

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук

Лаборатория оптики поверхности

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

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

**Бородин Богдан Романович**

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук

Алексеев Прохор Анатольевич

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской  
академии наук

Научный руководитель:

**Алексеев Прохор Анатольевич**, к. ф.-м. н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник лаборатории оптики поверхности.

Официальные рецензенты:

**Шаров Владислав Андреевич**, к. ф.-м. н., Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии.

**Рахлин Максим Владимирович**, к. ф.-м. н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, научный сотрудник лаборатории оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Открытие уникальных свойств графена в 2004 г. породило новый класс материалов – двумерные материалы [1]. Успех графена вдохновил исследователей по всему миру на поиск других материалов, которые могут быть выделены в виде монослоя. На данный момент библиотека двумерных материалов насчитывает более сотни наименований и включает в себя как проводники (графен), так и полупроводники ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{GaS}$ ) и изоляторы ( $\text{hBN}$ ) [2]. В отличие от классических структур с пониженной размерностью (например, квантовых точек и ям), двумерные материалы не заключены в твердотельную матрицу иного материала. Эта особенность позволяет создавать гетероструктуры с произвольным порядком и количеством слоёв из различных материалов [3]. Такие структуры называются ван-дер-ваальсовыми по наименованию сил, удерживающих слои вместе. Наиболее перспективными с точки зрения приборных применений в данный момент являются диалкогениды переходных металлов (ДПМ). Монослои большинства этих материалов имеют прямую запрещенную зону от 1 до 3 эВ [4], а также демонстрируют ряд уникальных свойств таких как аномально сильное поглощение света [5], огромную энергию связи экситона (до 0.5 эВ) [6], сильную спин-долинную связь и многие другие [7]. При этом высокий показатель преломления ( $n \approx 5$ ) в видимой и ближней ИК области делает толстые ( $>50$  нм) слои ДПМ очень перспективными для создания структур нанопотоники [8]. Однако, из-за относительной новизны данных материалов, целый ряд их свойств остаётся всё ещё не исследованным, например работа выхода. Работа выхода материалов, составляющих гетероструктуру, определяет высоту гетеробарьеров и 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 [9] и правило Шоттки-Мотта [10], которые позволяют грубо предсказать электрические свойства формируемых структур, в том числе ван-дер-ваальсовых

[11]. 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 [12]. Можно ожидать, что и величина работы выхода будет претерпевать существенные изменения. Кроме того, на работу выхода и другие свойства тонких слоёв ДПМ может влиять подложка, являясь источником легирования [13]. Свойства гетеропереходов ДПМ с различными проводящими подложками также практически не изучены. Кроме того, наличие гетеробарьера приводит к разделению неравновесных носителей заряда и формированию благоприятных условий для фотокаталитических процессов. Поскольку на данный момент известно, что ДПМ проявляют фотокаталитическую активность, возникает вопрос об устойчивости гетероструктур на их основе в условиях окружающей среды. Помимо этого, для формирования различных приборных структур необходимо наличие надежных методов литографии данных материалов. Известно, что слоистые материалы, как ДПМ, так и графен, чрезвычайно чувствительны к любым внешним воздействиям и состоянию поверхности [14]. 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 [15]. Одним из методов решения описанных выше актуальных проблем является сканирующая зондовая микроскопия. 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 [16]. Кроме того, зондовая микроскопия является не только методом изучения, но и модификации образцов

[17]. Зондовая микроскопия может предложить несколько методов литографии, не требующих использования резиста и способных производить локальную модификацию свойств образца с разрешением до нескольких десятков нанометров [18]. Методы локального анодного окисления и механической зондовой литографии неплохо изучены для неслоистых материалов (Si, Ti, SiC и т.д.) [19]. 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.

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.

б) Использование механической зондовой литографии для формирования структур нанофотоники. Исследование свойств полученных структур.

### **Научная новизна**

1. Показано, что работа выхода исследованных ДПП 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, монослоя  $\text{MoSe}_2$  на  $\text{Ni}$ , монослоя  $\text{WS}_2$  на  $\text{Au}$ , монослоя  $\text{WSe}_2$  на  $\text{Ni}$ .
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  $\text{MoSe}_2/(\text{монослойный графен})$  и подавление этого процесса на гетеропереходе  $\text{MoSe}_2/(\text{двухслойный графен})$ . Показано, что наличие высокого гетеробарьера приводит к фотоиндуцированному окислению гетероструктуры.
3. Наиболее детально, исследован процесс локального анодного окисления  $\text{SiC}/\text{графена}$  и  $\text{MoSe}_2$ . Определены режимы (изотропный и анизотропные) и параметры окисления. Детально описан процесс протекания окисления. Предложен феноменологический закон для этого процесса. Продемонстрировано разрешение литографии локального анодного окисления вплоть до 10 нм.
4. Показано, что при определенных геометрических параметрах формируемых многослойных 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) монослоёв. 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 слоёв с поверхности образца.

