

## Краевые эффекты в генерации второй гармоники в наноразмерных слоях дихалькогенидов переходных металлов

© Е.Д. Мишина<sup>•</sup>, Н.Э. Шерстюк<sup>•</sup>, А.П. Шестакова<sup>•</sup>, С.Д. Лавров<sup>•¶</sup>, С.В. Семин<sup>•\*</sup>,  
А.С. Сигов<sup>•</sup>, А. Митиоглу<sup>+■</sup>, С. Ангел<sup>+♦</sup>, Л. Кулюк<sup>+,</sup>

<sup>•</sup> Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,  
119454 Москва, Россия

<sup>+</sup> Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,  
MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova

<sup>\*</sup> Institute for Molecules and Materials, Radboud University Nijmegen,  
6500 Nijmegen, The Netherlands

<sup>■</sup> Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses,  
31400 Toulouse, France

<sup>♦</sup> Ruhr-Universität Bochum, Anorganische Chemie III,  
D-44801 Bochum, Germany

(Получена 16 декабря 2014 г. Принята к печати 22 декабря 2014 г.)

В работе приведены результаты исследования оптических свойств наноразмерных по толщине монокристаллов полупроводниковых соединений  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$  и  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$ . В микроскопических изображениях, полученных на длине волны второй гармоники (400 нм) обнаружены краевые эффекты, заключающиеся в усилении или ослаблении интенсивности сигнала второй гармоники. В отличие от предложенных ранее интерференционных механизмов краевых эффектов, рассмотрены неинтерференционные механизмы. Возникновение краевых эффектов связано либо с повышенной концентрацией молекул галогенов  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ , либо с электроиндуцированной второй гармоники, возникающей вследствие изгиба зон на краях отдельных слоев кристаллов.

Дихалькогениды переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и т.п.) рассматриваются в качестве материалов двумерной электроники, которые могут дополнить графен при создании устройств нанoeлектроники. В отличие от графена, у которого запрещенная зона отсутствует, двумерные слоистые дихалькогениды обладают запрещенной зоной порядка  $E_g \sim 1.2\text{--}1.4\text{ эВ}$  [1], превращаясь из непрямозонных объемных полупроводников в прямозонные [2,3]. Таким образом, изменяя толщину слоя, можно заданным образом изменять важнейшие параметры материала: оптические переходы, проводимость, подвижность электронов, параметры электронной релаксации, и т.д. [4]. Размерные эффекты проявляются в зонной структуре дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) при толщинах от монослоя до 5–7 слоев, поэтому более толстые наноразмерные пленки ДПМ рассматриваются как объемные материалы.

В работе [5,6] был предложен дополнительный способ перестройки электронных и оптических свойств нанослоев слоистых дихалькогенидов посредством интеркаляции молекул галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  или  $\text{I}_2$ ) в решетку ДПМ. Эти молекулы однозначным образом располагаются между слоями внутри Ван-дер-Ваальсовской щели и вызывают интенсивную экситонную люминесценцию при низких температурах. Двухатомная молекула галогена в ДПМ аналогична изоэлектронной ловушке, создаваемой, например, азотом в  $\text{GaP}:\text{N}$ , в котором наблюдается интенсивная люминесценция, успешно используемая в течение многих лет при производстве све-

тоизлучающих диодов [7]. Введение дефектов (вакансий) и соответствующее изменение зонной структуры можно осуществлять также при облучении электронным [8] или ионным пучком [9].

В работе [10] показано, что наличие молекул галогена, встроенных между слоями  $\text{MoS}_2$ , приводит не только к появлению энергетического уровня, соответствующего этой примеси, лежащего примерно на 0.1 эВ ниже дна зоны проводимости, но и к существенному изменению зонной структуры в локальном окружении молекулы галогена: осуществляется локальный переход непрямозонного полупроводника в прямозонный.

Несмотря на уникальность монослоев ДПМ, наноразмерные многослойные ДПМ также могут оказаться весьма перспективными для оптоэлектроники. В работе [11] показано, что  $\text{WS}_2$  микрокристаллы толщиной 42 нм имеют электрические и оптические свойства, обеспечивающие их эффективное использование при создании полевых транзисторов, высокочувствительных фотоприемников и газовых сенсоров. Кроме того, для объемных наноразмерных ДПМ значительную роль играет политипизм. В большинстве работ рассматривается центросимметричный 2H- $\text{MoS}_2$  политип, в то время как нецентросимметричный 3R- $\text{MoS}_2$  политип может играть важную роль в спинтронике в виду возможности создания в таком материале спин-поляризованного тока [12,13].

