

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Дулебо Александр Иосифович

**Влияние резонансного циркулярного излучения на
проводимость дихалькогенидов переходных металлов**

Специальность 03.04.01 –
«Прикладные физика и математика»

Выпускная квалификационная работа степень магистра

Научный руководитель:
Ведущий научный сотрудник ФИАН,
д.ф.-м.н., Кунцевич Александр Юрьевич

Москва

2023

Аннотация

Работа посвящена исследованию влияния циркулярно-поляризованного излучения на проводимость монослоёв MoS₂.

В работе представлен литературный обзор оптических свойств дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ) и перспектив применения долиной степени свободы в ДХПМ. Объяснено влияние циркулярного излучения на проводимость в ДХПМ. Изложена технология подготовки монослоёв ДХПМ с контактными электродами. Представлены результаты экспериментального наблюдения фотопроводимости и холловского напряжения, индуцированного резонансным циркулярным излучением.

В ходе работы были получены монослои MoS₂ с латеральными размерами до 500мкм, из которых были подготовлены меза структуры с металлическими контактами. Собрана схема для оптотранспортных измерений на основе электрометра, написаны программы для автоматизации процесса измерений и обработки данных. Исследовано влияние смены циркулярной поляризации на проводимость образцов при комнатной температуре при различных длинах волн. Измерена фотопроводимость образцов.

Полученная фотопроводимость соответствует данным других научных групп. Также наблюдается сильное изменение холловского сопротивления при смене поляризации с правой на левую $\Delta R_H \sim 10k\Omega$, что значительно превышает литературные данные.

Оглавление

Аннотация	2
Введение	4
История исследования двумерных кристаллов	4
Симметрия кристаллов и нарушение симметрии	6
Дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ)	9
Долинная степень свободы в ДХПМ	11
Постановка задачи	13
Глава 1 Долинный эффект Холла в ДХПМ	14
Качественное объяснение долинного эффекта Холла	14
Эксперименты по наблюдению Долинного эффекта Холла	22
Глава 2 Описание эксперимента	26
Подготовка образцов	26
Подготовка измерительной схемы	32
Оптическая схема:	32
Электрическая и программная часть:	35
Глава 3 Исследование влияния резонансного циркулярного излучения 38	
Обсуждение результатов.....	47
Заключение	48
Список литературы	49

Введение

История исследования двумерных кристаллов

Концепция двумерного электронного газа появилась ещё в 1940-ых годах [1], но из-за сложности многочастичной системы, теоретическое её описание было невозможным. Только с появлением теории функционала плотности в 1960-ых годах [2] были предсказаны первые эффекты, связанные с двумерностью системы [3]. Теоретические открытия заставили исследователей задаться вопросом, а как можно экспериментально получить настолько тонкие системы, чтобы они стали двумерными [4]. Пионером в этой области стал Роберт Фриндт, его исследования 1963-1976гг. [4] [5] [6] [7] показали, что можно получить двумерные кристаллы, состоящие всего из нескольких атомарных слоев, с помощью механического расщепления Ван дер Ваальсовых кристаллов (рис.1, 2) скотчем. Особый интерес вызывали изменения электронной структуры при уменьшении толщины кристалла [5], что приводило к появлению сверхпроводимости в NbSe₂ [6], к изменению оптических свойств MoS₂ [6] или к изменению проводимости TaS₂ [7]. Однако полученные Фриндтом результаты не получили резонансной раскачки, из-за чего уже к 1980ым годам тематика Ван дер Ваальсовых кристаллов перестала быть актуальной.

Изобретение молекулярно-лучевой эпитаксии в 1968-1970ых годах дало второе дыхание теме двумерного электронного газа. В 1978 году была сначала предсказана [8], а потом и получена [9] полупроводниковая гетероструктура (GaAs/AlGaAs), в которой наблюдался двумерный газ. Управляемая концентрация, высокая подвижность электронов, а также устойчивая фотопроводимость [9] в полученной системе однозначно вытеснили Ван дер Ваальсовы кристаллы в пользу полупроводниковых гетероструктур.

Интерес к Ван дер Ваальсовым кристаллам был возрожден в 2004 году Геймом и Новосёловым, которые продемонстрировали возможность получения графена путем механического расщепления обычного графита [10],

используя методы, похожие на те, что применял Фриндт в 1963 году [4]. Получение графена вызвало всплеск исследований, которые документировали не только основную физику графена [11], но и возможность его использования во многих областях, начиная от создания композитных материалов [12] до создания транзисторов [13], применения в оптоэлектронике [14]. Параллельно возникло понимание того, что существует множество Ван дер Ваальсовых кристаллов, которые будучи расслоёнными до монослоёв [15], проявляют свойства, которых не было у первичного объёмного кристалла [16] [17], а порой которых нет нигде кроме двумерных Ван дер Ваальсовых кристаллов [18].

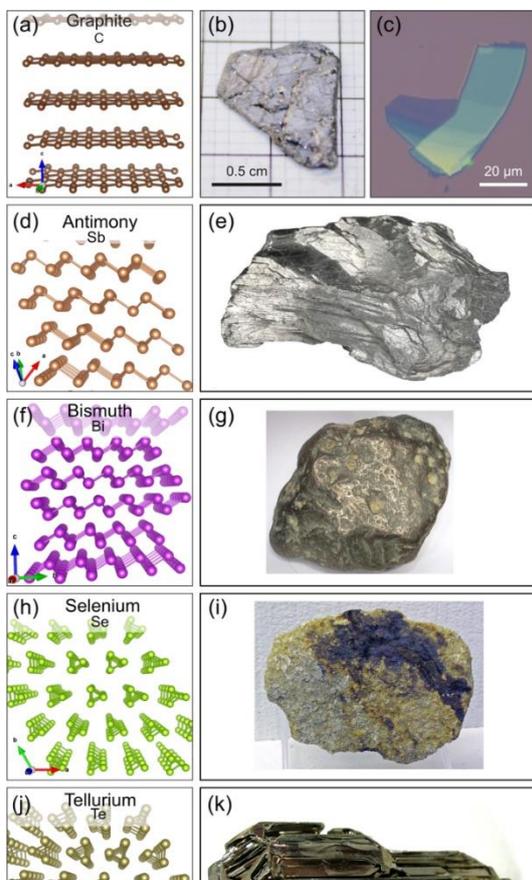


Рис. 1 Примеры природных Ван дер Ваальсовых кристаллов [63]. a, d, f, h, j – трёхмерное представление кристаллической структуры графита, сурьмы, висмута, селена и теллура. b, e, g, i, k – фото минеральных пород графита, сурьмы, висмута, селена и теллура. c – оптическое изображение графитовый чешуек на кремниевой подложке

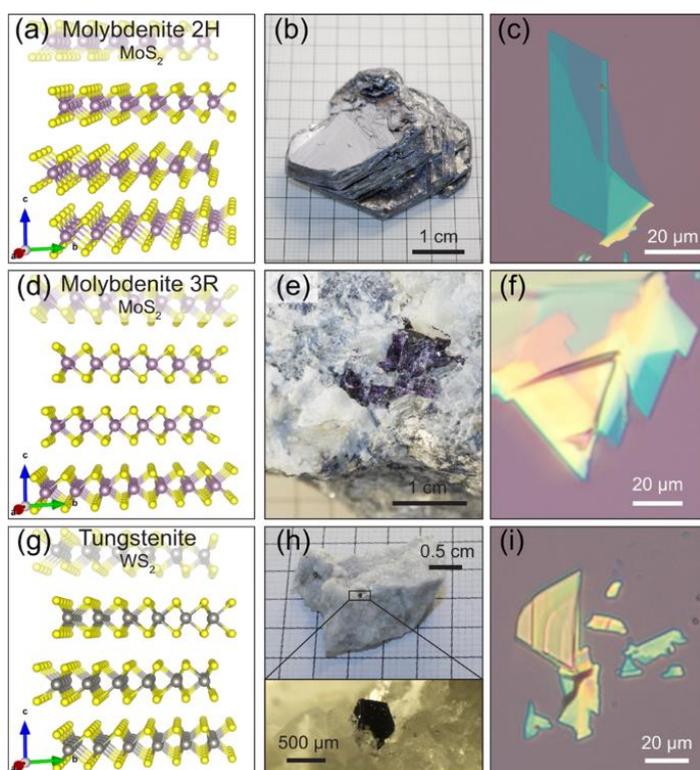


Рис. 2 Примеры природных дихалькогенидов переходных металлов [63]. a, d, g – трёхмерное представление кристаллической структуры 2H-MoS₂, 3R-MoS₂, WS₂. b, e, h – фото минеральных пород 2H-MoS₂, 3R-MoS₂, WS₂. c, f, i – оптическое изображение 2H-MoS₂, 3R-MoS₂, WS₂ на кремниевой подложке

Симметрия кристаллов и нарушение симметрии

В контексте твердотельной физики, симметрия или её нарушение определяет свойства объекта, будь то электрические, механические, оптические или магнитные. Кристаллическая решетка может существовать только в случае нарушения вращательной симметрии. Пьезоэлектрические свойства могут быть только у материалов, у которых отсутствует центр инверсии. Появление сверхпроводимости приводит к нарушению электромагнитной калибровочной симметрии.

Кристаллы представляют собой периодическую структуру атомов, где минимальная повторяющаяся структурная единица называется примитивной элементарной ячейкой. Для определения этой ячейки используется три вектора \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 . Совокупность точек, полученных трансляционным вектором $\mathbf{T} = (n_1, n_2, n_3)$, образует решётку. Элементарные ячейки в кристаллической структуре могут иметь ограниченное количество разных форм, так как они должны соответствовать требованиям дискретной трансляционной симметрии. Для двумерных кристаллов количество возможных форм (сингонии) равно четырем, а для трехмерных - семи [19].

Микроскопические и квантовые особенности кристаллов напрямую выводятся из решения уравнения Шредингера. Решение уравнения Шредингера даёт нам собственные значения и волновые функции гамильтониана, которые и отвечают за реально наблюдаемые эффекты в эксперименте. Поэтому, если кристалл обладает симметрией, то его волновые функции и гамильтониан обладают этой симметрией.

Кроме поиска красивых симметрий в кристалле, важно определять нарушения симметрий, связанных с кристаллом. Нарушение симметрий в кристалле связано с уменьшением числа элементов симметрий, что часто происходит при фазовых переходах. Такое уменьшение может приводить к образованию новой кристаллической решетки, появлению волны зарядовой плотности, ферромагнетизма или сверхпроводимости [20] [21], которые

можно исследовать с помощью рентгеновского анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптического поглощения и электрического транспорта [22]. Свойства симметрий и их нарушений становятся ещё более значимыми в системах пониженной размерности, какими являются 2D кристаллы. Среди различных симметрий в двумерных кристаллах рассмотрим 2 из них.

Первое — это инверсионная симметрия. Обладает ли кристалл инверсионной симметрией или нет, можно определить применив операцию инверсии. Операция инверсии происходит через единственную точку, называемую центром инверсии, i , расположенную внутри элементарной ячейки кристалла. Каждый атом в элементарной ячейке перемещается по прямой через центр инверсии в точку, находящуюся на равном расстоянии от центра инверсии ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$). Если после этой операции элементарная ячейка идентична прежней, то кристалл имеет инверсионную симметрию, в противном случае - с нарушением инверсионной симметрии (рис. 3). Стоит отметить, что операция инверсии в кристалле аналогично влияет на квазиимпульс ($\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$), так как само пространство импульсов есть Фурье от пространства координат. Эта симметрия, например, влияет на такие физические свойства как пьезоэлектричество, эффект Поккельса, спонтанная поляризация и генерация второй гармоники [23].

Вторая симметрия — это симметрия обращения времени ($t \rightarrow -t$). Симметрия обращения времени описывает инвариантность системы при преобразовании времени $T: t \rightarrow -t$. Эта симметрия влияет, например, на долинный эффект Зеемана, квантовый аномальный эффект Холла [25]. Оператор обращения времени T преобразует волновую функцию ψ , подчиняющуюся уравнению Шредингера по формуле: $T\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, -t)$. Появление комплексного сопряжения связано с тем, что только в этом случае уравнение Шредингера остается инвариантным для T -преобразования волновой функции. Стоит отметить, что волновой вектор \mathbf{k} изменяется на $-\mathbf{k}$

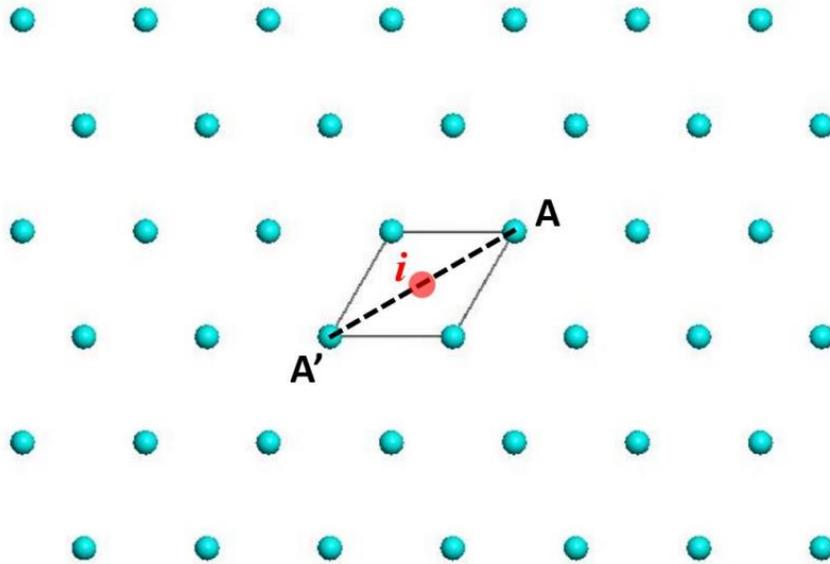


Рис. 3 Инверсионная симметрия в кристаллической решётке. Операция инверсии берёт любой атом, расположенный в точке (x, y, z) , и отображает его через центр инверсии i в $(-x, -y, -z)$, как атом A в A' . Если после этого новая решётка эквивалентна исходной, то она имеет инверсионную симметрию, иначе инверсионная симметрия нарушена в этой системе.

под действием T . В результате физические свойства (такие как собственное значение энергии E и кривизна Берри Ω) при волновых векторах \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ становятся связаны друг с другом при наличии симметрии обращения времени (Теорема Крамерса).

Дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ)

ДХПМ - одни из представителей Ван дер Ваальсовых кристаллов, которые стали исследоваться после получения графена.

Дихалькогениды переходных металлов являются группой соединений с химической формулой MX_2 , где M – металл переходной группы IV-VII (Mo , W , V , Nb , Ta , Ti , Zr , Hf , Tc , Re), а X представляет собой халькоген (S , Se , Te). Элементарный слой X-M-X состоит из трёх атомарных слоёв треугольной решётки, в которых один центральный слой (M) расположен между двумя атомными слоями халькогена (X). В зависимости от взаимного расположения слоёв относительно друг друга разделяют политипы решёток 3R, 1T, 2H (Рис. 4).

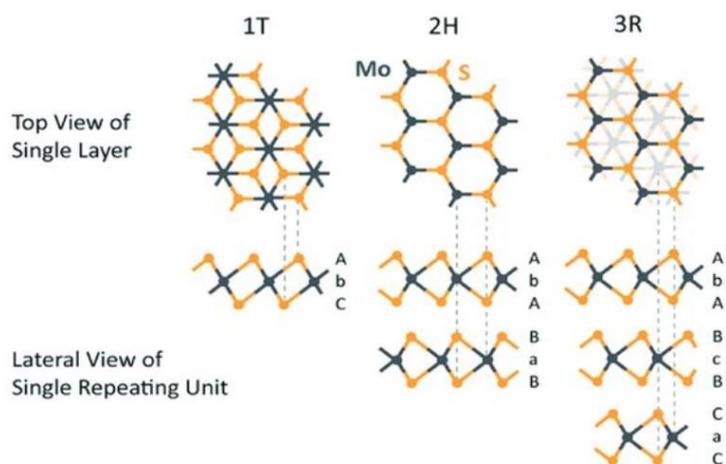


Рис. 4 Политипы кристаллических решёток в ДХПМ на примере MoS_2 [68]

Среди ДХПМ есть металлы (TiS_2 , VSe_2), полуметаллы (MoTe_2 , WTe_2), полупроводники (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2) и сверхпроводники (TaS_2 , NbS_2). Каждый из представителей дихалькогенидов заслуживает отдельного рассмотрения, но в дальнейшем остановимся только на полупроводниках с 2H политипом решётки.

Полупроводниковые дихалькогениды (MoS_2 , WS_2 , WSe_2 и т.д.), как и любой полупроводник, характеризуются своей запрещенной зоной. Объёмные кристаллы дихалькогенидов являются непрямозонными полупроводниками, но при утонении до монослоёв, большинство кристаллов становится прямозонными (Таблица 1). Практически идентичными свойствами обладают дихалькогениды с ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{X} = \text{S}$, Se), лишь с

количественной разницей в характеристиках. Как видно из таблицы 1, имеются общие закономерности: (i) замена Mo на W приводит к увеличению запрещенной зоны и уменьшению спин-орбитального расщепления валентной зоны; (ii) изменение халькогена на более тяжелый приводит к уменьшению запрещенной зоны и увеличению спин-орбитального расщепления валентной зоны.

Кристалл	E_g (eV)	$\Delta_{\Gamma-K}$ (meV)	Δ_{so} (meV)
MoS ₂	1,67; 1.59(d)	50-160	148-164
MoSe ₂	1.44; 1.33(d)	340-360	183-212
MoTe ₂	1.07; 0.93(d)	~830	~266
WS ₂	1.81; 1.55(d)	60-220	426-456
WSe ₂	1.55; 1.27(d)	340-540	456-501
WTe ₂	1.06; 0.8(d)	790	-
HfS ₂	1.26(i)	-	-
SnS ₂	1.55(i)	-	-

Таблица 1 Параметры зонной структуры монослоёв MX₂ [24] [25]. E_g – ширина запрещенной зоны. d, i – прямозонный/ непрямоzonный. $\Delta_{\Gamma-K}$ – разница энергий между экстремумами валентной зоны в Γ и K точка. Δ_{so} – спин-орбитальное расщепление валентной зоны.