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 за счёт эффекта Парселла. В ходе экспериментов были изучены оптические свойства нанопотонных резонаторов толщиной 70 нм и диаметром от 1.4 до 10 мкм.

### **Практическая и теоретическая значимость**

1. 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.

2. Данные о фотоокислении и зависимости фотодеградации от величины гетеробарьера являются важными при создании гетероструктур, которые будут экспонироваться в условиях окружающей среды.

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

4. Продемонстрированный в работе способ обработки многослойных образцов  $\text{MoSe}_2$ , приводящий к формированию наноструктур, состоящих из

квазинезависимых монолоёв с усиленной фотолюминесценцией, может использоваться для создания локальных источников света в оптических схемах на кристалле.

5. Разработанный метод фрикционной зондовой литографии позволяет формировать широкий спектр структур из двумерных 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.

6. 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.

### **Методология и методы исследования**

1. Исследованные образцы получены стандартной процедурой микромеханического расслоения от объемных кристаллов производства HQ Graphene (Netherlands).

2. Основная часть работы выполнена с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (NT-MDT, Зеленоград). Для исследования топографии применялись Si зонды (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 зонда <10 нм. Для измерения работы выхода, вольт-амперных характеристик, и локального анодного окисления применялись Si зонды с проводящим покрытием (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 зонда <35 нм. 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>.

3. Для исследования фотолюминесценции и спектров комбинационного рассеяния света использовался спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенный конфокальным микроскопом. Спектры были получены с



использованием решетки  $1800 \text{ мкм}^{-1}$  со спектральным разрешением  $1.1 \text{ см}^{-1}$ . Для измерений использовался объектив Olympus MPLN100× (NA = 0.9) для получения информации с площади около  $0.5 \text{ мкм}^2$ . Измерения проводились при непрерывном возбуждении с использованием Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм.

4. Для численного моделирования исследуемых структур использовался программный пакет COMSOL Multiphysics.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

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 (RH = 60–65 %) относительной влажности атмосферы, и анизотропном внутри zig-zag направлений кристалла, реализующимся при низкой относительной влажности атмосферы (RH = 40–50 %).

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 монослоев 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**

Полученные результаты воспроизводимы и повторяемы, что подтверждает их достоверность. Для получения представленных в исследовании результатов применялось современное высокоточное оборудование, а также общепринятые стандарты научных исследований. Данные, полученные различными методами, дополняют друг друга и подтверждают взаимную достоверность результатов.

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

1. Международная конференция «Физика.СПб» в 2017, 2018, 2019, 2020 и 2021 годах.
2. Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN» в 2018, 2019 и 2020 годах.
3. Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике в 2018, 2019 и 2020 годах.
4. VI Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» в 2018 году.
5. Международная конференция «Scanning Probe Microscopy (SPM-2018)» в 2018 году.
6. Международная конференция по метаматериалам и нанофотонике «METANANO» в 2020 и 2021 годах.
7. «Низкоразмерный семинар» ФТИ им. Иоффе в 2021 году.
8. Международная конференция «Nanostructures for Photonics» в 2021 году.
9. Симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника» в 2022 году.

**Публикации.** Основные результаты по теме НКР опубликованы в 13 печатных изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Список работ приведен в заключении.

**Личный вклад автора.** Все приведенные в НКР 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. Исследования фотолюминесценции и КРС проводились Елисеевым И. А. и Смирновым А. Н. (группа Давыдова В. Ю.) при участии автора НКР. Автор участвовал в написании статей и представлении результатов на конференциях.

**Структура и объем НКР.** Научно-квалификационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем составляет 169 страниц, включая 56 рисунков, 2 таблицы и список цитируемых источников, содержащий 286 наименований.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и новизна проведенных исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлена значимость полученных результатов и приведены выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлена история развития исследуемой области от момента получения первых двумерных образцов до создания целой библиотеки двумерных материалов. Проведен литературный обзор актуальных исследований и современного уровня знаний в данной области. Показано, что двумерные материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как огромная энергия связи экситона (до 0.5 эВ), аномально высокое поглощение света, сильная спин-долинная связь и т.д. Особое внимание уделяется гетеропереходам с двумерными полупроводниками и влиянию подложки на свойства двумерных материалов. Обсуждается важность практически отсутствующей информации о работе выхода ДПМ и её эволюции с толщиной при формировании устройств из двумерных материалов.

Во **второй** главе описываются экспериментальные методики, использованные в работе. Приведены основные принципы работы атомно-силового микроскопа. Показано современное состояние методов зондовой литографии и последние достижения в этой области. Также детально описаны методики, разработанные или улучшенные в рамках выполнения исследования.

В **третьей** главе приводится детальное изучение вопроса о величине работы выхода электрона в ДПМ различной толщины, величине гетеробарьера в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, а также процессов естественного фотоокисления, протекающих на данных гетеропереходах. Используя Кельвин-зонд микроскопию, была исследована работа выхода и её эволюция для  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  на различных подложках (Au, Ni, графен) (см. Рисунок 1).

