

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
“Национальный исследовательский университет ИТМО”

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**ЛАЗЕРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ЭКСИТОННОГО РЕЗОНАНСА В
МОНОСЛОЯХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Автор Иванова Татьяна _____
(Фамилия, Имя, Отчество) (Подпись)

Направление подготовки (специальность) 12.03.05
(код, наименование)
Лазерная техника и лазерные технологии

Квалификация _____ бакалавр _____
(бакалавр, магистр, инженер)

Руководитель ВКР Хестанова Е.А. к. ф.-м. н _____
(Фамилия, И., О., ученое звание, степень) (Подпись)

Санкт-Петербург, 2020 г.

Обучающийся Иванова Татьяна

(ФИО полностью)

Группа L3416 Факультет/институт/кластер Факультет лазерной фотоники и оптоэлектроники

Направленность (профиль), специализация 12.03.05 Лазерная техника и лазерные технологии

Консультант (ы):

а) Синев И. С. к. ф.-м. н

(Фамилия, И., О., ученое звание, степень)

(Подпись)

ВКР принята “___” _____ 20___ г.

Оригинальность ВКР _____%

ВКР выполнена с оценкой _____

Дата защиты “___” _____ 20___ г.

Секретарь ГЭК Федин Кирилл Александрович

(ФИО)

(подпись)

Листов хранения _____

Демонстрационных материалов/Чертежей хранения _____

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО"

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОП

Храмов В. Ю.

(Фамилия, И.О.)

(подпись)

« _____ » « _____ » 20 _____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Обучающийся Иванова Татьяна
(ФИО полностью)

Группа L3416 Факультет/институт/кластер ЛФО

Квалификация бакалавр
(магистр, инженер, бакалавр)**

Направление подготовки 12.03.05 Лазерная техника и лазерные технологии
(код, название направления подготовки)

Направленность (профиль) образовательной программы Лазерная техника и лазерные технологии

Специализация

Тема ВКР Лазерная перестройка экситонного резонанса в монослоях дихалькогенидов переходных металлов

Руководитель Хестанова Е.А. к. ф.-м. н, Университет ИТМО, старший научный сотрудник ФТФ

(ФИО полностью, место работы, должность, ученая степень, ученое звание)

2 Срок сдачи студентом законченной работы до «11» «июня» 2020 г.

3 Техническое задание и исходные данные к работе

Создание Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур, экспериментальное определение рабочих режимов перестройки GST, картирование фотолюминесценции с полученных образцов. Обработка полученных результатов.

Кристаллы дихалькогенидов переходных металлов и hBN, установка на базе твердотельного иттербиевого фемтосекундного лазера ТЕМА, LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм), оптический микроскоп, система переноса атомарно тонких слоев, сапфировые подложки с тонким слоем GST.

4 Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)

1. Литературный обзор по существующим методам применения двумерных материалов и материалов с фазовой памятью.

2. Создание экспериментальных образцов, их характеристика.

3. Проведение лазерной перестройки и оптических измерений с экспериментально подобранными параметрами.

5 Перечень графического материала (с указанием обязательного материала)

1. Микрофотографии полученных образцов.

2. Спектры фотолюминесценции до и после фазовой перестройки GST.

3. Схематические изображения подложек, процесса переноса

6 Исходные материалы и пособия

1. Wang, G. et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. Rev. Mod. Phys. 90, 21001 (2018).

2. Wuttig, M., Bhaskaran, H. & Taubner, T. Phase-change materials for non-volatile photonic applications. Nat. Photonics 11, 465–476 (2017).

3. Utama, M. I. B. et al. A dielectric-defined lateral heterojunction in a monolayer semiconductor. Nat. Electron. 2, 60–65 (2019).

7 Дата выдачи задания «01» «декабря» 2019г.

Руководитель ВКР _____
(подпись)

Задание принял к исполнению _____ « ____ » « _____ » 20 ____ г.
(подпись)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО"

АННОТАЦИЯ

ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Обучающийся _____ Иванова Татьяна
(ФИО)

Наименование темы ВКР: Лазерная перестройка экситонного резонанса в монослоях дихалькогенидов переходных металлов

Наименование организации, где выполнена ВКР Университет ИТМО

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Цель исследования: Разработка гибридных структур из материалов с фазовой памятью и двумерных слоев дихалькогенидов переходных металлов, позволяющих динамически управлять локальной энергией связи экситона в двумерном материале за счет изменения статической диэлектрической проницаемости материала посредством воздействия лазерных фемтосекундных импульсов.

2. Задачи, решаемые в ВКР:

Создание образцов:

получение монослоев ДПМ методом механического расщепления объемных кристаллов;

создание гетероструктур из монослоя WSe₂ и изолятора hBN;

перенос гетероструктур на МФП;

Добиться перестройки экситонного резонанса в ДПМ:

подбор параметров импульсного фемтосекундного лазера для фазовой перестройки пленок GST;

перестройка экситонного резонанса посредством изменения электрической проницаемости в тонкой пленке GST.

3. Число источников, использованных при составлении обзора: 40

4. Полное число источников, использованных в работе: 55

5. В том числе источников по годам

Отечественных			Иностраных		
Последние 5 лет	От 5 до 10 лет	Более 10 лет	Последние 5 лет	От 5 до 10 лет	Более 10 лет
1	2	1	25	14	12

6. Использование информационных ресурсов Internet: нет

(Да, нет, число ссылок в списке литературы)

7. Использование современных пакетов компьютерных программ и технологий (Указать, какие именно, и в каком разделе работы)

Пакеты компьютерных программ и технологий	Раздел работы
Microsoft Office	Вся работа
Power Point	Вся работа
SpinView	Глава 2
Aist	Глава 2, 3
Inkscape	Глава 2, 3
MatLab	Глава 3
OriginPro	Глава 3

8. Краткая характеристика полученных результатов Освоена методика создания Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур, подобраны параметры для перестройки фазового состояния GST для иттербиевого твердотельного фемтосекундного лазера ТЕМА (1050 нм, 80 МГц, 150 фс).

Картирование сигнала фотолюминесценции происходило непрерывным излучением лазера LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм). В первой серии эксперимента, когда монослой одиночный, наблюдаются сдвиги в красную область. Во второй серии, при использовании hBN, такого эффекта не наблюдается в связи с устранением напряжений. Мы протестировали два способа перестройки в кристаллическое состояние: на открытом воздухе и в криостате с интегрированной гетероструктурой. Было установлено что механические напряжения, которое индуцирует подложка в одиночном монослое могут вызывать значительные флуктуации запрещенной зоны и фотолюминесценции в пределах нескольких нм, однако, данная проблема может быть решена с помощью создания гетероструктур с применением гексагонального нитрида бора, что было показано в главе 3.2, где наблюдалась перестройка только интенсивности, при этом сдвиг был очень малым, в пределах спектральной чувствительности. Было выяснено, что покрытие оксидом является необратимым процессом.

9. Полученные гранты, при выполнении работы _____
(Название гранта)

10. Наличие публикаций и выступлений на конференциях по теме выпускной работы нет
(Да, нет)

Обучающийся Иванова Т. _____
(ФИО) (подпись)

Руководитель ВКР Хестанова Е.А. _____
(ФИО) (подпись)

“ _____ ” _____ 20__ г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Монослои дихалькогенидов переходных металлов	13
1.1.1 Двумерные материалы и Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры	13
1.1.2 Электронная структура дихалькогенидов переходных металлов	15
1.1.3 Экситоны в дихалькогенидах переходных металлов	17
1.2. Материалы с фазовой памятью	21
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	26
2.1 Создание экспериментальных образцов	26
2.2 Проведение лазерной перестройки и оптических измерений	32
2.3 Атомно силовая микроскопия	35
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	40
3.1 Перестройка экситонного резонанса структуры WS₂/GST	40
3.2 Перестройка экситонного резонанса гетероструктуры hBN/ WSe₂/ GST	45
ОБСУЖДЕНИЕ	51
ВЫВОДЫ	53
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	55

ВВЕДЕНИЕ. АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

В настоящее время процесс создания материалов с заданными свойствами является одним из ключевых факторов развития современной полупроводниковой электроники и оптоэлектроники. Гетероструктуры, созданные путем объединения двух или более материалов (рис. 1) с различными электронными свойствами (например, изоляционными, полупроводниковыми и металлическими) на одной подложке, являются центральной концепцией современной электроники.¹

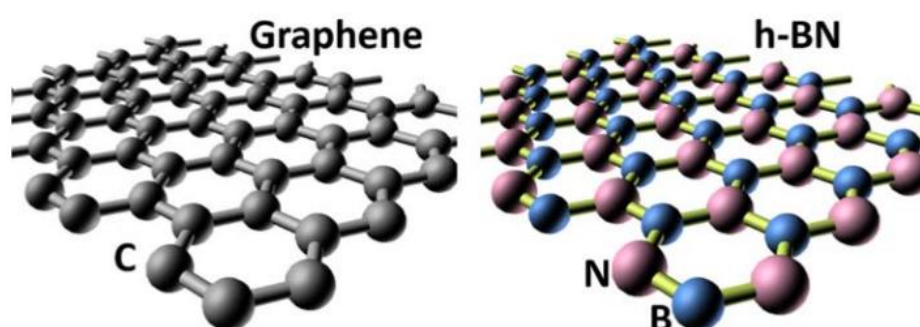


Рисунок 1 — Сравнение кристаллических структур графена и монослоя изолятора гексагонального нитрида бора (hBN).²

Открытие графена значительно стимулировало интерес ученых к двумерным материалам, которые обладают уникальными электронными и оптическими свойствами. Например, дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), такие как MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , WS_2 , были расщеплены до отдельных атомарно тонких слоев и оказались стабильными даже при нормальных условиях.

ДПМ являются потенциально интересными кандидатами для создания устройств для оптоэлектроники вследствие наличия сильной связи света с веществом при интеграции с резонансными фотонными структурами.³

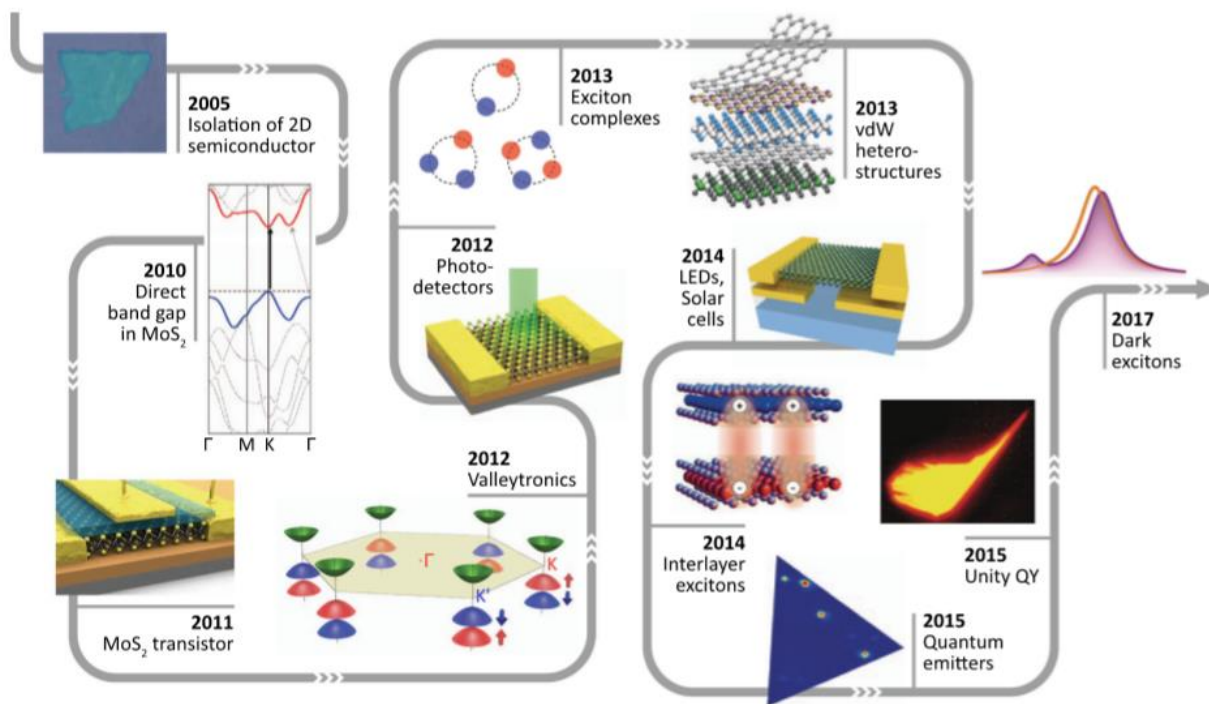


Рисунок 2 — (Неполная) история ДПМ экситонной оптики и оптоэлектроники.³

Помимо стремительного развития двумерных материалов (рис. 2) особый интерес представляет направление нанопотоники, которое стало возможным во многом благодаря появлению концепции метаповерхностей, значительно расширившей возможности управления светом на наномасштабе.

