

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Милехина Александра Германовича на диссертацию Бородин Богдана Романовича «Сканирующая зондовая литография дихалькогенидов переходных металлов и исследование электронных и оптических свойств структур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников»

Диссертационная работа Бородин Б.Р. посвящена исследованию двумерных полупроводников и гетероструктур на их основе, обладающих уникальными свойствами, такими как высокая электропроводность, оптическая активность, интенсивная фотолюминесценция и возможность изменения их свойств при воздействии на них различных факторов. Изучение свойств двумерных материалов, в частности дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), а также развитие методов литографии и модификации их свойств является темой интенсивных исследований современной физики полупроводников. Таким образом, работа Бородин Богдана Романовича «Сканирующая зондовая литография дихалькогенидов переходных металлов и исследование электронных и оптических свойств структур на их основе» направлена на решение **актуальных** задач по изучению работы выхода двумерных материалов, свойств гетеропереходов на их основе, по установлению возможностей сканирующей зондовой литографии для формирования наноструктур на основе дихалькогенидов переходных металлов.

Основные результаты получены для наиболее актуальных дихалькогенидов переходных металлов и гетероструктур на их основе. Эффекты, рассматриваемые в работе, наблюдаются при комнатной температуре, что делает **фундаментальные результаты**, полученные в работе, полезными для **прикладных** исследований.

Практическая ценность работы заключается в определении ряда параметров, важных при создании устройств на основе ДПМ, в совершенствовании имеющихся и создании новых методик формирования структур и устройств нанометрового масштаба.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации 169 страниц, включая 56 рисунков и 2 таблицы.

Глава 1 представляет из себя подробный обзор литературы по тематике двумерных материалов и ван-дер-ваальсовых гетероструктур. Представлена история становления данной области, описание основных методов получения и свойств основных ДПМ, принцип сборки и примеры применения

гетероструктур. На основании литературного обзора сформулированы актуальные задачи, требующие решения.

В Главе 2 изложены основные принципы сканирующей зондовой микроскопии, которые используются в работе для исследования и модификации свойств изучаемых структур. Основное внимание уделено методикам исследования электронных свойств материалов и сканирующей зондовой литографии как эффективному методу формирования наноструктур.

Глава 3 посвящена исследованию работы выхода различных ДПМ на разных подложках. Основной задачей, решаемой в данной главе, является измерение значений работ выхода монослоёв  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  на проводящих подложках (Ni, Au, графен) и изучение их эволюции с толщиной. Отдельной задачей работы стало изучение свойств сформированных гетеропереходов.

В Главе 4 представлено подробное исследование процесса локального анодного окисления графена и  $\text{MoSe}_2$ . Основным результатом данной главы является выявление режимов окисления и описание кинетики процессов локального анодного окисления в этих слоистых материалах с целью получения устойчивых режимов и максимального пространственного разрешения метода.

Глава 5 рассматривает вопросы применения методики локального анодного окисления для формирования наноструктур из  $\text{MoSe}_2$  с усиленной фотолюминесценцией (ФЛ). Особенностью данной главы является то, что в ней реализованы режимы окисления, разработанные в предыдущей главе, а принцип усиления ФЛ объясняется формированием квазинезависимых монослоёв внутри многослойной структуры.

Глава 6 посвящена развитию методики фрикционной сканирующей зондовой литографии (ФСЗЛ) слоистых материалов. Основными задачами данной главы являются разработка нового, фрикционного, подхода к механической зондовой литографии, практическая реализация метода ФСЗЛ для формирования дисковых нанорезонаторов из объемного  $\text{MoSe}_2$  и изучение свойств сформированных наноструктур.

Среди полученных в работе новых результатов следует выделить наиболее значимые:

- 1) Методом Кельвин-зонд микроскопии определены работы выхода монослоев  $\text{MoSe}_2$  на графене ( $\sim 4.29$  эВ),  $\text{MoSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.2$  эВ),  $\text{WS}_2$  на Au ( $\sim 4.32$  эВ),  $\text{WSe}_2$  на Ni ( $\sim 4.11$  эВ). Показано, что работа выхода исследованных ДПМ нелинейно возрастает с увеличением толщины и стремится к насыщению после  $\sim 10$  слоёв.

- 2) Показано, что работа выхода подложки оказывает существенное влияние на свойства гетероперехода на основе ДПМ и его устойчивость в условиях окружающей среды. Продемонстрировано селективное фотоокисление на гетеропереходе  $\text{MoSe}_2$ /графен. Показано, что наличие высокого гетеробарьера приводит к фотоиндуцированному окислению гетероструктуры.
  - 3) Определены режимы и параметры локального анодного окисления графена и  $\text{MoSe}_2$ . Предложен феноменологический закон для этого процесса. Реализованы изотропный и анизотропные режимы ЛАО в слоях  $\text{MoSe}_2$ . Продемонстрировано пространственное разрешение метода вплоть до 10 нм.
  - 4) Показан новый принцип формирования локальных источников экситонной фотолюминесценции, основанный на получении квазинезависимых монослоев внутри многослойного  $\text{MoSe}_2$  за счёт ЛАО.
  - 5) Предложен и разработан подход к механической зондовой литографии, основанный на многократном удалении нескольких атомарных слоёв с поверхности образца. Разработанная методика ФСЗЛ позволяет проводить литографию толстых (до нескольких сотен нанометров) образцов с латеральным разрешением до 20 нм.
- Следует отметить, что разработанный метод имеет прикладное значение и может быть эффективно использован для ряда практических приложений при формировании прототипов устройств нанометрового размера на основе ДПМ.
- 6) Показано, что дисковые нанорезонаторы на модах шепчущей галереи с добротностью около 100 могут быть сформированы из объемных непрямоугольных ДПМ с помощью предложенной методики ФСЗЛ. Экспериментально наблюдаемая интенсивная фотолюминесценция таких структур обеспечивается сильной локализацией поля внутри резонатора и эффектом Парселла.

