Министерство образования и науки Российской Федерации Московский физико-технический институт (Государственный Университет) Факультет общей и прикладной физики Кафедра физики твердого тела

На правах рукописи

Даниил Домарецкий

Спин-долинная оптоэлектроника на основе дихалькогенидов переходных металлов

03.04.01 – прикладные математика и физика

Выпускная квалификационная работа на степень магистра естественных наук

Научный руководитель: профессор, PhD Андраш Киш

Lausanne, 2017

Оглавление

B	ведеі	ние	2
1	Лиз	гературный обзор	3
	1.1	Кристаллическая структура 2-Н ТМDCs	3
	1.2	Группа симметрии волновых векторов	4
	1.3	Семизонная $k \cdot p$ модель для $K(K')$ -долин	5
	1.4	$k\cdot p$ матричные элементы	8
	1.5	Спин-орбитальное взаимодействие	9
	1.6	Анизотропия валентной зоны	10
2	Цeл	и и задачи работы	11
3	Экс	спериментальная часть	12
	3.1	Концепция эксперимента	12
	3.2	Латеральные MoS ₂ /MoSe ₂ гетероструктуры	13
	3.3	Перенос гетероструктур на кремниевые подложки	15
	3.4	Электронная литография	17
	3.5	Травление структур	18
	3.6	Напыление контактов и lift-off	20
	3.7	Создание p-n перехода на основе $MoS_2/MoSe_2$	22
	3.8	Оптический криостат и оборудование для измерения оптических	
		и электрических характеристик	23
4	Рез	ультаты	25
	4.1	Транспортные свойства MoSe ₂ и	
		формирование p-n переходов	25
	4.2	Контроль положения p-n перехода	28
	4.3	Природа циркулярной поляризации электролюминесценции MoSe ₂	30
	4.4	Явление спиновой фильтрации в латеральных ${ m MoS}_2/{ m MoSe}_2$ струк-	
		турах	32
5	Зак	лючение	35
Л	итер	атура	37

Введение

С открытием графена в физике возрос неотъемлемый интерес к атомарно тонким двумерным (2D) материалам с возможным применением для следующего поколения наноэлектроники. Одним из классов таких материалов являются слоистые дихалькогениды переходных металлов (TMDC). Взаимодействие между атомарными слоями TMDC – вандерваальсово, благодаря чему можно с легкостью разделить эти слои используя, например, обычный скотч. Несмотря на относительно простую структуру, среди TMDC можно найти соединения, обладающими свойствами изоляторов, полупроводников, или же металлов. Подобно графену, соединения с химической формулой MX₂ (где M = Mo или W, и X = S, Se, Te) обладают гексагональной структурой, с виду похожей на пчелиные соты. Из-за отсутствия инверсионной симметрии в решетке монослоев (здесь и далее будут рассматриваться TMDC, обладающие свойствами полупроводников), спиновая и долинная степени свободы связаны; снято вырождение в валентной зоне (величина расщепления между зонами может достигать 400 мэВ). Создание и контроль спиновой (долинной) степени свободы являются основными целями спинтроники, поэтому в контексте TMDC было решено проверить явление спиновой фильтрации, на которой сосредоточена данная работа.

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Кристаллическая структура 2-Н ТМDCs

Кристаллическая структура каждого из монослоев дихалькогенидов переходных металлов с химической формулой MX₂ (где M = Mo или W, и X = S, Se, Te) представляет три атомарных слоя X-M-X. В каждом из слоев M и X атомы формируют двумерную гексагональную решетку (Рис. 1.1). Атомы металла (M) окружены тремя близлежащими соседними атомами X в обеих верхней и нижней плоскостях. Вполне понятно, что такая решетка не обладает инверсионной симметрией. Так, например, беря за центр инверсии центр ячейки, любой близлежащий M-атом будет спроецирован в X-атом. Поэтому, кристаллическая структура монослоев обладает D_{3h}^1 симметрией.



Рис. 1.1: Кристаллическая структура монослоя MX_2 [1]. (a) Вид сбоку и (b) вид сверху. Атомы металла условно окрашены бирюзовым, а халькогены – жёлтым. Вектора решетки $\mathbf{a_1}$ и $\mathbf{a_2}$ также изображены.

Вектора примитивной решетки в декартовых координатах имеют вид (1.1):

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \left(\sqrt{3}\vec{x} + \vec{y} \right), \ \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \left(-\sqrt{3}\vec{x} + \vec{y} \right),$$
 (1.1)

где a – постоянная решетки, а \vec{x} и \vec{y} – базисные векторы декартовой системы координат.

1.2 Группа симметрии волновых векторов

Известно, что инвариантность гамильтониана при симметрийных преобразованиях обычно приводит к вырождению в точках или линиях высокой симметрии зоны Бриллюэна. Таким образом, очень важно знать симметрию волновых векторов (Puc. 1.2).



Рис. 1.2: Симметрии зоны Бриллюэна: Г, К, К', М – точки высокой симметрии; Т, Т', Σ – высокосимметрийные линии; и – симметрия общей точки. Векторы обратной решетки обозначены за $\vec{b_1}$ и $\vec{b_2}$.

Изображенные выше векторы обратной решетки имеют координаты:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \tag{1.2}$$

где \hat{k}_x и \hat{k}_y – базисные векторы в обратном пространстве.

В Таблице 1.1 показаны группы, изоморфные группе волновых векторов для точек и линий высокой симметрии зоны Бриллюэна [2].

Таблица 1.1: Пространственные группы и группы волновых векторов для всех высокосимметричных точек и линий зоны Бриллюэна [2].

Точки и линии симметрии	Г	$K(\textbf{K}^{'})$	М	$T(\mathrm{T}^{'})$	Σ	u
Пространственная группа	$D^1_{3h}(P\bar{6}m2)$	$C^1_{3h}(P\bar{6})$	$C_{2v}^{14}(Amm2)$	$C_s^{xy}(Pm)$	$C_{2v}^{14}(Amm2)$	$C_s^{xy}(Pm)$

Отсутствие инверсионной симметрии приводит к снятию вырождения по энергии при одинаковых значениях волновых векторов \vec{k} в K(K')-долинах, а так же к долина-зависимым оптическим правилам отбора. Наличие сильного спинорбитального взаимодействия, преимущественно из-за d-орбиталей атомов металлов в TMDCs, а так же прямозонность этих полупроводников в K(K')долинах, сделали эти материалы чрезвычайно интересными для исследования физики спина, различных приложений спинтроники и бурно развивающейся области – спиновой долинатроники. Поэтому, следует остановиться на подробном рассмотрении физики K(K')-долин.

1.3 Семизонная $k \cdot p$ модель для K(K')-долин

В семизонной модели учитываются три зоны, ниже верхней валентной (VB), и две зоны, выше нижней зоны проводимости (CB) (Рис. 1.3).



Рис. 1.3: Типичная зонная структура ТМDС [1].

