

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение

Л.А. Чернозатонский, А.А. Артиох

Электронные состояния в металлических и полупроводниковых квазидвумерных (2D) кристаллах могут иметь необычные характеристики, которые приводят к новым электронным и оптическим явлениям. Рассмотрены результаты последних исследований нового класса 2D соединений — дихалькогенидов переходных металлов: структура, методы получения, электронные, механические и оптические свойства, дефекты и их влияние на свойства материалов, условия, способствующие формированию дефектов. Рассмотрены уникальные свойства монослойных и многослойных материалов и их зависимость от воздействия внешних факторов. Обсуждаются перспективы дальнейшего применения этих материалов. Описаны приложения различных 2D дихалькогенидов переходных металлов: от нанолубрикантов, нанокомпозитов, биосенсоров, элементов памяти и суперконденсаторов до оптико-электронных, спиновых и фотовольтаических устройств.

Ключевые слова: двумерные структуры, дихалькогениды переходных металлов, электронные и оптические свойства, спиновая поляризация, валитроника, гетероструктуры, дефекты

PACS number: 73.22.-f

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038065>

Содержание

1. Введение (3).
 2. Структура дихалькогенидов переходных металлов (4).
 3. Методы получения монослойных и многослойных материалов (7).
 - 3.1. Методы расслоения.
 - 3.2. Метод химического осаждения.
 - 3.3. Методы получения нанолент.
 - 3.4. Получение планарных гетероструктур.
 4. Дефектные и допированные структуры (17).
 - 4.1. Допирование.
 5. Свойства дихалькогенидов переходных металлов (19).
 - 5.1. Электронные свойства.
 - 5.2. Механические и пьезоэлектрические свойства.
 - 5.3. Оптические свойства.
 6. Применение дихалькогенидов переходных металлов (24).
 7. Заключение (27).
- Список литературы (28).

1. Введение

Вскоре после открытия в 1985 г. фуллеренов были получены неорганические слоистые структуры дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), которые также

Л.А. Чернозатонский, А.А. Артиох. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Российская Федерация;
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,
Научная школа "Химия и технология полимерных материалов",
Стремянный пер. 36, 117997 Москва, Российская Федерация
E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru, anastasiia2000@mail.ru

Статья поступила 19 декабря 2016 г.,
после доработки 5 февраля 2017 г.

имели фуллереноподобную структуру [1]. После создания и изучения материалов на основе углеродных нанотрубок [2–4] были открыты и исследованы их неорганические аналоги: MoS₂ и WS₂ [5, 6]. В последнее время, начиная с пионерской работы по графену [7] усиленное внимание исследователей обращается на квазидвумерные (2D) материалы. Из них дихалькогениды переходных металлов привлекают внимание тем, что являются одними из наиболее перспективных полупроводниковых материалов дляnanoэлектроники, оптики и спинtronики благодаря своим необычным электронным и оптическим свойствам [8]. Наиболее изученный материал MoS₂ демонстрирует хорошие электронные и транспортные свойства при наличии непрямой запрещённой зоны шириной 1,2 эВ в многослойном варианте, тогда как монослой MoS₂ имеет прямую запрещённую зону в 1,8 эВ, высокую подвижность носителей заряда (около 500 см² В⁻¹ с⁻¹) и высокое (до 10⁸) ON/OFF-отношение в транзисторном элементе [8, 9].

Первая работа, посвящённая методам получения разнообразных 2D материалов, была опубликована в 2005 г. [10]; в ней продемонстрирован принцип отслоения от трёхмерного материала 2D монослоя не только графена, но и других монослоёв (h-BN, сложных оксидов, ДПМ).

Дихалькогениды MoS₂ и WS₂ в небольших количествах встречаются в земной коре, а в 2016 г. был обнаружен новый минерал, напоминающий свиток, скрученный из листа сульфидов молибдена, свинца, ванадия и сурьмы [11]. Многие другие трёхмерные (3D) дихалькогениды переходных металлов были получены ещё в 1960-х годах [12] и благодаря своим электронным свойствам уже тогда привлекали интерес исследователей [13].

Синтез двумерных материалов начался в первом десятилетии XXI в., на данный момент из семейства дихалькогенидов их получено более сорока. Пока ещё не полностью исследованы дихалькогениды с теллуром, таллием и ниобием по причине дороговизны последних.

Поскольку графен не имеет запрещённой зоны, его применение в электронике и оптике ограничено. На данный момент наиболее перспективными считаются полупроводниковые MX_2 -соединения переходных металлов (M) VI группы (например, W, Mo) с серой (S) и селеном (Se), но самым исследуемым является MoS_2 [14–18]. Эти материалы стоят относительно недорого. Они проявляют также специфические оптические свойства: в них возможны оптические переходы между долинами с изменением спина электронов [19]. Поэтому сейчас стал целесообразным поиск 2D материалов нового состава, которые могут стать основой для следующего поколения наноустройств в различных областях помимо электроники [12, 20–22]. Некоторые из ДПМ (MX_2 , $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Mo}$; $X = \text{Se}, \text{S}$) обладают свойствами сверхпроводимости.

Последние шесть лет особый интерес вызывают гетероструктуры на основе MoS_2 . Разработано множество разнообразных способов его получения [23]. Другим многообещающим материалом является MoSe_2 , который обладает меньшей запрещённой зоной, но большей подвижностью носителей зарядов, а также большей стабильностью, чем MoS_2 , что делает его более привлекательным материалом для массового производства наноустройств. Существуют и другие варианты применения ДПМ, например, MoS_2 с момента своего открытия в 1960 г. до настоящего времени используется как сухой лубрикант и термоэлектрический материал. Он входит в состав многих промышленных смазок (Beslux Molyfilm, MIPO LM 14, MIPO M15 и др.) с рабочей температурой от -185 до 500°C . Это позволяет задуматься об использовании таких 2D структур для аналогичных целей, но в наноразмерных системах.

В электронном спектре 2D ДПМ из-за большого разделения долин в импульсном k -пространстве индекс долины может рассматриваться как дополнительная степень свободы носителей зарядов. Такая особенность, как дополнительная степень свободы, делает возможными взаимосвязанность долин и явление кругового дихроизма, которые активно исследуются для развития новых приложений валитроники — аналога спинtronики [12]. Недавно было показано, что оптическое выстраивание экситонов (когерентность экситон–долина) может быть достигнуто однофотонным или двухфотонным возбуждением слоёв ДПМ [13].

Отдельно стоит упомянуть класс материалов — монохалькогениды переходных металлов, отличающихся от ДПМ только стехиометрическим соотношением металла и халькогена. Их трёхмерные кристаллы также известны уже давно, а двумерные образцы были получены чуть позже, чем 2D ДПМ [24–26]. Монохалькогениды переходных металлов обладают сегнетоэлектрическими свойствами и сегнетоэластичностью, что позволяет говорить об их применении в устройствах памяти и сверхбыстрых нанотранзисторах. Данные материалы также обладают своими интересными свойствами, привлекающими внимание исследователей и инженеров по потенциальному применением вnanoэлектронике и нанооптике.

Данный обзор включает шесть разделов: первый — введение, второй посвящён описанию структуры однослоиных и многослойных ДПМ; в третьем разделе описываются различные методы получения 2D ДПМ, включая получение ДПМ-содержащих композитов; четвёртый раздел посвящён дефектам в ДПМ-структуратах и их допированию; пятый раздел содержит описание свойств материалов и их изменений под действием внешних условий, шестой раздел содержит информацию по возможным применениям материалов, в том числе последние сведения по разработанным устройствам [27].

2. Структура дихалькогенидов переходных металлов

Дихалькогениды переходных металлов — это материалы, имеющие химическую формулу MX_2 , где M — переходный металл (молибден, вольфрам, ниобий, ванадий и др.), а X — халькоген (сера, кислород, теллур и др.). Связь атомов металла и халькогена является преимущественно ковалентной. Атомы M и X образуют двумерную гексагональную решётку. Объёмные ДПМ-кристаллы известны уже более 40 лет [28]. Они состоят из слоёв, каждый из которых представляет собой сэндвич из двух слоёв атомов халькогенов, ковалентно связанных с промежуточным слоем металлических атомов между ними. Такие MX_2 -сэндвичи соединены между собой вандер-ваальсовыми силами. Подобная структура определяет сильную анизотропию свойств материалов вдоль и поперёк слоёв. Поскольку взаимодействие между слоями MX_2 является слабым, то не удивительно, что свойства таких кристаллов определяются в основном свойствами решётки квазидвумерного сэндвича.

В настоящее время известны две основные фазы MoS_2 : термодинамически стабильная 2H-фаза и метастабильная 1T-фаза (пространственная группа $P3m1$) [29], где H и T обозначают гексагональную и тригональную симметрии. 2H- и 1T-фазы MoS_2 имеют кардинально разные электронные свойства в силу разной симметрии их кристаллических решёток [27–30]. Кристалл 2H- MoS_2 — это полупроводник [31], в то время как фаза 1T- MoS_2 является металлической [32]. Переход из одной фазы в другую осуществляется через сдвиг слоёв (рис. 1). Важно отметить, что фаза 1T- MoS_2 не существует в природе, а может быть получена, например, посред-

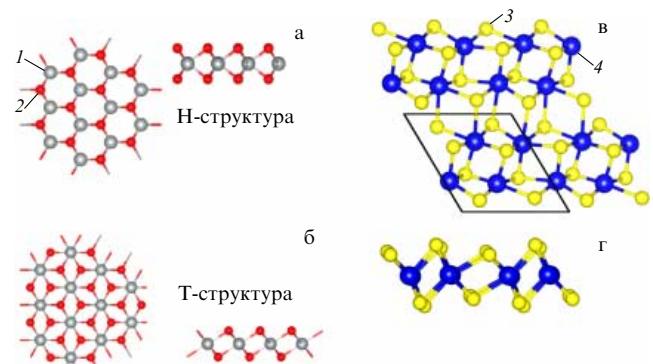


Рис. 1. (В цвете онлайн.) 2H (а) и 1T (б) конфигурации ДПМ [48]. (в, г) Схематическая структура ReS_2 [44]. Здесь обозначено: серый — переходный металл (Mo или W) (1), красный — халькоген (Se или S) (2), жёлтый — сера (3), синий — рений (4).

ством интеркаляции многослойного 2H-MoS₂ атомами щелочных элементов, таких как литий [33], или компонентами на основе лития (бутиллитий [34] или боргидрид лития [32, 35]). Трансформация из 2H-фазы в 1T может произойти в монослое MoS₂ также под воздействием электронного пучка [31]. Кроме того, совсем недавно [36] в поликристаллических плёнках MoS₂ и MoSe₂ наблюдалась промежуточная 2H–2H'/1T и T'-фаза со структурой, похожей на анизотропные слои ReS(Se)₂ и чёрного фосфора [37].

У большинства ДПМ элементарная ячейка состоит из двух атомов переходного металла и четырёх атомов халькогена. Каждый атом металла связан с шестью атомами халькогенов (см. рис. 1), пространственная группа *P63/mmc* [38]. В идеальном MoS₂ каждый атом молибдена связан с шестью атомами серы. Но существуют материалы, в которых наблюдается смещение атома металла из центра ячейки. Например, в WTe₂ существует разделение шести ближайших связей металл–металл на две короткие (2,85 Å), две средние (3,477 Å) и две длинные (4,37 Å) [39]. Слой WTe₂ имеет в ячейке два неэквивалентных атома W и четыре эквивалентных атома Te.

Адсорбция лития [40, 41] или рения на поверхности MoS₂ или WS₂ может привести к фазовому превращению полупроводниковой 2H-фазы в металлическую 1T-фазу. Подобное явление можно наблюдать при нагреве структуры до 400–700 °C или воздействии электронного пучка высокой дозы излучения [32].

В объёмном материале, бислойных и многослойных структурах наблюдаются непрямые переходы вследствие туннелирования электронов между молекулярно связанными слоями. Например, непрямая щель в объёмных материалах Mo(W)S₂ равна примерно 1,2 эВ, а в их монослоях прямая щель составляет около 1,8 эВ. Недавно Бертони и др. [42] методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС-УР) непосредственно подтвердили ранее предсказанную зонную структуру бислоя WSe₂ (рис. 2).

Некоторые ДПМ, например ReS₂ и ReSe₂, обладают триклинической симметрией [43, 44], подобно анизотропной в плоскости структуре чёрного фосфора [45]. Отдельно стоит выделить структуру ReS₂, в ячейке которой наблюдается пайерлсовское искажение, приводящее к трёхкратному увеличению расчётной ячейки. Это искажение выражается в сгибе слоя серы и смещении атомов рения

таким образом, что в расчётной ячейке все атомы серы и рения становятся неэквивалентными [46].

С помощью теории функционала электронной плотности (DFT) были рассчитаны структурные параметры и энергии образования многих однослойных ДПМ [47] (табл. 1).

Относительная энергия образования, важная при оценке стабильности структуры материала, рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_f = \frac{E_{2D}}{N_{2D}} - \frac{E_{3D}}{N_{3D}}, \quad (1)$$

где E_{2D} и E_{3D} — общие энергии однослойных и многослойных MX_2 -материалов соответственно, N_{2D} и N_{3D} — число атомов в расчётных ячейках для 2D и 3D структур соответственно.

По оценкам, приведённым в работе [47], все рассмотренные материалы оказались стабильными. Ещё больше соединений было исследовано Ataca и др. [48]. Все рассмотренные соединения, а именно 52 2D ДПМ, также являются стабильными.

Помимо ДПМ-структур существуют соединения со структурной формулой MX — монохалькогениды переходных металлов, постоянно растущая группа двумерных материалов. Кристаллические структуры SnS, SnSe, GeS и GeSe относятся к орторомбической подгруппе с пространственной группой D_{2h}^{16} . Кристаллы данных соединений известны с 1970-х годов [49], и уже тогда они привлекали исследователей своими необычными свойствами: уникальные фазовые переходы полупроводник — металл и металл — полупроводник в SmS и твёрдых растворах на его основе начинали находить практическое применение, в том числе в устройствах записи и хранения информации [50, 51]. Но только недавно экспериментаторам удалось вырастить и отделить изолированные бислой и монослои [24–26] этих соединений.

С помощью теории функционала плотности были рассмотрены следующие монохалькогениды: SnS, SnSe, GeS, GeSe, найдены их стабильные конформации. Эксперименты показали, что данные соединения устойчивы к окислению [52].

Селенид олова SnSe — новый двумерный материал с непрямой запрещённой зоной, равной 1,45 эВ, подвижностью 10000 см² В⁻¹ с⁻¹, модулем Юнга 20–40 ГПа и сверхмалой теплопроводностью (< 3 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 300 К).

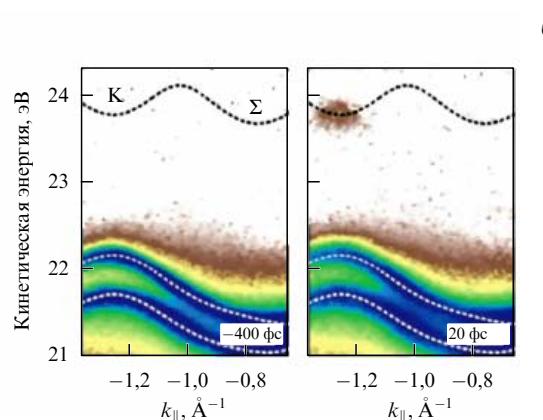
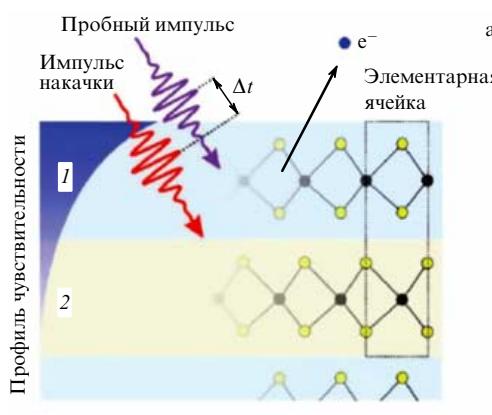


Рис. 2. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением бислоя WSe₂ [42]: (а) схема эксперимента, цифры 1, 2 соответствуют номерам слоёв, (б) ФЭС-УР-спектры, выполненные с различной разностью времени Δt (-400 и 20 фс) между пробным импульсом и импульсом накачки.

Таблица 1. Структурные параметры и энергии образования ДПМ-монослоёв [47]

ДПМ	Постоянная решётки a_0 , Å	Длина связи металл – халькоген, Å	Длина связи халькоген – халькоген b_{X-X} , Å	Угол халькоген – металл – халькоген θ_{X-M-X} , град	Энергия образования E_f , эВ	Ширина запрещённой зоны E_g , эВ (M — металл)	Дно зоны проводимости, эВ	Потолок валентной зоны, эВ
Фаза 2H								
MoS ₂	3,18	2,41	3,13	80,8	0,077	1,68	-3,92	-6,28
MoSe ₂	3,32	2,54	3,34	82,18	0,08	1,45	-3,58	-5,62
MoTe ₂	3,55	2,73	3,61	82,77	0,083	1,08	-3,58	-5,12
WS ₂	3,18	2,42	3,14	81,05	0,077	1,82	-3,47	-6,11
WSe ₂	3,32	2,55	3,36	82,46	0,08	1,55	-3,20	-5,46
WTe ₂	3,55	2,74	3,63	83,02	0,12	1,07	-3,35	-4,97
NbS ₂	3,36	2,49	3,14	77,97	0,093	<i>M</i>		
NbSe ₂	3,48	2,62	3,37	79,9	0,097	<i>M</i>		
NbTe ₂	3,69	2,82	3,7	81,85	0,1	<i>M</i>		
TaS ₂	3,34	2,48	3,13	78,11	0,087			
TaSe ₂	3,47	2,61	3,35	79,87	0,09			
TaTe ₂	3,7	2,81	3,66	81,19	0,14			
Фаза 1T								
TiS ₂	3,4	2,43	3,46	89,08	0,09	<i>M</i>		
TiSe ₂	3,52	2,56	3,71	87	0,097	<i>M</i>		
TiTe ₂	3,74	2,78	4,1	84,71	0,11	<i>M</i>		
VS ₂	3,17	2,35	3,46	85,04	0,09	<i>M</i>		
VSe ₂	3,32	2,48	3,7	83,81	0,09	<i>M</i>		
VTe ₂	3,55	2,69	4,05	82,54	0,097	<i>M</i>		
ZrS ₂	3,68	2,57	3,6	91,36	0,09	1,19	-4,58	-7,14
ZrSe ₂	3,8	2,71	3,85	89,16	0,097	0,5	-4,60	-6,14
ZrTe ₂	3,97	2,92	4,27	85,83	0,113			
HfS ₂	3,64	2,55	3,57	91,02	0,087	1,27	-4,53	-6,98
HfSe ₂	3,76	2,68	3,82	89,05	0,093	0,61	-4,56	-5,95
HfTe ₂	3,96	2,89	4,21	86,54	0,107			
PtS ₂	3,57	2,4	3,21	96,18	0,093	1,81	-3,97	-6,80
PtSe ₂	3,75	2,53	3,4	95,63	0,107	1,41	-3,98	-6,08
PtTe ₂	4,02	2,71	3,62	95,96	0,143	0,79	-3,81	-4,95

Параметры решётки $a = 4,41$ Å, $b = 4,27$ Å, каждый атом Sn(Se) связан с тремя атомами Se(Sn), длины связей равны 2,73, 2,90 и 2,90 Å. Энергия образования, 32 мэВ Å⁻², больше, чем у графена (17,8 мэВ Å⁻²). Геометрические, механические и электронные свойства селенида олова активно изучаются. Показано, что они очень чувствительны к механическим нагрузкам. Низкое напряжение (1,6 ГПа) вдоль оси x вызывает геометрический фазовый переход. Осевые деформации (< 0,5 ГПа) являются причиной асинхронного сдвига экстремумов энергий долин, что приводит к изменению прямой запрещённой зоны на непрямую. Такие свойства дают основание полагать, что SnSe должен стать отличным материалом для наномеханики, термоэлектрических устройств и оптоэлектроники [53].

SnS и SnSe являются перспективными материалами для изготовления транзисторов с высокой скоростью переключения. Переключение может осуществляться с помощью электрического, термического, механического или оптического методов или даже с помощью воздействия на спиновую систему благодаря анизотропной структуре. Другое потенциальное применение этих материалов намечается в устройствах памяти. Однако их рабочая температура должна быть значительно ниже комнатной. Данные материалы являются сегнетоэластичными [54], т.е. обладают спонтанной упругой деформацией, возникающей при понижении температуры, а в определённом интервале температур в них наблюдается возникновение спонтанной поляризации [55] даже в отсутствие внешнего электрического поля — сегнето-

электрический фазовый переход [56]. В последнее время появилось много работ по фазовым переходам в 2D моно-ДПМ [57–62] и в некоторых дихалькогенидах переходных металлов. Данная тема заслуживает отдельного внимания.

3. Методы получения монослоистых и многослойных материалов

Некоторые дихалькогениды переходных металлов встречаются в природе. Так, дисульфид молибдена встречается в виде минерала молибденита или аморфной формы — йордизита. Дисульфид вольфрама встречается в виде минерала тунгстена.

Методы синтеза трёхмерных ДПМ были разработаны ещё в 1970–1980-х годах, на тот момент было получено более 40 веществ. Основным методом получения в течение длительного времени был высокотемпературный синтез [63]. После открытия графена — первого 2D материала [7] — резко возрос интерес к получению других 2D материалов, имеющих слоистую структуру в 3D образцах, в частности, квазидвумерных дихалькогенидов переходных металлов. Сейчас активно развиваются различные методы их получения: отщелушивание слоёв из кристалла, химическое травление кристалла, осаждение из газовой фазы и другие. Отщелушивание слоёв может быть выполнено различными способами: механическим, с помощью ультразвука, промыванием жидкостью, перемешиванием с измельчением. Важно, чтобы отделённый слой обладал термической и химической стабильностью и сразу же не разрушался, например, из-за коррозии. Разные методы синтеза позволяют получать материалы, отличающиеся друг от друга по своему качеству, размеру, количеству 2D слоёв. Эти параметры влияют на свойства материалов и области их возможного применения.