Недавно при исследовании оптических свойств монослоев ДПМ были обнаружены краевые эффекты, заключающиеся в изменении (увеличении или уменьшении) интенсивности оптических процессов на краях и гра-

<sup>¶</sup> E-mail: sdlavrov@mail.ru

ницах раздела монослойных отдельно сформированных кристаллов и в поликристаллических монослоях. В работе [14] исследовались микроскопические изображения двумерных двойниковых кристаллов  $\text{MoS}_2$ , полученные для характерного пика А-экситонной люминесценции (с энергией 1.84 эВ). Показано, что на границах двойникования между доменами наблюдается усиление, а на наклонных границах — ослабление интенсивности люминесценции (в первом случае границы выглядят яркими, а во втором случае темными на фоне люминесцентного изображения плоскости микрокристалла). Значительное усиление люминесценции экситонного пика наблюдалось также на свободных краях монослойного треугольного кристалла  $\text{WS}_2$  [15], однако механизм такого усиления не представлен.

Усиление/ослабление генерации второй гармоники (ГВГ) было обнаружено на границах между зернами в поликристаллическом монослое  $\text{MoS}_2$  [16]. Авторы работы [16] показали спектральную зависимость интенсивности второй гармоники (ВГ) на границах между зернами и связали появление максимум в области 0.95 эВ с изменением зонной структуры у краевых состояний кристалла  $\text{MoS}_2$ , в частности образованием зигзагообразной конфигурации при связывании „болтающихся“ связей [16,17]. Микроскопические изображения, полученные на длине волны 650 нм (накачка 1300 нм) демонстрируют светлые границы, а на длине волны 640 нм (накачка 1280 нм) — темные по сравнению с плоскостью края зерен. Границы раздела двойниковых доменов в отдельных микрокристаллитах были также визуализированы как темные полосы в ГВГ микроскопии [18]. В обоих случаях (см. [16,18]) ширина границы определяется пространственным разрешением использованного микроскопа и составляет порядка 0.5–1 мкм. Наличие светлой границы объясняется краевыми состояниями с величиной нелинейной восприимчивости существенно превышающей эту величину в плоскости домена или кристаллита. При этом ориентация соседних доменов (кристаллитов) обеспечивает сфазированность поля второй гармоники от них. Наличие темных границ объясняется противофазностью поля второй гармоники от соседних доменов или кристаллитов (как в случае двойниковых доменов). Используя более общую терминологию, можно сказать, что эффекты границ являются интерференционными.

В данной работе приведены результаты исследования краевых эффектов в генерации второй оптической гармоники в наноразмерных объемных кристаллах  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  и  $2\text{H-WS}_2:\text{Br}_2$ . Нами наблюдалось как усиление, так и ослабление интенсивности ВГ на краях кристаллов различной толщины. Этот случай принципиально отличается от описанных в работах [16,18], поскольку наблюдаемые эффекты не связаны со сфазированностью поля второй гармоники в соседних участках образца, то есть не являются интерференционными. Нами обсуждаются альтернативные механизмы, приводящие к наблюдаемым краевым эффектам.

Для получения тонких микрокристаллов  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  и  $2\text{H-WS}_2:\text{Br}_2$  использовался метод механической эксфолиации [19] из объемных слоистых кристаллов ДПМ. Такие кристаллы были выращены методом химических газотранспортных реакций.

Выращивание  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  осуществлялось из исходных компонентов (Mo, W и S) в двухзонном нагревателе при температуре 1100°C. Рост монокристаллов  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  и  $2\text{H-WS}_2:\text{Br}_2$  проводился с использованием, соответственно, хлора и брома качестве газотранспортера. Температура в области роста кристаллов поддерживалась на уровне 930–950°C согласно [20,21]. Ампулы с синтезированными соединениями выдерживались в нагревателе в течение 6 дней, затем медленно охлаждались до комнатной температуры. После проведения эксфолиации полученного вещества, слой ДПМ были помещены на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , с толщиной окисла  $\text{SiO}_2$  в 19 нм. Полученный таким образом образец представлял собой смесь хаотически ориентированных микрокристаллитов  $\text{MoS}_2$ , толщины которых контролировались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для дальнейшего исследования выбирались микрокристаллиты, обладающие наиболее яркими особенностями на краях. В предыдущей работе [22] методом анизотропии ГВГ нами было показано, что каждый отслоенный микрокристаллит представляет собой монокристалл.

Для генерации второй оптической гармоники использовался титан-сапфировый лазер („Авеста-Проект“) с длиной волны 800 нм и частотой повторения импульсов 80 МГц; средняя мощность и продолжительность импульса были 10 мВт (на образце) и 100 фс, соответственно. Фокусировка луча накачки и детектирование отраженного луча ГВГ проводилась с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа (Alpha300S+, WITec), объектив с увеличением  $\times 100$ , числовая апертура  $\text{NA} = 1.22$ . Поляризация волны ВГ выбиралась с помощью призмы Глана, помещенной перед оптическим волокном, таким образом, чтобы быть параллельной поляризации основной волны.

