

UNIwersytet Warszawski



ROZPRAWA DOKTORSKA

Rozpraszanie Ramana w cienkich warstwach tellurku molibdenu (MoTe_2)

Magdalena Grzeszczyk

Promotor: Prof. dr hab. Adam Babiński

Promotor pomocniczy: Dr Maciej Molas

Wydział Fizyki
Instytut Fizyki Doświadczalnej

WYDZIAŁ
FIZYKI

21 października 2019

Podziękowania

Po pierwsze, chciałabym podziękować moim promotorom za wskazówki w trakcie prowadzenia badań oraz przygotowania rozprawy doktorskiej. Serdecznie dziękuję prof. Adamowi Babińskiemu za opiekę w trakcie studiów doktoranckich. Jestem szczerze wdzięczna za poświęcony mi czas oraz wszystkie sugestie, które pozwoliły mi lepiej zrozumieć temat mojej pracy. Dr. Maciejowi Molasowi dziękuję za ogromne wsparcie i pomoc przy pracach w laboratorium, oraz przekazaną mi wiedzę na temat technik prowadzenia badań spektroskopowych. Również bardzo dziękuję za wszystkie uwagi i komentarze, które pomogły mi dokończyć tę pracę. Wyrazy wdzięczności składam prof. Markowi Potemskiemu za życzliwość oraz wspieranie mnie w prowadzeniu badań naukowych, zapewnienie dostępu do laboratorium i zaplecza badawczego.

Pragnę gorąco podziękować wszystkim moim Koleżankom i Kolegom, których pomoc przyczyniła się do powstania tej rozprawy. Szczególnie doceniam poświęcony mi czas oraz niekończącą się cierpliwość dr. Karola Nogajewskiego podczas wprowadzania mnie w świat eksfoliacji oraz innych technik przygotowania i charakteryzacji próbek, bez których opisane w tej pracy eksperymenty nie byłyby możliwe.

STRESZCZENIE

Uzyskanie pojedynczej warstwy atomów węgla - grafenu - zapoczątkowało nowy trend w nauce skupiający się na dwuwymiarowych strukturach dobrze znanych materiałów objętościowych. Dodatkowo szybki postęp technik wytwarzania próbek przyczynił się do zwiększonego zainteresowania materiałami warstwowymi, między innymi dichalkogenkami metali przejściowych. Różnorodność własności chemiczno-fizycznych wyróżnia te materiały ze względu na szeroką gamę możliwych zastosowań w elektronice, optoelektronice, fotowoltaice. Mogą też zostać wykorzystane w fotoogniwach, medycynie oraz czujnikach biologicznych.

Głównym celem tej pracy była charakteryzacja własności optycznych przykładowego półprzewodnikowego dichalkogenu metalu przejściowego w zależności od jego grubości. Spośród wielu przedstawicieli rodziny tych związków wybrano tellurek molibdenu (MoTe_2), ponieważ pozostaje on stosunkowo słabiej poznany w porównaniu do innych związków, jak np. siarczku molibdenu (MoS_2). Badania opisane w pracy wykonano za pomocą spektroskopii rozpraszania Ramana. Technika ta skupia się na pomiarach światła rozproszonego w kryształach, dających informację na temat dynamiki sieci krystalicznej, propagacji ciepła oraz mechanicznej wytrzymałości kryształów. Widma rozpraszania Ramana pozostają też ważnym źródłem informacji na temat grubości badanych płatków.

Rozprawa doktorska zawiera dziesięć rozdziałów.

Rozdział 1 to przegląd ogólnych informacji na temat materiałów dwuwymiarowych, w szczególności półprzewodnikowych dichalkogenuków metali przejściowych. Ze względu na obszerność tematu, skupiono się na wybranych aspektach, szczególnie istotnych dla pracy.

Rozdział 2 skupia się na własnościach MoTe_2 w postaci materiału objętościowego oraz jego cienkich warstw. Zaprezentowano między innymi jego strukturę krystaliczną i pasmową oraz zależnościach dyspersyjnych fononów. Elementy te stanowią podstawę zrozumienia prezentowanych wyników.

Rozdział 3 demonstruje szeroką gamę metod uzyskiwania omawianych materiałów oraz techniki ich charakteryzacji.

Rozdział 4 stanowi teoretyczny opis podstaw spektroskopii rozpraszania Ramana oraz notacji teorii grup potrzebny do zrozumienia analizy przeprowadzonej w kolejnych rozdziałach.

Rozdział 5 zawiera szczegółowy opis metody wytwarzania próbek badanych w ramach pracy oraz prezentuje układy eksperymentalne.

W rozdziale 6 przeprowadzono identyfikację modów fononowych, która umożliwia określenie grubości cienkich warstw MoTe_2 na podstawie widm rozpraszania Ramana.

Rozdział 7 zawiera szereg wyników uzyskanych w czasie pomiarów próbek w zależności od liczby warstw. Na ich podstawie przeprowadzono analizę niskoenergetycznych modów drgań w cienkich warstwach MoTe_2 oraz heterostruktur, co umożliwiło wyznaczenie stałych siłowych oddziaływań między-warstwowych oraz między materiałem a podłożem. Dodatkowo opisane zostały obserwacje rozszczepień modów poza-płaszczyznowych wywołanych efektami Davydova oraz pomiary oddziaływania z podłożem.

Rozdział 8 stanowi podsumowanie wyników rozpraszania Ramana w zależności od energii pobudzenia. Badania te ujawniły szereg efektów rezonansowych związanych z gęstościami stanów w charakterystycznych punktach strefy Brillouina oraz interferencjami kwantowymi.

Rozdział 9 opisuje pomiary prowadzone w funkcji temperatury. Wyniki te stanowią uzupełnienie poprzedniego rozdziału.

Ostatnia część rozprawy stanowi podsumowanie pracy. W rozdziale tym zawarto także wykaz osiągnięć Autorki. Pracę zamyka bibliografia.

ABSTRACT

Obtaining a single layer of carbon atoms - graphene - initiated a new trend in science focusing on two-dimensional structures of well-known bulk materials. In addition, rapid advances in mechanical exfoliation techniques have contributed to increased interest in layered materials, including transition metal dichalcogenides (TMD). The variety of chemico-physical properties distinguishes these materials with an extremely wide range of possible applications in the fields of electronics, optoelectronics, photovoltaics. They can also be used in medicine and biological sensors.

The aim of this work is the characterization of optical properties as a function of the thickness of a typical representative from semiconducting TMD family. Molybdenum ditelluride (MoTe_2) was chosen since it remains relatively poorly known as compared to other TMDs like MoS_2 . The research conducted as part of the thesis is focused on Raman scattering spectroscopy. This technique relies on measurements of light scattered on a crystal, yielding information on crystal lattice dynamics, heat propagation and mechanical strength. Raman scattering spectroscopy primarily remains an important method to determine the thickness of the examined flakes.

The doctoral dissertation contains ten chapters.

Chapter 1 is a review of general information on 2D materials, in particular semiconducting TMDs. Due to the breadth of the topic, the focus is on selected aspects that are particularly relevant to the work.

Chapter 2 focuses on properties of MoTe_2 in the bulk form and its thin layers. Its crystal and bandwidth structure and dependencies of phonon dispersion are presented. These characteristics are the basis for understanding the presented results.

Chapter 3 demonstrates a wide range of methods of obtaining the materials in question and techniques of their characterization.

Chapter 4 provides a theoretical description of the basics of Raman scattering spectroscopy and group theory notation needed to understand the analysis performed in the following chapters.

Chapter 5 contains a detailed description of the method of fabrication of the samples used in the study. Experimental setups are also presented.

In Chapter 6, the identification of phonon modes has been carried out, which enables determination of the thin layer thickness based on Raman scattering spectra.

Chapter 7 contains results obtained during the measurement of the samples with different number of layers. Based on these results, low energy phonons in thin layers MoTe_2 and its heterostructures were analyzed, which made it possible to determine the

force constants of layer-layer and layer-substrate interactions. Additionally, splitting of phonon modes caused by the Davydov effect and the interaction with the substrate were described.

Chapter 8 summarizes the results of Raman scattering in relation to the energy of excitation. These studies revealed several resonance effects related to the maxima in the density of states at characteristic points of the Brillouin zone and quantum interference.

Chapter 9 describes temperature-dependent measurements. These results complement the previous chapter.

The last part of the dissertation is a summary of the work. This chapter also contains a list of the author's achievements. The work concludes with a bibliography.

Spis treści

Podziękowania	iii
1 Wprowadzenie	1
1.1 Materiały warstwowe	1
1.2 Dichalkogenki metali przejściowych (TMD)	2
1.2.1 Struktura krystaliczna	3
1.2.2 Struktura elektronowa	6
2 Własności cienkich warstw ditellurku molibdenu	11
2.1 Przejścia fazowe	12
2.2 Struktura pasmowa	12
2.3 Dyspersja fononów	15
3 Próbki i ich charakteryzacja	17
3.1 Wytwarzanie cienkich warstw MoTe_2	17
3.1.1 Eksfoliacja mechaniczna materiałów objętościowych	20
3.1.2 Metoda transferu PMMA	21
3.1.3 Deterministyczny transfer stemplem PDMS	23
3.2 Charakteryzacja próbek	24
3.2.1 Mikroskopia optyczna	25
3.2.2 Mikroskopia sił atomowych	26
4 Podstawy spektroskopii rozpraszania Ramana	29
4.1 Podstawowe elementy teorii grup	29
4.2 Drgania własne dichalkogenków metali przejściowych	31
4.3 Rozpraszanie Ramana	34
5 Metody doświadczalne	43
5.1 Wytwarzanie próbek	43
5.1.1 Eksfoliacja mechaniczna	43
5.1.2 Deterministyczny transfer stemplem PDMS	45
5.2 Układ eksperymentalny	46
6 Identyfikacja modów fononowych ditellurku molibdenu	49
7 Wpływ grubości na rozpraszanie Ramana ditellurku molibdenu	57
7.1 Mody międzywarstwowe	57
7.2 Mody wewnątrzwarstwowe	61

7.2.1	Rozszczepienie Davydova	62
7.2.2	Efekty powierzchniowe	64
7.3	Heterostrukture MoTe ₂ /h-BN	65
8	Rozpraszanie Ramana w zależności od energii pobudzenia	75
8.1	Rezonansowe rozpraszanie Ramana	75
8.2	Interferencje kwantowe	81
8.3	Wpływ symetrii na oddziaływanie ekscyton – fonon	84
9	Wpływ temperatury na rozpraszanie Ramana	89
10	Podsumowanie	99
	Bibliografia	103

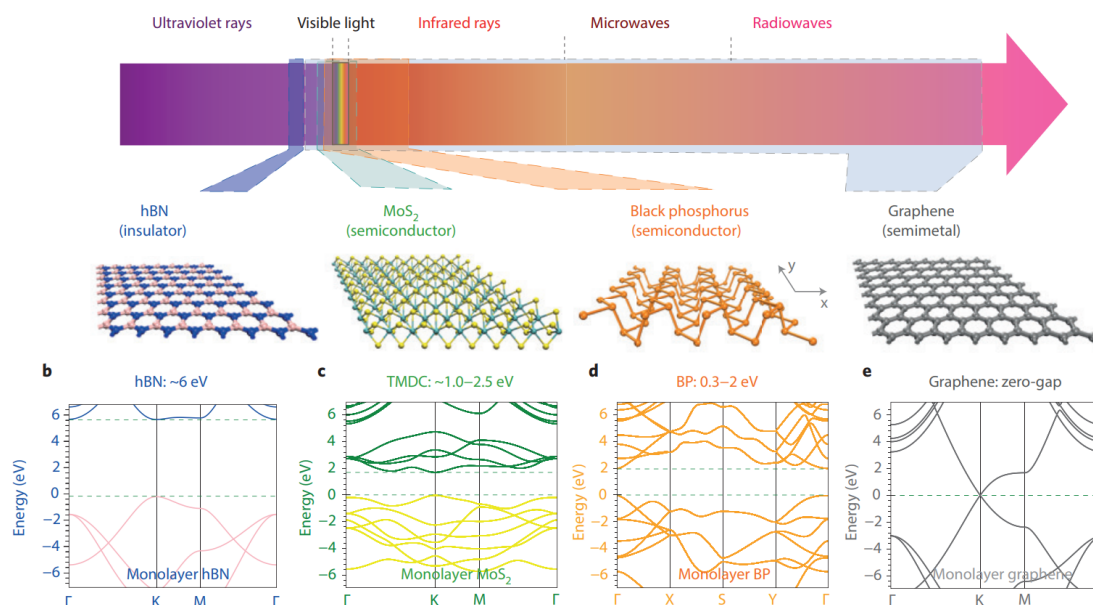
Rozdział 1

Wprowadzenie

Poniższy rozdział zawiera przegląd wiedzy literaturowej będącej kontekstem do podjętej tematyki badawczej. Są to ogólne informacje na temat materiałów dwuwymiarowych, w szczególności półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych. Ze względu na obszerność tematu, w poniższym rozdziale skupiono się na wybranych aspektach, szczególnie istotnych dla pracy.

1.1 Materiały warstwowe

Materiałami warstwowymi nazywa się rodzinę materiałów, w których atomy w ramach pojedynczej warstwy są silnie związane wiązaniami kowalencyjnymi lub jonowymi, podczas gdy między warstwami istnieją stosunkowo słabe wiązania van der Waalsa. [1, 2, 3] Pojedyncze warstwy, ze względu na grubość, która obejmuje od jednego do kilku atomów, określa się jako struktury dwuwymiarowe (2D). Materiały te badane były od ponad 50 lat [4, 5, 6, 7] i obecnie znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, zwłaszcza jako suche smary. [8, 9] Jednak w ciągu ostatnich kilkunastu lat przyciągnęły one ogromną uwagę naukowców z uwagi na możliwość ścieniania materiału objętościowego. Eksfoliacja mechaniczna tych materiałów znana była od dawna i stosowana do uzyskiwania preparatów w mikroskopii elektronowej. [10] Jednak dopiero w 2004 roku A. Geim i K. Novoselov pokazali, że przy jej użyciu można uzyskać z grafitu pojedynczą warstwę atomów węgla, zwaną grafenem, bez uszkodzania jej wewnątrzwarstwowej struktury krystalicznej. [11] Dwuwymiarowe kryształy są termodynamicznie stabilne, choć pierwsze teoretyczne obliczenia przewidywały, że będą one niestabilne. [8, 12] Ze względu na ich zredukowaną wymiarowość, posiadają one odmienne właściwości od ich objętościowych odpowiedników. Czyni je to doskonałymi kandydatami do badania wpływu wymiaru na własności elektronowe ciał stałych. Rysunek 1.1 przedstawia szeroki katalog materiałów



RYSUNEK 1.1: Zakres widmowy odpowiadający niektórym materiałom 2D. Struktury atomowe heksagonalnego azotku boru (h-BN), dwusiarczku molibdenu (MoS₂), czarnego fosforu (BP) i grafenu są pokazane na środkowej części panelu, od lewej do prawej. W dolnej części rysunku przedstawiono struktury pasmowe jednowarstwowych h-BN (b), MoS₂ (c), BP (d) i grafenu (e). Rysunek zaczerpnięty z pracy [13].

dwuwymiarowych, poczynając od grafenu będącego półmetalem, poprzez półprzewodniki takie jak dwusiarczek molibdenu (MoS₂) oraz czarny fosfor (BP), kończąc na izolatorze jakim jest heksagonalny azotek boru (h-BN). [13] Jak można zaobserwować na rys. 1.1 przedstawiono materiały wypełniające cały zakres spektrum elektromagnetycznego. Półprzewodnikowe materiały TMD charakteryzują się przerwą energetyczną w zakresie światła widzialnego, od 1.0 do ok. 2.5 eV. [2, 13] Ich dopełnieniem jest czarny fosfor (BP), o przerwie pasmowej w zakresie 0.3–2.0 eV. [14] Główną wadą czarnego fosforu jest duża reaktywność na warunki otoczenia. Z tego względu BP jak i inne związki warstwowe często okładane są innym dwuwymiarowym materiałem, heksagonalnym azotkiem boru (h-BN), aby zapobiec ich utlenianiu. [15, 16, 17] Azotek boru (h-BN) jest materiałem izolacyjnym o szerokiej przerwie pasmowej, wynoszącej ok. 6 eV [17]. Często jest stosowany jako atomowo cienka bariera dielektryczna. [18, 19, 20]

1.2 Dichalkogenki metali przejściowych (TMD)

Dichalkogenki metali przejściowych (TMD) to warstwowe kryształy o wzorze chemicznym MX₂, gdzie M jest atomem metalu przejściowego (na przykład Mo, W), a X jest atomem chalkogenu (S, Se, Te). Na rys. 1.2 przedstawiono układ okresowy, na którym kolorami oznaczono pierwiastki, tworzące związki krystalizujące przeważnie w strukturze warstwowej. Kryształy te zbudowane są z jednej warstwy atomów metalu przejściowego umieszczonych pomiędzy dwiema warstwami atomów chalkogenu, tworząc w ten sposób

H																	He
Li	Be	MX_2 M = Transition metal X = Chalcogen										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

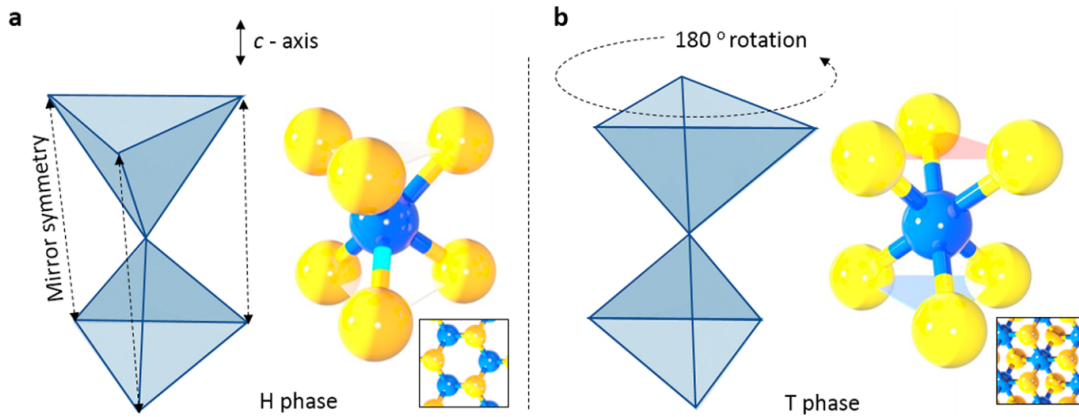
RYSUNEK 1.2: Układ okresowy na którym oznaczono metale przejściowe i trzy pierwiastki z grupy tlenowców (S, Se, Te), które przeważnie krystalizują w strukturze warstwowej. Częściowe zakolorowanie dla Co, Rh, Ir i Ni jest związane z faktem, że tylko niektóre z dichalkogenków tych pierwiastków tworzą struktury warstwowe. Zaczepnięto z pracy [2].

strukturę X–M–X. W obrębie każdej pojedynczej warstwy (monowarstwy, 1 L) atomy są powiązane silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, podczas gdy sąsiednie warstwy o strukturze X–M–X są połączone słabszymi oddziaływaniami van der Waalsa. [2]

Rodzina materiałów TMD to szereg podgrup obejmujących materiały należące do (pół)–metali (np.: WTe_2 , $PtSe_2$, $TiSe_2$), nadprzewodników o niskich temperaturach krytycznych (np.: NbS_2 , $NbSe_2$, $TaSe_2$), czy półprzewodników (np.: MoS_2 , $MoTe_2$, WSe_2). [2] Mimo, że pojedyncze warstwy wszystkich TMD charakteryzują się strukturą heksagonalną, ze względu na ułożenie kolejnych warstw mogą one krystalizować w różnych politypach. [1, 21] W budowie monowarstw MX_2 wyróżnić należy fazę **H**, w której atomy chalkogenu obsadzają wierzchołki regularnego prostopadłościanu o podstawie trójkąta równobocznego, oraz ułożenie ośmiościanu, określone jako fazę **T**. [22]

1.2.1 Struktura krystaliczna

Strukturę materiałów TMD w fazach półprzewodnikowych oraz metalicznych można opisać za pomocą dwóch czworościanów, jak przedstawiono na schematycznym rysunku 1.3, gdzie kolory niebieski i żółty wskazują odpowiednio na atomy metalu przejściowego i chalkogenu. Dolny i górny czworościan są rozmieszczone symetrycznie względem płaszczyzny metalu (środek) tworząc strukturę pryzmatu trygonalnego charakteryzującego polityp **H** (rys. 1.3a). Gdy jeden z czworościanów zostanie obrócony o 180° względem drugiego, otrzymamy strukturę oktaedru przedstawiającą polityp **T** (patrz rys. 1.3b). [22]



RYСУNEK 1.3: Porównanie struktury krystalograficznej politypu **H** i **T**. W kwadratowych ramkach przedstawiono rzut z góry na monowarstwę, gdzie można zauważyć charakterystyczną strukturę heksagonalną. Rysunek z pracy [22].

Na rysunku 1.4 zebrano wszystkie formy polimorficzne TMD. W przypadku materiału objętościowego te politypy są oznaczone jako **4H**, **3R**, **2H**, ponieważ do utworzenia komórki elementarnej wymagane są odpowiednio cztery, trzy lub dwie warstwy, oraz **1T**, gdzie komórka elementarna składa się z pojedynczej warstwy. W przypadku struktury **2H** ze względu na kolejność ułożenia sąsiednich warstw rozróżnia się dodatkowo polityp **2H_a** o schemacie AbA CbC i **2H_c** z ułożeniem CaC AcA, gdzie duże litery reprezentują atomy chłogenu, a małe atomy metalu. Ta sama litera oznacza ułożenie na tej samej osi w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw (tzw. oś c). W materiale o strukturze **2H_a** atom metalu znajduje się powyżej innego atomu metalu niżej położonej warstwy. Natomiast dla kryształów **2H_c** każdy atom metalu umieszczony jest powyżej dwóch atomów chłogenu niżej położonej warstwy. Gdy kryształ ma strukturę oktaedru często dochodzi do dimeryzacji atomów metalu przejściowego, powodującej deformację płaszczyzny, co powoduje odkształcenie struktury **1T** i wytworzenie fazy **1T'**. W zależności od ułożenia kolejnych warstw względem siebie wyróżnia się również inne struktury. Polityp **T_d** jest podobny do struktury **1T'**. Różnica między tymi fazami to kąt osi c , co przedstawiono na rys. 1.4. Faza **3R** obejmuje trzy warstwy w komórce elementarnej o sekwencji ułożenia ABC. Ostatnim zdefiniowanym polimorfizmem jest struktura **4H**, w której cztery kolejne warstwy tworzą komórkę elementarną i w zależności od ich ułożenia występuje typ **4H_a**, gdzie pojedyncze warstwy są w strukturze typu **H**, oraz **4H_b**, gdzie pojedyncze warstwy naprzemiennie mają fazę **T-H-T-H**. [22]

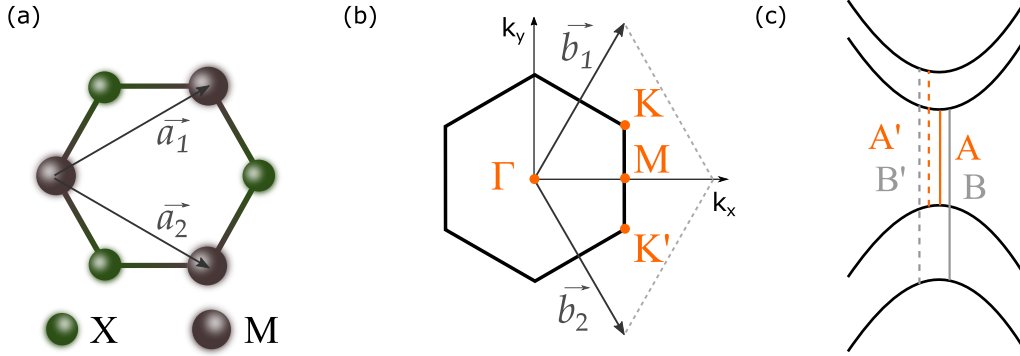
Faza krystalograficzna najczęściej występująca w półprzewodnikowych materiałach TMD (s-TMD) to struktura typu **2H_c**. [23] Badane w niniejszej pracy próbki były wytworzone z kryształów MoTe₂ o takiej strukturze. W tym przypadku, atomy monowarstwy tworzą strukturę heksagonalną zdefiniowaną poprzez dwa wektory bazowe ($\vec{a}_1, \vec{a}_2$), schemat zawarto na rys. 1.5(a). Z tego względu pierwsza strefa Brillouina jest również heksagonalna zobrażowana przy pomocy wektorów bazowych ($\vec{b}_1, \vec{b}_2$). W jej wierzchołkach występują dwa nierównoważne punkty K i K', co przedstawiono na rys.

	2H	1T	1T'
Group & Structure	$P6_3/mmc$ - Hexagonal (Trigonal prismatic)	$P\bar{3}m1$ - Hexagonal (Octahedral)	$P2_1/m$ - Monoclinic
Top View			
Side View			
Lattice Parameters	$a = b \neq c$ $\gamma = 120$	$a = b \neq c$ $\gamma = 120$	$\alpha \neq 90^\circ$

	T_d	3R	4H
Group & Structure	$Pmn2_1$ - Orthorhombic	$R3m$ - Rhombohedral	$P6_3/mmc$ - Trigonal prismatic
Top View			
Side View			
Lattice Parameters	$a \neq b \neq c$ $\beta = 90$	$a = b \neq c$ $\gamma = 120$	$a = b \neq c$ $\gamma = 120$

RYSUNEK 1.4: Zestawienie wszystkich politypów dichalkogenków metali przejściowych.
Zaczerpnięto z pracy [22].

