

08

Формирование наноструктурированных пленок MoS_2 , WS_2 , MoO_2 и гетероструктур на их основе

© А.Б. Логинов,¹ Р.Р. Исмагилов,¹ С.Н. Бокова-Сирош,² И.В. Божьев,^{1,3} Е.Д. Образцова,²
Б.А. Логинов,⁴ А.Н. Образцов^{1,5}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

³ Центр квантовых технологий, МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Москва, Россия

⁵ University of Eastern Finland, Department of Physics and Mathematics,
80101 Joensuu, Finland
e-mail: loginov.ab15@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2021 г.

Принято к публикации 6 апреля 2021 г.

Синтезированы тонкопленочные покрытия из двумерных материалов WS_2 , MoS_2 , MoO_2 и композитов на их основе, исследованы морфологические и структурные свойства осаждаемых покрытий. Получение пленок производилось методом осаждения из газовой фазы с использованием порошкообразных прекурсоров MoO_3 , WO_3 и S. Определены зависимости структурно-морфологических свойств, химического состава получаемых пленок от параметров процесса осаждения. Среди прочих получены пленки, состоящие из вертикально ориентированных пластинок как из чистого MoO_2 , так и из MoO_2 , покрытого тонким слоем MoS_2 , поликристаллические пленки, состоящие из кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы, а также однородные сплошные пленки WS_2 толщиной порядка 20 нм с площадью покрытия порядка 2×2 мм. Были получены также пленки, состоящие из наложенных друг на друга кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы и кристаллитов MoS_2 без правильной окантовки.

Ключевые слова: двумерные материалы, дихалькогениды переходных металлов, гетероструктуры, АСМ.

DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51364.102-21

Введение

Двумерные материалы обладают рядом уникальных свойств, делающих их привлекательными для использования в устройствах электроники [1], оптоэлектроники (работающих в видимом, инфракрасном и терагерцовом диапазонах длин волн) [2,3] и др. Особый интерес к двумерным материалам был привлечен в связи с разработкой практически реализуемых методов получения и с активными исследованиями двумерного графена [4]. К двумерным материалам относятся также гексагональный нитрид бора, двумерный черный фосфор и целый класс соединений, известных как дихалькогениды переходных металлов (ДПМ). Общую химическую формулу ДПМ материалов можно записать как MX_2 , где М — переходный металл (Mo, W, и др.), а X — халькоген (S, Se, Te). Различные комбинации этих элементов приводят к формированию материалов схожей кристаллической структуры, но с разными электронными свойствами. Среди ДПМ материалов встречаются как проводники, так и изоляторы и полупроводники с различными ширинами запрещенных зон и подвиж-

ностями зарядов [5]. Спектр возможных применений ДПМ материалов очень широк. Наличие прямой зоны в монослоях ДПМ (например, MoS_2 , WS_2) позволяет создавать транзисторы и эффективные оптические и ИК эмиттеры и детекторы [6]. Сильное спин-орбитальное взаимодействие за счет участия d -электронов в образовании химических связей приводит к спиновому расщеплению зон и делает ДПМ материалы перспективными для применений в спинтронике [7].

Значительный интерес представляют гетероструктуры на основе двумерных материалов с различными электронными характеристиками. Такие гетероструктуры из двумерных материалов можно разделить на ван-дер-ваальсовы и планарные (in-plane). Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры представляют собой наложенные друг на друга и удерживаемые вместе за счет сил Ван-дер-Ваальса слои двумерных материалов [8]. Преимуществом таких гетероструктур является относительно большая площадь контакта двух материалов и простота их формирования. Создаются такие гетероструктуры в основном с помощью механического отщепления слоев двумерных материалов от их объемной фазы и наложе-

ния отщепленных слоев друг на друга с использованием подходящих подложек. Основным недостатком такого способа формирования гетероструктур является невозможность масштабирования производства электронных устройств на их основе с хорошей воспроизводимостью результатов. Планарные гетероструктуры образуются из двумерных материалов, химический состав которых изменяется вдоль слоя. Преимуществом таких гетероструктур является возможность более тонкой настройки электронных свойств и параметров гетероперехода за счет более сильного перекрытия электронных облаков двух разных по составу материалов, а также за счет влияния морфологических особенностей [9]. К недостаткам можно отнести меньшую площадь гетероперехода и технологическую сложность синтеза таких гетероструктур.

В литературе такого рода комбинации 2D-материалов иногда называют 2D/2D-гетероструктурами. Определенный интерес представляют и 2D/3D-гетероструктуры, формируемые при соединении двумерного и объемного материалов. Такие гетероструктуры также находят применение в электронике и оптоэлектронике [10]. Среди 2D/3D-гетероструктур выделяют те из них, где в качестве объемного материала выступает металл. В зависимости от взаимного расположения уровней Ферми двумерного материала и металла часть электронов переходит с одного материала на другой, формируя поверхностный заряд и барьер Шоттки. Наличие поверхностного заряда существенным образом сказывается на свойствах контактов в полупроводниковых устройствах за счет изменения взаимного положения уровня Ферми металлических электродов относительно уровней электронов в полупроводнике. Помимо использования таких структур с барьером Шоттки и поверхностными зарядами в электронике и фотонике, они находят применение в фотохимии и катализе. Избыточный заряд на двумерном материале повышает его химическую активность. При использовании полупроводникового двумерного материала в процессе поглощения света образуются дополнительные возбужденные электронные состояния, повышающие каталитические способности материала [11].