Список 2D ДПМ, которые потенциально могут быть получены (или уже получены) из слоистых материалов, довольно велик: кроме наиболее известных MoS_2 [64], WS_2 [64, 65], MoSe_2 [66, 67], WSe_2 [67, 68], это VSe_2 , NbSe_2 , TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , ReS_2 , PtS_2 , TiSe_2 , ZrSe_2 , HfSe_2 , ReSe_2 , PtSe_2 , SnSe_2 , TiTe_2 , ZrTe_2 , VTe_2 , NbTe_2 , TaTe_2 , MoTe_2 , WTe_2 , CoTe_2 , RhTe_2 , IrTe_2 , NiTe_2 , PdTe_2 , PtTe_2 , SiTe_2 , NbS_2 [69], TaSe_2 , MoSe_2 , WSe_2 , MoTe_2 [70], SnSe_2 , SnS_2 , NoTe_2 , WTe_2 , ZrS_2 [69], ZrSe_2 , NbSe_2 [71], NbS_2 , TaS_2 [67], TaSe_2 [67], TiS_2 [69], NiSe_2 [72, 73] и другие.

3.1. Методы расслоения

Наиболее качественные образцы из одного или двух слоёв получают с помощью механического отщелушивания слоёв, подобно способу, применённому группой Гейма к графиту [10, 74]. Однако данный способ достаточно сложно контролировать, в том числе трудно получить образцы больших размеров. Только совсем недавно появилась работа, в которой сообщается об отщелушивании нанослоёв MoS_2 и WSe_2 больших размеров (порядка сотни микрометров) за счёт использования подложки из золота [75]. Полученные ДПМ-образцы обладают большей адгезией к золоту, чем к традиционным кремниевым подложкам, за счёт чего размер отделённого листа оказывается таким большим.

Химическими методами разделения 3D материала на слои были получены MoS_2 и WS_2 [76]. Слои LiMS_2 (где $M = \text{Mo}, \text{W}$) были синтезированы путём взаимодействия

$2\text{H-}MS_2$ с избыточным количеством LiBH_4 при 300–350 °C в течение трёх дней. Слой MS_2 был получен промыванием LiMS_2 водой. Раствор промывали несколько раз для удаления LiOH и запуска процесса пилинга и осаждения материала на решётку меди, покрытой углеродом. Существуют и другие работы по интеркаляции дихалькогенидов переходных металлов литием. Во многих из них сообщается о получении хороших монослоёв [39]. Метод получения слоёв ДПМ с помощью интеркаляции литием является наиболее эффективным промышленным методом массового производства. Однако сложно контролировать форму и размер получаемых образцов.

Недавно была предложена новая схема отщелушивания слоёв от кристалла с помощью tandemной интеркаляции сначала короткими "инициирующими" молекулами, а затем длинными "основными" без использования ультразвука и повышенной температуры [69]. Схема эксперимента представлена на рис. 3а. В качестве инициирующих молекул использовался пропиламин $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, основных — гексиламин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$. Кристаллы ДПМ, пропиламина и гексиламина перемешивали и оставляли на 10 ч при комнатной температуре. Полученную суспензию центрифугировали, добавляли хлороформ и снова центрифугировали. Этую процедуру повторяли несколько раз. Затем материал высушивали в течение 2 ч в вакууме при комнатной температуре. Изображение с просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) после интеркаляции инициирующими, а также инициирующими и основными молекулами представлено на рис. 3б, в соответственно. Таким образом были полученыnanoструктуры ДПМ IV группы (TiS_2 , ZrS_2), V группы (NbS_2) и VI группы (WSe_2 , MoS_2).

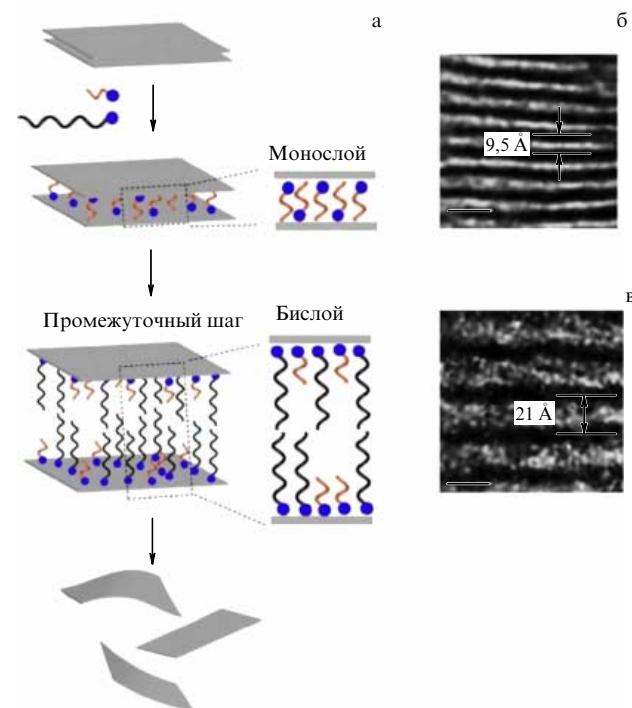


Рис. 3. (а) Схема tandemного молекулярного интеркалирования, (б) интеркалированный пропиламином TiS_2 (видны разделённые на 9,5 Å слои), (в) интеркалированный далее гексиламином TiS_2 (видны разделённые на 21 Å слои) [69].

Другим способом получения однослойных материалов высокого качества является травление кристалла газами. А при нанесении травильной маски, защищающей часть материала от газа, возможно получение структур различной геометрии и формирование периодических отверстий. Часть структуры ДПМ, не закрытая маской, вытравливается, а остальная поверхность остаётся нетронутой. Так, в работе [77] сообщается о получении однослоистого MoS_2 путём травления кристалла сульфида молибдена с помощью газообразного фторида ксенона (XeF_2). XeF_2 был выбран благодаря своей высокой окислительной способности, а также из-за того, что сопутствующие продукты реакции легко удаляются в виде газов. В этой же работе получены наноленты сульфида молибдена и структуры MoS_2 различной геометрии путём использования маски из графена с периодическими отверстиями разного диаметра.

3.2. Метод химического осаждения

Достаточно простым способом получения ДПМ является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Таким образом можно выращивать отдельные слои [78, 79, 67] и комбинацию одних ДПМ на других [80]. ДПМ из двух различных слоёв привлекают интерес исследователей тем, что потенциально их свойства будут значительно отличаться от свойств отдельно взятых слоёв [81, 82]. Размер получаемых материалов зависит от размера подложки и может достигать нескольких сантиметров [78, 83]. Плёнки, выращенные на SiO_2 , легко отделяются от подложки и пригодны для дальнейшего использования.

Достаточно много работ посвящено выращиванию серосодержащих ДПМ с помощью сульфуризации тонких плёнок [65, 78, 84]. Данный метод позволяет получать материалы довольно больших размеров (порядка нескольких микрометров). Эти структуры различаются по своему строению и не являются идеальными однослойными материалами, но всё равно обладают уникальными физико-химическими свойствами [65]. Плёнки WS_2 были выращены осаждением молекул WO_3 на подложку SiO_2/Si при термическом испарении порошка WO_3 в высоком вакууме. Далее их помещали в атмосферу, богатую серой, в кварцевый реактор при 800°C . Тонкие плёнки WO_3 ($5-10 \text{ \AA}$) образовывали на SiO_2 треугольные двумерные островки, соответствующие начальным стадиям роста WS_2 . Структурные изменения полученного композита, исследованные с помощью атомно-силового микроскопа, показали, что в основном толщина WS_2 на SiO_2 составляла 1 нм, расстояние между первым и вторым слоями WS_2 было примерно 0,6 нм. Композиты различались по структуре в зависимости от условий эксперимента.

Плёнки WS_2 и MoS_2 также выращивались методом осаждения из газовой фазы [64]. При изготовлении плёнок WS_2 порошок WO_3 (MoO_3 при изготовлении MoS_2) испаряли при высокой температуре и низком давлении ($10^{-5}-10^{-6} \text{ Torr}$), осаждая на подложку. Далее при температуре 200°C , давлении 35 мТорр и потоке аргона 50 ст. $\text{cm}^2 \text{ мин}^{-1}$ начинали испарять порошок серы. Затем температура была поднята до 900°C , а давление до 450 мТорр. Изображения полученных плёнок представлены на рис. 4. Монослой WS_2 содержит небольшое количество дефектов, в основном больших атомных кластеров (гептагонов и октагонов). Однослоистые плёнки при

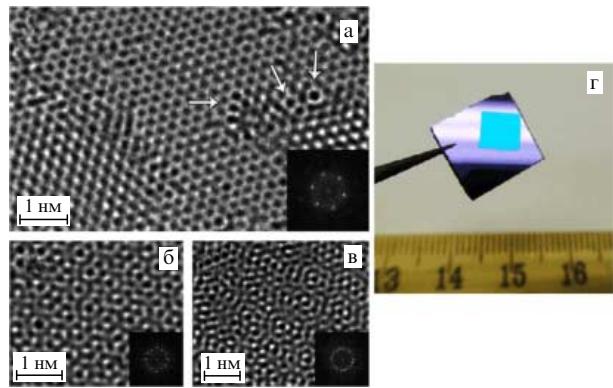


Рис. 4. Снимки быстрого преобразования Фурье с просвечивающим электронным микроскопом: (а) монослоистый WS_2 , дефекты помечены стрелками; (б, в) двухслойный и трёхслойный WS_2 соответственно, (г) фотография WS_2 на подложке SiO_2/Si [64].

облучении светом с длиной волны 488 нм демонстрируют сигнал фотолюминесценции на частоте примерно 2 эВ.

Для получения селеносодержащих ДПМ применяется селенизация. Так, WSe_2 на кварцевой подложке был выращен из плёнки WO_3 [68], а MoSe_2 — из MoO_3 и газообразного селена в атмосфере аргона и водорода [83]. Несколько экспериментами установлено, что без присутствия водорода селен не внедряется в плёнки [68, 83].

Отличительной особенностью метода химического осаждения из газовой фазы является то, что он позволяет получать ДПМ заданной формы: треугольные, гексагональные, ромбические и другие [85]. В таблице 2 приведены типичные данные различных экспериментальных работ по получению ДПМ таким методом. Однако существуют материалы, которые сложно получить методом CVD, например MoTe_2 , из-за малой энергии связи металл–халькоген, которая приводит к образованию бесформенного вещества [86].

Визуальная идентификация атомарного слоя многих ДПМ, в том числе MoS_2 , с помощью оптического микроскопа затруднена. Для решения этой проблемы, как правило, используют спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), где сдвиг КР-пиков, изменение их интенсивности, а также уширение линий свидетельствуют об увеличении числа слоёв [93].

Некоторые из полученных ДПМ демонстрируют нестабильное поведение при нормальных условиях (комнатная температура, нормальное давление) после длительного хранения: например, после одного месяца пребывания на воздухе в MoS_2 и WS_2 происходит ухудшение вольт-амперных характеристик на порядок, после семи месяцев наблюдается сильное растрескивание. Схема процесса описана Gao и др. [94] следующим образом: сначала происходит окисление на границах и стехиометрических дефектах, в дальнейшем атомы кислорода, соединяясь с серой, разрушают слой. В результате наблюдается растрескивание материала, заметное на микрофотографиях. Для повышения стабильности было предложено допировать ДПМ рением (Re), технецием (Tc), марганцем (Mn) [95]. Другой способ сохранения полученного монослоя ДПМ — перекрытие доступа кислорода к нему с помощью его инкапсуляции между слоями графена или BN [96]. При этом может наблюдаться изменение свойств по сравнению с первоначаль-

Таблица 2. Сводные данные по получению материалов методом химического осаждения из газовой фазы

ДПМ	Прекурсор	Условия	Морфология	Литература
MoS ₂	(NH ₄) ₂ MoS ₄ в диметилформамалате в присутствии аргона	200 мTorr до 2 Торр, 400 °C	Хлопья гексагональной формы толщиной 2–5 нм	[87]
MoSe ₂	MoCl ₅ (нагретый до 255 °C) C ₈ H ₁₈ Se (70 °C) или C ₄ H ₁₀ Se (90 °C)	Атмосферное давление, 450–600 °C	Тонкая плёнка	[88]
WS ₂	WOCl ₄ (нагретый до 176 °C) HS(CH ₂) ₂ SH (нагретый до 63 °C)	Атмосферное давление, 250–600 °C	Тонкая плёнка	[89]
WSe ₂	WOCl ₆ (нагретый до 260 °C) C ₄ H ₁₀ Se (нагретый до 70 °C)	Атмосферное давление, 450–600 °C	Пластиначатые кристаллы, смешанные с иглоподобными кристаллами	[90]
VSe ₂	V(NM ₂) ₄ (нагретый до 130 °C) C ₈ H ₁₈ Se (нагретый до 90 °C)	Атмосферное давление, 250–500 °C	Тонкие гексагональные пластиинки	[91]
TiS ₂	Ti(NM ₂) ₄ (нагретый до 150 °C) 2-метилпропандиол (нагретый до 57 °C) или трет-бутил дисульфид (нагретый до 115 °C)	Атмосферное давление, 300–600 °C	Тонкая плёнка	[92]

ным ДПМ-образцом. Например, для MoS₂ и NbSe₂ исчезает фотолюминесценция [97]. Слои Mo(W)Se₂, напротив, устойчивы в обычной атмосфере, так как кислород практически не взаимодействует с селеном.

3.3. Методы получения нанолент

Существует много теоретических работ, предсказывающих, что наноленты MoS₂ и WS₂ могут демонстрировать как металлические, так и полупроводниковые свойства в зависимости от их ширины и типа границы [98–100]. Так, наноленты с границей типа "зигзаг" демонстрируют ферромагнитное и металлическое поведение вне зависимости от ширины и толщины. Наноленты с границей типа "кресло" являются немагнитными полупроводниками, у которых запрещённая зона с увеличением ширины стремится к постоянному значению 0,56 эВ. Наноленты с границей типа "зигзаг" являются более стабильными, чем "кресельные", но оба типа по своей стабильности превосходят отдельные плоские ДПМ-кластеры. Однако пока получают только многослойные наноленты ДПМ.

В настоящее время разработано несколько методов. Самым первым реализованным методом является нарезание нанолент из ДПМ-нанотрубок, аналогичное получению графеновых нанолент [101]. Он был апробирован на многослойных трубках WS₂, интеркалированных литием [102]. В отличие от графеновых нанолент, использование кислородной плазмы для ДПМ затруднено в связи с тем, что нанотрубка WS₂ высокореактивна и легко окисляется. В работе [102] применялись большие молекулы растворителей, не содержащие кислорода, а именно додекантикол (C₁₂H₂₅SH) и октантикол (C₈H₁₈S). Предположительно механизм разрезания трубок состоит во введении молекул в межслоевую область через дефекты или открытые концы, что увеличивает напряжение на области введения и приводит к разрыву связей W–S. Первоначальный "разрез" становится мишенью для ещё большего количества молекул растворителей, напряжение увеличивается, и происходит разрез в продольном направлении. Теоретическое исследование описанной модели разрезания приведено в работах [103, 104]. Оно подтвердило предложенную гипотезу механизма разрезания. Было показано, что приближение и октантикола к нанотрубке, интеркалированной атомами лития, и их последующее связывание энергетически выгодны.

Другой метод получения лент, также заимствованный из графеновых технологий,—нарезание листа путём селективного ионизирующего травления соответствующих монослоёв MX₂ сфокусированным электронным пучком сканирующего ПЭМ. Таким образом уже были получены наноленты MoS₂ шириной менее 1 нм и длиной 10 нм. Ленты обладают металлическим типом проводимости и в дальнейшем могут быть использованы при изготовлении интегральных наносхем для гибких наноэлектронных устройств следующего поколения [105].

На рисунке 5 приведена схема и микрофотографии образцов нанолентных массивов MoS₂ на различных подложках (стекле и SiO₂/Si), полученных новым быстрым рентабельным методом [106]: путём объединения процедур микролитографии в капиллярах и термолиза соли ((NH₄)₂MoS₄) в качестве печатной краски. Наноленты MoS₂ имели толщину до 4 нм, ширину от 157 до 465 нм и длину до 2 см. Шаблон MoS₂ можно печатать на универсальных подложках, таких как SiO₂/Si, сапфир, Au-плёнка, FTO/стекло и стекло с графеновым покрытием (FTO — Fluorine Doped Tin Oxide). Высокотемпературный термолиз (1000 °C) приводит к образованию

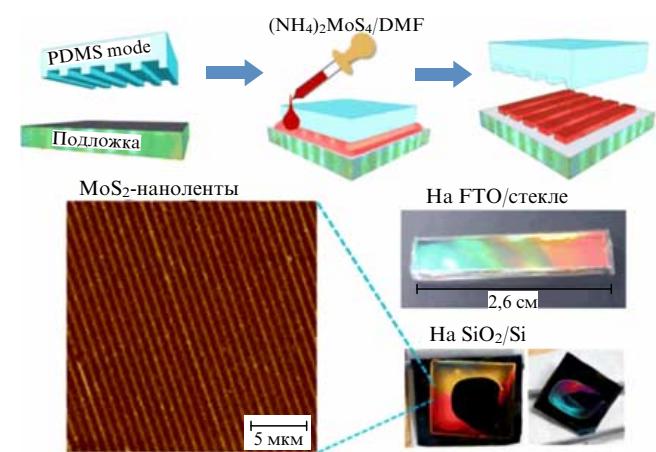


Рис. 5. Схема приготовления и микрофотографии нанолентных массивов MoS₂ на различных подложках (стекло, SiO₂ на кремнии) [106]. PDMS — полидиметилсиликсан, FTO — легированный фотомоксидом олова, DMF — диметилформамид.

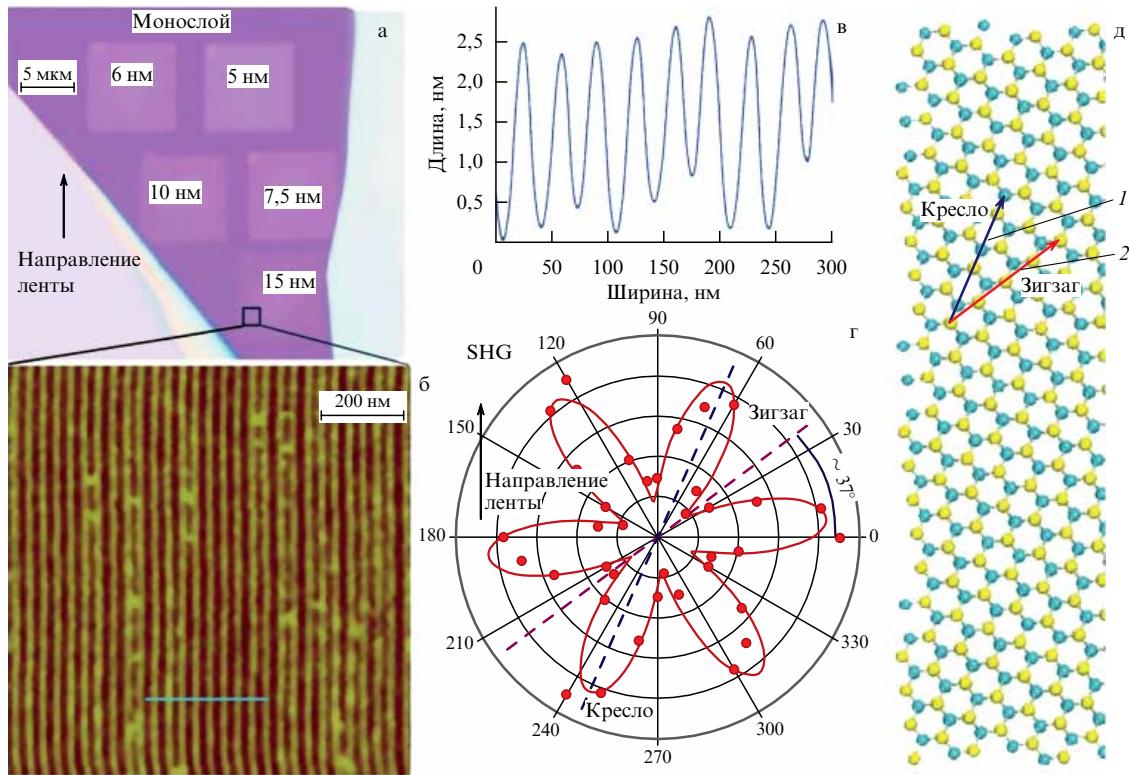


Рис. 6. Наноленты из слоёв MoS₂ [107]: (а) оптический снимок 10 × 10 мкм образцов нанолент разной ширины, (б) изображение в атомно-силовом микроскопе поверхности образца с 15-нм нанолентами, (в) данные измерений высоты вдоль горизонтальной линии, показанной на предыдущем снимке. (г) Угловая эпюра сигнала второй гармоники при изменении угла поляризации падающего лазерного излучения. SHG — генерация второй гармоники. (д) Модель атомной структуры 15-нм наноленты MoS₂ (синей (1) и красной (2) стрелками показаны А- и Z-направления), используемая для качественного объяснения мод комбинационного рассеяния света от одного из образцов.

высококачественных проводящих образцов, у которых подвижность носителей сравнима с подвижностью в тонкой плёнке MoS₂. Полевые транзисторы на основе таких структур перспективны для широкого применения в наноэлектронике.

Прямыми воздействием пучка ионов гелия были недавно получены наноленты MoS₂ шириной 5–15 нм (рис. 6) [107]. Наблюдаемые КР (рамановские) моды и оптическая спектроскопия в таких лентах показали сильные поляризационные оптические эффекты, вызванные соответствующими особенностями плотностей колебательных состояний, связанных с границами нанолент.

Данные двух последних статей [45, 107], в которых наблюдены сильно анизотропные оптические свойства нанолент из слоя MoS₂, показывают перспективность их использования в оптоэлектронике.

