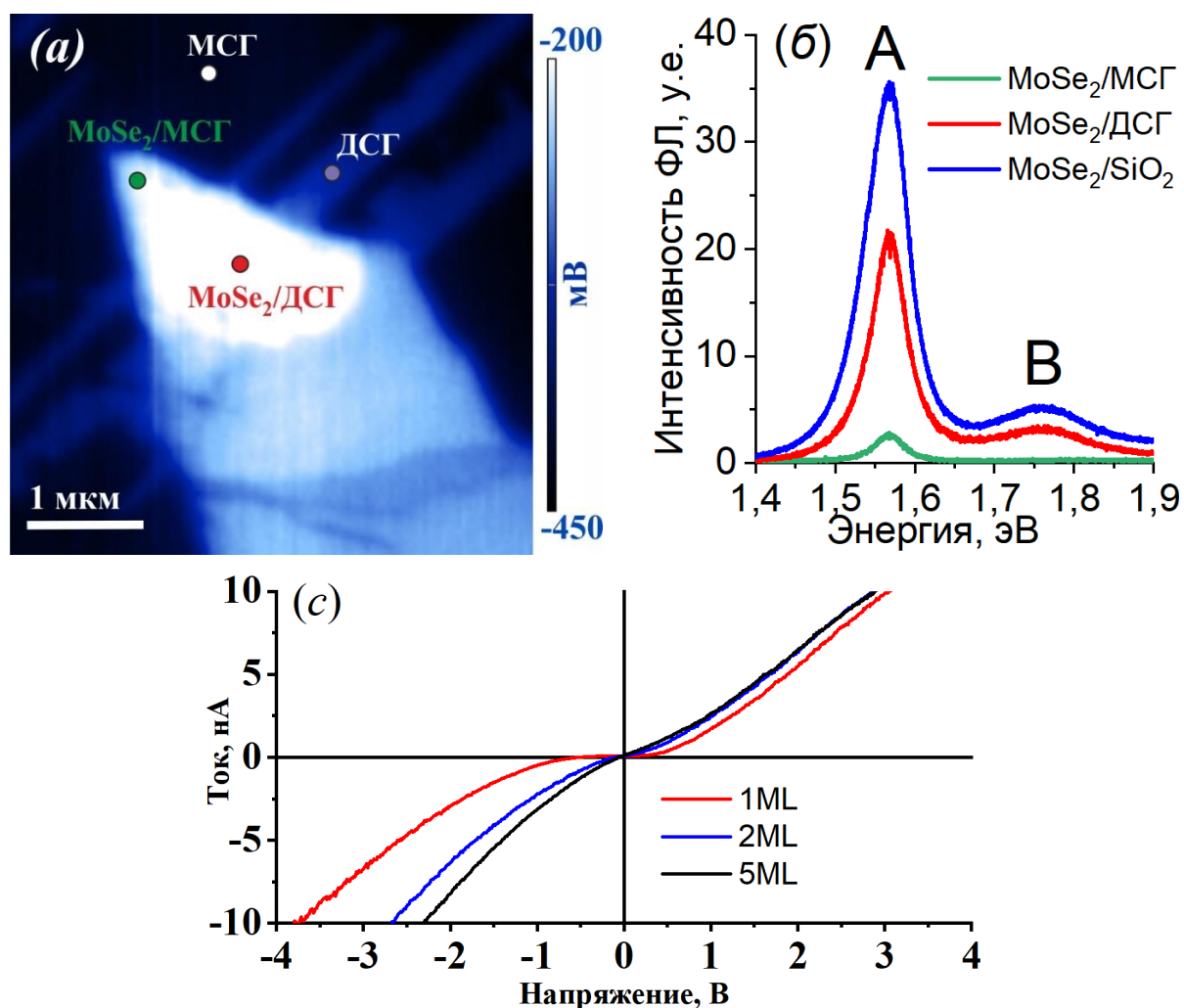


Рисунок 3.5 – (а) Распределение поверхностного потенциала образца  $\text{MoSe}_2$  на графене. Красная и зеленая точки показывают места измерения фотолюминесценции и соответствуют гетеропереходам  $\text{MoSe}_2/\text{ДСГ}$  и  $\text{MoSe}_2/\text{МСГ}$ . (б) Фотолюминесценция  $\text{MoSe}_2/\text{МСГ}$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{ДСГ}$ , и  $\text{MoSe}_2$  на  $\text{SiO}_2$  в качестве референса. (в) ВАХ гетеропереходов. [A2, A3]

Как можно видеть на рисунке 3.5 (б), положение экситонного пика А в спектрах равно 1,57 эВ, что подтверждает толщину  $\text{MoSe}_2$  1 МС [224]. Однако, интенсивности ФЛ, измеренные в разных точках, отличаются существенно. Интенсивность ФЛ в точке с гетеропереходом  $\text{MoSe}_2/\text{ДСГ}$  (красная кривая) приблизительно в 2 раза ниже, чем в случае  $\text{SiO}_2$  (синяя кривая), в то время как в точке с гетеропереходом  $\text{MoSe}_2/\text{МСГ}$  (зеленая кривая) интенсивность падает более чем на порядок. С учетом того, что интенсивность изменяется в рамках одного флейка на удалении около 1 мкм, можно с уверенностью сказать, что

такие отличия обусловлены особенностями гетеропереходов. Помимо этого, были исследованы вольт-амперные характеристики гетеропереходов для  $\text{MoSe}_2$  различной толщины. Как видно из рисунка 3.5 (с), при увеличении толщины  $\text{MoSe}_2$  барьер становится меньше. Это объясняется тем, что величина барьера Шоттки зависит от разницы работ выхода графена (4.55 эВ) и  $\text{MoSe}_2$ . Между монослоем  $\text{MoSe}_2$  ( $\phi = 4.3$  эВ) и монослоем графена ( $\phi = 4.55$  эВ) формируется барьер около 0.25 эВ высотой. Между 5-слойным  $\text{MoSe}_2$  ( $\phi = 4.4$  эВ) и монослоем графена ( $\phi = 4.55$  эВ) формируется барьер всего около 0.15 эВ высотой.

Кроме того, было обнаружено, что засветка образца вызывает появление особенностей в распределении поверхностного потенциала.

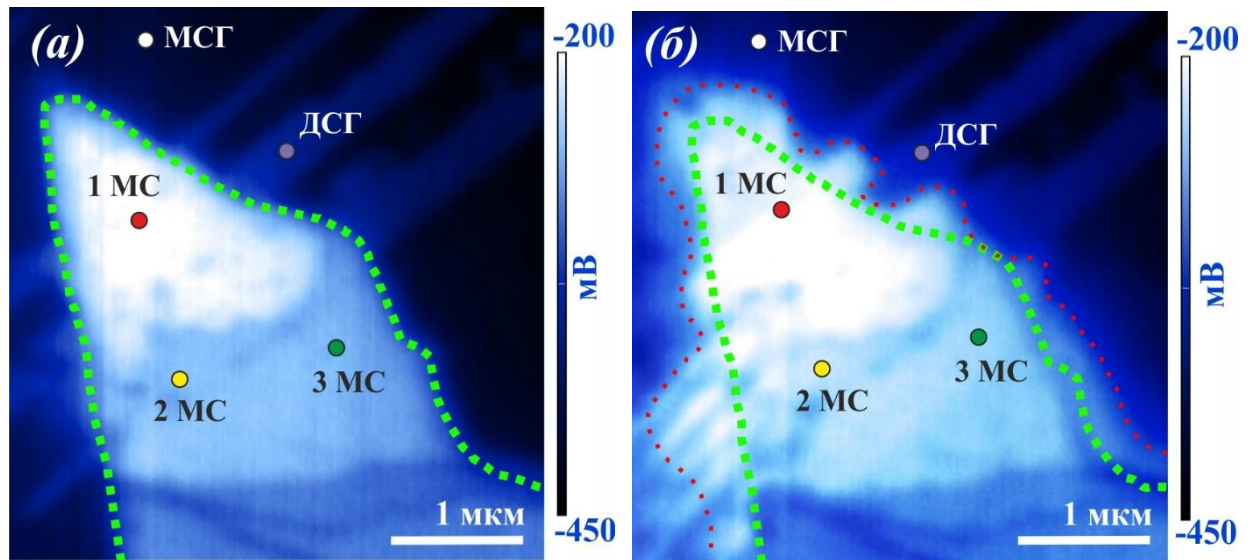


Рисунок 3.6 – Распределение поверхностного потенциала образца  $\text{MoSe}_2$  на графене. (а) При засветке ИК лазером  $E_{\text{ИК}}=0.95$  эВ. (б) При засветке красным лазером  $E_{\text{КР}}=1.82$  эВ и лампой белого света. [A2]

Рисунок 3.6 (а) повторяет несколько предыдущих рисунков и показывает распределение поверхностного потенциала исследуемого образца при засветке ИК лазером с энергией кванта  $E_{\text{ИК}}=0.95$  эВ. Этой энергии недостаточно чтобы создать неравновесные носители заряда в  $\text{MoSe}_2$ , поэтому распределение потенциала будем считать «истинным» (связанным лишь с распределением работы выхода). Зеленым пунктиром обозначены границы поверхностного потенциала  $\text{MoSe}_2$ , которые совпадают с границами флейка из топографии. На рисунке 3.6 (б) показано распределение поверхностного потенциала при засветке

лазером с энергией кванта  $E_{кр}=1.82$  эВ и лампой белого света, что уже достаточно для фотовозбуждения экситона. Как видно из рисунка, распределение поверхностного потенциала изменилось. Зеленым пунктиром также обозначены границы флейка совпадающие с топографией. Красным пунктиром обозначен потенциал, появившийся в результате засветки. Нужно отметить, что потенциал, выходящий за пределы флейка (красный пунктир не совпадает с зеленым), появляется на границах гетероперехода  $MoSe_2/МСГ$ , в то время как для  $MoSe_2/ДСГ$  потенциал практически совпадает с топографией (красный пунктир совпадает с зеленым). Таким образом, стало очевидно, что разница в работах выхода однослойного и двухслойного графена приводит к совершенно разным оптическим и электронным свойствам гетеропереходов, сформированных на их основе. Данные о работах выхода электрона, полученные в предыдущем параграфе, позволяют построить энергетические диаграммы гетеропереходов  $MoSe_2/МСГ$  и  $MoSe_2/ДСГ$ .

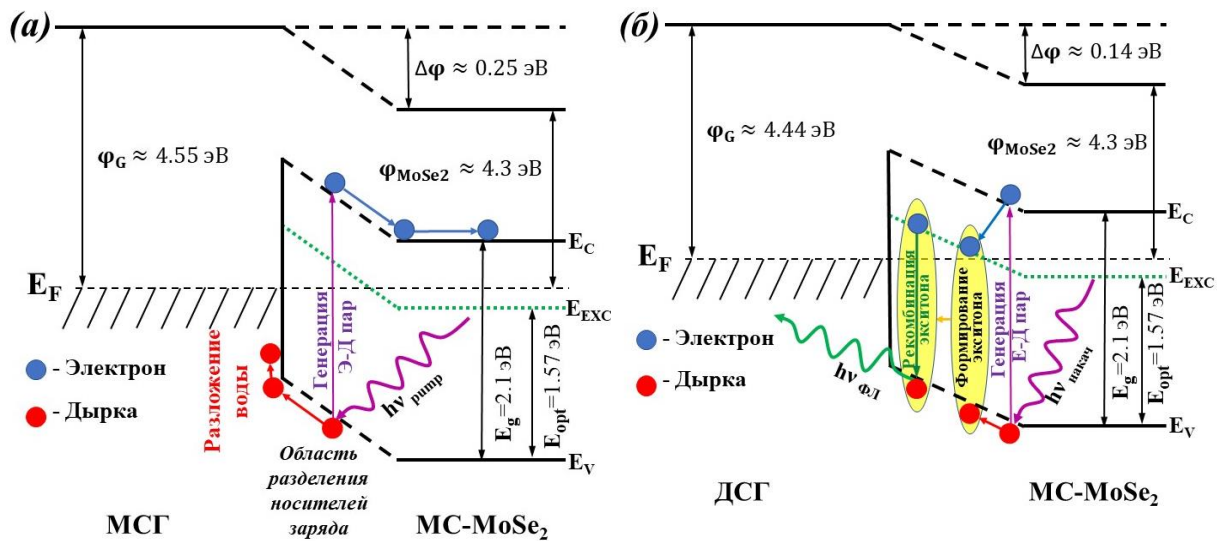


Рисунок 3.7 – Энергетическая диаграмма гетероперехода  $MoSe_2$ /графен: (а) МСГ и (б) ДСГ. Фиолетовые линии показывают фотопоглощение и генерацию электронно-дырочных пар; зеленые линии показывают фотолюминесценцию в результате рекомбинации экситонов. Красные и синие линии показывают поведение дырок и электронов соответственно. Интерфейсный барьер на гетеропереходе  $MoSe_2$ /графен схематично показан черными пунктирными линиями. [A2]

Как было показано ранее (см. рис. 3.5(б)), наиболее интенсивная фотолюминесценция  $\text{MoSe}_2$  наблюдалась на подложке  $\text{SiO}_2$  [A3]. Интенсивность фотолюминесценции  $\text{MoSe}_2$  на ДСГ на 50% ниже, чем на  $\text{SiO}_2$ . В то время как наименьшая интенсивность фотолюминесценции наблюдается на подложке МСГ – на порядок ниже, чем на ДСГ. Для объяснения причин такой зависимости фотолюминесценции от подложки необходимо детально рассмотреть фотоиндуцированные процессы, происходящие на границе гетероперехода  $\text{MoSe}_2$ /графен. На основании зонных диаграмм  $\text{MoSe}_2$ /МСГ и  $\text{MoSe}_2$ /ДСГ (см. рис. 3.7) можно предположить, что, в случае гетероперехода с МСГ, фотогенерированные электронно-дырочные пары (фиолетовая стрелка на рис. 3.7(a)) в основном разделяются в электрическом поле гетероперехода. Поэтому фотолюминесценция на гетеропереходе с МСГ ослабляется. В случае ДСГ, электрическое поле гетероперехода слабее из-за более низкого энергетического барьера (0.14 эВ) и большее количество фотогенерированных электронно-дырочных пар образует экситоны. Это обеспечивает высокий уровень фотолюминесценции на гетеропереходе с ДСГ. В случае  $\text{SiO}_2$  фотолюминесценция наиболее эффективна, так как на границе раздела с диэлектриком не происходит разделения электронов и дырок.

Кроме того, данные диаграммы позволяют объяснить селективное возникновение фотоиндуцированного потенциала на гетеропереходе с МСГ (см. рис. 3.6(б)). Для успешной генерации кислорода в процессе фотоиндуцированного расщепления воды должны быть выполнены следующие условия: ширина запрещенной зоны полупроводника должна охватывать потенциалы восстановления и окисления воды (см. рис. 3.3); фотогенерированные дырки должны присутствовать на границе полупроводник/вода [225]. Как видно из рисунка 3.7(a), на границе гетероперехода с МСГ образуется высокий энергетический барьер 0.25 эВ. Стрелки на рисунке показывают дрейф электронов и дырок. Дырки дрейфуют к границе раздела, где они участвуют в процессах расщепления воды и окисления структуры. При этом электроны отделены от границы раздела барьером. Таким



образом, барьер обеспечивает эффективное разделение носителей заряда и подавляет излучательную рекомбинацию. Если рассматривать гетеропереход с ДСГ (см. рис. 3.7(б)), где работы выхода графена и MoSe<sub>2</sub> различаются не так сильно, потенциальный барьер составляет всего 0.14 эВ. Ускоряющий потенциал для дырок не такой высокий и фотоэлектроны разделены менее высоким барьером, чем в случае МСГ. Таким образом, большее количество электронно-дырочных пар образует экситоны, излучательно рекомбинируют и не участвует в фотоиндуцированных процессах расщепления воды. Этим можно объяснить отсутствие областей с высоким потенциалом на интерфейсе с ДСГ (см. рис. 3.6(б)) и слабую фотолюминесценцию на интерфейсе с МСГ (см. рис. 3.5(б)).

Поскольку в тройной точке MoSe<sub>2</sub>/МСГ/вода условия для расщепления воды с выделением кислорода благоприятны, следует ожидать окисления MoSe<sub>2</sub>. Топография гетеропереходов была детально исследована на наличие следов протекание таких процессов (см. рис. 3.8).

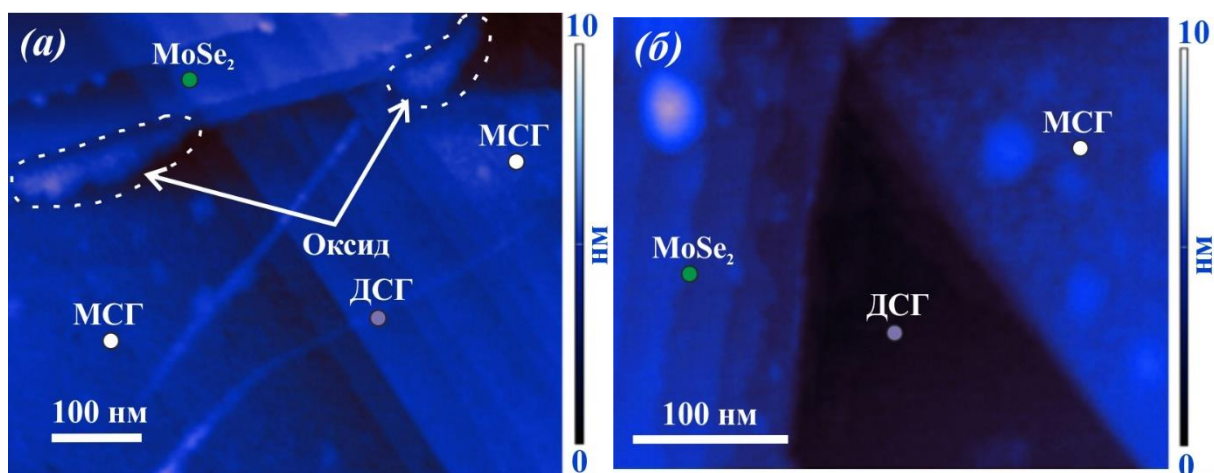
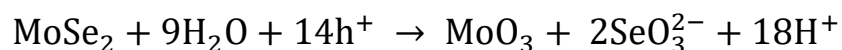


Рисунок 3.8 – Топография MoSe<sub>2</sub> на графене в разных областях (а) и (б). Белые точки — террасы с МСГ; фиолетовые точки — террасы с ДСГ; зеленые точки — флейки MoSe<sub>2</sub>; стрелками и штриховыми контурами показаны окисленные области. [A2]

Как видно из рисунка 3.8 (а), на границе MoSe<sub>2</sub> с МСГ образуются области оксидов в результате взаимодействия структуры с химически активными радикалами, генерируемыми фотоиндуцированным процессом расщепления воды. Окисление MoSe<sub>2</sub> протекает следующим образом:



Образующиеся соединения растворимы в воде [226]; следовательно, продукты реакции транспортируются по террасе. Предполагается, что наблюдаемые топографические особенности вблизи  $\text{MoSe}_2/\text{МСГ}$  (пунктирные контуры на рисунке 3.8(a)) являются оксидами. Оксиды на границе с ДСГ-террасами не образуются, так как не происходят фотоиндуцированные процессы. На рисунке 3.8(б) представлена подробная топография интерфейса  $\text{MoSe}_2$  с МСГ и ДСГ. Как видно из рисунка, терраса МСГ покрыта продуктами реакции (светлые пятна), которые движутся от места контакта с  $\text{MoSe}_2$  по террасе, при этом терраса ДСГ относительно чистая. Это еще одно подтверждение того, что фотодеградация структуры избирательно протекает только на границе МСГ. Таким образом, можно предположить, что правильный выбор подложки может помочь в управлении (активации или подавлении) фотодеградацией в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах. Результаты вышеизложенного эксперимента показывают, что при большой разнице в работах выхода полупроводника и подложки (высоком барьере Шоттки) эффективное разделение фотовозбужденных носителей заряда на границе гетероперехода приводит к активации фотокаталитических процессов и деградации структуры. Для проверки данного тезиса была проведена серия экспериментов с ван-дер-ваальсовыми гетероструктурами, состоящими из дихалькогенидов переходных металлов ( $\text{MoSe}_2$ ) и разными подложками (Au или Ni). Одна пара ( $\text{MoSe}_2/\text{Au}$ ) характеризуется маленькой разницей в работах выхода, а вторая пара ( $\text{MoSe}_2/\text{Ni}$ ) напротив большой. Рассмотрим данные Кельвин-зонд микроскопии подготовленных образцов (см. рис. 3.9).

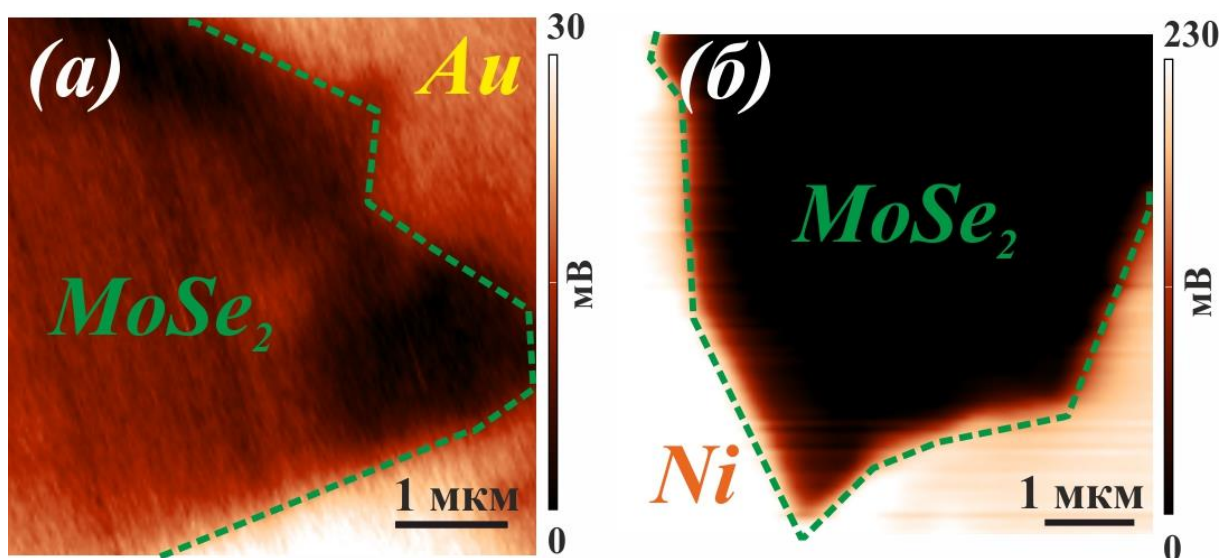


Рисунок 3.9 – Распределение поверхностного потенциала для образцов (а)  $\text{MoSe}_2/\text{Au}$  и (б)  $\text{MoSe}_2/\text{Ni}$ . Зеленый пунктир показывает границы флейков. [A4]

Как видно из рисунка 3.9, для первого образца  $\text{MoSe}_2/\text{Au}$  гетеробарьер практически отсутствует, т.к. потенциал флейка практически идентичен потенциалу подложки, что говорит о близости работ выхода. Для образца  $\text{MoSe}_2/\text{Ni}$  ситуация иная. Распределение поверхностного потенциала явно показывает, что работы выхода подложки и флейка отличаются примерно на 220 мВ. На основании полученных данных были определены работы выхода всех составляющих структуры. Работа выхода многослойных чешуек  $\text{MoSe}_2$  составляет около 4.4 эВ. Работа выхода подложек Si, покрытых Au и Ni, составляет около 4.37 и 4.18 эВ, соответственно. Таким образом, предполагается, что для первого образца процессы фотодегradации будут подавлены, а для второго будут протекать заметно. Суть эксперимента заключалась в следующем. После отслаивания и переноса слоев ДПМ на подложки, топографию и работы выхода образцов исследовали методами СЗМ. Затем образцы оставляли в пластиковом боксе при комнатных условиях ( $T \approx 20\text{-}23\text{ }^\circ\text{C}$ , относительная влажность  $\approx 30\text{-}50\%$ , дневной свет) на несколько месяцев. После этого снова исследовалась топография образцов на предмет деградации структур. Рисунок 3.10 показывает топографии структур до и после экспонирования в естественных условиях.

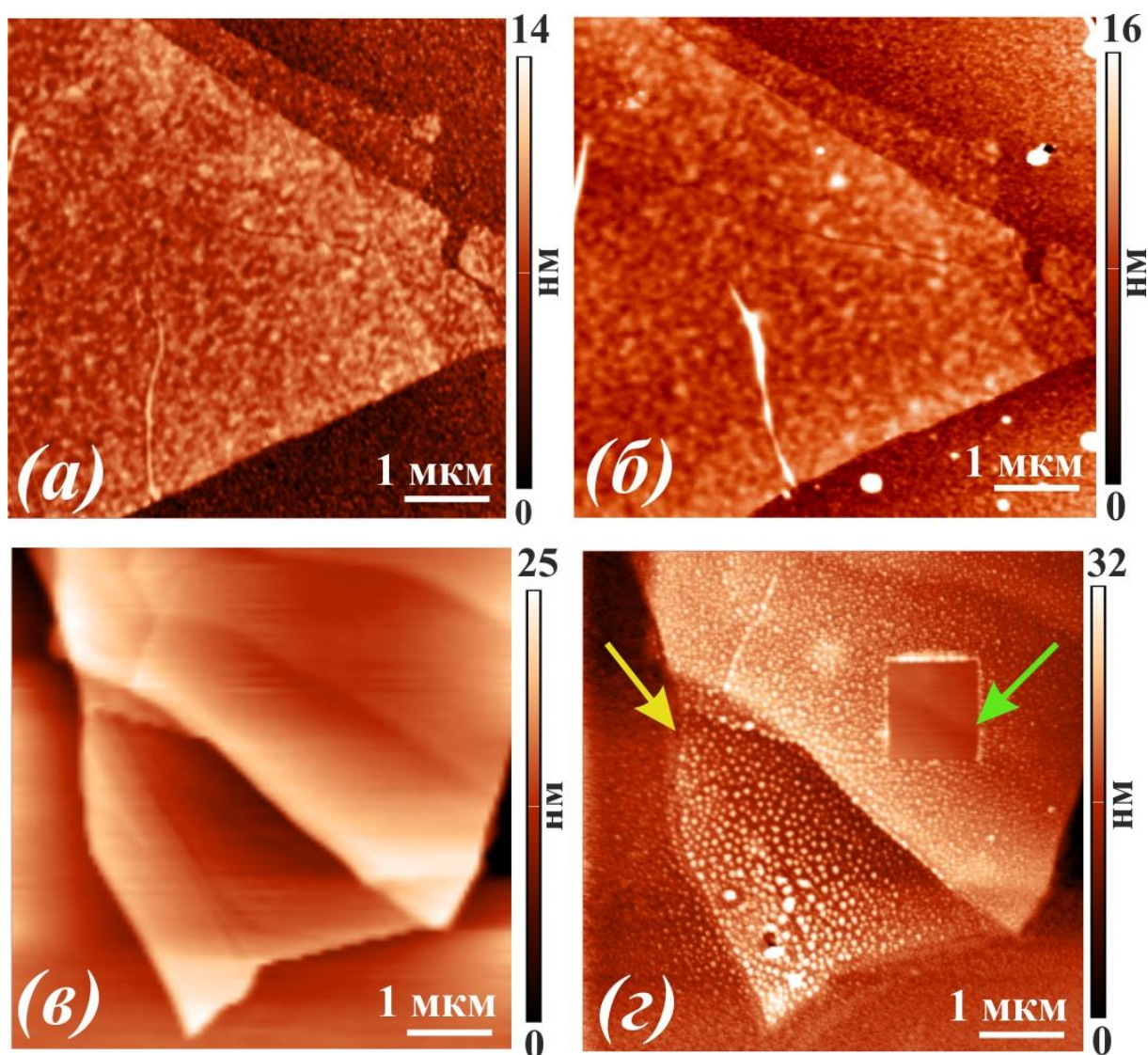


Рисунок 3.10 – Топография гетероструктур MoSe<sub>2</sub>/Au (*a*, *б*) и MoSe<sub>2</sub>/Ni (*в*, *г*) до экспонирования в условиях окружающей среды (*a*, *в*) и после (*б*, *г*). [A5]

Как видно из рисунка 3.10, топография чешуек MoSe<sub>2</sub> на покрытой золотом подложке практически не изменилась (см. рис. 3.10(*a*, *б*)). При этом топография чешуек MoSe<sub>2</sub> на покрытой никелем подложке с течением времени существенно изменилась (см. рис. 3.10(*в*, *г*)). Как видно из рисунка 3.10(*г*), флейк и область вокруг него покрыты оксидом. Оксид MoSe<sub>2</sub> растворим в воде [227]. После окисления он частично растворяется в поверхностной водной пленке и образует капли на поверхности чешуек (это видно из рисунка 3(*г*)). Желтая стрелка указывает на окисленный край флейка. Зеленая стрелка показывает квадрат, очищенный зондом от оксида. Квадрат размером 1x1 мкм сканировали в контактном режиме с силой нажима зонда около 10 нН. Этой силы достаточно,

чтобы удалить оксид с поверхности, но недостаточно, чтобы разрушить поверхность полупроводника. Очищенный участок имеет шероховатость менее 1 нм, что соответствует шероховатости неокисленного кристалла. Этот факт свидетельствует о том, что окисление происходит в основном на границе поверхностная вода–MoSe<sub>2</sub> в присутствии дырок, которые генерируются на гетеропереходе MoSe<sub>2</sub>/Ni. На основе данных КЗМ были построены интерфейсы MoSe<sub>2</sub>/Au и MoSe<sub>2</sub>/Ni. Они показаны ниже.

