

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Стрейнтроника двумерных неорганических материалов для электронных и оптических приложений

И.В. Антонова

*Стрейнтроника как платформа для создания нового поколения устройств обработки информации, а также физическая база для разработки элементов гибкой электроники с использованием двумерных (2D) неорганических материалов, является в настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений нанoeлектроники. Одно из привлекательных свойств нового семейства 2D кристаллов — высокая способность к деформации и растягиванию. Использование деформаций может приводить к удивительным изменениям электронных свойств 2D материалов и ван-дер-ваальсовых гетероструктур на их основе, к неожиданным технологическим и инженерным решениям. Деформационная инженерия как направление работ по поиску возможностей настройки физических свойств материалов путём контроля полей упругой деформации идеальна для реализации именно в атомарно тонких материалах и структурах.*

**Ключевые слова:** стрейнтроника, графен, 2D материалы, гетероструктуры, механические свойства, запрещённая зона, электрические свойства, фотолюминесценция, рассеяние света, поглощение света, настройка оптических свойств, локальные деформации, корругированные монослои, адсорбция атомов, возможные приложения

PACS numbers: 68.60.Bs, 68.65.Pq, 72.80.Vp, **73.40. – c**, 77.65.LyDOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.038984>

## Содержание

1. Введение (609).
2. Изменение механических свойств при переходе к 2D материалам (611).
3. Влияние деформации на структурные свойства графена и его соединений (613).
  - 3.1. Тестирование деформаций с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света.
  - 3.2. Изменение зонной структуры графена при деформациях.
  - 3.3. Проводимость и подвижность носителей заряда в графене в условиях деформации.
  - 3.4. Функционализированный графен в условиях деформации.
4. Стрейнтроника дихалькогенидов переходных металлов (621).
5. Силицен, германен, фосфорен и другие графеноподобные монослойные материалы (625).
6. Деформационная инженерия 2D материалов (625).
  - 6.1. Модуляции туннельного сопротивления при деформации монослоёв.
  - 6.2. Локально деформированные плёнки: эффекты, связанные с деформацией, и возможные приложения.
  - 6.3. Сочетание деформации с разворотом слоёв в бислойных структурах.
  - 6.4. Самосборка чужеродных атомов на поверхности графена с использованием деформаций.
7. Эффекты, связанные с деформацией, в гетероструктурах из 2D материалов (632).

- 7.1. Взаимное влияние слоёв в гетероструктурах на их механические свойства.
  - 7.2. Влияние деформации на электронный спектр и свойства гетероструктур.
  8. Заключение (637).
- Список литературы (639).

## 1. Введение

Стрейнтроникой (straintronics) называют относительно новое направление в физике конденсированного состояния вещества, использующее методы деформационной инженерии и физические эффекты, наведённые механическими деформациями в твёрдых телах, для реализации нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий [1]. В настоящее время различают две основные ветви стрейнтроники: стрейнтроника магнитных материалов и стрейнтроника двумерных и полупроводниковых кристаллов. В обзоре [1] основное внимание было уделено магнитным и магнитоэлектрическим материалам, таким как плёнки никеля,  $\text{ViFeO}_3$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ , плёнки пермаллоя  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ , а также другим материалам и композитам. Магнитные материалы демонстрируют широкий спектр эффектов, связанных с деформациями и взаимодействием между разными подсистемами в кристаллах (магниторезистивный, пьезорезистивный и др. эффекты) (см., например, [1–4]). Достоинством магнитных стрейнтронных устройств является их энергонезависимость, т.е. способность сохранять состояние устройства при снятии напряжения [5]. Но самое главное, предполагается, что именно в магнитной стрейнтронике можно реализовать сверхнизкое энергопотребление при переключении запоми-

И.В. Антонова

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
просп. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация  
E-mail: antonova@isp.nsc.ru

Статья поступила 24 ноября 2020 г.,  
после доработки 16 апреля 2021 г.

нающих устройств (менее 1 аДж), приближаясь к фундаментальным термодинамическим ограничениям [6, 7]. Нужно отметить, что это ожидание справедливо не только для магнитных материалов, но и для всего класса мемристоров из двумерных материалов.

Вторая ветвь стрейнтроники рассматривает такие эффекты, как изменения зонной структуры 2D материалов, электрических (транспортных), оптических, магнитных и других свойств материалов, позволяющие создавать новое поколение устройств наноэлектроники. В данном обзоре рассмотрены эффекты, связанные с воздействием внешних и внутренних деформаций на свойства таких 2D материалов, как графен, его соединения, дихалькогениды переходных металлов, нитрид бора, монослойные полупроводники (силицен, германен, фосфорен и др.). В таких материалах переход к монослоям резко изменяет многие их свойства, включая механические, материалы становятся гибкими и способными растягиваться [8].

Деформационная инженерия является одним из ключевых подходов для улучшения производительности и функциональных свойств современных технологий на основе кремния [9]. Так, например, создание напряжённых слоёв объёмных полупроводников позволяет увеличить подвижность носителей в растянутом кремнии, выращенном на слое SiGe, для создания в кремнии деформаций за счёт большей (на 4 %) постоянной решётки германия [10]. Механическое напряжение может уменьшать значение эффективной массы носителей, что также приводит к увеличению их подвижности. В растянутом кремнии на слое SiGe с содержанием германия ~ 30 % выигрывает может достигать максимальных значений ~ 80 % для электронов и ~ 70 % для дырок.

В современной стрейнтронике новым является переход к использованию монослойных материалов и гетероструктур на их основе, в результате чего радикально изменяются механические свойства и расширяются возможности применения материалов для гибкой электроники. Значительное изменение межатомного расстояния и симметрии кристаллической решётки при больших упругих деформациях может привести к появлению необычных механических, тепловых, оптических, электрических, магнитных и других свойств материалов. Кроме того, в результате развития технологий переноса тонких плёнок и монослоёв в сочетании с их ростом стало возможно получение новых типов гетероструктур, которые невозможно получить другими способами. Такие гетероструктуры, с одной стороны, открывают новые горизонты для приложений, а с другой стороны, показывают неожиданные эффекты, связанные с деформациями. Так, например, гетероструктуры MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), при растягивающей деформации ~ 1,2 % показали возможность "развязывания" монослоёв в гетероструктуре [11].

С использованием подходов стрейнтроники в настоящее время формируется научная основа для развития гибкой электроники. Гибкая электроника включает в себя целый класс различных электронных устройств, которые могут быть подвергнуты механическим воздействиям (согнуты, свёрнуты, сжаты или растянуты) без ущерба для их функциональных свойств. Ожидается, что гибкая электроника в ближайшем будущем позволит создавать всевозможные высокотехнологичные аксессуары, сенсорные экраны, сенсоры, устройства для связи

и интернета вещей и будет иметь широкий спектр медицинских приложений [12–15]. К настоящему моменту уже можно выделить такие направления развития, как растягиваемая, сворачиваемая, носимая электроника [16, 17]. Гибкая электроника сейчас имеет ярко выраженную "бытовую" направленность — это носимые высокотехнологичные аксессуары, которые ежедневно используются в быту миллионами человек, и, в частности, миниатюрные устройства для отслеживания состояния человека (пульса, давления, температуры и др.). При этом обычно носимые аксессуары синхронизируются со смартфонами либо стационарными компьютерами. Это позволяет не только отслеживать информацию о состоянии человека, но и сохранять и анализировать её с помощью специализированных приложений. Исходно устройства для гибкой электроники создавались на базе органических материалов, имеющих относительно низкую стабильность и проводимость [18]. Появление 2D неорганических материалов и развитие технологий их получения дало мощный импульс развитию стрейнтроники и соответственно гибкой электроники с использованием таких материалов [19, 20].

В последние годы опубликовано достаточно много работ по изучению влияния деформаций на свойства конкретных приборных структур, изготовленных из графена и других 2D материалов. Чаще всего встречаются работы по исследованию изгибов и реж — по изучению влияния растяжения, скручивания и других видов деформации. И особо нужно отметить поток работ, направленных на разработку сенсоров для медицинских приложений, прежде всего, портативных устройств для контроля состояния здоровья человека (например, [21, 22]). В таких работах для обеспечения гибкости и устойчивости структур и контактных дорожек к скручиванию используется специальная извилистая конфигурация, особенно актуальная для сенсоров, носимых на коже или носимых на текстиль. Так, например, стабильность функциональных свойств сенсоров влажности с формой "зигзаг" из композитных слоёв на основе графена до деформации ±1,5 % (радиус изгиба до 3 мм) показана нами в работе [23].

Деформации в графене и других 2D материалах могут возникать по естественным причинам [24]. Например, графен на подложке обычно испытывает умеренную деформацию из-за несоответствия решётки между графеном и подложкой [25] или поверхностного рельефа подложки [26]. С другой стороны, деформации вызывают механическую нестабильность графена: только менее 0,1 % деформации сжатия может быть приложено к структуре графена микрометровых размеров без изменения конфигурации слоя [27]. Сжимающая деформация неизбежно должна привести к образованию ряби или складок [27–29]. Кроме того, по краям графена существует собственное краевое напряжение, что вызывает механическое скручивание краёв. И, конечно, возможно намеренно индуцировать деформации и контролировать их в графене с помощью различных методов.

Одноосная деформация может вызываться изгибом гибкой подложки, на которую графен нанесён без проскальзывания [30, 31]. Двухосная деформация может быть создана тремя типичными методами. Первый метод заключается в использовании зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) для деформации графена, нанесённого поверх отверстия, сформированного в подложке [32].

При втором подходе графен переносится на пьезоэлектрическую подложку, которая контролируемо сжимается или удлиняется, подвергая графен однородной двухосной деформации [33]. В третьем методе для введения деформации в графене используется несоответствие теплового расширения между графеном и подложкой [34]. Учитывая, что графен имеет отрицательный коэффициент теплового расширения, можно выбрать подложку с положительным коэффициентом теплового расширения, такую как  $\text{SiO}_2$  [35]. Затем при нагревании или охлаждении подложки графен будет испытывать растягивающую или сжимающую двухосную деформацию.

В настоящем обзоре рассмотрены основные известные данные о механических свойствах 2D неорганических материалов и гетероструктур на их основе, о возможностях использования стрейнтроники для создания новых материалов и структур с необычными свойствами, о базовых подходах для развития гибкой электроники. Так, графен является самым прочным из исследованных двумерных материалов, способным выдерживать обратимую растягивающую упругую деформацию, превышающую 25 % [32], что даёт интересную возможность настраивать свойства графена путём деформации и, таким образом, обеспечивает значительный прогресс в стрейнтронике [24]. Для сравнения, кремний обычно разрушается при уровне деформации  $\sim 1,5\%$  [36]. Вначале в обзоре рассмотрено влияние деформации на спектры комбинационного рассеяния света и электронную структуру графена и других двумерных материалов. Затем обсуждаются примеры введения и использования локальных деформаций для создания искусственных атомов, управления туннельными токами, проводимостью и подвижностью носителей заряда. Рассматриваются изменения свойств материалов в результате сочетания деформации с разворотом слоёв в бислойных структурах, а также перспектива применения деформации для контролируемой самосборки чужеродных атомов на поверхности графена. Завершает обзор описание эффектов деформации для вертикальных гетероструктур. В целом нужно отметить значительное преобладание теоретических работ над экспериментальными [37–39]. Так, например, большое количество теоретических работ демонстрирует появление запрещённой зоны в графене при разных видах деформации. Экспериментальные работы, подтверждающие этот вывод, в настоящее время практически отсутствуют.

## 2. Изменение механических свойств при переходе к 2D материалам

Механические свойства графена изучены достаточно полно. Бездефектный графен имеет чрезвычайно высокие механические характеристики, такие как прочность  $\approx 130$  ГПа, максимальная упругая деформация  $\approx 25\%$  и модуль Юнга  $E^{2D} \approx 1000$  ГПа [40].

Графен обычно рассматривается как сплошная мембрана толщиной  $\sim 0,335$  нм. При небольшой деформации графен можно считать изотропным линейным упругим материалом, который описывается модулем Юнга  $E$  (величиной, характеризующей способность вещества сопротивляться продольному растяжению или сжатию при упругой деформации) и коэффициентом Пуассона  $\nu$  (отношением относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению). При большой

деформации зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  описывается двумя параметрами — линейным модулем упругости второго порядка  $E$  и нелинейным модулем упругости третьего порядка  $D$  [32, 40]:

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2, \quad (1)$$

где  $D < 0$ , поэтому наличие члена второго порядка приводит к уменьшению жёсткости при большем растяжении. Прочность материала можно определить по максимальному значению  $\sigma_{\max}$ , которое должно удовлетворять условию  $\partial\sigma/\partial\varepsilon = 0$ . Рассчитанная прочность и соответствующая деформация выражаются как

$$\sigma_{\max} = -\frac{E^2}{4D}, \quad \varepsilon_{\max} = -\frac{E}{2D}. \quad (2)$$

Если величина деформации превышает  $\varepsilon_{\max}$ , то графен уже рассматривается как хрупкий материал, а решётка графена при таких деформациях нестабильна и способна разрываться.

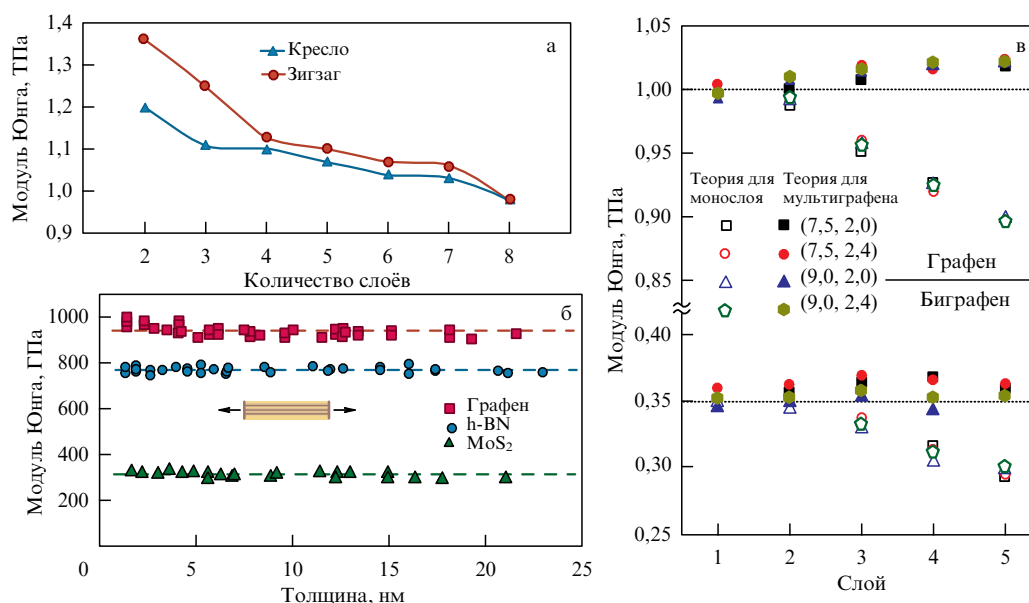
Теоретические исследования часто показывают уменьшение модуля Юнга при переходе от графена к мультиграфену (табл. 1, а также [41]). Так, например, механические свойства многослойного графена, состоящего из 2–7 атомных плоскостей, и объёмного графита были теоретически исследованы методом молекулярной динамики [42]. Получено, что при увеличении числа слоёв возрастает прочность соединения между соседними слоями, что уменьшает модуль упругости и предел прочности. Если число слоёв превышает четыре (рис. 1а), то согласно [42] многослойный материал становится хрупким. Однако полученные экспериментально значения модуля Юнга для  $\text{MoS}_2$  показали более слабую зависимость этого параметра от толщины слоя, более сильное возрастание модуля Юнга видно для мультиграфена при толщине менее 6 монослоёв, а для гексагонального нитрида бора  $\text{h-BN}$  модуль Юнга не меняется (рис. 1б) [43]. Измерения проводились на блистерах (пузыри, формирующиеся при переносе 2D материалов на требуемые подложки) с помощью зондовой спектроскопии. В работе [38] предложена теория, более адекватно описывающая реальную зависимость модуля Юнга от толщины. Кроме графена (рис. 1в) в работе рассмотрены двухслойные графеновые структуры с А–А упаковкой, в которых одна треть параллельных связей заменена димерами углерода.

Другой важный параметр механических свойств графена — предел прочности материала при деформации, для графена этот параметр теоретически равен  $130 \text{ Н м}^{-1}$  (или 388 ГПа, если выразить в объёмных единицах), тогда как у графита предел прочности при разных видах деформаций составляет 10–30 МПа [44]. Для графитовой фольги в зависимости от уровня легирования предел прочности при растяжении составляет 2–12 МПа [45]. Согласно данным работы [46], предел прочности поликристаллического графена с хорошо сшитыми зёрнами, выращенного методом CVD, составляет  $34–39 \text{ Н м}^{-1}$  ( $\sim 100$  ГПа). Таким образом, несмотря на наличие межзёрненных границ и дефектов, CVD-графен имеет относительно высокую прочность и может выступать в качестве прочного материала большой площади для гибкой электроники. Это типичный пример, когда механические свойства 2D материалов существенно отличаются от свойств объёмного материала, позволяя использовать

**Таблица 1.** Модуль упругости  $E^{2D}$ , модуль Юнга  $E = E^{2D}/h$ , где  $h$  — толщина 2D материала, прочность  $\sigma^{2D}$  (tensile strain), предел прочности  $\sigma_{\max}$ , разрушающая деформация  $\epsilon_{\max}$  (ultimate strains), коэффициент Пуассона  $\nu$

| Материал                            | $E^{2D}$ , Н м <sup>-1</sup> | $E$ , ГПа | $\sigma^{2D}$ , Н м <sup>-1</sup> (ГПа) | $\sigma_{\max}$ , Н м <sup>-1</sup> | $\epsilon_{\max}$ | $\nu$     | Литература |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------|---|-------------------------------------|-------------------|-----------|------------|
| Графит                              | 342                          |           |   |                                     |                   | 0,165     | [38]       |
| Графит                              |                              | 11        | 2–12                                    |                                     |                   |           | [45]       |
| Графен (теория) (0,335 нм)          | 285–384                      | 850–1146  |   |                                     | 0,25              | 0,14–0,33 | [38]       |
| Графен (теория) (0,335 нм)          | 305–415                      | 910–1240  |   | 26–40                               | 0,14–0,33         | 0,15–0,45 | [41]       |
| Хлопья графена                      | 340                          | 1025      | 130 (388)                               | 42                                  | 0,20              |           | [32]*      |
| Хлопья графена                      | 350                          | 1045      |   |                                     |                   |           | [52]*      |
| CVD-графен                          | 34–39                        | ~ 100     |   |                                     |                   |           | [50]*      |
| Восстановленный оксид графена (RGO) | ~ 84                         | ~ 250     |   |                                     |                   |           | [53]*      |
| Хлопья графена (FG)                 | 100                          |           |   | 15                                  |                   |           | [54]*      |
| Гидрированный графен (HG)           | 248                          | 740       |   |                                     |                   |           | [55]       |
| h-BN (0,42 нм)                      | 279                          | 665       | 21                                      | —                                   |                   | 0,22      | [56]       |
| h-BN (0,42 нм)                      | 256–407                      | 610–970   | 120–165                                 |                                     |                   |           | [57]       |
| MoSe <sub>2</sub> (0,65 нм)         |                              | 176–179   | 13–23                                   |                                     | 0,16–0,29         | 0,33      | [58]       |
| WS <sub>2</sub> (0,65 нм)           | 132–177                      | 272       |   |                                     | 0,15              |           | [59]*      |
| Фосфорен (0,5 нм)                   | 88–332                       | 44–166    | 8–18                                    |                                     | 0,11–0,48         | 0,17–0,62 | [37]       |
| Силицен (0,4 нм)                    | 142–155                      | 57–62     | 6,0–7,2                                 |                                     | 0,17–0,19         | 0,29–0,33 | [37]       |
| Германен (0,32 нм)                  | 134–137                      | 43–44     | 4,1–4,7                                 |                                     | 0,20              | 0,29–0,35 | [37]       |
| Станен (0,35 нм)                    | 69–71                        | 24–25     | 2,2–2,6                                 |                                     | 0,17–0,18         | 0,36–0,42 | [37]       |
| MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>   | 314                          | 348       |   |                                     | 0,25              |           | [59]*      |
| MoS <sub>2</sub> /графен            | 467                          | 520       |   |                                     | 0,35              |           | [59]*      |

\* Экспериментальная работа



**Рис. 1.** (а) Зависимость величины модуля Юнга от количества слоёв по данным работы [42]. (б) Экспериментальные исследования зависимостей модуля Юнга для графена, гексагонального нитрида бора h-BN и MoS<sub>2</sub> в зависимости от толщины плёнки [43]. (в) Модуль Юнга для графена и двойного графена. Сплошные символы и открытые символы — соответственно результаты, полученные для многослойной и однослойной моделей, предложенных в работе [38]. Параметры на рисунке: в скобках дан размер рассматриваемой частицы и диаметр тестирующего зонда в нм. Рассмотрены структуры графена и двухслойные графеновые структуры, в которых одна треть параллельных связей заменена димерами углерода.

монослои как гибкий, растягиваемый материал. Нужно отметить, что к таким материалам относятся соединения графена [47], дихалькогениды переходных металлов [48] и другие 2D материалы.

Исключение составляет гексагональный нитрид бора, свойства которого практически не меняются при переходе к монослоям [17, 49]. Более того, силы взаимодействия между слоями данного материала относительно велики, что усложняет получение монослоёв h-BN. Обычно для создания структур на основе графена в качестве диэлектрических слоёв стремятся использовать

плёнки гексагонального нитрида бора [50]. Он обеспечивает высокую подвижность носителей заряда в графене за счёт близкой в графену гексагональной структуры и низкого заряда. Однако в случае изготовления устройств гибкой электроники с использованием h-BN возникают существенные ограничения. Транзисторы, в которых используется h-BN в качестве подложки для графена (канал транзистора), выходят из строя при деформации ~ 1% [51]. В транзисторах, напечатанных с применением суспензии h-BN, характеристики изменяются на порядки уже при небольших изгибах структур [17].

Наиболее перспективным гибким диэлектрическим материалом является фторированный графен [60–62]. Фторированный графен стабилен до 450 °С, обладает хорошей гибкостью и позволяет получать тонкие слои из суспензии с низким рельефом поверхности, малыми токами утечки, сверхнизким зарядом, но имеет диэлектрическую постоянную  $\epsilon \sim 1,2$ . Величину диэлектрической постоянной можно увеличить до  $\sim 3,5$  в случае использования двухслойного диэлектрика из оксида графена и фторированного графена [63].

### 3. Влияние деформации на структурные свойства графена и его соединений

#### 3.1. Тестирование деформаций с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является ключевым диагностическим инструментом для графена и других 2D материалов.

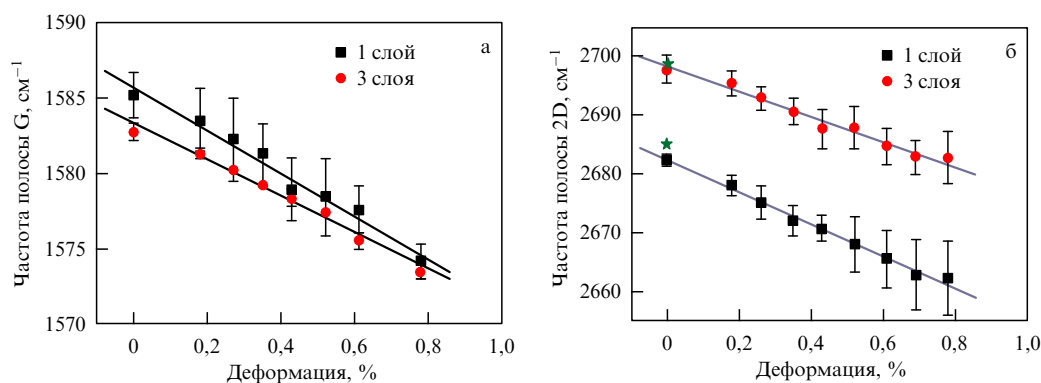
Спектры комбинационного рассеяния однослойного графена имеют два основных пика: мода G при  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ , мода 2D при  $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ . В настоящее время хорошо исследована зависимость положения и ширины пиков в спектрах КРС, связанных с графеном, от величины деформации [64]. Так, в работе [65] изучалось изменение спектров КРС графена, нанесённого на гибкую подложку, под действием растягивающих деформаций до 0,8 % (рис. 2). Спектры КРС деформированного графена показывают сдвиги 2D- и G-полос на 27,8 и 14,2  $\text{см}^{-1}/\%$  соответственно. Причина сдвига — удлинение углерод-углеродных связей при растяжении.

