

11,08

Свойства пленок дихалькогенидов переходных металлов, полученных методом жидкофазной эксфолиации, для терагерцовой спектроскопии

© Е.А. Булавинцева¹, Д.А. Абдуллаев^{1,2}, Е.Д. Лебедева¹, М.С. Лаптева¹, К.Г. Кузнецов¹, В.В. Кузнецов¹, С.Д. Лавров¹, Е.Д. Мишина¹

¹ МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: bulavinceva@mirea.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2026 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2026 г.

Принята к публикации 28 апреля 2026 г.

С использованием методов структурного и химического анализа, а также оптических измерений обосновывается эффективность использования пленок дихалькогенидов переходных металлов, полученных методом жидкофазной эксфолиации (ЖФЭ), для задач THz-фотоники. Получены и исследованы пленки WSe_2 , WS_2 и твердого раствора $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$ на подложках стекла и высокоомного кремния. Структура, химический состав и оптические свойства пленок охарактеризованы комплексно методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, оптической спектроскопии, оптической и нелинейно-оптической микроскопии. Показано, что полученные пленки достаточно плотно заполняют поверхность подложки, сохраняя стехиометрический состав исходных соединений. Оптические спектры согласуются с представленными в литературе результатами для монокристаллов и структур, полученных методом ЖФЭ: спектр поглощения аппроксимируется набором известных экситонных переходов, что свидетельствует об их хорошем оптическом качестве. На основе измерений терагерцового пропускания под воздействием подсветки лазерным излучением с длиной волны 1064 nm показана эффективность использования таких пленок в качестве оптически управляемых модуляторов терагерцового излучения. Максимальная глубина модуляции 52% была получена для структур $WSe_2|Si$. Выяснено, что снятие окисла с кремниевой подложки является критически важной процедурой подготовки образцов: без такой подготовки глубина модуляции сигнала образцом эквивалентна глубине модуляции чистым кремнием.

Ключевые слова: двумерные полупроводники, ультразвуковая эксфолиация, тонкие пленки, оптические свойства, стехиометрия, THz-излучение.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63329.9203

1. Введение

Слоистые полупроводники представляют собой перспективный класс материалов в современном материаловедении и наноэлектронике благодаря их уникальным физическим свойствам, таким как высокая подвижность носителей заряда, прямая запрещенная зона при толщине в один монослой и возможность ее перестройки при увеличении числа слоев, высокая механическая прочность при малой толщине и возможность формирования ван-дер-ваальсовых гетероструктур [1–3]. Эти особенности обуславливают их высокий потенциал для преодоления фундаментальных ограничений кремниевой микро- и оптоэлектроники и открывают пути к созданию ультратонких, энергоэффективных устройств следующего поколения. В настоящее время двумерные (1–2 монослоя) и квазидвумерные (до десятка слоев) полупроводники, такие как дихалькогениды переходных металлов (ДПМ: MoS_2 , WS_2 , WSe_2) и черный фосфор

успешно применяются в прототипах полевых транзисторов [2], фотодетекторах [4], светодиодах [5], сенсорах газа и света [6,7], а также в гибкой электронике [8], обходя фундаментальные ограничения объёмных полупроводников. Реализация коммерческого потенциала этих материалов ограничена, с одной стороны, широким разнообразием требований к их свойствам в зависимости от области применения, а с другой — недостаточной воспроизводимостью этих свойств при различных методах синтеза. Механическая эксфолиация является эталоном в создании высококачественных монослоев, гетероструктур и устройств на их основе [9–14]. Однако этот метод не подходит для промышленного производства ввиду низкой плотности и случайного характера заполнения поверхности эксфолиированными микрокристаллитами. Значительное увеличение латеральных размеров отдельных микрокристаллитов удается достичь при помощи эксфолиации, ассистированной золотом (gold-assisted exfoliation). Однако площадь заполнения

при этом увеличивается незначительно. В нашей предыдущей работе [15] также были получены микрокристаллиты размером до нескольких сотен квадратных микрометров на подложке кремния, однако заполнение при этом составило менее 10% (что согласуется с работами других авторов). Химическое осаждение из газовой фазы предлагает путь к получению крупномасштабных пленок толщиной от одного монослоя с заполнением до 100% [16,17]. Качество получаемых материалов при этом хуже, чем полученных методом эксфолиации из высококачественных кристаллов. Основными параметрами, ухудшающими качество, являются высокая плотность дефектов, а также состояния в запрещенной зоне, которые сдвигают края зон до 1 eV и рассеивают носители заряда [18]. Их наличие приводит к снижению подвижности носителей до уровней, неконкурентных по отношению к механически эксфолированным аналогам, а также к проблемам воспроизводимости и стоимости оборудования [19].

В этом контексте жидкофазная эксфолиация (ЖФЭ) выделяется как перспективный подход к массовому производству тонких слоев ДПМ, поскольку сочетает высокую масштабируемость и низкую стоимость [20,21]. Особенностью метода ЖФЭ является образование и последующее осаждение (drop-casting) на подложку суспензии микрокристаллитов разной толщины, от единиц до десятков монослоев с латеральными размерами, как правило, значительно превышающими толщину. Для тех применений, в которых отличительная особенность монослоя, прямая запрещенная зона, не является основой функционирования, этот метод является оптимальным. Компания SigmaAldrich выпускает „чернила“ для 3D-принтеров, состоящие из частиц MoS_2 , WS_2 с латеральным размером $\leq 0.5 \mu\text{m}$ [22], для печати химических и биологических сенсоров. Крайне эффективно использование пленок, полученных методом ЖФЭ, для элементов солнечных батарей [23], фотодетекторов [24,25], насыщающихся фильтров [26], нелинейно-оптических ограничителей [27]. Кажется удивительным, но даже полевые транзисторы с каналом, сформированным жидкофазной печатью „чернилами“ на основе частиц ДПМ с латеральными размерами $0.5\text{--}3 \mu\text{m}$, демонстрируют высокие подвижность и отношение токов on/off [28,29].

Использование слоев ДПМ в терагерцовой (THz) фотонике, в т.ч. для модуляторов THz-излучения, является достаточно перспективным направлением [30]. Идеальный оптический модулятор излучения должен изменять коэффициент пропускания от единицы до нуля при его облучении оптическим излучением, что соответствует 100% глубине модуляции. Показано, что условия практически полного пропускания THz-излучения отвечают без облучения структуры ДПМ | высокоомный кремний. Глубина модуляции при облучении в таких структурах варьируется от десятков до 99.9% (см. для обзора [31,32]). К настоящему времени оптимальные условия по составу, толщине пленок ДПМ, способам получения структур ДПМ|Si для оптической модуляции

THz-излучения и даже по длине волны не определены, а данные по глубине модуляции весьма противоречивы [30,31,33].

В настоящей работе исследовались качество пленок ДПМ, осаждаемых методом жидкофазной эксфолиации, и проверялась обоснованность применимости полученных таким образом структур ДПМ|кремний для реализации эффективной оптической модуляции в THz-диапазоне. Для подтверждения структурной целостности микрокристаллитов и степени заполнения при перенесении на подложку использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микроскопии второй оптической гармоники. Для демонстрации неизменности после эксфолиации химического состава и оптических свойств использовались методы энергодисперсионного анализа (ЭДА) и оптической спектрофотометрии. Измерены характеристики оптических модуляторов THz излучения на основе полученных структур.