Как и для большинства двумерных кристаллов, свойства дихалькогенидов зависят от внешних факторов: дефектов [26], примесей [27], деформаций [25], электрического поля [24] [28]. Управление внешними факторами в совокупности с сильным спин-орбитальным расщеплением, богатой экситонной физикой [29], зависимостью свойств от количества слоёв позволяет использовать ДХПМ во многих областях: транзисторы [30], фотодетекторы [31], хранилища энергии [32], биосенсоры [33], молекулярные фильтры для органических и неорганических материалов [34].

Долинная степень свободы в ДХПМ

Современные полупроводниковые технологии базируются на управлении электрическим зарядом, однако у электронов в кристалле присутствуют дополнительные степени свободы: спин и долина, которыми можно пытаться управлять аналогично заряду. Со спиновой степенью свободы электрона исследователи работают уже давно, например, HDD является спиновым элементом памяти. Сейчас появляются более технологичные элементы магнитной памяти [35] и магнитного распространения информации [36] на основе спинов электронов.

Долиной в полупроводниках называется локальный минимум в зоне проводимости или локальный максимум в валентной зоне. Долинная степень свободы или долинный индекс являются такой же степенью свободы как спин. Долины исследуются давно, но отделение этой степени свободы стало возможным только после появления Ван дер Ваальсовых кристаллов. Большинство работ, связанных с управлением долинами, посвящены диалкогенам переходных металлов [37], графену [38], различным гетероструктурам на основе диалкогенидов [39] или уникальным объемным кристаллам [40].

По аналогии со спинтроникой задачу управления долинами назвали валлейтроникой (от англ. valley - долина). Задачей валлейтроники является, например, использование этой степени свободы для хранения и обработки информации [37]. Идеальная система для валлейтроники должна иметь зонную структуру с двумя или более равными по энергиям, но не эквивалентными долинными состояниями, которыми можно управлять, считывать и хранить. Такое условие обычно удовлетворяется нарушением инверсионной симметрии [41].

Теоретические приборы, использующие долинную степень свободы, обладают рядом преимуществ в сравнении с известными технологиями, основанными на электрическом заряде и спине. Во-первых, чистый долинный

ток может течь без зарядового тока (в случае экситонов, образованных электроном и дыркой из одной долины [42]), таким образом Омические потери могут быть уменьшены, а значит тепловые потери могут быть уменьшены, если междолинное фононное рассеяние не принципиально. Во-вторых, как и спин, долинная степень свободы, являясь дискретным значением может использоваться в квантовых вычислениях. В-третьих, долинная степень свободы является устойчивой и может существовать столько, сколько существует данная кристаллическая решетка. В-четвертых, в отличие от спинтроники, которая использует бинарное электронное спиновое состояние, долинная степень свободы определена только кристаллической структурой и электронными орбиталями. Теоретически, система может иметь больше двух долинных индексов. С множественным долинным индексом несколько информационных каналов могут работать одновременно, что естественно увеличивает скорость обработки данных. В-пятых, валлейтроника не требует наличия локального магнитного поля. (Только главное преимущество «существования» сейчас недоступно приборам на основе управления долинами)

Постановка задачи

Целью данной дипломной работы является исследование оптотранспортных свойств монослоёв дихалькогенидов переходных металлов на разных длинах волн и воспроизведение долинного эффекта Холла, связанного с резонансным неоднородным по долинам поглощением круговой поляризации.

Для воспроизведения эффекта выбрана схема, используемая в [43]. ДЭХ основан на том, что при приложении продольного напряжения электроны из разных долин отклоняются в противоположных направлениях перпендикулярно продольному напряжению. При наличии перевеса концентрации электронов из одной долины по сравнению с электронами другой долины, происходит накопление заряда в одной из областей образца, что приводит к возникновению холловского напряжения.

В качестве исследуемого дихалькогенида был выбран MoS_2 из-за наличия неэквивалентных долин в K_+ и K_- точках зоны Бриллюэна и из-за наличия больших природных кристаллов (кристалл молибденит).

Таким образом задачами автора являются получение монослоёв MoS_2 , изготовление металлических контактов и вытравливание мезы, анализ высоты образцов с помощью атомно-силовой микроскопии, анализ качества образцов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, сборка и отладка экспериментальной установки для измерения фотопроводимости и Холл эффекта, написание программ для автоматизации измерений и обработки данных, анализ полученных результатов.

В перспективе, исследование позволит лучше понять долинную степень свободы в двумерных кристаллах, с возможностью управления и считывания электронов с определенной степенью свободы. Дальнейшая работа в этой области позволит создавать атомно-тонкие детекторы циркулярной поляризации.

Глава 1 Долинный эффект Холла в ДХПМ

Качественное объяснение долинного эффекта Холла

Проведем анализ симметрий в монослойном кристалле ДХПМ. Симметрия обращения времени (T) одновременно влияет на квазиимпульс и спин электронов (все магнитные моменты меняют знак при обращении времени), то есть $k \rightarrow -k$ и $\sigma \rightarrow -\sigma$, поэтому при наличии этой симметрии в кристалле получим, что $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$. Симметрия инверсии пространства, напротив, меняет знак только у квазиимпульса, поэтому в кристалле с такой симметрией $E_{\uparrow}(k) = E_{\uparrow}(-k)$. Наличие сразу двух симметрий приводит к тому, что $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(k)$. В такой системе, если исследуемые долины находятся в k и $-k$ точках, различить степени свободы электрона невозможно. Поэтому, чтобы привести систему в более управляемое состояние, необходимо нарушить какую-то из симметрий. [44]

Для долинного индекса можно ввести аналог магнетона Бора как $m_v = \chi\tau_z$, где m_v – магнитный момент долины, χ – некоторая константа, которая зависит от материала, $\tau_z = \pm 1$ – долинный индекс. Под действием симметрии обращения времени магнитный момент изменит знак, так же, как и τ_z (так как $k \rightarrow -k$, т.е. долина перейдет в противоположную долину), поэтому константа может быть ненулевой, даже если система является немагнитной. Под действием же инверсии пространства τ_z сменит знак, а вот магнитный момент останется тем же, что свидетельствует нам о том, что при наличии инверсии пространства χ должна быть нулевой. Поэтому в системе должна нарушаться симметрия инверсии пространства, чтобы χ могла оставаться ненулевой. Стоит отметить, что этот собственный магнитный момент может достигать десятков магнетонов Бора и является анизотропным [45], в отличие от спинового магнитного момента.

Нарушение симметрии инверсии одновременно разрешает эффект Холла $\mathbf{j}_v = \sigma_H^v \cdot \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{E}$, связанный с долинным током $\mathbf{j}_v \sim \mathbf{v} \cdot \tau_z \cdot \mathbf{v}$ – скорость электрона, τ_z – индекс долины, σ_H^v – коэффициент Холла. Под действием

симметрии обращения времени долинный ток (ν и τ_z одновременно меняют знак) и электрическое поле остаются инвариантными. Под действием симметрии инверсии долинный ток остаётся инвариантным, а электрическое поле меняет знак. Поэтому σ_H^v может быть ненулевым, когда симметрия инверсии нарушена и симметрия обращения времени сохраняется [46].

Используя вышеприведенный анализ понятно, что для наличия различных долин с равной энергией исследуемый кристалл должен быть не инверсионно-инвариантным и может обладать симметрией обращения времени. Долины будут связаны друг с другом противоположными квазиимпульсами. Какие же кристаллы подходят?

Первые исследования долинной степени свободы в 2D кристаллах начались в графене [47]. Гексагональная решетка графена приводит к шестиугольной зоне Бриллюэна с особенностью в энергетическом спектре в К точках, минимум зоны проводимости касается максимума валентной зоны и формируется бесщелевой Дираковский спектр. Эти долины в К точке и представляют собой степень свободы, которой обладает электрон в дополнение к заряду и спину. Однако в монослойном графене присутствует инверсионная симметрия [45], из-за чего создание долинной перенаселенности и реализация долинной степени свободы затруднительно. Есть искусственные способы нарушения инверсионной симметрии. Например, можно совместить графен с hBN [48], вырастить его на подложке SiC [49] или приложить затворное напряжение к двухслойному графену [50]. Однако все эти ухищрения приводят лишь к усложнению технологического процесса, гораздо проще исследовать долинную степень свободы в кристалле с изначально нарушенной инверсионной симметрией. Такими кристаллами являются монослой-трислой-квинтслои-полупроводниковых дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2) (рис. 4) [37].

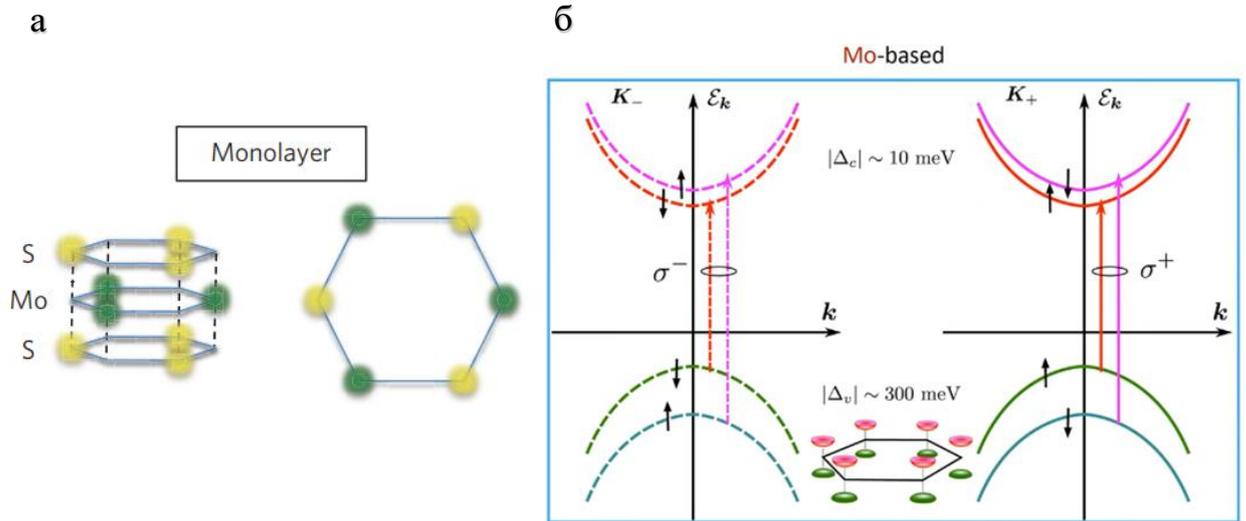


Рис. 4 Атомная и электронная структура в долинах K_+ и K_- монослоя MoS_2 .

а) Сотовая(если смотреть сверху) кристаллическая решетка монослоя MoS_2 состоит из двух подрешёток (одна из атомов молибдена, другая из атомов серы). [37]

б) Оптические правила отбора для двух долин резонансным циркулярно-поляризованным излучением [51]

Если смотреть на решётку дихалькогенидов вдоль оси, перпендикулярной слоям, то она будет иметь такой же вид, как и графеновая кристаллическая решетка, с той лишь разницей, что вместо двух одинаковых подрешеток присутствуют две разные (М-металл и Х-халькоген). Поэтому и гамильтониан электрона в точке высокой симметрии (K_{\pm}), распространяющегося вдоль слоёв дихалькогенида, в первом приближении похож на гамильтониан графена, с разницей в добавочном диагональном члене, который отвечает за ширину щели.

$$H_{\pm} = -i\hbar v \begin{pmatrix} 0 & \pm\partial_x - i\partial_y \\ \pm\partial_x - i\partial_y & -E_g \end{pmatrix}$$

Нарушение инверсионной симметрии в дихалькогенидах приводит к сильному спин-орбитальному взаимодействию, которое разделяет валентную зону и зону проводимости на две подзоны. Учитывая сохранившуюся симметрию обращения времени, получим, что $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$, то есть верхняя/нижняя подзона в одной долине имеет спин противоположный спину

верхней/нижней подзоны в противоположной долине (рис. 4 б). Количественное значение этого расщепления вычисляется при помощи численных методов [24].

Ещё одной характерной особенностью ДХПМ, позволяющей получить долинное разделение электронов/дырок, является необычный коэффициент поглощения циркулярного излучения η (рис. 5) [52]. Уравнение для η представляет собой разницу между поглощением правой и левой поляризации, нормированную на суммарное поглощение:

$$\eta(\mathbf{k}, \omega_{cv}) = \frac{|P_+^{cv}(\mathbf{k})|^2 - |P_-^{cv}(\mathbf{k})|^2}{|P_+^{cv}(\mathbf{k})|^2 + |P_-^{cv}(\mathbf{k})|^2}, \quad \text{где} \quad P_{\pm}^{cv}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [P_x^{cv}(\mathbf{k}) \pm iP_y^{cv}(\mathbf{k})]$$

матричный элемент перехода круговой поляризации. $P^{cv}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{ck} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_{vk} \rangle$ – матричный элемент межзонного перехода.

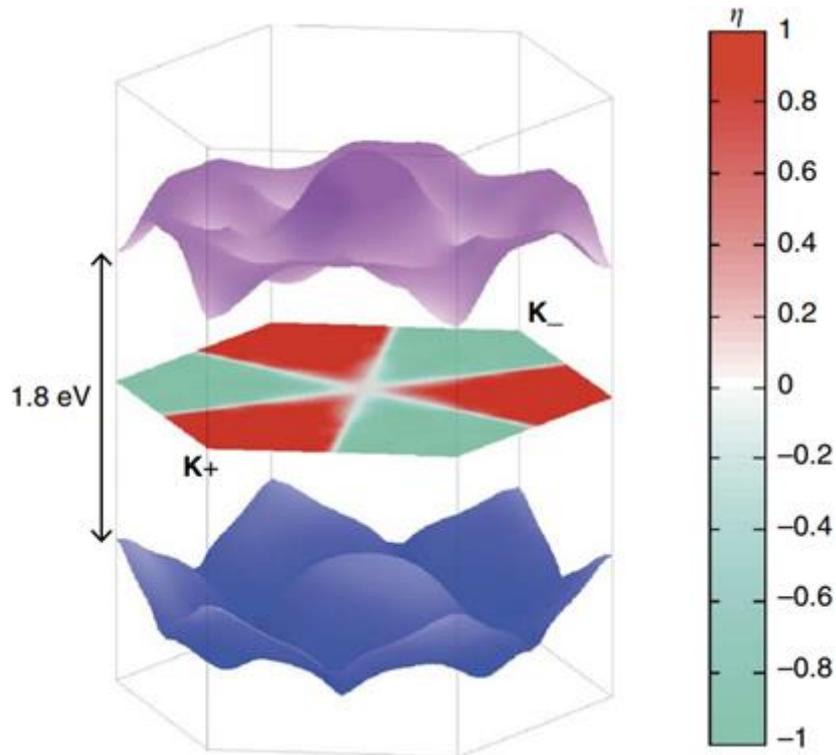


Рис. 5 Коэффициент поглощения циркулярного излучения η . Темно-синим и бледно-фиолетовым указаны трехмерная валентная зона и зона проводимости, соответственно. Красно-зелёная область – двумерное распределение η от К (квазиимпульса). В области K_+ (K_-) долины $\eta = 1$ (-1). $\eta = \pm 1$ приводит к поглощению только правых или левых фотонов соответственно. [52]

В K_+ долине поглощаются преимущественно правые фотоны ($\eta = 1$), а в K_- долине поглощаются левые фотоны ($\eta = -1$). Поэтому, получится, что при резонансном оптическом возбуждении электронов левой или правой поляризацией будут возбуждаться только электроны со спином вниз из K_- долины или со спином вверх из K_+ долины, соответственно (рис. 4б).

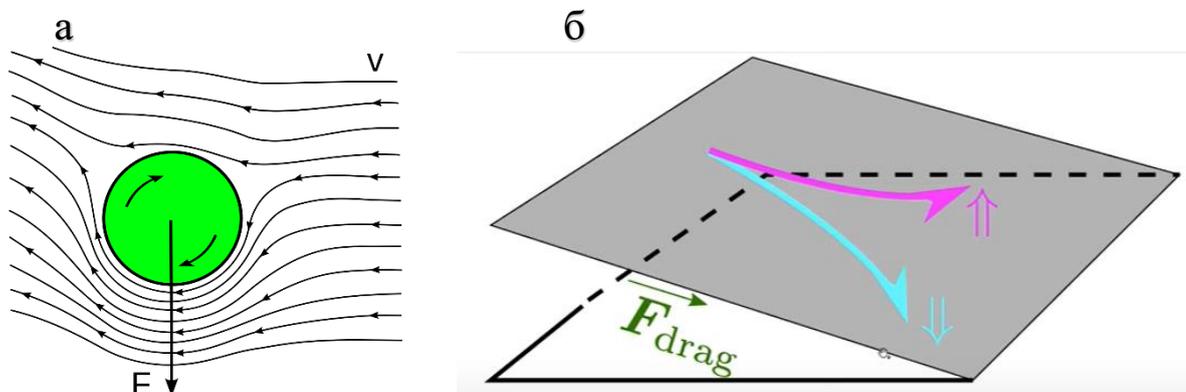


Рис. 6

а) Эффект Магнуса на примере вращающегося шара в потоке воздуха. На шары, вращающиеся в разные стороны, будет действовать сила в противоположных направлениях.

б) Квантовый эффект для спинов в кристалле под действием движущей силы. Эффект будет зависеть от типа движущей силы [53].