При одноосной деформации можно наблюдать расщепление пика G на две полосы (измерения с использованием поляризованного падающего света), обозначенные на рис. 3 как  $G^+$  и  $G^-$  в соответствии с их энергиями [66]. Обнаружено, что относительные интенсивности пиков  $G^+$  и  $G^-$  сильно зависят от направления поляризации падающего света; это может быть использовано для определения угла между направлением деформации и кристаллографической ориентацией графена. Расщепление полосы G происходит из-за снижения симметрии графена при одноосном растяжении. Для недеформированного графена полоса G возникает из дважды вырож-

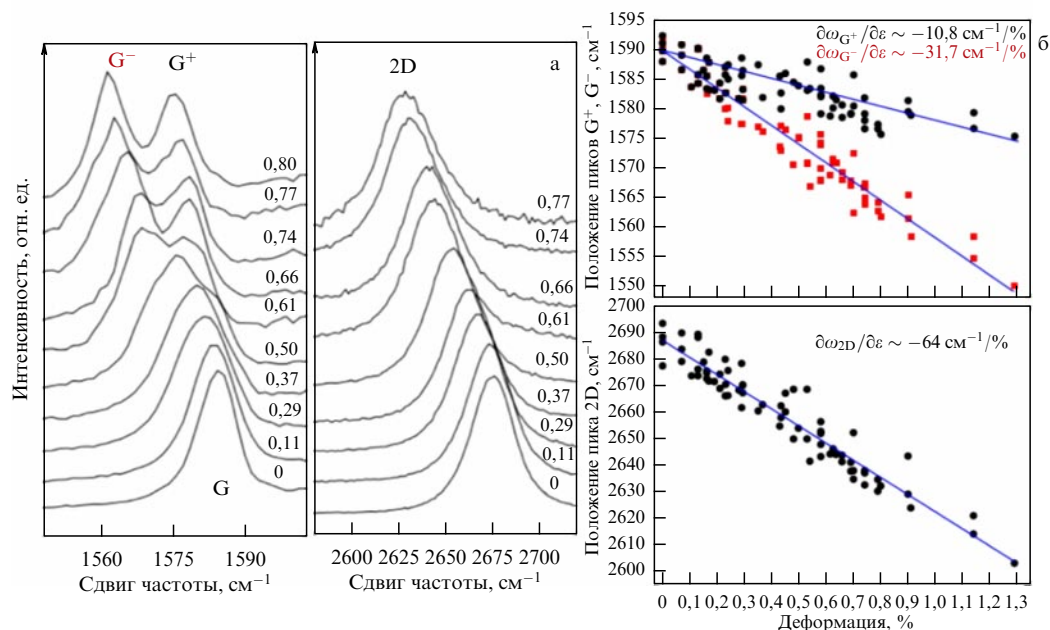
денной фононной моды  $E_{2g}$  в центре зоны Бриллюэна. Пик 2D под одноосной деформацией также разделяется на два пика:  $2D^+$  и  $2D^-$  [67, 68]. Величина сдвига частоты зависит от направления приложенной деформации. В работе [67] для образца графена, вытянутого вдоль направления "кресло", показано, что скорости сдвига  $2D^+$  и  $2D^-$  составляют  $-44,1$  и  $-63,1 \text{ см}^{-1}/\%$  соответственно, тогда как для образца графена, растянутого вдоль направления "зигзаг", эти скорости составляют  $-26,0$  и  $-67,8 \text{ см}^{-1}/\%$  соответственно. Аналогичные зависимости скоростей сдвига от направления деформации для пика  $2D^+$  ( $2D^-$ ) были найдены в других работах (например, [68]), хотя значения скоростей сдвига, определяемые разными группами, различаются. Физической причиной расщепления пика связана со сдвигом конусов Дирака от точек K и  $K'$  в противоположных направлениях при одноосном растяжении, что приводит к появлению двух типов путей рассеяния фононов.

Влияние двухосной деформации на спектры КРС было также исследовано экспериментально и теоретически [33, 69]. При двухосной деформации все симметрии графена сохраняются и, следовательно, не происходит расщепления полос G и 2D, а красные смещения наблюдаются.

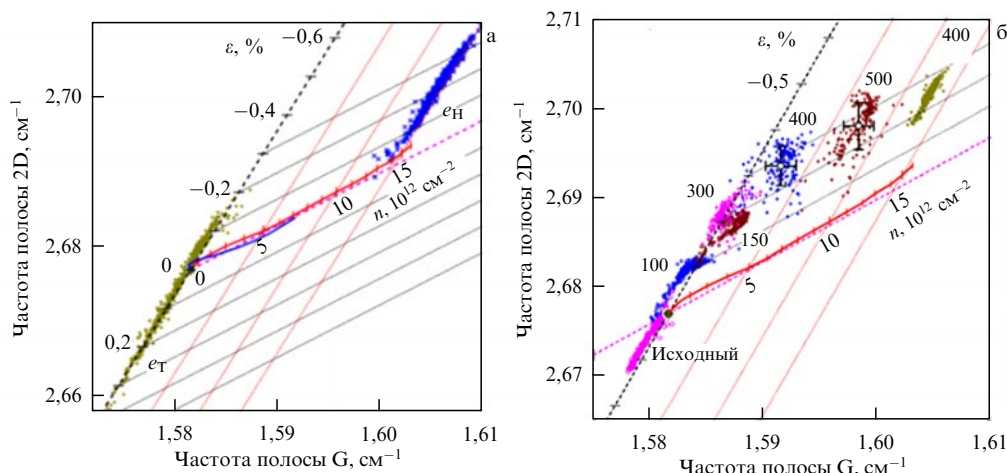
Исследование графена, перенесённого на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , с использованием детального анализа изменений положения G- и 2D-мод на спектрах КРС позволили разделить два основных фактора влияния подложки на графен, приводящих к смещению мод, а именно определить исходные деформации графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и его дополнительное легирование дырками, происходящие, как правило, при термических обработках [70]. На рисунке 4 показаны положения пиков G и 2D на спектрах КРС с учётом зависимостей от деформации и слоевой концентрации носителей. При расчётах использовался параметр — чувствительность одноосной деформации G-моды,  $\Delta\omega_G/\Delta\epsilon = -23,5 \text{ см}^{-1}/\%$ , он был рассчитан по данным работы [67] с учётом расщепления G-моды и случайной ориентации деформации относительно кристаллической решётки графена. В результате было показано, что в большинстве случаев исходный графен, перенесённый на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имеет деформацию в диапазоне от  $-0,2$  до  $0,4 \%$ , которая постепенно варьируется в масштабе длины в несколько микрометров. В результате



**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) (а) Частота наблюдения полосы G однослойного (чёрные квадраты) и трёхслойного (красные круги) графена при одноосном растяжении. Наклон составляет  $14,2 \text{ см}^{-1}/\%$  для однослойного графена и  $12,1 \text{ см}^{-1}/\%$  для трёхслойного графена. (б) Частота наблюдения пика 2D однослойного (чёрные квадраты) и трёхслойного (красные круги) графена при растягивающей деформации. Зелёные точки (звёздочки) — частоты недеформированного графена. Наклон составляет  $27,7 \text{ см}^{-1}/\%$  для однослойного и  $21,9 \text{ см}^{-1}/\%$  для трёхслойного графена [65].



**Рис. 3.** (а) G- и 2D-пики в зависимости от одноосной деформации графена. Величина деформации указана на спектрах в качестве параметра. (б) Положение пиков  $G^+$ ,  $G^-$  и 2D в зависимости от приложенной одноосной деформации [66].



**Рис. 4.** (В цвете онлайн.) (а) Теоретические и экспериментальные зависимости частот наблюдения пиков 2D и G от деформации графена и слоевой концентрации носителей в диапазоне от 0 до  $1,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  по данным комбинационного рассеяния света для исходной (+) и отожжённой при  $400^\circ\text{C}$  (x) структуры. Красные линии соответствуют отмеченным значениям концентрации носителей, чёрные — обозначают одноосную деформацию  $\varepsilon$  в диапазоне от  $-0,6$  до  $0,3\%$ . (б) Изменения частот при последовательном отжиге структуры. Представлены также горизонтальные и вертикальные погрешности для  $T = 400$  и  $500^\circ\text{C}$  [70].

отжига при  $100^\circ\text{C}$  или выше можно варьировать эту деформацию и степень легирования графена дырками, что также приводит к изменению положения мод КРС на спектрах.

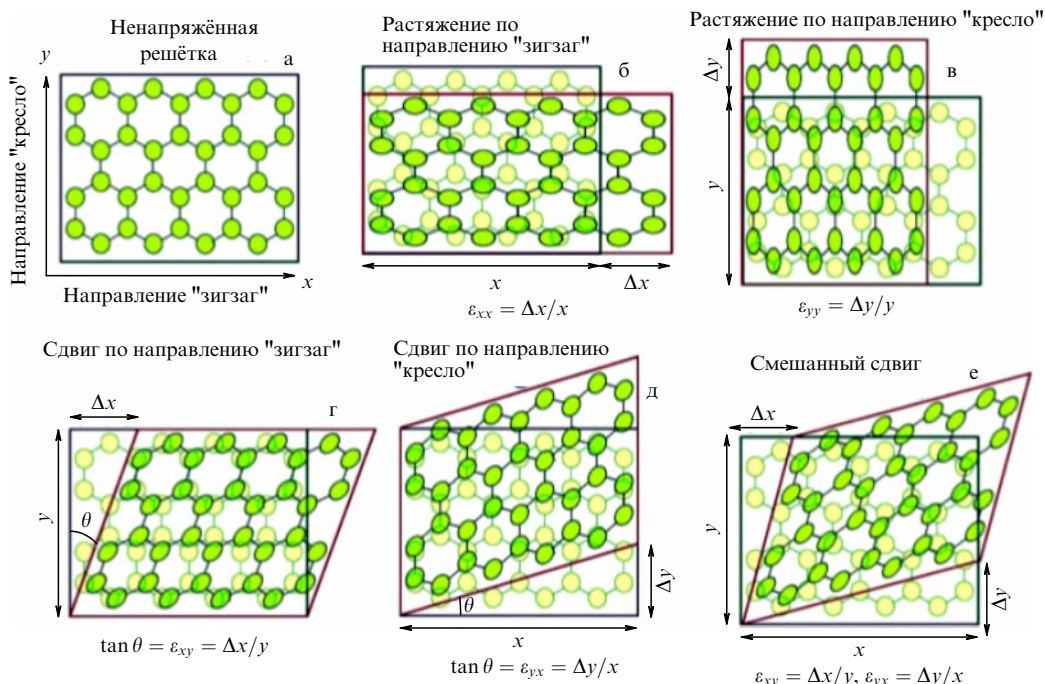
### 3.2. Изменение зонной структуры графена при деформациях

Отсутствие в графене запрещённой зоны не позволяет управлять током в транзисторных структурах с каналом из графена — транзистор невозможно закрыть. Предпринимаются разнообразные попытки открыть запрещённую зону в графене, для этого используют наноленты [71], нанопористый графен [72], функционализацию графена (например, создание гидрированного графена) [73]. Однако все методы наноструктурирова-

ния с целью открытия запрещённой зоны приводят к катастрофическому уменьшению подвижности носителей заряда, а в отдельных случаях — и проводимости. Поэтому поиск методов создания запрещённой зоны в графене активно продолжается, в частности, с использованием подходов стрейнтроники. Конечно, это не единственное возможное приложение графена с запрещённой зоной. Такой материал интересен, например, для оптоэлектроники.

Деформация разрыва при растяжении графена вдоль направления "кресло" составляет  $37\%$ , а для деформации вдоль направления "зигзаг" критическое значение изменения длины связи составляет  $27\%$  [74]. Рисунок 5 представляет фрагмент решётки графена, подвергнутой деформациям разного типа [75].

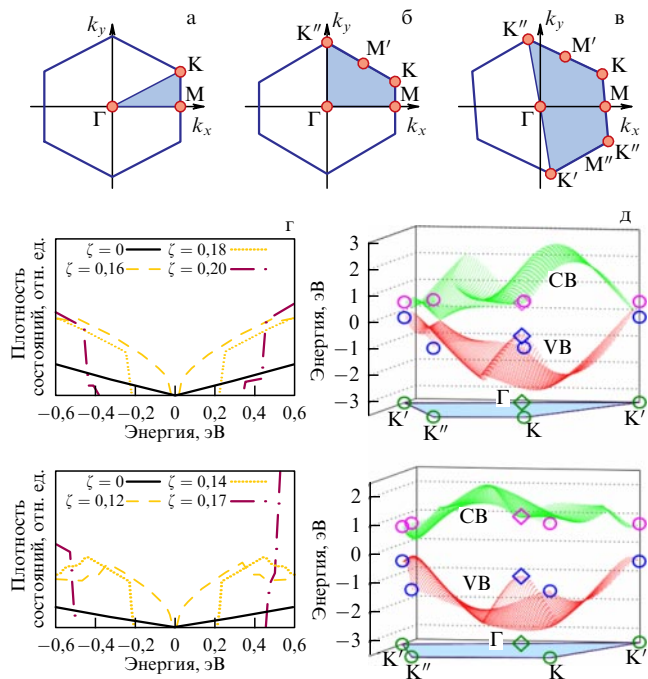




**Рис. 5.** Фрагмент решётки графена (а) подвергается различным типам деформаций: растяжению по направлению (б) "зигзаг" или (в) "кресло", сдвигу по направлению (г) "зигзаг", (д) "кресло" или (е) обоим направлениям. Здесь и далее  $\epsilon$  обозначает параметры тензора деформации [75].

Возможность создания значительной энергетической щели в электронной структуре слоя графена остаётся одной из самых больших и наиболее обсуждаемых проблем в графеновой электронике, так как отсутствие запрещённой зоны ограничивает возможности его применения. В обзоре [20] собраны результаты теоретических исследований появления запрещённой зоны при различных деформациях графена. Считается, что симметричное растяжение не приводит к возникновению запрещённой зоны. Механически перестраиваемая электронная энергетическая щель возможна в двухслойном графене, если к двум слоям приложить различные однородные деформации [76]. Показано, что размер энергетической щели можно контролировать, регулируя силу и направление этих деформаций.

Расчёты из первых принципов (*ab initio*) показывают, что при одноосном растяжении в плоскости C–C-связей графен является бесщелевым в соответствии с моделью сильной связи [77–79]. В отсутствие электрон-электронных взаимодействий в рамках теории линейной упругости и подхода с сильной связью [80] показано, что в условиях деформации, превышающей пороговое значение, и только вдоль предпочтительных направлений относительно базовой решётки в графене может возникнуть энергетическая щель. Величина пороговой деформации по данным разных авторов составляет 16 % [81], 20 % [82], 26,7 % [83]. Расчёт электронных свойств графена при одноосных, сдвиговых и комбинированных одноосно-сдвиговых деформациях проведён в работах [84, 85], где показано, что, комбинируя сдвиговые деформации с одноосными, можно создавать и модулировать величину запрещённой зоны графена от нуля до 0,9 эВ при деформации в 17 %. Интересно, что использование сдвигового компонента позволяет открывать зазор при умеренной абсолютной деформации, значительно меньшей, чем деформация разрушения графена. Как показано на рис. 6, для значения деформации менее 15 % (а) или 11 % (б)



**Рис. 6.** Зона Бриллюэна графена под механической нагрузкой. (а) Недеформированный графен; (б) зона Бриллюэна при одноосной деформации с ромбической симметрией; (в) сочетание деформации сдвига с одноосной деформацией. (г) Плотность состояний вблизи уровня Ферми как функция параметра деформации: верхний рисунок — графен при чистой деформации сдвига; нижний — графен при совместном сдвиге и одноосной деформации вдоль направления "кресло"; максимальное значение энергетической щели наблюдается для параметра деформации, равного 20 % и 17 % соответственно. (д) Зонные структуры графена при различных комбинациях сдвига и одноосной деформации при сохранении значения параметра деформации 15 %: верхний рисунок — одноосный компонент деформации прикладывается вдоль направления "зигзаг"; нижний — комбинация сдвига и одноосной деформации вдоль направления "кресло". СВ и VB — зона проводимости и валентная зона [86].

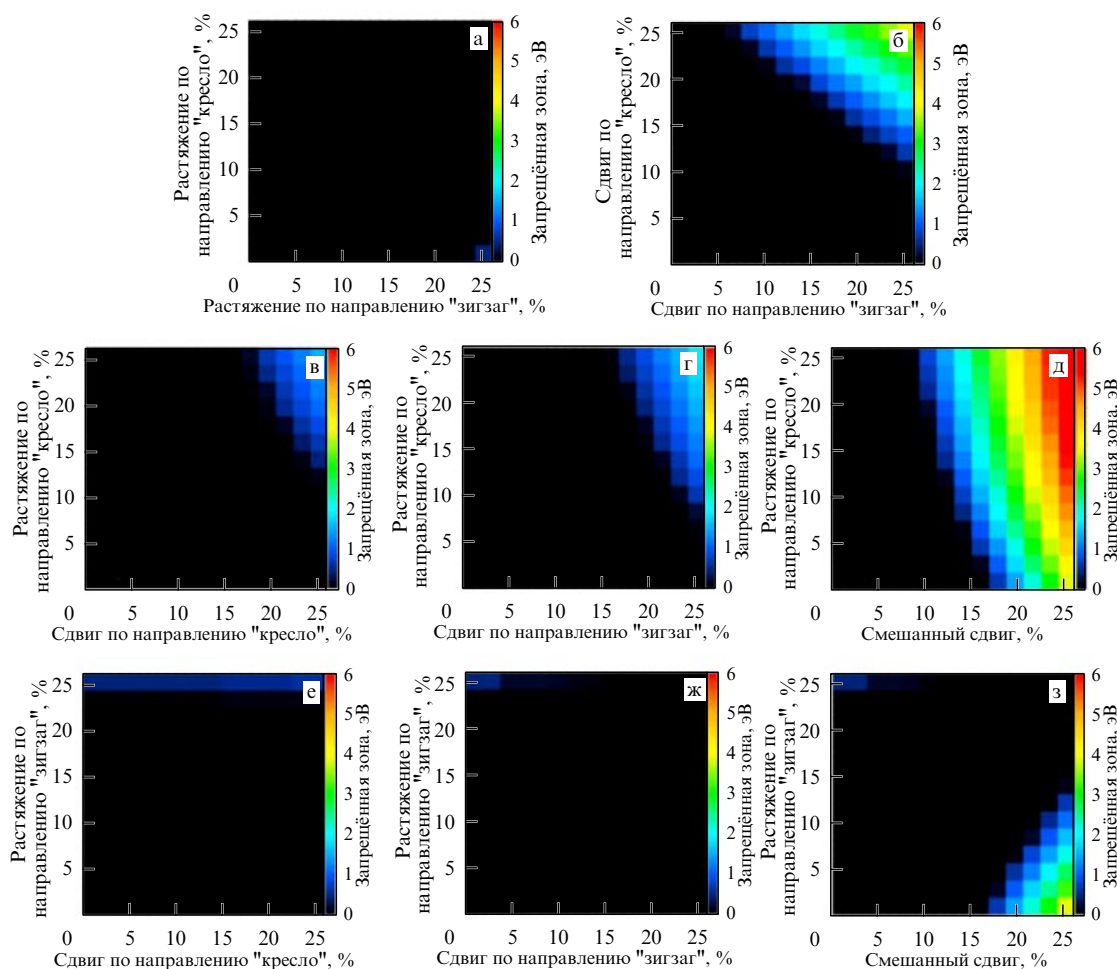


Рис. 7. Диаграммы появления запрещённой зоны для графена при деформациях растяжения и/или сдвига (до 26 %): рассмотрены различные типы деформации из рис. 5 [75].

плотность состояний (DOS) линейно зависит от энергии, близкой к уровню Ферми, показывая наклон, увеличивающийся с ростом деформации. Вклады одноосной и сдвиговой деформаций можно комбинировать по-разному, чтобы модулировать величину запрещённой зоны. На рисунке 6 сравниваются электронные зонные структуры графена для различных комбинаций сдвига и одноосной деформации при сохранении того же значения параметра деформации,  $\sim 15\%$ .

С помощью методов *ab initio* в работе [86] показано, что равномерная деформация открывает небольшую запрещённую зону только за пределами точки механического разрушения графена, вопреки утверждениям в литературе, основанным на расчётах с сильной связью. Было найдено, что можно открыть запрещённую зону синусоидальной неоднородной деформацией, приложенной вдоль любого направления, кроме направления "кресло". Наибольший зазор достигается при деформации вдоль направления "зигзаг" ( $\sim 1,0$  эВ). Открытие щели имеет пороговый характер с резким увеличением, когда отношение амплитуды  $A$  и периода деформации (синусоиды)  $\lambda$  превышает  $A/\lambda \sim 0,1$  при сохранении симметрии инверсии. Такие деформации могут возникать в графене на подложке нитрида бора.

Влияние одноосных деформаций растяжения и сдвига, а также их комбинаций на возможное раскрытие

запрещённой зоны в монослойном графене (рис. 7 и табл. 2) изучено в работе [75]. Диаграммы запрещённой зоны, зависящие от деформации, строятся в широком диапазоне параметров тензора деформации (до 26 %, что близко к предсказанной точке разрушения графена). Установлено, что использование комбинации деформации сдвига и одноосных деформаций растяжения является наиболее простым способом раскрытия и настройки запрещённой зоны. Результаты численных расчётов показывают, что деформации сдвига могут способствовать открытию запрещённой зоны при самых больших упругих деформациях, особенно эффективно это происходит при комбинации сдвиговых и одноосных деформаций.

Механически перестраиваемая энергетическая щель возможна в двухслойном графене, если к двум слоям приложить различные однородные деформации [87]. Показано, что размер энергетической щели можно просто контролировать, регулируя силу и направление этих деформаций.

Таким образом, модели жёсткой связи и расчёты *ab initio* показывают, что одноосная деформация сдвигает конусы Дирака от  $K$  и  $K'$  ниже порогового значения деформации ( $\sim 20\%$ ) и открывает запрещённую зону выше этого порога. Подобное поведение было обнаружено и для деформации сдвига, но при меньшей пороговой



**Таблица 2.** Теоретически рассчитанные значения прямой запрещённой зоны  $E_g$  в графене при деформациях  $\varepsilon$ . ZZ — направление "зигзаг", AC — направление "кресло"

| Тип деформации   | $\varepsilon$ , % | $E_g$ , эВ | Литература |
|--|-------------------|------------|------------|
| Растяжение ZZ  | 20–30             | 0–1,1      | [80]       |
| Растяжение ZZ  | 26,7–40           | 0–2,2      | [81]       |
| Сдвиговые деформации                                       | 20                | 0,60       | [83]       |
| Комбинация одноосных и сдвиговых деформаций                | 12                | 0,90       |            |
| Одноосная деформация ZZ                                    | 6,5               | 0,6        | [88]       |
| Одноосная деформация AC                                    | 18<br>20          | 1,0<br>0   |            |
| Одноосная деформация                                       | $\pm 20$          | 0          | [89]       |
| Изотропная двухосная деформация                            | $\pm 20$          | 0          |            |
| Двухосная деформация, растяжение вдоль ZZ, сжатие вдоль AC | 11(–20AC)         | 1,0        |            |
| Сдвиговые деформации                                       | $\pm 20$          | 0,4        |            |
| Растяжение ZZ  | 26,5              | 0,45       | [87]       |
| Растяжение ZZ  | 32                | 0,52       | [90]       |
| Растяжение AC + сдвиговые деформации                       | 15                | 0,58       |            |
| Растяжение ZZ  | 23                | 0,45       | [75]       |
| Сдвиговые деформации                                       | 23                | 4,0        |            |
| Растяжение AC + сдвиговые деформации                       | 23                | 6,0        |            |
| Растяжение AC + сдвиг AC                                   | 19                | 1,4        |            |
| Растяжение AC + сдвиг ZZ                                   | 18                | 2,0        |            |
| Растяжение ZZ + сдвиг AC                                   | 24                | 0,6        |            |
| Растяжение ZZ + сдвиг ZZ                                   | 24                | 0,5        |            |
| Растяжение ZZ + сдвиговая деформация                       | 17                | 4,0        |            |
| Асимметричное растяжение бислоя                            | 5                 | 0,076      | [76]       |

деформации,  $\sim 16\%$ . В отличие от одноосных и сдвиговых деформаций, двухосная деформация сохраняет кристаллическую симметрию графена и в результате не сдвигает точки Дирака и не открывает энергетическую щель, а вместо этого изменяет наклон конусов Дирака и, следовательно, скорость Ферми [24].

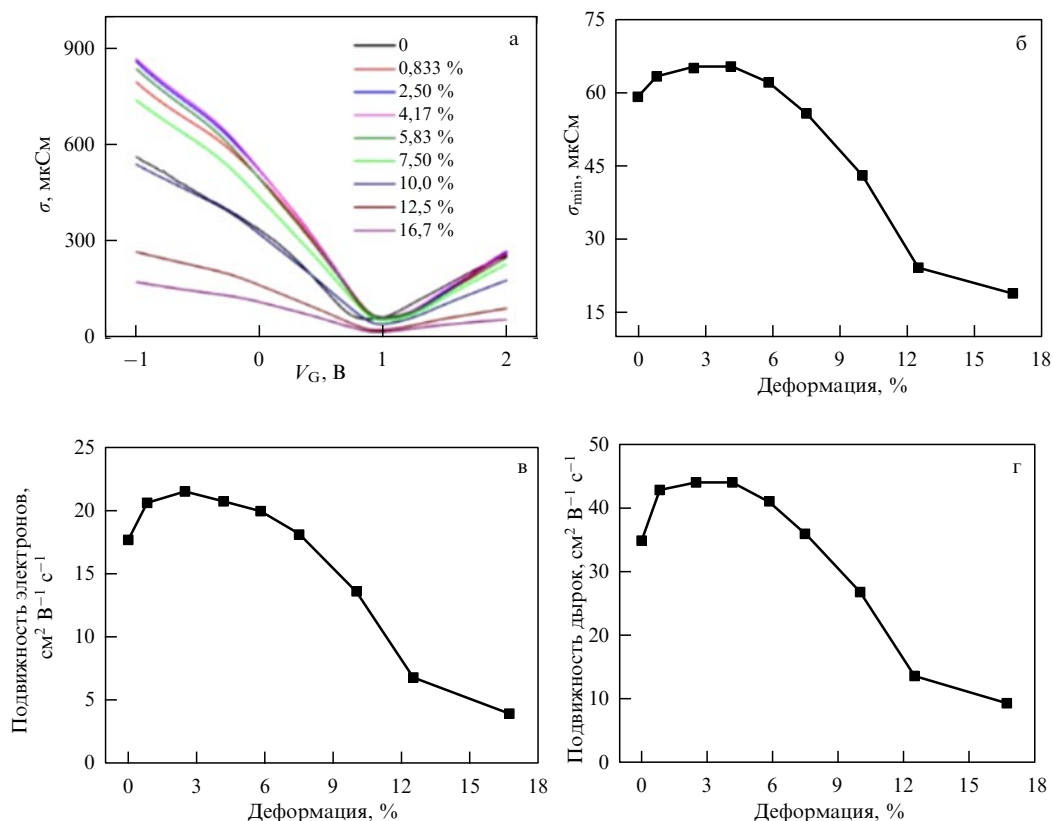
Несмотря на многообещающие теоретические результаты, экспериментальные исследования чаще всего демонстрируют отсутствие запрещённой зоны даже в случае сильных деформаций в графене. Большинство плёнок графена, как правило, поликристаллические и, кроме того, могут содержать дефекты. Как считают авторы [86], поликристаллическая структура графена является основной проблемой для открытия запрещённой зоны, поскольку графен состоит из монокристаллических зёрен, которые по-разному реагируют на деформацию из-за их различной пространственной ориентации. Для получения наиболее стабильной и контролируемой запрещённой зоны образцы графена должны быть монокристаллическими или состоять из монокристаллических доменов с одинаковыми ориентациями решётки. Наличие в поликристаллическом графене огромного количества межзёренных границ, действующих как протяжённые дефекты, индуцирует электронные состояния вблизи точки Дирака, препятствуя тем самым возникновению щели. Это может быть одной из причин того, что попытки экспериментального наблюдения энергетической щели, вызванной растягивающими или сдвиговыми деформациями, в поликристаллических образцах графена не увенчались успехом.