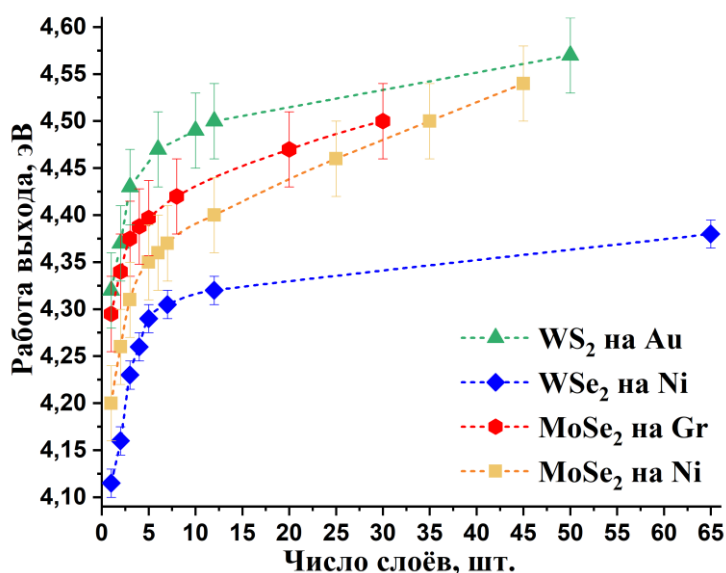


Рисунок 1 – Зависимости работы выхода от числа слоёв.

Экспериментально показано, что величина гетеробарьера оказывает существенное влияние на оптические свойства ван-дер-ваальсовых гетероструктур и фотоокислительные процессы. На рисунке 2 представлены распределение поверхностного потенциала, фотолюминесценция, топография и зонные диаграммы гетеропереходов  $\text{MoSe}_2$  на моно- (МСГ) и двухслойном (ДСГ) графене.

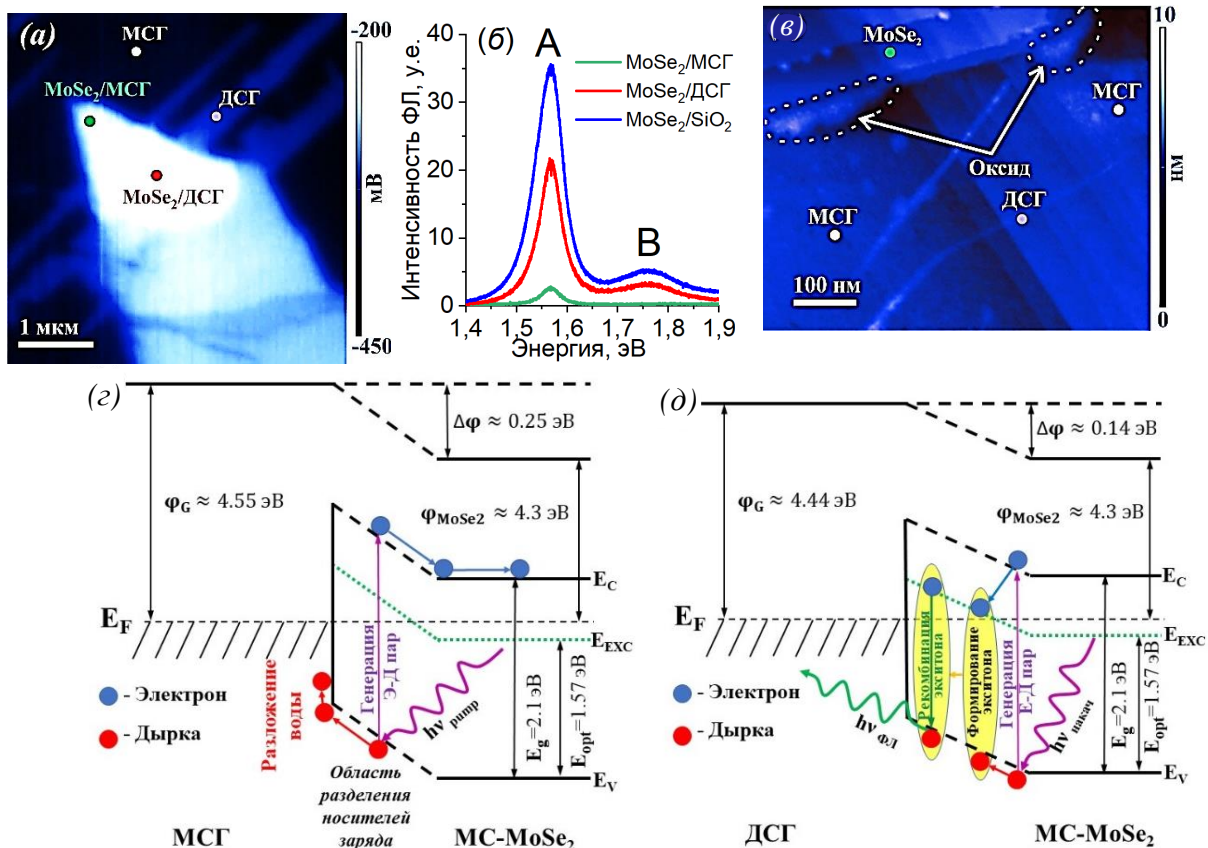
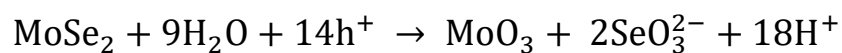


