Научная статья

УДК 538.958 DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-4-94-103

Ближнепольная фотолюминесценция монослоев WS₂ и MoS₂, выращенных методом газофазного химического осаждения

Илья Александрович Милёхин^{1,2}, Нина Николаевна Курусь¹ Людмила Сергеевна Басалаева¹, Александр Германович Милёхин¹ Эмиль Олегович Чиглинцев^{3,4}, Александр Игоревич Чернов³ Александр Васильевич Латышев^{1,2}

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет Новосибирск, Россия

³Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет) Долгопрудный, Россия

> ⁴Российский квантовый центр Сколково, Москва

Mia2994@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2018-6095 kurus@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-9490-3096 basalaeva@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0001-6248-7764 milekhin@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-6774-6654
emilchiglincev@gmail.com, https://orcid.org 0000-0002-2576-4248 al-chernov@mail.ru, https://orcid.org 0000-0002-6492-9068 latyshev@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-4016-593X

Аннотация

Изучена ближнепольная фотолюминесценция (нано-ФЛ), усиленная металлизированным острием зонда атомно-силового микроскопа, монослойных треугольных WS_2 и MoS_2 островков, выращенных с помощью газофазного химического осаждения. Для достижения максимального ближнепольного отклика от материалов WS_2 и MoS_2 использованы изготовленные металлизированные (Au, Ag) зонды. Установлено, что максимальный сигнал нано-ФЛ от островков наблюдается в резонансных условиях при совпадении энергии локализованного поверхностного плазмона металлизированного зонда и энергии экситонной люминесценции материала. Выполнено картирование сигнала экситонной нано-ФЛ островков WS_2 и MoS_2 , что позволило визуализовать структурные дефекты и определить локальное изменение толщины монослойных островков с нанометровым пространственным разрешением.

Ключевые слова

дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), дисульфид вольфрама (WS₂), дисульфид молибдена (MoS₂), ближнепольная фотолюминесценция, усиленная металлизированным острием (нано-ФЛ) зонда, атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024). Авторы благодарны А. С. Медведеву и Л. А. Ненашевой за изготовление зондов для нано-ФЛ-экспериментов.

© Милёхин И. А., Курусь Н. Н., Басалаева Л. С., Милёхин А. Г., Чиглинцев Э. О., Чернов А. И., Латышев А. В., 2023 Для цитирования

Милёхин И. А., Курусь Н. Н., Басалаева Л. С., Милёхин А. Г., Чиглинцев Э. О., Чернов А. И., Латышев А. В. Ближнепольная фотолюминесценция монослоев WS₂ и MoS₂, выращенных методом газофазного химического осаждения // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 4. С. 94–103. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-4-94-103

Near-Field Photoluminescence of WS₂ and MoS₂ Monolayers, Grown by Chemical Vapor Deposition

Ilya A. Milekhin^{1,2}, Nina N. Kurus¹, Lyudmila S. Basalaeva¹ Alexandre G. Milekhin¹, Emil O. Chiglintsev^{3,4} Alexandre I. Chernov³, Alexandre V. Latyshev^{1,2}

¹Institute of Semiconductor Physics named after A. V. Rzhanova SB RAS Novosibirsk, Russian Federation

> ²Novosibirsk State University Novosibirsk, Russian Federation

³Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russian Federation

⁴Russian Quantum Center Skolkovo, Moscow, Russian Federation

Mia2994@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2018-6095 kurus@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-9490-3096 basalaeva@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0001-6248-7764 milekhin@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-6774-6654 emilchiglincev@gmail.com, https://orcid.org 0000-0002-2576-4248 al-chernov@mail.ru, https://orcid.org 0000-0002-6492-9068 latyshev@isp.nsc.ru, https://orcid.org 0000-0002-4016-593X

Abstract

Monolayer triangular WS2 and MoS2 islands grown by chemical vapor deposition was investigated by near-field photoluminescence (nano-PL) enhanced by the metallized atomic force microscope (AFM) tip. To achieve maximum near-field response from WS_2 and MoS_2 materials fabricated Au and Ag metallized AFM tips were used. Maximum nano-PL responds from the islands is observed under the resonant conditions when the energy of the localized surface plasmon of the metallized probe coincides with the energy of the exciton luminescence of the WS_2

and MoS₂ materials. Nano-PL mapping of the exciton response allows visualizing structural defects and determine the local thickness changes of monolayer islands with nanometer spatial resolution

Keywords

transition metal dichalcogenides (TMDs), tungsten disulfide (WS₂), molybdenum disulfide (MoS₂), near-field photoluminescence enhanced by metallized probe tip (nano-PL), atomic force microscopy (AFM)

Funding

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024). The authors are grateful to A.S. Medvedev and L.A. Nenasheva for manufacturing probes for nano-PL experiments.