Так, например, MoO_2 проявляет металлическую проводимость [12], а комбинация $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$ является структурой с барьером Шоттки (и поверхностным зарядом) и может быть использована как для создания электронных устройств, так и для задач фотокаталитического электролиза воды, например, для водородной энергетике [13]. Гетероструктуры MoS_2/WS_2 , в свою очередь, особенно интересны для применений в электронике и оптоэлектронике [14].

Важной проблемой для любых применений является возможность масштабирования процесса синтеза гетероструктур на основе двумерных материалов. Одним из самых распространенных и коммерчески привлекательных методов синтеза двумерных материалов является метод химического газофазного осаждения (chemical vapor deposition — CVD). Недавние исследования показали принципиальную возможность использования этой

методики для синтеза как 2D/2D-, так и 2D/3D-гетероструктур [15,16]. Стандартно используемые CVD-камеры представляют собой нагреваемую кварцевую трубу с расположенными внутри прекурсорами и подложкой [17]. В такой конфигурации контроль скорости испарения и температуры каждого из прекурсоров и подложки сильно затруднен, поэтому многие параметры CVD-процесса остаются неизвестными. Это приводит к затруднениям в выявлении и понимании механизмов формирования 2D-материалов и гетероструктур на их основе в CVD-процессах.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов формирования пленок, состоящих из гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$, WS_2 , и гетероструктур MoS_2/WS_2 на поверхности Si(111) при химическом осаждении из газовой фазы, их морфологических и структурных свойств. Особенностью настоящей работы является использование новой разновидности CVD-методики, позволяющей увеличить точность контроля скорости испарения прекурсоров, а также использовать неравномерный нагрев подложки для реализации широкого диапазона температур на ней в ходе одного CVD-процесса.

1. Условия эксперимента и материалы

Для получения материалов использовалась установка, схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из вакуумной камеры, внутри которой размещен модифицированный атомно-силовой микроскоп (АСМ) СММ-2000 (производства АО „Завод-ПРОТОН“), система крепления и нагрева образца, система нагрева порошков-прекурсоров и доставки их паров к поверхности образца. В отличие от стандартно используемых CVD-установок в конструкции разработанной системы предусмотрен независимый нагрев тиглей с прекурсорами и подложки. Малая теплоемкость подложки и содержимого тиглей в совокупности с высокой мощностью нагрева обеспечивает быстрое изменение температуры вплоть до 200°C/s и 100°C/min для подложки и тиглей соответственно. Другой отличительной особенностью данной установки является система крепления и нагрева образца, обеспечивающая возможность проводить АСМ-измерения морфологии поверхности одной и той же области на поверхности образца размером $20 \times 20 \mu\text{m}$ между стадиями синтеза с высоким пространственным разрешением и без необходимости выноса образца из реакционной камеры. Конструкция данной АСМ-системы была подробно описана нами ранее [18]. В качестве прекурсоров были использованы порошки чистой серы S, оксида молибдена (VI) MoO_3 , оксида вольфрама (VI) WO_3 . Порошки-прекурсоры помещались в кварцевые тигли, которые могли нагреваться до температур порядка 900°C путем пропускания электрического тока через нихромовую проволоку, намотанную вокруг тиглей. Внутри каждого тигля подведена

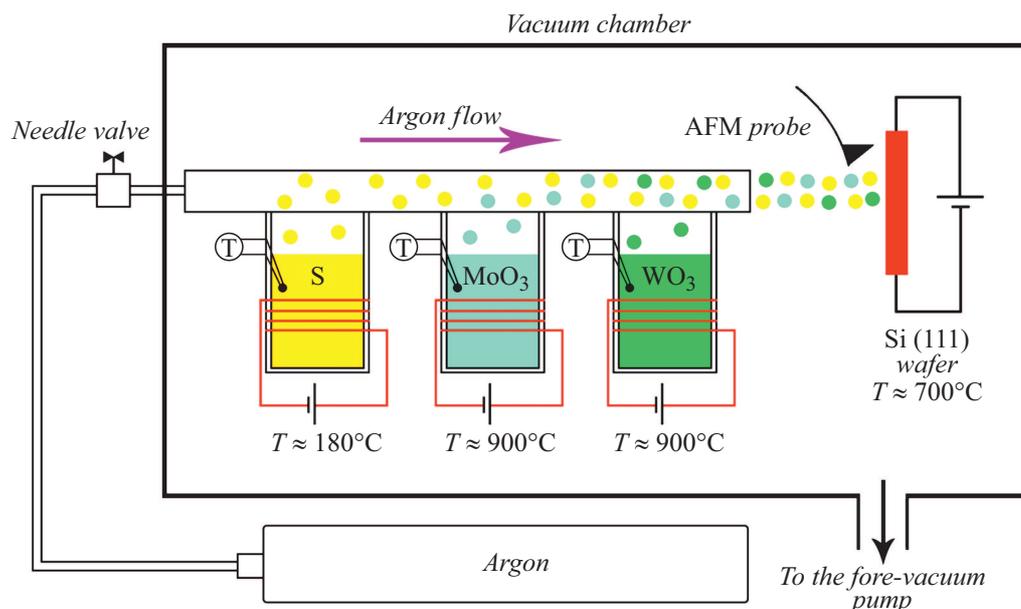


Рис. 1. Схема использованной установки.