Дальнейшее движение электронов при наличии электрического поля будет квантовым аналогом эффекта Магнуса (рис. 6а). То есть электроны с одним спином/долиной будут отклоняться в одну сторону, электроны с противоположным спином/долиной — в другую (рис. 6б). Резонансно возбуждая электроны из одной долины при наличии тянущего электрического поля, мы получим отклонение этих электронов в одну из сторон, которое уже можно зафиксировать экспериментально.

Не стоит забывать, что, при возбуждении электрона из валентной зоны в зону проводимости, появляется дырка в валентной зоне. Аналогичная движущая сила действует и на неё, но с учётом противоположного заряда, спина и другой эффективной массы для дырки.

Долгое время считалось, что основной движущей силой в долинном эффекте Холла является аномальная скорость, возникающая из-за эффективного магнитного поля, пропорциональная кривой Берри [45]. Однако

в 2020 теоретиками ФТИ им. А. Ф. Иоффе М.М. Глазовым и Л. Е. Голубом [53] была построена теория, в которой рассматривались дополнительные вклады, связанные с наличием примесей в образце и исследовалось влияние различных движущих сил помимо электрического поля (рис. 7).

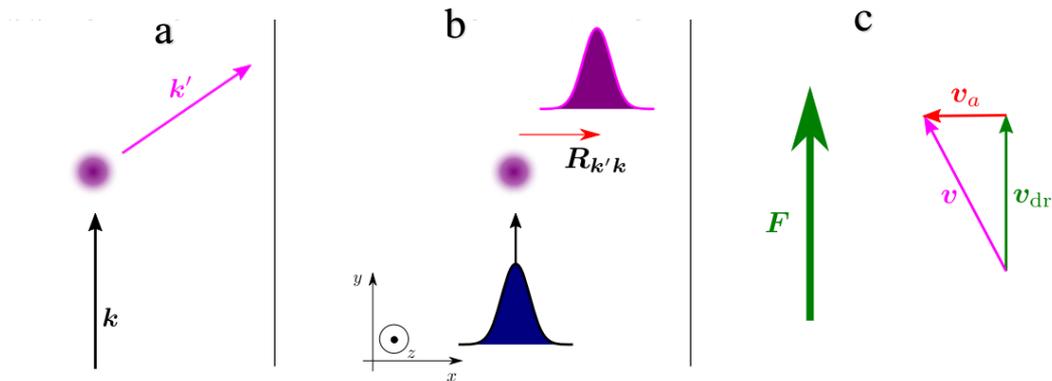


Рис. 7 Различные механизмы отклонения долинных/спиновых носителей в перпендикулярном направлении [53]

- a) Косое рассеяние (Skew scattering)
- b) Боковое рассеяние (Side-jump)
- c) Аномальная скорость (Anomalous velocity)

Косое и боковое рассеяния были давно известны() Для начала рассматривается косое (skew) рассеяние (рис. 7а), которое изменяет первичную траекторию носителя долины/спина. Вклад в долинный эффект Холла оказывается равным:

$$j_{VH}^{(skew)} = 2\xi \frac{e}{\hbar} (S_{imp} + S_{ph}) g N \tau_p [\hat{z} \times \mathbf{F}] \frac{\bar{\epsilon} \tau_p}{\hbar}$$

где ξ – характеристика кристалла, при смене долины меняет знак;

$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{imp}}$ – эффективное время рассеяния; $F = eE$ – сила,

действующая на электрон со стороны статического электрического поля;

S_{imp}, S_{ph} – константы, связанные с электрон-примесным рассеянием и

электрон-фононным рассеянием соответственно, пропорциональные $\frac{1}{\tau_{imp}}, \frac{1}{\tau_{ph}}$

соответственно; $N = \sum_k f_0(\varepsilon_k)$ – плотность электронов в долине; $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k f_0(\varepsilon_k)$ – средняя энергия электронов.

Посмотрим на это уравнение с прикладной стороны: (i) электроны из разных долин рассеиваются в разные стороны (ξ); (ii) чем больше электронов и их энергия, тем больше ток ($\bar{\varepsilon}, N$); (iii) чем больше время между рассеяниями, тем больше ток. (iv) рассеяние электронов и дырок происходит в разные стороны.

Вклад, связанный с (1) появлением аномальной скорости (anomalous velocity), вызванной спин-орбитальным взаимодействием, (рис.7в) и (2) боковым отклонением(side-jump), при котором происходит сдвиг на $R_{k'k}$ электронной волновой функции при рассеянии на примеси (рис.7б), записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} j_{VH}^{(anom)} &= j_a + j_{sj} = -2 \frac{e}{\hbar} N \xi [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{F}] + \frac{2e}{\hbar} N \xi \left(1 + \frac{\tau_p}{\tau_{inf}} \frac{U_v}{U_c} + \frac{\tau_p}{\tau_{ph}} \frac{\mathcal{E}_v}{\mathcal{E}_c} \right) [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{F}] = \\ &= \frac{2e}{\hbar} N \xi \left(\frac{\tau_p}{\tau_{inf}} \frac{U_v}{U_c} + \frac{\tau_p}{\tau_{ph}} \frac{\mathcal{E}_v}{\mathcal{E}_c} \right) [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{F}]. \end{aligned}$$

Здесь $\mathcal{E}_{v,c}$ – параметр, описывающий взаимодействие электрона из зоны проводимости с электроном из валентной зоны через два фонона, $U_{v,c}$ – параметры рассеивающей примеси в валентной зоне и зоне проводимости, соответственно.

Аналогично предыдущему вкладу в долинный холловский ток, знак аномального вклада зависит от долины распространяющегося электрона и плотности электронов. Более того, этот вклад напрямую не зависит от энергии электронов и частоты рассеяния. Таким образом, при большом количестве примесей аномальный вклад будет являться основным.

Сравним $j_{VH}^{(anom)}$ и $j_{VH}^{(skew)}$:

$$\left| \frac{j_{VH}^{(skew)}}{j_{VH}^{(anom)}} \right| \sim \frac{\bar{\varepsilon} \tau_p}{\hbar} \times g |U_c|$$

Первый множитель $\frac{\bar{\epsilon}\tau_p}{\hbar}$ в большинстве случаев $\gg 1$, так как он отвечает за свободно распространяющийся электрон с редкими столкновениями. Второй множитель отвечает за эффективность рассеяния и обычно считается малой величиной $\ll 1$. Поэтому, в общем случае, отношение двух вкладов порядка единицы и стоит принимать их оба во внимание.

Эксперименты по наблюдению Долинного эффекта Холла

Связь долинных и спиновых эффектов, совмещенных в одном материале, приводит к тому, что при различных конфигурациях эксперимента можно получить как спиновое, так долинное и зарядовое пространственное разделение (Рис. 8).

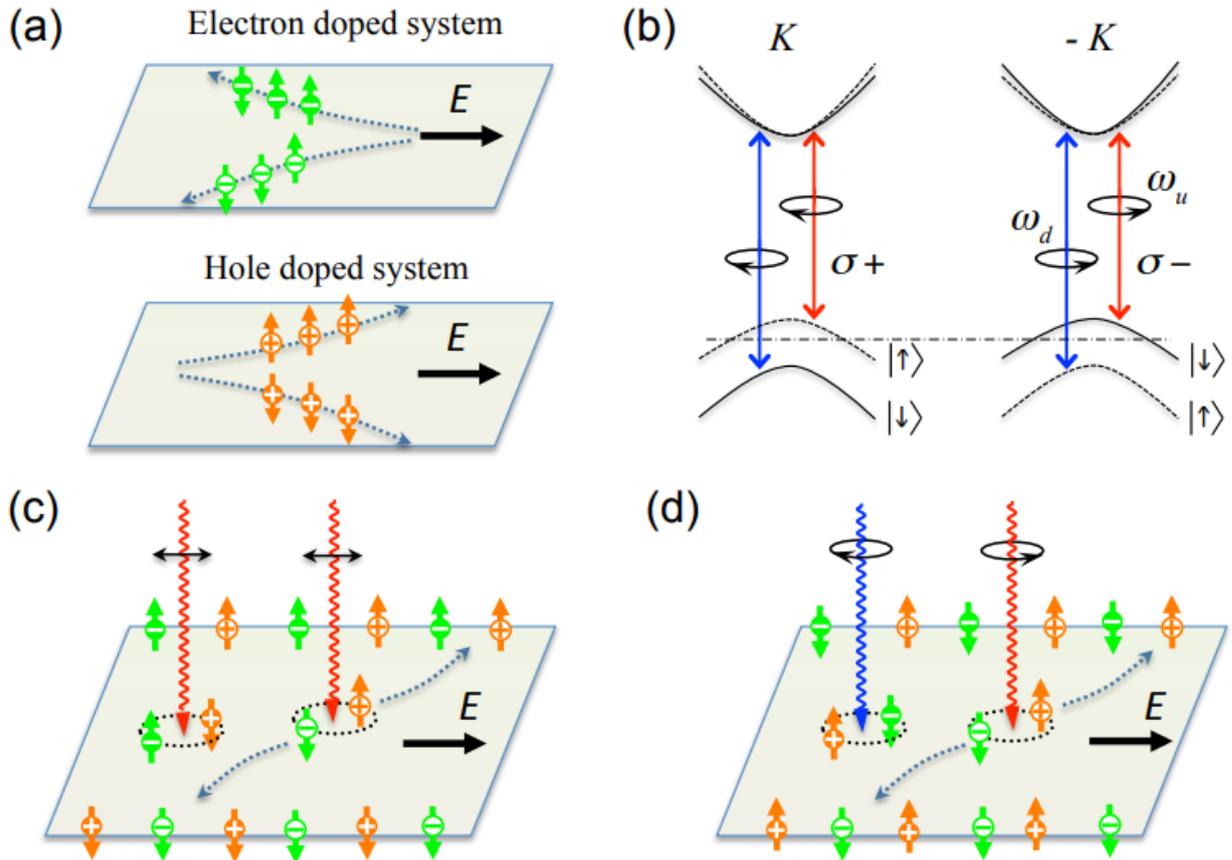


Рис. 8 Связанная физика спина и долины в монослойных полупроводниковых дихалькогенидах. Электроны и дырки в долине K_+ обозначены белыми знаками «-», «+» в темных кружках, а их эквиваленты в долине K_- обозначены инвертированными цветами [55].

(a) Долинный и спиновый эффекты Холла в системах, легированных электронами и дырками

(b) Правила отбора оптических переходов. Сплошные (штриховые) кривые обозначают полосы со спином вниз (вверх), квантованные вдоль направления, перпендикулярного плоскости. ω_u и ω_d - соответственно частоты перехода от двух вершин расщепленной валентной зоны к низу зоны проводимости.

(c) Спиновый и долинный эффекты Холла электронов и дырок, возбуждаемых линейно поляризованным светом с частотой ω_u .

(d) Спиновый и долинный эффекты Холла электронов и дырок, возбуждаемых светом с частотами ω_u и ω_d и противоположными круговыми поляризациями.

В случае легирования системы дырками (Рис. 8a, 8b), при наличии электростатического поля, основными носителями спина и долины будут дырки из разных долин со спином, определенным верхней валентной зоной (Рис. 8a). За счёт сильного спин-орбитального расщепления валентной зоны спины будут защищены от переворота, поэтому в такой системе ожидается одновременное наблюдение долинного и спинового эффекта Холла. При допировании электронами, из-за слабого спин-орбитального расщепления в зоне проводимости, время жизни спиновых состояний будет пренебрежимо мало в сравнении с долинной степенью свободы, так как долины разделены волновым вектором, сравнимым с размером зоны Бриллюэна [43] [54]. Поэтому ожидается, что электронное допирование приведет только к долинному эффекту Холла.

Самый простой вариант исследования долинного эффекта Холла основан на возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости резонансным циркулярно-поляризованным излучением. В таком случае будет происходить одновременное разделение долин, спинов и зарядов, то есть возбужденный электрон из одной долины будет отклоняться в одну сторону, а дырка из той же долины, но с противоположным спином, будет отклоняться в противоположную сторону (как на рис. 8d, но для одной частоты). Для получения чистого долинного разделения без спинов, теоретически надо светить резонансно циркулярно-поляризованным излучением сразу на двух длинах волн, при которых будут возбуждаться обе спиновые подзоны валентной зоны в одной долине.

Экспериментально при циркулярном возбуждении на частоте ω_d (Рис. 8b) было обнаружено ослабление зарядового эффекта Холла [43], что косвенно говорит об ослаблении долинного эффекта Холла при возбуждении высокоэнергичных носителей. Ослабление может быть связано с сильным разделением спиновых подзон, из-за чего возбуждение на частоте ω_d не носит резонансный характер ($\eta \neq \pm 1$) [55].

При резонансном возбуждении недопированного монослоя дихалькогенида линейно-поляризованным излучением будет происходить смешение долин и зарядов, но при этом спины будут разделены вдоль границ (Рис. 8с), что можно использовать для спинтроники.

На данный момент есть три основных способа регистрации долинного эффекта Холла в дихалькогенидах: эффект Керра [56], оптоэлектрические измерения [43] и топологический транспорт [54].

Для оптоэлектрических измерений электроны и дырки инжектируются в образец MoS_2 резонансным циркулярно-поляризованным излучением (Рис. 9а). При облучении появляется дисбаланс населенностей в K_+ и K_- долинах,

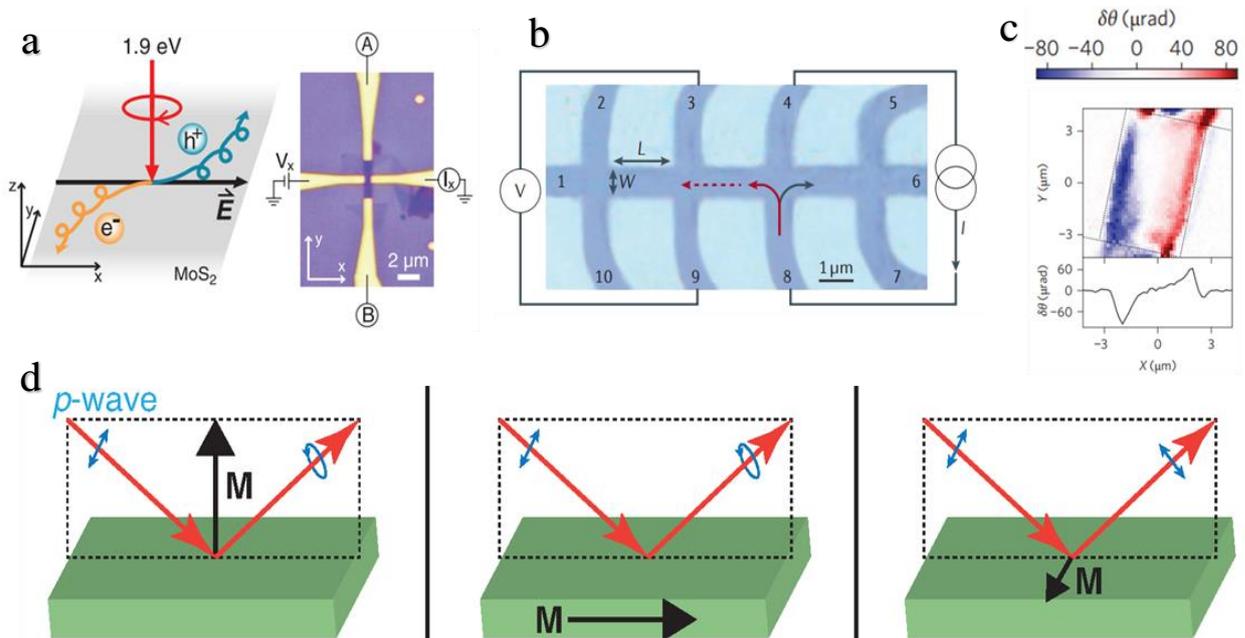


Рис. 9 Экспериментальное наблюдение долинного эффекта Холла.

- а) Оптоэлектрические измерения в монослое MoS_2 при облучении резонансной круговой поляризацией [43].
- б) Нелокальный транспорт в гетероструктуре hBN/G [54].
- в) Поворот угла Керра в бислое MoS_2 с нарушенной инверсионной симметрией электростатическим полем [56].
- д) Принцип работы магнито-оптического эффекта Керра.

проявляющийся в виде зарядового эффекта Холла, который меняет знак при изменении поляризации возбуждающего лазера. Поперечное напряжение измеряется по четырёхточечной схеме [43] с синхронным детектированием на

частоте, равной изменению циркулярной поляризации с σ_- на σ_+ . В представленном примере измерения проводились в монослое MoS_2 на подложке оксида кремния. Такая схема может использоваться для реализации фотодетектора с чувствительным к круговой поляризации элементом, в котором ожидается совмещение зарядового эффекта Холла с долинным.

Измерение нелокального транспорта проводилось в G/hBN гетероструктуре (Рис. 9а), в которой нарушается инверсионная симметрия (из-за потенциала, создаваемого hBN в графене). При пропускании тока через образец (контакты 4-8), носители заряда отклоняются в одну или в другую сторону, в зависимости от того, к какой долине они относятся (К или К'), тем самым создавая нелокальное напряжение (на контактах 3-9).

Для измерения эффекта Керра (рис. 9с) к n легированному бислою MoS_2 с нарушенной инверсионной симметрией прикладывалось продольное электростатическое поле. Из-за n легирования носителями заряда являлись в основном электроны из К. и К₊, которые отклонялись в перпендикулярном току направлении согласно долинам в одну или другую сторону. Для регистрации намагниченности, которая присутствует у долинных электронов, линейно поляризованный свет фокусируется на образец. После этого регистрируется поляризация отраженного луча, которая поворачивается относительно изначальной поляризации на величину, пропорциональную чистой намагниченности образца в измеряемой области.

Глава 2 Описание эксперимента

Подготовка образцов

В любом эксперименте имеются три основополагающих этапа: идея, подготовка образцов и измерения с анализом. В данной работе за автором лежит ответственность за все процессы подготовки образца и всех аспектов, связанных с измерениями и анализом.