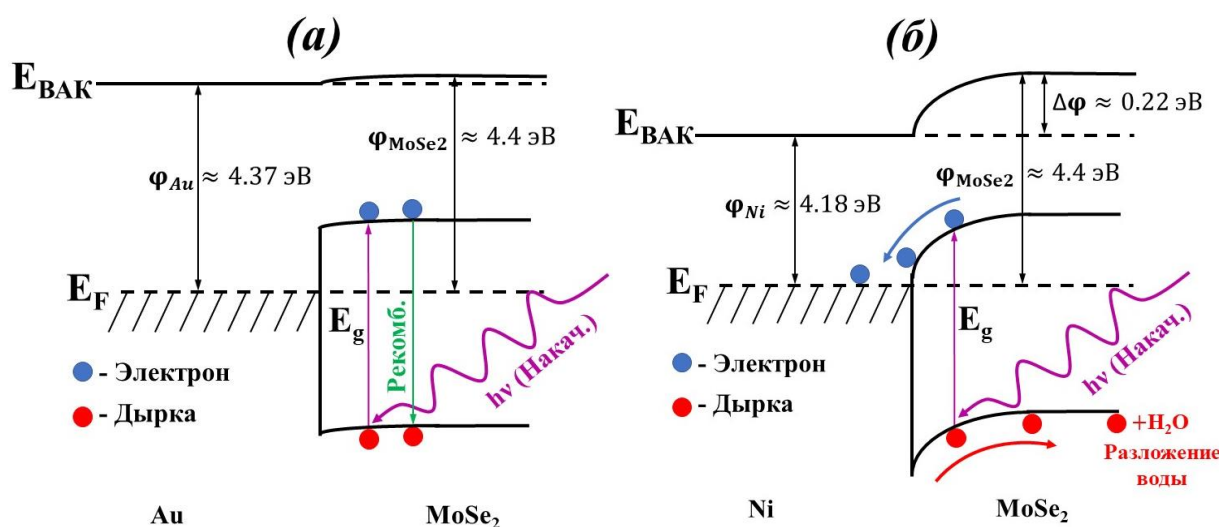


Рисунок 3.11 – Энергетические диаграммы (а) гетероперехода MoSe<sub>2</sub>/Au и (б) гетероперехода MoSe<sub>2</sub>/Ni. Синие и красные стрелки показывают направления движения электронов и дырок соответственно. Фиолетовые стрелки показывают засветку и последующую фотогенерацию. Зеленая стрелка показывает рекомбинацию электронно-дырочных пар. [A5]

На рисунке 3.11 показаны зонные диаграммы интерфейсов MoSe<sub>2</sub>/Au и MoSe<sub>2</sub>/Ni. Работа выхода флейка MoSe<sub>2</sub> составляет около 4.4 эВ. Процесс определения положения уровня Ферми и типа легирования в флейках, полученных от одного и того же кристалла, подробно описан в работах [A1, A2]. Работы выхода подложек, покрытых золотом и никелем, составляют около 4,37 и 4,18 эВ соответственно. На рисунке 3.11(б) видно, что барьер высотой ~ 0,2 эВ формируется на гетеропереходе MoSe<sub>2</sub>/Ni. Это создает локальный потенциал на интерфейсе, который направляет фотогенерированные электроны в Ni, а дырки от интерфейса. Дырки выходят на границу MoSe<sub>2</sub>/(водяная пленка) и активируют процесс разложения воды. Образующиеся при этом химически активные

вещества окисляют поверхность флейка. Это означает, что высокий потенциальный барьер обеспечивает эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда и способствует фотоокислению [228]. Как видно из рисунка 3.11(a), работы выхода флейка  $\text{MoSe}_2$  и подложки с золотым покрытием практически равны. Это означает, что для фотогенерированных носителей заряда нет движущего потенциала. Поэтому через некоторое время (время жизни возбужденного состояния) электроны и дырки рекомбинируют и не активируют разложение воды и последующее окисление. Таким образом, предложенный ранее механизм формирования устойчивых (или наоборот фотокаталитически активных) гетеропереходов был подтвержден в эксперименте. Продемонстрировано управление процессом деградации ДПМ ван-дер-ваальсовой гетероструктуры с помощью подложек с различной работой выхода. Показано, что наличие высокого энергетического барьера на гетерогранице приводит к эффективному разделению носителей заряда и способствует процессу фотодеградации. Для создания устойчивых в окружающей среде структур следует подбирать проводники и полупроводники с близкими работами выхода электрона.

### 3.3. Вывод к Главе 3

1. Экспериментально исследованы образцы ДПМ различной толщины (от монослоя до объемного). Методом Кельвин-зонд микроскопии определены работы выхода монослоя  $\text{MoSe}_2$  на графене ( $\sim 4.29$  эВ), монослоя  $\text{MoSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.2$  эВ), монослоя  $\text{WS}_2$  на Au ( $\sim 4.32$  эВ), монослоя  $\text{WSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.11$  эВ). Для гетероперехода  $\text{MoSe}_2$ /графен построена энергетическая диаграмма и показано, что флейк имеет n-тип легирования. Показана зависимость работы выхода электрона для  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на различных подложках (Ni, Au, графен). С ростом числа слоёв работа выхода быстро возрастает первые 5-6 слоёв. Что можно объяснить растущим параметром экранировки зарядов в слое. После чего начинает выходить на насыщение и при толщинах  $>10$  нм меняется слабо.

2. Экспериментально исследован интерфейс гетероперехода  $\text{MoSe}_2$ /графен/6H-SiC. Показано, что  $\text{MoSe}_2$  на образце монослойного графена с островками двухслойного приводит к образованию двух гетеропереходов высотой  $\sim 0.25$  эВ для  $\text{MoSe}_2$ /МСГ и  $\sim 0.14$  эВ для  $\text{MoSe}_2$ /ДСГ. Показана фотодеградация слоев  $\text{MoSe}_2$  за счет фотоокисления. Фотоокисление избирательно возникает на гетеропереходе с МСГ и подавляется на границе с ДСГ за счёт того, что более высокий потенциальный барьер эффективно разделяет фотогенерированные носители заряда. Этот же процесс приводит к тушению фотолюминесценции  $\text{MoSe}_2$ , помещенного на МСГ, которое наблюдалось в эксперименте. Увеличение количества слоев графена снижает потенциальный барьер, что приводит к ингибированию фотоокисления и увеличению интенсивности фотолюминесценции.

3. Экспериментально исследована стабильность гетероструктур на основе ДПМ в зависимости от подложки. Показано, что наличие высокого энергетического барьера на гетерогранице приводит к эффективному разделению носителей заряда и способствует процессу фотодеградации. Показано, что флейк  $\text{MoSe}_2$  деградирует на подложке из Ni (высота барьера  $\sim 0.22$  эВ) и стабилен на подложке покрытой Au (высота барьера  $\sim 0.03$  эВ).

## **Глава 4 – Локальное анодное окисление слоистых материалов: особенности протекания процесса окисления, режимы, анизотропия, разрешение метода.**

В предыдущей главе были рассмотрены процессы естественного фотоокисления гетероструктур, состоящих из дихалькогенидов переходных металлов и графена. Окисление в таком случае запускается благодаря естественной засветке на всей площади гетероперехода, удовлетворяющего условиям протекания такого процесса. Носители заряда и химически активные радикалы обусловлены генерацией электронно-дырочных пар в полупроводнике за счёт засветки. Однако добавлять в систему носители заряда практически в любой концентрации можно с помощью зонда атомно-силового микроскопа, тем самым запуская процесс окисления в локальных областях под зондом.

Настоящая глава посвящена подробному исследованию процесса локального анодного окисления (ЛАО) в дихалькогенидах переходных металлов (в частности, в  $\text{MoSe}_2$ ) и графене. В данной главе рассматривается зависимость размера окисленной области под зондом от напряжения, влажности и времени воздействия. Обсуждаются особенности кинетики процесса окисления в слоистых ван-дер-ваальсовых полупроводниках, которые обуславливают отклонение закона окисления от классического, характерного для сплошных 3D образцов, таких как GaAs, Si, Ti и тд. В ходе работы показано наличие анизотропных режимов, предложено феноменологическое уравнение, описывающее окисления слоистых полупроводников с водорастворимым оксидом. Полученные данные позволили тонко настраивать режим окисления для получения литографии ЛАО с рекордным пространственным разрешением. Показана зондовая литография графена и  $\text{MoSe}_2$  с разрешением вплоть до 10 нм. С помощью локального анодного окисления создан ряд наноструктур различной формы и размеров.



#### 4.1. Локальное анодное окисление графена на SiC

Эксперимент по локальному анодному окислению графена был выполнен на микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) с проводящими зондами DCP (NT-MDT) с радиусом закругления зонда 100 нм. Образец представлял собой высококачественный однослойный графен с небольшой долей (~10%) двухслойных островковых включений субмикронных размеров, полученных термической деструкцией Si-границы подложки 6H-SiC (0001) в аргоне. При измерении вольт-амперных характеристик и в процессе ЛАО электрическое напряжение прикладывалось между зондом АСМ (первый электрод) и прижимным контактом к поверхности образца (второй электрод). Уровень влажности контролировали с помощью системы, встроенной в микроскоп. Спектры КРС измерялись при комнатной температуре в конфигурации обратного рассеяния на спектрометрической установке Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. Это позволило получить информацию с участка графеновой пленки диаметром ~1 мкм. Спектры КРС возбуждались Nd:YAG-лазером ( $\lambda = 532$  нм).

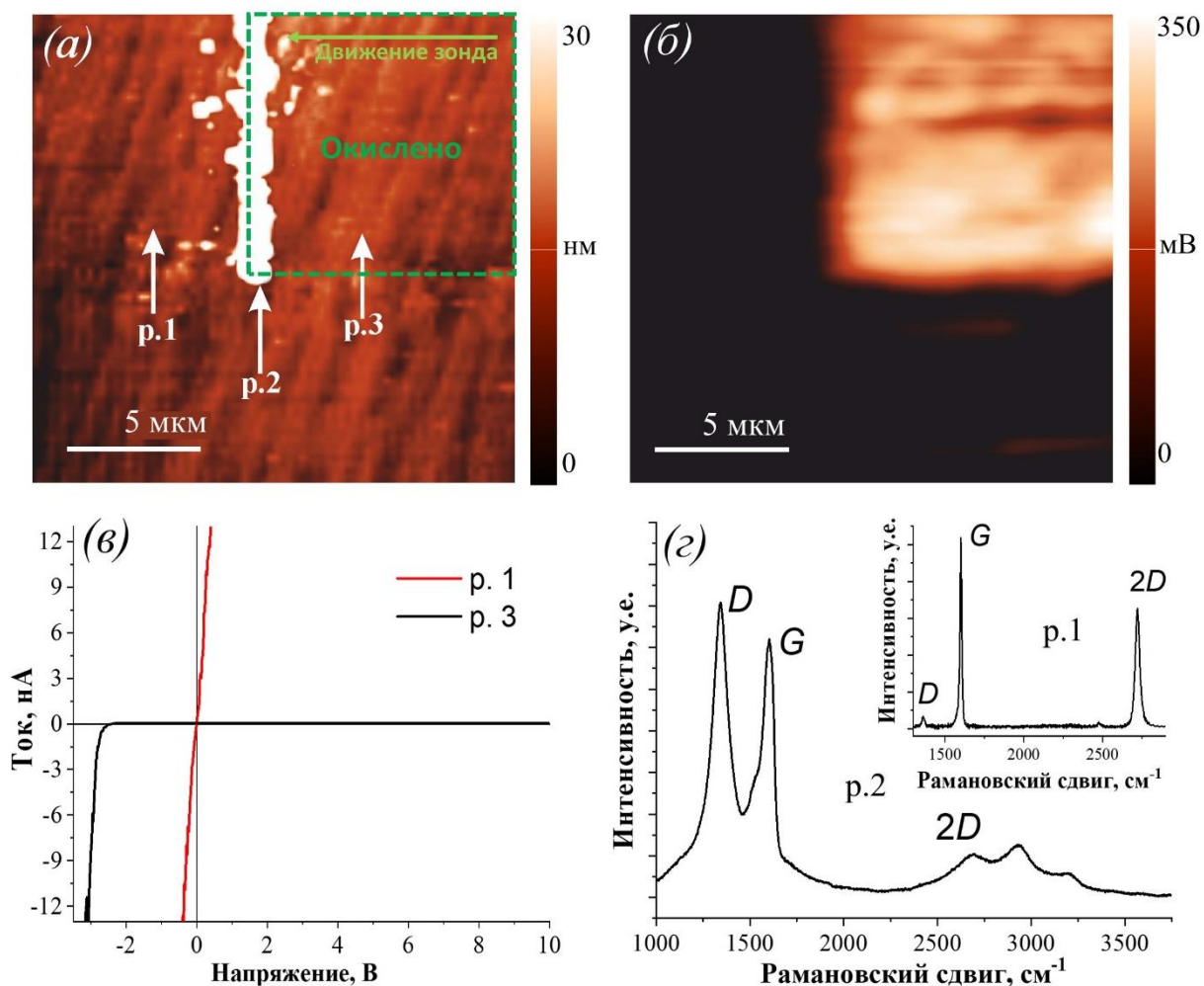


Рисунок 4.1 – (а) Топография, (б) распределение поверхностного потенциала после окисления, (в) ВАХ, измеренные в точках р. 1 и р. 3, и (г) спектр комбинационного рассеяния, полученный в точке р. 2. На вставке показан спектр, полученный в точке р. 1. [А6]

На рисунке 4.1 представлены АСМ топография (а) и карта распределения поверхностного потенциала (б) для поверхности образца с окисленной областью на верхней правой части (р. 3). Окисление проводилось при напряжении  $-30$  В и скорости зонда  $1,5$  мкм/с в контактном режиме при усилии нажима зонда  $60$  нН, и относительной влажности  $45\%$ . При окислении ось быстрого сканирования была направлена горизонтально, поэтому на границе области окисления на рисунок 4.1(а) (р. 2) образовалась вертикальная полоса. Появление этой полосы связано с частичным переносом оксида графена на границу области, в которой проводилось окисление. На карте распределения поверхностного потенциала (см. рис. 4.1(б)) видно, что область, подвергшаяся обработке, имеет четкие границы и ее потенциал на  $350$  мВ выше потенциала невозмущенных областей.

Как известно, поверхностный потенциал SiC без слоя графена также на 350 мВ выше, чем потенциал SiC с монослоем графена. Таким образом, окисление графена приводит к более слабому экранированию потенциала SiC под графеном. На рисунке 4.1(в) представлены ВАХ, измеренные при контакте зонда с невозмущенной и окисленной поверхностью в точках р. 1 и р. 3 соответственно. ВАХ, полученная в случае контакта зонда с графеном (р. 1), имеет линейный вид, типичный для омического контакта с сопротивлением 30 МОм. ВАХ, измеренная в контакте зонда с окисленной поверхностью (р. 3), имеет выпрямительный (диодный) вид, типичный для барьера Шоттки с полупроводником p-типа. Примечательно, что окисленная область является изолирующей по отношению к невозмущенной поверхности в широком диапазоне напряжений. На рисунке 4.1(г) представлен спектр КРС, полученный в точке накопления продуктов, образующихся при взаимодействии зонда с поверхностью (р. 2). В спектре присутствуют широкие полосы D ( $\sim 1345 \text{ см}^{-1}$ ), G ( $\sim 1603 \text{ см}^{-1}$ ) и 2D ( $\sim 2692 \text{ см}^{-1}$ ) [229]. Этот спектр типичен для оксида графена [230]. По сравнению со спектром КРС исходного неокисленного графенового слоя (он показан на вставке к рисунку 4.1(г)) спектр оксида графена характеризуется значительным уширением полосы G и существенным ростом интенсивности полосы D. Известно, что отношение интегральных интенсивностей пиков ( $I_D/I_G$ ) является мерой беспорядка и обратно пропорционально средней размер кластеров  $sp^2$  [231,232]. Увеличение этого параметра в спектре оксида графена свидетельствует о его большей дефектности и уменьшении размеров  $sp^2$ -кластеров по сравнению с неокисленным слоем. Кроме того, интенсивность 2D-полосы в оксиде графена подавлена из-за меньшего количества недефектных атомов с электронной структурой  $sp^2$ . В спектре КРС оксида графена на высоких частотах помимо 2D наблюдается еще несколько полос ( $\sim 2931$  и  $3188 \text{ см}^{-1}$ ), связанных с особенностями его электронной структуры [229]. Таким образом, анализ спектра КРС позволяет предположить, что поверхность графена модифицируется и происходит образование оксида графена. Влажность воздуха сильно влияет на процесс окисления. Чем выше влажность, тем ниже

напряжение, при котором происходит окисление. Однако высокая влажность (~60%) ухудшает локальность процесса. В этом случае окисление происходит не только в области под зондом, но и распространяется на области с адсорбированной водой вокруг зонда. Размер этих областей может достигать нескольких микрометров. В ходе экспериментов по окислению графена были исследованы параметры окисления (напряжение зонда и скорость сканирования) при относительной влажности 45%. Наиболее эффективным оказался режим с – 15 В и 1 мкм/с. Этот режим сочетает в себе умеренное напряжение на зонде, скорость зонда, достаточную для быстрой обработки больших площадей при равномерном окислении поверхности. Примечательно, что при увеличении скорости сканирования на 1 мкм/с необходимо изменить напряжение зонда на – 5 В (например, 2 мкм/с и –20 В и т. д.). Различные цели и задачи зондовой литографии предполагают использование разных режимов окисления. В таблице 2 показано несколько типичных режимов окисления.

Таблица 2. Экспериментально определённые режимы окисления графена.

Параметры/Режимы	«Максимальная локальность»	«Умеренный»	«Максимальная площадь»
Минимальная область, нм	~10	~30	~100
Скорость зонда, мкм/с	0.2	1	10
Напряжение, В	6	15	50
Относительная влажность, %	45	45	70
Время экспозиции, мс	10	50	100

Данные по режиму окисления позволили перейти к экспериментам по получению наилучшего пространственного разрешения метода. Для этой цели использовались зонды с меньшим радиусом зонда (NT-MDT: HA\_FM/W2C с

радиусом зонда  $\sim 20$  нм). Был проведен эксперимент по получению графеновой наноленты и наносужения минимальной ширины.

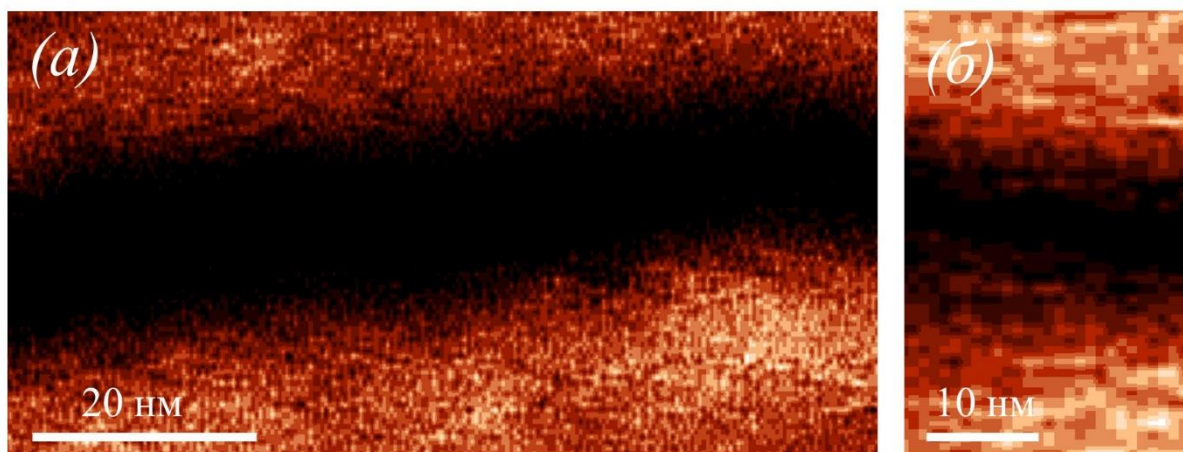


Рисунок 4.2 – (а) Графеновая нанолента (ширина  $\sim 20$  нм) и (б) графеновое наносужение (шириной  $\sim 10$  нм) между два окисленных участков. [Аб]

Окисленные области и зазоры между ними с линейными размерами в десятки нанометров, как правило, выявляются путем измерения силы трения зонда о поверхность, поскольку трение между зондом и оксидом графена больше, чем между зондом и графеном [232]. На рисунке 4.2 представлены карты распределения силы трения для участка поверхности, на котором методом ЛАО были сформированы неокисленная графеновая нанолента шириной 20 нм (см. рис. 4.2(а)) и наносужение шириной 10 нм (см. рис. 4.2(б)). Это сравнимо с лучшими результатами, полученными на эксфолиированном графене. Светлые и темные области на изображении соответствуют окисленному и неокисленному графену, соответственно. Проведя серию экспериментов, были определены оптимальные литографические параметры, обеспечивающие наилучшее разрешение. Литографию проводили в контактном режиме при относительной влажности воздуха  $\sim 45\%$ , напряжении  $-6$  В, скорости зонда  $0.2$  мкм/с и экспозиции в точке  $10$  мс.

Таким образом, в ходе работы было исследовано влияние параметров (электрического напряжения и скорости сканирования) на окисление монослоев графена. Определены параметры (напряжение, влажность, скорость зонда, время экспозиции), обеспечивающие воспроизводимое образование оксида графена.

Получены экспериментальные данные по проводимости, потенциалу, топографии и кристаллической структуре окисленных областей. Результаты исследования позволяют считать локальное анодное окисление графена на SiC методом нанолитографии с разрешением до 10 нм, который можно использовать для изготовления устройств на основе тонких слоев графена.

#### **4.2. Локальное анодное окисление MoSe<sub>2</sub>: особенности протекания процесса окисления, порог окисления, зависимость размеров окисленной точки от параметров окисления, разрешение метода.**

Экспериментальные образцы создавались следующим образом. Флейки MoSe<sub>2</sub>, полученные методом микромеханического расслоения объемного кристалла (HQ Graphene, Нидерланды), наносились на поверхность штампа (Gel-Fim® WF ×4, 6,0 мил на стекле) и впоследствии переносились на подложку из кремния, покрытую 50 нм слоем золота. Эксперимент выполнен на сканирующем зондовом микроскопе «NT-MDT Aura» (NT-MDT, Россия) с использованием кремниевых зондов (HA\_NC, TipsNano) с резонансной частотой  $f_0 \approx 140$  кГц, константой жесткости  $k \approx 3.5$  Н·м<sup>-1</sup> и радиусом кривизны наконечника <10 нм. Кроме того, в экспериментах использовались кремниевые зонды с покрытием W<sub>2</sub>C (HA\_C/W2C+, NT-MDT) с резонансной частотой  $f_0 \approx 37$  кГц, константой жесткости  $k \approx 0.65$  Н·м<sup>-1</sup> и радиусом кривизны наконечника <35 нм. Используемая конфигурация микроскопа позволяет подавать напряжения до 50 В и создавать импульсы длительностью от 0,1 мс до 10 с. В ходе экспериментов относительная влажность контролировалась и варьировалась от 40% до 70%.

Хорошо известно, что многие параметры, включая относительную влажность, напряжение, время воздействия, температуру, освещенность, скорость зонда и материал зонда, могут влиять на процесс окисления [35]. Однако считается, что относительная влажность, напряжение и время воздействия особенно важны. Для достижения наилучшего разрешения ЛАО

необходимо определить вклад каждого из этих параметров. Известно, что теоретический потенциал разложения воды равняется 1.23 В [233], однако в реальных системах барьер катализа может отличаться в зависимости от установки, материалов электродов, чистоты электролита, температуры и т.д. [234–236]. Таким образом, порог разложения воды (и, как в нашем случае, окисления материала) для различных систем может существенно отличаться. Кроме того, выбирать напряжения близкие к порогу разложения воды непрактично из-за значительного увеличения времени окисления, которое также является существенным параметром для литографических операций. Относительная влажность воздуха определяет количество воды на поверхности образца, и как следствие размер водяного мениска между зондом и поверхность. Однако, поскольку зонд имеет конечные размеры (от 10 до 100 нм), нецелесообразно выбирать очень низкую (меньше ~ 40%) влажность воздуха, поскольку тогда размеры мениска будут определяться в основном размером зонда, а скорость процесса окисления станет неудовлетворительной. В тоже время, очень высокая влажность (более ~ 70%) может привести к пробоем пьезосканера микроскопа. Время экспозиции является удобным параметром, позволяющим тонко регулировать процесс окисления, определяющим насколько долго будет реализовываться окисление в каждой точке паттерна. В ходе исследования были выбраны следующие диапазоны параметров: времена экспозиции от 0.1 до 4 мс и напряжения от 15 до 27.5 В. Была проведена серия экспериментов относительной влажности от 60% до 65%. Зависимость размера окисленных точек от этих параметров и топография образца (измеренная с помощью атомно-силовой микроскопии) показаны на рисунке 4.3.

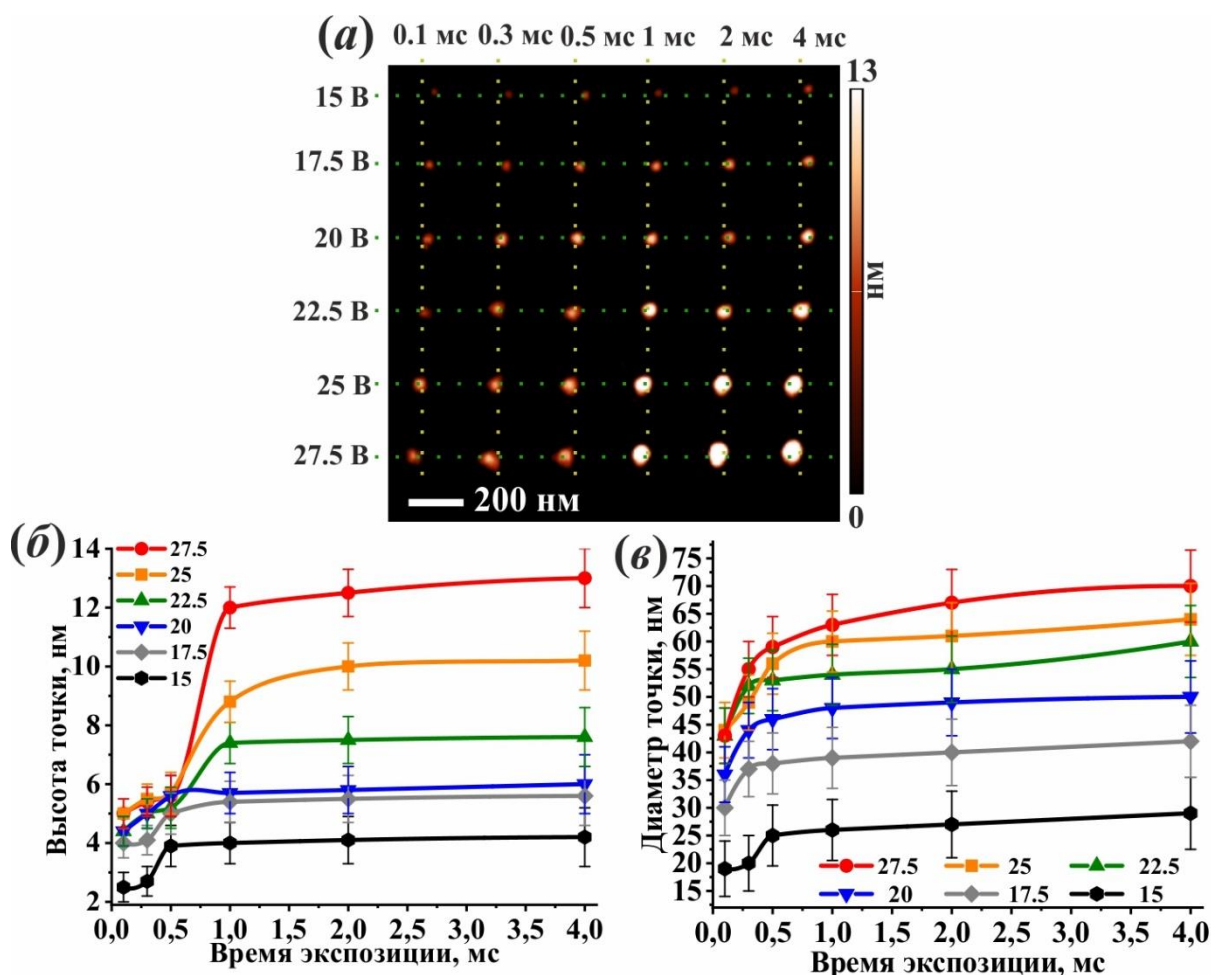


Рисунок 4.3 – Определение порога и параметров окисления. Относительная влажность составляет примерно 65%. (а) Топография экспериментальной области. Зависимости высоты (б) и диаметра (в) окисленной точки от времени воздействия и напряжения. [A7]

Как видно из рисунков 4.3 (б) и (в), чем больше напряжение смещения и больше время экспозиции, тем выше и шире окисленная точка. Столбики погрешностей приблизительно соответствуют изменению относительной влажности от 60% до 65%. Для объяснения полученных результатов необходимо рассмотреть кинетику процесса окисления. При подаче напряжения на зонд, электрический ток протекает через структуру и вызывает электролиз молекул воды внутри водяного мениска. Приложенное электрическое поле заставляет кислородсодержащие молекулы (как правило заряженные отрицательно) двигаться от отрицательно заряженного зонда к положительно заряженной поверхности образца. На поверхности образца протекает процесс взаимодействия химически активных оксианионов с веществом поверхности, т.е.



происходит окисление. Когда поверхность окисляется, электрическое поле способствует диффузии кислородосодержащих молекул через оксид. Поэтому можно предположить, что диффузия является ключом к пониманию процесса ЛАО [192,237]. Увеличение напряжения (и, соответственно, силы тока) не только увеличивает количество расщепленных молекул воды, но и увеличивает электрическую силу, движущую молекулы через оксид по направлению к положительно заряженной подложке.

Кроме того, следует отметить, что увеличение напряжения не является единственным методом увеличения тока. Зонды с проводящим покрытием или широкими наконечниками (например, 30 нм  $W_2C$  или 100 нм DCP), которые обеспечивают более высокие значения тока по сравнению с Si зондами диаметром 10 нм при том же напряжении, обеспечивают более мощное и быстрое окисление. С помощью этих зондов можно снизить порог окисления до уровня менее 10 В. Однако это происходит за счет ухудшения контроля над окислением.

Увеличение времени экспозиции обеспечивает больше времени для диффузии через оксид, в то время как более высокая относительная влажность приводит к увеличению водяного мениска. Кривые на рисунках 4.3 (б) и (в) показывают, что увеличение времени экспозиции не приводит к линейному росту высоты и диаметра окисленной точки. Это связано с тем, что по мере роста окисленной области, диффузионный путь от зонда к неокисленным областям удлиняется, что приводит к снижению скорости окисления. При этом, более высокое напряжение приводит к увеличению площади реакции, но диффузия также ограничивает протекание процесса.

Закон степенной зависимости от времени (в англ. литературе – Power of Time Law - PoTL) [36] широко используется для описания зависимости размера окисленной точки от параметров окисления. Данный закон является феноменологическим и содержит множество подгоночных коэффициентов. Однако цель его использования – дать представление о том, какие размеры точки можно получить при подстановке реальных параметров системы, на основании

уже проведенных экспериментов. Широко используется следующая его формулировка:

$$h(t, V) = \frac{V}{V_0} \times \left(\frac{t}{t_0}\right)^\alpha, \quad (1)$$

где  $h$ ,  $V$ ,  $t$  — размер (высота или ширина в зависимости от выбранного параметра) оксидированной точки, приложенное напряжение и продолжительность воздействия, соответственно;  $V_0$  и  $t_0$  — подгоночные коэффициенты, связанные с критическим напряжением и временем воздействия, которые различны для разных материалов зонда;  $\alpha$  — подгоночный параметр, связанный со свойствами окисляемого материала, в частности, его коэффициентом диффузии. Выражение (1) дает хорошее приближение для высоты и диаметра окисленных точек, полученных с помощью ЛАО в таких материалах, как Si [184] или Ti [238]. Однако, многие физические свойства слоистых полупроводников сильно отличаются от гомогенных изотропных материалов. Принимая во внимание ряд известных свойств и слоистую структуру полупроводника, рассмотрим следующую модель процесса окисления MoSe<sub>2</sub> (см. рис. 4.4). При первом же рассмотрении процесса окисления дихалькогенидов переходных металлов становится ясно, уравнение (1) плохо применимо к слоистым материалам, таким как MoSe<sub>2</sub>. Первая причина заключается в том, что слоистые материалы имеют разную структуру в плоскости слоёв и в перпендикулярном направлении. Это означает, что коэффициенты диффузии в плоскости слоёв и в перпендикулярном направлении различны.