Кроме того, запрещённая зона может не наблюдаться по ряду других причин. При росте графена на фасетированной поверхности SiC максимально возможная ши-

рина запрещённой зоны в области ступени по теоретическим оценкам составила 0,20–0,25 эВ [91]. Несмотря на то что деформация растяжения поликристаллического графена была большой (22,5% [92]), этого было недостаточно для появления зоны. Более того, направленная деформация становится невозможной в случае различных ориентаций зёрен. Да и адсорбция тех или иных примесей на поверхности графена может сильно влиять на открытие запрещённой зоны.

### 3.3. Проводимость и подвижность носителей заряда в графене в условиях деформации

Не менее важными параметрами графена для целого спектра приложений являются проводимость и подвижность носителей заряда. Они важны в первую очередь для создания транзисторов и других приборов, работающих на высоких частотах. Ожидается, что такие структуры смогут работать в терагерцовом диапазоне, который не покрывается приборами из других материалов. Однако для выхода в этот диапазон необходимо достижение подвижности носителей выше 10000–15000  $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ . Транспортные свойства транзисторных структур из графена, выращенного методом CVD, при деформации сдвига до 16,7% были изучены в работе [93]. Верхний затвор был изготовлен из ионной жидкости, а в качестве подложки использовался ПДМС (полидиметилсилоксан, диэлектрические, хорошо растягивающиеся плёнки). К созданной таким образом транзисторной структуре прикладывалась деформация сдвига. Полученные результаты представлены на рис. 8. Видно, что положение точки нейтральности на вольт-амперных характеристиках при деформациях сдвига практически не меняется. Проводимость и подвижность носителей увеличиваются



**Рис. 8.** (а) Передаточные характеристики транзисторной структуры с каналом из графена под различными сдвиговыми деформациями. (б) Проводимость в точке нейтральности в зависимости от приложенной деформации. (в) Электронная и (г) дырочная подвижность в графене при различных деформациях [93].

при сравнительно небольшой деформации, но затем при  $\varepsilon \sim 5\%$  начинают значительно (почти на порядок) уменьшаться. Такое немонотонное поведение может быть связано с несколькими факторами, по-разному влияющими на тестируемые параметры: наличием складок, поперечных проводящих каналов и границ зёрен в графене.

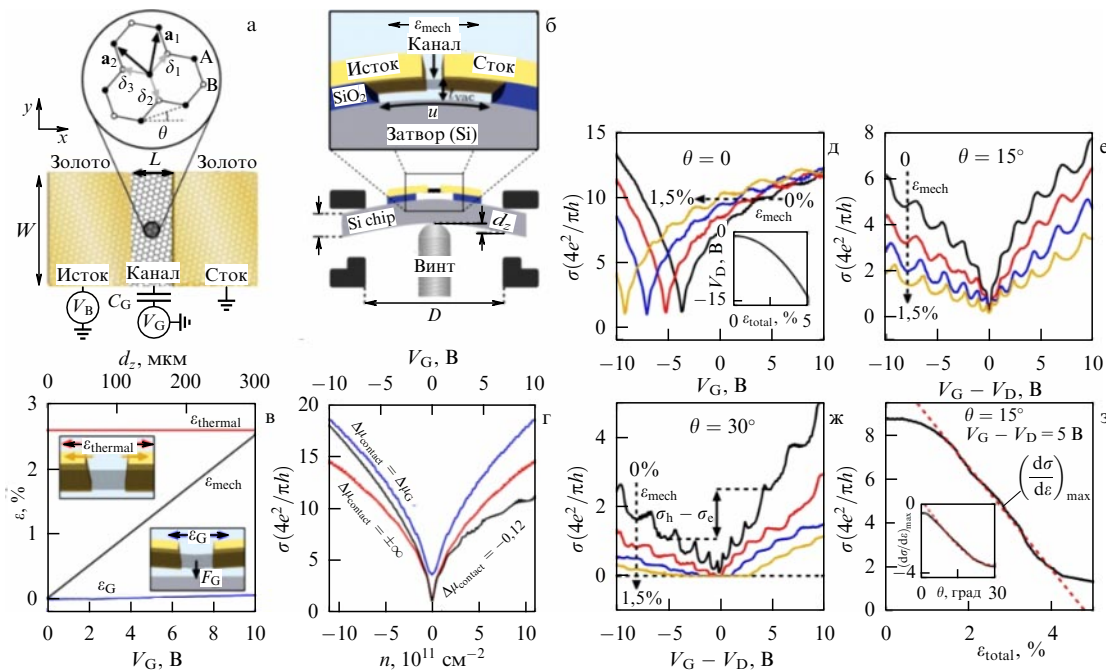
В другой работе этих же авторов CVD-графен подвергался деформации растяжения до 22,5%, создаваемой с использованием пьезокристалла [94]. В этом случае передаточные характеристики транзисторных структур сдвигались в сторону больших положительных напряжений, что соответствует увеличению концентрации дырок в графене. Однако проводимость вблизи точки нейтральности, так же как и подвижности электронов и дырок, монотонно уменьшалась с ростом деформации примерно в два раза.

Уменьшение подвижности и, соответственно, проводимости, наблюдаемое при относительно низких деформациях, авторы [93, 94] объяснили двумя факторами: 1) рассеянием, вызванным молекулярными частицами, содержащимися в пористой структуре гибкой подложки, и 2) рассеянием на границах доменов в графене. Несмотря на высокие предельные значения деформаций, открытия запрещённой зоны обнаружено не было. Таким образом, деформация не может быть использована для создания приборных структур, функционирующих при более высоких частотах.

Механически напряжённые баллистические транзисторы с каналом из графена, как теоретически показано в работе [94], могут иметь отношение токов on/off  $> 10^4$

при растягивающей деформации до  $\sim 5\%$ . Квантовый транзистор моделировался на основе подвешенного графена. На рисунке 9 представлены схематичные изображения транзистора и полученные характеристики для разной ориентации (угол  $\theta$ ) между направлением "зигзаг" и осью  $x$  вдоль канала транзистора. В настоящее время инженерия квантового транспорта в 2D материалах посредством деформации является одним из важных направлений стрейнтроники. Авторы предлагают теоретическую платформу для инженерии баллистического переноса заряда в графене с использованием одноосной деформации. В частности, благодаря использованию деформации решается такая важная проблема транзисторов с каналом из графена, как управление током в канале, по крайней мере при низких температурах.

Расчёты из первых принципов показали, что сочетание легирования электронами или дырками и двухосной растягивающей деформации может превратить графен в сверхпроводник [95]. Авторы получили, что при экспериментально доступных уровнях легирования ( $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) и деформации (16%) критическая температура сверхпроводимости  $T_c$  должна достигать 30 K, что является относительно высокой температурой. Для сравнения, монослой графена, выращенный непосредственно на сверхпроводящей тонкой плёнке Ru (0001), показывает сверхпроводящее состояние ниже 2,1 K [96]. Сверхпроводимость, индуцированная легированием графена, была обнаружена в работе [97]. Адсорбция слоя из атомов Li на монослой графена позволяет наблюдать стабильное сверхпроводящее состояние при температуре ниже 5,9 K. Авторы [98] также показали, что графен,



**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) (а) Геометрия баллистического графенового транзистора, решётка графена, показывающая ориентацию кристалла  $\theta$  относительно оси  $x$ . (б) Вид сбоку на транзисторную структуру и устройство для создания деформаций. (в) Три источника деформации в канале: механическое движение нажимного винта (чёрная линия), тепловое сжатие (красная) и электрическое напряжение  $V_G$  (синяя). Вставки: визуализация деформации. (г) Проводимость в зависимости от плотности заряда  $n$  (нижняя ось) или  $V_G$  (верхняя ось). Контактное легирование:  $\Delta\mu_{\text{contact}} = -0,12$  эВ (чёрный),  $\pm\infty$  (красный) и  $\Delta\mu_{\text{contact}} = \mu_G$  (синий). (д) Зависимость  $\sigma$  от  $V_G$  для  $\epsilon = 0, 0,5, 1,0$  и  $1,5\%$  при  $\theta = 0$ . Деформация сдвигает кривые. (е) Проводимость при  $\theta = 15^\circ$ . Наблюдается быстрое уменьшение  $\sigma$  с увеличением деформации и видны резонансные пики. (ж) Кривые для  $\theta = 30^\circ$  показывают полное подавление  $\sigma$  при деформации. (з) Проводимость в зависимости от общей деформации для  $\theta = 15^\circ$  и зависимость наклона от угла  $\theta$  [94].

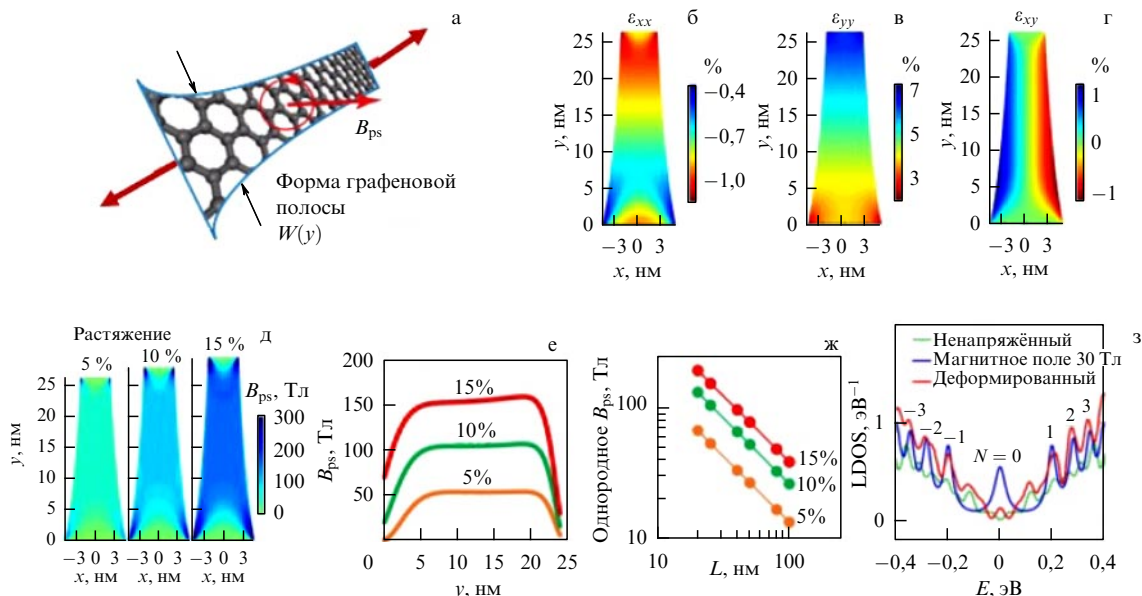
модифицированный кальцием, становится сверхпроводящим при температуре около 6 К. Поэтому весьма разумно ожидать экспериментальной реализации сверхпроводящего графена с высокой  $T_c$  при сочетании легирования и деформации. Сверхпроводники используются в квантовых интерферометрах, сверхчувствительных магнитометрах, детекторах фотонов, в медицине для получения магнитограмм различных органов и т.д. Дальнейшее изучение свойств сверхпроводников, методов получения, оптимизация параметров позволят усовершенствовать и их приложения.

При сильном локальном искажении решётки графена электроны в деформированной области, как теоретически предсказано в [99, 100], начинают двигаться по замкнутым траекториям, как если бы они находились во внешнем магнитном поле (рис. 10). Такое "поле" называют псевдомангнитным. Оно тем больше, чем больше деформация решётки. Неоднородное распределение деформации может генерировать сильное псевдомангнитное поле и, следовательно, приводит к наблюдению уровней Ландау (энергетические уровни заряженной частицы в магнитном поле) и квантового эффекта Холла. Экспериментально этот эффект наблюдался при исследовании наноблистеров из графена с помощью зонда сканирующей туннельной спектроскопии [101]. В результате наблюдались пики на вольт-амперных характеристиках, измеренных в области блистеров. Сканирующая туннельная спектроскопия показала наличие в области наноблистеров уровней Ландау, причём с очень большими энергиями, соответствующими магнитному полю величиной около 350 Тл. При конечном легировании

графена его характеристики изменялись с полуметаллических на полупроводниковые, если уровень Ферми находился между уровнями Ландау. Нужно отметить, что благодаря линейной дисперсии в графене уровни Ландау расположены не эквидистантно и пик плотности состояний вблизи точки Дирака отсутствует (рис. 10ж, з). Исследование влияния деформации на спектры уровней Ландау по теории функционала плотности в графене показало [102], что одноосная деформация индуцирует сжатие спектров уровней Ландау для обоих кристаллографических направлений приложения деформации ("кресло" и "зигзаг"). Получается, что для изучения воздействия экстремальных магнитных полей на электрические свойства твёрдых тел магнитные поля не нужны — их можно заменить деформацией.

Альтернативный метод достижения псевдомангнитных полей с их равномерным распределением на больших площадях путём вытягивания наноленты вдоль одной оси предложен в работе [102]. Авторы нашли форму графеновой полосы, при которой натяжение её концов приводит к однородному псевдомангнитному полю: линейное уменьшение ширины домена графена в латеральных гетероструктурах графен/графан и графен/h-BN за счёт уширения части полосы из графана или h-BN, разный масштаб сужения приводит к достижению разной величины полей.

Таким образом, использование деформации для инженерии электронной структуры графена на наноразмере не только интересно с фундаментальной точки зрения, но и может оказаться весьма полезным в практических целях. Так, в случае создания условий для бал-

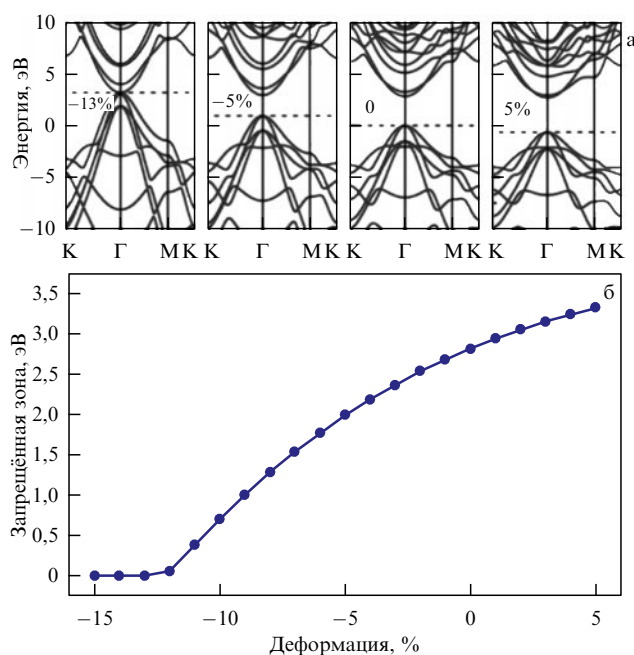


**Рис. 10.** (В цвете онлайн.) Создание однородных псевдомангнитных полей в полосе графена плоской формы при одноосном растяжении [102]. (а) Графеновая нанолента при одноосном растяжении, создающем псевдомангнитное поле,  $B_{ps}$ . Красный кружок обозначает циклотронные орбиты носителей в поле, приводящем к возникновению уровней Ландау (показано на рис. ж, з). (б–г) Результирующие компоненты деформации в графене при одноосном растяжении 5, 10 и 15% соответственно. (д) Результирующие псевдомангнитные поля в графеновой наноленте, показанной на рис. а, при одноосном растяжении 5, 10 и 15% соответственно. (е) Интенсивность псевдомангнитного поля как функция положения вдоль центральной линии графеновой ленты для различных деформаций. (ж) Схема низкоэнергетической дисперсии графена с квантованными уровнями Ландау в магнитном поле [100]. (з) Локальная плотность состояний (LDOS) недеформированного графена, графена в магнитном поле и деформированного графена. Колебания LDOS для случая без деформации и магнитного поля — следствие конечного размера рассматриваемой ячейки.

листического режима транспорта носителей при деформации возникает возможность управления током в канале транзистора. Теория предсказывает также возможность наблюдения сверхпроводимости при относительно высокой температуре, что весьма интересно для приложений.

### 3.4. Функционализированный графен в условиях деформации

Функционализация графена, как показано в огромном количестве работ, может приводить к открытию запрещенной зоны в графене. Для исследования электронных свойств полностью гидрированного биграфена в зависимости от двухосной деформации были использованы расчёты из первых принципов [103]. Было обнаружено, что после полного гидрирования двухслойный графен проявляет полупроводниковые характеристики с широкой прямой запрещенной зоной. На рисунке 11 видно, что ширина запрещенной зоны может непрерывно регулироваться двухосной деформацией. Сжатие может вызывать переход полупроводник–металл для гидрированного биграфена при растягивающей деформации 13%. Анализ плотности состояний показал, что положение минимума зоны проводимости определяется антисвязывающими состояниями  $p_z$ -орбиталей гидрированных атомов углерода и  $s$ -электронами атомов водорода, на которые двухосная деформация не оказывает заметного влияния. Тогда как связи  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей атомов углерода, определяющие положение максимума валентной зоны, резко изменяются при двухосной деформации (усиливаются растягивающей деформацией и ослабляются сжимающей). Это непосредственно приводит к сдвигу положения максимума



**Рис. 11.** (а) Зонные структуры гидрированного биграфена, соответствующие разным двухосным деформациям. Нулевая точка энергии выбрана равной энергии недеформированного бислоя. (б) Ширина запрещенной зоны гидрированного биграфена как функция двухосной деформации [103].

валентной зоны. Возможность настройки ширины запрещенной зоны гидрированного биграфена с помощью механической деформации даёт способ создания электромеханических устройств на основе двухслойного графена.



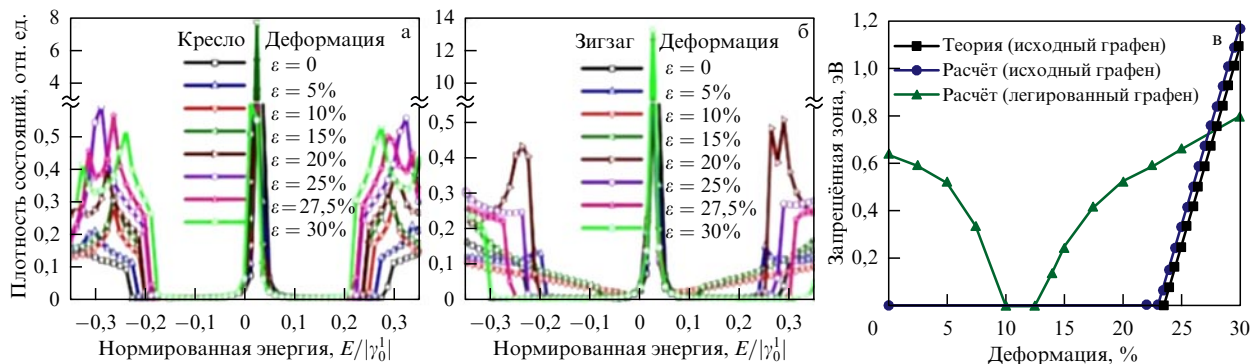


Рис. 12. (В цвете онлайн.) (а, б) DOS для монослоя графена с 3,125 % упорядоченных резонансных примесей (О- или Н-содержащих молекул) для различных значений напряжения растяжения до 30 % вдоль направлений "кресло" (а) и "зигзаг" (б). (в) Сравнение аналитически [76] и численно [79] рассчитанных энергий запрещённой зоны с одноосной деформацией вдоль направления "зигзаг" для монослойного графена без дефектов (квадраты и круги) и с 3,125 % упорядоченных гидроксильных групп (треугольники) [106].

С помощью расчётов из первых принципов были теоретически исследованы электронные свойства двумерного кристаллического оксида графена (ОГ) с соотношением углерод/кислород 1:1 [104]. Обнаружено, что ширина запрещённой зоны ОГ чувствительна к изменению углов решётки за счёт связей с кислородными группами. Исходно для гексагональной системы без искажений угол составляет  $120^\circ$ , при его варьировании в пределах  $120^\circ - 134^\circ$  запрещённая зона изменялась от 0 до более 1,3 эВ, причём при увеличении угла решётки запрещённая зона становилась не прямой. Этот факт обуславливает сильную зависимость свойств ОГ от внешних механических напряжений.

Сильное влияние адсорбции О- или Н-содержащих молекул на электронные состояния и перенос или локализацию заряда в графене с различными конфигурациями точечных дефектов показано в [105]. Резонансные примеси (О- или Н-содержащие молекулы) и вакансии одинаково изменяют плотность состояний (DOS) деформированного графена: как показывают расчёты, они приводят к увеличению центрального пика вблизи точки Дирака (рис. 12) [106]. Принципиальное различие между О- или Н-содержащими молекулами и вакансиями в отношении их влияния на спектр состояний состоит в положении центрального пика (примеси/вакансии), который центрируется в точке нейтральности в случае вакансий и смещён от этого положения для гидроксильных групп из-за ненулевого (положительного) потенциала молекул. На рисунке 12 показаны значения DOS вокруг уровня Ферми в зависимости от деформации растяжения (30 %) для однослойного графена с фиксированной концентрацией упорядоченных адатомов Н или О. Ширина запрещённой зоны монотонно уменьшается при увеличении деформации в направлении "кресло". Однако в случае деформации в направлении "зигзаг" ширина запрещённой зоны уменьшается до полного исчезновения при 10 %, а затем при пороговом значении деформации 12,5 % зона опять появляется и увеличивается с возрастанием деформации. Важно, что это пороговое значение ниже, чем те пороги, которые были оценены ранее для совершенных бездефектных слоёв графена, подвергнутых одноосной деформации в направлении "зигзаг" (23 % [76]) или деформации сдвига (16 % [79]), и практически совпадает с ожидаемой величиной, сочетающей сдвиг с одноосными деформациями в направлении "кресло" (12 % [79]).

Другой пример использования деформаций для контроля свойств материалов: ширина запрещённой зоны нанолент, сформированных путём химической функционализации полос графена, может варьироваться до 30 % за счёт механических напряжений, направленных поперёк нанолента [107].

В целом для функционализированного графена теория предсказывает значительное изменение зонной структуры при относительно невысоких деформациях, что интересно с практической точки зрения. Нужно также отметить преобладание теоретических работ.

#### 4. Стрейнтроника дихалькогенидов переходных металлов

Среди двумерных материалов в последнее время привлекает значительное внимание однослойный дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  — один из дихалькогенидов переходных металлов, который имеет высокий потенциал для использования в полевых транзисторах (FET) [108], фототранзисторах [109], гибких оптоэлектронных и логических устройствах [110, 111], а также литий-ионных аккумуляторах [112]. В отличие от одноатомного графена,  $\text{MoS}_2$  представляет собой структуру с тремя атомными подслоями: атомный слой переходного металла (Mo) расположен между двумя слоями атомов серы. Это позволяет  $\text{MoS}_2$  существовать в различных полиморфных фазах и, следовательно, обладать различными физическими и химическими свойствами [113]. Разрушающие деформации для  $\text{MoS}_2$  невысоки,  $\sim 11\%$ . Наиболее распространёнными являются октаэдрическая (1T) фаза и фаза с тригонально-призматической геометрией (2H) [114]. Фаза 2H  $\text{MoS}_2$  имеет полупроводниковые свойства с прямой запрещённой зоной [115]. 1T-фаза является металлической и метастабильной по сравнению с 2H-фазой [116].

Известно, что при растягивающей деформации в однослойном  $\text{MoS}_2$  происходит структурный переход, связанный с относительным сдвигом двух внешних S-атомных слоёв и приводящий к фазовому переходу полупроводник–металл [117, 118]. Этот переход наблюдается при растягивающих деформациях  $\sim 19\%$  [118]. При сильном одноосном сжатии вдоль направления "кресло" наблюдается ещё один фазовый переход [119]. Было установлено, что новая фаза является стабильной и также обладает металлической проводимостью.



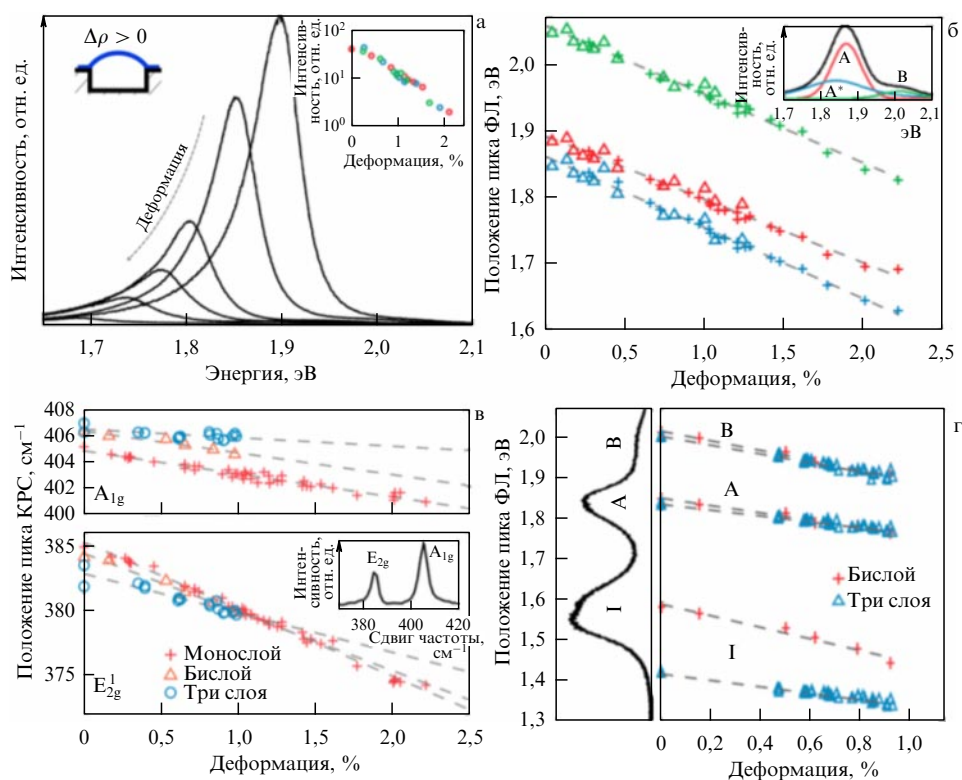
Рассмотрим изменения зонной структуры дихалькогенидов переходных металлов при деформации. Известно, что с уменьшением числа слоёв MoS<sub>2</sub> и других дихалькогенидов переходных металлов происходит переход от непрямозонного полупроводника к прямозонному с одновременным плавным увеличением ширины запрещённой зоны (от 1,2 до 1,8 эВ для монослойного MoS<sub>2</sub>) [120, 121].