хромель-алюмелевая термопара для контроля температуры содержимого. Кварцевые тигли герметичным образом присоединены к кварцевой трубке, через которую прокачивается инертный газ-носитель аргон, поток которого контролируется игольчатым клапаном. При нагреве содержимого тиглей прекурсоры частично переходят в газообразное состояние, их пары увлекаются газом-носителем аргонном и доставляются к нагретой до температур порядка $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ кремниевой подложке. Вблизи поверхности подложки молекулы прекурсоров термически активируются, вступают в химическую реакцию друг с другом и в зависимости от выбранных параметров синтеза образуют пленку различного химического состава и морфологии.

Концентрация прекурсоров в газовой фазе контролируется путем изменения температуры твердой (или жидкой) фазы внутри тигля. Повышение температуры содержимого тигля ведет к повышению давления насыщенного пара и, следовательно, к увеличению концентрации молекул прекурсора в газовой фазе. В проведенных процессах синтеза пленок MoS_2 , WS_2 , MoO_2 температура S в тигле варьировалась от 110 до 200°C , а температура MoO_3 и WO_3 — от 600 до 900°C . При таких температурах прекурсоров S в газовую среду поступает в основном в виде молекул S_8 , однако в составе паров присутствуют в разных количествах молекулы, содержащие меньшее число атомов, в том числе и одиночные атомы серы [19]. MoO_3 и WO_3 при таких температурах возгоняются и в газовую смесь поступают в основном непосредственно в виде молекул MoO_3 и WO_3 .

В качестве подложки использовалась монокристаллическая кремниевая пластина с ориентацией (111) толщиной 0.6 mm и площадью около $14 \times 7\text{ mm}$. Из-за особенностей процедуры вырезания пластины ее форма

не являлась идеально прямоугольной, но это обстоятельство не является существенным для дальнейших экспериментов. Нагрев кремниевой подложки осуществляется с помощью пропускания через нее электрического тока. Электрическое напряжение подводится к подложке с помощью электродов, выполненных из молибденовой проволоки таким образом, что результирующий контакт электрода с кремниевым образцом является практически точечным. Такая конфигурация позволяет обеспечить неоднородный нагрев подложки, на поверхности которой устанавливается стационарное распределение температуры. Контроль распределения температуры по поверхности подложки осуществлялся по цвету свечения, которое регистрировалось с помощью фотографирования нагретого образца. Зависимость цвета теплового излучения кремниевой подложки на фотографическом изображении от температуры была заранее установлена с использованием эталонного пирометра Cusclors 100. Полученные фотографические изображения анализировались с помощью специально разработанных программных средств, позволяющих формировать карту распределения температуры на поверхности подложки. Пример преобразования фотографического изображения в карту распределения температуры приведен на рис. 2. Неравномерность нагрева образца использовалась для исследования зависимости структурно-морфологических свойств и химического состава от температуры подложки путем измерений соответствующих параметров в различных точках на поверхности образца.

В настоящей работе во всех CVD-экспериментах камера предварительно откачивалась до давления $1 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$, поток аргона устанавливался таким образом, чтобы давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$,

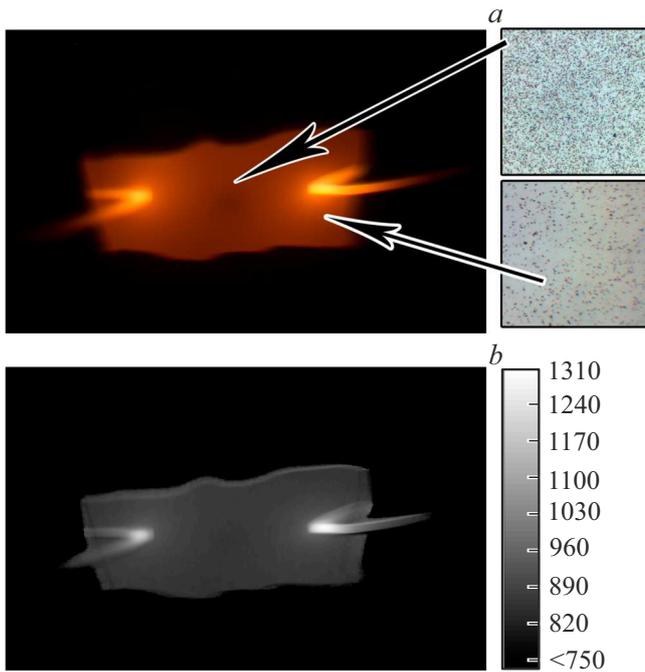


Рис. 2. *a* — фотография исходного нагретого образца; *b* — рассчитанная карта распределения температуры, единицы представлены в °C. Оптические микрофотографии в правом верхнем углу показывают различие плотности осаждения кристаллитов на подложке в различных точках на ее поверхности. Размеры оптических микрофотографий $20 \times 20 \mu\text{m}$.