1.5(b). Brak środka symetrii w monowarstwie, oraz we wszystkich płatkach złożonych z nieparzystej liczby warstw, ma istotny wpływ na właściwości optoelektroniczne, takie jak generacja drugiej harmonicznej, czy nowy stopień swobody nośników ładunku, określany jako indeks k-doliny. [24, 25]

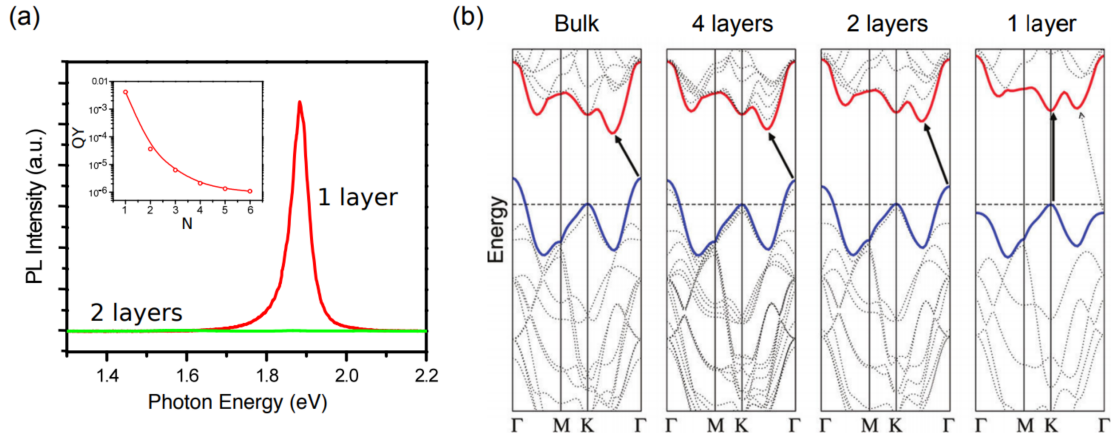


RYSunEK 1.5: (a) Widok z góry struktury atomowej politypu **2H** z oznaczonymi wektorami bazowymi $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. (b) Pierwsza strefa Brillouina wraz z zdefiniowanymi wektorami bazowymi $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ oraz charakterystycznymi punktami na granicy strefy. (c) Schemat przejść energetycznych w punkcie K pierwszej strefy Brillouina w materiałach s-TMD.

1.2.2 Struktura elektronowa

Przerwa energetyczna materiałów s-TMD wykazuje niezwykle czułość na grubość struktury w jej atomowo-cienkim limicie. W szczególności najbardziej spektakularnym aspektem tej zależności jest zmiana charakteru przerwy energetycznej tych materiałów ze skośnej w materiale objętościowym do prostej w monowarstwie. [26, 27, 28, 29] Ta unikatowa cecha powoduje ogromne zainteresowanie badaczy pod kątem zarówno potencjalnych zastosowań optoelektronicznych, jak też fundamentalnej fizyki ich własności. Zmiana charakteru przerwy energetycznej po raz pierwszy została zaobserwowana eksperymentalnie w pracach [26] i [27] jako drastyczne wzmocnienie fotoluminescencji w monowarstwie MoS_2 (rys. 1.6(a)). Obserwacja ta została potwierdzona obliczeniami według teorii funkcjonalów gęstości (DFT - z ang. *Density Functional Theory*) struktury pasmowej różnej grubości warstw MoS_2 , które przedstawiono na rysunku 1.6(b). [26]

Na pierwszym panelu rys. 1.6(b) widać, że objętościowy kryształ MoS_2 ma skośną przerwę energetyczną wynoszącą około 1.3 eV w temperaturze pokojowej. Wiąże ona maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ i minimum pasma przewodnictwa położonego pomiędzy punktami K i Γ (w punkcie, który często w literaturze oznaczany jest jako Q lub Λ) w pierwszej strefie Brillouina. [29] W miarę malejącej grubości próbki, maksimum pasma walencyjnego oraz minimum pasma przewodnictwa przesuwały się na skutek ograniczenia ruchu elektronów w kierunku prostopadłym do powierzchni warstw. W pojedynczej warstwie MoS_2 przejście optyczne zachodzi w punkcie K, a jego energia wynosi około 1.9 eV. Co ciekawe, prace teoretyczne przypisują ewolucję struktury pasmowej zmianom w obszarze pomiędzy punktem K a Γ , gdzie zarówno pasmo walencyjne



RYSUNEK 1.6: (a) Fotoluminescencja próbek monowarstwy (1 layer) oraz dwuwarstwy (2 layers) MoS₂. [27] (b) Obliczone teoretycznie struktury pasmowe materiału objętościowego oraz cztero-, dwu- i mono-warstwy MoS₂. Strzałki wskazują na najniższe przejścia energetyczne. Rysunek z pracy [26].

i pasmo przewodnictwa w znaczący sposób zmieniają kształt wraz ze zmianą grubości MoS₂. Jak można zauważyć na rys. 1.6(b) pasma w punkcie K nie zmieniają się znacząco w zależności od liczby warstw materiału. Podobne obserwacje dotyczące zmiany typu i energii przerwy wzbronionej przy przejściu od materiału objętościowego do monowarstwy poczyniono w przypadku innych materiałów z rodziny s-TMD, tj. MoSe₂, MoTe₂, WS₂ oraz WSe₂. [30]

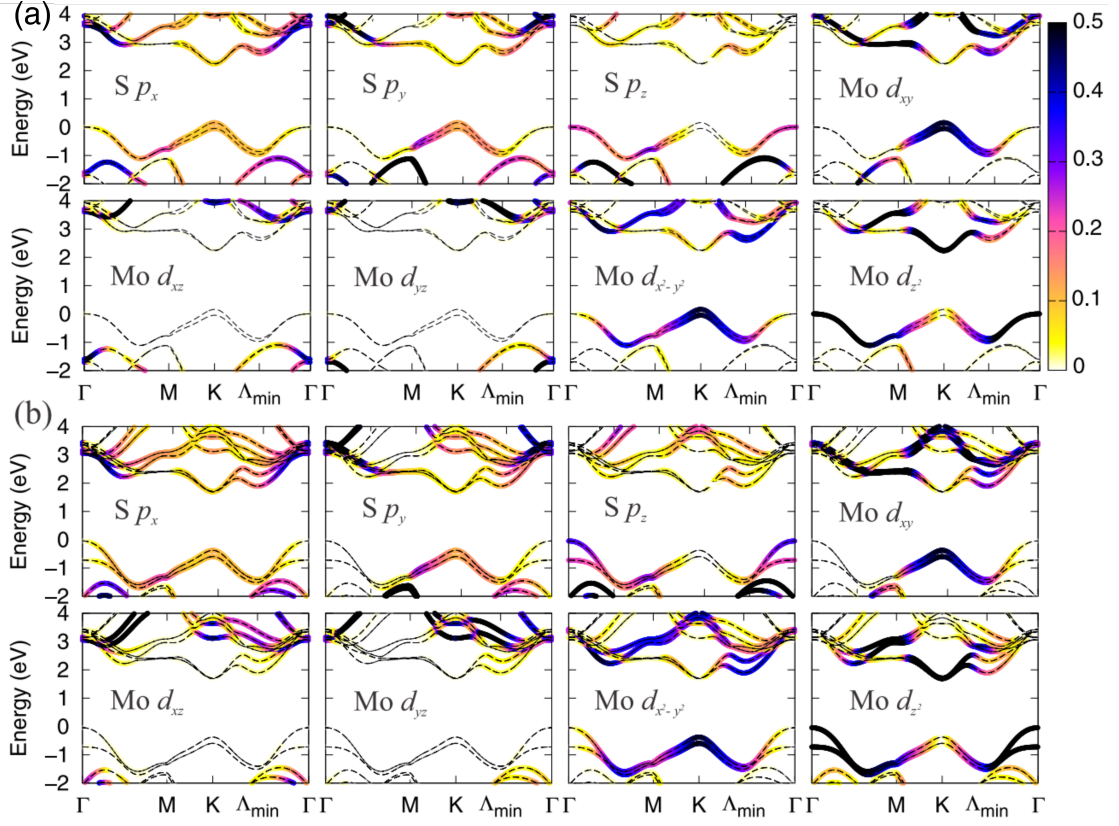
Warto też dodać, że wartość energii przerwy optycznej dla monowarstw materiałów MX₂ zmniejsza się wraz z przejściem od siarczków do tellurków metali przejściowych. Dzieje się tak dlatego, że przy zmianie od S do Te, elektroujemność maleje, a promienie orbitali rosną. Wówczas wpływ pola ligandów atomów chłogenu na stany *d* metalu przejściowego staje się coraz wyraźniejszy. Ponieważ pasma i stany wokół przerwy wzbronionej głównie zbudowane są z orbitali typu *d* metalu przejściowego, wzrost pola ligandu chłogenu wytwarza szersze pasma *d* wokół przerwy, powodując tym samym zmniejszenie jej energii. [31]

Właściwości optyczne związków s-TMD są zdominowane przez efekty ekscytonowe. Są one szczególnie ważne w granicy pojedynczej warstwy, w której energie wiązania ekscytonów wynoszą setki milielektronowoltów (meV). [32, 33, 34] Wartości szerokości przerw energetycznych podawane w rozprawie szacowane są na podstawie widm fotoluminescencji, wobec czego nie odpowiadają one przejściom między-pasmowym. Należy w tym miejscu zaznaczyć różnicę pomiędzy optyczną i energetyczną przerwą pasmową. Pierwszy termin odnosi się do energii emitowanych lub absorbowanych fotonów (a więc uwzględnia energię wiązania wzbudzenia) natomiast drugi charakteryzuje wzbudzenia jednocząstkowe. Przerwa energetyczna odpowiada przejściom między pasmem walencyjnym, a przewodnictwa, natomiast przerwa optyczna odpowiada energii obserwowanej

fotoluminescencji. W granicy pojedynczej warstwy, gdzie układ ma zredukowaną wymiarowość, zachodzące wzbudzenia ekscytonowe są bardzo silne, co jest efektem zmniejszonego ekranowania sił Coulomba oraz stosunkowo dużej masy efektywnej. [35] Wraz ze wzrostem grubości materiału silne ekranowanie powoduje zmniejszanie energii wiązania ekscytonów, które w materiale objętościowym wynosi już tylko dziesiątki milielektronowoltów. Eksperymentalnie wzbudzenia ekscytonowe są obserwowane w formie ostrych linii na widmie absorpcji kolejno oznaczanych literami alfabetu A, B, C, [1] Schemat przejść związanych z ekscytonami A i B zaprezentowano na rysunku 1.5(c). W związku z tym, że widma fotoluminescencji monowarstw s-TMD są zdominowane przez emisję ekscytonu A, obserwowana energia tego kompleksu ekscytonowego jest związana z tzw. przerwą optyczną. Różnica tych dwóch energii odpowiada energii wiązania danego kompleksu ekscytonowego, z którego jest obserwowana emisja. Energia przerwy optycznej w monowarstwie odpowiada energii ekscytonu A, natomiast w grubszych warstwach jest związana z kompleksem ekscytonowym przejścia skośnego. W niniejszej pracy odnosząc się do przerwy energetycznej w badanych materiałach posłużono się pojęciem przerwy optycznej. Duża wartość energii wiązania ekscytonu powoduje, że właściwości optyczne s-TMD są zdominowane przez efekty ekscytonowe również w temperaturze pokojowej. [36, 37]

Badania materiałów warstwowych w dużej mierze opierają się na poznaniu ich struktury pasmowej. Do jej obliczenia można wykorzystać różne metody teoretyczne, takie jak DFT [38], modele ciasnego wiązania (*tight-binding*) [39] lub metodę $k - p$ rachunku zaburzeń [40].

Część własności optycznych materiałów TMD wywodzi się z charakteru struktury pasmowej. W pracy [41] określono wkład poszczególnych orbitali atomów molibdenu i siarki do funkcji elektronów pasmowych w MoS_2 . Jak można zaobserwować na rysunku 1.7(a) w przypadku monowarstwy MoS_2 pasmo walencyjne w punkcie K strefy Brillouina zbudowane jest z orbitali molibdenu o symetrii $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} oraz orbitali siarki o symetrii p_x i p_y . Pasma przewodnictwa głównie składa się w tym punkcie z orbitali siarki typu p_x i p_y oraz orbitali molibdenu o symetrii d_{z^2} . Gdy dołożona jest kolejna warstwa orbitale tworzące pasmo przewodnictwa w punkcie K nie oddziałują ze sobą ze względu na zgodne symetrie, co powoduje degenerację tego pasma. W punkcie Γ strefy Brillouina monowarstwy MoS_2 pasmo walencyjne zbudowane jest z poza-płaszczyznowych orbitali siarki o symetrii p_z oraz orbitali molibdenu typu d_{z^2} . Uwzględnienie następnej warstwy powoduje dodanie kolejnych pasm, a ze względu na ich naturę, dochodzi do silnych oddziaływań pomiędzy nimi. W przypadku grubszego materiału zachodzi sprzężenie spinowo-orbitalne, w wyniku którego następuje rozdzielenie pasm a maksimum pasma walencyjnego osiąga wyższą energię. W efekcie materiał o grubości pojedynczej warstwy charakteryzuje się prostym przejściem w punkcie K – K. W przypadku płatków o grubości powyżej jednej warstwy najniższe energetyczne przejście optyczne będzie zachodziło między punktami $\Gamma - \Lambda/Q$. [41]



RYSUNEK 1.7: Struktura pasmowa (oznaczona liniami przerywanymi) oraz przedstawienie budujących ją orbitali dla (a) pojedynczej warstwy i (b) dwuwarstwy MoS₂. [41]

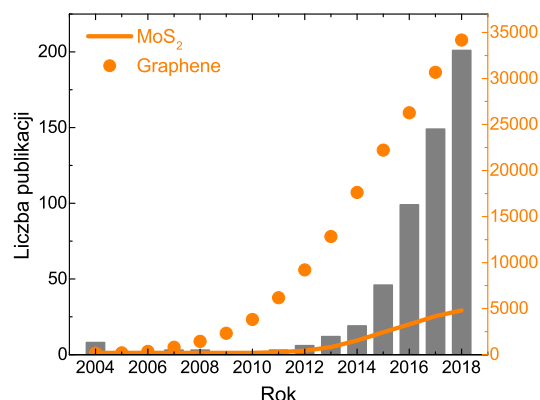
Symetria orbitali tworzących strukturę pasmową materiałów s-TMD nie wpływa jedynie na optyczne przejścia obserwowane w widmach luminescencji. Charakter ten ma duży wkład w rezonansowe zachowanie widoczne w widmach rozpraszania Ramana. Wyniki te będą opisane w dalszej części pracy.

Rozdział 2

Własności cienkich warstw ditellurku molibdenu

Poniżej opisano własności ditellurku molibdenu w postaci materiału objętościowego oraz jego cienkich warstw. Zaprezentowano między innymi jego strukturę krystaliczną i pasmową oraz zależności dyspersji fononów. Elementy te stanowią podstawę zrozumienia wyników prezentowanych w pracy.

Pomimo ogromnego zainteresowania materiałami warstwowymi, w tym materiałami s-TMD, ditellurek molibdenu (MoTe_2) wciąż pozostaje stosunkowo mało przebadany. W dużej mierze spowodowane jest to szybszym tempem jego degradacji w stosunku do innych podobnych związków. Mimo tego, wraz z postępem w technikach mechanicznej eksfoliacji i tworzenia heterostruktur, zyskuje on na popularności. Otwiera to nowe możliwości zastosowań, związane ze stosunkowo małą przerwą energetyczną, o wartości zbliżonej do przerwy energetycznej krzemu (Si). Także energia wiązania między atomami molibdenu (Mo) i telluru (Te) jest stosunkowo mała [42] co ułatwia przejścia fazowe (na przykład pod wpływem naświetlania wiązką lasera [43] bądź naprężeń [44, 45]). Jednym z bardziej obiecujących kierunków badań MoTe_2 jest tworzenie homogenicznych kontaktów omowych na bazie fazy półprzewodnikowej (**2H**) i półmetalicznej (**1T'**) tego samego materiału. W dużej mierze poprawia



RYSUNEK 2.1: Liczba publikacji na rok w odniesieniu do szukanego terminu „ MoTe_2 ” w bazie *Web of Science*, dla porównania po prawej stronie dodano skalę oraz dane dla terminu „ MoS_2 ” oraz „graphene” (po polsku „grafen”).

to właściwości elektryczne zwiększając ruchliwość nośników poprzez ograniczenie zanieczyszczeń i niejednorodności obecnych w przypadku heterostruktur. [43]

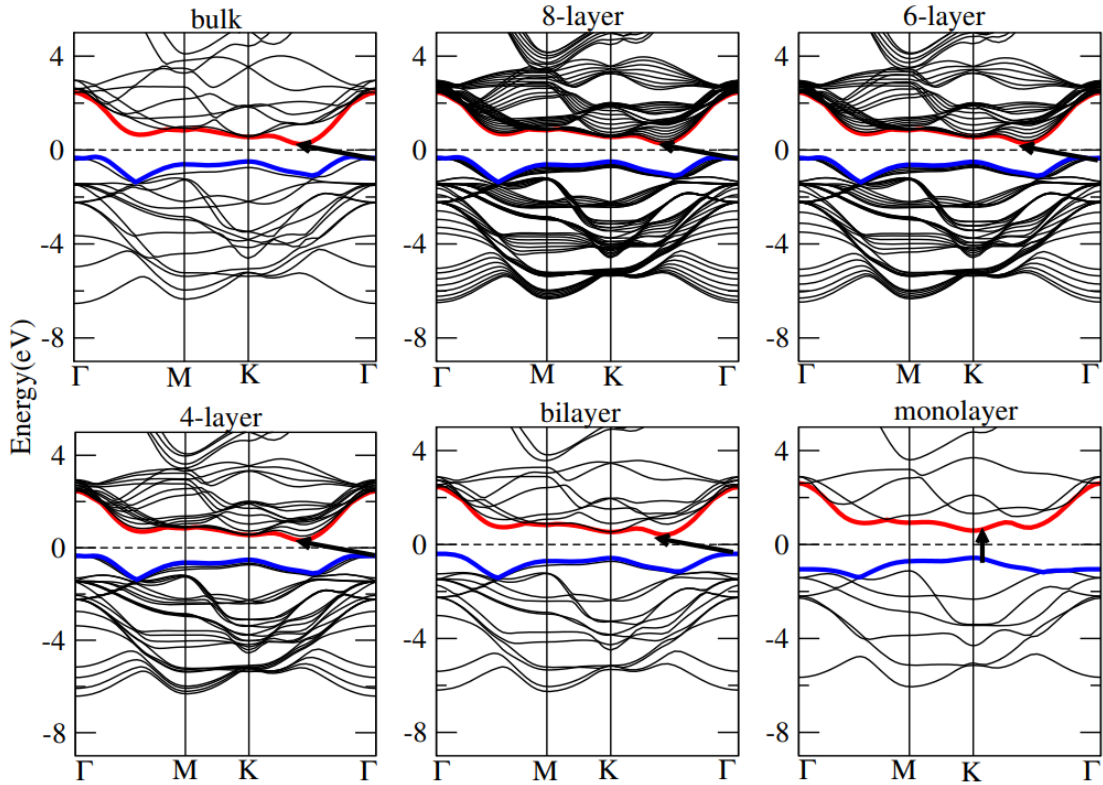
2.1 Przejścia fazowe

Jak omówiono w rozdziale 1.2.1 materiały warstwowe z rodziny TMD krystalizują w różnych fazach. Dla MoTe_2 głównie wyróżniane są politypy półprzewodnikowe **2H** oraz półmetaliczne **1T'**. Różne własności poszczególnych struktur jednego materiału zachęcały do prób zmian faz krystalograficznych, które wywołać można na drodze termicznej, co wymaga bardzo wysokich temperatur (820–880°C). [46] Początkowo spodziewano się również, że przejścia te będą procesem odwracalnym, w literaturze brakuje danych potwierdzających taki wynik. W pracy [43] udało się w sposób kontrolowany doprowadzić do zmiany fazowej MoTe_2 . Użyto tam lasera do ablacji górnej warstwy materiału (ścienienie płatką). Wywołało to dodatkowe przejście fazowe wierzchniej warstwy poprzez dostarczone ciepło, przy znacznie niższych temperaturach (około 400°C). Wynik ten można wytłumaczyć na podstawie oddziaływań wewnątrzwarstwowych. Różnica elektroujemności pierwiastków molibdenu (Mo) i telluru (Te) wynosi 0.3 eV, co oznacza stosunkowo małą energię wiązania pomiędzy nimi. [42] Przekłada się to na zmniejszoną tendencję do tworzenia związku o danej stechiometrii. Ponadto, w wysokich temperaturach, zamiast odparowywać jako związek, MoTe_2 rozkłada się i traci atomy telluru jako parę. Te właściwości sprawiają, że trudno jest bezpośrednio uzyskać atomowo cienkie warstwy MoTe_2 poprzez fizyczne osadzanie z fazy gazowej, oraz bardzo często występuje niedobór atomów telluru (Te) w przygotowanym materiale. Dodatkowo skutkuje to zmniejszoną stabilnością pojedynczych warstw o zwiększonej skłonności do degradacji. [42]

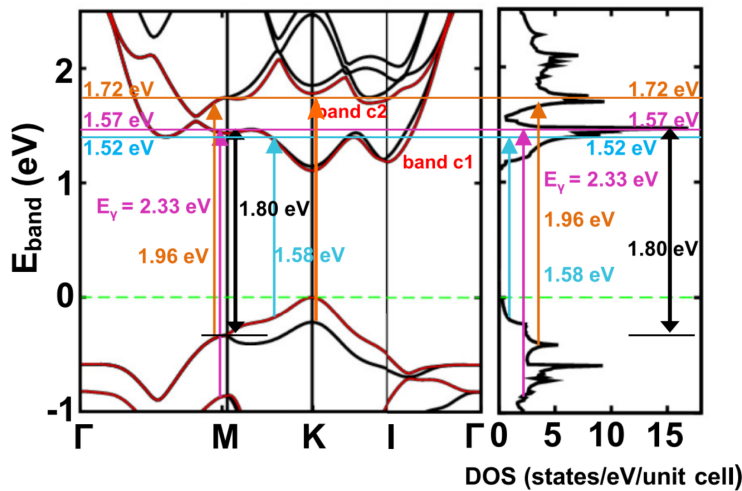
2.2 Struktura pasmowa

Jak to zostało wspomniane, w materiałach s-TMD zmniejszenie grubości próbki prowadzi do zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej w materiale objętościowym na prostą w monowarstwie. [27] Teoretyczne obliczenia struktury pasmowej większości s-TMD, w tym MoTe_2 w funkcji grubości zostały przedstawione w pracy [31]. Na rysunku 2.2 przedstawiono wyniki w materiale objętościowym oraz w cieńszych warstwach: 8-warstw, 4-warstw, dwuwarstwy oraz monowarstwy. Można zauważyć, że liczba dostępnych stanów zmniejsza się wraz ze zmniejszaniem liczby warstw MoTe_2 .

Jak widać na rysunku 2.2 energia skośnego przejścia optycznego pomiędzy punktem Γ i Q (lub Λ) zwiększa się wraz ze zmniejszaniem liczby warstw zaczynając od materiału objętościowego (z ang. *bulk*) do pojedynczej warstwy MoTe_2 (z ang. *monolayer*). W monowarstwie przejście to osiąga na tyle dużą energię, że podstawową przerwę wzbronioną staje się prosta przerwa w punkcie K .



RYSUNEK 2.2: Struktura pasmowa materiału objętościowego, cienkich warstw oraz monowarstwy MoTe_2 . Dodatkowo oznaczono najwyższą energetyczną część pasma walencyjnego oraz najniższą energetyczną część pasma przewodnictwa odpowiednio kolorami niebieskim i czerwonym. Strzałka wskazuje na najniższe energetyczne przejście między pasmem walencyjnym a przewodnictwa. Zaczepnięto z pracy [31].



RYSUNEK 2.3: Teoretyczne obliczenia struktury pasmowej oraz gęstości stanów dla monowarstwy MoTe_2 . Rysunek z pracy [47].

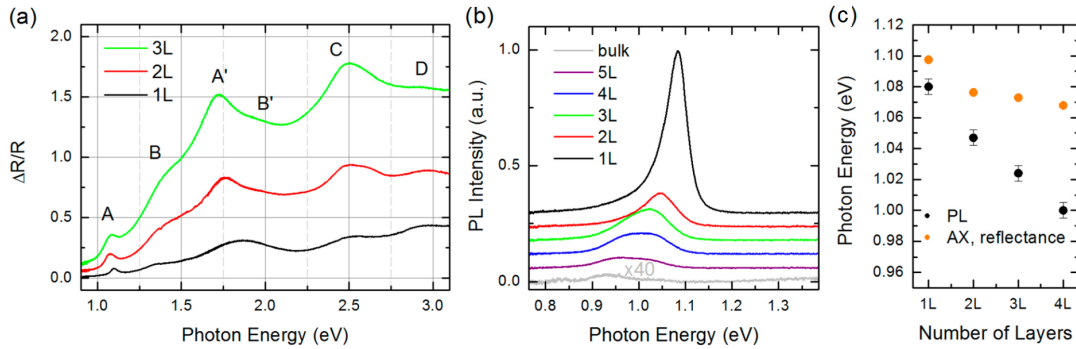
pasma energetyczne zbudowane są głównie z orbitali typu p telluru oraz typu d molibdenu. Pasma te są stosunkowo płaskie, co jest charakterystyczne dla stanów tej symetrii.