Скорости уменьшения ширины запрещённой зоны при растяжении были определены в работе [122] в экспериментах по наноиндентированию мембран MoS<sub>2</sub> толщиной 1–3 монослоя. Исследование пьезорезистивного поведения позволило определить коэффициент относительной тензочувствительности для этих плёнок. Авторы наблюдали уменьшение запрещённой зоны при деформации со скоростями  $-77,3 \pm 10$ ,  $-116,7 \pm 10$  и  $-22,7 \pm 6$  мэВ/% соответственно для однослойного, двухслойного и трёхслойного MoS<sub>2</sub>. Более сильный эффект для двухслойного MoS<sub>2</sub> связан с уменьшением расстояния между слоями, что влияет на орбитальную гибридизацию между плоскостями. В случае трёх слоёв зона становится не прямой и уменьшается с другой скоростью. Полученные результаты находятся в прекрасном согласии с теоретическими предсказаниями [123, 124]. Оптические измерения для монослоя MoS<sub>2</sub> в случае деформации растяжения при изгибе также показали, что скорость уменьшения прямой запрещённой зоны составляет 70 мэВ/% [125]. Аналогичные эксперименты по изучению фотолюминесценции (ФЛ) изогнутых структур [126] дали другое значение скорости изменения запрещённой зоны

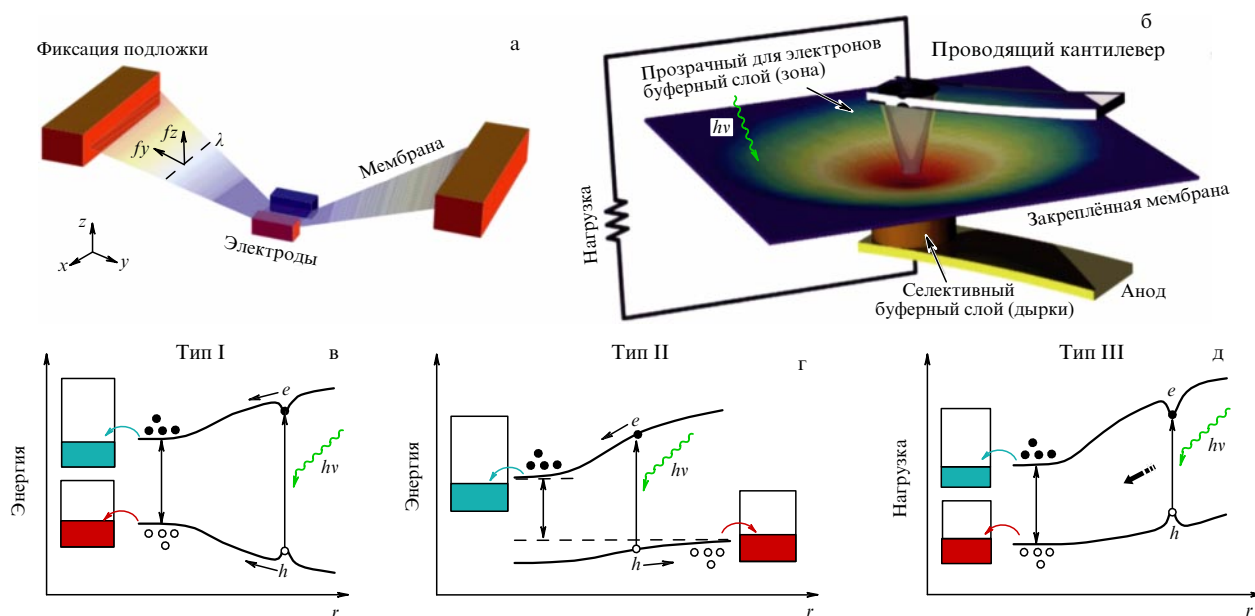
монослойного MoS<sub>2</sub>:  $-27 \pm 2$  мэВ/% для деформаций до 1,1 %. Нужно особо отметить, что изменение величины запрещённой зоны является обратимым и воспроизводится при циклических деформациях.

Изменение зоны плёнок MoS<sub>2</sub> разной толщины в зависимости от одноосной и двухосной деформации было изучено в работах [127, 128]. В случае одноосной деформации наблюдается уменьшение оптической ширины прямой запрещённой зоны практически линейно со скоростью  $-45$  мэВ/% для монослоя MoS<sub>2</sub> и  $-120$  мэВ/% для двухслойного MoS<sub>2</sub>. В случае двухосной деформации структуры, состоящей из графена на трёхслойном MoS<sub>2</sub>, наблюдается обратный эффект, причём скорость изменения оптической ширины запрещённой зоны в этом случае существенно выше,  $\sim 300$  мэВ/%.

В случае использования CVD-плёнки MoS<sub>2</sub> на подвесных мембранах в условиях двухосной деформации, вызванной давлением газов, авторы [129] получили более высокую скорость перестройки оптической запрещённой зоны, 99 мэВ/%. Двухосная деформация, возникающая в центре устройства, может быть оценена из выражения  $\varepsilon = \sigma(v)(\delta/a)^2$ , где  $a$  — радиус отверстия под мембраной,  $\delta$  — высота купола из мембраны над отверстием,  $\sigma(v)$  — параметр, который зависит только от коэффициента Пуассона  $\nu$ . Для MoS<sub>2</sub>  $\nu = 0,29$ , в результате получается  $\sigma = 0,709$ . Результаты исследования влияния деформации на энергию и интенсивность пиков в спектре фотолюминесценции, а также положения и скоростей сдвига двух комбинационных мод в слоях MoS<sub>2</sub> приведены на рис. 13. Моды на спектрах КРС смещаются линейно со



**Рис. 13.** (В цвете онлайн.) (а) Спектры ФЛ для монослоя MoS<sub>2</sub> при разных двухосных деформациях, а также связь между деформацией и интенсивностью пика А (вставка). Интенсивности нормированы на пик КРС A<sub>1g</sub>. (б) Положение пиков экситонов А (красный), А<sup>-</sup> (синий) и В (зелёный) как функция двухосной деформации для устройств тестирования сердечно-сосудистых заболеваний (кресты) и монослоёв, полученных расщеплением (треугольники). (в) Положения пиков E<sub>2g</sub> и A<sub>1g</sub> на спектрах КРС как функция двухосной деформации для мембран различной толщины. (г) Спектр ФЛ двухслойной плёнки и положения пиков А, В и I в зависимости от двухосной деформации плёнок разной толщины [129].



**Рис. 14.** Введение неоднородных деформаций в слоях  $\text{MoS}_2$ . (а) Схема неоднородно напряжённой мембранной ленты различной ширины. Два электрода механически накладывают вертикальное смещение на центральную область мембраны. (б) Схема устройства приложения упругой деформации для создания искусственного атома. Следует обратить внимание на то, что хотя основная часть электродов является металлической, они покрыты полупроводниковыми буферами для облегчения селективного сбора квазичастиц. Эта установка полностью удаляет края мембранной ленты, так как они могут служить предпочтительными местами для возникновения дефектов. (в–д) Три широкополосных механизма сбора носителей, возникающих из-за разного профиля изгиба полосы и связывания экситонов в полупроводниковой мембране благодаря механическим напряжениям [123].

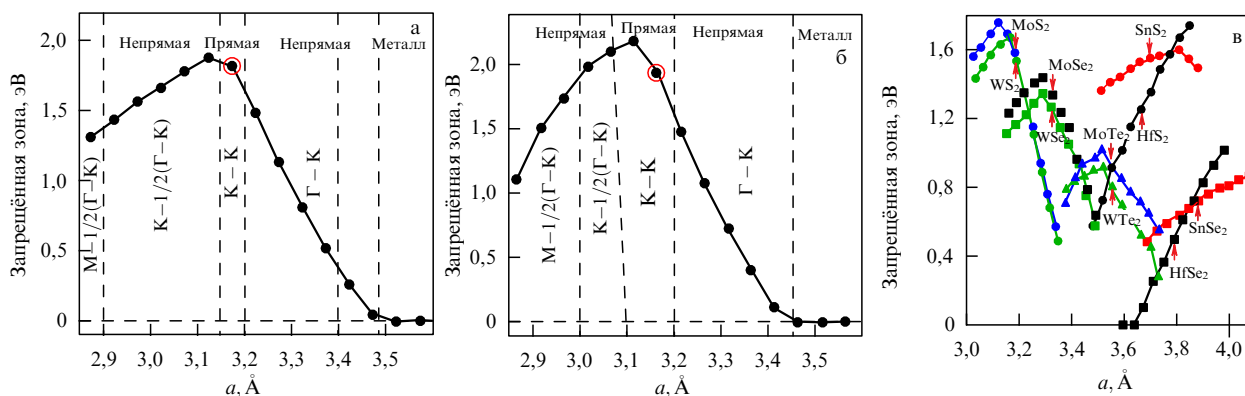
скоростью  $-1,7 \text{ см}^{-1}/\%$  для  $A_{1g}$  и  $-5,2 \text{ см}^{-1}/\%$  для  $E_{2g}^1$ , что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [130] и предыдущими экспериментами [131].

Оптоэлектронный материал с пространственно изменяющейся запрещённой зоной, который является перестраиваемым, перспективен для использования в фотогальванике, фотокатализе и фотодетектировании. Упругая деформация потенциально может быть использована для достижения быстрой, локальной и обратимой настройки запрещённой зоны и создания искусственных атомов в плёнке  $\text{MoS}_2$  [123]. Геометрия "воронки", окружённой полупроводниковыми буферами, может приводить к селективному сбору носителей в требуемых областях (рис. 14). Для работы предлагаемого устройства необходимо избегать релаксации неупругой деформации в результате возникновения дислокации или разрушения [132]. Градиент напряжений и, следовательно, градиент упругих деформаций поддерживаются установкой сосредоточенной нагрузки с масштабированием напряжений обратно пропорционально радиусу изгиба. Такое поле деформаций напоминает потенциальное поле двумерного атома водорода, но в гораздо большем масштабе длины. Именно в этом смысле механически деформированную атомную мембрану можно рассматривать как мезоскопический "искусственный атом" с электронными и оптическими свойствами, которые сильно зависят от полей деформации.

Модификацию зонной структуры механически отщеплённых монослоёв  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  (ширина запрещённой зоны составляет 2,03 и 1,87 эВ соответственно) на гибкой подложке при растягивающей деформации также исследовали с помощью микрофотолюминесцентной спектроскопии при комнатной температуре [133]. При деформации пики показали красные смещения, что указывает на

уменьшение запрещённых зон. Под действием напряжения запрещённая зона уменьшается линейно и одинаково для деформации вдоль направлений "кресло" и "зигзаг". Для деформации 1% обнаруженное уменьшение запрещённой зоны составляет 64 мэВ для  $\text{WS}_2$  и 55 мэВ для  $\text{MoS}_2$ . Использование фотолюминесценции и спектроскопии КРС для изучения эволюции электронной зонной структуры  $\text{WS}_2$ , выращенного методом CVD, при одноосной деформации растяжения также показало, что переход от прямой к непрямой запрещённой зоне происходит при деформации 2,5% [134]. Возможность изменять зонную структуру материала при деформации перспективна для его использования в гибкой электронике и оптоэлектронике.

На основе расчётов методом функционала плотности рассмотрено влияние двухосной растягивающей и сжимающей деформации на электронные свойства монослоя  $\text{WSe}_2$  [135]. При двухосном растяжении монослоя  $\text{WSe}_2$  сохраняет прямую запрещённую зону, с непрерывным уменьшением её ширины (с переходом в итоге в металл) при деформации более 13%. При двухосном сжатии происходит переход к непрямой запрещённой зоне, а её ширина уменьшается с ростом деформации, и материал превращается в металл при деформации  $\sim 7\%$ . Показано, что для уменьшения ширины запрещённой зоны деформация растяжения более эффективна, чем деформация сжатия. При двухосном растяжении меняется относительное положение атомов, длина связей и, по-видимому, имеет место образование  $\pi$ -связей между W и Se, которые характеризуются высокой чувствительностью к деформации. Экспериментальное сравнение оптических свойств четырёх монослоёв дихалькогенидов переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) при применении двухосной деформации проведено в работе [136]. Для



**Рис. 15.** Эволюция запрещённой зоны монослоёв MoS<sub>2</sub> (а) и WS<sub>2</sub> (б) при изотропном растяжении и сжатии. Указаны К-точки, в которых находятся потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. Равновесные структуры отмечены красными кружками [139]. (в) Теоретическая ширина запрещённой зоны для различных монослоёв  $MX_2$  как функция постоянной решётки, модифицированной однородной изотропной деформацией, которая колеблется от  $-5\%$  до  $5\%$ . Красные стрелки указывают равновесную постоянную решётки для каждого монослоя [140].

растягивающей деформации обнаружено красное смещение ширины запрещённой зоны, которое достигает значения  $95 \text{ мЭВ}/\%$  для WS<sub>2</sub>, нанесённого на полипропилен. Изменения запрещённой зоны в зависимости от растяжения/сжатия подложки для разных материалов соотносятся как  $\text{MoSe}_2 < \text{MoS}_2 < \text{WSe}_2 < \text{WS}_2$ .

В работе [137] проведены расчёты из первых принципов для исследования структурных, электронных и колебательных свойств монослоёв WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и WTe<sub>2</sub> с учётом сильной спиновой орбитальной связи. Переход от прямой к непрямой запрещённой зоне достигается при деформации сжатия  $1\%$  (WS<sub>2</sub>),  $1,5\%$  (WSe<sub>2</sub>) и  $2\%$  (WTe<sub>2</sub>). Размер запрещённой зоны проходит через максимум при деформации сжатия и монотонно уменьшается при деформации растяжения. Во всех трёх соединениях обнаружено сильное спиновое расщепление валентной зоны, которое дополнительно усиливается при растяжении.

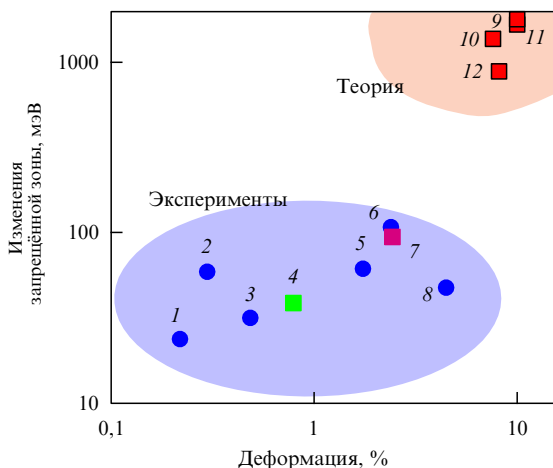
Исследование влияния растягивающей деформации (до  $8\%$ ) на электронную структуру 2D трихалькогенидных переходных металлов (монослоёв  $MX_3$ ,  $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) выполняется на основе вычисления методом теории функционала плотности [138]. Недеформированные монослои TiS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub>, HfS<sub>3</sub>, HfSe<sub>3</sub> и NbS<sub>3</sub> являются полупроводниками с шириной запрещённой зоны от  $0,80$  до  $1,94$  эВ. Расчёты методом DFT показывают, что двухосные и одноосные растягивающие деформации могут эффективно модифицировать запрещённую зону многих монослоёв из этого класса материалов. В частности, было обнаружено, что монослои ZrS<sub>3</sub> и HfS<sub>3</sub> претерпевают переход от непрямой запрещённой зоны к прямой с возрастанием деформации растяжения. Величина непрямой запрещённой зоны монослоёв ZrSe<sub>3</sub> и HfSe<sub>3</sub> увеличивается с возрастанием растягивающей деформации. Получено, что монослои ZrTe<sub>3</sub> и HfTe<sub>3</sub> являются металлами, но могут быть преобразованы в полупроводники с непрямой запрещённой зоной при  $\varepsilon = 4\%$  и  $6\%$  соответственно. А монослой TiS<sub>3</sub> может сохранять прямую запрещённую зону для двухосных или одноосных растягивающих деформаций величиной до  $8\%$ . Варьирование прямой запрещённой зоны  $MS_3$  ( $M = \text{Hf}, \text{Ti}$  и  $\text{Zr}$ ) при деформации и переход от металлических к полупроводниковым свойствам  $MTe_3$  ( $M = \text{Hf}$  и  $\text{Zr}$ ) демонстрируют интересные возможности

для создания искусственных слоистых структур с контролируемыми по величине прямыми/непрямыми зонами для применений в оптоэлектронике и устройствах гибкой электроники.

На рисунке 15а, б показана эволюция запрещённой зоны с применением 2D изотропной деформации для гексагональных монослоёв MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> [139]. В равновесии одиночные слои имеют прямую запрещённую зону в точке К. При деформации растяжения ширина запрещённой зоны линейно уменьшается и зона становится непрямой с переходом из точки  $\Gamma$  в точку К. В конечном итоге при удлинении около  $11\%$  запрещённая зона исчезает, а монослои приобретают металлическую проводимость. При таком удлинении связи растягиваются, но ещё не разрываются. Подобная, но более слабая зависимость наблюдается и при воздействии на монослой сжимающей деформации. Одноосная деформация растяжения приводит к аналогичному уменьшению запрещённой зоны с возможным переходом в металлическое состояние. В этом случае, однако, для конкретных величин удлинения или сжатия изменения меньше, чем наблюдаемые для 2D изотропных деформаций. Аналогичные данные были получены в работе [140] для ряда материалов и представлены на рис. 15в. Эти результаты находятся в очень хорошем согласии с результатами исследований [141–143].

Сравнение результатов экспериментов по деформированию в атомарно тонких двумерных полупроводниках MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и ReSe<sub>2</sub>, а также некоторые теоретические предсказания изменения ширины запрещённой зоны проведены в обзоре [36]. На рисунке 16 суммируются максимальные изменения ширины запрещённой зоны, измеренные методами оптической спектроскопии, для максимальных использованных деформаций. Некоторые теоретические предсказания изменения ширины запрещённой зоны при больших деформационных нагрузках также включены в рис. 16, чтобы проиллюстрировать перспективы возможной модификации зонной структуры в атомарно тонких полупроводниковых материалах при предельных деформациях, которые они могут выдерживать до разрыва.

Настройка запрещённой зоны полупроводника путём применения деформации является интересным способом управления электрическими и оптическими свойствами



**Рис. 16.** (В цвете онлайн.) Данные экспериментальных и теоретических работ по влиянию деформаций на величину запрещенной зоны в атомарно тонких слоях  $\text{MoS}_2$  (синие точки 1–3, 5, 6, 8),  $\text{WSe}_2$  (зеленый квадрат 4) и  $\text{ReSe}_2$  (фиолетовый квадрат 7). Рисунок включает теоретические предсказания изменения ширины запрещенной зоны в однослойном  $\text{MoS}_2$  при максимально возможных деформациях. Для сравнения [36]: 1 — [146], 2 — [137], 3 — [123], 4, 9 — [144], 5 — [148], 6 — [136], 7 — [124], 8 — [130], 10, 12 — [145], 11 — [147].

двумерных материалов. Как было показано в [149], контролируя уровень деформации, можно изменять фоточувствительность приёмника из  $\text{MoS}_2$  на 2–3 порядка, время отклика от 80 мс до 1,5 с и менять спектральную ширину полосы с коэффициентом 135 мэВ/% или 58 нм/%. Быстрая подстройка таких фотоприёмных устройств открывает возможность изготовления искусственного устройства, имитирующего функции человеческого глаза. Таким образом, двумерные дихалькогениды переходных металлов имеют большие перспективы для будущих устройств стрейнтроники (настраиваемых фотонных элементов), где деформация используется в качестве регулятора для адаптации их свойств. Фотодетекторы из  $\text{MoS}_2$  можно перестраивать из состояния с низкой чувствительностью и узкой полосой в широкополосное состояние с высокой чувствительностью.

## 5. Силицен, германен, фосфорен и другие графеноподобные монослойные материалы

Силицен и германен — это двумерные аллотропные модификации кремния и германия, их двумерная кристаллическая структура аналогична графену. Силицен и германен являются полуметаллами с нулевым зазором и линейным конусом Дирака вблизи энергии Ферми. Аналогично фосфорен — двумерная модификация чёрного фосфора, которая получается при разделении чёрного фосфора на моноатомные слои и является полупроводником с прямой запрещенной зоной, равной 1,75 эВ. На зонные структуры этих материалов также влияет однородная деформация [150–152]. Результаты исследований показывают, что для силицена размер щели в точках Дирака увеличивается с деформацией сжатия на уровне единиц миллиэлектронвольт. У германена в аналогичных условиях появляется энергетическая щель  $\sim 24$  мэВ. Характерная изогнутая структура силицена и германена приводит к явлению самодопирования,

вызванному деформацией, как это показано в расчётах из первых принципов [153]. Обнаружено, что точка Дирака перемещается ниже уровня Ферми для деформации сжатия, что приводит к формированию образцов с n-легированием, тогда как при растяжении может быть достигнуто легирование p-типа. В работе [152] было показано, что прямые запрещенные зоны величиной 264, 335 и 238 мэВ в точке К были обнаружены при приложении 4%-ного одноосного сжатия, двухосного сжатия и асимметричной деформации. При приложении растягивающей деформации величина зоны примерно в три раза меньше. При дальнейшем увеличении напряжения свыше 8 % силицен превращается в металл для обоих типов деформации. Предел прочности при растяжении оценивается в 3,4 ГПа.

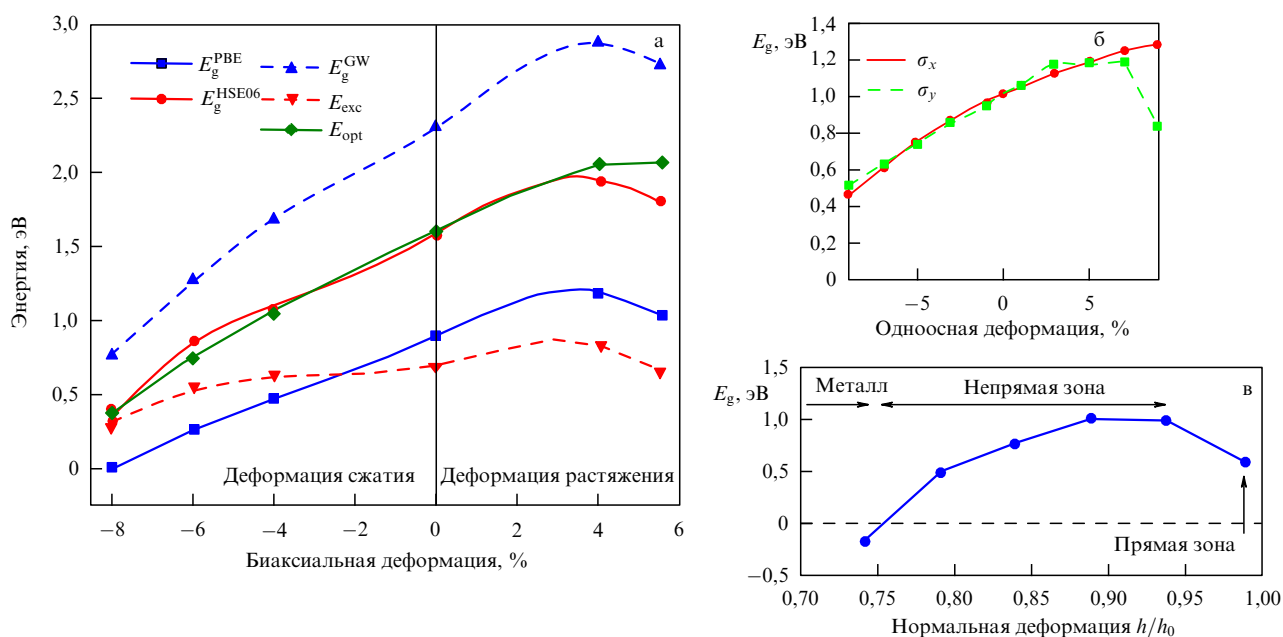
Влияние напряжения на электронные и механические свойства однослойного чёрного фосфора было изучено с использованием первопринципных расчётов [154, 156, 157]. Детальное сравнение электронной зонной структуры чёрного фосфора с использованием различных численных методов представлено в работе [154]. Оказалось, что электронная и оптическая запрещенные зоны, а также энергия связи экситонов увеличиваются (уменьшаются) при приложении растягивающей (сжимающей) деформации [154, 157]. Эта тенденция для случая биаксиальной деформации показана на рис. 17а. Приложенная деформация растяжения значительно усиливает транспорт электронов вдоль направления "зигзаг" чёрного фосфора. Одноосная деформация даёт аналогичные результаты (рис. 17б) с переходом от прямой к непрямой зоне при деформации сжатия порядка 5 % [155]. Деформация, приложенная перпендикулярно к слою чёрного фосфора, была изучена в работе [156]. Этот вид деформации приводит в первую очередь к переходу прямая–непрямая запрещенная зона, а для более сильных одноосных деформаций порядка 24 ГПа ожидается переход полупроводника в металл. Измеренное значение ширины оптической зоны для однослойного чёрного фосфора составляет около 1,45 эВ [155], что неплохо согласуется с расчётным значением 1,61 эВ из [154].