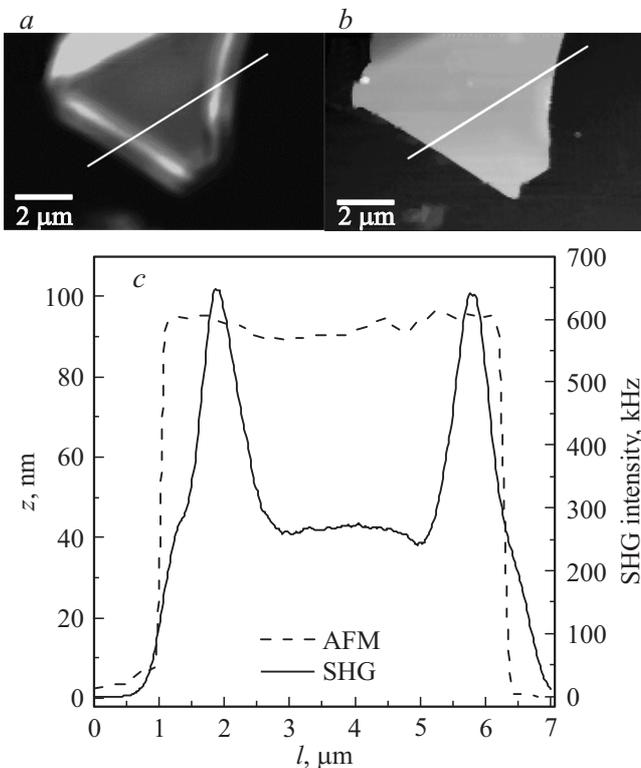
Характеризация образцов проводилась также с помощью фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Возбуждение люминесценции связанных на молекулах галогена экситонов осуществлялось излучением 2-ой гармоники непрерывного  $\text{YAG}:\text{Nd}$  лазера ( $\lambda = 532$  нм). Спектры ФЛ регистрировались с использованием решеточного монохроматора, ИК-фотоумножителя Hamamatsu и стандартной техники синхронного детектирования сигнала. Образцы помещались в криостат с замкнутым циклом (интервал температур 4–300 К), установленный на платформе, позволяющей осуществлять его тонкое перемещение в трех направлениях, тем самым обеспечивая возможность сканирования поверхности (001) кристалла сфокусированным лучом возбуждающего лазера.

В случае слоистых кристаллов дисульфида вольфрама  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$ , у которых спектры люминесценции связанных на молекулах галогена экситонов, подобны спектрам

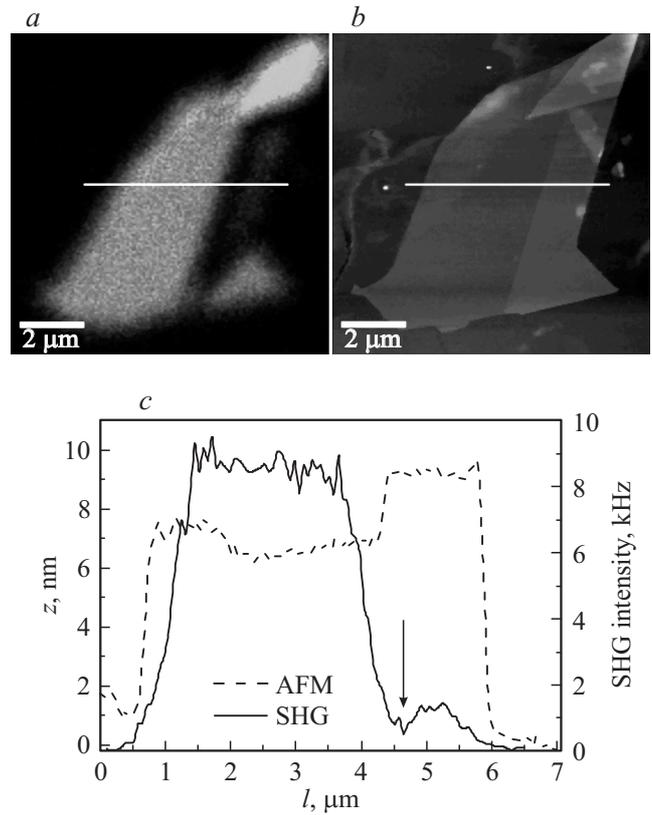
кристаллов  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$ , но при этом смещены в коротковолновую область [23], проводилось картирование поверхности образцов на длине волны излучения связанных экситонов с помощью ФЛ-микроскопа. Возможность картирования дисульфида вольфрама обусловлено тем, что длина волны исследуемой экситонной люминесценции  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  короче ИК-границы чувствительности стандартной CCD камеры.

На рис. 1 представлены ГВГ и АСМ изображения и их сечения для монокристалла  $\text{MoS}_2$  толщиной 90 нм с резкими границами. Монокристалл имеет форму треугольника с плоской поверхностью (плато). Интенсивность генерации второй гармоники постоянна на внутренней части плато, но на границах имеет существенно более высокую интенсивность: края кристалла выглядят яркими полосами. Контраст изображений по интенсивности на краях и плато  $I_{\text{edge}}^{2\omega}/I_{\text{plato}}^{2\omega} = 2$ . Ширина (FWHM) ярких краевых полос может варьироваться: минимальная ширина совпадает с пределом разрешения и составляет  $\text{FWHM}=0.5$  мкм.