Изготовление образца начинается с получения монослоёв MoS_2 . Стандартным лабораторным способом получения чешуек является механическое расслоение донорного кристалла скотчем с последующим переносом на подложку [57]. Чешуйки, полученные таким способом, являются лучшими по качеству, но ограничены в размерах (не более 10 мкм для монослоёв MoS_2). Для оптоэлектронных измерений размер чешуек должен быть достаточным, во-первых, чтобы точно попасть сфокусированным лазерным пучком в образец, во-вторых, чтобы сделать металлические

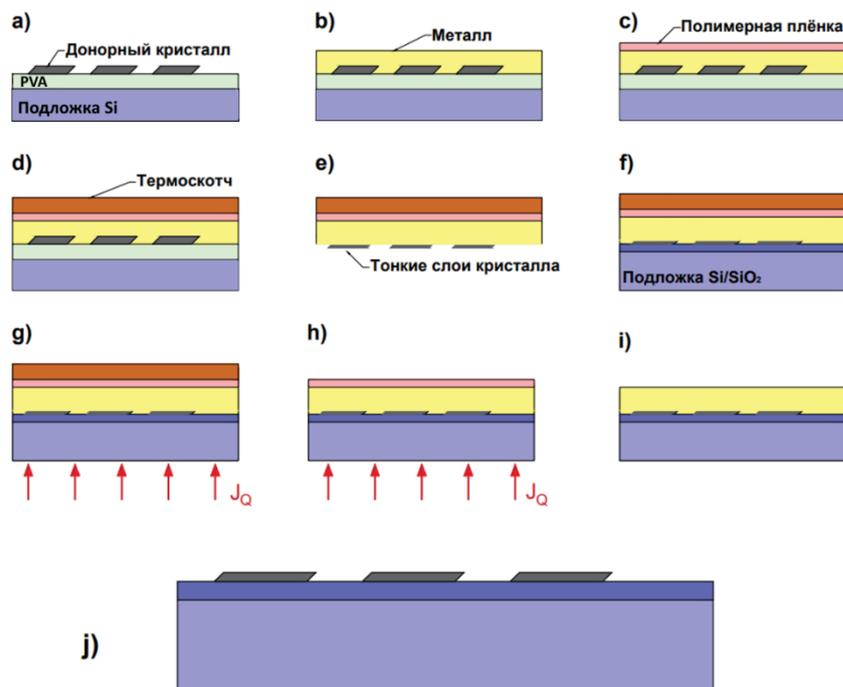


Рис. 10 Последовательность шагов в используемой технологии механического расслоения: а) первичное расслоение кристалла на подложку с ПВС плёнкой б) напыление серебра на подложку с ПВС в) нанесение плёнки фоторезиста ФПН-20-ИЗО д) и е) использование термоскотча для отслаивания тонких чешуек, ф) перенос скотча на подложку, г) нагрев подложки со скотчем для уменьшения адгезии скотча к металлу, h) отрыв термоскотча от металлической пленки и) чистка ацетоном, пропанолом, бидистиллятом, отжиг в плазме кислорода j) травление золота с последующей очисткой

контакты при помощи литографии. Для получения образцов достаточного размера и качества была усовершенствована методика, описанная в [58]. Детальный процесс получения чешуек показан на рисунке 10. Получение монослоёв таким способом является (i) воспроизводимым (с одной подложки $5 \times 5 \text{ мм}^2$, т.е. регулярно получают несколько монослоёв MoS_2 с латеральными размерами более 100 мкм), (ii) универсальным, т.е. применимым для разных кристаллов (дихалькогениды, hBN , G), (iii) управляемым по кол-ву слоёв, т.е. в зависимости от используемого металла будет разная толщина слоёв превалировать, (iv) не зависимым от подложки, на которую переносятся чешуйки (кварце, сапфире, кремнии, ситалле)

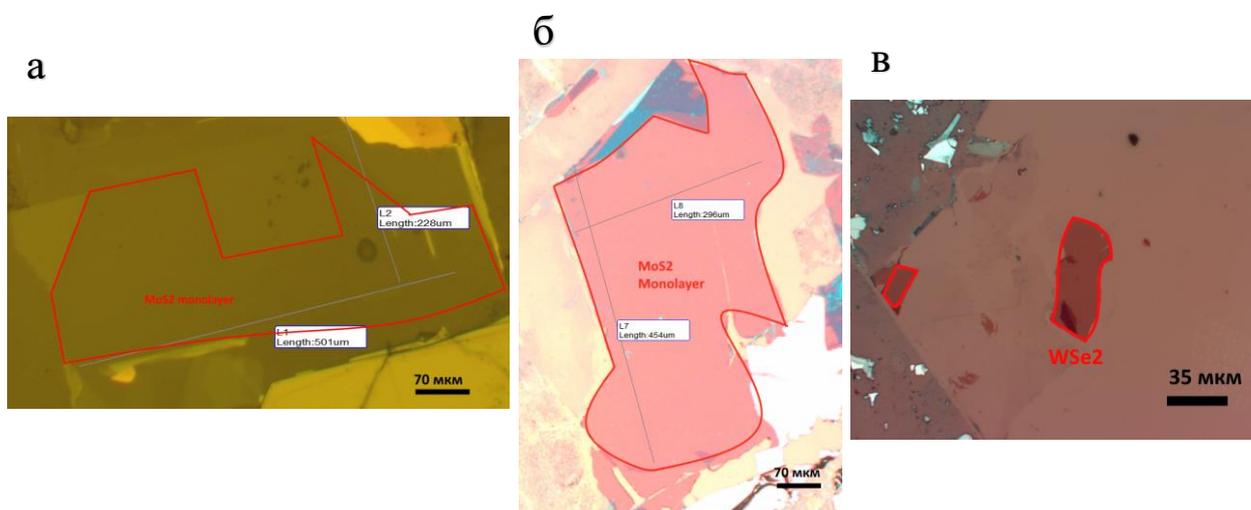


Рис. 11 Примеры полученных монослоёв

- а) Монослой MoS_2 на сапфировой подложке, 500 мкм монослой в одном из направлений
- б) Монослой MoS_2 на Si/SiO_2 подложке, 450 мкм монослой в одном из направлений
- в) Монослой WSe_2 на Si/SiO_2 подложке, 70 мкм монослой в одном из направлений

Полученные чешуйки характеризовались при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния, фотолюминесценции. Морфология чешуек исследовалась на атомно-силовом микроскопе (Рис. 12, 13).

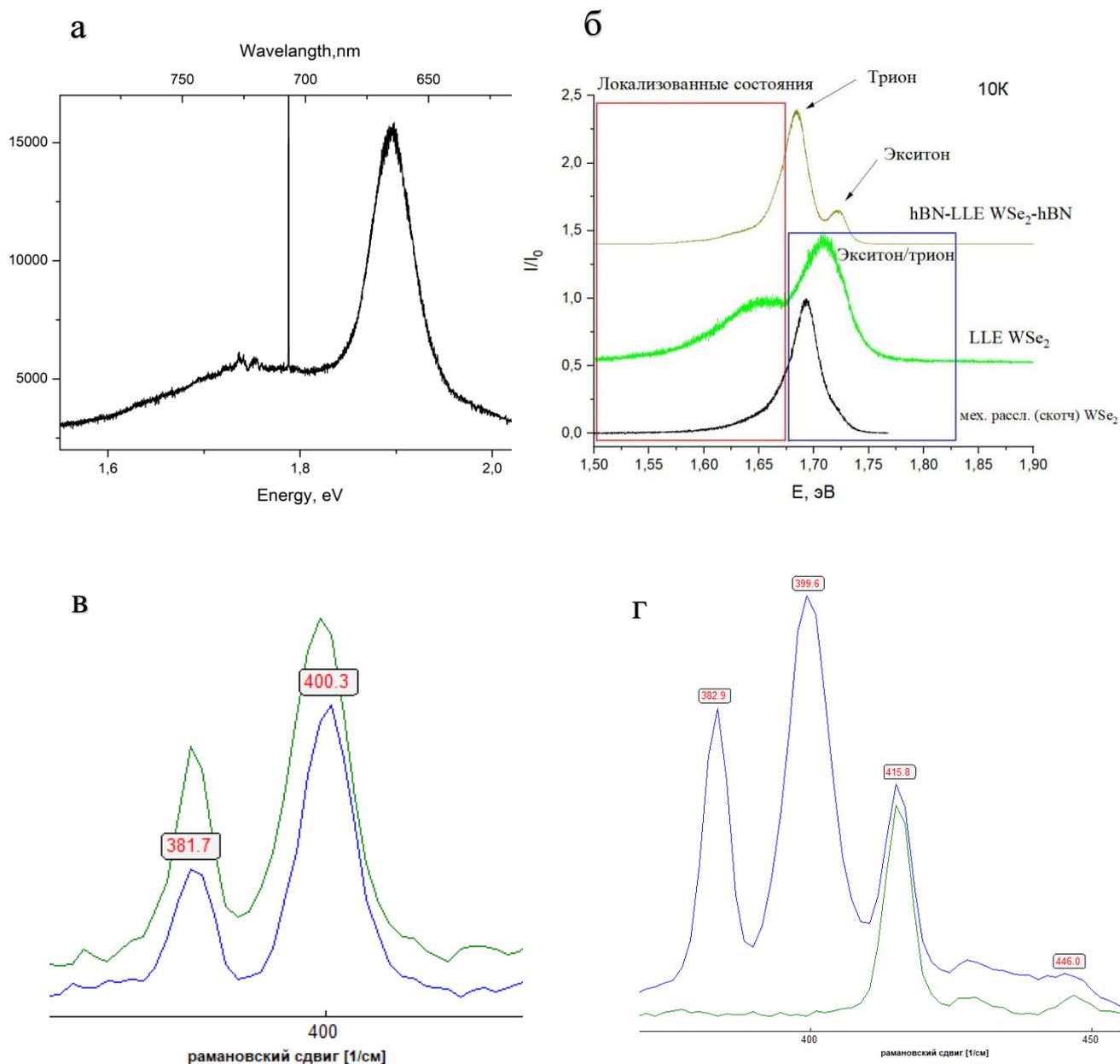


Рис. 12 Оптические свойства полученных чешуек

а) Спектры фотолюминесценции MoS₂ при T = 5K полученных усовершенствованным методом (Рис. 10) на сапфировой подложке, основной пик ~1.89eV, FWHM ~100meV

б) Спектры фотолюминесценции WSe₂ при T = 10K полученных неусовершенствованной методикой, описанной в работе [58]. В образцах наблюдается сильная трионная линия и интенсивная область локализованных состояний.

в) Спектр комбинационного рассеяния (532nm) при комнатной температуре MoS₂(синий) на SiO₂, MoS₂(зеленый) на PVA

г) Спектр комбинационного рассеяния (532nm) при комнатной температуре MoS₂(синий) на сапфировой подложке, сапфировая подложка (зеленый)

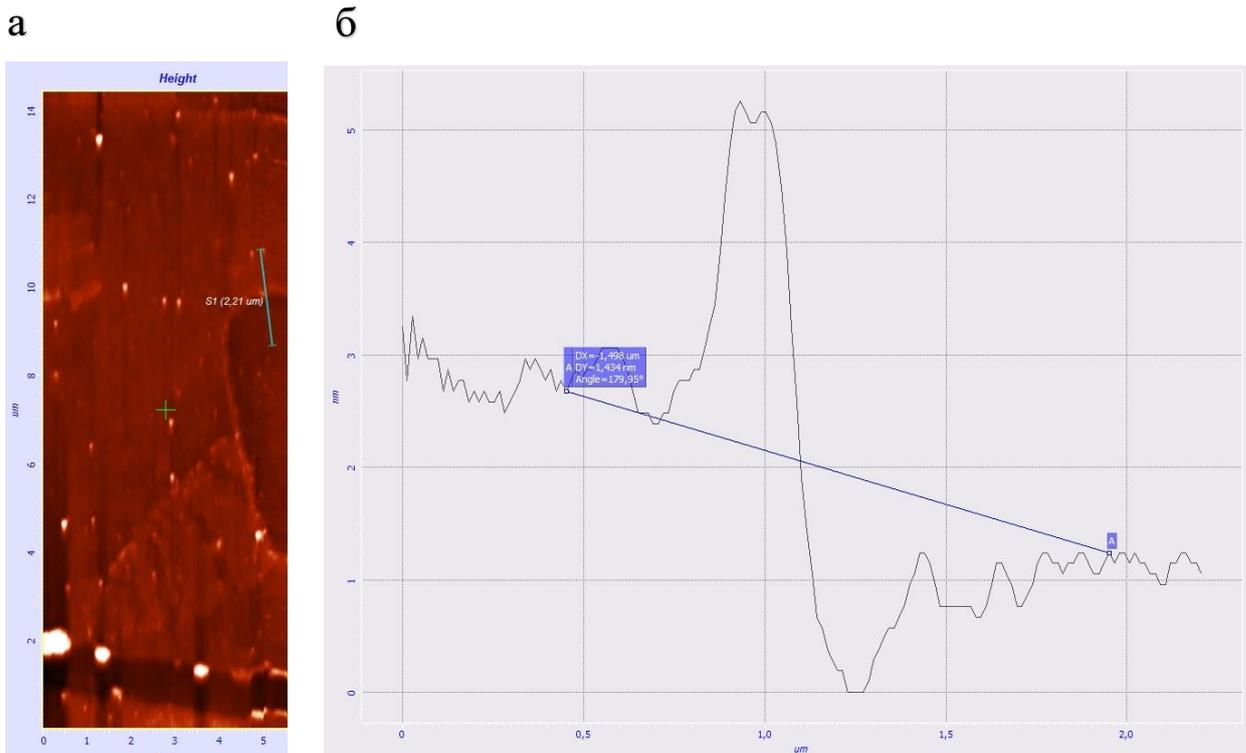


Рис. 13 АСМ изображение одного из образцов MoS₂

а) 2D топография поверхности образца (сканируемая область 15x5 мкм²). Синяя линия – линия среза

б) Структура среза, перепад высот между подложкой и MoS₂ составляет ~1.5нм

Спектры фотолюминесценции MoS₂ (Рис. 12а) и комбинационного рассеяния подтверждают монослойность исследуемых образцов. Сравнение с ФЛ 2020 года на образце WSe₂ полученного немодифицированным методом [60] (Рис. 12б) показывает уменьшение интенсивности локализованных состояний, которые появляются в полупроводниках при наличие примесных атомов и дефектов кристаллической решетки. Основной пик ФЛ MoS₂ находится в 1.89eV с шириной ~100meV, что находится в соответствии с пиком для механически расслоённых скотчем чешуек [59]. В спектроскопии комбинационного рассеяния для идентификации количества слоёв в MoS₂ ориентируются на расстояние между двумя пиками (~380 и ~400 1/cm). Характерное расстояние составляет от 17 до 20 1/cm [59] [60] [61] в зависимости от используемой подложки и способа получения чешуек, что совпадает с полученными данными (Рис.12 в, г).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) показывает высоту ~1-1.5нм (Рис.

13) на исследуемых образцах, значение входит в диапазон высот, получаемых другими группами [62], хотя и свидетельствует о наличии загрязнений на образце.

Следующим этапом изготовления образцов является подготовка контактов (Рис. 14). В пионерских работах по MoS_2 [43] используется Ti как подслой для лучшей адгезии к монослоям, поэтому именно Ti и выбран для

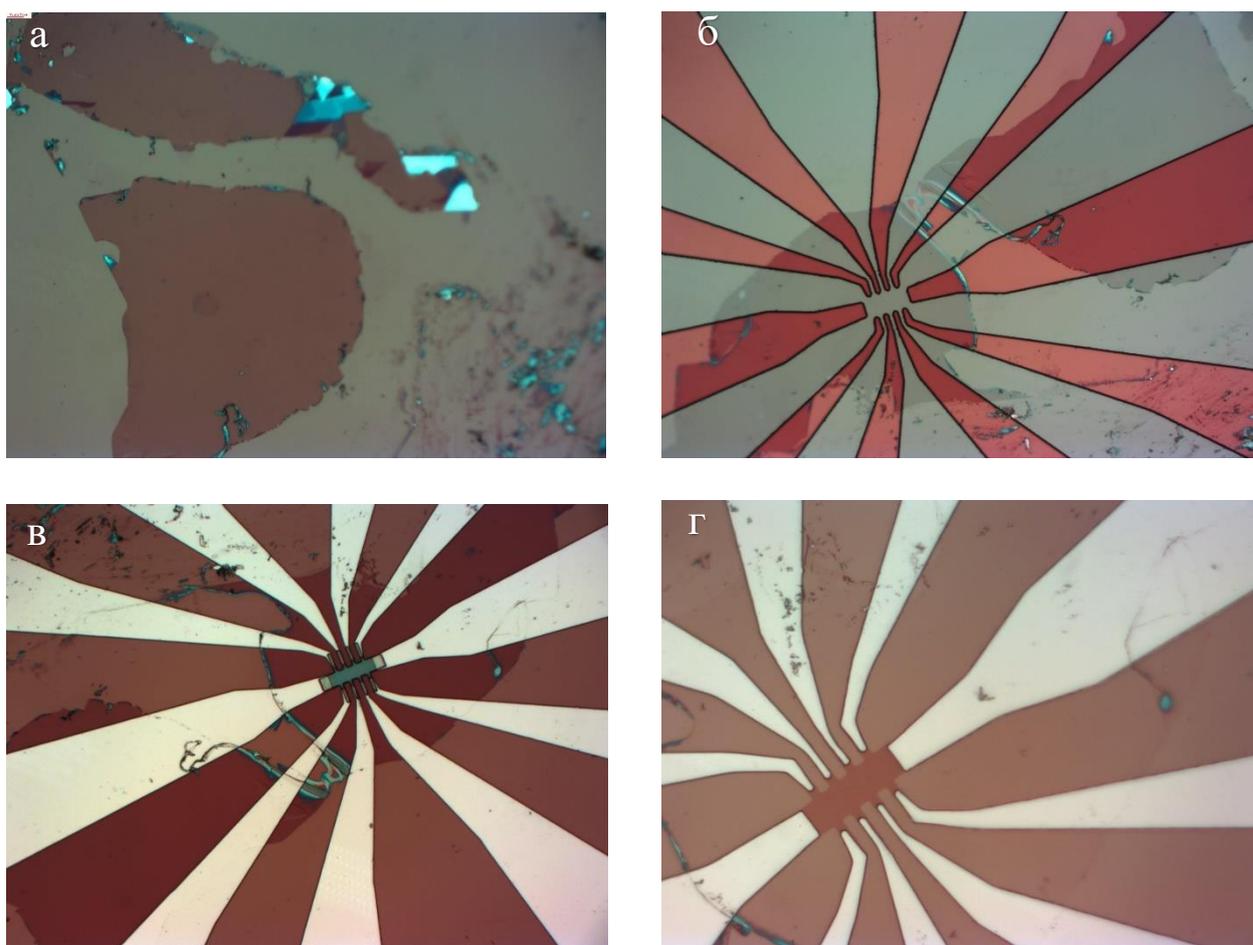


Рис. 14 Процесс подготовки Ti контактов к MoS_2 на подложке Si/SiO_2

- а) Исходный монослой MoS_2
- б) Проявленный фоторезист после экспозиции
- в) Чешуйка после lift-off с проявленной мезаструктурой
- г) Вытравленная в кислородной плазме меза ($40 \times 10 \mu\text{m}$)

дальнейшей работы. Для очистки образцов от органических загрязнений чешуйки предварительно отжигались в вакууме при 350°C в течении 12 часов.