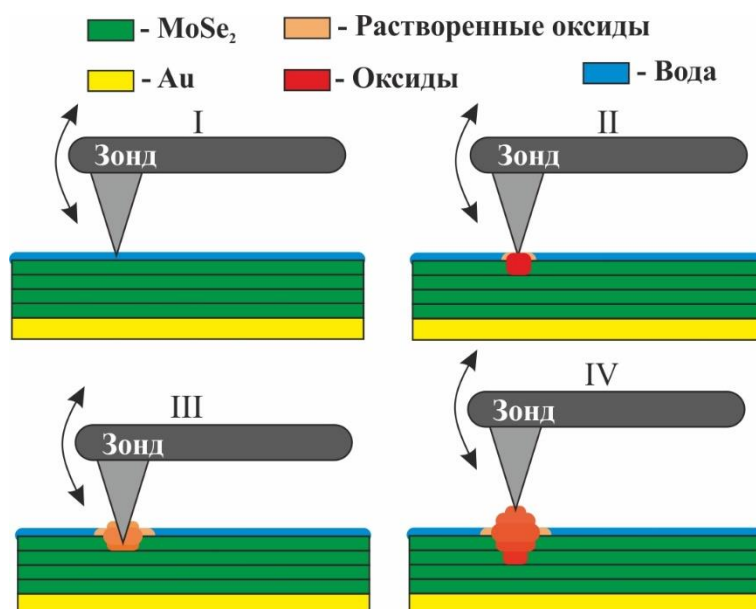


Рисунок 4.4 – Иллюстрация фазы быстрого окисления. I — Зонд вибрирует в полуконтактном режиме. II – на зонд подается импульс напряжения, происходит окисление первого слоя. III – первый окисленный слой частично растворяется в водной пленке на поверхности, что обеспечивает более легкий электрический контакт со следующим слоем. IV — следующий слой окисляется. Количество оксида увеличивается, что приводит к снижению эффективности растворения и образованию высокого оксидного холма. [A7]

Кроме того, в случае дихалькогенидов переходных металлов оксиды обычно водорастворимы [227]. Таким образом, когда поверхность непосредственно под зондом окисляется, оксид растворяется в воде, что приводит к электрическому контакту зонда со следующим слоем. Следовательно, в процесс прямого окисления вовлекаются не только слои на поверхности, но и слои в объеме флейка. Это приводит к быстрому росту высоты оксида в первые миллисекунды окисления (см. рис. 4.3(б) при  $t = 0,5-1$  мс). Данный процесс проиллюстрирован на рисунке 4.4. После этих четырех стадий образуется высокий оксидный холм, а дальнейшее окисление определяется в основном диффузией кислородсодержащих молекул через оксид. Таким образом, скорость окисления снижается (см. рис. 4.3(б, в) при  $t = 2-4$  мс). Учитывая все эти аспекты процесса окисления в MoSe<sub>2</sub>, классический закон степенной зависимости от времени (PoTL), приведенный в уравнении (1), был

модифицирован. Модифицированный закон (mod. PoTL) учитывает переменный коэффициент диффузии и имеет вид (2):

$$h(t, V) = \frac{V}{D_0} \times \ln(R \times D_{eff} \times \frac{t}{V} + 1)^\alpha, \quad (2)$$

где  $h$ ,  $V$  и  $t$  — размер оксидированной точки, приложенное напряжение и продолжительность воздействия, соответственно;  $D_0$  — подгоночный параметр, связанный с начальным коэффициентом диффузии, учитывающий растворимость оксида в водной пленке на поверхности и последующее вовлечение нижележащих слоев;  $D_{eff}$  параметр, учитывающий отмеченный выше эффект уменьшения коэффициента диффузии в процессе окисления,  $D_{eff} = D_0 \exp(-kt(V/V_0 - 1))$ ;  $R$  — подгоночный параметр, позволяющий описывать диаметр или высоту точки;  $V_0$  — подгоночный параметр, зависящий от критического напряжения окисления;  $k$  — коэффициент уменьшения начального коэффициента диффузии, связанный с уменьшением растворимости оксида в воде с увеличением количества оксида на поверхности; наконец,  $\alpha$  является подгоночным параметром, связанным со свойствами материала зонда. На рисунке 4.5 показан результат применения уравнений (1) и (2) для описания экспериментальных данных. Для подгонки использовались следующие параметры:  $V_0 = 10$  В,  $D_0 \sim 0.6$  В·нм<sup>-1</sup>,  $k = 0.1-1$ ,  $R = 1$  (для подгонки по высоте) и 300–500 (для подгонки по диаметру),  $\alpha = 0.1-0.4$ . Литературных данных о подгоночных параметрах в подобных уравнениях недостаточно для проведения углубленного сравнительного анализа. Однако исследования кинетики окисления SiC [192] и Si [176] приводят значения  $E_0 = 0.32$  В·нм<sup>-1</sup>,  $R = 1$  и 34,  $\alpha = 0.1-0.3$ . Учитывая значительную разницу в свойствах материалах, наши параметры подгонки являются удовлетворительными.

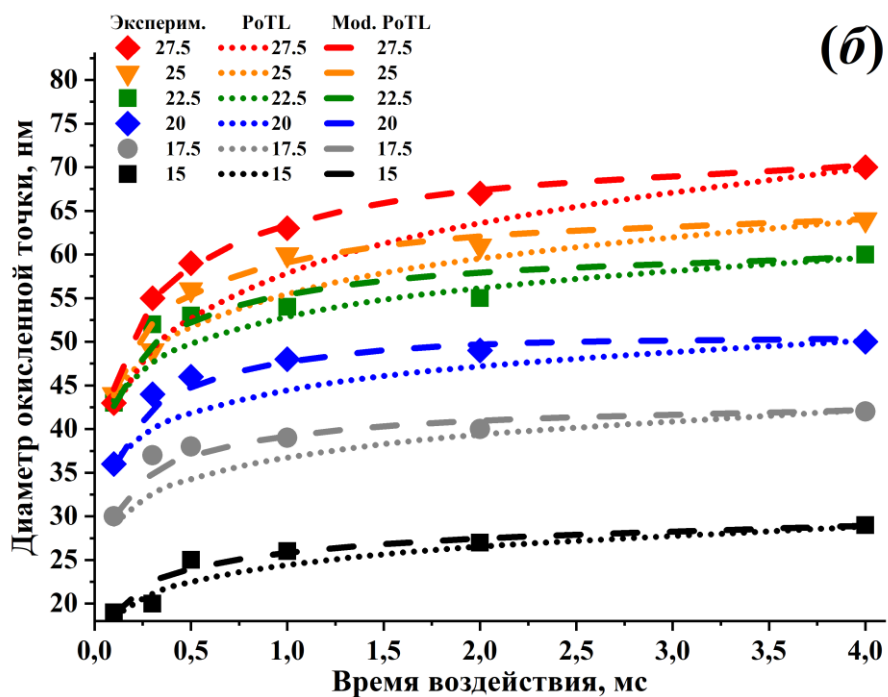
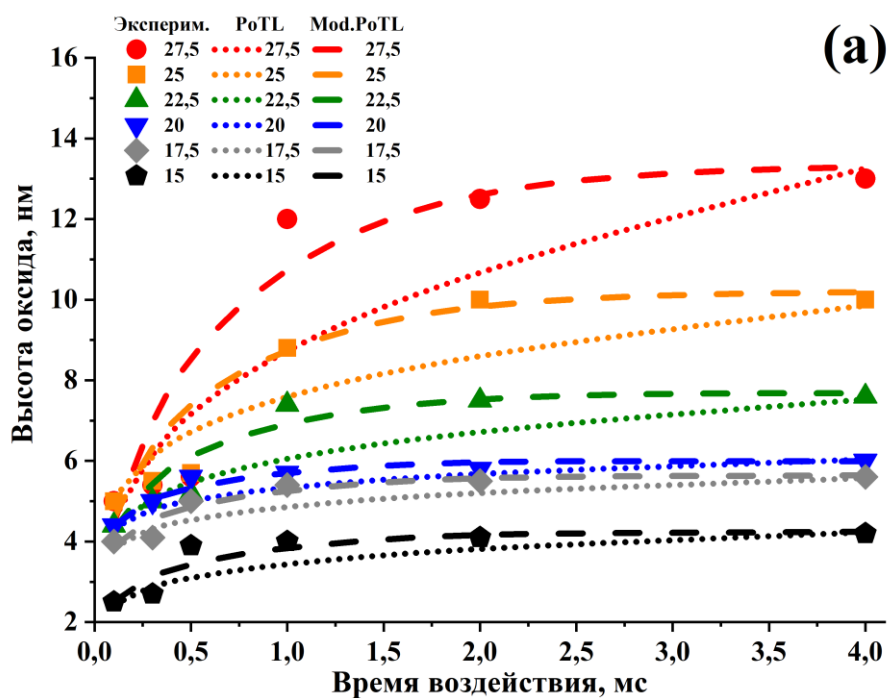


Рисунок 4.5 – Аппроксимация экспериментальных данных: высота (а) и диаметр (б) окисленных точек в зависимости от времени воздействия при различных напряжениях с использованием обычного (пунктирные линии) и модифицированного (штриховые линии) степенного закона. [A7]

Как показано на рисунке 4.5, классический степенной закон (PoTL), который используется для описания процесса окисления в материалах без значительной внутренней анизотропии свойств (например, Si или Ti), является грубым приближением экспериментальных данных. При этом

модифицированный степенной закон (Mod. PoTL) намного более точно описывает зависимость размера оксидированной точки от времени воздействия, особенно при высоких напряжениях. Возвращаясь к рисунку 4.3(б), интересной особенностью является то, что наблюдаются почти плоские участки кривых, для которых увеличение времени воздействия не приводит к увеличению высоты оксида. Для диаметра окисленной точки не существует соответствующих признаков (см. рис. 4.3(в)). Это значит, что при выбранных параметрах область окисления скорее имеет тенденцию расширяться в плоскости, а нижние слои плохо вовлекаются в реакцию. Более того, при увеличении напряжения и времени экспозиции высота оксида увеличивается кратно  $\sim 2$  нм (что соответствует одному окисленному слою  $\text{MoSe}_2$ ). Это явный признак послойного механизма окисления. Подобным образом о послойном росте оксида сообщалось в предыдущих исследованиях для  $\text{WSe}_2$  [28,239].

Таким образом, благодаря проведенным экспериментам и более точному описанию процесса окисления, в зависимости от конкретной задачи можно подобрать параметры для достижения высокого пространственного разрешения или для оксидирования большой площади. Используя полученные знания, можно создавать различные литографические узоры с высоким разрешением на  $\text{MoSe}_2$  с помощью ЛАО. Как показано на рисунках 4.6(а–е), на нескольких флейках  $\text{MoSe}_2$  были сформированы различные узоры. Флейки имели толщину 3–5 слоев. Такие узоры были выбраны потому, что линии и точки являются основой множества сложных узоров. На рисунке 4.6(е) показано самое высокое разрешение ЛАО, которого удалось достичь. Параметры окисления были следующими –  $RH \sim 60\%$ ,  $V = 15$  В и  $t = 0,1$  мс. Литографический узор состоял из двух линий, каждая длиной  $\sim 500$  нм и средним расстоянием между ними  $\sim 10 \pm 2$  нм. В наших экспериментах метод ЛАО имеет среднюю ошибку около 2 нм, что можно связать с осцилляциями размера водяного мениска в процессе окисления [A7].

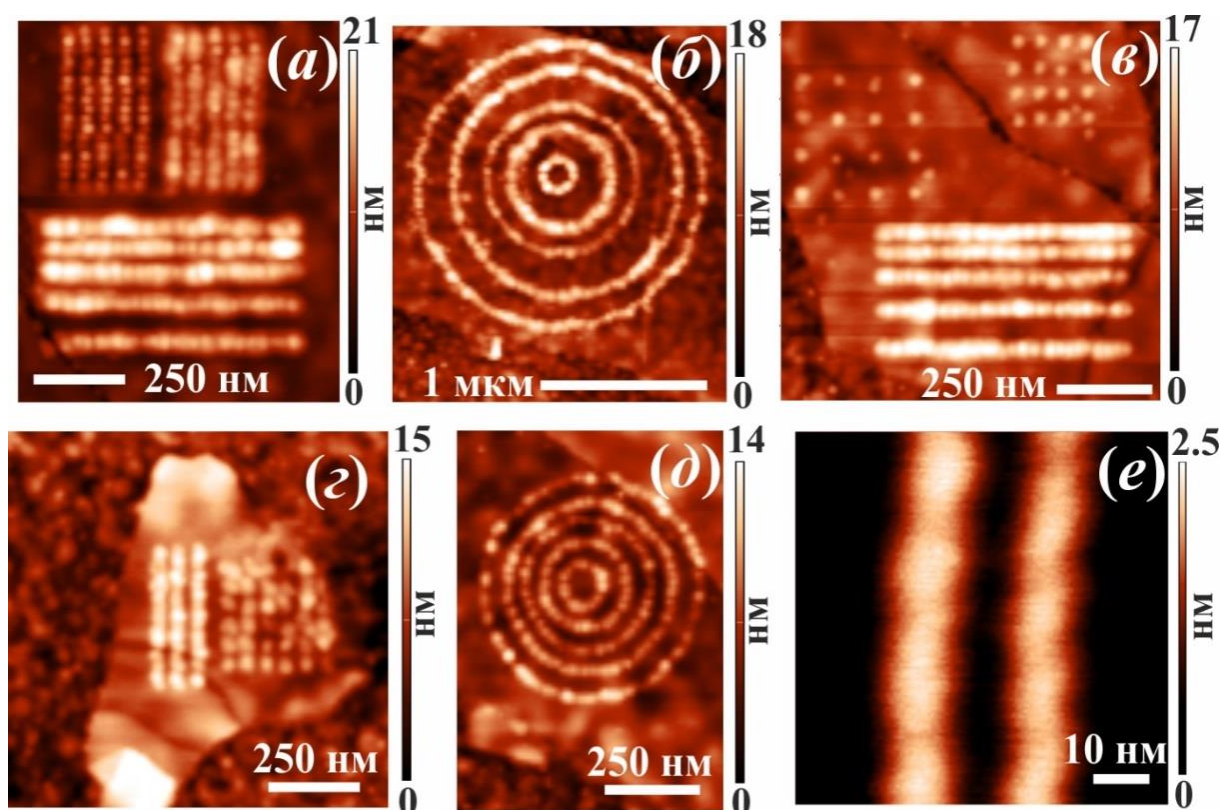


Рисунок 4.6 – Результаты окисления  $\text{MoSe}_2$  на покрытой золотом кремниевой подложке. Толщина чешуек 3–5 слоев. Относительная влажность составляет примерно 60%. (a–e) Различные оксидные узоры на тонких чешуйках  $\text{MoSe}_2$ . (e) Образец с наивысшим достигнутым пространственным разрешением. [A7]

Стоит отметить, что такой результат становится в ряд рекордных разрешений зондовой литографии и находится на мировом уровне. Как правило, только размер отдельных оксидированных точек может быть менее 15 нм, а минимальное расстояние между оксидированными линиями обычно составляет около 20–30 нм [34,154,210,240,241]. Однако стоит отметить, что есть еще один важный фактор окисления, влияющий на пространственное разрешение ЛАО – глубина окисления. В эксперименте с наивысшим разрешением, параметры окисления подбирались таким образом, чтобы окислить только первый слой (высота оксида на рисунке 4.6(e) составляет  $\sim 2$  нм). При попытке увеличить глубину окисления ухудшается пространственное разрешение, поскольку в реакцию вовлекается больше материала как по глубине, так и по ширине.

Для сравнения рассмотрим работу Dago и др. [240], которая является наиболее подходящим примером для данного исследования как с точки зрения методов, так и результатов. В работе [240] авторы продемонстрировали размер

точек 13 нм и зазор 35 нм между окисленными линиями в  $WSe_2$ . При исследовании режима окисления был достигнут размер точки около 20 нм (судя по изображениям) при  $RH = 50\%$ ,  $V = 9-15$  В и  $t = 0.3-1.5$  мс. Высота этих точек составляет примерно 4 нм, что свидетельствует о многослойном окислении. При подстройке режима окисления ( $RH = 39\%$ ,  $V = 20$  В,  $t = 1.8$  мс) образовывались точки шириной 13 нм и высотой 1 нм. Этот результат ясно указывает на то, что однослойное окисление является эффективным методом оптимизации пространственного разрешения. Эти результаты хорошо согласуются с нашими данными для  $MoSe_2$  (т.е. многослойный режим окисления имеет более низкое пространственное разрешение, чем однослойный вариант).

#### **4.3. Локальное анодное окисление $MoSe_2$ : анизотропное окисление, параметры анизотропного режима, применение анизотропного окисления для анализа кристаллической структуры флейков.**

В ходе экспериментов по исследованию параметров окисления, помимо изотропного в плоскости слоя окисления наблюдался анизотропный режим окисления. В этом режиме окисление перестает быть равномерным во всех направлениях. Это приводит к образованию равносторонних треугольных оксидных холмов равномерной высоты. Этот режим был достигнут при следующих параметрах окисления:  $V \approx 25-30$  В,  $t = 0.1-0.5$  мс,  $RH \approx 40-50\%$ . Следует отметить, что этот эффект наблюдался при LAO в работе Dago и др. [28] для  $RH = 40-50\%$ ,  $V = 15-26$  и  $t = 0.6-1.8$  мс для окисления  $WSe_2$ . Учитывая разницу в материалах, эти параметры окисления очень похожи. Результаты анизотропного окисления показаны на рисунке 4.7.



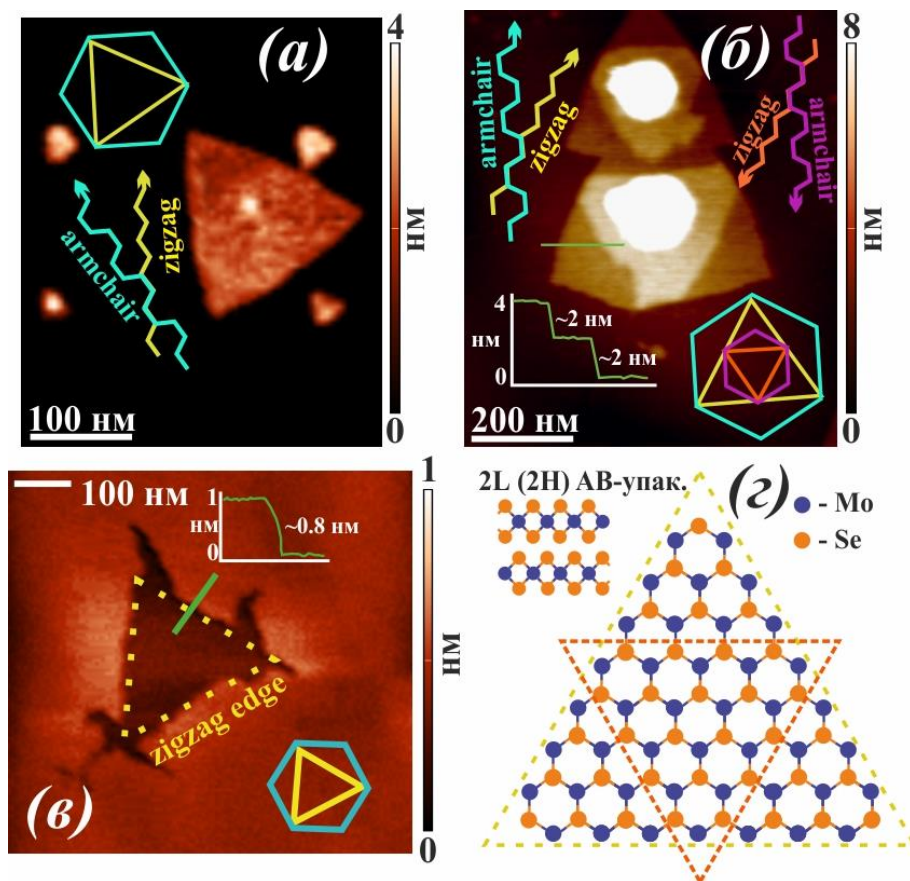


Рисунок 4.7 – Анизотропное окисление  $\text{MoSe}_2$ . (а) Однослойное анизотропное окисление ( $\text{RH} = 40\%$ ). (б) Многослойное анизотропное окисление ( $\text{RH} = 50\%$ ).

На вставке показана высота ступенек окисленных участков. Желтые (оранжевые) и голубые (фиолетовые) стрелки указывают zigzag и armchair направления в первом (втором) слое соответственно. Шестиугольники и треугольники указывают ориентацию элементарных ячеек и zigzag направления, соответственно, следуя тому же соотношению цвета/слоя. (в) Ямка после удаления оксида. (г) Кристаллическая структура флейка. Желтые и оранжевые пунктирные треугольники указывают ориентацию зигзагообразных направлений в первом и втором слоях соответственно. [A7, A8]

Как видно на рисунках 4.7 (а) и (б), в анизотропном режиме окисленные области имеют треугольную форму. Их размер значительно больше диаметра кончика зонда. В простом случае образуется равносторонний треугольник однородной высоты (см. рис. 4.7(а)). Концентрические треугольники могут образовываться (см. рис. 4.7(б)), если в процесс окисления вовлекаются нижележащие слои. Пики в центрах треугольников указывают места, в которых находился зонд во время окисления. Как показано на вставке на рисунке 4.7(б), высота ступеней окисленных треугольников составляет около 2 нм. Эксперимент по удалению оксида с поверхности показал, что глубина полостей составляет ~

0,8 нм (см. рис. 4.7(е)). Таким образом, ступенька в 2 нм соответствует одному окисленному слою (состоящему из  $\text{MoO}_3 + \text{Se}_2\text{O}_3$ ), а полная толщина окисленного слоя составляет около 3 нм. Таким образом, на рисунке 4.7(а) наблюдается один окисленный слой, а на рисунке 4.7(б) - два слоя. Анизотропный режим более чувствителен к параметрам окисления, чем изотропный, и на него может влиять множество факторов. Тем не менее в рамках данного исследования показано, что этот режим проявляется в условиях относительно низкой влажности воздуха (40–50 %) и коротких (0.1–0.5 мс) высоковольтных (25–30 В) импульсах. Используя эти параметры, можно подавлять растворение оксида. В таких условиях окисление определяется прежде всего анизотропией электрических и химических свойств. Хорошо известно, что ДПМ проявляют анизотропию во время роста методом химического осаждения из газовой фазы (ГФЭ) и травления. Например, в нескольких исследованиях [30,242,243] сообщается, что ДПМ образуют треугольные флейки во время ГФЭ-роста и треугольные полости во время травления. Этот факт связывают со сравнительной химической стабильностью зигзагообразных ребер на основе Мо [32,243,244]. Согласно классической теории роста кристаллов быстро растущие ребра исчезают, а медленно растущие ребра ограняют кристалл [245]. На основании данных, полученных о росте и травлении, есть все основания полагать, что кинетика анизотропного окисления похожа. Менее химически стойкие ребра окисляются, тогда как более химически стойкие ребра останавливают окисление. Когда окисление происходит вблизи зонда, если электрическое поле превышает определенный порог, любое направление может быть окислено. Однако по мере удаления от зонда электрическое поле ослабевает, и становится существенной разница между порогами окисления разных направлений. На определенном расстоянии условия для окисления зигзагообразных краев становятся недостаточными, и внутри зигзагообразных краев образуется треугольная окисленная область. Таким образом, можно определить направления zigzag и armchair как в верхнем, так и в нижнем слоях (см. вставку на рис. 4.7(б)). Поэтому ЛАО можно использовать не

только как метод модификации поверхности, но и как метод исследования. Взаимная ориентация слоев является одним из важнейших параметров ДПМ материалов. Существует множество работ по изучению типа упаковки таких структур в процессе роста, в которых наглядно показано, что фазу и тип укладки слоев можно определить по углу между направлениями zigzag или armchair [242,246–248]. Кроме того, в [244] кристаллографические направления в чешуйках MoS<sub>2</sub> определялись с помощью термически окисленных треугольников. Как видно из рисунка 4.7(б), нижний треугольник повернут на 180° относительно верхнего. Это соответствует фазе 2H и типу упаковки АВ. Схема этой структуры показана на рисунке 4.7(г). Монокристалличность слоя можно оценить, сравнивая ориентацию окисленных треугольников в разных точках флейка. Как показано на рисунке 4.7(б), треугольники имеют одинаковую ориентацию, которая остается строго постоянной по всему флейку. Треугольник на рисунке 4.7(а) ориентирован по-другому, потому что эта область находится на другом флейке.

Очевидно, что такой феномен, как анизотропное окисление сильно снижает латеральное разрешение литографии ДПМ с помощью ЛАО. Несмотря на то, что, как было показано выше, анизотропное окисление может являться методом исследования кристаллической фазы и ориентации слоёв, этот эффект рассматривается в ряде работ как паразитный. Для подавления этого процесса и получения разрешения литографии сравнимого с представленным в данном исследовании, группа Y. Ruu, A. Dago и R. Garcia применяла особую подготовку образцов. Перед проведением литографии образцы предокислялись в кислородной плазме. Это создавало поверхностный слой оксида, который ограничивал анизотропное окисление вблизи зонда (в области самого сильного электрического поля). Таким образом, в данной интереснейшей работе, группе удалось добиться разрешения около 10 нм. Стоит отметить изобретательность такого подхода и по достоинству оценить результат. Однако в рамках наших исследований (опубликованных буквально в один месяц с работой группы Y. Ruu, A. Dago и R. Garcia), было продемонстрировано, что такое разрешение

литографии может быть получено без применения предварительной обработки образцов. Детальное исследование режимов окисления позволило разделить параметры окисления, при которых наблюдается анизотропное и изотропное окисление, и даже наблюдать оба режима в рамках одного эксперимента (см. рис. 4.8).

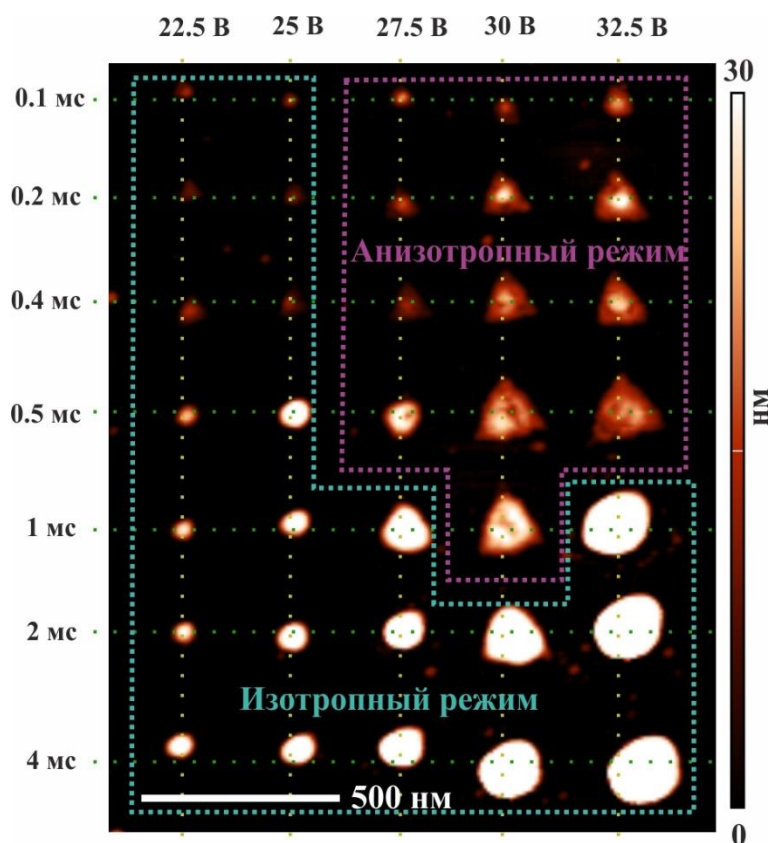


Рисунок 4.8 – Переход между изотропным и анизотропным режимами окисления. Относительная влажность = 58 %. Зонд с покрытием  $W_2C$  и радиусом кривизны 30 нм. [A7]

На рисунке 4.8 можно видеть, как можно настраивать режим окисления, изменяя параметры окисления. При «промежуточной» влажности воздуха (между 60-65% при изотропном окислении и 40-50% при анизотропном окислении) короткие и высокие импульсы напряжения приводят к анизотропному окислению, а относительно низкие импульсы приводят к изотропному окислению.

#### 4.4. Вывод к Главе 4

1. Исследованы режимы окисления графена на SiC в контактном режиме. Показано максимальное разрешение литографии в 10 нм при влажности воздуха ~45%, напряжении 6 В, скорости зонда 0.2 мкм/с и времени экспозиции 10 мс.

2. Детально исследован процесс локального анодного окисления MoSe<sub>2</sub>. Обнаружены и параметрически разделены два режима окисления – изотропный и анизотропный.

3. Для изотропного режима ( $V = 15\text{--}27,5$  В,  $t = 0,1\text{--}4$  мс,  $RH = 60\text{--}65$  %) определён порог окисления и влияние напряжения и времени воздействия на высоту и диаметр окисленной точки. На основании этих данных модифицировано классическое уравнение кинетики окисления с учетом свойств MoSe<sub>2</sub> и его растворимого в воде оксида для более точного соответствия экспериментальным данным. С помощью ЛАО-литографии на поверхности флейков MoSe<sub>2</sub> было создано несколько литографических узоров, чтобы продемонстрировать достоверность полученных данных. Максимально стабильное достигнутое разрешение составило около 10 нм. Ошибка в разрешении паттерна из-за изменения ширины линии составляет ~ 2 нм. Эти результаты показывают потенциал ЛАО как метода нанолитографии с высоким разрешением для изготовления устройств на основе тонких слоев ДПМ.

4. В анизотропном режиме ( $V \approx 25\text{--}30$  В,  $t = 0,1\text{--}0,5$  мс,  $RH = 40\text{--}50$  %) окисление приводит к образованию треугольников, которые окисляются внутри зигзагообразных краев. Это позволяет определить направления zigzag и armchair в окисленном слое. В случаях, когда окисление затрагивает несколько слоев, как показано в настоящей работе, можно определить взаимную ориентацию слоев и, как следствие, фазу, тип упаковки и монокристалличность ДПМ флейков. Флейки, использованные в наших экспериментах, имели фазу 2H и АВ-укладку, по крайней мере, для двух самых верхних слоев. Эти результаты позволяют сделать вывод, что ЛАО является перспективным инструментом исследования материалов с сильной анизотропией свойства, частности ДПМ.

## **Глава 5 – Использование локального анодного окисления для создания MoSe<sub>2</sub> наноструктур с промежуточной (2D/3D) размерностью для усиления фотолюминесценции.**

Обширные и полные знания о процессе локального анодного окисления, приведенные в предыдущей главе, позволили перейти к использованию ЛАО-литографии для формирования наноструктур из MoSe<sub>2</sub>. В данной главе речь пойдет о новом подходе к усилению фотолюминесценции многослойных флейков, перенесенных на подложку с металлическим покрытием. Показано, что при определенном размере создаваемой наноструктуры происходит формирование квазинеzáвисимых (квази-2D) слоёв внутри изначальной (3D) структуры. Фотолюминесценция таких структур усилена примерно на три порядка относительно изначальной структуры, а рамановские моды демонстрируют и 2D, и 3D составляющие одновременно. Для образования подобных структур предложен механизм, который подтверждается серией экспериментов и моделированием. Сформированные многослойные наноструктуры MoSe<sub>2</sub> на Au могут демонстрировать интенсивность ФЛ того же порядка, что и монослой MoSe<sub>2</sub> на SiO<sub>2</sub>. Таким образом, этот подход может быть использован для изготовления экситонных источников света с использованием многослойных флейков ДПМ, что является важным шагом на пути к созданию нанофотонных схем нового поколения.