Strukturę pasmową oraz gęstość stanów dla pojedynczej warstwy MoTe_2 przedstawiono na rysunku 2.3. Pasma elektronowe i gęstość stanów w zakresie energii od -12 eV do -15 eV pochodzą głównie z orbitali typu s telluru oddzielonych dużą przerwą od pasm elektronowych i gęstości stanów poniżej przerwy pasmowej. W okolicy 6 eV – 8 eV poniżej i powyżej przerwy

[31] Jak wspomniano w rozdziale 1.2.2 symetria orbitali tworzących pasma pomiędzy którymi dochodzi do przejść optycznych odgrywa istotną rolę w rezonansowym rozpraszaniu Ramana.

Interesująca jest także analiza gęstości stanów elektronowych przedstawiona na rys. 2.3. W szczególności widać dla jakich energii obserwuje się maksima gęstości stanów związane z charakterystycznymi punktami struktury energetycznej. Przykładowo, jak pokazano w pracy [47] energii 1.96 eV odpowiada maksimum gęstości stanów w punkcie M strefy Brillouina. Dodatkowo energia ta odpowiada także rezonansowi B' związanym z przejściem w punkcie K. Efekty połączone z tym rezonansem opisane są w dalszej części pracy.

Strukturę pasmową można charakteryzować różnymi technikami doświadczalnymi. Rysunek 2.4 (a) przedstawia widma optyczne w zakresie od światła widzialnego do bliskiej podczerwieni dla próbek o grubości od 1 do 3 warstw MoTe₂. [29] Rysunek pokazuje widma kontrastu odbicia, to jest $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{MoTe_2+S} - R_S}{R_S}$, gdzie R_{MoTe_2+S} i R_S oznaczają odpowiednio współczynnik odbicia od MoTe₂ na podłożu i od czystego podłoża.



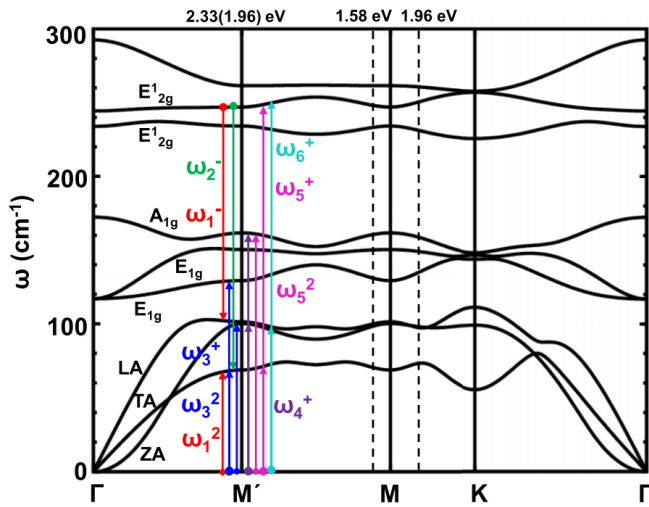
RYSUNEK 2.4: (a) Kontrast odbicia $\frac{\Delta R}{R}$ dla kryształów o grubości od jednej (1 L), do trzech (3 L) warstw MoTe₂ na podłożach Si/SiO₂. (b) Widma fotoluminescencji zależnej od grubości dla kryształów MoTe₂ na Si/SiO₂. (c) Energie pików otrzymanych z pomiarów fotoluminescencji (panel (b)) oraz wartości rezonansu ekscytonu A (oznaczone jako AX) uzyskane z wyników odbicia (panel (a)) dla próbek o grubości od 1 do 4 warstw. Rysunek z pracy [29].

Na rysunku 2.4(a) zaobserwować można piki, które oznaczono zgodnie z nomenklaturą przyjętą w pracy [1], powiązane są z przejściami w różnych punktach strefy Brillouina MoTe₂. Jak w przypadku innych materiałów z rodziny dichalkogenków metali przejściowych, ekscytony A i B przypisane są do przejść ekscytonowych związanych z najniższym energetycznym prostym przejściem optycznym w punkcie K (patrz rys. 1.5).[48]

Istnienie pary A i B przypisane jest rozszczepieniu pasma walencyjnego ze względu na oddziaływanie spin-orbita. Dodatkowe interakcje pasm o różnych spinach powodują występowanie również przejść A' i B', widocznych w widmach kontrastu optycznego w materiałach o strukturze **2H**. [1, 29, 49, 50] Piki opisane literami C i D zostały przypisane do obszarów równoległych do siebie pasm w pobliżu punktu Γ strefy Brillouina.

[1] Różnica energii pomiędzy ekscytonami A i B dla materiałów warstwowych z rodziny s-TMD wynika z oddziaływań spin-orbita odpowiednich pasm, w większości zdominowanego przez rozszczepienia pasma walencyjnego. Energie obu przejść ekscytonowych wynoszą odpowiednio (1.095 ± 0.005) eV i (1.345 ± 0.005) eV. Analogiczne pomiary na warstwach odłożonych na przezroczystych podłożach dają bardzo zbliżone wartości energii pików A i B. [29] Na podstawie tych danych oszacowano wartość rozszczepienia spin-orbita na 250 meV dla monowarstwy MoTe_2 . Zmiany widm odbicia wraz ze zwiększającą się ilością warstw są nieznaczne, głównie można zaobserwować przesunięcie energii ekscytonu A oraz pary A'/B' ku niższym wartościom. Na rysunku 2.4 (b) przedstawiono widma fotoluminescencji dla różnej grubości MoTe_2 na podłożu Si/SiO₂ uzyskane w niskiej temperaturze ($T = 5$ K). Emisja w pojedynczej warstwie zdominowana jest przez linię o energii 1.08 eV, co odpowiada rezonansowi przypisanemu do ekscytonu A, wcześniej widocznego na widmie odbicia (rys. 2.4 (a)). Potwierdza to występowanie prostej przerwy energetycznej w monowarstwie. Wraz z rosnącą grubością warstwy, maksimum linii emisji przesuwają się w stronę niższych energii. W przypadku materiału objętościowego energia pików wynosi około 0.93 eV. Należy też zaznaczyć, że intensywność luminescencji pojedynczej warstwy jest znacznie silniejsza niż dla grubszych płatków. W porównaniu z materiałem objętościowym różnica ta wynosi nawet kilka rzędów wielkości.

2.3 Dyspersja fononów



RYSUNEK 2.5: Dyspersja fononowa dla pojedynczej warstwy MoTe_2 . Zaczepnięto z pracy [47].

ływań elektron-fonon. [51] Na rysunku 2.5 przedstawiono obliczoną zależność dyspersji fononowej dla monowarstwy MoTe_2 . [47] Widoczne są dwa rodzaje wzbudzeń sieci: drgania akustyczne oraz optyczne. Fonony akustyczne dzielą się na trzy gałęzie: wzbudzenia

Podobnie jak w przypadku zmiany właściwości optoelektronicznych s-TMD w funkcji grubości, ich właściwości związane z dynamiką sieci krystalicznej, tj. fononami, również zmieniają się przy przejściu od materiału objętościowego do monowarstwy, jak zostanie to szerzej omówione w rozdziale 4. Spektroskopia ramanowska jest idealnym narzędziem do badania tych właściwości. Jest to szybka i jednoznaczna metoda detekcji liczby warstw i badania oddzia-

poprzeczne (TA), podłużne (LA) oraz wzbudzenia poprzeczne z drganiami poza płaszczyzną (ZA). Drgania optyczne cechują się wyższą energią od drgań akustycznych. Jak widać na rys. 2.5 mody optyczne charakteryzują się niewielką dyspersją. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na okolice punktu M strefy Brillouina, gdzie ta zależność staje się jeszcze słabsza, co odpowiada dużej gęstości stanów fononowych.

Rozdział 3

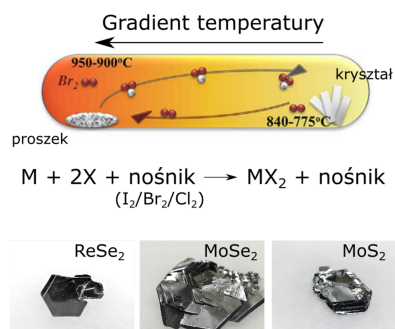
Próbki i ich charakteryzacja

W przypadku materiałów dwuwymiarowych kluczową rolę odgrywa przygotowanie badanych próbek. Zastosowanie określonych procesów pozwala na uzyskanie struktur o odpowiedniej jakości.

3.1 Wytwarzanie cienkich warstw MoTe_2

Istnieją ogólnie dwa podejścia do uzyskiwania cienkich warstw materiałów TMD. Są one określane jako techniki typu:

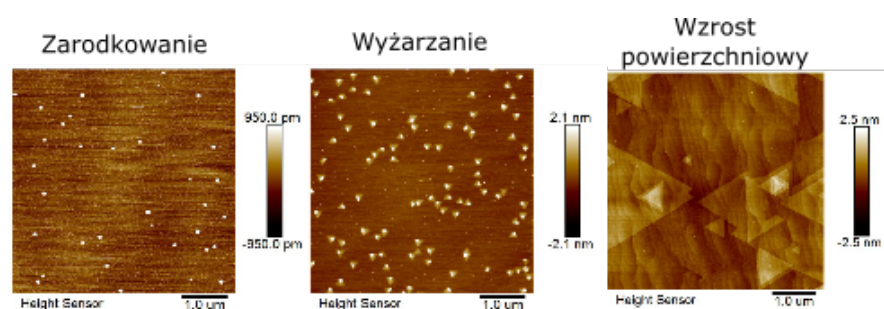
- bottom-up: wzrost epitaksjalny z wiązek molekularnych (MBE) oraz depozycja (VPD - depozycja z fazy gazowej, CVD - chemiczne osadzanie z fazy gazowej, CVT - transport chemiczny),
- top-down: eksfoliacja mechaniczna, delaminacja chemiczna, eksfoliacja w cieczy.



RYSUNEK 3.1: Schemat wzrostu krysztalów techniką CVT. Rysunek z pracy [52]. Przykładowe zdjęcia krysztalów komercyjnie dostępnych na stronie hqgraphene.com.

Powszechnie stosuje się techniki typu bottom-up w celu syntezy krysztalów objętościowych, które są wykorzystywane do eksfoliacji pojedynczych warstw. Najczęściej wykorzystuje się proces transportu chemicznego CVT. Schemat procesu przedstawiono w górnej części na rys. 3.1. Pierwszym krokiem jest przygotowanie proszku hodowanego związku, który służy jako źródło w procesie CVT. W tym celu odmierza się w odpowiednich proporcjach czyste substancje wyjściowe, np. przy wytwarzaniu tellurku

molibdenu należy mieszać 1 mol molibdenu z 2 molami telluru. Gotową mieszaninę poddaje się wyżarzaniu w piecu wahadłowym w celu utworzenia związku MoTe_2 , który następnie jest rozdrabniany na drobny proszek. Gotowa substancja wraz z nośnikiem, najczęściej stosowane są halogeny jak np. Br_2 czy I_2 , wkładane są na jeden koniec kwarcowej ampuły. [53] Po odpompowaniu i jej szczelnym zamknięciu, umieszczana jest ona wewnątrz wielostrefowego pieca. Podczas wzrostu utrzymywany jest gradient temperatury pomiędzy źródłem a rejonem krystalizacji. W zależności od hodowanego związku i oczekiwanej fazy krystalograficznej dobiera się nośniki chemiczne oraz temperatury wzrostu, np. przy wzroście heksagonalnego tellurku molibdenu wykorzystuje się brom, a temperatury źródła i rejonu krystalizacji wynoszą odpowiednio 900°C i 700°C , natomiast przy selenku wolframu stosuje się jod, a temperatury prowadzonego procesu wynoszą odpowiednio 920°C i 840°C . [53] Czas wzrostu pojedynczego kryształu o rozmiarach ok. 1 cm wynosi od jednego do kilku tygodni. Jest to stosunkowo szybka metoda, która wykazuje niską jakość krystaliczną wyhodowanego materiału, koncentracja defektów sięga od 10^{11} do 10^{12} na obszarze cm^2 kryształu. Produkcja z wykorzystaniem tej techniki prowadzona jest komercyjnie. Próbki opisane w tej pracy zostały wytworzone z materiałów objętościowych zakupionych od firmy HQGraphene, przykładowe zdjęcia kryształów widoczne są na dolnym panelu rysunku 3.1.

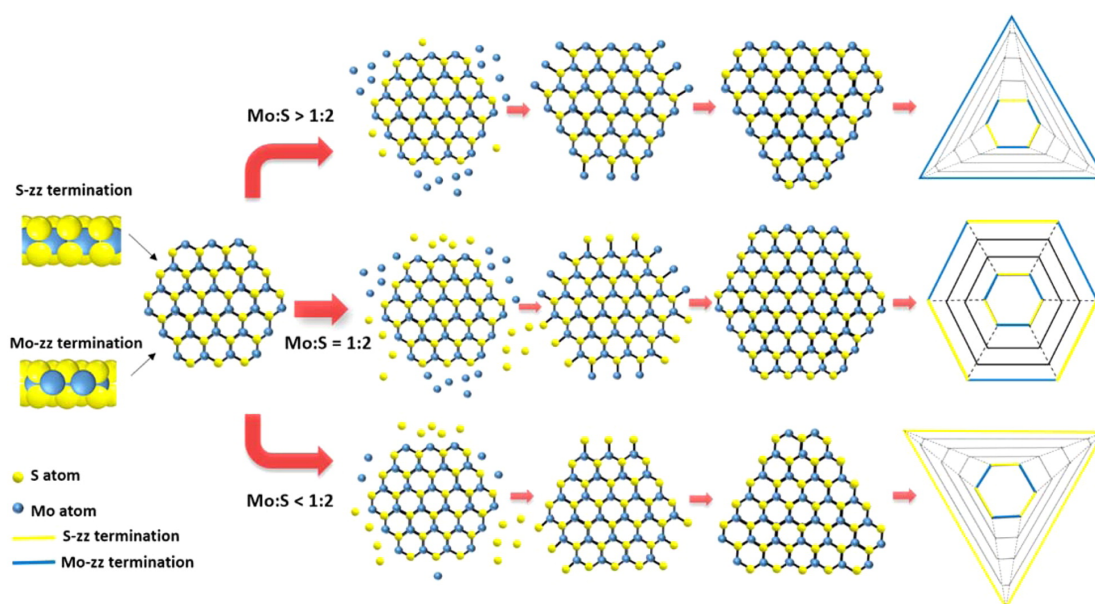


RYSUNEK 3.2: Zdjęcia wykonane mikroskopem sił atomowych (AFM) poszczególnych etapów wzrostu techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej monowarstw dwuselenku wolframu (WSe_2 na szafirze). Zaczerpnięto z pracy [54].

W celu uproszczenia produkcji cienkich warstw i rozszerzenia jej na skalę przemysłową zintensyfikowano prace nad rozwinięciem technik takich jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – *chemical vapor deposition*) czy epitaksja z wiązek molekularnych (MBE – *molecular beam epitaxy*). Umożliwia to hodowanie określonej grubości materiału na docelowym podłożu. Głównym problemem tych technik jest fakt, że metale przejściowe oraz chłorki charakteryzują się znacznie różnymi temperaturami topnienia oraz ciśnieniami pary. W przypadku wzrostu MBE konieczne jest zastosowanie wysokich temperatur (powyżej 700°C) oraz wysokiego ilościowego stosunku chłorku do metalu przejściowego. Największą zaletą tej techniki jest możliwość bezpośredniej hodowli pojedynczych warstw TMD na warstwach grafenu bądź azotku boru (h-BN) (co dodatkowo redukuje ilość domen inwersji ze względu na zbliżone parametry sieci krystalicznych podłoża i hodowanego materiału). [55] Do tej pory z grupy metod typu bottom-up najlepsze wyniki uzyskano na próbkach wytworzonych metodą CVD. Wzrost opiera się na

trzech etapach: zarodkowanie przy początkowo wysokim ciśnieniu cząstkowym, wyżarzanie w celu wspierania dyfuzji powierzchniowej i jednolitej wielkości domeny hodowanego materiału, powierzchniowy wzrost przy obniżonym ciśnieniu cząstkowym (ograniczenie dodatkowego zarodkowania). Zdjęcia wykonane mikroskopem sił atomowych po każdym etapie wzrostu przedstawiono na rysunku 3.2. [54]

Prace nad techniką CVD pokazały, że tempo wzrostu powierzchniowego nie jest zależne od temperatury (sam proces może zachodzić w przedziale $600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). Wzrost płatków jest ograniczony przez masowy transport prekursora metalu przejściowego na powierzchnię. Stosunek ilościowy chalcogenu do metalu przejściowego determinuje kształt otrzymanej warstwy, zależności te przedstawiono na rys. 3.3. [54]

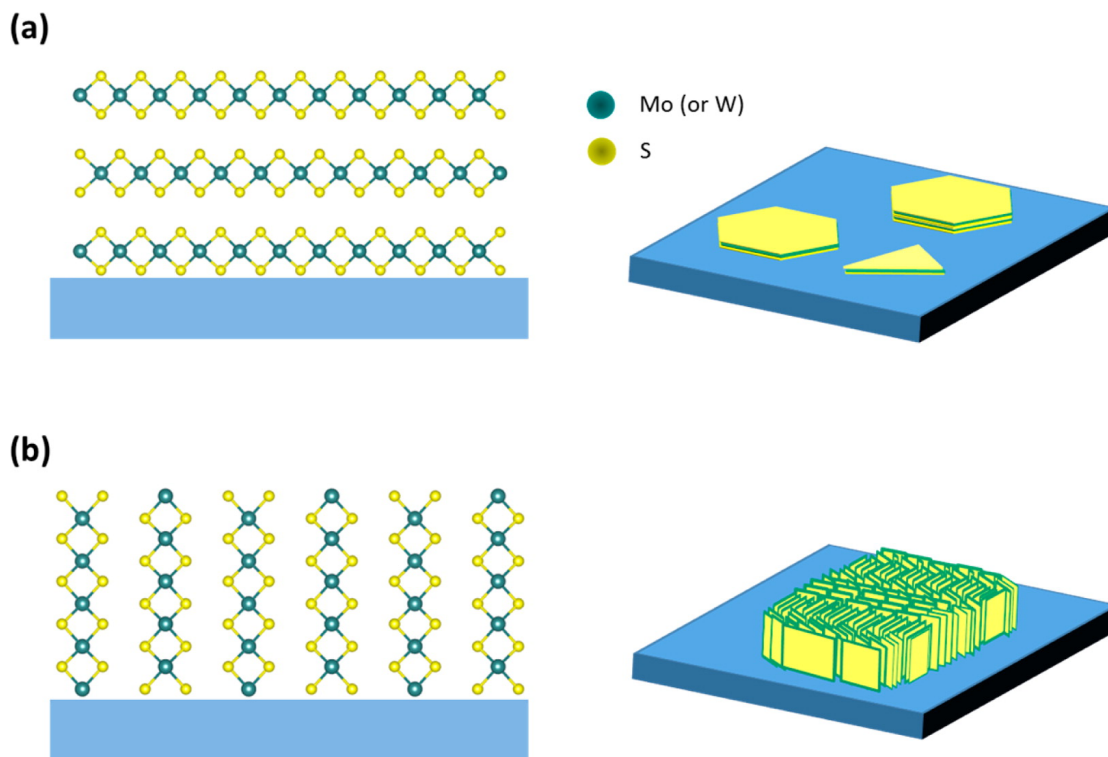


RYSUNEK 3.3: Schematyczna ilustracja relacji między stosunkiem wagowym atomów Mo:S a kształtem domeny. Po lewej stronie widać dwa rodzaje struktur krawędzi monowarstw dwusiarczku molibdenu MoS_2 , w centralnej części przedstawiono widok z góry kryształu o różnych kształtach. Schemat po prawej stronie ilustruje procedurę zmiany kształtu domeny w zależności od tempa wzrostu dwóch różnych krawędzi. Rysunek z pracy [56].

W przypadku gdy chalcogenu jest dokładnie dwa razy więcej niż metalu, hodowany płatek ma kształt heksagonalny, a jego krawędzie są zakończone równomierną ilością obu atomów. W przypadku procesu prowadzonego w warunkach nierównowagowych materiał wzrasta w postaci płatków o kształcie trójkąta. W zależności który pierwiastek dominuje mogą one być zakończone w przewadze atomami metalu (gdy $\text{M:X} > 1/2$) lub chalcogenu (stosunek $\text{M:X} < 1/2$).

Techniką, która umożliwia równomierne hodowanie atomowo cienkich warstw na dużych powierzchniach podłoża jest transformacja metalu, określana również jako chalcogenizowanie. Wzrost rozpoczyna się od naparowania warstwy metalu lub tlenku metalu o grubości kilku nanometrów, który następnie jest wypiekany w środowisku chalcogenu w

celu utworzenia związku MX_2 . [57] Metoda ta okazała się dość unikatowa pod względem możliwości hodowania warstw nie tylko w płaszczyźnie podłoża ale również wertykalnie. Sposób wzrostu określony jest przez grubość naparowanej warstwy metalu. Jeśli jest cieńsza niż 3 nm uzyskamy warstwy pionowe względem próbki, natomiast dla warstw grubszych wzrost zajdzie równoległe do płaszczyzny podłoża, schemat wzrostu przedstawiono na rysunku 3.4. [58]

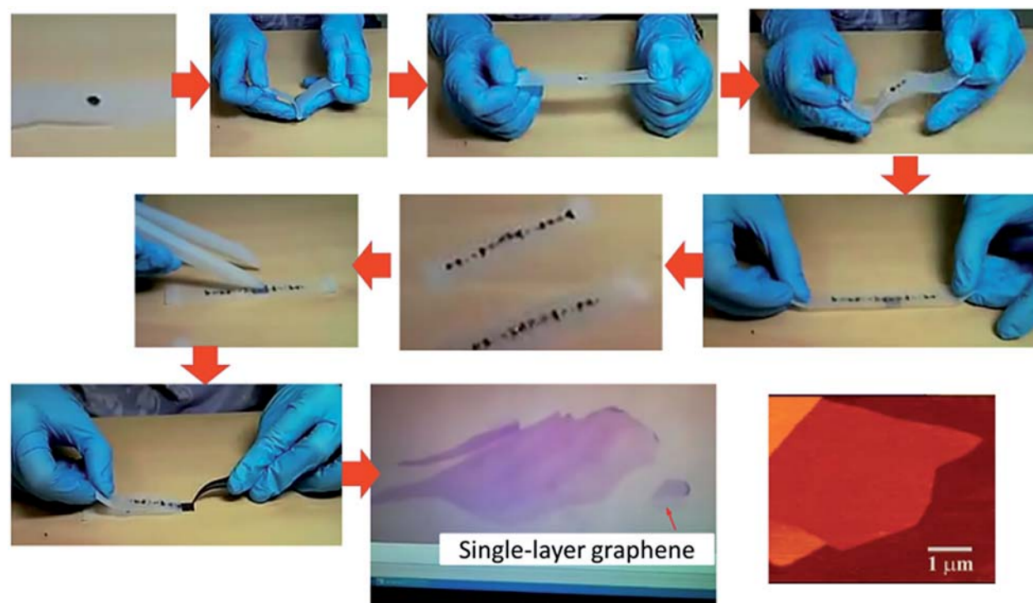


RYSUNEK 3.4: Schematy poziomego i pionowego wzrostu materiałów TMD. (a) Widok z boku (z lewej) i widok rzutowy (z prawej) poziomo rozrastających się warstw. (b) Widok z boku (z lewej) i rzut poziomy (z prawej) warstw przy wzroście pionowym. Obrazek zaczerpnięto z pracy [58].

3.1.1 Eksfoliacja mechaniczna materiałów objętościowych

Wyżej opisane techniki umożliwiają uzyskanie dużych i cienkich struktur dwuwymiarowych, jednak aktualnie najlepsze jakościowo próbki uzyskuje się drogą mechanicznej eksfoliacji. Mechaniczna eksfoliacja jest niedościgniona pod względem własności optycznych i elektrycznych dla uzyskiwanych struktur, których nie da się uzyskać stosując podejście typu bottom-up.