3.4. Получение планарных гетероструктур

Аналогом хорошо известных слоистых 3D гетероструктур GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs [108, 109] для квазидвумерных материалов являются планарные структуры из двух 2D материалов с близкими кристаллическими решётками, граница которых состоит из ковалентно связанных атомов. Впервые получение такого материала было продемонстрировано на паре графен–h-BN [110]. Одна из первых теоретических работ по планарной ДПМ-сверхрешётке [111] была посвящена анализу изменения суммарной плотности состояний и частичной плотности состояний конкретных атомов на границах раздела латеральных структур MoS₂–WS₂ и MoS₂–MoTe₂.

Установлено, что гетероструктуры имеют весьма различные свойства по сравнению с отдельными ДПМ-монослоями. Так, гетероструктура MoS₂–WS_{2n-x} ($x, n = 1, \dots, 20$) по-прежнему является полупроводником с шириной запрещённой зоны $\approx 1,6$ эВ, что чуть меньше, чем у монослоёв MoS₂ и WS₂. Тем не менее сильные взаимодействия между MoS₂ и MoTe₂ на межфазных границах приводят к металлическости гетероструктуры MoS₂–MoTe₂. В настоящее время уже синтезированы планарные гетероструктуры и на других ДПМ-парах. Так, после внедрения атомов W в слой MoS₂ получалась планарная структура MoS₂–WS₂ (рис. 7а), но с не очень ровной границей [112].

Монослой с вертикальным объединением двух ДПМ MoSe₂–WS₂ с атомарно чёткой границей был выращен Ли и др. [113] методом химического осаждения из газовой фазы на сапфировой подложке (рис. 7б). Рост WSe₂ происходил при 925 °C, а MoSe₂ — при 755 °C. В обоих случаях граница чётко определяется. Методы являются масштабируемыми и лучше контролируют границы монослоёв, чем границы ДПМ-нанолент. В работе [82] аналогичным методом были получены латеральные монослойные полупроводники MoSe₂–WSe₂.

Простые планарные структуры — наноленты с областями MoS₂ и WS₂ различной ширины, расположенные как перпендикулярно, так и параллельно направлению "зигзаг", были теоретически исследованы в работе [114]. У всех рассмотренных гетероструктур с увеличением доли WS₂ запрещённая зона уменьшалась. На рассчитанных вольт-амперных характеристиках наблюдался эф-

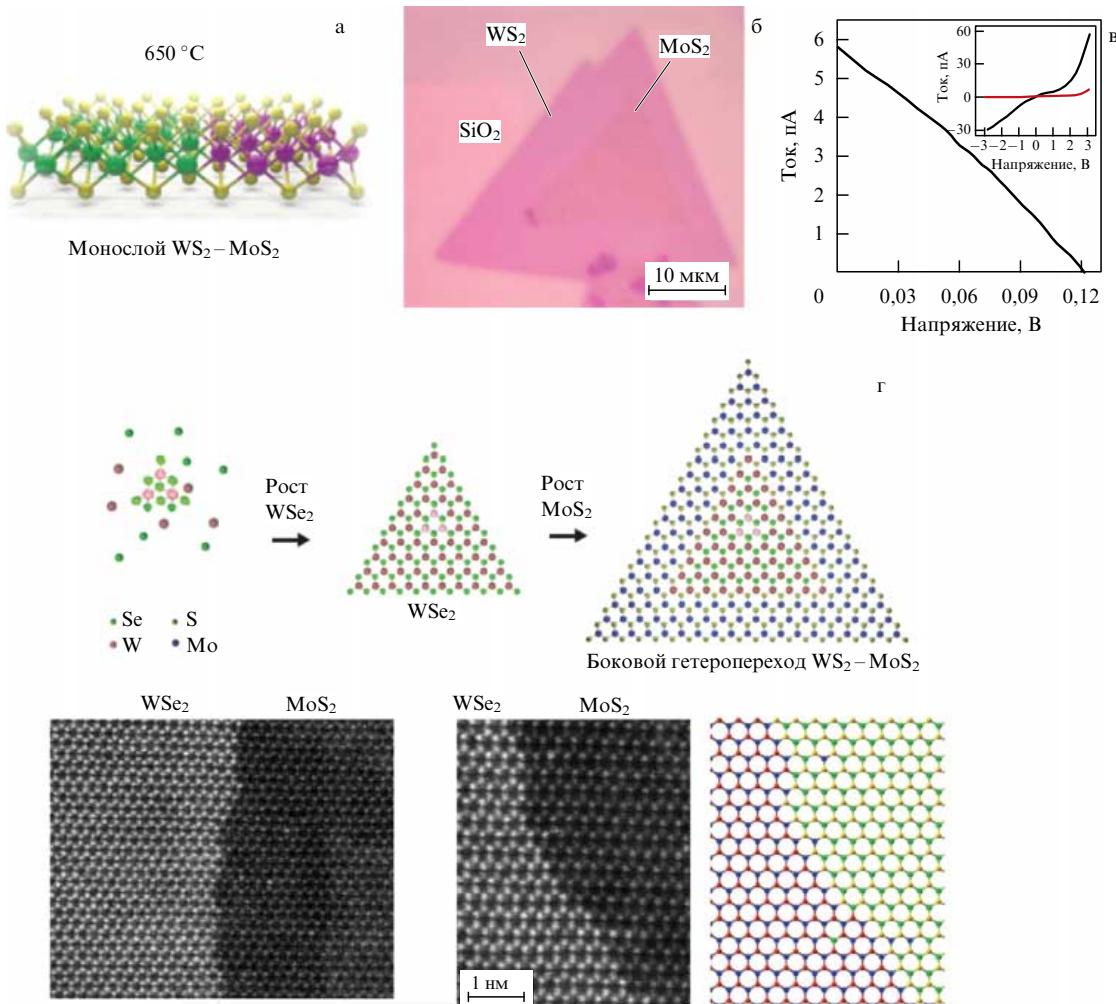


Рис. 7. Планарные однослойные гетероструктуры: (а) схема структуры WS₂–MoS₂, (б) её микрофотография, (в) фотовольтаический эффект на гетеропереходе (на вставке показаны вольт-амперные характеристики образца во время освещения и без подсветки — красная кривая [112]). (г) Схематическая иллюстрация роста гетероструктуры WSe₂–MoS₂ и изображения границы раздела со сканирующим ПЭМ, рядом справа — атомная модель гетероструктуры [113].

эффект отрицательного дифференциального сопротивления, увеличивающийся при росте ширины полосы WS₂.

Вариант другой планарной гетероструктуры рассмотрен в работе [29], где проведено исследование DFT-методами электронных и транспортных свойств периодически чередующихся фаз MoS₂ — своеобразных сверхрешёток из 2H-MoS₂- и 1T-MoS₂-компонентов в зависимости от ширины нанополосы 1T-фазы, а также нанолент с встроенным в 2H-фазу фрагментом 1T-фазы. Наличие экспериментальных фактов формирования 1T-фазы внутри 2H даёт все основания предполагать возможность формирования таких структур. Было показано, что внедрение 1T-фазы в монослой 2H-MoS₂ приводит к формированию электронных уровней вблизи уровня Ферми и формированию квантовых ям в поперечном направлении сверхрешёток.

На рисунке 8 представлены результаты исследования зависимости ширины запрещённой зоны от длины участка 1T-фазы, внедрённой в монослой 2H-MoS₂. Такие структуры представляют собой сверхрешётки с чередующимися 1T- и 2H-фазами. Показано, что внедрение лишь небольшой полосы 1T-фазы (шириной 0,6 нм) приводит к резкому снижению ширины запрещённой

зоны, до $E_g \approx 0,5$ эВ. Стоит также отметить, что формирование периодических полос из чередующихся фаз привело к "выпрямлению" ветвей электронного спектра в направлении Г–Х (рис. 8а) — к уровням в образовавшихся квантовых ямах 1T-полос. Дальнейшее увеличение длины участка 1T-MoS₂ (до 2,2 нм) приводит к относительному увеличению значения энергии Ферми и формированию дополнительных энергетических зон, пересекающих уровень Ферми. Данный факт, прежде всего, говорит о формировании металлической проводимости в областях полос 1T-MoS₂nanoструктур такого состава при появлении в них поперечного квантования из-за ограничения барьерами переходных областей.

Произведённый расчёт термоэлектрических характеристик наноленточного планарного образца MoS₂–WS₂ [115] показал, что по своим свойствам такие структуры являются многообещающими материалами для высокопроизводительных термоэлектрических устройств.

Недавние теоретические исследования [116] квазидвумерного сплава Mo_{1-x}Fe_xS₂ ($x > 0,1$) дают основания надеяться на расширение класса латеральных ДПМ-структур.

Было показано, что из-за сильно выраженных магнитных свойств атомов железа легированная атомами Fe

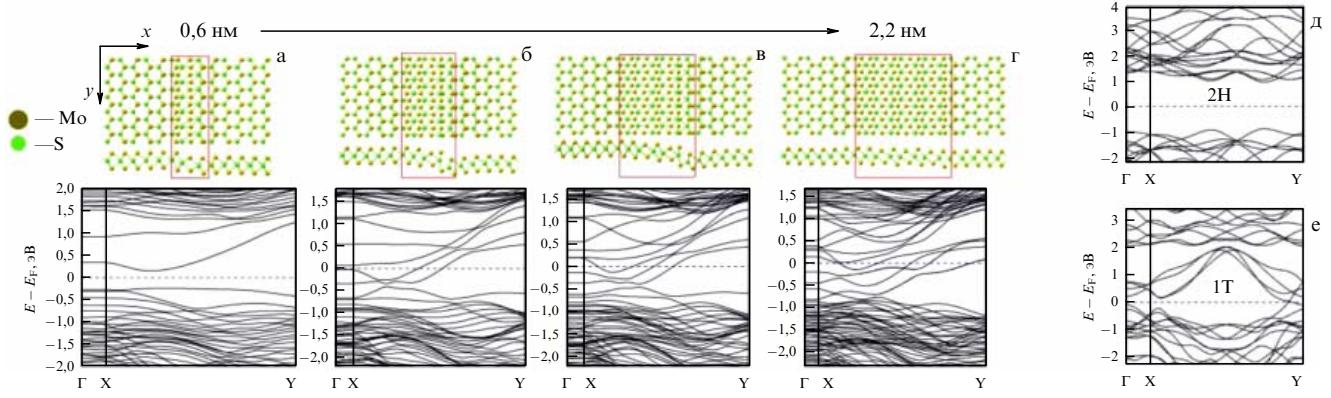


Рис. 8. Структуры и электронные спектры гетерофазных сверхрешёток на основе MoS₂ в зависимости от длины участка 1T-фазы: от 0,6 нм (а) до 2,2 нм (г). Красным прямоугольником выделены участки фазы 1T-MoS₂. Спектры 2H-MoS₂ (д) и 1T-MoS₂ (е) фаз монослойёв приведены для сравнения [29].

плёнка Mo_{1-x}Fe_xS₂ проявляет ненулевой магнитный момент, возрастающий до 1,8 магнетона Бора в структуре FeS₂ (рис. 9). Рассмотренные сплавы различного состава оказались энергетически выгодными, что говорит о принципиальной возможности их синтеза.

Таким образом, описанные гетерофазные латеральные ДПМ-структуры имеют большие перспективы для конструирования новых элементов наноэлектроники, оптики и спинtronики.

Разработанные химические методы выращивания гетероструктурных плёнок ДПМ позволяют получать материалы больших размеров [117]. Типичный синтез заключается в растворении компонентов в деионизованной воде, нагреве раствора в реакторе, центрифугировании и высушивании на подложке. Данный метод не позволяет контролировать наличие дефектов в полученных материалах. На настоящий момент уже разработаны способы обработки материалов, улучшающие их структуру. Так,

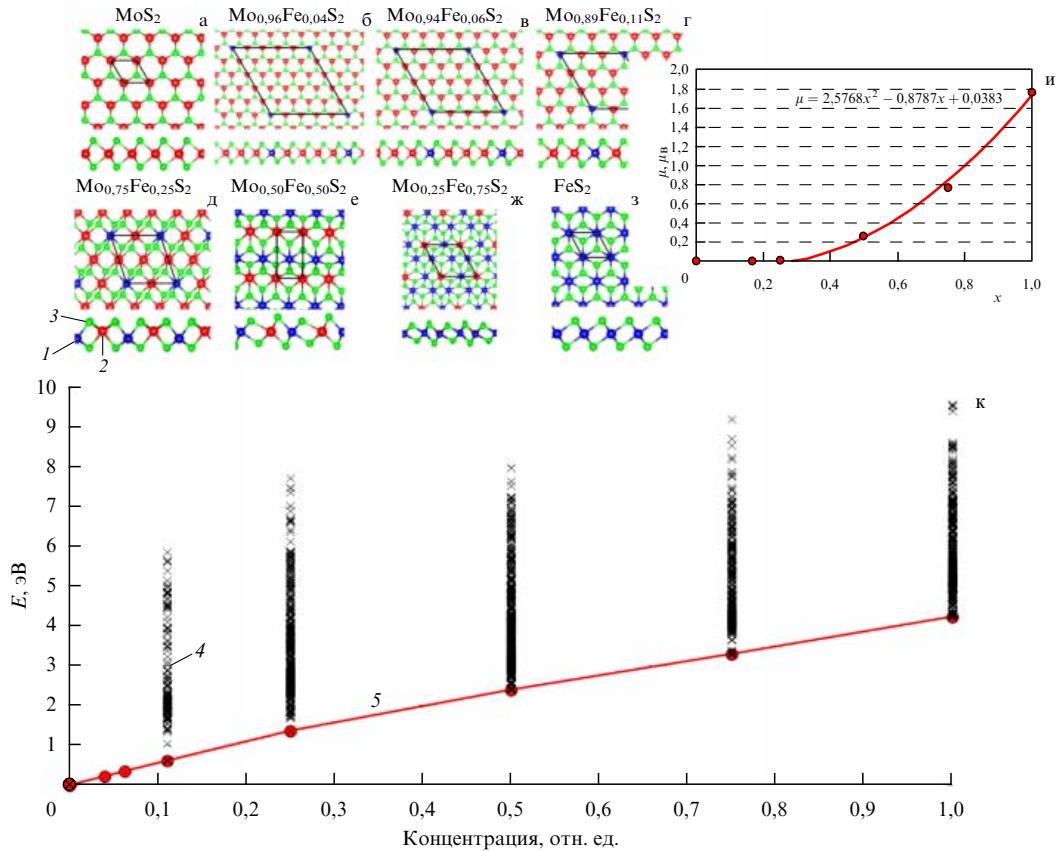


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Атомная структура плёнок Mo_{1-x}Fe_xS₂ при величине x , равной: (а) 0, (б) 0,04, (в) 0,06, (г) 0,11, (д) 0,25, (е) 0,5, (ж) 0,75 и (з) 1,0 (синим цветом выделены атомы железа (1), красным — атомы молибдена (2), зелёным — атомы серы (3)). (и) Зависимость магнитного момента μ на элементарную структурную единицу латерального сплава от концентрации железа, (к) зависимость энергии системы, отнесённой на структурную единицу MS₂ (M = Mo, Fe), от концентрации атомов железа в плёнке Mo_{1-x}Fe_xS₂ (чёрным цветом (4) обозначены значения энергий промежуточных структур, красным цветом (5) обозначены наиболее энергетически выгодные структуры) [116].

например, в работе [117] получен WS_2 путём перемешивания гексахлорида вольфрама (WCl_6), тиоцетамида и trimetоксисилана в деионизованной воде с последующим нагреванием раствора при 265°C в течение 24 ч, охлаждением и центрифугированием. Далее образцы несколько раз промывали в деионизированной воде и сушили в вакууме при 60°C . Синтезированный таким образом материал содержал примеси WO_3 , ухудшающие электронные свойства. Примеси были удалены путём сульфуризации ДПМ.

Методом импульсного лазерного осаждения получена гибридная структура, состоящая из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_{3-y} на микрокристаллическом графите. Осаждение проводилось при комнатной температуре в смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ (10 %) при давлении 5 Па. Плёнки WSe_x состояли из наночастиц округлой формы размером 50–100 нм. Соотношение Se/S в плёнках не превышало стехиометрического ($x > 2$). Плёнки WSe_x подвергались отжигу при 550°C в течение 30 мин при давлении 10^5 Па. Отжиг вызывал существенную перестройку плёнки, проявившуюся в формировании "цветочной" морфологии, в которой "бутонов" состояли из лепестков-нанокристаллов. Размеры пластинок-кристаллов не превышали 200 нм, а толщина составляла несколько нанометров [118].

3.4.1. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры. Такие структуры на основе ДПМ также можно получать наложением одного слоя на другой. Метод приготовления слоистых структур схож с игрой в Lego [73]: может быть собрана любая последовательность материалов путём переноса одного слоя на другой (рис. 10). Полученная структура должна обладать стабильностью, как и исходные слои. Слои связаны между собой слабыми силами ван-дер-Ваальса. Вследствие взаимодействия слоёв наблюдается образование муара. Приготовление таких слоистых материалов связано с трудностью контроля над процессом воспроизведения мультислоёв из полученных ранее структур. Так, угол кристаллографической ориентации

слоёв удается воспроизвести с точностью чуть менее одного градуса.

Возможность комбинирования ДПМ и других материалов расширяет область применения полученных соединений за счёт изменения свойств их компонентов [119, 120].

3.4.2. Бислои ДПМ/графен. Свойства гетероструктур практически всегда отличаются от свойств исходных компонентов. Так, например, показано, что комбинирование дисульфида молибдена с графеном усиливает спин-орбитальное взаимодействие в последнем, которое приводит к слабому эффекту антилокализации и уменьшению времени релаксации спина на три порядка величины по сравнению с другими подложками [121].

Две различные гетероструктуры ДПМ/графен были получены в работе [122]. Причём в графене, положенном на слой WSe_2 , наблюдалась очень высокая подвижность, $7000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Показано, что такой сэндвич может служить основой туннельных полевых транзисторов с высоким ON/OFF-отношением токов. Другая гетероструктура, $\text{MoS}_2/\text{графен}$, применяющаяся в аноде суперконденсатора, является более стабильной и обладает большей ёмкостью, чем MoS_2 . Бислой $\text{SnS}_2/\text{графен}$ лучше восстанавливается, чем SnS_2 . Увеличенные электрохимические показатели такой структуры обусловлены 2D гетероинтерфейсом между сульфидом металла и графеном. Кроме того, поскольку в элементах питания литий взаимодействует как с графеном, так и с ДПМ, энергия его адсорбции больше, чем в однокомпонентной системе (с графеном или ДПМ). Синергетический эффект, по всей видимости, связан с перераспределением заряда вокруг графена [123].

Рассматриваемое соединение $\text{MoS}_2/\text{графен}$ как соединение полупроводника с полуметаллом демонстрирует барьер Шоттки. Теоретически было показано, что величина этого барьера может изменяться под действием внешних условий. Например, при увеличении расстояния между графеном и MoS_2 барьер n-типа снижается за счёт уменьшения химического взаимодействия, приво-

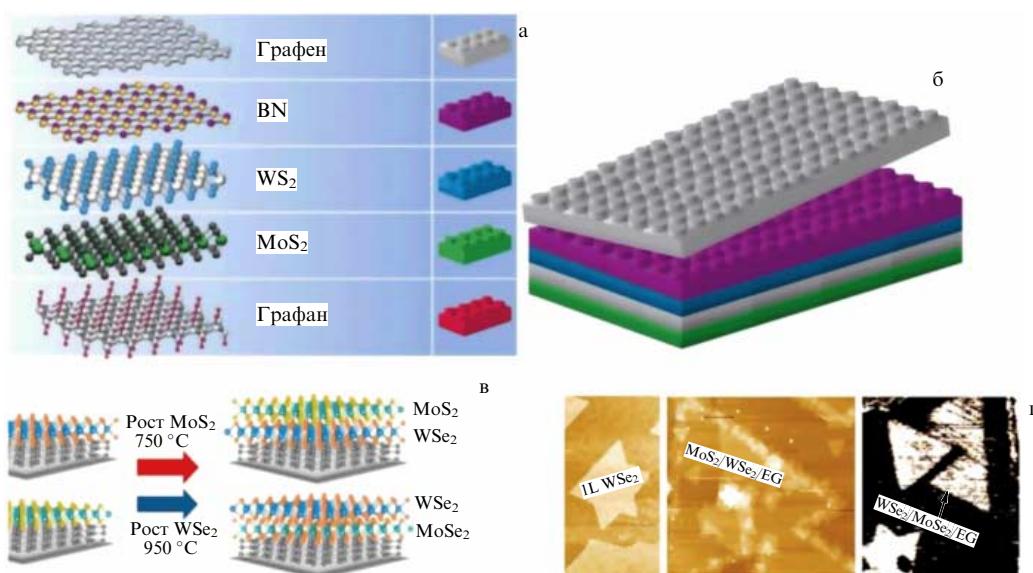


Рис. 10. Многослойные кристаллы: (а) набор 2D структур, (б) модель сборки гетероструктуры из них, подобно сборке материала из пластин в игре Lego [73]; (в) схема роста и (г) микрофотографии слоёв MoS_2 на WSe_2 и WSe_2 на MoSe_2 , выращенных на подложке из трёх слоёв графена [119].

дящего к меньшему переносу электронов (барьерный потенциал $\Phi_{\text{Bn}} = 0,49, 0,25, 0,06$ и $0,04$ эВ для расстояний $D = 2,7, 3,0, 3,5$ и $4,0$ Å соответственно). Применение вертикального электрического поля величиной более $0,6$ В Å⁻¹ приводит к трансформации барьера Шоттки n-типа в p-тип. Отрицательное электрическое поле, величина которого менее $-0,6$ В Å⁻¹, приводит к уменьшению барьера до значения менее $0,1$ эВ, а электрическое поле более $-0,6$ В Å⁻¹ приводит к трансформации контакта Шоттки в омический [124]. Ранее подобный эффект наблюдался для гетероструктуры WS₂/графен в работе [125].