За базис возьмем (1.3):

$$\left\{ |\Psi_{E'_{2}}^{vb-3},s\rangle, |\Psi_{E''_{1}}^{vb-2},s\rangle, |\Psi_{E''_{2}}^{vb-1},s\rangle, |\Psi_{A'_{1}}^{vb},s\rangle, |\Psi_{E'_{1}}^{cb},s\rangle, |\Psi_{A''_{1}}^{cb+1},s\rangle, |\Psi_{E'_{1}}^{cb+2},s\rangle \right\}, \quad (1.3)$$

где в дальнейшем верхний индекс Ψ , обозначающий зону, будет заменён на $b = \{vb - 3, vb - 2, vb - 1, vb, cb, cb + 1, cb + 2\}$, а нижний, который обозначает неприводимое представление точечной группы C_{3h}^1 (характеры приведены в Таблице 1.2), показывающее симметрию зоны, будет заменён на μ .

C^1_{3h}	Ε	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	$\sigma_h C_3^2$
$A^{'}$	1	1	1	1	1	1
$A^{\prime\prime}$	1	1	1	-1	-1	-1
E'_1	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
E'_2	1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
E_1''	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
E_2'	1	ω^2	ω	-1	$-\omega^2$	$-\omega$

Таблица 1.2: Характеры группы C_{3h}^1 . Здесь $\omega = e^{\frac{2i\pi}{3}}$.

В приведенном выше базисе, $|\Psi^b_\mu,s\rangle=|\Psi^b_\mu\rangle\otimes|s\rangle$, где $s=\{\uparrow,\downarrow\}$ обозначает спиновую степень свободы.

Одним из важных свойств системы является наличие плоскости зеркальной симметрии. Как следствие этой симметрии, базисные состояния могут разбиты на две группы. Первая содержит состояния, чья орбитальная часть является симметричной (четной) при действии оператора зеркальной симметрии σ_h : $\sigma_h |\Psi^b_{\mu}\rangle = |\Psi^b_{\mu}\rangle$. Эта группа содержит следующие состояния:

$$\left\{ |\Psi_{A_1'}^{vb}, s\rangle, |\Psi_{E_1'}^{cb}, s\rangle, |\Psi_{E_2'}^{vb-3}, s\rangle, |\Psi_{E_1'}^{cb+2}, s\rangle \right\}.$$
(1.4)

Во вторую группу входят антисимметричные состояния $(\sigma_h | \Psi^b_\mu \rangle = - | \Psi^b_\mu \rangle)$:

$$\left\{ |\Psi_{E_1''}^{vb-2}, s\rangle, |\Psi_{E_2''}^{vb-1}, s\rangle, |\Psi_{A_1''}^{cb+1}, s\rangle \right\}.$$
(1.5)

Сразу возникает вопрос о соответствии неприводимых представлений и зон. Чтобы найти симметрии зон, нужно вычислить проекцию волновых функций Кона-Шэма каждой энергетической зоны на атомарные орбитали Φ_{ν}^{η} , где $\eta = \{M, X1, X2\}$ указывает на центр орбитали M, X1, X2 атомов в элементарной ячейке; нижний индекс $\nu = \{s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}\}$ обозначает тип орбитали. Чтобы учесть C_3 симметрию, используем линейные комбинации орбиталей, указанных выше, для получения сферических гармоник Y_l^m . Рассмотрим волновые функции Блоха:

$$\Psi_{l,m}^{\eta}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n + \vec{t}_\eta)} \times Y_l^m \big(\vec{r} - \big[\vec{R}_n + \vec{t}_\eta\big]\big).$$
(1.6)

Суммирование в формуле (1.6) ведётся по всем векторам решетки \vec{R}_n ; \vec{t}_M и \vec{t}_{X1} , \vec{t}_{X2} – координаты металла и халькогенов, соотвественно; волновой вектор \vec{k} измеряется от Г-точки зоны Бриллюэна.

Применяя симметрийные операции к волновым функциям из 1.6, можно получить, что d-орбитали M атомов либо четные $\{d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$, либо нечетные $\{d_{xz}, d_{yz}\}$. Что касается p-орбиталей X атомов, то можно так же построить линейные комбинации $\Psi_{l,m}^{X1}(\vec{k}, \vec{r})$, которые будут так же либо четными, либо нечетными (Таблица 1.3).

Таблица 1.3: Базисные функции неприводимых представлений группы C_{3h}^1 . В последнем столбце указаны зоны, и соответствующие им базисные функции – во втором. Базисные функции K'-долины комплексно сопряжены функциям K-долины (симметрия по обращению времени).

Представление	Базисные функции	Зона
A'	$\Psi^{M}_{2,-2}, rac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,-1} + \Psi^{X2}_{1,-1} ight)$	VB
<i>A</i> "	$\Psi^{M}_{2,+1}, \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,-1} - \Psi^{X2}_{1,-1} \right)$	CB + 1
E_1^{\prime}	$\Psi^{M}_{2, 0}, \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,+1} + \Psi^{X2}_{1,+1} \right)$	CB
E_2'	$\Psi^{M}_{2,+2}, \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,\ 0} - \Psi^{X2}_{1,\ 0} \right)$	VB - 3, CB + 2
$\overline{E_1''}$	$\Psi^{M}_{1, 0}, \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,+1} - \Psi^{X2}_{1,+1} \right)$	VB - 2
E_2^{\prime}	$\Psi^{M}_{2,-2}, \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi^{X1}_{1,\ 0} + \Psi^{X2}_{1,\ 0} \right)$	VB - 1

Волновые функции (1.6) так же являются собственными состояниями оператора вращения C_3 с собственными значениями $\lambda_{l,m}^{\eta} : C_3 \Psi_{l,m}^{\eta} = \lambda_{l,m}^{\eta} \Psi_{l,m}^{\eta}$. В K(K')-точках $\lambda_{l,m}^{\eta}$ принимает одно из следующих значений: $1, e^{\frac{2i\pi}{3}}, e^{-\frac{2i\pi}{3}}$ (См. Таблицу 1.2). Следует заметить, что оператор C_3 действует на обе части волновой функции (1.6): как на часть со сферической гармоникой, так и на плосковолновую часть, потому что координаты векторов решетки так же изменяются при поворотах. Поэтому, собственные значения $\lambda_{l,m}^{\eta}$, соответствующие $\Psi_{l,m}^{\eta}(\vec{k} = K(K'), \vec{r})$ зависят от выбора элементарной ячейки, которая определяет центр вращения. В нашем случае элементарная ячейка определена так, как показано на Рис. 1.1(b). При известных собственных значениях $\Psi_{l,m}^{\eta}(\vec{k} = K(K'), \vec{r})$ при действии операторов C_3 и σ_h можно сразу приписать индекс симметрии неприводимых представлений (E'_1 и т.п. Подробнее см. в Таблице 1.3).

В одночастичной картине гибридизации между различными волновыми функциями (1.6) должны сохраняться симметрийные свойства. Так, например, CB в K-точке есть линейная комбинация $\Psi_{2,0}^M$ и $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{1,+1}^{X1} + \Psi_{1,+1}^{X2} \right)$ (третья строка в Таблице 1.3).

Найденные выше симметрии каждой из зон будут использованы для построения эффективного гамильтониана.

1.4 $k \cdot p$ матричные элементы

Несмотря на то, что собственные значения оператора C_3 и выбор соответствующего неприводимого представления зависят от выбора центра вращения, гамильтониан (1.7), вплоть до унитарных преобразований, не зависит от выбора центра вращения.

