

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

"Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)"

Физтех-школа физики и исследования им. Ландау

Образовательная программа "Квантовые наноструктуры, материалы и устройства"

Направление подготовки/специальность: 03.03.01 Прикладные математика и физика
(бакалавриат)

Направленность(профиль)подготовки: Фундаментальная и прикладная физика

Оптимизация получения монослоев графита и WSe_2

(бакалаврская работа)

Студент:

Дулебо Александр Иосифович

Научный руководитель:

Кунцевич Александр Юрьевич,

доктор физ.-мат. наук

Москва, 2021

1 Аннотация

Работа посвящена поиску оптимального пути получения монослоев WSe_2 и графена модификацией механического расслоения.

В работе представлено литературное сравнение разных способов механического расслоения Ван дер Ваальсовых кристаллов. Охарактеризованы методы, используемые в работе для исследования образцов. Отработано получение монослоёв WSe_2 методом Layer-engineered large-area exfoliation (LLE) и методом механического расслоения с помощью скотча. Проведено их сравнение по спектру фотолюминесценции. Удалось достигнуть устойчивого получения монослоев WSe_2 с латеральными размерами несколько сотен микрон, но более разупорядоченных по сравнению с полученными механическим расслоением.

Получены монослои графита(графен) с помощью метода LLE размером ~ 100 микрон. Проведено их исследование с помощью атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и транспортных измерений. Полученная подвижность $\sim 2000 \text{ см}^2/(\text{Vs})$ меньше чем в литературе для графена, перенесённого с помощью скотчка на SiO_2 .

Содержание

1	Аннотация	2
2	Введение. Постановка задачи	5
3	Литературный обзор методов механического расслоения	7
3.1	Механическое расслоение с использованием донорной липкой ленты	8
3.2	Механическое расслоение с использованием кислородной плазмы	9
3.3	Механическое расслоение с помощью металла	10
3.3.1	Layer-engineered large-area exfoliation(LLE) метод	11
3.3.2	Метод прямого отшелушивания	12
3.3.3	Неразрушающее расслоение	12
4	Методы, используемые в работе	14
4.1	Механическое расслоение чешуек	14
4.2	Транспортные измерения	16
4.2.1	Подготовка к транспортным измерениям	16
4.2.2	Методика	18
4.3	Оптические измерения	19
4.3.1	Фотолюминесценция	19
4.3.2	Комбинационное рассеяние	20
4.4	АСМ	21
5	WSe₂	22
5.1	Подготовка образцов	22
5.2	АСМ анализ	22
5.3	Спектр рамановского рассеяния	23
5.4	Экситонный спектр	24
6	Графен	25
6.1	Подготовка образцов	25
6.2	АСМ анализ	26
6.3	Спектр рамановского рассеяния	27
6.4	Транспортные измерения	28
7	Заключение	31

2 Введение. Постановка задачи

В 30ых годах прошлого столетия Лев Ландау и Рудольф Пайерлс опубликовали статьи [1] [2], в которых было показано, что из-за тепловых флуктуаций существование изолированных двумерных кристаллов невозможно. Данные теоретические работы сильно затормозили развитие области двумерных материалов до тех пор, пока не было осознано, что влияние подложки, краёв и ангармонизма взаимодействия атомов приводят к стабилизации двумерных структур.

Первое экспериментальное наблюдение атомарно тонкого кристалла было осуществлено в 2004 году [3], когда в группе Гейма и Новосёлова был получен графен — одноатомный слой графита. Графит является Ван дер Ваальсовым (ВдВ) кристаллом, то есть представляет собой систему атомарных плоскостей, связанных Ван дер Ваальсовыми связями, которые на порядки слабее внутриплоскостных ковалентных связей. Данное свойство позволяет получать отдельные слои кристалла без использования сложного технического оборудования. Поскольку семейство Ван дер Ваальсовых кристаллов имеет большое количество представителей, развитие экспериментального исследования тонких слоев Ван дер Ваальсовых кристаллов (*чешуек*) выросло в большой раздел науки.

Оказалось, что двумерные чешуйки, называемые также *флейками*, обладают уникальными оптическими [7], транспортными [53], топологическими [9], механическими [11] и другими свойствами. Возможность манипулирования чешуйками и сборки гетероструктур на их основе (см. рис 1) [6] [12], [17] является ещё одним преимуществом этих объектов. В настоящее время ежегодно более 40000 тысяч научных статей публикуется только по тематике графена. Интерес к двумерным структурам имеет не только фундаментальный, но и прикладной характер. Разрабатываются эффективные и практичные устройства: фотодетекторы [10], аккумуляторы [14], транзисторы [15], химические сенсоры [16] и др. [13].

Для создания гетероструктур требуются чистые чешуйки большого размера ($\sim 100\mu\text{м}$) без дефектов [22], получение которых - сложная технологическая задача. Имеющиеся на сегодня методы получения флейков (см. рис 2) принципиально делятся на две группы. Одни из них направлены на получение тонких слоев из объёмного кристалла (рис. 2 (a - d)), в то время как другие — на рост монослоев на подготовленной подложке (рис. 2 (g - i)). Чешуйки, выращенные на подложке, могут достигать сантиметровых размеров [8], но их качество оказывается обычно ниже, чем во втором случае. Для фундаментальных исследований часто требуются качественные образцы, поэтому в лаборатории обычно используют методы, основанные на расслоении из объёмного кристалла: микромеханическое расслоение [3], анодное бондирование [25], фотоэкзофолиация [26].

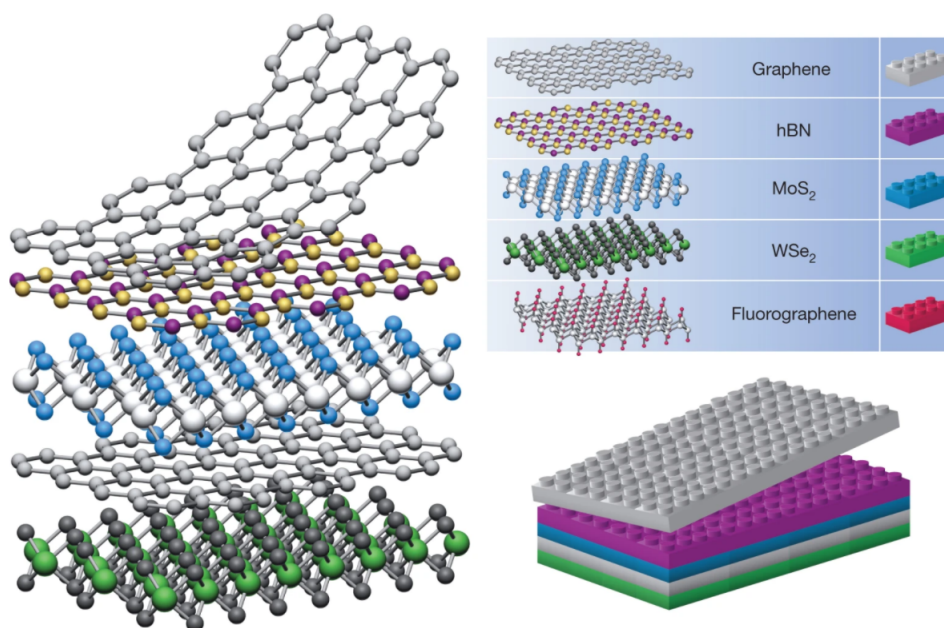


Рис. 1: Схематический пример сборки гетероструктуры на основе разных 2D кристаллов

Метод микромеханического расслоения (см. рис 2 а)) является наиболее быстрым, дешёвым, и простым технологически. Он подходит для любых кристаллов, а чешуйки получаются самого высокого качества [27]. По этим причинам многие лаборатории используют именно его. Проблемой этого метода являются маленькие латеральные размеры чешуек — не более 20-30 мкм. Маленькими флейками тяжело манипулировать, поэтому они плохо подходят для сборки гетероструктур. Способы, основанные на специальной подготовке поверхности подложки [28], или использование модифицированного механического расслоения [29] помогают добиться больших размеров монослоев, хотя и приводят к ухудшению качества.

Задачей данной работы была отладка способа получения флейков методом модифицированного механического расслоения. В качестве родительских структур использовались кристаллы WSe₂ и графита. Для контроля качества полученные чешуйки характеризовались с помощью оптических, микроскопических и транспортных методов.

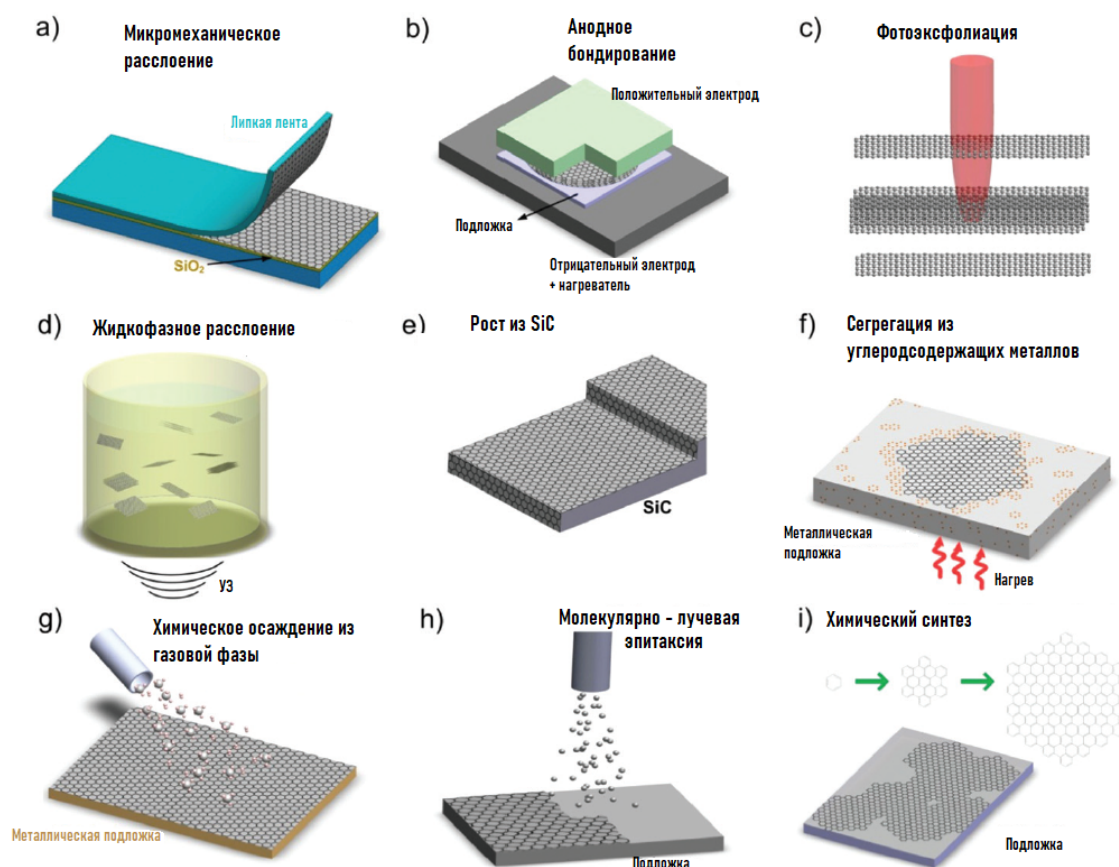


Рис. 2: Основные способы получения чешуек. Способы е) и f) применимы только для графена

3 Литературный обзор методов механического расслоения

Микромеханическое расслоение (MP), также известное как микромеханическая эксфолиация (или просто механическое расслоение), использовалось на протяжении десятилетий кристаллографами [31] для изучения свойств кристаллов. В 1999 году [32] было замечено, что "сильное взаимодействие графитовой поверхности с другими плоскими поверхностями может быть использовано для получения нескольких или даже одного атомарного слоя графитовых пластин". Это подтвердилось после получения атомарно тонкого слоя графита с помощью метода механического расслоения с использованием липкой ленты (scotch-tape method) [3].

Самый простой способ, который может использоваться для получения монослоев, представлен на рисунке 3. После выполнения последовательности действий: соприкосновения скотча с поверхностью кристалла (рис. 3 а)), отрывания липкой ленты (рис. 3 б)), контактирования скотча с подложкой (рис. 3 с)), отрывания липкой ленты (рис. 3 д)) — на подложке остаются чешуйки различной толщины и латеральных размеров. Недостатки такого подхода: большое количество толстых кусков кристалла, маленькие размеры тонких чешуек, сильное загрязнение подложки от скотча. Было предложено много вариантов, исправляющих недостатки метода, но

сохраняющих его достоинства. Далее рассмотрены наиболее успешные модификации метода микромеханического расслоения.