На рис. 2 представлены ГВГ и АСМ изображения и их сечения для тонкого кристалла  $\text{MoS}_2$  со слоистой поверхностью; высоты соседних слоев отличаются незначительно, в некоторых случаях на 1–2 монослоя. На представленном кристалле не наблюдается ярких краев, наоборот, границы одного из слоев выглядят как темные полосы. Контраст изображений для этого слоя



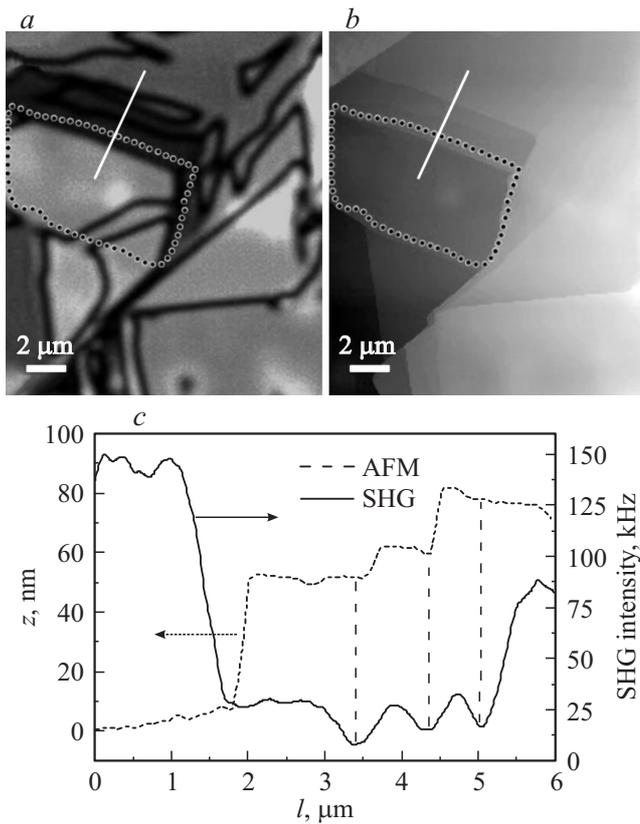
**Рис. 1.** ГВГ (a) и АСМ (b) изображения микрокристалли-та  $\text{MoS}_2$  толщиной 90 нм и сечения этих изображений (c).  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** ГВГ (a) и АСМ (b) изображения микрокристалли-та  $\text{MoS}_2$  толщиной 7–20 нм и сечения этих изображений (c).  $T = 300$  К.

по интенсивности на краях и плато  $I_{\text{edge}}^{2\omega}/I_{\text{plato}}^{2\omega} = 0.4$ . Ширина темной полосы в этом случае также определяется пределом разрешения.

На рис. 3 представлены ГВГ и АСМ изображения и их сечения для толстого кристалла  $\text{WS}_2$  со слоистой поверхностью: высоты соседних слоев отличаются существенно (на десятки нанометров), в центре кристалла обрывы слоев образуют ступенчатый рельеф (края ступенек обозначены пунктиром на рис. 3, c). На ГВГ изображениях все края слоев, в том числе рассматриваемые ступени, имеют вид темных полос. Ширина темной полосы и в этом случае совпадает с пределом разрешения и составляет  $\text{FWHM}=0.5$  мкм. Однако число темных полос на ГВГ изображениях существенно больше, чем число ступеней на АСМ изображениях. Область, отмеченная на рис. 3, b и 3, c пунктирной линией, на АСМ изображении не имеет особенностей, в то время как на ГВГ изображении проявляется несколько темных полос. Такая особенность связана, скорее всего, с тем, что при большой разнице высот различных слоев образца небольшие ступени не удается выявить на фоне шумов в атомно-силовой микроскопии. Вместе с тем ввиду высокого контраста граница/плато в интенсивности второй гармоники и его независимости от толщины слоя (рис. 3, c), в ГВГ микроскопии даже малые ступени четко визуализированы.



**Рис. 3.** ГВГ (a) и АСМ (b) изображения микрокристаллита  $\text{WS}_2$  общей толщиной 200 нм и сечения этих изображений (c).  $T = 300$  К. Пунктиром отмечена область, обсуждаемая в тексте.