 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ матричные элементы вычисляются, используя гамильтониан (1.7):

$$\hat{H}_{k \cdot p} = \frac{\hbar}{2m} \left(q_+ \hat{p}_- + q_- \hat{p}_+ \right) = \hat{H}_{k \cdot p}^- + \hat{H}_{k \cdot p}^+, \tag{1.7}$$

где $\hat{p}_{\pm} = \hat{p}_x \pm i\hat{p}_y$ – операторы импульса. Так как описанный выше гамильтониан не содержит спиновых операторов, то он будет иметь диагональный вид в спиновом пространстве. Матричные элементы $\hat{H}_{k\cdot p}$ должны конструироваться с учетом симметрии состояний. Так, например, должно выполняться равенство $\langle \Psi_{A'}^{vb}|\hat{p}_+|\Psi_{E'_2}^{cb+2}\rangle = \langle \Psi_{A'}^{vb}|C_3^{\dagger}C_3\hat{p}_+C_3^{\dagger}C_3|\Psi_{E'_2}^{cb+2}\rangle$. Так как $\Psi_{A'}^{vb}|C_3^{\dagger}\rangle = \Psi^{vb}$, $C_3\hat{p}_\pm C_3^{\dagger} = e^{\pm i2\pi/3}\hat{p}_\pm$, получаем выражение $\langle \Psi_{A'}^{vb}|\hat{H}_{k\cdot p}^+|\Psi_{E'_2}^{cb+2}\rangle = e^{-4i\pi/3}\langle \Psi_{A'}^{vb}|\hat{H}_{k\cdot p}^+|\Psi_{E'_2}^{cb+2}\rangle$, означающее равенство нулю этого матричного элемента. Для сравнения, $\langle \Psi_{A'}^{vb}|\hat{H}_{k\cdot p}^-|\Psi_{E'_2}^{cb+2}\rangle = \gamma_4 q_+$ – конечен. Можно так же показать, что он действителен. Элементы $\hat{H}_{k\cdot p}^K$, рассчитанные в К-точке зоны Бриллюэна, приведены в Таблице 1.4, где диагональные элементы – энергии краёв зон. Матричные элементы в K'-точке получаются заменой $\gamma_i \to \gamma_i^*$ и $q_{\pm} \to -q_{\mp}$. Конкретные значения этих элементов вычисляются численно для каждого представителя TMDC.

$\hat{H}_{k \cdot p}^K$	$\left \Psi^{vb}_{A_{1}^{\prime}},s\right\rangle$	$\left \Psi^{cb}_{E_{1}^{\prime}},s\right\rangle$	$ \Psi^{vb-3}_{E'_2},s\rangle$	$ \Psi^{cb+2}_{E_1'},s\rangle$	$\left \Psi_{E_{1}^{\prime\prime}}^{vb-2},s\right\rangle$	$\left \Psi_{E_{2}^{\prime\prime}}^{vb-1},s\right\rangle$	$ \Psi^{cb+1}_{A_1''},s\rangle$
$ \Psi^{vb}_{A_{1}^{'}},s\rangle$	$\varepsilon_{ u}$	$\gamma_3 q$	$\gamma_2 q_+$	$\gamma_4 q_+$	0	0	0
$ \Psi^{cb}_{E'_1},s\rangle$	$\gamma_3^\star q_+$	$arepsilon_c$	$\gamma_5 q$	$\gamma_6 q$	0	0	0
$ \Psi^{vb-3}_{E'_2},s\rangle$	$\gamma_2^{\star}q$	$\gamma_5^{\star}q_+$	$\varepsilon_{\nu-3}$	0	0	0	0
$\overline{ \Psi^{cb+2}_{E'_1},s\rangle}$	$\gamma_4^\star q$	$\gamma_6^\star q_+$	0	ε_{c+2}	0	0	0
$\boxed{ \Psi^{vb-2}_{E_1''},s\rangle}$	0	0	0	0	$\varepsilon_{\nu-2}$	$\gamma_8 q$	$\gamma_7 q_+$
$\overline{ \Psi^{vb-1}_{E_2''},s\rangle}$	0	0	0	0	$\gamma_8^\star q_+$	$\varepsilon_{\nu-1}$	$\gamma_9^{\star}q$
$\overline{ \Psi^{cb+1}_{A_1''},s\rangle}$	0	0	0	0	$\gamma_7^\star q$	$\gamma_9^\star q_+$	ε_{cb+1}

Таблица 1.4: Матричные элементы $\hat{H}_{k \cdot p}^K$.

1.5 Спин-орбитальное взаимодействие

В атомарном приближении спин-орбитальное взаимодействие задаётся гамильтонианом (1.8):

$$\hat{H}_{so}^{at} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S}, \qquad (1.8)$$

где V(r) – сферически-симметричный потенциал, \hat{L} – оператор углового момента, \hat{S} – спиновый оператор. Отметим, что $\hat{L} \cdot \hat{S} = \hat{L}_z s_z + \hat{L}_+ s_- + \hat{L}_- s_+$, где $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i \hat{L}_y$ и $s_{\pm} = \frac{1}{2}(s_x \pm i s_y)$.

Стоит заметить, что в отличие от гамильтониана (1.7), гамильтониан (1.8) имеет ненулевые матричные элементы между симметричными и антисимметричными базисными состояниями, потому что операторы L_{\pm} – антисимметричные при действии σ_h .

В базисе (1.3) матричные элементы гамильтониана (1.8) имеют вид (Таблица 1.5):

rn at	$ \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{y} \mathbf{h} \rangle$	$ \mathbf{r}_{c} c h \rangle$	\downarrow , $vb-3$	$b \tau c b + 2$	$1 \pi v b - 2$	$b \tau v b - 1$	$ \mathbf{r}, cb+1\rangle$
H_{so}^{ui}	$ \Psi^{oo}_{A_{1}^{'}},s angle$	$ \Psi^{co}_{E_1'},s angle$	$ \Psi_{E_2^{\prime}}^{co} ^{s},s angle$	$ \Psi_{E_{1}^{'}}^{co+2},s angle$	$ \Psi_{E_1''}^{\circ\circ} ^2,s angle$	$ \Psi_{E_2''}^{\circ\circ} $, $s angle$	$ \Psi^{\alpha}_{A_{1}^{\prime\prime}},s angle$
$ \Psi^{vb}_{A_{1}^{\prime}},s\rangle$	$S_z \Delta_\nu$	0	0	0	$S_{-}\Delta_{\nu,\nu-2}$	$S_+\Delta_{\nu,\nu-1}$	0
$ \Psi^{cb}_{E_{1}^{\prime}},s\rangle$	0	$S_z \Delta_c$	0	0	0	$S_{-}\Delta_{\nu,\nu-1}$	$S_+\Delta_{c,c+1}$
$ \Psi^{vb-3}_{E_2'},s\rangle$	0	0	$S_z \Delta_{\nu-3}$	$S_z \Delta_{\nu-3,c+2}$	$S_{-}\Delta_{\nu-3,\nu-2}$	0	$S_{-}\Delta_{\nu-3,c+1}$
$ \Psi^{cb+2}_{E_{1}^{\prime}},s\rangle$	0	0	$S_z \Delta^{\star}_{\nu-3,c+2}$	$S_z \Delta_{c+2}$	$S_+\Delta_{c+2,\nu-2}$	0	$S_{-}\Delta_{c+2,c+1}$
$ \Psi^{vb-2}_{E_1''},s\rangle$	$S_+ \Delta^{\star}_{\nu,\nu-2}$	0	$S_z \Delta^{\star}_{\nu,\nu-2}$	$S_{-}\Delta^{\star}_{\nu-3,\nu-2}$	$S_{-}\Delta_{\nu-2}$	0	0
$ \Psi^{vb-1}_{E_2''},s\rangle$	$S\Delta^{\star}_{\nu,\nu-1}$	$S_+\Delta^{\star}_{c,\nu-1}$	0	0	0	$S_z \Delta_{\nu-1}$	0
$ \Psi^{cb+1}_{A_1''},s\rangle$	0	$S\Delta^{\star}_{c,c+1}$	$S_+\Delta^{\star}_{\nu-3,c+1}$	$S_+\Delta^{\star}_{c+2,c+1}$	0	0	$S_z \Delta_{c+1}$

Таблица 1.5: Матричные элементы \hat{H}_{so}^{at} .