время осаждения во всех экспериментах равнялось 10 min.

Структурно-морфологические свойства полученных материалов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Supra 40, Carl Zeiss), микро-спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС, HORIBA LabRAM HR Evolution UV-VIS-NIR-Open при возбуждении излучением лазера Nd:YAG 532 nm, 14 mW) и модифицированного атомно-силового микроскопа СММ-2000 (АО „Завод-ПРОТОН“).

2. Результаты и обсуждение

С целью выявления условий CVD-синтеза, обеспечивающих формирование пленочных материалов с требуемыми характеристиками, были проведены серии пробных процессов с различными параметрами. В ходе этих экспериментов было, в частности, обнаружено, что при температуре S ниже 180°C , температуре подложки ниже 900°C и температуре MoO_3 , равной $800\text{--}900^\circ\text{C}$, на подложке формируется пленочное покрытие, различимое с помощью оптического микроскопа. Исследование с помощью РЭМ показало (рис. 3, *a*), что полученные при этих условиях образцы представляют собой массив вертикально ориентированных пластинчатых кристаллитов толщиной порядка $10\text{--}20 \text{ nm}$. Кроме того, оказалось,

что плотность расположения кристаллитов на поверхности зависела от локальной температуры подложки и изменялась от 2 штук на μm^2 при температуре подложки с MoO_3 700°C до 0.3 штук на μm^2 при температуре 850°C . При температуре подложки выше 900°C кристаллиты на подложке обнаружены не были. Проведенное КРС исследование свидетельствует, что полученные кристаллиты представляют собой кристаллы моноклинного MoO_2 . На рис. 3, *c* представлен характерный КРС спектр, полученный для образцов с такими кристаллитами. Серия пиков на $204, 230, 350, 364, 496, 568, 741, 817 \text{ cm}^{-1}$ однозначно подтверждает кристаллическую структуру моноклинного MoO_2 [20]. Линия на 520 cm^{-1} является КРС-сигналом от кремниевой подложки. Типичное АСМ изображение кристаллитов MoO_2 представлено на рис. 3, *b*. Стоит отметить, что в процессе сканирования АСМ зонд отрывает пластинчатые кристаллиты от подложки и располагает их в горизонтальной плоскости. Это становится очевидным, если сопоставить соответствующие АСМ и РЭМ изображения, а также учесть тот факт, что при первом сканировании АСМ изображение имеет специфические шумы в виде нерегулярных выбросов, однако при втором сканировании той же области эти шумы пропадают. АСМ измерения позволили подтвердить установленную

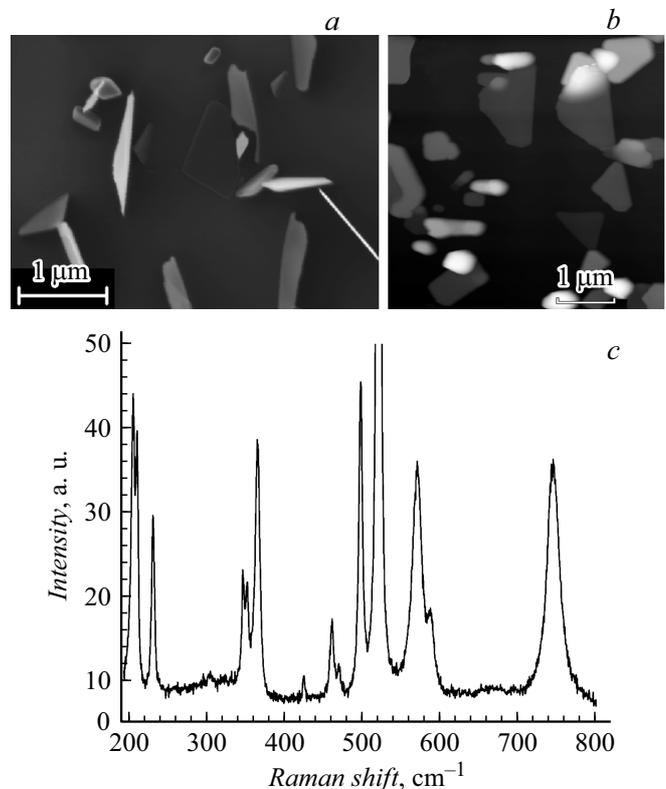


Рис. 3. Характерные (*a*) — РЭМ изображение пластинчатых кристаллитов MoO_2 ; *b* — АСМ изображение кристаллитов; *c* — спектр КРС осажденной пленки, все линии, кроме расположенной на 520 cm^{-1} (линия кремния), отвечают структуре моноклинного MoO_2 .