Функциональность таких структур определяется их геометрией и материальными параметрами, задаваемыми на этапе изготовления. В настоящее время создание оптических метаповерхностей служит технологически важным путем к реализации легких и компактных фотонных устройств с новыми функциями, обеспечивающие возможность для будущей замены громоздких оптических компонентов.⁴

Возникновение концепции оптических метаповерхностей позволяет работать над созданием ряда новых фотонных устройств, таких как частотно-избирательные поглотители⁵, поляризаторы⁶, голограммы⁷ и многие другие. В таких устройствах за счет использования в качестве их составных элементов субволновых резонаторов с определенной геометрией становится возможным получение параметров взаимодействия со светом — эффективной диэлектрической и

магнитной проницаемости, обычно нехарактерных для природных материалов на оптических частотах.⁸

Особое свойство монослойных полупроводников заключается в том, что при переходе к одному слою происходит подавление экранирования Кулоновского взаимодействия из-за субнанометровой толщины монослоя, электронная запрещенная зона перестает быть внутренним физическим параметром материала и может сильно зависеть от диэлектрических свойств окружающей среды (рис. 3).⁹

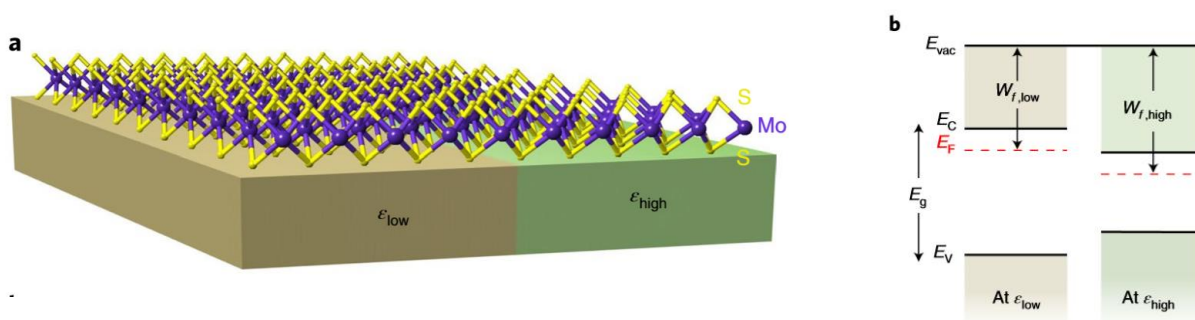


Рисунок 3 – (а) Схематическая иллюстрация образца. Две подложки с различной диэлектрической проницаемостью (ДП) используются для локального изменения запрещенной зоны MoS_2 , (б) Запрещенная зона монослоя в зависимости от ДП подложки.

Альтернативный подход для управления свойствами фотонных структур – изменение показателя преломления материалов, из которых они сделаны. Такой эффект возможен с использованием материалов с фазовой памятью (МФП). При обычных условиях такие материалы могут существовать в аморфном или в кристаллическом состоянии, причем эти два состояния характеризуются большим контрастом проводимости и оптических свойств.

Самым простым примером перестраиваемого фотонного устройства может служить – подложка с тонкой пленкой GeSbTe (германий-сурьма-теллур или GST), которая обладает разной диэлектрической проницаемостью в зависимости от фазового состояния. Ее можно многократно использовать, то есть обратимо перестраивать ее диэлектрические характеристики, что также является важным требованием для прикладных задач. Более того, устройства на основе материалов с

фазовой памятью (МФП) потребляют меньше энергии, чем используемая в настоящее время флеш-память.

Время фазового перехода GST гораздо короче, чем время адресации элемента памяти привычных флеш-накопителей. При этом данные, которые хранятся при низкой энергозатратности обладают огромным преимуществом перед модулями оперативных запоминающих устройств, которые установлены в каждом компьютере.

Для переключения фазового состояния МФП преимущественно используются наносекундные и микросекундные лазерные импульсы. Они обеспечивают надежное переключение между аморфной и кристаллической фазами, и традиционно используются в технологии оптического хранения данных. Более того, недавно было доказано, что с использованием фемтосекундных лазерных импульсов можно достичь многоуровневого переключения фазового состояния.¹⁰

В рамках данной работы особый интерес представляет возможность совмещения МФП, обеспечивающих переключение показателя преломления и электронных свойств, с ДПМ, которые очень чувствительны к диэлектрическим свойствам окружающего материала. В работе будут созданы и исследованы гибридные перестраиваемые устройства, представляющие собой гетероструктуры двумерных слоев экситонных материалов (таких как MoSe_2 , WSe_2 , WS_2) и диэлектрика hBN , помещенные на тонкие пленки МФП. При изменении фазового состояния пленки МФП будет создаваться двумерный профиль энергии связи экситона за счет изменения статической диэлектрической проницаемости окружающего материала.

Целью работы является создание гибридных структур из материалов с фазовой памятью и двумерных слоев дихалькогенидов переходных металлов, позволяющих динамически управлять локальной энергией связи экситона в двумерном материале за счет изменения статической диэлектрической

проницаемости материала посредством воздействия лазерных фемтосекундных импульсов.

Задачи, которые будут решены в ходе исследования:

- Создание образцов:
 - получение монослоев ДПМ методом механического расщепления объемных кристаллов;
 - создание гетероструктур из монослоя WSe_2 и изолятора hBN ;
 - перенос гетероструктур на МФП;
- Добиться перестройки экситонного резонанса в ДПМ:
 - подбор параметров импульсного фемтосекундного лазера для фазовой перестройки пленок GST;
 - перестройка экситонного резонанса посредством изменения диэлектрической проницаемости в тонкой пленке GST.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Монослои дихалькогенидов переходных металлов

1.1.1 Двумерные материалы и Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры

В природе существует множество слоистых материалов, в которых слои соединены между собой слабым Ван-дер-Ваальсовым (ВДВ) взаимодействием. Например, кристалл графита (рис. 1.1), который представляет собой совокупность одиночных слоев углерода.¹¹

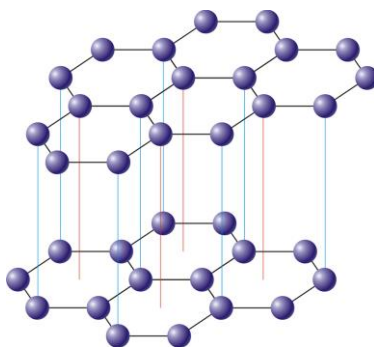


Рисунок 1.1 — Структура графита.

В 2004 году Андрей Гейм, Константин Новоселов *et al.*¹² впервые смогли получить монослой графита очень хорошего качества, детально изучить его свойства и показать, что это один из самых прочных, легких и тонких материалов, который является отличным тепло и электро-проводником.^{13,12} Значимость этого открытия была быстро оценена мировым научным сообществом, и в рекордно короткий срок, всего через шесть лет после первых экспериментов, первооткрывателям графена была присуждена Нобелевская премия.

Всего через год после публикации о получении графена, К. Новоселов, А. Гейм *et al.* показали что тот же метод механического отшелушивания на скотче может быть использован для создания монослоев других материалов.¹ Большинство исследований двумерных материалов в последующие годы были сосредоточены на уникальных свойствах графена, вплоть до 2010 года, когда Heintz *et al.*¹⁴ продемонстрировали, что в отличие от двух и более слоев, монослой MoS₂ обладает яркой фотолюминесценцией (ФЛ) при комнатной температуре.

Успешное описание свойств монослоев ДПМ легло в основу библиотеки двумерных материалов, давая возможность создавать гетероструктуры с уникальными свойствами, в которых слои связаны Ван-дер-Ваальсовым (ВдВ) взаимодействием.

Ключевой особенностью ВдВ гетероструктур является возможность получения чистых атомарно гладких границ (рис. 1.2). Инкапсуляция монослоя ДПМ в изолятор hBN защищает его от нежелательного допирования, так как ВдВ сил достаточно, чтобы удалить адсорбаты из межслоевого пространства, что также является ключом к решению проблемы чувствительных к атмосфере материалов.¹⁵

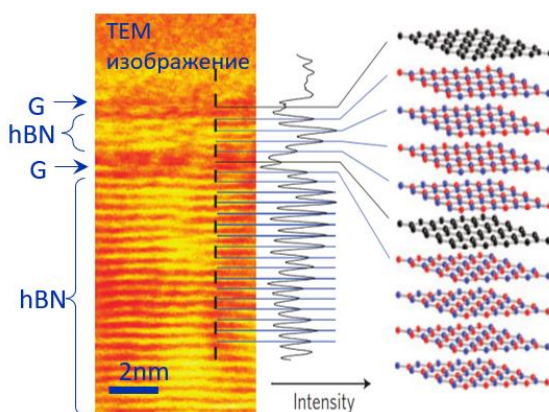


Рисунок 1.2 — Изображение среза ВдВ гетероструктуры, полученное в просвечивающем электронном микроскопе. Видны атомарно гладкие межслоевые границы графена инкапсулированного диэлектриком нитридом бора.¹⁶

1.1.2 Электронная структура дихалькогенидов переходных металлов

Объемный кристалл ДПМ является непрямозонным полупроводником. Однако, в изолированном одиночном слое центральная симметрия кристалла нарушена и максимум валентной зоны и дно зоны проводимости совпадают по импульсу, таким образом монослой является прямозонным полупроводником (рис. 1.3).

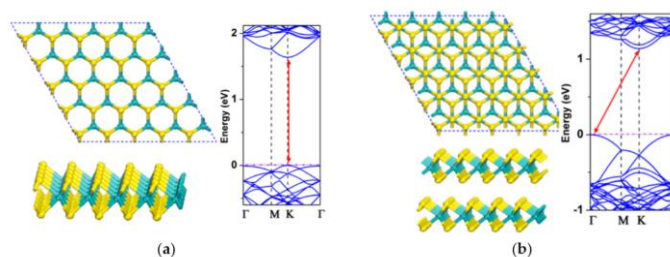


Рисунок 1.3 — Кристаллическая и электронная структура ДПМ (a) монослоя и (b) бислоя.¹⁷

В 2012 году Kumar и Ahluwalia сообщили о подробном исследовании электронной структуры нескольких ДПМ.¹⁸ Zang *et al.* сообщили о наблюдении прямого-непрямого перехода для однослойного, двухслойного и трехслойного WSe₂.¹⁹

На примере WSe₂ видно, что с уменьшением числа слоев до одного происходит переход в прямозонный полупроводник с запрещенной зоной 1.61 эВ (рис. 1.4).

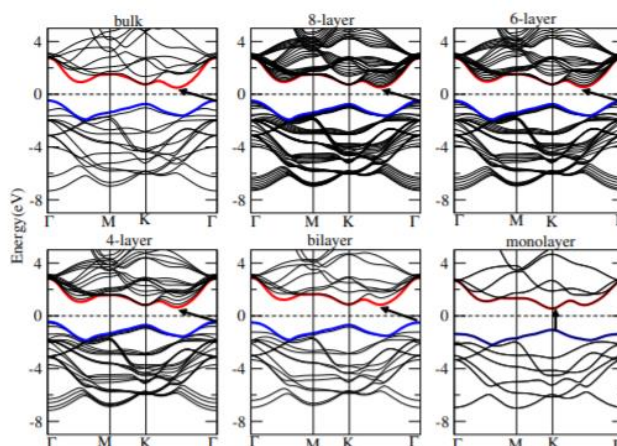


Рисунок 1.4 — Переход от объемного кристалла к монослою WSe₂. Показана прямая запрещенная зона 1,61 эВ.

Вследствие возбуждения светом монослоя при комнатной температуре наблюдается интенсивная фотолюминесценция, формируются устойчивые электронно-дырочные пары, называемые экситонами.²⁰

Уже на раннем этапе было признано, что оптический отклик ДПМ возникает в результате рекомбинации экситонов, но потребовалось еще несколько лет, пока не были представлены количественные измерения энергии связи (рис. 1.5).²¹

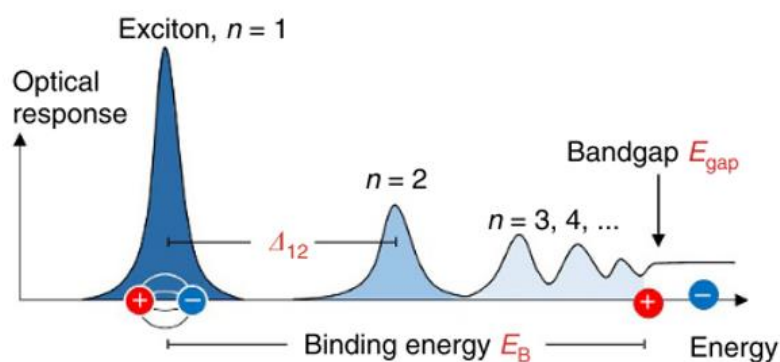


Рисунок 1.5 — Иллюстрация оптического отклика идеального двумерного полупроводника, включая резонансы основного и возбужденного состояний экситонов.

1.1.3 Экситоны в дихалькогенидах переходных металлов

Экситон представляет собой связанное состояние двух квазичастиц, испытывающих Кулоновское взаимодействие, противоположных по знаку, но равных по модулю зарядов. Для образования экситонов необходимо условие слабой экранировки взаимодействующих квазичастиц, т. е. величина радиуса экранирования должна быть больше, чем размеры образующихся экситонов (r_{ex}).²²

Двумерный характер монослоев ДПМ и слабое диэлектрическое экранирование приводят к усилению Кулоновских взаимодействий, что при оптическом возбуждении приводит к образованию сильно связанных электронно-дырочных пар. Стоит заметить, что экситоны доминируют в оптическом и оптоэлектронном откликах не только при криогенных, но и при комнатной температуре (рис. 1.6.) в виде сигнала фотолюминесценции.

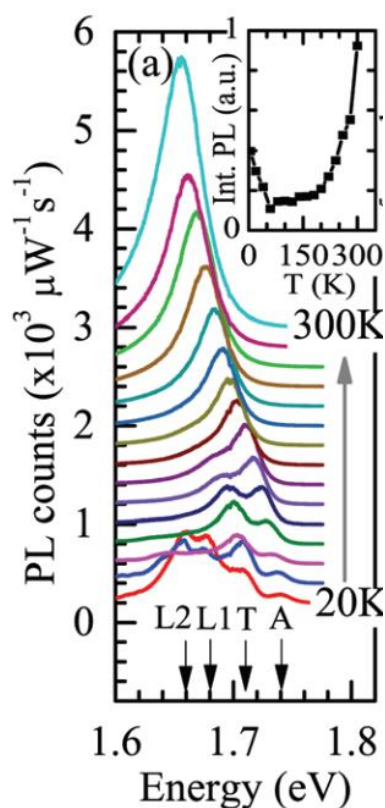


Рисунок 1.6. – Спектр фотолюминесценции монослоя в зависимости от температуры.²³

В зависимости от характера связи существует два типа экситонов. Первый тип – это свободные экситоны, в которых расстояние между дыркой и электроном (рис. 1.7) достигает десятков межатомных расстояний a_0 (экситоны Ванье–Мотта, $r_{ex} \gg a_0$). Второй тип – связанные (локализованные) экситоны малого радиуса (экситоны Френкеля, $r_{ex} \ll a_0$), размеры которых не превышают одного межатомного расстояния.