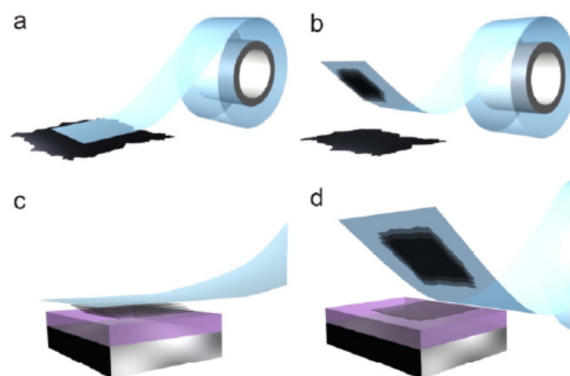


Рис. 3: Микрорасслоение: а) скотч после соприкосновения с кристаллом б) донорный скотч в) акцепторный скотч после соприкосновения с донорным д) отрыв акцепторного скотча от подложки [33]

3.1 Механическое расслоение с использованием донорной липкой ленты

Для увеличения количества чешуек, получаемых с одного кристалла, технологи стали использовать одну и ту же липкую ленту несколько раз. Однако при переносе кусков кристалла со скотча сразу на подложку большая часть из них неизбежно трескается. Поэтому размеры получаемых чешуек становятся всё меньше и меньше. Решением данной проблемы является использование второй липкой ленты (см. рис 4).

При соприкосновении кристалла и первой липкой ленты (*донорной*) на последней остаются кусочки микронной толщины с латеральными размерами в несколько миллиметров (см. рис 4 (а,б)). Для последующих расслоений другие кусочки липкой ленты (*акцепторные*) прикладываются не к кристаллу, а к донорной ленте (см. рис 4 с)). Дальнейшие шаги не меняются (см. рис 4 d)). Акцепторная лента является одноразовой, а донорная может быть использована 3-4 раза. В такой модификации метода микромеханического расслоения размеры чешуек остаются небольшими, но можно контролировать количество загрязнений, подбирая подходящий акцепторный скотч (например, Nitto SPV 224). Количество получаемых флейков с одного кристалла увеличивается в несколько раз.

Поскольку однослойные и многослойные чешуйки отщепляются от куска кристалла, а не от самой липкой ленты, нет необходимости получать тонкие слои на ленте. Количество оставляемых слоев зависит от соотношения между межслойной силой притяжения в кристалле и силой

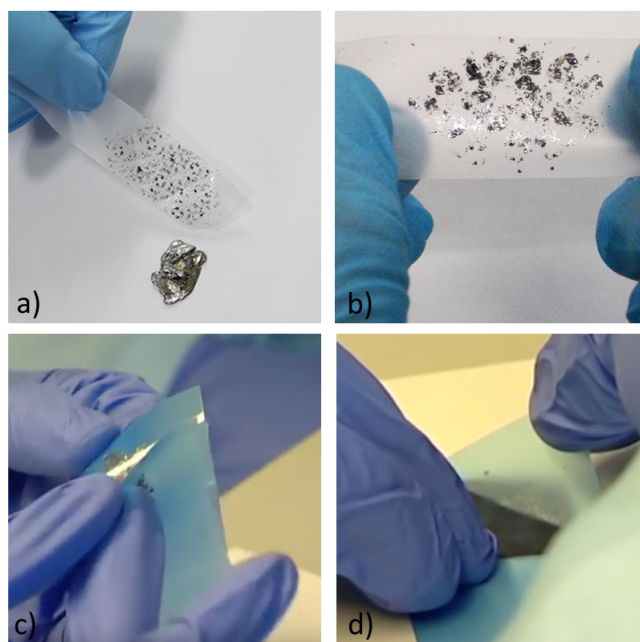


Рис. 4: Микрорасслоение: а) донорный скотч после соприкосновения с кристаллом б) донорный скотч с) акцепторный скотч после соприкосновения с донорным д) отрыв акцепторного скотча от подложки [34]

адгезии между внешним слоем кристалла и подложкой.

3.2 Механическое расслоение с использованием кислородной плазмы

Дальнейшая модификация метода микромеханического расслоения основана на увеличении сил притяжения между куском кристалла на липкой ленте и подложкой. Увеличение сил адгезии достигается чисткой подложки в плазме кислорода и нагревом во время контакта подложки со скотчем [28]. Это позволяет получить достаточно большие размеры чешуек, не загрязняя и не ломая кусок кристалла на скотче.

Для механического расслоения с помощью плазмы используется чистая подложка для хорошего сцепления с кристаллом. Сначала она моется в ультразвуковой (УЗ) ванне в ацетоне, пропаноле и в бидистиллированной воде (рис. 5 а)). После помещается в плазму кислорода на несколько минут, для дополнительной очистки (рис. 5 б)). Затем предварительно подготовленный скотч с кусками кристалла приводят в соприкосновение с подложкой. Однако вместо того чтобы сразу убрать липкую ленту, как делалось в предыдущих способах микромеханического расслоения, подложку со скотчем греют на протяжении 2-5 мин при температуре около 100С на лабораторной печи (рис. 5 с)). Наконец, скотч аккуратно снимают, предварительно дожидаясь остывания до комнатной температуры (рис. 5 d), 10 а)).

Плазма, помимо чистки подложки, оставляет на подложке разорванные химические связи,

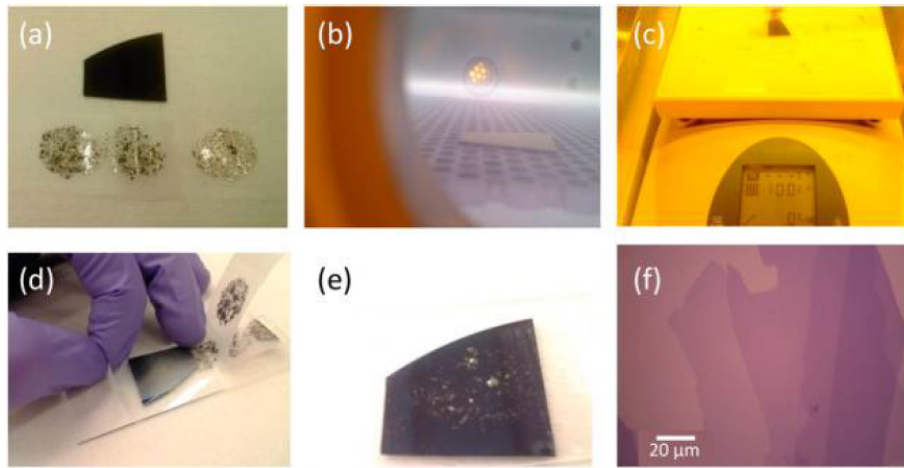


Рис. 5: Механическое расслоение с использованием плазмы кислорода: а) подложка и подготовленный скотч с чешуйками б) чистка подложки в плазме с) подложка со скотчем на печке д) отрыв скотча от подложки после остывания е) подложка с чешуйками ф) фото чешуйки на подложке

[28]

что усиливает адгезию кусков кристалла, а нагрев приводит к испарению воды, находящейся между поверхностью кристалла и подложкой. В результате этого кристалл всей нижней плоскостью схватывается с подложкой, причём сильнее, чем при простом касании. Как отмечают авторы работы [28], за счёт подобного механизма гекконы передвигаются по вертикальным стенкам.

3.3 Механическое расслоение с помощью металла

Как говорилось ранее, количество оставляемых на подложке слоёв зависит от разницы энергии связи между подложкой и крайним слоем кристалла и межплоскостной энергии связи внутри него [30]. Если разница отрицательна (когда кристалл просто прислоняется к подложке, как в методе МР), исходный кристалл будет расслаиваться по местам сильных дефектов, на которых энергия связи ниже, чем с подложкой. В таком случае вероятность получить тонкую чешуйку кристалла очень мала — нужно, чтобы подобная дефектная связь располагалась близко к нижней границе образца. Если же разница энергий связи положительна, то отслаиваться будут в основном тонкие чешуйки кристалла [37]. Следовательно, для увеличения качества и количества получаемых флейков есть два пути. Первый вариант — изменить подложку так, чтобы она либо лучше цеплялась к нижней части кристалла. Второй — использовать такой скотч, который сможет отрывать от изначального куска кристалла тонкие слои, а их уже после этого переносить на подложку.

3.3.1 Layer-engineered large-area exfoliation (LLE) метод

В данной методике используется второй подход. Создаётся своеобразный "скотч" из металла посредством термического напыления металла на донорный скотч (см. рис. 6.0-2). После этого металл переносится на подложку специальным термоскотчем — *thermal release tape* (TRT), который полностью теряет клейкие свойства при нагреве (см. рис. 6.3-4). Оставшийся на подложке металл стравливают (см. рис. 6.5), в результате чего остаются только флейки (см. рис. 6.6).

Одним из первых полученных таким образом чешуек был монослой MoS_2 [29]. Получившиеся латеральные размеры флейков были ~ 100 мкм, что являлось рекордом для дихалькогенидов (материалы типа XY_2 , где Y - S, Se или Te). Образцы получились высокого качества, хотя и были обнаружены дополнительные дефекты по сравнению с немодифицированным методом. В ранних работах с дихалькогенидами было замечено, что они хорошо сцепляются с золотом, поэтому именно оно было выбрано в качестве "скотча" для эксфолиации. Хорошее сцепление с золотом объясняется сильной химической связью между серой/селеном и золотом. Дальнейшие

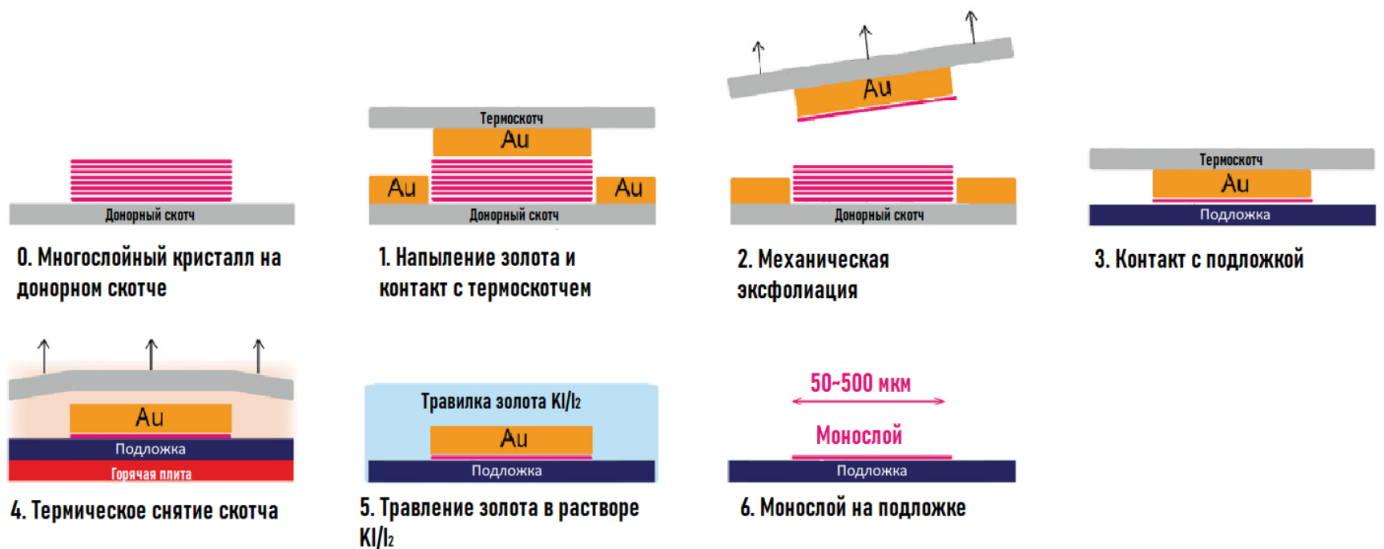


Рис. 6: LLE method: 0. первичное расслоение кристалла 1. Напыление золота и контакт с термоскотчем 2. Отрыв золота вместе с тонкими слоями 3. Контакт с итоговой подложкой 4. Снятие термоскотча после нагрева 5. Травление золота 6. Итоговые монослои на подложке.

исследования с применением данного метода показали, что золото хорошо подходит для расслоения других кристаллов вплоть до монослоёв (hBN , WSe_2 , MoS_2 , G, TaS_2 и прочие). Из-за того, что золото не окисляется на воздухе, а его травление не задействует сильные кислоты (используется раствор KI/I_2), именно оно чаще всего используется в LLE методе.

С другой стороны, подбором подходящего металла можно добиться отслаивания нужного количества слоёв. На примере графита в работе [30] было показано, что количество отслаиваемых

слоев тем больше, чем больше разница энергий связи металл-кристалл и кристалл-кристалл.

Недостатком метода LLE является его неприменимость для кристаллов, которые могут быть повреждены при напылении металла [20].