При этом, пункты (5) и (6), по моему мнению, представляют наиболее яркий результат диссертации, который имеет большой потенциал развития.

Достоверность результатов работы и обоснованность выводов отличается большой надежностью: работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, научные выводы основываются на хорошо проверенных методах и моделях и не противоречат имеющимся в литературе прямым и косвенным данным.

Основные результаты работы по теме диссертации опубликованы в 13 оригинальных статьях в ведущих международных и российских журналах Nanoscale Horizons, Nanotechnology, 2D Materials, Semiconductor Science and

Technology, Journal of Physics: Conference Series, AIP Conference Proceedings, Technical Physics Letters. Полученные в работе результаты и сформулированные положения являются новыми, актуальными и достоверными. Выводы диссертации обоснованы.

В качестве замечаний можно отметить:

1) Авторы в Обоснование актуальности темы диссертации отмечают, что «физические свойства дихалькогенидов переходных металлов, а также их зависимости от толщины слабо изучены». В связи с этим, хотелось бы иметь в Главе 6 обсуждение ограничений методики ФЗСЛ по толщине слоистого материала. Этот вопрос важен, поскольку зонный спектр ДПМ меняется с непрямоугольного к прямоугольному с уменьшением толщины слоя ДПМ, приводя к значительному увеличению интенсивности ФЛ.

2) Авторы обсуждают причину разной интенсивности ФЛ тонких слоев  $\text{MoSe}_2$  на разных поверхностях (МСГ и ДСГ на  $\text{SiC}$ ) в сравнении с  $\text{MoSe}_2$  на  $\text{SiO}_2$ . При этом толщина слоя  $\text{SiO}_2$  не указана. Если толщина слоя такая же как в работе [А3] (300 нм), то при обсуждении интенсивности ФЛ образца  $\text{MoSe}_2$  на  $\text{SiO}_2$  следует учитывать эффект интерференции на толщине слоя  $\text{SiO}_2$ , который может приводить к значительному увеличению сигнала ФЛ.

3) На стр. 76 обсуждается «Оксид  $\text{MoSe}_2$ », растворимый в воде. По всей видимости, это- лабораторный жаргон. Пояснение к тому, что представляет собой окисленный слой  $\text{MoSe}_2$  (состоящий из  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Se}_2\text{O}_3$ ) появляется лишь на стр. 98, однако, не ясно, идентичны ли эти понятия. На стр. 88 упоминаются «Столбики погрешностей». Смысл этого понятия также не ясен.

Кроме того, имеется ряд мелких замечаний:

а) Отмечаются неудачные формулировки типа «рамановские моды демонстрируют и 2D, и 3D составляющие..» (стр. 102) вместо, например, «рамановские моды демонстрируют и 2D, и 3D структуру кристалла», «Результаты опытов были нанесены на график» (стр.123) вместо «результаты экспериментов представлены на графике», «На рисунках 6.5(г-е) показаны АСМ-изображения процесса создания резонатора» (стр 127) вместо «На рисунках 6.5(г-е) показаны АСМ-изображения, иллюстрирующие процесс создания резонатора», «особенности в ФЛ и рассеянии» (стр. 129) вместо «особенности в спектрах ФЛ и рассеяния» и др. Во введении вместо «слои скреплены силой ван-дер-ваальса» следовало бы написать «слои скреплены силой Ван-дер-Ваальса».

б) Одна и та же разработанная методика зондовой литографии по-разному называется в диссертации: механическая зондовая литография, фрикционная сканирующая зондовая литография, фрикционная зондовая литография. Следовало бы придерживаться единого названия.

в) Наличие незначительного числа опечаток (стр.52, 2 абзац, стр.67, 2 абзац), пропущенных слов (стр.13, 2 абзац), несогласований падежей (стр.13, 2 абзац, стр.20, 1 абзац, стр.29, 2 абзац, стр.74, 84, стр.127, последний абзац), стр.133, четвертая строка) и произвольная пунктуация, хотя и не искажают существо диссертации, однако, затрудняют ее прочтение.

Указанные замечания не снижают **научной значимости** и общей **положительной оценки** диссертационной работы Б.Р. Бородина.

По значимости полученных результатов и научному уровню диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Автор диссертации, Бородин Богдан Романович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент,  
Милехин Александр Германович  
доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией ближнепольной оптической  
спектроскопии и наносенсорики, заместитель директора по  
научной работе, Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии  
наук, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, д. 13  
+7 (383)-330-82-04  
[milekhin@isp.nsc.ru](mailto:milekhin@isp.nsc.ru)

Заместитель  
директора  
ИФП СО РАН

А. Г. Милёхин

12.05.2023