Mechaniczna eksfoliacja kryształów objętościowych jest jedną z najczęściej stosowanych technik uzyskiwania atomowo–cienkich płatków materiałów warstwowych. Pierwotnie technika ta często zwana metodą „*scotch tape*” wykorzystywała standardowe taśmy klejące. Polega ona na wielokrotnym sklejaniu i rozklejaniu materiału objętościowego w celu jego równomiernego rozłożenia na taśmie, następnie materiał jest nakładany

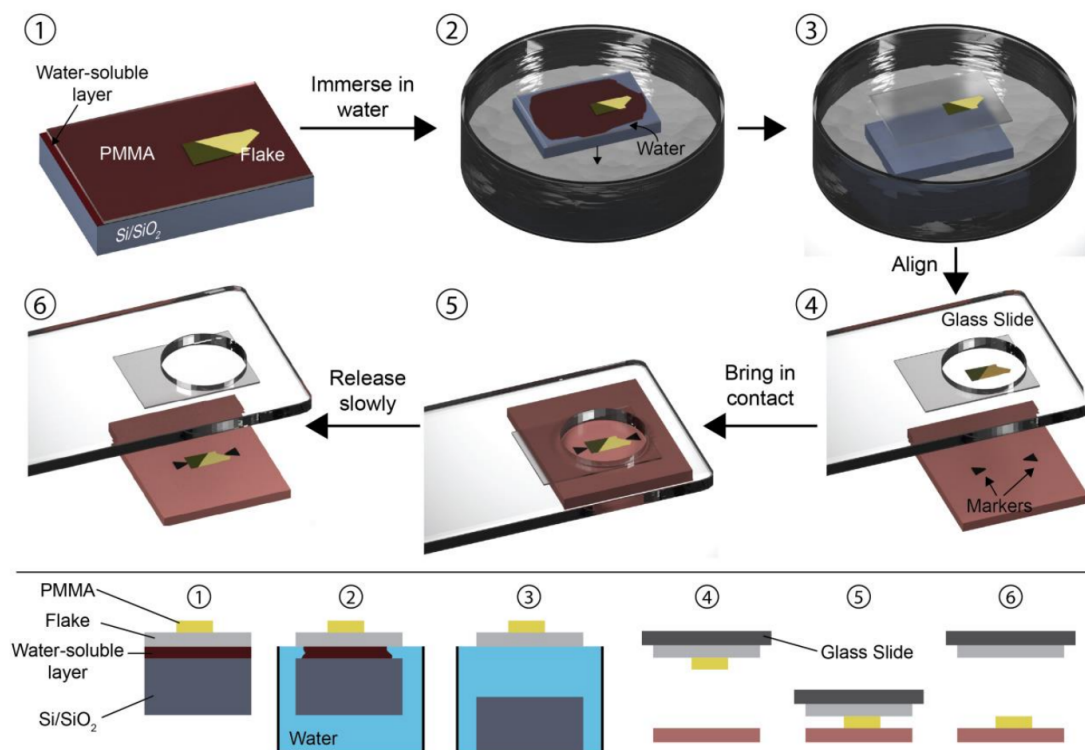


RYSUNEK 3.5: Poszczególne kroki uzyskiwania cienkich warstw materiałów warstwowych drogą eksfoliacji mechanicznej techniką typu „*scotch tape*” z kryształu objętościowego. Przedostatni panel przedstawia zdjęcie spod mikroskopu optycznego, a ostatni obrazek to wynik pomiaru topografii powierzchni wykonany przy pomocy mikroskopu sił atomowych. Rysunek z pracy [59].

na dowolne podłoże. Pomimo swoich wad, jakimi są stosunkowo niewielkie rozmiary otrzymywanych warstw oraz brak możliwości skalowania tej techniki, swoją popularność zawdzięcza wysokiej jakości wytwarzanych struktur zarówno w zakresie własności optycznych jak i elektrycznych. Ze względu na prostotę tej techniki powstało wiele modyfikacji w celu jej ulepszenia. Najczęściej stosowane warianty zostały opisane poniżej.

3.1.2 Metoda transferu PMMA

Metoda ta pierwotnie była wykorzystywana do wytworzenia struktur grafenowych cechujących się wysoką ruchliwością nośników [60]. Opiera się ona na wykorzystaniu polimeru PMMA – poli(metakrylan metylu). Pierwszym krokiem jest przeprowadzenie eksfoliacji materiału objętościowego z użyciem wysokiej jakości taśm adhezyjnych. W zależności od materiału dobiera się odpowiednio jej parametry - głównie jej lepkość. Materiał przenoszony jest na podłoże krzemowe z warstwą tlenku krzemu (Si/SiO_2), pokryte kolejno dwoma warstwami: łatwo rozpuszczalnego w wodzie lub innej wybranej substancji polimeru np. PMGI poli(metyloglutarymid) oraz PMMA. Grubość poszczególnych polimerów jest dobierana ze względu na uzyskanie najlepszego kontrastu optycznego płatków, wynikającego z efektów interferencyjnych o których jest mowa w dalszej części rozdziału. Ważnym aspektem przenoszenia materiału w czasie odklejania taśm jest kąt utrzymywany między podłożem, a taśmą, który powinien być jak najmniejszy oraz prędkość wykonywanej czynności, w tym przypadku proces powinien być przeprowadzony

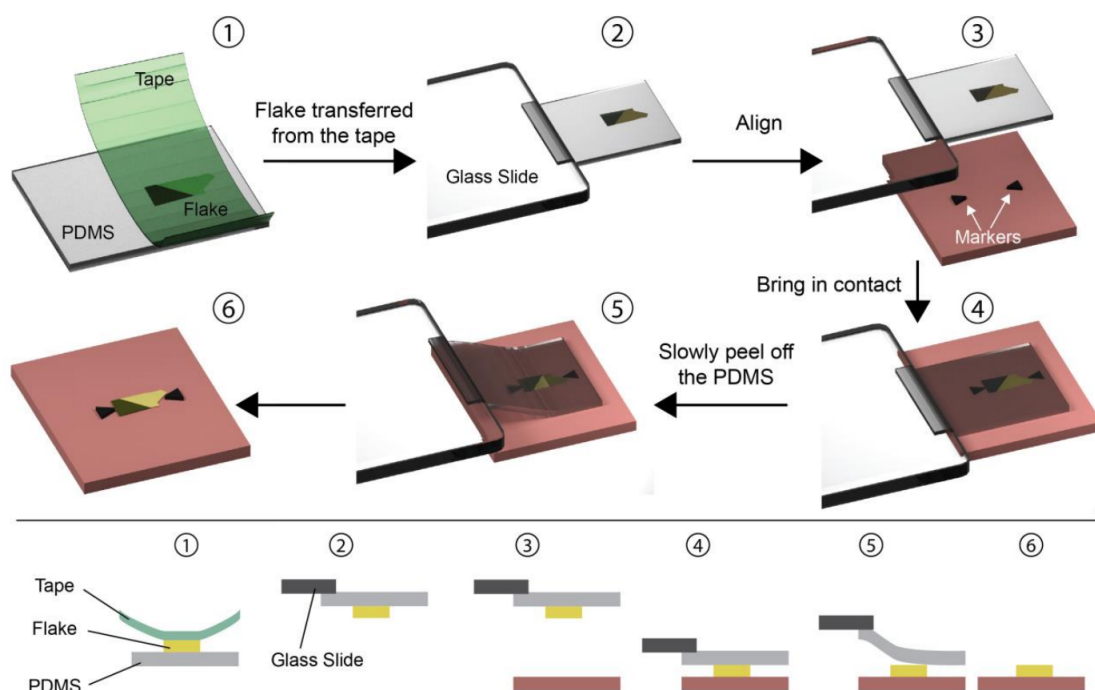


RYСУNEK 3.6: Schemat przygotowania próbki metodą transferu PMMA. Zaczepnięto z pracy[61].

powoli. Po przejrzaniu próbki i znalezieniu odpowiednich płatków wyeksfoliowanego materiału, interesujący obszar zostaje zarysowany pęsetą o ostrym zakończeniu w celu zdrapania wierzchniej warstwy PMMA i umożliwienia dotarcia rozpuszczalnika do środkowego polimeru. Woda lub rozpuszczalnik są powoli wprowadzane wokół zarysowania przy pomocy pęsety aż do całkowitego rozpuszczenia polimeru znajdującego się pod warstwą PMMA poniżej zarysowanego obszaru. Prowadzi to do jej oderwania i uniesienia się z płatkami nad resztą podłoża. Przygotowaną próbkę delikatnie zanurza się w wodzie dejonizowanej, tak aby odseparowana część PMMA z płakiem pływały swobodnie na powierzchni. Należy ją następnie wyłowić przy pomocy tzw. *waschera*, montowanego do mikroskopowego układu do transferu płatków. Schemat poszczególnych kroków wykonywanych podczas przygotowania próbek metodą transferu PMMA przedstawiono na rysunku 3.6. Górny panel przedstawia kolejne etapy przygotowania płatków na warstwie PMMA, a na dolnym panelu pokazano schemat procesu transferu odpowiednio przygotowanego płatka na wybrane podłoże.

3.1.3 Deterministyczny transfer stemplem PDMS

Większość wariantów mechanicznej eksfoliacji uwzględnia pośrednie kroki obejmujące rozprowadzanie polimerów, do czego potrzebna jest aparatura litograficzna oraz chemiczne moczenie próbek. W celu wyeliminowania tych dodatkowych elementów, powodujących zwiększoną ilość zanieczyszczeń na powierzchni wytwarzanych warstw, została opracowana tzw. „sucha” technika z wykorzystaniem stempla PDMS poli(dimetylosiloksanu) opisana w pracy [62]. Początkowy etap tej metody jest taki sam jak dla techniki transferu PMMA, w którym materiał objętościowy jest najpierw eksfoliowany taśmami adhezyjnymi. Następnie, gdy materiał jest równomiernie rozprowadzony na powierzchni, odkładany jest on na taśmie PDMS, która najczęściej jest umieszczona na szkiełku mikroskopowym, patrz rysunek 3.7. W tym przypadku odklejanie obu taśm wykonuje się



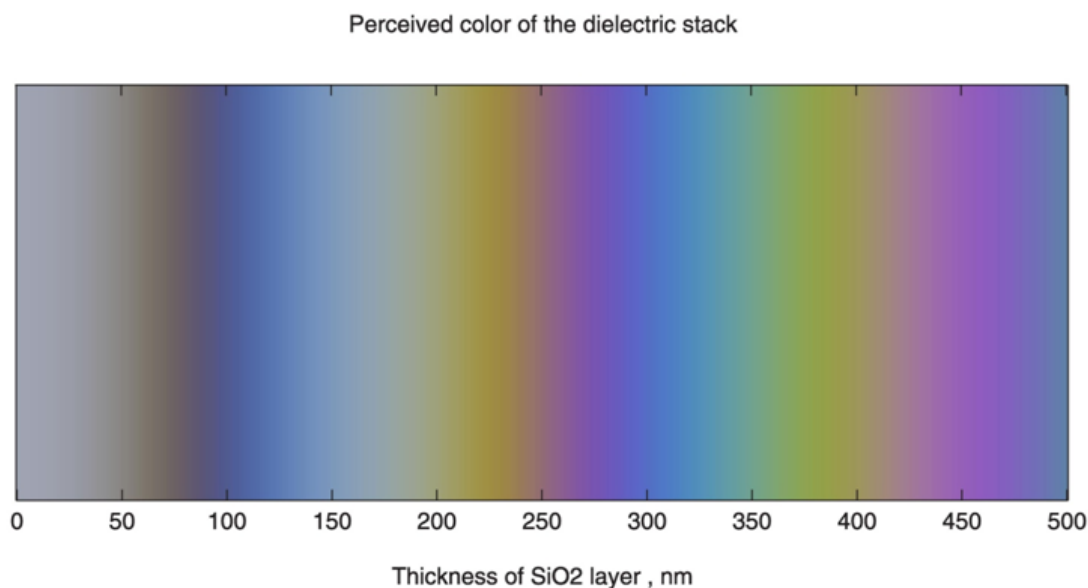
RYSUNEK 3.7: Schemat przygotowania próbki metodą stempla PDMS. Górny panel zawiera poszczególne kroki przygotowania, wyrównania i transferu cienkich warstw materiałów warstwowych na docelowe podłoże, dolny panel przedstawia widok z boku procesu transferu warstw na podłoże. Rysunek z pracy [61].

gwałtownie w celu zapewnienia dużego pokrycia polimeru. Po przejrzeniu folii i znalezieniu odpowiednich plątków szkiełko umieszczane jest w mikroskopowym systemie do transferu wraz z docelowym podłożem, na który dany materiał ma być odłożony. Po prawidłowym wyrównaniu podłoża i stempla PDMS w celu przeniesienia interesującego plątku w określone miejsce, są one bardzo powoli doprowadzane do kontaktu. Proces ten wykonywany jest jak najwolniej w celu wypchnięcia jak największej ilości powietrza z interfejsu plątek/podłoże. Gdy cała powierzchnia plątku dobrze przylega do podłoża, powoli wycofywany jest stempel PDMS. Odklejanie również prowadzone jest powoli, aby

nie uszkodzić przekładanego materiału oraz aby cała jego powierzchnia pozostała na podłożu. Dodatkowym krokiem jest wygrzewanie gotowej próbki, na ogół w temperaturze ok. 120-150°C, aby odparować ewentualne resztki powietrza, pary wodnej czy innych związków organicznych pochodzących z procesu czyszczenia podłoża. Etap ten jest dodatkowo istotny ze względu na występującą agregację pęcherzy powietrza powstałych pomiędzy warstwą a podłożem. Powoduje to lepsze przyleganie materiału do powierzchni próbki.

3.2 Charakteryzacja próbek

W celu badania materiałów warstwowych, takich jak grafen czy TMD, niezbędna jest właściwa metoda szybkiej lokalizacji i identyfikacji grubości pojedynczych płatków. Do dokładnego określenia wymiarów płatków osadzonych na podłożach izolacyjnych, takich jak SiO₂ może być wykorzystana mikroskopia sił atomowych (AFM). Obrazowanie AFM jest jednak czasochłonne. W tym celu może być również stosowana skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) lub transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Jednak najmniej inwazyjne wydaje się być obrazowanie optyczne. Oferuje ono prostą, szybką i nieniszczącą charakteryzację próbek o dużej powierzchni.



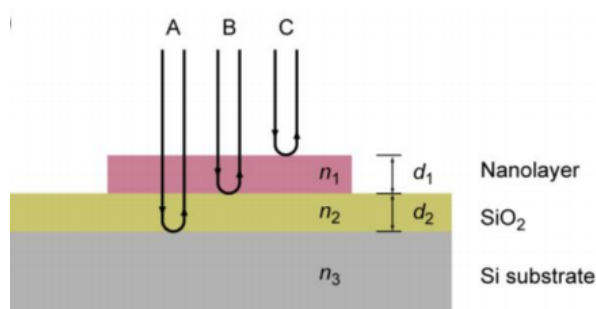
RYSUNEK 3.8: Postrzeganie koloru tlenku krzemu na krzemie w zależności od jego grubości. Obrazek zaczerpnięty z pracy [63].

Współczynnik pochłaniania światła widzialnego przypadający na pojedynczą warstwę ditellurku molibdenu szacuje się na 16.5%. [64] W związku z powyższym obserwacja cienkich płatków s-TMD o grubości kilku monowarstw jest utrudniona. Jednak dzięki efektom interferencyjnym kontrast optyczny można zwiększyć. Z tego powodu dla określonego materiału dobiera się odpowiednio podłoże, np. grafen odkłada się na krzemie

pokrytym 90 nm warstwą tlenku krzemu, azotek boru na 70 nm grubości tlenku krzemu, a dichalkogenki najlepiej widoczne są na tlenku krzemu o grubości 290 nm.

Kolor powłoki dielektrycznej na krzemie zależy od kąta padania źródła światła, od intensywności źródła światła, grubości warstwy dielektrycznej i materiału dielektrycznego. Rysunek 3.8 pokazuje kolory warstw z dwutlenkiem krzemu (SiO_2) na podłożu krzemowym w funkcji jego grubości przy zerowym kącie padania światła oraz obserwacji.

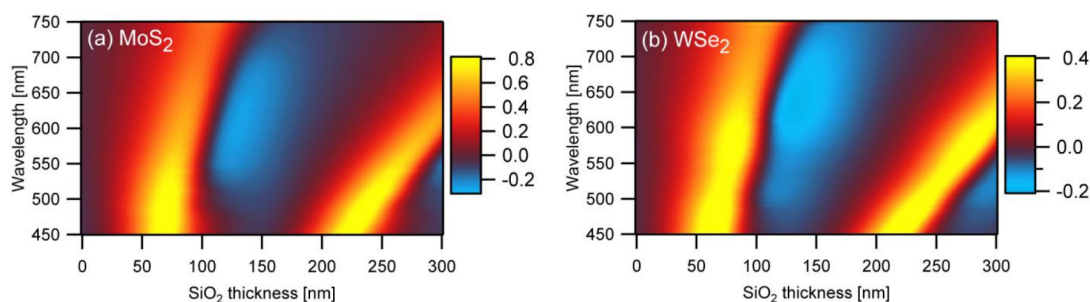
3.2.1 Mikroskopia optyczna



RYSUNEK 3.9: Schemat odbicia i transmisji optycznej warstwy TMD na podłożu krzemowym pokrytym SiO_2 . Zaczepnięto z pracy [65].

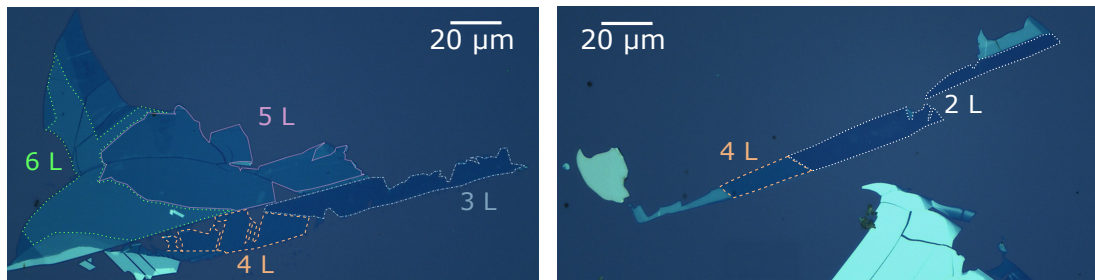
co schematycznie przedstawiono na rys. 3.9. W zależności od rozsunienia drogi optycznej wiązek interferencyjnych dochodzi do względnych przesunięć fazowych: zmiany grubości ułamka długości fali prowadzą do przesunięć kolorystycznych, które mogą być łatwo zauważone przez ludzkie oko. [66] Na widoczność warstw TMD głównie składają się dwa parametry, a mianowicie grubość warstwy dwutlenku krzemu i długość fali użytej do oświetlenia próbki. Poprzez dobranie odpowiedniego światła monochromatycznego monowarstw TMD mogą być obserwowane dla różnych grubości SiO_2 . Jak przedstawiono

Kontrast pomiędzy warstwami TMD, a podłożem SiO_2 jest spowodowany w dużym stopniu interferencją światła odbitego od materiału ze światłem odbitym od podłoża. Ważna jest również nieprzezroczystość materiału. [65, 66] Jak wspomniano wcześniej grubość warstwy tlenku krzemu na krzemie można określić z pewną precyzją, oceniając jedynie jej pozorny kolor. [63] Wynika to z interferencji między światłem odbitym od dwóch interfejsów powietrze- SiO_2 i SiO_2 -Si,



RYSUNEK 3.10: Kolorystyczne przedstawienie kontrastu optycznego w zależności od długości fali światła padającego oraz w funkcji grubości tlenku krzemu dla monowarstw (a) MoS_2 (b) WSe_2 . Rysunek z pracy [65].

na rysunku 3.10 widoczne są dwa charakterystyczne pasma o wysokim, pozytywnym kontraście. Odpowiadają one w przybliżeniu grubości SiO_2 w zakresie 50 – 100 nm i 200 – 300 nm. W zakresie grubości 100 – 150 nm SiO_2 spodziewamy się słabszego, ujemnego kontrastu dla oświetlenia światłem czerwonym.

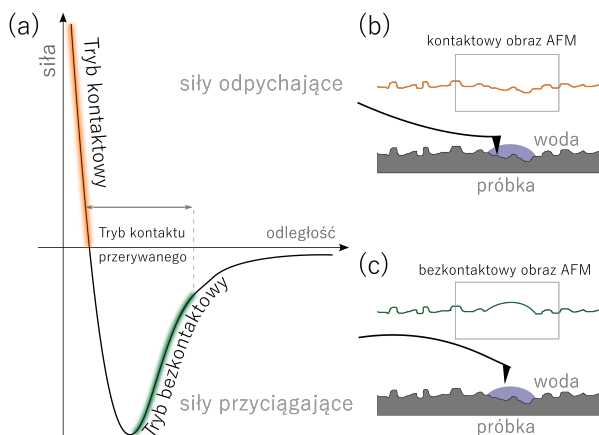


RYSUNEK 3.11: Zdjęcie optyczne płatków MoTe_2 o różnej grubości na podłożu $\text{Si}/(90 \text{ nm}) \text{SiO}_2$.

Oznacza to, że aby warstwy były widoczne pod mikroskopem optycznym, próbki należy wykonywać na odpowiednio dobranych podłożach pod względem grubości SiO_2 . Przykładowo na rysunku 3.11 przedstawiono zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym cienkich warstw MoTe_2 na podłożu krzemowym pokrytym 90 nm grubości warstwą SiO_2 . Na powierzchni w dość łatwy sposób odróżnić można poszczególne grubości materiału.

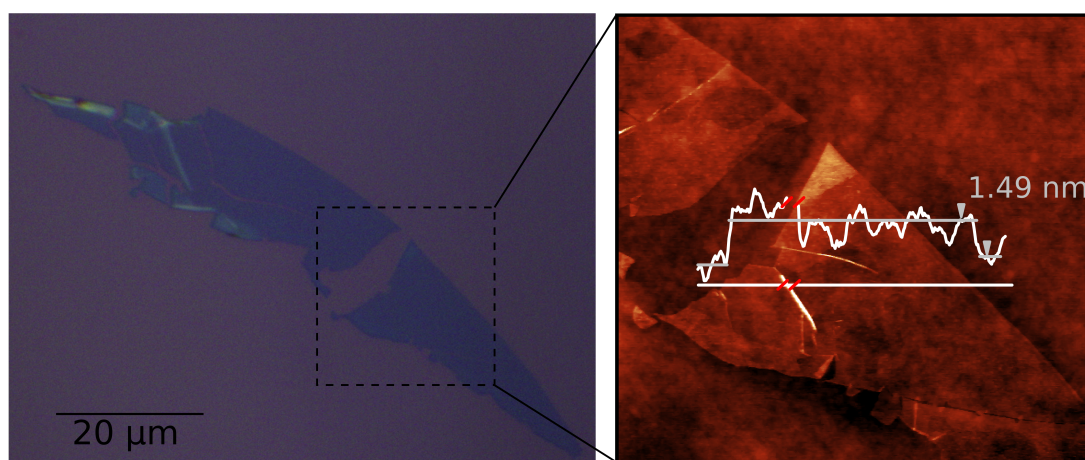
3.2.2 Mikroskopia sił atomowych

Zasada działania mikroskopu sił atomowych (AFM - atomic force microscopy) polega na pomiarze siły oddziaływań pomiędzy atomami ostrza, a atomami tworzącymi badaną powierzchnię. W tym celu stosowana jest sonda o zaostrozonym końcu (średnica końcówki poniżej 10 nm) umieszczana na swobodnym końcu dźwigni od której odbijana jest wiązka lasera rejestrowana przez fotodiodę. Pomiar polega na przemieszczaniu ostrzem powierzchni próbki. Ze względu na oddziaływanie van der Waalsa dochodzi do wychyleń dźwigni. W zależności od trybu pracy AFM, badane są siły przyciągania lub odpychania pomiędzy ostrzem pomiarowym a próbką (rysunek 3.12(a)). Siły przyciągania są siłami dalekiego zasięgu i mierzone są w trybie bezkontaktowym. Dźwignia utrzymywana jest w stałej odległości od próbki, a rejestrowany sygnał pochodzi od jej oscylacji. Tryb ten wykorzystywany jest do badania materiałów charakteryzujących się



RYSUNEK 3.12: Schematyczna prezentacja zasady działania mikroskopu sił atomowych.

elastyczną i miękką powierzchnią. Wadą tego trybu pracy jest mniejsza rozdzielczość otrzymywanych obrazów. Siły odpychania mierzone są w trybie kontaktowym. W tym przypadku położenie dźwigni nie ulega zmianie, zaś do powstawania topograficznego obrazu badanej struktury wykorzystuje się zmiany wychylenia końca dźwigni podczas skanowania próbki. Tryb kontaktowy umożliwia łatwą kontrolę nacisku wywieranego przez ostrze na badaną próbkę. Technika ta jest uniwersalna, badane materiały mogą być izolatorami, półprzewodnikami lub przewodnikami. Ponadto badania można prowadzić w próżni, w powietrzu, w gazach i w cieczach. Rozdzielczość teoretyczna w osi z wynosi nawet do 0.01 nm, a w osi x-y do 0.1 nm. W rzeczywistości rozdzielczość jest na ogół mniejsza i zależy od kształtu ostrza, rodzaju materiału, jego chropowatości i warunków pomiaru. [67, 68, 69]



RYSUNEK 3.13: Zdjęcie optyczne wykonane pod mikroskopem optycznym (lewy panel) oraz topografia próbki uzyskana z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych dwuwarstwy MoTe₂.

Mikroskopia sił atomowych jest jedną z najważniejszych technik wykorzystywanych do określenia grubości materiałów warstwowych. Swoją popularność zawdzięcza wysokiej rozdzielczości, jednak pomiar atomowo cienkich płatków obarczony jest często błędem. Jeśli płatek o określonej grubości jest umieszczony na podłożu Si/SiO₂ to wartość jrgo zmierzonej grubości jest na ogół wyższa niż przewidywania teoretyczne ze względu na możliwe zanieczyszczenia znajdujące się pomiędzy płatkami a podłożem. Dużo bardziej wiarygodne wyniki uzyskać można na tzw. płatkach tarasowych, gdzie znajdują się płatki o różnej grubości. Różnice wysokości kolejnych tarasów odpowiadają wówczas grubości monowarstwy MoTe₂. Przykład pomiaru grubości dwuwarstwy MoTe₂ wykonanego za pomocą mikroskopu sił atomowych zaprezentowano na rys. 3.13 wraz z odpowiadającym mu zdjęciem optycznym. Odległość między warstwami w materiale objętościowym wynosi około 0.7 nm [70]. Uzyskany wynik (1.49 nm) potwierdza oszacowaną grubość badanego płatka.

Rozdział 4

Podstawy spektroskopii rozpraszania Ramana

Od momentu odkrycia nieelastycznego rozpraszania światła, spektroskopia ramanowska stała się doskonałym narzędziem do badań wzbudzeń cząsteczek i struktur molekularnych. Dodatkowo pojawienie się lasera spowodowało szybki rozwój tej techniki. [71] Zakres badań rozpraszania światła jest obecnie bardzo szeroki, a spektroskopia rozpraszania Ramana jest jedną z głównych metod charakteryzacji w dziedzinie fizyki ciała stałego. Kluczowe w analizie wyników są kwestie symetrii drgań badanej sieci krystalicznej, co omówiono w poniższym rozdziale.