Гетероструктуры можно получать и с помощью гидротермической реакции. Например, таким методом были приготовлены композиты MoSe₂ и MoSe₂/графен [126]. Для этого Na₂MoO₄ и гидрат селена растворялись в дистиллированной воде при нагреве до 200 °C в течение 10 ч. Для получения гибрида в дистиллированную воду добавляли оксид графена, и этот состав высушивали в вакууме. Полученный композит имел структуру, похожую на цветок, в которой присутствуют тонкие пленки MoSe₂. Количество слоёв варьировалось от 1 до 10. Пики в спектре комбинационного рассеяния света говорят о беспорядочном распределении пленок. Основная масса материала MoSe₂ имела гексагональную атомную упаковку. Некоторые частицы имели толщину более 5 нм, другие — меньшие размеры (1–2 нм).

3.4.3. Структуры MoS₂/M/графен (G) с атомами металла между слоями. Известно, что атомы рения могут замещать атомы молибдена в слое MoS₂ — структура Mo(Re)S₂ [127], либо находиться между слоями, связанными ван-дер-ваальсовым взаимодействием — структура MoS₂(Re)/G [128]. Новые металлические структуры MoS₂/графен с внедрением атомов рения между слоями были исследованы в работе [129], где показано, что изменения электронных свойств структуры можно добиться поворотом слоя графена на угол $\varphi = 30^\circ$ относительно дисульфида молибдена. Атом Re может заменять атом молибдена в слое MoS₂ либо располагаться между слоями, взаимодействуя преимущественно

с тремя атомами серы и шестью атомами углерода. В последнем случае обнаружена высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми, что говорит о высокой металлическости бислоя MoS₂(Re)/30° графен по сравнению с исследованными ранее бислойными структурами [130].

Далее были рассмотрены случаи подобных структур с большим количеством атомов рения: слой графена, связанный с MoS₂ через два атома рения (MoS₂(2Re)/G) в комбинациях слоёв $\varphi = 0^\circ$ (параллельная) и $\varphi = 30^\circ$ (перпендикулярная). На рисунке 11а, б приведена схема атомных структур сонаправленных слоёв графена и дисульфида молибдена в параллельной схеме Mo(Re)S₂/(Re)/G (встроенный в MoS₂ слой Re и атом Re между слоями в ромбической сверхъячейке MoS₂(8Z,8Z)/G(10Z,10Z) с зигзагными краями с параметром ячейки $L \approx 21,3$ Å) при "близком" расположении двух атомов рения — 4,33 Å (рис. 11а) и "далеком" — 6,88 Å (рис. 11б), а также рассчитаны их электронные спектры. Получено, что в случае близкого расположения структура является узкозонным полупроводником с запрещённой зоной $E_g = 0,07$ эВ при существенном взаимодействии атомов рения через слой MoS₂, а увеличение в гетероструктуре расстояния между атомами рения до 6,88 Å приводит к исчезновению щели — структура оказывается металлической.

В "перпендикулярной" структуре с поворотом одного слоя относительно другого на 30° с ромбической сверхъячейкой MoS₂(8Z,8Z)/G(5A,5A) (рис. 11в, г), где влияние межслойного атома Re существенно искажает электронный спектр графенового слоя за счёт нарушения его симметрии и переноса на него заряда [130], получено: 1) в случае близкого расположения двух атомов рения (5,32 Å) структура является узкозонным полупроводником с запрещённой зоной $E_g = 0,11$ эВ, 2) увеличение расстояния между атомами рения до 7,37 Å приводит к исчезновению щели — структура оказывается металлической с высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

Аналогичное превращение структур ДПМ/графен в 2D металл было теоретически изучено на примере внедрения атома молибдена в MoS₂/графен с образованием

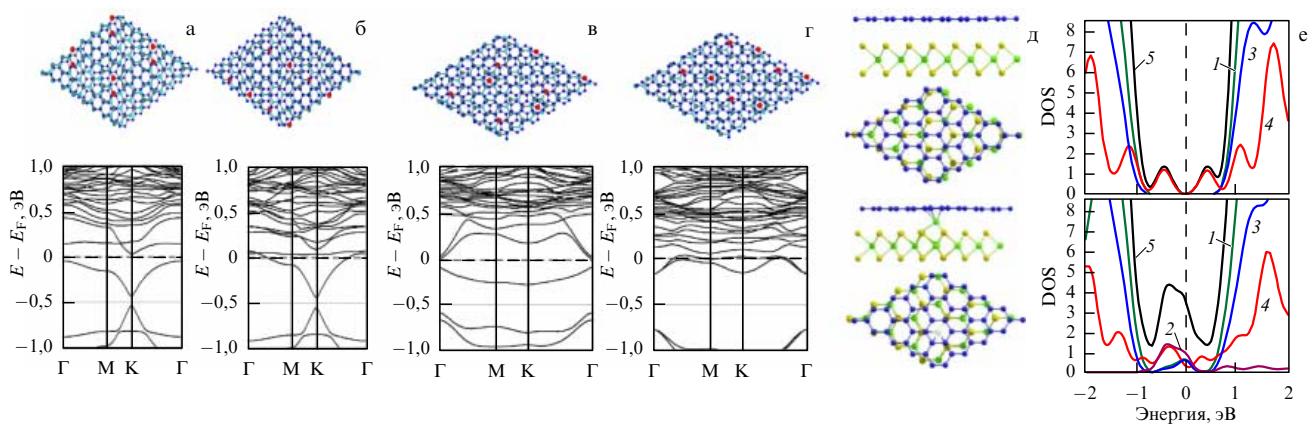


Рис. 11. (В цвете онлайн.) "Параллельная" (а, б) и "перпендикулярная" (в, г) схемы и электронные спектры структур Mo(Re)S₂/(Re)/G с "близким" (а, в) и "далёким" (б, г) расположением атомов рения (они на краю сверхъячейки замещают атомы молибдена в слое MoS₂) [129]. (д) Атомная структура MoS₂/G без дополнительного атома Mo с атомом молибдена между слоями; (е) плотности электронных состояний (DOS) около уровня Ферми ($E = 0$) для соответствующих структур на рис. д: парциальные DOS для d-орбиталей атомов Mo в слое — зелёная линия (1), d-орбиталей дополнительных атомов Mo — розовая (2), p-орбиталей атомов серы в слое — синяя линия (3), p-орбиталей C-атомов в графене — красная линия (4), общая DOS — чёрная линия (5) [29].

структуры MoS₂/(Mo)/графен [131]. В процессе создания гетероструктуры, перед тем как на один слой наносить второй, предлагается адсорбировать малую концентрацию металлических атомов на поверхности первого слоя, а затем, поверх, наносить следующий слой. Авторы [131] сначала провели исследование процесса адсорбции атомов молибдена на поверхность MoS₂. Помимо выявленной сильной энергии связи атома молибдена с атомом серы ДПМ-слоя, была проведена оценка процесса миграции атомов молибдена на поверхности MoS₂-барьер (~ 1 эВ): перехода атома Mo с одного S-атома на соседний. Из оценки следует, что при повышении температуры атомы молибдена могут свободно перемещаться по поверхности слоя MoS₂. Таким образом, при большой концентрации атомов молибдена на поверхности должна происходить их кластеризация, и эти металлические кластеры, ослабляя силы ван-дер-Ваальса между поверхностью MoS₂ и графеном, могут расщепить слои структуры. При наложении графена на поверхность MoS₂ с дополнительными атомами Mo на ней (один атом на ячейку 4×4 MoS₂ с краем типа "зигзаг") происходит перераспределение зарядов и образование ковалентного связывания между слоями, что превращает бислой в металл с высокой плотностью состояний на уровне Ферми.

Все рассмотренные структуры энергетически устойчивы. Бислои MoS₂/M/графен найдут приложения, например, в качестве металлических нанопроводов в наноэлектронных устройствах.

В одном из последних обзоров суммированы результаты по приготовлению других гетероструктур ДПМ/графен [132].

3.4.4. ДПМ-гетероструктуры со слоями фуллеренов C₆₀. В настоящее время существенно возрос интерес к композитным материалам, состоящим из соединения фуллеренов с различными наноструктурами. Примером таких материалов являются фуллерены внутри углеродных нанотрубок — C₆₀@УНТ [133] — или между графеновыми слоями [134]. Недавно авторы работы [135] получили подобные нанокомпозиты из монослоёв C₆₀ и MoS₂ методом поверхностного осаждения фуллеренов на MoS₂ в растворителе и последующего их шаблонирования. Им удалось создать гибридные ван-дер-ваальсовые гетеропереходы (рис. 12) в комбинации слоевой структуры C₆₀/MoS₂ (50 нм) с плоскими электродами из оксида олова-индия (ITO) и Al.

На таком устройстве диодной конфигурации наблюдался прямой перенос заряда и резистивное переключение с низким напряжением нагрузки/перезагрузки (~ 3 В) при его приложении перпендикулярно слоям C₆₀/MoS₂, а также устойчивое повторение электрической бистабильности ($> 10^4$ раз). Такой эффект перезаписываемой энергонезависимой "памяти" возникал из-за управляемого электрическим полем туннелирования электронов через эффективные р–п-нанопереходы на границах C₆₀/MoS₂. Высокое стабильное отношение ON/OFF-токов ($\sim 10^5$) в полученной ячейке даёт возможность прогнозировать её применение в устройствах с долговременной операционной памятью. Предложенный метод шаблонирования открывает путь для исследований переноса заряда через границу раздела органический слой/2D полупроводник. Он позволит массово изготавливать р–п-гетеропереходы из структур ДПМ/C₆₀.

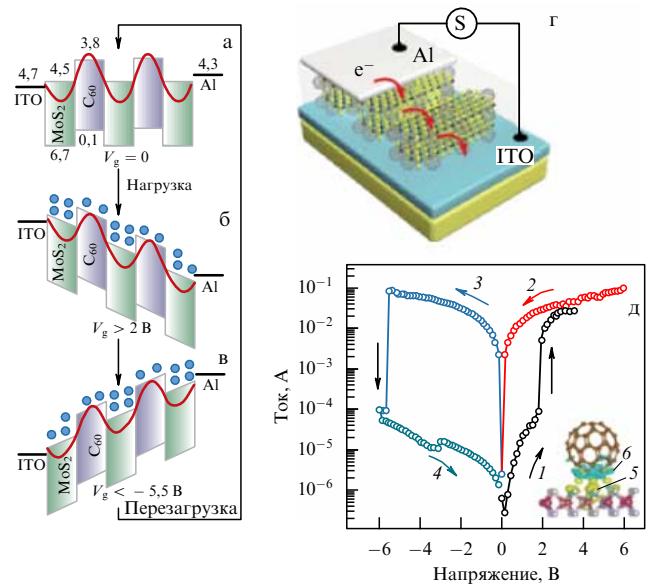


Рис. 12. Механизм зарядового транспорта через р–п-переходы системы слоёв C₆₀/MoS₂ [135]: схема энергетических уровней при $V_g = 0$ (а), при включении приложенного напряжения выше 2,0 В, когда уменьшение переходных барьеров приводит к протеканию большого тока I_{on} (б), при включении напряжения перезагрузки ниже $-5,5$ В, приводящего к протеканию малого тока I_{off} (в); схема диодного устройства флеш-памяти (г); вольт-амперная характеристика одного цикла со схемой распределения заряда до и после образования перехода C₆₀/MoS₂ — жёлтая (5) и голубая (6) области (д).

Отметим, что ранее, в 2013 г. [136], была получена ячейка памяти, работающая при приложении поперечного управляющего электрического поля и впервые использующая 2D ДПМ, на основе гетероструктуры MoS₂/графен/h-BN на SiO₂-подложке, но с более низкими её характеристиками, чем в рассмотренной выше системе C₆₀/MoS₂ с р–п-переходами.

Поскольку молекулы фуллеренов C₆₀ являются хорошими акцепторами, в бислойе ДПМ/C₆₀ будут изменяться электронные свойства, присущие отдельным компонентам. Поэтому недавно [137] в рамках метода DFT было предпринято исследование других комбинированных структур: MoS₂/C₆₀, G/C₆₀, G/MoS₂ и G/MoS₂/C₆₀/G (рис. 13).

Так, в бислойе MoS₂/C₆₀ вследствие слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между плёнкой MoS₂ и фуллеренами зонная структура представляет собой суперпозицию зон её составных частей (см. рис. 13), но со сдвигом уровня Ферми. Ширина запрещённой зоны этого бислоя равна 0,75 эВ. Таким образом, наличие слоя плотноупакованных фуллеренов на поверхности дисульфида молибдена приводит к его допированию и уменьшению запрещённой зоны.

В сэндвиче G/MoS₂/C₆₀/G энергетический спектр также можно представить как суперпозицию зонных структур листа MoS₂, слоя из фуллеренов C₆₀ и листов графена. Такая структура обладает металлической проводимостью с низкой плотностью электронных состояний (DOS) вблизи уровня Ферми, которые соответствуют двум внешним графеновым слоям. В таком сэндвиче область высоких значений DOS существенно расширяется по сравнению с другими структурами (см. рис. 13): имеются дополнительные пики в диапазонах энергий 0,2–0,6, 1,3–1,6 и 2,1–2,5 эВ, а также в области

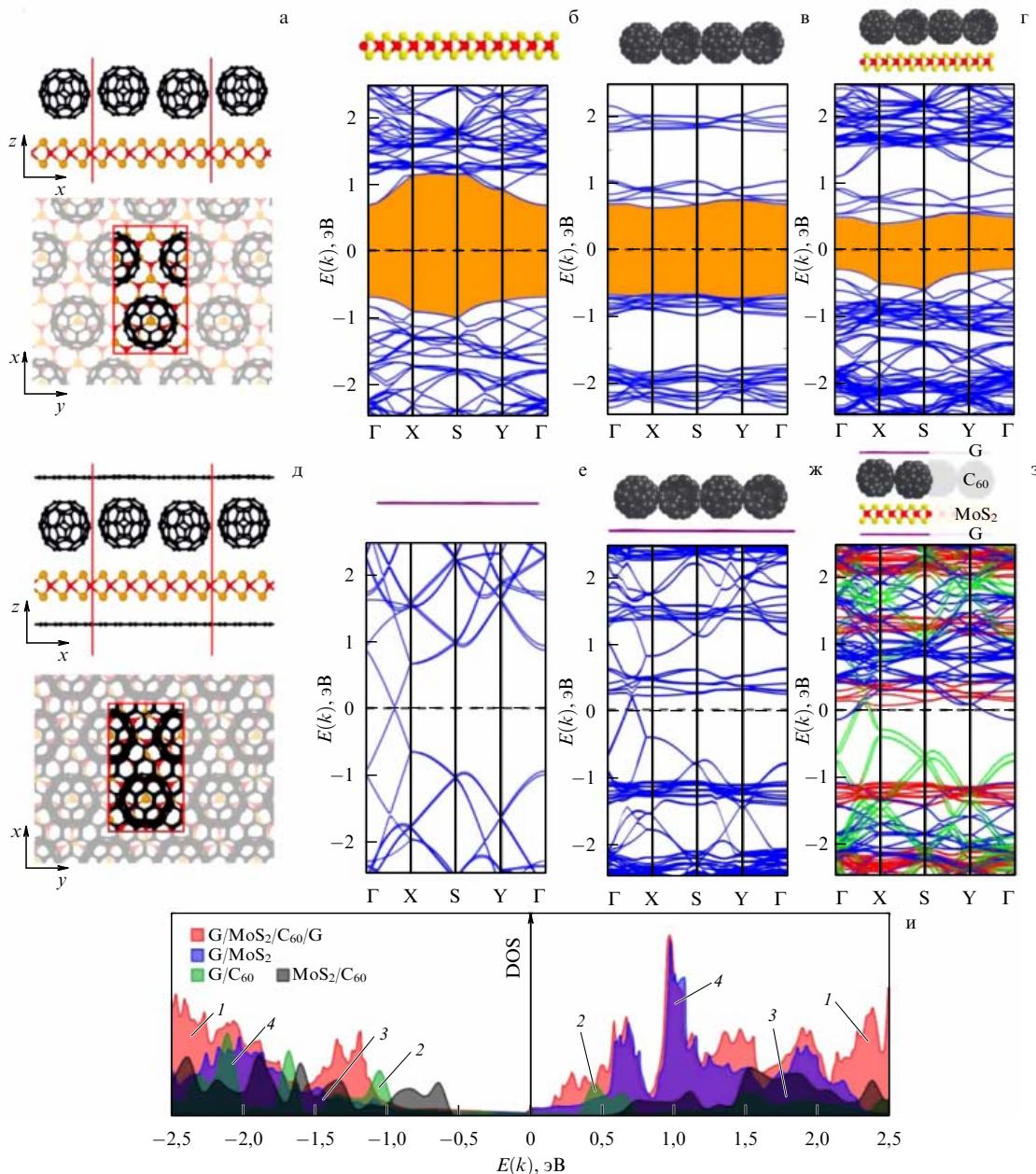


Рис. 13. (В цвете онлайн.) Атомная структура (а) и энергетический спектр квазидвумерной гетероструктуры G/C₆₀: её составляющих (б, в), а также всей структуры (г). Атомная структура (д) и энергетический спектр G/C₆₀/MoS₂/G: её составляющих (е, ж), а также всей структуры (з). Красным прямоугольником выделена элементарная ячейка структуры. (и) Распределение плотности электронных состояний (DOS) по энергии для гетероструктуры G/MoS₂/C₆₀/G (красный цвет (1)), композитной структуры G/C₆₀ (зелёный цвет (2)) и MoS₂/C₆₀ (чёрный цвет (3)) в сравнении со структурой G/MoS₂ (синий цвет (4)) [137].

энергий от -1 до -1,6, от -2,1 до -2,5 эВ. Фуллерены могут играть роль акцепторов для фотоэлектронов, в то время как графеновые монослои являются электродами для фототока. Этот факт позволяет рассматривать сэндвич G/MoS₂/C₆₀/G в качестве эффективного материала для фотовольтаических элементов. Делается вывод, что предложенная гетероструктура будет перспективна для использования в фотовольтаике в качестве элементов солнечных батарей.

3.4.5. Бислои из 2D полярных и ДПМ-слоёв. Графеноподобным 2D полярным материалам в настоящее время уделяется особое внимание с точки зрения как их создания, так и теоретического обоснования их стабиль-

ного существования [138, 139]. Так, Клесоном и др. [140] ещё в 2005 г. наблюдались монослои гексагональной фазы оксида цинка (ZnO) с кристаллической структурой цинковой обманки. Поскольку атомы цинка с атомами серы могут организоваться в структуру, подобную ZnO, то можно было бы ожидать в бислое ZnO/MoS₂ сильной перестройки геометрии и, следовательно, спектра относительно спектров его составляющих. Небольшая разность между параметрами ячеек дисульфида молибдена и оксида цинка (3,17 и 3,28 Å соответственно) позволяет говорить о возможном получении таких гетероструктур без сильных механических деформаций слоёв.

В работе [141] были исследованы методом DFT с использованием функционала Пердью – Бурке – Эрнцер-

хова (PBE) электронные свойства гетероструктур на основе таких бислоёв. Наиболее энергетически выгодной оказалась структура MoS₂/ZnO при расположении атомов цинка в основном над атомами серы. Расчёт показал, что, в отличие от непрямой запрещённой зоны в спектре бислоя MoS₂/ZnO ($E_g = 0,8$ эВ), гетероструктура G/MoS₂/ZnO/G имеет в зонном спектре ветви от графеновых слоёв с дираковской точкой выше уровня Ферми и прямозонную диэлектрическую щель величиной 0,72 эВ. Широкие области высоких значений DOS имеются в валентной зоне и зоне проводимости, что связано с существенным переносом заряда между слоями и его локализацией. Несимметричное распределение заряда поперёк слоёв даёт основание считать, что гетероструктура G/MoS₂/ZnO/G может проявлять заметные фотовольтаический и диодный эффекты при приложении поперечного электрического поля.

Отметим также недавний обзор, в котором приводятся результаты исследований гетероструктур на основе ДПМ и графена [142].

4. Дефектные и допированные структуры

Обычно в рамках эксперимента затруднительным является получение бездефектных объектов. Формирование дефектов и допирование атомами других элементов может значительно изменять физические и химические свойства материалов и открывать новые перспективы для их применения.

Возможные дефекты в дихалькогенидах переходных металлов были классифицированы в работе [143]. Их можно разделить на 0D, 1D и 2D. 0D дефекты — самые простые и наиболее распространённые: вакансии, атадомы и примесные атомы, замещающие основные, а также агломераты дефектов. 1D дефекты — линии топологических дефектов, пассивированные границы нанолент или плоского фрагмента, а также граница слоистого нарастания одного материала на другом. 2D дефекты представляют собой наросшие монослойные фрагменты того же состава, вкрапленные или наросшие фрагменты другого состава, вспученные или искривлённые области поверхности, в том числе её рябь. Например, для отдельного листа MoS₂ микроразмера [144], так же как и для графена, наблюдается искажение поверхности в виде ряби высотой порядка нанометра.

Основными природными дефектами ДПМ являются вакансии атомов металлов и халькогенов, атадомы, примеси других атомов, а также внедрённые между слоями атомы или замещение одного атома материала другим (Mo вместо X или X вместо Mo). Для дисульфида молибдена при высокой температуре концентрация вакансий атомов серы может достигать 10^{10} см⁻², а при наличии атомов рения — до 10^{11} см⁻². Таким образом, S-вакансия является наиболее часто встречающимся естественным дефектом ДПМ [145]. Кроме того, вакансии могут быть образованы искусственными методами, например напылением Ag⁺ для последующего удаления атомов серы в MoS₂ [146]. Наличие вакансий можно обнаружить визуально на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Другой универсальный показатель наличия вакансий — увеличение интенсивности поглощения и красное смещение оптического поглощения [147].

Для того чтобы понять изменение структуры 2D ДПМ-слоя в присутствии дефектов, были рассчитаны

энергии образования основных дефектов [148, 149]. Так, в MoS₂ для энергии образования вакансии S и присоединения атадома S получены значения примерно 1 эВ, для вакансии Mo и атадома Mo энергия образования имеет большее значение (~ 4 эВ) [148]. Атадом серы электрически нейтрален. Наличие вакансий влияет на электронные и оптические свойства. Впервые на примере WS₂ было предсказано, что наличие вакансии приводит к поляризации спина вблизи дефекта за счёт ионного характера связи W—S и наличия несвязанного электрона вблизи вакансии [147]. Этот эффект может быть использован для создания магнитного 2D материала.