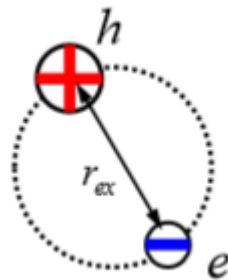


Рисунок 1.7 – Радиус экситона.

Для монослоев ДПМ наблюдаются экситоны большого радиуса, то есть экситоны Ванье–Мотта, которые упрощенно могут быть представлены аналогично модели атома водорода, состоящего из электрона и дырки (вместо протона), связанных Кулоновским взаимодействием.

Уровни энергии в модели Ванье–Мотта, находящегося на орбитах с главным квантовым числом $n=1, 2, 3, \dots$ выражается так же, как и для атома водорода, и имеют вид:

$$\varepsilon_n = -\frac{m_r e^4}{2(\varepsilon \hbar n)^2} \quad (1)$$

где $m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведенная масса электрона и дырки; ε – статическая диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся частицы; n – главное квантовое число экситона; e – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка–Дирака.

Для типичных полупроводниковых кристаллов электронно-дырочная пара выражается через значение эффективных масс электрона m_e и дырки m_h , и представляет величину порядка $0.5m_0$, где m_0 – масса покоя электрона.

Радиус основного состояния экситона можно посчитать по формуле, которая определяется как среднее расстояние между электроном и дыркой в связанном состоянии:

$$r = \frac{r_B \varepsilon m_0}{m_r} \approx 5 \times 10^{-10} \frac{\varepsilon m_0}{m_r} [\text{М}] \quad (2)$$

где $r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_r e^2}$ – боровский радиус атома водорода, равный 0,053 нм.

Для нахождения полного значения энергии экситона при отсчете от потолка валентной зоны:

$$E_{PL} = E_g + \varepsilon_n + E_k = E_g - \frac{m_r e^4}{2(\varepsilon \hbar n)^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (3)$$

Где E_{PL} - расстояние от потолка валентной зоны до энергетических уровней экситона; k – волновой вектор; ε_n – энергия связи экситона, определяемая формулой (1); $M = m_e + m_h$ – эффективная масса экситона; E_g – ширина запрещенной зоны; E_k – кинетическая энергия экситона, определяемая движением его центра масс. В экспериментах с оптическим возбуждением экситонных резонансов E_{PL} соответствует наблюдаемой энергии испущенного фотона при рекомбинации электрона и дырки и соответствующем переходе электрона из возбужденного состояния в валентную зону.

Величину ε_1 , которая соответствует энергии основного состояния экситона можно выразить через боровский радиус атома водорода и энергию ионизации основного состояния атома водорода, равную постоянной Ридберга в единицах энергии - R_y .

$$\varepsilon_1 = \frac{Rym_r}{m_0\varepsilon^2} = \frac{13,6m_r}{m_0\varepsilon^2} [\text{eV}] \quad (4)$$

В известных полупроводниках, в которых концентрация электронов и дырок одинакова, энергия связи экситонов на 3-5 порядков меньше характерных атомных энергий и их радиус значительно больше межатомных расстояний. Например, в германии энергия связи и радиус экситона составляют 4,15 мэВ и 13,3 нм, в кремнии, соответственно – 14,7 мэВ и 4,4 нм.²⁴ В монослоях ДПМ энергия связи значительно больше и находится в диапазоне от 100 до 500 мэВ, а их радиус составляет порядка 1 нм.

Таким образом, экситон Ванье-Мотта является, по существу, макроскопическим образованием. В монослоях ДПМ характеризуется значительно большей энергией связи чем в объемных полупроводниках, кроме этого энергия связи экситона больше, чем энергия тепловых колебаний $\sim kT$, которая составляет 25 мэВ при комнатной температуре, что делает экситоны в ДПМ перспективными для применения в устройствах при нормальных условиях.

Недавние исследования показывают, что можно настроить энергию связи экситона, проектируя окружающую диэлектрическую среду²¹, а так же спроектировать плоские диэлектрические гетероструктуры с пространственно-зависимой энергией связи.²⁵ Таким образом, можно настраивать одну из основных характеристик фотолюминесценции монослоев ДПМ - величину E_{PL} . Кроме этого, интенсивность фотолюминесценции I_{PL} напрямую зависит от диэлектрической проницаемости среды²⁶:

$$I_{PL} \propto \frac{|d_{cv}|^2}{\varepsilon} n_{ex} \quad (5)$$

Где $|d_{cv}|^2$ – квадрат модуля матричного элемента дипольного перехода для возбужденного электрона в основное состояние, n_{ex} – концентрация экситонов.

1.2. Материалы с фазовой памятью

Идея использовать аморфно-кристаллический фазовый переход для хранения информации восходит к 1960-м годам, когда С.Р. Овшинский предложил переключение памяти, основанное на изменениях свойств аморфной и кристаллической фаз многокомпонентных халькогенидов. Первые устройства, использовавшие этот эффект, были собраны в конце 1980-х годов. Matsushita / Panasonic разработала технологию оптических дисков с элементами из МФП, обеспечивающими стабильность конечных состояний в течение миллиона циклов использования.²⁷ Эта технология стала основной в производстве оптических дисков и в конце 1990-х годов привела к коммерциализации цифровой универсальной дисковой памяти с произвольным доступом (DVD-RAM).

Несмотря на уменьшение актуальности оптической памяти на дисках, МФП остаются исключительно востребованы в передовых технологиях электроники. В частности, имеется реальная возможность создания устройств на основе МФП, способных потеснить на рынке традиционную флэш-память.

Одно из достоинств ячеек МФП – возможность достижения большего по сравнению с флэш-памятью быстродействия. Это обеспечивается принципиальным отличием упомянутых технологий: перед тем как записать информацию в ячейку флэш-памяти, её необходимо очистить, а в случае фазовой памяти – нет. Время записи данных в устройствах МФП, согласно предварительным оценкам, не превысит 50 нс.²⁸

В работе ²⁹ было произведено измерение оптических свойств МФС и ковалентных полупроводников, для выявления ярко выраженных изменений оптических параметров при превращении из аморфной в кристаллическую фазу. Только для трех МФП наблюдается явное изменение оптических свойств при кристаллизации, что видно из сравнения с серыми линиями для аморфных фаз. Увеличение показателя преломления сопровождается уменьшением запрещенной зоны в этих материалах. (рис. 1.8).

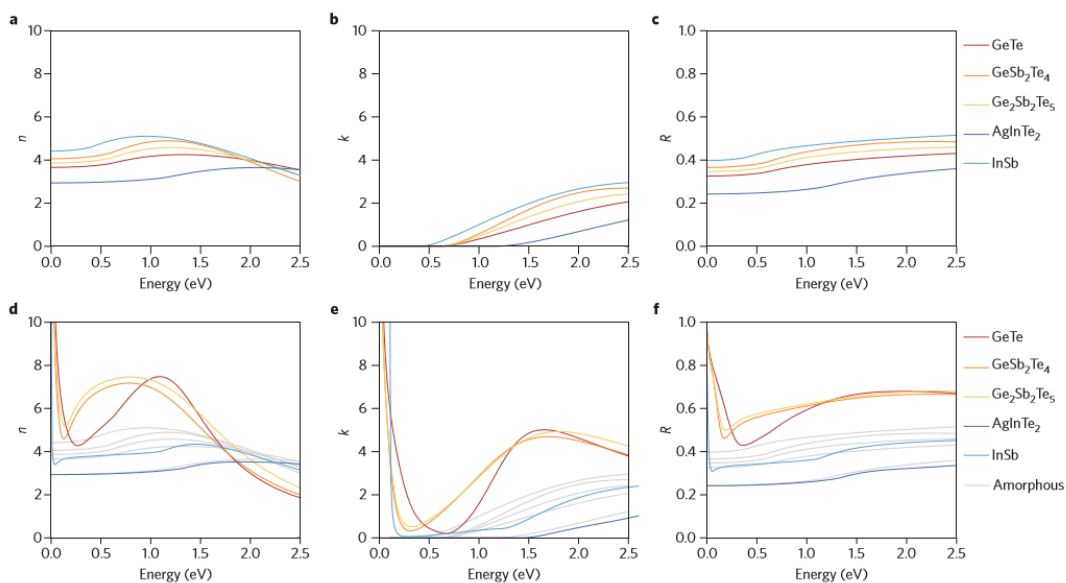


Рисунок 1.8 — Оптические свойства МФП а – f, показатель преломления (n), коэффициент экстинкции (k) и коэффициент отражения (R) для трех различных МФП (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4), а также двух обычных ковалентных полупроводников (AgInTe_2 и InSb) в зависимости от энергии воздействия для аморфного (а – с) и кристаллического (d – f) состояний.

На данный момент не известен какой-либо другой класс материалов, который обеспечивает столь выраженное изменение показателя преломления при превращении из аморфной в кристаллическую фазу. Этот механизм может быть реализован только для подмножества халькогенидов, в следствие наличия резонансной химической связи, то есть молекулярная структура описывается не одной возможной структурной формулой, а сочетанием (резонансом) всех альтернативных структур.

Резонансный характер ослабляется как увеличением гибридизации, так и увеличением ионности. Увеличение первого приводит к большим искажениям, которые способствуют меньшему количеству более насыщенных ковалентных связей. Увеличение ионности также уменьшает резонансную связь, потому что теперь заряд все больше локализуется на ионных ядрах.

Как показано на рис. 1.9, резонансный характер молекулярной структуры представлен результатом значительной разницы в электроотрицательности

составляющих элементов и не слишком большой гибридизацией между s- и p-валентными электронами. Показано большое разнообразие материалов, которые отличаются тенденцией к гибридизации между валентными s и p-электронами. МФП, отмеченные зелеными кружками, все расположены в левом нижнем углу карты, где ионное взаимодействие и гибридизация невелики.

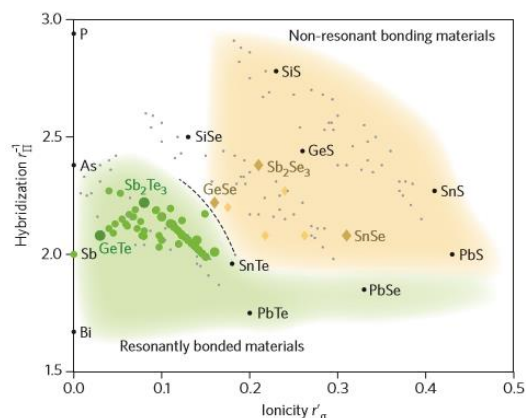


Рисунок 1.9 — Граница между материалами с резонансной связью и без нее (желтые и коричневые ромбы) обозначена пунктирной черной линией.

Материалы, которые еще не охарактеризованы в отношении резонансной связи, обозначены черными и маленькими серыми кружками.³⁰

Уникальность халькогенидного стекла состоит в том, что оно способно менять свое фазовое состояние из аморфного в кристаллическое под воздействием тепла, которое образуется при протекании через него тока. В аморфном состоянии материал имеет высокое электрическое сопротивление. В кристаллическом же состоянии халькогенидное стекло получает упорядоченную кристаллическую структуру, что меняет свойства материала. Электрическое сопротивление становится малым вследствие высокой проводимости, тем самым электронам легче перемещаться по кристаллу (рис. 1.10).

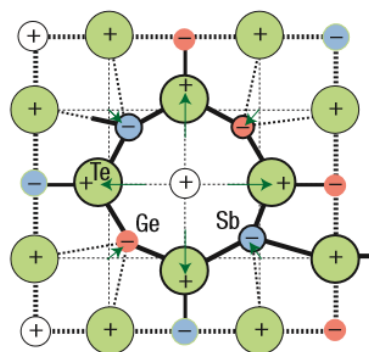


Рисунок 1.10 — Схематическое двумерное изображение искажения кубической решетки из-за перераспределения заряда между составляющими элементами; атомы, которые образуют строительный блок структуры GST, показаны непрерывными линиями. Стрелки показывают смещения атомов с идеальных позиций поваренной соли.³¹

Лазерно-индуцированная аморфизация приводит к резкому укорочению ковалентных связей и уменьшению среднеквадратичного относительного смещения, демонстрируя значительное увеличение степени ближнего упорядочения, что резко контрастирует с аморфизацией типичных ковалентно связанных твердых тел. Этот новый переход порядок-беспорядок обусловлен переворотом атомов Ge из октаэдрического положения в тетраэдрическое положение без разрыва сильных ковалентных связей.³¹

Эти замечательные свойства делают халькогенидное стекло превосходным перезаписываемым оптическим носителем для хранения данных. Типичные халькогениды легко изменяются между этими состояниями с помощью оптической, электрической или тепловой энергии.³²

Область применения структур нанопотоники можно значительно расширить за счет добавления возможности быстрого управления их свойствами. Одна из возможных реализаций этой возможности предполагает использование материалов с фазовой памятью, за счет их высокого контраста оптических и электрических свойств между аморфной и кристаллической фазами. Сплав GST доказал, что обладает характеристиками длительной цикличности, высокой плотности и наносекундной скорости переключения.³³

Кроме того, недавние исследования показывают, что специально разработанная система пленка-подложка позволяет осуществлять обратимое переключение фаз с использованием одного фемтосекундного лазерного импульса³⁴, а время, необходимое для записи и удаления данных в таких структурах составляет всего несколько сотен наносекунд. Следовательно, использование фемтосекундных лазеров для оптического хранения данных может значительно сократить время воздействия лазерного луча на хранение и стирание данных. В такой системе записанный бит — это аморфная метка на кристаллическом фоне или наоборот. Обратимость процесса кристаллизации-аморфизации позволяет изготавливать перезаписываемую память.³⁰

Наконец, при многократном воздействии на одну и ту же область пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ фемтосекундными лазерными импульсами было достигнуто плавное изменение коэффициента отражения.³⁵ Эта частичная кристаллизация обеспечивает многоуровневое оптическое хранение данных, аналогичное электрическому многоуровневому хранению.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Создание экспериментальных образцов

Для получения атомарно тонких слоев WS_2 и WSe_2 использовалась технология механического отшелушивания.³⁶ В качестве подложки для переноса монослоев ДПМ был выбран материал с фазовой памятью GST. От чистоты поверхности подложки зависят качество последующих операций и функциональные возможности конечного устройства.