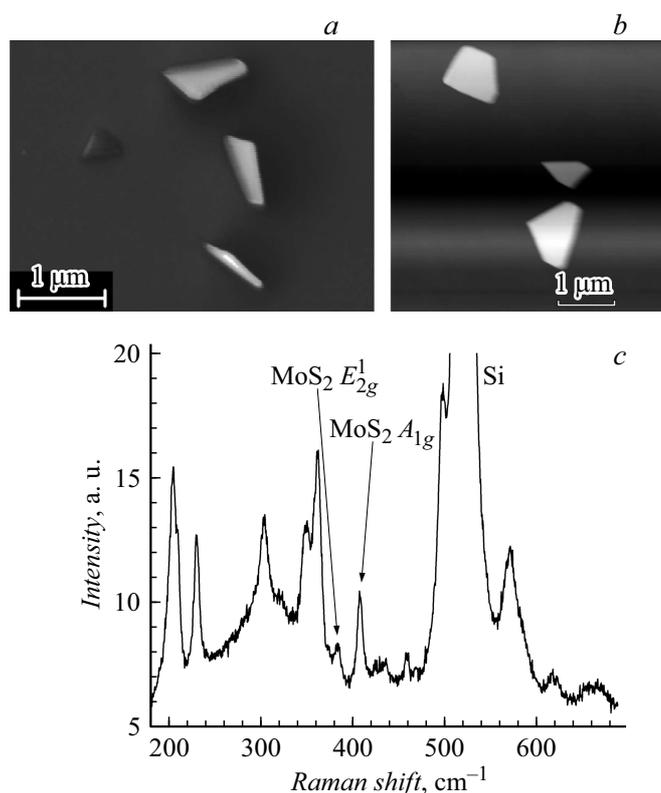


Рис. 4. *a* — РЭМ изображение кристаллитов $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$; *b* — АСМ изображение кристаллитов; *c* — спектр КРС $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$; стрелками указаны характерные линии MoS_2 .

ранее с помощью РЭМ толщину пластинчатых кристаллитов, характерный размер которых составил 10–20 нм.

При температурах нагрева S выше 180°C , температуре подложки ниже 900°C и температуре нагрева MoO_3 , равной $800\text{--}900^\circ\text{C}$, формируется аналогичная пленка в виде массива вертикально расположенных кристаллитов пластинчатой формы. Несмотря на отсутствие особых отличий в оптическом, электронном и АСМ изображениях между этими кристаллитами и описанными ранее (рис. 3, 4), в их КРС спектрах появляются линии на 383 и 407 cm^{-1} , свидетельствующие о формировании слоя (больше 4 монослоев) двумерного материала MoS_2 на поверхности пластинчатых кристаллитов MoO_2 . Такого рода материалы обозначаются далее как $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$. Кроме того, в КРС спектре этих кристаллитов $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$ появляется линия на 303 cm^{-1} , предположительно связанная с сульфуризацией кремниевой подложки в процессе CVD-синтеза [21]. Рост похожих вертикально ориентированных кристаллитов пластинчатой формы наблюдался, например, авторами работы [22] при заметном отличии методов осаждения, типа подложек и химического состава слоя на поверхности кристаллитов MoO_2 от использованных в настоящей работе.

Для выявления параметров CVD-синтеза созданной установки, обеспечивающих получение WS_2 , была про-

ведена серия экспериментов, в которых тигель с порошкообразным WO_3 нагревался до температур порядка $800\text{--}900^\circ\text{C}$, а тигель с серой — до температуры $120\text{--}140^\circ\text{C}$. При температуре подложки, равной 950°C , на подложке формируется видимая в оптический микроскоп пленка. Исследование с помощью РЭМ показали (рис. 5, *a, b*), что полученные образцы представляют собой совокупность кристаллитов правильной треугольной формы и различной толщины, что косвенно указывало на успешное осаждение кристаллитов WS_2 . Проведенное КРС исследование подтвердило предположение о том, что полученные кристаллиты представляют собой кристаллы гексагонального WS_2 . На КРС спектрах (рис. 5, *c*) отчетливо видны характерные линии WS_2 на 354 и 418 cm^{-1} . Исходя из общей формы и положений этих линий, можно сделать вывод о том, что в осажденной пленке доминируют кристаллиты с числом слоев более четырех [23]. Кроме того, РЭМ исследования выявили на поверхности кристаллитов частицы нанометровых размеров. Также были обнаружены кристаллиты правильной треугольной формы значительно меньших латеральных размеров и толщины. Наличие двух типов кристаллитов, сильно различающихся по толщине, а также нанометровых частиц на поверхности этих кристаллитов могут свидетельствовать о двухэтапном механизме роста. Согласно этому механизму, сначала с небольшой скоростью (из-за рассогласования параметров кристаллической решетки Si и осаждаемого материала