С помощью комбинации методов ПЭМ высокого разрешения и *ab initio* моделирования [150] было показано, что вакансии в монослое MoS₂ при внешних воздействиях обладают мобильностью и склонностью к агломерации с образованием линий дефектов. Энергетический барьер миграции одной вакансии составляет 2,3 эВ. Это достаточно большой барьер для значительной диффузии при комнатной температуре, но вполне достижимый при внешних воздействиях, например, продолжительной бомбардировке электронами. Отмечено, что при наличии большого числа вакансий в рассматриваемой области величина барьера значительно уменьшается (до 0,8 эВ), а скорость миграции соответственно увеличивается. Направление формирования линий вакансий можно контролировать путём приложения механического напряжения. Изображение единичной линии вакансий представлено на рис. 14. В слое возможно образование и двойной линии дефектов из двух рядов вакансий серы, расположенных друг над другом [150].

С помощью сканирующего электронного микроскопа была изучена структура MoS₂, полученного методом химического осаждения из газовой фазы [97]. На монослоях наблюдались линии дефектов (длиной до 100 нм) и локальное нарастание вторых слоёв. Большинство таких локальных наросших участков имеет треугольную форму. Данные дефекты приводят к уменьшению фотoluminesценции [97].

В слоях ДПМ наблюдалось формирование и другого дефекта — вращение связи Mo-X на 60° [151] — подобного дефекту Стоуна–Уэльса в углеродной sp²-структуре [152]. Он возникает при локальном повороте одной C–C-связи на угол 90°, что приводит к образованию двух пентагонов и двух гептагонов вместо соединённых друг с другом четырёх гексагонов. Наличие дефекта Стоуна–Уэльса в ДПМ маловероятно с энергетической точки зрения вследствие полярной природы химических связей между разными атомами в таких системах. На рисунке 14 приведены схемы превращения дефектов типа Стоуна–Уэльса в "трилистник" при вращении связи Mo–S на 60°. Такой дефект может мигрировать, подобно точечному дефекту. Наличие трилистников в слое MoS₂ значительно влияет на его электронные свойства и изменяет модули упругости примерно на 4 %.

В монослое MoSe₂, выращенном методом молекуллярно-лучевой epitаксии в условиях дефицита селена (более точная формула MoSe_{1,983}), наблюдается плотная сетка зеркальных границ (рис. 15). Это термодинамически стабильный линейный дефект. При очень большом количестве вакансий селена 2D лист становится нестабильным и деформируется в нанопроволоку [153].

Хорошо известно, что дефекты значительно изменяют электронную структуру вещества и приводят к

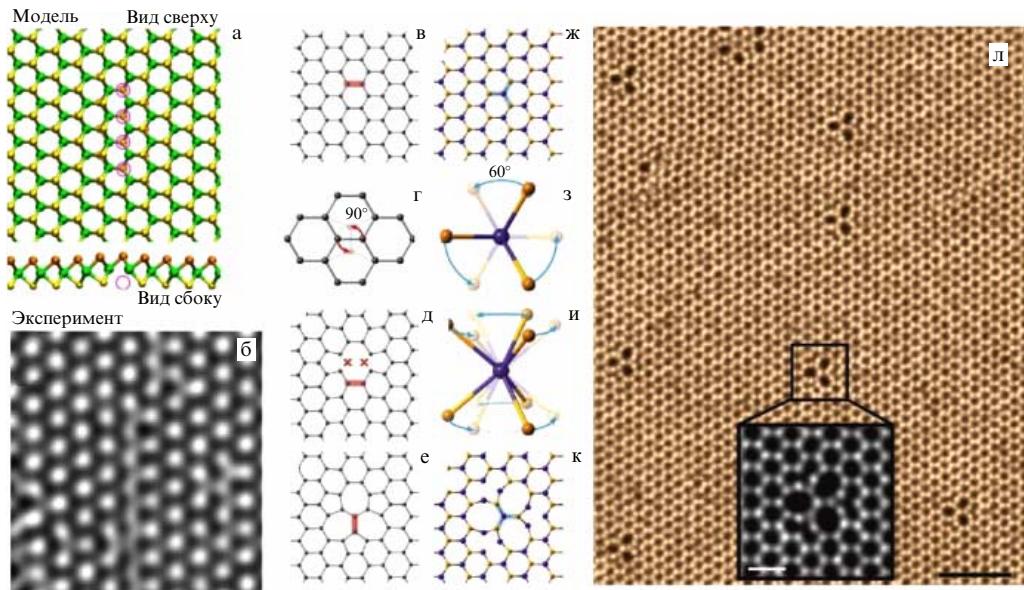


Рис. 14. Единичная линия вакансий в MoS₂: (а) модель (вид сверху и вид сбоку), (б) данные ПЭМ [150]. Модели ротационных дефектов в графене и ДПМ: (в) атомная модель листа, (г) вид сверху на схему образования дефекта Стоуна–Уэльса, (д) атомная модель графена с двойной вакансией, (е) модель трансформации дивакансии, (ж) атомная модель MX₂, (з, и) трёхмерное вращение связи M–X на 60° — вид сверху и перспектива соответственно; (к) атомная модель дефекта-трилистника, (л) изображение монослоя WSe₂ при 500 °C, плотность дефектов-трилистников примерно 5,1 %. Шкала 2 нм. (Из работы [151].)

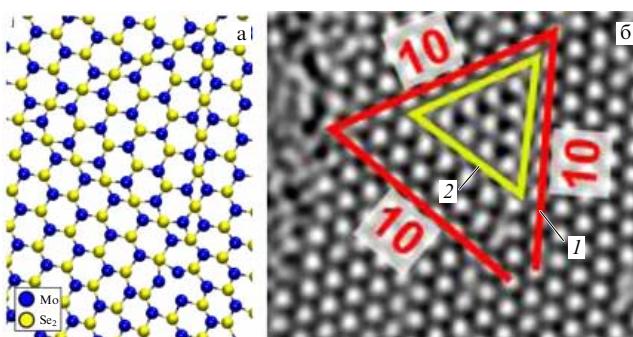


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Модель зеркальных границ в сетке монослоя MoSe₂, (б) их реальное изображение в ПЭМ в треугольной области слоя после облучения электронами с энергией 80 кэВ [153]. Линии проведены вдоль одиночной (красная (1)) и двойной (жёлтая (2)) вакансии. Число "10" обозначает количество дефектов.

появлению промежуточных энергетических состояний вблизи уровня Ферми. Данные состояния соответствуют сильной локализации электронной плотности вблизи дефектов и действуют как рассеивающие центры. Вследствие изменения электронной структуры изменяется электронный транспорт, а именно подвижность зарядов. В случае вакансий молибдена (при изменении состава структуры на 1,1 %) подвижность уменьшается до 75 % относительно бездефектной системы. Наличие вакансий серы приводит к увеличению электронной подвижности за счёт вклада локализованных электронов непосредственно в зону проводимости. Кроме дефектов, граничные условия также значительно влияют на проводимость ДПМ, причём проводимость сильно зависит от направления тока, так как её величина вдоль линий "зигзаг" больше, чем в направлении "кресло" [154].

На формирование дефектов в структурах может влиять, например, и изменение условий эксперимента в

Таблица 3. Структурные данные монослоёв графена, h-BN и 2H-MoS₂, имеющих гексагональную упаковку [156]

Материал	Атомный номер	Постоянная решётки, Å	Пороговая энергия смещения атома, эВ	Литература
Графен	C: 6	2,46	17	[158]
h-BN	B: 5 N: 7	2,51	B: 19 N: 23	[159]
2H-MoS ₂	S: 16 Mo: 42	3,2	S: 6,9 Mo: 20	[160]
MoSe ₂	Se: 34 Mo: 42		Se: 6,4	[160]
WS ₂	S: 16 W: 74		S: 7	[160]
WSe ₂	Se: 34 W: 74		Se: 6	[160]

процессе химического осаждения. Воздействие высокой температуры или ионная/электронная обработка приводят к появлению дефектов в уже изготовленных образцах [155]. Значения энергий, необходимых для формирования дефекта — удаления атомов из MoS₂, а также графена и h-BN, для сравнения приведены в табл. 3 [156]. Из табличных данных видно, что чем ниже расположен халькоген в таблице Менделеева, тем меньшее значение энергии необходимо для его смещения. Для атомов переходных металлов таких зависимостей нет. Группой авторов [157] были рассчитаны аналогичные параметры для многих других ДПМ.

На рисунке 16 представлена серия снимков последовательности разрастания дефекта — пример образования отверстий в слое MoS₂ при бомбардировке 80-кВ электронным пучком просвечивающего электронного

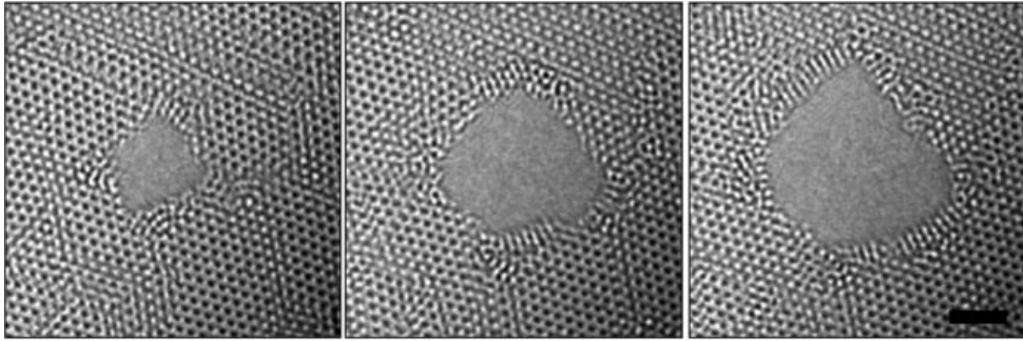


Рис. 16. ПЭМ-изображения отверстия, возникающего при последовательном воздействии пучка 80-кВ электронов на слой MoS₂. Масштаб линейки 1,5 нм [161].

микроскопа. Видно, что по краям отверстия наблюдается скопление аморфной фазы. Влиянию электронного и ионного облучения на 2D ДПМ посвящён недавний обзор [161].

4.1. Допирирование

Другим способом, изменяющим структуру и свойства материала, является допирирование атомами других элементов. Так, например, с помощью допирирования возможно увеличить плотность состояний на уровне Ферми [162]. Отличительной особенностью ДПМ является то, что допирирование возможно только донорами электронов. Это, по всей видимости, обусловлено тем, что акцепторные примеси, оказываясь заключёнными между отрицательно заряженными атомами халькогенов, вызывают сильное электростатическое отталкивание, делая существование таких соединений невозможным. Допирирование структур атомами I группы щелочных металлов (Li, Na) исследовано теоретически и экспериментально [163]. После допирирования щелочными металлами тип проводимости 2H- и 1T-фазы не меняется. Однако электронное допирирование дестабилизирует кристаллическую структуру 2H-MoS₂ и приводит к её трансформации в фазу 1T'. Гетероструктуры ДПМ, допирированные литием, могут быть использованы в качестве анодов в элементах питания, такое применение более подробно обсуждается в разделе 6.

Допирирование структур атомами IV группы переходных металлов (Ti, Zr) интересно с точки зрения трибологического применения. Поскольку атомы металлов IV группы имеют максимальную степень окисления, ион такого металла может быть изовалентно заменён на другой ион (IV). Для MoS₂ сообщается об уменьшении трения при малом уровне Ti-допирирования (оптимальный уровень допирирования для этих целей составляет 15 %). Высокая концентрация примесей приводит к искажению решётки [164, 165].

Допирирование структур атомами V группы (V, Nb) приводит к увеличению электрической проводимости и концентрации носителей зарядов в ДПМ-материалах в 20 и 40 раз соответственно [166, 167].

Допирирование ДПМ атомами VI группы (Cr) приводит к структурным изменениям в геометрии материала, увеличивает эластичные свойства и делает его морфологию более зернистой [168]. Допирирование SnSe атомами Ga, As или Sb приводит к появлению полупроводящих свойств, а атомами In — полуметаллических свойств

[169]. Выбор допирирующего элемента, его концентрации и метода внедрения как для монохалькогенидов, так и для дихалькогенидов переходных металлов может значительно изменять различные свойства материала, делая его применение более интересным для той или иной области науки и технологии.

Существует много работ по физической адсорбции тиолов на MoS₂ [170, 171]. Вследствие отсутствия химической связи тиолы могут быть в дальнейшем легко извлечены. Таким образом, ДПМ-слои могут выступать как подложки для перемещения биомолекул.

5. Свойства дихалькогенидов переходных металлов

5.1. Электронные свойства

На сегодняшний день известно большое количество работ по изучению электронной структуры дихалькогенидов переходных металлов как теоретическими [172–178], так и экспериментальными методами [179–182]. Электронные свойства ДПМ сильно зависят от количества слоёв и их расположения [183]: с уменьшением количества слоёв происходит переход непрямой запрещённой зоны в прямую. Она лежит примерно на 0,6 эВ ниже [178, 179, 184–191]. Например, для монослоя MoS₂ расщепление кристаллического поля d-орбиталей приводит к прямой запрещённой зоне в 1,8 эВ в точке K (рис. 17). Этот материал может быть использован в фотонных детекторах. В монослое MoS₂ наблюдается расщепление зоны из-за отсутствия центра инверсии. Для валентной зоны максимальные и минимальные значения достигаются в точках Г и К соответственно. Для зоны проводимости минимальное значение приходится на K, максимальное — на точки Г и M [38]. Эффективные массы вблизи точки K равны: $m_e^* = 0,54$ для электронов в зоне проводимости и $m_p^* = 0,44$ для дырок в валентной зоне. Точные величины энергетических зазоров и эффективных масс в MX₂ по-прежнему дебатируются из-за недостатка прямых измерений этих параметров.

Многослойные структуры имеют непрямую щель: переход Г—K из точки Г валентной зоны в точку K зоны проводимости (рис. 17a). Изменение в зонной структуре при изменении, например, количества слоёв MoS₂ вызвано эффектом квантового туннелирования между слоями и является результатом изменения гибридизации pz-орбиталей атомов серы и d-орбиталей атомов

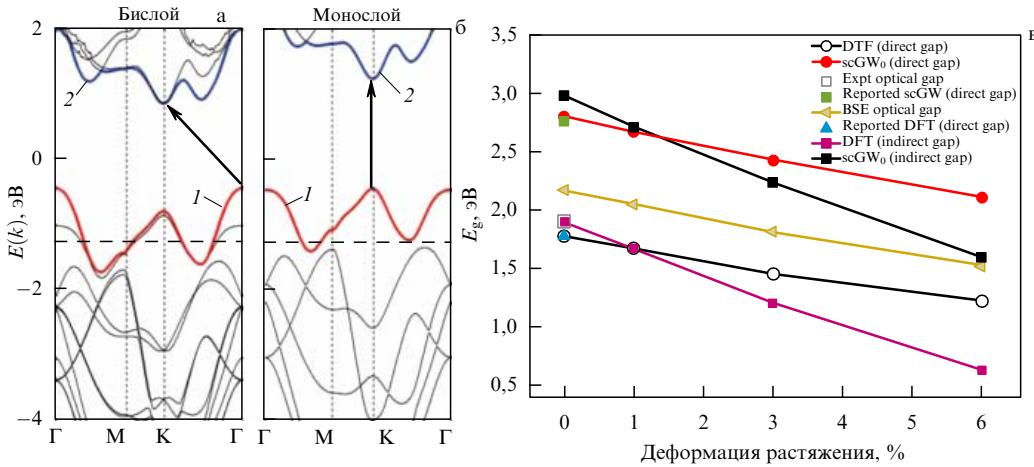


Рис. 17. Зонная структура бислой (а) и монослоя (б) MoS₂. (в) Расчёты значений их прямой и непрямой оптической щели как функции биаксиальной деформации [192]. Красная ветвь (1) соответствует валентной зоне, синяя (2) — зоне проводимости.

молибдена [179]. Прямой оптический переход в монослое MoS₂ происходит в точке K зоны Бриллюэна [192]. Впервые данный факт смогла подтвердить экспериментально американо-китайская группа [180]. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии ими был получен набор высококачественных плёнок MoS₂ с толщинами от одного до восьми монослоёв. На этих образцах были измерены *in situ* спектры фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), дающие информацию о законах дисперсии электронов валентной зоны. Они подтвердили теоретические расчёты [192, 193]. Исключением среди 2D ДПМ-слоёв является только структура ReS₂, в которой запрещённая зона не изменяется с увеличением количества слоёв из-за слабого взаимодействия между слоями, обусловленного отсутствием упорядоченной укладки [46].

Прикладывая одноосное растяжение и вызывая сдвиговые деформации, можно значительно уменьшить запрещённую зону монослоя ДПМ [192]. Так, монослой MoS₂ может стать металлическим при двухосном растяжении более 10 % или при сжатии более 15 % [193]. Удлинение может также повысить подвижность носителей в однослойном MoS₂. Спектры фотолюминесценции для нескольких слоёв MoS₂ показали, что ширина запрещённой зоны уменьшается на 120 мэВ при 1%-ном одноосном растяжении бислой MoS₂ [194], в то время как в трёхслойном MoS₂ она увеличивается примерно на 300 мэВ при 1%-ном двухосном сжатии [195].

В двумерных слоях перенос и рассеяние носителей зарядов ограничены плоскостью материала. Поэтому подвижность носителей зарядов в ДПМ-слоях имеет более сильную зависимость от температуры, чем в объёмных образцах. При низких температурах рассеяние на акустических фонах принимает доминирующий характер, тогда как при высоких температурах основной вклад идёт от рассеяния на оптических фонах [196].

Электронная структура ДПМ чётко зависит от координационного окружения переходного металла и количества его d-электронов. Атомы металла отдают четыре электрона, и, таким образом, степень окисления атомов металла и халькогена составляет +4 и -2 соответственно. Наполовину заполненная d-орбиталь группы переходных металлов (Cr, Mo, W) приводит к появлению полупроводниковых свойств ДПМ, причём наблюдается уменьшение запрещённой зоны с увеличением

атомного номера халькогена. 2D ДПМ-материалы могут быть диэлектриками (HfS₂), полупроводниками (MoS₂, WS₂), полуметаллами (WTe₂, TiSe₂) и настоящими металлами (NbS₂ и VSe₂), а также сверхпроводниками (NbSe₂, TaS₂). Запрещённые зоны многих MX₂-соединений были рассчитаны ранее методом теории функционала плотности [47, 197]. На рисунке 18 представлены величины запрещённых зон для многих ди-халькогенидов переходных металлов в зависимости от числа слоёв.

Как отмечалось ранее, электронные свойства ДПМ зависят не только от количества, расположения и комбинации слоёв в материалах, но и от наличия дефектов [198]. Например, наиболее часто встречаемым дефектом в отшелушенном слое MoS₂ высокой чистоты является вакансия атома серы [199]. Такая вакансия приводит к появлению неспаренных электронов в решётке и n-допированию слоя материала, а избыток серы — к p-типу проводимости полупроводника. Одновременно могут встречаться p- и n-тип в различных областях образца, поэтому в эксперименте нужно всегда уделять внимание локальной стехиометрии материалов [200].

Однослойные ДПМ, так же как и графен, очень чувствительны к внешним условиям. Например, при обработке плёнок кислородной плазмой наблюдается снижение подвижности зарядов и проводимости из-за вкрапления в структуру непроводящих доменов MO₃ (M — металл). Эти параметры, зависящие линейно от времени

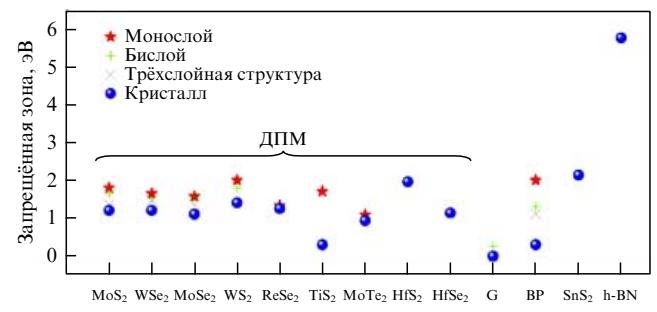


Рис. 18. Оптические запрещённые зоны в зависимости от количества слоёв для основных ДПМ и других 2D материалов: графена (G), чёрного фосфора (BP), SnS₂ и h-BN [197].

обработки плёнок, могут снижаться на четыре порядка [201]. Обнаружена чёткая зависимость изменения плотности зарядов от температуры. При этом с увеличением температуры увеличивается проводимость плёнок [202].

5.2. Механические и пьезоэлектрические свойства

Механические деформации существенно влияют на электронные и оптические свойства ДПМ-слоёв. В работах [194, 203, 204] установлена линейная зависимость в изменении оптической щели $E_g(\varepsilon)$ слоя MoS_2 , вызванном механическими деформациями (ε). Эта зависимость может быть использована для изготовления механически управляемых фотодиодов. Схемы реализации различных нагрузок на слои MoS_2 представлены на рис. 19 [205, 206]. Там же приведено сравнение результатов расчётов с экспериментальными данными для зависимости $E_g(\varepsilon)$. Аналогичный эффект предсказывается и для нанолент WX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$), подвергнутых механическим напряжениям [207]. В них происходит и перераспределение электронной плотности, и сдвиг уровня Ферми (рис. 19б).