Рисунок 2.1 — Процесс очистки в ультразвуковой ванне.

Подложки очищались в стакане с ацетоном, помещенным в ультразвуковую ванну в течение 10 минут (рис. 2.1). При этом использовалась максимальная мощность установки, температура воды 22-35 градусов по Цельсию. Ацетон используется для мытья химической посуды и подложек, и удаления органических загрязнений с их поверхностей. Данный растворитель широко распространен благодаря низкой цене, малой токсичности, высокой летучести и растворимости в воде, а также для быстрой сушки посуды из неорганических веществ. При ультразвуковой очистке крупные органические загрязнения удалялись вследствие интенсивного локального перемешивания под действием, создаваемых в растворителе ударных волн.

Сушка подложек проводилась струей сухого азота незамедлительно после очистки, так как при высыхании жидкости образуются видимые пятна, изменяющие свойства поверхности.³⁷

В качестве штампа для переноса гетероструктур использовался полимер полидиметилсилоксан (ПДМС), слой коммерчески доступного вязкоэластичного материала (Gelfilm от Gelpak). Полидиметилсилоксан получается путем сложного многостадийного синтеза, исходным сырьем для которого служат органические соединения с кремнием (рис. 2.2).

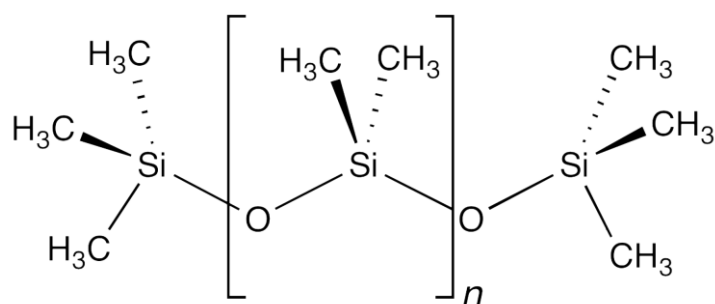


Рисунок 2.2 — Формула полимерной цепи полидиметилсилоксана.

Для того, чтобы создать гетероструктуры высокого качества, важно сохранять чистоту поверхности материалов, которые вступают в контакт с полимерами, такими как ПДМС во время переноса. Как сообщается в статьях^{38,39}, предварительная очистка поверхности ПДМС с помощью озоновой лампы перед расщеплением монослоев значительно уменьшает органические остатки полимера на перенесенном монослое.

Озон и атомарный кислород, производимые при воздействии ультрафиолетовым излучением, способны удалить органические части полимеров в виде летучих продуктов и оставить тонкий поверхностный слой оксида кремния (рис 2.3).

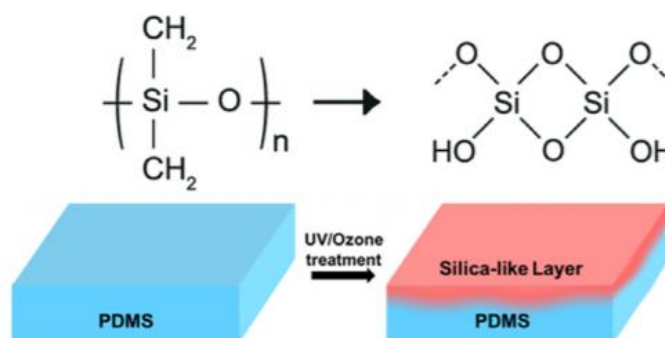


Рисунок 2.3 — Схематичная иллюстрация процесса озонирования ПДМС.⁴⁰

Опытным путем было установлено оптимальное соотношение по времени (10 минут) и температуре внутри колбы (60°C), мощности лампы (20 Ватт) для используемого в данной работе типа ПДМС. Подложка находилась на расстоянии 2 см от лампы. Весь процесс проводился в вытяжном шкафу (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 — Процесс озонирования ПДМС.

Во время процесса озонирования ПДМС происходила подготовка к поиску монослоев ДПМ. Для эксфолиации кристалла использовался синий скотч Nitto™ Scotch Tape.

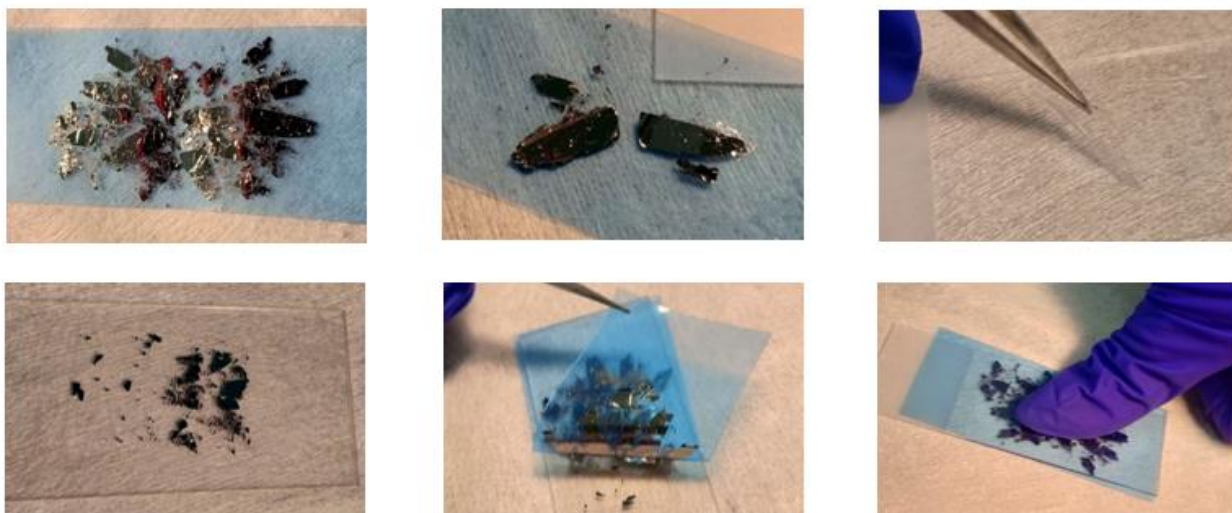


Рисунок 2.5 — Механическая эксфолиация кристалла ДПМ.

Чешуйка полупроводника сначала помещалась на липкую сторону скотча. Далее скотч с этой областью складывался и разворачивался от 5 до 7 раз, тем самым расщепляя чешуйку на более тонкие слои. В этом процессе избегалось перекрытие соседних слоев, также, как и пустых областей, пространство между двумя

соседними чешуйками должно быть сведено к минимуму. Наконец, лента готовая к переносу на ПДМС оказывалась покрыта тонким слоем ДПМ. К обработанному ПДМС прижимался скотч, затем резко отделялся и на полимере оставались тонкие чешуйки ДПМ (рис. 2.5).

Поиск монослоев проводился в отражении на прямом оптическом микроскопе, оснащённым объективами производства Olympus с увеличением 5, 10, 20, 50 и 100х, с возможностью наблюдения в темное поле, а также системой фильтров для наблюдения фотолюминесценции. CMOS - камера, на основе чипа с низким уровнем шума ($8e^{-1}$) и квантовой эффективностью не хуже 30% позволяла снимать фотолюминесценцию от тонких слоев и идентифицировать монослои.

После того, как тонкий слой был найден в отражении в светлом поле, его однослойность подтверждалась посредством фотолюминесценции. Характеристики фотолюминесценции могут служить и мерой толщины слоя, и мерой его качества (рис. 2.6).⁴¹ Сильное свечение свидетельствует о том, что данный образец имеет толщину в один молекулярный слой.

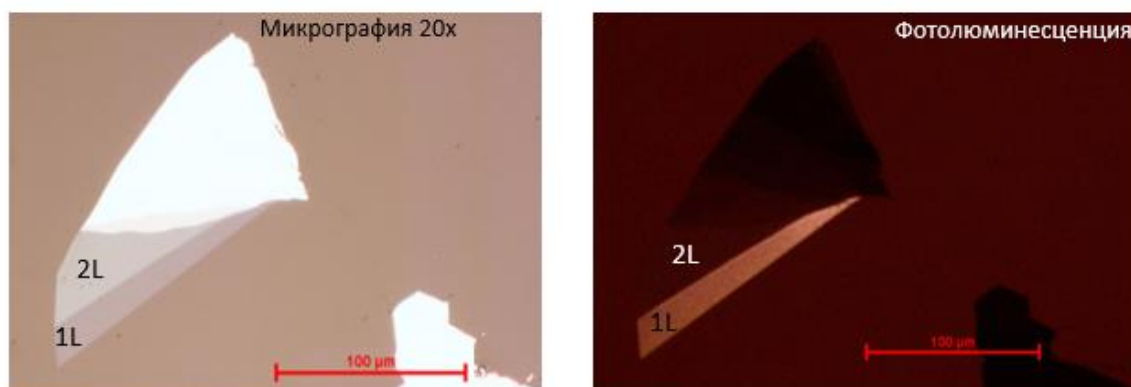


Рисунок 2.6 — Вид монослоя в оптическом микроскопе в светлом поле (слева), при фотолюминесценции (справа).

Далее, используя специально сконструированную систему, производился перенос найденного монослоя на подложку.

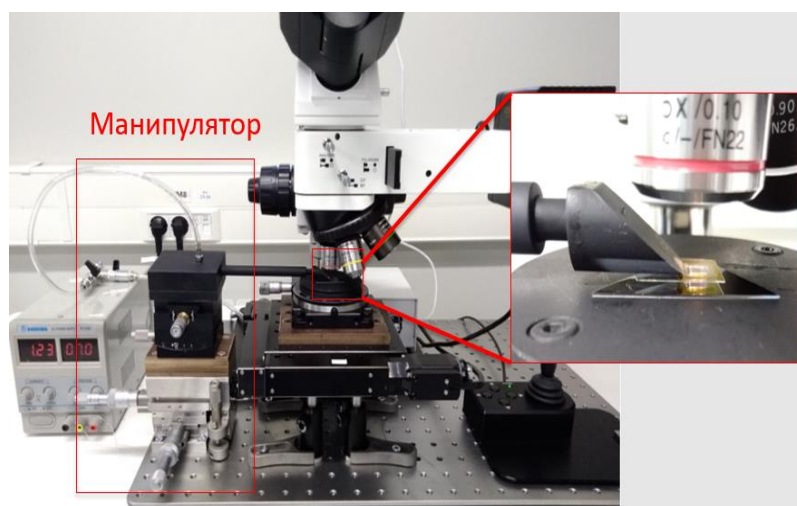


Рисунок 2.7 — Система переноса атомарно тонких слоев.

Система переноса (рис. 2.7) представляет собой манипулятор, установленный на прецизионную линейную трехосевую подвижку, с направлениями движения X, Y и Z, с шагом по осям X, Y не хуже 50 нм, и отклонением по осям X, Y не более 100 нм. на каждые 1 мкм движения по оси Z. Кроме этого, на линейную подвижку были установлены два гониометра, обеспечивающие вращение переносимого слоя вокруг осей X, Y с шагом не хуже 0.3 град и максимальным углом наклона 10 градусов. Это позволяло совершать прецизионное позиционирование по нескольким степеням свободы при выравнивании кристаллических слоев во время изготовления гетероструктур. Во процессе переноса подложка фиксировалась на нагреваемом столике (максимальная температура 80°C) с помощью вакуумной присоски, а штамп из ПДМС, содержащий монослой ДПМ, крепился к манипулятору, установленному на подвижку также с помощью вакуумного канала (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 — Манипулятор с вакуумным держателем для штампов.

Далее, подложка и полимерная мембрана приводились в контакт вертикальным движением манипулятора вниз.

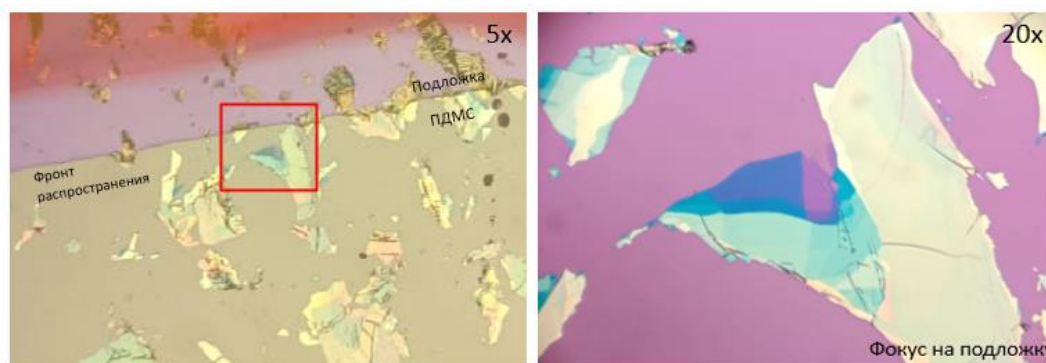


Рисунок 2.9 — Манипулятор с вакуумным держателем для штампов.

На рисунке 2.9 изображено движение фронта соприкосновения полимерной мембраны, на которой находится монослой с подложкой оксида кремния. После вертикального движения манипулятора вверх монослой переносится с мембраны на подложку.

Последовательное наслаивание посредством ПДМС позволяет создать гетероструктуру, состоящую из нескольких слоев материалов с разными оптическими свойствами (рис 2.10).