После отжига производилась двухслойная фотолитография: фоторезист LOR7a использовался в качестве подслоя, а фоторезист 1512HS - как основной слой. Засветка шаблона производилась на установке оптической литографии Heidelberg uPG101, затем резист проявлялся в проявителе П-238А-МФ (Рис. 14б). В установке электронно-лучевого напыления Plassys MEB 550s напылялось 50нм титана. После снятия резиста в ацетоне на подложке оставались металлические контакты с чешуйкой под ними. Для получения мезаструктуры из чешуйки проводился повторный процесс нанесения и проявления резиста (Рис. 14в), после чего вся подложка подвергалась обработке O_2 плазмы (Рис. 14г). Для удаления остатков резиста чешуйки повторно отжигаются в вакууме при $350C$ в течение 12 часов.

Последним этапом подготовки образцов к оптоэлектронным измерениям является приклеивание подложки к текстолитовой пластинке с металлическими ножками (держатель образца) (Рис. 15). Контактные дорожки на подложке соединялись с металлическими ножками на текстолитовой пластинке УЗ сваркой, либо приклеивались серебряной пастой.

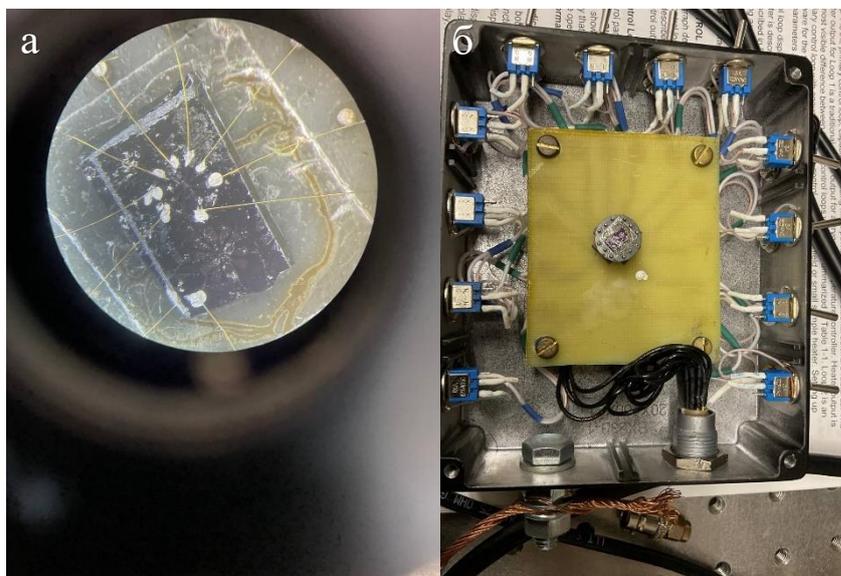


Рис. 15 Приклеивание образца к держателю образцов

а) Образец MoS_2 на Si/SiO_2 подложке, смонтированный на держателе

б) Образец в распаечной коробке с возможностью заземления каждого контакта с целью увеличения выживаемости образцов при монтаже.

Подготовка измерительной схемы

Измерения происходили в заливном криостате фирмы Janis (Рис.16а), приобретенном на eBay. Криостат был куплен в сломанном состоянии и в ходе данной дипломной работы был пересобран с целью улучшения вакуумных соединений. Также в криостате была переделана вставка-держатель образца (Рис. 16б): заменён стальной шток, изготовлен медный переходник на ответную часть к держателю образца, проведена проводка между ответной частью для образца и РСГ разъёмом в верхней части вставки.

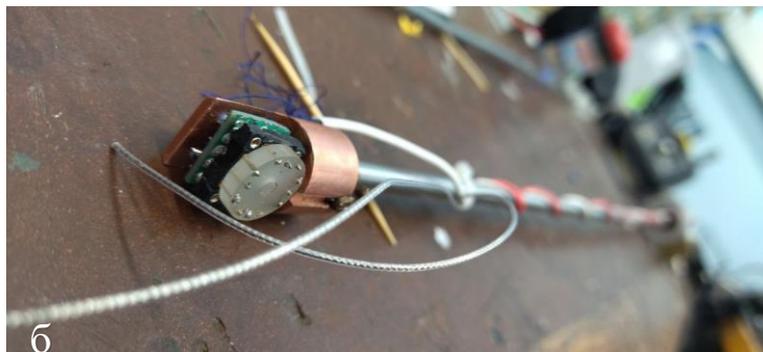


Рис. 16 Подготовка криостата к измерениям

а) заливной криостат Janis на оптическом столе с подвижками x- z-

б) Вставка в криостат с ответной частью для пака ТО-8 (максимум 12 контактов)

Оптическая схема:

Для получения круговой поляризации была собрана оптическая схема фокусировки лазерного излучения с электрооптическим модулятором (Рис. 17).

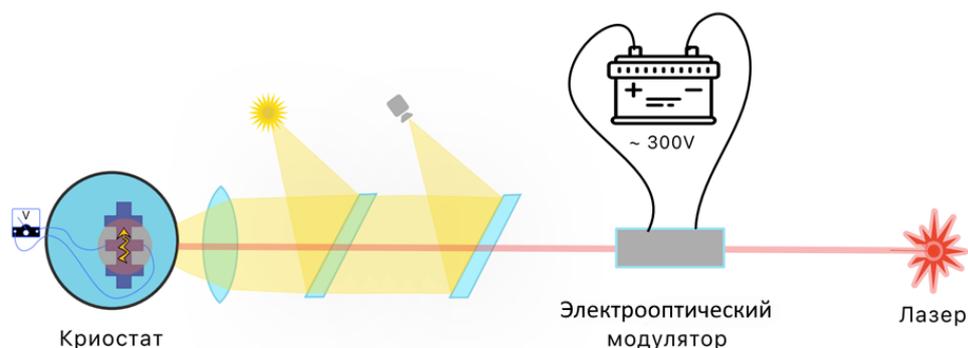


Рис. 17 Оптическая схема фокусировки круговой поляризации. На выходе электрооптического модулятора происходит сдвиг фазы излучения вдоль главной оси относительно перпендикулярной к ней

Электрооптический модулятор работает на принципе электрического эффекта Поккельса (Рис. 9d). При приложении электрического напряжения на нелинейный кристалл в нем меняется диэлектрическая проницаемость вдоль главной оси, которая сдвигает фазу падающего излучения вдоль главной оси кристалла. Таким образом, электрооптический модулятор является универсальной пластинкой ($\Delta\phi$). Время отклика кристалла $\sim 10^{-10}$ с, что позволяет менять поляризацию и её направление с частотой в десятки МГц. Для управления электрооптического модулятора используется последовательная схема из генератором напряжения Tektronix AFG3021C и усилитель напряжения Thorlabs HVA200. Напряжение на модуляторе, после прохождения делителя 1:20, регистрируется мультиметром Keithley 2000.

Настройка электрооптического модулятора (ЭОМ) производится отдельно для каждой длины волны (Рис. 19а) с использованием фотодетектора, осциллографа, двух поляризаторов и пластины $\lambda/4$. Для получения круговой поляризации нужно, чтобы линейная поляризация прошла через ЭОМ под углом $45^\circ/-45^\circ$ к направлению приложения напряжения со сдвигом фазы $\Delta\phi_{\lambda/4}=\pi/2$. Рассмотрим подробно данную процедуру юстировки ЭОМ:

Во-первых, надо идентифицировать угол поворота ЭОМ. Для этого он собирается в схему между двумя скрещенными поляризаторами. ЭОМ настраивается в этой схеме так, словно он пластинка $\lambda/2$ под углом 45° к осям поляризаторов, т.е. интенсивность будет максимальной. Для контроля на осциллографе регистрируется сигнал фотодетектора вместе с подаваемой с генератора низкочастотной пилообразной волной (Рис. 19). Увеличивая напряжение и смещая BIAS на генераторе ЭОМ, добиваемся того, чтобы интенсивность сигнала на фотодетекторе менялась от минимума (фаза падающего луча не изменилась) до максимума (эквивалентно $\lambda/2$ пластинке, которая повернута под неизвестным углом) за одну развертку по напряжению (Рис. 19б). Подкручиваем ЭОМ так, чтобы получить наибольшую разницу в интенсивности. Тогда минимальная интенсивность соответствует сдвигу фазу 0, а максимум пластинке $\lambda/2$ повернутой под 45° (Рис. 19в).

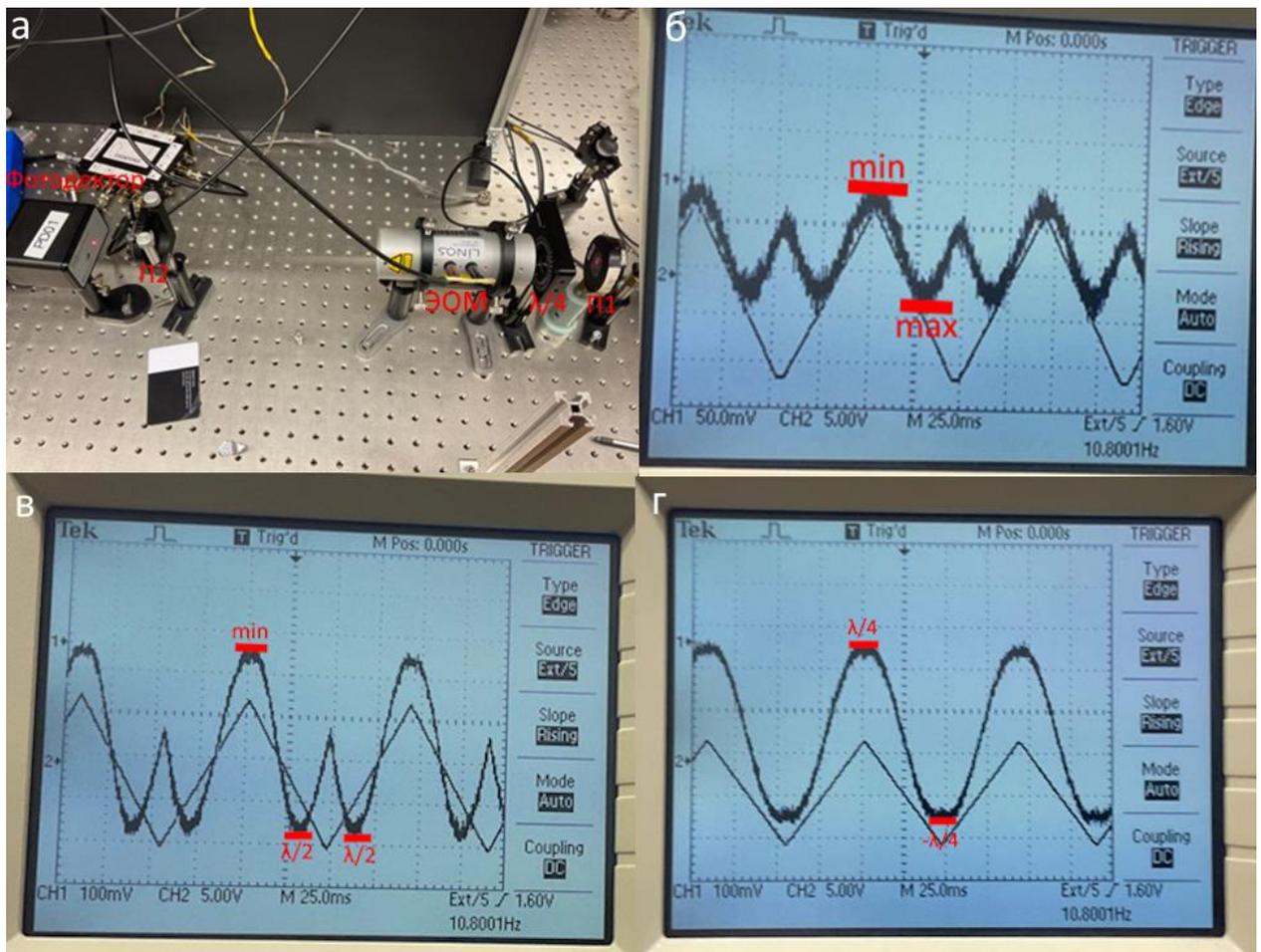


Рис. 19 Ход настройки оптоакустического модулятора

а) Пример схемы П1 | $\lambda/4$ | ЭОМ | П2. $\lambda/4$ находится под углом 45° к П1. П2 \perp П1.

б), в), г) пилообразная волна – регистрация сигнала с генератора ЭОМ. Гладкая функция – регистрация сигнала с фотодетектора.

Теперь можно настроить ЭОМ так, чтобы сдвиг фаз менялся от $\Delta\varphi_{\lambda/4}=\pi/2$ до $\Delta\varphi_{-\lambda/4}=-\pi/2$ при максимальном и минимальном напряжении генератора. Для этого собирается схема П1 | $\lambda/4$ | ЭОМ | П2 (Рис. 19а), где $\lambda/4$ находится под углом 45° к П1. П2 \perp П1. Выходящая интенсивность после этой схемы $\sim \left(1 + e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\Delta\varphi\right)}\right)$, где $\Delta\varphi$ разность фаз, которую вносит ЭОМ. При $\Delta\varphi_{\lambda/4}=\pi/2$ интенсивность минимальна. При $\Delta\varphi_{-\lambda/4}=-\pi/2$ интенсивность максимальна. Меняя BIAS Voltage, добиваемся сигнала на фотодетекторе синусоидального вида (Рис. 19г).

В итоге, регулируя частоту на генераторе Tektronix, можно менять круговую поляризацию с правой на левую с частотой задающего напряжения.

Лазерный луч после электрооптического модулятора проходит через x5 объектив (Mitutoyo, Plan Apo 0.14, $f = 200$), который фокусирует луч в пятно размером $\sim 10\mu\text{м}$.

Электрическая и программная часть:

В схеме измерения Холловского напряжения считается, что задающее сопротивление резистора такое, что $\Delta R_{\text{образца}}, R_{\text{образца}} \ll R_{\text{резистора}}$ (Рис. 20а) и

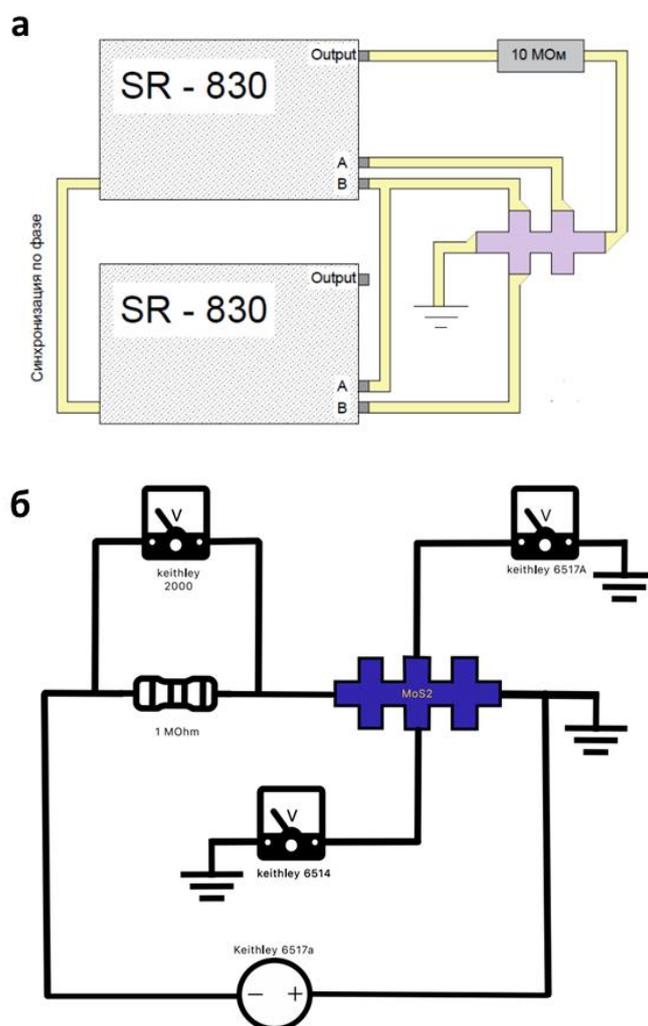


Рис. 20 Схемы измерения поперечного напряжения на образце

а) Схема для низкоомных образцов

б) Схема для высокоомных образцов

сопротивление измеряющих приборов больше или порядка сопротивления резистора. В данной работе у используемых образцов сопротивление $\sim 100\text{МОм}$, из-за чего накладывается ограничение на приборы - используются электрометры Keithley 6517a и Keithley 6514 (Рис. 20б). Электрометры работают на низких частотах, поэтому измерения проводятся при постоянном приложенном напряжении на образце. Для измерения U_{xy} на образце снимаются значения Keithley 6517a и Keithley 6514, из которых затем высчитывается разность. Для определения тока через образец измеряется падение напряжения на последовательном к образцу резисторе сопротивлением 1МОм . Источником постоянного напряжения используется Keithley 6517a. Такая схема позволяет измерять образцы с сопротивлением порядка нескольких ГОм, что с запасом покрывает требуемые параметры.