Гамильтониан (1.8) в K' получается заменой $|\Psi_{E'_2}^{vb-3}, s\rangle \rightarrow |\Psi_{E'_1}^{vb-3}, s\rangle$, $|\Psi_{E'_1}^{cb}, s\rangle \rightarrow |\Psi_{E'_1}^{cb}, s\rangle \rightarrow |\Psi_{E''_2}^{cb}, s\rangle$, $|\Psi_{E''_2}^{vb-1}, s\rangle \rightarrow |\Psi_{E''_1}^{vb-1}, s\rangle$, $\delta_{b,b'} \rightarrow \Delta_{b,b'}^{\star}$, $S_{\pm} \rightarrow -S_{\mp}$, $S_z \rightarrow -S_z$. Изменение нотации объясняется тем, что K и K' долины связаны симметрией по обращению времени.

1.6 Анизотропия валентной зоны

Дисперсия каждой из зон TMDC описывается формулой (1.9):

$$E_K(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m_{eff}} + C_{3w} |\vec{q}|^3 \cos(3\phi_{\vec{q}}), \qquad (1.9)$$

где волновой вектор $\vec{q} = (q_x, q_y)$ измеряется от К-точки, $\phi_{\vec{q}} = \arctan(q_y/q_x)$, m_{eff} – эффективная масса, C_{3w} – параметр, описывающий тригональную анизотропию зоны.

Как показывают вычисления, тригональная анизотропия весьма существенна в валентной зоне (Рис. 1.4). Следует отметить, что она будет играть немалую роль в данной исследовательской работе.



Рис. 1.4: Изоэнергетические линии валентной (а) зоны и зоны проводимости (b) MoS_2 в К-долине. Разница по энергии между первыми двумя линиями – 0.02 eV, между остальными – 0.04 eV [3].

Глава 2 Цели и задачи работы

Целью данной работы является изучение явления спиновой фильтрации в латеральных гетероструктурах $MoS_2/MoSe_2$. Поэтому была поставлена **задача** придумать методику, позволяющую исследовать спиновую фильтрацию в этих структурах; самостоятельно изготовить образцы и провести экспериментальные исследования данного феномена.

Глава 3

Экспериментальная часть

3.1 Концепция эксперимента

Было теоретически предсказано [4], что границы зерен в TMDC могут действовать как спиновый фильтр, если граница представляет линию периодически повторяющихся дефектов, причем модуль вектора трансляции элементарной ячейки дефектов должен быть по порядку постоянной решетки. В качестве проверки спиновой фильтрации были выбраны латеральные гетероструктуры MoS₂/MoSe₂ по разным причинам. Во первых, разница в постоянных решетки составляет около 4%, тем самым, вероятно, обеспечивая богатство дефектов вдоль границы гетероструктуры. Во вторых, у MoS₂ и MoSe₂ разная ширина запрещенных зон. Так, наблюдая излучение электролюминисценции гетероструктур, можно не заботится о пространственном разрешении измерительной системы, так как разница в длинах волн излучения составляет порядка 100 нм. Для наблюдения спиновой фильтрации было решено сделать p-n переход на основе MoS₂/MoSe₂ структуры. Электростатически допируя разные участки данной гетероструктуры, можно добиться того, что положение p-n перехода будет на границе MoS₂/MoSe₂, где MoSe₂ будет допирован дырками, а MoS₂ – электронами. Как только дырки пересекут границу гетероструктуры (к которой приложено прямое напряжение), то они рекомбинируют с электронами в MoS_2 , рождая фотоны. Измеряя циркулярную поляризацию этого излучения, можно судить по этой степени о наличии спиновой фильтрации.

В случае отсутствия спиновой фильтрации степень поляризации излучения в области MoS_2 будет не больше, чем в $MoSe_2$. Так же нужно отметить, что, предполагается [4], существует зависимость коэффициента пропускания для дырок с противоположными спинами от их энергии и от угла падения (α) к границе между MoS_2 и $MoSe_2$. Поэтому, из симметрийных соображений, при изменении угла на противоположный, должна также изменятся на противоположную степень циркулярной поляризации излучения, если, конечно же, наличие этой поляризации связано со спиновой фильтрацией. Отметим, однако, что такой же результат должен получиться и при углах падения $\pi - \alpha$.

3.2 Латеральные $MoS_2/MoSe_2$ гетероструктуры

Латеральные гетероструктуры на основе $MoS_2/MoSe_2$ были выращены CVD методикой в два этапа. В первую очередь растился на сапфировых подложках $MoSe_2$, используя в качестве прекурсоров оксид молибдена и кристаллический селен. В качестве газа-переносчика был использован Ar (10 sccm), и водород (1 sccm), способствующий росту кристаллов. Схема установки изображена на Рис. 3.1.



Рис. 3.1: Схематический рисунок установки для CVD-роста TMDC [5].

После роста MoSe₂ загружались в чистые лодочки оксид молибдена, кристаллическая сера. Уже с выращенным на предыдущем этапе диселениде молибдена, сапфировые подложки обратно загружались над лодочкой с оксидом молибдена. Лодочка с селеном заменялась лодочкой с серой. На этом этапе водород не использовался.

На Рисунке 3.2 приведена микрофотография выращенных гетероструктур на сапфировой подложке.



Рис. 3.2: Оптическая фотография выращенных на сапфировой подложке $MoS_2/MoSe_2$ гетероструктур (структура выделена красным овалом). Шкала – 50 мкм. Внутренний треугольник – $MoSe_2$, внешний – MoS_2 .

Отметим, что по ориентации краев треугольников можно точно узнать о ориентации кристалической структуры (направление вдоль стороны треугольника соответствует [6] направлению zig-zag структуры Puc. 3.3).



Рис. 3.3: Схематическое изображение направлений zig-zag и armchair в шестиугольных решетках [7].

Более того, кристаллическая ориентация $MoSe_2$ и MoS_2 совпадает (Рис. 3.4).



Рис. 3.4: (a) Микрофотография, полученная при использовании электронного микроскопа. Шкала – 200 нм. (b) Рентгенограмма MoSe₂, полученная при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. (c) Рентгенограмма MoS₂. Как видно по отражениям на рентгенограммах, кристаллическая ориентации MoSe₂ и MoS₂ в гетероструктуре совпадают полностью [6].