4.1 Podstawowe elementy teorii grup

Każda cząsteczka, zbudowana z jąder i elektronów, w skończonej temperaturze posiada pewną energię, która związana jest z różnymi formami ruchu. Jest to, między innymi, energia kinetyczna związana z ruchami translacyjnymi. W fazie gazowej i ciekłej są to chaotyczne ruchy molekuł zderzających się ze sobą i przekazujących sobie wzajemnie energię kinetyczną i pęd. W fazie stałej są to drgania molekuł wokół ich położenia równowagi w sieci krystalicznej. Drugą formą energii w molekule jest energia rotacyjna związana z rotacją cząsteczki wokół własnej osi. Ruch ten można rozłożyć na składowe rotacji wokół trzech osi wzajemnie do siebie prostopadłych, czyli określić trzy stopnie swobody (w przypadku cząstek liniowych można wyróżnić dwa stopnie swobody - dwie osie obrotu). Kolejną formą energii jest energia oscylacyjna. Atomy połączone wiązaniami można traktować jak kulki połączone sprężynkami, których ruchy wywołują drgania wokół położenia równowagi. Oscylacje, charakteryzujące tzw. mody normalne można podzielić na trzy kategorie:

- ruch zginający pomiędzy trzema atomami połączonymi dwoma wiązaniami,
- ruch rozciągający pomiędzy dwoma związanymi atomami,
- deformacje w płaszczyźnie, które zmieniają strukturę planarną w strukturę nieplanarną.

Liczba stopni swobody w liniowych molekułach o liczbie atomów N wynosi $3N - 5$, podczas gdy cząsteczka nieliniowa posiada $3N - 6$ modów normalnych. [72] Spektroskopia Ramana jest rodzajem spektroskopii oscylacyjnej, w której badane są fonony - kwazicząsteczki określające energię modów normalnych drgających molekuł. Wszystkie materiały posiadają unikalny zestaw normalnych modów drgań. Określenie elementów symetrii w cząsteczce konieczne jest w celu ustalenia, które drgania są aktywne (w podczerwieni oraz ramanowsko) lub nieaktywne optycznie. W przypadku ciał stałych jakimi są kryształy, atomy uporządkowane są w sieci krystalicznej, gdzie można wyróżnić komórkę elementarną - najmniejszą, powtarzalną część danej struktury. Ze względu na strukturę krystaliczną i elementy symetrii, kryształy dzieli się na grupy przestrzenne określone przez sieć Bravais oraz grupę punktową, która opisuje symetrię komórki elementarnej, włączając w to obroty i odbicia w osi śrubowych i płaszczyzny poślizgu. W przypadku fononów wystarczające jest jednak określenie grupy punktowej, ponieważ symetria sieci Bravais jest zawarta w przestrzeni wektorów falowych. Aby znaleźć symetrię fononów w danym punkcie strefy Brillouina, najpierw należy określić grupę wektora falowego, będącą podgrupą operacji, które przekształcają wektor $\vec{q}$ w samego siebie. Dla fononów ze środka strefy grupa wektora falowego jest zawsze taka sama jak grupa przestrzenna kryształu. [73] W konsekwencji, symetrie fononów są opisane przy użyciu nieredukowalnej reprezentacji grupy punktowej kryształu. Grupy punktowe oznaczane są notacją Schönflies'a, a ich nieredukowalne reprezentacje notacją Mulliken'a. Wszystkie elementy grup punktowych opisywane są w tabelach charakterów, które wykorzystywane są do określania między innymi liczby normalnych modów drgań i ich aktywności. [74, 75]

Notacja dla reprezentacji nieprzywiedlnych:

- reprezentacje jednowymiarowe:
 - A – symetryczne ze względu na obroty wokół osi głównej,
 - B – antysymetryczne ze względu na obroty wokół osi głównej,
- reprezentacje dwuwymiarowe: E ,
- reprezentacje trójwymiarowe: T .

Oznaczenia:

- ' – reprezentacja symetryczna względem odbicia w horyzontalnej płaszczyźnie zwierciadlanego odbicia,

- " – reprezentacja antysymetryczna ze względu na odbicie w horyzontalnej płaszczyźnie zwierciadlanego odbicia.

Indeksy:

- g – od niemieckiego słowa *gerade*, symetryczne względem środka symetrii
- u – od niemieckiego słowa *ungerade*, anty-symetria względem środka symetrii,
- 1 – reprezentacja symetryczna względem płaszczyzny zwierciadlanej,
- 2 – reprezentacja antysymetryczna względem płaszczyzny zwierciadlanej.

Elementy symetrii:

- E – element tożsamości,
- C_n – oś symetrii, wokół której cząsteczka jest obracana. Litera n definiuje kąt obliczany jako $\frac{360^\circ}{n}$ o jaki można obrócić cząsteczkę,
- S_n – oś symetrii, wokół której cząsteczka jest obracana a następnie odbita w płaszczyźnie σ_h ,
- σ_h – płaszczyzna symetrii równoległa do płaszczyzny kryształu (xy), względem której następuje odbicie,
- σ_v – płaszczyzna symetrii wzdłuż osi z, względem której następuje odbicie,
- σ_d – płaszczyzna symetrii dwusiecznej kąta pomiędzy dwoma osiami dwukrotnymi, prostopadłymi do osi z,
- i – obrót cząsteczki o 180° i odbitej względem płaszczyzny σ_h .

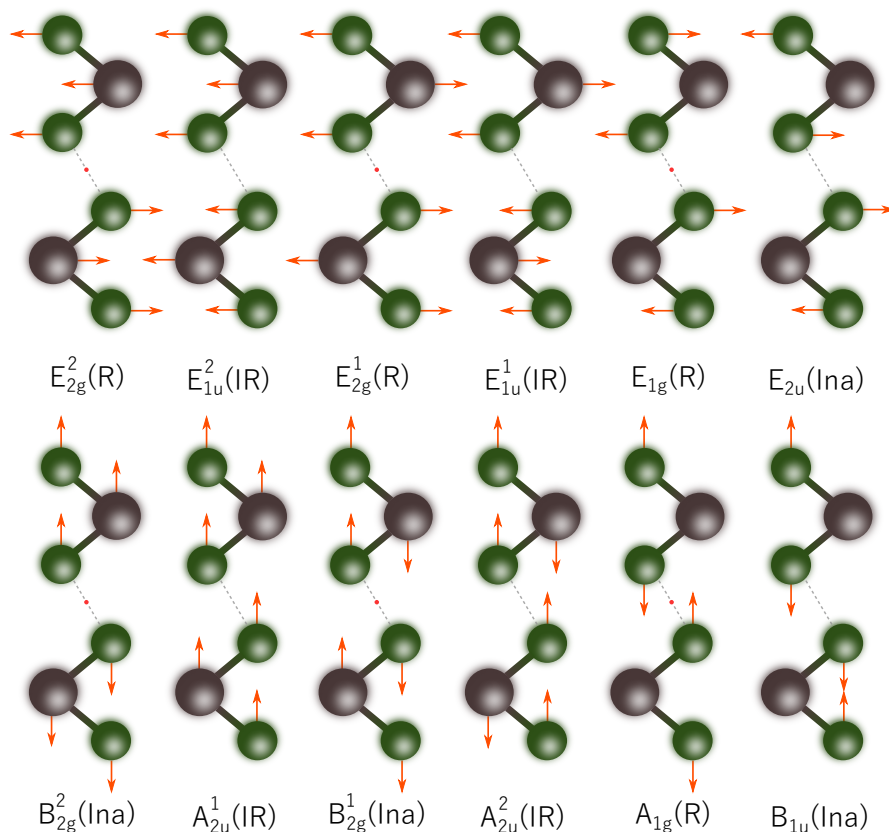
4.2 Drgania własne dichalkogenków metali przejściowych

Materiały TMD o strukturze **2H** charakteryzują się komórką prymitywną, w której skład wchodzi dwie warstwy i sześć atomów. Sieć Bravais kryształu objętościowego należy do układu heksagonalnego. Aby określić grupę punktową, należy również wziąć pod uwagę obroty wraz z przesunięciami jednej warstwy w kierunku poza-płaszczyznowym, a mianowicie osie śrubowe i płaszczyzny poślizgu. Istnieją 24 symetrie obrotu, które można podzielić na dwie podgrupy. W pierwszej rotacje należą do grupy przestrzennej: E , $2C_3$, $3C_2'$, $3C''_2$, i , $2S_6$, $2S_3$, σ_h , $3\sigma_v$. Druga, gdzie rotacje, które bez przesunięcia jednej warstwy nie należą do grupy przestrzennej: $2C_6$, C_2 , $3\sigma_d$. Ostatecznie, materiał

objętościowy można zakwalifikować do grupy punktowej D_{6h}^4 . [1, 23, 73] W centrum strefy Brillouina nieredukowalna reprezentacja fononów wygląda następująco:

$$\Gamma \equiv A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus 2E_{1u} \oplus E_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2E_{2g}, \quad (4.1)$$

gdzie tryby E_{1g} , E_{1u} , E_{2u} , E_{2g} są podwójnie zdegenerowane i odpowiadają drganiom w płaszczyźnie $\mathbf{xy}$ kryształu, tryby A_{1g} , A_{2u} , B_{2u} , B_{2g} opisują oscylacje atomów poza płaszczyznę (wzdłuż osi $\mathbf{z}$). Korzystając z tabeli charakterów dostępnych w literaturze [73] można określić, że tryby A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} są aktywne ramanowsko, A_{2u} , E_{1u} są aktywne w podczerwieni, a pozostałe drgania są nieaktywne optycznie. Schemat drgań przedstawiono na rysunku 4.1.



RYSUNEK 4.1: Schematyczne przedstawienie modów fononowych w materiale objętościowym MX_2 o strukturze 2H . W nawiasie oznaczono optyczną aktywność modów: R – mod aktywny ramanowsko, IR – mod aktywny w podczerwieni, a Ina – mod nieaktywny.

Analizując tryby własne materiałów TMD o strukturze 2H należy zwrócić uwagę na podobieństwo drgań zachodzących w parach przedstawionych na rysunku 4.1. Różnica pomiędzy trybami w każdej parze polega na zmianie fazy, z którą drgają atomy w poszczególnych warstwach. W efekcie co najwyżej jeden tryb z pary może być aktywny w rozpraszaniu Ramana.

Powyżej opisano symetrię materiału objętościowego, jednak gdy badana jest struktura o określonej grubości (N -warstw) symetria całego układu się zmienia. Materiały o parzystej liczbie warstw symetrią zbliżone są do materiału objętościowego. Rozważając dwuwarstwę materiału ($N = 2$) elementy symetrii będą następujące: E , $2C_3$, $3C_2$, i , $2S_6$, $3\sigma_d$, co określa grupę punktową D_{3d} [23], a nieredukowalna reprezentacja fononów wygląda następująco:

$$\Gamma_{2L} \equiv 3(A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u)$$

Możemy uogólnić ten wynik dla każdej parzystej wartości $N = 4, 6, 8, \dots$:

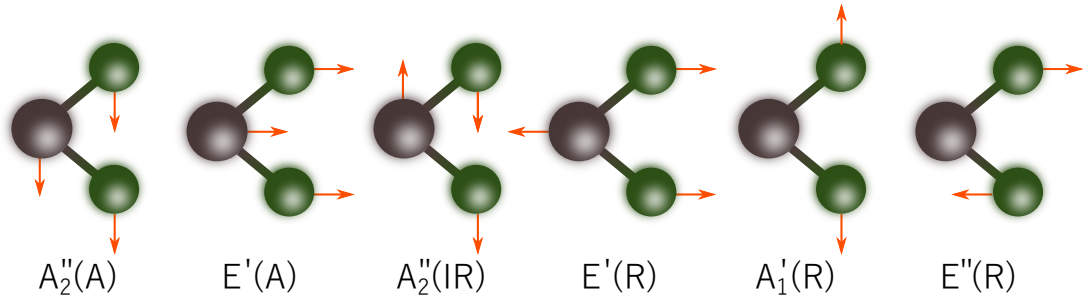
$$\Gamma_{\text{parzyste}} \equiv \frac{3N}{2}(A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u) \quad (4.2)$$

W przypadku nieparzystej liczby warstw można wymienić następujące elementy symetrii: E , σ_h , $2C_3$, $2S_3$, $3C_2$, $3\sigma_v$, co określa grupę punktową D_{3h} . [23] Dla wszystkich struktur o nieparzystej ilości warstw $N = 3, 5, 7, \dots$ nieredukowalna reprezentacja fononów wygląda następująco:

$$\Gamma_{\text{nieparzyste}} \equiv \frac{3N-1}{2}(A'_1 \oplus E'') \oplus \frac{3N+1}{2}(A''_2 + E') \quad (4.3)$$

Ograniczając rozważania do pojedynczej warstwy MX_2 nieredukowalna reprezentacja fononów w punkcie Γ upraszcza się:

$$\Gamma_{1L} \equiv A'_1 \oplus E'' \oplus 2(A''_2 + E')$$



RYSUNEK 4.2: Schematyczne przedstawienie modów fononowych w monowarstwie MX_2 o strukturze $2H$. Symbol A oznacza mod akustyczny. Literami R i IR wyróżniono mody odpowiednio aktywne ramanowsko i aktywne w podczerwieni.

4.3 Rozpraszanie Ramana

Spektroskopia Ramana skupia się na badaniach fononów, dających informację na temat dynamiki sieci, propagacji ciepła oraz mechanicznej wytrzymałości kryształów. Widma rozpraszania Ramana materiałów TMD przede wszystkim pozostają ważnym źródłem informacji na temat grubości badanych płatków. Technika ta jest mniej inwazyjna niż standardowe pomiary mikroskopii sił atomowych (AFM). Dodatkowo jej czułość na ewentualne zanieczyszczenia atmosferyczne cienkich warstw, spowodowane osadzaniem się wody lub drobnych zanieczyszczeń na płatkach jest znacznie mniejsze.

Spektroskopia Ramana jest techniką pomiaru rozpraszania światła. Częsteczka rozprasza padające światło, z którego większość ma tę samą długość fali co światło ze źródła i nie dostarcza użytecznych informacji. Jednak niewielka ilość światła (zazwyczaj $10^{-7}\%$) ulega rozproszeniu z długością fali różną od światła padającego. Różnica ta zależy od struktury chemicznej próbki i nazywana jest rozpraszaniem Ramana. Różnica pomiędzy fotonem padającym a rozproszonym jest równa energii wzbudzenia, np. wibracji rozpraszającej cząsteczki. Wykres natężenia rozproszonego światła w funkcji różnicy energii jest widmem ramanowskim. [76, 77, 78]

W klasycznym opisie przedstawianego rozpraszania padające światło ma postać monochromatycznej sinusoidalnej fali płaskiej. Pole elektryczne padającej fali elektromagnetycznego oscyluje z określoną częstotliwością ω , co można wyrazić jako $\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{k}_i, \omega) \cos(\omega t - \vec{k}_i \vec{r})$, $\vec{E}_0$ - amplituda natężenia pola, $\vec{k}_i$ - wektor falowy. W ośrodku dielektrycznym pod wpływem tego pola pojawia się polaryzacja $\vec{P}$. Zależność pomiędzy wektorem polaryzacji i natężeniem pola elektrycznego, które tę polaryzację wywołało, wyraża się wzorem:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_i(\vec{r}, t), \quad (4.4)$$

gdzie ϵ_0 - przenikalność elektryczna w próżni, a χ to podatność elektryczna, która określa łatwość, z jaką chmura elektronów wokół cząsteczki ulega odkształceniu pod wpływem pola elektrycznego. Przy założeniu izotropowości kryształu, można przyjąć, że jest to wartość skalarna. Drgania atomów wpływają na podatność χ , ponieważ gęstość elektronowa adiabatycznie dostosowuje się do położenia atomów, aby zminimalizować energię systemu. Podatność elektryczna jest zatem funkcją oscylacji atomowych. Dane drganie atomów ($\vec{u}$) może być rozłożone na sumę modów normalnych – fononów – związane z jedną częstotliwością Ω_j i wektorem falowym $\vec{q}_j$:

$$\vec{u} = u_{0,j} \cos(\Omega_j t - \vec{q}_j \vec{r}) \quad (4.5)$$

Ze względu na ruch atomów w polaryzacji $\vec{P}$ zachodzą zmiany. Jest to najlepiej reprezentowane przez klasyczny model oscylatora harmonicznego dla cząsteczki dwuatomowej. W pierwszym przybliżeniu dla każdego $\vec{u} = \vec{u}_j$:

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \vec{u} \quad (4.6)$$

Łącząc powyższe równania otrzymujemy

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left[\chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \vec{u}_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \right] \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \underbrace{\epsilon_0 \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})}_{\text{rozpraszanie Rayleigha}} + \underbrace{\frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \vec{u}_0 \vec{E}_0 \cos[(\omega - \Omega)t - (\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r}]}_{\text{rozpraszanie Stokesa}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \vec{u}_0 \vec{E}_0 \cos[(\omega + \Omega)t - (\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r}]}_{\text{rozpraszanie anty-Stokesa}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Równanie 4.8 zawiera trzy charakterystyczne człony:

- pierwszy człon odpowiada za oscylacje z taką samą częstotliwością i wektorem falowym, jak światła padającego, co opisuje rozpraszanie Rayleigha i nie daje informacji na temat drgań badanego materiału,
- kolejny element równania opisuje drgania o częstotliwości $\omega_S = \omega - \Omega$ oraz wektorze falowym $\vec{k}_S = \vec{k}_i - \vec{q}$, reprezentujących rozpraszanie nieelastyczne o niższych energiach ze względu na kreację fononu o częstotliwości Ω i wektorze falowym $\vec{q}$. Efekt ten określany jest jako rozpraszanie Stokesa,
- ostatni człon przedstawia złożenie dwóch fal opisujących wibracje o częstotliwości $\omega_S = \omega + \Omega$ oraz wektorze falowym $\vec{k}_S = \vec{k}_i + \vec{q}$. Światło jest rozpraszane nieelastycznie, jego energia jest przesunięta w stronę wyższych wartości energii, proces ten odpowiada więc anihilacji fononu o częstotliwości Ω i wektorze falowym $\vec{q}$ co nazywane jest rozpraszaniem anty-Stokesa.

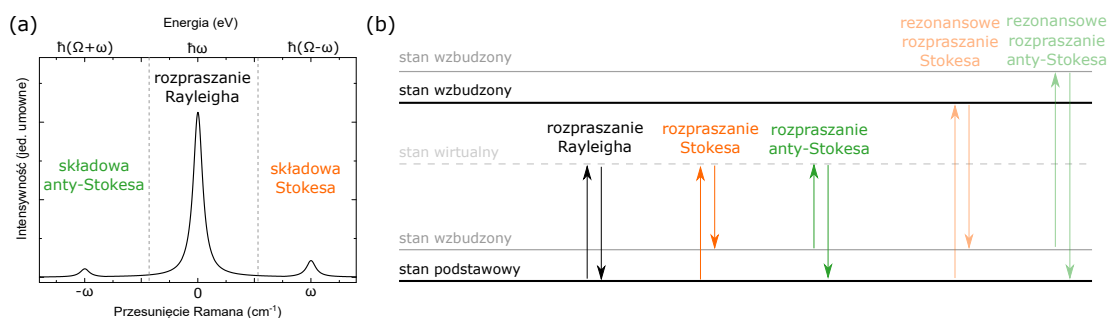
Z równania 4.8 można zauważyć, że intensywności polaryzacji i rozpraszania skalują się liniowo wraz z intensywnością światła pobudzającego próbkę. Dodatkowo warunkiem na wystąpienie efektu Ramana jest niezerowa pochodna polaryzowalności dla danego drgania. Powyższe rozważania umożliwiają uzyskanie dwóch podstawowych relacji określających warunki zachodzenia opisywanego procesu:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_S \pm \hbar\Omega \quad (4.9)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_S \pm \vec{q} \quad (4.10)$$

gdzie $+$ odpowiada procesowi Stokesa, a $-$ anty-Stokesa. Pierwsze równanie wyraża zasadę zachowania energii, podczas gdy drugie odpowiada za zachowanie pędu. Dotychczas użyte wyrażenia opisują rozproszenie Ramana pierwszego rzędu, ponieważ obejmują one tylko jeden fonon. Gdy wyrażenie 4.8 zostanie rozszerzone do wyższych rzędów w q opisane zostaną wielofononowe rozpraszania Ramana wyższych rzędów. W tym przypadku równania 4.9 i 4.10 pozostają poprawne, jeśli Ω i $\vec{q}$ są sumą odpowiednio wszystkich częstotliwości fononowych i wektorów falowych. Maksymalna częstotliwość fononowa dla kryształów wynosi około $10^{12} - 10^{13}$ Hz. [79] Tym samym z równań 4.9, 4.10 można oszacować maksymalną wartość $|\vec{q}|$ rzędu 10^7 m^{-1} , która jest bardzo mała w porównaniu z typowym rozmiarem strefy Brillouina. Stąd proces rozpraszania Ramana angażujące pojedynczy fonon w kryształach bada jedynie fonony ze środka strefy (fonony, dla których $\vec{q} \sim 0$). Procesy wyższego rzędu mogą służyć do badań innych punktów strefy Brillouina, z tym, że całkowity wektor falowy fononów musi być bliski zeru.

Powyżej przedstawiono klasyczne ujęcie rozpraszania Ramana postrzegane jako zaburzenie pola elektrycznego cząsteczki. W ujęciu kwantowo-mechanicznym efekt ten można opisać jako wzbudzenie do stanu wirtualnego niższego w energii niż rzeczywiste przejście elektronowe. Elektron wzbudzony w procesie rozpraszania wraca na inny poziom niż ten, na którym pierwotnie się znajdował, dochodzi do nieelastycznego rozpraszania. Schemat tego typu przejść przedstawiono na rys. 4.3(b).



RYSUNEK 4.3: (a) Typowe widmo ramanowskie z oznaczonymi wkładami poszczególnych składowych rejestrowanego sygnału. (b) Schemat przejść optycznych odpowiedzialnych za procesy rozpraszania elastycznego (Rayleigha) oraz rozpraszania Ramana w warunkach rezonansowych i nie-rezonansowych. Ciągła linia o czarnym kolorze oznacza elektronowe stany energetyczne, szarym kolorem narysowano vibracyjne stany energetyczne, linia przerywana przedstawia wirtualny stan elektronowy.

W temperaturze pokojowej populacja termiczna stanów wzbudzonych jest niska, choć nie zerowa. Dlatego też stan początkowy jest stanem podstawowym, a rozproszony foton będzie miał niższą energię niż foton wzbudzający - obserwowany sygnał nazywany jest rozproszeniem Stokesa i jest najczęściej wykorzystywanym efektem w spektroskopii Ramana. Niewielka część cząsteczek znajduje się w wyższych stanach energetycznych. Po pobudzeniu cząsteczek wzbudzonych vibracyjnie rozpraszająca cząsteczka pozostaje w stanie podstawowym. Rozproszony foton pojawia się przy wyższej energii, jest to składowa anty-Stokesa. W temperaturze pokojowej widmo anty-Stokesa teoretycznie jest zawsze słabsze niż widmo Stokesa, a ponieważ powinno zawierać te same informacje

o materiale, większość eksperymentów koncentruje się jedynie na składowej w niższych energiach. [77]

Energia fotonów padających i rozproszonych jest przedstawiona za pomocą strzałek o różnych długościach na rysunku 4.3. Numerycznie, różnica energii pomiędzy początkowym i końcowym poziomem wibracji mierzona w skali przesunięcia ramanowskiego (o jednostce cm^{-1} , co przeliczyć można jako $1 \text{ meV} = 8 \text{ cm}^{-1}$). Wyznaczana jest jako różnica odwrotności długości fal światła padającego $\frac{1}{\lambda_{\text{padajace}}}$ oraz rozproszonego ramanowsko sygnału $\frac{1}{\lambda_{\text{rozproszone}}}$. Typowo rozpraszanie Ramana rejestrowane jest w formie optycznego widma, którego schemat przedstawiono na rys. 4.3(a).

Natężenie światła rozproszonego jest proporcjonalne do całkowitej mocy promieniowania pochodzącej z indukowanego momentu dipolowego, co opisuje poniższe równanie:

$$I \sim \omega_S^4 \left| \vec{e}_s \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \frac{\vec{u}_0}{|\vec{u}_0|} \vec{e}_i \right|^2 |\vec{u}_0|^2 \vec{E}_0^2, \quad (4.11)$$

gdzie $\vec{e}_s$ ($\vec{e}_i$) to wektor jednostkowy polaryzacji pola efektywnego fali światła rozproszonego (padającego). Trzeba także pamiętać o zależności od gęstości stanów fononowych istotnej dla natężenia rozpraszania anty-Stokesa. Można tutaj wprowadzić pojęcie tensora Ramana, który definiuje się jako:

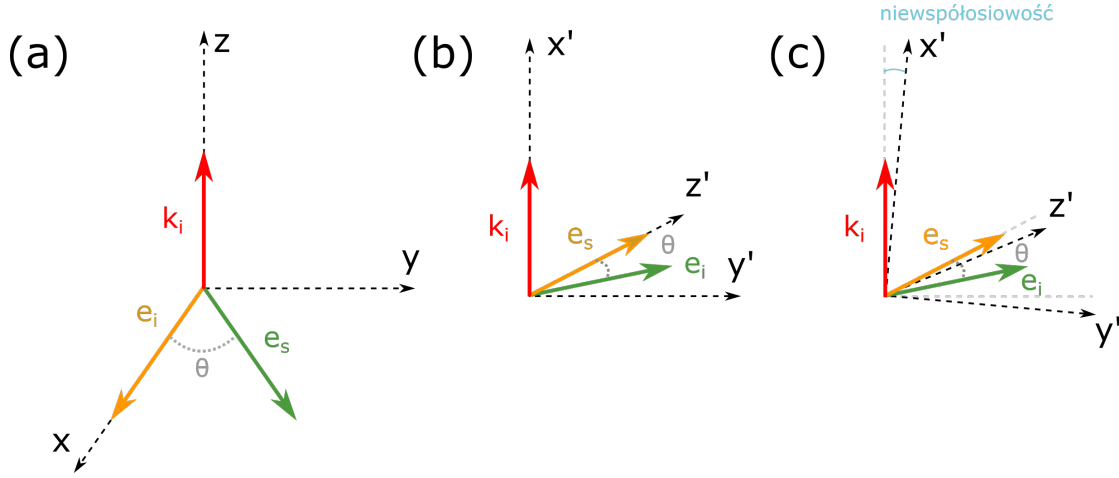
$$\mathcal{R} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 \frac{\vec{u}_0}{|\vec{u}_0|} \quad (4.12)$$

Wówczas wyrażenie 4.11 można zapisać:

$$I \sim \omega_S^4 |\vec{e}_s \mathcal{R} \vec{e}_i|^2 |\vec{u}_0|^2 \vec{E}_0^2 \quad (4.13)$$

Warto zauważyć, że tensor Ramana ma taką samą symetrię jak odpowiadający mu fonon. Gdy wartość tensora wynosi zero, to rozpraszanie na odpowiadającym mu fononie nie jest obserwowane w widmie Ramana. Z drugiej strony, jeśli mod fononowy jest widoczny, powyższe równanie może być wykorzystane do określenia, czy mod ten jest obserwowalny, czy też nie w ramach danej geometrii eksperymentalnej, tj. pewnego wyboru polaryzacji światła padającego i rozproszonego. W ten sposób definiuje się reguły wyboru w spektroskopii Ramana. Ogólna postać tensora Ramana reprezentowana jest jako odpowiednia macierz 3×3 w zależności od krystalograficznej grupy punktowej.