При относительно небольшом росте деформаций (< 0,5 %) наблюдается также линейная зависимость в уменьшении пиковых энергий экситонного поглощения слоя MoS_2 [203]. Расчётные значения прямой и непрямой запрещённых зон в структурах MoS_2 как функции биаксиального напряжения приводятся в работе [192] (рис. 17в). Выявлено, что ширина запрещённой зоны уменьшается

при приложении внешнего механического напряжения или внешнего электрического поля вплоть до достижения металлической проводимости для монослоёв MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 и бислойных гетероструктур на их основе [208], а также для TiS_2 , CrS_2 , CrSe_2 и CrTe_2 [209]. Но данная зависимость относится не ко всем ДПМ. Так, запрещённая зона ZrS_2 , ZrSe_2 , HfS_2 и HfSe_2 увеличивается при приложении механических нагрузок вплоть до 6–8 %, а затем уменьшается [209]. При растяжении соединений с теллуром (ZrTe_2 , HfTe_2) вначале ширина запрещённой зоны не меняется до достижения 4 % и 2 % соответственно, а затем увеличивается. В недавней работе [210] проведено моделирование в рамках приближения сильной связи изменения электронных свойств вблизи точки К зоны Бриллюэна для различных монослоёв ДПМ при их механических деформациях, включая изгиб. Впервые описано изменение эффективных масс и щели E_g , появление при искривлении решётки эффективного магнитного поля.

Ао и др. [211] было выявлено, что сжатие и растяжение монослоёв SnS_2 и ZrS_2 приводят к различным нелинейным изменениям магнитного момента и ширины запрещённой зоны. Данная зависимость отражена на рис. 20. Для SnS_2 магнитный момент может достигать $4\mu_B$.

5.2.1. Пьезоэлектричество в ДМП-структуратах. В настоящее время пьезоматериалы широко применяются в датчиках и преобразователях энергии, электромеханиче-

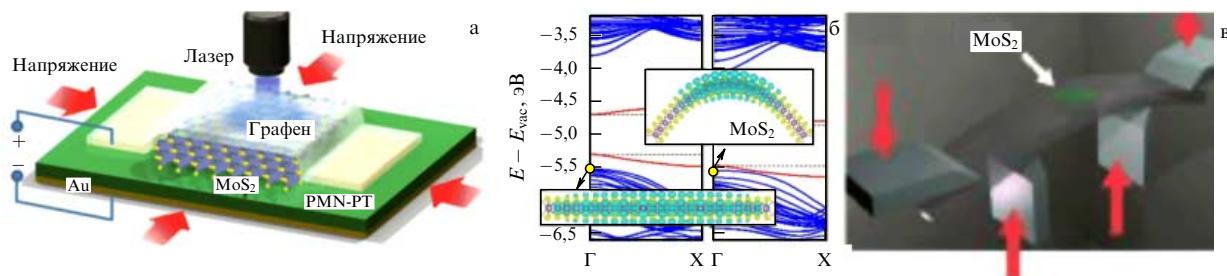


Рис. 19. Схемы приложения нагрузки на слои: (а) сдавливающие биаксиальные напряжения при использовании пьезоэлектрической подложки [205], PMN-PT — $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0,7} \cdot [\text{PbTiO}_3]_{0,3}$, (б) схема изгиба ленты MoS_2 , изменения распределения заряда и сдвига уровня Ферми до и после изгиба, (в) растягивающие аксиальные напряжения [206].

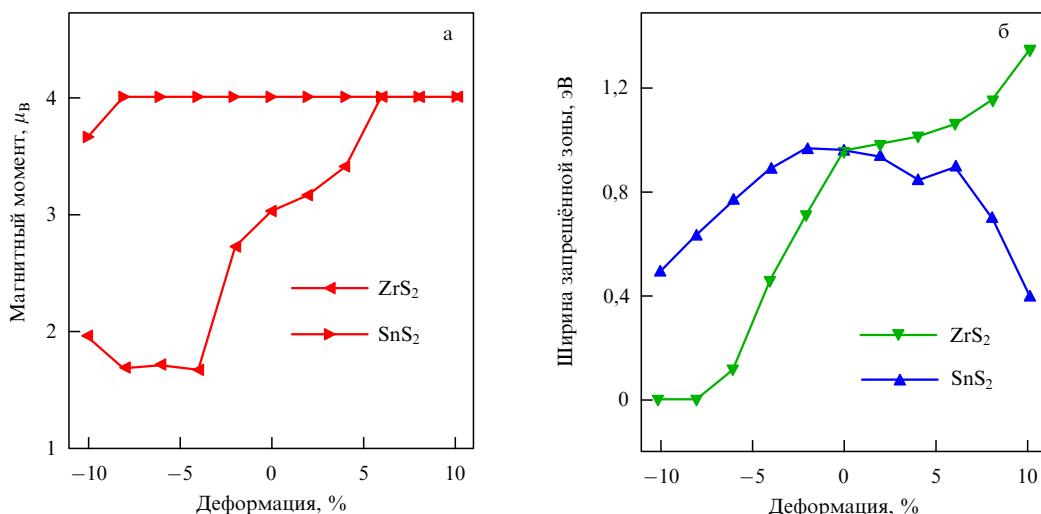


Рис. 20. Зависимость магнитного момента (а) и ширины запрещённой зоны (б) от деформации в монослоях ZrS_2 и SnS_2 [211].

Таблица 4. Пьезокоэффициенты, теоретическая оценка [212]

Материал	Отрелаксированная структура, $e_{11}(10^{-10} \text{ Кл м}^{-1})$	Неотрелаксированная структура, $e_{11}(10^{-10} \text{ Кл м}^{-1})$
2H-MoS ₂	3,06	3,64
2H-MoSe ₂	2,80	3,92
2H-MoTe ₂	2,98	5,43
2H-WS ₂	2,20	2,47
2H-WSe ₂	1,93	2,71
2H-WTe ₂	1,60	3,40

ских и других устройствах. Существует много естественных и синтетических пьезоэлектриков, и вот недавно к их семейству добавились слоистые ДПМ-материалы.

В работе [212] были рассчитаны пьезокоэффициенты для отрелаксированных и неотрелаксированных атомных конфигураций некоторых монослоёв ДПМ, которые приведены в табл. 4. Обнаружена периодическая зависимость в изменении пьезоэлектрических коэффициентов от расположения атомов в таблице Менделеева: движение вверх по VI группе переходных металлов или движение вверх по группе халькогенов увеличивает значение коэффициента.

В 2014 г. пьезоэффект был продемонстрирован впервые на MoS₂ с нечётным числом атомных слоёв [213]. Структуры с чётным числом слоёв пьезоэлектриками не являются. Так, один моносвой MoS₂ при величине сжатия 0,53 % генерирует ток 20 мА или электрическое напряжение 15 мВ, и соответствующее электромеханическое преобразование энергии составляет 5,08 %. С увеличением числа слоёв пьезоэффект уменьшался.

5.3. Оптические свойства

Изменение электронной структуры ДПМ-слоёв непосредственно отражается на их оптических свойствах. Наличие прямой запрещённой зоны, присущей многим дихалькогенидам переходных металлов, делает эти материалы многообещающими для разработки электрооптических устройств [197]. При переходе от многослойного полупроводника MoS₂ с непрямой запрещённой зоной к однослойной структуре — прямозонному полупроводнику — изменяются фотопроводимость, спектры поглощения и фотолюминесценции [176, 184]. Деформации ДПМ-слоёв приводят к смягчению фонов в рамановском КР-спектре (вырождению E'-моды), уменьшению оптической запрещённой зоны и интенсивности фотолюминесценции, переходу прямой запрещённой зоны в непрямую. Красное смещение пиков фотолюминесценции является индикатором деформационного уменьшения ширины запрещённой зоны как для монослоя, так и для бислоя MoS₂ [185].

Электролюминесценция в различных слоистых гетероструктурах, включающих ДПМ-слои, такие как MoS₂, WS₂, WSe₂ и т.д., наблюдалась несколькими группами исследователей [186–188]. Светодиоды из этих материалов демонстрируют эффективную эмиссию света в широком диапазоне.

ДПМ являются перспективными материалами для фотовольтаических устройств, поскольку они хорошо поглощают свет. Важной характеристикой для них слу-

жит перенос заряда через интерфейсное соединение. Гетероструктуры с ДПМ демонстрируют сверхбыстрый и высокоэффективный перенос. Так, время переноса заряда с WS₂-слоя на графен составило примерно 1 пс [189].

5.3.1. Валитроника. ДПМ — идеальные материалы для валитроники (valleytronics — термин, образованный из двух английских слов: valley — долина и electronics — электроника) [214]. Валитроника — новая перспективная альтернатива электронике. Это аналог спинtronики, где информация переносится спиновыми токами при движении спиновой плотности электронного газа. Валитроника основана на том, что у некоторых полупроводников есть несколько минимумов разрешённой энергии электронов проводимости (на языке зонной теории — минимумов зоны проводимости, которые называют долинами). Неравномерный баланс возбуждённых светом носителей зарядов между долинами в первой зоне Бриллюэна — ключ к созданию устройств валитроники. "Левая" и "правая" долины в зоне Бриллюэна поглощают光子 с круговой поляризацией по-разному, это явление называется круговым дихроизмом. Естественное условие кругового дихроизма — отсутствие центра инверсии [215].

Поляризация долин открывает новые возможности для информационных процессов, таких как магниторезистивная оперативная память. Однако реализация контролируемого управления поляризацией остаётся сложной задачей. В работе [216] впервые с помощью инжекции спина из ферромагнитных полупроводников (Ga, Mn)As обнаружена электрическая поляризация долин в WS₂. Ранее избирательная поляризация долин была продемонстрирована с помощью применения циркулярно поляризованного света [217]. Время жизни спин-поляризованных дырок было более 1 нс. При температуре до 90 К поляризация достигала 30 %, при увеличении температуры поляризация стремительно падала [218]. Расчёт [219] показал, что в слое WS₂ можно достичь 50%-ной поляризации носителей. Показано также [220], что к уменьшению поляризации и фотолюминесценции приводят механические деформации. Недавний успех в оптической накачке поляризации долин в ДПМ в значительной мере способствовал развитию концепции долин в информатике и электронике. Тем не менее до начала массового практического применения новой технологии надо решить большое число проблем, среди которых долина-подпитка долгоживущих носителей заряда. Эти и другие задачи валитроники освещены в совсем недавно вышедшем обзоре [19].

5.3.2. Нелинейная оптика на ДПМ. Естественно ожидать наблюдения генерации второй гармоники на монослойных структурах ДПМ, не обладающих центром инверсии, а на структурах с чётным числом слоёв с центром инверсии — нелинейных явлений третьего порядка. Недавно Торрес-Торрес и др. [221] показали высокую способность модулировать нелинейно-оптические процессы вблизи области селективного резонансного двулучепреломления в одно- и двухслойных образцах WS₂. Авторами наблюдался необычный нелинейный показатель преломления, который вместе с насыщением поглощения зависел от числа слоёв в образце — уровня их штабелирования. Доминирующим физическим механизмом, ответственным за оптическую нелинейность треть-

его порядка, является эффект Керра. Таким образом, было показано, что WS_2 может служить в качестве эффективного материала для двумерных устройств нелинейной оптики. Нелинейно-оптические эффекты проявляются необычно и в экспериментах по экситонам.

5.3.3. Экситоны в ДПМ. Известно, что возбуждение электронной подсистемы материала световым потоком с энергией, близкой к ширине оптической щели, сопровождается появлением экситонов — квазичастиц из связанных электронно-дырочных пар; их состояния образуют ряд уровней ниже дна зоны проводимости. В 2D ДПМ-материалах энергетическая картина экситонов, наблюдаемая спектроскопическими методами в отражении и поглощении света, существенно отличается от энергетической картины экситонов объёмного материала, поскольку экситоны сосредоточены в плоскости слоя. Уменьшение кулоновского экранирования вызывает образование оптически выделенных экситонов с большой энергией связи. Это приводит к существованию неводородоподобных ридберговских серий 2s, 3s, 4s... экситонных состояний (рис. 21а).

Оптические спектры изучаемых ДПМ-слоёв характеризуются тремя главными пиками экситонов: А-экситон (1s) соответствует фундаментальной оптической щели материала с энергией примерно 1 эВ. Экситон В также соответствует переходу из точки K, но между зонами с противоположным спином. В пик С вносят вклад другие возбуждения квазичастиц, включая трионы — положительно или отрицательно заряженные экситоны и биэкситоны (см. пример на рис. 21а). Причём трионы с энергиями связи 10–110 мэВ, не имеющие аналогов в обычных полупроводниках, могут наблюдаться даже при комнатной температуре.

В двухфотонных экспериментах в спектрах фотolumинесценции монослоёв WSe_2 (рис. 21б) и WS_2 проявлялись пики на больших расстояниях друг от друга, также не соответствующие обычным ридберговским сериям, что является следствием не чисто кулоновского электронно-дырочного взаимодействия. Кроме того, наблюдались также биэкситонные и трионные пики в диапазонах от 10 до 100 мэВ, которые хорошо описываются в

рамках обобщённой модели Ванье–Мотта [222]. Нарушение инверсионной симметрии вместе с большим спин-орбитальным взаимодействием в ДПМ приводит к связи спинов и их носителей в k -пространстве долин, т.е. круговая поляризация (σ^+ или σ^-) поглощённого или испускаемого фотона может быть непосредственно связана с селективным возбуждением носителей в одной из двух неэквивалентных K-долин (K^+ или K^- соответственно). В работе [223] обсуждается ключевая роль экситонного обменного взаимодействия. Показано, что оптическое выстраивание экситонов (когерентность экситон – долина) может быть достигнуто после одно- или двухфотонного возбуждения.

Группой авторов [224] с помощью спектроскопии поляризованной фотolumинесценции с временным разрешением изучались свойства спина-долины как для нейтральных, так и для заряженных экситонов в монослоях MoS_2 , MoSe_2 и WSe_2 . В работе [225] исследовалась динамика процесса экситон-долина в эффекте Керра с циркулярной накачкой в WSe_2 (рис. 22). Глазов и др. [226] в последующей работе дали интерпретацию данного эффекта Керра на основе модели экситонной спиновой динамики, управляемой посредством взаимодействия на больших расстояниях. Эти исследования позволяют разработать стратегию манипулирования экситонным излучением, что является ценным для создания новых 2D светоизлучающих устройств.

Другой способ контролируемой когерентности долин-экситонов — применение магнитного поля. Такое управление — первый шаг к полному контролю кубитов, основанному на степенях свободы долин. Единичный кубит реализуется вращением одного спина, например, на любой угол [227].

Когерентное оптическое управление может эффективно изменять свойства электронных долин в дихалькогенидах переходных металлов. Совсем недавно [228] был исследован новый тип оптического эффекта Штарка в однослоином WS_2 . Он, как было показано, косвенно связан с перестройкой междолинных биэкситонов, возникающей под воздействием циркулярно поляризованного света. Такое геликоидальное оптическое управление не только индуцирует сдвиг энергии экситона вниз в долине

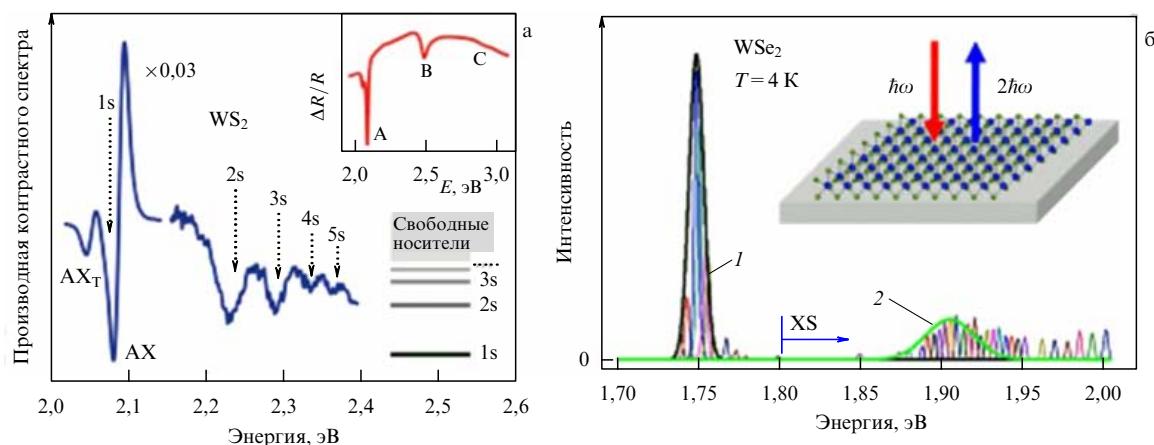


Рис. 21. (В цвете онлайн.) Экситоны в 2D структурах WS_2 и WSe_2 . (а) Производная контрастного спектра (RCD) отражённого сигнала от монослоя WS_2 . Основное состояние (переход 1s–AX), пик триона (AX_T) и высшие возбуждённые экситонные состояния отмечены соответствующими квантовыми числами (см. схему справа). На вставке показано изменение коэффициента отражения $\Delta R/R$, которое позволяет соотнести пики с соответствующими А, В, С экситонными переходами. (б) Спектр генерации второй гармоники в зависимости от энергии двух фотонов. Чёрная (1) и зелёная (2) кривые — гауссовые функции профилей 1s и 2s/2p переходов [224].

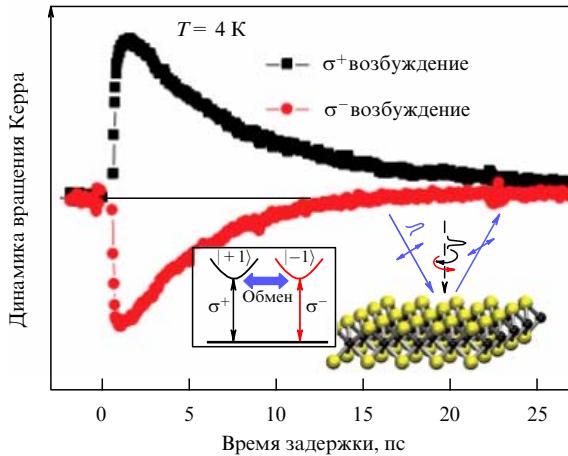


Рис. 22. Динамика керровского вращения при $T = 4$ К для σ^+ и σ^- накачки монослоя WSe_2 . На вставках: схемы правила отбора для экситонов, образованных фотогенерируемыми носителями заряда в K^\pm долинах и связанных за счёт обменного взаимодействия дальнего радиуса действия, справа — схема эксперимента с падающим перпендикулярно слою циркулярно поляризованным светом накачки и падающим и отражённым пробным лучом, изменение угла поляризации которого показано на основном графике [225].

возбуждения, но и приводит к аномальному сдвигу энергии в противоположной долине, что, вообще говоря, запрещено правилами отбора для экситонов, но теперь стало доступным для междолинных биэкситонов. Эти результаты указывают на критическую, до сих пор пренебрегаемую, роль биэкситонов в связи двух, казалось бы, независимых долин. Описанный эффект должен играть важную роль в оптическом контроле устройств валитроники.

5.3.4. Фотолюминесценция. В работе [229] рассмотрены структуры WS_2/MoS_2 , эпитаксиально выращенные друг на друге и полученные путём переноса одного слоя на другой. В обоих случаях отмечалось уменьшение величины фотолюминесценции на два порядка по сравнению с монослоем MoS_2 . Для обоих случаев отмечено, что бислой WS_2/MoS_2 демонстрирует улучшенное поглощение по сравнению с WS_2 или MoS_2 , взятыми по отдельности, что открывает новые возможности для фотонных устройств, в частности требующих хорошего разделения экситонов или сильного поглощения света (солнечные элементы, фотодетекторы, фотокатализаторы). Зонная структура бислой способствует разделению заряда: электроны на MoS_2 , дырки на WS_2 . Это разделение между разными слоями уменьшает пространственное перекрытие между волновыми функциями электронов и дырок, что в конечном итоге приводит к уменьшению эффективности фотолюминесценции. В работе [230] также сообщалось о значительном уменьшении величины фотолюминесценции в других экспериментальных условиях получения подобных гетероструктур.

Для гетероструктуры $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ данные по фотолюминесценции [231] демонстрируют, что путём формирования разных гетероструктур можно контролировать оптические свойства получаемых соединений. Для WSe_2 и MoS_2 наблюдаются сильные экситонные пики 1,64 и 1,87 эВ соответственно, а для гетероструктуры $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ — пик 1,55 эВ, лежащий ниже по энергии, чем для составляющих его слоёв. Также наблюдается слабый фото-

люминесцентный сигнал, соответствующий экситонным зонам отдельных слоёв.

6. Применение дихалькогенидов переходных металлов

В последние десятилетия исследователи разных стран активно ищут замену традиционной электронике. Считается, что новая наноэлектроника может быть построена на 2D дихалькогенидах переходных металлов [232].

Транзисторы. В одной из первых работ по изготовлению транзисторов, содержащих ДПМ, [125] был использован слой WS_2 в гетероструктуре $\text{BN}/\text{G}/\text{WS}_2/\text{G}$ на подложке SiO_2/Si , полученный методом осаждения из газовой фазы, где в вертикальном направлении происходило туннелирование носителей тока. Чуть позже был создан обычный полевой транзистор с отношением токов ON/OFF в шесть порядков, собранный полностью из 2D материалов с рабочим слоем из MoS_2 с подвижностью $33 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [233]. Там же [233] сообщается об изготовлении диода с графеновыми электродами и переходом MoS_2/WS_2 , который показал высокое ($\sim 10^5$) отношение прямого и обратного токов (при низкой величине последнего). В целом транзисторы на структуре графен/ДПМ, созданные с использованием WS_2 в качестве барьера, показали лучшие характеристики, чем с использованием MoS_2 . Такие вертикальные полевые транзисторы открывают новые возможности для гибкой и прозрачной электроники.

Фототранзисторы. Методом химического осаждения был получен фототранзистор на основе монослоя MoS_2 [234]. Полное переключение между режимами ON и OFF происходит всего за 50 мс и полностью контролируется падающим светом. Фототранзистор демонстрирует стабильные характеристики, фотоответ достигает $7,5 \text{ mA} \text{ Вт}^{-1}$ при освещении низкой мощности (80 мкВт) и напряжении 50 В. Для сравнения, фотоответ с графена составляет всего 1 $\text{mA} \text{ Вт}^{-1}$ [235]. Также был изготовлен фототранзистор на основе шестислойного MoTe_2 , его фотоответ достигал $10^3 \text{ mA} \text{ Вт}^{-1}$, отношение токов ON/OFF составляло 10^5 при комнатной температуре [70]. Уникальные характеристики и относительная дешевизна изготавления фототранзисторов должны способствовать разработке новых fotoустройств на базе ДПМ.