Рисунок 2 – (а) Распределение поверхностного потенциала образца MoSe<sub>2</sub> на графене. (б) Фотолюминесценция MoSe<sub>2</sub> на MCG, DCG и SiO<sub>2</sub>. (в) Топография гетеропереходов. (г, д) Зонные диаграммы гетеропереходов MoSe<sub>2</sub>/MCG(DCG).

Как видно из рисунка 2(а), можно выделить два гетероперехода – MoSe<sub>2</sub>/MCG и MoSe<sub>2</sub>/DCG. Исследование фотолюминесценции (ФЛ) показало, что для MoSe<sub>2</sub>/MCG интенсивность ФЛ в ~ 10 раз меньше, чем для MoSe<sub>2</sub>/DCG. Кроме того, на границе MoSe<sub>2</sub>/MCG образуется вещество, которое вероятно является оксидом MoSe<sub>2</sub> (см. рис. 2(в)). Используя данные о работе выхода, полученные в исследовании, и литературные данные о ширине запрещенной зоны и электронном средстве, были построены зонные диаграммы гетеропереходов (см. рис. 2 (г, д)). Как видно из диаграмм, наличие высокого гетеробарьера на границе MoSe<sub>2</sub>/MCG приводит к эффективному разделению носителей заряда, что влечет за собой тушение ФЛ и запуск фотокаталитической реакции окисления MoSe<sub>2</sub>:



В четвертой главе представлено детальное исследование искусственно индуцированного процесса окисления слоистых материалов – локального

анодного окисления (ЛАО). 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. С учетом особенностей слоистых полупроводников, была получена эмпирическая формула, описывающая размер окисленной в процессе ЛАО точки. На рисунке 3 представлены экспериментальные данные и аппроксимация с помощью предложенного закона.

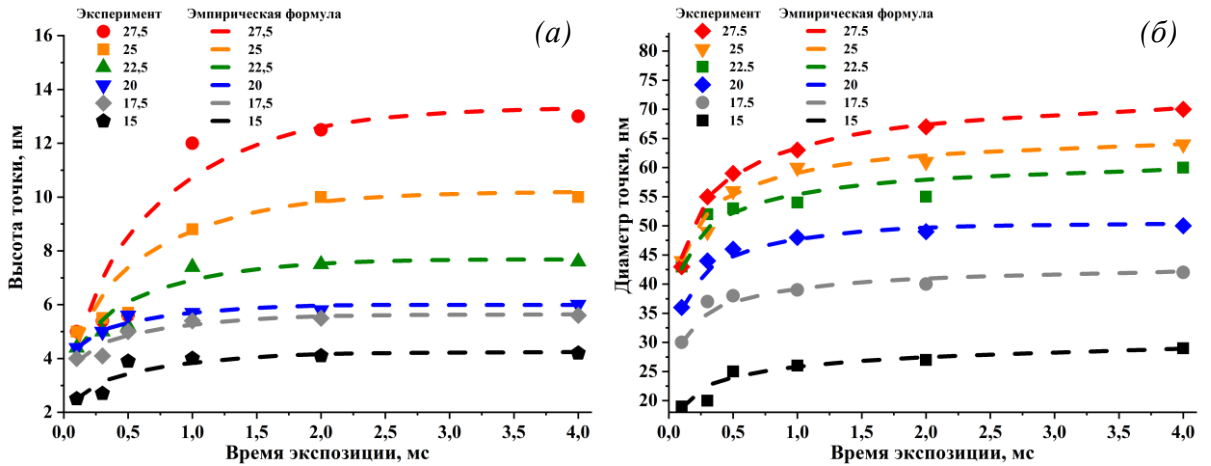


Рисунок 3 – Аппроксимация экспериментальных данных полученной эмпирической формулой: высота (а) и диаметр (б) окисленных точек в зависимости от времени воздействия при различных напряжениях.

Используя полученные данные, были выделены два режима окисления в плоскости слоя – изотропный и анизотропный. Изотропный режим ( $V = 15\text{--}27.5$  В,  $t = 0.1\text{--}4$  мс,  $RH = 60\text{--}65$  %) окисления позволяет добиваться максимального разрешения литографии. Анизотропный режим ( $V \approx 25\text{--}30$  В,  $t = 0.1\text{--}0.5$  мс,  $RH = 40\text{--}50$  %) приводит к образованию треугольных окисленных областей внутри zigzag направлений кристалла. На рисунке 4 показаны примеры реализации этих режимов на  $\text{MoSe}_2$ .