2. Материалы и методы

Для эксфолиации использовались объемные кристаллы: WSe_2 , WS_2 и $\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{Se}_2$, полученные методом химических газотранспортных реакций. Методика ЖФЭ создания образцов основывалась на работах [21,24–37]. Для практической реализации метода было необходимо решать задачи контроля толщины слоев, размеров микрокристаллитов и контроля физических свойств формируемых структур.

Процесс создания включал следующие этапы: подготовка раствора на основе смесей с поверхностной энергией, близкой к межслойной энергии ДПМ. Так, для WS_2 и WSe_2 были изготовлены водно-ацетоновые растворы (ацетон:вода = 3:2 для WS_2 и 1:1 для WSe_2 [38]). Для твердого раствора $\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{Se}_2$ был изготовлен водно-изопропиловый раствор — isopropyl alcohol (IPA):вода = 1:1. Итоговый объем раствора для каждого случая составил 2 ml. В данную систему был помещен 1 mg исходных кристаллов ДПМ.

Эксфолиация проводилась в ультразвуковой ванне ODA-DS13 (37 kHz, 80 W) в течение 1 h для формирования микрокристаллитов наноразмерной толщины. Выбранное время обработки обеспечивало достаточно эффективное расслоение ДПМ при сохранении больших латеральных размеров кристаллитов. Полученную суспензию центрифугировали (10 min, 4000 rpm), отделяя не расслоившиеся частицы и оставляя в суспензии фракцию тонких микрокристаллитов.

Подложка подвергалась очистке ионно-плазменным травлением в системе PlasmaLab 100 (Oxford Plasma Technology) в два этапа: (1) смесь Ar-O₂ (30 s, расход 20 cm³/min); (2) чистый Ar (30 s, расход 40 cm³/min) при давлении 40 mTorr и температуре 20 °C. Мощность генераторов индуктивно-связанной плазмы — 290 W, емкостно-связанной плазмы — 100 W. Время между

очисткой и нанесением первого слоя суспензии составляло не более 2 min.

Нанесение суспензии на подложку выполнялось в два этапа для минимизации неоднородностей и максимального заполнения поверхности подложки. На прогретую до 40 °С подложку микродозатором наносили 250 μ l суспензии, после испарения растворителя (40 °С, затем 80 °С для IPA:вода или 60 °С для ацетон:вода) на ту же область добавляли вторую порцию объемом 250 μ l. По завершении высыхания температуру повышали до 110 °С на 5 min для удаления остаточной влаги, после чего подложку охлаждали до комнатной температуры. В процессе осаждения наблюдалось кольцевое накопление ДПМ-кристаллитов на периферии капли („coffee ring“) из-за градиента поверхностного натяжения, однако многостадийное нанесение обеспечивало приемлемую равномерность пленок.

3. Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

РЭМ и ЭДА выполнялись на микроскопе Nova NanoSEM 230 (FEI).

Полученные РЭМ-изображения образцов приведены на рис. 1, *a*, 2, *a* и 3, *a* (с единым размерным маркером 5 μ m). Все образцы демонстрируют плотное заполнение поверхности подложки микрокристаллитами. Заполнение неоднородно: на микрофотографиях легко выделяются микрокристаллиты большей толщины, на их краях отмечаются ступени послыонного уменьшения толщины по направлению от центра к краям. Латеральный размер микрокристаллитов в образцах WSe₂ и WS₂ колеблется от единиц до десятков микрометров, а в образце W_{0.75}Mo_{0.25}Se₂ не превышает 10 μ m. ЭДА изображения и спектры приведены на рис. 1, *b*, 2, *b*, 3, *b* и 1, *c*, 2, *c*, 3, *c* соответственно. Для всех пленок выявлены четкие максимумы, соответствующие положению энергии для элементов W, Mo, S, Se. Наличие примесей не обнаружено. Соотношение атомной доли элементов для каждого образца указано на рис. 1, *d*, 2, *d* и 3, *d*.

Для пленки селенида вольфрама атомные доли селена и вольфрама составляют (68 ± 7) % и (32 ± 3) % соответственно. Соотношение Se:W \cong 2.1:1 близко к стехиометрическому составу селенида вольфрама WSe₂. Погрешность для селена заметно выше, чем для вольфрама, что является типичной ситуацией для таких элементов, как селен, поскольку его характерные рентгеновские линии (L-серия) имеют низкую энергию и могут частично поглощаться самим образцом или иметь меньшую интенсивность, что увеличивает ошибку измерения.

Для пленки дисульфида вольфрама атомные доли серы и вольфрама составляют (67 ± 5) % и (33 ± 2) %, соответствующие стехиометрии 2:1, что указывает на правильное формирование химического соединения WS₂. Отклонение (66.75 : 33.25 \approx 2.007) находится в пределах погрешности метода.

Для пленки W_{0.75}Mo_{0.25}Se₂ атомные доли элементов состава распределились следующим образом: селен — (69 ± 8) %, вольфрам — (23 ± 3) % и молибден — (7.6 ± 0.5) %. Полученное атомное соотношение селена к сумме металлов (W+Mo) составляет 2.2:1, что близко к стехиометрии диселенидов. При этом вольфрам является преобладающим металлом в анализируемой области.

Таким образом, химическая целостность материала в процессе ЖФЭ не подверглась изменениям, и материалы сохранили свою стехиометрию. Этот факт является важным в дальнейшем использовании жидкофазной эксфолиации в качестве метода создания материалов для устройств, а именно, сохранение изначальных физических свойств и сохранение структурной целостности.

4. Анализ методом спектроскопии

Измерения проводились с помощью спектрофотометра MC 122M Sol instruments на интервале длин волн от 400 до 800 nm с шагом 0.5 nm. Источник оптического излучения — галогенная лампа. Размер пучка оптического излучения падал нормально к плоскости образца и составлял 5 × 5 mm. Раствор с кристаллами наносился на оптически прозрачную подложку и помещался в камеру спектрофотометра. Результаты измерений оптической плотности трех составов представлены на рис. 4. На фоне убывающей с ростом длины волны оптической плотности проявляются пики разной степени контраста.

Необходимо отметить, что для пленок WS₂ и WSe₂ полученные в наших экспериментах спектры оптической плотности хорошо согласуются с литературными для структур, полученных методом ЖФЭ [39,40]. Эти спектры, в свою очередь, близки к спектрам объемных кристаллов [41]. Литературные данные по оптическому поглощению объемных кристаллов твердого раствора W_{0.75}Mo_{0.25}Se₂ в открытом доступе отсутствуют.

Для определения положения пиков и их соответствия электронным переходам, сначала был определен фон (аппроксимирован широкой лоренцевской зависимостью), после чего разность экспериментального спектра и фона была аппроксимирована суммой лоренцевских функций (на рис. 4 амплитуда пиков увеличена в 5 раз для наглядности).