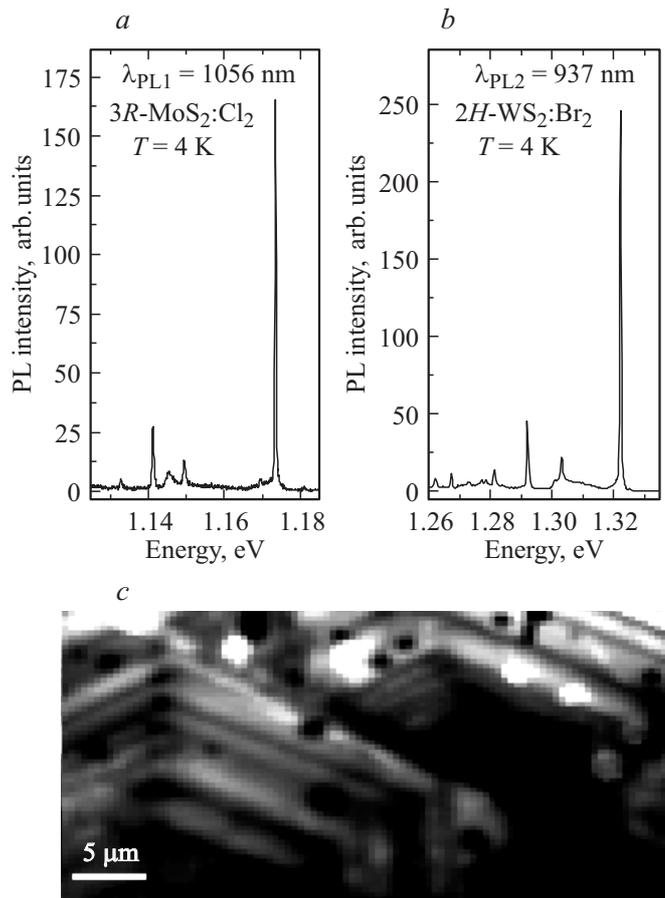
Для объяснения наблюдаемых эффектов прежде всего следует отметить отличие исследованных нами кристаллов от большинства исследованных ранее методом генерации второй гармоники. В наших исследованиях объемные образцы слоистых дихалькогенидов были получены газотранспортным методом, с использованием в качестве транспортного газа молекул галогена ( $\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$ ). Поэтому наблюдаемые эффекты могут быть связаны, прежде всего, с интеркаляцией этих молекул в щель Ван-дер-Ваальса.

Поскольку интеркаляция молекулы галогена приводит к формированию связанного экситона, с характеристическим спектром люминесценции [5,6,10,23], то картирование на длине волны экситонной линии может показать распределение молекул галогена по образцу. На рис. 4, a, b приведены спектры рекомбинационного излучения экситонов, связанных на молекулах  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  в кристаллах  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  и  $2\text{H-WS}_2:\text{Br}_2$ .

Явное увеличение интенсивности сигнала ВГ на краях слоев можно связать с тем, что в областях, примыкающим к границам микрокристаллитов, уровень концентрации молекул галогена, интеркалированных в щель Ван-дер-Ваальса, значительно выше среднего по поверхности микрокристаллита значения. Это следует

из наблюдений поведения интенсивности сигнала низкотемпературной ФЛ, обусловленной рекомбинацией связанных на молекулах  $\text{Cl}_2$  ( $\lambda_{\text{L1}} = 1056$  нм, рис. 4, a), при сканировании поверхности образца  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  сфокусированным лучом возбуждающего лазера ( $\lambda = 532$  нм): на краях слоев яркость ФЛ значительно выше. Эти качественные наблюдения подтверждаются результатами исследования аналогичной экситонной люминесценции микрокристаллитов  $2\text{H-WS}_2:\text{Br}_2$  с длиной волны  $\lambda_{\text{L2}} = 937$  нм (в отличие от  $\lambda_{\text{L1}}$ ,  $\lambda_{\text{L2}}$  лежит в области чувствительности кремниевых фотодиодных матриц), полученными с помощью ФЛ-микроскопа (рис. 4, c).

Как видно из представленного на рисунке изображения, яркость экситонной люминесценции на краях слоев максимальна, что однозначно свидетельствует о скоплении интеркалированных молекул галогена в приграничных областях микрокристаллитов. Как уже было указано выше, однозначно встроенные в зазор Ван-дер-Ваальса молекулы галогена трансформирует



**Рис. 4.** Спектры ФЛ микрокристаллитов  $3\text{R-MoS}_2:\text{Cl}_2$  (a) и  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  (b), обусловленной излучательной рекомбинацией связанных на молекулах галогена экситонов. c — ФЛ изображение поверхности образца  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  на длине волны  $\lambda_{\text{L2}} = 937$  нм (энергия 1.323 эВ), соответствующей пику экситона, связанного на молекуле  $\text{Br}_2$ . Увеличение оптического микроскопа  $\times 50$  ( $\text{NA} = 0.66$ ).  $T = 4$  К.

данный полупроводниковый материал из непрямозонного в прямозонный даже при большой толщине кристаллов, что позволяет объяснить высокую интенсивность сигнала ВГ, наблюдаемую на краях микрокристаллитов  $3R\text{-MoS}_2:\text{Cl}_2$ . Действительно, как следует из представленных в [10] DFT расчетов структуры зон  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$ , в области интеркалированных молекул галогена локальная ширина прямой запрещенной зоны составляет  $E_g = 1.24$  эВ (точка  $\Gamma$  зоны Бриллюэна), обеспечивая квазирезонансные условия генерации сигнала ВГ при накачке излучением лазера на  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_L = 1.55$  эВ).