Управление всеми приборами (ЭОМ, Keithley 2000x2, Keithley 6517a, Keithley 6514, Lakeshore 340(T, K)) (Рис. 21) осуществляется программой, написанной в Python. Программа осуществляет заданный ход эксперимента по написанному ранее файлу, в котором прописываются необходимые показания частот и напряжений генераторов, а также время и номер эксперимента, таким образом измерения могут продолжаться непрерывно. Накопление данных было достаточно медленным, поэтому каждые 20 минут измеряемый образец программно фотографировался для фиксации постоянства условий засветки.

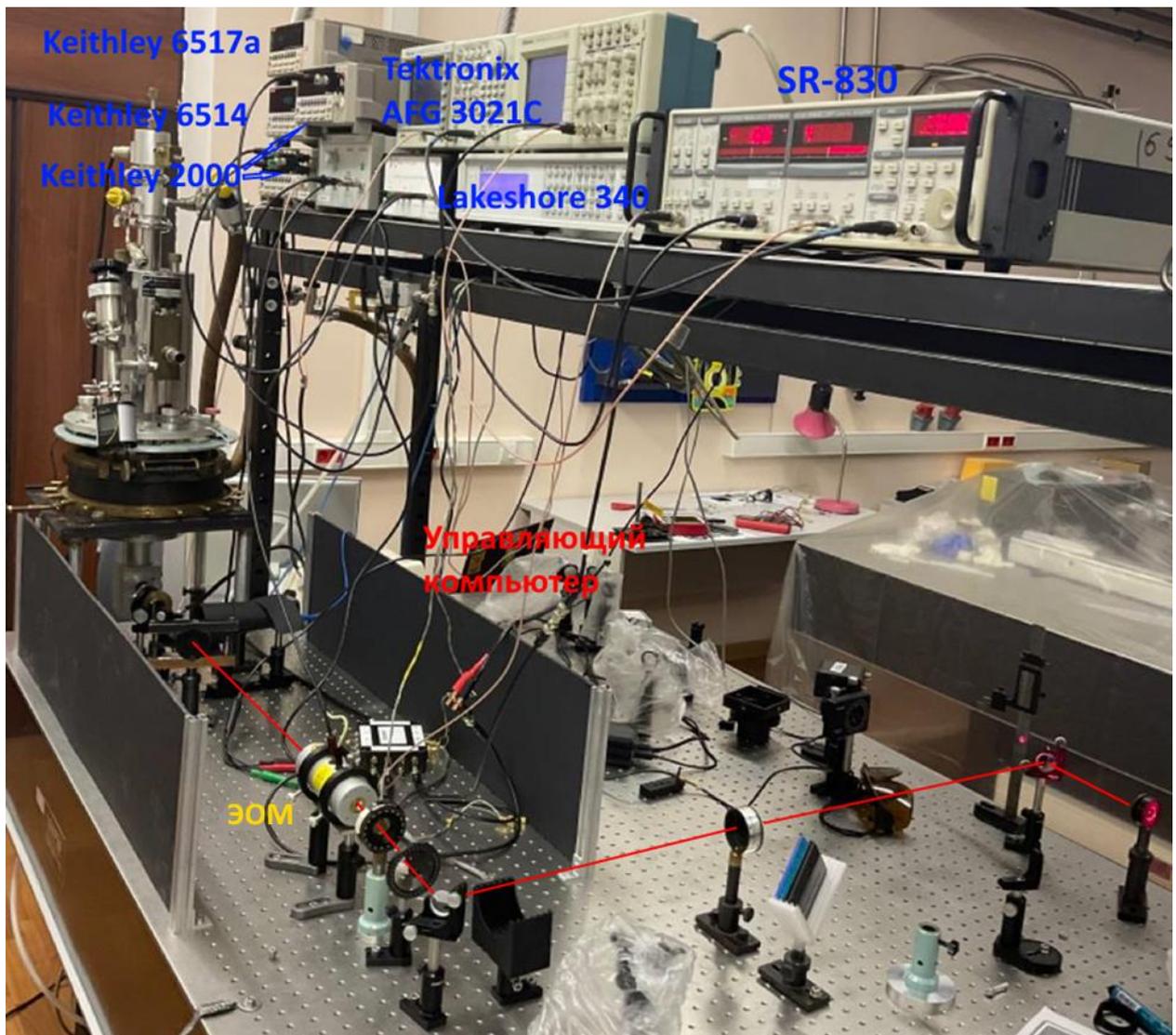


Рис. 21 Схема эксперимента

Глава 3 Исследование влияния резонансного циркулярного излучения

Для селективного возбуждения долинных носителей циркулярно-поляризованным излучением использовалось 4 CW лазера: 532нм, 655нм, 660нм и 705нм (Рис. 22). Применение CW лазеров обусловлено тем, что пикосекундный перестраиваемый лазер выдаёт импульсы с частотой 25кГц,

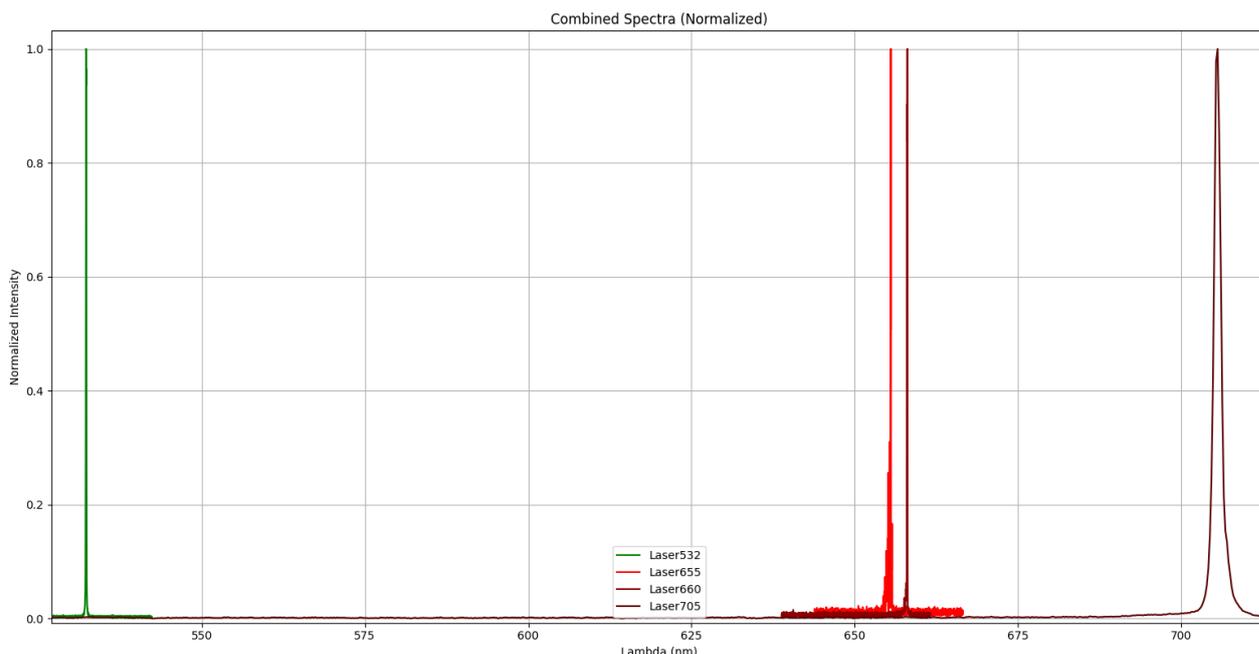


Рис. 22 Спектры используемых лазеров

соответственно за время между двумя импульсами $\sim 40\mu\text{с}$ возбужденные спиновые и долинные состояния рассеиваются. Для использования 25кГц лазера можно использовать резистивный pump-probe с временами $\sim 1\text{нс}$, но для высокоомных образцов это потребует высокочастотных усилителей, которые смогут регистрировать малые токи.

Изготовленные образцы имеют индексацию АВху-z:

(i) АВ – обозначает материал (MS – MoS_2 , WS – WS_2 , WE – WSe_2 , ME – MoSe_2)

(ii) ху – нумерация подложки (всего было подготовлено 27 подложек с MoS_2 мезой и контактами, но по разным причинам большинство из них не дошло до измерений)

(iii) z – нумерация образца на подложке (из-за большого кол-ва монослоёв на подложке была возможность сделать отдельные мезы к монослоям разделенных пространственно на несколько мм)

Представленные в работе образцы (MS25-1, MS25-2, MS-20, MS-22, MS16-2) были подготовлены на сапфировой подложке. Имеют мезу длиной 40мкм и шириной 10мкм.

Была измерена фотопроводимость образцов от линейно поляризованного излучения (Рис. 23), которая усреднялась по всем образцам.

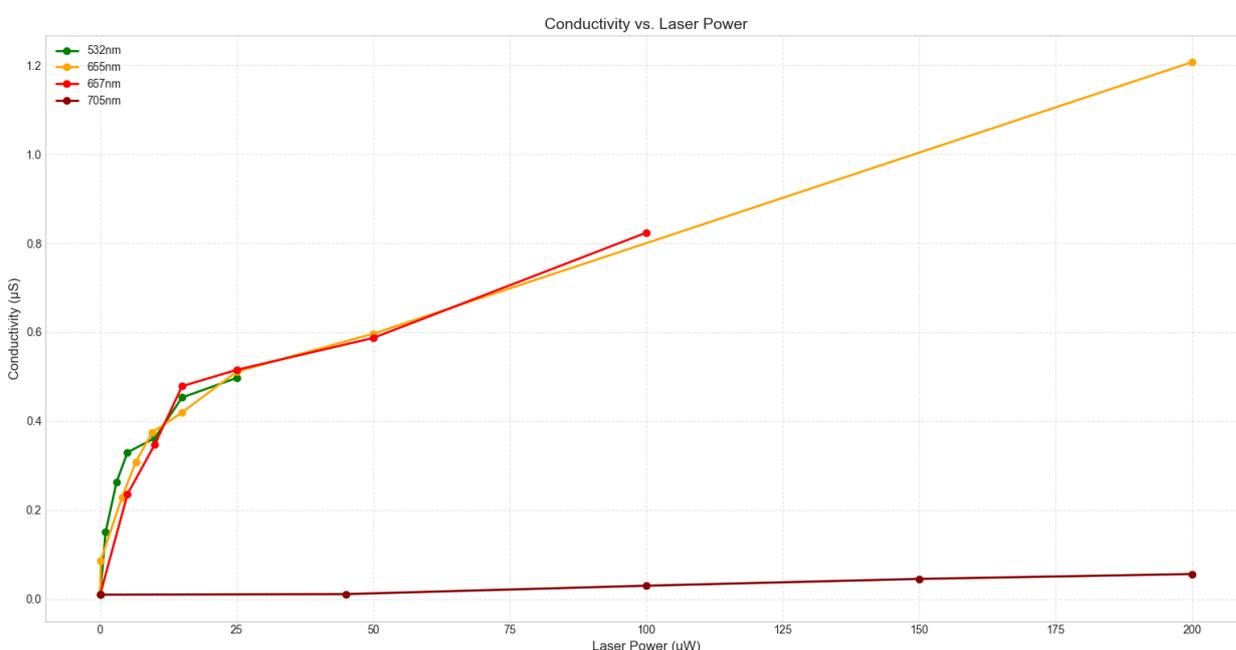


Рис. 23 Усредненная фотопроводимость образцов от мощности линейно поляризованного излучения. Измерения мощности лазера производились перед окном криостата.

Измерение фотопроводимости показывает, что при засветке 705нм лазером проводимость образца остаётся $\ll 0.1\text{мкСм}$. При больших мощностях 655-657нм лазера проводимость вырастает до $\sim 1\text{мкСм}$.

Все дальнейшие измерения проводились при таких мощностях лазеров ($\sim 5\text{мкВт}$), что сопротивления образцов были $\sim 20\text{МОм}$. Во время эксперимента круговая поляризация меняется с левой на правую каждые 2с. Данные с приборов записываются в файл в виде:

Время (с)	Keithley 2000(B)	Keithley 2000 mod(B)	Keithley 6517A (B)	Keithley 6514 (B)	Delta(6517-6514) (B)	Температура (с)
t	V1	V2	V3	V4	ΔV	T

Keithley 2000(V), Keithley 6517A (V), Keithley 6514 (V) – напряжения снимаемые с резистора и образца. Keithley 2000 mod(V) – напряжение на ЭОМ в соотношении 1:20, Delta (6517-6514) (V) – разница между напряжениями V3 и V4.

По окончании эксперимента строятся зависимости сырых данных от времени (Рис.24), которые сохраняются в отдельную папку вместе со снятыми

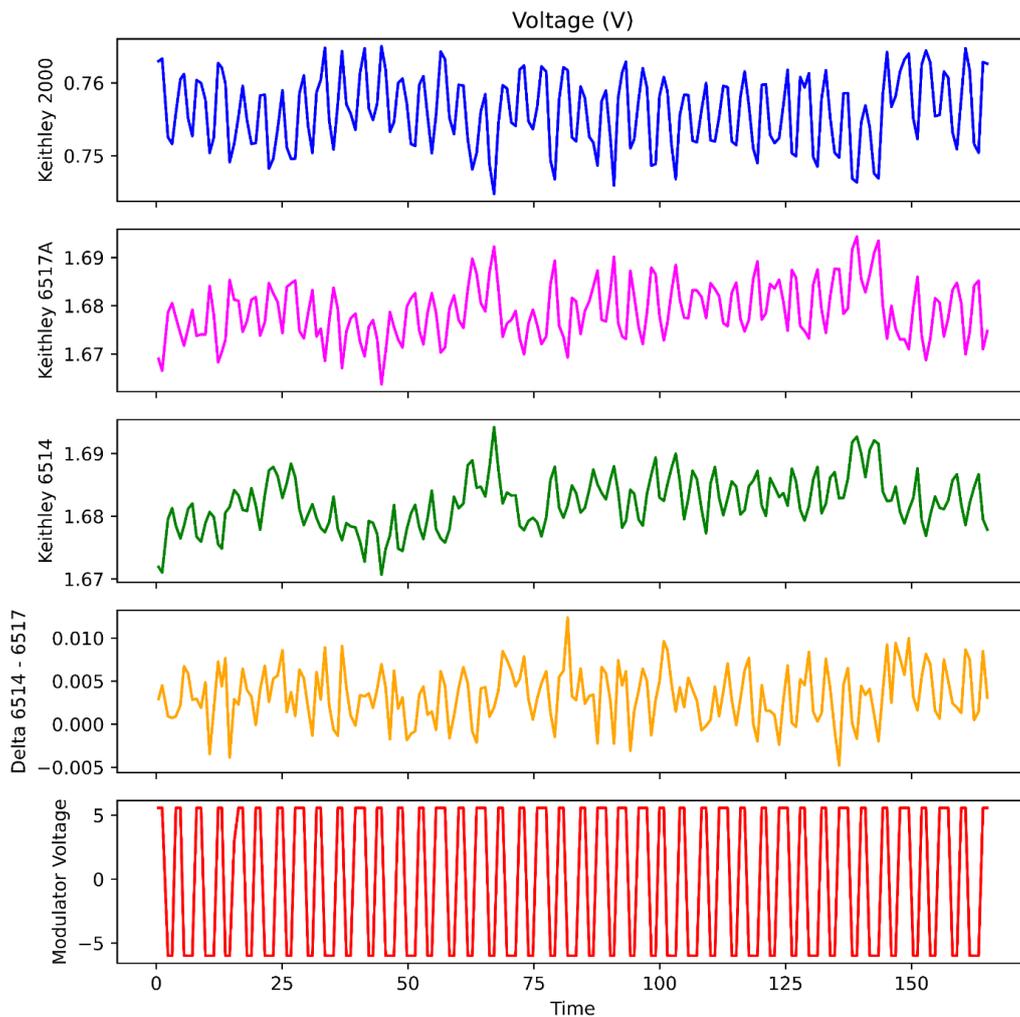


Рис. 24 Зависимость «сырых» данных от времени

данными. Дальнейшая обработка файлов производится написанными в Python программами.

Поскольку меняется одновременно напряжение V_{xy} и ток I_{xx} , то вычислять и анализировать надо величину $R_H = \frac{V_{xy}}{I_{xx}} \sim \frac{\Delta_{6514-6517}}{V_{2000}}$ (Рис. 25).

Представленные на графике данные за шумом содержат компоненту полезного сигнала, для выделения которой было произведено два разных варианта обработки и быстрая проверка.