Использование деформаций как метода инженерии для графеноподобных монослойных материалов даёт значимые изменения зонной структуры, приводит к легированию материалов и соответственно к изменению транспортных свойств. Перспективы контроля зонной структуры и электрофизических свойств показаны в основном в теоретических работах. Экспериментальные данные для этих материалов в настоящее время ограничены. Экспериментальные работы на монослоях чёрного фосфора, перспективных для создания новых фотоэлектрических устройств, которые охватывают широкий диапазон солнечного спектра, лимитируются низкой стабильностью данного материала из-за его окисления на воздухе.

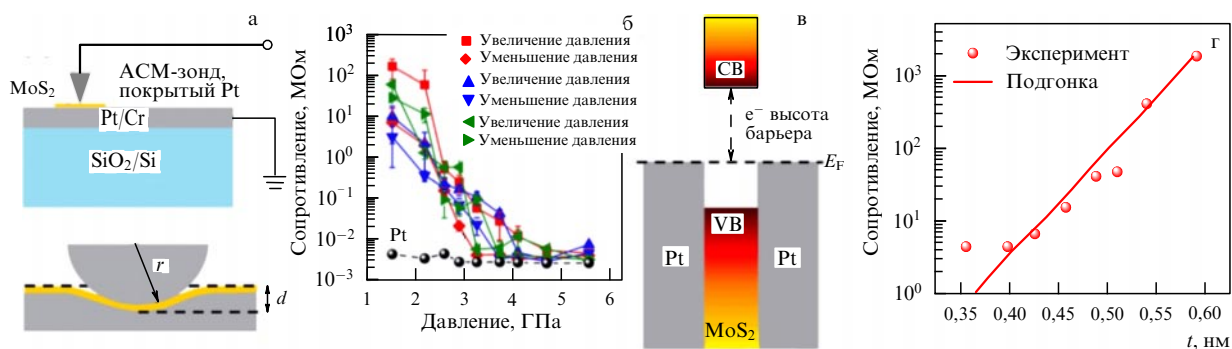
## 6. Деформационная инженерия 2D материалов

В последнее время активно разрабатываются приборные структуры с использованием 2D материалов для гибкой электроники, и деформационная инженерия широко используется как важный фактор управления свойствами исходных материалов и приборных структур. Целью такого подхода является применение механических напряжений для настройки электронных и фотон-





**Рис. 17.** Гомогенная деформация монослоя чёрного фосфора. (а) Эволюция электронных ( $E_g$ , расчёт разными методами) и оптических ( $E_{opt}$ ) запрещённых зон однослойного чёрного фосфора для случая биаксиальной деформации. Также показана зависимость энергии экситонной связи ( $E_{exc}$ ) от деформации. Различные используемые численные методы обозначены как верхние индексы [154]. (б) Эволюция запрещённой зоны при одноосной деформации [155]. (в) Запрещённая зона в зависимости от величины нормальной деформации сжатия,  $2h_0$  — исходная толщина монослоя чёрного фосфора [156].



**Рис. 18.** (В цвете онлайн.) (а) Схема установки для измерения туннельной проводимости через монослой  $\text{MoS}_2$  с использованием зонда АСМ и эскиз модели контакта зонда, на которой показана упругая сфера радиуса  $r$ , деформирующая плёнку на глубину  $d$ . (б) Измеренное сопротивление в зависимости от приложенного давления. Для сравнения показано также контактное сопротивление на поверхности Pt-электрода без монослоя  $\text{MoS}_2$ . (в) Зонная диаграмма монослоя  $\text{MoS}_2$ , расположенного между двумя поверхностями Pt, в равновесном состоянии. (г) Эффективное сопротивление в зависимости от ширины барьера [158].

ных характеристик 2D материалов и, в конечном итоге, для создания перспективных устройств на их основе. Недавние эксперименты по деформационной инженерии 2D материалов показали как новые возможности для фундаментальной физики, так и неожиданные приложения подходов стрейнтроники. Рассмотрим некоторые последние достижения в области применения механических деформаций для вариации свойств 2D материалов, направленных на использование в нанoeлектронике.

### 6.1. Модуляции туннельного сопротивления при деформации монослоёв

Разработка и изучение новых наноструктурированных композитных материалов часто приводят к созданию деформированных слоёв, играющих роль туннельно-

прозрачных барьеров и определяющих функциональные свойства материалов. Так, возможность модуляции туннельного сопротивления в монослоях  $\text{MoS}_2$  с помощью проводящего зонда атомно-силового микроскопа демонстрируется авторами [158]. Как показано на рис. 18, исследовалось сопротивление между проводящим зондом АСМ и нижним электродом, разделёнными монослоем  $\text{MoS}_2$ . Острый наконечник зонда позволяет прикладывать давления в несколько ГПа, при которых сопротивление монослоя  $\text{MoS}_2$  обратимо изменяется на три-четыре порядка величины. Значительное изменение сопротивления объясняется квантовым туннелированием, когда толщина монослоя  $\text{MoS}_2$  модулируется силой зонда. Бездефектный монослой  $\text{MoS}_2$  может служить активным слоем для нанoeлектромеханических переключе-



чателей. Двухслойный и малослойный  $\text{MoS}_2$  также показали изменение сопротивления с модуляцией напряжения на 2–3 порядка, но с более высоким сопротивлением во включённом состоянии, что менее привлекательно для применений по сравнению с однослойным. Авторы предполагают, что, помимо  $\text{MoS}_2$ , любые высококачественные 2D полупроводники (такие монослои, как  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  и др.) также могут использоваться в качестве материала для переключателей.

## 6.2. Локально деформированные плёнки: эффекты, связанные с деформацией, и возможные приложения

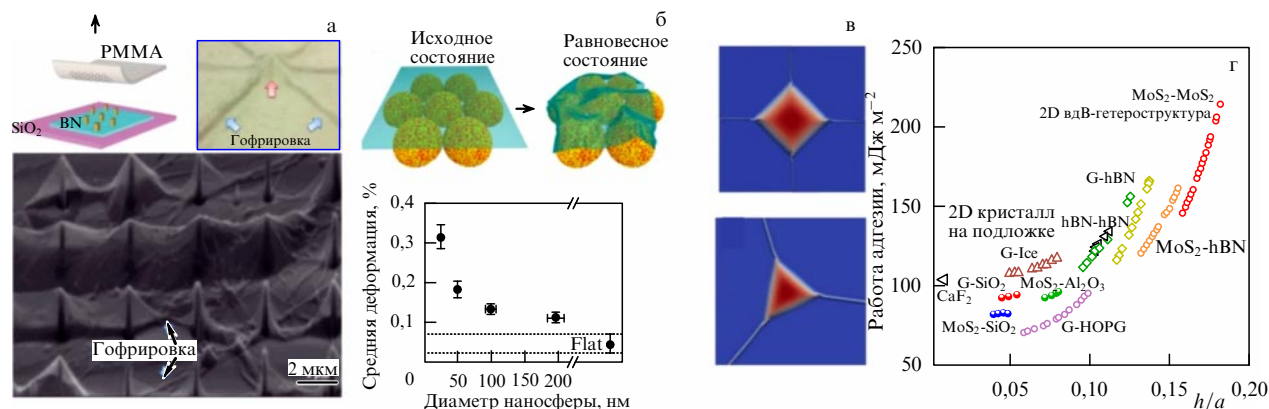
Для создания локально деформированных плёнок используют различные подходы (рис. 19): монослои, перенесённые на наностолбики [159], на плотноупакованные наносферы  $\text{SiO}_2$  разного диаметра [160], монослои со складками, блистерами или их сочетанием [161, 162]. Средние деформации, возникающие, например, в зависимости от диаметра наносфер  $\text{SiO}_2$ , изменяются в несколько раз. Если элементы гофрирования высокие и острые, то большая часть графена будет подвешена и не будет взаимодействовать с подложкой; с другой стороны, если рельеф подложки плавный, то взаимодействие графен–подложка будет равномерным и слабым. Поэтому наиболее желательно иметь пространственно связанные гофрированные элементы подложки с малым радиусом кривизны (например, небольшие массивы наносфер), чтобы большая часть графена была прикреплена к подложке, но имела достаточно сильные неоднородности. Таким образом, графен будет подвержен локально неоднородной деформации. Этот принцип конструкции может быть применён не только к графену на  $\text{SiO}_2$ , но и ко всем другим 2D материалам на различных подложках.

Различные подходы к созданию периодически деформированных структур из различных 2D материалов представлены в обзоре [163]. Величины работы адгезии для разных двумерных систем материал–подложка из работы [164] представлены на рис. 19г. Эти результаты показывают, что деформации в системах 2D материалов опираются на свойства интерфейсов, и прежде всего на адгезию, определяя основополагающие прин-

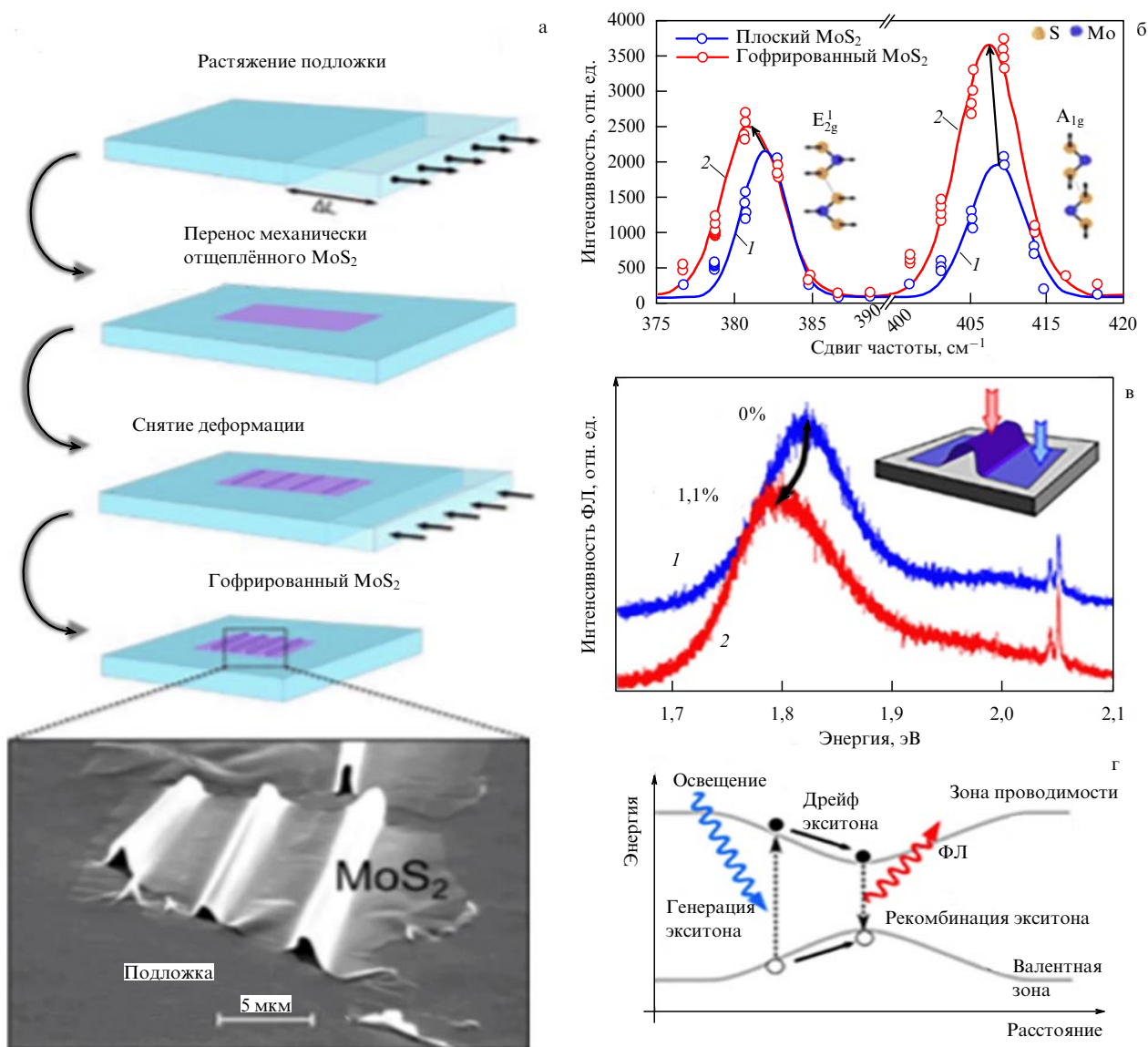
ципы проектирования механических деформаций в 2D материалах и гетероструктурах для современных применений.

Сдвиги частот пиков 2D материалов на спектрах КРС при деформации позволяют использовать данную зависимость для исследования локальных деформаций. Так, например, складки, формируемые в CVD-графене из-за разности коэффициентов температурного расширения графена и медной подложки, анализируются теоретически с точки зрения вносимых ими локальных деформаций [165] и с точки зрения инженерии, основанной на использовании этих деформаций [166]. Теоретически показано, что величины деформаций меняются в несколько раз в зависимости от способа соединения складок между собой. С другой стороны, экспериментально определена скорость сдвига пика 2D в спектрах КРС в области складок: от 25–30 до 60–70  $\text{см}^{-1}/\%$  [167]. Причина различия в значениях связана с геометрическими размерами сетки складок. Кроме того, блистеры (или нанопузыри) могут по разным причинам произвольно или контролируемо формироваться в 2D материалах и использоваться для изменения свойств этих материалов [168]. Анализ основных механизмов образования, эволюции и разрушения складок рассматривается в большом количестве работ, что может обеспечить атомистическое понимание этих явлений и дать руководящие принципы введения складок в графен для конкретных приложений [169, 170].

Как уже отмечалось, управление зонной структурой с помощью локально деформированных 2D слоёв — важный подход к настройке оптоэлектронных свойств материалов на наномасштабе. Для этой цели особенно хорошо подходят атомарно-тонкие материалы, потому что они могут выдерживать экстремальные неоднородные деформации до разрыва. Идея "воронки" (или мезоскопического искусственного атома) была реализована в работе [171], где рассмотрено влияние локальных деформаций в области складок на электронную зонную структуру атомарно-тонкого  $\text{MoS}_2$  (рис. 20). Используя фотoluminesцентную визуализацию, можно наблюдать вызванное деформацией уменьшение прямой запрещённой зоны и изменение спектра фотогенерированных экситонов в области более высокой деформации.



**Рис. 19.** (а) Схема переноса графена на наностолбики и оптическое изображение полученных структур [159]. (б) Схематическое изображение графена, нанесённого на монослой гексагональных плотноупакованных наносфер  $\text{SiO}_2$  разных диаметров, и средние деформации, возникающие в зависимости от диаметра наносфер [160]. (в) Атомно-силовая микроскопия блистеров и складок на поверхности графена из работ [161, 162]. (г) Значения работы адгезии для различных интерфейсов 2D материала в гетероструктурах в зависимости от аспектного соотношения блистеров из работы [164],  $h$  и  $a$  — высота и размер блистера соответственно, вdВ — ван-дер-ваальсовы гетероструктуры.

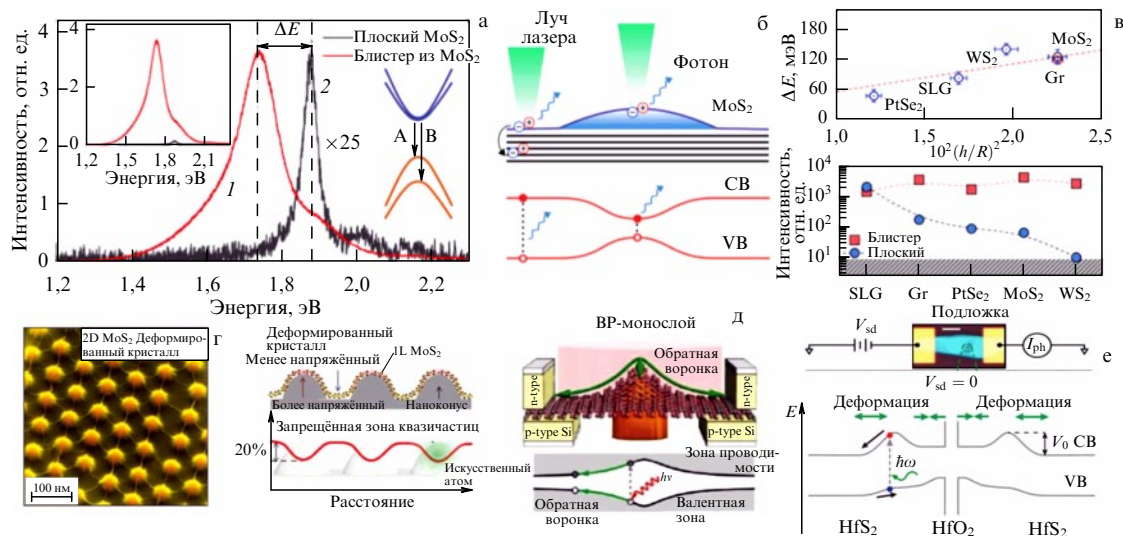


**Рис. 20.** (В цвете онлайн.) (а) Принципиальная схема процесса изготовления нанослоёв со складками. Эластомерную подложку растягивают перед нанесением 2D материала, затем подложка высвобождается, вызывая формирование складок. Изображение полученных слоёв MoS<sub>2</sub>. (б) Спектры КРС, измеренные на плоской (синяя линия 1) области слоя MoS<sub>2</sub> и на складке (красная линия 2). Показан сдвиг пиков E<sub>2g</sub><sup>1</sup> и A<sub>1g</sub> в сторону более низких частот. (в) Спектры фотолюминесценции, измеренные на плоской области (синяя) и на вершине складки (красная) в той же частице MoS<sub>2</sub>. (г) Принципиальная схема, объясняющая эффект "воронки" из-за неоднородной деформации в области складок MoS<sub>2</sub> [171].

Неоднородное одноосное деформирование путём создания складок применялось также для модификации зонной структуры ReSe<sub>2</sub> [148]. В этой работе влияние деформации на электрические и магнитные свойства ReSe<sub>2</sub> исследуется с использованием метода складок. Показано, что в случае формирования складок наблюдается красный сдвиг пиков КРС и ФЛ на спектрах и изменение проводимости материала со складками.

Возможность адаптировать фотолюминесценцию однослойных дихалькогенидов переходных металлов с использованием деформации представляет значительный интерес для оптоэлектронных применений. Как показали авторы [172–174], использование неоднородных деформаций и создание "искусственных атомов" приводят к формированию воронки для экситонов. Создание наполненных углеводородами блистеров MoS<sub>2</sub> на атомарно плоской подложке обуславливает контролируемо локализованную ФЛ из разных субмикрометровых

областей. Энергия излучения таких структур определяется встроенной деформацией и управляется выбором материала подложки (рис. 21). В результате как максимальная деформация, так и профиль деформации являются универсальными для всех блистеров на данной подложке независимо от их размера. Показано, что для блистеров, образованных монослоем MoS<sub>2</sub>, ФЛ можно настроить в диапазоне между 1,72 и 1,81 эВ при выборе в качестве подложки объёмного PtSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> или графита, а интенсивность ФЛ значительно усиливается эффектом "воронки". Гашение ФЛ в областях хорошего контакта между монослоем MoS<sub>2</sub> и подложкой обеспечивает локализацию свечения только в блистерах. Для других соединений (чёрный фосфор, HfS<sub>2</sub>) деформации приводят к локальному увеличению запрещённой зоны (рис. 21д, е) [173–176]. Это также позволяет конструировать структуры с модулированной запрещённой зоной и локальными областями интенсивной ФЛ. Таким



**Рис. 21.** (В цвете онлайн.) Фотолуминесценция из блистеров MoS<sub>2</sub>. (а) Спектры ФЛ от блистера (красный 1) и от плоской области (чёрный 2), измеренные при комнатной температуре на подложке из графита. Спектральная интенсивность от плоской области в 25 раз ниже интенсивности от блистера. Левая вставка: ненормализованные спектры ФЛ. Правая вставка: схема зонной структуры MoS<sub>2</sub>. (б) Эскиз блистера и профиль запрещённой зоны вдоль блистера. СВ и VB обозначают минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны. (в) Сдвиг пика ФЛ  $\Delta E$  от блистеров MoS<sub>2</sub> как функция  $(h/R)^2$  для различных подложек относительно пика ФЛ для недеформированного MoS<sub>2</sub> на h-BN и интенсивность пика ФЛ, измеренная на плоских областях (синие кружки) и на блистерах (красные квадраты) для MoS<sub>2</sub> на разных подложках. Серая область указывает уровень шума при измерениях ФЛ [172]. (г) Сверхрешётка, построенная при введении локальной и периодической деформации в монослой MoS<sub>2</sub> путём формирования наноконусов в подложках [173]. (д) Изменение запрещённой зоны чёрного фосфора за счёт локальной деформации [175]. (е) Эффект зарядовой воронки в устройствах, сконструированных с использованием HfS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>. Схематическая диаграмма диапазона устройства, подверженного деформации, вызванной локальным окислением центральной части (см. вставку) [175].

образом, предлагаемый подход открывает перспективы для создания и изучения светоизлучающих "искусственных атомов", которые могут быть использованы для конкретных приложений.

Теоретическая модель влияния деформации на распределение заряда и его перенос на графен (деформации вне плоскости графена) представлена в работе [177] в терминах скалярных и псевдомангнитных полей, которые управляют динамикой электронов. Две различные геометрии, блистер и складка, выбраны для представления наиболее часто наблюдаемых деформаций в экспериментальных условиях. Показано, что в деформированных областях возникают локальные области накопления заряда со своеобразным распределением заряда, которое способствует заселению только одной подрешётки (K или K'). При определённых условиях резонансные состояния наблюдаются в локализованных заряженных областях, что проявляется в наличии дискретных уровней в зонной структуре. Эти результаты аналогичны ограничениям, создаваемым потенциальными барьерами. Кроме того, электронные токи через напряжённые области пространственно разделены на их долинны компоненты, что делает возможным манипулирование электронами с разными индексами долин. Можно использовать структуру с двойной складкой, где первая складка действует как поляризатор, а вторая — как детектор электронов в разных долинах.

Деформация может помочь управлять распределением плотности заряда либо на уровне подрешётки, либо глобально в деформированной области. В складках графена могут возникать локализованные состояния, определяющие транспортные свойства графена. Так, в графене обычно не проявляются электрон-электронные

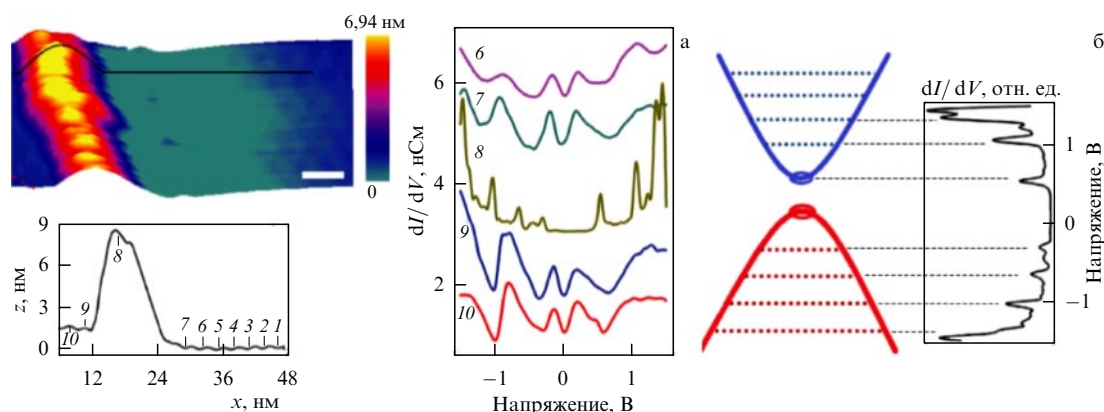
взаимодействия, однако в деформированном графене электрон-электронные взаимодействия могут стать доминирующими [178, 179].

Интересные явления переноса также можно исследовать с точки зрения взаимодействия внешнего магнитного поля и индуцированного деформацией псевдомангнитного поля [180]. Поскольку внешнее магнитное поле одинаково влияет на две долины, в то время как псевдомангнитное поле приводит к противоположным по знаку эффектам, баланс между электронами в долинах будет нарушен. Фильтрация электронов из разных долин возможна путём приложения внешнего магнитного поля той же величины, что и постоянное псевдомангнитное поле в триаксиально напряжённом графене, где для электронов в одной долине магнитное поле компенсировано, а к электронам в другой долине приложено магнитное поле, вдвое большее интенсивности внешнего поля [180].

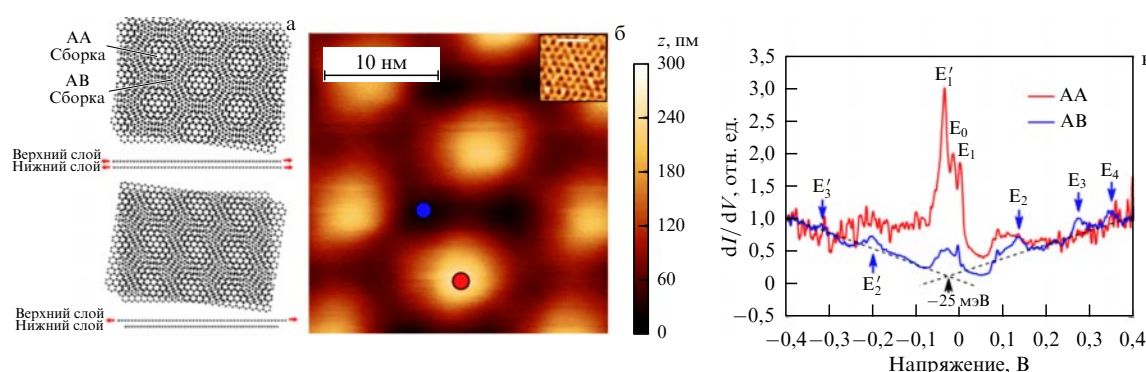
### 6.3. Сочетание деформации с разворотом слоёв в бислойных структурах

Для управления функциональными свойствами материалов интересно комбинировать деформацию с другими настраиваемыми факторами, такими как, например, муаровые узоры в двухслойных структурах [181, 182]. Недавно было высказано предположение, что влияние межслойной связи на электроны в скрученном двухслойном графене можно понять с точки зрения возникновения псевдомангнитных полей [183, 184]. Можно ожидать интересных эффектов в присутствии псевдомангнитных полей, возникающих как из-за деформации, так и из-за муаровой картины. Недавние исследования развёрнутых слоёв двухслойного графена показали, что деформация





**Рис. 22.** (а) СТМ-изображение бислоя графена со складкой вдоль ступени Rh-фольги. Белая метка соответствует размеру 5 нм. Угол разворота двухслойного графена оценивается примерно в  $5,1^\circ$ . (б) СТС-измерения в разных точках вдоль линии, отмеченной поперёк складки [189].