3.3.2 Метод прямого отшелушивания

Данный метод можно использовать на замену методу LLE [36]. Вместо напыления на кристалл золото напыляется на подложку. После этого к золоту прислоняют донорный скотч с кусками кристалла (см. рис.7). Недостаток метода состоит в том, что после эксфолиации

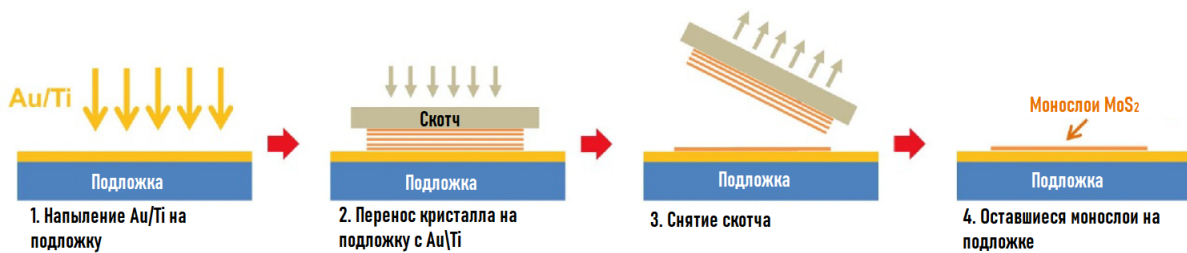


Рис. 7: Метод прямого отшелушивания на примере золота: 1. Напыление титана (усилитель адгезии между золотом и оксидом кремния) и золота на подложку 2. Перенос кристаллов со скотча 3. Снятие скотча 4. Итоговый результат - монослой на подложке

образцы оказываются на металле, что не подходит, например, для транспортных измерений. Решением в этом случае является перенос чешуек с металла на диэлектрическую подложку, например, с помощью установки сборки гетероструктур [38].

3.3.3 Неразрушающее расслоение

Данный метод является ещё одной альтернативой методу LLE. Вместо напыления металла на поверхность кристалла, создаётся металлический "скотч" который используется для отрыва от Ван-дер-Ваальсового кристалла тонких чешуек.

Чтобы не возникали дефекты от золота, соприкасающегося с кристаллом, его слой должен быть атомарно гладким. Для получения гладкой поверхности золота, его напыляют на гладкие подложки кремния. (см. рис 9.1). После этого на металл наносится слой повидона (PVP), который служит для мягкого контакта металлического "скотча" с кристаллом. Поверх повидона клеится TRT. (см. рис 9.2), который отрывает повидон и атомарно гладкий слой золота (см. рис. 9.3). Получившаяся конструкция используется как скотч (см. рис. 9.4-6).

После переноса всей структуры на подложку повидон растворяется водой (см. рис. 9.7), а золото убирается с помощью травителя KI/I₂ (см. рис. 9.8). Для удаления ионов йода требуется дополнительная чистка в виде длительной промывки струями пропанола и воды (см. рис. 9.9) [30].

Данным способом в 2020 году были получены монослои MoS₂ сантиметровых размеров (см. пример на рис. 8) [35]. Ограничения были связаны с размерами исходного кристалла — предполагается, что в случае наличия большего куска кристалла получатся монослои большего размера.

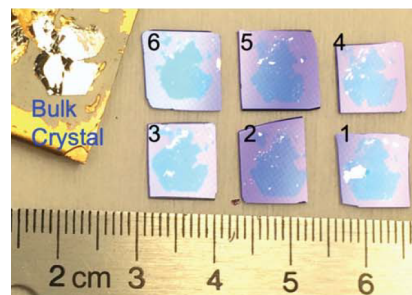


Рис. 8: Сантиметровые MoS₂ [35]

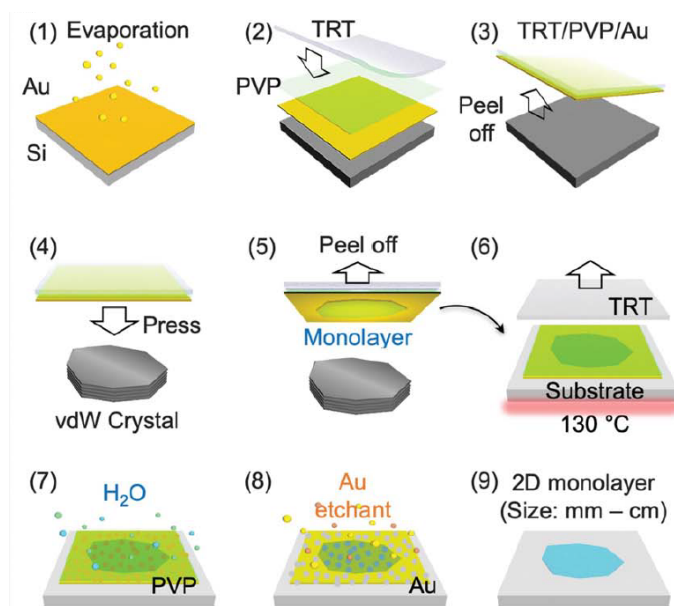
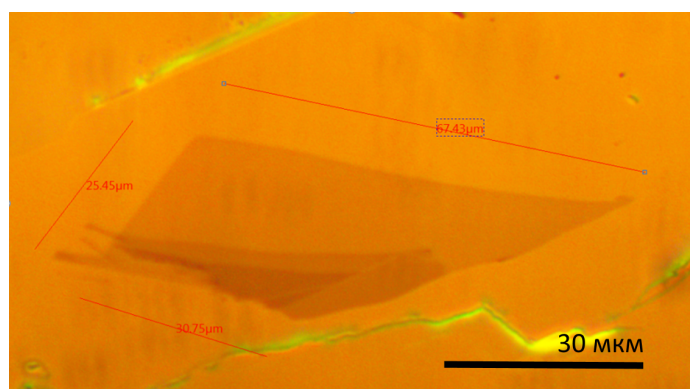


Рис. 9: Неразрушающее отшелушивание с помощью металла [35]: 1 - Напыление золота на атомарно гладкую поверхность кремния. 2 - нанесение PVP и TRT. 3 - отрыв сэндвича из TRT/PVP/Au от кремния. 4,5,6 - Использование сэндвича как скотча. 7,8,9 - Чистка оставшихся на подложке чешуек

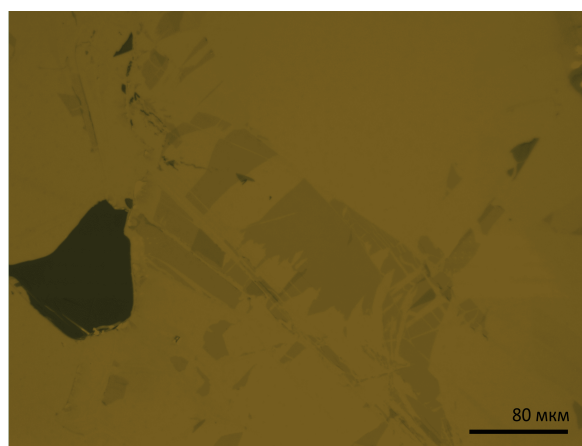
4 Методы, используемые в работе

4.1 Механическое расслоение чешуек

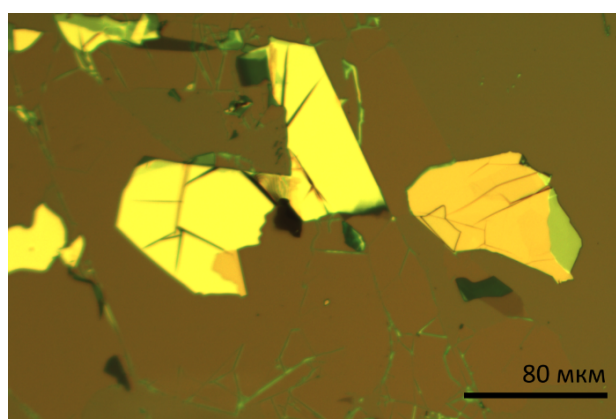
Были испробованы различные методы механического расслоения: с использованием донорного скотча, с использованием кислородной плазмы и LLE метод. Первое не позволяло получать 2D кристаллы больше 20 мкм для графена (см. рис. 10 с,d), а в случае с WSe_2 флейки не превышали 10 мкм (см. рис. 16 а). С использованием кислородной плазмы, изредка получались чешуйки ~ 50 мкм (см. рис. 10 а). Приходилось предпринимать несколько попыток и тратить много материала (подложки, графит), чтобы на 1-2 подложках получить подходящий по размеру флейк. В LLE методе выход образцов получался стабильный: на каждой подложке можно было найти образцы монослоев с латеральными размерами ~ 100 мкм (см. рис. 16b и 10b).



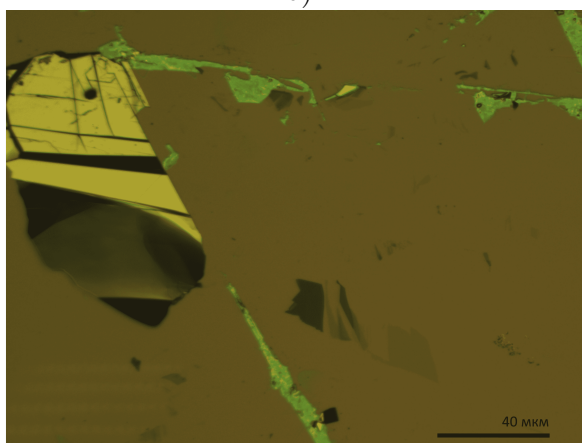
a)



b)



c)



d)

Рис. 10: Примеры чешуек графита на подложке Si/SiO_2 (толщина оксида 285 нм), полученных методами: а) механического расслоения с использованием кислородной плазмы, б) LLE, с) и d) стандартной механической эксфолиацией.

В LLE метод были внесены корректировки, связанные с отсутствием TRT (thermal release

tape). Во-первых, после напыления золота (см. рис. 6.1) дополнительно наносилась полимерная плёнка из PMMA (полиметилметакрилат), PVP или ФПН-20-ИЗО (позитивный фоторезист). Она скрепляла золото и скотч между собой, а после нагрева на печке дубела, легко отслаиваясь от скотча. Кроме того, слой из полимера создаёт более мягкий контакт металла со скотчем, что предотвращает разломы расслаиваемого кристалла на более мелкие части. Во-вторых, после переноса на подложку (между этапами рис. 6.4 и .5) золото очищалось в плазме кислорода. В-третьих, после травливания золота (см. рис. 6.5) подложка промывалась в потоке бидистиллированной воды от ионов йода.

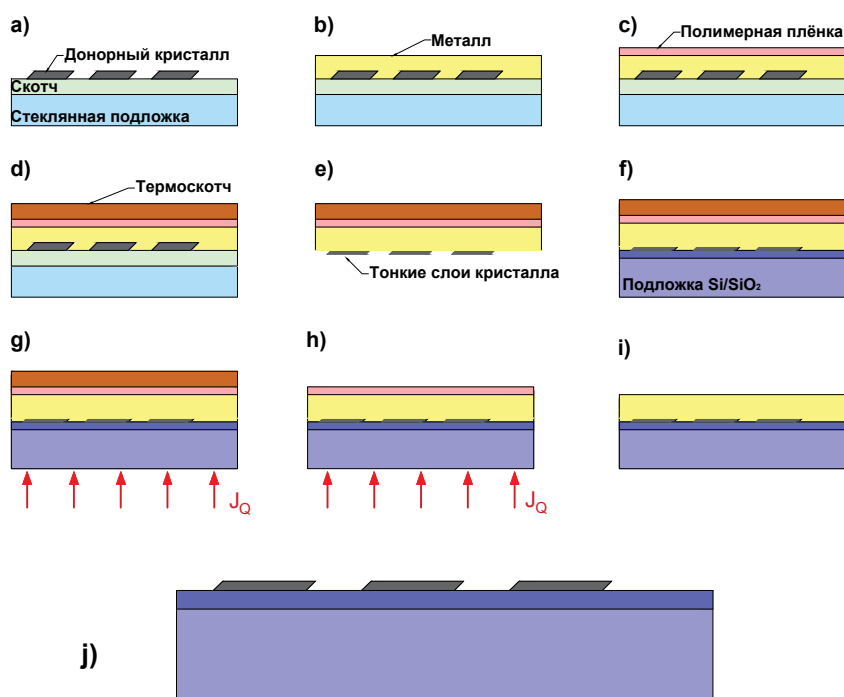


Рис. 11: Последовательность шагов в используемой технологии механического расслоения: а) прикрепление расслаиваемого кристалла на скотче к стеклянной подложке, б) напыление металла (золото), с) нанесение полимерной плёнки (PMMA/ PVP/ФПН-20-ИЗО), d) и e) использование термоскотча для отслаивания тонких чешуек, f) перенос скотча на подложку, g) нагрев подложки со скотчем, h) отрыв термоскотча от подложки (остаются чешуйки, покрытые золотом и полимерной плёнкой), i) чистка ацетоном, пропанолом, бидистиллятом, отжиг в плазме кислорода, j) травление золота и повторная чистка в ацетоне, пропаноле и воде [30]

4.2 Транспортные измерения

4.2.1 Подготовка к транспортным измерениям

В процессе подготовки образца к транспортным измерениям использовалась оптическая литография. Данный процесс включает в себя множество стадий: подготовка поверхности (см. рис. 12.1), нанесение и сушка на печке позитивного фоторезиста — специального органического полимера (рис. 12.2), совмещение с фотошаблоном и засветка через него (рис. 12.3), проявление резиста и очистка подложки (рис. 12.4), травление/напыление требуемого материала (рис. 12.5), удаление фоторезиста (рис. 12.6). Основное свойство позитивного фоторезиста состоит в том, что после засветки УФ излучением резист легко смывается в специальном проявителе (слабая щёлочь).