Таким образом, увеличение интенсивности сигнала ВГ на краях слоев можно связать с тем, что в областях, примыкающим к границам квазидвумерных образцов, уровень концентрации молекул галогена, интеркалированных в зазор Ван-дер-Ваальса, значительно выше среднего по поверхности микрокристаллита значения.

В представленной интерпретации может быть объяснено только увеличение сигнала ГВГ (яркие края). Для объяснения наличия темных краев требуется рассмотрение других механизмов. Таким механизмом может являться электроиндуцированная вторая гармоника, возникающая в полупроводниках при искривлении зон на поверхности или границе раздела (electric field induced SH, EFISH), наблюдаемая, в основном, в центросимметричных полупроводниках (Ge, Si) [24,25], а также в нецентросимметричных полупроводниках GaAs [26]. Явление EFISH наблюдается при наличии в приповерхностной области полупроводника электрического поля  $E_0$  и заключается в добавлении в нелинейно-оптическую поляризацию вклада, зависящего от этого поля  $P^{2\omega} = \chi^{(3)} E_0 E^\omega E^\omega$ . Так как электроиндуцированный вклад складывается с кристаллографическим вкладом ( $P^{2\omega} = \chi^{(2)} E^\omega E^\omega$  в случае нецентросимметричной среды, а в случае центросимметричной среды  $P^{2\omega} = \chi^{(3)} E^\omega \nabla E^\omega$ ), то в зависимости от фаз этих вкладов может происходить как усиление, так и ослабление результирующей интенсивности SHG. До настоящего времени эффект EFISH наблюдался в  $z$ -геометрии. Поэтому наблюдаемый нами эффект будет называться в дальнейшем in-plane EFISH.

Источником поля может быть внешний источник напряжения, а также встроенные заряды (для структуры Si/SiO<sub>2</sub> — это заряд, встроенный в оксид). Величина поля вблизи границы и глубина его проникновения (Дебаевская длина), а также изгиб зон зависят от концентрации свободных носителей в полупроводнике: при высокой концентрации поле на поверхности и изгиб зон большие, глубина проникновения поля маленькая [27]. И наоборот, при низкой концентрации поле на поверхности маленькое, а глубина проникновения — большая.

Объемные ДПМ ведут себя как полупроводники  $n$ -типа. Удельное сопротивление существенно зависит от материала, для  $2H\text{-MoS}_2$  в плоскости слоев оно составляет порядка 0.3–10 Ом·см, в перпендикулярном направлении на 2 порядка выше [28, 29]. Данные по концентрации носителей имеют значительный разброс

по материалам. В наиболее близким к исследуемым в данной работе объемным кристаллам  $2H\text{-MoSe}_2$  была получена концентрация электронов от  $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> до  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> [30]. В монослоях ДМП концентрация носителей имеет порядок  $10^{10}$ – $10^{12}$  см<sup>-2</sup> [31], что соответствует объемной концентрации  $10^{17}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Интеркаляция молекул в Ван-дер-Ваальсовскую щель (что возможно только для наноразмерных слоев с толщиной большей, чем толщина монослоя) существенно образом повышает концентрацию электронов. Неудивительно, что наибольшее увеличение (на 2–3 порядка) дает интеркаляция щелочными металлами [32]. Однако интеркаляция молекулами галогена также повышает проводимость на 1–2 порядка [30,33].

Важно отметить, что, вследствие высокой эффективности взаимодействия света с ДПМ [34], можно было бы ожидать фотогенерацию носителей, как, например, в работах [33,35]. Однако используемая длина волны, равная 800 нм, попадает в область прозрачности  $\text{MoS}_2$ , поэтому данным эффектом в нашей работе можно пренебречь. Отсутствие влияния фотоиндуцированных процессов на оптические свойства исследуемых образцов подтверждается также строгой квадратичной зависимостью интенсивности второй гармоники от плотности падающего излучения.

Расчеты с использованием метода функционала плотности показывают существенно более высокую концентрацию носителей (см например, [36]:  $6.26 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для  $\text{MoS}_2$  и  $5.34 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для  $\text{WS}_2$   $n$ -типа. Таким образом, по крайней мере на основе теоретического анализа можно ожидать, что концентрация носителей в слоях может быть достаточной для обеспечения значительного изгиба зон.