Рисунок 2.10 — Процесс создания гетероструктуры с помощью полимерной мембраны.

2.2 Проведение лазерной перестройки и оптических измерений

Для перестройки экситонного резонанса были выбраны гетероструктуры GST/WS₂, GST/WSe₂/hBN на сапфировых подложках. Для гетероструктуры с WSe₂ посредством лазерного излучения на пленке GST предварительно была создана периодическая структура, в которой аморфные и кристаллические полосы чередовались с периодом 10 мкм (толстые кристаллические полосы на фото представлены более светлыми - шириной 4 мкм.). Для гетероструктуры с WS₂ перестройка GST происходила непосредственно под монослоем. Исследования спектров фотолюминесценции проводились как для криогенной (7К) температуры, так и для комнатной температуры (294К).

Параметры для перестройки GST как в первом, так и во втором случае подбирались экспериментально. Изменение фазового состояния с аморфного в кристаллическое происходило на лазерной установке Avesta TEMA (рис. 2.11). Установка представляет собой компактный фемтосекундный лазерный генератор ближнего ИК-диапазона на основе Yb³⁺ (длина волны 1050 нм), обладающий высокой средней мощностью (до 7 Вт) и короткой длительностью импульса менее 150 фс. Частота повторения импульсов лазера составляет 80 МГц.

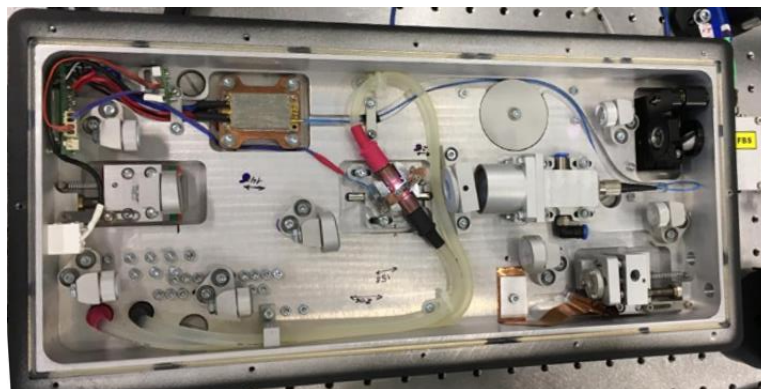


Рисунок 2.11 – Иттербиевый твердотельный фемтосекундный лазер TEMA.

Перестройка фазового состояния образцов GST проводилась с помощью фемтосекундных импульсов на длине волны $\lambda = 1050$ нм с контролируемой энергией в импульсе и частотой следования. Для реализации изменения фазового состояния GST необходимо не только нагреть, но и обеспечить нужную скорость остывания, малую для кристаллизации материала. Поэтому для кристаллизации

пленки использовалась высокая частота следования импульсов (80 МГц), позволяющая обеспечить нагрев большого объема материала и медленное остывание из-за меньшего градиента температуры. Фокусировка лазерного излучения производилась через линзу с фокусным расстоянием 5 см, что давало размер пятна лазера на поверхности пленки около 8 мкм. Плотность энергии импульса, необходимые для перестройки фазового состояния, были определены экспериментально и составили 1.5 мДж/см² для кристаллизации пленки для упомянутых выше частот следования.

Экспериментальные измерения гибридных структур из МФП и двумерных экситонных материалов выполнялись как при комнатной, так и при криогенной температуре (вплоть до 7К). В последнем случае образцы помещались в гелиевый криостат с замкнутым циклом со сверхнизкой вибрацией (Advanced Research Systems), который возможно встроить в установки для оптических измерений (рис. 2.12). Криостат был установлен на точную трехосевую механическую подвижку для позиционирования образца. Картирование спектров фотолюминесценции проводилось с помощью трехкоординатного пьезосканера.

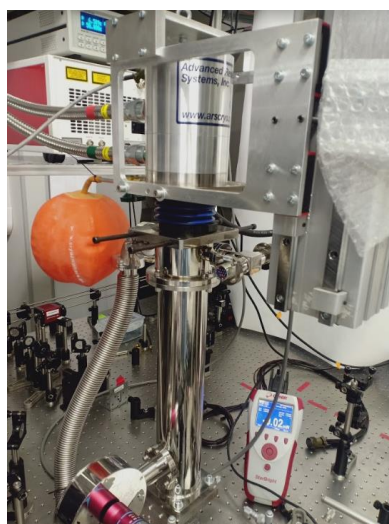


Рисунок 2.12 – Гелиевый криостат с замкнутым циклом со сверхнизкой вибрацией

Спектр экситонной фотолюминесценции WS₂ и WSe₂ на GST с демонстрацией перестройки спектра при изменении фазового состояния GST был

снят в установке конфокальной спектроскопии. Для измерений при комнатной температуре использовался спектрометр Horiba LabRAM HR UV-VIS-NIR с охлаждаемым кремниевым детектором Andor. Для измерений при низкой температуре использовалась установка на основе щелевого спектрометра с ПЗС-камерой с охлаждением жидким азотом (Princeton Instruments SP2500 + PyLoN). Для возбуждения фотолюминесценции использовалось непрерывное излучение лазера LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм) (рис. 2.13).

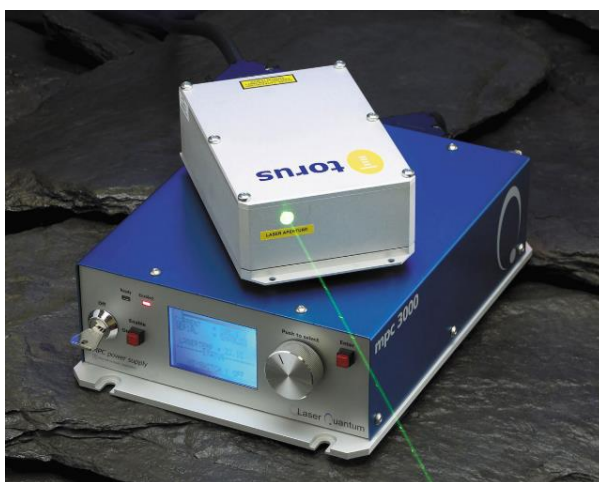


Рисунок 2.13 – Лазерный генератор Torus (Nd:YAG, 532 нм).

2.3 Атомно силовая микроскопия

С момента изобретения Binnig *et al.*⁴² в 1986 году метода механического профилирования, атомно-силовая микроскопия (АСМ) сыграла решающую роль в науке и технике наноразмерных материалов. АСМ является микроскопическим методом, отображающим топографию поверхности с использованием сил притяжения и отталкивания между наконечником кантилевера и образца. В случае сил притяжения существует три основных силы, учитывающийся при измерении топологии поверхности. Это сила ближнего действия, сила Ван-дер-Ваальса и электростатическая сила. Поскольку эффективные диапазоны этих сил различны, одна из них является доминирующей в зависимости от расстояния.⁴³ При условии наличия резонанса, частота, амплитуда и фаза кантилевера будут смещены силой взаимодействия с образцом.

На рисунке 2.14 показана схема метода измерения оптического отклонения. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно - чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Когда кантилевер изгибается, сигнал, попадающий на фотодиод изменяется и подается на контроллер для управления высотой кантилевера через пьезосканер по вертикальной оси.⁴⁴

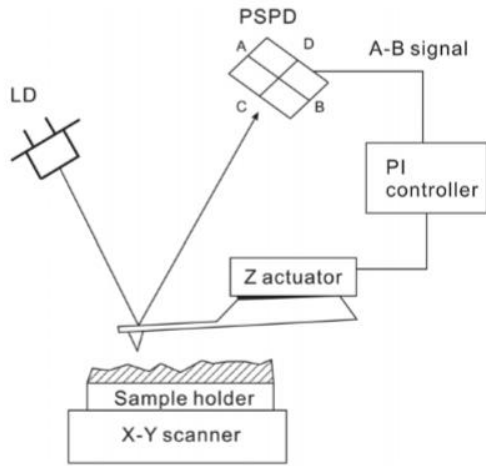


Рисунок 2.14 —Техника оптического отклонения. Лазерный луч фокусируется на конце кантилевера, а отраженный луч выравнивается в центре фотоприемника.

Кантилевер с жесткостью k и эффективной массой m имеет собственную частоту, определяемую как:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6)$$

Когда консоль подвергается действию образца-наконечника с градиентом k_{ts} , его частота мгновенно изменяется на

$$f = f_0 + \Delta f = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k'}{m}} \quad (7)$$

где, $k' = k + k_{ts}$

Как правило, пружинная константа k рассчитана на $0,1-10 \text{ Нм}^{-1}$, в зависимости от конкретного экспериментального назначения кантилевера.

Свободное положение Z на рисунке 2.15 определяется как расстояние между образцом и краем иглы кантилевера. Если расстояние между наконечником и образцом является значительным, то взаимодействие сил между ними можно игнорировать, и в таком случае Z можно оценить по приложенному напряжению с использованием данных калибровки.

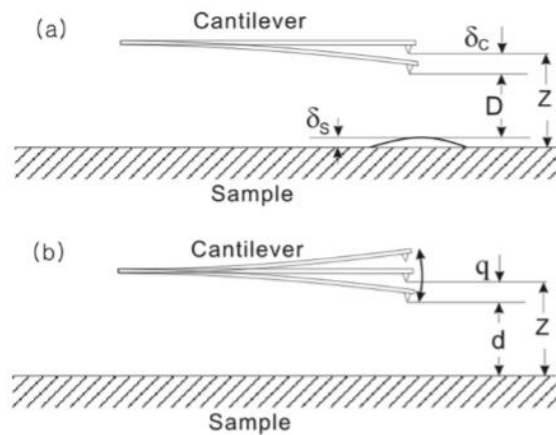


Рисунок 2.15 — Параметры расстояния «кантилевер – образец»
для (а) статического и (б) динамического АСМ

Из-за взаимодействия наконечника с образцом не только кантилевер, но и образец подвержен деформации. δ_c - вертикальное изменение положения наконечника от исходной точки Z , которое можно ожидать в невзаимодействующих условиях. δ_s означает деформацию образца вследствие взаимодействия.

Наконец, D - действительное расстояние от вершины до образца,

$D = Z - \delta_c - \delta_s$. Как правило, пружинная константа кантилевера к намного меньше, чем у образца, и δ_s можно пренебречь для твердых образцов.⁴⁴

В полуконтактном режиме используются кантилеверы с широким диапазоном жесткостей (0.5 – 200 Н/м). При этом кантилевер резонансно возбуждается в диапазоне частот 30 – 400 кГц (рис. 2.16), и в процессе подведения к поверхности контролируется амплитуда и фаза колебаний кантилевера, что дает информацию о силе взаимодействия с поверхностью.

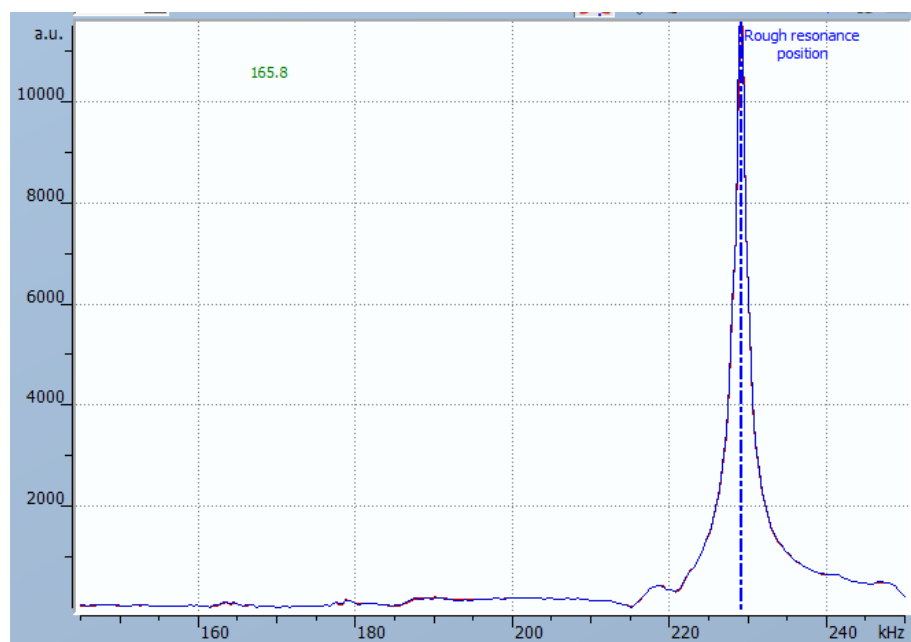


Рисунок 2.16 — Амплитудно-частотная характеристика кантилевера для полуконтактного режима.

Такой режим является более щадящим как для иглы, так и для образца, поскольку при этом практически отсутствует влияние латеральных сил (трения), и в контакте с образцом игла проводит лишь долю времени колебательного цикла.

После создания гетероструктуры необходимо проведение картирования ее поверхности в АСМ для выявления специфических наномасштабных дефектов и неоднородностей, которые могли появиться в процессе изготовления. Кроме этого, с помощью АСМ проводилось исследование высоты и шероховатости структур из GST в зависимости от аморфного/микрористаллического состояния материала. Такая информация является критической для понимания положения экситонного резонанса, так как деформации слоя ДПМ, вызванные перепадом высот или неровностью поверхности подложки могут приводить к значительному смещению экситонных линий.⁴⁵

Измерения производились на сканирующем зондовом микроскопе производства фирмы AIST-NT, модель SmartSPM 1000. Регистрирующая система с ИК лазером с длиной волны 1300 нм. позволяет измерять широкий диапазон образцов с высоким разрешением и регистрировать каждое изменение поверхности по оси Z.

Сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM является первым в мире полностью автоматизированным прибором для высокоскоростных измерений свойств материалов на наноуровне, измерений со сверхвысоким разрешением и метрологических измерений. (рис 2.17)



Рисунок 2.17 — Сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Перестройка экситонного резонанса структуры WS_2/GST

До момента переноса гетероструктур, подложки с тонким слоем GST хранились в камере с пониженным давлением для минимизации возможности формирования оксидного слоя.