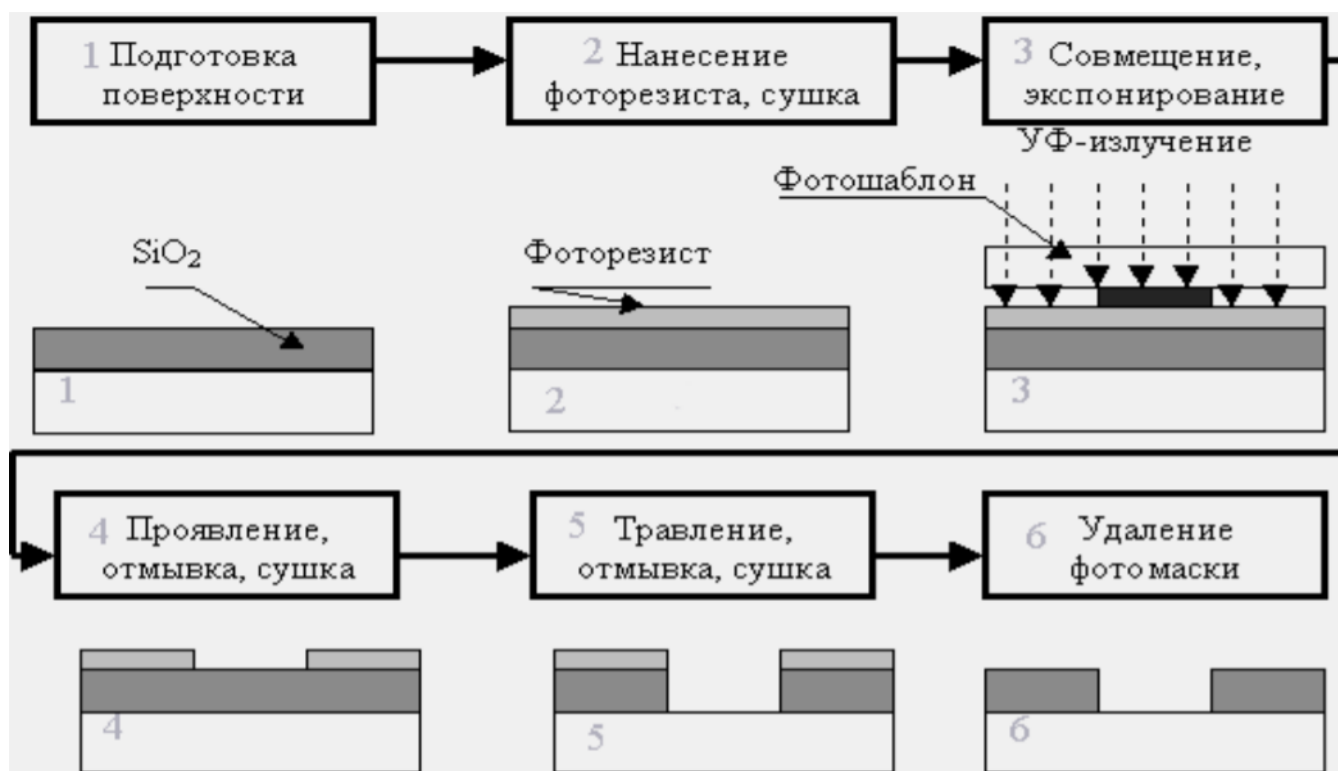


Рис. 12: Процесс литографии с использованием позитивного фоторезиста на примере травления оксида кремния.

После выбора подходящей чешуйки для транспортных измерений (см. рис. 13 а)) производилось напыление хрома и золота на подложку, как основу будущих контактов (см. рис. 13 б)). Затем наносился фоторезист, который засвечивался через фотолитографическую маску с отверстиями в форме контактов (см. рис. 13 с)). После проявления и стравливания хрома с золотом оставались контактные дорожки к флейку (см. рис. 13 d)).

Для создания мезаструктуры чешуйки (мостик Холла) контакты покрывались резистом и

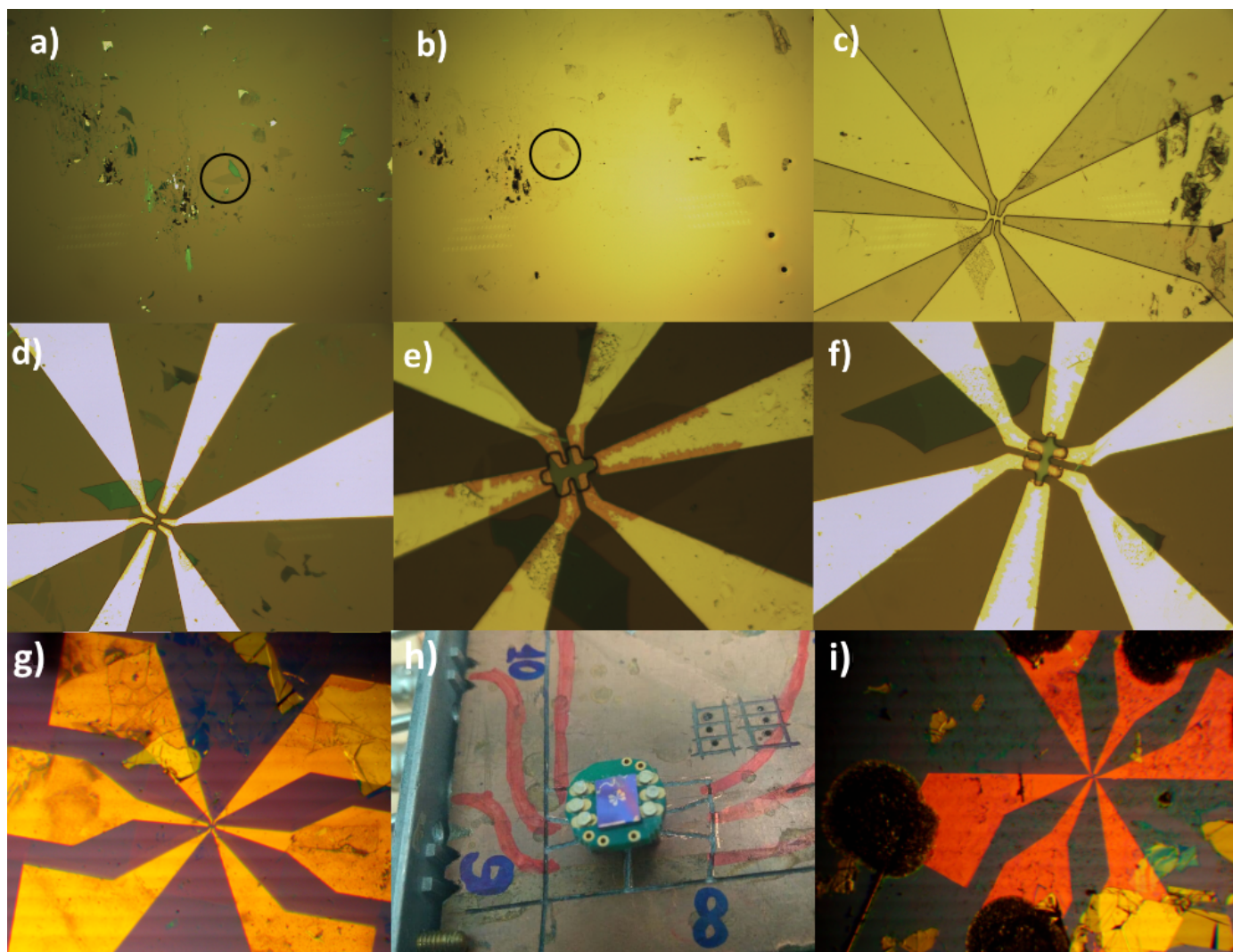


Рис. 13: Фото подложки на разных этапах подготовки чешуйки к транспортным измерениям: а) Поиск подходящей чешуйки, б) После напыления Cr/Au, в) Совмещение фотошаблона контактов с чешуйкой, д) После вытравливания контактов, е) После экспонирования шаблона мезаструктуры и проявления резиста, ф) После отжига в плазме кислорода, г) Итоговые Cr/Au контакты к мезаструктуре, х) Пак для установки в криостат с приклеенной кремниевой подложкой с образцом и контактными дорожками, и) Контактные площадки с приклеенными золотыми проволоками

через шаблон с мезой засвечивался УФ диодом (см. рис. 13 е)). Для того чтобы избавиться от части чешуйки, не находящейся под резистом или контактами, вся подложка отжигалась в плазме кислорода в течение нескольких десятков секунд. Тем самым на подложке оставалась закрытая резистом мезаструктура с контактами (см. рис. 13 ф)). Смыв остатки резиста ацетоном, получили готовые контакты к мостику Холла (см. рис. 13 г)). После этого образец отжигался в вакууме при температуре 400 °С, чтобы удалить оставшуюся органику.

Дальнейшие шаги заключались в приклеивании серебряной проводящей пастой золотых

проволочек между контактными площадками к образцу (см. рис. 13 i)) и соответствующими контактными площадками на стандартном держателе образца для транспортных измерений (паке). Пак и все контактные дорожки образца были заземлены во избежание пробоя статическим электричеством. (см. рис. 13 h)).

4.2.2 Методика

В общем случае транспортными называются измерения характеристик явлений переноса тепла, заряда, спина и т.п. В данной работе исследовались электропроводящие свойства. В проводящей среде под действием внешнего электрического поля E возникает плотность тока j . Их связь задаётся дифференциальным законом Ома: $\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$, где $\hat{\sigma}$ называется тензором проводимости. Теория Друде для двумерной проводящей системы в магнитном поле, перпендикулярном её плоскости даёт:

$$\hat{\sigma} = \frac{ne\mu}{1 + (\mu H)^2} \begin{pmatrix} 1 & \mu H \\ -\mu H & 1 \end{pmatrix},$$

где H — внешнее магнитное поле, направленное перпендикулярно двумерной системе, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — элементарный электрический заряд, n и μ — подвижность и концентрация носителей заряда, соответственно. Также пользуются тензором сопротивления $\hat{\rho} = (\hat{\sigma})^{-1}$, т.е. $\rho_{xx} = (ne\mu)^{-1}$, а $\rho_{xy} = H/(ne)$. Таким образом, проводящие свойства системы определяются двумя параметрами — концентрацией n и подвижностью μ , которые выражаются через компоненты тензора сопротивления: $n = H/(e\rho_{xy})$ и $\mu = \rho_{xy}/(H\rho_{xx})$. Эти формулы хорошо описывают двумерную проводящую систему в слабых магнитных полях $\mu H \ll 1$. В сильных магнитных полях начинает проявляться квантование Ландау, которое приводит к осцилляциям Шубникова-де Гааза и квантовому эффекту Холла.

Транспортные измерения производились в установке mini-CFMS фирмы Cryogenics с максимальным полем 5 Тл и минимальной температурой ~ 2 К. Использовалась стандартная 4хточечная схема: по двум контактам (токовым) к образцу подводился ток, с двух других контактов (потенциальных) снималось падение напряжения. Такая конфигурация позволяет избавиться от вклада сопротивления контактов в измеряемый сигнал. Легированная кремниевая подложка выступала в качестве нижнего затвора, на которую прикладывалось напряжение от -30 до +30 В для управления концентрацией носителей в чешуйке.

На образец подавался синусоидальный сигнал с помощью источника синхронного усилителя (SR-830) через последовательно соединённый резистор (см. рис. 14). Переменный ток использовался для того, чтобы избавиться от термоЭДС. При этом частоты были достаточно малы-

ми (<300 Hz), чтобы считать, что измеряемые характеристики описывают свойства системы на постоянном токе. Сопротивление задающего резистора (10 МОм) было сильно больше сопротивления образца, чтобы изменение сопротивления образца не сказывалось на амплитуде общего тока J . Поперечное (V_{xy}) и продольное (V_{xx}) напряжения высчитывались как разность сигналов на каналах А и В первого и второго синхронного усилителя, соответственно. Полное продольное $R_{xx} = V_{xx}/J$ и поперечное $R_{xy} = V_{xy}/J$ сопротивления связаны с удельными сопротивлениями: $R_{xy} = \rho_{xy}$ и $R_{xx} = \rho_{xx} \cdot l/d$, где l — расстояние между продольными потенциальными контактами, а d - ширина образца. Все соединения производились BNC кабелями (тип коаксиального кабеля), оплётка которых выступала как общая точка заземления для всей электрической схемы.