Следующим важным вопросом является вопрос об источнике встроенного заряда, поскольку краевые эффекты наблюдаются без приложения электрического поля. Такими источниками могут быть как краевые металлизированные состояния (как  $S$ -терминированные, так и  $\text{Mo(W)}$  терминированные), дефекты, в том числе заряженные, а также молекулы галогена. Изгиб зон  $\sim 0.6$  В с дебаевской длиной  $\sim 5$  нм на краях слоев показан экспериментально в структурах графит/ $\text{MoS}_2$  [37]. Эффект объясняется аналогией с явлением пиннига уровня Ферми металлизированными поверхностными состояниями в трехмерных полупроводниках.

В исследованных нами ДПМ, скорее всего, изгиб зон должен быть незначительным, поскольку и концентрация носителей, и встроенный заряд невелики. Это означает, что электроиндуцированный вклад в поле ВГ может быть выявлен на фоне кристаллографического вклада, скорее всего, в объемном центросимметричном материале.

Из исследованных нами образцов, политипизм  $3R$ – $2H$  наблюдается в кристаллах  $\text{MoS}_2$ , а кристаллы  $\text{WS}_2$  как правило, кристаллизуются в виде  $2H$ -политипа (то есть являются центросимметричными). Именно политипизм может объяснить наличие двух типов краевых эффектов

в кристаллах MoS<sub>2</sub>. На рис. 2 левая часть (с высокой интенсивностью ВГ) — нецентросимметричная, и EFISH не проявляется, тогда как правая часть (с малой интенсивностью ВГ) — центросимметричная, и EFISH проявляется в виде темных краев. Все слои кристалла WS<sub>2</sub> являются центросимметричными, и все темные края являются проявлением EFISH.

Таким образом, нами показано, что в слоях дихалькогенидов толщиной от 10 до 100 нм, полученных из кристаллов, выращенных газотранспортным методом, особенности оптических эффектов на краях слоев, в частности, генерации второй оптической гармоники, вызваны двумя эффектами. Первый эффект обусловлен наличием молекул галогена, интеркалированных в Ван-дер-Ваальсовы щели между монослоями. Нами показано, что концентрация молекул галогена повышена на краях слоев по сравнению с объемом. Это приводит к локальному изменению зонной структуры: вблизи молекул галогена полупроводник становится прямозонным, что наряду с увеличением плотности молекул галогена приводит к увеличению интенсивности ГВГ. Второй эффект обусловлен наличием изгиба зон у краев микрокристаллита, что приводит в центросимметричных кристаллах ДПМ к возникновению явления EFISH.

Работа выполнена при поддержке РФФ, соглашения № 14-12-01080.