**Рис. 23.** (В цвете онлайн.) Напряжённые развёрнутые и растянутые структуры. (а) Слои графена и эскизы структур, созданных без деформации (верхняя схема) или с деформацией (нижняя схема). Красные стрелки на видах сбоку указывают на наличие деформации в каждом слое. (б) СТМ-изображение размером  $26,4 \times 26,4$  нм развёрнутых слоёв графена. (в) Дифференциальная проводимость, измеренная в отмеченных точках на рис. б (красные и синие линии для областей AA и AB соответственно, показывающие множественные резонансы в областях AA и широкие пики при более высокой энергии в областях AB) [190].

может увеличить разделение зоны проводимости и валентной зоны, а также установить нижнюю границу для скорости Ферми [181].

Хорошо известно, что на зонную структуру бислоя графена сильно влияет тип структуры этих слоёв и особенно взаимный разворот слоёв (например, [185, 186]). Так, теоретически и экспериментально показано, что при низких температурах при повороте на так называемый магический угол в биграфене появляется сверхпроводимость [187, 188]. Магический угол — это угол, при котором скорость Ферми в материале уменьшается до нуля в результате формирования плоской зоны и появления сильных электрон-электронных взаимодействий. В двухслойном графене первый магический угол близок к  $1,1^\circ$ .

Вызванная деформацией эволюция локальных электронных свойств бислоя графена с развёрнутыми слоями (угол поворота  $5,1^\circ$ ) была изучена методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ и СТС) в работе [189]. В результате разворота в бислое графен-на-графене формируется сверхрешётка, что определяет его локальную зонную структуру (рис. 22). Складки бислоя вводят локальные деформации решётки, что позволяет наблюдать при нулевом магнитном поле эффекты, имитирующие квантование массивных киральных фермионов двухслойного графена с решёткой Бернала в перпендикулярном магнитном поле около 100 Тл вдоль напряжённой складки. Кроме того, деформация приводит к появлению в точке нейтральности

значительной энергетической щели. Острые пики на кривой 8, как считают авторы, связаны с квантованием Ландау напряжённого бислоя графена в большом псевдоманнитном поле.

Если не просто разворачивать один слой относительно другого, но при этом ещё и растягивать слоёв независимо друг от друга, то можно между периодами кристаллических решёток слоёв создать некоторое различие [190]. Были рассмотрены слои графена, которые повернуты относительно друг друга на  $1,25^\circ$ . Структуры были созданы из графена, выращенного на SiC, и деформированного верхнего слоя. Величина деформации растяжения в эксперименте составляла 0,35%. Авторы работы отмечают, что растягивать слои независимо друг от друга в двухслойном графене возможно благодаря тому, что они связаны между собой не ковалентной связью, а относительно слабым ван-дер-ваальсовым (вдВ) взаимодействием. Полученные структуры и результаты их измерения приведены на рис. 23. Как и в случае недеформированного двухслойного графена, в образованной структуре чередуются зоны правильного выравнивания двух слоёв и зоны, в которых слои смещены друг относительно друга на полпериода, однако такие зоны образуют не гексагональную решётку, а более сложную. В результате одноосная гетеродеформация подавляет конусы Дирака и приводит к появлению полос с разными свойствами (AA и AB) в развёрнутых графеновых слоях. Дифференциальная проводимость,

которая пропорциональна локальной плотности состояний в областях AA и AB, была измерена при  $T = 50$  мК и приведена на рис. 23в. Интересно, что гетеродеформация структур не подавляет электронную локализацию, вызванную формированием муара. Наиболее важной особенностью измеренных характеристик гетеродеформированных структур является наличие группы резонансов ( $E'_1$ ,  $E_0$ ,  $E_1$ ), расположенных вблизи нулевой энергии. Для понимания природы наблюдаемых пиков требуется дополнительный анализ, однако полученные результаты демонстрируют новые возможности направленного изменения свойств ван-дер-ваальсовых структур.

Критическим параметром в структурах биграфена является прочность межслойного сцепления, которую можно контролируемо настроить, меняя межслоевое разделение в вДВ-гетероструктурах с использованием гидростатического давления. В теоретической работе [191] было показано, что воздействие гидростатического давления порядка 2 ГПа на слои биграфена, развёрнутые на небольшой угол, позволяет увеличить значения магического угла до  $1,5^\circ$  (вместо  $\sim 1,1^\circ$ ) из-за усиления тунелирования между слоями. Такие слои обладают значительно большей структурной устойчивостью к деформациям муара и имеют более мелкий размер муарового узора.

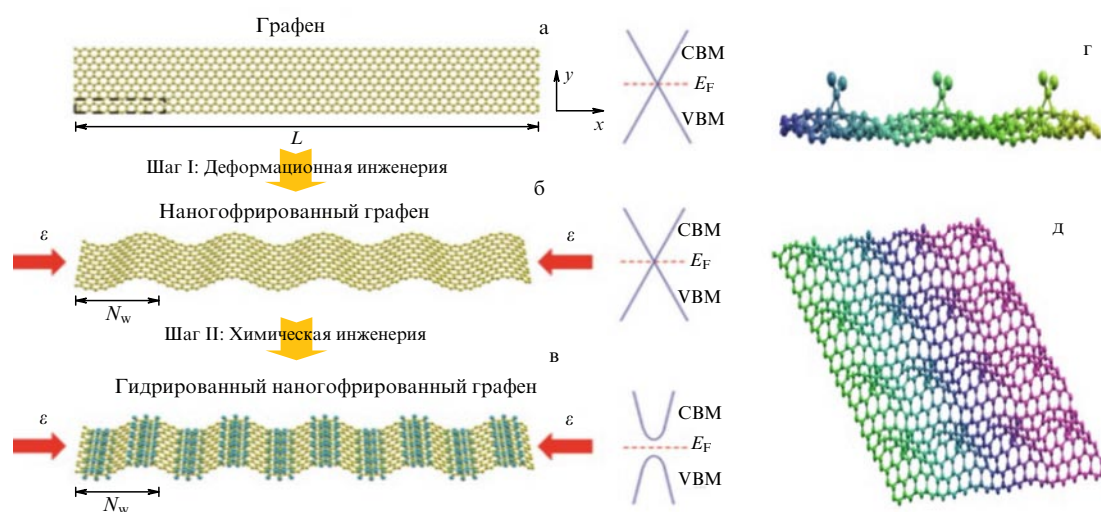
Объединение гидростатического давления с контролируемым вращением слоёв в бислойных структурах обеспечивает возможности для динамического управления зонной структурой бислоя. Так, в устройствах, в которых биграфен инкапсулирован нитридом бора, увеличение давления, приложенного к муаровой сверхрешётке, приводит к увеличению запрещённой зоны [192]. Теоретическое моделирование демонстрирует значительную роль структурных деформаций атомного масштаба и то, как зонная структура может обратимо изменяться с помощью гидростатического сжатия.

Теоретически показано, что в зигзагообразных нанолентах графена возможно наблюдение на вольт-амперных характеристиках отрицательного дифференциаль-

ного сопротивления, вызванного квантовыми правилами отбора [193]. Величина эффекта зависит от типа и направления приложенной деформации: для растягивающей деформации вдоль оси ленты отношение On/Off увеличивается, в то время как для сжимающей деформации отрицательное дифференциальное сопротивление будет постепенно исчезать. Это свойство может быть полезно для наноэлектромеханического переключателя. Кроме того, под влиянием наклонной одноосной деформации возникает поперечный ток между верхним и нижним краями наноленты.

#### 6.4. Самосборка чужеродных атомов на поверхности графена с использованием деформаций

Поверхностная адсорбция чужеродных атомов рассматривается как перспективный способ настройки электронных и химических свойств графена и других 2D материалов [194, 195]. В частности, гидрирование графена представляет элегантный путь к открытию щели графена и широко изучается экспериментально и теоретически [196–198]. Однако разместить атомы водорода или другие атомы и молекулы на нужные места в графене нелегко. Предполагается, что деформационная инженерия послужит многообещающим способом содействия самосборке адсорбированных атомов на графене [199]. В случае деформации на поверхности будет возникать рельеф и места с большой кривизной станут более химически активными [200] и выступят в качестве предпочтительных мест для адсорбции примесей. На рисунке 24 приведена иллюстрация этой идеи из работы [201]. При приложении одноосной деформации сжатия выше некоего критического значения  $\varepsilon_{cr}$  плоский лист графена становится волнообразным. На основе модели механики сплошных сред [202] эта критическая деформация рассчитывается как  $\varepsilon_{cr} = (hn\pi)^2/12(1-\nu^2)L^2$ , где  $h$  — толщина графена,  $n$  — число волн и  $\nu = 0,34$  — коэффициент Пуассона. Для размера графена  $L \sim 10-10^4$  нм критическая деформация  $\varepsilon_{cr}$  чрезвычайно мала ( $< 0,1\%$ ) [29]. Период волн модулируется длиной графена и деформа-



**Рис. 24.** Схематическое изображение процесса самосборки атомов водорода на графене методом деформации. (а) Исходный графен с нулевой шириной запрещённой зоны.  $L$  — длина образца. (б) Нанорельеф, образованный деформацией сжатия графена, графен при этом остаётся полуметаллическим.  $N_w$  — период нанорельефа. (в) Адсорбция атомов водорода на изогнутом графене. После адсорбции водорода открывается энергетическая щель. CBM, VBM,  $E_F$  обозначают минимум зоны проводимости, максимум валентной зоны и уровень Ферми соответственно [201]. (г, д) Физическая модель самосборки галогенированных слоёв карбена (соединения двухвалентного углерода) на графене: гофрированная структура, соответствующая адсорбции молекул  $\text{CCl}_2$  в направлении "кресло" [210].



цией сжатия. Атомы водорода адсорбируются на атомах углерода с наибольшей кривизной, образуя высокоупорядоченную функционализацию графена (рис. 24в). Более высокая реакционная способность атомов углерода в изогнутых местах обусловлена тем, что вместо электронной  $sp^2$ -конфигурации в плоской симметрии атом С имеет конфигурацию  $sp^2 + \delta$ , которая ближе к  $sp^3$ -конфигурации. Таким образом, для адсорбции в изогнутых местах требуется меньше энергии, чем в плоском месте. Сформированные функционализованные полосы разделяют ленту графена потенциальными барьерами и приводят к формированию запрещённой зоны. Аналогичные эффекты можно наблюдать при функционализации графена фтором [203, 204] и другими атомами и молекулами.

Таким образом, кроме возможности управлять нанорельефом поверхности и, соответственно, шириной запрещённой зоны, появилась возможность контролировать процесс адсорбции и десорбции примесных атомов и обратимый переход металл – полупроводник – металл. Экспериментально подобные структуры с нанорельефом были реализованы для графена на предварительно растянутой эластомерной подложке [205–207].

Эта идея справедлива также для самосборки других атомов, таких как F, Si и O, на графене. Если проводить окисление эпитаксиально выращенного графена с использованием атомарного кислорода в сверхвысоком вакууме, то из-за неизбежного образования нанорельефа адсорбированные атомы O предпочитают занимать определённые участки с наибольшей локальной кривизной [208, 209]. Аналогично действуют складки, формирующиеся при росте графена на меди и сохраняющиеся и после переноса на другую подложку, или складки, искусственно сформированные в 2D материале.

Физическая модель самосборки молекул  $CCl_2$  на графене предложена в работе [210]. Обнаружено, что самосборка адсорбированного слоя определяется комбинацией кривизны листа графена, локальных искажений, вносимых молекулярной адсорбцией, и межмолекулярного отталкивания на малых расстояниях. Термодинамика двухвалентной ковалентной молекулярной адсорбции и полученная электронная структура вычисляются с использованием теории функционала плотности. Показано, что открывается прямая запрещённая зона, величину которой можно настроить путём изменения покрытия. Это обеспечивает механизм для конструирования электронной структуры графена и, следовательно, его использования в полупроводниковых технологиях.

## 7. Эффекты, связанные с деформацией, в гетероструктурах из 2D материалов

Гетероструктуры играют важную роль в современных полупроводниковых приборах и микро/наносистемах для множества приложений в электронике и оптоэлектронике. Наиболее интригующим пределом современных гетероструктур являются структуры из моноатомных слоёв. Деформационная инженерия материалов и гетерограниц в настоящее время рассматривается как способ подстройки (модификации) электронных состояний, энергетических зон, функциональных свойств гетероструктур, что помогает обнаружить новые физические явления или новые приложения 2D гетероструктур [37].

Монослойные напряжённые гетероструктуры ( $InAs(1ML)/GaAs(1ML)$ ) были впервые сформированы ещё в 2000 г. [211]. Напряжение несоответствия параметров решёток в подобных гетероструктурах было применено для самоформирования различных структур с 3D формами: нанотрубок, спиралей, гофрированных плёнок, полусфер и т.д. с радиусами изгиба до 1 нм [212]. Было показано, что в этих гетероструктурах толщиной в несколько монослоёв применима теория упругости, что позволяет рассчитывать изменение ширины запрещённой зоны под действием деформации. В работах [212, 213] представлены изменения ширины запрещённой зоны в многослойных нанотрубках, а также в периодически сжатых и растянутых слоях наногофрированных структур. Гигантские изменения ширины запрещённой зоны до 0,8 эВ и квантовые процессы приводят к формированию принципиально новых структур, важных для приложений. Напряжённые структуры могут задавать форму графену и другим 2D материалам [214].

Латеральные гетероструктуры на основе графена и полосок графена (гидрированного графена) рассмотрены в работе [215]. Теоретически предсказывается появление запрещённой зоны, величина которой осциллирует с изменением расстояния между цепочками графена. Интересна возможность создания полосы с квази-металлической проводимостью, огороженной полосами с большой запрещённой зоной из графена (электронный волновод). Более того, показано, что ширина запрещённой зоны наноленты может варьироваться до 30 % за счёт механических напряжений, направленных поперёк полосок графена.

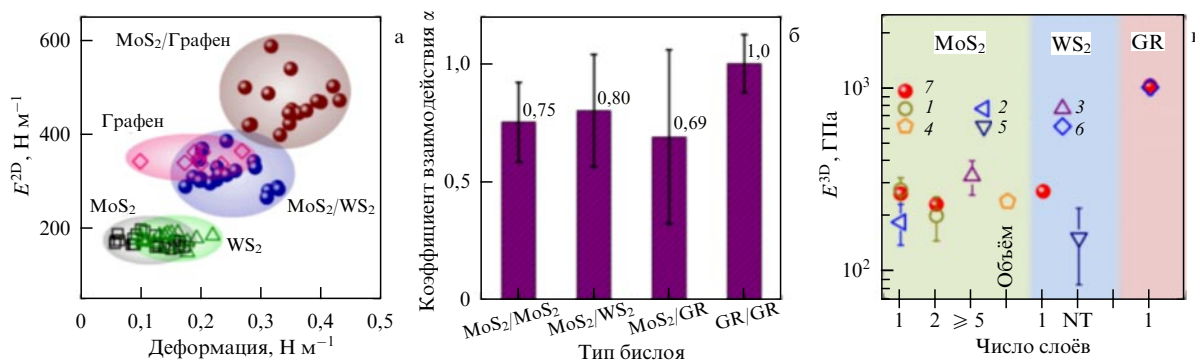
### 7.1. Взаимное влияние слоёв в гетероструктурах на их механические свойства

При использовании процесса переноса слоёв друг друга для изготовления ван-дер-ваальсовых гетероструктур возникает вопрос: имеет ли место сильное межслоевое взаимодействие в таких структурах. Механические измерения могут определить силу связи между слоями [59]. На рисунке 25 приведены результаты измерения модулей Юнга отдельных монослоёв и гетероструктур на их основе, а также коэффициента взаимодействия слоёв. В случае отсутствия взаимодействия между слоями верхний слой может свободно скользить по нижнему, и измеренный модуль Юнга двухслойной структуры будет определяться только нижним слоем, который закреплён на подложке. Ни одна из исследованных в [59] монослойных гетероструктур не демонстрирует скольжения. Измеренный модуль Юнга двухслойной гетероструктуры может быть феноменологически описан выражением  $E^{2D} = E_{\text{bottom}}^{2D} + \alpha E_{\text{top}}^{2D}$ , где  $\alpha$  — коэффициент взаимодействия слоёв, изменяющийся от 0 до 1. Сравнивая модули Юнга гетероструктуры с суммой модулей монослоёв, можно оценить коэффициент взаимодействия слоёв, который оказался близким к 1.

Дихалькогениды переходных металлов, такие как  $MoS_2$ , представляют собой слоистые полупроводниковые материалы, перспективные для применения в гибкой электронике, но их низкая механическая прочность (см. табл. 1) является препятствием для практического использования. В работе [221] рассмотрены как двух-, так и трёхслойные гетероструктуры, образованные  $MoS_2$ , поддерживаемые или инкапсулированные графеном. Механические свойства, такие как модуль Юнга, модуль

**Таблица 3.** Механические свойства монослоёв и гетероструктур. G — графен, M — MoS<sub>2</sub>.  $E$  — модуль Юнга, нормированный на толщину монослоя (0,345 нм для графена и 0,609 нм для MoS<sub>2</sub>),  $D$  — модуль изгиба, предел прочности при растяжении  $\sigma_{\max}^{3D} = \sigma_{\max}^{2D}/h$ , где  $h$  — толщина слоя или структуры,  $\varepsilon_{\text{int}}$  — деформация разрушения [221]

| Структура | $E$ , ГПа |                    | $D$ , эВ |                    | $\sigma_{\max}^{3D}$ , ГПа |                    | $\varepsilon_{\text{int}}$ , % |                    |
|-----------|-----------|--------------------|----------|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
|           | Теория    | Эксперимент/ссылка | Теория   | Эксперимент/ссылка | Теория                     | Эксперимент/ссылка | Теория                         | Эксперимент/ссылка |
| G         | 1050      | 1000 [32]          | 1,2      | 1,17 [224]         | 214                        | 125 [32]           | 19                             | 25 [32]            |
| G/G       | 1060      | 1040 [226]         | 54,8     | 35,5 [223]         | 237                        | 128 [226]          | 18                             | 25 [226]           |
| M         | 160       | 270 [222]          | 8,5      | 9,6 [226]          | 36                         | 25 [222]           | 10                             | 6 [222]            |
| M/M       | 270       | 200 [222]          | 73,5     |                    | 30                         | 23 [222]           | 6                              | 11 [222]           |
| G/M       | 530       | 490 [59]           | 120,6    |                    | 128                        |                    | 15                             |                    |
| M/G       | 520       |                    | 113,1    |                    | 116                        |                    | 15                             |                    |
| G/M/G     | 680       | 560 [119]          | 726,9    |                    | 136                        |                    | 10                             |                    |
| M/G/M     | 450       |                    | 698,4    |                    | 100                        |                    | 14                             |                    |



**Рис. 25.** Сравнение упругих свойств различных 2D слоёв. (а) Экспериментальные данные для модуля упругости в зависимости от исходной деформации различных 2D слоёв и гетероструктур. (б) Коэффициенты взаимодействия для разных типов слоёв. (в) Сравнение модуля Юнга гомо- и гетероструктур с модулями многослойных плёнок и объёмных материалов, взятыми из литературы. NT — нанотрубки. Модули упругости слоёв измерялись с использованием АСМ-зонда на подвешенной круглой мембране [59]. 1 — [216], 2 — [218], 3 — [217], 4 — [219], 5 — [220], 6 — [32], 7 — [59].

изгиба, предел прочности при растяжении и деформация разрушения, извлекаются из наноиндентирования и сравниваются с однослойными и гомогенными двухслойными системами. Результаты моделирования и их сравнение с известными экспериментальными данными приведены в табл. 3. Обнаружено, что, независимо от порядка сборки, гетероструктуры механически более устойчивы, чем моно- и двухслойные MoS<sub>2</sub>, главным образом из-за механического усиления, обеспечиваемого слоем графена. Величины предельной прочности и деформации разрушения одинаковы для двух- и трёхслойных гетероструктур и существенно больше, чем для моно- и двухслойных MoS<sub>2</sub>. Эти результаты демонстрируют потенциал гетероструктур на основе графена для улучшения механических свойств дихалькогенидов переходных металлов.

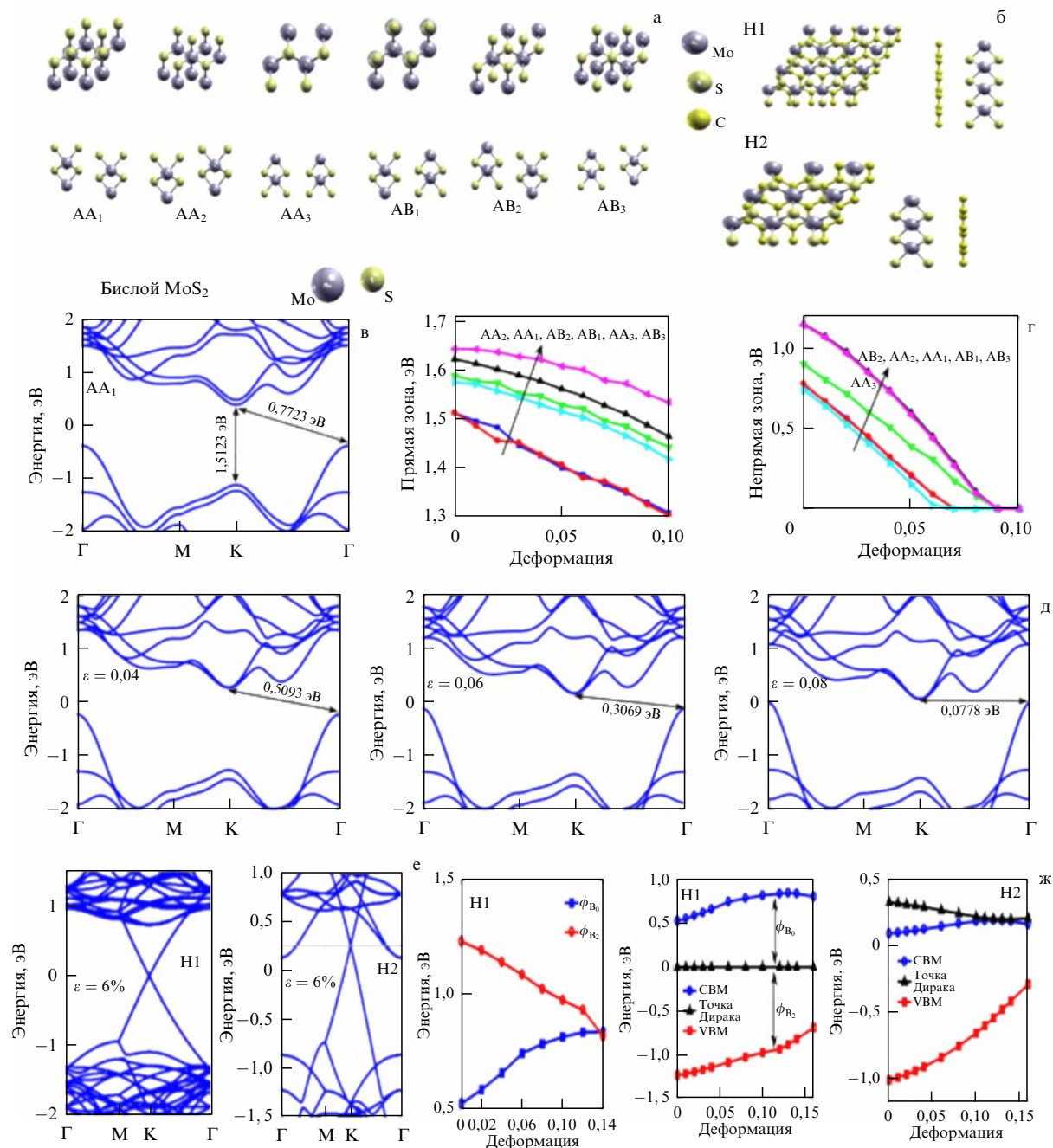
Теоретическое исследование гетероструктур из слоя силицена, помещённого между двумя слоями графена, проведено в работе [227]. Прочность и модуль Юнга гетероструктур увеличиваются примерно на порядок по сравнению с соответствующими параметрами силицена. Таким образом, использование гетероструктур для укрепления монослоёв различных 2D материалов является весьма перспективным для дизайна элементов гибкой электроники.

Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры из монослоёв MoS<sub>2</sub> и графена демонстрируют возможности экспериментального исследования взаимодействия между двумерными полупроводниковыми и полуметаллическими материалами [228]. В результате взаимодействия слоёв

наблюдается перераспределение электронов в гетероструктурах, что приводит к сдвигу точки Дирака и положений пиков на спектрах КРС. Положение пика A<sub>1g</sub> (MoS<sub>2</sub>) сдвигается на 0,7 см<sup>-1</sup> в сторону больших частот (синее смещение), а пика G, связанного с графеном, — примерно на 7 см<sup>-1</sup> в сторону меньших частот (красное смещение). Уровень Ферми в дВ-гетероструктурах G/MoS<sub>2</sub> выше, чем у исходного графена, что позволяет говорить об уменьшении концентрации дырок в графене и движении уровня Ферми к точке Дирака благодаря переходу электронов из MoS<sub>2</sub> в графен. В структурах BN/G/MoS<sub>2</sub> наличие слоя h-BN повышает уровень Ферми графена (от -267 до -188 мэВ от точки Дирака для графена и от -209 до -140 мэВ для структур графен/MoS<sub>2</sub>), что указывает на то, что изолирующий покрывающий слой снижает эффекты легирования р-типа.