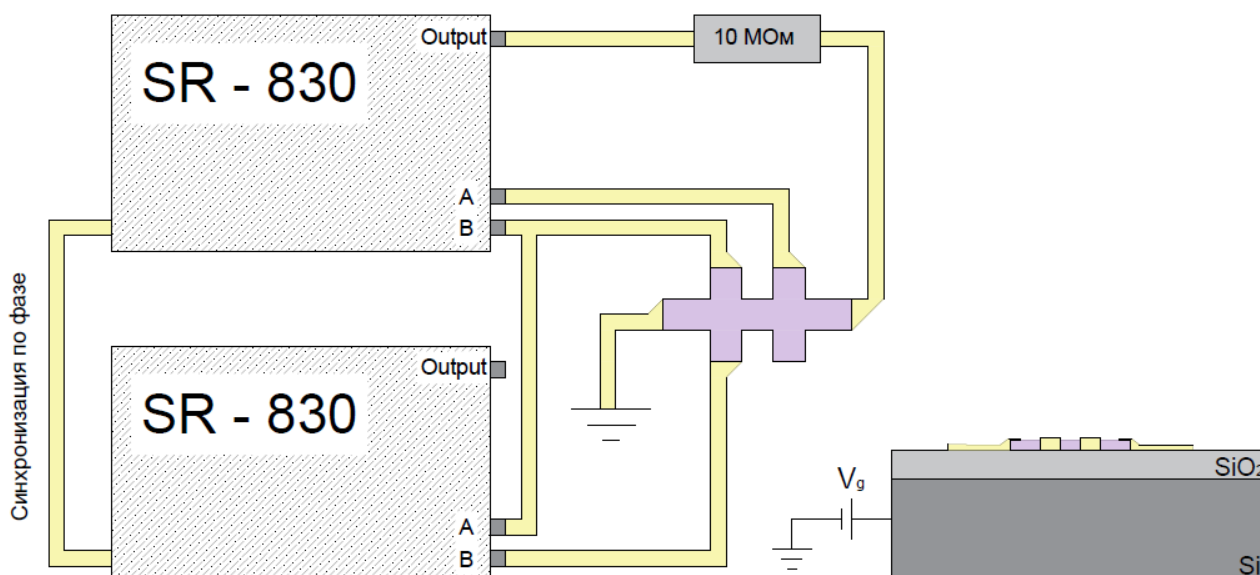


Рис. 14: Электрическая схема транспортных измерений.

4.3 Оптические измерения

Для характеристики образцов использовались два типа оптических измерений: снимались спектры фотолюминисценции и комбинационного рассеяния.

4.3.1 Фотолюминесценция

Падающее на полупроводник излучение может поглощаться, создавая в нём носители заряда противоположного знака (электрон - дырка), которые связываются в пары, называемые экситонами. При рекомбинации электрон-дырочной пары испускается квант света на длине

волны, соответствующей ширине запрещённой зоны полупроводника. Данный процесс носит название *фотолюминесценции* (ФЛ). Спектр полученного излучения служит характеристикой полупроводника.

В эксперименте чешуйка помещается в вакуум в продувочный гелиевый криостат (температура 4-300К), находящийся на XY-подвижке (см. рис. 15). Перед криостатом устанавливается объектив с увеличением 50х, который служит как для фокусировки лазерного излучения, так и для сбора переизлучённого света. Лазерное излучение попадает в объектив с помощью делителя, который лазерную линию (457 нм) и пропускает длинноволновую ФЛ (600-800 нм). После объектива излучение ФЛ выходит параллельным пучком, который с помощью собирающей линзы фокусируется на щель монохроматора. После монохроматора излучение попадает на кремниевую ПЗС матрицу, которая записывает сигнал, пропорциональный интенсивности света на данной длине волны. Снималась зависимость интенсивности от длины волны, задаваемой монохроматором, то есть спектр.

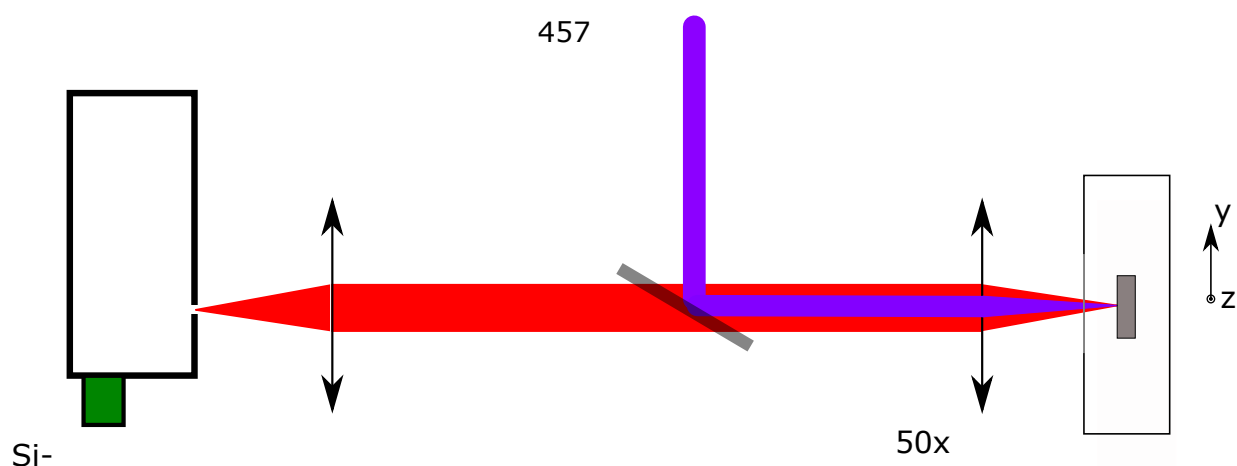


Рис. 15: Качественная схема установки фотолюминесценции

4.3.2 Комбинационное рассеяние

При взаимодействии фотонов с веществом, большая часть излучения испытывает упругое (Рэлеевское) рассеяние. Однако небольшая часть фотонов ($< 1\%$) рассеивается неупруго, взаимодействуя с оптическими фононами вещества. Такое рассеяние называется рамановским (комбинационным). В отличие от спектра фотолюминесценции, для получения качественного рамановского спектра, нужна узкая линия возбуждающего лазера, чтобы не было перекрытия рамановского спектра с основной линией лазера. Кроме того, ширина рамановских пиков зависит от ширины возбуждающей линии.

Так как рамановская спектроскопия основана на спектре оптических фононов, то спектры одно-, дву- или трислойных кристаллов различны. Даже простое загрязнение на тонком кристалле может оказаться существенно и быть заметно на спектре. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния позволяет получить информацию как о количестве слоёв в тонкой чешуйке, так и о её качестве.

Аналогично установке фотолюминесценции возбуждающее излучение (*вторая гармоника твердотельного Nd:YAG лазера (532 нм)*) отражается от делителя луча и, проходя через объектив, попадает на образец, который находится на XY-столике. Отражённое излучение проходит через делитель и полосно-заграждающий фильтр (для фильтрации света на возбуждающей длине волны), попадая в спектрометр.

4.4 АСМ

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) используется для визуализации топографии полученных структур. Она позволяет увидеть неоднородности, которые не видны в оптический микроскоп, а также с большой точностью определить высоту флейков. Для монослоев измерение высоты не является точным, так как измеренное значение зависит от типа подложки, как монослой был получен, какая используется мода (контактная, полуконтактная). В данной работе использовался АСМ NT-MDT Solver 47-PRO в полуконтактной моде.

5 WSe₂

5.1 Подготовка образцов

Одна часть флейков WSe₂ щепилась методом механического расслоения с помощью скотча на Si подложку, покрытую слоем SiO₂ толщиной 285 нм. Размеры получающихся таким образом чешуек не превышали 10 мкм. Для более простого их поиска на подложку при помощи оптической литографии были нанесены бинарные метки из хрома (см. рис. 16а)).

Другая часть получена модифицированным методом LLE с использованием ФПН-20-ИЗО для полимерной плёнки (см. рис. 16б)). В этом случае размер получаемых чешуек превышал порой несколько сотен микрон и для ориентирования на подложке дополнительное нанесение бинарных меток не требовалось.

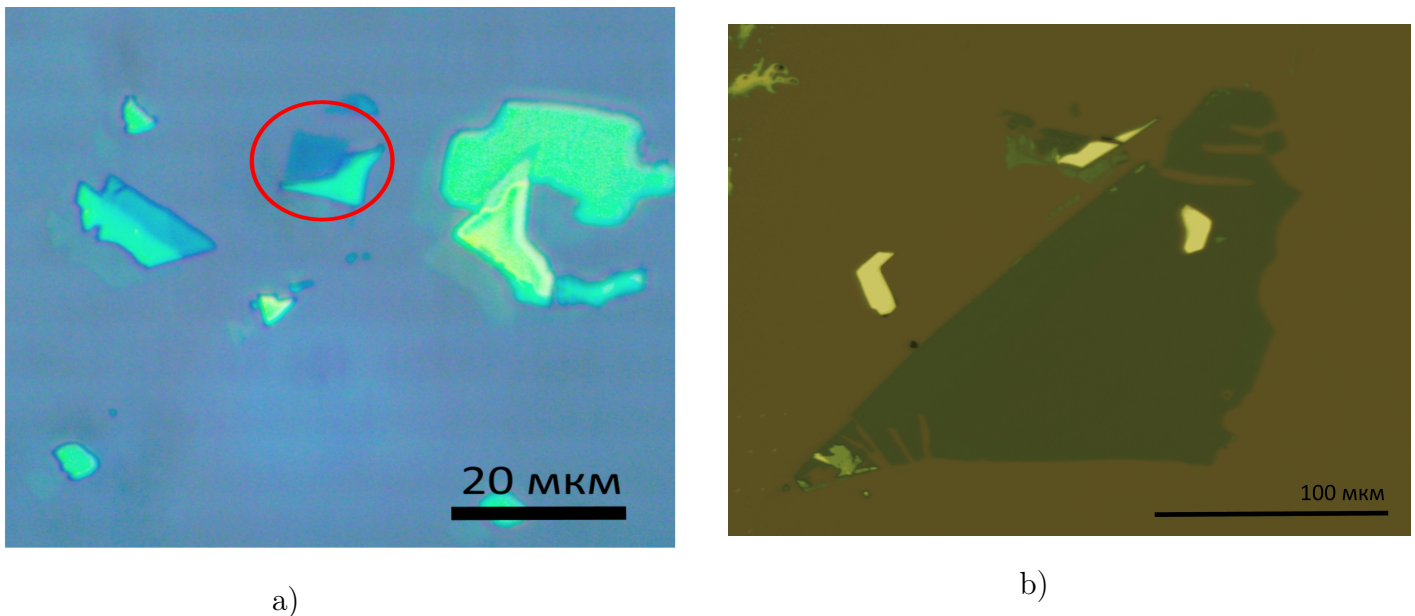


Рис. 16: Примеры флейков WSe₂

5.2 АСМ анализ

Первоначальный поиск монослоев осуществлялся с помощью оптического микроскопа по цвету. Так как цвет чешуек менялся в зависимости от используемого микроскопа, то для дополнительной проверки кандидаты в монослои исследовались с помощью АСМ. Представленная чешуйка на рисунке 17 была получена методом механического расслоения с помощью скотча. Её высота составила 1.05нм, что соответствует высоте монослоя. На поверхности флейка видны множественные точечные загрязнения образца, что свидетельствует о необходимости дополнительной чистки даже в случае механического расслоения.

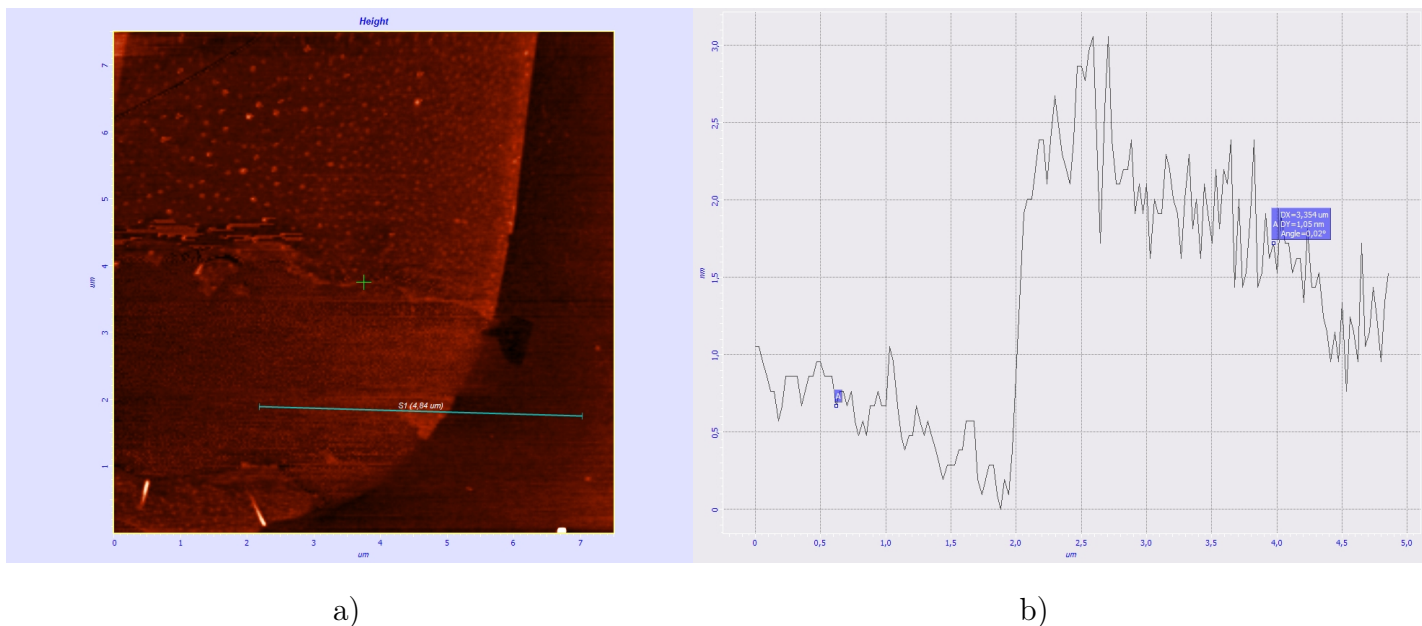


Рис. 17: Картинки с АСМ для флейка WSe_2

5.3 Спектр рамановского рассеяния

У WSe_2 изменение спектра с изменением количества слоёв довольно слабое (см. рис. 18), так что используемый спектрометр не позволяет различить разное количество слоёв. Несмотря на это раман был полезен, т.к. помогал отличить WSe_2 от органических загрязнений. В оптический микроскоп это было сделать затруднительно из-за того, что цвет клея от липкой ленты практически совпадал с цветом тонких чешуек.