3.3 Перенос гетероструктур на кремниевые подложки

Для удобства микрофабрикации, латеральные гетероструктуры переносятся с сапфировой подложки (непроводящая) на сильно допированную кремниевую подложку с оксидным изолирующим слоем (270 нм SiO₂). Кремниевая подложка должна быть предварительно очищена в ацетоне, затем в изопропаноле, и после в деионизованной воде. Чтобы перенести выращенные на сапфире гетероструктуры, сапфировая подложка покрывается "толстым"слоем (Змкм) поликарбонатного полимера PC, растворенного в хлороформе (1% PC). После покрытия полимером подложки на спиннере, подложка отправляется на разогретую до 70°C плиту на 3 минуты. Далее края полимера аккуратно расцарапывают скальпелем по периметру подложки, и подложка опускается под острым углом к поверхности деионизированной воды, предварительно налитой в стеклянную чашку. Из-за большой гидрофобности полимера, он легко отлипает от подложки, причем гетероструктуры остаются на поверхности полимера, который в дальнейшем плавает на поверхности воды (Рис 3.5).



Рис. 3.5: Фотография полимера после отделения от подложки во время переноса. Плавающий на поверхности воды полимер с гетероструктурами обведен чёрным овалом. Кремниевая подложка подготовлена для "ловли"полимера, находится под водой (правый нижний угол фотографии).

Вода ослабляет вандерваальсовы силы притяжения между сапфировой подложкой и гетероструктурами, облегчая тем самым процесс переноса. После того, как полимер успешно отделен от сапфировой подложки, он «вылавливается» кремниевой подложкой, которая далее отправляется на горячую плиту (70°C) для удаления воды на 1 час.

Можно заметить неоднородность в толщине полимера по цвету интерференционной картины (Рис. 3.6), которая не играет важную роль в процессе переноса из-за большой толщины полимера по сравнению толщины гетероструктур (≈ 0.4 нм).



Рис. 3.6: Фотография кремниевых подложек с перенесенным полимером после сушки от воды. Неоднородность цвета полимера объясняется неоднородностью его толщины, от которой зависит интерференционная картина.

Для полного удаления полимера подложки оставлялись на ночь в хлороформе. Далее использовался атомно-силовой микроскоп (AFM) для контроля чистоты после переноса.



Рис. 3.7: Топография гетероструктуры, полученная при помощи AFM. Белые полосы на структуре – полимер, оставшийся после переноса.

3.4 Электронная литография

Для изготовления маски для травления, а так же маски для напыления контактов, была использована электронная литография. Энергия электронного пучка составляла 100 кэВ, доза излучения – 950 мкКл/см², размер пучка – 5 нм (Рис 3.8).



Рис. 3.8: Фотография установки для электронной литографии Vistec EBPG5000.

В качестве полимеров для литографии использовались низкомолекулярный MMA 450 (толщиной 100 нм) и высокомолекулярный PMMA 950 (толщиной 100 нм). Процесс электронной литографии схематически показан на Рис. 3.9.



Рис. 3.9: После экспозиции электронным пучком (a) необходимой структуры, полимеры проявляются в растворе MIBK:IPA 1:3 в течение 3-х минут, в результате чего облученный электронным пучком полимер растворяется, а не экспозированный – остается. Таким образом, получается необходимая структура маски (b).

Отметим, что маска из двух полимеров использовалась только для напыления контактов, ибо такая структура значительно облегчает процесс отделения излишек металла (lift-off) от напыленных контактов. Маска для травления представляла собой всего лишь один слой полимера РММА А4.

3.5 Травление структур

Для придания необходимой геометрической формы структурам, необходимо удалить ненужную часть материала. Поэтому, было решено использовать инновационный [8] метод травления, использующий XeF₂ газ в качетсве травителя. Маска для травления показана на Рис. 3.10.



Рис. 3.10: Маска для травления. Во время травления открытые области маски будут подвержены воздействию XeF₂. В следствие химической реакции между газом и MoS₂/MoSe₂, открытые части MoS₂/MoSe₂ будут удалены полностью, в то время как материал под маской останется без каких-либо изменений.

Этот тип травления выбран по нескольким причинам: сильное окислительное действие на TMDC; продукты реакции легко могут быть удалены из камеры травления, так как представляют из себя газы; XeF₂ не взаимодействует с полимером маски.

Реакция XeF₂ с TMDC представлена на примере MoS₂:

$$\begin{aligned} \operatorname{MoS}_2 + \operatorname{XeF}_2 &\to \operatorname{Xe} + \operatorname{MoF}_4 + \operatorname{SF}_6, \\ \operatorname{MoF}_4 &\to \operatorname{MoF}_3 + \operatorname{F}. \end{aligned}$$
(3.1)

Типичное время травления составляло 30 секунд, при давлени
и ${\rm XeF}_2$ в 1 Торр при комнатной температуре.

Этот тип травления имеет преимущества в сравнении с травлением плазмой. Например, при утечке C_4F_8 (типичный газ для полимеризации) в камеру с плазмой (кислородной, SF_6), этот газ воздействует с полимером, модифицируя маску с образованием нерастворимого полимера, похожего на тефлон (это было основной проблемой микрофабрикации таких структур в центре CMI EPFL). Как отмечалось в главе о концепции эксперимента, для подтверждения эффекта спиновой фильтрации, необходимо иметь структуру, позволяющую измерять поляризацию электролюминесценции для углов α и $\pi - \alpha$. Поэтому латеральные гетероструктуры вытравлены в виде фигур, напоминающих кресты (Рис. 3.11).



Рис. 3.11: AFM топография образцов после травления. Можно заметить, что материал, находившийся под маской не подвергся травлению, когда остальная часть гетероструктур вытравлена полностью.

Чтобы удалить маску из полимера, образцы оставлялись на 5-6 часов в уксусной кислоте. Удаление следов уксусной кислоты проводилось полосканием в изопропаноле.

Было замечено, что после растворения полимера маски в уксусной кислоте, практически не остается не растворенного полимера на поверхности образцов, что подтверждено AFM измерениями (Рис. 3.11). Растворение в ацетоне давало гораздо хужее результаты.

3.6 Напыление контактов и lift-off

В качестве материала для контактов был выбран Pd в связи с тем, что уровень Ферми Pd ниже, чем у MoSe₂. Поэтому, энергетические зоны MoSe₂ искривляются в сторону валентной зоны при контакте с Pd, формируя барьер Шоттки. Маска для контактов (Puc. 3.12) состояла из двух полимеров, причем нижний обеспечивал хорошую обрезку снизу, способствующую значительно легкому процессу lift-off в сравнении со случаем, когда использовался всего лишь один полимер для маски.



Рис. 3.12: Микрофотография маски для напыления металла. Отчетливо заметно различие в контрасте между проявленными частями полимеров, означающее наличие обрезки в нижнем полимере, которая в большой степени облегчает lift-off процесс.

Палладий напылялся в вакууме (10^{-7} мБар) электронным пучком. Скорость напыления составляла 1 А/с. Толщина металла выбиралась из соображений облегчения lift-off процесса, так как толстые пленки, обрываясь, отрывают контакты от материала. На основе опытов было получено, что оптимальная толщина составляет 50 нм.

После напыления контактов на поверхность пленки наносилась капля PMMA A4 для растворения верхнего полимера, тем самым уменьшая механическое напряжение, которое может разорвать TMDC в областях, близких к контактам. После этого, образцы на подложке оставлялись на несколько часов в ацетоне для полного растворения полимеров. Медленно вращая чашку с ацетоном, можно добиться того, что пленка металла оторвется от контактов, не оставляя ненужных частей.