## 7.2. Влияние деформации на электронный спектр и свойства гетероструктур

В настоящее время двумерные материалы активно исследуются как основа гибкой электроники. Нужно отметить, что гетероструктуры относятся к области, где понимание влияния механических напряжений пока ограничено. Более того, для приборных устройств нанoeлектроники из 2D материалов, в которых значительные механические деформации могут быть встроены конструктивно, такое понимание связанных с деформацией эффектов особенно актуально. С использованием зондовой микроскопии Кельвина изучено влияние одноосного растяжения на гетероструктуры графен/WS<sub>2</sub>



**Рис. 26.** Изменение зонной структуры при нормальном давлении, приложенном к бислоям  $\text{MoS}_2$  и гетероструктурам  $\text{MoS}_2/\text{графен}$ . (а) Вид сверху и вид сбоку для различных атомных структур бислоев  $\text{MoS}_2$ . (б) Вид сверху и сбоку для суперъёчек Н1 ( $5 \times 5$  графен/ $4 \times 4$   $\text{MoS}_2$ ) и Н2 ( $4 \times 4$  графен/ $3 \times 3$   $\text{MoS}_2$ ). (в) Зонная структура одного из бислоев  $\text{AA}_1$  в условиях отсутствия внешнего давления. (г) Изменение ширины прямой и не прямой запрещённой зоны бислоя  $\text{AB}_1$  в зависимости от приложенной деформации. (д) Зонная структура бислоя  $\text{AB}_1$  в условиях деформации 4, 6 и 8%. (е) Зонная структура гетероструктур Н1 и Н2 в условиях 6%-ной деформации. (ж) Изменение барьеров  $\phi_n$  и  $\phi_p$ , положения точки Дирака графена, максимума валентной зоны (VBM) и минимума зоны проводимости (CBM)  $\text{MoS}_2$  в гетероструктурах Н1 и Н2 в зависимости от приложенной деформации [223, 230].

(моно- и многослойные) [229]. Обнаружено, что работа выхода и графена, и  $\text{WS}_2$  в гетероструктурах графен/ $\text{WS}_2$  возрастает с увеличением деформации. Это соответствует эффективной передаче деформации между графеном и  $\text{WS}_2$ , что свидетельствует о сильном ван-дер-ваальсовом взаимодействии, эффективности переноса заряда и механической стабильности гетероструктур. Возрастание работы выхода предположительно связано с р-легированием материалов благодаря переносу заряда между слоями и органической подложкой (полиэтилен-

нафталин) и соответственно снижением положения уровня Ферми.

Влияние нормальной деформации сжатия на электронные и механические свойства многослойного  $\text{MoS}_2$  и гетероструктур  $\text{MoS}_2/\text{графен}$  было исследовано с использованием теории функционала плотности [222, 230]. Пример экспериментальной реализации нормальной деформации сжатия можно видеть на рис. 18, а в теории это осуществлялось в результате уменьшения расстояния между слоями. Было показано (рис. 26), что из-за зна-

чительной зависимости ширины запрещённой зоны многослойного  $\text{MoS}_2$  от нормальной деформации сжатия может наблюдаться переход полупроводник–металл. Для двухслойных структур переход происходит при величине деформации 6,2–8,7 %, минимальное значение деформации получено для бислоя  $\text{AB}_2$  (см. рис. 26) из-за минимального расстояния и наиболее сильного взаимодействия между подслоями в данной структуре. Изменение ширины запрещённой зоны является обратимым, и при снятии деформации структура возвращается к исходному состоянию. Это делает гетероструктуры перспективными для сенсорных применений. Были изучены две различные гетероструктуры  $\text{MoS}_2$ /графен с разным количеством ячеек. В результате в первой гетероструктуре Н1 присутствуют деформации растяжения в плоскости графена на 1,66% и деформации сжатия в плоскости  $\text{MoS}_2$  на 1,75 %. В структуре Н2 плоскость графена была сжата на 0,24 %, а плоскость  $\text{MoS}_2$  растянута на 2,81 %. Нужно отметить, что структуры из графена на подложке  $\text{MoS}_2$  демонстрируют высокую подвижность носителей — около  $60000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [224, 231], т.е.  $\text{MoS}_2$  является перспективной подложкой для графена. Кроме того, как было показано выше, гетероструктуры графен/ $\text{MoS}_2$  демонстрируют превосходные механические свойства благодаря наличию графена [221]. Зонная структура графен/ $\text{MoS}_2$  представляет собой комбинацию зонных структур графена и  $\text{MoS}_2$ , причём линейная дисперсионная зависимость для графена в точке Дирака в гетероструктурах сохраняется. Прямая и непрямая ширина запрещённой зоны  $\text{MoS}_2$  в гетероструктурах может регулироваться нормальной деформацией сжатия, и благодаря растяжению  $\text{MoS}_2$  во второй гетероструктуре ширина запрещённой зоны становится меньше. Строение зон в гетероструктуре Н1, как оказалось, сильно зависит от нормальной деформации сжатия, которая изменяет расстояние между слоями, величину барьера и перенос заряда между графеном и  $\text{MoS}_2$ . В Н1 минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны движутся вверх, это увеличивает барьер n-типа и уменьшает барьер p-типа. При нормальной деформации сжатия более 13 % запрещённая зона  $\text{MoS}_2$  становится не прямой, и при уровне деформации 13,5 % гетероструктура изменяет изгиб зон с барьера Шоттки p-типа на p-тип.

В структуре Н2 точка Дирака графена находится выше минимума зоны проводимости; это означает, что при приложении растягивающей деформации к  $\text{MoS}_2$  происходит переход полупроводника в металл. При увеличении компрессионной деформации в Н2, вследствие переноса заряда между слоями точка Дирака графена перемещается вниз. Поэтому всё больше и больше электронов переходит из  $\text{MoS}_2$  в графен. Стоит отметить, что существует некоторое расхождение между результатами теории и экспериментом [123] при прогнозировании значений запрещённой зоны, что связано с занижением ширины запрещённой зоны, рассчитанной с помощью теории функционала плотности. Тем не менее общие тенденции влияния нормальной деформации сжатия совпали с экспериментальными результатами. Аналогичные результаты были получены при моделировании транзисторных гетероструктур  $\text{MoS}_2$ /графен [225, 232], где показана возможность изменять запрещённую зону при варьировании расстояния между графеном и  $\text{MoS}_2$  за счёт растягивающей деформации или прикладываемого напряжения на затвор.

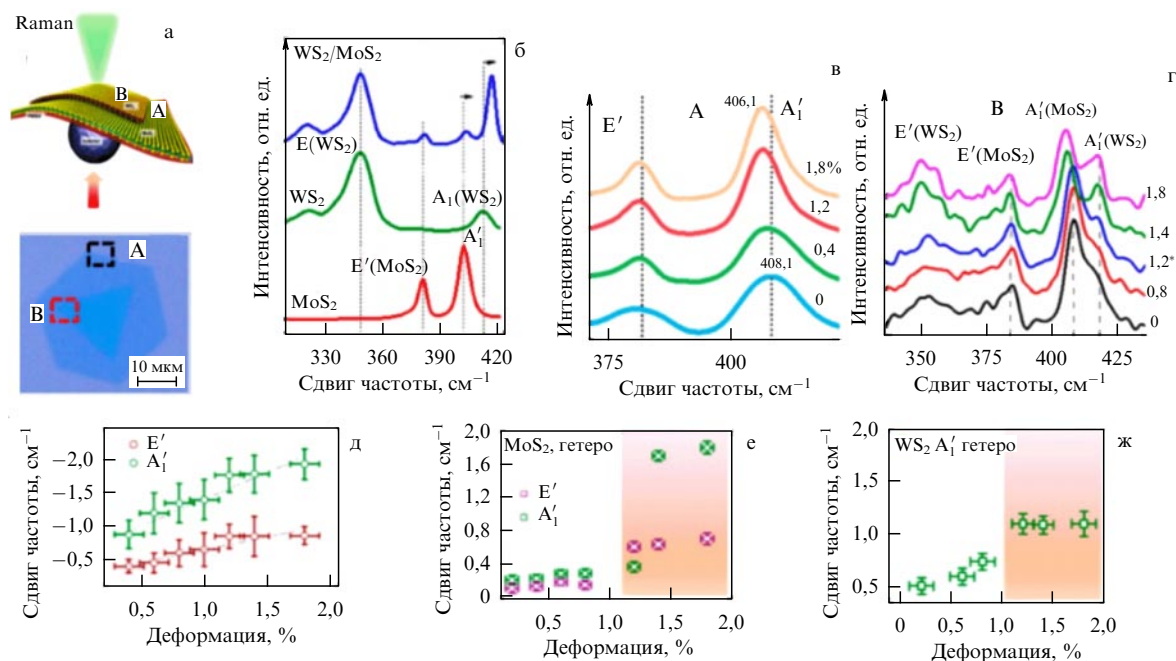
Наномеханические устройства на основе вДВ-гетероструктур  $\text{MoS}_2$ /графен были созданы и исследованы в работах [230, 233]. При переносе монослоя  $\text{MoS}_2$  на подвешенные слои графена (от одного до четырёх монослоёв) можно получить гетероструктуры, демонстрирующие устойчивые наномеханические резонансы в диапазоне высоких частот (до  $\sim 100$  МГц). Резонансные частоты основной моды гетероструктур находятся между значениями для графена (50–120 МГц) и устройств из  $\text{MoS}_2$  (20–60 МГц). Добротность полученных резонаторов ниже, чем у графена, но сопоставима с добротностью устройств на основе  $\text{MoS}_2$ , что, как предполагается, связано с сильным межслоевым взаимодействием в вДВ-гетероструктурах. Подвешенные структуры находятся в растянутом состоянии и резонансные частоты гетероструктур по сравнению с таковыми для графена и  $\text{MoS}_2$  определяются уровнем растяжения. Таким образом, в случае сильного межслоевого взаимодействия подвешенные гетероструктуры с механически связанными атомными слоями перспективны для использования в наномеханических системах.

Высокочувствительный датчик деформации, использующий варьируемый барьер Шоттки в полевом транзисторе на основе гетероструктур  $\text{MoS}_2$ /графен, предложен в работе [234]. Низкая плотность состояний вблизи точки Дирака в графене позволяет значительно модулировать положение уровня Ферми графена и высоту соответствующего барьера Шоттки в структуре  $\text{MoS}_2$ /графен благодаря инжекции зарядов из  $\text{MoS}_2$  в графен, связанной с деформацией. Моделирование и измерения температурных зависимостей проводимости показывают, что изменение барьера Шоттки максимально, если уровень Ферми графена находится в точке нейтральности, что достигается путём приложения напряжения на затвор (в качестве затвора обычно используется кремниевая подложка, покрытая оксидом). В результате максимальное изменение барьера Шоттки при деформации 0,17 % достигает 118 мэВ, а соответствующий коэффициент изменения тока  $\sim 10^3$ , что приводит к сверхвысокой чувствительности датчика (коэффициент изменения тока  $\sim 5,7 \times 10^5$ ). В результате чувствительность датчиков деформации на основе гетероструктур  $\text{MoS}_2$ /графен существенно выше, чем у датчиков из  $\text{Au}/\text{MoS}_2$  ( $1,2 \times 10^3$ ) и датчиков на основе  $\text{ZnO}$  ( $4,0 \times 10^3$ ). Сверхвысокая чувствительность полевых транзисторов с каналом графен/ $\text{MoS}_2$  может быть использована для разработки целого ряда электронных и механико-электронных устройств наноэлектроники.

Селективный и масштабируемый рост  $\text{WS}_2$  на графене позволяет формировать гетероструктуры  $\text{WS}_2$ /графен [235]. На основании данных КРС-спектроскопии установлено, что после синтеза  $\text{WS}_2$  графен подвергается деформации сжатия и легированию дырками до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Легирование связано с модификацией стехиометрии  $\text{SiO}_2$  на интерфейсе графен/ $\text{SiO}_2$  во время роста  $\text{WS}_2$ . Измерения электрического транспорта показывают, что при большом положительном напряжении на затворе гетероструктура ведёт себя подобно электронно-блокирующему слою, что делает её подходящим кандидатом для разработки униполярных оптоэлектронных компонентов.

Другой подход для анализа взаимодействия слоёв в гетероструктурах предложен в [11]. Исследование *in situ* спектров КРС для выращенных методом CVD верти-





**Рис. 27.** (а) Схематическое и АСМ-изображения гетероструктур WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, выращенных методом CVD. (б) Спектры КРС для отдельных слоёв и гетероструктур WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>. (в, г) Спектры КРС для слоя MoS<sub>2</sub> (точка А) и гетероструктуры WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (точка В) для разных деформаций растяжения. (д) Изменение спектрального положения пиков КРС MoS<sub>2</sub> A'<sub>1</sub> и E' в зависимости от деформации (в точке А). (е) Изменения положения полос A'<sub>1</sub> и E', измеренных в точке В для MoS<sub>2</sub>. (ж) Изменения в спектральном положении A'<sub>1</sub> с деформацией для WS<sub>2</sub> [11].

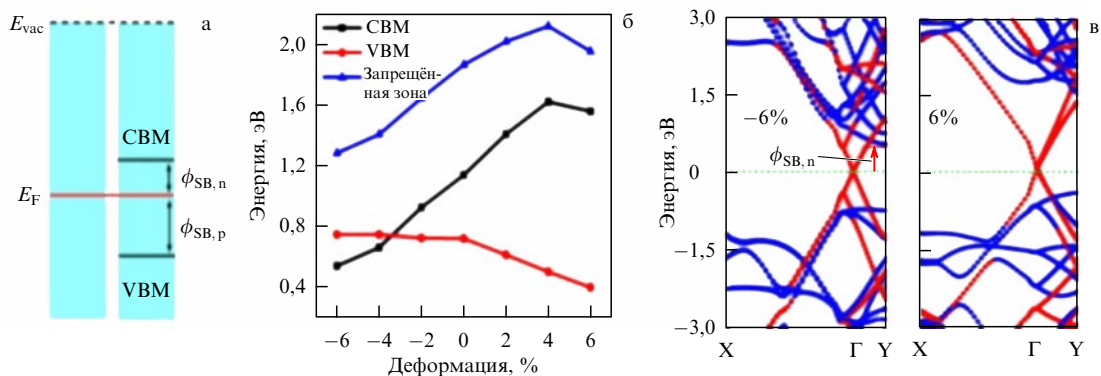
кальных гетероструктур WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, подвергнутых изгибу, показало, что наблюдается переход от связанных монослоёв к разрушению этих связей и скольжению слоёв. Спектры КРС, приведённые на рис. 27, демонстрируют скачок в смещении положения пиков КРС при растягивающей деформации 1,2%. Вывод о скольжении слоёв подтверждён также данными микроскопии. Таким образом, показано слабое взаимодействие между слоями в гетероструктурах WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, причём изменение взаимодействия между монослоями при деформации можно непосредственно наблюдать, используя КРС-спектроскопию.

Известно, что слои гетероструктур MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> являются полупроводниками с прямой и непрямой запрещённой зоной соответственно [236]. Однако прямая запрещённая зона в гетероструктуре WS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> может быть достигнута путём приложения деформации сжатия величиной ~ 0,5%. При этом точка К валентной зоны смещается в сторону более высокой энергии, уменьшая запрещённую зону. Важный вывод из работы [236] о том, что порядок слоёв в гетероструктуре, как правило, значительно влияет на её свойства, подтверждается многими другими авторами.

В случае создания латеральных гетероструктур из монослоёв дихалькогенидов переходных металлов, а именно MoSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, внутренняя деформация возникает в результате несоответствия решёток между слоями, что существенно влияет на их электронные свойства [237]. Встроенная деформация может уменьшать или увеличивать прочность связи между неметаллическими p- и металлическими d-орбиталями и, следовательно, изменять расщепление между состояниями связывания и антисвязывания в К-точках с высокой симметрией. Было показано теоретически, что в результате происходит относительное смещение края запрещённой зоны (вверх или вниз) или сдвиг максимумов

и минимумов состояний вплоть до переходов непрямая – прямая запрещённая зона. Гибридизация состояний играет важную роль в сдвиге края полосы, поскольку разные двумерные материалы имеют различные сопротивления деформации. Кроме того, перенос заряда через гетерограницу также влияет на ширину запрещённой зоны, и вырождение краёв зон также может быть нарушено из-за встроенной деформации. При наличии деформации прочность соединения 2D материалов в единой гетероструктуре уменьшается. Таким образом, не только для вертикальных, но и для латеральных гетероструктур показано, что внешняя и встроенная деформации будут определять зонную структуру, образование дефектов и проводимость гетероструктур.

Отсутствие запрещённой зоны в графене ограничивает его практическое применение, поэтому широко изучаются другие 2D материалы на основе элементов IV группы с линейными дираковскими конусами, такие как силицен, германен, станен [238]. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры помогают преодолеть низкую механическую прочность монослойных материалов и расширить их электронное и оптоэлектронное применение [239]. Так, теоретически показано, что в гетероструктурах MoS<sub>2</sub>/станен наблюдается прямая запрещённая зона. При формировании гетероструктур электроны переходят из станена в MoS<sub>2</sub>, что приводит к существованию внутреннего встроенного электрического поля. Деформация, уменьшающая расстояние между слоями, заметно увеличивает ширину запрещённой зоны гетероструктуры и концентрацию носителей в ней. Кроме того, комбинированные эффекты внутреннего и внешнего электрического поля могут дополнительно изменять запрещённую зону и, если внешнее электрическое поле равно по величине и противоположно по знаку внутреннему, то гетероструктура восстанавливает конус Дирака.



**Рис. 28.** Изменение зонной структуры при деформациях в плоскости слоёв гетероструктур фосфорен/графен. (а) Схема гетероструктуры фосфорен/графен, VBM — максимум валентной зоны, CBM — минимум зоны проводимости. Высоты барьера Шоттки n-типа или p-типа указаны между минимумом зоны проводимости или максимумом валентной зоны слоя фосфора. (б) Зависимость величины запрещённой зоны и сдвиг VBM и CBM от деформации гетероструктуры. (в) Зонная диаграмма деформированных гетероструктур [240].

Структуры и электронные свойства гетероструктур фосфорен/графен были теоретически исследованы методом функционала плотности в работе [240]. Показано (рис. 28), что благодаря слабому взаимодействию между слоями индивидуальные свойства фосфорена и графена сохраняются. Электронные свойства барьера Шоттки в гетероструктуре фосфорен/графен могут быть перенастроены с r-типа на n-тип с помощью сжимающих деформаций в плоскости от  $-2$  до  $-4$  %. Проанализировав общую зонную структуру, авторы нашли, что изменение работ выхода монослоёв фосфорена и графена и, соответственно, переход барьера от n-типа к p-типу являются следствием сдвига уровня Ферми в гетероструктуре фосфорен/графен при деформациях в плоскости структуры. Предполагается, что возможность настройки электронных свойств гетероструктур фосфорен/графен с помощью деформаций даёт основу для разработки и изготовления полевого транзистора и элементов логики из этих материалов.

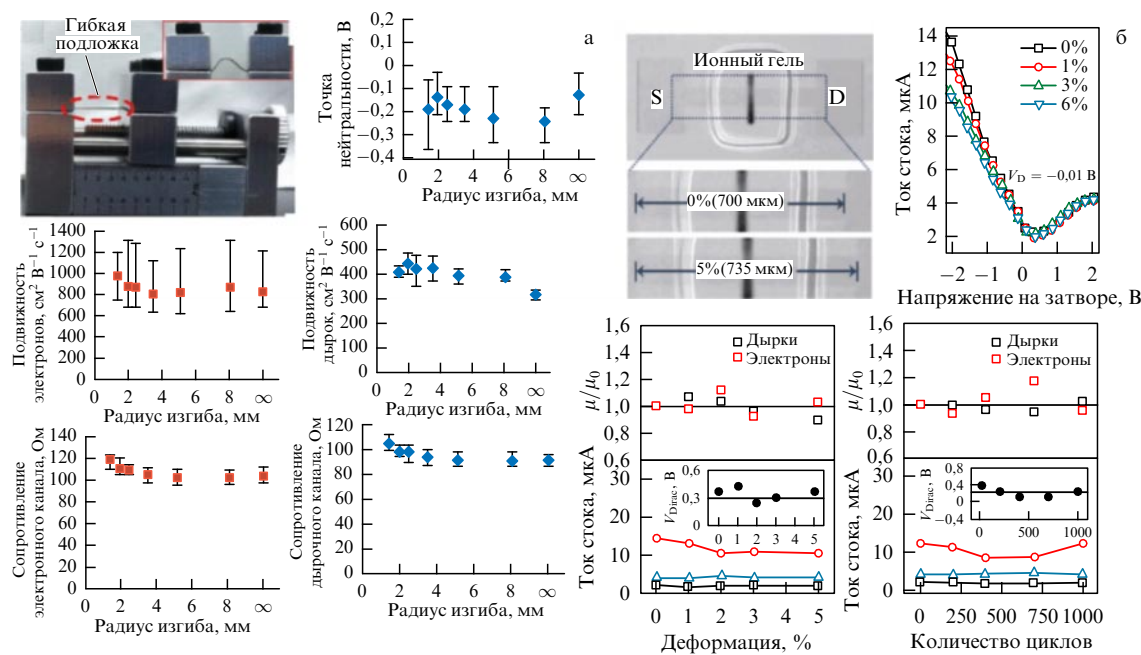
Из-за высокой химической активности фосфорена его структура неустойчива к внешним воздействиям. Для защиты химически активных двумерных материалов часто практикуют создание гетероструктур из химически активных (внутренний слой) и химически неактивных (внешний слой) двумерных материалов, таких как графен или нитрид бора [241]. Для фосфорена с графеном и нитридом бора деформация рассогласования составляет  $\sim 1,8$  и  $\sim 1,3$  % соответственно. Гетероструктура фосфорен/графен проявляет металлическую природу, которая обусловлена графеном. Тогда как гетероструктура фосфорен/h-BN остаётся прямозонным полупроводником, но щель в его запрещённой зоне значительно увеличивается по сравнению с монослоем фосфорена: от 0,91 до 1,02 эВ. Эффективным способом контроля электронных свойств гетероструктур фосфорен/графен или фосфорен/h-BN является изменение расстояния между слоями  $d$ , которое регулирует тип межатомных связей. Изменение  $d$  в пределах от 2,50 до 4 Å (равновесное значение  $d = 3,29$  Å) не приводит к появлению энергетической щели в гетероструктуре фосфорен/графен. Тогда как в гетероструктуре фосфорен/h-BN при увеличении  $d$  от 2,37 до 2,84 Å ширина запрещённой зоны резко увеличивается, от 0,91 до 1,23 эВ, однако дальнейшее увеличение  $d$  до 4 Å приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны до 0,95 эВ. Экспериментально величину

межплоскостного расстояния можно изменять, используя нормальную деформацию.

В последнее время появилось огромное количество работ, демонстрирующих возможности создания разнообразных приборных структур из графена и других 2D материалов, способных работать в условиях деформаций разного типа (например, [242–245]). В данном обзоре в качестве примера рассмотрим два варианта полевых транзисторов с каналом из графена. Полевой транзистор с затвором толщиной 15 нм на основе диэлектрика  $Al_2O_3$  с высокой диэлектрической постоянной и защитным слоем  $Si_3N_4$  и каналом толщиной 30 нм из графена был создан на полиимидной плёнке (рис. 29а [246]). Транзистор имел длину канала 500 нм, максимальную подвижность  $800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  и рабочую частоту до 100 ГГц. Радиус изгиба, при котором параметры транзистора изменяются на величину не более 20 %, составлял около 2 мм и соответствовал растяжению 4,6 %. Транзисторы, в которых канал и электроды сток/исток были сформированы из плёнки графена без использования традиционных металлических электродов, показаны на рис. 29б [247]. Подвижность дырок и электронов в этих транзисторах составила  $\sim 1200$  и  $\sim 420 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  соответственно. Транзисторы стабильно работали без существенного изменения своих параметров при растяжении до 5 % даже после 1000 или более циклов деформации. Нужно отметить, что деформации растяжения  $\sim 5$  % при формировании транзисторов на органических плёнках во многих случаях соответствуют сгибанию этой плёнки до диаметра  $\sim 1$  мм или менее, т.е. почти складыванию вдвое. Это даёт основу для использования таких транзисторов в складных или носимых электронных устройствах.

## 8. Заключение

Стрейнтроника как платформа для создания нового поколения устройств обработки информации, а также физическая основа разработки элементов гибкой электроники с использованием 2D неорганических материалов является в настоящее время одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений нанoeлектроники. Применение деформаций может приводить к удивительным изменениям электронных свойств 2D материалов и неожиданным технологическим и инже-



**Рис. 29.** Зависимость свойств транзистора с каналом из графена от механического изгиба подложки. (а) Механическое приспособление для измерения изгиба и зависимости напряжения точки нейтральности, подвижности и контактных сопротивлений от радиуса изгиба [246]. (б) Изображения трёхслойных графеновых полевых транзисторов, растягивающихся до 5% вдоль канала, и их типичные характеристики при разных деформациях. Нормализованная подвижность дырок и электронов, уровни тока, минимальный ток в точке нейтральности и напряжение точки Дирака в зависимости от уровня растяжения и в процессе циклирования при 3%-ном растяжении [247].

нерным решениям. Однако, прежде чем стрейнтроника начнёт реально использоваться, необходимо пройти определённый путь в её развитии. Поскольку деформацию контролировать легче, чем, например, параметры потенциального барьера, индуцированного введением диэлектрических элементов в структуры, использование деформации предлагает альтернативный подход к управлению различными свойствами 2D материалов и конструированию на их основе уникальных структур.

Одной из широко обсуждаемых тем является возможность введения с использованием деформации запрещённой зоны в графене или управления зоной в других 2D материалах. Для графена открытие запрещённой зоны предсказывается теоретически при деформациях, близких к предельно допустимым, и при сочетании деформаций разного типа, прежде всего, деформаций сдвига. Экспериментальные данные такого рода для графена практически отсутствуют, хотя это является востребованным и популярным направлением экспериментальных работ. Основные экспериментальные результаты по управлению запрещённой зоной с использованием деформации относятся к дихалькогенидам переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и т.д.), графеноподобным монослойным материалам (чёрный фосфор, силицен и др.) и гетероструктурам на их основе. Возможность варьировать запрещённую зону весьма перспективна для оптоэлектроники и фотоэлектрических приложений. В частности, локальные деформации позволяют создавать материал с пространственно изменяющейся запрещённой зоной (так называемые "воронки" или искусственные атомы), что приводит к селективному сбору носителей в требуемых областях. Такой подход перспективен для разработки фотоэлектрических элементов. Уже существуют методы формирования массивов таких искусственных атомов

путём введения массивов локально деформированных областей.