В таблице приведены экспериментально измеренные значения энергий экситонов в сравнении с результатами работ [42,43].

В связи с тем, что для объемных образцов твердых растворов ДПМ спектры поглощения обнаружить не удалось, сравнение проведено с результатами экспериментов по фотомодулированному отражению. Поскольку и в том, и в другом случае спектры описываются суммой лоренцевских функций, такое сравнение правомерно. Оно подтверждает совпадение в пределах погрешностей измерений энергий экситонов, что, в свою очередь,

Энергии экситонов

Материал	WS ₂		Mo _{0.25} W _{0.75} Se ₂		WSe ₂	
	Эксперимент, поглощение	Корасчек 2016 [42], фотоотражение	Эксперимент, поглощение	Корасчек 2021 [43], фотоотражение	Эксперимент, поглощение	Корасчек 2021 [43], фотоотражение
A	1.95	2.0	1.54	1.58	1.60	1.62
B	2.33	2.44	1.94	1.98	2.05	2.08
C	2.69	–	2.11	2.13	2.16	2.17
D	–	–	2.5	2.50	2.60	2.57

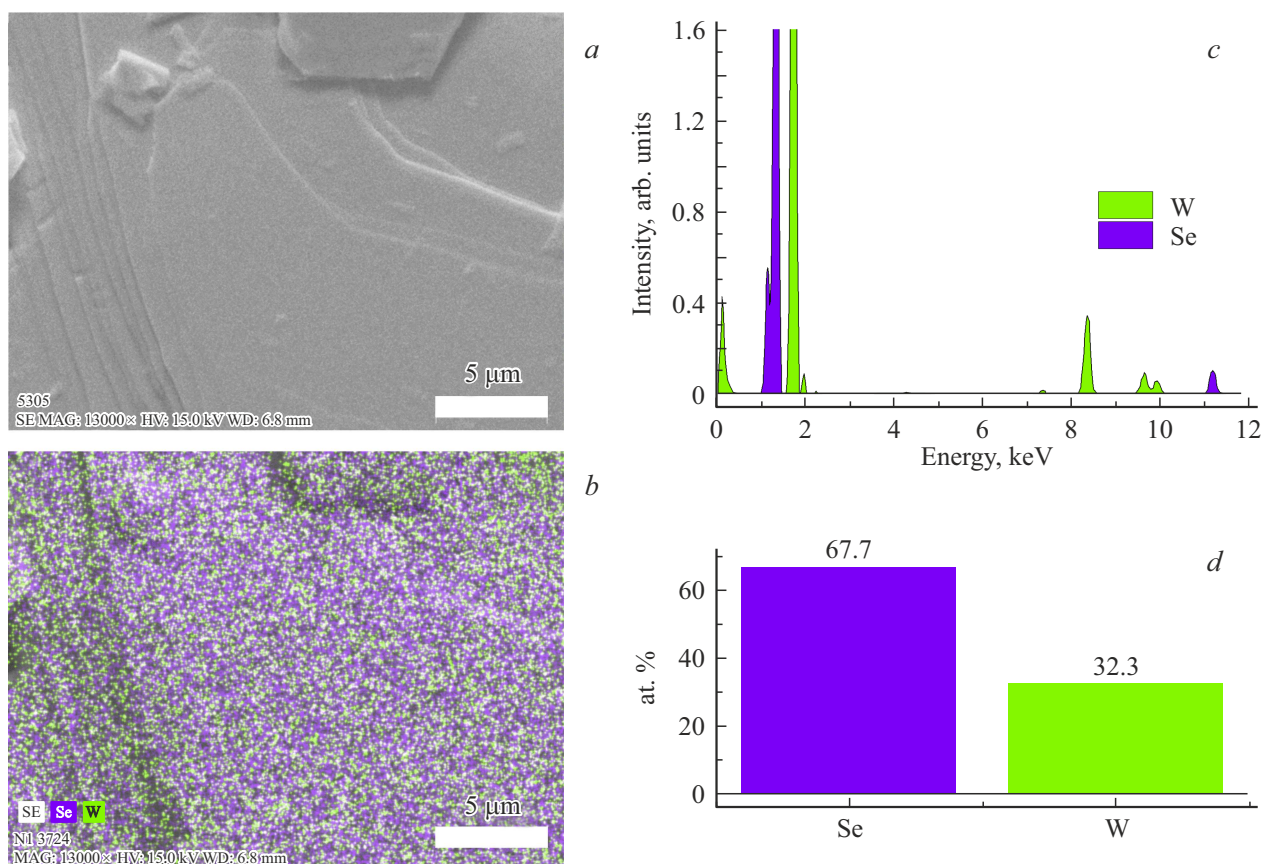


Рис. 1. *a)* РЭМ-изображения поверхности пленок WSe₂, *b)* карта распределения элементов, *c)* ЭДА-спектр и *d)* атомные доли селена и вольфрама Se:W.

свидетельствует об оптическом качестве образцов, полученных методом ЖФЭ.

5. Микроскопия второй оптической гармоники

Нелинейно-оптические свойства полученных структур были исследованы методом микроскопии генерации второй гармоники (ВГ), реализованном на базе модифицированного конфокального микроскопа Witec Alpha 300S. В качестве источника использовалось излучение фемтосекундного титан-сапфирового лазера с центральной

длиной волны 800 нм, длительностью импульсов 50 fs и частотой следования импульсов 80 МГц. Мощность излучения составляла 15 мВт. Для фокусировки использовался объектив с увеличением 100×. Диаметр пятна в фокусе объектива составлял порядка 500 нм. Детектирование сигнала осуществлялось на частоте второй оптической гармоники, обеспечивая пространственное разрешение до 250 нм. Поляризация падающего на образец лазерного излучения задавалась с помощью полуволновой пластины, а поляризация регистрируемого с помощью фотоэлектронного умножителя сигнала выделялась с помощью анализатора, представляющего собой призму