### **5.1. Создания наноструктур различной формы и размеров на основе тонких флейков MoSe<sub>2</sub> с помощью ЛАО**

В качестве подложки, на которую переносились флейки ДПМ использовались Si (100) подложки покрытые 50 нм золота. Для получения флейков использовался коммерчески доступный объёмный кристалл MoSe<sub>2</sub> производства HQ Graphene (Нидерланды). Тонкие слои MoSe<sub>2</sub> получались методом микромеханического расщепления объёмного кристалла с помощью Blue Tare (то есть методом скотча) [249]. Затем эти чешуйки переносились на

покрытую золотом поверхность кремниевой подложки. Процесс переноса был организован напрямую с Blue Tare, без использования PDMS в качестве промежуточного шага. Несмотря на более эффективный выход, использование PDMS приводит к загрязнению поверхности остатками полимера [250]. Это может отрицательно сказаться на свойствах переносимых материалов или даже затруднить исследование полученных структур. Эксперимент выполнен на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) с использованием кремниевых зондов (NA\_NC, TipsNano) с резонансной частотой  $f_0 \approx 140$  кГц, коэффициентом жесткости  $k \approx 3.5$  Н·м<sup>-1</sup> и радиусом кривизны острия < 10 нм. Оптические и структурные свойства исследовали путем измерения спектров ФЛ и КРС соответственно. Для этих экспериментов использовали спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенный конфокальным микроскопом. Спектры были получены при комнатной температуре с использованием решетки 1800 мкм<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 1.1 см<sup>-1</sup>. Для измерений использовался объектив Olympus MPLN100× (NA = 0.9) для получения информации с площади около 0.5 мкм. Измерения проводились при непрерывном возбуждении с использованием лазерной линии 532 нм Nd:YAG-лазера. Чтобы предотвратить повреждение образцов, мощность лазера была ограничена 400 мкВт. Для получения информации о межслоевых колебательных модах использовался метод ультранизкочастотной рамановской спектроскопии. Линия Рэлея подавлялась с помощью набора из четырех фильтров (один полосовой фильтр и три вырезающих фильтра). Использование этой установки позволяло приблизиться к лазерной линии на расстояние 5 см<sup>-1</sup> [A9].

Эксперимент заключался в формировании областей MoSe<sub>2</sub> с определенным латеральным размером (какими именно будет обсуждаться ниже) внутри оксидного каркаса методом ЛАО. Параметры окисления были взяты из подробного исследования ЛАО литографии, представленного в предыдущей главе [A7]; а именно относительная влажность 60–65%, время экспозиции от 0.1 мс до 4 мс и напряжение от 15 В до 27.5 В.

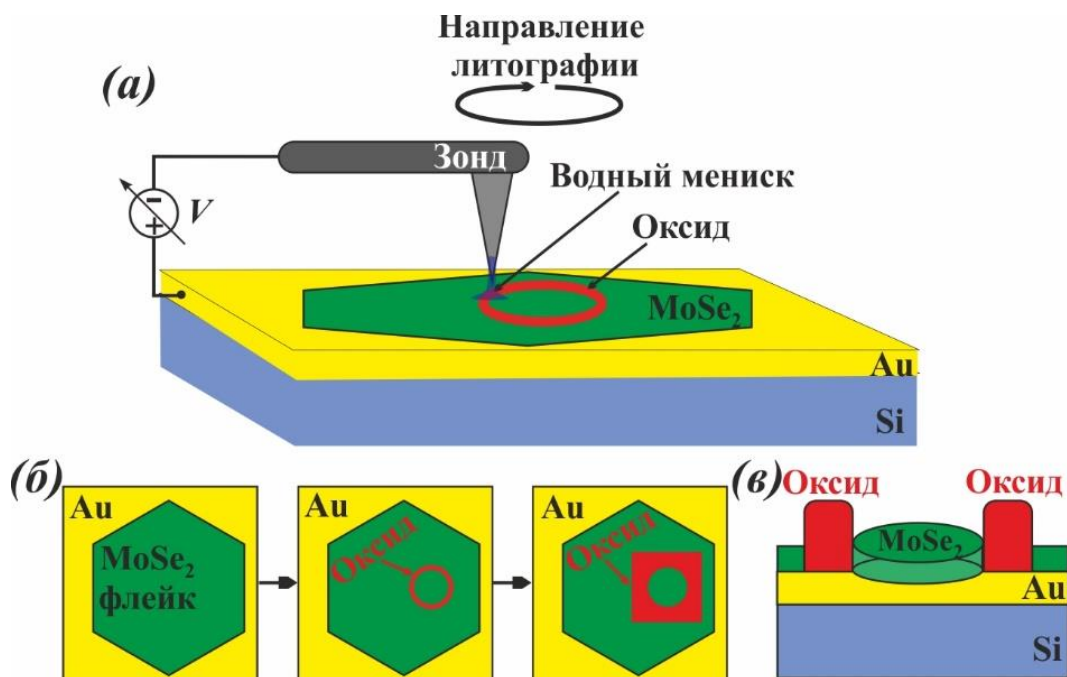


Рисунок 5.1 – (а) Общая схема ЛАО. (б) Последовательность формирования наноструктуры. (в) Схема конечной наноструктуры. [A9, A10]

Как видно на рисунке 5.1(а), золотое покрытие использовалось в качестве анода, а зонд — в качестве катода. ЛАО выполняли в полуконтактном режиме с амплитудой свободных колебаний около 10 нм и отношением амплитуд ограниченных и свободных колебаний около 0.7-0.8 [176]. Эксперимент проводился в условиях регулируемой влажности воздуха, которая составляла около 65 %. Для окисления структуры точно под зондом использовались короткие ( $t = 0.1\text{--}4$  мс) и высокие ( $V = 17.5\text{--}25$  В) импульсы напряжения. Последовательность изготовления наноструктур показана на рисунке 5.1(б). После выбора подходящего флейка производилось точечное окисление поверхности по выбранному контуру, чтобы получить наноструктуру определенной формы и размеров. Затем, когда наноструктура была электрически изолирована от остальной части флейка, область вокруг неё окислялась в более грубом режиме ( $V = 22.5\text{--}27.5$  В,  $t = 2\text{--}10$  мс), чтобы исключить влияние флейка на измерения (см. рис. 5.1(б)). На рисунке 5.1(в) показано поперечное сечение готовой структуры. Созданная область полностью изолирована от остальной части флейка широким оксидным барьером. На рисунке 5.2 показаны изображения АСМ, демонстрирующие весь процесс создания наноструктур.



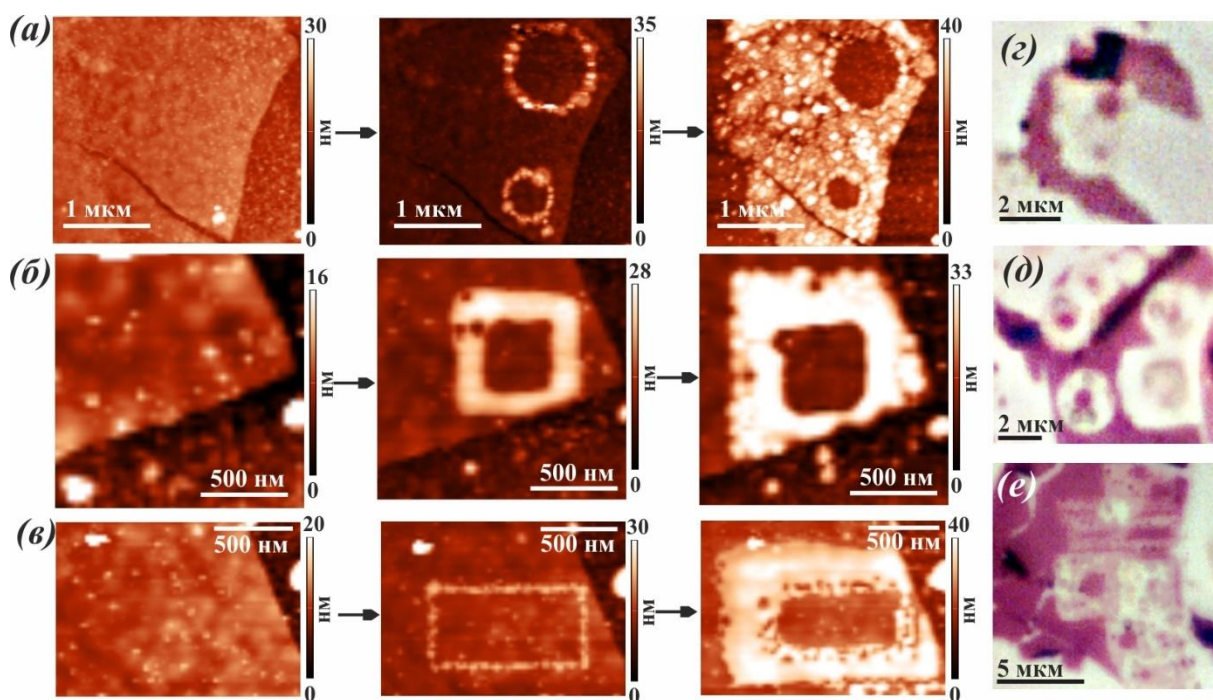


Рисунок 5.2 – (а)–(в) АСМ-изображения процесса создания наноструктур различной формы: (а) круги диаметром 0.9 и 0.4 мкм (соответствует оптическому изображению (д)); (б) квадрат размером  $0.5 \times 0.5$  мкм; (в) прямоугольник размером  $1 \times 0,5$  мкм (соответствует оптическому изображению на рисунке (е)). (д)–(е) Оптические изображения соответствующих флейков. Флейки и наноструктуры имеют фиолетовый цвет. Оксид прозрачен для видимого света (или может казаться серым, когда толщина значительна). [A9]

На рисунках 5.2(а-в) показаны три этапа процесса изготовления нескольких наноструктур. На рисунке 5.2(а) показано формирование кругов диаметром 0.9 и 0.4 мкм, на рисунке 5.2(б) — квадрата размером  $0.5 \times 0.5$  мкм, на рисунке 5.2(в) — прямоугольника размером  $1 \times 0.5$  мкм. Оптические изображения показаны на рисунках 5.2(д-е). Изображения АСМ на рисунках 5.2 (а) и (в) соответствуют оптическим изображениям на рисунках 5.2 (д) и (е) соответственно. На оптических изображениях флейки и наноструктуры имеют фиолетовый цвет. Оксид  $\text{MoSe}_2$  прозрачен для видимого света (или может казаться серым, когда толщина значительна) [A7]. На оптических изображениях наноструктуры выглядят как фиолетовые области, окруженные белой или серой областью. Более 10 наноструктур представлено на оптических изображениях. Однако общее количество созданных и исследованных наноструктур превышает 50. Для изготовления наноструктур использовались флейки толщиной от 6 до 30

нм. Были созданы круглые наноструктуры диаметром от 0.2 до 2 мкм и прямоугольные размером от 0.4×0.4 мкм до 2×1 мкм [A9, A10].

## 5.2. Исследование фотолюминесценции наноструктур

Оптические свойства созданных наноструктур исследовались методом микро-фотолюминесценции (ФЛ). Независимо от формы многие наноструктуры демонстрировали ФЛ значительно усиленную относительно изначальных флейков. Спектры ФЛ можно увидеть на рисунке 5.3(a).

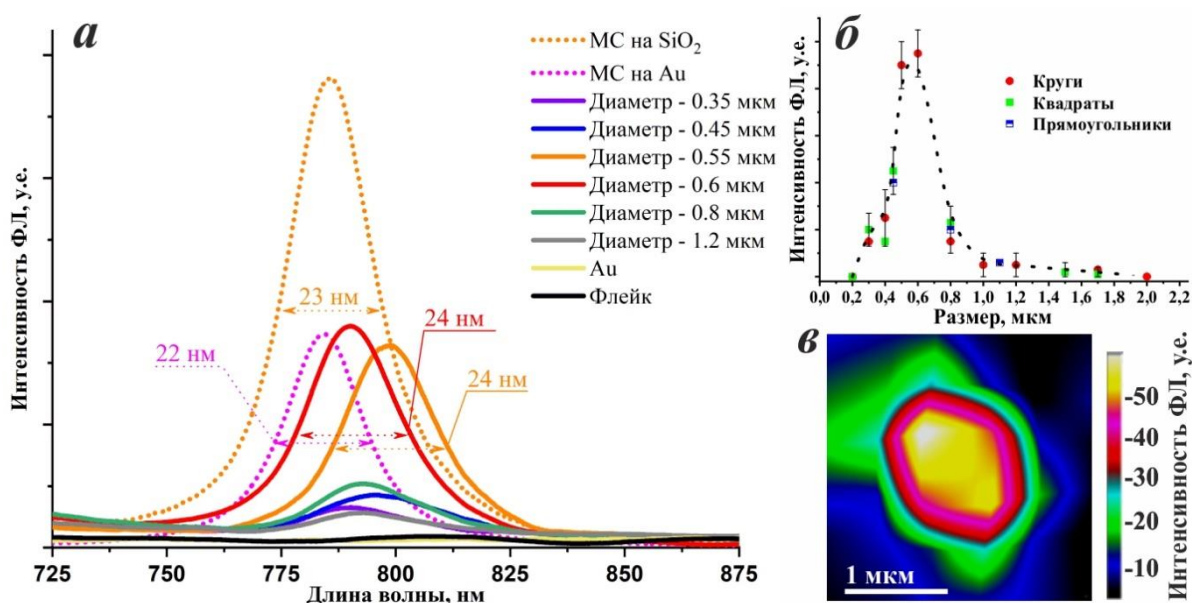


Рисунок 5.3 – (a) Спектры ФЛ наноструктур разного диаметра. (б) Зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры. Черная пунктирная линия является ориентиром для глаз. (в) Картирование ФЛ наноструктуры. [A9, A10]

Для сравнения были измерены спектры ФЛ золотой подложки, флейков вблизи наноструктур и полученного от того же кристалла монослоя (МС) MoSe<sub>2</sub> на SiO<sub>2</sub> (оранжевая пунктирная линия). Как и ожидалось, многослойный флейк на покрытой металлом подложке не показывает заметной ФЛ (нижняя черная линия). Однако видно, что наноструктуры диаметром 0.8 мкм демонстрируют интенсивность ФЛ лишь на порядок ниже, чем у монослоя на SiO<sub>2</sub>. Это можно сравнить с разницей интенсивностей ФЛ монослойных и двухслойных флейков MoSe<sub>2</sub> на диэлектрике [224]. Наноструктуры диаметром 0.5-0.6 мкм демонстрируют почти половину интенсивности ФЛ монослоя на SiO<sub>2</sub>. Большинство пиков ФЛ лежат между 790 и 800 нм и соответствуют сдвинутому

в длинноволновую область монослою. На рисунке 5.3(б) показана зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры. Кроме того, несмотря на то, что форма наноструктуры не влияет на усиление ФЛ, на кривой интенсивность-размер имеется явный максимум. В ходе анализа экспериментальных данных было обнаружено, что по крайней мере одно из измерений наноструктуры должно находиться в определенном диапазоне (примерно от 0.3 до 0.8 мкм) для достижения максимального улучшения. Например, прямоугольная наноструктура  $0.5 \times 2$  мкм продемонстрировала более сильную ФЛ, чем квадратная наноструктура  $1 \times 1$  мкм. Причина этого эффекта будет обсуждаться далее.

В целом исследование ФЛ показало, что полученные наноструктуры демонстрируют уровень ФЛ, который можно считать экстраординарным по следующим причинам. Хорошо изучено, что монослой демонстрирует сильную фотолюминесценцию за счет прямой запрещенной зоны и большой энергии связи экситона, но при увеличении количества слоев эти свойства резко ослабевают. Прямая запрещенная зона в  $\text{MoSe}_2$  сохраняется до толщины двух слоев, а интенсивность ФЛ, как уже упоминалось, падает на порядок для каждого дополнительного слоя [224]. В наших экспериментах использовались чешуйки толщиной от 6 до 30 нм. Кроме того, хорошо известно, что покрытые металлом подложки гасят ФЛ ДППМ из-за эффективного переноса заряда между флейком и металлической подложкой. Этот эффект имеет место и в нашем случае, поскольку для реализации ЛАО необходимы проводящие подложки. Все это означает, что интенсивность ФЛ нашей структуры должна быть как минимум на три порядка ниже, чем у монослоя на  $\text{SiO}_2$ . Вместо этого созданные наноструктуры демонстрируют значительный уровень ФЛ, от 0.1 до 0.5 от уровня монослоя на  $\text{SiO}_2$ .

Столь сильное усиление ФЛ ставит вопрос о наличие какого-либо резонанса. Однако толщина этих наноструктур слишком мала, чтобы поддерживать привычные типы резонансов, такие как Фабри-Перо или Моды Шепчущей Галереи. Однако такой резкий рост интенсивности ФЛ может быть

связан и с изменением оптических свойств самого материала наноструктуры, а именно с его переходом от толстого непрямоугольного слоя к прямоугольной малослойной или монослойной структуре. Например, в работе [227] авторы используют ЛАО для создания монослойных островков  $\text{MoS}_2$  на краю окисленной области. Чтобы выяснить, связаны ли наши результаты с этим эффектом, были измерены спектры ФЛ краев наноструктур, а также записаны карты ФЛ. В нашей работе края с доминирующими сигналами ФЛ обнаружены не были. В структурах с радиусом 2 мкм ФЛ не наблюдается ни в центре, ни по краям. На рисунке 5.3(в) отчетливо виден максимальный сигнал ФЛ в центре структуры. Кроме того, усиление сильно зависит от размера структуры (см. рис. 5.3(б)), что не может быть связано с образованием монослойных островков на краях. Это позволяет предположить, что природа наблюдаемого эффекта иная. Для выявления этой природы методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследовались структурные изменения в полученных наноструктурах.

### **5.3. Исследование структурных свойств наноструктур методом комбинационного рассеяния света**

Для надежного определения числа слоев в  $\text{MoSe}_2$  крайне важен анализ низкочастотных ( $\nu < 35 \text{ см}^{-1}$ ) линий комбинационного рассеяния света (КРС). Эти линии соответствуют сдвиговой и дышащей фононным модам, связанным со смещением слоев  $\text{MoSe}_2$  относительно друг друга в плоскости слоев и перпендикулярно ей соответственно. Они крайне чувствительны к любым изменениям межслоевого взаимодействия. Как упоминалось ранее, было изготовлено более 50 наноструктур. В результате совместного анализа спектров КРС и ФЛ для каждой структуры наблюдалась прямая зависимость, что чем сильнее эффект усиления ФЛ, тем больше разница между флейком и наноструктурой в спектрах КРС. Таким образом, чтобы подчеркнуть изменения в спектрах КРС, спектр наноструктуры с наиболее сильной ФЛ представлен на рисунке 5.4 в сравнении со спектром флейка, использованного для изготовления

этой наноструктуры. Наноструктуры с меньшей интенсивностью ФЛ демонстрируют аналогичные, но менее заметные изменения.

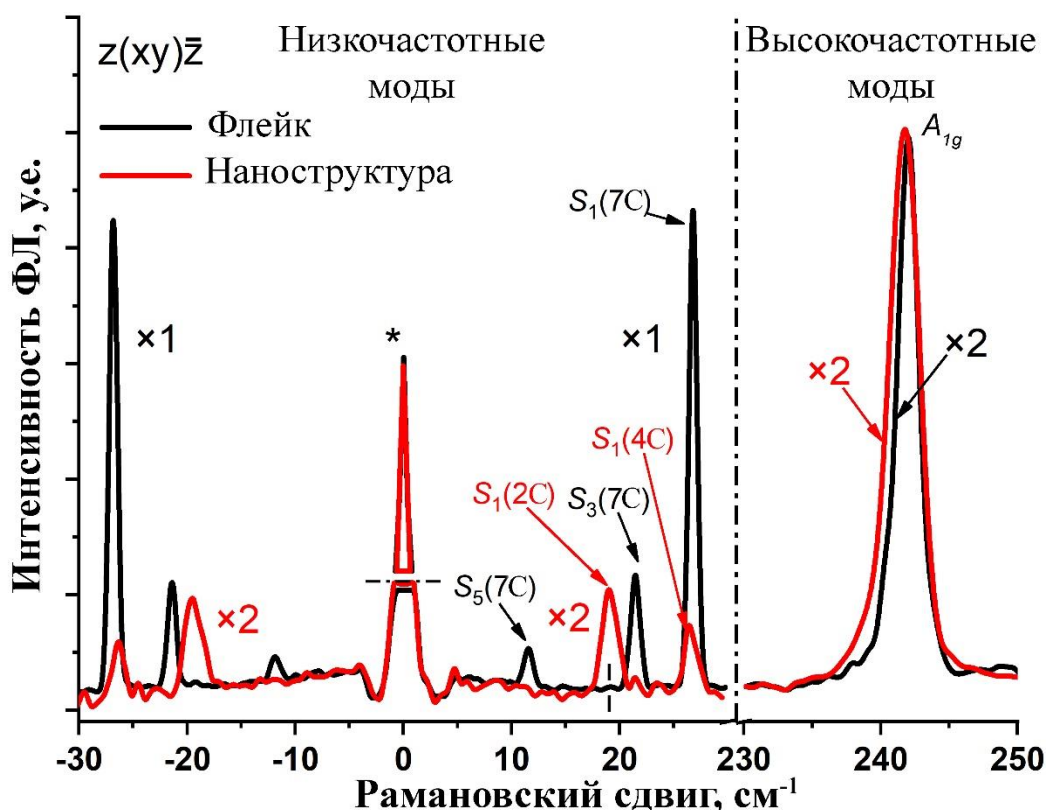


Рисунок 5.4 – Спектры комбинационного рассеяния неокисленного флейка (черная линия) и наноструктуры с наиболее сильной ФЛ (красная линия), снятые в геометрии  $z(xy)z^{-1}$  (обозначения Порто). Обозначения низкочастотных линий даны в соответствии с данными работы [251]. Звездочка обозначает линию Рэля лазера. [A9]

Как видно из рисунка 5.4, в области высоких частот в обоих спектрах доминирует сильная линия  $A_{1g}$ . Положение линии  $A_{1g}$  претерпевает красное смещение на  $1.5 \text{ см}^{-1}$  [252], когда происходит переход от многослойной структуры ( $N > 7$ ) к монослою. В нашем случае линия  $A_{1g}$  наноструктуры смещена на  $0.8 \text{ см}^{-1}$  по отношению к линии  $A_{1g}$  в спектре флейка (с  $242$  до  $241.2 \text{ см}^{-1}$ ). Также наблюдается явное уширение линии  $A_{1g}$ , ширина которой на полувысоте увеличивается с  $1.5 \text{ см}^{-1}$  для флейка до  $2.1 \text{ см}^{-1}$  для наноструктуры. Низкочастотные линии в спектре флейка полностью повторяют линии семислойного  $\text{MoSe}_2$ , представленные в литературе [251], что хорошо согласуется с данными АСМ. Однако низкочастотный спектр КРС наноструктуры в этой области частот совершенно иной. Вместо острых и

интенсивных рамановских пиков флейка наблюдаются только две слабые линии. Первая на  $19 \text{ см}^{-1}$  лежит очень близко к положению линии  $S_1$  в спектре двухслойного (2С)  $\text{MoSe}_2$ , а вторая на  $26.5 \text{ см}^{-1}$  имеет ту же частоту, что и линия  $S_1$  четырехслойного (4С)  $\text{MoSe}_2$  [251]. Поскольку для монослоя сдвиговая мода в низкочастотной области отсутствует, анализ спектра наноструктуры позволяет предположить, что наблюдается суперпозиция спектров  $\text{MoSe}_2$  разной толщины. А именно, одновременно наблюдаются спектры монослойного, бислойного и четырехслойного флейков  $\text{MoSe}_2$ . В рамках этого предположения можно объяснить и наблюдаемое уширение линии  $A_{1g}$ . Таким образом, можно предположить, что при ЛАО продукты реакции могут интеркалировать между слоями, разрывая большую часть межслоевых связей. Наличие таких интеркалированных слоев также может объяснить своеобразное положение пиков ФЛ между 790 и 800 нм. В работах [253,254] авторы показывают, что 1% деформация растяжения в монослое  $\text{MoSe}_2$  приводит к сильному красному смещению пика А-экситона на  $\sim 30$  нм и уменьшению интенсивности в 2 раза. Учитывая, что толщина структуры увеличивается в 3 раза при окислении, весьма вероятно, что деформация такого порядка может иметь место в монослое, окруженном окисленной областью. Это предположение будет рассмотрено ниже. Также данные КРС позволили подтвердить совершенно иной механизм образования монослоев в [227] и нашей работе. В работе [227] монослои образуются на краях окисленных ямок за счет хорошего теплопереноса от последнего монослоя к золотой подложке. Кроме того, окончательная структура представляет собой Au/монослой/толстый оксидный слой. В нашей работе квазисвободные монослои создаются внутри многослойных чешуек за счет интеркаляции оксидов между слоями под действием ЛАО. Таким образом, предложенный подход позволяет контролировать форму, размер и наличие монослоев. Окончательная структура состоит из Au/(квазисвободные монослои внутри многослойного  $\text{MoSe}_2$ ), что может быть перспективной платформой для нанофотоники.

## 5.4. Механизм расслаивания

Учитывая все данные КРС и ФЛ, а также зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры, предлагается следующий механизм расслаивания при ЛАО (см. рис. 5.5).

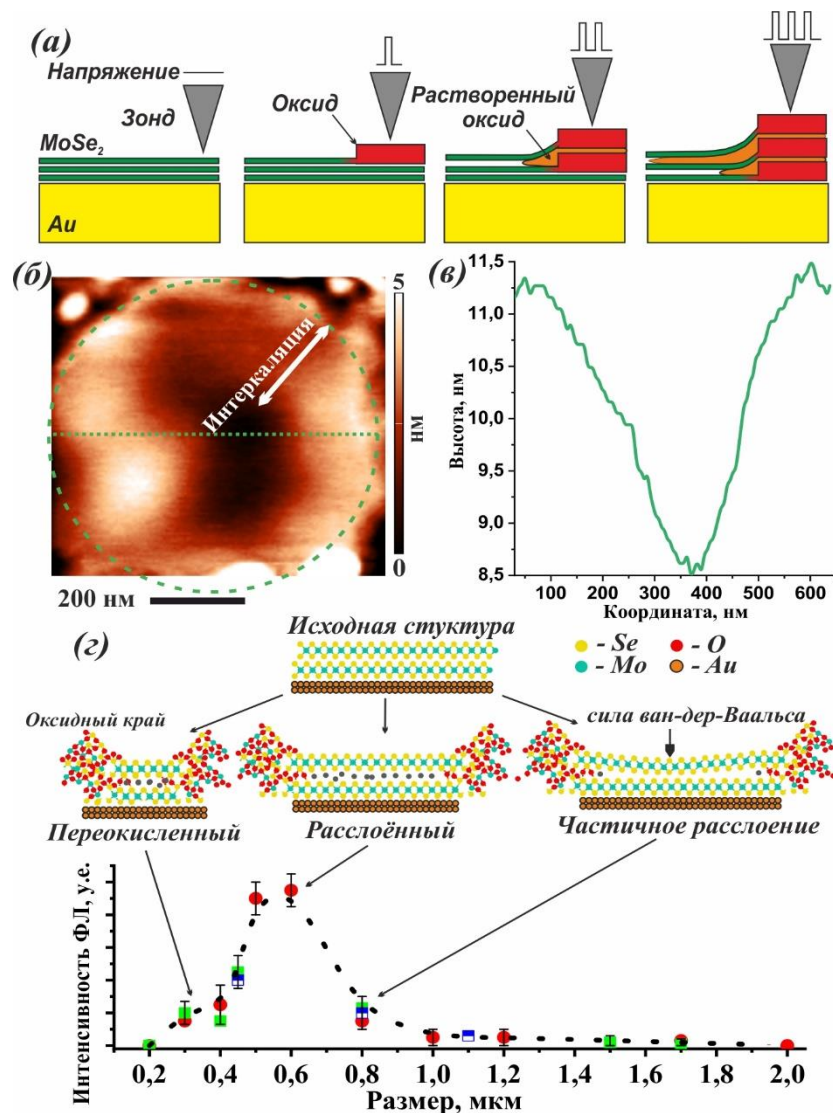


Рисунок 5.5 – (а) Схема расслоения в процессе окисления. Зеленые прямоугольники — слои MoSe<sub>2</sub>. Красные прямоугольники — окисленные слои (MoO<sub>3</sub> + Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Оранжевые области — это жидкие оксиды, растворенные в поверхностной водной пленке. Демонстрируются три последовательных импульса напряжения. (б) Топография наноструктуры, демонстрирующей усиленную фотолуминесценцию. (в) Профиль высоты наноструктуры. (г) Наноструктуры разных размеров и их ФЛ. Черная пунктирная линия является ориентиром для глаз. [A9]

Наиболее важным аспектом предложенного механизма расслоения является зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры (см. рис.

5.3(б)). Этот ярко выраженный пик не может быть объяснен каким-либо резонансом, поскольку толщина наноструктур слишком мала [255]. Однако размер наноструктуры может влиять на процесс расслоения. Окисление приводит к значительному увеличению толщины структуры. Монослой  $\text{MoSe}_2$  (0.75 нм толщиной) после окисления превращается в оксидный слой толщиной  $\sim 3$  нм [A7]. Поскольку окисление происходит сверху вниз, то при использовании точечного режима (для создания наноструктуры подается несколько сотен импульсов) каждый последующий окисленный слой вытесняет предыдущие слои (см. рис. 5.5(a)). Таким образом, при окислении многослойной структуры участки вблизи окисленных краев подвергаются заметному смещению и, как следствие, растяжению. Образовавшиеся пустоты между смещенными слоями могут быть заполнены растворенным оксидом. Этот процесс показан на рисунке 5.5(a). Со временем водорастворимый оксид растворяется в поверхностной водной пленке, и высокие края оксида исчезают. В результате края наноструктуры опускаются вниз, а напряжение уменьшается. Однако интеркалированные между слоями вещества остаются там. Эти внедренные вещества вызывают некоторое натяжение, а также нарушают связи между слоями. На рисунке 5.5(б) показана типичная топография наноструктуры, демонстрирующей усиленную фотолюминесценцию. Как можно заметить в поперечном сечении (см. рис. 5.5(в)), края приподняты примерно на 3 нм по сравнению с центром наноструктуры. Также можно оценить среднюю длину интеркаляции по рисунку 5.5(б), которая составляет около 250 нм. Такой длиной интеркаляции можно объяснить зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры (см. рис. 5.5(г)). Если эта длина составляет порядка 250–300 нм, то наноструктура диаметром 500–600 нм должна состоять из полностью расслоившихся слоев и, как следствие, иметь наибольшую интенсивность ФЛ (этот случай обозначен как «Расслоённая» на рисунке 5.5(г)). Уменьшение размера наноструктуры приводит к увеличению вклада безызлучательной рекомбинации в окисленных границах и, как следствие, к снижению интенсивности ФЛ (этот случай обозначен как «Переокисленным» на рисунке



5.5(з)). Кроме того, уменьшается площадь сбора сигнала ФЛ. С другой стороны, увеличение размера наноструктуры приводит к усилению силы ван-дер-ваальса между слоями. Эта сила стягивает слои и эффективно предотвращает интеркаляцию инородных атомов между слоями, т. е. наноструктуры большого диаметра остаются многослойными (этот случай обозначен как «Частично расслоенный» на рисунке 5.5(з)). Это объясняет, почему наноструктуры большого диаметра (более 800 нм), не демонстрирующие усиленной ФЛ, имеют плоскую форму и не имеют такого углубления в центре. Все упомянутые случаи представлены на рисунке 5.6.