После того, как монослой ДПМ был получен методом механического расщепления кристалла, он был перенесен на сапфировую подложку, покрытую тонким слоем аморфного GSTам. В ходе выполнения переноса была успешно создана структура, которая представлена на рисунке 3.1 (А).

Первая серия экспериментов состояла в картировании сигнала фотолюминесценции структуры WS_2/GST до и после фазовой перестройки GST. При этом ожидалось наблюдать спектральный сдвиг и изменение интенсивности сигнала фотолюминесценции, в зависимости от фазового состояния GST. Измерение фотолюминесценции и перестройка GST проводились при комнатной температуре. Для возбуждения фотолюминесценции использовалось непрерывное излучение лазера LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм) (рис. 2.13). Перестройка GST производилась лазерным излучением с установленными параметрами иттербиевого твердотельного фемтосекундного лазера ТЕМА (1050 нм, 80 МГц, 150 фс).

На оптической микрофотографии (рисунок 3.1 (А)) синим выделена область снятия спектров до и после фазовой перестройки. На рис. 3.1 (В) представлены спектры фотолюминесценции образца до перестройки, собранные в точках, указанных на рис 3.1 (А) крестиками. На рисунке видно, что в фотолюминесцентном сигнале доминирует одиночный асимметричный пик на длине волны 616 нм. Данный пик соответствует А-экситону, ранее наблюдаемому в монослое WS_2 ⁴⁶), а асимметричность правого крыла спектра связана с близко расположенным по энергии трионом (заряженным экситоном)⁴⁷, интенсивность которого значительно подавлена при комнатной температуре.

Для проверки однородности образца были построены спектры, снятые в трех различных точках поверхности (указаны крестиками на рис. 3.1 (А)) до и после перестройки. На рисунке 3.1 (В) приведены нормированные на максимум спектры люминесценции, снятые с $WS_2/GST_{ам}$, которые совпадают как по спектральному положению пика (с точностью до 0.5 нм), так и по его форме, подтверждая высокую степень однородности образца. На рис. 3.1 (С) приведены спектры ФЛ, снятые в тех же точках образца после перестройки, что соответствует $WS_2/GST_{кр}$. Видно, что для кристаллизованного GST сохраняется высокая степень однородности образца.

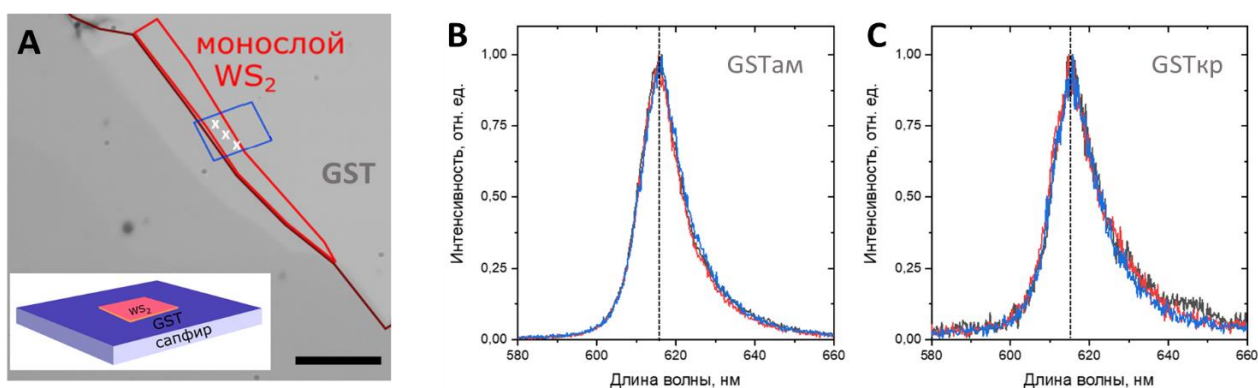


Рисунок 3.1 – Монослой WS_2 на GST и его однородность. (А) – микрофотография образца на подложке, красным выделена область монослоя WS_2 , синим – область перестройки GST, вставка показывает схему образца, шкала 10 микрометров, (В) и (С) – нормированные на максимум спектры фотолюминесценции WS_2 : (В) – до перестройки (соответствует $WS_2/GST_{ам}$), (С) – после ($WS_2/GST_{кр}$).

На рисунке 3.2 представлены пространственные карты интенсивности фотолюминесценции А – экситона с образца в двух фазовых состояниях. Рис. 3.2 (А) соответствует аморфному состоянию $GST_{ам}$, а рис. 3.2 (В) – кристаллическому $GST_{кр}$. При сравнении спектров, снятых в одной точке на каждой из карт (рис. 3.2 (С)) видно уменьшение интенсивности сигнала ФЛ на перестроенном участке образца в 3 - 8 раз, что однозначно связывает гашение экситонной люминесценции с кристаллизацией слоя GST. Наблюдаемый эффект резкого изменения сигнала

фотолюминесценции связан с изменением силы осциллятора f и сильной экранировкой Кулоновского взаимодействия кристаллическим GST и связанным с ней уменьшением силы связи экситона (формула (4)). Также такое гашение может быть связано с уменьшением радиационного времени жизни экситонов на подложке с высокой диэлектрической постоянной и общим снижением интенсивности фотолюминесценции, как описано в формуле (5).

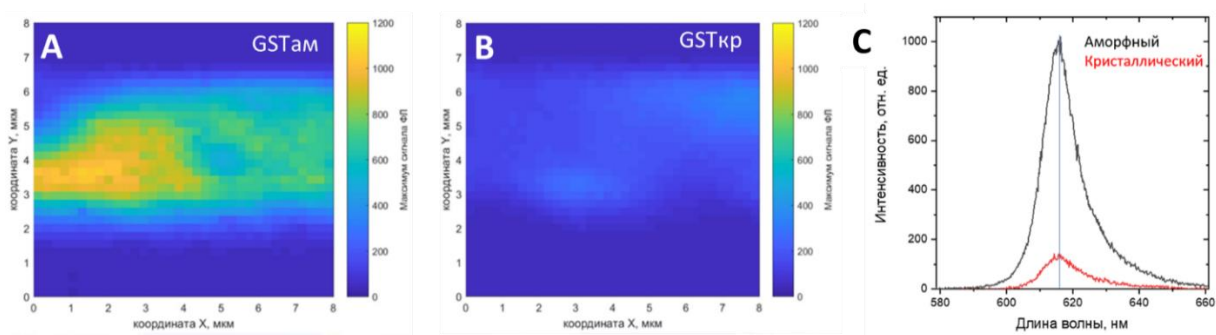


Рисунок 3.2 – Пространственные карты максимума интенсивности фотолюминесценции (А) – экситона для образца WS_2/GST на необработанной аморфной пленки (А), (В) - для кристаллизованной пленки, (С) – ненормированные спектры для $WS_2/GST_{ам}$ и $WS_2/GST_{кр}$, снятые в одной и той же точке образца

В то время как интенсивность фотолюминесценции изменяется значительно (локально почти на порядок), спектральное положение пика ФЛ почти не изменяется (рис. 3.3 (А)). Такое поведение может быть объяснено перенормировкой запрещенной зоны монослоя ДПМ, компенсирующей изменение энергии связи экситона, и оставляющей E_{PL} постоянной даже при значительном изменении ϵ . Действительно, как сообщается в статьях^{20,21}, одним из отличительных свойств монослоев ДПМ является необычайно сильное Кулоновское взаимодействие на больших расстояниях, приводящее к эффектам перенормировки запрещенной зоны.

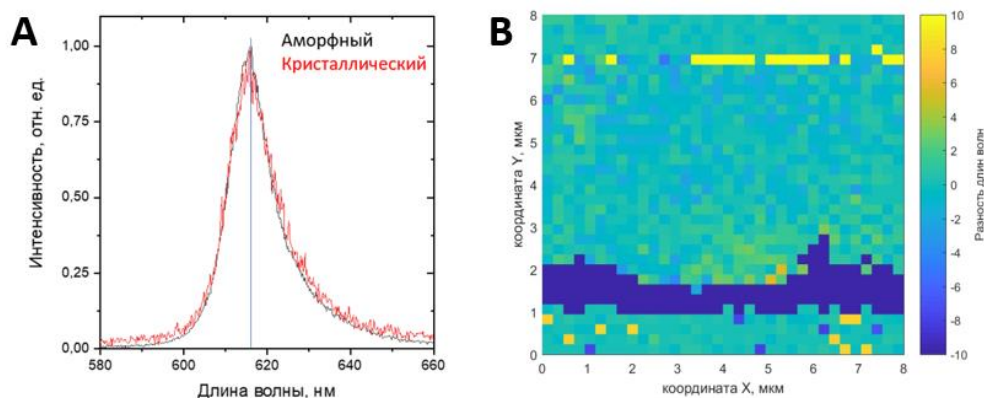


Рисунок 3.3 – Нормализованный спектр интенсивности ФЛ (слева) и разница спектрального положения пика интенсивности ФЛ до и после переключения фазового состояния (справа).

На рис. 3.3 (В) изображена пространственная карта разности положений пика фотолюминесценции для двух состояний подложки. На ней видно, что образец однороден по всей площади и разность длин волн составляет не более 4 нм (рис. 3.3 (А)). Такие флуктуации спектрального сдвига ФЛ могут соответствовать механическим напряжениям, создаваемым в процессе кристаллизации GST. В статье ⁴⁵ сообщается о существенных изменениях запрещенной зоны в монослоях ДПМ, вызванных локальным изгибом. Причем при напряжениях, превышающих 1,5% от всего образца, также наблюдается значительное снижение интенсивности фотолюминесценции.

Для исследования возможной роли механических напряжений, нами была изучена топография поверхности WS_2/GST и его адгезионные свойства посредством атомно силовой микроскопии в полуконтактном режиме с фазовым контрастом (рис 3.4 (А) - (С)). Образец был помещен в сканирующий зондовый микроскоп. Выбор кантилевера зависел от назначения и в нашем случае был выбран для полуконтактного режима, его жесткость составляла около 20 Н/м. Задание резонанса происходило в пределах допустимых значений (120-350 кГц). После того, как резонанс был задан, приступили к посадке кантилевера на образец. После нахождения области с кристаллизованным участком GST, были сняты карты топографии с субнанометровым разрешением с заданными размерами (менее 1

мкм) и скоростью сканирования, которая не превышала 1 мкм/сек. На рисунках 3.4 (А) и (В) можно заметить локальные изменения высоты между аморфным и кристаллическим фазовым состоянием GST.

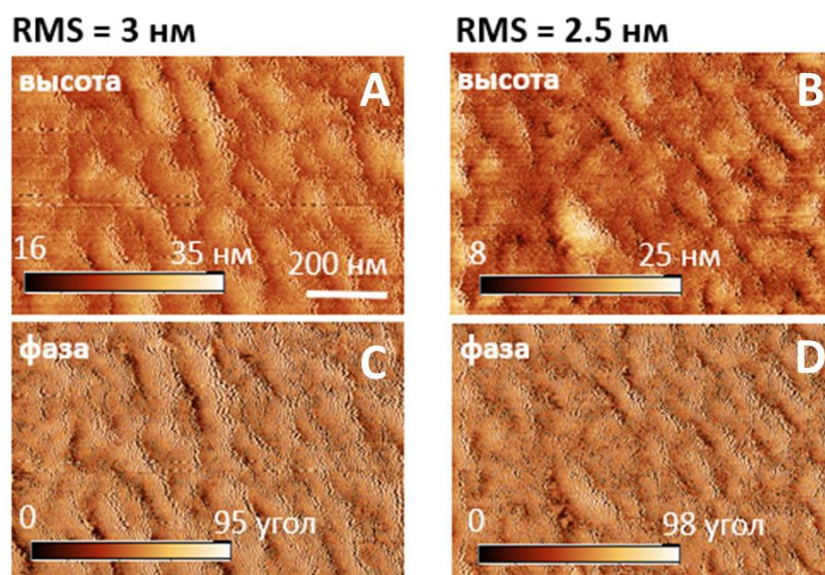


Рисунок 3.4 — Карты топографии монослоя WS_2 . Высота и фазовый контраст кристаллического (слева – А, С) и аморфного (справа – В, D) GST в АСМ

В ходе измерения было выявлено небольшое увеличение среднего квадратичного высоты (Root Mean Square - RMS) с 2,5 нм до 3 нм для аморфного и кристаллического состояния соответственно, характеризующего шероховатость поверхности, что может вызывать деформацию в WS_2 , и как следствие флуктуации запрещенной зоны.⁴⁵

После того, как были получены результаты АСМ, было принято решение создать гетероструктуру с поддерживающим слоем из hBN, что позволило исключить влияние механических напряжений, возникающих при перестройке фазового состояния, на наблюдаемое изменение интенсивности сигнала ФЛ.

3.2 Перестройка экситонного резонанса гетероструктуры hBN/ WSe₂/ GST

Во второй серии экспериментов профиль фазового состояния был нанесен на пленку GST заранее – до переноса гетероструктуры. Лазерным излучением с параметрами 1050 нм, 150 фс, 70МГц была создана периодическая структура: аморфная и кристаллическая с периодом 10 мкм (толстые кристаллические полосы - шириной 4 мкм.)

Для создания слоев ДПМ WSe₂ и диэлектрика hBN использовался метод механического отшелушивания. Перенос атомарно тонких слоев на перестроенный GST происходил последовательно. В первой итерации был перенесен монослой WSe₂. После этого, с сохранением параметров переноса, на него был перенесен hBN.