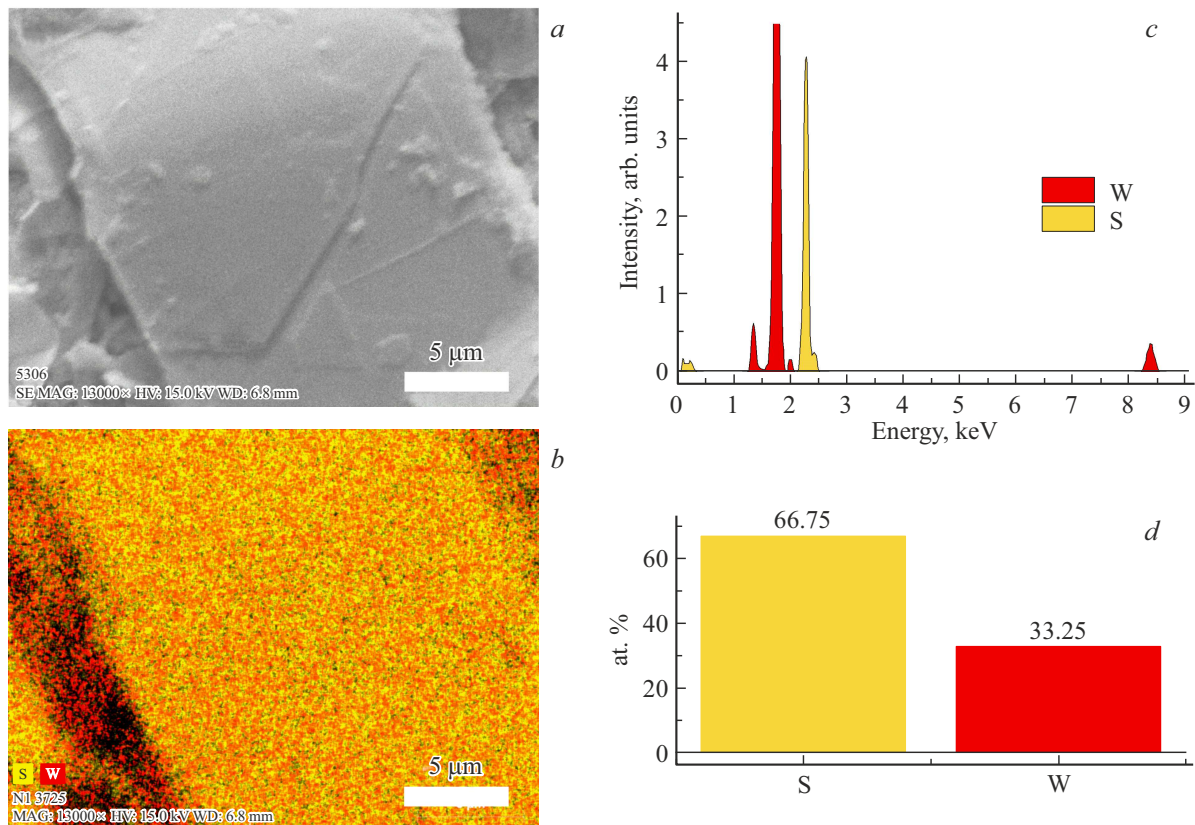


Рис. 2. *a)* РЭМ-изображения поверхности пленки WS_2 , *b)* карта распределения элементов, *c)* ЭДА-спектр и *d)* атомное соотношение S:W.

Глана. Плоскость пропускания полуволновой пластины располагалась перпендикулярно плоскости пропускания призмы Глана (скрещенная взаимная ориентация).

На рис. 5 представлены результаты измерений по генерации второй гармоники для структур *a)* WSe_2 |кремний, *b)* WS_2 |кремний, *c)* $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$ |кремний, совместно с оптическими изображениями.

На оптических изображениях визуализация микрокристаллитов осуществляется по характерному контуру, причем некоторые наиболее ярко проявляются в линейной оптической микроскопии, а некоторые — в карте ВГ (нелинейно оптическом изображении). Микрокристаллиты, лежащие на поверхности подложки (in-plane), хорошо видны на оптических изображениях как сплошные одноцветные области; на некоторых из них видны темные полосы — края или ступени. Некоторые из этих микрокристаллитов отмечены белым пунктиром. На карте распределения ВГ микрокристаллиты, лежащие на поверхности подложки (in-plane), представляют собой темные области. При этом их края имеют высокую интенсивность сигнала, что проявляется как яркий контур кристаллита. На карте ВГ встречаются небольшие яркие пятна (отмечены фиолетовым). На линейно-оптических изображениях они выглядят либо как небольшие микрокристаллиты, либо как их края.

На линейно-оптических изображениях можно отметить наиболее темные области (отмечены зеленым). На картах ВГ они выглядят либо очень яркими, либо имеют промежуточную яркость (размытые контуры). Они представляют собой агломерированные, но достаточно мелкие микрокристаллиты с хаотичной ориентацией внутри агломерата (выделено зеленым пунктиром). Такие же агломераты на поверхности пленки можно увидеть на РЭМ-изображении (рис. 3, *a*). Значительная интенсивность ВГ свидетельствует о большой доле краевых областей, а также о малых размерах (как по площади, так и по толщине) микрокристаллитов, образующих агломерат. На линейно-оптических изображениях присутствуют области голубого цвета, близкого к цвету самих микрокристаллитов. На картах ВГ этим областям соответствуют наиболее темные однородные пятна. И в том, и в другом случае их отличие от микрокристаллитов заключается в бесформенности, а также практически полной однородности. При этом не исключено наличие в этих областях моно/бислоиных микрокристаллитов, невидимых в оптических изображениях вследствие отсутствия усиливающих интерференционных эффектов [44] на чистом кремнии без окисла. Тем не менее, именно совместное рассмотрение оптических и нелинейно-оптических изображений позволяет