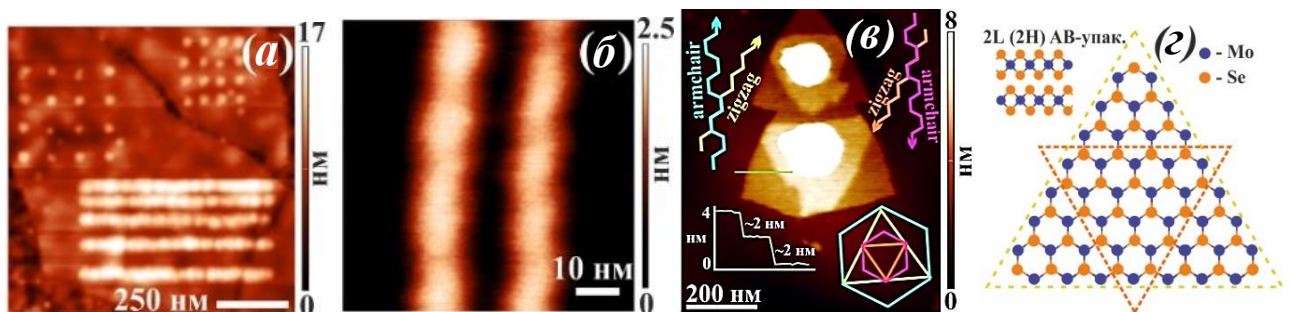


Рисунок 4 – (а, б) Изотропное окисление. (в) Анизотропное окисление. Вставки показывают высоту ступеней и кристаллографические направления. (г) Кристаллическая структура флейка.

Как видно из рисунка 4(а, б), изотропный режим позволяет реализовывать литографию с латеральным разрешением до 10 нм. Анизотропное окисление (см. рис. 4(в)), в свою очередь, приводит к образованию треугольных оксидных областей, ориентация которых позволила определить кристаллографические направления и тип упаковки исследуемого кристалла (см. рис 4(г)).

В пятой главе информация о локальном анодном окислении, полученная в предыдущей главе, используется для создания наноструктур из многослойного  $\text{MoSe}_2$  с усиленной фотолюминесценцией. На рисунке б(а) показана топография одной из созданных структур, а также ФЛ структуры и флейка.

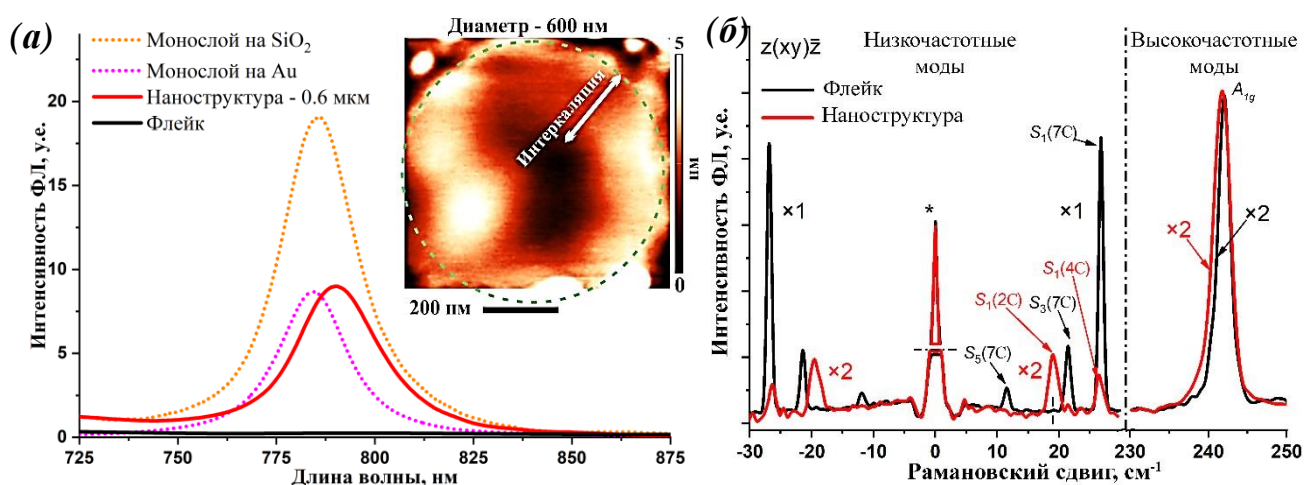


Рисунок 6 – (а) Спектры ФЛ наноструктуры, флейка и монослоя  $\text{MoSe}_2$  на  $\text{Au}$  и  $\text{SiO}_2$ . На вставке показана топография структуры. (б) Спектры комбинационного рассеяния неокисленного флейка (черная линия) и наноструктуры с диаметром 600 нм (красная линия).