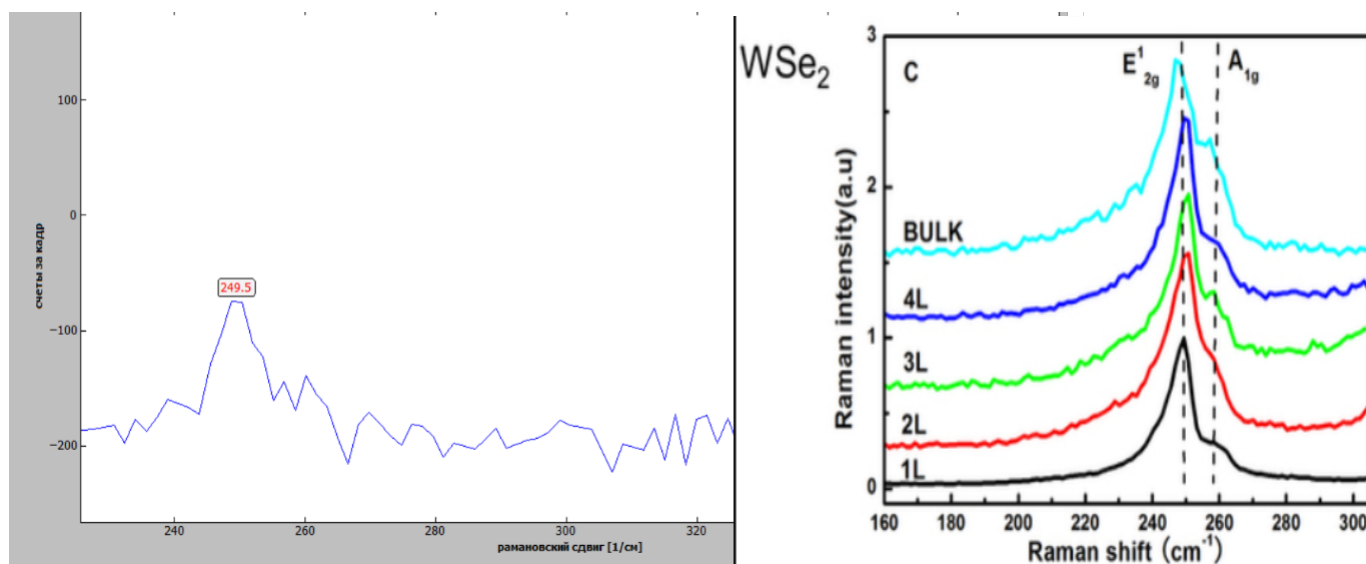


Рис. 18: Слева: рамановский спектр предполагаемого монослоя WSe_2 , полученного методом LLE. Справа: эталонный спектр WSe_2 в зависимости от количества слоёв [57]

5.4 Экситонный спектр

В группе Василия Белых (ФИАН) был исследован спектр ФЛ полученных монослоев WSe_2 [59].

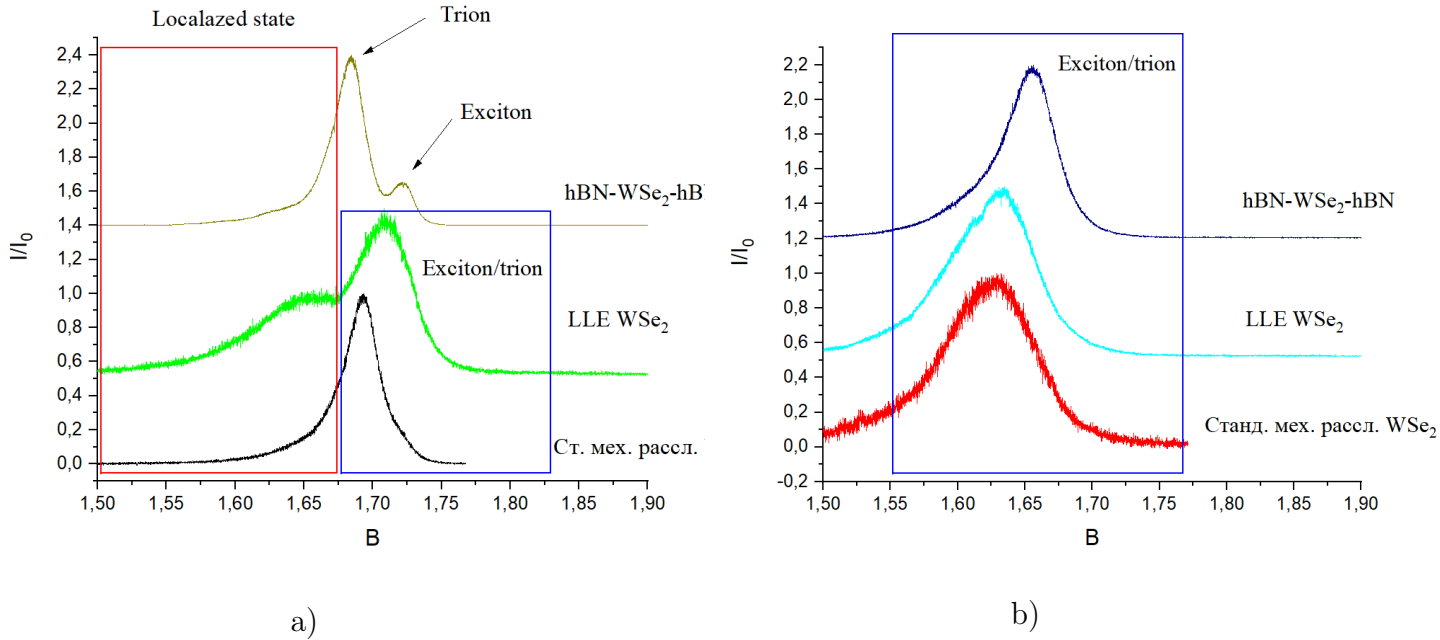


Рис. 19: Спектр фотолуминесценции монослоёв WSe_2 при различных температурах: а) 10К, б) 300К.

Сравнивались монослои, полученные методом МР и методом LLE. Выяснилось, что WSe_2 , полученный через LLE, хуже по оптическим свойствам. При низкой температуре (см. рис. 19а)) наблюдается линия от локализованных состояний — связанных экситонов. Такие экситоны возникают на дефектах, примесях, неоднородностях, поэтому их наличие говорит о том, что образец оказался хуже качеством. К тому же, флейки, полученные методом LLE, имеют более широкую линию ФЛ экситон/трион, особенно при гелиевых температурах, нежели традиционные образцы. Несомненным плюсом нового метода является размер и количество флейков.

Также приведён спектр для структуры $hBN-WSe_2-hBN$ (сборка производилась по статье [38]). Линия ФЛ получилась уже, чем для свободного WSe_2 , что особенно ярко выражено при комнатной температуре. При гелиевой температуре становятся различимы трион и экситон. При комнатной температуре заметен сильный сдвиг линии, однако её положение может меняться от точки к точке и зависеть от окружения монослоя и напряжений приложенных к нему.

6 Графен

Графен — монослой графита — стал материалом, обогащающим полупроводниковую отрасль в микро и нанoeлектронике. Причина этого кроется в нескольких факторах. Во-первых, его двумерная природа позволяет легко управлять его носителями заряда, существенно меняя его свойства. Во-вторых, носители заряда в графене проявляют рекордную подвижность как при низких, так и высоких температурах [3]. Наконец, носители заряда в графене имеют линейный закон дисперсии, что позволяет пользоваться уравнением Дирака для безмассовых частиц, тем самым проверяя на графене законы квантовой электродинамики.

6.1 Подготовка образцов

Найти графен в оптической микроскоп непросто, так как он пропускает более 97% падающего на него света. Правильным выбором подложки можно достичь того, чтобы натренированным глазом на подложке отличать монослой от бислоя, бислоя от трислоя и других инородных загрязнителей, например, скотча [40], [41]. Из рисунка 20 следует, что для на выбор толщины

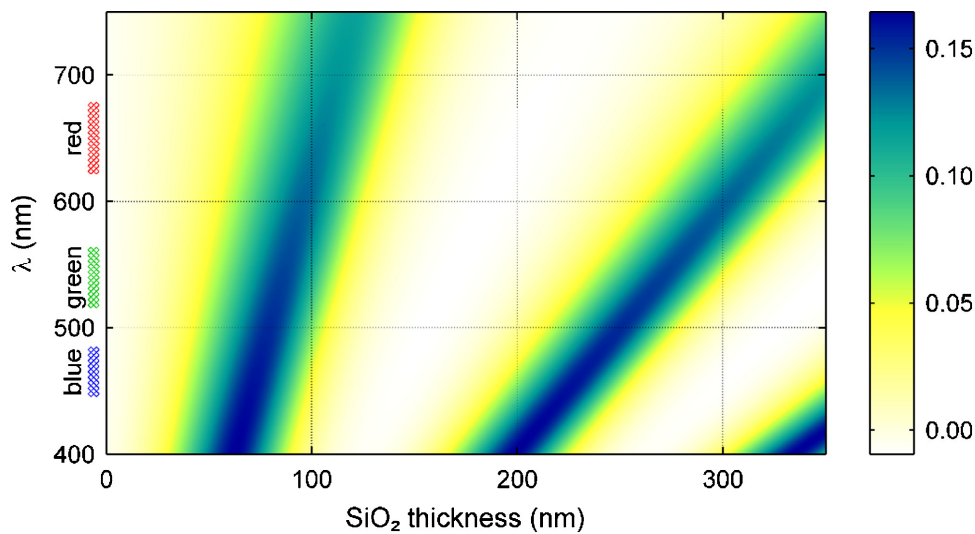


Рис. 20: Теоретическая зависимость контраста графена от длины волны падающего излучения и толщины оксида кремния на подложке

оксида влияет используемая в оптическом микроскопе длина волны. В нашей лаборатории используются подложки с толщиной оксида 285 нм и жёлтый свет микроскопа. Помимо графена на этих подложках хорошо видны и монослои других материалов (WSe_2 , MoS_2 ...).

Образцы расщеплялись методом LLE, в качестве полимерной плёнки использовались PMMA или ФПН-20-ИЗО. Латеральные размеры получаемых флейков достигали нескольких сотен микрон.

6.2 АСМ анализ

Была проанализирована топография поверхности одного из образцов, транспортные свойства которых исследовались в дальнейшем. На краю образца наблюдалось некоторое утолщение ~ 4 нм, толщина самого образца составила ~ 0.76 нм (см. рис. 21 с)).