Результат после lift-off представлен на Рис. 3.13.



Рис. 3.13: Микрофотография образца после lift-off.

Очень важным этапом является исследование образцов на наличие трещин. Для этого была сделана AFM топография всех образцов. Как видно из Рис. 3.14, после всех процессов микрофабрикации гетероструктуры не повреждены.



Рис. 3.14: Бесконтактная AFM микроскопия одного из образцов: (a) топограмма высоты и (b) топограмма фазы. Фазовая картина дает больше сведений о свойствах образца, в том числе и механических. Однако, интерпретация такой картины порой очень сложна. Но, несмотря на это, видно отсутствие трещин или царапин на гетероструктурах.

3.7 Создание p-n перехода на основе $MoS_2/MoSe_2$

Ферми уровень в монослое дисульфида молибдена обычно находится близко к зоне проводимости, что обычно объясняется наличием серных вакансий в этом материале, и р-тип проводимости тяжело наблюдать в чистом материале. Однако, такой проблемы не возникает с $MoSe_2$. Так как выбран оптический метод исследования спиновой фильтрации, то для создания p-n переходов решено использовать прозрачные ионные гели, которые легко диссоциируют. В качестве такого геля выбран EMIM – TFSI в PS – PMMA – PS для контроля типа носителей и их концентрации в $MoS_2/MoSe_2$, так как двойные электрические слои между ионами этого геля и поверхностью полупроводника, возникающие прикладывании напряжения между полупроводником и гелем, обладают большой ёмкостью (до 43 мк Φ/cm^2). На Рис. 3.15 представлена схема создания p-n переходов с использованием ионного геля.



Рис. 3.15: Формирование p-n перехода в канале между стоком (Drain) и истоком (Source). Когда разница напряжений между стоком-истоком и затвором (Gate)истоком ($V_{DC} - V_{GS}$) больше некоторого значения, то эффективное напряжение на затворе становится достаточно отрицательным, чтобы аккумулировать дырки. Дырки создаются возле стока, а электроны аккумулируются рядом с истоком, формируя p-n переход [9].

Чтобы получить по такому методу стабильные p-n переходы, нужно охладить гель до температуры 180 К. При этой температуре происходит "остекленение" геля, причем ионы геля становятся неподвижными, тем самым создавая стабильный p-n переход с соответствующей ему вольт-амперной характеристикой. Все образцы покрывались гелем на спиннере в аргоновой атмосфере при отсутствии влажности. При 100 оборотах в секунду спиннера толщина ионного геля над поверхностью подложки составляла 100 нм. Дальнейшие измерения проводились в оптическом криостате.

3.8 Оптический криостат и оборудование для измерения оптических и электрических характеристик

Образцы во время всех измерений находились в вакууме (10^{-6} мБар) в оптическом прокачном гелиевом криостате (Рис. 3.16) с кварцевым окошком лишь с одной стороны для изучения электролюминесценции. В тоже время, небольшое расстояние от образца до окошка и микроскопический объектив с вынесенным фокусом, позволяли без труда исследовать распределение поляризации с высоким пространственным разрешением. Кремниевая подложка с образцами была смонтирована с помощью серебряной термопасты к чипу на медном холодном пальце, охлаждаемом парами гелия, таким образом температура образца могла варьироваться в широких пределах от 4.7K до комнатной. Данная работа была выполнена при температуре 4.7K, если не оговорено другое. Так же из криостата есть электрические выходы, позволяющие проводить необходимые измерения.



Рис. 3.16: Фотография используемого в работе прокачного криостата

В качестве электрической измерительной системы был использован генераторизмеритель Agilent B2912, позволяющий измерять малые токи (пикоамперы), управляемый при помощи компьютера.

Схема оптических измерений представлена на Рисунке 3.17.



Рис. 3.17: Принципиальная схема детектирования сигнала электролюминисценции. Микроскопический объектив (Objective lens) собирает сигнал от образца, который находится в криостате (Cryo). Затем сигнал разделяется делительным кубиком (Beam splitter) на два пучка, один из которых регистрируется на ССDкамере, а другой проходит схему, позволяющую детектировать циркулярную поляризацию: четверть-волновую пластинку и кальцитовый делитель (Calcite displacer). Пучки от кальцитового делителя фокусируется на щель спектрометра (Spectrometer) линзой (Focusing lens).

Изображенная выше схема детектирования поляризации имеет преимущество одновременного детектирования как левой, так и правой циркулярных поляризаций.

Глава 4

Результаты

4.1 Транспортные свойства MoSe₂ и формирование p-n переходов

В отличие от процедуры, описанной в главе 3.7, решено было сначала проверить гипотезу о создании p-n переходов посредством прикладывании напряжения между стоком и истоком с последующей заморозкой ионного геля (Puc. 4.1 a).



Рис. 4.1: Процесс создания p-n перехода посредством изменения напряжения между стоком и истоком. (а) Зависимость изменения напряжения (зеленая кривая) и тока в образце (черная кривая) от времени. После плавного увеличения напряжения V_{SD} до 3.8 В при температуре 278 К, образец охлаждался до температуры жидкого азота (77 К). Затем измерялась вольт-амперная характеристика образца (b). Так же приведены вольт-амперные характеристики образца при отличных от описания в (а) напряжениях V_{SD} до заморозки.

Из Рис. 4.1(а) видно, что описанным выше способом можно так же создавать p-n переходы. Как показали дальнейшие опыты, такая методика не всегда позволяла получать идеальные диоды. В большинстве случаев получались диоды типа Шоттки. Поэтому нужно было отказаться от такой методики. Однако, используя затвор, представилось возможным измерить транспортные свойства дисульфида молибдена(Рис. 4.2).



Рис. 4.2: Зависимость тока через образец от напряжения на затворе при постоянном напряжении между стоком и истоком (100 мВ) в полулогарифмической шкале. Гистерезисный тип этой зависимости объясняется большой вязкостью геля для ионов.

Так как напряжение между стоком и истоком поддерживалось постоянным и малым по сравнению с напряжением между затвором и «землей», поэтому формирования p-n перехода не происходило, и можно было измерить транспортную кривую (Puc. 4.2).

Из представленной выше зависимости видно, что MoSe₂ обладает амбиполярной проводимостью.

Чтобы получить p-n переход в конфигурации с затвором, необходимо приложить отрицательное напряжение к затвору (температура геля должна составлять около 250 K, иначе могла бы произойти химическая реакция между гелем и образцом), при котором точно есть проводимость p-типа, увеличить напряжение между стоком-истоком, а потом заморозить гель до температур ниже точки остекленения. Процесс формирования p-n перехода и вольт-амперная характеристика такого перехода, а так же AFM топография образца и номера контактов к образцу показаны на Puc. 4.3.



Рис. 4.3: (а) AFM топограмма образца. Контакт(1) к MoSe₂, контакт(4) к MoS₂. Номер контакта к затвору(здесь обозначен за LG) – 8. Угол между направлением тока и границей между MoSe₂ и MoS₂ равен 20°. На (b) и (c) демонстрируют процедуру изменения прикладываемых напряжений между истоком-стоком (V_s) и затвором-землей (V_g) . Зависимость тока, текущего через образец от времени, изображена чёрной кривой. В момент времени, когда изменение (V_s) прекращено, выключался нагреватель, который поддерживал температуру образца 250 К, тем самым позволяя охладить образец до гелиевых температур. После того, как температура образца достигала 4.7 К, все напряжения сбрасывались до 0, обрывалось соединение с затвором. Далее измерялась вольт-амперная характеристика образца (d). Чёрная и красная кривые – вольт-амперные характеристики образца, соответствующие процедурам создания p-n переходов (b) и (c).