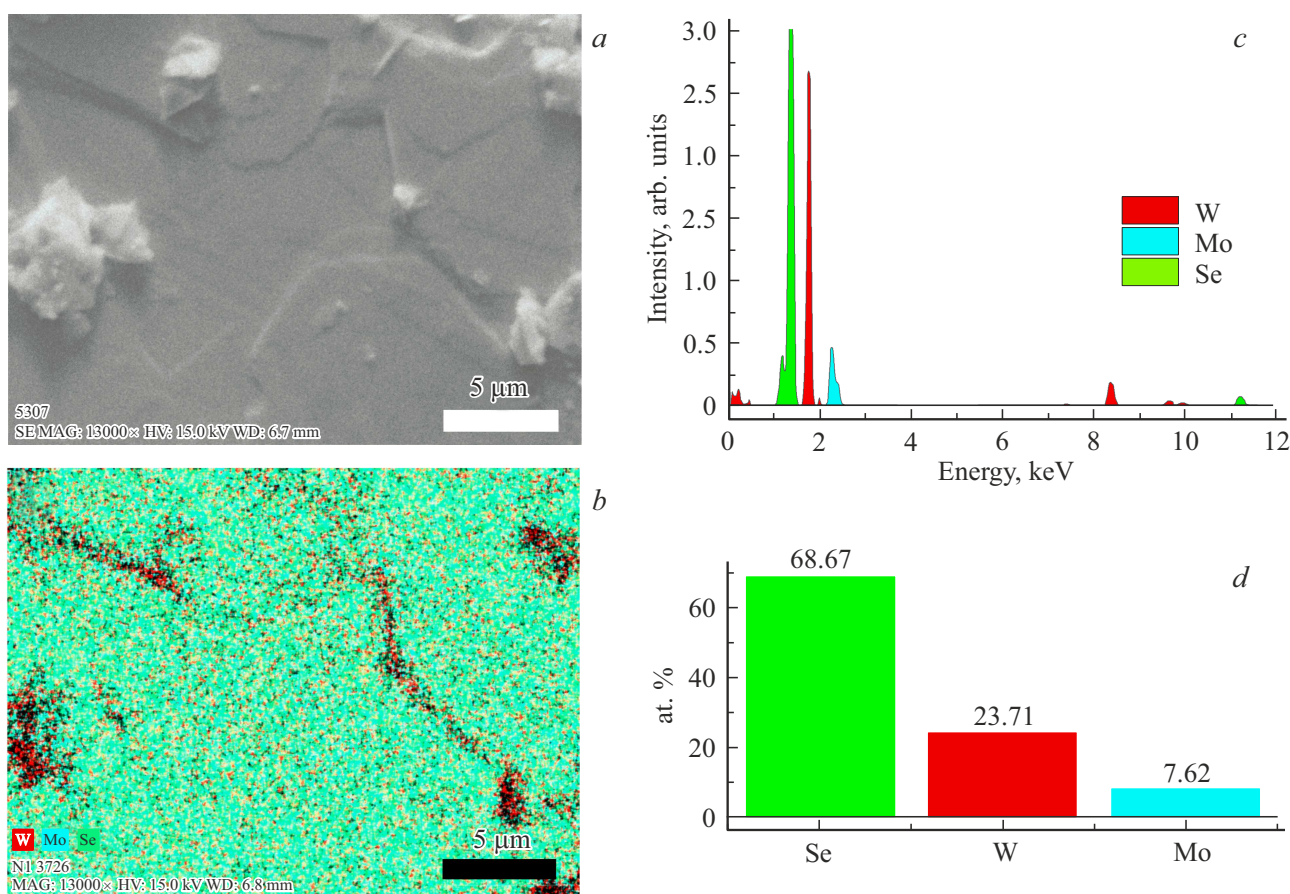


Рис. 3. а) РЭМ-изображения поверхности пленки $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$ ДПМ, б) карта распределения элементов, в) ЭДА-спектр и д) атомное соотношение Se:W:Mo.

максимально полно идентифицировать структуру и морфологию образцов.

Для образцов WSe_2 и $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$ можно выделить кристаллиты, размер которых достигает $10 \mu m$, а также более мелкие кристаллиты. В случае WS_2 значительную часть поверхности занимают агломераты. Доля площади пустого пространства (чистого кремния) может быть оценена только сверху и составляет по оптическим изображениям $< 19\%$ для WSe_2 , $< 21\%$ для WS_2 и $< 48\%$ для $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$.

Невысокая эффективность генерации ВГ, близкая к эффективности генерации кремния по всей протяженности микрокристаллита, свидетельствует о центросимметричности структуры. Такая особенность кристаллитов большой толщины указывает на упаковку этих областей в виде 2H-блоков, аналогичных упаковке в объемных кристаллах, что ранее отмечалось во многих работах [45–47]. С точки зрения качества пленок, полученных методом ЖФЭ, области, отмеченные белым контуром, свидетельствуют о кристаллографической однородности полученных микрокристаллитов. Яркие краевые области на нелинейно-оптических изображениях пленок ДПМ также отмечались ранее [45,48,49].

В целом, результаты микроскопии ВГ позволяют заключить, что исследуемые структуры на большой площади характеризуются высоким кристаллическим качеством микрокристаллитов.

6. Оптический модулятор ТГц-излучения

Экспериментально исследовано пропускание ТГц-излучения изготовленными структурами при непрерывной оптической накачке с длиной волны 1064 nm . Схема освещения представлена на рис. 6, d. На структуру со стороны подложки (с обратной стороны от пленки ДПМ) падают ТГц-импульсы. Система детектирования запускается синхронным импульсом, и измеряется пропускание ТГц-излучения структурой ДПМ|кремний. Подсветка осуществлялась также со стороны подложки. При оптической накачке все исследованные структуры демонстрировали снижение пропускания ТГц-излучения. Переключение между состояниями on и off осуществлялось механическим затвором. Длина волны накачки лежит в окне прозрачности кремния, что ис-

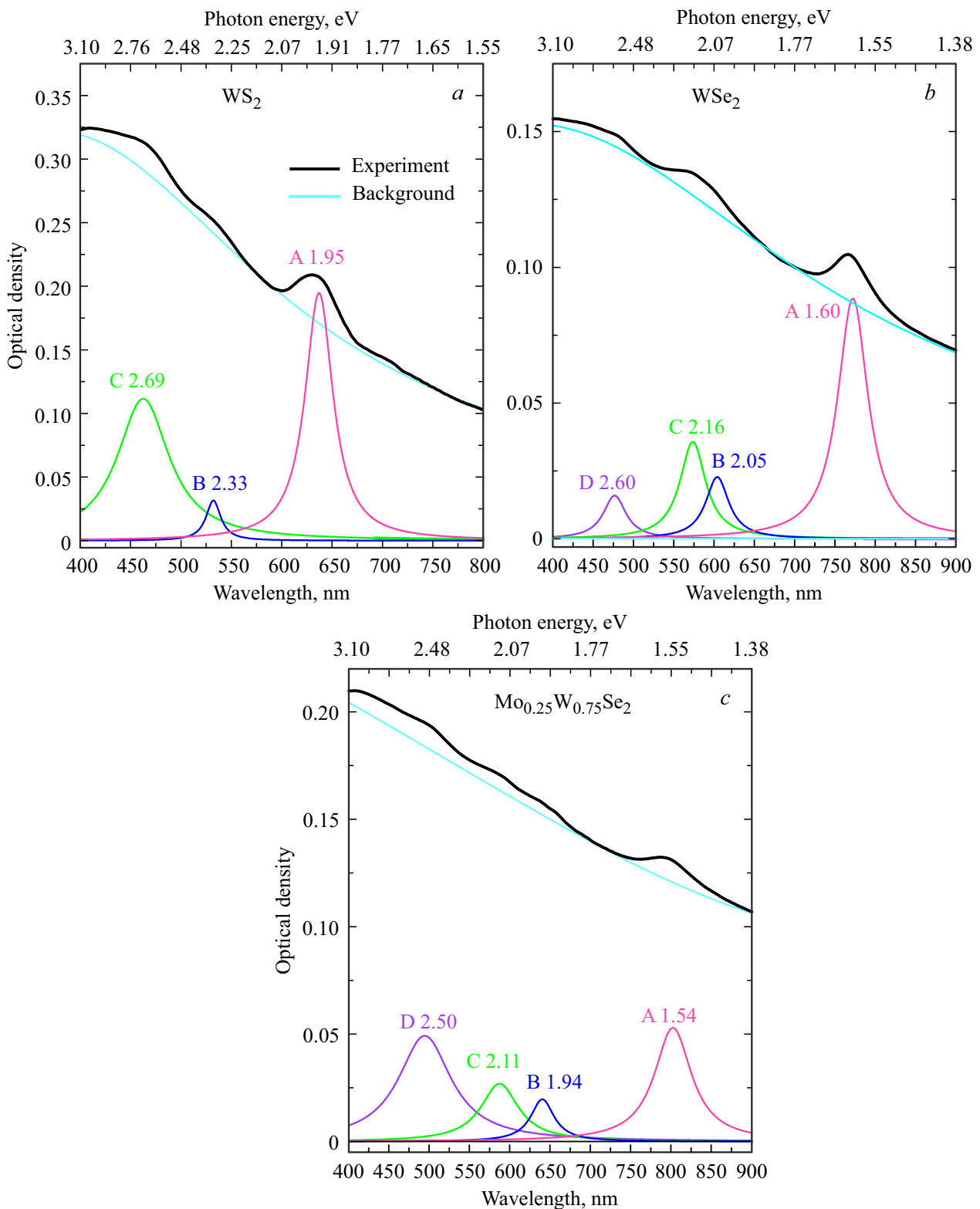


Рис. 4. Экспериментальные спектры оптической плотности для *a*) WS₂, *b*) WSe₂ и *c*) W_{0.75}Mo_{0.25}Se₂ (черная линия). Цветные линии — аппроксимация фона и спектральных максимумов лоренцевскими линиями. Амплитуда пиков увеличена в 5 раз для наглядности. Буквами обозначены типы экситонов, цифрами — их энергия в электронвольтах. Погрешность аппроксимаций составляет не более 0.015 eV.