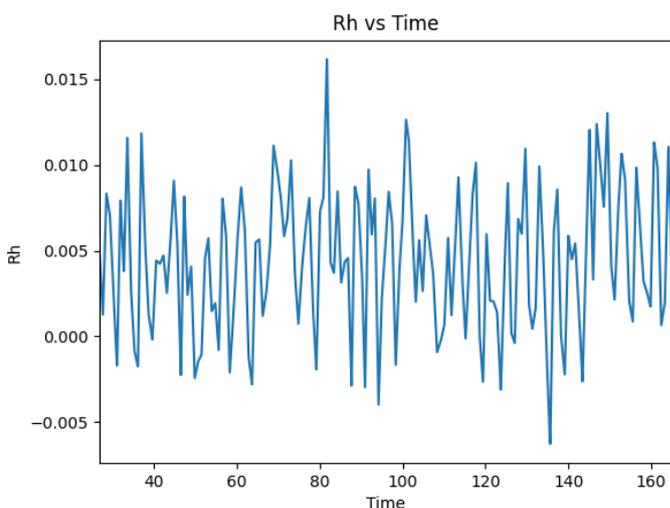


Рис. 25 Пример вида функции R_H от времени в эксперименте. Изменение поляризации происходит с периодом 4с, то есть 2с правая поляризация, 2с левая поляризация.

Проверка заключается в вычислении автокорреляционной функции $K(\tau) = E\{X(t) X^*(t - \tau)\}$. Автокорреляционная функция (АКФ) — это характеристика сигнала, которая помогает находить повторяющиеся участки сигнала и определять несущую частоту, скрытую из-за наложений шума и колебаний на других частотах. Вычисление АКФ для суммы синусоидального сигнала с шумом продемонстрировано на графике 26а. Для образцов была рассчитана АКФ R_H для разных длин волн (Рис. 26б, в, д, е).

Было получено, что в случае с 655нм, 657нм засветкой АКФ является периодической с периодом, соответствующим периоду модуляции ЭОМ. В случае с 705нм и 532нм периодичность не наблюдалась.

Для первого варианта вычисления численного изменения R_H при смене поляризации была написана Python программа, которая находит области, когда была левая/правая поляризация, высчитывает разницу между соседними левой и правой поляризацией и усредняет получившиеся значения. Для начала находились временные интервалы правой и левой поляризации по данным Keithley 2000 mod(ЭОМ) и записывались в массив $(t^+(i), t^-(j))$.

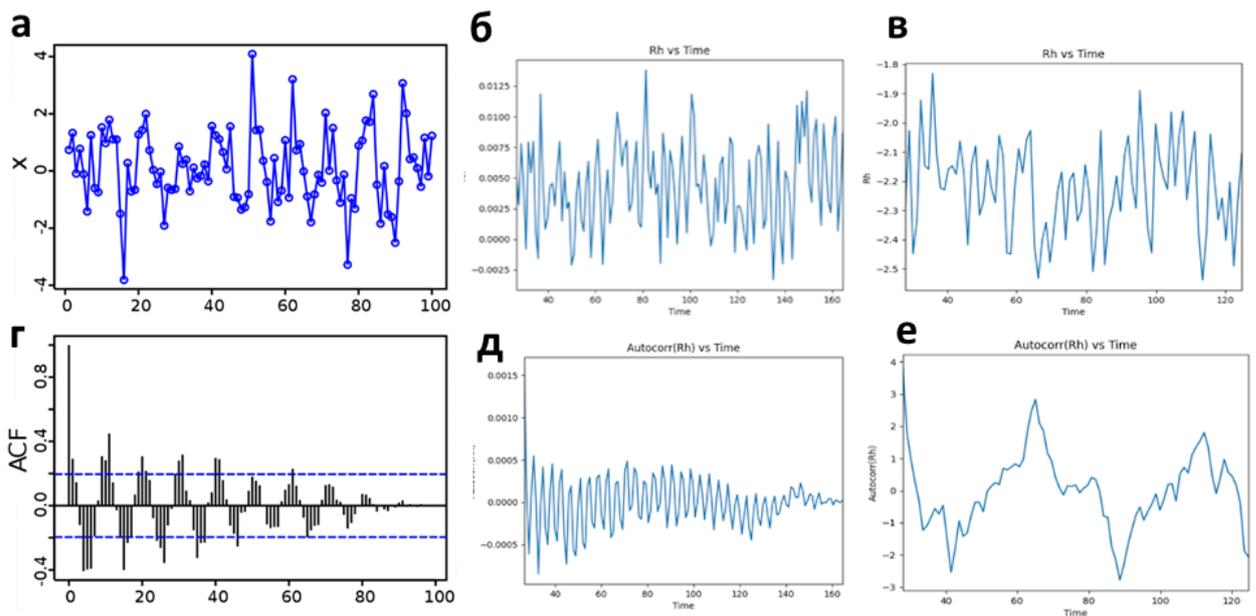


Рис. 26 Применение АКФ к стохастическим процессам:

а), г) сумма синусоидального сигнала и случайных чисел и их АКФ

б), д) Пример холловского напряжение образца и АКФ для 657нм лазера с мощностью 5мкВт. Наблюдается периодичность АКФ с полупериодом 1.97с, что сходится с полупериодом модулятора в 2с с точностью до погрешности.

в), е) Пример холловского напряжение образца и АКФ для 705нм лазера с мощностью 5мкВт. Периодичность АКФ в диапазоне 2с отсутствует.

t^+ – интервал времён, когда была правая поляризация, t^- – когда была левая поляризация. i, j номер поляризации по счёту.

Далее, согласно временам, выделялись значения из данных Keithley 2000(B), Keithley 6517A (B), Keithley 6514 (B) и для каждой точки вычислялось R_H , образуя массив $(R_H^+(i), R_H^-(j))$.

R_H^+ – холловское сопротивление, когда была правая поляризация, R_H^- – когда была левая поляризация. i, j номер поляризации по счёту

Далее программа вычисляет:

(1) $\Delta R_H(i) = R_H^+(i) - R_H^-(i)$, то есть считает изменение сопротивления при смене поляризации

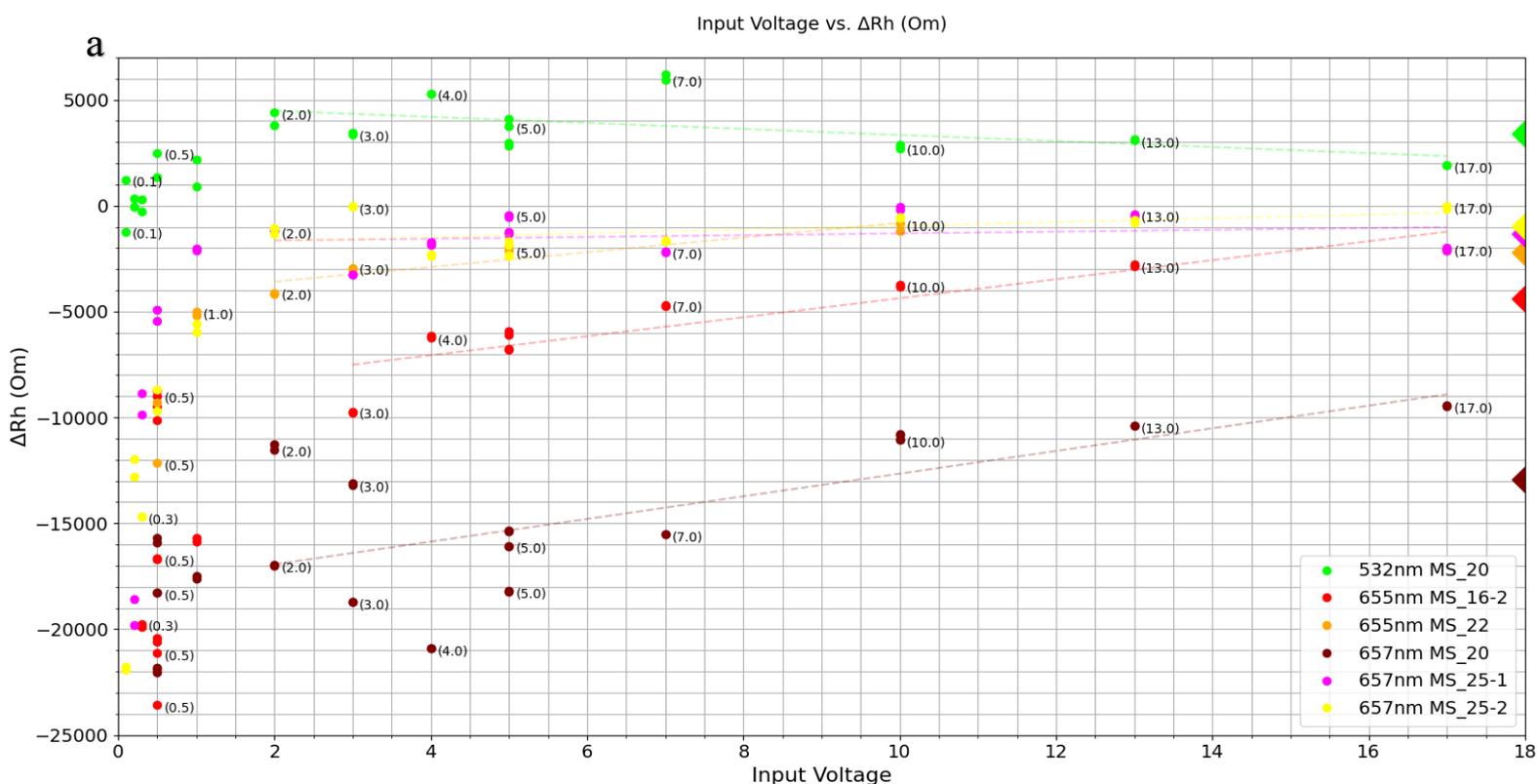
(2) $\langle R_H(i) \rangle$ для каждой $\Delta R_H(i)$ как среднее от 10 ближайших соседних значений $\langle (R_H^+(i), R_H^-(i) \dots R_H^-(i+5), R_H^+(i+5), R_H^-(i-5), R_H^+(i-5)) \rangle$. Из-за того, что за время измерения среднее значение R_H могло измениться на

несколько процентов, то усреднение для среднего значения производится по ближайшим точкам.

(3) $\Delta R_H = \langle \Delta R_H(i) \rangle$ - среднее изменение в эксперименте при смене поляризации с правой на левую.

(4) $\frac{\Delta R_H}{\langle R_H \rangle} = \langle \frac{\Delta R_H(i)}{\langle R_H(i) \rangle} \rangle$ - относительное изменение сопротивления при смене поляризации

Строятся графики $\frac{\Delta R_H}{\langle R_H \rangle} (V)$ и $\Delta R_H (V)$ для разных образцов (Рис. 27).



В полученных графиках присутствует сильный разброс при малых токах ($<100\text{нА}$), что может быть связано с токами утечки. При сравнении одного и того же образца на 657нм и 532нм (MS-20) замечено подавление эффекта от смены поляризации. Данные для 705нм не представлены, обработка на них дает нулевое значение ΔR_H на всех образцах

6

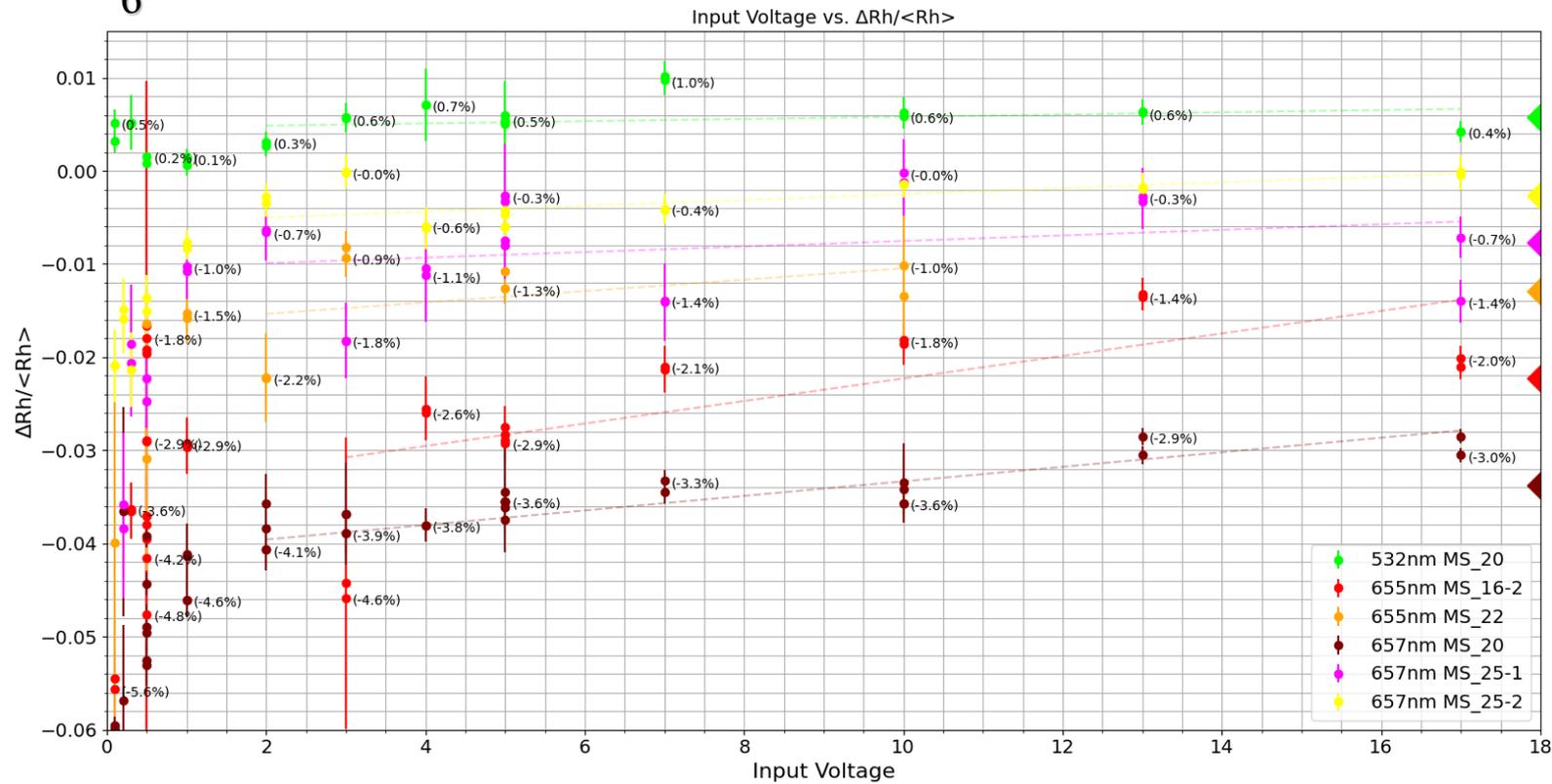


Рис. 27 Зависимость изменения Холловского сопротивления при смене поляризации от приложенного напряжения на образце а) абсолютное значение изменения R_H от напряжения на образце б) относительное изменения R_H от напряжения на образце. Данные представлены для 5 разных образцов, на образце MS_20 представлены значения для 532нм и 657нм. Треугольниками справа представлены средние значения

Второй вариант обработки данных основывается не на временной, а на частотной части спектра. Считается быстрое преобразование Фурье (БПФ) от R_H , которое нормируется. Затем в спектре находится область основного пика (Рис. 28) и восстанавливается функция только по части спектра у пика равной $\omega_{\max} \pm 0.005$. У восстановленной функции находится амплитуда, которая записывается как ΔR_H . По изначальному R_H (Рис. 28а) считается $\langle R_H \rangle$. Как

и в первом способе строились графики $\frac{\Delta R_H}{\langle R_H \rangle} (V)$ и $\Delta R_H (V)$ для разных образцов (Рис. 29).

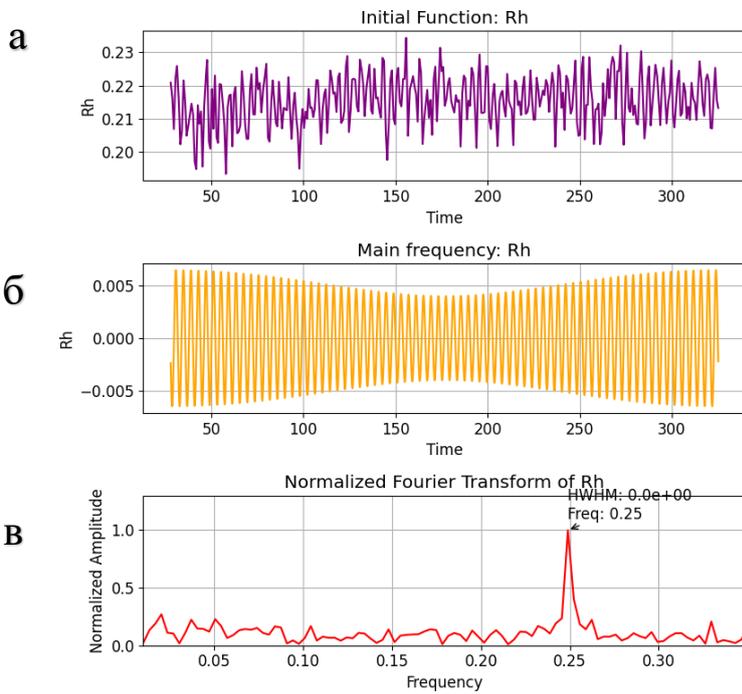


Рис. 28 Обработка данных R_H с помощью Фурье.