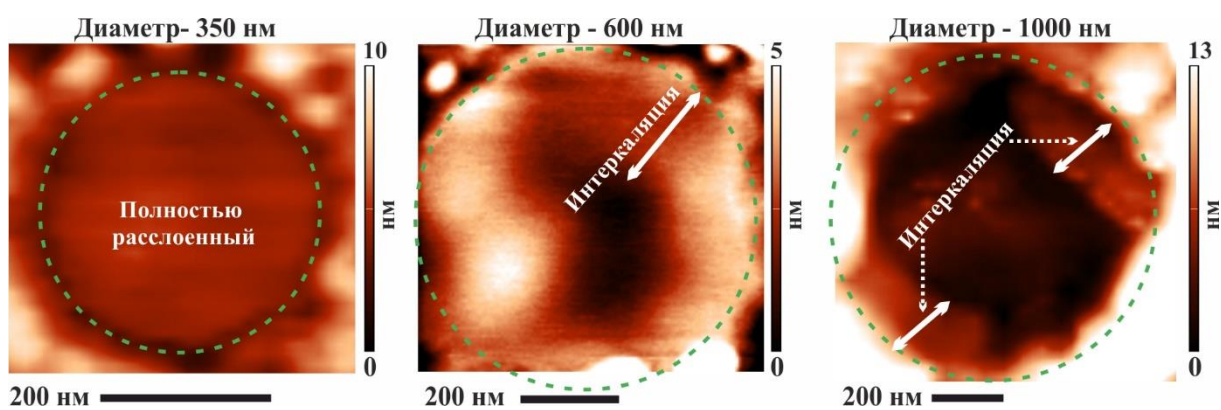


Рисунок 5.6 – Примеры круглых наноструктур разного размера с разной степенью интеркаляции. [A9]

Предложенный механизм также успешно объясняет, почему для усиленной ФЛ достаточно только одного геометрического измерения наноструктуры, попадающего в «диапазон усиления», тогда как другое измерение может быть значительно больше – если максимальное расстояние между окисленными краями наноструктуры находится в этом диапазоне, слои между ними будут интеркалированы. Например, в наших экспериментах прямоугольная наноструктура размером  $0.8 \times 2.5$  мкм продемонстрировала ту же интенсивность ФЛ, что и круглая наноструктура диаметром 0.8 мкм (см. рис. 5.7).

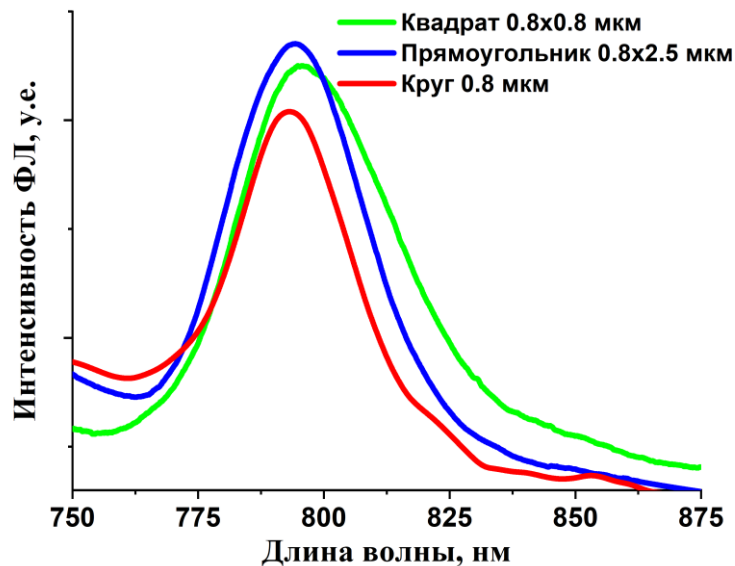


Рисунок 5.7 – Спектры фотолюминесценции квадратных, прямоугольных и круглых наноструктур с размером одного из измерений 0.8 мкм. [A9]

На рисунке 5.7 видно, что квадратная, прямоугольная и круглая структуры демонстрируют схожие спектры фотолюминесценции. Причиной такого сходства является тот факт, что все эти структуры имеют хотя бы одно измерение размером 0.8 мкм, что обеспечивает эффективную интеркаляцию оксидов и образование квазисвободных монослоев.

Для подтверждения предложенной модели можно применить несколько подходов. Общим недостатком любого расчета или моделирования является то, что учитывается только механическая сторона расслоения, но упускается процесс интеркалирования атомов инородных веществ между слоями, играющий исключительно важную роль. Тем не менее даже грубые оценки могут быть полезны для объяснения экспериментальных данных. Прежде всего применим простейший подход, который может быть реализован аналитически. Предположим, что в такой структуре есть только две фундаментальные энергии — ван-дер-ваальсова энергия сцепления между слоями ( $F_{\text{вдВ}}$ ) и упругая энергия простой пружины, сжатой при разрастании окисленных ребер наноструктуры ( $F_{\text{упр}}$ ) (см. рис. 5.8(a)). Для расчета использовались следующие значения: высота подъема края ( $z$ ) — 20 нм, константа упругости монослоя  $\text{MoSe}_2$  ( $k$ ) —  $180 \text{ Н м}^{-1}$  [256], энергия ван-дер-ваальса ( $E_0$ ) составляет  $60 \text{ мэВ атом}^{-1}$  [257], а постоянная

решетки ( $a$ ) равна  $3.3 \text{ \AA}$  ( $r$  — радиус окружности, вписанной в элементарную ячейку) [258]. Тогда упругая энергия наноструктуры  $\text{MoSe}_2$  равна:

$$E_{\text{упр}} = \frac{kz^2}{2} \quad (1)$$

Энергия ван-дер-ваальса пропорциональна числу атомов ( $N$ ), участвующих во взаимодействии. Энергия ван-дер-ваальса наноструктуры  $\text{MoSe}_2$  равна:

$$E_{\text{вдВ}} = N * E_0 = \frac{S_{\text{наностр}}}{S_{\text{ячейки}}} * E_0, \quad (2)$$

где  $S_{\text{наностр}}$  — площадь наноструктуры,  $S_{\text{ячейки}}$  — площадь ячейки, содержащей один атом. Если  $E_{\text{упр}} > E_{\text{вдВ}}$ , возможно расслоение слоев в такой наноструктуре.

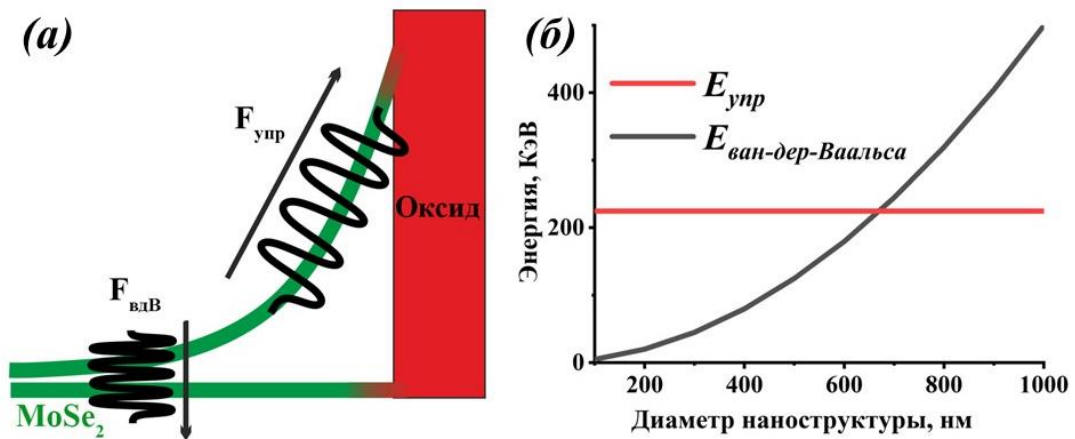


Рисунок 5.8 – (а) Схематическое изображение структуры и распределения сил. (б) Значения  $E_{\text{упр}}$  и  $E_{\text{вдВ}}$  для разного диаметра структуры, рассчитанные аналитически на основании выражений (1) и (2).

Зависимость на рисунке 5.8(б) показывает, что пока диаметр наноструктуры не превышает  $\sim 650$  нм, упругая энергия выше ван-дер-ваальсовой и расслаивание энергетически выгодно. Когда диаметр наноструктуры превышает  $\sim 650$  нм, энергия ван-дер-ваальса становится больше, чем энергия упругости, и расслаивание затрудняется. Как упоминалось выше, наибольший диаметр наноструктур, демонстрирующих заметное усиление ФЛ в эксперименте, составлял около 800 нм. Стоит отметить, что хотя этот простой

расчет имеет массу допущений и использует ряд предположений, он хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотрим более сложную модель. Было проведено численное моделирование системы с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics для оценки длины расслоения. Такое моделирование позволяет учесть гибкость и провисание тонких слоев  $\text{MoSe}_2$ . Это важно из-за точечного окисления, которое создает напряжение в каждой окисленной точке. При моделировании использовались следующие параметры: модуль Юнга монослоя  $\text{MoSe}_2 = 300$  ГПа [259] и сила ван-дер-ваальсовой адгезии  $= 0.55$  Дж  $\text{м}^{-2}$  [260]. Результаты моделирования представлены на рисунке 5.9.

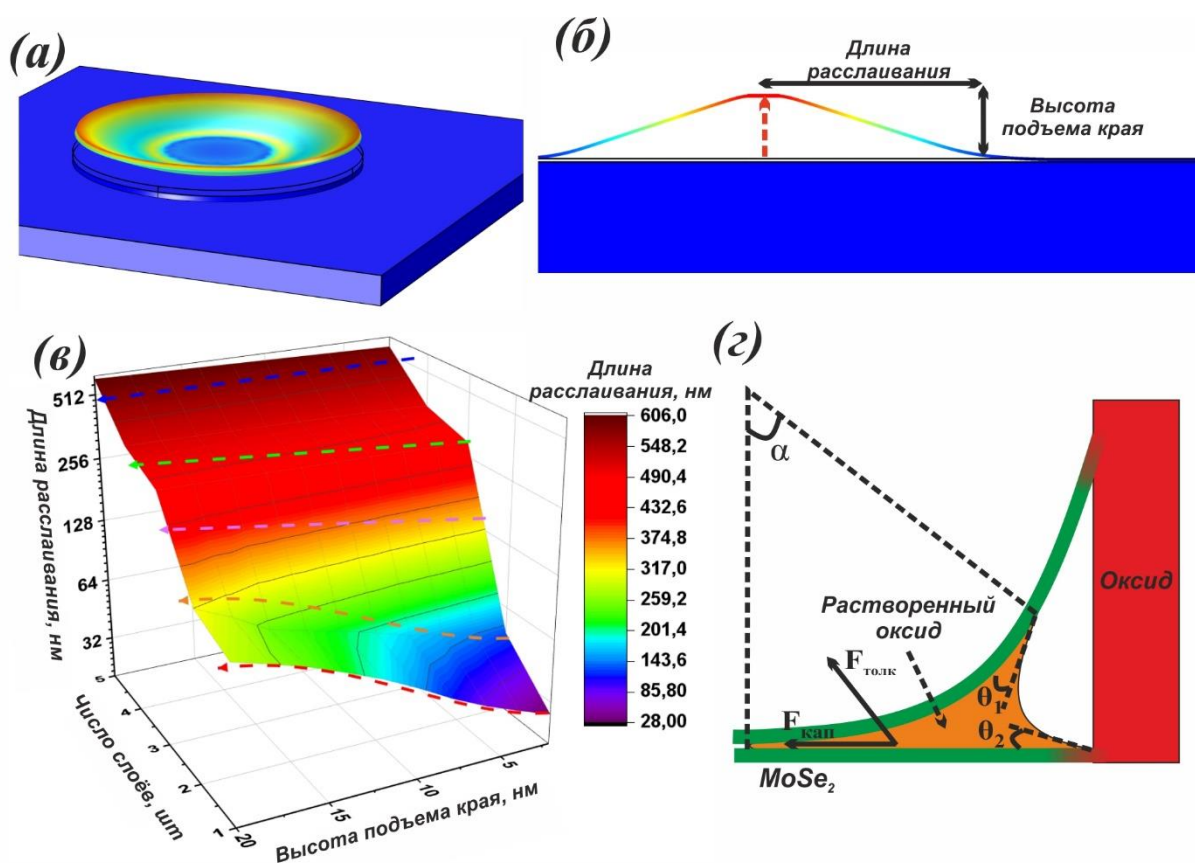


Рисунок 5.9 – Моделирование процесса расслаивания в COMSOL. (а) 3D-моделирование наноструктуры диаметром 600 нм. (б) Схема 2D-моделирования. (в) Визуализация набора данных, полученных в результате 2D-моделирования. (г) Схема мениска и капиллярных сил в наноструктуре. [A9]

Как видно на рисунке 5.9(а), выбранные параметры моделирования позволили получить трехмерную картину, воспроизводящую

экспериментальную топографию (см. рис. 5.5(б)). Таким образом, эти параметры кажутся наиболее подходящими для нашего моделирования и переносятся в 2D-модель (см. рис. 5.9(б)). В ходе моделирования варьировалось смещение по оси  $z$  и количество слоев для получения данных о длине расслоения для флейков разной толщины. Полученные данные были нанесены на поверхность (см. рис. 5.9(в)). Как видно из рисунка 5.9(в), увеличение смещения по оси  $z$  и количества слоев приводит к увеличению длины расслоения, как и ожидалось. Стоит отметить, что окисление тонких флейков (3-5 слоёв) не приводило к усилению ФЛ. Это объясняется тем, что высота поднятия края в таком случае мала, что хорошо видно из представленного моделирования. Однако особое внимание следует уделить форме полученных кривых (цветные пунктирные линии). Как видно, в однослойном и двухслойном случаях наклон имеет  $s$ -образную форму, а флейки, состоящие из трех и более слоев, имеют прямолинейный наклон. Это означает, что однослойные и двухслойные флейки растягиваются и провисают, а более толстые – нет. Это можно объяснить тем, что однослойные и двухслойные флейки обладают значительной гибкостью и склонны к провисанию, тогда как более толстые флейки довольно жесткие и склонны расслаиваться целой стопкой слоёв. Между тем, как обсуждалось ранее в этом разделе, прогиб по краям наблюдается на наноструктурах с усиленной ФЛ и, по-видимому, играет ключевую роль в процессе расслоения. Кроме того, механизм окисления «сверху-вниз» создает благоприятные условия для моно-/бислойного расслоения. Возможность расслоения в виде трехслойных и более толстых стопок не исключается полностью, но из-за их непрямой запрещенной зоны их изучение с помощью ФЛ затруднено. Рисунок 5.9(в) показывает, что длина расслоения монослоя составляет около 130 нм. Это значение меньше экспериментального. Однако, как отмечалось выше, в данном моделировании учитывается только механическая сторона расслоения, но капиллярные силы также оказывают существенное влияние на процесс расслоения [261]. Чтобы учесть влияние капиллярной силы, был использован подход, подробно описанный в [261], и использовано следующее выражение:

$$F_{cap} = \frac{2\gamma_L(\cos \theta_1 + \cos \theta_2)}{\cos \alpha}, \quad (3)$$

где  $\gamma_L$  – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела вода–воздух ( $\sim 72.9$  мН·м<sup>-1</sup> при 20 °С),  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы смачивания воды на отслоившемся слое и подложке (в нашем случае материалы одинаковые, поэтому  $\theta_1 = \theta_2 = \theta \approx 50^\circ$ ) [262], а  $\alpha$  — угол между подложкой и внешней касательной отслоившегося слоя ( $\alpha \approx 20^\circ$ ). Эти углы показаны на рисунке 5.9(г). Очевидно, что интеркалирующее вещество представляет собой смесь воды и растворённых оксидов ( $\text{MoO}_3 + \text{Se}_2\text{O}_3$ ), но измерение точной стехиометрии, поверхностного натяжения и угла смачивания такой смеси стоит отдельного исследования (и не представлено в литературе). Поэтому в данной модели использовалось значение поверхностного натяжения и углов, характерных для чистой воды, с небольшими вариациями. Приведенное выше уравнение дает значения капиллярной силы в диапазоне 0.2–0.5 Н·м<sup>-1</sup>. Включив эту силу в механическую модель, была получена длина расслаивания около 230 нм для монослоя. Как упоминалось ранее, экспериментально наблюдаемая длина расслаивания составляет около 250 нм. Таким образом, с учетом всех допущений, предложенный механизм расслаивания успешно описывает экспериментальные данные.

## 5.5. Вывод к Главе 5

1. Продемонстрирован новый подход к созданию структур с экситонной фотолюминесценцией на основе многослойных ДПМ. Показано, что при обработке флейков  $\text{MoSe}_2$  толщиной от 5 до 20 нм с помощью ЛАО, создаются условия для интеркаляции продуктов реакции ЛАО между слоями.

2. Используя этот метод, изготовлено более 50 наноструктур. Некоторые из них показали усиление ФЛ более чем на 3 порядка по сравнению с изначальной. Исследование выявило зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры. Наноструктуры, имеющие хотя бы один из геометрических размеров в диапазоне от 0.3 до 0.8 мкм, демонстрировали значительно усиленную ФЛ.

3. Исследование стандартных мод КРС ( $A_{1g}$  и  $E_{2g}$ ) наноструктур не показало различий между наноструктурами и флейками, из которых они были изготовлены. Однако исследование низкочастотных мод КРС показывает, что связи между слоями внутри наноструктур сильно нарушены. Это означает, что наноструктуры состоят из квазинезависимых слоёв, образовавшихся вследствие интеркаляции продуктов реакции ЛАО между слоями. Обнаружена также прямая корреляция между интенсивностью ФЛ наноструктуры и степенью изменения низкочастотных мод КРС. Чем значительнее изменения сдвиговых рамановских мод, тем более интенсивную ФЛ демонстрирует наноструктура.

4. Предложена качественная модель расслоения наноструктур в процессе ЛАО. С помощью аналитических расчетов и численного моделирования исследовано механическое расслоение и влияние капиллярной силы на процесс внедрения инородных атомов между слоями  $\text{MoSe}_2$ .

## **Глава 6 – Фрикционная сканирующая зондовая литография. Определение параметров и разрешения метода. Применение для создания нанофотонных резонаторов.**

В данной главе речь пойдет об исследовании механической сканирующей зондовой литографии (СЗЛ) толстых флейков  $\text{MoSe}_2$ . Эта методика предполагает формирование литографического узора механически воздействуя на образец (царапая или режа). Традиционная методика сталкивается с трудностями при обработке толстых образцов из-за изгиба кантилевера, что приводит к появлению ряда дефектов и артефактов, которые уменьшают пространственное разрешение метода. Кроме того, как обсуждалось в предыдущих главах, практически все свойства ДПМ сильно анизотропны, и механические свойства не исключение. Помимо анизотропии в направлениях в плоскости слоёв и перпендикулярно ей, проявляется анизотропия по направлениям zig-zag и armchair. Всё это также значительно ухудшает разрешение как классических методов литографии, предполагающих химическое травление, так и зондовых методов. В данной главе предлагается новый подход к реализации механической зондовой литографии, позволяющий в значительной степени нивелировать влияние анизотропии механических свойств ДПМ – фрикционная сканирующая зондовая литография (ф-СЗЛ). Он основан на малой силе нажима и многократном повторении литографических узоров. Такой подход позволяет избежать образования заметных дефектов и сохранить высокое пространственное разрешение. Методом ф-СЗЛ были обработаны толстые флейки  $\text{MoSe}_2$  (толщиной 40 нм и более) с минимальным размером элементов созданных структур до 20 нм. Результаты данного исследования показывают, что ф-СЗЛ является эффективным методом безрезистивной литографии, подходящим для изготовления наноструктур на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ).

Предложенный метод литографии был использован для изготовления из многослойных флейков непрямого ДПМ микрорезонаторов, позволяющих



добиться выраженного резонансного усиления фотолюминесценции. Методом ф-СЗЛ из объемного непрямоугольного  $\text{MoSe}_2$  были сформированы резонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ). Исследование микрофотолюминесценции (ФЛ) выявило спектры МШГ резонаторов с коэффициентом усиления до 100 по сравнению с изначальными флейками. Кроме того, характерные особенности МШГ хорошо видны из экспериментов по рассеянию, которые согласуются с результатами численного моделирования. Выявлено, что вклад в спектры ФЛ в изготовленных микрорезонаторах вносят два механизма, демонстрирующие различную температурную зависимость. Непрямоугольная ФЛ, гасящаяся при понижении температуры, и прямоугольная ФЛ, практически не зависящая от температуры. Предложенный подход и структуры имеют большие перспективы в нанофотонике.

### **6.1. Фрикционная сканирующая зондовая литография. Определение параметров и разрешения метода.**

Экспериментальный образец состоял из Si-подложки, покрытой золотом толщиной 50 нм. Флейки  $\text{MoSe}_2$  получали микромеханическим расслоением (т.е. методом скотча) и переносили на поверхность подложки. Эксперименты проводили на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) с использованием зондов DCP (NT-MDT) с радиусом кривизны 100 нм и константой жесткости 35-85 Н/м [A11, A12]. Схема эксперимента представлена на рисунке 6.1(a).

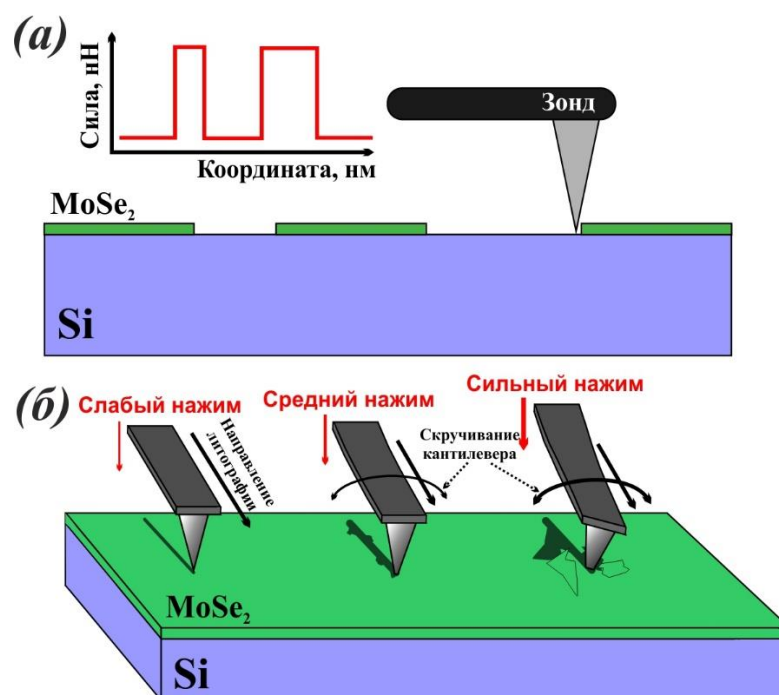


Рисунок 6.1 – (а) Принципиальная схема механической СЗЛ. (б) Схема, демонстрирующая стандартную методику механической СЗЛ при разных силах нажима. [A11, A12]

На рисунке 6.1(б) показаны три типичных случая при механической СЗЛ толстого образца. Небольшое давление зонда на поверхность может обеспечить гладкую, но неглубокую канавку. Чтобы увеличить глубину ямы, обычно прибегают к увеличению нажима зонда на поверхность. Однако рост приложенной силы приводит к скручиванию кантилевера и образованию рваных канавок и дефектов (см. «Средний нажим» и «Сильный нажим» на рисунке 6.1(б)). Для обработки толстых образцов без потери латерального разрешения был предложен новый подход, названный фрикционной-СЗЛ. Он заключается в многократном повторении литографического рисунка с использованием небольшого нажима на образец. Такой подход позволяет избежать кручения кантилевера, чем препятствует образованию артефактов, и позволяет поддерживать высокое разрешение даже в случае обработки толстых образцов. Литография осуществляется путем постепенного стирания материала с поверхности (а не путем резки). Кроме того, такой подход обеспечивает лучший контроль над глубиной узора. Также стоит отметить, что жесткие кантилеверы обеспечивают более стабильный процесс литографии из-за сложности скручивания. По этой причине для этих экспериментов использовались DCP

зонды с жесткостью 35-85 Н/м. На рисунке 6.2 показаны результаты исследования ф-СЗЛ подхода.

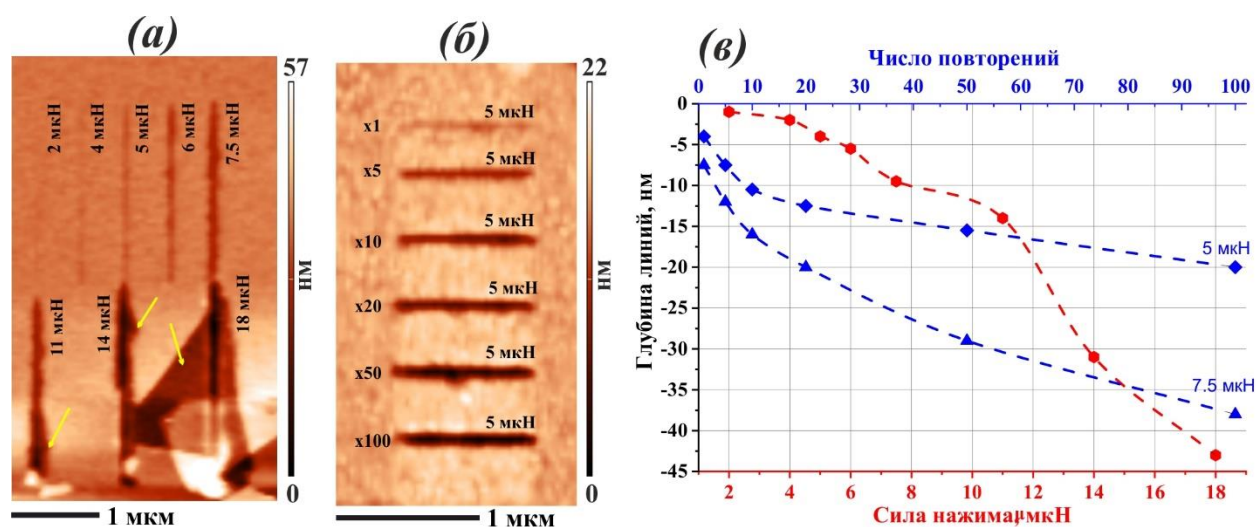


Рисунок 6.2 – Исследование механической СЗЛ. (а) – АСМ-изображение участка, обработанное классическим механическим СЗЛ с использованием сил нажима от 2 мкН до 18 мкН. Желтые стрелки указывают на дефекты и артефакты; (б) – АСМ-изображение участка, обработанного методом фрикционной СЗЛ с постоянной силой нажима 5 мкН и числом итераций от 1 до 100; (в) – Зависимость глубины линий от приложенной силы нажима и количества итераций. [A11]

Прежде всего были сформированы простые линии при различном нажиме зонда на поверхность образца (см. рис. 6.2(а)). С увеличением нажима росло количество артефактов и дефектов литографии. Использование уже 11 мкН привело к сильной потере локальности, обеспечивая канавку глубиной лишь 15 нм, в то время как использование 18 мкН привело к отслаиванию больших листов  $\text{MoSe}_2$  и полной потере локальности. Этот эксперимент помог определить порог проявления дефектов и выбирать несколько значений нажима, приводящих к гладкой литографии (например, 5 мкН и 7.5 мкН). На рисунке 6.2(б) представлены результаты эксперимента по ф-СЗЛ при различном числе повторов и постоянном нажиме 5 мкН. Как видно, увеличение количества повторов приводит к углублению линий и не приводит к увеличению количества артефактов и дефектов. Тот же результат был получен и при нажиме 7.5 мкН. Результаты опытов были нанесены на график (см. рис. 6.2(в)). На рисунке 6.2(в) представлены данные о глубине канавок, полученные с использованием

классического механического СЗЛ при различных силах нажима (красная кривая) и предлагаемого фрикционного СЗЛ при различном числе итераций и двух постоянных силах нажима (синие кривые). Как видно, увеличение приложенной силы приводит к резкому, немонотонному, непредсказуемому увеличению глубины ямы. В то время как фрикционная методика обеспечивает плавные монотонные зависимости глубины ямок от количества итераций. Используя всего 7.5 мкН, получилось достичь той же глубины, что и при 18 мкН, но без каких-либо дефектов или артефактов. Таким образом, предлагаемый метод фрикционной СЗЛ позволяет реализовывать механическую литографию ДПМ с высоким разрешением [A11]. На рисунке 6.3 демонстрируется использование этого подхода для создания различных узоров на MoSe<sub>2</sub>.

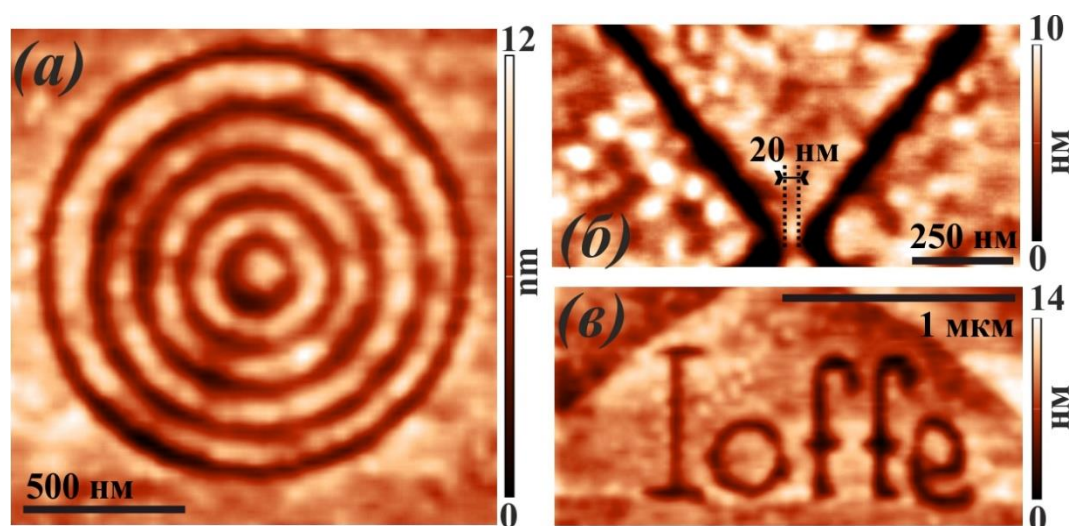


Рисунок 6.3 – АСМ-изображения примеров литографии, сделанных с помощью фрикционной СЗЛ. (а) – концентрические окружности радиусом от 650 нм до 90 нм; (б) – наносужение 20 нм; (в) – ручное письмо. [A11]

Как видно из рисунка 6.3, любой узор может быть реализован с помощью фрикционной СЗЛ. Максимальное достигнутое пространственное разрешение составляет 20 нм в наносужении (см. рис. 6.3(б)). Следует учитывать, что в этих экспериментах использовались зонды DCP с радиусом кривизны острия около 100 нм. Использование более острых зондов, безусловно, позволит достичь более высокого пространственного разрешения.

Таким образом, показано, что реализация для ДПМ традиционного подхода к зондовой литографии, т.е. увеличение силы нажима для увеличения

глубины, приводит к росту количества дефектов и артефактов, снижающих пространственное разрешение и даже способных разрушить образец. В ходе представленного исследования был предложен принципиально новый подход фрикционной СЗЛ, основанный на малой силе нажима и многократном повторении литографических узоров. Показано, что такой подход позволяет избежать образования заметных дефектов и сохранить высокое пространственное разрешение. Для демонстрации возможностей этого метода были обработаны чешуйки толщиной до 40 нм. Была показана возможность создавать любые узоры, даже рукописные. Максимальное достигнутое разрешение составляет 20 нм. Таким образом, результаты данной подглавы показывают, что фрикционная СЗЛ является эффективным методом безрезистивной литографии, пригодным для изготовления наноустройств на основе слоистых материалов.

## **6.2. Применение ф-СЗЛ для создания структур нанофотоники. Усиление фотолюминесценции в непрямозонных $\text{MoSe}_2$ нанофотонных резонаторах.**

ф-СЗЛ подход, разработанный в предыдущей подглаве, позволяет перейти к формированию различных устройств нанофотоники из ДПМ. Поскольку монослойные ДПМ являются непрямозонными, то интенсивность фотолюминесценции данных материалов крайне мала. Это ограничивает их применение в качестве источников света. С другой стороны, эффективный показатель преломления ДПМ в видимой и ближней ИК области  $n \approx 4 - 5$  [109,263,264], что в теории позволяет формировать миниатюрные высокодобротные резонаторы и усиливать ФЛ за счёт эффекта Парселла. Такой подход был успешно использован для усиления излучения Si в оптических резонаторах [265–268]. Хотя из-за сильного поглощения на свободных носителях заряда в Si эффект не был достаточно силён, чтобы рассматривать Si как источник света [269–272]. Для ДПМ не ожидается такого сильного поглощения на свободных носителях, поскольку для данных материалов характерны сильные экситонные резонансы в поглощении, что может играть существенную роль в

эффекте усиления ФЛ. Принципиальная схема реализации изложенного подхода представлена на рисунке 6.4.