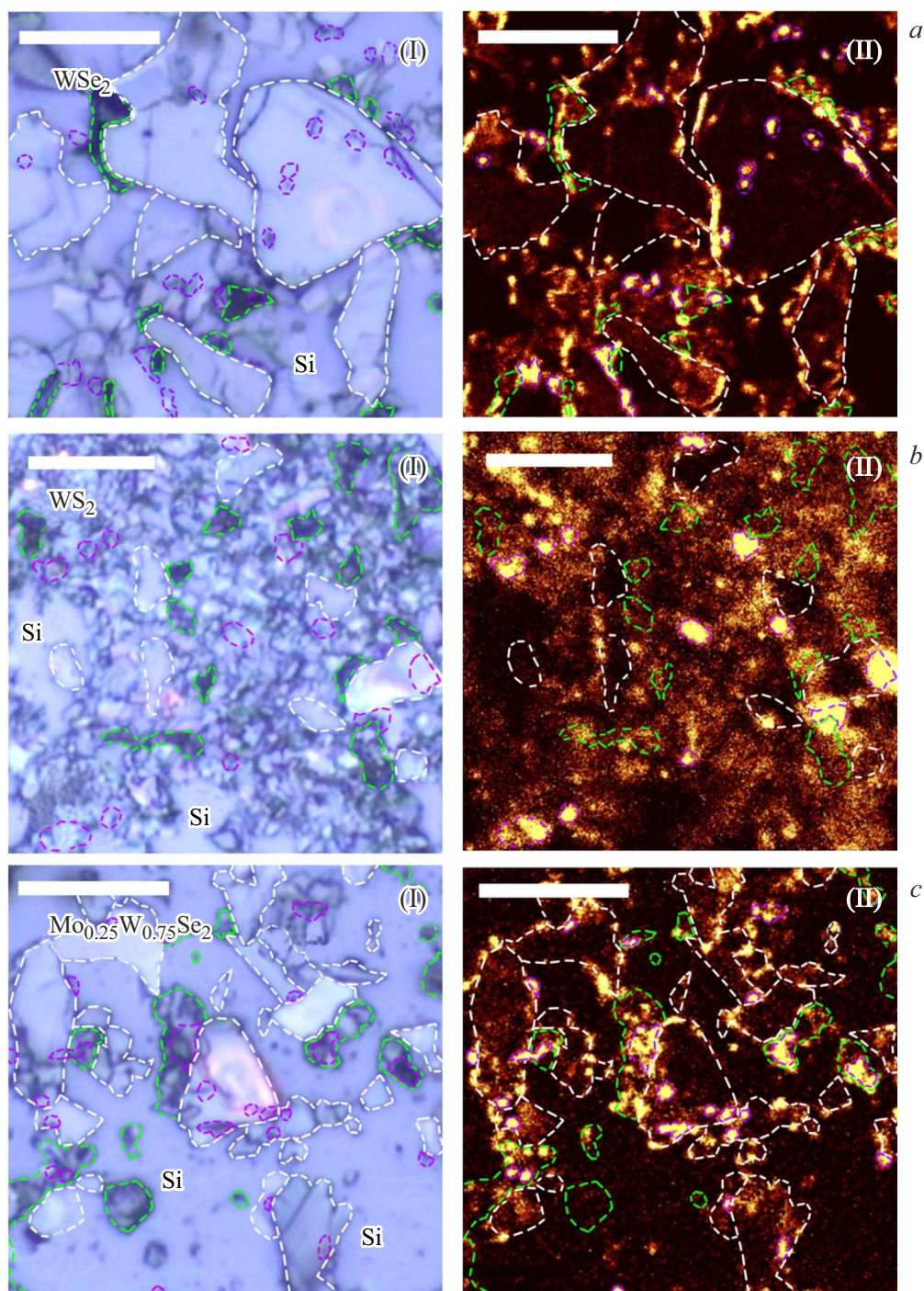


Рис. 5. Оптическое (I) и нелинейно-оптическое (II) изображения образцов *a*) WSe_2 , *b*) WS_2 , *c*) $\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{Se}_2$, изготовленных методом ЖФЭ. Размерная шкала соответствует $10\ \mu\text{m}$. Пунктиром выделены некоторые характерные микрокристаллиты: белым — большие, в основном темные на изображениях ВГ, зеленым — агломераты, дефокусированные в линейном изображении, яркие на изображениях ВГ, фиолетовым — мелкие микрокристаллиты, яркие области на изображениях ВГ.

ключает поглощение в подложке и связанные с ним тепловые эффекты (аналогично работе [33]).

На рис. 6 представлены временные зависимости ТНz-сигнала, прошедшего через структуру *a*) $\text{WSe}_2|\text{Si}$ и *b*) кремний, без подсветки и с подсветкой. Глубина модуляции MD (modulation depth) измерялась

в точках максимума ТНz-сигнала (на рис. 6, *a* и *b* отмечены стрелками) с использованием выражения ($\text{MD} = (1 - \Delta S_{\text{on}}/\Delta S_{\text{off}})$, где ΔS_{on} и ΔS_{off} — ТНz-сигнал при подсветке (on) и в ее отсутствие (off)). На рис. 6, *c* представлены модуляционные кривые, измеренные при открытии и закрытии затвора в максимуме отклика