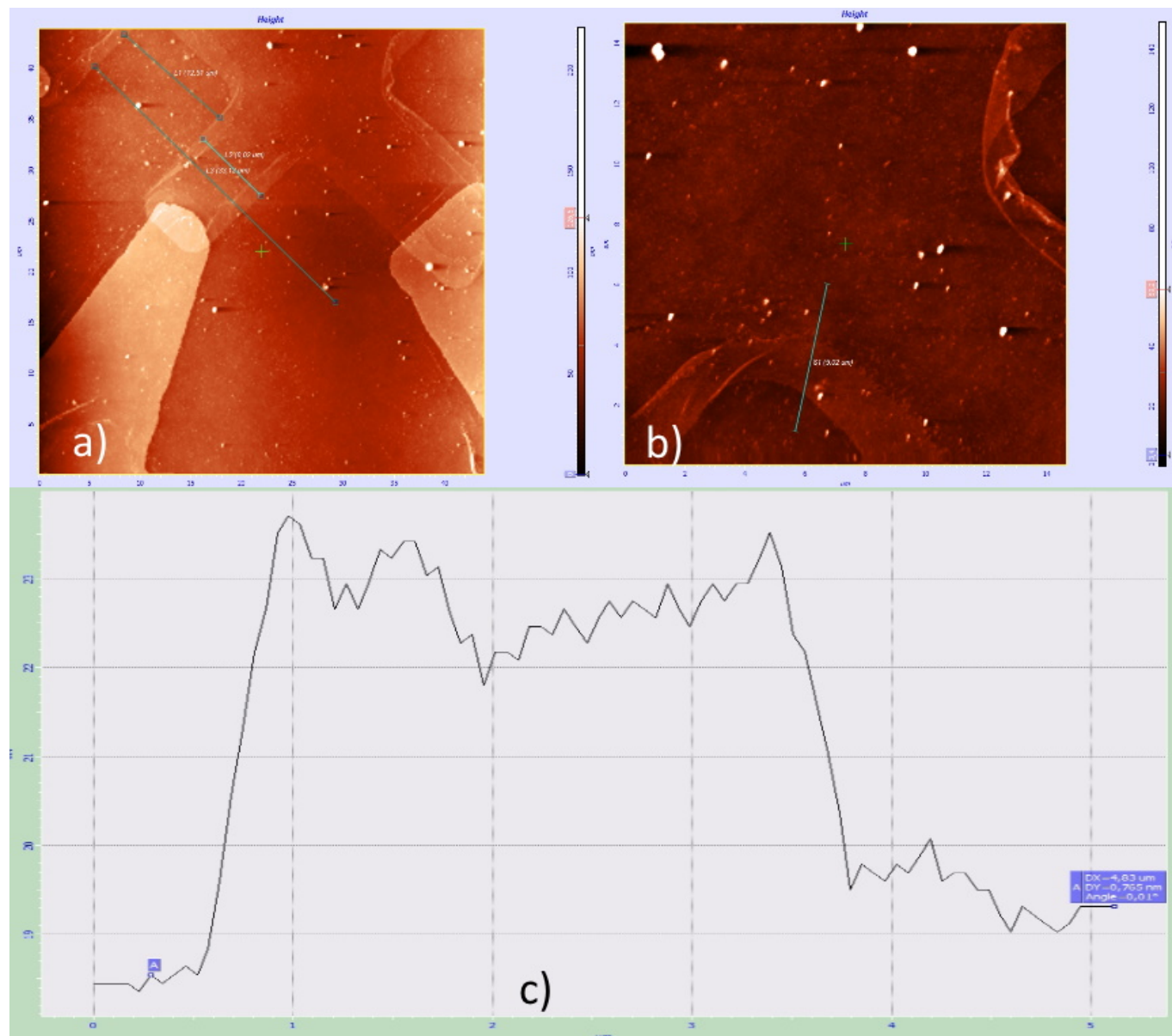


Рис. 21: АСМ-изображения подготовленного к транспортным измерениям образца графена: а) топография края образца и металлических контактов к нему, б) край образца вблизи одной из контактных ножек, с) рельеф поверхности вдоль линии на рисунке б).

Толщина монослоя графита на подложке оксида кремния варьируется в пределах от ~ 0.5 нм до ~ 1 нм [55]. Поэтому АСМ даёт не прямое подтверждение монослойности чешуйки. Утолщение края приводит к искажению контура графена, которое видно в оптический микроскоп. До отжига в плазме искажения контура не было видно. Поэтому толстый край образца, ско-

рее всего, связан с резистом, задубевшим после отжига. Кроме того, на АСМ картинках были замечены высокие (до 100нм), но небольшие в плоскости (до 1 микрона) неоднородности по всей поверхности образца (см. рис. 21 b)). Их происхождение, предположительно, связано с растворами кислот, которые используются для травления металла.

6.3 Спектр рамановского рассеяния

Впервые рамановский спектр графена был продемонстрирован в 2006 году [44]. Дальнейшие исследования были направлены на определение влияния количества и ориентации слоев, деформаций и дефектов [45, 49–51]. Теперь рамановская спектроскопия графена является одним из мощных инструментов, позволяющих анализировать качество полученных флейков и количество слоёв в них. Спектроскопия комбинационного рассеяния является неинвазивной методикой, и если не использовать слишком высокую интенсивность лазера, образец не подвергается необратимым воздействиям.

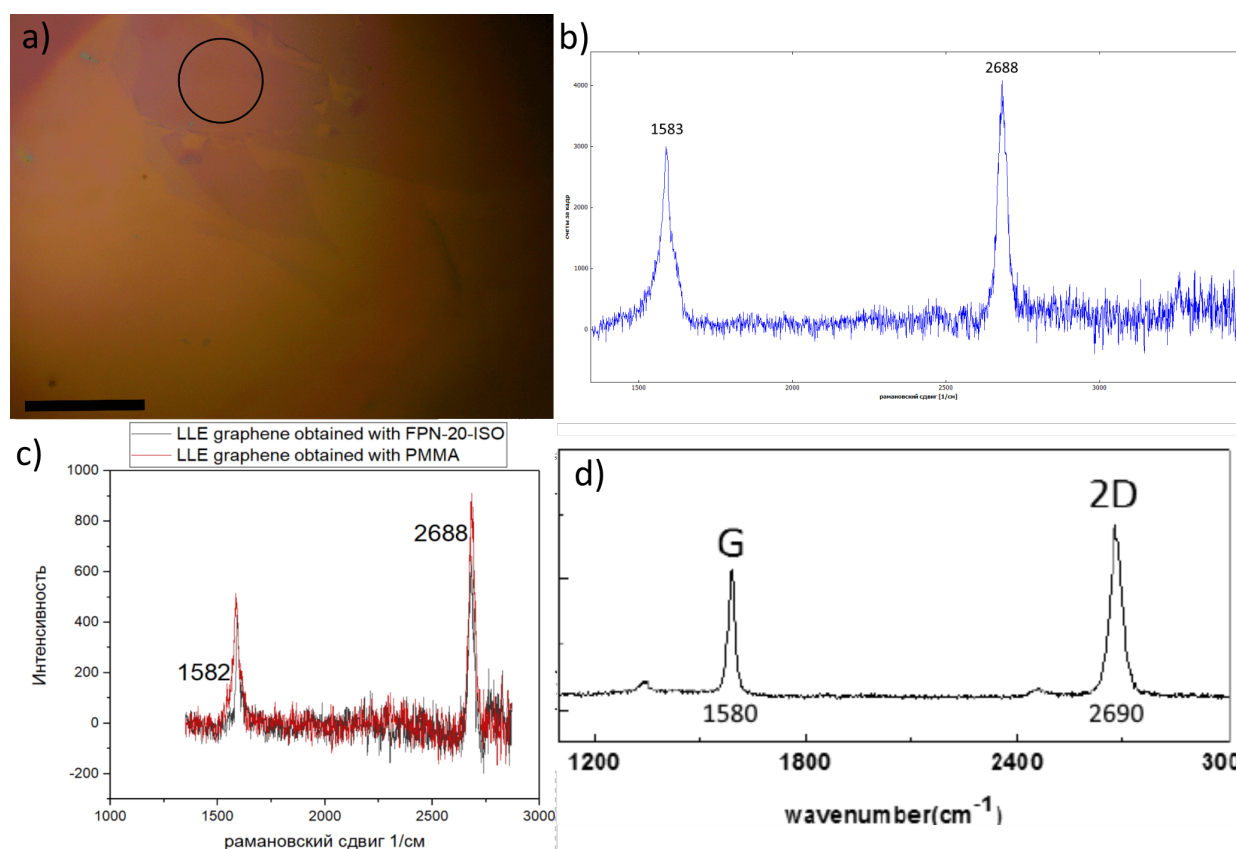


Рис. 22: Рамановская спектроскопия графена: а) Оптическое изображение одной из исследуемых чешуек, б) Спектр комбинационного рассеяния исследуемой чешуйки, в) Сравнение рамановских спектров графенов, подготовленных с использованием РММА и ФПН-20-ИЗО, д) Эталонный спектр графена на кремниевой подложке.

В данной работе рамановская спектроскопия используется для определения количества слоев графена и влияния используемого органического полимера в методе LLE (PMMA или ФПН-20-ИЗО). На рисунке 22a) представлено изображение исследуемого флейка в оптический микроскоп. Он был получен методом LLE с использованием PMMA. На рисунке 22b) представлен его рамановский спектр. Как следует из сравнения с эталонным спектром графена (рис. 22 d)), представленный флейк действительно является монослойным графеном. Уширение левого пика говорит о сильной неоднородности образца. Использование ФПН-20-ИЗО (см. рис. 22c)) в процессе LLE приводит к значительному улучшению спектра: левый пик становится уже, приближаясь к эталонному. Поэтому для транспортных измерений был подготовлен образец с использованием ФПН-20-ИЗО.

6.4 Транспортные измерения

После создания контактных дорожек к исследуемому образцу оказалось, что одна пара контактов закорочена между собой толстой чешуёй графита (см. рис. 23a)). Данная чешуя была убрана с помощью пинцета, однако из-за того, что она пересекала контакт 1 по всей ширине (см. рис. 23b)), этот контакт оказался разорван. Поэтому в качестве токовых контактов использовалась пара 5,2, для измерения продольного напряжения — пара 3,4, а для поперечного — 4,6. Для того чтобы нивелировать влияние неоднородного протекания тока по образцу, производилась процедура симметризации и антисимметризации данных: $R_{xx} = (R_{3,4} + R_{4,6})/2$ и $R_{xy} = (R_{3,4} - R_{4,6})/2$. Эта процедура основана на том, что диагональный член тензора сопротивления симметричен по полю, а недиагональный — антисимметричен.

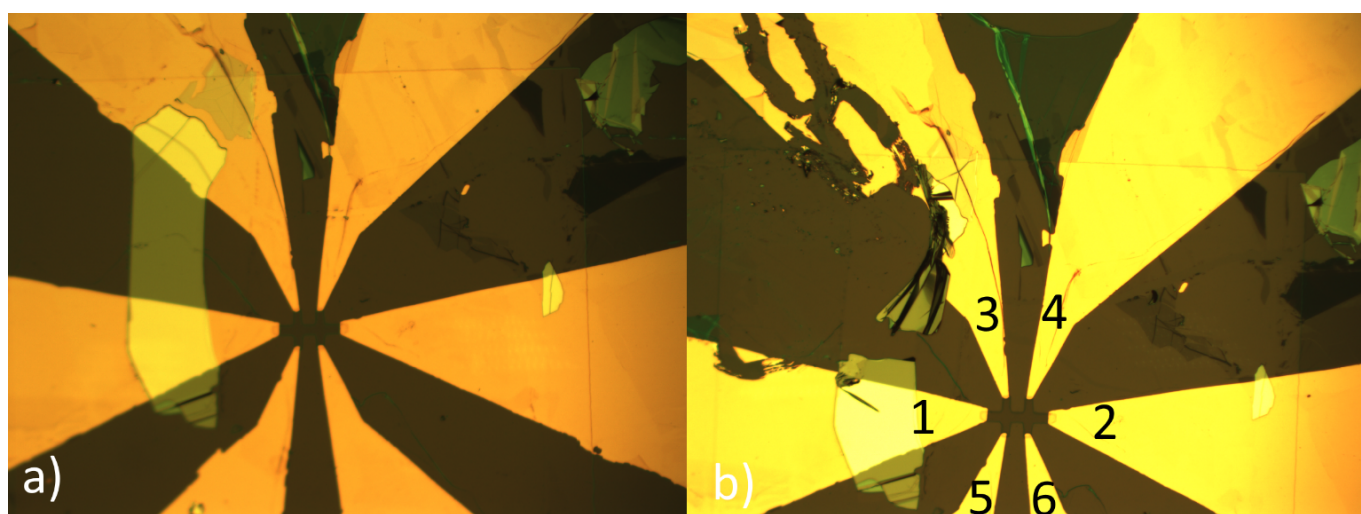


Рис. 23: Изображение в оптический микроскоп чешуйки, в которой исследовался транспорт, с контактными дорожками а) до и б) после соскабливания толстой графитовой чешуи.

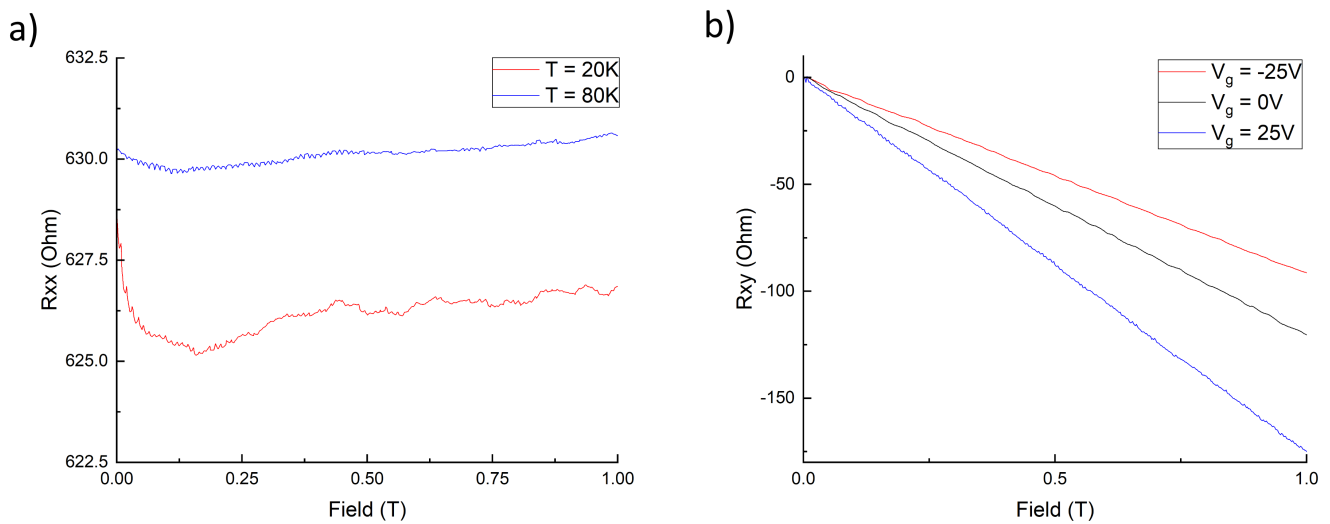


Рис. 24: Зависимость продольного (а) и поперечного (б) сопротивления от магнитного поля. На левом рисунке представлены кривые для разной температуры, на правом — для разного напряжения на затворе.