Najczęściej spotykaną geometrią układu pomiarowego w badaniach dwuwymiarowych kryształów jest geometria rozpraszania wstecznego, tzn. wektory $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ są antyrównoległe do siebie (schemat takiego układu został przedstawiony na rys. 4.4(a)). Załóżmy, że $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ są skierowane wzdłuż osi $\mathbf{z}$, światło padające ($\vec{e}_i$) jest liniowo spolaryzowane wzdłuż osi



RYSUNEK 4.4: Schematyczna reprezentacja pomiarów zależnych od polaryzacji w konfiguracjach (a) płaszczyzny podstawowej (b) płaszczyzny brzegowej (c) płaszczyzny brzegowej z nieznacznym przesunięciem osi w stosunku do idealnej konfiguracji płaszczyzny brzegowej. $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ są to osie krystalograficzne, $\vec{k}_i$ jest wektorem fali padającej; $\vec{e}_i$ i $\vec{e}_s$ są wektorami światła padającego i rozproszonego.

$\mathbf{x}$, a światło rozpraszane ($\vec{e}_s$) jest spolaryzowane liniowo w płaszczyźnie $\mathbf{xy}$ wzdłuż osi, tworząc kąt θ z osią $\mathbf{x}$, natomiast badana warstwa leży w płaszczyźnie $\mathbf{yz}$. [80, 81] Tensor Ramana dla takiej konfiguracji ma następującą postać:

$$\mathcal{R}(A'_1) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(E'') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(E'') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(E') = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(E') = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Wówczas intensywności poszczególnych modów można przybliżyć poprzez:

$$I(A'_1) \sim |\vec{e}_s \mathcal{R}(A'_1) \vec{e}_i|^2 = |a|^2 \cos^2 \theta$$

$$I(E'') \sim \sum |\vec{e}_s \mathcal{R}(E'') \vec{e}_i|^2 = 0$$

$$I(E') \sim \sum |\vec{e}_s \mathcal{R}(E') \vec{e}_i|^2 = |d|^2 \sin^2 \theta + |d|^2 \cos^2 \theta = |d|^2$$

Z powyższych równań widać, że mod o symetrii E'' nie będzie rejestrowany na widmie Ramana. Pozostałe mody można zaobserwować w zależności od kąta θ . Gdy światło padające ($\vec{e}_i$) i rozproszone ($\vec{e}_s$) mają jednakową polaryzację ($\theta = 0$) mody fononowe obu symetrii będą widoczne. Taka konfiguracja pomiaru w literaturze oznaczana jest jako **XX** – konfiguracja równoległa. Gdy wektor światła padającego będzie spolaryzowany prostopadle do światła rozproszonego ($\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$), czyli kąt $\theta = \frac{\pi}{2}$ jedynie mody o symetrii E' dają wkład do rozpraszania Ramana. Taką sytuację określa się symbolem **XY** i w literaturze oznacza konfigurację prostopadłą. Dodatkowo można zauważyć, że intensywność modów o symetrii E' jest stała, niezależna od kąta θ . Właściwość ta jest bardzo użyteczna w celu charakteryzacji obserwowanych modów, gdzie pomiary o rozdzielczości polaryzacyjnej umożliwiają łatwe rozróżnienie modów o symetrii A'_1 od modów o symetrii E' . [82]

Rozważyć można również sytuację, gdy kryształ ustawiony będzie prostopadle do podłoża, czyli wykonany zostanie obrót osi krystalograficznej o 90° wokół osi **y** (patrz rys. 4.4(b)) wówczas tensor Ramana dla takiej konfiguracji opisuje się w postaci [82]:

$$\mathcal{R}(A'_1) = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(E'') = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(E'') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(E') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(E') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -d \\ 0 & -d & 0 \end{pmatrix}$$

Dla poszczególnych modów intensywność zmieniać się będzie następująco [82]:

$$I(A'_1) \sim |\vec{e}_s \mathcal{R}(A'_1) \vec{e}_i|^2 = |b|^2 \cos^2 \theta$$

$$I(E'') \sim \sum |\vec{e}_s \mathcal{R}(E'') \vec{e}_i|^2 = |c|^2 \sin^2 \theta$$

$$I(E') \sim \sum |\vec{e}_s \mathcal{R}(E') \vec{e}_i|^2 = 0$$

W tym przypadku możliwa staje się obserwacja modu o symetrii E'' , natomiast wygaszone zostaną piki pochodzące od drgań o symetrii E' . Jednak należy tu podkreślić trudności w realizacji takiego układu pomiarowego. Gdyby założyć nieznaczną niewspółosiowość w stosunku do idealnej konfiguracji płaszczyzny krawędzi kryształu, układ

pomiarowy prezentował by się jak na schemacie zawartym na rys. 4.4(c), a realistyczny zapis wartości tensorów Ramana wyglądałby następująco [82]:

$$\begin{aligned}\mathcal{R}(A'_1) &= \begin{pmatrix} a' & 0 & c' \\ 0 & b' & 0 \\ c' & 0 & d' \end{pmatrix} \\ \mathcal{R}(E'') &= \begin{pmatrix} 0 & e' & 0 \\ e' & 0 & f' \\ 0 & f' & 0 \end{pmatrix} & \mathcal{R}(E'') &= \begin{pmatrix} g' & 0 & h' \\ 0 & 0 & 0 \\ h' & 0 & i' \end{pmatrix} \\ \mathcal{R}(E') &= \begin{pmatrix} j' & 0 & l' \\ 0 & k' & 0 \\ l' & 0 & m' \end{pmatrix} & \mathcal{R}(E') &= \begin{pmatrix} 0 & n' & 0 \\ n' & 0 & o' \\ 0 & o' & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Zależności intensywności modów w funkcji kąta θ wyrazić można poprzez równania:

$$\begin{aligned}I(A'_1) &\sim |a'|^2 \cos^2 \theta \\ I(E'') &\sim |e'|^2 \sin^2 \theta + |g'|^2 \cos^2 \theta \\ I(E') &\sim |n'|^2 \sin^2 \theta + |j'|^2 \cos^2 \theta\end{aligned}$$

Jak widać z powyższych rozważań stosowanie różnych konfiguracji pomiarowych jest konieczne do prowadzenia dogłębnych badań pełnego wachlarza modów fononów aktywnych ramanowsko wykorzystując przy tym zasady doboru polaryzacji.

Należy zaznaczyć, że przedstawione powyżej tensory Ramana odnoszą się do kryształów o strukturze **2H**, jakimi są związki s-TMD. W materiałach o innej symetrii paramestry macierzy różnią się od siebie, a ich podsumowanie można znaleźć w pracy [81].

Rozpraszanie Ramana może zachodzić gdy energia padającego fotonu nie jest wystarczająco duża, aby wygenerować przejście elektronowe do rzeczywistego stanu wzbudzonego. Elektrony, które pochłaniają promieniowanie, wzbudzone są do stanu wirtualnego. Sytuacja komplikuje się, gdy energia lasera pobudzającego odpowiada energii przejść elektronowych w badanym materiale. Prawdopodobieństwo zajścia zjawiska rozpraszania zmienia się o kilka rzędów wielkości, a proces ten nazywany jest rezonansowym rozpraszaniem Ramana. Natężenie rozproszonego promieniowania jest wprost proporcjonalne do liczby cząsteczek rozpraszających, wobec czego proces ten generuje znacznie większą intensywność sygnału w porównaniu z nierezonansowym efektem Ramana. Widma rezonansowego rozpraszania Ramana charakteryzują się bogatszą strukturą linii spektralnych. Dodatkowo technika ta może służyć do analizy własności energetycznych

materiałów poprzez badania międzypasmowych przejść elektronowych. Obszar częstotliwości, w którym przeprowadza się większość rezonansowych eksperymentów Ramana, zwykle obejmuje energię przejść elektronowych, gdzie dochodzi do absorpcji padających fotonów. Przejściom tym może towarzyszyć absorpcja lub emisja fononów. Wówczas pojawia się pytanie, czy obserwowane rozproszone światło jest efektem rezonansowego rozpraszania Ramana lub tzw. gorącą luminescencją wzbudzonych nośników spontanicznie emitujących wspomaganych emisją lub absorpcją jednego lub więcej fononów. [71] Jest to interesujące zagadnienie będące często przedmiotem dyskusji w środowisku badaczy. [80] Trzeba zauważyć, że rozstrzygnięcie tej kwestii wymagałoby pomiarów rozdzielonych w czasie, umożliwiających obserwację różnic w czasach relaksacji procesów związanych z obydwoma procesami. [83] Ze względu na złożoność tego problemu w rozprawie doktorskiej założono, że wszystkie obserwowane wyniki w tego typu eksperymencie związane są z rozpraszaniem Ramana.

Rozdział 5

Metody doświadczalne

W tym rozdziale szczegółowo opisano proces przygotowania próbek oraz wykorzystywane układy eksperymentalne. W pierwszej części wyjaśnione zostały techniki dwuetapowej mechanicznej eksfoliacji oraz tzw. „suchego” transferu z wykorzystaniem warstw polimerowych. W drugiej części rozdziału przedstawiono opis wzorcowego układu eksperymentalnego. Wyniki zawarte w pracy uzyskano przy wykorzystaniu kilku układów pomiarowych dostępnych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz Narodowym Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych francuskiego Krajowego Centrum Badań Naukowych w Grenoble, Francja.

5.1 Wytwarzanie próbek

Wszystkie warstwy opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej otrzymano za pomocą eksfoliacji mechanicznej z kryształów objętościowych na drodze niedeterministycznego oraz deterministycznego transferu materiału na odpowiednie podłoża. Ze względu na ich stosunkowo szybką degradację, pomiędzy pomiarami próbki przechowywano w próżni. [84, 85] W celu potwierdzenia zaobserwowanych efektów wykonano wiele serii próbek, na których uzyskano te same wyniki.

5.1.1 Eksfoliacja mechaniczna

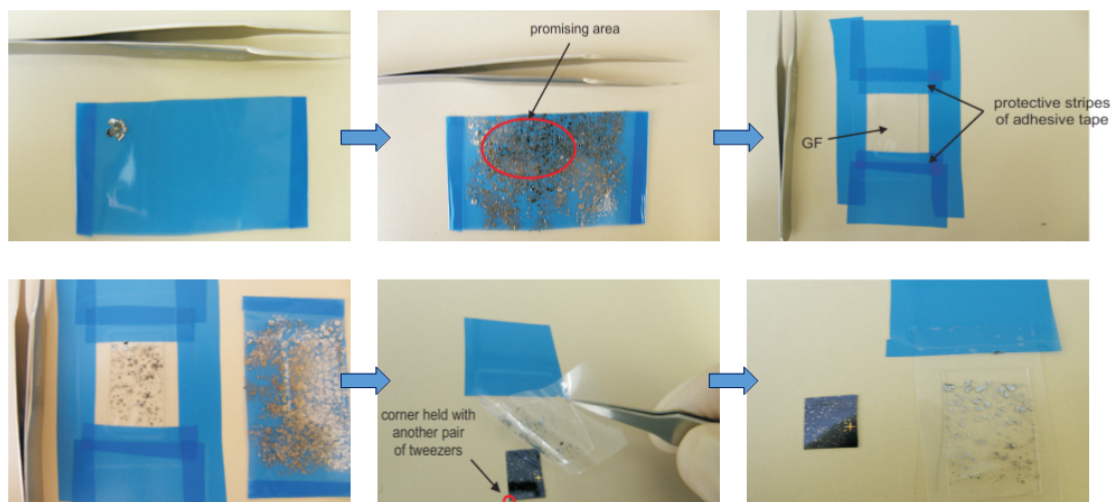
Badane płatki MoTe_2 otrzymano przy użyciu zmodyfikowanej techniki „*scotch-tape*” (opisanej w rozdziale 3) opracowanej przez dr. Karola Nogajewskiego. Jako wyjściowy materiał objętościowy wykorzystano syntetyczne kryształy zakupione w firmie HQ Graphene. Dążąc do jak najlepszej jakości otrzymywanych płatków oraz do zminimalizowania zanieczyszczenia próbek pozostałościami kleju z taśmy, zastosowano technikę dwuetapowej eksfoliacji z wykorzystaniem taśmy technologicznej typu *back-grinding* (firmy

Microworld F07-F09) oraz komercyjnie dostępnych warstw elastomerowych (Gel-Pak X4) wykonanych z polidimetylosiloksanu (PDMS). Procedurę wytwarzania próbek, przedstawioną na rysunku 5.1, można podsumować w następujących krokach:

1. Nałożyć kawałek kryształu na taśmę adhezyjną.
2. Złożyć taśmę, delikatnie dociskając kryształ, aby zagwarantować jego dobre przylgnięcie, jednocześnie nie niszcząc jego powierzchni.
3. Rozłożyć taśmę.
4. Ostrożnie zdjąć kryształ z taśmy, tak by na taśmie nie pozostała nadmierna ilość materiału.
5. Nałożyć kolejną taśmę adhezyjną na pierwszą taśmę bądź złożyć ten sam kawałek taśmy i delikatnie ją docisnąć w miejscu gdzie znajduje się materiał.
6. Powoli odkleić taśmę.
7. Powtórzyć punkty 5-6 w celu równomiernego rozprowadzenia materiału po taśmie.
8. Taśmę przykleić do warstwy elastomerowej dociskając palcem przez około dwie minuty, starając się zapewnić równomierny nacisk na całej ich powierzchni.
9. Pozostawić taśmę w kontakcie z elastomerem na minimum pięć minut.
10. Energicznym ruchem szybko odkleić taśmę adhezyjną w celu zapewnienia przylgnięcia materiału do warstwy elastomerowej.
11. Warstwę elastomerową nałożyć na oczyszczone podłoże krzemowe pokryte warstwą tlenku krzemu (Si/SiO_2).
12. Bardzo powolnym ruchem odkleić warstwę elastomerową zapewniając przylgnięcie materiału do podłoża.

Ważnym elementem przygotowania próbek jest również przygotowanie odpowiednio oczyszczonych podłoży. W tym celu pocięte kawałki wafla krzemowego pokrytego 90 nm warstwą tlenku krzemu ($\text{Si}/(90 \text{ nm}) \text{SiO}_2$) były czyszczone w acetonie przez 10 minut z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej, następnie płukane przez 5 minut w izopropanolu oraz wodzie dejonizowanej. Po płukaniu podłoże było dokładnie suszone sprężonym azotem oraz wygrzewane na laboratoryjnej płycie grzewczej w temperaturze minimum 200°C . W przypadku, gdy eksfoliacja odbywała się istotnie później (np. kolejnego dnia) niż czyszczenie podłoży, tuż przed doprowadzeniem ich do kontaktu z warstwą elastomerową były one dodatkowo wygrzane w temperaturze minimum 200°C .

W porównaniu ze standardową techniką „*scotch-tape*”, opisaną w rozdziale 3, ta zmodyfikowana wersja zapewnia mniejszą ilość materiału nałożonego na podłoże oraz większy rozmiar przeniesionych płatków.



RYSUNEK 5.1: Zdjęcia zmodyfikowanej techniki „*scotch-tape*” stosowanej do eksfoliacji mechanicznego kryształów warstwowych opracowanej przez dr. Karola Nogajewskiego. Kolejne etapy opisano w tekście.

5.1.2 Deterministyczny transfer stemplem PDMS

W celu wytworzenia heterostruktur dwuwymiarowych kryształów van der Waalsa, stosuje się technikę deterministycznego transferu opartą na pracy [62]. Technika ta wykorzystuje warstwy elastomerowe jako „stempel” do deterministycznego przenoszenia danego płatek na określone przez użytkownika miejsce na powierzchni próbki, np. na płatek innego materiału lub element wzoru litograficznego takiego jak dziurka aby wytworzyć swobodnie zawieszony platek. Wykonanie tego typu procedury możliwe jest dzięki lepkością elastomerowej warstwy [86] oraz dzięki temu, że materiał chętniej przylega do powierzchni próbki, niż do stempla [62].

Deterministyczny transfer wykorzystuje zmodyfikowaną technikę „*scotch-tape*” opisaną powyżej, z wyjątkiem tego, że losowe przeniesienie płatków jest zastępowane przez pozycjonowanie i przeniesienie danego płatek na powierzchnię docelową za pomocą nasświetlarki fotolitograficznej umożliwiającej centrowanie z pomocą mikroskopu (*Suss MJB3 Mask Aligner*). Taki komercyjny system ma tę zaletę, że może być zoptymalizowany pod kątem dokładnego ustawienia w rozdzielczości sub-mikrometrowej.

Tę technikę można podsumować w kolejnych krokach:

1. Wyeksfoliować kryształ na stemple z warstwy elastomerowej zgodnie z etapami od 1 do 10 zmodyfikowanej techniki „*scotch-tape*” (patrz punkt 5.1.1). Przed wykorzystaniem warstwy elastomerowej należy ją umieścić na szkiełku mikroskopowym.
2. Zidentyfikować i zlokalizować interesujący platek na powierzchni stempla wykorzystując kontrast optyczny pod mikroskopem optycznym.

3. Umieścić docelowe podłoże w naświetlarce fotolitograficznej, przyklejając je do elementu transferującego dwustronną taśmą klejącą. Podłoże docelowe jest najpierw przygotowywane np. poprzez eksfoliację mechaniczną i wybranie odpowiedniego płátka innego materiału lub fotolitografię.
4. Przy pomocy taśmy dwustronnej zamontować na miejscu maski litograficznej szkiełko mikroskopowe, które musi być zorientowane stemplem do dołu.
5. Odnaleźć i wyrównać płatek nad określonym miejscem na podłożu.
6. Powoli doprowadzić do kontaktu ewentualnie korygując położenie płátka i podłoża.
7. Pozostawić warstwę elastomerową w kontakcie na minimum pięć minut.
8. Powoli odkleić stempel od podłoża.

Heterostruktury wykonywane opisaną techniką należy wykonywać stosunkowo szybko, ponieważ pozostawienie poszczególnych warstw osobno wprowadza ryzyko ich utleniania i zanieczyszczenia, co prowadzi do gorszej jakości kontaktu między różnymi materiałami kolejno układanych płatków.

5.2 Układ eksperymentalny

Wszystkie próbki wykonane przy użyciu technik opisanych w poprzednim rozdziale były badane z wykorzystaniem pomiarów spektroskopii rozpraszania Ramana. Idea tych badań opiera się na wykorzystaniu lasera do oświetlenia cienkich warstw MoTe_2 , a następnie pomiarze widma rozpraszania Ramana przy użyciu spektrometru wyposażonego w czuły detektor światła. W technice tej jednym z najbardziej istotnych elementów udanego pomiaru jest jakość wiązki pobudzającej. Zapewnienie dużej monochromatyczności oraz intensywności promieniowania umożliwia prowadzenie precyzyjnych badań tą techniką. W tym celu stosuje się filtry optyczne do selektywnego przepuszczania światła w danym zakresie energii. Przykładowy schemat układu doświadczalnego przedstawiono na rysunku 5.2. Zasadniczym elementem układu jest źródło światła laserowego. Konkretnie źródła stosowane w pracy zostaną przedstawione w dalszej części.

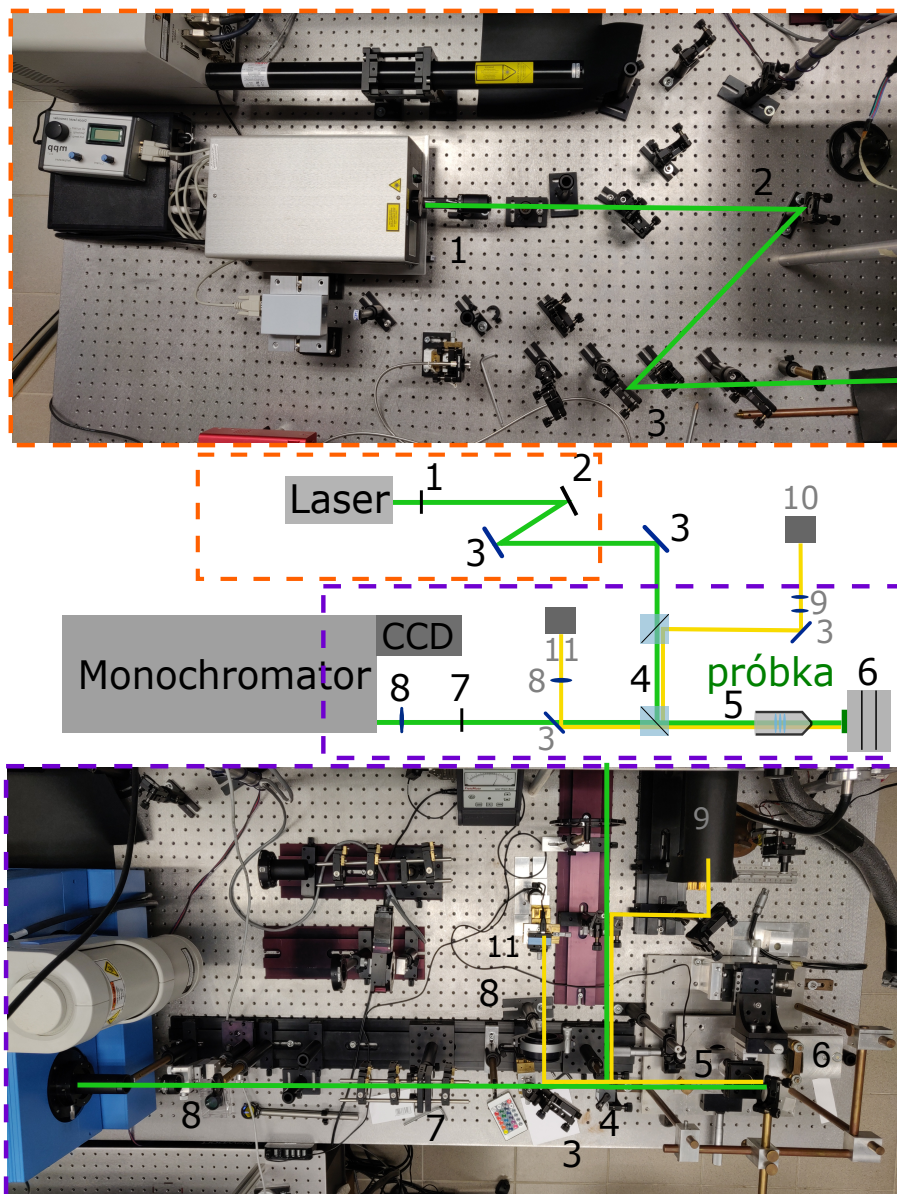
W ogólności układy doświadczalne do pomiarów spektroskopowych składają się z elementów optycznych takich jak zwierciadła (oznaczone cyfrą 3 na rysunku 5.2) oraz płytki światłodzielnące (4), kierujące wiązkę przez obiektyw (5) na próbkę oraz soczewkę (8), zapewniających skupienie światła padającego na szczelinę monochromatora. Światło następnie jest rejestrowane przez kamerę CCD (z angielskiego *Charge Coupled Device*) a sygnał przetwarzany przez komputer. Pomiaru wykonywane w takim układzie charakteryzują się geometrią wsteczną, co oznacza, że światło rozproszone jest zbierane przez obiektyw pod kątem 180° względem światła padającego. W związku z tym w wiązkę

rozproszonej większość światła stanowi światło o energii lasera pobudzającego, pochodzące z pasma Rayleigha. Rejestracja sygnału Ramana była możliwa przez zastosowanie filtrów optycznych, przepuszczających dłuższe fale a odbijające krótsze, są to tzw. filtry *longpass* (7). Położenie krawędzi transmisji takiego filtra określa zakres mierzonej energii, standardowo od ok. 100 cm^{-1} od linii lasera. Przy wykonywaniu pomiarów modów niskoenergetycznych, lub badaniu pasma anty-Stokesa, konieczne jest zastosowanie dodatkowych metod umożliwiających wycięcie z widma jak największej ilości pasma Rayleigha pochodzącego od lasera wzbudzającego. Dwa najczęściej stosowane rozwiązania, wykorzystywane również w przeprowadzonych badaniach, są związane z użyciem specjalistycznego spektrometru albo zestawu filtrów Bragga (na rysunku 5.2 oznaczone cyfrą 7). W pierwszym przypadku aparatura pomiarowa wyposażona jest w zestaw trzech siatek dyfrakcyjnych, które pracują w tzw. modzie *subtractive*. Dwie pierwsze siatki są stosowane do blokady pasma Rayleigha, a dopiero ostatnia siatka jest wykorzystywana w konfiguracji standardowego spektrometru. Druga metoda opiera się na zestawie trzech filtrów Bragga typu *notch*, których widmo odbicia jest bardzo wąskie, rzędu $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$, co pozwala na efektywne odbicie pasma Rayleigha. Układ pomiarowy dodatkowo jest wyposażony w podgląd próbki, co umożliwia dokładną identyfikację badanych struktur. W tym celu stosuje się białe światło, którego źródłem jest lampa halogenowa (10). Aby uzyskać równoległą wiązkę użyto soczewek dwuwypukłych (9). Następnie światło kierowane jest na próbkę poprzez zwierciadła (3) oraz płytki światłodzielnice (4). Odbita wiązka od próbki trafia na standardową kamerę mikroskopową (11), podłączoną do komputera.