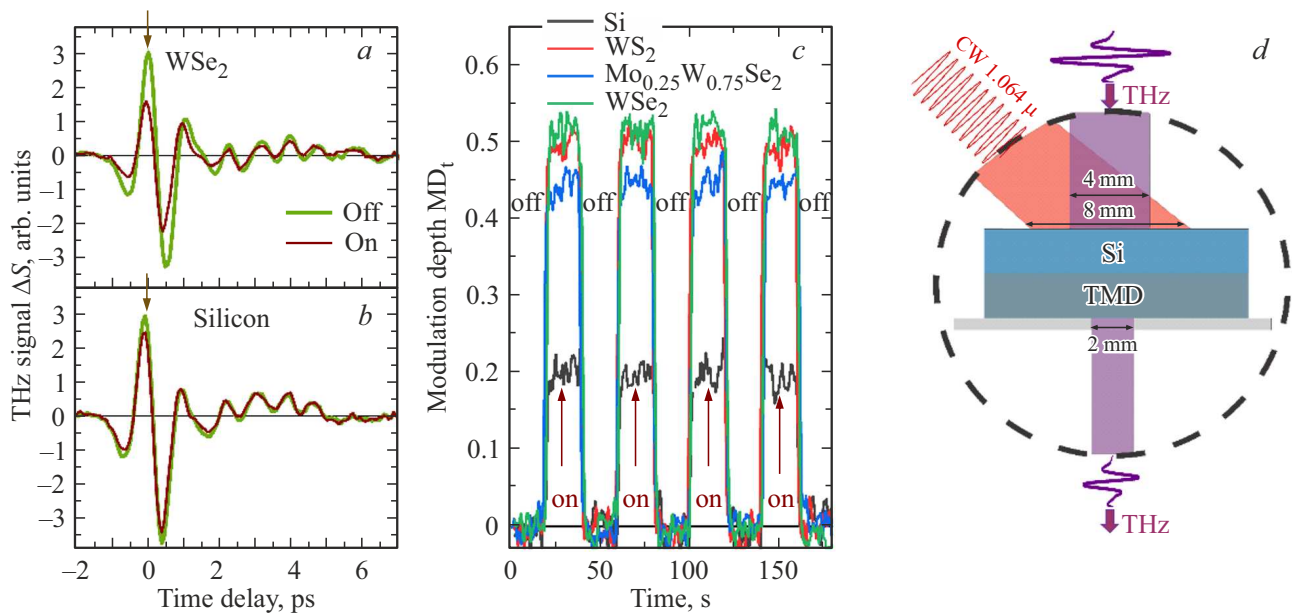


Рис. 6. *a, b*) Временные зависимости терагерцового сигнала, прошедшего через структуру WSe_2/Si и кремниевую подложку, в отсутствие (off) и при наличии подсветки (on) непрерывным лазерным излучением с длиной волны 1064 nm, стрелкой отмечен максимум амплитуды THz-сигнала. Для всех структур: *c*) глубина модуляции MD THz-сигнала, измеренная в максимуме временной зависимости сигнала; *d*) схема освещения образца.

временных зависимостей, каждое состояние выдерживалось 20 s. Полученные зависимости подтверждают работоспособность структур в качестве модуляторов THz-излучения. Максимальное значение глубины модуляции при мощности подсветки 450 mW составляет 0.52 для структуры WSe_2/Si , порядка 0.49 для структуры WS_2/Si и порядка 0.44 для структуры $W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2/Si$. Модуляция THz-сигнала при тех же условиях в кремниевой подложке составляет 0.22. Полученные величины MD в образцах следуют тенденции заполнения поверхности подложки микрокристаллитами ДПМ. Представляется, что другие факторы — согласование зон в гетероструктуре ДПМ|кремний, а также небольшое различие в оптических константах — имеют меньшее влияние на глубину модуляции изготовленными структурами. Отметим, что подробное рассмотрение механизмов модуляции выходит за рамки представленной работы и будет представлено отдельно.

В ходе экспериментов выяснилось, что снятие окисла является критически важной процедурой подготовки образцов: без такой подготовки глубина модуляции сигнала образцом эквивалентна глубине модуляции чистым кремнием. В то же время никаких изменений в структуре и оптических характеристиках не наблюдалось.

7. Заключение

Проведенные исследования показали, что метод жидкофазной эксфолиации позволяет получать стабильные суспензии наномикрокристаллитов WSe_2 , WS_2 и

$W_{0.75}Mo_{0.25}Se_2$ и формировать на их основе плотные пленки на твердых подложках, в т. ч. на кремнии. Оптимизация состава растворителей, времени ультразвуковой обработки и режима центрифугирования обеспечивает высокую долю тонких микрокристаллитов при сохранении достаточно больших латеральных размеров, приемлемой однородности и заполнения. Данные растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа подтверждают слоистую морфологию, отсутствие примесей и сохранение стехиометрического состава соединений при переходе от объемных кристаллов к пленкам. Спектры оптической плотности с выделенными экситонными пиками хорошо согласуются с литературными результатами по поглощению и фотомодулированному отражению для соответствующих материалов, что указывает на высокое оптическое качество образцов. Микроскопия генерации второй гармоники позволяет надёжно различать отдельные кристаллиты, их края и агрегаты мелких микрокристаллитов, и свидетельствует о высоком кристаллическом качестве пленок на больших площадях.

Эксперименты по модуляции терагерцового излучения при непрерывной оптической подсветке демонстрируют, что предложенные структуры существенно изменяют интенсивность прошедшего THz-сигнала. Эти результаты подтверждают их перспективность для использования в качестве оптически управляемых терагерцовых модуляторов.

Отметим, что именно для применения в THz-фотонике важна масштабируемость материала, поскольку THz-пучки имеют принципиально большие размеры по срав-

нению с оптическими. Таким образом, наши исследования показывают, что область применения жидко-эксполированных слоистых материалов может быть расширена от ранее продемонстрированных приложений (фотовольтаика, электрооптика, нелинейная и лазерная оптика) до терагерцовой фотоники.