а) сырые данные по R_H

б) восстановленная часть R_H по части спектра FFT у основной частоты

в) спектр FFT R_H

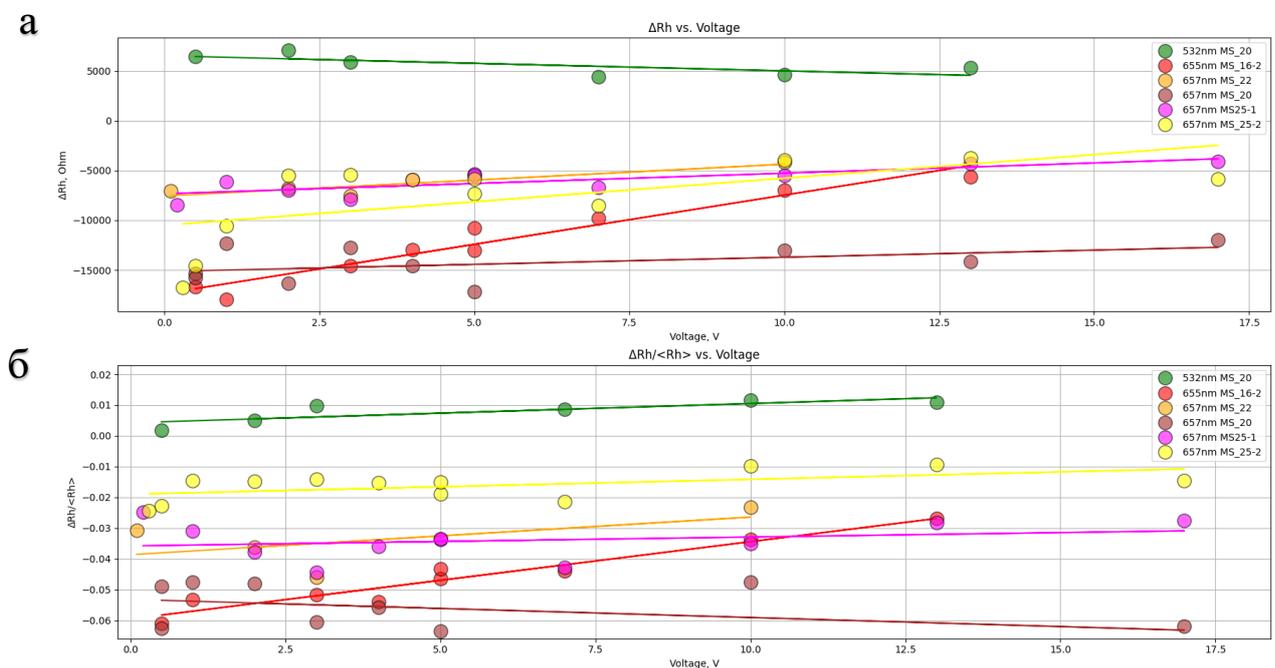


Рис. 29 Зависимость изменения Холловского сопротивления при смене поляризации от приложенного напряжения на образце а) абсолютное значение изменения R_H от напряжения на образце б) относительное изменения R_H от напряжения на образце. Данные представлены для 5 разных образцов, на образце MS_20 представлены значения для 532нм и 657нм.

Ситуация аналогична первому способу обработки. Относительное расположение точек с разных образцов осталось таким же, количественное изменение остается того же порядка. 655nm MS16-2(красный) выделяется, скорее всего, это связано с тем, что лазер стал уползать, так как этот образец измерялся дольше остальных.

Обсуждение результатов

В монослоях MoS_2 изменение холловского сопротивления ΔR_H составляет $\sim 10 \text{ кОм}$ при возбуждении лазерами 655нм, 657нм вне зависимости от способа обработки данных. При переключении с 657нм на 532нм происходит сильное подавление эффекта, что и ожидается теоретически. В монослоях наблюдается сильная фотопроводимость с понижением сопротивления с $\sim 100 \text{ МОм}$ до $\sim 1 \text{ МОм}$ на длинах волн 655-657нм.

Для защиты от деградации на воздухе и воды несколько образцов были закрыты нитридом бора сверху. К сожалению, при сборке таких образцов отрывались контакты от образца, либо трескался образец. Технологическая сложность связана с использованием сапфировой подложки, на которую плохо переносится hBN, и с большими размерами образца.

Измерения при низких температурах (до 90К) и использование нижнего затвора проводилось на единичных образцах, не представленных в работе. У охлажденных образцов возникли проблемы с контактами, а нижний затвор $\text{SiO}_2(285 \text{ нм})$ оказался пробит.

К сожалению, в эксперименте не измерялась поляризационно зависимая фотолюминесценция, которая позволяет увидеть разницу поглощения между левой и правой поляризацией в отдельной долине. Не было сделано электростатического затвора, который мог добавить информации о типе носителей заряда и позволил бы измерить влияние фотопроводимости на тип носителей. Нет понимания симметричности эффекта по электрическому полю, что можно было получить, если делать измерения в диапазоне $(-V; V)$. Не были компенсированы токи утечки электрометры, которыми обусловлено смещение при малых токах.

Приведенные экспериментальные и технологические трудности планируется устранить в дальнейшей работе.

Заключение

В данной работе усовершенствованием методики расслоения чешуек металлом, получены субмиллиметровые монослои MoS_2 и WSe_2 . Отработан процесс подготовки образцов, включающий литографию, отжиг, травление, предварительный анализ в виде спектроскопии комбинационного рассеяния, фотолюминесценции и атомно-силовой микроскопии. Собрана схема для оптотранспортных измерений высокоомных образцов с использованием электрометров, написаны программы для автоматизации процесса измерений и обработки данных. Измерен эффект от смены циркулярной поляризации на проводимость образцов при комнатной температуре на различных длинах волн. Полученное изменение холловского сопротивления $\Delta R_H \sim 10 \text{ кОм}$, что превышает литературные данные. Измерена фотопроводимость образца от линейно- поляризованного излучения. Полученная фотопроводимость $\sim 1 \text{ мкСм}$ (Рис. 23) соответствует представленным в литературе данным [43] и в случае слабопроводящего образца приводит к колоссальному изменению сопротивления (с $\sim 100 \text{ МОм}$ до $\sim 1 \text{ МОм}$).

В дальнейшем планируется улучшать технологию и методику эксперимента с целью достижения общемирового уровня: использование графитовых и индиевых контактов к дихалькогенидам, отработка контактов в торец к образцам $\text{hBN/MoS}_2/\text{hBN}$, исследование данного эффекта в гетероструктурах $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ и MoS_2/WS_2 , использование верхнего и/или нижнего затвора, смена криостата с возможностью использования гелиевых температур, исследование поляризационно зависимой фотолюминесценции, использование двухцветного эксперимента для анализа эффективности накачки неравновесной заселенности долин вне резонанса.

Список литературы

- [1] F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1940.
- [2] A. Zangwill, «The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory,» т. 68, № 6, 2014.
- [3] W. Kohn, «Cyclotron Resonance and de Haas-van Alphen Oscillations of an Interacting Electron Gas,» т. 123, № 1242, 1961.
- [4] R. F. Frindt, «The optical properties of single crystals of WSe₂ and MoTe₂,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, т. 24, № 9, 1963.
- [5] R. F. Frindt, «Optical Absorption of a Few Unit-Cell Layers of MoS₂,» т. 140, № A536, 1965.
- [6] R. F. Frindt, «Superconductivity in Ultrathin NbSe₂,» *Phys. Rev. Lett.*, т. 28, № 299, 1972.
- [7] T. J. P. и F. R. F., «Resistivity of thin TaS₂ crystals,» *Canadian Journal of Physics*, 1976.
- [8] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard и W. Wiegmann, «Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices,» т. 33, № 665-667, 1978.
- [9] H. Störmer, R. Dingle, A. Gossard, W. Wiegmann, D. Sturge и W. Wiegmann, «Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface,» т. 29, № 10, 1979.
- [10] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA and A. A. FIRSOV, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, 22 October 2004.
- [11] A. K. Geim и K. S. Novoselov, «The rise of graphene,» *Nat. Mater.*, т. 6, p. 183, 2007.
- [12] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett и e. al, «Graphene-based composite materials,» *Nature*, № 442, p. 282–286, 2006.
- [13] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan и A. C. Ferrari, «Graphene photonics and optoelectronics,» *Nature Photonics*, № 4, pp. 611-622, 2010.

- [14] F. Schwierz, «Graphene transistors,» *Nature Nanotechnology*, № 5, pp. 487-496, 2010.
- [15] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov и A. K. Geim, «Two-dimensional atomic crystals,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, № 102(30), pp. 10451-10453, 2005.
- [16] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman и M. S. Strano, «Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,» *Nature nanotechnology*, № 7(11), pp. 699-712, 2012.
- [17] M. Chhowalla, H. Shin и G. Eda, «The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,» *Nature Chem*, p. 263–275, 2013.
- [18] M. O. e. al, «Assembly of van der Waals heterostructures: exfoliation, searching, and stacking of 2D materials,» *Japanese Journal of Applied Physics*, т. 59, № 1, 2020.
- [19] U. Englert, «Symmetry Relationships between Crystal Structures. Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry,» *Angew. Chemie Int. Ed.*, т. 52, № 46, pp. 11973-11973, 2013.
- [20] G. Blatter, M. V. Feigel'Man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin и V. M. Vinokur, «Vortices in high-temperature superconductors,» *Rev. Mod. Phys*, т. 66, № 4, pp. 1125-1388, 1994.
- [21] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró и E. Tutis, «From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂,» *Nat. Mater*, т. 7, № 12, pp. 960-965, 2008.
- [22] T. Senthil, «Symmetry-Protected Topological Phases of Quantum Matter,» *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*, т. 6, № 1, pp. 299-324, 2015.
- [23] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, т. 5, 2003.
- [24] O. V. Yazyev и A. Kis, «MoS₂ and semiconductors in the flatland,» *Materials Today*, т. 18, № 1, pp. 20-30, 2015.
- [25] D. M. Guzman и A. Strachan, «Role of strain on electronic and mechanical response of semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers: An ab-initio study,» *Journal of Applied Physics*, № 115, 2014.

- [26] K. Santosh, R. Longo, R. Addou, R. Wallace и K. Cho, «Impact of intrinsic atomic defects on the electronic structure of MoS₂ monolayers,» *Nanotechnology*, № 25, 2014.
- [27] S. Feng, Z. Lin, X. Gan, R. Lv и M. Terrones, «Doping two-dimensional materials: ultra-sensitive sensors, band gap tuning and ferromagnetic monolayers,» *Nanoscale Horizons*, № 2, 2017.
- [28] D. Costanzo, S. Jo, H. Berger и A. F. Morpurgo, «Gate-induced superconductivity in atomically thin MoS₂ crystals,» *Nature Nanotechnology*, № 11, pp. 339-344, 2016.
- [29] T. Mueller и E. Malic, «Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors,» *Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*, № 2, 2018.
- [30] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti и A. Kis, «Single-layer MoS₂ transistors,» *Nat. Nanotechnol.*, 2011.
- [31] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen и H. Zhang, «Single-layer MoS₂ phototransistors,» *ACS Nano*, 2012.
- [32] H. Li, X. Jia, Q. Zhang и X. Wang, «Li, H.; Jia, X.; Zhang, Q.; Wang, X.,» *Chem*, № 4, pp. 1510-1537, 2018.
- [33] K. Kalantar-zadeh и J. Z. Ou, «Kourosh Kalantar-zadeh*† and Jian Zhen Ou†,» *ACS Sens.*, т. 1, № 1, pp. 5-16, 2016.
- [34] X. Zhang, S. Y. Teng, A. C. M. Loy, B. S. How, W. D. Leong и X. Tao, «Transition Metal Dichalcogenides for the Application of Pollution Reduction: A Review,» *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, № 10(6), p. 1012, 2020.
- [35] T. Na, S. H. Kang и S. -O. Jung, «STT-MRAM Sensing: A Review,» *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, т. 68, № 1, pp. 12-18, 2021.
- [36] C. T. A. A. O. A. ARABINDA HALDAR, «Isotropic transmission of magnon spin information without a magnetic field,» *SCIENCE ADVANCES*, т. 3, № 7, 2017.
- [37] J. Schaibley, H. Yu и G. Clark, «Valleytronics in 2D materials,» *Nat Rev Mater*, № 1, 2016.

- [38] J. Yin и e. al., «Tunable and giant valley-selective Hall effect in gapped bilayer graphene,» *Science*, т. 375, pp. 1398-1402, 2022.
- [39] P. Rivera, H. Yu, K. Seyler и e. al., «Interlayer valley excitons in heterobilayers of transition metal dichalcogenides.,» *Nature Nanotech*, т. 13, pp. 1004-1015, 2018.
- [40] J. Liu, J. Yu, J. Ning и e. al., «Spin-valley locking and bulk quantum Hall effect in a noncentrosymmetric Dirac semimetal BaMnSb₂,» *Nat Commun*, т. 12, p. 4062, 2021.
- [41] J. Xiao, «Symmetry-driven optoelectronics in two-dimensional layered materials,» University of California, Berkeley, 2018.
- [42] Z. Huang, Y. Liu, K. Dini, Q. Tan, Z. Liu, H. Fang, J. Liu, T. Liew и W. Gao, «Robust Room Temperature Valley Hall Effect of Interlayer Excitons,» *Nano Lett.*, т. 20, № 2, pp. 1345-1351, 2020.
- [43] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park и P. L. McEuen, «The valley Hall effect in MoS₂ transistors,» *Science*, т. 344, № 6191, pp. 1489-1492, 2014.
- [44] P. L. a. I. Appelbaum, «Illuminating "spin-polarized" Bloch wave-function projection from degenerate bands in decomposable centrosymmetric lattices,» *Phys. Rev. B*, т. 97, 2018.
- [45] W. Yao, D. Xiao и Q. Niu, «Valley Dependent Optoelectronics from Inversion Symmetry Breaking,» *Physical review. B*, т. 77, 2007.
- [46] D. Xiao, W. Yao и Q. Niu, «Valley contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport,» *Phys. Rev. Lett*, т. 99, 2007.
- [47] P. Recher, J. Nilsson, G. Burkard и B. Trauzettel, «Bound states and magnetic field-induced valley splitting in gate-tunable,» *PHYSICAL REVIEW B*, т. 79, 2009.
- [48] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly и J. v. d. Brink, «Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations,» *Phys. Rev. B*, т. 76, p. 770, 2007.
- [49] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. d. Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. C. Neto и A. Lanzara, «Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene,» *Nat. Mater*, т. 6, pp. 770-775, 2007.

- [50] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn и E. Rotenberg, «Controlling the electronic structure of bilayer graphene,» *Science (New York, N.Y.)*, т. 313, pp. 951-954, 2006.
- [51] M. M. G. a. E. L. Ivchenko, «Valley Orientation of Electrons and Excitons Valley Orientation of Electrons and Excitons (Brief Review),» *Condensed Matter*, т. 113, № 1, pp. 10-20, 2020.
- [52] T. Cao, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, E. Wang, B. Liu и J. Feng, «Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide,» *Nature communications*, т. 3, № 887, 2012.
- [53] M. M. G. a. L. E. Golub, «Valley Hall effect caused by the phonon and photon drag,» *PHYSICAL REVIEW B*, т. 102, 2020.
- [54] R. V. GORBACHEV, J. C. W. SONG, [...] и A. K. GEIM, «Detecting topological currents in graphene superlattices,» *Science*, т. 346, № 6208, pp. 448-451, 2014.
- [55] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu и a. W. Yao, «Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides,» *Phys. Rev. Lett.*, т. 108, 2012.
- [56] J. Lee, K. F. Mak и J. Shan, «Jieun Lee, Kin Fai Mak & Jie Shan,» *Nature Nanotechnology*, т. 11, pp. 421-425, 2016.
- [57] J. P. H. K. D. K. J. J. S. P. Y. & P. J. Shim, «Electronic and Optoelectronic Devices based on Two-Dimensional Materials: From Fabrication to Application,» *Advanced Electronic Materials*, т. 3, 2017.
- [58] J.-Y. Moon, M. Kim, S.-I. Kim, S. Xu, J.-H. Choi, D. Whang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. S. Park, J. Seo, S. H. Cho, S.-K. Son и J.-H. Lee, «Layer-engineered large-area exfoliation of graphene,» *Science advances*, т. 6, № 44, 2020.
- [59] S. Mouri, Y. Miyauchi и a. K. Matsuda, «Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping,» *Nano Lett*, т. 13, № 12, pp. 5944-5948, 2013.
- [60] J.-H. Ahn, W. M. Parkin, C. H. Naylor, A. T. C. Johnson и M. Drndić, «Ambient effects on electrical characteristics of CVD-grown monolayer MoS₂ field-effect transistors,» *Scientific Reports*, т. 7, p. 4075, 2017.

- [61] G. Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró и L. Tapasztó, «Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers,» *Scientific Reports*, т. 5, p. 14714, 2015.
- [62] M. Cowie, R. P. Y. Benkirane, L. Schué, Z. Schumacher и P. Grütter, «How high is a MoSe₂ monolayer?,» *Nanotechnology*, т. 33, № 12, 2021.
- [63] R. Frisenda, Y. Niu, P. Gant, M. Muñoz и A. Castellanos-Gomez, «Riccardo Frisenda, Yue Niu, Patricia Gant, Manuel Muñoz & Andres Castellanos-Gomez,» *npj 2D Materials and Applications*, № 4, p. 38, 2020.
- [64] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro и B. Hillebrands, «Review on spintronics: Principles and device applications,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 509, 2020.
- [65] X. Xu, W. Yao, D. Xiao и T. F. Heinz, «Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides,» *Nature Physics*, т. 10, № 5, pp. 343-350, 2014.
- [66] L. Du, T. Hasan, A. Castellanos-Gomez, G.-B. Liu, Y. Yao, C. N. Lau и Z. Sun, «Engineering symmetry breaking in two-dimensional layered materials,» *Nature Reviews Physics*, т. 3, pp. 193-206, 2021.
- [67] D. Culcer, A. L. Saraiva, B. Koiller, X. Hu и S. D. Sarma, «Valley-based noise-resistant quantum computation using Si quantum dots,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, т. 108, 2012.
- [68] V. P. H. Huy, Y. N. Ahn и J. Hur, «Recent Advances in Transition Metal Dichalcogenide Cathode Materials for Aqueous Rechargeable Multivalent Metal-Ion Batteries,» *Nanomaterials*, т. 6, № 1517, p. 11, 2021.