Kolejnym krokiem jest dostosowanie długości fali światła pobudzającego, która standardowo jest dobierana pod względem wielkości przerwy energetycznej badanego półprzewodnika. W badaniach spektroskopowych rozróżnia się dwa reżimy pomiarowe: rezonansowy i nierezonansowy. Najczęściej terminy te łączone są z oddziaływaniem z ekscytonami. Po przeprowadzeniu serii pomiarów, wyniki, opisywane w pracy, o charakterze rezonansowym uzyskuje się poprzez dostrojenie energii lasera do przejść pasmowych o dużej gęstości stanów elektronowych. Wyniki prezentowane w tej pracy uzyskano za pomocą oświetlania próbek laserami pracy ciągłej o energii emisji:

- 2.41 eV ($\lambda = 514.5\text{ nm}$) – laser gazowy, cząstkami aktywnymi są jony Ar^+ ,
- 2.33 eV ($\lambda = 532\text{ nm}$) – laser neodymowy na kryształach granatu aluminowo-ityrowego,
- 1.98 eV ($\lambda = 626.3\text{ nm}$) – laser barwnikowy, ośrodkiem czynnym jest barwnik DCM,
- 1.96 eV ($\lambda = 632.8\text{ nm}$) – helowo-neonowy laser gazowy o działaniu ciągłym,
- 1.91 eV ($\lambda = 647\text{ nm}$) – jonowy laser argonowo-kryptonowy,
- 1.58 eV ($\lambda = 785\text{ nm}$) – laser półprzewodnikowy.

Moc lasera (niezależnie od energii emisji) utrzymywana była poniżej $100 \mu\text{W}$, aby uniknąć lokalnego grzania próbek oraz uszkodzenia badanych warstw.



RYSUNEK 5.2: (a) Schemat oraz zdjęcia podstawowego układu eksperymentalnego służącego do pomiaru rozpraszania Ramana na cienkich warstwach MoTe_2 . Oznaczenia numeryczne: 1 – filtr pasmowy, 2 – filtr pasmowy Bragga, 3 – zwierciadła, 4 – płytka światłodzielną, 5 – obiektyw optyczny, 6 – stolik z przesuwami w trzech osiach xyz , 7 – filtr pasmowozaporowy lub zestaw filtrów Bragga, 8 – soczewka, 9 – soczewki dwuwypukłe, 10 – lampa halogenowa, 11 – kamera mikroskopowa.

Pomiary w funkcji temperatury były wykonywane z wykorzystaniem helowych kriostatów przepływowych, które umożliwiały pomiary od temperatury wrzenia ciekłego helu ($T = 4.2 \text{ K}$) do temperatury pokojowej ($T = 300 \text{ K}$).

Rozdział 6

Identyfikacja modów fononowych ditellurku molibdenu

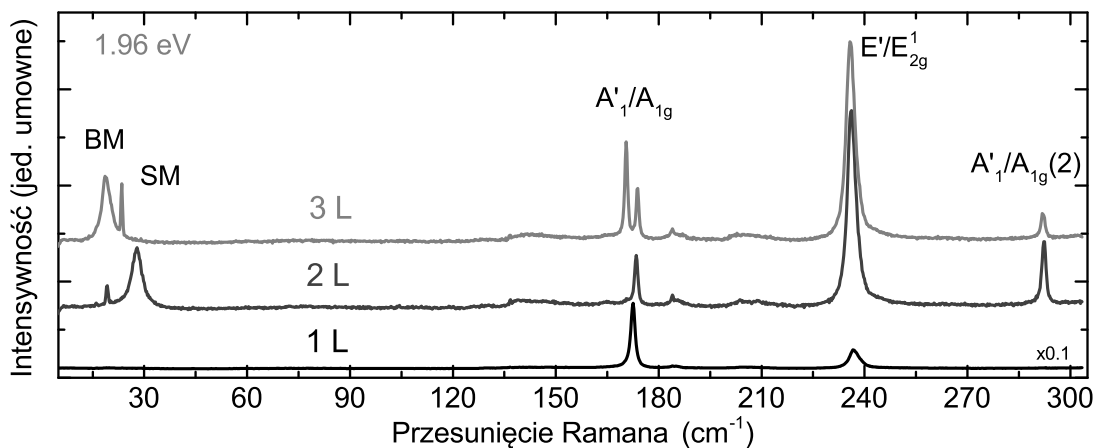
W tym rozdziale przeprowadzono analizę widm rozpraszania Ramana w celu identyfikacji charakterystycznych modów fononów w MoTe_2 . Przedstawione wyniki omówione są w kontekście analizy symetrii drgań zaprezentowanej w rozdziale 4.

Nieredukowalne reprezentacje modów fononowych dla jedno-, dwu-, N -warstwowych oraz objętościowego MoTe_2 zostały pokazane w tabeli 6.1. Pogrubione symbole oznaczają aktywne mody Ramana, które mogą być zaobserwowane w widmach pomiarowych. Należy zwrócić uwagę na drgania o symetrii E_{1g} oraz E'' , które są modami aktywnymi ramanowsko, ale do obserwacji w geometrii rozpraszania wstecznego wymagają aby pole elektryczne fali padającej było prostopadłe do płaszczyzny warstw. [81] Niestety nie jest to możliwe w większości eksperymentów przedstawionych w tej pracy, do ich obserwacji niezbędna jest konfiguracja, w której warstwy będą równoległe do kierunku rozchodzenia się światła. Symbolem B oznaczone są symetrie nieaktywne, natomiast pozostałe niepogrubione mody są aktywne w podczerwieni.

Charakterystyczne widma mierzone na płatkach o grubości jednej, dwóch oraz trzech warstw MoTe_2 przedstawiono na rysunku 6.1. W widmie widocznych jest wiele linii spektralnych, które można przypisać do teoretycznych przewidywań opisanych we wcześniejszych częściach pracy. W celu jednoznacznej identyfikacji obserwowanych pików przeprowadzono pomiary widm rozpraszania Ramana z rozdzielczością polaryzacyjną. Jak opisano w rozdziale 4 mody poza-płaszczyznowe nie będą widoczne w przypadku pomiaru w konfiguracji $\mathbf{XY}$. W pierwszym kroku omówione zostaną niskoenergetyczne mody, inaczej nazywane modami międzywarstwowymi. Odpowiadają one przemieszczaniom całych warstw (trzech warstw atomowych) względem siebie w płaszczyźnie podstawowej. Dzieli się je na mody ścinające (SM – z angielskiego *shear mode*) i oddychające (BM – z angielskiego *breathing mode*).

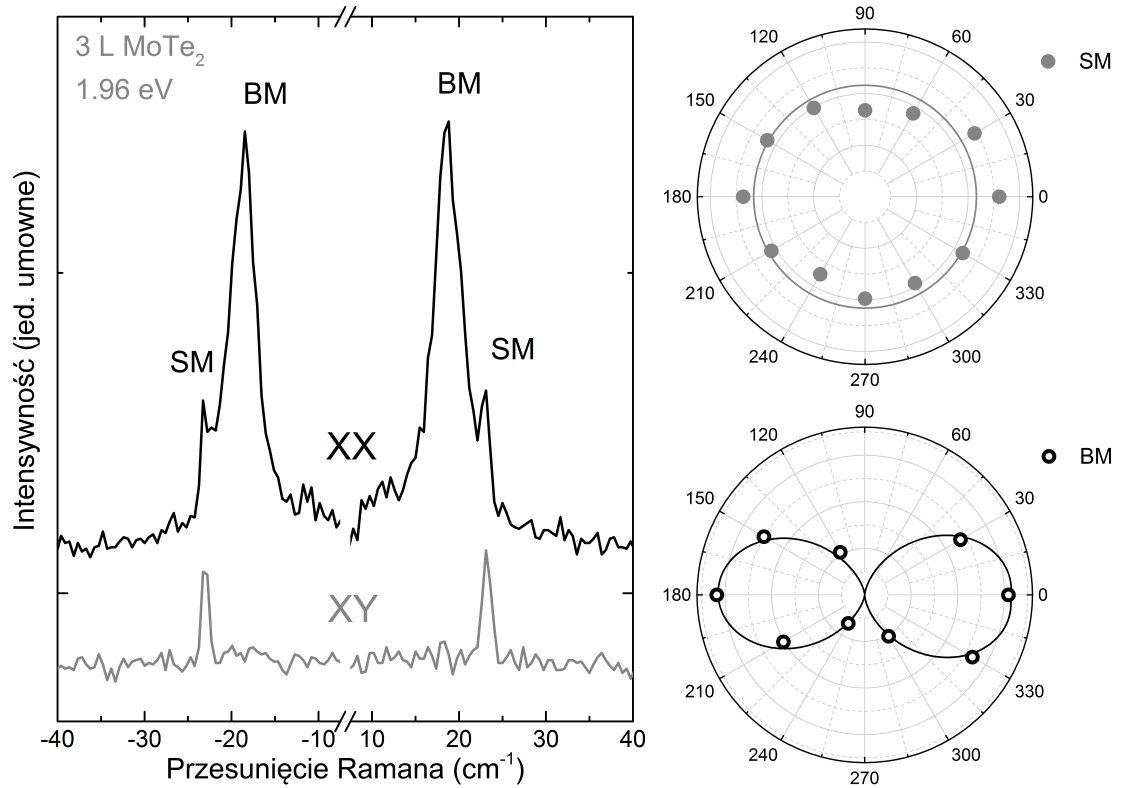
TABLICA 6.1: Nieredukowalne reprezentacje optycznych modów fononowych warstw MoTe_2 . Pogrubione symbole oznaczają mody aktywne ramanowsko. Skrótami SM, BM oznaczono odpowiednio mody ścinające i oddychające. [87, 88]

Ilość warstw	Niskoenergetyczne		Wysokoenergetyczne			
	SM	BM	płaszczyznowe		poza-płaszczyznowe	
	$\leq 40 \text{ cm}^{-1}$	$\leq 40 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 120 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 240 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 170 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 290 \text{ cm}^{-1}$
1 L	–	–	E''	E'	A'_1	A''_2
2 L	E_g –	A_{1g} –	E_{1g} E_u	E_{2g}^1 E_u	A_{1g} A_{2u}	A_{1g} A_{2u}
nieparzyste	$\frac{N-1}{2} E'$	$\frac{N-1}{2} A'_1$	$\frac{N-1}{2} E'$	$\frac{N+1}{2} E'$	$\frac{N+1}{2} A'_1$	$\frac{N-1}{2} A'_1$
	$\frac{N-1}{2} E''$	$\frac{N-1}{2} A''_2$	$\frac{N+1}{2} E''$	$\frac{N-1}{2} E''$	$\frac{N-1}{2} A''_2$	$\frac{N+1}{2} A''_2$
parzyste	$\frac{N}{2} E_g$	$\frac{N}{2} A_{1g}$	$\frac{N}{2} E_g$	$\frac{N}{2} E_g$	$\frac{N}{2} A_{1g}$	$\frac{N}{2} A_{1g}$
	$\frac{N-2}{2} E_{1u}$	$\frac{N-2}{2} A_{2u}$	$\frac{N}{2} E_u$	$\frac{N}{2} E_u$	$\frac{N}{2} A_{2u}$	$\frac{N}{2} A_{2u}$
Materiał objętościowy	E_{2g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}^1	A_{1g}	B_{2g}^1
	–	–	E_{2u}	E_{1u}	B_{1u}	A_{2u}



RYSUNEK 6.1: Widma ramanowskie mono-, dwu- i trójwarstwy MoTe_2 mierzone temperaturze pokojowej w układzie o geometrii wstecznej. Widma są rozsunęte w pionie dla przejrzystości. Do pobudzenia próbek wykorzystano laser o energii 1.96 eV.

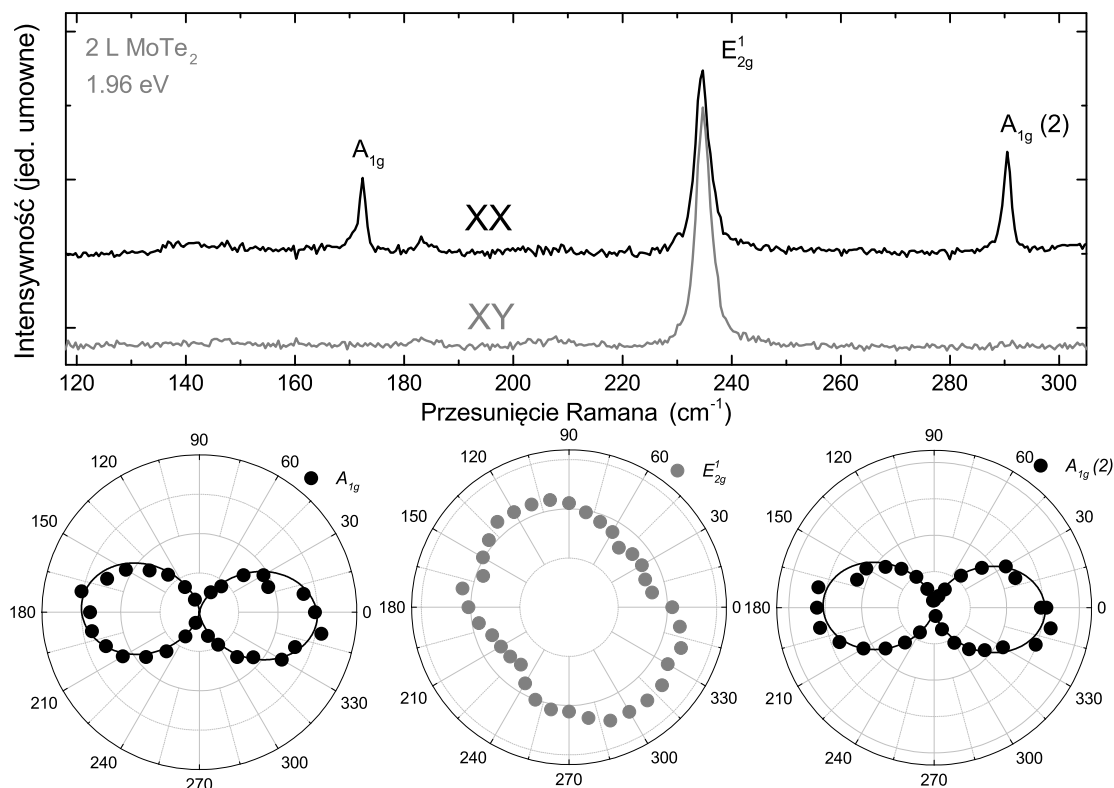
Rysunek 6.2 przedstawia przykładowe wyniki pomiarów rozpraszania Ramana w funkcji kąta detekcji pomiędzy płaszczyzną polaryzacji światła padającego a płaszczyzną polaryzacji światła rozproszonego, wykonane na próbce o grubości trzech warstw. W przypadku konfiguracji **XX** (gdzie kąt pomiędzy płaszczyznami polaryzacji światła padającego i rozproszonego wynosi 0°) w widmie widoczne są dwa piki, natomiast przy pomiarze w układzie typu **XY** (płaszczyzny polaryzacji światła padającego i rozproszonego są do siebie prostopadłe) zaobserwować można jedynie pik w wyższej energii. Wynik ten pozwala przypisać niżej energetyczną składową do symetrii A'_1 – poza-płaszczyznowego modu oddychającego (BM), a pik w wyższych częstościach przedstawia ruch ścinający warstw w płaszczyźnie podstawowej o symetrii E' (SM). Na rysunku 6.2 podsumowano



RYSUNEK 6.2: Widma Ramana oraz zależności kątowe niskoenergetycznych modów fononowych dla trzech warstw MoTe_2 .

wyniki w zależności od kąta detekcji poprzez narysowanie intensywności sygnału pochodzącego od poszczególnych modów w funkcji kąta pomiędzy płaszczyznami polaryzacji światła padającego i rozproszonego. Na ich podstawie można wyznaczyć zależność kątową obu modów, które zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami prowadzonymi w rozdziale 4, dla symetrii E' jest stała, a dla modu A'_1 jest proporcjonalna do $\cos^2 \theta$.

Pozostałe mody fononowe obserwowane w przedziale energetycznym od 120 cm^{-1} do 290 cm^{-1} odpowiadają drganiom atomów wewnątrz poszczególnych monowarstw. Spośród szeregu zbadanych struktur przedstawiono poniżej wyniki dla podwójnej (2 L) i potrójnej (3 L) warstwy MoTe_2 będących typowymi reprezentantami próbek o parzystej i nieparzystej liczbie warstw. Najpierw omówiona zostanie dwuwarstwa MoTe_2 , dla której widma Ramana w dwóch polaryzacjach **XX** oraz **XY** przedstawiono na rysunku 6.3. Pierwszym pikiem jakiego należałoby się spodziewać w widmie jest linia o symetrii E_{1g} w energii ok. 120 cm^{-1} . Jak wspomniano wcześniej przy omawianiu właściwości polaryzacyjnych poszczególnych modów, pik ten nie jest obserwowany w wynikach pomiarów wykonywanych w układzie o geometrii wstecznej, gdy światło rozchodzi się prostopadle do płaszczyzny próbki. [81] W przypadku konfiguracji polaryzacji **XX**, w wyższych energiach są widoczne trzy linie ramanowskie, podczas gdy w geometrii **XY** w widmie pozostaje jeden pik w okolicy 240 cm^{-1} . Gdy pomiary wykonane zostaną w zależności od kąta detekcji dodatkowo wyznaczyć można właściwości polaryzacyjne każdej linii. Jak widać, intensywności modów o energii ok. 170 cm^{-1} i 290 cm^{-1} charakteryzują się

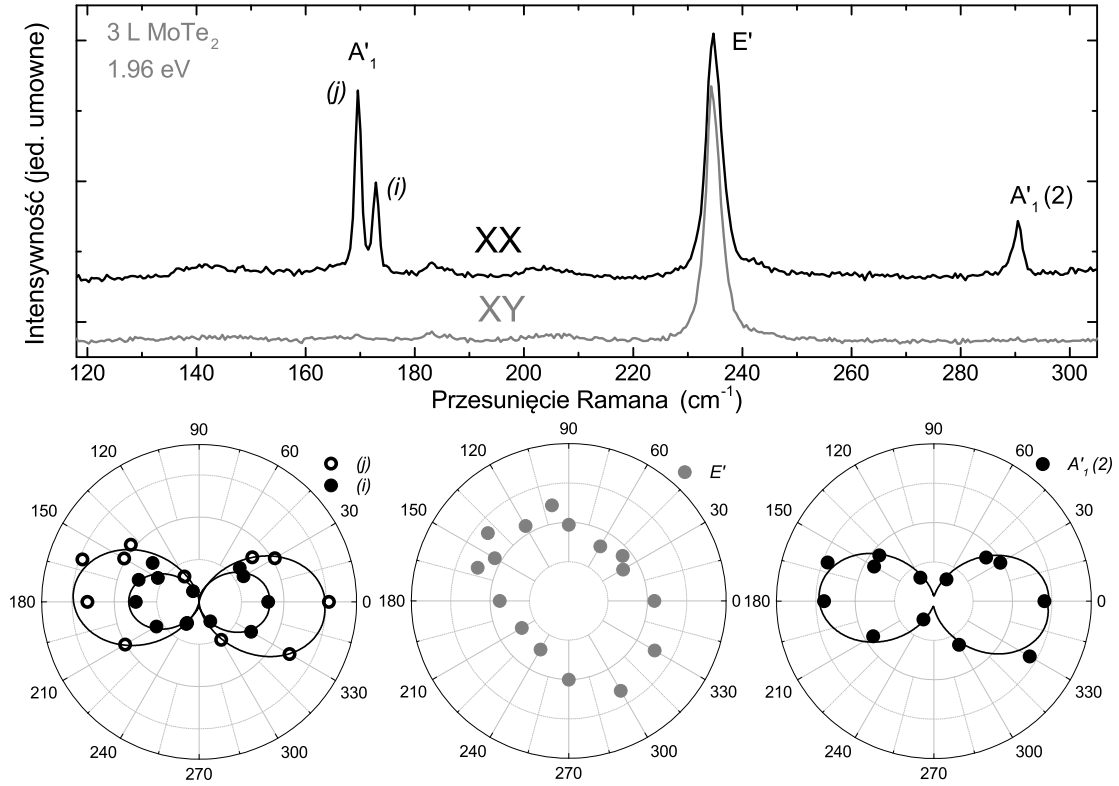


RYSUNEK 6.3: Widma Ramana oraz zależności kątowne intensywności wysokoenergetycznych modów fononowych dla dwóch warstw MoTe_2 .

jednakową zależnością kątową, którą wyrazić można poprzez $|a|^2 \cos^2 \theta$. Pik w okolicy 240 cm^{-1} jest obserwowany niezależnie od kąta detekcji, mimo widocznych niewielkich odchyień, które spowodowane są najprawdopodobniej błędem pomiaru. Ostatecznie, zarejestrowane linie ramanowskie można zidentyfikować jako:

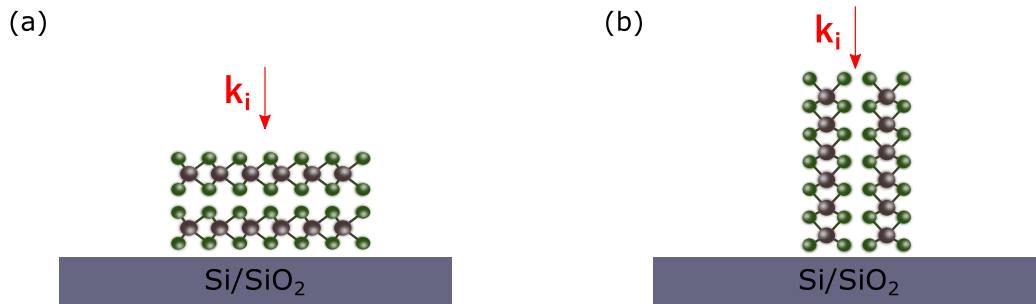
- A_{1g} - mod wewnątrzwarstwowy związany z ruchem atomów telluru względem atomów molibdenu wzdłuż osi c o energii ok. 170 cm^{-1} ;
- E_{2g}^1 - mod wewnątrzwarstwowy związany z ruchem atomów telluru i molibdenu w ich płaszczyznach podstawowych o energii ok. 240 cm^{-1} ;
- $A_{1g}(2)$ - mod wewnątrzwarstwowy związany z ruchem atomów telluru i molibdenu wzdłuż osi c o energii ok. 290 cm^{-1} (oznaczenie modu zmodyfikowano dodając (2) aby ułatwić jego identyfikację oraz rozróżnić od piku w okolicach 170 cm^{-1} związanym z drganiem o podobnej symetrii). Należy zwrócić uwagę, że mod ten wywodzi się z niaktywnego modu B_{2g}^1 w materiale objętościowym [88]. Nie jest on także obserwowany w monowarstwie.