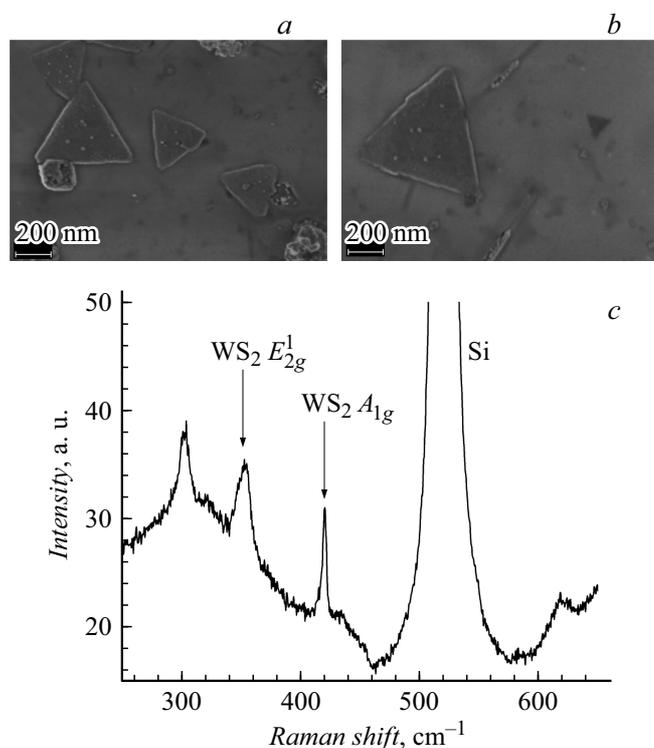


Рис. 5. *a, b* — РЭМ изображения кристаллитов WS_2 ; *c* — КРС спектр с пленки, содержащей кристаллиты WS_2 треугольной формы.

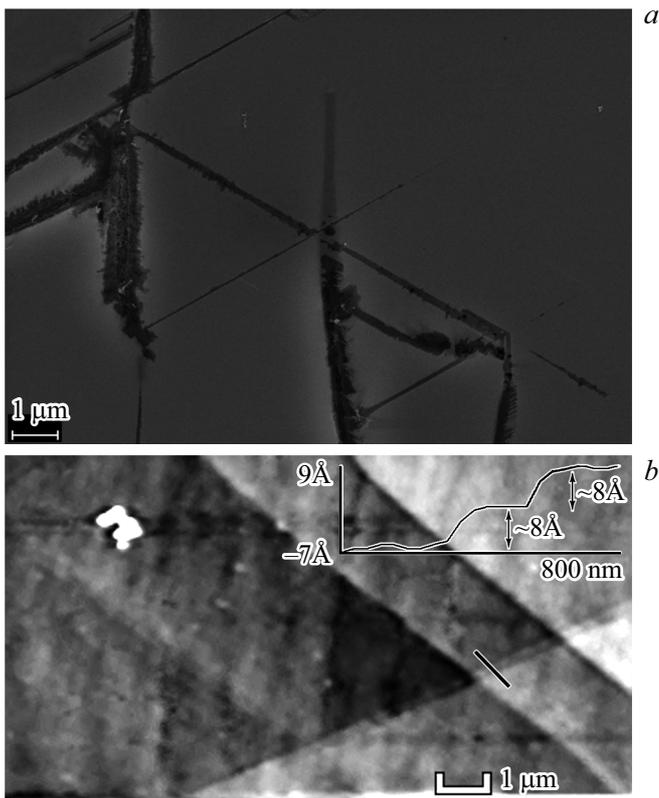


Рис. 6. *a* — РЭМ изображение однородной пленки WS_2 , на котором видны разрывы; *b* — АСМ изображение вдали от разрывов. В углу представлен профиль ступенек с характерными размерами.

ла) формируются кристаллиты WS_2 толщиной в несколько атомных слоев и латеральными размерами до 200 нм, а затем на их поверхности с большей скоростью (из-за согласования кристаллических решеток) осаждаются частицы нанометровых размеров, которые, сливаясь друг с другом, образуют новые слои и увеличивают толщину кристаллитов.

Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к формированию более однородного покрытия и, например, вблизи $1100^\circ C$ пленка из WS_2 становится сплошной и может покрывать большие площади на кремниевой подложке. Типичное РЭМ изображение такой пленки приведено на рис. 6, *a*. На нем видны темные полосы, которые являются разрывами в пленке, образовавшимися в процессе охлаждения образца из-за различия в коэффициентах температурного расширения пленки и нижележащей кремниевой подложки. Характерная глубина разрыва, определенная с помощью АСМ измерений, составила 5–20 нм, что можно принять за толщину самой пленки WS_2 . Исследования пленки вдали от трещин с помощью АСМ выявили наличие характерных ступенек. Например, в АСМ кадрах такой пленки вдали от трещин (рис. 6, *b*) отчетливо видны ступеньки, образованные слоями WS_2 . Высота ступенек составляет 7–8 ангстрем, и в пределах погрешности совпадает с

табличной толщиной слоя WS_2 . Такая пленка покрывала области на образце размером порядка 2×2 мм и располагалась в местах вокруг электродов, соответствующих температурам от 1050 до $1150^\circ C$.