Так как GST уже был перестроен до интеграции гетероструктуры, сразу после переноса слоев было проведено снятие сигнала фотолюминесценции структуры hBN/WSe₂/GST. Измерение фотолюминесценции производилось при криогенной температуре (7К) с разных участков фазовой перестройки GST. Образец помещался в гелиевый криостат с замкнутым циклом со сверхнизкой вибрацией (Advanced Research Systems) (рис. 2.12). Картирование спектров фотолюминесценции проводилось с помощью трехкоординатного пьезосканера. Для возбуждения фотолюминесценции аналогично первому измерению использовалось непрерывное излучение лазера LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм).

На оптической микрофотографии (рисунок 3.5 (В)) зеленым выделена область снятия спектров до и после фазовой перестройки (светлый участок соответствует кристаллическому состоянию), желтым пунктиром выделена область, которая перестраивалась в кристаллическое состояние в самом криостате, без доступа воздуха.

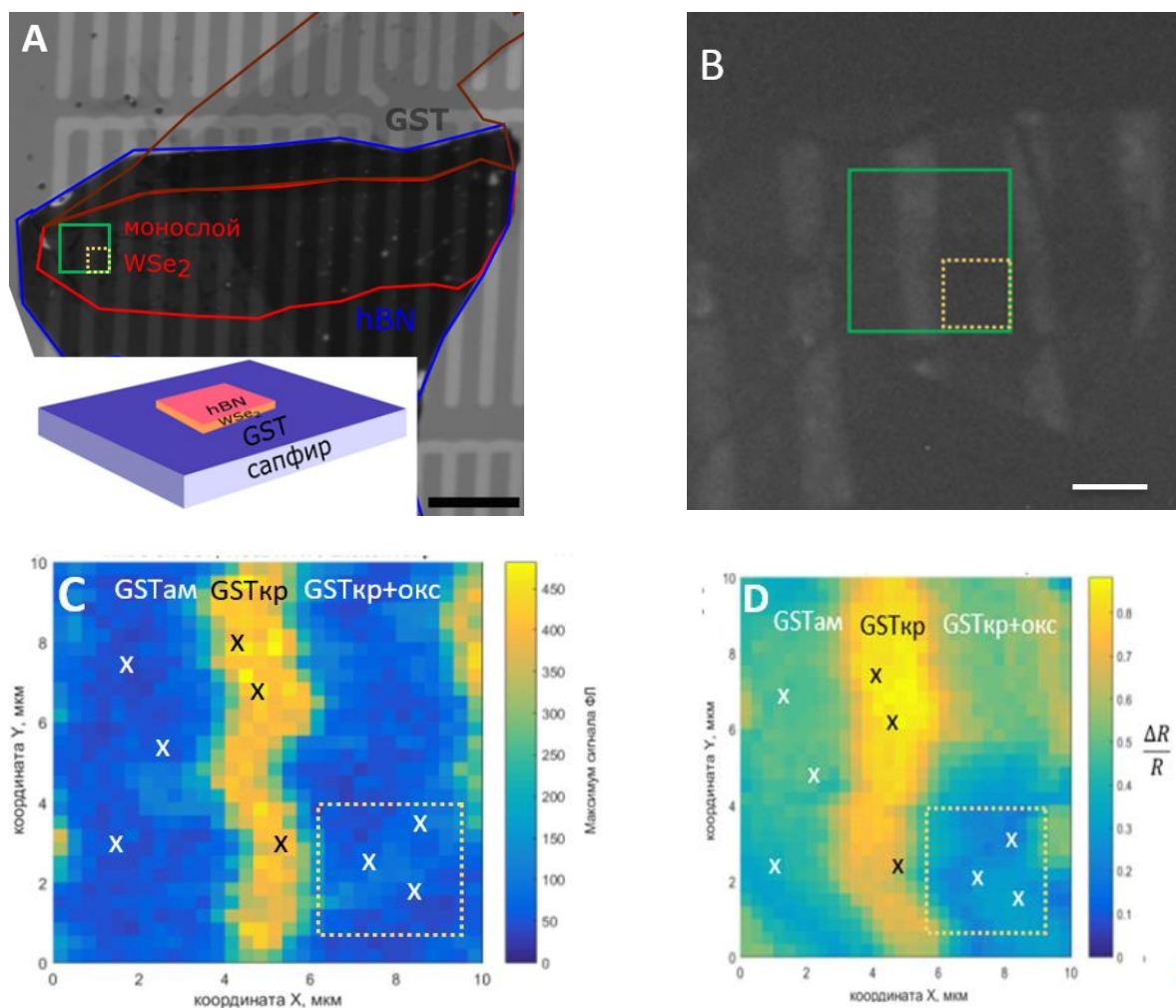


Рисунок 3.5 – (А) – микрофотография гетероструктуры hBN/WSe₂/GST с разными фазовыми состояниями тонкого слоя GST, вставка показывает схему образца, шкала 20 микрометров; (В) – микрофотография фотолуминисценции монослоя под hBN, зеленым выделена область снятия спектра (светлый участок соответствует кристаллическому состоянию), желтым пунктиром выделена область, которая перестраивалась в кристаллическое состояние в самом криостате, без доступа воздуха, шкала 10 микрометров; (С) – пространственная карта ФЛ, на которой отмечены точки снятия спектра с разных фазовых состояний; (D) – пространственная карта дифференциального отражения гетероструктуры hBN/WSe₂/GST.

В отличие от предыдущих результатов, в фотолуминесценции видно, что самый яркий экситон представлен на кристаллизованном до переноса слоев

образце (рис. 3.5 (C-D)). Это связано с формированием оксида на поверхности GST при перестройке фазового состояния, как сообщается в статье⁴⁸, такой эффект может наблюдаться, так как она проводилась без слоев ДПМ, которые защищают поверхность GST от окисления. Оксид представляет собой диэлектрик, с диэлектрической проницаемостью меньше⁴⁹, чем у аморфного состояния GST⁵⁰. Следовательно, наблюдаемый эффект резкого изменения сигнала фотолюминесценции связан с уменьшением радиационного времени жизни экситонов на подложке, соответственно и общим снижением интенсивности фотолюминесценции, как описано в формуле (5). Для проверки данной гипотезы была проведена кристаллизация аморфной части образца после интеграции гетероструктуры, причем перестройка происходила в вакуумной камере криостата, чтобы полностью исключить доступ атмосферного кислорода.

На рисунке 3.5 (D) представлена карта дифференциального отражения $\frac{\Delta R}{R}$, где ΔR – разность сигнала отражения на образце с гетероструктурой, содержащей монослой ДПМ и на участке с нитридом бора без ДПМ (R). Из данной карты становится хорошо виден экситон над областью, которая перестраивалась не на воздухе, а в криостате в вакууме. Причем участок, кристаллизованный после интеграции гетероструктуры, в соответствии с результатами для WS_2 , светится менее ярко, чем исходный аморфный.

На рисунке 3.6 видно, что в фотолюминесцентном сигнале из трех различных точек с аморфного (3.6 (A)), кристаллического (3.6 (B)) и перестроенного в кристаллическое состояние на воздухе (3.6 (C)), помимо теоретического значения экситонного пика WSe_2 , равного 712 нм ⁵¹, присутствуют несколько пиков с 720 нм по 760 нм .

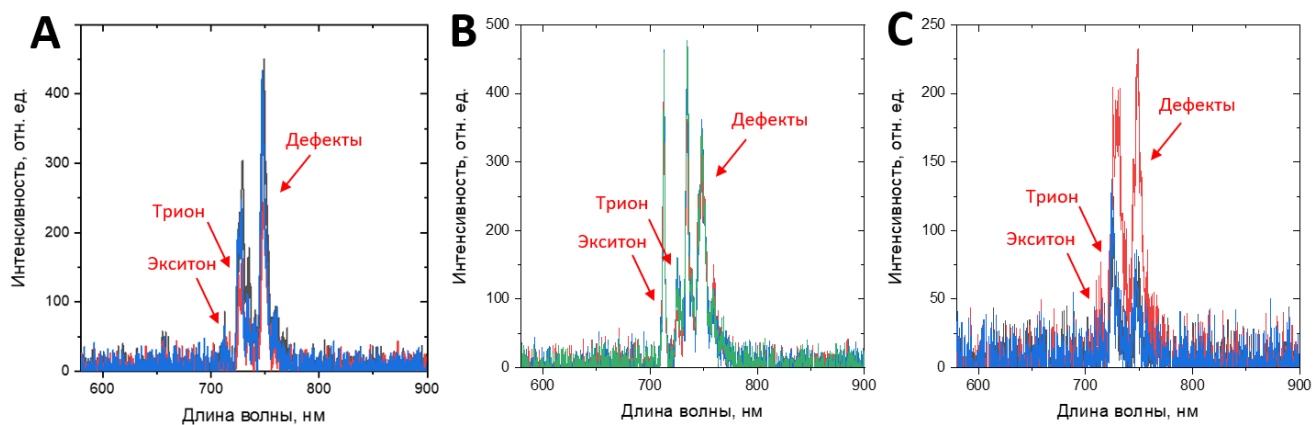


Рисунок 3.6 – Низкотемпературные (7K) спектры фотолюминесценции с гетероструктуры hBN/WSe₂/GST, снятые в разных точках образца, с разными фазовыми состояниями тонкого слоя GST, показанных на рис 3.5 (B); (A) – аморфное состояние GSTам, (B) – кристаллическое, содержащее оксидный слой GSTкр+окс, (C) – перестроенное в вакууме кристаллическое состояние GSTкр.

Как сообщается в статье⁵², пик триона в WSe₂ соответствует 720 нм. Оставшиеся пиковые позиции имеют внешнее происхождение. Например, локальный «пузырь» с ловушкой загрязняющего вещества, о которых сообщалось ранее в статье.⁵³ Так как нас интересует исключительно экситонный резонанс, рассмотрим его пик на 712 нм.

Аналогично первой серии экспериментов, для проверки однородности образца было проанализировано по несколько спектров с каждой из локаций с разными фазами GST, спектры совпадали по положению максимума экситонной люминесценции с точностью до 0,5 нм и характеризовали каждый из участков как однородный.

Как видно из 3.6 (A) и (B), интенсивности ФЛ WSe₂ на аморфном и кристаллизованном без доступа воздуха GST составляют около 50 отсчетов, что близко к уровню шума в данных измерениях (30 - 40 отсчетов). Поскольку каждый из участков однороден, можно сравнивать спектры ФЛ, усредненные по нескольким пространственным точкам, что позволяет улучшить соотношение сигнал/шум и детально анализировать характеристики экситонных пиков. Спектры

ФЛ, усредненные по пяти точкам для каждой из фаз GST, показаны на рисунке 3.7 (А - С).

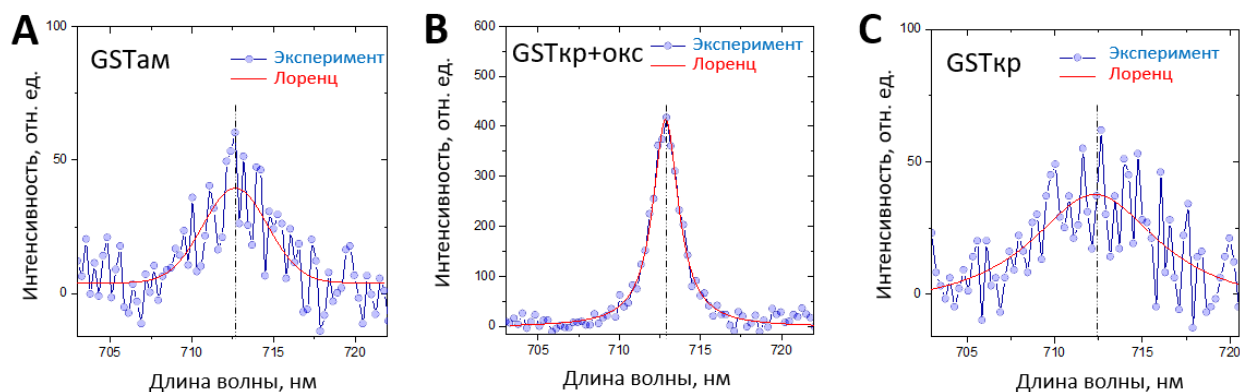


Рисунок 3.7 – Спектры ФЛ, усредненные по пяти точкам для образца $\text{hBN/WSe}_2/\text{GST}$ на необработанной аморфной пленки (А), (В) - для кристаллизованной на воздухе пленки, покрытой оксидом (С) – для кристаллизованной пленки, перестроенной в вакууме.

Из рисунка 3.7 можно заметить, что пики содержат только экситонный резонанс, то есть симметричны. Соответственно, их легко проанализировать численно. Кроме того, поскольку измерения второго образца происходили при криогенной температуре, однородное уширение, за которое отвечает рассеяние экситонов на фононах, сильно подавлено, тем самым появляется возможность аппроксимировать сигнал функцией Лоренца с центральным положением ω_0 и шириной FWHM (full width at half maximum – полная ширина, рассчитанная как разница между максимальным и минимальным значениями аргумента функции, взятыми на уровне равном половине её максимального значения). Результаты численной аппроксимации, наложенные на графики, представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что приведенные измерения пиковой энергии экситонов с разных позиций совпадают в пределах 0.5 нм, что еще раз доказывает, что hBN действительно хорошо подавляет механические напряжения, возникающие в образце. Причем, при взгляде на таблицу, становится ясна зависимость между диэлектрической проницаемостью окружающей монослой среды от ширины линии.

Таблица 1 – Результаты численной аппроксимации, наложенные на графики с приведенными значениями диэлектрической проницаемости подложки.

Фазовое состояние	ω_0 , нм	FWHM, нм	ε	Интенсивность, отн. ед.
GST _{ам}	712.6	4.6	34	39
GST _{кр+окс}	712.8	1.9	3.5-9	423
GST _{кр}	712.3	9	70	37

Однородное уширение напрямую связано с радиационным временем жизни экситона Γ и зависит от ε^{54} , то есть, чем меньше диэлектрическая проницаемость окружающего ДПМ материала, тем больше сила осциллятора, тем уже и интенсивнее экситонный резонанс.