## Список литературы

- [1] H.S. Lee, S.-W. Min, Y.-G. Chang, M.K. Park, et al. *Nano Lett.*, **12**, 3695 (2012).
- [2] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 136 805 (2010).
- [3] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla. *Nano Lett.*, **11**, 5111 (2011).
- [4] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong, T. Palacios. *Nano Lett.*, **12**, 4674 (2012).
- [5] L. Kulyuk, D. Dumchenko, E. Bucher, K. Friemelt, O. Shenker, L. Charron, E. Fortin, T. Dumouchel. *Phys. Rev. B*, **72**, 75 336 (2005).
- [6] L. Kulyuk, L. Charon, E. Fortin. *Phys. Rev. B*, **68**, 075 314 (2003).
- [7] J. Chamings, S. Ahmed, S.J. Sweeney, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 021 101 (2008).
- [8] H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, A.V. Krashenninnikov. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 035 503 (2012).
- [9] S. Tongay, J. Suh, C. Ataca, W. Fan, A. Luce, J.S. Kang, J. Liu, C. Ko, R. Raghunathanan, J. Zhou, F. Ogletree, J. Li, J.C. Grossman, J. Wu. *Scientific Reports*, **3**, 2657 (2013).
- [10] S. Anghel, Yu. Chumakov, V. Kravtsov, A. Mitioglu, P. Plochocka, K. Sushkevich, G. Volodina, A. Colev, L. Kulyuk. arXiv:1411.3850v1[cond-mat.mtrl-sci].
- [11] N. Huo, S. Yang, Z. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, J. Li. *Scientific Reports*, **4**, 5209 (2014).
- [12] R. Suzuki, M. Sakano, Y.J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, Y. Iwasa. *Nature Nanotech.*, **9**, 611 (2014).
- [13] S. Wu, et al. *Nature Phys.*, **9**, 149 (2013).
- [14] A.M. van der Zande, P.Y. Huang, D.A. Chenet, T.C. Berkelbach, Yu.M. You, G.-H. Lee, Tony F. Heinz, D.R. Reichman, D.A. Muller, J.C. Hone. *Nature Materials*, **12**, 554 (2013).
- [15] H.R. Gutiérrez, N. Perea-López, A.L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V.H. Crespi, H. Terrones, M. Terrones. *Nano Lett.*, **13**, 3447 (2013).
- [16] X. Yin et al. *Science*, **344**, 488 (2014).
- [17] Y. Li, S. Tongay, Q. Yue, J. Kang, J. Wu, J. Li. *J. Appl. Phys.*, **114**, 174 307 (2013).
- [18] W.-T. Hsu, Zi-Ang Zhao, L.-J. Li, C.-H. Chen, M.-H. Chiu, Pi-S. Chang, Yi-C. Chou, W.-H. Chang. *ASC Nano*, **8**, 2951 (2014).
- [19] K. Novoselov. *Science*, **306**, 666 (2004).
- [20] D.M. D'Ambra, J.V. Marzik, R. Kershaw, J. Baglio, K. Dwight, A. Wold. *J. Solid State Chemistry*, **57**, 351 (1985).
- [21] A. Ubaldini, J. Jacimovic, N. Ubrig, E. Giannini. *Cryst. Growth Des.*, **13**, 4453 (2013).
- [22] E. Mishina, N. Sherstyuk, S. Lavrov, A. Sigov, A. Mitioglu, S. Anghel, L. Kulyuk. Submitted to APL.
- [23] A. Colev, C. Gherman, V. Mirovitskii, L. Kulyuk, E. Fortin. *J. of Luminescence*, **129**, 1945 (2009).
- [24] O.A. Aktsipetrov, A.A. Fedyanin, E.D. Mishina, A.N. Rubtsov, C.W. van Hasselt, M.A.C. Devillers, Th. Rasing. *Surf. Sci.*, **1033**, 352 (1996).
- [25] M. Lei, J. Price, M.C. Downer. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 241 105 (2010).
- [26] T.A. Germer, K.W. Kolasin'ski, J.C. Stephenson, L.J. Richter. *Phys. Rev. B*, **55**, 10 694 (1997).
- [27] С.М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. (М.: Мир, 1984) 456 с. [Пер. с англ.]
- [28] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, M.S. Fuhrer. *J. Appl. Phys.*, **101**, 014 507 (2007).
- [29] M.M. Ugeda, A.J. Bradley, Su-Fei Shi, F.H. da Jornada, Y. Zhang, D.Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S.G. Louie, M.F. Crommie. *Nature Materials*, published online, DOI: 10.1038/NMAT4061 (2014).
- [30] C.A. Koval, J.B. Olson. *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 133 (1987).
- [31] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano. *Nature Nanotech.*, **7**, 699 (2012).
- [32] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. in Physics*, **36**, 1 (1987).
- [33] Y.C. Lee, J.L. Shen, K.W. Chen, W.Z. Lee, S.Y. Hu, K.K. Tiong, Y.S. Huang. *J. Appl. Phys.*, **99**, 63 706 (2006).
- [34] Britnell, R.M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B.D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R.V. Gorbachev, T. Georgiou, S.V. Morozov, A.N. Grigorenko, A.K. Geim, C. Casiraghi, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov. *Science*, **340**, 1311 (2013).
- [35] H. Shi, R. Yan, Simone Bertolazzi, J. Brivio, B. Gao, A. Kis, D. Jena, H.G. Xing, L. Huang. *ACS Nano*, **7**, 1072 (2013).
- [36] D. Wickramaratne, F. Zahid. *J. Chem. Phys.*, **140**, 124 710 (2014).
- [37] C. Zhang, A. Johnson, C.-L. Hsu, L.-J. Li, C.-K. Shih. *Nano Lett.*, **14**, 2443 (2014).

Редактор А.Н. Смирнов

## **Edge effects in second-harmonic generation in nanoscale layers of transition metal dichalcogenides**

*E.D. Mishina*<sup>•</sup>, *N.E. Sherstyuk*<sup>•</sup>, *A.P. Shestakova*<sup>•</sup>,  
*S.D. Lavrov*<sup>•</sup>, *S.V. Semin*<sup>•\*</sup>, *A.S. Sigov*<sup>•</sup>,  
*A. Mitioglu*<sup>+■</sup>, *C. Anghel*<sup>+♦</sup>, *L. Kulyuk*<sup>+</sup>

<sup>•</sup> Moscow State Institute of Radio Engineering,  
Electronics and Automation,  
119454 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Institute of Applied Physics,  
Academy of Sciences of Moldova,  
MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova

<sup>\*</sup> Institute for Molecules and Materials,  
Radboud University Nijmegen,  
6500 Nijmegen, The Netherlands

<sup>■</sup> Laboratoire National des Champs Magnétiques  
Intenses,  
31400 Toulouse, France

<sup>♦</sup> Ruhr-Universität Bochum,  
Anorganische Chemie III,  
D-44801 Bochum, Germany

**Abstract** The paper presents the results of the optical properties study of nanoscale-thick single crystals semiconductor  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$  and  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  compounds. In the microscopic images obtained at the wavelength of the second harmonic (400 nm) the edge effects detected, which consists in the strengthening or weakening of the second harmonic signal intensity. Unlike previously proposed interference mechanisms edge effects noninterference mechanisms considered. The edge effects occurrence associated with either an increased concentration of halogen molecules  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Br}_2$  or with electrically induced second harmonic due to band bending at the edges of the individual layers of crystals.