С целью выявления параметров CVD-синтеза созданной установки, обеспечивающих совместный синтез пленок, состоящих из кристаллитов MoS_2 и WS_2 , была проведена дополнительная серия экспериментов. Для этого тигли с MoO_3 и WO_3 одновременно нагревались до температур порядка 800 – $900^\circ C$, а тигель с серой — до температуры $140^\circ C$. Полученная таким образом пленка состояла из совокупности тонких кристаллитов треугольной формы и кристаллитов неправильной формы. РЭМ изображение такой пленки представлено на рис. 7, *a*. Проведенное КРС исследование (рис. 7, *b*) выявило ожидаемое наличие двух фаз: MoS_2 и WS_2 . С учетом результатов, полученных в описанных ранее экспериментах, об отсутствие непосредственного формирования MoS_2 на поверхности $Si(111)$ с помощью предложенной методики, а также основываясь на успеш-

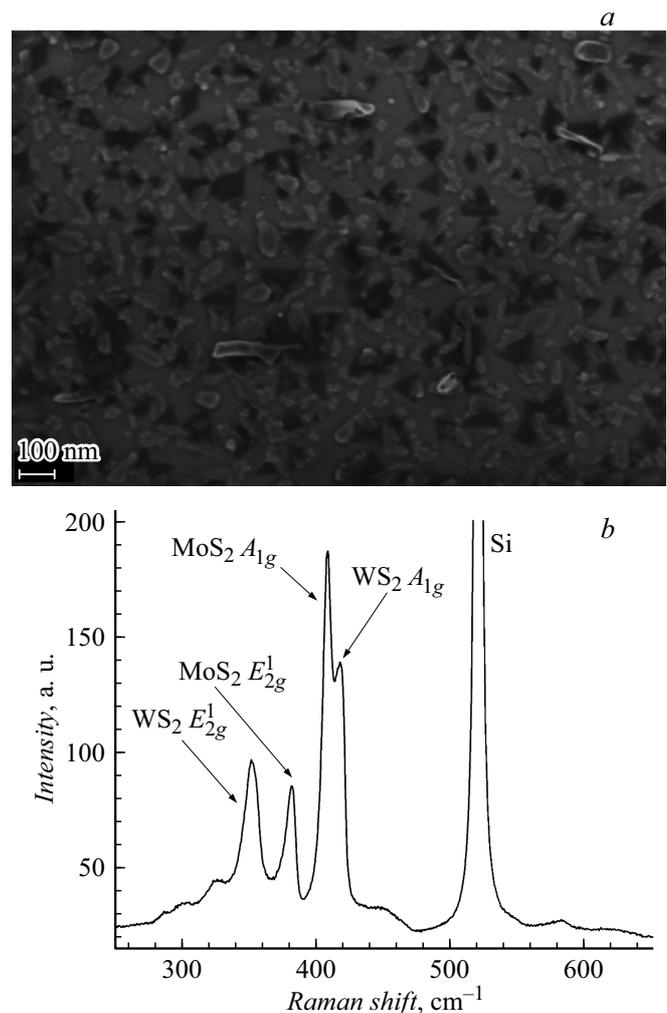


Рис. 7. *a* — РЭМ изображение пленки кристаллитов WS_2 и MoS_2 ; *b* — КРС спектр полученной пленки, на котором видны характерные линии WS_2 и MoS_2 .

ных результатах синтеза кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы, можно предположить, что треугольные кристаллиты являются кристаллами WS_2 , в то время как кристаллиты неправильной формы — кристаллами MoS_2 . Стоит отметить, что наличие перекрывающихся кристаллитов MoS_2 и WS_2 как на синтезированной с помощью разработанной методики пленке потенциально может быть использовано при создании устройств на основе гетероперехода WS_2/MoS_2 . Определение количества слоев WS_2 и MoS_2 в полученной гетероструктуре и исследование электронных свойств выращенных WS_2/MoS_2 -пленок представляет значительный интерес и оставлено для будущих исследований.

Заключение

В результате работы была разработана новая разновидность методики CVD-синтеза наноструктурированных покрытий MoO_3 , MoS_2 , WS_2 , отличающаяся использованием быстрого независимого нагрева каждого из прекурсоров и подложки, обеспечивающая одновременную реализацию широкого диапазона температур на подложке, а также обладающая возможностью проведения АСМ измерений между стадиями синтеза непосредственно в реакционной камере без необходимости извлечения образца. Эмпирически были найдены параметры синтеза пленок, состоящих из вертикально ориентированных пластинчатых кристаллитов как из чистого MoO_3 , так и из MoO_3 , покрытого тонким слоем MoS_2 . Выявлена зависимость поверхностной плотности этих кристаллитов от температуры подложки. Установлены параметры CVD-процесса, при которых пленка WS_2 представляет собой сплошную пленку с большой площадью покрытия (2×2 mm), и при которых пленка растет в виде отдельных кристаллитов правильной треугольной формы. Определены условия одновременного синтеза MoS_2 и WS_2 в виде кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы и кристаллитов MoS_2 без явно выраженной огранки. Такие перекрывающиеся кристаллиты могут быть применены в устройствах, основанных на гетеропереходах WS_2/MoS_2 .