Типичная зависимость продольного (R_{xx}) и поперечного (R_{xy}) сопротивления от магнитного поля представлена на рисунке 24а) и б), соответственно. R_{xx} практически не зависит от H , а R_{xy} линейна, что согласуется с формулами Друде. Продольное сопротивление слабо зависит от температуры, что указывает на низкую подвижность и возрастает при увеличении напряжения на затворе V_g , что указывает на дырочный тип проводимости. Поперечное сопротивление также имеет дырочный знак, практически не зависит от температуры и растёт (по модулю) с ростом затворного напряжения.

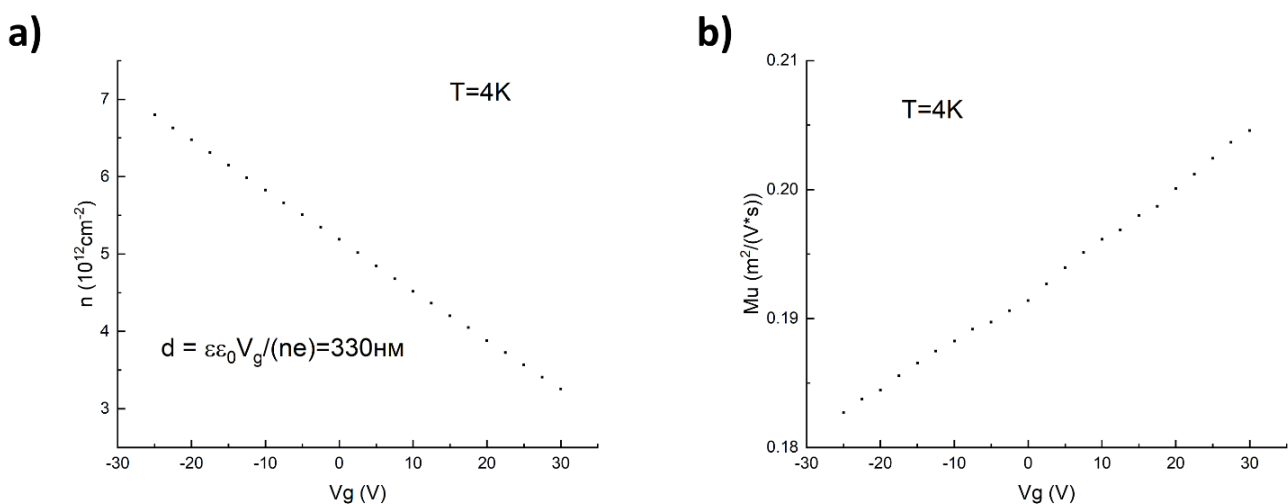


Рис. 25: Зависимость концентрации а) и подвижности б) носителей заряда от приложенного напряжения затвора

Зависимость концентрации носителей от V_g показана на рисунке 25а). Влияние затворного напряжения на концентрацию носителей можно понять из простой модели: кремниевая подложка и флэйк выступают в роли обкладок конденсатора, а роль конденсаторного диэлектрика играет слой SiO_2 . Исходя из наклона n/V_g можно оценить толщину диэлектрика: $d = \epsilon\epsilon_0 V_g / (ne) \approx 330\text{нм}$, где $\epsilon = 3.9$ — относительная диэлектрическая проницаемость SiO_2 , а $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{Ф/м}$ — электрическая постоянная. Это значение неплохо согласуется с заявленной толщиной диэлектрика (285 нм).

Зависимость подвижности носителей μ от V_g представлена на рисунке 25б). Подвижность слабо зависит от напряжения и составляет порядка $2000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Согласно литературе [3], подвижность высококачественного графена на подложке оксида кремния составляет $6000\text{-}10000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Низкая подвижность получившегося флэйка может быть связана с тем, что при создании контактов применялось травление металлов (Cr/Au). Более того, так как металл пылится на кристалл при высокой температуре в процессе LLE, это может вызывать дополнительные дефекты. Из топографии, полученной на АСМ, видно утолщение на краю образца, которое, вероятно, является застывшим резистом, что тоже могло повлиять на подвижность.

7 Заключение

Получены монослои WSe_2 и графита методом LLE. Латеральные размеры полученных чешуек достигали нескольких сотен микрон, что является достаточным практически для любых лабораторных исследований. При сравнении экситонного спектра монослоёв WSe_2 полученного разными способами, было обнаружено, что в методе LLE с использованием PMMA возникает уширение пика ФЛ, что связано с неоднородностью образца. В спектроскопии комбинационного рассеяния графена полученного методом LLE с использованием PMMA замечено уширение пика, которое объясняется дефектами. После замены PMMA на ФПН-20-ИЗО, спектр совпал с эталонным. АСМ-топография графена, подготовленного к транспортным измерениям, показала, что высота края образца достигала 5 нм, что обусловлено задубевшим резистом после отжига в плазме. По результатам транспортных измерений графена получена подвижность носителей заряда $\sim 2000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Низкая подвижность объясняется загрязнениями образца в процессе вытравливания контактов. Дальнейшая работа будет направлена на оптимизацию методов чистки чешуек (отжига в потоке Ar/H_2 , длительная чистка в потоке воды), освоение метода неразрушающего отслоения с помощью металла и изменения процесса создания контактных площадок, чтобы чешуйки не контактировали с кислотой.

Список литературы

- [1] Quelques propriétés typiques des corps solides Peierls, R. Annales de l'institut Henri Poincaré, Tome 5 no. 3, pp. 177-222, (1935)
- [2] The Theory of Phase Transitions L. Landau Nature **138**, pages 840–841 (1936)
- [3] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films K. S. Novoselov, A. K. Geim *et al.* Science **306**, pp. 666-669 (2004)
- [4] Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit–coupled artificial lattices Hongyi Yu, Gui-Bin Liu *et al.* Science Advances Vol. 3, no. 11, (2017)
- [5] Cao, Y., Fatemi, V., Demir, A. et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. Nature 556, 80–84 (2018)
- [6] Geim, A., Grigorieva, I. Van der Waals heterostructures. Nature 499, 419–425 (2013)
- [7] Wang, Q., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nature Nanotech 7, 699–712 (2012)
- [8] J. Marcelo J. Lopes MBE Growth of Graphene (2019)
- [9] Two-dimensional topological materials discovery by symmetry-indicator method Di Wang, Feng Tang, Jialin Ji, Wenqing Zhang, Ashvin Vishwanath, Hoi Chun Po, and Xiangang Wan Phys. Rev. B 100, 195108, (2019)
- [10] In Situ Fabrication of 2D WS₂/Si Type-II Heterojunction for Self-Powered Broadband Photodetector with Response up to Mid-Infrared, Enping Wu, Di Wu, Cheng Jia, ACS Photonics (2019)
- [11] A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond, Deji Akinwanda, Christopher J. Brennan, Extreme Mechanics Letters, Volume 13, Pages 42-77, (2017)
- [12] Transfer assembly for two-dimensional van der Waals Heterostructures, Sidi Fan et al, 2D Mater. 7 022005, (2020)
- [13] Nanoelectromechanical Sensors Based on Suspended 2D Materials, Research, vol. 2020, Article ID 8748602, (2020)

- [14] 2D Superlattices for Efficient Energy Storage and Conversion, *Advanced Materials*, Volume 32, Issue 18 1902654, (2019)
- [15] Vertical Field Effect Transistor based on Graphene-WS₂ Heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotech* 8, 100–103 (2013)
- [16] Chemical Sensors Based on Two-Dimensional (2D) Materials for Selective Detection of Ions and Molecules in Liquid, *Front Chem.* (2019)
- [17] One-dimensional van der Waals heterostructures, *Science*: Vol. 367, Issue 6477, pp. 537-542, (2020)
- [18] Atomic reconstruction in twisted bilayers of transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* 15, 592–597 (2020)
- [19] Proximity exchange effects in MoSe₂ and WSe₂ heterostructures with CrI₃: Twist angle, layer, and gate dependence, Klaus Zollner, Paulo E. Faria Junior, and Jaroslav Fabian *Phys. Rev. B* 100, 085128, (2019)
- [20] Liu, Y., Guo, J., Zhu, E. et al. Approaching the Schottky–Mott limit in van der Waals metal–semiconductor junctions. *Nature* 557, 696–700 (2018).
- [21] Cao, Y., Fatemi, V., Fang, S. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* 556, 43–50 (2018)
- [22] Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D material, *Chemical Society Reviews* 47, (2017)
- [23] Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, Vol. 331, Issue 6017, pp. 568-571 (2011)
- [24] Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates, *ACS Nano*, 5, 9, 6916–6924, (2011)
- [25] Anodic Bonded Graphene, Adrian Balan et al *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 374013, (2010)
- [26] Photoexfoliation of Graphene from Graphite: An Ab Initio Study, Yoshiyuki Miyamoto, Hong Zhang, and David Tománek *Phys. Rev. Lett.* 104, 208302, (2010)
- [27] Overview on graphene: Properties, fabrication and applications, (2017)

- [28] Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials, ACS Nano, 9, 11, 10612–10620, (2015)
- [29] Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers, Desai SB, Madhvapathy SR, Adv Mater. (2016)
- [30] Layer-engineered large-area exfoliation of graphene, Science Advances, Vol. 6, no. 44 (2020)
- [31] Single crystal cleavage of brittle materials, International Journal of Fracture volume 65, pages 291–312 (1994)
- [32] Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, Xuekun Lu et al, Nanotechnology 10 269, (1999)
- [33] Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties, K S Novoselov and A H Castro Neto 2012 Phys. Scr. 014006, (2012)
- [34] Electronic and Optoelectronic Devices based on Two-Dimensional Materials: From Fabrication to Application, Material Science, (2017)
- [35] Disassembling 2D van der Waals crystals into macroscopic monolayers and reassembling into artificial lattices, Science, Vol. 367, Issue 6480, pp. 903-906 (2020)
- [36] Magda, G. et al. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. Sci Rep 5, 14714 (2015)
- [37] Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals, Nat Commun 11, 2453 (2020)
- [38] Making van derWaals Heterostructures Assembly Accessible to Everyone, Nanomaterials , 10(11), 230, 2020
- [39] Graphene Annealing: How Clean Can It Be?, Nano Lett. 12, 1, 414–419, (2012)
- [40] Making graphene visible, Appl. Phys. Lett. 91, 063124 (2007)
- [41] Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate, Appl. Phys. Lett. 91, 063125 (2007)
- [42] Raman Spectrum of Graphite, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970)
- [43] Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, Philos Trans A Math Phys Eng Sci. (2004)

- [44] Ferrari, A., Basko, D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech* 8, 235–246 (2013)
- [45] Filling-Factor-Dependent Magnetophonon Resonance in Graphene *Phys. Rev. Lett.* 103, 179901 (2009)
- [46] Magnetophonon resonance in graphite: High-field Raman measurements and electron-phonon coupling contributions, *Phys. Rev. B* 85, 121403 (2012)
- [47] Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene, *Phys. Rev. B* 80, 165413, (2009)
- [48] Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C. et al. Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Mater* 6, 198–201 (2007)
- [49] Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, (2015)
- [50] Raman fingerprint of charged impurities in graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91, 233108 (2007)
- [51] Magnetic Oscillation of Optical Phonon in Graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91, 233108 (2007)
- [52] Graphene: Status and Prospects, *Science* Vol. 324, Issue 5934, pp. 1530-1534 (2009)
- [53] Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 96, 086805, (2006)
- [54] Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B* 79, 205433, (2009)
- [55] Single-layer graphene doping through molecular interaction: field-effect transistor and atomic force microscopy investigations, Stephan Sleziona et al, *Nanotechnology* 32 205702 (2021)
- [56] A wafer-scale Bernal-stacked bilayer graphene film obtained on a dilute Cu (0.61 at Ni) foil using atmospheric pressure chemical vapour deposition, , *Meet. Abstr.* (2017)
- [57] Zeng, H., Liu, GB., Dai, J. et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Sci Rep* 3, 1608 (2013)
- [58] Hsu, WT., Lu, LS., Wang, D. et al. Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂ . *Nat Commun* 8, 929 (2017)

- [59] Hsu, WT., Lu, LS., Wang, D. et al. Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂, Nat Commun 8, 929 (2017)