Следует отметить, что описанный выше метод всегда позволял получить стабильные p-n переходы.

4.2 Контроль положения p-n перехода

Пространственное положение p-n перехода контролировалось напряжением между стоком и истоком во время формирования перехода. После охлаждения образца до 4.7 К и прикладывания к нему некоторого напряжения, регистрировался сигнал электролюминесценции при помощи ССD-камеры (Рис. 3.17). Как видно из Рис. 4.4, при увеличении напряжения между стоком-истоком в процессе формирования перехода, пространственное положение области рекомбинации (границы p-n перехода) приближалось к границе между MoSe₂ и MoS₂



Рис. 4.4: Изображение образца, а так же области электролюминесценции после формирования переходов. (а) Переход сформирован при $V_s = 2.4$ В и $V_g = -1.6$ В. Сигнал электролюминесценции копился 10 секунд. Приложенное напряжение к образцу составляло 2.5 В, ток – 14 нА. Область рекомбинации находится рядом с контактом к MoSe₂. (b) Переход сформирован при $V_s = 3.1$ В и $V_g = -1.6$ В. Сигнал электролюминесценции копился 2 секунды. Приложенное напряжение к образцу составляло 6.0 В, ток – 1 мкА. Область рекомбинации находится на границе (boundary) между MoSe₂ и MoS₂.

Помимо непосредственного наблюдения за пространственным положением области электролюминесценции, можно судить о положении переход также и по спектру электролюминесценции. Ели эта область находится на границе между $MoSe_2$ и MoS_2 , то в спектре люминесценции будут видны пики, соответствующие обоим материалам (Рис. 4.5).

Как видно из Рис. 4.5, несмотря на то, что в спектре присутствуют пики электролюминесценции как $MoSe_2$, так и MoS_2 , интенсивность пика MoS_2 значительно ниже интенсивности пиков $MoSe_2$. Поэтому можно сказать, что лишь незначительная часть области электролюминесценции лежит в MoS_2 .



Рис. 4.5: Спектры люминесценции. Переход сформирован при $V_s = 3.1$ В и $V_g = -1.6$ В. (а) Спектр электролюминесценции диселенида молибдена при $V_s = 7$ В и $I_s = 600$ нА. Сигнал электролюминесценции копился 10 секунд. Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- . Так же экстраполированы лоренцевы формы пиков. Ширина пика на полувысоте для первого пика (рекомбинация двухчастичных комплексов) составляет 17.7 мэВ, второго (рекомбинация трехчастичных комплексов) – 30 мэВ (определено из спектра люминесценции дисульфида молибдена. Сигнал электролюминесценции копился 30 секунд. Так в спектре люминесценции видны пики обоих материалов, то область рекомбинации находится на границе раздела между MoSe₂ и MoS₂.

4.3 Природа циркулярной поляризации электролюминесценции MoSe₂

Для выяснения природы циркулярной поляризации электролюминесценции MoSe₂ в латеральных гетероструктурах MoSe₂/MoSe₂, были измерены спектры электролюминесценции при различных напряжениях (и, как следствие, токах), прикладываемых к уже сформированному p-n переходу. Такие же измерения проводились с тем же образцом для p-n перехода, созданным при отличных от предыдущих напряжениях создания перехода. Полученные спектры представлены на Рис. 4.6. Угол между направлением тока и границей между MoS₂/MoSe₂ равен 30°.



Рис. 4.6: Спектры люминесценции в зависимости от тока, текущего через образец. (а) Спектры люминисценции p-n перехода, сформированного при $V_s = 3.1$ В и $V_g = 0$ В, (b) при $V_s = 4.1$ В и $V_g = -100$ мВ. Сигналы электролюминесценции копился 10 секунд. Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- .



Рис. 4.7: Зависимость интенсивности пиков электролюминесценции и поляризации при различных напряжениях (а) и соответствующим им токам (b). Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- , зеленой – степень циркулярной поляризации.

Из Рис. 4.7 видно, что степень циркулярной поляризации практически не зависит от прикладываемого напряжения к образцу, а интенсивность зависит линейным образом, что говорит о механизме электролюминесценции, отличного от рекомбинации горячих носителей заряда (так же в спектрах отсутствуют экспоненциальные хвосты).

Так как валентная зона обладает анизотропией (изоэнергетические линии имееют тригональную форму Рис. 1.4 а), то при приложенном к образцу напряжении, вклад дырок из K и K' долин будет разным (Рис. 4.8), что приведет к циркулярной поляризации электролюминесценции.



Рис. 4.8: Распределение носителей со спином вверх в К-долине и со спином вниз в K'-долине в электрическом поле вдоль оси х [10]. В результате тригональной анизотропии ферми-пакетов возникает разница долинных (спиновых) токов, квадратичных по полю. Горизонтальные стрелки соответствую токам из долин, толщина стрелок обозначает амплитуду этих токов.

Так как направление zig-zag решёток параллельно границе раздела между $MoS_2/MoSe_2$, а угол в 30° между направлением тока и границей между $MoS_2/MoSe_2$ совпадает с направлением armchair решеток, то степень циркулярной поляризации в 20% идеально совпадает с предсказанной в статье [10].

4.4 Явление спиновой фильтрации в латеральных MoS₂/MoSe₂ структурах

Добившись положения p-n перехода ($V_g = -2.2$ B, $V_s = 3.3$ B) на границе раздела между MoS₂/MoSe₂, записывались спектры электролюминесценции при различных прикладываемых напряжениях к образцу (Рис. 4.9).



Рис. 4.9: Спектры электролюминесценции при различных напряжениях (указаны для каждого из спектров): (а) дисульфида молибдена (время накопления сигнала – 120 с), (b) диселенида молибдена (время накопления сигнала – 30 с). Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- . Степень поляризации также изображена на каждом из спектров.

Несмотря на отсутствие циркулярной поляризации в спектре MoS_2 , можно сказать, что всё же имеет место явление спиновой фильтрации. Так как изначально создавалась разница заселенности между двумя долинами (это утверждение подтверждается наличием циркулярной поляризации сигнала $MoSe_2$), и длина диффузии спинов дырок порядка нескольких микрометров [10] (на размере p-n перехода [11] не происходит потери ориентации спинов), а циркулярная поляризация отсутствует в спектре MoS_2 тем самым означая, что граница раздела между этими полупроводниками работает как фильтр. Из спектров на Рис. 4.9 можно сделать вывод, что коэффициент пропускания такой границы между MoS_2 и $MoSe_2$ для дырок из K'-долины (спин вниз) меньше, чем для дырок из K-долины (спин вверх). Поэтому видно отсутствие поляризации в $MoSe_2$. Для подтверждения факта спиновой фильтрации были проведены измерения образца с углом в 60° между направлением тока и границей раздела между

образца с углом в 60° между направлением тока и границей раздела между полупроводниками ($V_g = -1$ B, $V_s = 2$ B). Результаты измерений представлены на Рис. 4.10. Примечательностью этого случая является то, что степень циркулярной поляризации сигнала MoS₂ составляет 46%, что более чем в два раза больше степени поляризации сигнала MoSe₂ (20%), тем самым явно демонстрируя эффект спиновой фильтрации.