Благодарности

В работе использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова. Р.Р. Исмагилов благодарен поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00203).

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ (грант № 20-2-1-58-1, синтез наноструктурированных пленок) и Российского научного фонда (грант № 20-42-08004, КРС исследования).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Giannazzo, G. Greco, F. Roccaforte, S.S. Sonde. *Crystals*, **8** (2), 2 (2018). DOI: 10.3390/cryst8020070
- [2] P. Bharadwaj, L. Novotny. *Opt. Photonics News*, **26** (7), 24 (2015). DOI: 10.1364/OPN.26.7.000024
- [3] M. Mittendorff, S. Winnerl, T.E. Murphy. *Adv. Opt. Mater.*, **9** (3), 2001500 (2021). DOI: 10.1002/adom.202001500
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306** (5696), 666 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
- [5] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis. *Nat. Rev. Mater.*, **2** (8), 17033 (2017). DOI: 10.1038/natrevmats.2017.33
- [6] K.F. Mak, J. Shan. *Nat. Photonics*, **10** (4), 4 (2016). DOI: 10.1038/nphoton.2015.282
- [7] E.C. Ahn. *Npj 2D Mater. Appl.*, **4** (1), 1 (2020). DOI: 10.1038/s41699-020-0152-0
- [8] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto. *Science*, **353** (6298), aac9439 (2016). DOI: 10.1126/science.aac9439
- [9] S. Xie, Y. Han, L. Huang, K. Kang, K.U. Lao, P. Poddar, C. Park, D.A. Muller, R.A. DiStasio Jr., J. Park. *Science*, **359** (6380), 1131 (2018). DOI: 10.1126/science.aao5360
- [10] R. K. Chowdhury, R. Maiti, A. Ghorai, A. Midya, S.K. Ray. *Nanoscale*, **8** (27), 13429 (2016). DOI: 10.1039/C6NR01642A
- [11] W. Chen, E.J.G. Santos, W. Zhu, E. Kaxiras, Z. Zhang. *Nano Lett.*, **13** (2), 509 (2013). DOI: 10.1021/nl303909f
- [12] E. Pu1, D. Liu, P. Ren, W. Zhou, D. Tang, B. Xiang, Y. Wang, J. Miao. *AIP Adv.*, **7** (2), 025015 (2017). DOI: 10.1063/1.4977543
- [13] Z. Wu, M. Ouyang, D. Wang, X. Liu. *J. Alloys Compd.*, **832**, 154970 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154970
- [14] M. Okada, A. Kutana, Y. Kureishi, Y. Kobayashi, Y. Saito, T. Saito, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Gupta, Y. Miyata, B.I. Yakobson, H. Shinohara, R. Kitaura. *ACS Nano*, **12** (3), 2498 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.7b08253
- [15] P.K. Sahoo, S. Memaran, Y. Xin, L. Balicas, H. R. Gutiérrez. *Nature*, **553** (7686), 63 (2018). DOI: 10.1038/nature25155
- [16] S. Behura, K.-C. Chang, Y. Wen, R. Debbarma, P. Nguyen, S. Che, S. Deng, M.R. Seacrist, V. Berry. *IEEE Nanotechnol. Mag.*, **11** (2), 33 (2017). DOI: 10.1109/MNANO.2017.2676184
- [17] С.А. Смагулова, П.В. Винокуров, А.А. Семенова, Е.И. Попова, Ф.Д. Васильева, Е.Д. Образцова, П.В. Федотов, И.В. Антонова. *ФТП*, **54** (4), 376 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49145.9332 [S.A. Smagulova, P.V. Vinokurov, A.A. Semenova, E.I. Popova, F.D. Vasylieva, E.D. Obratsova, P.V. Fedotov, I.V. Antonova. *Semiconductors*, **54** (4), 454 (2020), DOI: 10.1134/S1063782620040193]
- [18] A.B. Loginov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obratsova, R.R. Ismagilov, B.A. Loginov, A.N. Obratsov. *Appl. Surf. Sci.*, **494**, 1030 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.07.254
- [19] J. Berkowitz, J. R. Marquart. *J. Chem. Phys.*, **39** (2), 275 (1963). DOI: 10.1063/1.1734241

- [20] R. Srivastava, L.L. Chaset. *Solid State Communications*, **11**, 349 (1972).
- [21] Y. Wang, S.-Q. Jiang, A.F. Goncharov, F.A. Gorelli, X.-J. Chen, D. Plašienka, R. Martoňák, E. Tosatti, M. Santoro. *J. Chem. Phys.*, **148** (1), 014503 (2018). DOI: 10.1063/1.5011333
- [22] X. Chen, G. Liu, W. Zheng, W. Feng, W. Cao, W. Hu, P.A. Hu. *Adv. Funct. Mater.*, **26** (46), 8537 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201603674
- [23] A. Berkdemir, H.R. Gutiérrez, A.R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A.L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V.H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones. *Sci. Rep.*, **3** (1), 1 (2013). DOI: 10.1038/srep01755