For citation

Milekhin I. A., Kurus N. N., Basalaeva L. S., Milekhin A. G., Chiglintsev E. O., Chernov A. I., Latyshev A. V. Near-Field Photoluminescence of WS2 and MoS2 Monolayers, Grown by Chemical Vapor Deposition. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 4, pp. 94–103 (in Russ). DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-4-94-103

Введение

Уникальной особенностью двумерных (2D) полупроводниковых структур на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) является изменение их электронной структуры при уменьшении числа монослоев от непрямозонной для объемных материалов к прямозонной для одного монослоя ДПМ [1–4]. Высокий квантовый выход и спектральное положение межзонной ФЛ в видимом диапазоне (около 1,8 ÷ 2 эВ) делают монослойные ДПМ привлекательными для следующего поколения оптоэлектронных устройств, таких как солнечные элементы, светодиоды и фотодетекторы [5–8].

ФЛ спектроскопия традиционно успешно применяется для определения дефектов полупроводниковых материалов, и ДПМ не являются исключением. На примере монослойного WS_2 было показано влияние собственных дефектов на спектры ФЛ и установлено, что с увеличением плотности существенно снижается энергия связи экситонов до 110 мэВ [9]. Интенсивность ФЛ существенным образом зависит от концентрации дефектов, включая примесные центры, вакансии, границы зерен, которые служат альтернативными безызлучательными центрами и влияют на оптические свойства оптоэлектронных полупроводников, включая 2D-материалы [10]. Дефекты в ДПМ-материалах на основе серы (например, WS_2 , MoS_2) служат вакансионными центрами для присоединения атомов кислорода, вызывая процесс окисления, и значительно уменьшают интенсивность ФЛ. Процесс окисления наиболее выражен, если ДПМ-материал подвергнуть внешнему излучению, активируя процесс фотоокисления. Окисление влечет не только падение интенсивности ФЛ на порядок и более, но и вызывает красное смещение полосы экситонной ФЛ [11; 12].

Однако главным ограничением метода ФЛ является дифракционный предел (половина длины волны возбуждения), препятствующий исследованию поверхности ДПМ с пространственным разрешением ниже долей микрона. Дифракционный предел можно преодолеть и достичь нанометрового пространственного разрешения, используя метод ближнепольной ФЛ (нано-ФЛ), усиленной металлизированным острием зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) [13–15]. Высокая чувствительность и интенсивность ближнепольного отклика нано-ФЛ обусловлена значительным усилением электромагнитного поля на острие металлизированного острия Аи или Ад иглы АСМ [16; 17]. Было установлено, что при поляризации света вдоль острия металлизированной АСМ-иглы в режиме щелевого плазмона (исследуемый образец находится в зазоре между зондом и плазмонной подложкой) удается достичь рекордных величин локального усиления оптического отклика вплоть до 105 при нанометровом пространственном разрешении [18–20]. Благодаря этому стало возможным изучать дефектные состояния внутри [21] и на границах 2D-ДПМ [22], исследовать внутренние напряжения [23; 24], описывать точечные дефекты и наноразмерные террасы в монослойных островках ДПМ [25; 26], контролировать экситонную и трионную люминесценцию в режиме квантового туннелирования [27] и многое другое.

В данной работе показано, что метод нано-ФЛ может быть эффективно использован для локальной характеризации дефектов и краевых эффектов 2D WS₂ и MoS₂, выращенных с помощью химического осаждения, с нанометровым пространственным разрешением.

Эксперимент

Объектом исследования являлись монослойные островковые пленки MoS_2 и WS_2 , выращенные методом газофазного химического осаждения (CVD) на подложке Si с подслоем SiO₂ толщиной 300 нм. Прекурсор MoO_3 (WO3) для выращивания MoS_2 (WS₂) был аэрозольно распылен в 100 см³ / мин сверхчистого аргона с использованием лазера с длиной волны 450 нм мощностью 0,5 Вт, который использовался для локального нагрева. Пары серы были получены путем нагрева 50–100 мг материала до 140 °C с помощью отдельного нагревателя. Кремниевая подложка с подслоем SiO₂ толщиной 300 нм во время выращивания находилась в центре печи и нагревалась до температуры 750 °C. Затем подложка охлаждалась в печи до 200 °C в потоке Ar.

Морфология пленок, их спектры нано-ФЛ были изучены с помощью установки Horiba XPlorA, совмещающей спектрометр и атомно-силовой микроскоп (ACM) при нормальных условиях. В экспериментах использовались дифракционная решетка 600 штрихов/мм и ПЗС-матрица (EMCCD). В качестве источника излучения использовались твердотельные непрерывные

лазеры с длинами волн 532 и 638 нм. Излучение лазера фокусировалось на вершине металлизированного (Au или Ag) зонда ACM с помощью длиннофокусного объектива с (100, 0,7 NA). Измерения спектров нано-ФЛ выполнялись под углом 65° к нормали поверхности. Для картирования нано-ФЛ использовался возбуждающий свет вертикальной поляризации, совпадающий с направлением вдоль иглы металлизированного зонда. Спектральное разрешение в нано-ФЛ экспериментах при длине волны возбуждения 532 (638) нм составило 21,4 (15,3) см⁻¹, соответственно. Мощность лазера падающего излучения на образец, измеренная под объективом, составляла 1 мВт. Типичное время записи спектра составляло 0,2 с. Минимальный размер пикселя для карт нано-ФЛ составил 10 × 10 нм². Карта нано-ФЛ ближнего поля получена путем вычета карт нано-ФЛ, записанных в непосредственном контакте с поверхностью и на расстоянии 50 нм от поверхности.

Результаты и обсуждение

Структурные параметры островковых пленок MoS_2 и WS_2 были определены по данным ACM. Типичные ACM-изображения островков MoS_2 и WS_2 показаны на рис. 1, *а* и б. Как видно из рисунка, островки имеют треугольную форму и латеральный размер порядка 5–20 мкм. Типичная толщина островков MoS_2 составляет 2,2 нм (или 3 монослоя (MC), где толщина 1 MC примерно 0,6 нм [4], в то время как островки WS_2 имеют толщину 3,3 нм, что соответствует 4 MC (толщина 1 MC составляет около 0,7 нм [9], [28]). Важно отметить, что толщина сформированных островков WS_2 преимущественно однородна по площади островка, островки MoS_2 имеют несколько меньшую толщину в центре. Кроме того, ACM-изображения демонстрируют наличие ростовых дефектов на поверхности структур. Для островков MoS_2 характерно наличие небольших (до нескольких десятков нанометров) дефектов, локализованных



Рис. 1. Типичные ACM-изображения островков MoS₂ (*a*) и WS₂ (*б*) и соответствующие профили высоты (*в*) и (*г*). Линии, вдоль которых получены профили высоты, указаны на рисунках (*a*) и (*б*) черными линиями *Fig. 1.* Typical AFM images of (*a*) MoS₂ and (*б*) WS2 islands with corresponding height profiles (*b*) and (*c*). The height profiles were taken from figures (*a*) and (*б*) indicated by black lines

ISSN 2541-9447 Сибирский физический журнал. 2023. Том 18, № 4 Siberian Journal of Physics, 2023, vol. 18, no. 4 на краях островков. Структуры с островками WS₂ проявляют значительно больше дефектов, размер которых варьируется от десятков нанометров до долей микрона.

Сравнение АСМ-изображений и карт интенсивности нано-ФЛ в диапазоне 650-750 нм для островков MoS₂ показано на рис. 2 при различном пространственном разрешении. Как видно из рисунка, карты интенсивности нано-ФЛ воспроизводят основные особенности АСМ изображений, позволяя дополнительно исследовать спектральные характеристики островков. Для эффективного отклика нано-ФЛ от материалов MoS₂ и WS₂ были выбраны резонансные условия таким образом, чтобы энергия локализованного поверхностного плазмона зонда была максимально близка к энергии экситонов ДПМ. В нашей недавней работе [29] было показано, что методика термического испарения Аи и Ад позволяет формировать АСМ-иглы с единственным нанокластером металла на острие размером около 90 нм. Кроме размера, основным параметром, определяющим энергию локализованного поверхностного плазмона такого кластера, является максимум мнимой части диэлектрической проницаемости металла, который находится вблизи 532 нм для Ag и 638 нм для Au [30] соответственно. Поэтому для исследований нано-ФЛ островков WS2 использовались Ад-зонды при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм, а для островков $MoS_2 - c$ длиной волны 638 нм. Заметим, что лишь при таких условиях возбуждения удалось получить заметные сигналы нано-ФЛ. Изменение длины возбуждения или зонда приводит к ничтожно малым сигналам нано-ФЛ от островков.

Островки MoS_2 проявляют полосу нано- $\Phi\Pi$, усиленную плазмоном Au зонда, с максимумом при 670 нм, что соответствует A экситону (рис. 2, 3) [31]. Как видно из рисунка, энергия нано- $\Phi\Pi$ не зависит от области записи спектров на островке, однако интенсивность существенно меняется. Так, сигнал, измеренный в области 2 на рис. 2, 3, вдвое превышает сигнал от области 3, находящейся всего в 50 нм от области 2. Меньшая толщина области островка, формируемая в процессе роста и показанная на рис. 2, *a* (треугольник, обозначенный пунктирной линией), приводит к увеличению сигнала нано- $\Phi\Pi$ на рис. 2, *б* (также обозначено треугольником). При этом следует отметить, что дефекты, наблюдаемые на АСМ-изображениях, фактически не проявляются в спектрах нано- $\Phi\Pi$, поэтому их структура не обсуждается.

Вместе с тем литературные данные [32], а также методология синтеза указывают на то, что наиболее вероятные дефекты в кристалле MoS_2 индуцируются в процессе роста: S-вакансия в верхнем слое MoS_2 , S-вакансия на противоположной стороне монослоя (т. е. ближе к подложке), вертикальная S-бивакансия и S-адсорбированный атом в верхнем слое MoS_2 .

Островок WS₂, представленный на рис. 1, δ , был изучен с большим пространственным разрешением одновременно с помощью ACM и нано-ФЛ. ACM-изображения и карты интенсивности и длины волны нано-ФЛ представлены на рис. 3. Типичные спектры нано-ФЛ островка WS₂ демонстрируют широкий экситонный пик с максимумом в области 650–690 нм. На рис. 3, δ , δ представлены карты распределения интенсивности ФЛ для островка WS₂. Видно, что распределение интенсивности нано-ФЛ неоднородно по площади образца. Так, сигнал нано-ФЛ от областей 2 и 3 на рис. 3, *з* максимален. При этом максимум нано-ФЛ наблюдается при минимальной длине волны (наибольшей энергии) 625 нм (рис. 3, *e*). По всей видимости, в этих областях толщина образца минимальна (менее 4 монослоев), поскольку с уменьшением толщины островка WS₂ до нескольких монослоев интенсивность ФЛ возрастает, зонная

показывает область меньшей толщины, формируемую в центре островка

Рис. 2. Сравнение АСМ изображений (a, b, d) и карт интенсивности нано-ФЛ (б, c, e) в диапазоне 650–750 нм островков MoS₂ при различном пространственном разрешении. Типичные спектры нано-ФЛ (з), записанные от областей, указанных на рисунке (e). Красная пунктирная линия на рисунке (б) обозначает границы островка для наглядности, а треугольник, обозначенный зеленой пунктирной линией на рисунках (a) и (б),

Fig. 2. Comparison of AFM images $(a, 6, \partial)$ and TEPL intensity maps (δ, c, e) in the range of 650-750 nm for MoS₂ islands with different spatial resolutions. Typical TEPL spectra measured (3) from the areas indicated in figure (e). For clarity, the red dotted line in (δ) indicates the island boundaries, while the triangle indicated by the green dotted line in (a) and (δ) shows the thinner region formed at the center of the island



ISSN 2541-9447 Сибирский физический журнал. 2023. Том 18, № 4 Siberian Journal of Physics, 2023, vol. 18, no. 4



Puc. 3. АСМ-изображения фрагмента островка WS₂, записанные с разным пространственным разрешением (*a*, *г*). Карты интенсивности нано-ФЛ (*б*, *д*, *з*). Карты длины волны максимума нано-ФЛ от островка WS₂, записанные при 532 нм (*e*, *e*). Спектры нано-ФЛ (*u*), измеренные от областей, указанных на рисунке (*з*).
 Fig. 3. AFM images of a WS₂ island, measured with different spatial resolutions (*a*, *г*). Maps of TEPL intensity (*б*, *д*, *з*). Peak position TEPL maps of the WS₂ island, measured with 532 nm laser (*e*, *e*). TEPL spectra measured (*u*) from the areas indicated in figure (*s*)

структура меняется с непрямой на прямую, и начинают доминировать радиационные переходы [3]. В областях 1 и 4 интенсивность нано-ФЛ падает, что сопровождается увеличением длины волны максимума нано-ФЛ до 635 нм (рис. 3, *е* и *и*).

Ранее было показано, что красный сдвиг положения пика ФЛ на величину 10 нм может быть связан с наличием локальных дефектов в островке WS₂ [9].

Как видно из рис. 3, *в*, *е*, нано-ФЛ позволяет визуализировать области с локальными структурными дефектами, а изменение интенсивности и длины волны пика нано-ФЛ связано с разным количеством дефектных состояний [9]. Известно, что дефекты, встречающиеся в кристалле WS₂, выращенном методом газофазного химического осаждения, которые влияют на фотолюминесценцию, связаны как с W-вакансиями, так и с S-вакансиями [33]. Кроме того,

краевые дефекты, которые могут возникнуть непосредственно в результате синтеза, являются структурными нарушениями.

Отметим, что применение металлизированных игл Ag для исследования островка WS_2 позволило достичь значительного усиления ближнепольного отклика (коэффициент усиления ~ 100) и выполнить локальное исследование дефектных состояний с пространственным разрешением 10 нм.

Заключение

В работе показано, что метод нано- Φ Л может успешно применяться для локального спектрального анализа островков MoS_2 и WS_2 . Установлено, что достижение максимального нано- Φ Л отклика возможно путем выбора металла покрытия зонда, обеспечивающего близость энергии локализованного поверхностного плазмона АСМ-зонда и энергии экситонной Φ Л. Это позволяет исследовать структурные дефекты, определять толщину монослойных островков с нанометровым пространственным разрешением. Очевидно, что возможности применения нано- Φ Л, продемонстрированные на примере WS_2 и MoS_2 , могут быть распространены на другие 2D-ДМП-материалы.

Список литературы / References

- 1. Kuc A., Zibouche N., and Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S 2. Phys. Rev. B, 2011, no. 83, p. 245213, DOI: 10.1103/ PhysRevB.83.245213.
- 2. Zhao W., Ghorannevis Z., Chu L., Toh M., Kloc C., Tan P.-H., and Eda G. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS2 and WSe2. ACS Appl. Nano Mater., 2013, no. 1, pp. 791–797.
- 3. Zeng H., Liu G., Dai J., Yan Y., Zhu B., He R., Xie L., and Xu S. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. Sci. Rep., 2013, vol. 3, p. 1608, 2013, DOI: 10.1038/srep01608.
- Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C., Galli G., and Wang F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS2. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, pp. 1271–1275, DOI: 10.1021/ nl903868w.
- Nazif K. N., Daus A., Hong J., Lee N., Vaziri S., Kumar A., Nitta F., Chen M. E., Kananian S., Islam R., Kim K., Park J., Poon A. S. Y., Brongersma M. L., Pop E., and Saraswat K. C. High-specific-power flexible transition metal dichalcogenide solar cells. *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, p. 7034, DOI: 10.1038/s41467-021-27195-7
- 6. Wang C., Yang F., and Gao Y. Nanoscale Advances transition metal dichalcogenides: from architecture to performance. *Nanoscale Adv.*, 2020, no. 4, pp. 4323–4340, DOI: 10.1039/ d0na00501k.
- Andrzejewski D., Oliver R., Beckmann Y., Grundmann A., Heuken M., Kalisch H., Vescan A., Kümmell T., and Bacher G. Flexible Large-Area Light-Emitting Devices Based on WS2 Monolayers. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, vol. 8, p. 2000694, DOI: 10.1002/adom.202000694.
- 8. Liu C. and Guo J. Silicon / 2D-material photodetectors : from near- infrared to mid-infrared. *Light Sci. Appl.*, 2021, no. 10, p. 123, DOI: 10.1038/s41377-021-00551-4.
- Li J., Su W., Chen F., Fu L., Ding S., Song K., Huang X., and Zhang L. Atypical Defect-Mediated Photoluminescence and Resonance Raman Spectroscopy of Monolayer WS 2. J. Phys. Chem. C, 2019, vol. 123, pp. 3900–3907, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11647.
- Wang J., Fang H., Wang X., Chen X., Lu W., and Hu W. Recent Progress on Localized Field Enhanced Two-dimensional Material Photodetectors from Ultraviolet — Visible to Infrared. *Small*, 2017, vol. 13, p. 1700894, DOI: 10.1002/smll.201700894.

- Kotsakidis J. C., Zhang Q., De Parga A. L. V., Currie M., Helmerson K., Gaskill D. K., and Fuhrer M. S. Oxidation of Monolayer WS 2 in Ambient Is a Photoinduced Process, *Nano Lett.*, 2019, vol. 19, p. 5205–5215 Letter, DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01599.
- Fali A., Zhang T., Terry J. P., Kahn E., Fujisawa K., Kabius B., Koirala S., Ghafouri Y., Zhou D., Song W., Yang L., and Terrones M. Photodegradation Protection in 2D In-Plane Heterostructures Revealed by Hyperspectral Nanoimaging: The Role of Nanointerface 2D Alloys, ACS Nano, 2021, no. 15, p. 2447–2457, DOI: 10.1021/acsnano.0c06148.
- Su W., Kumar N., Mignuzzi S., Crain J., and Roy D. Nanoscale mapping of excitonic processes in single-layer MoS2 using tip-enhanced photoluminescence microscopy. *Nanoscale*, 2016, no. 8, pp. 10564–10569, DOI: 10.1039/c5nr07378b.
- Tuladhar S. M., Kirchartz T., Schroeder B. C., and Mcculloch I. Simultaneous topographical, electrical and optical microscopy of optoelectronic devices at the nanoscale. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 2723–2731, DOI: 10.1039/c6nr09057e.
- Su W., Kumar N., Shu H., Lancry O., and Chaigneau M. In Situ Visualization of Optoelectronic Behavior of Grain Boundaries in Monolayer WSe 2 at the Nanoscale. J. Phys. Chem. C, 2021, vol. 125, p. 26883–26891, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c08064.
- Huang T. X., Huang S. C., Li M. H., Zeng Z. C., Wang X., and Ren B.Tip-enhanced Raman spectroscopy: Tip-related issues. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, vol. 407, no. 27, pp. 8177–8195, DOI: 10.1007/s00216-015-8968-8.
- Wang X., Huang S. C., Huang T. X., Su H. S., Zhong J. H., Zeng Z. C., Li M. H., and Ren B. Tip-enhanced Raman spectroscopy for surfaces and interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, no. 13, pp. 4020–4041, DOI: 10.1039/c7cs00206h.
- Farhat P., Olivia M., Legge S., Wang Z., and Sham T. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Tip-Enhanced Photoluminescence of MoS 2 Flakes Decorated with Gold Nanoparticles. J. Phys. Chem. C, 2022, no. 126, pp. 7086–7095, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10186.
- Pan Y. L. H., Milekhin I., Milekhin A. G., and Zahn D. R. T. Competing mechanisms of local photoluminescence quenching and enhancement in the quantum tunneling regime at 2D TMDC/ hBN/plasmonic interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, no. 122, p. 233106, DOI: 10.1063/5.0152050.
- Milekhin A. G., Rahaman M., Rodyakina E. E., Latyshev A. V., Dzhagan V. M., and Zahn D. R. T. Giant gap-plasmon tip-enhanced Raman scattering of MoS2 monolayers on Au nanocluster arrays. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 6, pp. 2755–2763, DOI: 10.1039/c7nr06640f.
- Wang J., Han Z., He Z., Wang K., Liu X., and Sokolov A. V. Tip-enhanced photoluminescence of monolayer MoS2 increased and spectrally shifted by injection of electrons. *Nanophotonics*, 2023, vol. 12, no. 14, pp. 2937–2943, DOI: 10.1515/nanoph-2023-0025.
- Lee H., Lee D. Y., Kang M. G., Koo Y., Kim T., and Park K. D. Tip-enhanced photoluminescence nano-spectroscopy and nano-imaging. *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, no. 10, pp. 3089–3110, DOI: 10.1515/nanoph-2020-0079.
- Shen F., Huang H., and Wen S. Generation and Detection of Strain-Localized Excitons in WS2 Monolayer by Plasmonic Metal Nanocrystals. *ACS Nano*, 2022, vol. 16, no. 10647–10656, DOI: 10.1021/acsnano.2c02300.
- Chen Y., Song P., Wang C., Zhang M., Hu K., Tian Z., Su W., Chu P. K., Zhang W., and Di Z. A Versatile Approach to Create Nanobubbles on Arbitrary Two-Dimensional Materials for Imaging Exciton Localization, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, no. 9, p. 2201079, DOI: 10.1002/ admi.202201079.
- 25. Zhang J., Yu Y., Wang P., Luo C., Wu X., Sun Z., Wang J., Da Hu W., and Shen G. Characterization of atomic defects on the photoluminescence in two-dimensional materials using transmission electron microscope. *InfoMat*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 85–97, DOI: 10.1002/inf2.12002.
- 26. Okuno Y., Lancry O., Tempez A., Cairone C., Bosi M., Fabbri F., and Chaigneau M. Probing the nanoscale light emission properties of a CVD-grown MoS2 monolayer by tip-enhanced photoluminescence. *Nanoscale*, 2018, no. 10, pp. 14055–14059, DOI: 10.1039/c8nr02421a.

- Ferrera M., Rahaman M., Sanders S., Pan Y., Milekhin I., Gemming S., Bisio A. A. F., Canepa M., and Zahn D. R. T. Controlling excitons in the quantum tunneling regime in a hybrid plasmonic/2D semiconductor interface. *Appl. Phys.* Rev., 2022, vol. 9, p. 031401, DOI: 10.1063/5.0078068.
- Emitter L., Ws M., Peimyoo N., Shang J., Cong C., Shen X., Wu X., Yeow E. K. L., and Yu T. Nonblinking, Intense Two-Dimensional Light Emitter: Monolayer WS2 Triangles. ACS Nano, 2013, no. 12, pp. 10985–10994.
- 29. Basalaeva L. S., Kurus N. N., Rodyakina E. E., Anikin K. V., and Milekhin A. G. Fabrication of Au and Ag Coated AFM Probes for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021, vol. 2015, no. 1, p. 012013, DOI: 10.1088/1742-6596/2015/1/012013.
- 30. Johnson P. B. and Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- Wang J., Han Z., He Z., Wang K., Liu X., and Sokolov A. V. Tip-enhanced photoluminescence of monolayer MoS2 increased and spectrally shifted by injection. *Nanophotonics*, 2023, vol. 7278, pp. 1–7, DOI: 10.1515/nanoph-2023-0025.
- 32. Hong J., Hu Z., Probert M., Li K., Lv D., Yang X., Gu L., Mao N., Feng Q., Xie L., Zhang J., Wu D., Zhang Z., Jin C., Ji W., Zhang X., Yuan J., and Zhang Z. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, p. 6293, DOI: 10.1038/ ncomms7293.
- 33. Lee C., Jeong B. G., Kim S. H., Kim D. H., Yun S. J., Choi W., An S., Lee D., Kim Y., Kim K. K., Lee S. M., and Jeong M. S. Investigating heterogeneous defects in single-crystalline WS 2 via tip-enhanced Raman spectroscopy. 2D Mater. Appl., 2022, vol. 6, p. 67, DOI: 10.1038/ s41699-022-00334-4.

Информация об авторах

Илья Александрович Милёхин, PhD, младший научный сотрудник

Нина Николаевна Курусь, младший научный сотрудник

Людмила Сергеевна Басалаева, младший научный сотрудник

Александр Германович Милёхин, доктор физико-математических наук

Эмиль Олегович Чиглинцев, младший научный сотрудник

Александр Игоревич Чернов, доктор физико-математических наук

Александр Васильевич Латышев, академик РАН, доктор физико-математических наук

Information about the Authors

Ilya A. Milekhin, PhD, Junior Researcher

Nina N. Kurus, Junior Researcher

Lyudmila S. Basalaeva, Junior Researcher

Alexander G. Milekhin, Doctor of Sciences, Associate Professor

Emil O. Chiglincev, Junior Researcher

Alexander I. Chernov, Doctor of Sciences

Alexander V. Latyshev, Doctor Sciences, Academician of SB RAS

Статья поступила в редакцию 01.12.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 05.12.2023

The article was submitted 01.12.2023; approved after reviewing 05.12.2023; accepted for publication 05.12.2023