На рисунке б(б) показаны спектры КРС структуры и флейка. Высокочастотные моды ( $A_{1g}$ ) демонстрируют пик характерный для объемного  $\text{MoSe}_2$  как во флейке, так и в наноструктуре. Низкочастотные моды показывают, что флейк состоит из 7 слоёв (что подтверждается данными АСМ). При этом низкочастотные моды наноструктуры показывают, что она состоит из квазинезависимых четырехслойного, двухслойного и монослойного  $\text{MoSe}_2$ . Было 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. Такие квазинезависимые монослои обеспечивают наблюдаемый уровень фотолюминесценции. Для образования

подобных структур предложен механизм, основанный на том, что при окислении структуры расширяющиеся края поднимаются (см. вставку на рис. 6(a)) из-за большего объема оксидного слоя по сравнению с  $\text{MoSe}_2$  и разрываю межслоевые связи. Данный механизм 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 (см. рис. 7). Разработанный метод ф-СЗЛ позволил обрабатывать толстые флейки  $\text{MoSe}_2$  (толщиной 40 нм и более) с максимальным разрешением до 20 нм.

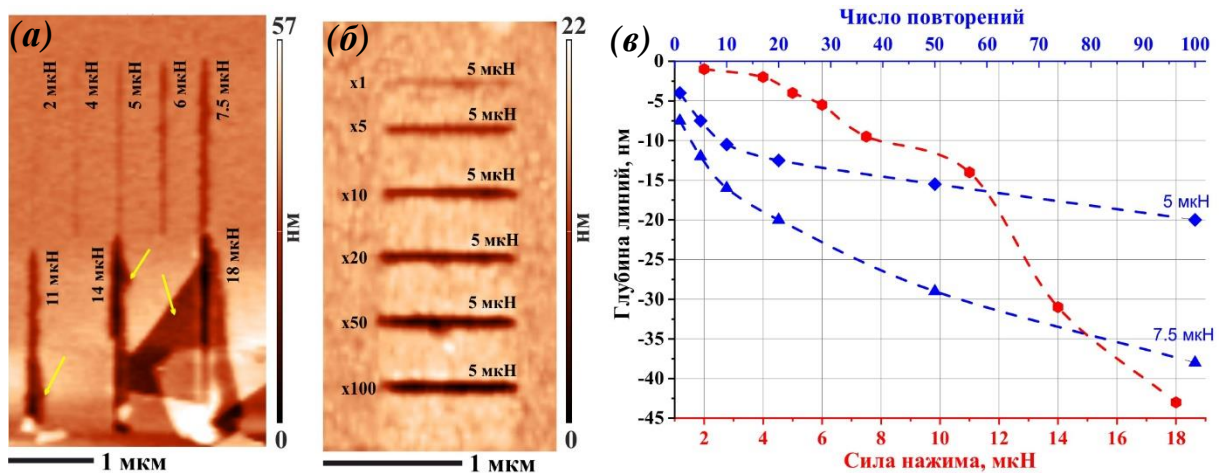


Рисунок 7 – Исследование механической СЗЛ. (а) Классическая механическая СЗЛ с использованием сил нажима от 2 мкН до 18 мкН. Желтые стрелки указывают на дефекты и артефакты; (б) Фрикционная СЗЛ с постоянной силой нажима 5 мкН и числом итераций от 1 до 100; (в) Зависимость глубины линий от силы нажима и количества итераций.

Как видно из рисунка 7(б, в), разработанная методика позволяет не только нивелировать влияние механической анизотропии ДПМ и избежать образование артефактов, но и точно контролировать глубину литографического паттерна варьируя число итераций.

В той же главе разработанная методика литографии используется для изготовления из многослойных флейков непрямоугольного ДПМ



микрорезонаторов, позволяющих добиться выраженного резонансного усиления фотолюминесценции. Методом ф-СЗЛ из объемного MoSe<sub>2</sub> были сформированы микродиски диаметром от 1.4 до 10 мкм и толщиной 70 нм (см. рис. 8).

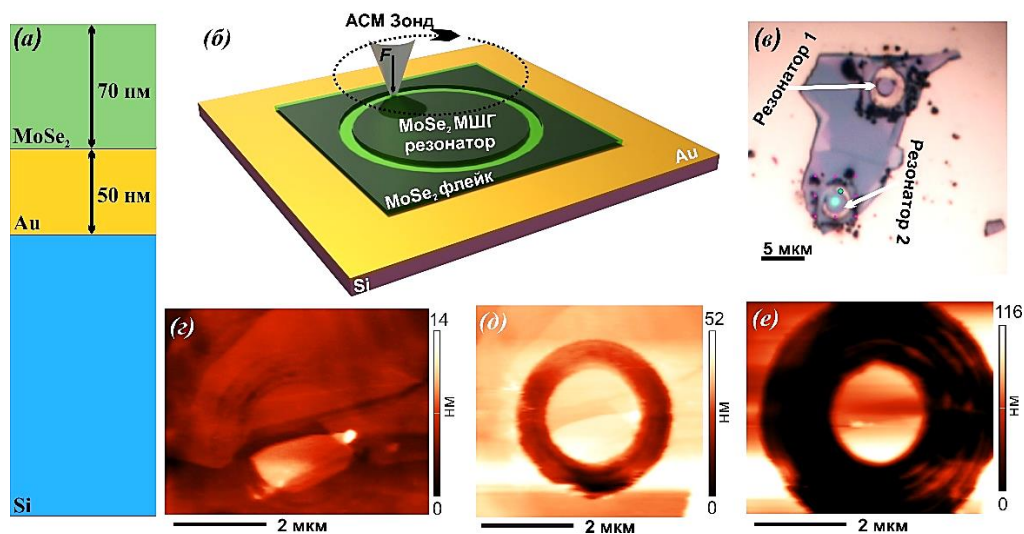


Рисунок 8 – (а) Схема поперечного сечения образца. (б) Схема фрикционной зондовой литографии резонатора. (в) Оптическое изображение MoSe<sub>2</sub> флейка с двумя резонаторами. (г-е) АСМ-изображения процесса создания резонаторов.

Исследование микрофотолюминесценции (ФЛ) выявило спектры характерные для резонаторов на модах шепчущей галереи с коэффициентом усиления до 100 (см. рис. 9(а)).

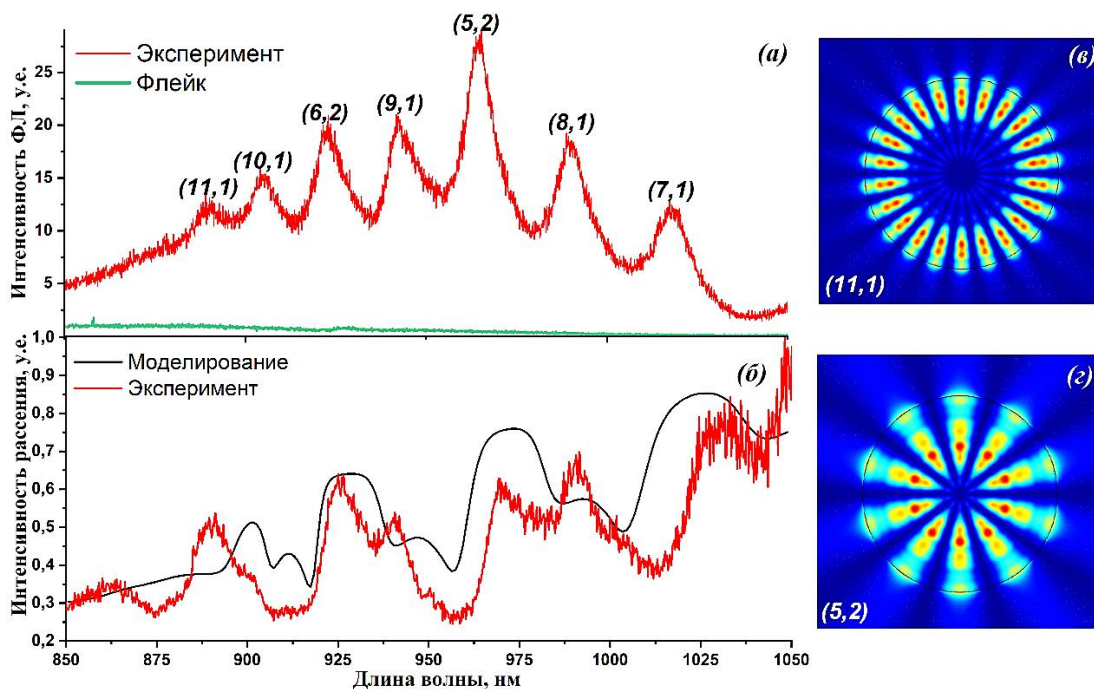


Рисунок 9 – (а) Фотолюминесценция и (б) спектры рассеяния резонатора при возбуждении в s-поляризации. Цифры в скобках представляют собой азимутальные и радиальные числа (M, n) для мод, относящиеся к соответствующим пикам. (в-г) Распределение электрического поля в резонаторе для мод (11, 1) и (5, 2), смоделированное в COMSOL Multiphysics.

Эксперименты по изучению спектров рассеяния и численное моделирование в COMSOL Multiphysics также подтвердили резонансную природу усиления (см. Рисунок 9 (б-з)). Кроме того, выявлено, что вклад в спектры ФЛ в изготовленных микрорезонаторах вносят оба межзонных перехода – прямой и не прямой. Непрямой ФЛ, гаснет с понижением температуры, а прямой ФЛ, практически не зависит от температуры. Локализация поля внутри резонатора приводит к более эффективному возбуждению как прямых, так и не прямых переходов, а эффект Парселла уменьшает время жизни возбужденных состояний. Эксперименты по измерению фотolumинесценции с временным разрешением при комнатной температуре выявили сокращение времени жизни возбужденных носителей, участвующих в не прямых переходах, с  $345 \pm 10$  до  $318 \pm 2$  пс.