Финансирование работы

Основные результаты исследования были получены при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00575).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto. *Sci.* **353**, 6298, aac9439 (2016).
- [2] E.C. Yusko, J.M. Johnson, S. Majd, P. Prangko, R.C. Rollings, J. Li, J. Yang, M. Mayer. *Nature Nanotechnol.* **6**, 4, 253 (2011).
- [3] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 7459, 419 (2013).
- [4] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis. *Nature Nanotechnol.* **8**, 7, 497 (2013).
- [5] I. Nakase, N.B. Kobayashi, T. Takatani-Nakase, T. Yoshida. *Sci. Rep.* **5**, 10300 (2015).
- [6] A. Mirzaei, J.-Y. Kim, H.W. Kim, S.S. Kim. *Acc. Chem. Res.* **57**, 16, 2395 (2024).
- [7] S. Tiwari, R. Saha. *Microelectron. J.* **143**, 106035 (2024).
- [8] F.K. Perkins, A.L. Friedman, E. Cobas, P.M. Campbell, G.G. Jernigan, B.T. Jonker. *Nano Lett.* **13**, 2, 668 (2013).
- [9] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Nature Nanotechnol.* **6**, 3, 147 (2011).
- [10] T. Roy, M. Tosun, J.S. Kang, A.B. Sachid, S.B. Desai, M. Hettick, C.C. Hu, A. Javey. *ACS Nano* **8**, 6, 6259 (2014).
- [11] F.A. Benimetskiy, V.A. Sharov, P.A. Alekseev, V. Kravtsov, K.B. Agapev, I.S. Sinev, I.S. Mukhin, A. Catanzaro, R.G. Polozkov, E.M. Alexeev, A.I. Tartakovskii, A.K. Samusev, M.S. Skolnick, D.N. Krizhanovskii, I.A. Shelykh, I.V. Iorsh. *APL Mater.* **7**, 10, 101126 (2019).
- [12] P.A. Alekseev, I.A. Milekhin, K.A. Gasnikova, I.A. Eliseyev, V.Yu. Davydov, A.A. Bogdanov, V. Kravtsov, A.O. Mikhin, B.R. Borodin, A.G. Milekhin. *Mater. Today Nano* **30**, 100633 (2025).
- [13] A.D. Liubomirov, V. Kravtsov, R.V. Cherbunin. *Semiconductors* **54**, 11, 1518 (2020).
- [14] A.C. Бричкин, Г.М. Гольшков, А.В. Черненко. *ЖЭТФ* **163**, 6, 852 (2023). [A.S. Brichkin, G.M. Golyshkov, A.V. Chernenko. *JETP* **136**, 6, 760 (2023).]
- [15] Е.И. Жемеров, А.А. Гуськов, Е.А. Булавинцева, Д.С. Серегин, С.Д. Лавров. *Российск. технол. ж.* **14**, 1, 43 (2026). [E.I. Zhemerov, A.A. Guskov, E.A. Bulavintseva, D.S. Seregin, S.D. Lavrov. *Russ. Technol. J.* **14**, 1, 43 (2026).]
- [16] B. Zhao, D. Shen, Z. Zhang, P. Lu, M. Hossain, J. Li, B. Li, X. Duan. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 48, 2105132 (2021).
- [17] J. You, M.D. Hossain, Z. Luo. *Nano Converg.* **5**, 1, 26 (2018).
- [18] A. Senkić, A. Supina, M. Akturk, C. Gadermaier, M. Maiuri, G. Cerullo, N. Vujčić. *Nanotechnol.* **34**, 47, 475705 (2023).
- [19] J. Liu, T.W. Lo, J. Sun, C.T. Yip, C.H. Lam, D.Y. Lei. *J. Mater. Chem. C* **5**, 43, 11239 (2017).
- [20] C.-X. Hu, Y. Shin, O. Read, C. Casiraghi. *Nanoscale* **13**, 2, 460 (2021).
- [21] C. Huo, Z. Yan, X. Song, H. Zeng. *Sci. Bull.* **60**, 23, 1994 (2015).
- [22] Sigma-Aldrich. MoS — product information. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/901867> (дата обращения: 23.04.2026).
- [23] B. Adilbekova, Y. Lin, E. Yengel, H. Faber, G. Harrison, Y. Firdaus, A. El-Labban, D.H. Anjum, V. Tung, T.D. Anthopoulos. *J. Mater. Chem. C* **8**, 15, 5259 (2020).
- [24] Y. Liao, Z. Huang, H. Qiao, Y. Zhou, H. Yang, X. Qi. *Nanotechnol.* **33**, 48, 485707 (2022).
- [25] P.M. Pataniya, V. Patel, C.K. Sumesh. *Nanotechnol.* **32**, 31, 315709 (2021).
- [26] J. Chen, Z. Xie, J. Huang, Z. Hu, Y. Zhao, Z. Zheng, J. He, H. Long, L. Tao. *Opt. Laser Technol.* **177**, 111166 (2024).
- [27] R. Rafi, M.R. K., N.A. Little Flower, A. M., S.G.T. Chidambaram, A.S. Rajendran. *ACS Appl. Nano Mater.* **7**, 10, 11097 (2024).
- [28] M. Chen, D. Cui, N. Wang, S. Weng, Z. Zhao, F. Tian, X. Gao, K. He, C.-Tu. Chiang, S. Albawardi, S. Alsagaf, G. Aljalham, M.R. Amer, C. Zhou. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 5, 3236 (2023).
- [29] R. Sharma, A. Dawar, S. Ojha, R. Laishram, V.G. Sathe, R. Srivastava, O.P. Sinha. *J. Electron. Mater.* **52**, 4, 2819 (2023).
- [30] H. Wang, Y. Bao, B. Wang, K. Shen, H. Jiang, W. Fang, W. Xu. *npj 2D Mater. Appl.* (2026). <https://doi.org/10.1038/s41699-026-00687-0>
- [31] S. Mitra, L. Avazpour, I. Knezevic. *J. Phys. Condens. Matter* **37**, 13, 133005 (2025).
- [32] P. Gopalan, B. Sensale-Rodriguez. *Adv. Opt. Mater.* **8**, 3, 1900550 (2020).
- [33] Z. Zhou, J. Lv, C. Tan, L. Yang, Z. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **34**, 29, 2316175 (2024).
- [34] C. Backes, B.M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B.R. Davies, P.-L. Zhao, D. Hanlon, E.J.G. Santos, M.I. Katsnelson, W.J. Blau, C. Gadermaier, J.N. Coleman. *ACS Nano* **10**, 1, 1589 (2016).
- [35] P. Chavalekvirat, W. Hirunpinyopas, K. Deshsorn, K. Jitapunkul, P. Iamprasertkun. *Precis. Chem.* **2**, 7, 300 (2024).
- [36] W. Qiao, S. Yan, X. He, X. Song, Z. Li, X. Zhang, W. Zhong, Y. Du. *RSC Adv.* **4**, 92, 50981 (2014).
- [37] G.B. de-Mello, L. Smith, S.J. Rowley-Neale, J. Gruber, S.J. Hutton, C.E. Banks. *RSC Adv.* **7**, 58, 36208 (2017).
- [38] R. Jha, P.K. Guha. *J. Mater. Sci.* **52**, 12, 7256 (2017).
- [39] E. Rahmanian, R. Malekfar. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **77**, 3, 30401 (2017).
- [40] P.M. Pataniya, C.K. Zankat, M. Tannarana, A. Patel, S. Narayan, G.K. Solanki, K.D. Patel, P.K. Jha, V.M. Pathak. *Mater. Res. Bull.* **120**, 110602 (2019).
- [41] C. Hsu, R. Frisenda, R. Schmidt, A. Arora, S.M. De Vasconcellos, R. Bratschitsch, H.S.J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 13, 1900239 (2019).
- [42] J. Kopaček, M.P. Polak, P. Scharoch, K. Wu, B. Chen, S. Tongay, R. Kudrawiec. *J. Appl. Phys.* **119**, 23, 235705 (2016).

- [43] A.A. Ellatief, Z.K. Heiba, I.A.M. Ibrahim, S.I. Ahmed, H. Elshimy, M.B. Mohamed. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34**, 20, 1548 (2023).
- [44] F. Huang. *J. Phys. Chem. C* **123**, 12, 7440 (2019).
- [45] E. Mishina, N. Sherstyuk, S. Lavrov, A. Sigov, A. Mitioglu, S. Anghel, L. Kulyuk. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 13, 131901 (2015).
- [46] S. Psilodimitrakopoulos, S. Ilin, L.E. Zelenkov, S. Makarov, E. Stratakis. *Nanophotonics* **13**, 18, 3181 (2024).
- [47] W. Huang, Y. Xiao, F. Xia, X. Chen, T. Zhai. *Adv. Funct. Mater.* **34**, 16, 2310726 (2024).
- [48] X. Yin, Z. Ye, D.A. Chenet, Y. Ye, K. O'Brien, J.C. Hone, X. Zhang. *Sci.* **344**, 6183, 488 (2014).
- [49] W. Murray, M. Lucking, E. Kahn, T. Zhang, K. Fujisawa, N. Perea-Lopez, A.L. Elias, H. Terrones, M. Terrones, Z. Liu. *2D Mater.* **7**, 4, 045020 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова