

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Чан Туан Хоанг

**СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ MOS_2
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НЕПРЕРЫВНОГО ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

Томск – 2025

Работа выполнена в исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Родригес Контрерас Рауль Давид

PhD, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Официальные оппоненты:

Пономарев Александр Николаевич

Д.ф.-м.н., руководитель лаборатории молекулярного имиджинга и фотоакустики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН).

Маньшина Алина Анвяровна

Д.х.н., профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Защита состоится 26 декабря 2025 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.35 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина 2, строение 1, корпус 15, аудитория 203.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.35
д.х.н, директор ИШХБМТ ТПУ

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'М.Е. Трусова'.

М.Е. Трусова

Актуальность темы исследования

Развитие нанотехнологий дало толчок к поискам новых низкоразмерных материалов и методов управления их свойствами. К низкоразмерным материалам относятся 0D структуры (нульмерные, например наночастицы), 1D (одномерные, например нановолокна) и 2D (двумерные, например слои и чешуйки) материалы. Последние были подробно изучены в последние десятилетия благодаря их уникальным свойствам, отличающимся от свойств их объемных и других низкоразмерных структур.

Из числа 2D-материалов дисульфид молибдена – MoS_2 является одним из самых изучаемых 2D-материалов. На практике MoS_2 часто применяется в качестве смазки в двухтактных двигателях. Кроме того, MoS_2 считается перспективным (фото)катализатором благодаря его уникальным свойствам, таким как узкая запрещенная зона, невысокая стоимость, хорошая стабильность и широкая доступность. Например, в фотокатализе узкая запрещенная зона многослойного $\text{MoS}_2 \sim 1,3$ эВ (монослойного $\text{MoS}_2 \sim 1,9$ эВ) позволяет ему поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне для ускорения химических реакций таких как генерация водорода из воды, очистка воды и др. Кроме того, близкая к нулю энергия Гиббса делает MoS_2 перспективным катализатором в электрохимической реакции расщепления воды, и в перспективе, MoS_2 может заменить дорогостоящую платину. Несмотря на доступность и невысокую стоимость, достигнутая каталитическая активность объемного MoS_2 недостаточна для того, чтобы составить конкуренцию платине, поэтому сейчас ведется активный поиск способов ее увеличения. Для этого существуют разные способы: уменьшение толщины, увеличение концентрации дефектов и создание гибридных структур на основе MoS_2 , а также комбинации этих способов. Следовательно, поиск и разработка способов синтеза гибридных высокодефектных наноструктур на основе тонких MoS_2 являются актуальными.

В настоящее время существуют различные методы синтеза тонкого MoS_2 , такие как механическое отшелушивание, химическое осаждение из газовой фазы, мокрый химический синтез, химическое отшелушивание, истончение с помощью плазмы или электромагнитного излучения. Методы механического отшелушивания и химического осаждения из газовой фазы позволяют получать только малодефектный MoS_2 в небольших объемах, что делает эти методы невыгодными для крупномасштабного производства высокодефектного тонкого MoS_2 . Для производства высокодефектного MoS_2 в больших объемах часто применяются метод мокрого химического синтеза, который позволяет контролировать размер кристаллов и состав легирующих примесей. Однако мокрый химический синтез требует соблюдения жестких условий, таких как высокие давление и температура синтеза и использование опасных химических агентов, что ограничивает его применение на практике. В отличие от метода мокрого химического синтеза, метод химической

эксфолиации может производить тонкий высокодефектный MoS_2 при атмосферном давлении и комнатной температуре, но его применение в крупномасштабном производстве ограничено из-за неравномерного распределения толщины чешуек и низкого выхода продукции. Плазменная обработка часто сталкивается с проблемами масштабируемости, высокой стоимости оборудования и безопасности производства. Следовательно, необходимо искать новый, простой, “зеленый”, безопасный и недорогой метод синтеза тонкого высокодефектного MoS_2 . Обработка непрерывным электромагнитным излучением в видимом диапазоне является перспективным подходом, так как она недорогая, “зеленая”, доступная и позволяет точно определить область модификации материалов без использования масок или фоторезистов, которые часто применяются при изготовлении устройств. Кроме того, обработка непрерывным электромагнитным излучением открывает возможность использования солнечной энергии для недорогого и экологичного синтеза тонкого высокодефектного MoS_2 .

Современные подходы к получению гибридных наноструктур на основе тонкого MoS_2 можно разделить на четыре категории:

- физические методы: физическое осаждение металла и смешивание/нанесение готовых металлических наночастиц;
- химические методы: сольвотермальный метод, метод самосборки и химическое восстановление при воздействии микроволнового излучения;
- спонтанное восстановление наночастиц;
- метод фотохимического синтеза с помощью электромагнитного излучения.

Среди них самыми экологичными и простыми являются методы спонтанного восстановления металлов и фотохимический синтез, в которых MoS_2 действует как (фото)катализатор, а ионы металлов могут быть напрямую восстановлены и нанесены на поверхность MoS_2 без использования химических восстановителей, что уменьшает стоимость и упрощает технологию. В фотохимическом синтезе часто используется непрерывное видимое излучение в качестве источника фотонов для изучения возможности применения солнечной энергии в синтезе. Несмотря на многочисленные методы уменьшения толщины, введения дефектов и создание гибридных структур до сих пор не существует недорогого, безопасного, экологичного и простого метода получения гибридных высокодефектных структур на основе тонких MoS_2 под действием непрерывного видимого излучения.

Цель и задачи исследования. Целью работы является получение гибридных высокодефектных наноструктур на основе MoS_2 под воздействием непрерывного видимого излучения.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить механизм введения дефектов на поверхность MoS_2 на воздухе непрерывным видимым лазерным излучением и изучить влияние теплопроводности подложек на этот процесс.
2. Разработать метод локального осаждения наночастиц серебра на MoS_2 и оценить фотокаталитическую эффективность структуры Ag/MoS_2 в реакции димеризации 4-нитробензентиола.
3. Разработать метод и исследовать механизм истончения MoS_2 и создания дефектов на его поверхности непрерывным видимым излучением в воде и растворе FeCl_3 .
4. Оценить электрокаталитическую эффективность MoS_2 после фототравления в растворе FeCl_3 в реакции электрогенерации водорода из воды.
5. Разработать метод локального осаждения наночастиц оксида железа на MoS_2 .
6. Исследовать механизм образования доменов с разными контактными разностями потенциалов (КРП) на подложке.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые установлено, что при уменьшении теплопроводности подложек порог вырезания лазером объемного MoS_2 на воздухе уменьшается, а диаметр отверстия увеличивается вследствие фототермического эффекта.
2. Впервые разработан метод формирования наноструктуры серебра на MoS_2 с высоким пространственным разрешением без дополнительных воздействий, таких как фотоны или химические восстановители.
3. Впервые разработан метод истончения многослойного MoS_2 и получения наночастиц на его поверхности в растворе FeCl_3 под действием непрерывного видимого излучения и выявлен механизм этих процессов.
4. Впервые обнаружено влияние угла вращения между двухслойным графеном и объемным высокоориентированным пиролитическим графитом (ВОПГ) на адсорбцию углеводородов и контактную разность потенциалов ВОПГ.

Теоретическая значимость работы:

Рассмотренные механизмы формирования тонких высокодефектных слоев MoS_2 и осаждения металлических структур на его поверхности с помощью непрерывного видимого излучения позволяют развивать физические и математические теории изучения взаимодействия фотонов с веществом.

Практическая значимость работы:

1. Установленная зависимость диаметра отверстия на различных подложках: полидиметилсилоксане, оксиде индия-олова и SiO_2/Si от мощности и длины лазера в методе истончения многослойного MoS_2 на воздухе непрерывным лазером позволила усовершенствовать оборудование для получения тонкого высокодефектного MoS_2 на воздухе.
2. Разработанный метод осаждения наночастиц серебра на объемный MoS_2 с высоким пространственным разрешением без химических восстановителей пригоден для создания фотокатализатора в реакции димеризации 4-нитробензентиола.
3. Продемонстрирована возможность использования метода фототравления MoS_2 в растворе FeCl_3 для создания катализатора в реакции электрогенерации водорода из воды.

Методы исследования: В данной работе использовались следующие методы: аналитические методы, методы синтеза, метод моделирования процесса обработки MoS_2 лазером. Для характеристики и получения образцов использовались следующие техники: атомно-силовая, электронная и оптическая микроскопии, рамановская спектроскопия, механическая эксфолиация материалов, лазерная обработка, метод зонда Кельвина, циклическая вольтамперометрия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что при облучении MoS_2 на оксиде индия-олова лазером 532 нм с мощностью 8 мВт и 100х объективом на воздухе локальная температура увеличивается на $385 \pm 8^\circ\text{C}$, что приводит к реакции окисления MoS_2 вследствие фототермического эффекта.
2. Индикатор фотокаталитической активности модифицированного MoS_2 на SiO_2/Si лазером 633 нм с мощностью 9 мВт на воздухе, функционализированного серебряными наночастицами, в реакции димеризации 4-нитробензентиола достигает значения $93 \pm 6\%$, которое приблизительно в три раза больше, чем у серебряных наночастиц без MoS_2 , что обусловлено выравниванием электронных уровней модифицированного MoS_2 и серебряных наночастиц.
3. Установлено, что вследствие фотохимического эффекта причиной окисления MoS_2 в растворе FeCl_3 под действием лазера является генерация $\bullet\text{OH}$ радикалов из Fe^{2+} и H_2O_2 в реакции Фентона, которые получены из Fe^{3+} и $\bullet\text{O}_2^-$ радикалов, генерируемых в реакции фотокаталитического расщепления воды в присутствии MoS_2 .
4. Установлено, что адсорбция углеводородов из воздуха на поверхности ВОПГ является причиной образования доменов с разными КРП на ВОПГ, образование которых связано с разными углами вращения между бислойным графеном и объемным ВОПГ.

Личный вклад. Результаты, представленные на защиту, были получены автором работы лично, либо при непосредственном его участии.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с паспортом специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (отрасль науки – химическая) и включает в себя оригинальные результаты по следующей области исследования:

3.1. Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирования наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов.

3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов.

3.3. Исследование фазовых равновесий и поверхностных явлений в наноматериалах.

3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается результатами экспериментов и моделирования. Полученные результаты согласуются с имеющимися данными в отечественной и зарубежной научной литературе. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: международная научно-техническая молодежная конференция "Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения, Томск, 10.2022; XXIV международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 05.2023; всероссийская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света «Комбинационное рассеяние - 95 лет исследований», Новосибирск, 06.2023; четвертая всероссийская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл», Новосибирск, 08.2023.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 3х публикациях в журналах Q1:

1. **Tran, T. H.** et al. Twisted graphene in graphite: Impact on surface potential and chemical stability / **T. H. Tran**, R. D. Rodriguez, M. Salerno, A. Matković, C. Teichert, E. Sheremet // Carbon. – 2021. – Vol. 176. – P. 431–439.
2. **Tran T.-H.** Laser-Induced photothermal activation of multilayer MoS₂ with spatially controlled catalytic activity / **T.-H. Tran**, R. D Rodriguez, N. E Villa, S. Shchadenko, A. Averkiev, Y. Hou, T. Zhang, A. Matkovic, E. Sheremet // J. Colloid Interface Sci. Elsevier BV. – 2024. – Vol. 654. – P. 114–123.

3. **Tran, T.-H.** Defect Engineering and Nanostructure Functionalization of MoS₂ via a Photochemical Fenton Process **Tran, T.-H.**, Rodriguez RD, Garcia A., Ma Q., Zhang T., Wang R., Shemermet E. Nanoscale. – 2025. Vol. 17. – № 18. – P. 11721-11730.

Всего автором за период обучения в аспирантуре опубликована 21 работа в рецензируемых изданиях, индексируемых Scopus, одна глава в книге.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Работа описана на 126 страницах, содержит 58 иллюстраций, 2 таблицы. В работе процитированы 141 литературный источник. В структуру первой главы входит обзор литературы. Во второй главе, показаны методы и подходы исследования. В главах 3, 4 и 5 представлены экспериментальные результаты, их обсуждение и анализ, заключение. В конце работы собрано общее заключение, перечень сокращений и обозначений библиографический список.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору ИШХБМТ ТПУ Р.Д. Родригесу за помощь, плодотворную совместную работу и всестороннюю поддержку, а также соруководителю научной группы – профессору ИШХБМТ ТПУ Е.С. Шермет. Автор благодарит директора ИШХБМТ ТПУ, доцента М.Е. Трусову и профессора М.С. Юсубова за помощь в оснащении лаборатории и поддержку инициатив. Также автор выражает благодарность Н.Е. Вилле, А. Гарсии, А.А. Аверкиеву, Г. Мурастову, Д.Л. Чешеву, А. Aslam, А. Matkovic, С. Teichert, М. Salerno за выполнение некоторых экспериментальных работ, предоставление образцов и оборудования и поддержку, и всему коллективу группы TERS-team и школы ИШХБМТ за поддержку и помощь в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследуемой темы, поставлены цель и задачи исследования; отражены научная новизна, теоретическая и практическая ценность исследуемой темы; представлены положения, выносимые на защиту, а также степень достоверности и апробация полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования. Описаны структура и свойства MoS₂, методы получения тонкого высокодефектного MoS₂ и технологии обработки и формирования гибридных наноструктур на основе тонких слоев MoS₂.

Во второй главе описаны использованные материалы, методы получения тонкого высокодефектного MoS₂ и гибридных наноструктур на основе тонких слоев MoS₂, методы исследования физико-химических свойств материалов.

Третья глава посвящена изучению механизма модификации непрерывным видимым лазерным излучением MoS_2 на воздухе и локального осаждения наночастиц серебра на их поверхности.

Для изучения процесса лазерной модификации MoS_2 на воздухе сначала необходимо определить механизм этого процесса, который может быть фототермическим или фотохимическим. В случае фототермического механизма, диаметр и глубина отверстия, созданного лазером должны увеличиться при повышении температуры подложки. Тогда как при доминировании фотохимического механизма диаметр и глубина отверстия не меняются при изменении температуры подложки. Для определения механизма лазерной обработки, многослойный MoS_2 на оксиде индия-олова (ОИО) был помещен на нагревательный столик и облучен лазером с длиной волны 532 нм с мощностью 6 мВт после 100х объектива при различных температурах подложки, как показано на рис. 1а.

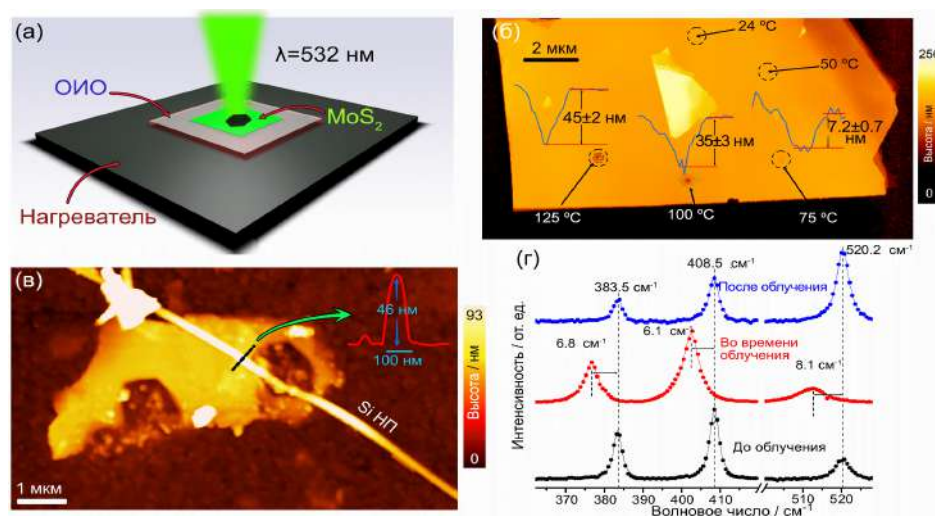


Рисунок 1. (а) Схема эксперимента по лазерной обработке чешуйки MoS_2 на ОИО при нагреве; (б) АСМ-изображения топографии чешуек MoS_2 после лазерного облучения при различных температурах подложки и профили высоты (вставка); (в) АСМ-изображение чешуек MoS_2 с кремниевой нанопроволокой (КН) на ОИО после лазерного облучения лазером 532 нм с мощностью 8 мВт; (г) рамановские спектры (РС) КН и MoS_2 до, во время и после лазерной обработки.

Изображение атомно-силовой микроскопии (АСМ) на рис. 1б показывает, что при 24 °C и 50 °C не наблюдается изменение топографии MoS_2 . Однако, начиная с 75 °C, лазерная обработка приводит к формированию шестиугольных отверстий на MoS_2 , латеральный размер и глубина которых увеличиваются по мере повышения температуры. Глубина отверстий увеличилась с $7,2 \pm 0,7$ нм до 45 ± 2 нм при повышении температуры с 75 °C до 125 °C, о чем свидетельствуют профили высоты, показанные на вставках на рис. 1б. Эти результаты подтверждают преобладание фототермического

эффекта при облучении многослойного MoS₂ непрерывным лазером с длиной волны 532 нм на воздухе.

В условиях фототермического механизма модификации решающее значение для фундаментального понимания этого процесса играет локальная температура во время облучения. Для точного измерения локальной температуры на месте облучения могут применяться КН благодаря их высокой устойчивости. На основе смещения положения их рамановских пиков можно рассчитать локальную температуру. Под воздействием непрерывного лазера с длиной волны 532 нм с мощностью 8 мВт при комнатной температуре успешно было сформировано два шестиугольных отверстия, которые показаны на рис. 1в.

РС КН и MoS₂ до, во время и после лазерной обработки показаны на рис. 1г. Во время лазерной обработки положения пика LO КН и основных рамановских мод MoS₂ (E_{2g}^1 и A_{1g}) смещаются в область низких частот, что указывает на повышение температуры. Исходя из положения рамановского пика LO КН была рассчитана локальная температура КН во время лазерной обработки, которая увеличилась на 369 ± 17 °С от начального значения (комнатная температура 24 °С). Локальная температура MoS₂ также была оценена по сдвигу рамановских пиков MoS₂. По сдвигу по рамановских мод E_{2g}^1 и A_{1g} показано, что температура увеличилась на 375 ± 6 °С и 385 ± 8 °С, соответственно. Таким образом локальная температура при лазерной обработке составила 393 ± 17 °С, что превышает температуру окисления MoS₂ на воздухе (330 °С). Эти результаты еще раз подтверждают доминирующую роль фототермического эффекта. Положение пиков LO, E_{2g}^1 и A_{1g} до и после лазерной обработки не изменилось, что исключает влияние дефектов, созданных лазером, на оценку локальной температуры. Полученные результаты демонстрируют эффективность использования КН в качестве температурного наносенсора для точного измерения локальной температуры во время лазерной резки.

Для обработки, исследования и применения 2D-материалов требуется подложка, однако до сих пор ее влияние на лазерную обработку на воздухе не было изучено. На воздухе непрерывным лазером проводилась лазерная обработка MoS₂ на подложках с различными теплопроводностями: полидиметилсилоксан – ПДМС (теплопроводность $0,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ОИО ($0,84 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), Si/SiO₂ ($308 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и ВОПГ ($1910 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Полученные результаты эксперимента согласуются с результатами моделирования которые показали, что при увеличении теплопроводности подложки локальная температура уменьшается, а пороговая мощность лазерного излучения, необходимая для вырезания MoS₂ лазером увеличивается вследствие фототермического эффекта. Установлена зависимость диаметра отверстия MoS₂ на разных подложках ПДМС, ОИО, Si/SiO₂, вырезанного

непрерывным лазером с разными длинами волн (457, 532, 633 нм), от мощности лазера. Эти результаты подробно представлены в диссертации.

На следующем этапе было продемонстрировано каталитическое образование наноструктуры Ag в заданной области на MoS₂ под действием лазерного облучения. Для этого, многослойная чешуйка MoS₂ на подложке Si/SiO₂ облучалась лазером с длиной волны 532 нм на воздухе, потом образец погружался в раствор AgNO₃ в темноте на 5 минут. На изображении АСМ показаны образцы после лазерной обработки в заданной области (рис. 2а) и после выдерживания в AgNO₃ (рис. 2б). Видно, что после погружения в AgNO₃ появилась наноструктура серебра, состав которой был подтвержден с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Необходимо отметить, что эксперимент проводился в темноте, морфология MoS₂ не изменилась, а следовательно, образование наноструктуры серебра связано с каталитическим восстановлением ионов Ag⁺ без внешних воздействий, таких как фотоны или химические восстановители. Этот результат доказывает, что данный метод осаждения серебра экологически чистый и простой.

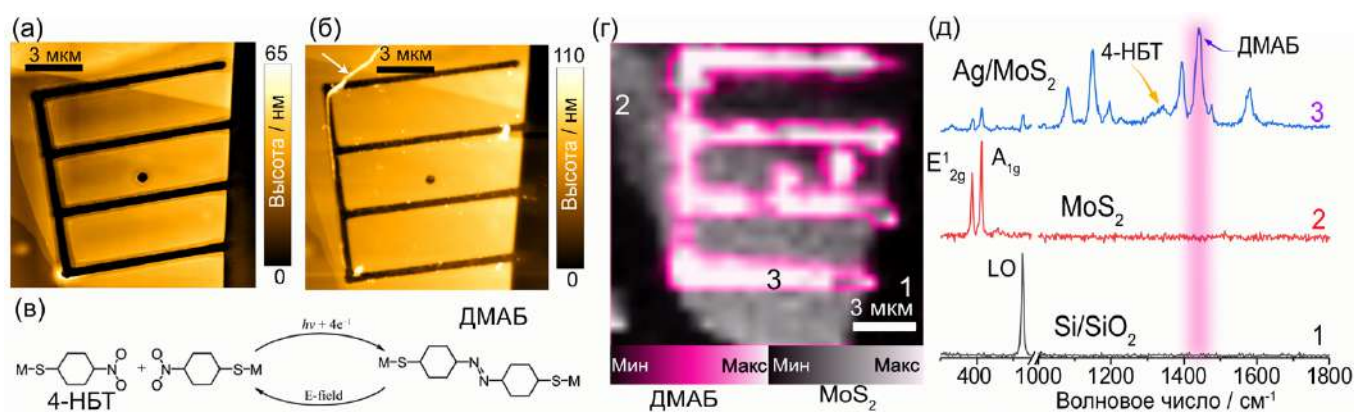


Рисунок 2. АСМ-изображения топографии многослойного MoS₂ на Si/SiO₂: а) после лазерного облучения; б) после выдерживания в AgNO₃ в темноте в течение 5 минут; в) фотокаталитическая реакция димеризации 4-нитробезентиола (4-НБТ) в 4-4 димеркаптоазобензол (ДМАБ); г) Рамановская карта образца после погружения полученной структуры в 4-НБТ в течение 3 часов в темноте; д) РС трех областей, отмеченных на рис. 2г.

Для оценки фотокаталитической активности полученной структуры использовалась реакция димеризации 4-НБТ в ДМАБ, которая представлена на рис. 2в. Эта реакция была выбрана, так как ДМАБ является важным элементом для производств фармацевтического препарата парацетамола. Рамановская карта наноструктур Ag/MoS₂, функционализированных 4-НБТ, на рис. 2г отображает распределение MoS₂ (серый цвет) и ДМАБ (розовый цвет). Наноструктуры Ag/MoS₂ фотокаталитически активны и пространственно ограничены областью облучения лазером, что демонстрирует локальное формирование наноструктур серебра в заданной области и

фотокаталитическую димеризацию 4-НБТ с высоким пространственным разрешением. На рис. 2д представлены РС, полученные с областей 1, 2 и 3 карты РС на рис. 2г. В области 3 (область дефектов, индуцированных лазером) наблюдается сигнал молекулы 4-НБТ и ее фотокаталитическое превращение в ДМАБ, что доказывает эффективность лазерной обработки. После лазерной обработки MoS_2 на Si/SiO_2 лазерами 457 и 633 нм, локальная активация MoS_2 также наблюдается. Однако она возможна только при облучении MoS_2 на подложке Si/SiO_2 . Для MoS_2 на подложках ОИО и ПДМС активация не локальная, что связано с повышением температуры в граничной области на ОИО и ПДМС.

Также была проведена оценка фотокаталитической эффективности наноструктур Ag/MoS_2 в реакции димеризации 4-НБТ в ДМАБ на различных подложках, облученных лазером с разными длинами волн. Результаты показывают, что наноструктуры Ag/MoS_2 имеют высокую фотокаталитическую эффективность (таблица 1). Индикатор фотокаталитической активности наноструктуры Ag/MoS_2 на Si/SiO_2 , облученной лазером 633 нм с мощностью 8,4-9,2 мВт на воздухе в реакции димеризации 4-нитробензентиола, достигает высокого значения $93 \pm 6 \%$, которое приблизительно в три раза больше, чем у стандартных серебряных наночастиц без MoS_2 ($35 \pm 3\%$), что обусловлено электронной совместимостью лазерно-модифицированного MoS_2 и серебряных наночастиц.

Таблица 1. Индикатор фотокаталитической активности в реакции димеризации 4-НБТ в ДМАБ наноструктуры Ag/MoS_2 на разных подложках, облученной лазером с разными длинами волн.

	Индикатор фотокаталитической эффективности	Подложки	Длина волны лазера (нм)	Мощность лазера (мВт)
Ag	$35 \pm 3\%$			
Ag/MoS_2 на Si/SiO_2	$93 \pm 6\%$	Si/SiO_2	633	8,4-9,2
Ag/MoS_2 на Si/SiO_2	$93 \pm 4\%$	Si/SiO_2	532	10,8-11,9
Ag/MoS_2 на Si/SiO_2	$79 \pm 3\%$	Si/SiO_2	457	10,6-11,9
Ag/MoS_2 на ОИО	$77 \pm 3\%$	ОИО	633	8,4-9,2
Ag/MoS_2 на ОИО	$77 \pm 3\%$	ОИО	532	10,8-11,9
Ag/MoS_2 на ОИО	$92 \pm 5\%$	ОИО	457	10,6-11,9
Ag/MoS_2 на ПДМС	$83 \pm 2\%$	ПДМС	633	8,4-9,2
Ag/MoS_2 на ПДМС	$90 \pm 3\%$	ПДМС	532	10,8-11,9
Ag/MoS_2 на ПДМС	$84 \pm 3\%$	ПДМС	457	10,6-11,9

Так в третьей главе был показан фототермический механизм обработки многослойного MoS_2 непрерывным видимым лазером на воздухе, влияние теплопроводности подложек на этот процесс и осаждение серебряных наночастиц на дефектах, созданных лазером на воздухе. Однако, требуемая мощность лазера для создания дефектов на MoS_2 на ВОПГ на воздухе достаточно большая (больше 10 мВт), следовательно, необходимо найти другой метод обработки, требующий меньшую мощность лазера, что будет рассмотрено в четвертой главе.

Четвертая глава посвящена получению тонких слоев MoS_2 в растворе и локальному осаждению наночастиц оксида железа на их поверхность с помощью непрерывного видимого излучения.

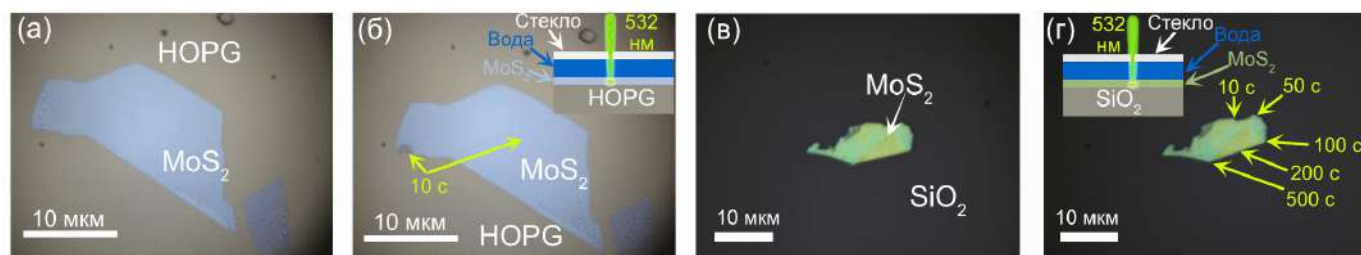
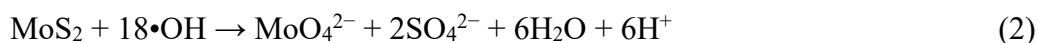
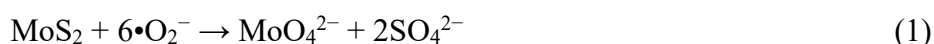


Рисунок 3. Оптические изображения многослойной чешуйки MoS_2 на ВОПГ (а) до и (б) после лазерного облучения в воде при 0,1 мВт в течение 10 секунд лазером 532 нм через 100х объектив; оптические изображения многослойной чешуйки MoS_2 на SiO_2/Si (в) до и (г) после лазерного облучения в воде при тех же условиях в течение 10, 50, 100, 200 и 500 секунд (вставка на (б) и (г): схема эксперимента; стрелки показывают места облучения).

В главе 3 была продемонстрирована возможность формирования высокодефектного MoS_2 на различных подложках при лазерной обработке на воздухе. Однако следует отметить, что из-за фототермического эффекта требуемая мощность лазера для модификации MoS_2 на ВОПГ оказывается относительно высокой (> 10 мВт после объектива с увеличением $\times 100$). Это делает актуальным поиск альтернативных подходов, позволяющих снизить требования мощности к лазерному воздействию при сохранении уровня дефектности материала. В связи с этим предложен метод модификации MoS_2 в водной среде, направленный на реализацию процесса лазерно-индуцированного травления. Сначала было необходимо изучить влияние лазерного излучения на MoS_2 в воде. Для этого MoS_2 на подложке ВОПГ был облучен в воде с помощью лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 0,1 мВт в течение 10 секунд через 100х объектив. На рис. 3а-б видно, что лазерная обработка привела к травлению MoS_2 в облученной области. Нужно отметить, что мощность лазера 0,1 мВт значительно ниже порога мощности лазера, необходимого для модификации MoS_2 на ВОПГ на воздухе (выше 10 мВт). Этот результат говорит о другом механизме

модификации – фотохимическом. Для его подтверждения (исключения фототермического эффекта), проводился тот же эксперимент для MoS₂ на подложке SiO₂/Si, имеющей более низкую теплопроводность – 308 Вт·м⁻¹·К⁻¹, чем у ВОПГ – 1910 Вт·м⁻¹·К⁻¹. В отличие от MoS₂ на ВОПГ в оптическом изображении MoS₂ на SiO₂/Si после длительного воздействия лазера (500 секунд) (рис. 3в-г) изменения MoS₂ не наблюдались, что подтверждает доминирующий фотохимический механизм в лазерной обработке MoS₂ в воде.

В фотохимическом механизме важно определить протекающие реакции. Для этого, было проведено измерение методом парамагнитного резонанса. Результат измерения показывает присутствие активных форм кислорода (АФК), таких как •O₂⁻ и •ОН, которые окисляют MoS₂ в соответствии со уравнениями реакции (1) и (2):



Несмотря на малые энергетические затраты в процессе фототравления MoS₂ в воде, этот процесс еще недостаточен для практических применений, из-за малой области травления (см. рис. 3а-б). Следовательно, для масштабирования метода необходимо увеличить эффективность фототравления MoS₂. В соответствии с реакциями (1) и (2), для увеличения эффективности получения тонких слоев MoS₂ в растворе необходимо увеличить эффективность генерации АФК. Одними из самых распространенных методов генерации АФК являются реакции Фентона, которые представлены в уравнениях (3), (4). Однако, традиционные реакции Фентона имеют серьезные недостатки, такие как: низкая скорость восстановления Fe²⁺ вследствие низкой константы скорости реакции между Fe³⁺ и H₂O₂ (см. уравнение (4)) и высокий расход реагентов Fe²⁺ и H₂O₂, что существенно увеличивает затраты. Эти недостатки можно устранить путем генерации •O₂⁻ радикалов, приводящей к восстановлению Fe²⁺ из Fe³⁺ и образованию H₂O₂ (уравнения (5), (6)). Известно, что •O₂⁻ генерируются при воздействии электромагнитного излучения на MoS₂ в воде, поэтому была выдвинута гипотеза о возможности генерации АФК на основе реакции Фентона без Fe²⁺ и H₂O₂ для получения высокодефектных тонких слоев MoS₂.



Для проверки этой гипотезы многослойный MoS₂ был облучен лазером 532 нм с мощностью 0,1 мВт в течение 10 с в растворе FeCl₃. Из рис. 4а-б видно, что фототравление MoS₂ более эффективно в растворе FeCl₃, чем в воде. Площадь травления многократно больше, чем площадь пучка лазера

(диаметр пучка ~ 700 нм), что свидетельствует об эффективности данного метода. На рис. 4в представлена схема механизма фототравления MoS_2 в FeCl_3 , в котором можно выделить следующие этапы:

- поглощение фотонов MoS_2 приводит к образованию свободных электронов (e^-) и дырок (h^+);
- растворенный O_2 реагирует с фотогенерированным e^- , в результате чего образуются радикалы супероксидов – $\cdot\text{O}_2^-$;
- $\cdot\text{O}_2^-$ радикалы реагируют с электронами и протонами (H^+), что приводит к образованию гидроксильных ионов – OH^- и перекиси водорода – H_2O_2 (уравнение (6)), которая является критическим реагентом в реакции Фентона;
- Fe^{2+} , необходимый для запуска реакции Фентона, образуется либо путем восстановления Fe^{3+} через радикалы $\cdot\text{O}_2^-$ (уравнение (5)), либо напрямую через фотовозбужденные электроны в MoS_2 ;
- сильные окисляющие радикалы $\cdot\text{OH}$ образуются в результате реакции Фентона между Fe^{2+} и H_2O_2 (уравнение (3));
- радикалы $\cdot\text{OH}$ окисляют MoS_2 , что приводит к образованию ионов Mo^{6+} и сульфатов – SO_4^{2-} (уравнение (2)).

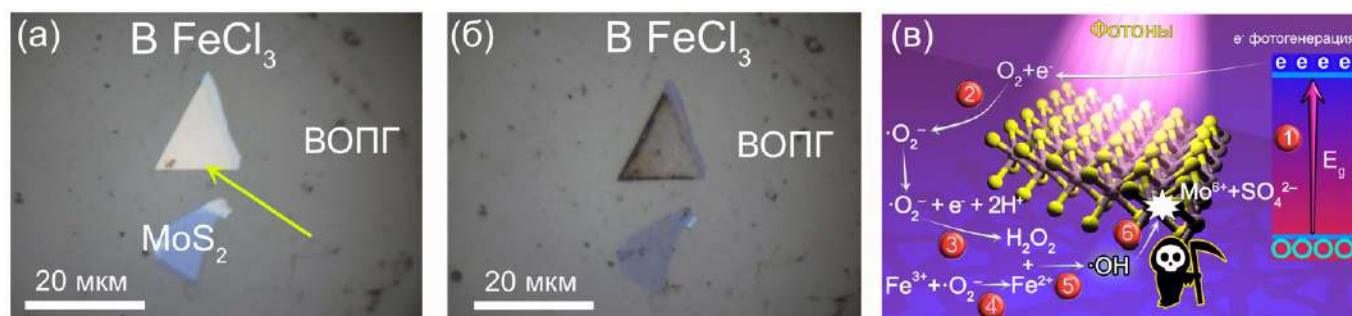


Рисунок 4. Оптические изображения многослойной чешуйки MoS_2 на WO_3 (а) до и (б) после лазерного облучения в FeCl_3 при 0,1 мВт в течение 10 секунд лазером с длиной волны 532 нм через 100х объектив (стрелка показывает область облучения); (в) механизм фототравления.

Следовательно, в присутствии ионов Fe^{3+} и MoS_2 , система будет генерировать $\cdot\text{OH}$ в реакции Фентона для травления MoS_2 без добавления Fe^{2+} и H_2O_2 . Результаты измерения методом электронного парамагнитного резонанса и с использованием ловушек радикалов $\cdot\text{OH}$ подтверждают критическую роль $\cdot\text{OH}$ в процессе фототравления MoS_2 . Важно отметить, что травление MoS_2 в FeCl_3 без воздействия лазера не наблюдалось, что доказывает ключевую роль света в фототравлении. Эти результаты подтверждают выдвинутую гипотезу и механизм фототравления MoS_2 в FeCl_3 под воздействием лазера.

Необходимо отметить, что плотность мощности лазера $\sim 2 \cdot 10^4$ Вт/см² в данном эксперименте намного выше, чем плотность мощности солнечного излучения на поверхности Земли, которая составляет примерно 0,14 Вт/см². Для изучения возможности использования видимого света для экологически чистого и экономически выгодного крупномасштабного фототравления была использована галогенная лампа как источник видимого электромагнитного излучения. На рис. 5а-б представлены оптические изображения MoS₂ на ВОПГ в растворе FeCl₃ до и после воздействия галогенной лампы. Видно, что многослойный MoS₂ подвергся травлению во время освещения в растворе FeCl₃. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) протравленного MoS₂ в точке (I), механически отслоенного монослойного и многослойного MoS₂ показаны на рис. 5в. Спектры ФЛ, нормализованные к пику E¹_{2g} MoS₂, показывают значительный синий сдвиг, уширение пика и увеличение интенсивности ФЛ в точке (I) в протравленном образце, что согласуется с уменьшением толщины MoS₂. Синий сдвиг и уширение пика ФЛ можно объяснить созданными дефектами или присутствием наночастиц на поверхности MoS₂ в результате фототравления. Уширение пика ФЛ также может быть связано с образованием оксида железа после фототравления, которое было подтверждено результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. После фототравления в FeCl₃ интенсивность ФЛ MoS₂ в точке (I) увеличивалась в 28 раз.

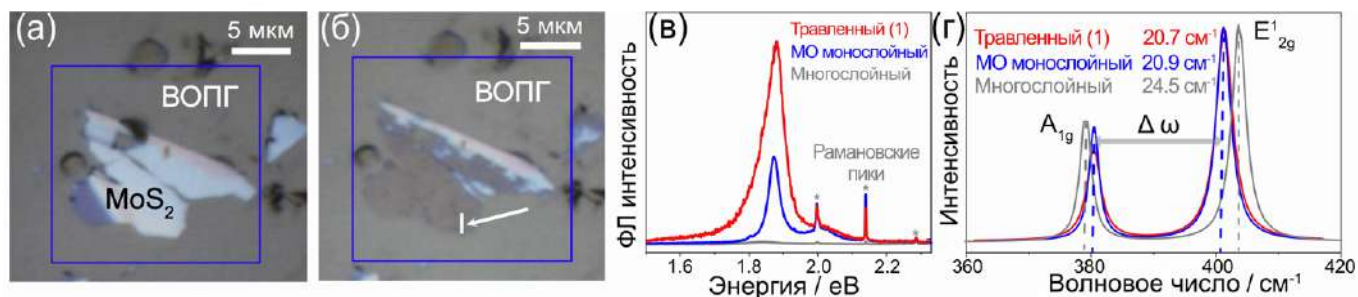


Рисунок 5. Оптические изображения MoS₂ на ВОПГ (а) до и (б) после воздействия галогенной лампы в растворе FeCl₃; спектры (в) ФЛ и (г) РС фототравленного MoS₂ в точке (I) на рис. 5б, механически отслоенного монослойного и многослойного MoS₂.

РС на рис. 5г показывают пики E¹_{2g} (внутриплоскостные колебания атомов Mo и S) и A_{1g} (внеплоскостные колебания атома S) как для протравленного MoS₂ в точке (I), механически отслоенного монослойного и многослойного MoS₂. Разница в положении между этими пиками позволяет косвенно определить толщину слоя. Значения этой разницы для механически отслоенного монослойного и фототравленного MoS₂ в точке (I) одинаковы и составляют $20,9 \pm 0,7$ см⁻¹, что подтверждает наличие монослоя MoS₂ в точке (I) после фототравления в FeCl₃. Кроме того, ширина пиков E¹_{2g} и A_{1g} протравленного MoS₂ в точке (I) составляет $2,9 \pm 0,4$ см⁻¹ и $3,29 \pm 0,4$ см⁻¹, соответственно, что выше, чем значения для механически отслоенного монослойного MoS₂ $1,98 \pm$

$0,4 \text{ см}^{-1}$ и $2,90 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$. Это доказывает увеличение концентрации дефектов на MoS_2 после фототравления в FeCl_3 .

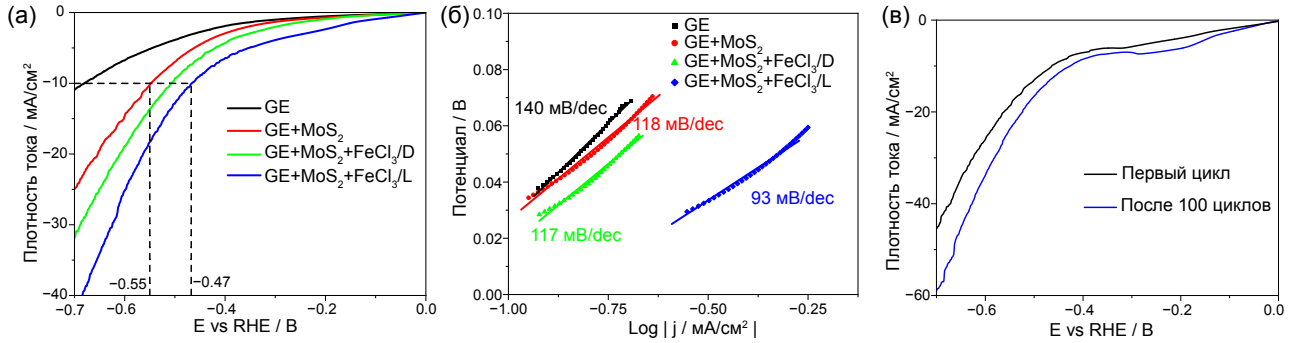


Рисунок 6. Вольт-амперометрические характеристики графитового электрода (GE), GE с MoS_2 ($\text{GE}+\text{MoS}_2$), $\text{GE}+\text{MoS}_2$ в FeCl_3 без воздействия света ($\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{D}$) и $\text{GE}+\text{MoS}_2$ в FeCl_3 под воздействием галогенной лампы ($\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{L}$), в реакции электрогенерации водорода из воды.

MoS_2 известен как перспективный катализатор в реакции электрохимической генерации водорода (HER), которая представлена следующими уравнениями (7), (8):



В работе была показана эффективность катализатора MoS_2 в HER до и после фототравления. После фототравления MoS_2 показывает улучшение каталитической эффективности (см. рис. 6а). Потенциал, при котором плотность тока равна 10 mA/cm^2 , перемещается с -0,55 до -0,47 В для MoS_2 после фототравления в FeCl_3 под воздействием галогенной лампы. Для понимания механизма HER, необходимо рассчитать наклоны Тафеля, которые выводятся из уравнения (9):

$$\eta = b \times \log(j) + a, \quad (9)$$

где η – потенциал (В), j – плотность тока (mA/cm^2), b – наклон Тафеля (мВ/dec).

Существуют три возможные стадии, определяющие кинетику HER: реакция Волмера ($b \approx 120 \text{ мВ/dec}$), реакция Хейровски ($b \approx 40 \text{ мВ/dec}$) и реакция Тафеля ($b \approx 30 \text{ мВ/dec}$). Для GE, $\text{GE}+\text{MoS}_2$, $\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{D}$ и $\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{L}$ наклоны Тафеля составили 140, 118, 117 и 93 мВ/dec соответственно (см. рис. 6б). У образца $\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{L}$ наблюдаются наименьший наклон Тафеля, равный 93 мВ/dec, что указывает на протекание реакций Волмера-Хейровски. Кроме того, после 100 вольтамперометрических циклов образец $\text{GE}+\text{MoS}_2+\text{FeCl}_3/\text{L}$ сохранил стабильные характеристики HER, что демонстрирует хорошую электрохимическую устойчивость (см. рис. 6в).

Кроме того, наблюдалось, что фототравление многослойного MoS_2 в растворе FeCl_3 под галогеновой лампой начинается с дефектов или краев. Для контроля области фототравления и осаждения оксида железа был использован лазер, индуцирующий локальные дефекты. Этот процесс схематически проиллюстрирован на рис. 7а, где вырезанные лазером отверстия на MoS_2 подвергались воздействию галогеновой лампы в FeCl_3 , что приводило к локальному травлению и росту наноструктуры. Оптические изображения на рис. 7б-в подтверждают начало фототравления с дефектов, созданных непрерывным лазером видимого излучения на воздухе. АСМ изображения на рис. 7г-е показывают увеличение диаметров отверстий, вырезанных лазером, с 0,65 мкм до 5 мкм после фототравления. Кроме того, шероховатость в области дефектов также увеличилась с $1,3 \pm 0,8$ нм до $6,5 \pm 1,5$ нм после фототравления. Увеличение шероховатости может быть результатом образования наночастиц железа. Разница в контрасте на фазовом изображении магнитно-силовой микроскопии на рис. 7ж указывает на наличие магнитных свойств в месте травления и осаждения наночастиц оксида железа.

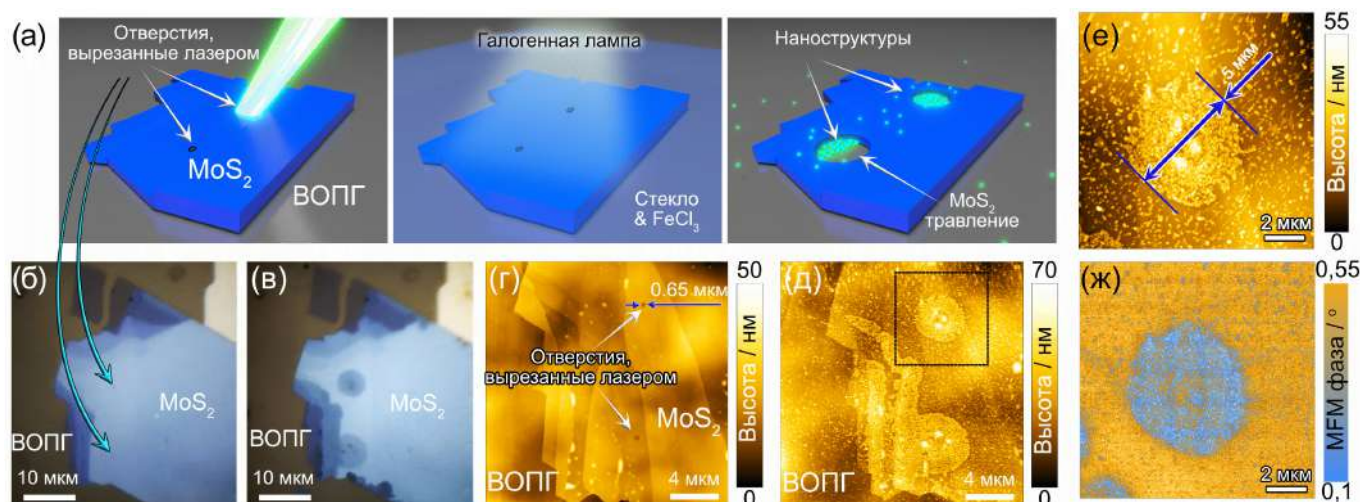


Рисунок 7. (а) Схема процесса локального фототравления многослойного MoS_2 и осаждения наночастиц оксида железа на его поверхности; оптические изображения MoS_2 до (б) и (в) после фототравления; АСМ-изображения до (г) (~650 нм) и после (д), (е) (~5 мкм) травления; (ж) фазовое изображение магнитно-силовой микроскопии.

Кроме того, было проведено фототравление MoS_2 на разных подложках. Фототравление MoS_2 на ВОПГ самое эффективное (см. рис. 8а). Известно, что эффективность фотохимической реакции зависит от концентрации свободных носителей заряда. Для исследования влияния подложки на концентрацию заряда в MoS_2 было проведено измерение методом зонда Кельвина, результаты которого представлены на рис. 8д. ВОПГ имеет КРП 239 ± 1 мВ, а MoS_2 – КРП 205 ± 1 мВ при толщине 5 нм и 133 ± 2 мВ при толщине 37,3 нм (см. рис. 8д). На основе КРП были рассчитаны

работы выхода ВОПГ $4,6 \pm 0,01$ эВ, MoS_2 $4,64 \pm 0,01$ эВ (5 нм) и $4,70 \pm 0,01$ эВ (37,3 нм). Поскольку работа выхода MoS_2 больше, чем у ВОПГ, электроны перемещаются из ВОПГ в MoS_2 при контакте, чтобы выровнять уровни Ферми. Этот перенос электронов создает изгиб электронной зоны MoS_2 на границе $\text{MoS}_2/\text{ВОПГ}$ (см. рис. 8е), увеличивая концентрацию электронов. Следовательно, травление происходит преимущественно на границе $\text{MoS}_2/\text{ВОПГ}/\text{вода}$, а не на границе базальной плоскости $\text{MoS}_2/\text{вода}$. Кроме того, отсутствие травления в облученных областях на границе $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{вода}$ (рис. 3в, г) исключает ключевую роль образования дефектов и подтверждает важность переноса электронов из ВОПГ в MoS_2 . По сравнению с ОИО, ВОПГ имеет лучший контакт с MoS_2 благодаря силе Ван-дер-Ваальса и низкой шероховатости (см. рис. 8ж), что облегчает перенос электронов из ВОПГ в MoS_2 . Определение КРП позволяет понимать фундаментальный механизм переноса электронов в MoS_2 фототравления MoS_2 ; однако на ВОПГ появляются домены с низкой КРП (см. рис. 8д), что может приводить к неправильному анализу электронной структуры MoS_2 и ВОПГ. Следовательно, необходимо исследовать причину образования этих доменов, которая представлена в следующей главе.

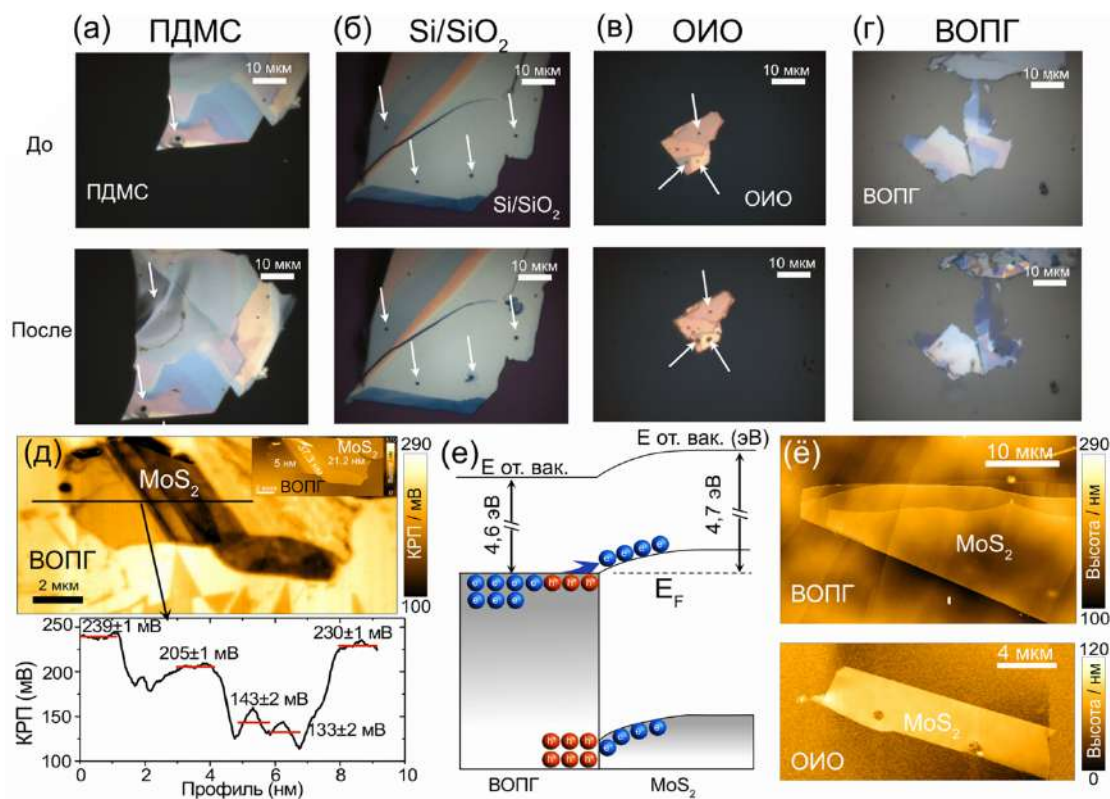


Рисунок 8. Оптические изображения MoS_2 на разных подложках (а) ПДМС, (б) Si/SiO₂, (в) ОИО; (г) ВОПГ до и после фототравления в FeCl_3 ; (д) изображение КРП многослойного MoS_2 на ВОПГ (вставка: АСМ изображение MoS_2) и профиль КРП; (е) схема электронных уровней MoS_2 на ВОПГ; (ж) АСМ изображения MoS_2 на ВОПГ и ОИО.

Пятая глава посвящена изучению происхождения образования доменов с разными КРП на поверхности ВОПГ.

Как показано выше, определение КРП методом Кельвина является важным для изучения механизма переноса электронов между двумерным материалом и подложкой. При измерении методом зонда Кельвина часто наблюдаются домены с меньшей КРП на ВОПГ (см. рис. 8д), образование которых может быть связано с природной структурой ВОПГ или адсорбцией веществ из окружающей среды.

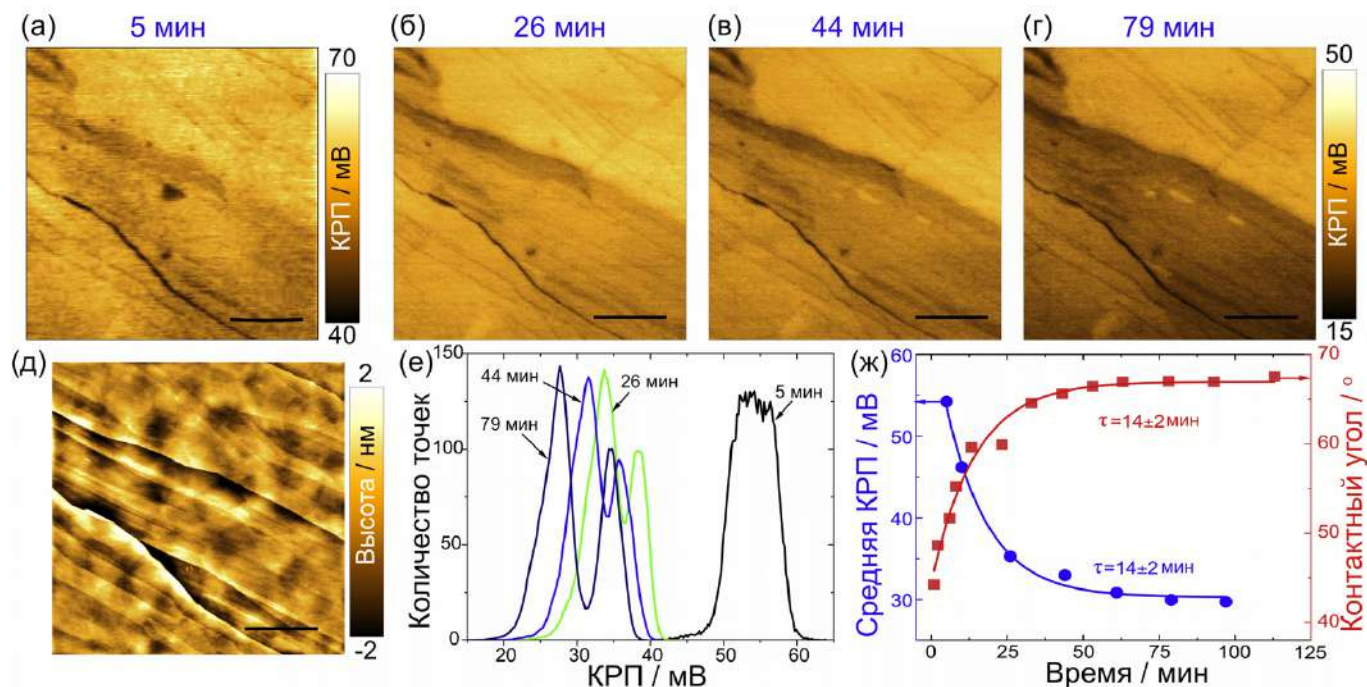


Рисунок 9. Изображения КРП в разные моменты времени с момента отшелушивания ВОПГ (а) 5 мин, (б) 26 мин, (в) 44 мин, (г) 79 мин. (д) Изображения топографии ВОПГ. (е) Распределение КРП по разным периодам с момента отшелушивания ВОПГ. (ж) Зависимость средней КРП и контактного угла, адаптированного из статьи, от времени.

Для проверки гипотезы адсорбции веществ из окружающей среды ВОПГ было проведено измерение ВОПГ методом зонда Кельвина в течение разных периодов времени после отшелушивания. На рис. 8а-г представлены типичные изображения КРП в разные периоды времени с момента отшелушивания ВОПГ. Первоначально распределение КРП по поверхности относительно однородно, затем контраст постепенно увеличивается, пока не стабилизируется приблизительно через 1 час. Эти результаты подтверждают, что адсорбция веществ из окружающей среды является причиной образования доменов. В литературе показано, что на ВОПГ могут адсорбироваться разные углеводороды: гопаны, стераны, арильные изопреноиды, углеводороды, содержащие группы СН,

карбонильные, карбоксильные и фенольные группы из воды или воздуха. Необходимо отметить, что образец был подготовлен на воздухе, поэтому адсорбция углеводородов из воздуха или воды неизбежна. Влияние воды на КРП ВОПГ также было изучено. Средний КРП увеличивается с уменьшением влажности, однако значительного изменения доменов на изображениях КРП не наблюдается, несмотря на значительное уменьшение влажности. АСМ поверхности на рис. 9д исключает существенное изменение топографии после адсорбции углеводородов.

Гистограмма распределения КРП в разные моменты времени представлено на рис. 9е. Бимодальное распределение возникало в промежуточные моменты времени (26, 44 и 79 мин), хотя в первые 5 мин распределение было одномодовым, что указывает на постепенное образование доменов с разными КРП. На рис. 9ж представлены зависимости КРП и контактного угла (КУ) с водой от времени, воспроизведенные из работы Ли Ж., Ван Ю. И., Козбиал Э. и др., в которой показано, что гидрофильность ВОПГ уменьшается после адсорбции углеводородов из воздуха. Оба процесса имеют одинаковую постоянную времени $\tau_{КУ} = \tau_{КРП} = 14 \pm 2$ мин, определенную при аппроксимации кривой в соответствии с выражением $y = A \cdot \exp(x/\tau) + y_0$. Эти результаты еще раз подтверждают, что причиной изменения КРП на поверхности ВОПГ является адсорбция углеводородов в воздухе. Подобная временная эволюция, показанная на рис. 8, наблюдалась на изображениях КРП при разных условиях в работах ученых из России, Италии и Австрии, что подтверждает вывод о том, что влияние адсорбции углеводородов на ВОПГ неизбежно и универсально.

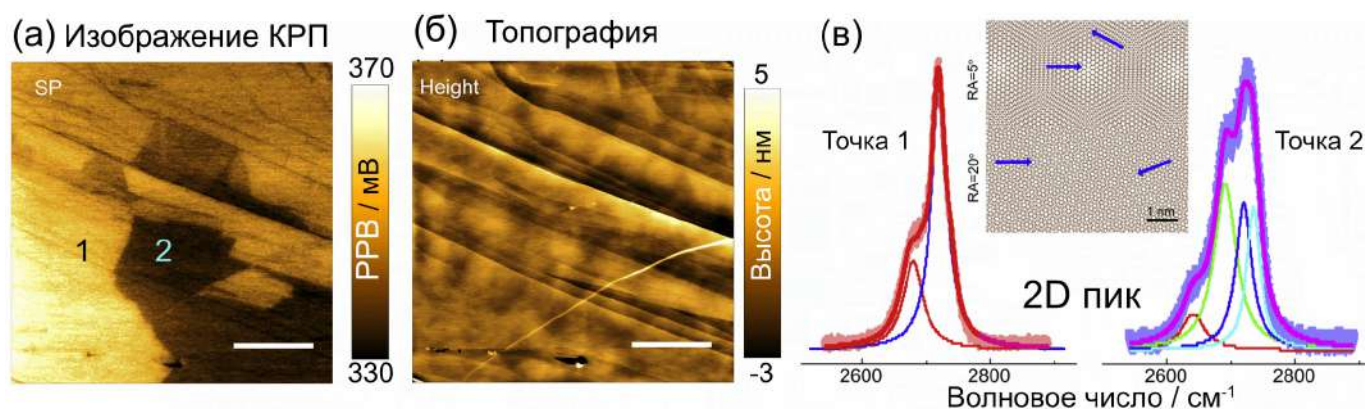


Рисунок 10. Изображение (а) КРП и (б) топографии ВОПГ, (в) РС ВОПГ в точках 1 и 2 на рис. 10а (вставка: муаровый узор графена с разными углами вращения; стрелки показывают адсорбционные центры).

Часто домены КРП имеют четкую границу, что предполагает их неслучайное образование (см. рис. 10а). Домены КРП также не видны на изображении топографии на рис. 10б. РС в точках 1 и 2, представленные на рис. 10в, показывают разные формы 2D пика, что может интерпретироваться как

различное число слоев графена или же отличия в связи между слоями. 2D-пик в точке 1 имеет форму, характерную для объемного ВОПГ с двумя пиками ($2677,5$ и $2720,4 \text{ см}^{-1}$), в точке 2 наблюдается четыре пика ($2640,8$, $2691,1$, $2720,1$ и $2735,3 \text{ см}^{-1}$). Форма 2D-пика в точке 2 предполагает смешанный характер двухслойного графена с объемным графитом, поскольку наблюдается тот же пик 2720 см^{-1} . РС в точке 2, доказывает наличие разделенного двухслойного графена на ВОПГ, так как другие факторы, такие как легирование, температура и механическое напряжение не влияют на форму 2D пика, а влияют на соотношения интенсивности или положение пиков. Причиной появления разделенного двухслойного графена на ВОПГ вероятно является отщепление ВОПГ. При этом наблюдается больший угол вращения между верхним двухслойным графеном и объемным графитом. Согласно научной литературе, чем больше угол вращения между слоями графена, тем больше адсорбционных центров на его поверхности, то есть больше углеводородов адсорбируется в этом месте, что приводит к уменьшению КРП (см. вставку на рис. 10в).

В заключении представлены основные результаты работы и выводы:

1. Доказано, что фототермический эффект доминирует в процессе обработки многослойного MoS_2 на воздухе с помощью непрерывного лазера видимого излучения, а также показано влияние теплопроводности подложки на этот процесс. Установлено, что при облучении MoS_2 на оксиде индия-олова лазером 532 нм с мощностью 8 мВт и $100\times$ объективом на воздухе, локальная температура увеличивается на $385 \pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к реакции окисления MoS_2 .
2. Установлено, что чем больше теплопроводность подложки, тем больше порог вырезания лазером и меньше диаметр отверстия, полученного с помощью лазера вследствие фототермического эффекта.
3. Разработан метод локального осаждения наночастиц серебра на дефектах MoS_2 , созданных непрерывным лазером видимого излучения на воздухе, без дополнительного воздействия фотонов и химических восстановителей. Продемонстрирована возможность использования полученной структуры в реакции димеризации 4-НБТ. Индикатор фотокаталитической активности модифицированного MoS_2 на Si/SiO_2 лазером 633 нм с мощностью 9 мВт на воздухе, функционализированного серебряными наночастицами, в реакции димеризации 4-нитробензентиола достигает значения $93 \pm 6\%$, которое почти в три раза больше, чем у стандартных серебряных наночастиц без MoS_2 , что обусловлено электронной совместимостью модифицированного MoS_2 и серебряных наночастиц.
4. Разработан метод фотохимического травления MoS_2 на основе реакции Фентона в растворе FeCl_3 без добавления Fe^{2+} и H_2O_2 , позволяющий получить монослойный MoS_2 из многослойного MoS_2 вследствие генерации $\bullet\text{OH}$. Продемонстрирована возможность использования метода

фототравления MoS_2 в растворе FeCl_3 для создания катализатора в реакции электрогенерации водорода из воды. Разработан метод локального осаждения магнитных наночастиц на MoS_2 , позволяющий функционализировать MoS_2 наночастицами оксида железа в заданных местах.

5. Установлено, что причиной образования доменов с меньшей разницей работ выхода на ВОПГ является адсорбция углеводородов из воздуха на поверхности ВОПГ, что связано с разными углами вращения между бислойным графеном и объемным ВОПГ.

В данной работе представлены новые методы синтеза гибридных высокодефектных структуры на основе тонких MoS_2 для (фото)каталитических применений, изучены механизмы лазерной обработки и влияние подложек на синтез. Результаты диссертации могут использоваться для фундаментального понимания процессов взаимодействия фотонов с материалом и создания высокоэффективных (фото)катализаторов.

Список публикаций по теме диссертации:

Публикации в изданиях, индексируемые Scopus:

1. **Tran, T.-H.** et al. Laser-Induced photothermal activation of multilayer MoS_2 with spatially controlled catalytic activity / **T.-H. Tran**, R. D. Rodriguez, N. E. Villa, S. Shchadenko и др. // Journal of colloid and interface science. – 2024. – Vol. 654. – P. 114-123. (Q1, IF = 9,4).
2. **Tran, T.-H.** Defect Engineering and Nanostructure Functionalization of MoS_2 via a Photochemical Fenton Process. **Tran, T.-H.**, Rodriguez RD, Garcia A., Ma Q., и др. // Nanoscale. – 2025. Vol. 17. – № 18. – P. 11721-11730. (Q1, IF =5,8)
3. **Tran, T. H.** et al. Twisted graphene in graphite: Impact on surface potential and chemical stability / **T. H. Tran**, R. D. Rodriguez, M. Salerno, A. Matković и др. // Carbon. - 2021. – Vol. 176. – P. 431–439. (Q1, IF =10,8).