Энергонакопители. С 1990-х годов ведутся постоянные работы по изучению систем, относящихся к первичным (одноразовым) источникам тока, и решению проблем литиевых систем многоразового использования. Подавляющая часть работ посвящена внедрению литиевых частиц или других материалов в литиевые аккумуляторы [236]. Многие ДПМ с графеноподобной структурой рассматриваются как альтернатива графита для анодов в перезаряжаемых ионных батареях. Сульфуризованные WS_2 [117] и SnS_2 (толщиной 3–4 нм) [237] обладают ёмкостью 566,8 и 647 $\text{mA} \text{ ч г}^{-1}$ соответственно даже после 50 циклов перезарядки. Ёмкость MoS_2 составляет 771,9 $\text{mA} \text{ ч г}^{-1}$, чешуйки MoS_2 , допированных азотом, — 967,6 $\text{mA} \text{ ч г}^{-1}$ [238]. Дисульфид титана был одним из первых катодных материалов, на основе которого ещё в 1970-х годах удалось реализовать обратимый литиевый источник тока [239]. Теоретическое значение удельной ёмкости материала TiS_2 достигает 717 $\text{mA} \text{ ч г}^{-1}$, фактически же пока получают величины

Таблица 5. Поглощённый поток фотонов [243]

Материал	Запрещённая зона, эВ при 300 К	Поглощённый поток фотонов, мА см ⁻²
Графен	0	2,0
MoS ₂	1,89	3,9
MoSe ₂	1,64	4,6
WS ₂	1,96	2,3
Si	1,11	0,1
GaAs	1,42	0,3
Полимер РЗНТ	1,95	0,2

190–240 мА · г⁻¹. Причём замещение титана ванадием обеспечивает существенное повышение интеркаляционной ёмкости материала, удельная ёмкость достигает 260 мА · г⁻¹ [240]. В настоящее время наилучшие показатели достигаются у композитов ДПМ–графен, например, ёмкость гетероструктуры MoS₂/WS₂/оксид графена с отношением 1:1 (Mo/W) равна 1032 мА · г⁻¹ после 100 циклов перезарядки [241], на композите MoS₂/графен — 1020 мА · г⁻¹ [242]. Однако долговременная работа таких суперконденсаторов пока исследована недостаточно.

Поглотители света. MoS₂, MoSe₂, WS₂ могут поглощать до 5–10 % видимого света, этот показатель на порядок больше, чем у GaAs или Si. Сравнительные характеристики графена, ДПМ и других материалов приведены в табл. 5. Поглощённый поток фотонов на 1 см² приведён к эквивалентным единицам электрического тока [243].

Фотодетекторы. В настоящее время получены фотодетекторы на основе гетероструктуры графен/допированный рением MoS₂ [128]. Присутствие рения приводит к переносу заряда с сульфида молибдена на графен. Фототок генерируется на интерфейсе между графеном с непокрытым и покрытым MoS₂ фрагментом. Дисульфид молибдена, интегрированный с плазмонной антенной, является хорошим акцептором горячих электронов [244]. Фотоответ составляет 5,2 А Вт⁻¹ при длине волны света 1070 нм, что соответствует тому же уровню в кремниевых фотодетекторах на горячих электронах.

Катализаторы. ДПМ-материалы могут стать альтернативой платине в качестве катализаторов для определённых реакций, их преимуществом является сравнимая дешевизна и лёгкость получения. Поскольку атомы халькогенов удерживают водород, только поверхность 2D материала представляет интерес для реакции выделения водорода, для которой хорошим показателем служит величина свободной энергии Гиббса ΔG_H^0 [245]. В этой работе теоретически было подтверждено, что объёмный 3D кристалл MoS₂ вообще не является катализатором для выделения водорода из воды. Там же для монослоя MoSe₂ было показано, что значение свободной энергии 0,14 эВ, близкое к термонейтральному, соответствует 75%-ному покрытию поверхности водой. А для MoS₂ этот показатель равен 0,231 эВ, что соответствует 50%-ному покрытию. Расчёты [126] также показали хорошую активность монослоя MoSe₂ для реакции выделения водорода. С этой точки зрения интересно приготовление каталитических ячеек из наноразмерных ДПМ-кластеров.

2D материалы MoS₂ и MoSe₂ предлагалось использовать также в качестве электрокатализаторов для реакции выделения водорода [191, 246]. В работе [191] были исследованы MoS₂-электрокатализаторы на основе 3D материала и 2D листа, в которых фототок в несколько раз превышал соответствующие значение для объёмного материала.

Как известно, проводимость играет большую роль в производительности электрокатализаторов. В работах [247, 248] показано, что слабая проводимость MoS₂ может быть компенсирована путём применения композитов с его содержанием. Так, электрокатализатор на основе композита MoS₂/графен демонстрировал стабильное поведение даже после двухчасовой статической нагрузки (200 мВ), что находится в хорошей корреляции с теоретическими расчётами [246].

SnS₂ может служить фотокатализатором для диссоциации воды [249]. Он стабилен в водных растворах в обычных условиях. Ширина его оптической щели, равная 2,75 эВ, лежит в диапазоне видимого света. Сравнение потенциалов окисления и восстановления воды с энергией границ щели в зонной структуре монослоя SnS₂ показало, что значение максимума валентной зоны энергетически выгодно для освобождения кислорода, а значение минимума зоны проводимости достаточно для выделения водорода. Поэтому, для того чтобы происходила фотокаталитическая диссоциация воды, необходим внешний потенциал смещения величиной хотя бы в 0,9 В [249].

Биохимические приложения. Пористый лист MoS₂ — экстраординарный материал для секвенирования ДНК. Расчёты с помощью методов молекулярной динамики и теории функционала плотности показали, что MoS₂ выдаёт отдельный ярко выраженный сигнал при детектировании основы ДНК с отношением сигнал/шум, равным 15 [250]. В отличие от графена, нанопористые мембранны MoS₂ не требуют специальной обработки поверхности для избежания гидрофобного взаимодействия ДНК с поверхностью и показывают лучшую производительность обработки образцов ДНК [251].

Большой массив биосенсоров, основанных на полевых транзисторах из MoS₂, был выращен методом химического осаждения из газовой фазы. Белок распознавался путём сравнения/идентификации с сигналом, полученным другим способом, когда он становился иммобилизованным и мог считываться его электронный сигнал [253]. Биохимические приложения слоистых структур ДПМ более подробно освещены в обзоре [252].

ДПМ с квантовыми точками. В работе [254] были получены и исследованы структуры с квантовыми точками CdSe/CdS, расположенными на 2D MoSe₂ и слое h-BN, отделяющим квантовую точку от ДПМ. Показано, что MoSe₂ эффективно гасит флуоресцентный сигнал, когда квантовая точка возбуждается лазерным светом. Наличие слоя h-BN между квантовой точкой и MoSe₂ приводит к уменьшению эффективности гашения. Возможность контролировать как показатель преломления, так и поглощение открывает возможность контроля передачи энергии наноразмерной структуры, которая будет использоваться в оптоэлектронных приборах следующего поколения. Другое применение ДПМ, связанное с квантовыми точками, было исследовано детально в [255]. Для системы, состоящей из слоя MoS₂ или WS₂, положенного на квантовые точки CdS(Se), наблюдается

резонансный перенос энергии по механизму Фёрстера. Адсорбция ДПМ-слоем достигает 75 % от фотолюминесценции квантовой точки.

Возобновляемая энергетика. Необычное применение MoS₂ в качестве мембранны между пресной и солёной водой в сверхмощном источнике энергии было предложено в 2016 г. [256]. Полупроницаемая пористая мембрана разделяет две жидкости, отличающиеся концентрацией солей. Пока концентрации не выровняются, система пытается прийти в осмотическое равновесие, ионы проходят сквозь мембрану, и за счёт этого происходит выделение электрической мощности. Удельная мощность такой мембранны в 250 раз превышает аналогичный показатель для возобновляемых электродиализных систем. Авторы работы [256] полагают, что дисульфид молибдена может быть использован в устройствах орошения воды и для переноса протонов в растворах.

В недавно опубликованном кратком обзоре [257] приводятся результаты по 2D слоистым материалам, включая ДПМ, и их потенциальные приложения, а в работе Tian и др. [197] проведён анализ достижений оптоэлектронных устройств, основанных на 2D ДПМ-материалах (светодиодах, фотодетекторах, лазерах и др.).

Ниже нами приводятся последние достижения в создании наноустройств на основе ДПМ за 2016 г.

По недавним прогнозам масштабирование кремниевых транзисторов достигло своих пределов. Уменьшение длины затвора ниже 5 нм затруднительно из-за влияния узкого канала. В качестве альтернативы кремнию рассматриваются многие полупроводники, обладающие атомарной равномерной толщиной (вплоть до монослоя), более низкими диэлектрическими постоянными, запрещёнными зонами большей ширины. В работе [258] описан транзистор из дисульфида молибдена с 1-нм физической длиной затвора, с использованием однослойной углеродной нанотрубки в качестве электрода затвора. Эти ультракороткие устройства демонстрируют превосходные характеристики переключения: скорость переключения с соотношением ON/OFF-токов составляет $\sim 10^6$. Моделирование показывает эффективную длину канала $\sim 3,9$ нм в ON-состоянии и ~ 1 нм в состоянии OFF. Совсем недавно на основе листа MoSe₂, полученного методом литографии, был изготовлен полевой транзистор размером 10×2 мкм. Скорость его ответа была менее 25 мс, частота переключения 10^6 . Подвижность электронов составляла $23 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, подвижность дырок $15 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [83]. На настоящий момент это является рекордом для транзисторов на основе ДПМ.

Такие материалы, как активированный уголь, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки и графен считаются перспективными для создания суперконденсаторов. Среди них активированный уголь является наиболее часто используемым материалом электродов благодаря большой площади его поверхности. Тем не менее неравномерное распределение размеров пор в активированном угле ограничивает использование их эффективной поверхности в суперконденсаторах. В последнее время наноматериалы на основе углерода широко изучаются в качестве электродов. Интеграция 2D ДПМ-слоёв с другими функциональными наноматериалами преследует ту же цель — улучшить их электрохимические параметры. Так, в недавней работе [259] сообщается о высокой работоспособности гибридных суперконден-

саторов на основе массива нанопроводов, окружённых слоями 2D ДПМ. Такие устойчивые структуры получались с помощью последовательного окисления и сульфуризации. Они демонстрировали исключительную повторяемость процесса зарядки–разрядки в течение более 30000 циклов [259].

В работе [123] были теоретически исследованы адсорбция и диффузия в структурах графен/дисульфид металла (MoS₂, SnS₂ и Li₂S). Установлено, что из-за присутствия графена адсорбция атомов Li на дисульфиде металла значительно повышается, и это способствует дополнительному размещению атомов Li. Синергетический эффект между графеном и сульфидом металла при адсорбции атомов Li на границе раздела возникает вследствие распределения заряда на графене в системе Li₂S/G. Хотя энергии адсорбции атома Li в интерфейсах структур MoS₂/G, SnS₂/G и Li₂S/G усиливаются, энергетические барьеры для диффузии Li на границах раздела по-прежнему могут поддерживаться на относительно малых значениях благодаря равномерному накоплению электронов вблизи графена при атомной адсорбции Li в интерфейсы. Это поведение при хранении атомов лития на границе раздела даёт повышение ёмкости и скорости накопления заряда.

Диапазон оптических свойств 2D слоёв и ДПМ-комбинаций с другими 2D структурами в видимом диапазоне (например, $E_g \sim 2,0$ эВ для WS₂ и $\sim 1,9$ эВ для MoS₂ [17, 184]) (рис. 23) открывает широкую перспективу их использования в оптических и оптоэлектронных устройствах: дисплеях, приборах ночного видения, медицинских приборах диагностики, терагерцовом и радиочастотных устройствах. Достаточно полные обзоры таких применений ДПМ-структур сделаны в 2015–2016 гг. [16, 17].

Уже изготовлен первый массив MoS₂-фотодетекторов с размером элемента 20 и 250 мкм на 4-дюймовой подложке SiO₂/Si [260]. Правда, на нём получили пока фототок только около 2 мА см^{-2} при освещении светом мощностью $12,5 \text{ мВт см}^{-2}$. Однако улучшение технологии изготовления дешёвых плёночных ДПМ-материалов приведёт к появлению новых типов высокоэкономичных солнечных батарей [261].

Отметим самые последние успехи применения ДПМ в области лазерной оптики.

На рисунке 24а показан недавно изготовленный [262] волоконный лазер на Pr³⁺, в котором для создания высокой добротности на конце волокна применена пленка WS₂. Она обладает нелинейным поглощением и сильным отражением оранжевого света, так что при высокой мощности излучения поглощение резко падает, и происходит открытие такого своеобразного зеркала.

Группе Эбессена [263] удалось осуществить сильную связь между поляритонами и экситонами монослоёв WS₂ при комнатной температуре путём их включения в металлическую оптическую нанополость. Это однозначно проявилось в спектрах излучения и отражения, фиксирующих большое расщепление Раби (101 мэВ) в применяющейся полости Фабри–Перо (рис. 24б). Однозначное влияние монослоя WS₂ на сильную связь мод в легко изготавливаемых металлических резонаторах при комнатной температуре предлагает немало возможностей для комбинирования спин- и валитронники. Это должно открыть интересные возможности в области не только техники, но и фундаментальной физики.

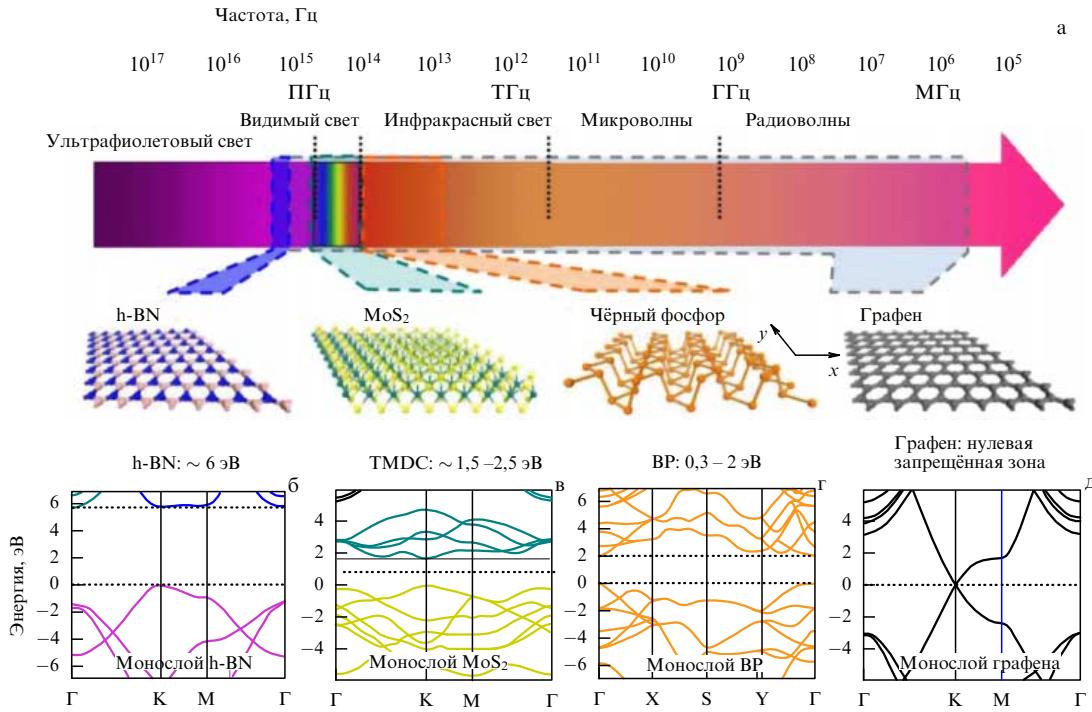


Рис. 23. Схема различных диапазонов электромагнитного спектра (а), которые охватывают разрешённые зоны в электронных спектрах квазидвумерных материалов: тексагонального нитрида бора (h-BN) (б), дисульфида молибдена (MoS₂) (в), чёрного фосфора (BP, x и y — анизотропные направления его структуры) (г) и графена (д). TMDC — дихалькогениды переходных металлов.

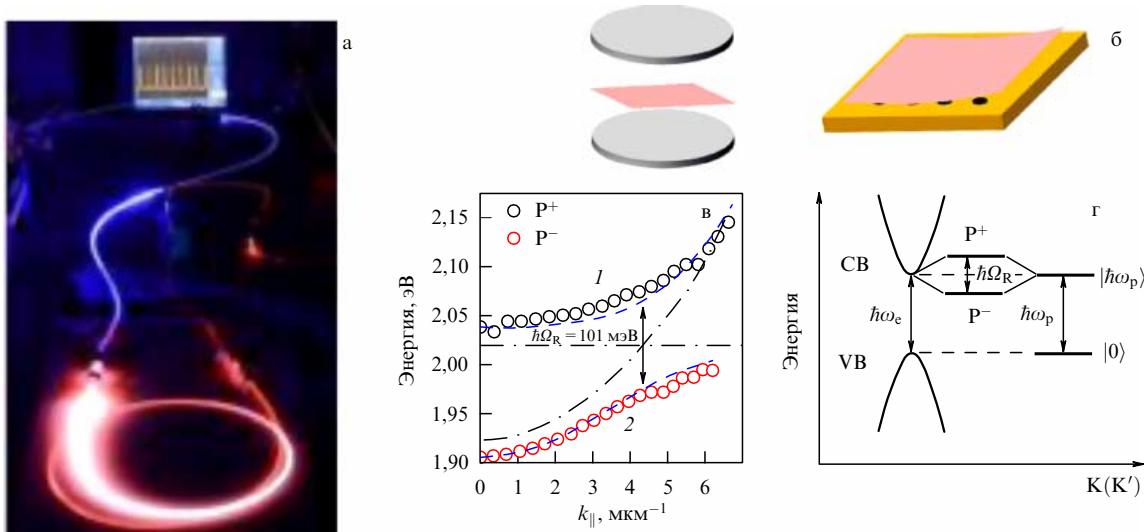


Рис. 24. Оптические устройства с применением ДПМ: (а) волоконный оранжевый лазер с компактной ячейкой включения добротности (установка в рабочем режиме эксперимента, где ярко светится лазерное Pr^{3+} -волокно, конец которого покрыт плёнкой WS₂); (б) схема устройства (плёнка монослоя WS₂ в резонаторе Фабри–Перо) для наблюдения спектра сильной связи экситонной и поляритонной ветвей (прямая и параболическая штриховые линии на спектре с данными эксперимента в виде чёрных (1) и красных (2) кружков — рис. в), (г) схема расщепления перехода из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB) на частоте ω_p при подаче СВЧ- поля на частоте Ω_R [263].

7. Заключение

Таким образом, в настоящее время происходит существенный прогресс в исследовании разнообразных квазидвумерных ДПМ-материалов, как монослоёв, так и многослойных плёнок. В данном обзоре представлен анализ экспериментальных и теоретических работ последних лет в области получения и применения быстро растущего семейства дихалькогенидов переходных металлов. Пока-

зано, что эти структуры обладают разнообразными физико-химическими свойствами, которые уже сейчас имеют значительные перспективы применения в широком диапазоне технологий, в науке и технике. Полученные прототипы на основе ДПМ показывают высокий потенциал применения таких 2D материалов в оптоэлектронике и фотонике. Рассмотрены и другие возможные применения ДПМ, связанные с задачей разработки методов масштабного производства больших бездефектных систем.

Отметим наиболее важные результаты, которые получены в настоящее время в области исследований ди-халькогенидов переходных металлов:

1) разработаны методы получения макроразмерных однослойных структур высокого качества (площадью до нескольких cm^2);

2) гетероструктуры на основе ДПМ, имеющие запрещенную зону в диапазоне от ближней инфракрасной области до видимого света, демонстрируют сильную чувствительность свойств к воздействию света, что делает возможным и потенциально интересным их применение в оптико-электронных, спин-оптических, фотовольтаических наноустройствах и в катализе;

3) на основе ДПМ уже получены различные наноустройства, такие как биосенсоры, фотодетекторы, СВЧ-генераторы, полевые транзисторы с высоким быстродействием;

4) сделан целый ряд интересных теоретических предсказаний. Например, совсем недавно появились теоретические исследования зигзагных (ZNR) и кресельных (ANR) нанолент MoS_2 [264]. В первом случае показано, что из-за смены каналов прохождения тока при высоких напряжениях с центральной части ZNR на граничные (включение локализованных на них состояний) возникает эффект отрицательной дифференциальной проводимости. Во втором — авторы показали, что при комнатной температуре термоэлектрический эффект выше в 3–4 раза в допированных ANR по сравнению с монослоем MoS_2 , что является перспективным для их применения в термоэлектрических генераторах. А в работе группы Фалько [265] обнаружены новые неожиданные возможности в вали-спинtronике: на численных примерах показано, что в 2D ди-халькогенидах переходных металлов созданный беспорядок в нанолентах из вредного фактора превращается в сильный источник долинной и спиновой поляризации. Ванг и др. [266] показали, что в графене можно достичь большого спин-орбитального взаимодействия (Spin-Orbital Interaction, SOI) в системе с полупроводниковым ДПМ (MoS_2 , WSe_2 , WS_2) и подложкой SiO_2 . Его величина оказывается порядка 10 мэВ, что на два порядка превышает SOI, присутствующее в графене. Это делает графен/ДПМ перспективной системой для реализации и исследований различных спин-зависимых явлений переноса, таких как, в частности, спиновый эффект Холла.

Безусловно, исследования 2D ди-халькогенидов и халькогенидов переходных металлов, несмотря на широкий фронт проделанных работ, будут развиваться и в последующие десятилетия, что приведёт к дальнейшему их внедрению в электронику, спинtronику, оптоэлектронику, включая новую, родившуюся от их симбиоза, ветвь — валитронику.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 14-12-01217.

Список литературы

1. Tenne R et al. *Nature* **360** 444 (1992)
2. Ebbesen T W, Ajayan P M *Nature* **358** 220 (1992)
3. Косаковская З Я, Чернозатонский Л А, Федоров Е А *Письма в ЖЭТФ* **56** 26 (1992); Kosakovskaya Z Ya, Chernozatonskii L A, Fedorov E A *JETP Lett.* **56** 26 (1992)
4. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Berlin: Springer, 2001)
5. Margulis L et al. *Nature* **365** 113 (1993)
6. Rosentsveig R et al. *J. Mater. Chem.* **19** 4368 (2009)
7. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
8. Duan X et al. *Chem. Soc. Rev.* **44** 8859 (2015)
9. Chhowalla M et al. *Nature Chem.* **5** 263 (2013)
10. Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
11. Jaszcza J A et al. *Minerals* **6** (4) 115 (2016)
12. Wilson J A, Yoffe A D *Adv. Phys.* **18** 193 (1969)
13. Калихман В Л, Уманский Я С УФН **108** 503 (1972); Kalikhman V L, Umanskii Ya S *Sov. Phys. Usp.* **15** 728 (1973)
14. Антонова И В *ФТП* **50** 67 (2016); Antonova I V *Semiconductors* **50** 66 (2016)
15. Zhang G et al. *Energy Environ. Sci.* **9** 1190 (2016)
16. Reale F, Shardan K, Mattevi C *Appl. Mater. Today* **3** 11 (2016)
17. Xia F et al. *Nature Photon.* **8** 899 (2014)
18. Zhang J et al. *Energy Environ. Sci.* **9** 2789 (2016)
19. Schaibley J R et al. *Nature Rev. Mater.* **1** 16055 (2016)
20. Mak K F, Shan J *Nature Photon.* **10** 216 (2016)
21. Li M-Y et al. *Mater. Today* **19** 322 (2016)
22. Guo Y et al. *Adv. Mater.* **29** 1700715 (2017)
23. Li X, Zhu H J. *Materomics* **1** 33 (2015)
24. Mukherjee B et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9594 (2013)
25. Li C et al. *ACS Nano* **6** 8868 (2012)
26. Brent J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12689 (2015)
27. Li X et al. *Sci. Rep.* **4** 5497 (2014)
28. Булаевский Л Н УФН **116** 449 (1975); Bulaevskii L N *Sov. Phys. Usp.* **18** 514 (1975)
29. Квашнин Д Г, Чернозатонский Л А *Письма в ЖЭТФ* **105** 230 (2017); Kvashnin D G, Chernozatonskii L A *JETP Lett.* **105** 250 (2017)
30. Mattheiss L F *Phys. Rev. B* **8** 3719 (1973)
31. Alexiev V, Prins R, Weber T *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1815 (2000)
32. Lin Y-C et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 391 (2014)
33. Eda G et al. *ACS Nano* **6** 7311 (2012)
34. Radisavljevic B et al. *Nature Nanotechnol.* **6** 147 (2011)
35. Benavente E et al. *Coord. Chem. Rev.* **224** 87 (2002)
36. Eda G et al. *Nano Lett.* **11** 5111 (2011)
37. Kan M et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 1515 (2014)
38. Kadantsev E S, Hawrylak P *Solid State Commun.* **152** 909 (2012)
39. Gordon R A et al. *Phys. Rev. B* **65** 125407 (2002)
40. Frindt R F, Yoffe A D *Proc. R. Soc. Lond. A* **273** 69 (1963)
41. Bissessur R et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (20) 1582 (1993)
42. Bertoni R et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 277201 (2016)
43. Lin Y-C et al. *ACS Nano* **9** 11249 (2015)
44. Yu Z G, Cai Y, Zhang Y-W *Sci. Rep.* **5** 13783 (2015)
45. Liu H et al. *Chem. Soc. Rev.* **44** 2732 (2015)
46. Tongay S et al. *Nature Commun.* **5** 3252 (2014)
47. Zhuang H L, Hennig R G J. *Phys. Chem. C* **117** 20440 (2013)
48. Ataca C, Sahin H, Ciraci S *J. Phys. Chem. C* **116** 8983 (2012)
49. Смирнов И А, Оскотский В С УФН **124** 241 (1978); Smirnov I A, Oskotskii V S *Sov. Phys. Usp.* **21** 117 (1978)
50. Грачев А И и др. *Письма в ЖТФ* **2** 628 (1976)
51. Каминский В В и др. *ФТТ* **17** 1546 (1975); Kaminskii V V et al. *Sov. Phys. Solid State* **17** 1015 (1975)
52. Gomes L C, Carvalho A, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **94** 054103 (2016); arXiv:1604.04092
53. Zhang L-C et al. *Sci. Rep.* **6** 19830 (2016)
54. Бойко В С, Гарбер Р И, Косевич А М *Обратимая пластичность кристаллов* (М.: Наука, 1991); Пер. на англ. яз.: Boyko V S, Garber R I, Kossevich A M *Reversible Crystal Plasticity* (New York: American Institute of Physics, 1994)
55. Lines M E, Glass A M *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1977); Пер. на русск. яз.: Лайнс М, Гласс А *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (М.: Мир, 1981)
56. Wu M, Zeng X C *Nano Lett.* **16** 3236 (2016)
57. Yu H, Dai S, Chen Y *Sci. Rep.* **6** 26193 (2016)
58. Skelton J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 075502 (2016)
59. Fei R, Kang W, Yang L *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601 (2016)
60. Sist M, Zhang J, Brummerstedt Iversen B *Acta Cryst. B* **72** 310 (2016)
61. Tian H et al. *Nano Today* **11** 763 (2016)
62. Hanakata P Z et al. *Phys. Rev. B* **94** 035304 (2016)

63. Федоров В Е, Мищенко А В, Федин В П *Успехи химии* **54** 694 (1985); Fedorov V E, Mishchenko A V, Fedin V P *Russ. Chem. Rev.* **54** 408 (1985)
64. Elías A L et al. *ACS Nano* **7** 5235 (2013)
65. Gutiérrez H R et al. *Nano Lett.* **13** 3447 (2013)
66. Chang Y-H et al. *ACS Nano* **8** 8582 (2014)
67. Li H et al. *Small* **9** 1974 (2013)
68. Huang J-K et al. *ACS Nano* **8** 923 (2014)
69. Jeong S et al. *Nature Commun.* **6** 5763 (2015)
70. Fathipour S et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 192101 (2014)
71. Li J-M *Appl. Phys. A* **99** 229 (2010)
72. Koski K J, Cui Y *ACS Nano* **7** 3739 (2013)
73. Geim A K, Grigorieva I V *Nature* **499** 419 (2013)
74. Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
75. Magda G Z et al. *Sci. Rep.* **5** 14714 (2015)
76. Heising J, Kanatzidis M G *J. Am. Chem. Soc.* **121** 638 (1999)
77. Huang Y et al. *Nano Res.* **6** 200 (2013)
78. Zhan Y et al. *Small* **8** 966 (2012)
79. Wang X et al. *J. Mater. Chem. C* **4** 3143 (2016)
80. Najmaei S et al. *Nature Mater.* **12** 754 (2013)
81. Ferrari A C et al. *Nanoscale* **7** 4598 (2015)
82. Huang C et al. *Nature Mater.* **13** 1096 (2014)
83. Wang X et al. *ACS Nano* **8** 5125 (2014)
84. Bai H et al. *Mater. Lett.* **204** 35 (2017)
85. Helveg S et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 951 (2000)
86. Zhou L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11892 (2015)
87. Liu K-K et al. *Nano Lett.* **12** 1538 (2012)
88. Boscher N D et al. *Chem. Vapor. Deposit.* **12** 692 (2006)
89. Carmalt C J, Parkin I P, Peters E S *Polyhedron* **22** 1499 (2003)
90. Boscher N D, Carmalt C J, Parkin I P *J. Mater. Chem.* **16** 122 (2006)
91. Boscher N D et al. *Appl. Surf. Sci.* **253** 6041 (2007)
92. Peters E S, Carmalt C J, Parkin I P *J. Mater. Chem.* **14** 3474 (2004)
93. Late D J et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 1894 (2012)
94. Gao J et al. *ACS Nano* **10** 2628 (2016)
95. Enyashin A N et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 24586 (2011)
96. Cui X et al. *Nature Nanotechnol.* **10** 534 (2015)
97. Lee Y et al. *Nanoscale* **7** 11909 (2015)
98. Li Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739 (2008)
99. Wang Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13840 (2010)
100. Wang Z et al. *J. Mater. Chem.* **21** 171 (2011)
101. Tapaszto L et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 397 (2008)
102. Netravathi C et al. *ACS Nano* **7** 7311 (2013)
103. Kvashnin A G, Sorokin P B, Tománek D *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 4014 (2014)
104. Kvashnin D G et al. *Nanoscale* **6** 8400 (2014)
105. Megiatto J D (Jr.) et al. *Nature Chem.* **6** 423 (2014)
106. Hung Y-H et al. *ACS Appl. Mater. Interfac.* **8** 20993 (2016)
107. Wu J-B et al. *Adv. Opt. Mater.* **4** 756 (2016)
108. Alferov Zh I *Rev. Mod. Phys.* **73** 767 (2001)
109. Kroemer H *Rev. Mod. Phys.* **73** 783 (2001)
110. Li Q et al. *Small* **12** 32 (2016)
111. Wang Q et al. *J. Phys. D* **46** 505308 (2013)
112. Gong Y et al. *Nature Mater.* **13** 1135 (2014)
113. Li M-Y et al. *Science* **349** 524 (2015)
114. Zhou Y, Dong J, Li H *RSC Adv.* **5** 66852 (2015)
115. Zhang Z et al. *Sci. Rep.* **6** 21639 (2016)
116. Antipina L Yu et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 26956 (2016)
117. Zhou L et al. *Nano Res.* **9** 857 (2016)
118. Фоминский В Ю и др. *Письма в ЖТФ* **42** (11) 1 (2016); Fomin-ski V Yu et al. *Tech. Phys. Lett.* **42** 555 (2016)
119. Lin Y-C et al. *Nature Commun.* **6** 7311 (2015)
120. Hu W, Yang J *Comput. Mater. Sci.* **112** 518 (2016)
121. Wang Z et al. *Nature Commun.* **6** 8339 (2015)
122. Kim K et al. *ACS Nano* **9** 4527 (2015)
123. Lv Y et al. *Surf. Sci.* **651** 10 (2016)
124. Hu W et al. *J. Mater. Chem. C* **4** 1776 (2016)
125. Georgiou T et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 100 (2013)
126. Tang H et al. *J. Mater. Chem. A* **2** 360 (2014)
127. Lin Y-C et al. *Adv. Mater.* **26** 2857 (2014)
128. Sachs B et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 251607 (2013)
129. Chernozatonskii L, Demin V J. *Chem. Phys. Lett.* (2017) in press
130. Демин В А, Чернозатонский Л А *Письма в ЖЭТФ* **101** 107 (2015); Demin V A, Chernozatonskii L A *JETP Lett.* **101** 103 (2015)
131. Kvashnin D G et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 28770 (2015)
132. Zeng M et al. *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500456 (2016)
133. Smith B W, Monthoux M, Luzzi D E *Chem. Phys. Lett.* **315** 31 (1999)
134. Hashimoto A et al. *Diamond Relat. Mater.* **18** 388 (2009)
135. Chen R et al. *Chem. Mater.* **28** 4300 (2016)
136. Choi M S et al. *Nature Commun.* **4** 1624 (2013)
137. Chernozatonskii L A, Kvashnin A G, Sorokin P B *Nanotechnology* **27** 365201 (2016)
138. Freeman C L et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 066102 (2006)
139. Sorokin P B et al. *Nano Lett.* **14** 7126 (2014)
140. Claeysens F et al. *J. Mater. Chem.* **15** 139 (2005)
141. Kvashnin A, Sorokin P, Chernozatonskii L *Comput. Mater. Sci.* (2017) in press
142. Robinson J A *ACS Nano* **10** 42 (2016)
143. Lin Z et al. *2D Mater.* **3** 022002 (2016)
144. Luo S et al. *Nanotechnology* **26** 105705 (2015)
145. Komsa H-P, Krasheninnikov A V *Phys. Rev. B* **91** 125304 (2015)
146. Ma Q et al. *ACS Nano* **8** 4672 (2014)
147. Wei J et al. *AIP Adv.* **2** 042141 (2012)
148. Noh J-Y, Kim H, Kim Y-S *Phys. Rev. B* **89** 205417 (2014)
149. Komsa H-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503 (2012)
150. Komsa H-P et al. *Phys. Rev. B* **88** 035301 (2013)
151. Lin Y-C et al. *Nature Commun.* **6** 6736 (2015)
152. Stone A J, Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **128** 501 (1986)
153. Lehtinen O et al. *ACS Nano* **9** 3274 (2015)
154. Ghorbani-Asl M et al. *Phys. Rev. B* **88** 245440 (2013)
155. Chow P K et al. *ACS Nano* **9** 1520 (2015)
156. Park H J, Ryu G H, Lee Z *Appl. Microsc.* **45** 107 (2015)
157. Komsa H-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503 (2012)
158. Smith B W, Luzzi D E *J. Appl. Phys.* **90** 3509 (2001)
159. Kotakoski J et al. *Phys. Rev. B* **82** 113404 (2010)
160. Wang Y et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 2678 (2015)
161. Sun L, Banhart F, Warner J *MRS Bull.* **40** 29 (2015)
162. Титов А Н и др. *ФТТ* **49** 1460 (2007); Titov A N et al. *Phys. Solid State* **49** 1532 (2007)
163. Sun X et al. *Sci. Rep.* **6** 26666 (2016)
164. Singh H et al. *Tribol. Trans.* **58** 767 (2015)
165. Ding X et al. *Surf. Coat. Technol.* **205** 224 (2010)
166. Tedstone A A, Lewis D J, O'Brien P *Chem. Mater.* **28** 1965 (2016)
167. Mirabelli G et al. *AIP Adv.* **6** 025323 (2016)
168. Lewis D J et al. *Chem. Mater.* **27** 1367 (2015)
169. Wang Q et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 8158 (2016)
170. Chou S S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4584 (2013)
171. Chen X et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 5803 (2016)
172. Lebègue S, Eriksson O *Phys. Rev.* **79** 115409 (2009)
173. Zhao Q et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 23744 (2017)
174. Ding Y et al. *Physica B* **406** 2254 (2011)
175. Kobayashi K, Yamauchi J *Phys. Rev. B* **51** 17085 (1995)
176. Kuc A, Zibouche N, Heine T *Phys. Rev. B* **83** 245213 (2011)
177. Kumar A, Ahluwalia P K *Eur. Phys. J. B* **85** 186 (2012)
178. Yun W S et al. *Phys. Rev. B* **85** 033305 (2012)
179. Bollinger M V et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 196803 (2001)
180. Zhang Y et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 111 (2014)
181. Kam K K, Parkinson B A *J. Phys. Chem.* **86** 463 (1982)
182. Frindt R F *J. Phys. Chem. Solids* **24** 1107 (1963)
183. Дубровский Г Б *ФТТ* **40** 1712 (1998); Dubrovskii G B *Phys. Solid State* **40** 1557 (1998)
184. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
185. Conley H J et al. *Nano Lett.* **13** 3626 (2013)
186. Sundaram R S et al. *Nano Lett.* **13** 1416 (2013)
187. Ross J S et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 268 (2014)
188. Lopes-Sánchez O et al. *ACS Nano* **8** 3042 (2014)
189. He J et al. *Nature Commun.* **5** 5622 (2014)
190. Jin W et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 106801 (2013)
191. Joshi R K et al. *AIP Adv.* **6** 015315 (2016)
192. Shi H et al. *Phys. Rev. B* **87** 155304 (2013)
193. Scalise E et al. *Nano Res.* **5** 43 (2012)
194. Conley H J et al. *Nano Lett.* **13** 3626 (2013)
195. Hui Y Y et al. *ACS Nano* **7** 7126 (2013)
196. Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W *Phys. Rev. B* **85** 115317 (2012)
197. Tian H et al. *Nano Res.* **9** 1543 (2016)

198. Splendiani A et al. *Nano Lett.* **10** 1271 (2010)
199. Zhou W et al. *Nano Lett.* **13** 2615 (2013)
200. McDonnell S et al. *ACS Nano* **8** 2880 (2014)
201. Islam M R et al. *Nanoscale* **6** 10033 (2014)
202. Allain A, Kis A *ACS Nano* **8** 7180 (2014)
203. He K et al. *Nano Lett.* **13** 2931 (2013)
204. Liu Z et al. *Nature Commun.* **5** 5246 (2014)
205. Hui Y Y et al. *ACS Nano* **7** 7126 (2013)
206. Yu L, Ruzsinszky A, Perdew J P *Nano Lett.* **16** 2444 (2016)
207. Zhang Z et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** 8090 (2016)
208. Sharma M et al. *J. Appl. Phys.* **116** 063711 (2014)
209. Guo H et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 7242 (2014)
210. Pearce A J, Mariani E, Burkard G *Phys. Rev. B* **94** 155416 (2016)
211. Ao L et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 7163 (2016)
212. Duerloo K-A N, Ong M T, Reed E J *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2871 (2012)
213. Wu W et al. *Nature* **514** 470 (2014)
214. Molina-Sánchez A et al. *Nano Lett.* **17** 4549 (2017)
215. Xiao D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802 (2012)
216. Ye Y et al. *Nature Nanotechnol.* **11** 598 (2016)
217. Mak K F et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 494 (2012)
218. Zeng H et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 490 (2012)
219. Cao T et al. *Nature Commun.* **3** 887 (2012)
220. Zhu C R et al. *Phys. Rev. B* **88** 121301(R) (2013)
221. Torres-Torres C et al. *2D Mater.* **3** 021005 (2016)
222. Chaves A et al. *Phys. Rev. B* **91** 155311 (2015)
223. Echeverry J P et al. *Phys. Rev. B* **93** 121107(R) (2016)
224. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 097403 (2015)
225. Zhu C R et al. *Phys. Rev. B* **90** 161302(R) (2014)
226. Glazov M M et al. *Phys. Status Solidi B* **252** 2349 (2015)
227. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 187401 (2016)
228. Sie E J et al. *Nano Lett.* **16** 7421 (2016)
229. Yu Y et al. *Nano Lett.* **15** 486 (2015)
230. Hong X et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 682 (2014)
231. Fang H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 6198 (2014)
232. Kumar N A et al. *Mater. Today* **18** 286 (2015)
233. Roy T et al. *ACS Nano* **8** 6259 (2014)
234. Yin Z et al. *ACS Nano* **6** 74 (2012)
235. Xia F et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 839 (2009)
236. Чуриков А В *Электрохимическая энергетика* **3** 51 (2003)
237. Sun W et al. *ACS Nano* **9** 11371 (2015)
238. Liu P et al. *Nanotechnology* **27** 225403 (2016)
239. Whittingham M S *Prog. Solid State Chem.* **12** 41 (1978)
240. Брежестовский М С и др. *ФТТ* **57** 2023 (2015); Brezhestovskii M S et al. *Phys. Solid State* **57** 2078 (2015)
241. Chen D et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 17901 (2014)
242. Huang G et al. *Small* **9** 3693 (2013)
243. Bernardi M, Palummo M, Grossman J C *Nano Lett.* **13** 3664 (2013)
244. Wang W et al. *Nano Lett.* **15** 7440 (2015)
245. Jaramillo T F et al. *Science* **317** 100 (2007)
246. Hinnemann B et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5308 (2005)
247. Liang Y et al. *Nature Mater.* **10** 780 (2011)
248. Yan Y et al. *Chem. Commun.* **49** 4884 (2013)
249. Zhuang H L, Hennig R G *Phys. Rev. B* **88** 115314 (2013)
250. Farimani A B, Min K, Aluru N R *ACS Nano* **8** 7914 (2014)
251. Liu K et al. *ACS Nano* **8** 2504 (2014)
252. Zhang Z et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** 8090 (2016)
253. Naylor C H et al. *ACS Nano* **10** 6173 (2016)
254. Goodfellow M et al. *Appl. Phys. Lett.* **108** 021101 (2016)
255. Prasai D et al. *Nano Lett.* **15** 4374 (2015)
256. Feng J et al. *Nature* **536** 197 (2016)
257. Choi W et al. *Mater. Today* **20** 116 (2017)
258. Desai S B et al. *Science* **354** 99 (2016)
259. Choudhary N et al. *ACS Nano* **10** 10726 (2016)
260. Lim Y R et al. *Adv. Mater.* **28** 5025 (2016)
261. Yu X, Sivula K *ACS Energy Lett.* **1** 315 (2016)
262. Chowdhury R K et al. *Nanoscale* **8** 13429 (2016)
263. Wang S et al. *Nano Lett.* **16** 4368 (2016)
264. An Y et al. *J. Phys. D* **49** 245304 (2016)
265. An X-T et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 096602 (2017); arXiv:1602.06633
266. Wang Z et al. *Phys. Rev. X* **6** 041020 (2016)

Quasi-two-dimensional transition metal dichalcogenides: structure, synthesis, properties and applications

L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh

Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,

ul. Kosygina 4, 119334 Moscow, Russian Federation;

Plekhanov Russian University of Economics, Research School "Chemistry and Technology of Polymer Materials",

Stremyannyi per. 36, 117997 Moscow, Russian Federation

E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru, anastasiia2000@mail.ru

Electronic states in quasi-two-dimensional (2D) metal and semiconductor crystals can have unusual characteristics and thus can exhibit unusual electronic and optical phenomena. In this paper, the results recently obtained for a new class of 2D compounds, transition metal dichalcogenides, are presented, including those on structure, preparation methods, electronic, mechanical and optical properties, defects and their influence on material properties, and conditions facilitating the formation of defects. The paper considers the unique properties of mono- and multilayer materials, examines their dependence on external factors, and discusses their further application prospects. Various applications of 2D transition metal dichalcogenides are described, ranging from nanolubricants, nanocomposites and biosensors to memory cells and supercapacitors to optoelectronic, spin and photovoltaic devices.

Keywords: two-dimensional structures, transition metal dichalcogenides, electronic and optical properties, spin polarization, valleytronics, heterostructures, defects

PACS number: **73.22.-f**

Bibliography — 266 references

Received 19 December 2016, revised 5 February 2017

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (1) 3–30 (2018)

Physics – Uspekhi **61** (1) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038065>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038065>