**Заключение.** Ниже кратко перечислены полученные основные результаты работы:

1. 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.
2. Экспериментально исследована стабильность гетероструктур на основе ДПМ в атмосферных условиях в зависимости от подложки. Показано, что на образце  $\text{MoSe}_2$  на подложке SiC/графен, фотоокисление возникает избирательно на гетеропереходе с МСГ (высота барьера  $\sim 0.25$  эВ) и подавляется на границе с ДСГ (высота барьера  $\sim 0.14$  эВ). Таким образом, наличие высокого ( $> \sim 0.15$  эВ) энергетического барьера на гетерогранице приводит к эффективному разделению неравновесных носителей заряда и способствует процессу фотодеградации. Этот же процесс приводит к тушению фотolumинесценции  $\text{MoSe}_2$ , помещенного на МСГ. Кроме того, 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).

3. Детально исследован процесс локального анодного окисления MoSe<sub>2</sub>. Обнаружены и параметрически разделены два режима окисления – изотропный ( $V = 15\text{--}27.5$  В,  $t = 0.1\text{--}4$  мс,  $RH = 60\text{--}65$  %) и анизотропный ( $V \approx 25\text{--}30$  В,  $t = 0.1\text{--}0.5$  мс,  $RH = 40\text{--}50$  %). Для изотропного режима определён порог окисления и влияние напряжения и времени воздействия на высоту и диаметр окисированной точки, что позволило добиться разрешения литографии ЛАО вплоть до 10 нм. Предложен механизм окисления с учетом свойств MoSe<sub>2</sub> и его оксида. В анизотропном режиме окисление приводит к образованию треугольников, которые окисляются внутри зигзагообразных краев, что 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.

4. Продемонстрирован новый подход к созданию структур с экситонной фотолюминесценцией на основе многослойных флейков ДПМ. Тонкие флейки MoSe<sub>2</sub> 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.

5. Разработан принципиально новый подход к механической зондовой литографии слоистых материалов – фрикционная зондовая литография. Данный подход основан на многократном послойном стирания материала. Это позволяет практически полностью нивелировать анизотропию механических свойств ДПМ. Показано, что, используя данный метод, можно точно контролировать глубину литографии и добиваться латерального разрешения вплоть до 20 нм.

б. Используя разработанную методику фрикционной зондовой литографии, были сформированы оптические нанофотонные резонаторы на основе многослойного непрямоугольного  $\text{MoSe}_2$ . 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.

**Список публикаций автора по теме исследования:**

- A1. Borodin B. R., Dunaevskiy M. S., Benimetskiy F. A., Lebedev S. P., Lebedev A. A., Alekseev P. A., Kelvin probe microscopy of  $\text{MoSe}_2$  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.,  $\text{MoSe}_2/\text{graphene}/6\text{H-SiC}$  heterojunctions: energy band diagram and photodegradation //Semiconductor Science and Technology. – 2019. – Т. 34. – №. 12. – С. 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  $\text{MoSe}_2/\text{graphene}$  heterostructures //Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Т. 1092. – №. 1. – С. 012002.
- A4. Borodin B. R., Benimetskiy F. A., Nyapshaev I. A., Alekseev P. A., Kelvin probe force gradient microscopy of  $\text{WSe}_2$  monolayers on Ni //Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т. 1400. – №. 5. – С. 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. – T. 2103. – №. 1. – C. 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. – T. 2015. – №. 1. – C. 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. – T. 8. – C. 396-403.

## Список литературы

1. Miró P., Audiffred M., Heine T. An atlas of two-dimensional materials // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, № 18. P. 6537–6554.
2. Das S. et al. Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der Waals solids // Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews, 2015. Vol. 45. P. 1–27.
3. Liu Y. et al. Van der Waals heterostructures and devices // Nat. Rev. Mater. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 1, № 9. P. 1–17.
4. Lee J.Y. et al. Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures // Nanomaterials. MDPI, 2016. Vol. 6, № 11. P. 193.
5. Bernardi M., Palumbo M., Grossman J.C. Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials // Nano Lett. 2013. Vol. 13, № 8. P. 3664–3670.
6. Chernikov A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer  $WS_2$  // Phys. Rev. Lett. APS, 2014. Vol. 113, № 7. P. 076802.
7. 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.
8. 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.
9. Anderson R. Germanium-gallium arsenide heterojunctions // IBM J. Res. Dev. IBM, 1960. Vol. 4, № 3. P. 283–287.
10. Schottky W. Halbleitertheorie der sperrschicht // Naturwissenschaften. 1938. Vol. 26. P. 843.

11. 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.
12. Li H. et al. Layer-dependent bandgap and electrical engineering of molybdenum disulfide // *J. Phys. Chem. Solids*. Elsevier, 2020. Vol. 139. P. 109331.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Singhal N. et al. Study of photocatalytic degradation efficiency of rGO/ZnO nanophotocatalyst and their performance analysis using scanning Kelvin probe // *J. Environ. Chem. Eng.* Elsevier, 2022. Vol. 10, № 2. P. 107293.
17. 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.
18. Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 9, № 8. P. 577–587.
19. 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.