Среди целого ряда интересных и важных эффектов, связанных с деформацией, хотелось бы особо отметить следующее.

1. Теоретические и экспериментальные зависимости частот наблюдения пиков комбинационного рассеяния света для различных 2D материалов оказались крайне чувствительны к деформациям и адсорбции атомов и молекул на поверхности (в частности, к легированию). Это является мощным инструментом контроля свойств наноструктур и поиска методов управления этими свойствами. Важно, что локальность метода КРС в настоящее время уже достигает нанометровых размеров.

2. Полученный экспериментально коэффициент взаимодействия слоёв в вДВ-гетероструктурах, как правило, достаточно большой (0,7–1,0), что позволяет говорить о различных собранных гетероструктурах как о едином целом. Однако для ряда монослоёв в выращенных гетероструктурах показана возможность их разделения при деформациях (эффект скольжения), что экспериментально фиксируется с использованием КРС. Такие эффекты продемонстрированы для дихалькогенидов переходных металлов, и это даёт дополнительные методы конструирования устройств современной наноэлектроники.

3. Низкая механическая прочность дихалькогенидов переходных металлов является ограничением для их практического использования в гибкой электронике. То обстоятельство, что гетероструктуры из дихалькогенидов переходных металлов и графена, независимо от порядка сборки, механически более устойчивы, главным образом из-за механического усиления, обеспечиваемого слоем графена, является важным для приложений. В то же время показано, что свойства гетероструктур значительно меняются при изменении порядка их сборки.

4. Особый интерес вызывает возможность локальной функционализации материалов и локализации чужеродных атомов или молекул при введении неоднородных или локальных деформаций. Это открывает широкие перспективы при конструировании новых наноматериалов и наноструктур. Таким образом деформации играют ключевую роль при конструировании наноструктур на уровне атомов, молекул и монослоёв, определяя их конечный дизайн.

Дальнейший прогресс развития стрейнтроники может потенциально проложить путь к разработке и созданию новых функциональных элементов электронных и оптоэлектронных 2D устройств следующего поколения. Нужно особо отметить значительное преобладание теоретических работ над экспериментальными. Это, скорее всего, связано с технологическими сложностями создания тех или иных структур и гетероструктур на основе монослойных материалов.

Поскольку двумерные кристаллы могут растягиваться сильнее, чем объёмные материалы, использование деформаций может открыть дверь для разработки новых приложений 2D материалов и их уникальных свойств. Стоит также упомянуть, что, хотя в этом обзоре рассмотрены только электронные и оптические свойства, эффекты, вызванные деформацией, важны также для варьирования других свойств, например, магнитных [248]. Стрейнтроника может базироваться на пьезоэлектрических свойствах некоторых семейств двумерных кристаллов, преобразуя механическую энергию в электрическую. Так, было показано, что  $\text{MoS}_2$  — материал, который не является пьезоэлектрическим в своей объёмной конфигурации, становится пьезоэлектрическим, когда он уточняется до монослоя (или до нечётного числа из них) [249]. Авторы контролировали преобразование механической энергии в электрическую и наблюдали, что выходное напряжение изменяло знак при изменении направления приложенной деформации из-за отсутствия инверсионной симметрии в однослойных дихалькогенидах переходных металлов.

Эффекты, позволяющие управлять свойствами известных 2D материалов и их гетероструктур с использованием деформации, а также разработка новых технологических и инженерных решений для создания новых структур, перспективны для конкретных электронных и оптических приложений и, в первую очередь, для развития гибкой электроники на основе неорганических материалов. Использование подходов стрейнтроники даёт серьёзные дополнительные возможности при разработке огромного спектра востребованных человеком устройств повседневной жизни, включая всевозможные высокотехнологичные аксессуары, интернет вещей, умную одежду (носимую электронику), медицинскую индивидуальную технику нового поколения и многое другое. Актуальность интенсивного развития гибкой электроники основана на востребованности создаваемого продукта обществом. Стрейнтроника обеспечивает физико-химические основы развития нанoeлектроники 2D материалов и, в частности, гибкой электроники, позволяя конструировать наноустройства, которые невозможно создать другими методами.

**Благодарности.** Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

## Список литературы

1. Бухараев А А и др. *УФН* **188** 1288 (2018); Bukharaev A A et al. *Phys. Usp.* **61** 1175 (2018)
2. Sadovnikov A V et al. *Phys. Rev. Lett.* **120** 257203 (2018)
3. Barangi M, Mazumder P *Appl. Phys. Lett.* **104** 162403 (2014)
4. Arora A et al. *Phys. Rev. Mater.* **3** 024403 (2019)
5. Roy K *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16** 333 (2017)
6. Roy K, Bandyopadhyay S, Atulasimha J *Appl. Phys. Lett.* **99** 063108 (2011)
7. Roy K *TechConnect Briefs* **4** 51 (2017)
8. Ларионов К В, Сорокин П Б *УФН* **191** 30 (2021); Larionov K V, Sorokin P B *Phys. Usp.* **64** 28 (2021)
9. Tsutsui G et al. *AIP Adv.* **9** 030701 (2019)
10. Lee M L et al. *J. Appl. Phys.* **97** 011101 (2005)
11. Susarla S et al. *ACS Nano* **12** 4036 (2018)
12. Wang D, Mei Y, Huang G *J. Semicond.* **39** 011002 (2018)
13. Cai P et al. *Adv. Mater.* **30** 1800572 (2018)
14. Ратников П В, Силин А П *УФН* **188** 1249 (2018); Ratnikov P V, Silin A P *Phys. Usp.* **61** 1139 (2018)
15. Антонова И В *УФН* **187** 220 (2017); Antonova I V *Phys. Usp.* **60** 204 (2017)
16. Heidari H, Wacker N, Dahiya R *Appl. Phys. Rev.* **4** 031101 (2017)
17. Carey T et al. *Nat. Commun.* **8** 1202 (2017)
18. Lee S et al. *Nat. Commun.* **8** 725 (2017)
19. Zhu W et al. *Flex. Print. Electron.* **2** 043001 (2017)
20. Zhao J, Zhang G-Y, Shi D-X *Chinese Phys. B* **22** 057701 (2013)
21. Liu Y, Pharr M, Salvatore G A *ACS Nano* **11** 9614 (2017)
22. Ameri S K et al. *ACS Nano* **11** 7634 (2017)
23. Popov V I et al. *Materials* **12** 3477 (2019)
24. Si C, Suna Z, Liu F *Nanoscale* **8** 3207 (2016)
25. Ni Z H et al. *Phys. Rev. B* **77** 115416 (2008)
26. Teague M L et al. *Nano Lett.* **9** 2542 (2009)
27. Zhang Y, Liu F *Appl. Phys. Lett.* **99** 241908 (2011)
28. Bronsgeest M S et al. *Nano Lett.* **15** 5098 (2015)
29. Sun G et al. *Nanotechnology* **20** 355701 (2009)
30. Huang M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 7304 (2009)
31. Yu T et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 12602 (2008)
32. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
33. Ding F et al. *Nano Lett.* **10** 3453 (2010)
34. Ferralis N, Maboudian R, Carraro C *Phys. Rev. Lett.* **101** 156801 (2008)
35. Yoon D, Son Y-W, Cheong H *Nano Lett.* **11** 3227 (2011)
36. Roldán R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 313201 (2015)
37. Deng S, Sumant A V, Berry V *Nano Today* **22** 14 (2018)
38. Politano A, Chiarello G *Nano Res.* **8** 1847 (2015)
39. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007); Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)
40. Cao G *Polymers* **6** 2404 (2014)
41. Галашев А Е, Рахманова О Р *УФН* **184** 1045 (2014); Galashev A E, Rakhmanova O R *Phys. Usp.* **57** 970 (2014)
42. Mortazavi B et al. *Comput. Mater. Sci.* **53** 298 (2012)
43. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **123** 116101 (2019)
44. Кнузянц И Л (Гл. ред.) *Химическая энциклопедия* Т. 1 (М.: Советская энциклопедия, 1988) с. 608; <http://www.nanoscopy.org/tutorial/graphite/graphite.html>
45. Афанасов И М и др. *Неорганические материалы* **45** 540 (2009); Afanasov I M et al. *Inorganic Mater.* **45** 486 (2009)
46. Georgakilas V et al. *Chem. Rev.* **112** 6156 (2012)
47. Shareena T P D *Nano-Micro Lett.* **10** 53 (2018)
48. Li X et al. *Appl. Phys. Rev.* **4** 021306 (2017)
49. Falin A et al. *Nat. Commun.* **8** 15815 (2017)
50. Lee K H et al. *Nano Lett.* **12** 714 (2012)
51. Petrone N et al. *ACS Nano* **9** 8953 (2015)
52. Clark N, Oikonomou A, Vijayaraghavan A *Phys. Status Solidi B* **250** 2672 (2013)
53. Gómez-Navarro C, Burghard M, Kern K *Nano Lett.* **8** 2045 (2008)
54. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)
55. Cadelano E et al. *Phys. Rev. B* **82** 235414 (2010)
56. Peng Q, Ji W, De S *Comput. Mater. Sci.* **56** 11 (2012)
57. Li L H, Chen Y *Adv. Funct. Mater.* **26** 2594 (2016)
58. Li J, Medhekar N V, Shenoy V B *J. Phys. Chem. C* **117** 15842 (2013)
59. Liu K et al. *Nano Lett.* **14** 5097 (2014)



60. Antonova I V et al. *Mater. Design* **164** 107526 (2019)
61. Antonova I et al. *Materials* **13** 1032 (2020)
62. Antonova I V et al. *J. Material Sci. Eng.* **6** 1000379 (2017)
63. Ivanov A I et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 19010 (2017)
64. Young R J et al. *Compos. Sci. Technol.* **72** 1459 (2012)
65. Ni Z H et al. *ACS Nano* **2** 2301 (2008)
66. Mohiuddin T M G et al. *Phys. Rev. B* **79** 205433 (2009)
67. Yoon D, Son Y-W, Cheong H *Phys. Rev. Lett.* **106** 155502 (2011)
68. Huang M et al. *Nano Lett.* **10** 4074 (2010)
69. Mohr M, Maultzsch J, Thomsen C *Phys. Rev. B* **82** 201409 (2010)
70. Lee J E et al. *Nat. Commun.* **3** 1024 (2012)
71. Fiori G, Iannaccone G *Proc. IEEE* **101** 1653 (2013)
72. Kim M et al. *Nano Lett.* **10** 1125 (2010)
73. Fiori G et al. *Phys. Rev. B* **82** 153404 (2010)
74. Liu F, Ming P, Li J *Phys. Rev. B* **76** 064120 (2007)
75. Sahalianov I Yu et al. *J. Appl. Phys.* **126** 054302 (2019)
76. Choi S-M, Jhi S-H, Son Y-W *Nano Lett.* **10** 3486 (2010)
77. Farjam M, Rafii-Tabar H *Phys. Rev. B* **80** 167401 (2009)
78. Gui G, Li J, Zhong J *Phys. Rev. B* **78** 075435 (2008)
79. Gui G, Li J, Zhong J *Phys. Rev. B* **80** 167402 (2009)
80. Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R *Phys. Rev. B* **80** 045401 (2009)
81. Ni Z H et al. *ACS Nano* **3** 483 (2009)
82. Li C-L *AIP Adv.* **4** 087119 (2014)
83. Cocco G, Cadelano E, Colombo L *Phys. Rev. B* **81** 241412 (2010)
84. Ramasubramaniam A, arXiv:1007.5511
85. Cocco G, Cadelano E, Colombo L, arXiv:1008.1238
86. Naumov I I, Bratkovsky A M *Phys. Rev. B* **84** 245444 (2011)
87. Choi S-M, Jhi S-H, Son Y-W *Phys. Rev. B* **81** 081407 (2010)
88. Gui G et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 053113 (2015)
89. Kerszberg N, Suryanarayana P *RSC Adv.* **5** 43810 (2015)
90. Souma S, Ohmi Y, Ogawa M *J. Comput. Electron.* **12** 170 (2013)
91. Alekseyev N I, Luchinin V V *RENSIT* **7** (2) 135 (2015)
92. He X et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 243108 (2014)
93. He X et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 083108 (2014)
94. McRae A C, Wei G, Champagne A R *Phys. Rev. Appl.* **11** 054019 (2019)
95. Si C et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 196802 (2013)
96. Tonnoir C et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 246805 (2013)
97. Ludbrook B M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 11795 (2015)
98. Chapman J et al. *Sci. Rep.* **6** 23254 (2016)
99. Levy N et al. *Science* **329** 544 (2010)
100. Miller D L et al. *Science* **324** 924 (2009)
101. Betancur-Ocampo Y et al. *Ann. Physics* **359** 243 (2015)
102. Zhu S, Strosio J A, Li T *Phys. Rev. Lett.* **115** 245501 (2015)
103. Zhang Y et al. *New J. Phys.* **13** 063047 (2011)
104. Pu H H et al. *Phys. Rev. B* **87** 085417 (2013)
105. Radchenko T et al., in *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications: Selected Proc. of the 5th Intern. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials, NANO2017, August 23–26, 2017, Chernivtsi, Ukraine* (Springer Proc. in Physics, Vol. 210, Eds O Fesenko, L Yatsenko) (Cham: Springer, 2018) p. 25–41
106. Sagalianov I Yu et al. *Eur. Phys. J. B* **90** 112 (2017)
107. Guido Y Z, Ren V Z *Int. J. Numer. Model.* **31** e223 (2018)
108. Zhang X-W et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **36** 784 (2015)
109. Pang Y et al. *Adv. Sci.* **3** 1500419 (2016)
110. Kang M-A et al. *Carbon* **116** 167 (2017)
111. De Fazio D et al. *ACS Nano* **10** 8252 (2016)
112. Zhou R et al. *Materials* **10** 174 (2017)
113. Chhowalla M et al. *Nat. Chem.* **5** 263 (2013)
114. Gordon R A et al. *Phys. Rev. B* **65** 125407 (2002)
115. Jin Q et al. *J. Phys. Chem. C* **122** 28215 (2018)
116. Acerce M, Voiry D, Chhowalla M *Nat. Nanotechnol.* **10** 313 (2015)
117. Lin Y-C et al. *Nat. Nanotechnol.* **9** 391 (2014)
118. Jiang J-W, Park H S *Appl. Phys. Lett.* **105** 033108 (2014)
119. Pang H et al. *Materials* **11** 502 (2018)
120. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
121. Zhao W et al. *ACS Nano* **7** 791 (2013)
122. Manzeli S et al. *Nano Lett.* **15** 5330 (2015)
123. Feng J et al. *Nat. Photon.* **6** 866 (2012)
124. Castellanos-Gomez A et al. *Nano Lett.* **13** 5361 (2013)
125. He K et al. *Nano Lett.* **13** 2931 (2013)
126. Island J O et al. *Nanoscale* **8** 2589 (2016)
127. Conley H J et al. *Nano Lett.* **13** 3626 (2013)
128. Hui Y Y et al. *ACS Nano* **7** 7126 (2013)
129. Lloyd D et al. *Nano Lett.* **16** 5836 (2016)
130. Bandaru N et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 3230 (2014)
131. Li H et al. *Nat. Commun.* **6** 7381 (2015)
132. Zhu T, Li J *MRS Bull.* **32** 151 (2007)
133. He X et al. *Appl. Phys. Lett.* **109** 173105 (2016)
134. Wang Y et al. *Nano Res.* **8** 2562 (2015)
135. Yang C, Zhao X, Wei S *Solid State Commun.* **245** 70 (2016)
136. Frisenda R et al. *npj 2D Mater. Appl.* **1** 10 (2017)
137. Amin B, Kaloni T P, Schwingschlögl U *RSC Adv.* **4** 34561 (2014)
138. Li M, Daib J, Zeng X C *Nanoscale* **7** 15385 (2015)
139. Ghorbani-Asl M et al. *Phys. Rev. B* **87** 235434 (2013)
140. Guzman D M, Strachan A *J. Appl. Phys.* **115** 243701 (2014)
141. Johari P, Shenoy V B *ACS Nano* **6** 5449 (2012)
142. Yue Q et al. *Phys. Lett. A* **376** 1166 (2012)
143. Peelaers H, Van de Walle C G *Phys. Rev. B* **86** 241401 (2012)
144. Lu P et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13035 (2012)
145. Scalise E et al. *Nano Res.* **5** 43 (2012)
146. Zhu C R et al. *Phys. Rev. B* **88** 121301 (2013)
147. Plechinger G et al. *2D Mater.* **2** 015006 (2015)
148. Yang S et al. *Nano Lett.* **15** 1660 (2015)
149. Gant P et al. *Mat. Today* **27** 8 (2019)
150. Liu C-C, Feng W, Yao Y *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802 (2011)
151. Cai Y et al. *Phys. Rev. B* **88** 245408 (2013)
152. Mohan B, Kumar A, Ahluwalia P K *Physica E* **61** 40 (2014)
153. Wang Y, Ding Y *Solid State Commun.* **155** 6 (2013)
154. Çakır D, Sahin H, Peeters F M C M *Phys. Rev. B* **90** 205421 (2014)
155. Liu H et al. *ACS Nano* **8** 4033 (2014)
156. Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801 (2014)
157. Peng X, Wei Q, Copple A *Phys. Rev. B* **90** 085402 (2014)
158. Fu D et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 183105 (2013)
159. Dai Z et al. *J. Mech. Phys. Solids* **137** 103843 (2020)
160. Zhang Y et al. *Nano Lett.* **18** 2098 (2018)
161. Zhang K, Arroyo M *Extreme Mech. Lett.* **14** 23 (2017)
162. Pan W et al. *Sci. Rep.* **2** 893 (2012)
163. Dai Z, Liu L, Zhang Z *Adv. Mater.* **31** 1805417 (2019)
164. Sanchez D A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 7884 (2018)
165. Li Z et al. *ACS Nano* **9** 3917 (2015)
166. Zhang K, Arroyo M *J. Mech. Phys. Solids* **72** 61 (2014)
167. Tsoukleri G et al. *Small* **5** 2397 (2009)
168. Dai Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 266101 (2018)
169. Kashyap J, Yang E-H, Datta D, arXiv:2001.00614
170. Panse K S, Zhou S, Zhang Y *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 5779 (2019)
171. Castellanos-Gomez A et al. *Nano Lett.* **13** 5361 (2013)
172. Tyurnina A V et al. *ACS Photon.* **6** 516 (2019)
173. Li H et al. *Nat. Commun.* **6** 7381 (2015)
174. Chaves A et al. *npj 2D Mater. Appl.* **4** 29 (2020)
175. San-Jose P et al. *Phys. Rev. X* **6** 031046 (2016)
176. De Sanctis A et al. *Nat. Commun.* **9** 1652 (2018)
177. Zhai D, Sander N *Mod. Phys. Lett. B* **33** 1930001 (2019)
178. Cao Y et al. *Nature* **556** 80 (2018)
179. Cao Y et al. *Nature* **556** 43 (2018)
180. Settnes M, Garcia J H, Roche S *2D Mater.* **4** 031006 (2017)
181. Bi Z, Yuan N F Q, Fu L *Phys. Rev. B* **100** 035448 (2019)
182. Tong Q et al. *Nat. Phys.* **13** 356 (2017)
183. Liu J, Liu J, Dai X *Phys. Rev. B* **99** 155415 (2019)
184. San-Jose P, González J, Guinea F *Phys. Rev. Lett.* **108** 216802 (2012)
185. Cao Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 116804 (2016)
186. Moon P, Koshino M *Phys. Rev. B* **85** 195458 (2012)
187. Gonzalez-Arraga L A et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 107201 (2017)
188. Saito Y et al. *Nat. Phys.* **16** 926 (2020)
189. Yan W et al. *Nat. Commun.* **4** 2159 (2013)
190. Huder L et al. *Phys. Rev. Lett.* **120** 156405 (2018)
191. Chittari B L et al. *Electron. Struct.* **1** 015001 (2019)
192. Yankowitz M et al. *Nature* **557** 404 (2018)
193. Azadparvar M, Cheraghchi H, arXiv:1912.02017
194. Tang Q, Zhou Z, Chen Z *Nanoscale* **5** 4541 (2013)
195. Lehtinen P O et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 017202 (2003)
196. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
197. Singh A K, Yakobson B I *Nano Lett.* **9** 1540 (2009)
198. Balog R et al. *Nat. Mater.* **9** 315 (2010)

199. Bae S-H et al. *Carbon* **51** 236 (2013)
200. Bao W et al. *Nat. Nanotechnol.* **4** 562 (2009)
201. Wang Z F, Zhang Y, Liu F *Phys. Rev. B* **83** 041403 (2011)
202. Zhang Y, Liu F *Appl. Phys. Lett.* **99** 241908 (2011)
203. Antonova I V, Nebogatikova N A, Prinz V Ya *J. Appl. Phys.* **119** 224302 (2016)
204. Nebogatikova N A et al. *Phys. Chem. Chem Phys.* **17** 13257 (2015)
205. Li T, Zhang Z *J. Phys. D* **43** 075303 (2010)
206. Wang Y et al. *ACS Nano* **5** 3645 (2011)
207. Zang J et al. *Nat. Mater.* **12** 321 (2013)
208. Hossain M Z et al. *Nat. Chem.* **4** 305 (2012)
209. Varchon F et al. *Phys. Rev. B* **77** 235412 (2008)
210. Hildebrand M et al. *J. Phys. Chem. C* **123** 4475 (2019)
211. Prinz V Ya et al. *Physica E* **6** 828 (2000)
212. Prinz V Ya *Physica E* **24** 54 (2004)
213. Prinz V Ya et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** 034502 (2009)
214. Taziev R M, Prinz V Ya *Nanotechnology* **22** 305705 (2011)
215. Сорокин П Б, Чернозатонский Л А *УФН* **183** 113 (2013); Sorokin P B, Chernozatonskii L A *Phys. Usp.* **56** 105 (2013)
216. Bertolazzi S, Brivio J, Kis A *ACS Nano* **5** 9703 (2011)
217. Castellanos-Gomez A et al. *Adv. Mater.* **24** 772 (2012)
218. Cooper R C et al. *Phys. Rev. B* **87** 035423 (2013)
219. Feldman J L *J. Phys. Chem. Solids* **37** 1141 (1976)
220. Kaplan-Ashiri I et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 523 (2006)
221. Elder R M, Neupane M R, Chantawansri T L *Appl. Phys. Lett.* **107** 073101 (2015)
222. Lindahl N et al. *Nano Lett.* **12** 3526 (2012)
223. Zhong-can O-Y, Su Z-B, Wang C-L *Phys. Rev. Lett.* **78** 4055 (1997)
224. Jiang J-W et al. *Nanotechnology* **24** 435705 (2013)
225. Lee C et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2562 (2009)
226. Lin Y-C et al. *Nat. Nanotechnol.* **9** 391 (2014)
227. Chung J-Y et al. *J. Phys. D* **50** 345302 (2017)
228. Lin W et al. *Appl. Phys. Lett.* **114** 113103 (2019)
229. Sarwat S G et al. *Nano Lett.* **18** 2467 (2018)
230. Ghobadi N *Physica E* **111** 158 (2019)
231. Kretinin A V et al. *Nano Lett.* **14** 3270 (2014)
232. Liu X, Li Z *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3269 (2015)
233. Ye F, Lee J, Feng P X-L *Nanoscale* **9** 18208 (2017)
234. Lee I et al. *ACS Nano* **13** 8392 (2019)
235. Piccinini G et al. *2D Mater.* **7** 014002 (2020)
236. Amin B et al. *Appl. Phys. Lett.* **108** 063105 (2016)
237. Wei W, Dai Y, Huang B *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 663 (2017)
238. Balendhran S et al. *Small* **11** 640 (2015)
239. Xiong W et al. *Nanotechnology* **28** 195702 (2017)
240. Liu B et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19918 (2016)
241. Davletshin A R et al. *Physica B* **534** 63 (2018)
242. Heidari H, Wacker N, Dahiya R *Appl. Phys. Rev.* **4** 031101 (2017)
243. An J et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 44593 (2017)
244. Gupta S et al. *npj Flexible Electron.* **2** 8 (2018)
245. Jeerapan I, Poorahong S *J. Electrochem. Soc.* **167** 037573 (2020)
246. Lee J et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 252109 (2012)
247. Lee S-K et al. *Nano Lett.* **11** 4642 (2011)
248. Pan H *Sci. Rep.* **4** 7524 (2014)
249. Wang L, Wu M W *Phys. Lett. A* **378** 1336 (2014)

## Straintronics of 2D inorganic materials for electronic and optical applications

I.V. Antonova

*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
prosp. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation  
E-mail: antonova@isp.nsc.ru*

Straintronics, being a platform for creating new-generation information processing devices and a physical basis for the development of flexible electronics using two-dimensional (2D) inorganic materials, is currently a rapidly developing field of nanoelectronics. An attractive feature of the new family of 2D crystals is their enhanced deformation and tensile properties. The use of deformations can lead to remarkable changes in the electronic properties of 2D materials and van der Waals heterostructures based on them and to nonconventional technological and engineering solutions. Deformation engineering as an avenue to explore the potential to adjust the physical properties of materials by controlling elastic deformation fields is ideal for implementation precisely in atomically thin materials and structures.

**Keywords:** straintronics, graphene, 2D materials, heterostructures, mechanical properties, band gap, electrical properties, photoluminescence, light scattering, light absorption, adjustment of optical properties, local deformations, corrugated monolayers, atomic adsorption, potential applications

PACS numbers: 68.60.Bs, 68.65.Pq, 72.80.Vp, **73.40.-c**, 77.65.Ly

Bibliography — 249 references

*Received 24 November 2020, revised 16 April 2021*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **192** (6) 609–641 (2022)

*Physics–Uspekhi* **65** (6) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.038984>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.038984>