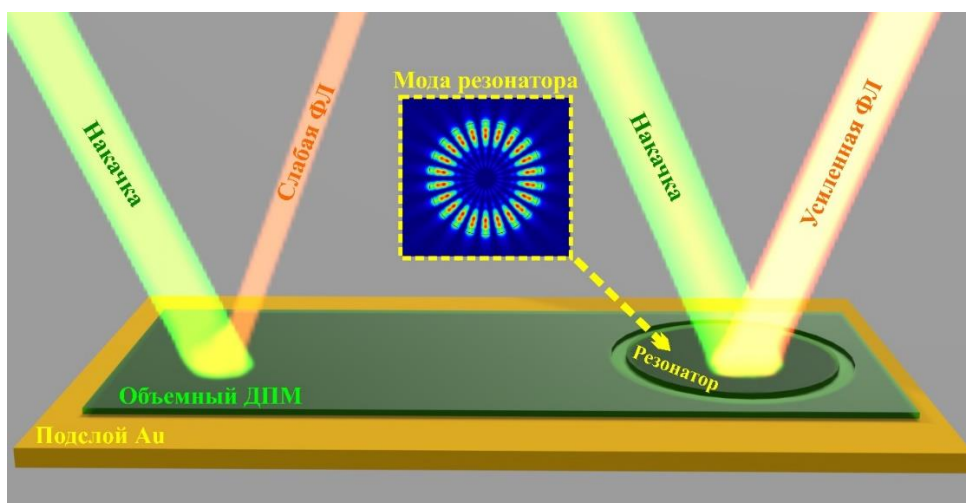


Рисунок 6.4 – Принципиальная схема усиления ФЛ в резонаторах из ДПМ с не прямой запрещенной зоной. Из-за не прямой запрещенной зоны сигнал ФЛ от объемных флейков слабый. Однако его можно усилить в резонаторе. [A13]

Экспериментальная структура состояла из флейков  $\text{MoSe}_2$ , перенесенных на подложку Si, покрытую золотом толщиной 50 нм. Флейки  $\text{MoSe}_2$  были получены путем микромеханического отшелушивания и переносились с использованием стандартного подхода (т.е. методом скотча) без использования PDMS для предотвращения загрязнения полимером [273]. На рисунке 6.5(a) показано поперечное сечение используемой структуры.

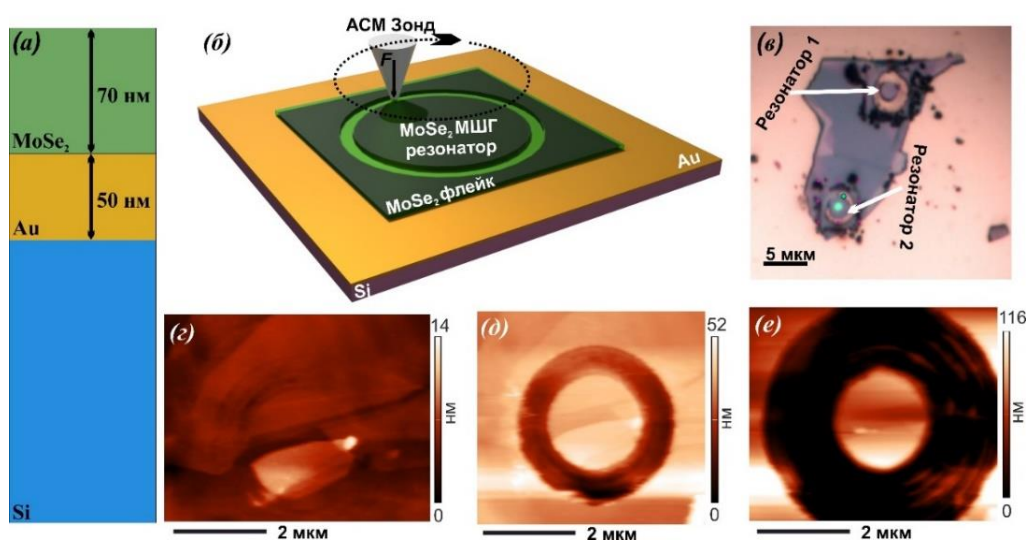


Рисунок 6.5 – (a) Поперечное сечение образца. (б) Схема фрикционной зондовой литографии резонатора. (в) Оптическое изображение  $\text{MoSe}_2$  флейка с двумя резонаторами. (г-е) АСМ-изображения процесса создания резонаторов.

[A13]

Для создания резонаторов выбирались флейки толщиной около 70-100 нм. Этой толщины достаточно (с учетом  $n \approx 5$ ) для существования моды шепчущей галереи ближнего ИК диапазона в такой структуре. Структуры создавались методом фрикционной СЗЛ [A11, A12]. Схематичное изображение этого процесса показано на рисунке 6.5(б). На рисунке 6.5(в) показано оптическое изображение обработанного флейка. Видно, что в результате проведения процедуры литографии образованы два диска, а удаленный материал находится вокруг них (темные хлопья). На рисунках 6.5(г-е) показаны АСМ-изображения процесса создания резонатора. Первое изображение демонстрирует относительно плоскую поверхность флейка. На втором изображении видна канавка на половину глубины флейка. На третьем изображении показан сформированный резонатор диаметром 2 мкм, полностью отделенные от первоначального флейка. Оптические свойства таких структур изучались методами микро-ФЛ и темнопольной спектроскопии рассеяния.

Как обсуждалось в литературном обзоре, ДПМ обладают множеством специфических свойств, которые могут проявляться в оптическом отклике таких структур. Однако комбинация методик фотолюминесценции и темнопольной спектроскопии рассеяния является надежным инструментом для определения природы наблюдаемых особенностей. Форма спектров и расстояние между пиками убедительно свидетельствуют о резонансных явлениях, будь то МШГ или резонансы Ми. Таким образом, оптические свойства резонаторов изучались с помощью микро-ФЛ и темнопольной спектроскопии. На рисунке 6.6 показаны результаты экспериментального исследования одной из структур, а также моделирование модовой структуры и спектра рассеяния в COMSOL Multiphysics.

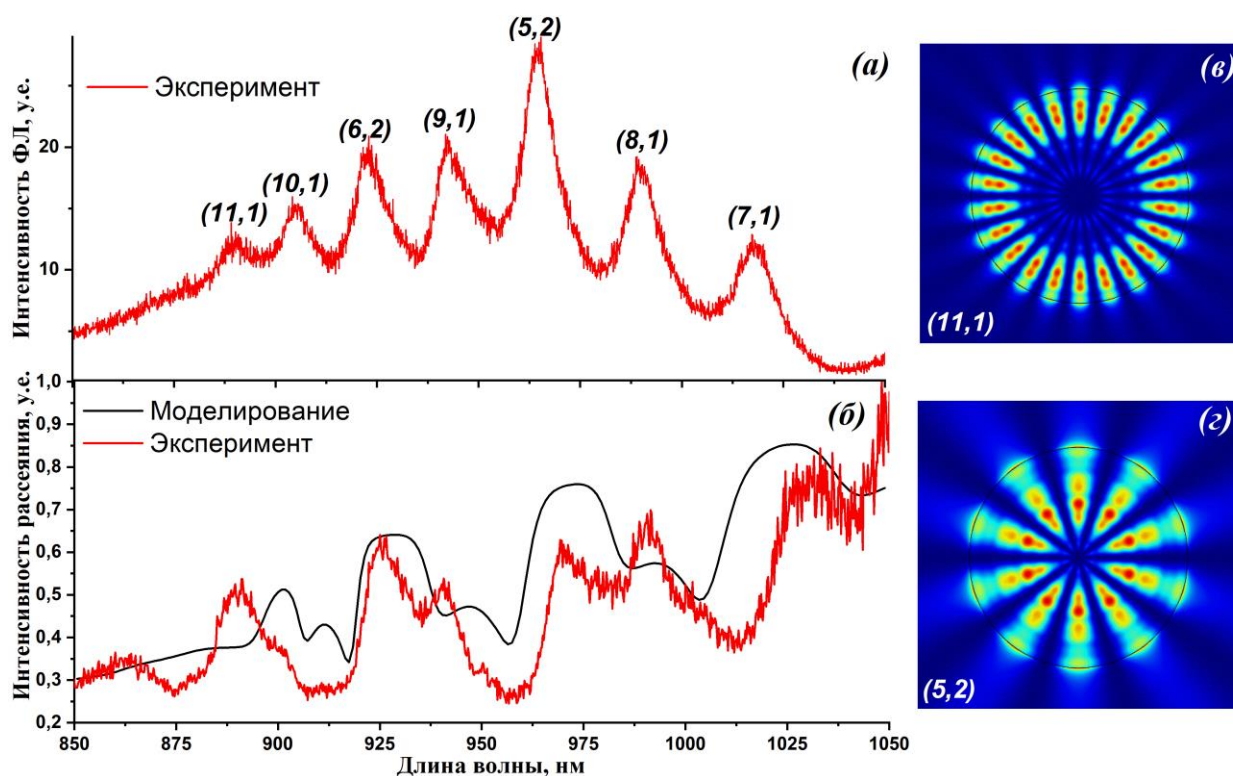


Рисунок 6.6 – (а) Фотолюминесценция и (б) спектры рассеяния резонатора при возбуждении в s-поляризации. Красные кривые соответствуют экспериментальным измерениям, черная кривая — численным расчетам. Цифры в скобках представляют собой азимутальные и радиальные числа  $(M, n)$  для мод, относящимся к соответствующим пикам. (в-г) Распределение электрического поля в резонаторе для мод  $(11, 1)$  и  $(5, 2)$ , смоделированное в COMSOL Multiphysics. [A13]

В спектре микро-ФЛ наблюдается серия пиков (см. рис. 6.6(a)), которые потенциально могут быть вызваны резонансом мод шепчущей галереи. Далее были получены спектры рассеяния от данного резонатора. Поскольку темнопольная спектроскопия рассеяния выявляет только резонансные особенности, она позволяет однозначно определить, имеют пики ФЛ резонансную природу или нет [274–276]. Результаты показаны на рисунке 6.6 (б), красная кривая. Как видно из спектра, резонансные особенности наблюдаются в тех же спектральных областях, что и для ФЛ (см. рис. 6.6(a)). Чтобы доказать природу оптического резонанса пиков ФЛ, было проведено численное моделирование оптического рассеяния в COMSOL Multiphysics. Значения диэлектрической проницаемости  $\text{MoSe}_2$ , Si и Au взяты из литературных данных [89,277,278]. Диаметр диска 2.2 мкм, высота 70 нм, толщина слоя Au 50 нм. Для



расчета спектра рассеяния структура возбуждалась плоской s-поляризованной волной с углом падения  $65^\circ$ , а рассеянная волна собиралась на числовой апертуре 0.65. Результаты численного расчета спектра рассеяния представлены на рисунке 6.6(б), черная кривая. Экспериментально полученный спектр рассеяния хорошо согласуется с полученным в результате численного моделирования. На рисунках 6.6(в–г) показано распределение электрического поля в резонаторе для мод (1, 1) и (5, 2), смоделированное в COMSOL Multiphysics. На основании полученных данных можно сделать вывод, что особенности в ФЛ и рассеянии имеют оптическую резонансную природу. Можно заметить, что обычно резонаторы МШГ не излучают вертикально. Однако наличие дефектов может служить рассеивателем или антенной, а конечная апертура собирающего объектива обеспечивает одновременный сбор в некотором диапазоне углов. Такие дефекты наблюдаются в наших структурах (например, неравномерная толщина на рисунке 6.5(г)). Кроме того, было обнаружено, что сигналы ФЛ сильно зависят от точки сбора. На рисунке 6.7(б) показана карта ФЛ одной из структур. Видно, что интенсивность ФЛ распределена неравномерно, имеются горячие точки. Поэтому в наших экспериментах для записи спектров ФЛ выбирались места, демонстрирующие максимальную интенсивность ФЛ.

Традиционно при использовании в качестве излучателей света монослоев ДПМ внешний резонатор настраивается на прямой экситонный переход [124,279,280] (т.е. 780 нм/1.57 эВ в случае  $\text{MoSe}_2$  [224]). В данном случае объемный слой ДПМ используется одновременно как резонатор, и как эмиттер. Поэтому поглощение излучаемого света имеет большое значение в нашем случае. Даже объемные ДПМ имеют сильное поглощение вблизи экситонного резонанса, в то время как люминесценция слаба [90,281]. Таким образом, чтобы избежать максимального поглощения, резонаторы должны быть настроены на длинноволновый хвост фотолюминесценции. На рисунке 6.7 представлены данные микро-ФЛ для резонаторов различного диаметра.

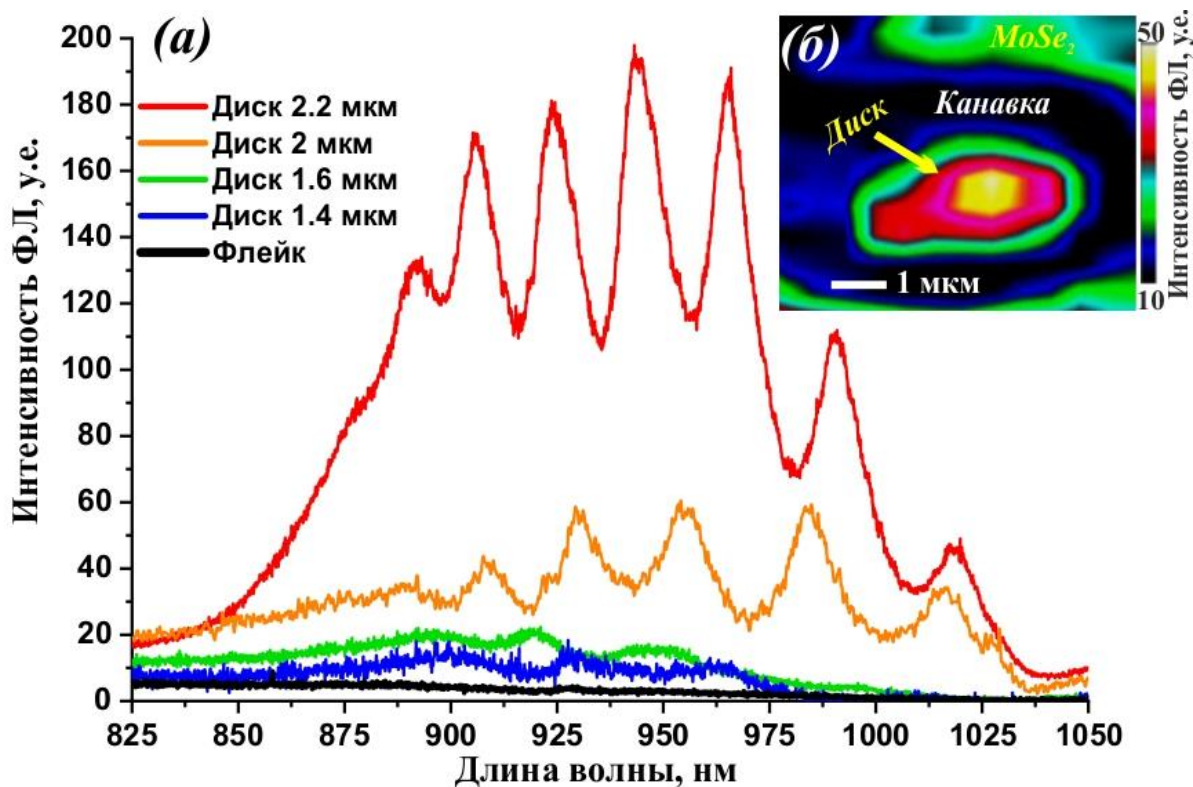


Рисунок 6.7 – (а) Спектры ФЛ резонаторов разного диаметра. (б) ФЛ карта диска диаметром 2 мкм. [A13]

Спектры состоят из серии пиков, характерных для мод шепчущей галереи. Разнообразие размеров полостей обеспечивает различное положение максимумов и коэффициентов усиления. Резонатор диаметром 2.2 мкм демонстрирует значительно усиленную ФЛ с коэффициентом усиления до 100. Кроме того, можно заметить, что максимумы ФЛ резонаторов смещены в длинноволновую область по сравнению с пиком ФЛ флейка. Такое красное смещение максимумов ФЛ можно объяснить значительными потерями на поглощение в материале в коротковолновой области (800 – 875 нм), и как следствие, преобладающим вкладом мод резонатора в усиление длинноволновой области (875 – 1050 нм). Максимум ФЛ чистого  $\text{MoSe}_2$  появляется в области длин волн с большим поглощением ниже 900 нм. Следовательно, моды резонатора одновременно усиливают и без того сильное поглощение в этой спектральной области. По этой причине диски с меньшими диаметрами 1.4 и 1.6 мкм, имеющие высокочастотные резонансы на более коротких длинах волн, не показали такого сильного усиления [A12]. Кроме того, были созданы структуры

большого диаметра (3, 5 и 10 мкм). Спектры ФЛ этих структур представлены на рисунке 6.8.

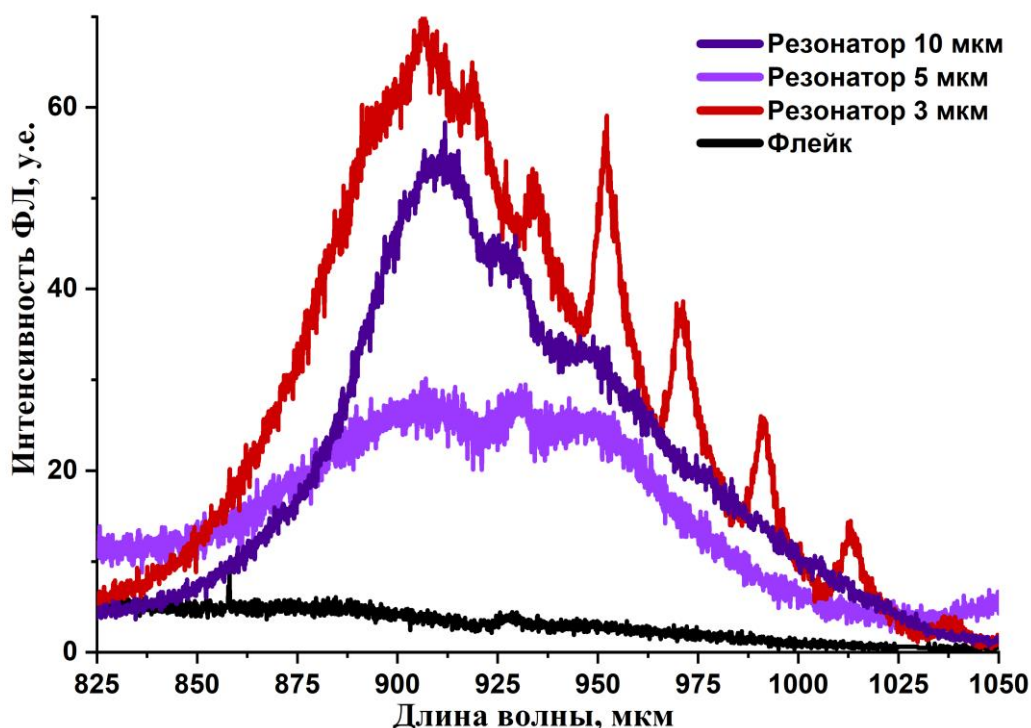


Рисунок 6.8 – Спектры ФЛ резонаторов диаметра 3, 5 и 10 мкм. [A13]

Диск диаметром 3 мкм демонстрирует некоторые особенности, связанные с резонансом МШГ. Однако эти пики значительно слабее, чем в случае резонатора 2.2 мкм, и преобладает ФЛ флейка. С увеличением диаметра резонатора выраженные особенности МШГ исчезают, и в спектрах остается только несколько усиленная фотолюминесценция флейка. Если построить график зависимости коэффициента усиления от размера резонатора, то она будет демонстрировать явный пик усиления. Рисунок 6.9 демонстрирует данную зависимость.

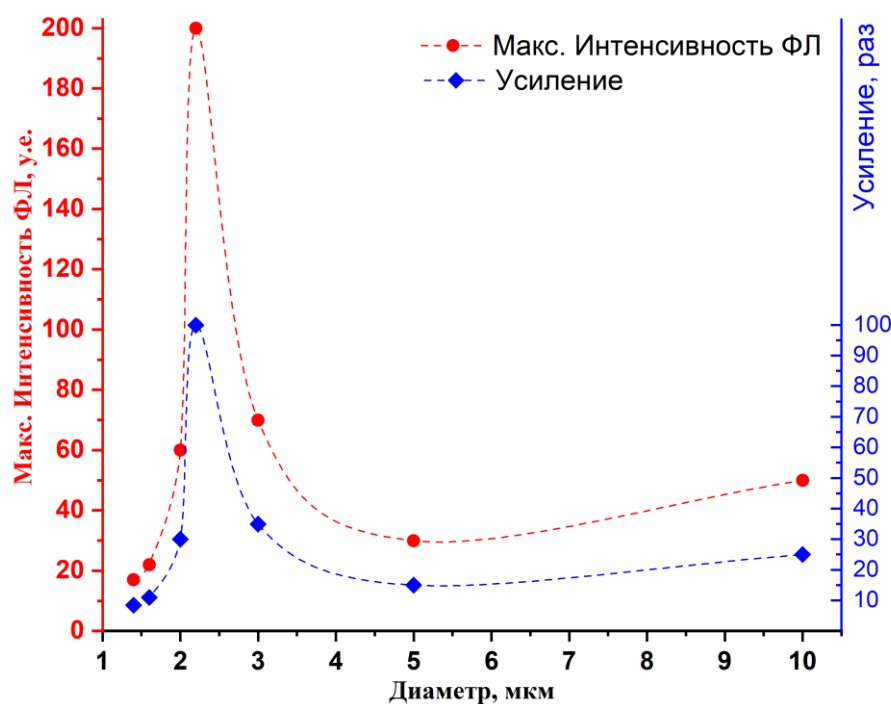


Рисунок 6.9 – Зависимость максимальной интенсивности ФЛ от диаметра резонатора. [A13]

Такая зависимость ФЛ от диаметра резонатора может быть объяснена конкуренцией между усилением и материальными потерями. С одной стороны, резонатор большего размера должен обеспечивать более высокое усиление за счет добротности мод с более высоким азимутальным номером. С другой стороны, более длинный световой путь в больших резонаторах связан с более интенсивным поглощением в материале с непрямой запрещенной зоной. Следовательно, маленькие резонаторы (1.4 и 1.6 мкм) имеют низкую добротность, но низкие потери, большие резонаторы (3, 5 и 10 мкм) имеют высокую добротность, но высокие потери, и, по всей видимости, существует некоторый компромисс с удовлетворительным усилением и потерями (2 и 2.2 мкм). Таким образом, резонатор диаметром 2.2 мкм является компромиссом между миниатюрностью и коэффициентом усиления ( $\approx 100$ ). Усиленная ФЛ в такой системе вероятно возникает из-за эффекта Парселла, вызванного модами шепчущей галереи микродиска. Прямым подтверждением влияния эффекта Парселла является сокращение времени жизни возбужденных состояний. Для резонатора с наиболее интенсивной ФЛ было проведено исследование фотолюминесценции с временным разрешением (см. рис. 6.10).

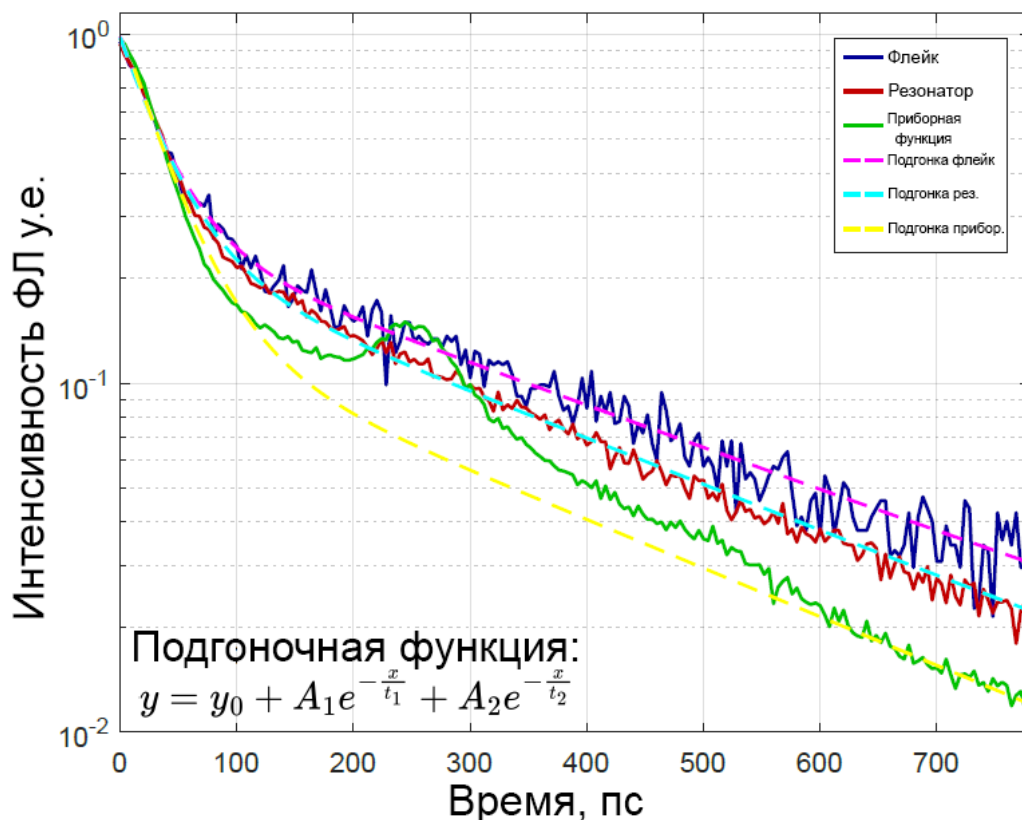


Рисунок 6.10 – Результаты исследования диска (красная кривая) и флейка  $\text{MoSe}_2$  (синяя кривая) с помощью спектроскопии фотолюминесценции с временным разрешением. Инструментальная функция прибора представлена зеленой кривой. Второй пик на 250 пс связан с паразитным отражением в установке микро-ФЛ. Штриховые линии показывают аппроксимацию экспериментальных данных двухфазной экспоненциальной функцией затухания. [A13]

Измерения времени жизни фотолюминесценции проводились с помощью пикосекундной импульсной лазерной диодной головки (PicoQuant LDH-FA 532 нм) в сочетании с однофотонным лавинным диодом (MPD PDM PD-100-СТС-FC), интегрированным с установкой микро-ФЛ на основе щелевой спектрометр, соединенный с ПЗС-камерой с охлаждением жидким азотом (Princeton Instruments SP2500+PyLoN). Это позволило использовать спектрометр в качестве монохроматора и проводить измерения ФЛ с временным разрешением для выбранных длин волн. На рисунке 6.10 показана приборная функция экспериментальной установки и кривые затухания ФЛ для объёмного флейка и резонатора диаметром 2.2 мкм, измеренные на длине волны 966 нм. Длинный участок приборной функции связан с эффектом диффузионного хвоста,

характерного для детекторов такого типа. Извлеченные из экспериментальных данных значения полной ширины на полувысоте (FWHM) для кривых затухания приборной функции и ФЛ составляют примерно 80 пс. Для более точного анализа измеренных спектров они были аппроксимированы двухфазной экспоненциальной функцией затухания. Постоянные времена для короткоживущего участка кривых составляют  $t_1^{\text{Флейк}} = 37 \pm 2$  пс,  $t_1^{\text{Резонатор}} = 37 \pm 2$  пс,  $t_1^{\text{Прибор}} = 36 \pm 2$  пс, что хорошо согласуется со значениями FWHM. Однако разрешения прибора не хватает для того, чтобы оценить изменения времени жизни на этом участке кривых. Основное отличие измеренных спектров наблюдаются для постоянных времени, связанных с областью долгих времён жизни:  $t_2^{\text{Флейк}} = 345 \pm 10$  пс,  $t_2^{\text{Резонатор}} = 318 \pm 2$  пс,  $t_2^{\text{Прибор}} = 311 \pm 10$  пс. Такое поведение может свидетельствовать об уменьшении времени жизни ФЛ из-за увеличения локальной плотности оптических состояний для резонатора, но ограничения временного разрешения и эффект диффузионного хвоста затрудняет интерпретацию результатов для точного численного определения коэффициента Парселла.

Чтобы оценить влияние эффекта Парселла и подтвердить наши экспериментальные результаты, были выполнены численные расчеты излучательной способности микродиска в COMSOL Multiphysics (см. рис. 6.11). Чтобы рассчитать интенсивность излучаемого поля, использовалась теорема взаимности. Теорема взаимности утверждает, что напряженность электрического поля, излучаемого определенным распределением токов внутри структуры, равна напряженности поля, необходимой для возбуждения этого распределения токов. Как следствие, способность резонатора поглощать падающую энергию совпадает с ее способностью излучать [282]. Таким образом, для оценки коэффициента излучения достаточно найти энергию, поглощенную в микродиске.

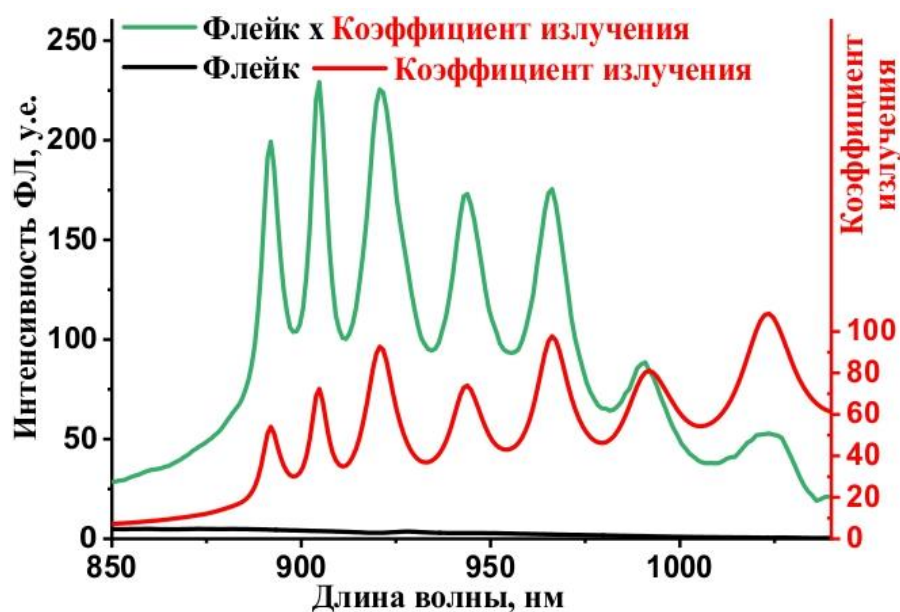


Рисунок 6.11 – Расчетная излучательная способность диска диаметром 2,2 мкм (красная кривая), спектр флейка (черная кривая) и спектр флейка, умноженный на коэффициент излучения (зеленая кривая). [A13]

На рисунке 6.11 показан спектр излучательной способности микродиска диаметром 2.2 мкм (красная кривая). Излучательная способность рассчитывается как интеграл от напряженности поля внутри микродиска. Умножение коэффициента излучения на спектр ФЛ флейка теоретически должен давать ФЛ микродиска. Как можно видеть, положения пиков, полученные в расчетах, полностью совпадают с экспериментально измеренными (см. рис. 6.7(a)).