Рис. 4.10: Спектры электролюминесценции при различных напряжениях (указаны на каждом из спектров): (а) дисульфида молибдена (время накопления сигнала – 120 с), (b) диселенида молибдена (время накопления сигнала – 30 с). Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- . Степень поляризации также приведена для каждого из спектров. Для точного определения степени поляризации сигнала MoS₂ была экстраполирована форма линий лоренцевой, учитывая хвосты спектра MoSe₂.

Дополнительной проверкой этого явления служит измерение степени циркулярной поляризации при изменении угла между направлением тока и границей между полупроводниками на противоположный. Для этого были проведены измерения образца с углами ±45° между направлением тока и границей между MoS₂/MoSe₂ (Puc. 4.11).



Рис. 4.11: AFM топограмма образца с углами ±45° между направлением тока и границей между MoS₂/MoSe₂. Направление токов показано черными стрелками. Красной линией изображена граница между полупроводниками.

Измерения поляризации излучения проводились для каждого угла отдельно, так же как и создание p-n переходов (Рис. 4.12).



Рис. 4.12: Процесс создания p-n перехода посредством изменения напряжения между стоком и истоком (I_s) и затвором-землей (V_g) . Зависимость изменения напряжения (зеленая кривая) и тока в образце(черная кривая) от времени для $\alpha = 45^o$ (a) и $\alpha = -45^o$ (b).

Из Рис. 4.13 видно, что степень циркулярной поляризации меняет знак с положительного ($\approx 10\%$) на отрицательный ($\approx -10\%$) при изменении угла между направлением тока и границей между $MoS_2/MoSe_2$. Таким образом, можно считать доказательство существования спиновой фильтрации для дырок в латеральных гетероструктурах $MoS_2/MoSe_2$ завершенным.



Рис. 4.13: Спектры электролюминесценции MoS_2 при двух различных углах: (a) $\alpha = 45^o$ и (b) $\alpha = -45^o$. Время накопления сигнала – 30 с. Красной линией показан σ^+ сигнал, синей – σ^- .

Глава 5 Заключение

В ходе выполнения данной работы исследовалось явление спиновой фильтрации в латеральных гетероструктурах MoS₂/MoSe₂. Были освоены: методика роста латеральных гетероструктур; процессы нанофабрикации (методы переноса структур, электронная литография с высоким разрешением, фотолитография, напыление тонких металлических и диэлектрических пленок, травление плазмой); SEM, AFM микроскопия; поляризационная спектроскопия с высоким пространственным разрешением (500 нм); измерения малых токов (pA). В качестве основных результатов можно отметить:

- 1. Обнаружена спиновая фильтрация для дырок на границе MoS₂/MoSe₂;
- 2. Найдены условия, при которых наблюдается данное явление;
- 3. Исследованы угловая и энергетическая зависимости спиновой фильтрации;
- 4. Объяснена природа циркулярной поляризации $MoSe_2$ в латеральных гетероструктурах $MoS_2/MoSe_2$.

Благодарности

Автор благодарит профессора А. Киша за предоставленную возможность выполнения данной работы; Владимира Дмитриевича Кулаковского за всестороннюю поддержку и неотъемлимый интерес к области исследования; Владимира Николаевича Зверева за превосходную работу заместителя зав. кафедры физики твердого тела ФОПФ МФТИ; Di Meo Souad за большую помощь в организационных делах; Oriol Lopez Sanchez за помощь с оптическими измерениями; Dumitru Dumchenco за неустанный труд, связанный с ростом латеральных гетероструктур; Ahmet Avsar, Yen-Cheng Kung, Dmitrii Unuchek, Alberto Chiarrocchi, Wei Wang, Sajedeh Manzeli, Ming-Wei Cheng, Ovchinnikov Dmitry, Kolyo Marinov за многочисленные советы по выполнению микрофабрикации и неоценимую помощь в лаборатории; Фёдора Цыброва за решение транспортных проблем; Антона Лукащука за многолетнюю крепкую дружбу, сыгравшую существенную роль в жизни автора; HoKwon Kim за большую поддержку во всех начинаниях, Митю Унучека за титаническую помощь с самого начала дружбы; а так же всех сотрудников кафедры физики твердого тела ФОПФ МФТИ и сотрудников ЛНЭП ИФТТ РАН.

Литература

- Andor Kormányos, Martin Gmitra, Jaroslav Fabian, Viktor Zólyomi, Neil D Drummond, and Vladimir Falco. kp theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. 2D Materials, 2(2):022001, 2015.
- [2] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio. Group theory analysis of phonons in twodimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 90:115438, Sep 2014.
- [3] Andor Kormányos, Viktor Zólyomi, Neil D. Drummond, Péter Rakyta, Guido Burkard, and Vladimir I. Fal'ko. Monolayer mos₂: Trigonal warping, the Γ valley, and spin-orbit coupling effects. *Phys. Rev. B*, 88:045416, Jul 2013.
- [4] Artem Pulkin and Oleg V. Yazyev. Spin- and valley-polarized transport across line defects in monolayer mos₂. *Phys. Rev. B*, 93:041419, Jan 2016.
- [5] Yong Xie, Zhan Wang, Yongjie Zhan, Peng Zhang, Ruixue Wu, Teng Jiang, Shiwei Wu, Hong Wang, Ying Zhao, Tang Nan, and Xiaohua Ma. Controllable growth of monolayer mos₂ by chemical vapor deposition via close moo₂ precursor for electrical and optical applications. Nanotechnology, 28(8):084001, 2017.
- [6] Xidong Duan, Chen Wang, Jonathan C. Shaw, Rui Cheng, Yu Chen, Honglai Li, Xueping Wu, Ying Tang, Qinling Zhang, Anlian Pan, Jianhui Jiang, Ruqing Yu, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nature Nanotechnology*, 9(12):1024– 1030, December 2014.
- [7] R. Narayanan, H. Yamada, M. Karakaya, R. Podila, A. M. Rao, and P. R. Bandaru. Modulation of the Electrostatic and Quantum Capacitances of Few Layered Graphenes through Plasma Processing. *Nano Letters*, 15(5):3067–3072, May 2015.
- [8] Yuan Huang, Jing Wu, Xiangfan Xu, Yuda Ho, Guangxin Ni, Qiang Zou, Gavin Kok Wai Koon, Weijie Zhao, A. H. Castro Neto, Goki Eda, Chengmin Shen, and Barbaros Özyilmaz. An innovative way of etching mos2: Characterization and mechanistic investigation. *Nano Research*, 6(3):200–207, 2013.

- [9] Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Yomogida, T. Takenobu, and Y. Iwasa. Formation of a stable p-n junction in a liquid-gated mos2 ambipolar transistor. *Nano Letters*, 13(7):3023–3028, 2013. PMID: 23795701.
- [10] Hongyi Yu, Yue Wu, Gui-Bin Liu, Xiaodong Xu, and Wang Yao. Nonlinear valley and spin currents from fermi pocket anisotropy in 2d crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 113:156603, Oct 2014.
- [11] Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye, and Y. Iwasa. Electrically switchable chiral light-emitting transistor. *Science*, 2014.