Эксперимент показал, что с помощью перестройки диэлектрической проницаемости подложки резонанс остается на одной и той же частоте, но сила осциллятора при этом меняется, что в перспективе может найти приложение в области управления свойствами когерентного света, получаемого из монослоев ДПМ.

ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе было изучено поведение монослоев дихалькогенидов переходных металлов на подложке, содержащей тонкую пленку материала с фазовой памятью – GST. Наблюдалось изменение силы осциллятора вследствие изменения диэлектрической проницаемости из-за фазовой перестройки материала.

За перестройкой фазового состояния следовала серия экспериментов картирования сигнала фотолюминесценции полученных гетероструктур до и после фазовой перестройки GST. Для возбуждения фотолюминесценции использовалось непрерывное излучение лазера LaserQuantum Torus (Nd:YAG, 532 нм).

По результатам анализа карт и графиков фотолюминесценции были сделаны выводы о высокой степени однородности образца как в первой, так и во второй серии экспериментов.

В первой серии экспериментов, проводимой с одиночным монослоем ДПМ, наблюдались сильное подавление ФЛ в области подложки в кристаллическом состоянии, что соответствует увеличенному значению статической диэлектрической проницаемости GST. Наблюдаемый эффект связан с изменением силы осциллятора f и сильной диэлектрической экранировкой Кулоновского взаимодействия кристаллическим GST и связанным с ней уменьшением силы связи экситона.

Из литературы известно, что при изменении диэлектрической проницаемости окружающей среды в ДПМ изменяется не только энергия связи экситона, но и происходит спектральный сдвиг в синюю область. Однако, наблюдался небольшой спектральный сдвиг положения экситона в красную область, который не может быть характеризован изменением энергии связи экситона, а объясняется механическими напряжениями в образце.

Участки со спектральным смещением экситона в красную область при измерении спектра с разных точек одного фазового состояния являются результатом вариаций местного напряжения, а смещение в синюю область говорит

об атомарных дефектах или адсорбатах, которые могут сдвигать энергию экситона.⁵⁵

После проведения картирования топографии структуры с помощью АСМ, было обнаружено изменение шероховатости поверхности при переходе на кристаллизованную область, что подтверждает теорию о сдвиге экситонного резонанса в красную область из-за механических напряжений.

Было установлено что механические напряжения, которые индуцирует подложка в одиночном монослое могут вызывать значительные флуктуации запрещенной зоны и фотолюминесценции в пределах нескольких нм, однако, данная проблема может быть решена с помощью создания гетероструктур с применением гексагонального нитрида бора, что было показано в разделе 3.2, где наблюдалась перестройка только интенсивности, при этом сдвиг был очень малым, в пределах спектрального разрешения.

Во второй серии экспериментов было протестировано два способа перестройки в кристаллическое состояние: на открытом воздухе и в криостате с интегрированной гетероструктурой. В отличие от предыдущих результатов, в фотолюминесценции видно, что самый яркий экситон представлен на кристаллизованном на воздухе образце. Это связано с формированием оксида при перестройке фазового состояния на открытом воздухе. Причем, было выяснено, что покрытие оксидом является необратимым процессом.

Кроме этого, было выявлено, что однородное уширение сильно зависит от ϵ окружающего материала, то есть для поверхности со слоев оксида наблюдался более интенсивный пик и более узкая линия экситонного резонанса, что соответствует повышенной силе осциллятора.

Тем самым, по итогам двух экспериментов можно сделать вывод о качественном изменении экситонного резонанса с интегрируемой гетероструктурой до перестройки материала с фазовой памятью.

ВЫВОДЫ

- В ходе работы была освоена методика создания качественных Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур из гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов переходных материалов, методом микромеханического расщепления и механического переноса атомарно тонких слоев;
- Была освоена методика перестройки фазового состояния GST с помощью лазерного излучения с экспериментально подобранными параметрами иттербиевого твердотельного фемтосекундного лазера ТЕМА (1050 нм, 80 МГц, 150 фс);
- Были освоены методики характеристики образцов методами спектроскопии фотолюминесценции и отражения с пространственным разрешением;
- Была освоена методика топографического картирования образцов с помощью атомно-силовой микроскопии;
- Для одиночного монослоя WS_2 на поверхности GST наблюдалось подавление интенсивности фотолюминесценции в 3 – 8 раз для кристаллической фазы GST, характеризуемой большим значением диэлектрической проницаемости;
- Для одиночного монослоя WS_2 на поверхности GST локально наблюдался небольшой (не более 4 нм) спектральный сдвиг в красную область. Такой сдвиг не соответствует синему сдвигу, ожидаемому вследствие уменьшения силы связи экситона, а вызван механическим напряжением, индуцированным увеличением шероховатости поверхности при кристаллизации;
- Для гетероструктуры $hBN/WSe_2/GST$ не наблюдается спектрального сдвига в красную область в пределах чувствительности прибора (0.5 нм), вследствие механической поддержки монослоя ДПМ слоем hBN и подавления механических напряжений;
- Также для гетероструктуры не наблюдается сдвига ФЛ в синюю область, что согласно источникам литературы, связано с перенормировкой запрещенной зоны вследствие ослабления экранировки Кулоновского взаимодействия;

- При перестройке GST, не покрытого слоями двумерных материалов, на воздухе происходит необратимое формирование оксидного слоя с диэлектрической проницаемостью, меньшей, чем у аморфного GST. Таким образом доступен широкий диапазон диэлектрических проницаемостей для перестройки экситонного резонанса на GST;
- Низкотемпературные спектры фотолюминесценции для гетероструктуры hBN/WSe₂/GST были аппроксимированы функцией Лоренца и извлеченные величины полуширин линий показали значительное сужение для GST с наименьшим ϵ . При этом интенсивность была наибольшей. Такие коррелированные зависимости ширины линии и интенсивности свидетельствуют об увеличении силы осциллятора на подложке с наименьшим ϵ .
- Таким образом, для гетероструктуры ДПМ с нитридом бора была продемонстрирована перестройка силы осциллятора при постоянном спектральном положении линии фотолюминесценции, что может найти применение в управлении когерентными или однофотонными источниками на основе ДПМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451–10453 (2005).
2. Wang, L. High Quality Graphene Devices in Graphene-Boron Nitride Systems. (PhD Thesis, Columbia University, 2014).
3. Mueller, T. & Malic, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Mater. Appl.* **2**, 1–12 (2018).
4. Glybovski, S. B., Tretyakov, S. A., Belov, P. A., Kivshar, Y. S. & Simovski, C. R. Metasurfaces : From Microwaves to Visible. *Phys. Rep.* **634**, 1–72 (2016).
5. Hu, Y. *et al.* Extraordinary Optical Transmission in Metallic Nanostructures with a Plasmonic Nanohole Array of Two Connected Slot Antennas. *Plasmonics* **10**, 483–488 (2015).
6. Aieta, F. *et al.* Aberration-free ultrathin flat lenses and axicons at telecom wavelengths based on plasmonic metasurfaces. *Nano Lett.* **12**, 4932–4936 (2012).
7. Charan, M. *et al.* Optical Society of America Dielectric resonator nanoantennas Abstract : *Opt. Express* **21**, 1344–1352 (2013).
8. Ruiz de Galarreta, C. *et al.* Reconfigurable multilevel control of hybrid all-dielectric phase-change metasurfaces. *Optica* **7**, 476 (2020).
9. Giannazzo, F., Greco, G., Roccaforte, F. & Sonde, S. Vertical Transistors Based on 2D Materials: Status and Prospects. *Crystals* **8**, 70 (2018).
10. Wright, C. D., Liu, Y., Kohary, K. I., Aziz, M. M. & Hicken, R. J. Arithmetic and biologically-inspired computing using phase-change materials. *Adv. Mater.* **23**, 3408–3413 (2011).
11. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
12. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. and A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **306**,

- 666–669 (2016).
13. Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (2005).
 14. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 2–5 (2010).
 15. Kretinin, A. V. *et al.* Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals. *Nano Lett.* **14**, 3270–3276 (2014).
 16. Haigh, S. J. *et al.* Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices. *Nat. Mater.* **11**, 764–767 (2012).
 17. Shi, X. *et al.* Introducing magnetism into 2D nonmagnetic inorganic layered crystals: A brief review from first-principles aspects. *Crystals* **8**, (2018).
 18. Kumara, A. & Ahluwalia, P. K. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: New direct band gap semiconductors. *Eur. Phys. J. B* **85**, 18–22 (2012).
 19. Zhang, Y. *et al.* Electronic Structure, Surface Doping, and Optical Response in Epitaxial WSe₂ Thin Films. *Nano Lett.* **16**, 2485–2491 (2016).
 20. Wang, G. *et al.* Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 21001 (2018).
 21. Raja, A. *et al.* Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials. *Nat. Commun.* **8**, 1–7 (2017).
 22. К. В. Шалимова. *Физика полупроводников. Учебники для вузов. Специальная литература.* (Лань, 2010).
 23. Arora, A. *et al.* Excitonic resonances in thin films of WSe₂: From monolayer to bulk material. *Nanoscale* **7**, 10421–10429 (2015).
 24. Кульбачинский, В. А. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния.*

(Физматлит, 2005).

25. Stier, A. V., Wilson, N. P., Clark, G., Xu, X. & Crooker, S. A. Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe₂: Insight from High Magnetic Fields. *Nano Lett.* **16**, 7054–7060 (2016).
26. Chatterjee, S. *et al.* Excitonic Photoluminescence in Semiconductor Quantum Wells : Plasma versus Excitons. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1–4 (2004).
27. Ohta, T. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **3**, 609–626 (2001).
28. Козюхин, С. А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти. *Приложение к журналу «Вестник РГРТУ»* 7 (2009).
29. Wuttig, M., Bhaskaran, H. & Taubner, T. Phase-change materials for non-volatile photonic applications. *Nat. Photonics* **11**, 465–476 (2017).
30. Raoux, S., Xiong, F., Wuttig, M. & Pop, E. Phase change materials and phase change memory. *MRS Bull.* **39**, 703–710 (2014).
31. Kolobov, A. V. *et al.* Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nat. Mater.* **3**, 703–708 (2004).
32. Wuttig, M. & Steimer, C. Phase change materials: From material science to novel storage devices. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **87**, 411–417 (2007).
33. Wang, Y. *et al.* Scandium doped Ge₂Sb₂Te₅ for high-speed and low-power-consumption phase change memory. *Appl. Phys. Lett.* **112**, (2018).
34. Pitchappa, P., Kumar, A., Prakash, S. & Jani, H. Phase change-photonic framework for terahertz wave control. *Adv. Mater.* **31**, 1–23 (2019).
35. Kanazawa, S., Kuwamura, K., Kihara, Y., Hirukawa, Y. & Saik, T. Computations with near-field coupled plasmon particles interacting with phase-change materials. *Int. J. Met.* **9**, 1323–1327 (2015).

36. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Mater.* **1**, (2014).
37. Лучкин А. Г., Л. Г. С. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно - плазменными методами. *Вестник Казанского технологического университета* **15**, 3 (2012).
38. Ouyang, M., Yuan, C., Muisener, R. J., Boulares, A. & Koberstein, J. T. Conversion of some siloxane polymers to silicon oxide by UV/ozone photochemical processes. *Chem. Mater.* **12**, 1591–1596 (2000).
39. Jayasena, B. & Melkote, S. N. An Investigation of PDMS Stamp Assisted Mechanical Exfoliation of Large Area Graphene. *Procedia Manuf.* **1**, 840–853 (2015).
40. Lee, J. H., Chung, B., Park, S. H., Moon, H. C. & Lee, D. H. Fabrication of Grid-Type Transparent Conducting Electrodes Based on Controlled Mechanical Fracture. *Macromol. Res.* **26**, 157–163 (2018).
41. С. А. Белов & Завершинский, Д. И. Фундаментальная физика. *Физическое образование в вузах* **24**, 5–240 (2018).
42. Gerd K. Binnig, R. & Switzerland. Atomic forcemicroscope and method for maging surfaces with atomc resolution. **8** (1988).
43. Giessibl, F. J. AFM’s path to atomic resolution. *Mater. Today* **8**, 32–41 (2005).
44. Seo, Y. & Jhe, W. Atomic force microscopy and spectroscopy. *Reports Prog. Phys.* **71**, (2008).
45. Shin, B. G. *et al.* Indirect Bandgap Puddles in Monolayer MoS2 by Substrate-Induced Local Strain. *Adv. Mater.* **28**, 9378–9384 (2016).
46. Utama, M. I. B. *et al.* A dielectric-defined lateral heterojunction in a monolayer semiconductor. *Nat. Electron.* **2**, 60–65 (2019).
47. Wei, Ke, Yu Liu, Hang Yang, Xiangai Cheng, T. J. Large range modification of exciton species in monolayer WS2. *Appl. Opt.* **55**, (2016).

48. Kozyukhin, S. *et al.* Laser-induced modification and formation of periodic surface structures (ripples) of amorphous GST225 phase change materials. *Opt. Laser Technol.* **113**, 87–94 (2019).
49. Kumar, B., Kaushik, B. K. & Negi, Y. S. Perspectives and challenges for organic thin film transistors: Materials, devices, processes and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 1–30 (2014).
50. Shahnazaryan, V., Kyriienko, O. & Rostami, H. Exciton routing in the heterostructure of a transition metal dichalcogenide monolayer on a paraelectric substrate. *Phys. Rev. B* **100**, 1–8 (2019).
51. Arora, A., Koperski, M., Nogajewski, K. & Marcus, J. Excitonic resonances in thin films of WSe₂: from monolayer to bulk material. *Nanoscale* **7**, 10421–10429 (2015).
52. Wang, G. *et al.* Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1–16 (2014).
53. Archibald, S. Approaching the Intrinsic Photoluminescence Linewidth in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *2D Mater.* **4**, 0–31 (2017).
54. Robert, C. *et al.* Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B* **93**, 1–10 (2016).
55. Lin, Y. *et al.* Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS₂. *Nano Lett.* **14**, 5569–5576 (2014).