Природа ФЛ таких многослойных структур из ДПМ до сих пор остается неоднозначной. Однако во многих работах отмечается оптическая активность как прямых, так и непрямых межзонных переходов [283–286]. Общий вывод состоит в том, что ключевую роль в активации непрямого перехода играет температура. В нашем случае при комнатной температуре имеется широкий спектр ФЛ, модифицированный резонатором МШГ; поэтому его анализ нетривиален. По этой причине температурная зависимость ФЛ использовалась для анализа активности прямых и непрямых переходов в полученных структурах. Результаты исследования представлены на рисунке 6.12.

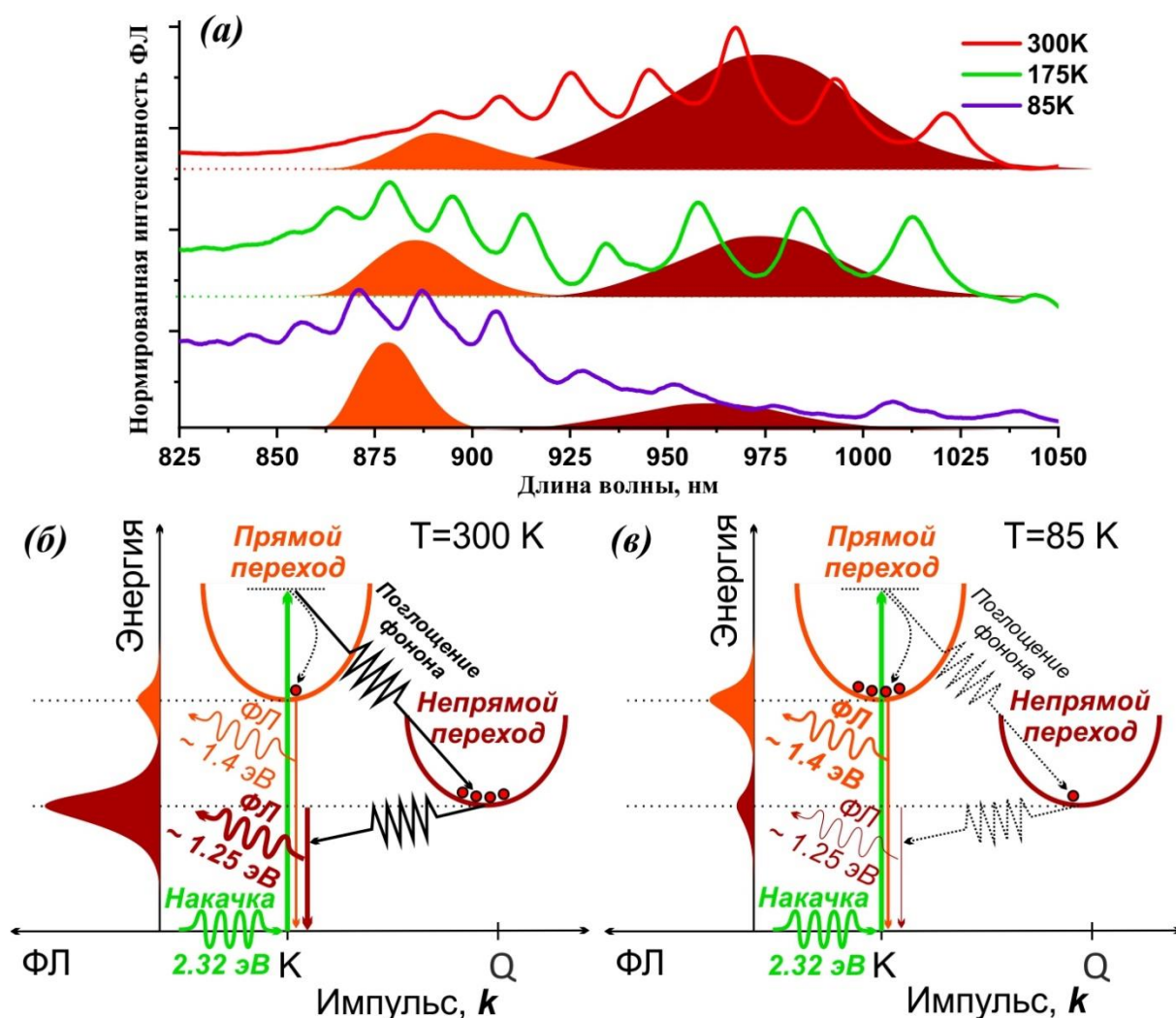


Рисунок 6.12 – (а) Спектры ФЛ резонатора при разных температурах от 300 до 85 К. (б, в) Схема оптических переходов при 300 и 85 К соответственно. Оранжевые и красные контуры являются простыми ориентирами для описания контуров ФЛ при прямых и непрямых переходах. Традиционная аппроксимация кривыми Гаусса или Лоренца затруднена из-за того, что спектры ФЛ модифицируются резонансом МШГ, а ФЛ флейка очень слаба. [A13]

Как видно из рисунка 6.12(а), с понижением температуры широкий спектр при 300 К (см. красную линию) расщепляется на две составляющие при 175 К (см. зеленая линия) и, наконец, при 85 К (см. фиолетовую линию) длинноволновый пик гаснет, и в спектре становится доминирующим коротковолновый. Исходя из такого поведения ФЛ, можно предположить, что наблюдаемая ФЛ состоит из двух близких пиков. Энергия прямого перехода составляет около 1.4 эВ/890 нм, а непрямого около 1.25 эВ/980 нм. Энергия возбуждения значительно выше их обоих (т. е. возбуждение нерезонансно).



Следовательно, при комнатной температуре большинство возбужденных электронов релаксируют с поглощением фонона в самое низкое энергетическое состояние. Там электроны совершают излучательную рекомбинацию с участием фононов, которая обеспечивает пик на 1.25 эВ/980 нм. При этом некоторое количество электронов всё же релаксирует непосредственно в состояние с более высокой энергией, которое имеет более короткое время жизни и рекомбинирует напрямую без участия фонона, что обеспечивает пик на 1.4 эВ/890 нм. Эти процессы иллюстрирует рисунок 6.12(б), соответствующий спектру при 300 К (см. рис. 6.12(а)). С понижением температуры пики ФЛ сужаются, фононы начинают вымораживаться, что снижает эффективность канала рекомбинации с участием фононов. Как следствие, наблюдается разделение прямых и непрямых пиков и образование между ними «впадины» на 1.33 эВ/930 нм (см. рис. 6.12(а), 175 К). При 85 К фононы практически полностью вымораживаются, и рекомбинация с их участием становится крайне маловероятной. Поэтому непрямой переход едва заметен в спектре, в то время как прямой переход становится доминирующим. Эти процессы иллюстрирует рисунок 6.12(в), соответствующий спектру при 85 К (см. рис. 6.12(а)). Стоит отметить, что, как обсуждалось ранее, резонаторы усиливают в основном хвосты пиков ФЛ. Так что реальные энергии переходов, вероятно, несколько выше тех, которые наблюдаются и обсуждаются здесь.

### 6.3. Вывод к Главе 6

1. Предложен принципиально новый подход к механической зондовой литографии – фрикционная СЗЛ, основанный на малой силе давления и многократном повторении литографических узоров. Показано, что такой подход позволяет избежать образования заметных дефектов и сохранить высокое пространственное разрешение. Используя данный подход, была продемонстрирована возможность создавать любые узоры с разрешением вплоть до 20 нм.

2. Используя ф-СЗЛ подход был создан ряд оптических нанопотонных резонаторов. Резонаторы были изготовлены из объемного непрямоугольного  $\text{MoSe}_2$  толщиной 70 нм. Диаметр дисков варьировался от 1.4 до 10 мкм. Исследование микрофотолюминесценции выявило спектры ФЛ, характерные для резонанса МШГ, с различными коэффициентами усиления в зависимости от диаметра резонатора. Показано, что оптимальный диаметр диска составляет 2.2 мкм, что обеспечивает коэффициент усиления  $\approx 100$  по сравнению с флейком. Эксперименты по рассеянию и численное моделирование также подтвердили МШГ природу наблюдаемых спектральных особенностей. Показано сокращение времени жизни возбужденных состояний в резонаторе за счёт эффекта Парселла.

3. Для исследования природы ФЛ в таких структурах была исследована температурная зависимость ФЛ. Результаты показали, что ФЛ имеет две составляющие – коротковолновую ( $\approx 890$  нм) и длинноволновую ( $\approx 980$  нм). С понижением температуры длинноволновая компонента гасится, а коротковолновая становится доминирующей. На основании этого предполагается, что в полученных структурах одновременно оптически активны оба перехода – прямой ( $\approx 1.4$  эВ/890 нм) и непрямой ( $\approx 1.25$  эВ/980 нм).

## Заключение

Ниже кратко перечислены полученные основные результаты работы:

2. Экспериментально получены значения работ выхода для монослоя  $\text{MoSe}_2$  на графене ( $\sim 4.29$  эВ), монослоя  $\text{MoSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.2$  эВ), монослоя  $\text{WS}_2$  на Au ( $\sim 4.32$  эВ), монослоя  $\text{WSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.11$  эВ). Показана зависимость работы выхода электрона для  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на различных подложках (Ni, Au, графен). С ростом числа слоёв работа выхода быстро возрастает первые 5-6 слоёв. После чего начинает выходить на насыщение и при толщинах  $>10$  нм меняется слабо.

3. Экспериментально исследована стабильность гетероструктур на основе ДПМ в атмосферных условиях в зависимости от подложки. Показано, что наличие высокого ( $> \sim 0.15$  эВ) энергетического барьера на гетерогранице приводит к эффективному разделению неравновесных носителей заряда и способствует процессу фотодеградации. Показано, что  $\text{MoSe}_2$  на образце монослойного графена с островками двухслойного приводит к образованию двух гетеропереходов высотой  $\sim 0.25$  эВ для  $\text{MoSe}_2/\text{МСГ}$  и  $\sim 0.14$  эВ для  $\text{MoSe}_2/\text{ДСГ}$ . Фотоокисление избирательно возникает на гетеропереходе с МСГ и подавляется на границе с ДСГ за счёт того, что более высокий потенциальный барьер эффективно разделяет фотогенерированные носители заряда. Этот же процесс приводит к тушению фотолюминесценции  $\text{MoSe}_2$ , помещенного на МСГ, которое наблюдалось в эксперименте. Кроме того, показано, что флэйк  $\text{MoSe}_2$  деградирует на подложке из Ni (высота барьера  $\sim 0.22$  эВ) и стабилен на подложке покрытой Au (высота барьера  $\sim 0.03$  эВ).

4. Детально исследован процесс локального анодного окисления  $\text{MoSe}_2$ . Обнаружены и параметрически разделены два режима окисления – изотропный и анизотропный. Изотропный режим реализуется в условиях быстрого растворения оксида за счёт высокой влажности. Для изотропного режима ( $V = 15\text{--}27.5$  В,  $t = 0.1\text{--}4$  мс,  $RH = 60\text{--}65$  %) определён порог окисления

и влияние напряжения и времени воздействия на высоту и диаметр оксидированной точки. На основании этих данных модифицировано классическое уравнение кинетики окисления с учетом свойств  $\text{MoSe}_2$  и его оксида. Детальные знания о процессе окисления позволили добиться разрешения литографии ЛАО вплоть до 10 нм. Анизотропный режим реализуется за счёт быстрого окисления высоким напряжением в условиях низкой влажности для подавления растворения оксида. В анизотропном режиме ( $V \approx 25\text{--}30$  В,  $t = 0.1\text{--}0.5$  мс,  $RH = 40\text{--}50$  %) окисление приводит к образованию треугольников, которые окисляются внутри зигзагообразных краев. Это позволяет определить направления zigzag и armchair в окисленном слое. В случаях, когда окисление затрагивает несколько слоев, можно определить взаимную ориентацию слоев и, как следствие, фазу, тип упаковки и монокристалличность ДПМ флейков.

5. Продемонстрирован новый подход к созданию структур с экситонной фотолюминесценцией на основе многослойных флейков ДПМ. Тонкие флейки  $\text{MoSe}_2$  толщиной от 5 до 20 нм, могут быть обработаны с помощью ЛАО для усиления ФЛ. Наноструктуры, имеющие хотя бы один из геометрических размеров в диапазоне от 0.3 до 0.8 мкм, демонстрировали значительно усиленную ФЛ вплоть до 3-х порядков. Исследование КРС спектров структур показало, что они состоят из квази-независимых слоёв, которые и обеспечивают наблюдаемую интенсивность фотолюминесценции. Предложена модель расслоения в процессе ЛАО.

6. Разработан принципиально новый подход к механической зондовой литографии слоистых материалов – фрикционная зондовая литография. Данный подход основан на многократном повторении литографического паттерна с использованием малой силы нажима для послойного стирания материала. Показано, что, используя данный метод, можно точно контролировать глубину литографии и добиваться латерального разрешения вплоть до 20 нм.

7. Используя разработанную методику фрикционной зондовой литографии, были впервые сформированы оптические нанофотонные резонаторы на основе многослойного непрямого  $\text{MoSe}_2$ . Резонаторы

представляют из себя диски толщиной 70 нм и диаметром от 1.4 до 10 мкм. Исследование микрофотолюминесценции выявило спектры ФЛ, характерные для резонанса МШГ, с различными коэффициентами усиления в зависимости от диаметра резонатора. Показано, что оптимальный диаметр диска составляет 2.2 мкм, что обеспечивает коэффициент усиления  $\approx 100$  по сравнению с флейком. Эксперименты по рассеянию и численное моделирование также подтвердили МШГ природу наблюдаемых спектральных особенностей. Показано сокращение времени жизни возбужденных состояний в резонаторе за счёт эффекта Парселла. Показано, что в фотолюминесценцию таких структур вносят вклад как прямые, так и не прямые (с участием фонона) межзонные переходы, а температура может выступать в качестве инструмента управления положением пиков ФЛ.

## Благодарности

Пожалуй, самый важный человек в становлении ученого – его научный руководитель. Не имея опыта в таком тонком деле как наука, будущий ученый учится ставить цели и задачи, искать пути их решения, делать выводы и представлять результаты исследования непосредственно у своего научного руководителя. Кроме того, важно научиться исследовательской этике, а также отличать качественное исследование от того, результаты или методы которого можно поставить под сомнение. Обучение всем этим навыкам занимает годы совместной работы научного руководителя и его подопечного. Мне посчастливилось встретить своего научного руководителя Алексеева Прохора Анатольевича во время моего обучения в бакалавриате. Я был сразу включен в работу и жизнь лаборатории, и за прошедшие с того момента 7 лет перенял огромный исследовательский и жизненный опыт. Поэтому, прежде всего, хочу поблагодарить своего научного руководителя Алексеева Прохора Анатольевича за своё становление как ученого.

Также, хочу поблагодарить весь коллектив лаборатории Оптики поверхности (В. Л. Берковица), за потрясающую атмосферу в коллективе, отношение друг к другу и поддержку.

Отдельно благодарю коллег, непосредственно задействованных в проведении исследований. Бенимецкого Фёдора Анатольевича за создание всех структур для данного исследования. Давыдова Валерия Юрьевича, Смирнова Александра Николаевича и Елисеева Илью Александровича за помощь в исследовании оптических и структурных свойств образцов. Богданова Андрея Андреевича, Лепешова Сергея Игоревича и Пидгайко Дмитрия Анатольевича за помощь в теоретическом описании результатов и численном моделировании.

Благодарю свою семью, родителей Елену Анатольевну и Романа Владимировича, и сестру Настю, за постоянную поддержку меня в моих начинаниях и трудностях с ними связанных.

Искренне Ваш, Богдан.

## Список сокращений и условных обозначений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия  
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия  
ДПМ – дихалькогениды переходных металлов  
вдв – ван-дер-ваальсовы  
ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
КЗМ – Кельвин-зондовая микроскопия  
ГКЗМ – градиентная Кельвин-зондовая микроскопия  
АЧХ – амплитудно-частотная характеристика  
КРП – контактная разность потенциалов  
СЗЛ – сканирующая зондовая литография  
ЛАО – локальное анодное окисление  
PDMS – полидиметилсилоксан  
МСГ – монослойный графен  
ДСГ – двухслойный графен  
ФЛ – фотолюминесценция  
КРС – комбинационное рассеяние света  
ВАХ – вольтамперная характеристика  
ДСР – зонд с алмазным покрытием  
PoTL – закон степенной зависимости от времени  
ГФЭ – газофазная эпитаксия  
МШГ – моды шепчущей галереи  
ИК – инфракрасный

## Список литературы

1. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *science*. 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
2. Shavanova K. et al. Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology // *Sensors*. 2016. Vol. 16, № 2. P. 223.
3. Mounet N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 13, № 3. P. 246–252.
4. Novoselov K.S. et al. 2D materials and van der Waals heterostructures // *Science*. 2016. Vol. 353, № 6298. P. aac9439.
5. Lee J.Y. et al. Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der waals heterostructures // *Nanomaterials*. 2016. Vol. 6, № 11. P. 193.
6. Mak K.F. et al. Atomically Thin  $\text{MoS}_2$  : A New Direct-Gap Semiconductor // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 105, № 13.
7. Prins F., Goodman A.J., Tisdale W.A. Reduced Dielectric Screening and Enhanced Energy Transfer in Single- and Few-Layer  $\text{MoS}_2$  // *Nano Lett.* P. 5.
8. Jia G.Y. et al. Excitonic quantum confinement modified optical conductivity of monolayer and few-layered  $\text{MoS}_2$  // *J. Mater. Chem. C.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 37. P. 8822–8828.
9. Velický M., Toth P.S. From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective // *Appl. Mater. Today*. Elsevier, 2017. Vol. 8. P. 68–103.
10. Chernikov A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer  $\text{WS}_2$  // *Phys. Rev. Lett.* APS, 2014. Vol. 113, № 7. P. 076802.
11. Han B. et al. Exciton states in monolayer  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{MoTe}_2$  probed by upconversion spectroscopy // *Phys. Rev. X.* APS, 2018. Vol. 8, № 3. P. 031073.
12. Lundt N. et al. Monolayered  $\text{MoSe}_2$ : a candidate for room temperature polaritonics // *2D Mater.* 2016. Vol. 4, № 1. P. 015006.



13. Chang K. et al. MoS<sub>2</sub>/graphene cocatalyst for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation // ACS Nano. ACS Publications, 2014. Vol. 8, № 7. P. 7078–7087.
14. Gong Z. et al. Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenide bilayers // Nat. Commun. 2013. Vol. 4. P. 2053.
15. Jiang T. et al. Valley and band structure engineering of folded MoS<sub>2</sub> bilayers // Nat. Nanotechnol. 2014. Vol. 9, № 10. P. 825.
16. Anderson R. Germanium-gallium arsenide heterojunctions // IBM J. Res. Dev. IBM, 1960. Vol. 4, № 3. P. 283–287.
17. Schottky W. Halbleitertheorie der sperrschicht // Naturwissenschaften. 1938. Vol. 26. P. 843.
18. Liu Y. et al. Approaching the Schottky–Mott limit in van der Waals metal–semiconductor junctions // Nature. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 557, № 7707. P. 696–700.
19. Mitra S., Mahapatra S. Schottky–Mott limit in graphene inserted 2D semiconductor–metal interfaces // J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC, 2022. Vol. 132, № 14. P. 145301.
20. Park S. et al. The Schottky–Mott Rule Expanded for Two-Dimensional Semiconductors: Influence of Substrate Dielectric Screening // ACS Nano. ACS Publications, 2021. Vol. 15, № 9. P. 14794–14803.
21. Li H. et al. Layer-dependent bandgap and electrical engineering of molybdenum disulfide // J. Phys. Chem. Solids. Elsevier, 2020. Vol. 139. P. 109331.
22. Kang Y., Han S. An origin of unintentional doping in transition metal dichalcogenides: the role of hydrogen impurities // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9, № 12. P. 4265–4271.
23. Zhang X. et al. Single-atom vacancy doping in two-dimensional transition metal dichalcogenides // Acc. Mater. Res. ACS Publications, 2021. Vol. 2, № 8. P. 655–668.

24. Song X. et al. Progress of Large-Scale Synthesis and Electronic Device Application of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides // *Small*. Wiley Online Library, 2017. Vol. 13, № 35. P. 1700098.
25. Singhal N. et al. Study of photocatalytic degradation efficiency of rGO/ZnO nano-photocatalyst and their performance analysis using scanning Kelvin probe // *J. Environ. Chem. Eng.* Elsevier, 2022. Vol. 10, № 2. P. 107293.
26. Wu M.-C. et al. Photo-Kelvin probe force microscopy for photocatalytic performance characterization of single filament of TiO<sub>2</sub> nanofiber photocatalysts // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 1, № 18. P. 5715–5720.
27. Hiehata K., Sasahara A., Onishi H. Local work function analysis of Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a Kelvin probe force microscope // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 8. P. 084007.
28. Dago A.I. et al. Direct patterning of p-type-doped few-layer WSe<sub>2</sub> nanoelectronic devices by oxidation scanning probe lithography // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. ACS Publications, 2018. Vol. 10, № 46. P. 40054–40061.
29. Song H. et al. Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 2, № 1. P. 1–6.
30. Yamamoto M. et al. Anisotropic etching of atomically thin MoS<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C*. ACS Publications, 2013. Vol. 117, № 48. P. 25643–25649.
31. Ermolaev G. et al. Giant optical anisotropy in transition metal dichalcogenides for next-generation photonics // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–8.
32. Tan S.M. et al. Pristine basal-and edge-plane-oriented molybdenite MoS<sub>2</sub> exhibiting highly anisotropic properties // *Chem. Eur. J.* Wiley Online Library, 2015. Vol. 21, № 19. P. 7170–7178.
33. Liu X. et al. Thermomechanical nanocutting of 2D materials // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2020. Vol. 32, № 31. P. 2001232.
34. Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 9, № 8. P. 577–587.

35. Ma Y.-R. et al. Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO<sub>2</sub> layer of Si (111) using an atomic force microscope // *Phys. Rev. B. APS*, 2001. Vol. 64, № 19. P. 195324.
36. Dubois E., Bubendorff J.-L. Kinetics of scanned probe oxidation: space-charge limited growth // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, 2000. Vol. 87, № 11. P. 8148–8154.
37. Sugimura H. et al. Scanning tunneling microscope tip-induced anodization for nanofabrication of titanium // *J. Phys. Chem. ACS Publications*, 1994. Vol. 98, № 16. P. 4352–4357.
38. Wallace P.R. The band theory of graphite // *Phys. Rev. APS*, 1947. Vol. 71, № 9. P. 622.
39. Landau L.D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen // *Phys Z Sowjetunion*. 1937. № 11. P. 545.
40. Peierls R.E. Quelques proprietes typiques des corps solides // *Ann Inst Henri Poincare*. 1935. № 5. P. 177–222.
41. Peierls R.E. Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen // *Helv Phys Acta*. 1934. № 7. P. 81–83.
42. Mermin N.D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models // *Phys. Rev. Lett. APS*, 1966. Vol. 17, № 22. P. 1133.
43. Mermin N.D. Crystalline order in two dimensions // *Phys. Rev. APS*, 1968. Vol. 176, № 1. P. 250.
44. Nelson D., Peliti L. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order // *J. Phys. Société française de physique*, 1987. Vol. 48, № 7. P. 1085–1092.
45. Le Doussal P., Radzihovsky L. Self-consistent theory of polymerized membranes // *Phys. Rev. Lett. APS*, 1992. Vol. 69, № 8. P. 1209.
46. Nelson D., Piran T., Weinberg S. *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. World Scientific, 2004.
47. Novoselov K. et al. Electronic properties of graphene // *Phys. Status Solidi B. Wiley Online Library*, 2007. Vol. 244, № 11. P. 4106–4111.

48. Shavanova K. et al. Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology // *Sensors*. MDPI, 2016. Vol. 16, № 2. P. 223.
49. Das S. et al. Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der Waals solids // *Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews*, 2015. P. 1–27.
50. Mounet N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 13, № 3. P. 246–252.
51. Wang X., Zhi L., Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.* ACS Publications, 2008. Vol. 8, № 1. P. 323–327.
52. Dahbi M. et al. Black phosphorus as a high-capacity, high-capability negative electrode for sodium-ion batteries: investigation of the electrode/electrolyte interface // *Chem. Mater.* ACS Publications, 2016. Vol. 28, № 6. P. 1625–1635.
53. Lee J.Y. et al. Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures // *Nanomaterials*. MDPI, 2016. Vol. 6, № 11. P. 193.
54. Balendhran S. et al. Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2013. Vol. 25, № 1. P. 109–114.
55. Osada M., Sasaki T. Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2012. Vol. 24, № 2. P. 210–228.
56. Lee G.-H. et al. Flexible and transparent MoS<sub>2</sub> field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures // *ACS Nano*. ACS Publications, 2013. Vol. 7, № 9. P. 7931–7936.
57. Cassabois G., Valvin P., Gil B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor // *Nat. Photonics*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 10, № 4. P. 262–266.
58. Ma Q. et al. Recent advances on hybrid integration of 2D materials on integrated optics platforms // *Nanophotonics*. De Gruyter, 2020. Vol. 9, № 8. P. 2191–2214.

59. Tan T. et al. 2D material optoelectronics for information functional device applications: status and challenges // *Adv. Sci.* Wiley Online Library, 2020. Vol. 7, № 11. P. 2000058.
60. Yi M., Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene // *J. Mater. Chem. A.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 22. P. 11700–11715.
61. Huang Y., Wan C. Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites // *J. Adv. Ceram.* Springer, 2020. Vol. 9, № 3. P. 271–291.
62. Nicolosi V. et al. Liquid exfoliation of layered materials // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2013. Vol. 340, № 6139. P. 1226419.
63. Bonaccorso F., Sun Z. Solution processing of graphene, topological insulators and other 2d crystals for ultrafast photonics // *Opt. Mater. Express*. 2014. Vol. 4, № 1. P. 63.
64. Huo C. et al. 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications // *Sci. Bull.* Elsevier, 2015. Vol. 60, № 23. P. 1994–2008.
65. Lee M. et al. Exfoliation of black phosphorus in ionic liquids // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2017. Vol. 28, № 12. P. 125603.
66. Ciesielski A., Samorì P. Supramolecular approaches to graphene: from self-assembly to molecule-assisted liquid-phase exfoliation // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2016. Vol. 28, № 29. P. 6030–6051.
67. Hernandez Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2008. Vol. 3, № 9. P. 563–568.
68. Jang C.W. et al. Growth of two-dimensional Janus MoSSe by a single in situ process without initial or follow-up treatments // *NPG Asia Mater.* Nature Publishing Group, 2022. Vol. 14, № 1. P. 1–8.
69. Liu K.-K. et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates // *Nano Lett.* ACS Publications, 2012. Vol. 12, № 3. P. 1538–1544.

70. Lee Y.-H. et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2012. Vol. 24, № 17. P. 2320–2325.
71. Lin Y.-C. et al. Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by MoO<sub>3</sub> sulfurization // *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 4, № 20. P. 6637–6641.
72. Shi Y. et al. MoS<sub>2</sub> surface structure tailoring via carbonaceous promoter // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–12.
73. Peimyoo N. et al. Nonblinking, intense two-dimensional light emitter: monolayer WS<sub>2</sub> triangles // *ACS Nano.* ACS Publications, 2013. Vol. 7, № 12. P. 10985–10994.
74. Okada M. et al. Direct chemical vapor deposition growth of WS<sub>2</sub> atomic layers on hexagonal boron nitride // *ACS Nano.* ACS Publications, 2014. Vol. 8, № 8. P. 8273–8277.
75. Chen J. et al. Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe<sub>2</sub> Crystals on Molten Glass // *J Am Chem Soc.* 2017. Vol. 139. P. 1073.
76. Huang J.-K. et al. Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe<sub>2</sub> Monolayers and Device Applications // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 1. P. 923–930.
77. Shi Y., Li L.-J. *Synthesis of Transition Metal Dichalcogenides.* Cambridge University Press (CUP), 2017.
78. Ji Q. et al. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 9. P. 2587–2602.
79. Ling X. et al. Role of the seeding promoter in MoS<sub>2</sub> growth by chemical vapor deposition // *Nano Lett.* ACS Publications, 2014. Vol. 14, № 2. P. 464–472.
80. Zobel A. et al. Chemical vapour deposition and characterization of uniform bilayer and trilayer MoS<sub>2</sub> crystals // *J. Mater. Chem. C.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 47. P. 11081–11087.
81. Kistanov A.A. et al. Atomic-scale mechanisms of defect-and light-induced oxidation and degradation of InSe // *J. Mater. Chem. C.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 3. P. 518–525.

82. Rahaman M. et al. GaSe oxidation in air: from bulk to monolayers // *Semicond. Sci. Technol.* IOP Publishing, 2017. Vol. 32, № 10. P. 105004.
83. Calandra M. Chemically exfoliated single-layer MoS<sub>2</sub>: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles // *Phys. Rev. B.* APS, 2013. Vol. 88, № 24. P. 245428.
84. Li Y. et al. MoS<sub>2</sub> nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties // *J. Am. Chem. Soc.* ACS Publications, 2008. Vol. 130, № 49. P. 16739–16744.
85. Chen S. et al. Structural stability and electronic and optical properties of bulk WS<sub>2</sub> from first-principles investigations // *J. Electron. Mater.* Springer, 2020. Vol. 49, № 12. P. 7363–7369.
86. Manzeli S. et al. 2D transition metal dichalcogenides // *Nat. Rev. Mater.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 2, № 8. P. 1–15.
87. Kolobov A.V., Tominaga J. Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. Springer, 2016. Vol. 239.
88. Goldberg A. et al. The low-energy absorption edge in 2H-MoS<sub>2</sub> and 2H-MoSe<sub>2</sub> // *Philos. Mag.* Taylor & Francis, 1975. Vol. 32, № 2. P. 367–378.
89. Beal A., Hughes H. Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> and 2H-MoTe<sub>2</sub> // *J. Phys. C Solid State Phys.* IOP Publishing, 1979. Vol. 12, № 5. P. 881.
90. Wilson J.A., Yoffe A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // *Adv. Phys.* Taylor & Francis, 1969. Vol. 18, № 73. P. 193–335.
91. Anedda A., Fortin E. Exciton spectra in MoSe<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.* Elsevier, 1980. Vol. 41, № 8. P. 865–869.
92. Дурнев М.В., Глазов М.М. Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихалькогенидов переходных металлов // *Успехи Физических Наук.* 2018. Vol. 188, № 9. P. 913–934.
93. Splendiani A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* ACS Publications, 2010. Vol. 10, № 4. P. 1271–1275.

94. Terrones H., Terrones M. Bilayers of transition metal dichalcogenides: different stackings and heterostructures // *J. Mater. Res.* Cambridge University Press, 2014. Vol. 29, № 3. P. 373–382.
95. Zhu Z.Y., Cheng Y.C., Schwingenschlögl U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors // *Phys. Rev. B.* APS, 2011. Vol. 84, № 15. P. 153402.
96. Kormányos A. et al.  $k \cdot p$  theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors // *2D Mater.* IOP Publishing, 2015. Vol. 2, № 2. P. 022001.
97. Xiao D. et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of  $\text{MoS}_2$  and other group-VI dichalcogenides // *Phys. Rev. Lett.* APS, 2012. Vol. 108, № 19. P. 196802.
98. Mak K.F. et al. Control of valley polarization in monolayer  $\text{MoS}_2$  by optical helicity // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 7, № 8. P. 494–498.
99. Sallen G. et al. Robust optical emission polarization in  $\text{MoS}_2$  monolayers through selective valley excitation // *Phys. Rev. B.* APS, 2012. Vol. 86, № 8. P. 081301.
100. Pulkin A., Yazyev O.V. Spin-and valley-polarized transport across line defects in monolayer  $\text{MoS}_2$  // *Phys. Rev. B.* APS, 2016. Vol. 93, № 4. P. 041419.
101. Zeng H. et al. Valley polarization in  $\text{MoS}_2$  monolayers by optical pumping // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 7, № 8. P. 490–493.
102. Habe T., Koshino M. Spin-dependent refraction at the atomic step of transition-metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* APS, 2015. Vol. 91, № 20. P. 201407.
103. Glutsch S. Excitons in low-dimensional semiconductors: theory numerical methods applications. Springer Science & Business Media, 2004. Vol. 141.
104. Dvorak M., Wei S.-H., Wu Z. Origin of the variation of exciton binding energy in semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* APS, 2013. Vol. 110, № 1. P. 016402.
105. Nam S. et al. Free-exciton energy spectrum in GaAs // *Phys. Rev. B.* APS, 1976. Vol. 13, № 2. P. 761.
106. Ivchenko E.L. Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures Alpha Science International // Harrow U. K. 2005.



107. Ivchenko E.L., Pikus G. Superlattices and other heterostructures: symmetry and optical phenomena. Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 110.
108. Li Y. et al. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. APS, 2014. Vol. 90, № 20. P. 205422.
109. Munkhbat B. et al. Optical Constants of Several Multilayer Transition Metal Dichalcogenides Measured by Spectroscopic Ellipsometry in the 300–1700 nm Range: High Index, Anisotropy, and Hyperbolicity // ACS Photonics. ACS Publications, 2022.
110. Zhu B., Chen X., Cui X. Exciton binding energy of monolayer WS<sub>2</sub> // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–5.
111. Ye Z. et al. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide // Nature. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 513, № 7517. P. 214–218.
112. Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides // Phys. Rev. B. APS, 2012. Vol. 86, № 11. P. 115409.
113. Qiu D.Y., Felipe H., Louie S.G. Optical spectrum of MoS<sub>2</sub>: many-body effects and diversity of exciton states // Phys. Rev. Lett. APS, 2013. Vol. 111, № 21. P. 216805.
114. He K. et al. Tightly bound excitons in monolayer WSe<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. APS, 2014. Vol. 113, № 2. P. 026803.
115. Ugeda M.M. et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 13, № 12. P. 1091–1095.
116. Hill H.M. et al. Observation of excitonic Rydberg states in monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> by photoluminescence excitation spectroscopy // Nano Lett. ACS Publications, 2015. Vol. 15, № 5. P. 2992–2997.
117. Chernikov A. et al. Electrical tuning of exciton binding energies in monolayer WS<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. APS, 2015. Vol. 115, № 12. P. 126802.
118. Chernikov A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. APS, 2014. Vol. 113, № 7. P. 076802.

119. Steinhoff A. et al. Biexciton fine structure in monolayer transition metal dichalcogenides // Nat. Phys. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 14, № 12. P. 1199–1204.
120. You Y. et al. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub> // Nat. Phys. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 11, № 6. P. 477–481.
121. Han B. et al. Exciton states in monolayer MoSe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> probed by upconversion spectroscopy // Phys. Rev. X. APS, 2018. Vol. 8, № 3. P. 031073.
122. Krasnok A., Lepeshov S., Alú A. Nanophotonics with 2D transition metal dichalcogenides // Opt. Express. Optical Society of America, 2018. Vol. 26, № 12. P. 15972–15994.
123. Munkhbat B. et al. Self-hybridized exciton-polaritons in multilayers of transition metal dichalcogenides for efficient light absorption // ACS Photonics. ACS Publications, 2018. Vol. 6, № 1. P. 139–147.
124. Li M. et al. Experimental observation of topological Z<sub>2</sub> exciton-polaritons in transition metal dichalcogenide monolayers // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–10.
125. Lundt N. et al. Monolayered MoSe<sub>2</sub>: a candidate for room temperature polaritonics // 2D Mater. IOP Publishing, 2016. Vol. 4, № 1. P. 015006.
126. Bernardi M., Palumbo M., Grossman J.C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials // Nano Lett. ACS Publications, 2013. Vol. 13, № 8. P. 3664–3670.
127. Giusca C.E. et al. Excitonic effects in tungsten disulfide monolayers on two-layer graphene // ACS Nano. ACS Publications, 2016. Vol. 10, № 8. P. 7840–7846.
128. Yuan J. et al. Photoluminescence quenching and charge transfer in artificial heterostacks of monolayer transition metal dichalcogenides and few-layer black phosphorus // Acs Nano. ACS Publications, 2015. Vol. 9, № 1. P. 555–563.
129. Bhanu U. et al. Photoluminescence quenching in gold-MoS<sub>2</sub> hybrid nanoflakes // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 4, № 1. P. 1–5.

130. Zhao M., Song P., Teng J. Electrically and optically tunable responses in graphene/transition-metal-dichalcogenide heterostructures // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. ACS Publications, 2018. Vol. 10, № 50. P. 44102–44108.
131. Zhu W. et al. Nanoscale electronic devices based on transition metal dichalcogenides // *2D Mater.* IOP Publishing, 2019. Vol. 6, № 3. P. 032004.
132. Liao W. et al. Interface engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides towards next-generation electronic devices: recent advances and challenges // *Nanoscale Horiz.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 5, № 5. P. 787–807.
133. Li S. et al. p-/n-Type modulation of 2D transition metal dichalcogenides for electronic and optoelectronic devices // *Nano Res.* Springer, 2022. Vol. 15, № 1. P. 123–144.
134. Tian H. et al. Optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nano Res.* Springer, 2016. Vol. 9, № 6. P. 1543–1560.
135. Zeng Q., Liu Z. Novel optoelectronic devices: transition-metal-dichalcogenide-based 2D heterostructures // *Adv. Electron. Mater.* Wiley Online Library, 2018. Vol. 4, № 2. P. 1700335.
136. Yu X., Sivula K. Layered 2D semiconducting transition metal dichalcogenides for solar energy conversion // *Curr. Opin. Electrochem.* Elsevier, 2017. Vol. 2, № 1. P. 97–103.
137. Nassiri Nazif K. et al. High-performance p–n junction transition metal dichalcogenide photovoltaic cells enabled by MoO<sub>x</sub> doping and passivation // *Nano Lett.* ACS Publications, 2021. Vol. 21, № 8. P. 3443–3450.
138. Rosman N.N. et al. Photocatalytic properties of two-dimensional graphene and layered transition-metal dichalcogenides based photocatalyst for photoelectrochemical hydrogen generation: an overview // *Int. J. Hydrog. Energy.* Elsevier, 2018. Vol. 43, № 41. P. 18925–18945.
139. Liu Y. et al. Valleytronics in transition metal dichalcogenides materials // *Nano Res.* Springer, 2019. Vol. 12, № 11. P. 2695–2711.

140. Liu Y. et al. Van der Waals heterostructures and devices // *Nat. Rev. Mater.* 2016. Vol. 1. P. 16042.
141. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // *Nature*. 2013. Vol. 499, № 7459. P. 419.
142. Britnell L. et al. Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 1794.
143. Britnell L. et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures // *Science*. 2012. Vol. 335, № 6071. P. 947–950.
144. Yu W.J. et al. Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials // *Nat. Nanotechnol.* 2013. Vol. 8, № 12. P. 952.
145. Mayorov A.S. et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 6. P. 2396–2399.
146. Withers F. et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures // *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14, № 3. P. 301.
147. Massicotte M. et al. Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures // *Nat. Nanotechnol.* 2015. Vol. 11. P. 42.
148. Halbertal D. et al. Moiré metrology of energy landscapes in van der Waals heterostructures // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–8.
149. Michl J. et al. Intrinsic circularly-polarized exciton emission in a twisted van-der-Waals heterostructure // *ArXiv Prepr.* ArXiv210509948. 2021.
150. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic force microscope // *Phys. Rev. Lett.* APS, 1986. Vol. 56, № 9. P. 930.
151. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Техносфера, 2009.
152. Мошников В. et al. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур. 2014.
153. Giessibl F.J. Advances in atomic force microscopy // *Rev Mod Phys.* 2003. Vol. 75, № 3. P. 949–983.

154. Weng L. et al. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2008. Vol. 93, № 9. P. 093107.
155. Lee H. et al. Enhancement of friction by water intercalated between graphene and mica // *J. Phys. Chem. Lett.* ACS Publications, 2017. Vol. 8, № 15. P. 3482–3487.
156. Gong P. et al. Evaluation of wetting transparency and surface energy of pristine and aged graphene through nanoscale friction // *Carbon.* Elsevier, 2018. Vol. 132. P. 749–759.
157. Ishida T. et al. Electrical Conduction of Conjugated Molecular SAMs Studied by Conductive Atomic Force Microscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 23. P. 5886–5892.
158. Alexeev A., Loos J., Koetse M.M. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM) // *Ultramicroscopy.* 2006. Vol. 106, № 3. P. 191–199.
159. Borodin B. et al. Analysis of doping distribution in horizontal GaAs nanowires with axial pn junction by the conductive atomic force microscopy // *Journal of Physics: Conference Series.* IOP Publishing, 2019. Vol. 1410, № 1. P. 012228.
160. Nonnenmacher M., O’Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58, № 25. P. 2921–2923.
161. Melitz W. et al. Kelvin probe force microscopy and its application // *Surf. Sci. Rep.* 2011. Vol. 66, № 1. P. 1–27.
162. Jacobs H.O. et al. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 3. P. 1168–1173.
163. Мошников В. et al. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего ..., 2014.
164. Kitamura S., Iwatsuki M. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 1998. Vol. 72, № 24. P. 3154–3156.

165. Zerweck U. et al. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy // *Phys. Rev. B. APS*, 2005. Vol. 71, № 12. P. 125424.
166. Okamoto K. et al. KPFM imaging of Si (1 1 1)  $53 \times 53$ -Sb surface for atom distinction using NC-AFM // *Appl. Surf. Sci. Elsevier*, 2003. Vol. 210, № 1–2. P. 128–133.
167. Jacobs H. et al. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, 1998. Vol. 84, № 3. P. 1168–1173.
168. Pires D. et al. Nanoscale three-dimensional patterning of molecular resists by scanning probes // *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2010. Vol. 328, № 5979. P. 732–735.
169. Fuechsle M. et al. A single-atom transistor // *Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group*, 2012. Vol. 7, № 4. P. 242–246.
170. Martínez R.V. et al. Large-scale Nanopatterning of Single Proteins used as Carriers of Magnetic Nanoparticles // *Adv. Mater. Wiley Online Library*, 2010. Vol. 22, № 5. P. 588–591.
171. Garcia R., Martinez R.V., Martinez J. Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2006. Vol. 35, № 1. P. 29–38.
172. Garcia R., Calleja M., Rohrer H. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, 1999. Vol. 86, № 4. P. 1898–1903.
173. Tello M. et al. Bottom–up fabrication of carbon-rich silicon carbide nanowires by manipulation of nanometer-sized ethanol menisci // *Adv. Mater. Wiley Online Library*, 2005. Vol. 17, № 12. P. 1480–1483.
174. Gómez-Monivas S. et al. Field-induced formation of nanometer-sized water bridges // *Phys. Rev. Lett. APS*, 2003. Vol. 91, № 5. P. 056101.
175. Garcia-Martin A., Garcia R. Formation of nanoscale liquid menisci in electric fields // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2006. Vol. 88, № 12. P. 123115.

176. Ryu Y.K., Garcia R. Advanced oxidation scanning probe lithography // Nanotechnology. IOP Publishing, 2017. Vol. 28, № 14. P. 142003.
177. Verdaguer A. et al. Growth and structure of water on SiO<sub>2</sub> films on Si investigated by kelvin probe microscopy and in situ x-ray spectroscopies // Langmuir. ACS Publications, 2007. Vol. 23, № 19. P. 9699–9703.
178. Santos S., Verdaguer A. Imaging water thin films in ambient conditions using atomic force microscopy // Materials. MDPI, 2016. Vol. 9, № 3. P. 182.
179. Asay D.B., Kim S.H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature // J. Phys. Chem. B. ACS Publications, 2005. Vol. 109, № 35. P. 16760–16763.
180. Djurkovic S. et al. Effects of the electric field shape on nano-scale oxidation // Surf. Sci. Elsevier, 2007. Vol. 601, № 23. P. 5340–5358.
181. Calleja M., Tello M., García R. Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2002. Vol. 92, № 9. P. 5539–5542.
182. Kyoung Ryu Y. et al. Fabrication of sub-12 nm thick silicon nanowires by processing scanning probe lithography masks // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2014. Vol. 104, № 22. P. 223112.
183. Kinser C.R., Schmitz M.J., Hersam M.C. Kinetics and mechanism of atomic force microscope local oxidation on hydrogen-passivated silicon in inert organic solvents // Adv. Mater. Wiley Online Library, 2006. Vol. 18, № 11. P. 1377–1380.
184. Calleja M., García R. Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: size dependence on voltage and pulse duration // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2000. Vol. 76, № 23. P. 3427–3429.
185. Gentili D., Cavallini M. Subtracting technologies: Unconventional Nanolithography // Advances in Nanostructured Materials and Nanopatterning Technologies. Elsevier, 2020. P. 65–79.
186. Gottlieb S. et al. Thermal scanning probe lithography for the directed self-assembly of block copolymers // Nanotechnology. IOP Publishing, 2017. Vol. 28, № 17. P. 175301.

187. Sung I.-H., Kim D.-E. Nano-scale patterning by mechano-chemical scanning probe lithography // *Appl. Surf. Sci. Elsevier*, 2005. Vol. 239, № 2. P. 209–221.
188. Sung I.-H., Kim D.-E. Nano-scale patterning by mechano-chemical scanning probe lithography // *Appl. Surf. Sci. Elsevier*, 2005. Vol. 239, № 2. P. 209–221.
189. He B. et al. The effect of thickness and loading force on wear behavior of HfO<sub>2</sub> // *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 2014. Vol. 483, № 1. P. 012023.
190. Jiang X. et al. Nanopatterning on silicon surface using atomic force microscopy with diamond-like carbon (DLC)-coated Si probe // *Nanoscale Res. Lett. SpringerOpen*, 2011. Vol. 6, № 1. P. 1–7.
191. Minne S. et al. Centimeter scale atomic force microscope imaging and lithography // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 1998. Vol. 73, № 12. P. 1742–1744.
192. Lorenzoni M., Torre B. Scanning probe oxidation of SiC, fabrication possibilities and kinetics considerations // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2013. Vol. 103, № 16. P. 163109.
193. Kim H. et al. Effects of ion beam-irradiated Si on atomic force microscope local oxidation // *Chem. Phys. Lett. Elsevier*, 2013. Vol. 566. P. 44–49.
194. Fabre B., Herrier C. Automated sub-100 nm local anodic oxidation (LAO)-directed nanopatterning of organic monolayer-modified silicon surfaces // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 2, № 1. P. 168–175.
195. Martin-Olmos C. et al. Conductivity of SU-8 Thin Films through Atomic Force Microscopy Nano-Patterning // *Adv. Funct. Mater. Wiley Online Library*, 2012. Vol. 22, № 7. P. 1482–1488.
196. Martínez R.V. et al. Nanoscale Deposition of Single-Molecule Magnets onto SiO<sub>2</sub> Patterns // *Adv. Mater. Wiley Online Library*, 2007. Vol. 19, № 2. P. 291–295.
197. Coronado E. et al. Nanopatterning of Anionic Nanoparticles based on Magnetic Prussian-Blue Analogues // *Adv. Funct. Mater. Wiley Online Library*, 2012. Vol. 22, № 17. P. 3625–3633.



198. Berson J. et al. Parallel-and serial-contact electrochemical metallization of monolayer nanopatterns: A versatile synthetic tool en route to bottom-up assembly of electric nanocircuits // *Beilstein J. Nanotechnol.* Beilstein-Institut, 2012. Vol. 3, № 1. P. 134–143.
199. Benetti E.M., Chung H.J., Vancso G.J. pH responsive polymeric brush nanostructures: Preparation and characterization by scanning probe oxidation and surface initiated polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* Wiley Online Library, 2009. Vol. 30, № 6. P. 411–417.
200. Druzhinina T.S. et al. Hierarchical, guided self-assembly of preselected carbon nanotubes for the controlled fabrication of CNT structures by electrooxidative nanolithography // *Langmuir.* ACS Publications, 2013. Vol. 29, № 24. P. 7515–7520.
201. Martín-Sánchez J. et al. Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs (001) patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation nanolithography // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2009. Vol. 20, № 12. P. 125302.
202. Delacour C. et al. Quantum and thermal phase slips in superconducting niobium nitride (NbN) ultrathin crystalline nanowire: Application to single photon detection // *Nano Lett.* ACS Publications, 2012. Vol. 12, № 7. P. 3501–3506.
203. Yokoo A. et al. Ultrahigh-Q nanocavities written with a nanoprobe // *Nano Lett.* ACS Publications, 2011. Vol. 11, № 9. P. 3634–3642.
204. Komijani Y. et al. Origins of conductance anomalies in a p-type GaAs quantum point contact // *Phys. Rev. B.* APS, 2013. Vol. 87, № 24. P. 245406.
205. Ubbelohde N. et al. Spin-dependent shot noise enhancement in a quantum dot // *Phys. Rev. B.* APS, 2013. Vol. 88, № 4. P. 041304.
206. Schmidt H. et al. Mixing of edge states at a bipolar graphene junction // *Phys. Rev. B.* APS, 2013. Vol. 88, № 7. P. 075418.
207. Byun I.-S. et al. Nanoscale lithography on monolayer graphene using hydrogenation and oxidation // *ACS Nano.* ACS Publications, 2011. Vol. 5, № 8. P. 6417–6424.

208. Puddy R.K., Chua C., Buitelaar M. Transport spectroscopy of a graphene quantum dot fabricated by atomic force microscope nanolithography // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2013. Vol. 103, № 18. P. 183117.
209. Neubeck S. et al. From one electron to one hole: quasiparticle counting in graphene quantum dots determined by electrochemical and plasma etching // *Small.* Wiley Online Library, 2010. Vol. 6, № 14. P. 1469–1473.
210. Matsumoto K. et al. Room-temperature single-electron memory made by pulse-mode atomic force microscopy nano oxidation process on atomically flat  $\alpha$ -alumina substrate // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2000. Vol. 76, № 2. P. 239–241.
211. Snow E., Campbell P. AFM fabrication of sub-10-nanometer metal-oxide devices with in situ control of electrical properties // *Science.* American Association for the Advancement of Science, 1995. Vol. 270, № 5242. P. 1639–1641.
212. Larki F. et al. Pinch-off mechanism in double-lateral-gate junctionless transistors fabricated by scanning probe microscope based lithography // *Beilstein J. Nanotechnol.* Beilstein-Institut, 2012. Vol. 3, № 1. P. 817–823.
213. Davydov V.Y. et al. Study of the crystal and electronic structure of graphene films grown on 6H-SiC (0001) // *Semiconductors.* 2017. Vol. 51, № 8. P. 1072–1080.
214. Panchal V. et al. Standardization of surface potential measurements of graphene domains // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 2597.
215. Wang X. et al. Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe<sub>2</sub> // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 5. P. 5125–5131.
216. Jain A. et al. Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS // *Nanotechnology.* 2018. Vol. 29, № 26. P. 265203.
217. Ugeda M.M. et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 12. P. 1091–1095.
218. Kim D.H., Lim D. The electrical and valley properties of monolayer MoSe<sub>2</sub> // *Curr. Appl. Phys.* Elsevier, 2017. Vol. 17, № 2. P. 321–325.

219. Wang Y. et al. Screening effect of graphite and bilayer graphene on excitons in MoSe<sub>2</sub> monolayer // 2D Mater. IOP Publishing, 2016. Vol. 4, № 1. P. 015021.
220. Lin Y. et al. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS<sub>2</sub> // Nano Lett. ACS Publications, 2014. Vol. 14, № 10. P. 5569–5576.
221. Berkelbach T.C., Hybertsen M.S., Reichman D.R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides // Phys. Rev. B. APS, 2013. Vol. 88, № 4. P. 045318.
222. Choi S., Shaolin Z., Yang W. Layer-number-dependent work function of MoS<sub>2</sub> nanoflakes // J. Korean Phys. Soc. Springer, 2014. Vol. 64, № 10. P. 1550–1555.
223. Li Y., Xu C.-Y., Zhen L. Surface potential and interlayer screening effects of few-layer MoS<sub>2</sub> nanoflakes // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2013. Vol. 102, № 14. P. 143110.
224. Tonndorf P. et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> // Opt. Express. Optica Publishing Group, 2013. Vol. 21, № 4. P. 4908–4916.
225. Hisatomi T., Kubota J., Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, № 22. P. 7520–7535.
226. Kautek W., Gerischer H. Anisotropic photocorrosion of n-type MoS<sub>2</sub> MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> single crystal surfaces: the role of cleavage steps, line and screw dislocations // Surf. Sci. Elsevier, 1982. Vol. 119, № 1. P. 46–60.
227. Fernandes T.F. et al. Robust nanofabrication of monolayer MoS<sub>2</sub> islands with strong photoluminescence enhancement via local anodic oxidation // 2D Mater. 2018. Vol. 5, № 2. P. 025018.
228. Chang K., Hai X., Ye J. Transition metal disulfides as noble-metal-alternative co-catalysts for solar hydrogen production // Adv. Energy Mater. Wiley Online Library, 2016. Vol. 6, № 10. P. 1502555.
229. Davydov V.Y. et al. Study of the crystal and electronic structure of graphene films grown on 6H-SiC (0001) // Semiconductors. Springer, 2017. Vol. 51, № 8. P. 1072–1080.

230. Arul R. et al. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement // *Carbon*. Elsevier, 2016. Vol. 99. P. 423–431.
231. Cançado L. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2006. Vol. 88, № 16. P. 163106.
232. Beams R., Cançado L.G., Novotny L. Raman characterization of defects and dopants in graphene // *J. Phys. Condens. Matter*. IOP Publishing, 2015. Vol. 27, № 8. P. 083002.
233. Keene S., Chandran R.B., Ardo S. Calculations of theoretical efficiencies for electrochemically-mediated tandem solar water splitting as a function of bandgap energies and redox shuttle potential // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 12, № 1. P. 261–272.
234. Acar C., Dincer I., Naterer G.F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // *Int. J. Energy Res.* Wiley Online Library, 2016. Vol. 40, № 11. P. 1449–1473.
235. Razek S.A. et al. Designing catalysts for water splitting based on electronic structure considerations // *Electron. Struct.* IOP Publishing, 2020. Vol. 2, № 2. P. 023001.
236. Xiang C., Papadantonakis K.M., Lewis N.S. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting // *Mater. Horiz.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 3, № 3. P. 169–173.
237. Avouris P., Hertel T., Martel R. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 1997. Vol. 71, № 2. P. 285–287.
238. Lemeshko S. et al. Investigation of tip-induced ultrathin Ti film oxidation kinetics // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2001. Vol. 12, № 3. P. 273.
239. Yamamoto M. et al. Self-limiting layer-by-layer oxidation of atomically thin  $\text{WSe}_2$  // *Nano Lett.* ACS Publications, 2015. Vol. 15, № 3. P. 2067–2073.

240. Dago A.I., Ryu Y.K., Garcia R. Sub-20 nm patterning of thin layer WSe<sub>2</sub> by scanning probe lithography // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing LLC, 2016. Vol. 109, № 16. P. 163103.
241. Wilder K. et al. Electron beam and scanning probe lithography: A comparison // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* American Vacuum Society, 1998. Vol. 16, № 6. P. 3864–3873.
242. Xia J., Yan J., Shen Z.X. Transition metal dichalcogenides: structural, optical and electronic property tuning via thickness and stacking // *FlatChem.* Elsevier, 2017. Vol. 4. P. 1–19.
243. Zhu D. et al. Capture the growth kinetics of CVD growth of two-dimensional MoS<sub>2</sub> // *Npj 2D Mater. Appl.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 1, № 1. P. 1–8.
244. Ryu Y. et al. Interface-confined doubly anisotropic oxidation of two-dimensional MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* ACS Publications, 2017. Vol. 17, № 12. P. 7267–7273.
245. Dhanaraj G. et al. Springer handbook of crystal growth. Springer, 2010. Vol. 2.
246. Wang X. et al. Weakened interlayer coupling in two-dimensional MoSe<sub>2</sub> flakes with screw dislocations // *Nano Res.* Springer, 2019. Vol. 12, № 8. P. 1900–1905.
247. Shinde S.M. et al. Stacking-controllable interlayer coupling and symmetric configuration of multilayered MoS<sub>2</sub> // *NPG Asia Mater.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 10, № 2. P. e468–e468.
248. Yan J. et al. Stacking-dependent interlayer coupling in trilayer MoS<sub>2</sub> with broken inversion symmetry // *Nano Lett.* ACS Publications, 2015. Vol. 15, № 12. P. 8155–8161.
249. Kang J. et al. Graphene transfer: key for applications // *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 4, № 18. P. 5527–5537.
250. Jain A. et al. Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2018. Vol. 29, № 26. P. 265203.
251. Kim K. et al. Davydov splitting and excitonic resonance effects in Raman spectra of few-layer MoSe<sub>2</sub> // *ACS Nano.* ACS Publications, 2016. Vol. 10, № 8. P. 8113–8120.

252. Tan Q.-H. et al. Layer-number dependent high-frequency vibration modes in few-layer transition metal dichalcogenides induced by interlayer couplings // *J. Semicond.* IOP Publishing, 2017. Vol. 38, № 3. P. 031006.
253. Island J.O. et al. Precise and reversible band gap tuning in single-layer MoSe<sub>2</sub> by uniaxial strain // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 5. P. 2589–2593.
254. Benimetskiy F. et al. Measurement of local optomechanical properties of a direct bandgap 2D semiconductor // *APL Mater.* AIP Publishing LLC, 2019. Vol. 7, № 10. P. 101126.
255. Verre R. et al. Transition metal dichalcogenide nanodisks as high-index dielectric Mie nanoresonators // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2019. Vol. 14, № 7. P. 679–683.
256. Zeng F., Zhang W.-B., Tang B.-Y. Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te): a comparative first-principles study // *Chin. Phys. B.* IOP Publishing, 2015. Vol. 24, № 9. P. 097103.
257. Rydberg H. et al. Van der Waals density functional for layered structures // *Phys. Rev. Lett.* APS, 2003. Vol. 91, № 12. P. 126402.
258. Shu H. et al. Defect engineering in MoSe<sub>2</sub> for the hydrogen evolution reaction: from point defects to edges // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* ACS Publications, 2017. Vol. 9, № 49. P. 42688–42698.
259. Iguñiz N. et al. Revisiting the buckling metrology method to determine the Young's modulus of 2D materials // *Adv. Mater.* Wiley Online Library, 2019. Vol. 31, № 10. P. 1807150.
260. Fang Z. et al. Interlayer binding energy of hexagonal MoS<sub>2</sub> as determined by an in situ peeling-to-fracture method // *J. Phys. Chem. C.* ACS Publications, 2020. Vol. 124, № 42. P. 23419–23425.
261. Ma X. et al. Capillary-force-assisted clean-stamp transfer of two-dimensional materials // *Nano Lett.* ACS Publications, 2017. Vol. 17, № 11. P. 6961–6967.

262. Li X., Peng K. MoSe<sub>2</sub>/montmorillonite composite nanosheets: hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalytic activity // Minerals. MDPI, 2018. Vol. 8, № 7. P. 268.
263. Hsu C. et al. Thickness-dependent refractive index of 1L, 2L, and 3L MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> // Adv. Opt. Mater. Wiley Online Library, 2019. Vol. 7, № 13. P. 1900239.
264. Jung G.-H., Yoo S., Park Q.-H. Measuring the optical permittivity of two-dimensional materials without a priori knowledge of electronic transitions // Nanophotonics. De Gruyter, 2019. Vol. 8, № 2. P. 263–270.
265. Fujita M. Nanocavity brightens silicon // Nat. Photonics. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 7, № 4. P. 264–265.
266. Gong Y. et al. Photoluminescence from silicon dioxide photonic crystal cavities with embedded silicon nanocrystals // Phys. Rev. B. APS, 2010. Vol. 81, № 23. P. 235317.
267. Cho C.-H. et al. Silicon coupled with plasmon nanocavities generates bright visible hot luminescence // Nat. Photonics. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 7, № 4. P. 285–289.
268. Valenta J. et al. Nearly perfect near-infrared luminescence efficiency of Si nanocrystals: A comprehensive quantum yield study employing the Purcell effect // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 9, № 1. P. 1–9.
269. Kekatpure R.D., Brongersma M.L. Quantification of free-carrier absorption in silicon nanocrystals with an optical microcavity // Nano Lett. ACS Publications, 2008. Vol. 8, № 11. P. 3787–3793.
270. Fauchet P.M. The integration of nanoscale porous silicon light emitters: materials science, properties, and integration with electronic circuitry // J. Lumin. Elsevier, 1998. Vol. 80, № 1–4. P. 53–64.
271. Elliman R. et al. Waveguiding properties of Er-implanted silicon-rich oxides // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. Elsevier, 2007. Vol. 257, № 1–2. P. 11–14.

272. Ridley B.K. Quantum processes in semiconductors. Oxford university press, 2013.
273. Schwartz J.J. et al. Chemical identification of interlayer contaminants within van der Waals heterostructures // ACS Appl. Mater. Interfaces. ACS Publications, 2019. Vol. 11, № 28. P. 25578–25585.
274. Zywietz U. et al. Electromagnetic resonances of silicon nanoparticle dimers in the visible // Acs Photonics. ACS Publications, 2015. Vol. 2, № 7. P. 913–920.
275. Xu J. et al. Resonant scattering manipulation of dielectric nanoparticles // Adv. Opt. Mater. Wiley Online Library, 2021. Vol. 9, № 15. P. 2100112.
276. Kirchner S.R. et al. Scattering Properties of Individual Hedgehog Particles // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2018. Vol. 122, № 22. P. 12015–12021.
277. Schinke C. et al. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon // AIP Adv. AIP Publishing LLC, 2015. Vol. 5, № 6. P. 067168.
278. Johnson P.B., Christy R.-Wjp. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. APS, 1972. Vol. 6, № 12. P. 4370.
279. Sinev I. et al. Strong light-matter coupling in topological metasurfaces integrated with transition metal dichalcogenides // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021. Vol. 2015, № 1. P. 012142.
280. Ardizzone V. et al. Emerging 2D materials for room-temperature polaritonics // Nanophotonics. De Gruyter, 2019. Vol. 8, № 9. P. 1547–1558.
281. Dong N. et al. Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–10.
282. Dyakov S.A. et al. Photonic bound states in the continuum in Si structures with the self-assembled Ge nanoislands // Laser Photonics Rev. Wiley Online Library, 2021. Vol. 15, № 7. P. 2000242.
283. Shubina T.V. et al. Excitonic emission in van der Waals nanotubes of transition metal dichalcogenides // Ann. Phys. Wiley Online Library, 2019. Vol. 531, № 6. P. 1800415.



284. Malic E. et al. Dark excitons in transition metal dichalcogenides // *Phys. Rev. Mater. APS*, 2018. Vol. 2, № 1. P. 014002.
285. Brem S. et al. Phonon-assisted photoluminescence from indirect excitons in monolayers of transition-metal dichalcogenides // *Nano Lett. ACS Publications*, 2020. Vol. 20, № 4. P. 2849–2856.
286. Smirnova O. et al. Temperature activation of indirect exciton in nanostructures based on  $\text{MoS}_2$  // *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 2020. Vol. 1482, № 1. P. 012038.