Jak możemy zauważyć na rysunku 6.4 widma Ramana trójwarstwy są bardzo zbliżone do dwuwarstwy. Jak poprzednio, w obu konfiguracjach widoczny jest pojedynczy pik w



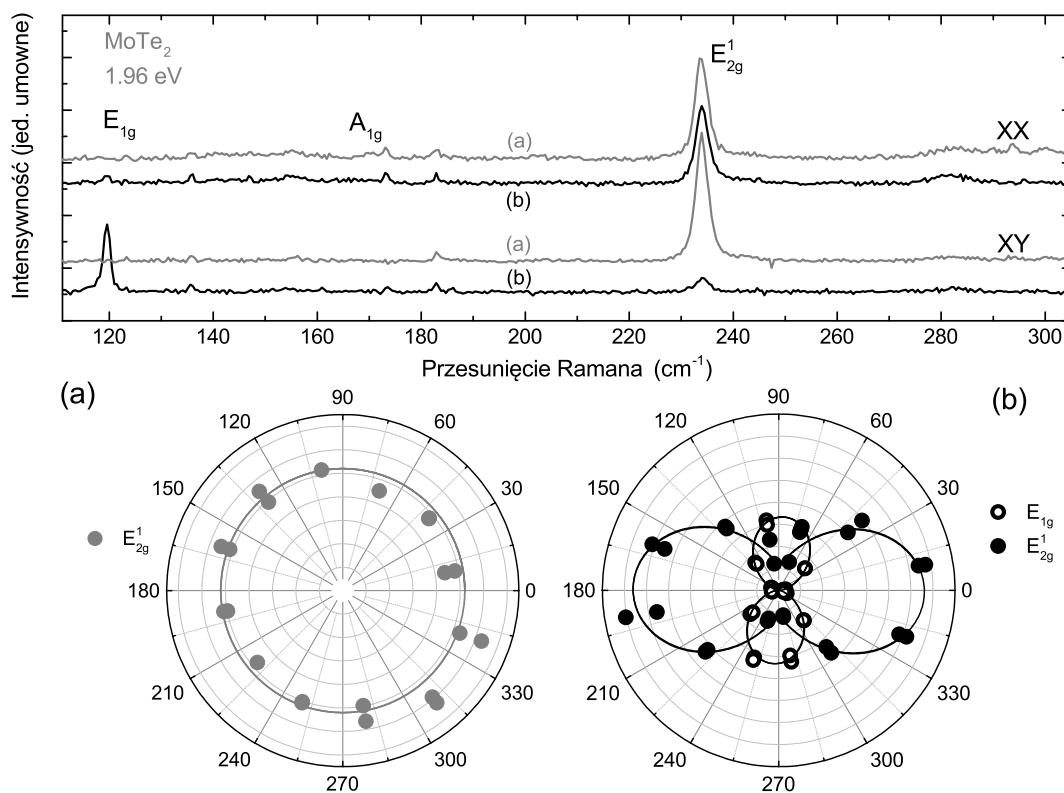
RYSUNEK 6.4: Widma Ramana oraz zależności kątowne intensywności wysokoenergetycznych modów fononowych dla trzech warstw MoTe₂.

energii ok. 240 cm^{-1} , który przypisano symetrii E' . Pozostałe piki widoczne są jedynie dla pomiarów wykonanych w konfiguracji **XX**, wobec czego przypisano je symetrii A'_1 . Najważniejszą różnicą pomiędzy wynikami dla różnej grubości materiału jest rozszczepienie modu o energii ok. 170 cm^{-1} , co zostanie szczegółowo opisane w następnym podrozdziale. Wyznaczone zależności kątowne potwierdzają rozpoznane symetrie modów. Oba drgania poza-płaszczyznowe charakteryzują się zmianą intensywności sygnału zbieranego w zależności od kąta padania światła, którą opisać można poprzez $|a|^2 \cos^2 \theta$. Pik odpowiadający ruchom atomów w płaszczyźnie (E') nie zmienia się w zależności od konfiguracji pomiarowej, z dokładnością do niepewności pomiarowej.



RYSUNEK 6.5: Schemat próbek wykonanych z materiału objętościowego, którego płaszczyzna podstawowa ułożona jest prostopadle (a) oraz równolegle (b) do kierunku rozchodzenia się światła.

W celu potwierdzenia zależności polaryzacyjnych modów fononowych o symetrii E_g , wykonano pomiary widm Ramana na próbkach z materiału objętościowego w dwóch ułożeniach, gdzie płaszczyzna podstawowa kryształu ustawiona była równolegle oraz prostopadle do kierunku rozchodzenia się światła, co symbolicznie zostało zaprezentowane na rysunku 6.5. Możliwe konfiguracje pomiarowe opisano w rozdziale 4 i zaprezentowano na rysunku 4.4(b)-(c). Tak przygotowany eksperyment pozwolił na obserwację modu E_{1g} , który jest aktywny ramanowsko gdy kierunek pola elektrycznego fali elektromagnetycznej jest prostopadły do płaszczyzny próbki. Gdy kryształ jest zorientowany prostopadle do kierunku rozchodzącego się światła (patrz rysunek 6.5(a)), widmo Ramana mierzone w obu polaryzacjach zdominowane jest przez mod E_{2g}^1 przy ok. 240 cm^{-1} , co przedstawiono na rys. 6.6. Intensywność pików jest stała, niezależnie od kąta detekcji. Gdy kryształ ułożony jest równolegle (6.5(b)) w konfiguracji polaryzacji typu **XX** widoczny jest jedynie mod E_{2g}^1 przy ok. 240 cm^{-1} , natomiast przy konfiguracji **XY** w widmie dominuje sygnał przy 120 cm^{-1} odpowiadający ruchowi atomów telluru w płaszczyźnie podstawowej. Odpowiada on drganiom o symetrii E_{1g} , które wcześniej ze względu na układ doświadczalny nie były obserwowane.

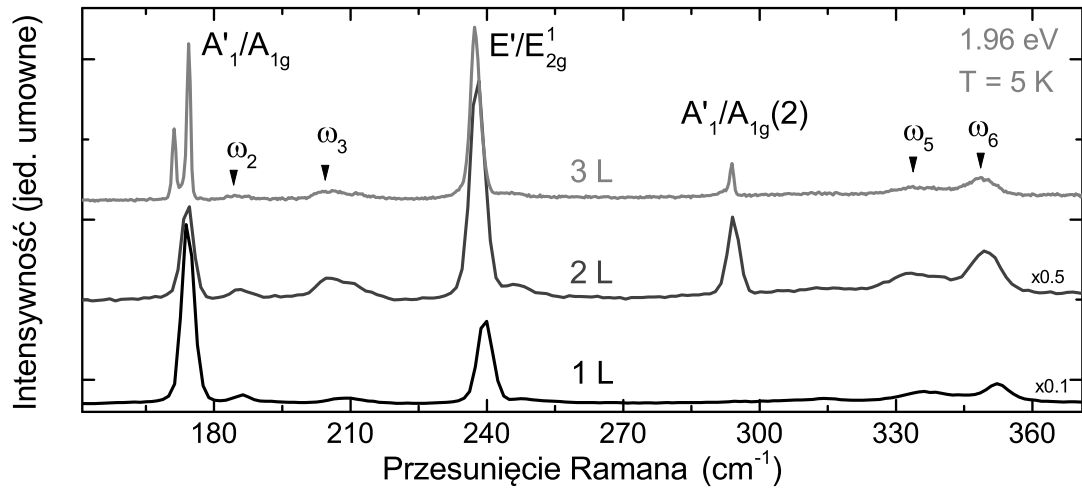


RYСУNEK 6.6: Widma Ramana oraz zależności kątowa wysoko energetycznych modów fononowych dla materiału objętościowego ułożonego równolegle oraz prostopadle do kierunku rozchodzenia się światła. Oznaczenia (a) i (b) odnoszą się do schematów ułożeń próbki z rysunku 6.5.

Uzyskany wynik potwierdza, że pomiar wykonano w konfiguracji schematycznie przedstawionej na rysunku 4.4(c), w którym występuje przesunięcie osi między płaszczyzną

podstawową próbki a światłem padającym. Nie udało się wytworzyć próbki schematycznie przedstawionej na rysunku 4.4(b). Spowodowane jest to utrudnioną techniką wykonywania próbek o takim ułożeniu. Jednak umożliwiło to obserwację zależności kątowych intensywności obu modów opisujących ruch atomów w płaszczyźnie podstawowej, proporcjonalną do $|a|^2 \sin^2 \theta + |b|^2 \cos^2 \theta$, jak policzono w rozdziale 4.

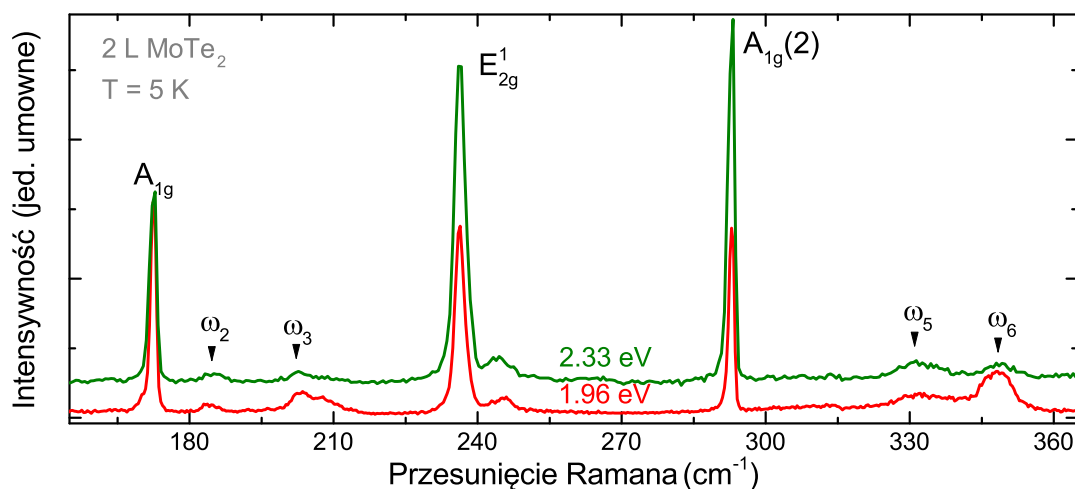
Analizując widma rozpraszania ramanowskiego należy zwrócić uwagę na szereg słabszych linii, które lepiej widoczne stają się na wynikach pomiarów prowadzonych w niskich temperaturach. Na rysunku 6.7 przedstawiono widma dla mono-, dwu- i trójwarstwy MoTe_2 zmierzonych w temperaturze 5 K, pobudzanych energią lasera 1.96 eV. W widmach oprócz poprzednio zidentyfikowanych pików dostrzec można wcześniej słabo widoczne szerokie pasma oznaczone odpowiednio: ω_2 , ω_3 , ω_5 i ω_6 . Nie mogą one być przypisane do procesów pierwszego rzędu, gdzie zaangażowany jest pojedynczy fonon. [88] Piki największą intensywność osiągają dla dwuwarstwy MoTe_2 , natomiast wraz ze wzrostem grubości próbki stają się one coraz słabsze. Mody te scharakteryzowano w pracy [47], opisującej rezonansowe efekty zachodzące w tellurku molibdenu. Wyniki te wskazują, że pomiary przy pobudzaniu energią 1.96 eV prowadzone są w reżimie rezonansowym. Jeśli energia wzbudzenia dostrojona jest do energii przejścia optycznego w okolicach punktu M, wzbudzonych jest tam wiele elektronów, które następnie mogą być rozproszone do nierównoważnych punktów M lub M' na drodze rezonansowych międzydolinowych oddziaływań elektron–fonon. Proces ten w połączeniu z oddziaływaniem elektron–foton prowadzi do zachodzenia tzw. podwójnie rezonansowego rozpraszania Ramana.



RYСУNEK 6.7: Widma ramanowskie mono-, dwu- i trójwarstwy MoTe_2 mierzone w temperaturze 5 K. Do pobudzania próbek wykorzystano laser o energii 1.96 eV.

W pracy [47] pochodzenie pików przypisano procesom obejmującym fonony z punktu M strefy Brillouina. Pik o energii ok. 190 cm^{-1} (ω_2) przypasowano do $E_{2g}^1(M) - TA(M)$, a energia ok. 200 cm^{-1} (ω_3) przypisana jest sumie $E_{1g}(M) + TA(M)$ lub $2LA(M)$. Dwie kolejne struktury obecne w wyższych częstościach to (ω_5): $2A_{1g}(M)$ lub $E_{2g}^1(M) +$

$TA(M)$ w energii ok. 330 cm^{-1} oraz (ω_6) : $E_{2g}^1(M) + LA(M)$ w energii ok. 350 cm^{-1} . [47] Należy zwrócić uwagę na zachowanie pędu w tych procesach. Ze względu na znikomy pęd fotonu całkowity pęd fononów emitowanych w omawianych procesach jest bliski zera. Zaobserwowane wzmocnienie sygnału w niskich temperaturach sugeruje, że przypisanie pasma ω_2 jako procesu różnicowego $E_{2g}^1(M) - TA(M)$ jest mało prawdopodobne, ze względu na małą liczbę dostępnych fononów temperaturze 5 K. Być może mod ω_2 należy przypisać do sumy $E_{1g}(M) + TA(M)$, wówczas wyżej energetycznie ω_3 należy powiązać z $E_{1g}(M) + LA(M)$. Rozumowanie to motywowane jest zależnością dyspersyjną fononów biorących udział w danych procesach. W obu przypadkach zarówno mod E_{1g} jak i fonony akustyczne TA i LA charakteryzują się bardzo małą dyspersją wzdłuż kierunku $\Gamma - M$, co prowadzi do dużej gęstości dostępnych stanów fononowych. Procesy z ich udziałem nie będą wykazywały dużej czułości na zmiany energii pobudzenia. Wynik ten można zaobserwować przy porównaniu widm mierzonych z energią lasera 1.96 eV i 2.33 eV w niskich temperaturach, przedstawionych na przykładzie dwuwarstwy MoTe_2 na rysunku 6.8. Niezależnie od energii pobudzenia mod ω_2 jest jednakowo widoczny, a jego kształt się nie zmienia. Ten sam efekt obserwowany jest dla pików ω_5 , proces ten angażuje fonony o tej samej symetrii.



RYСУNEK 6.8: Widma ramanowskie dwuwarstwy MoTe_2 mierzone w temperaturze 5 K. Do pobudzenia próbek wykorzystano laser o energii 1.96 eV i 2.33 eV.

Na podstawie wyników omówionych w tym rozdziale należy spodziewać się, że zarówno energia pobudzenia jak i temperatura mają ogromny wpływ na kształt widm rozpraszania Ramana. Zmiana tych parametrów umożliwia obserwację wielu złożonych efektów, których przykłady zostaną opisane w kolejnych rozdziałach.

Rozdział 7

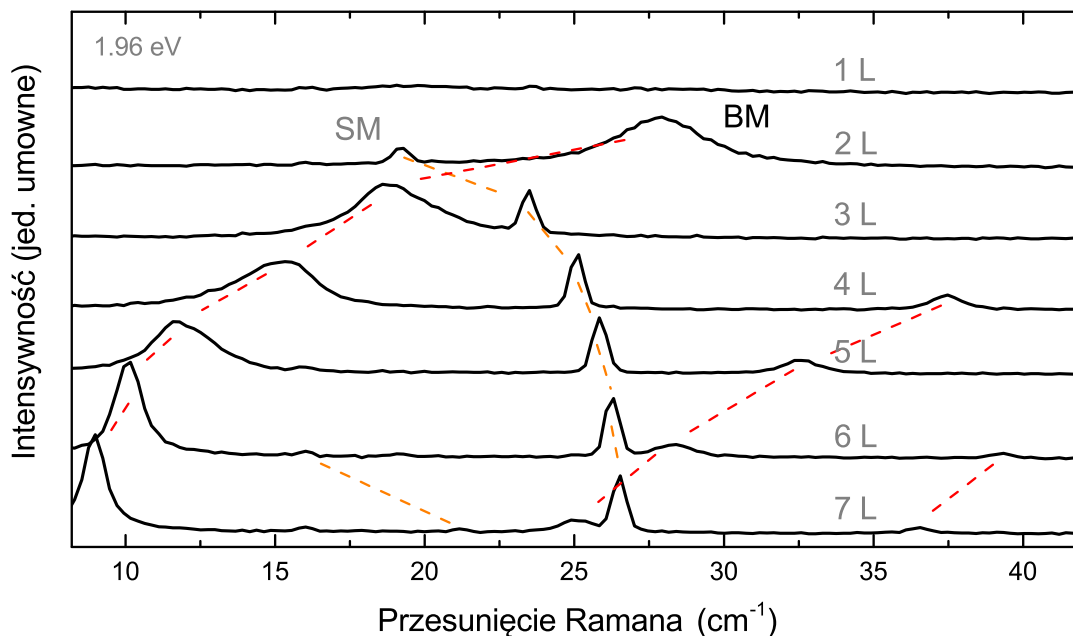
Wpływ grubości na rozpraszanie Ramana ditellurku molibdenu

W przypadku cienkich materiałów o grubości rzędu pojedynczych warstw atomowych zmiany ich wymiarów mają istotne wpływ na własności badanej próbki. Nie dziwi więc, że zmiana grubości MoTe_2 diametralnie zmienia dynamikę sieci krystalicznej, co obserwować można za pomocą pomiarów spektroskopii Ramana. W tym rozdziale opisane zostaną wyniki uzyskane dla próbek o różnej liczbie warstw otrzymanych poprzez mechaniczną eksfoliację. Analiza modów fononowych w MoTe_2 , omówiona w tym rozdziale została zaprezentowana w pracach [89, 90].

7.1 Mody międzywarstwowe

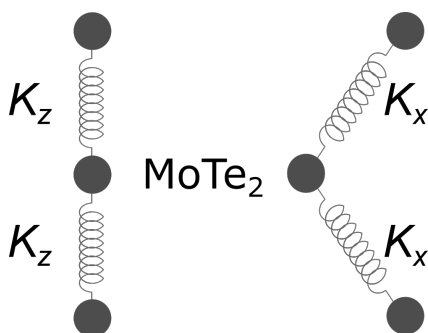
Mody międzywarstwowe, o których była mowa w poprzednim rozdziale, traktować można jako drgania sztywnych warstw, a do ich analizy najczęściej stosuje się model łańcucha liniowego. [87, 91, 92] Na rysunku 7.1 zebrano wyniki otrzymane dla płatków MoTe_2 o grubości od 1 do 7 warstw. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej wykorzystując do pobudzania laser o energii 1.96 eV. Pierwszą obserwacją jest brak pików w widmie monowarstwy MoTe_2 . Ze względu na charakter oddziaływań odpowiedzialnych za występowanie omawianych drgań ich widoczność może być oczekiwana dla próbek składających się z co najmniej dwóch warstw materiału. W widmie dwuwarstwy występują dwa wyraźne piki o energiach około 20 cm^{-1} i 27 cm^{-1} . Liczba widocznych pasm rośnie wraz z liczbą warstw (patrz rys. 7.1).

Na podstawie interpretacji widm zmierzonych ze zmienną polaryzacją – przedstawionej w poprzednim rozdziale – dla dwuwarstwy udało się zidentyfikować mod występujący



RYSUNEK 7.1: Niskoenergetyczne widma rozpraszania Ramana zmierzone w zależności od grubości warstw MoTe_2 w temperaturze pokojowej.

przy niższych częstościach jako drgania ścinające (SM) natomiast pik widoczny przy wyższych energiach odpowiada modowi oddychającemu (BM). Zwiększanie grubości materiału prowadzi do osłabiania ruchu warstw wzdłuż osi c kryształu, w wyniku czego energia modów oddychających maleje wraz ze wzrostem liczby warstw. Przeciwnie zachowanie wykazują drgania w płaszczyźnie podstawowej kryształu, których energia rośnie wraz ze wzrostem grubości próbki. Na podstawie wyników pomiarów z rozdzielczością polaryzacyjną oraz wcześniej wspomnianych trendów zachodzących dla poszczególnych drgań zaobserwowane pasma można pogrupować na gałęzie, należące do modów o charakterze BM lub SM.



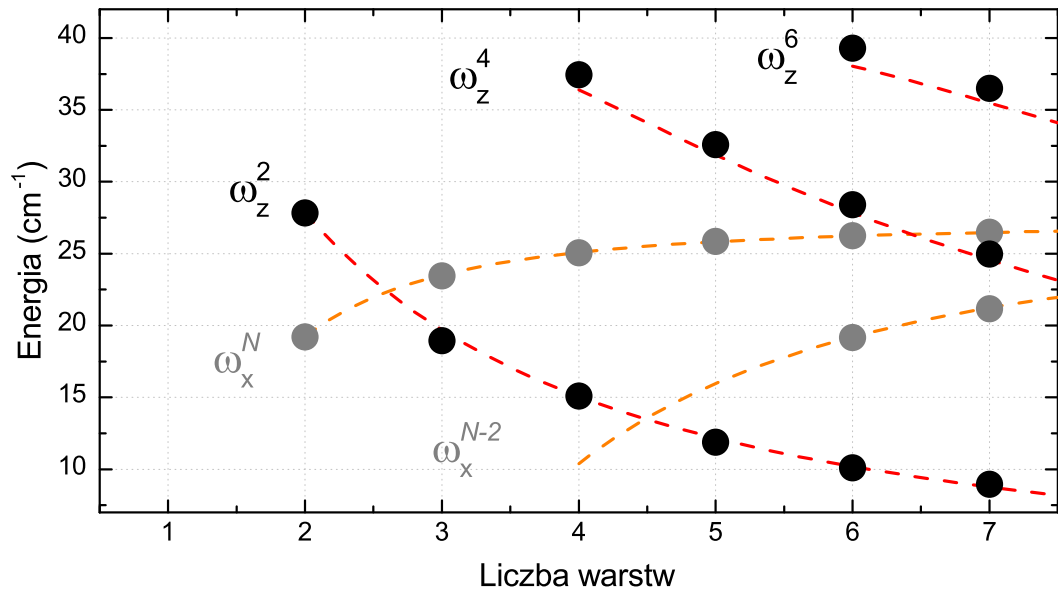
RYSUNEK 7.2: Schematyczne przedstawienie modelu łańcucha liniowego drgań międzywarstwowych.

Do przeprowadzenia analizy ewolucji energii drgań sieci krystalicznej związanych z modami międzywarstwowymi zastosowano model łańcucha liniowego. Pojedyncza warstwa atomowa reprezentowana jest przez μ – gęstość masy powierzchniowej atomów tworzących daną warstwę, w tym przypadku $\mu = 2 \cdot \mu_{\text{Te}} + \mu_{\text{Mo}}$. Model ten uwzględnia jedynie oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi warstwami. Ponadto, zakłada się, że stałe siłowe nie zależą od liczby warstw w strukturze. Oddziaływania te opisywane są przez stałe siłowe K_i , $i = x, z$, gdzie odpowiednio K_x oznacza siłę ścinającą a K_z siłę

rozciągającą materiał. Schematyczne przedstawienie modelu łańcucha liniowego zawarto na rysunku 7.2, gdzie każda kulka reprezentuje monowarstwę MoTe_2 . Zwykle w takim modelu przyjmuje się, że najniższa warstwa nie oddziałuje z podłożem [87]. Należy jednak zaznaczyć, że istnieje raport wskazujący na rolę oddziaływania z podłożem w przypadku cienkich warstw Bi_2Te_3 i Bi_2Se_3 [92], jak również zostanie to zaprezentowane dla heterostruktur $\text{MoTe}_2/\text{h-BN}$ w dalszej części rozdziału. Energię modów można wyrazić poprzez następującą zależność:

$$\omega_i^\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{2\pi^2\mu c^2} \left(1 - \cos \frac{(\alpha-1)\pi}{N}\right)}, \quad (7.1)$$

gdzie $\alpha = 2, 3, \dots, N$ określa kolejną gałąź ($\alpha = 1$ odpowiada modom akustycznym), $i = x, y$ oznacza rodzaj drgań, a c to prędkość światła.



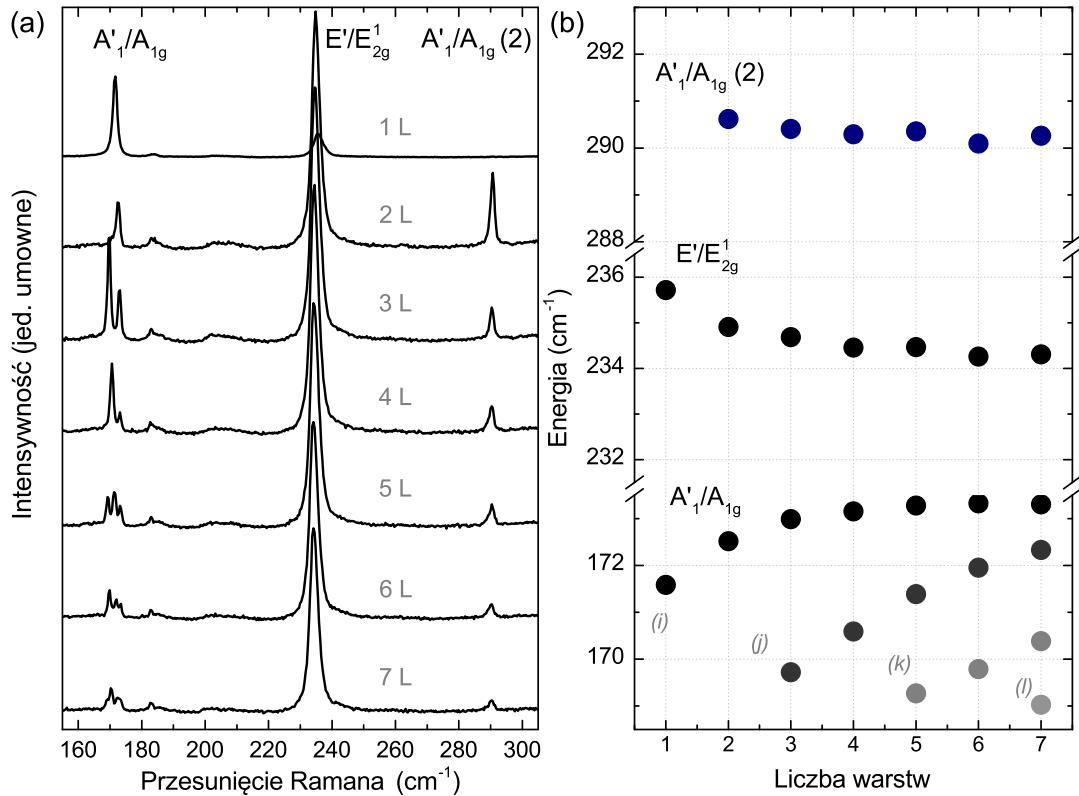
RYСУNEK 7.3: Ewolucja energii modów międzywarstwowych w temperaturze pokojowej w zależności od grubości warstw MoTe_2 .

W celu określenia energii pików SM oraz BM dla poszczególnych grubości MoTe_2 , widma przedstawione na rysunku 7.1 zostały dopasowane z wykorzystaniem funkcji Lorentza. Rysunek 7.3 przedstawia otrzymane wyniki energii pików w funkcji grubości warstw wraz z dopasowanymi krzywymi opisywanymi przez równanie 7.1. Poszczególne gałęzie oznaczono w przypadku modów oddychających przez ω_x oraz ω_z dla modów ścinających. Na rysunku 7.4 przedstawiono schematyczne ruchy warstw odpowiedzialne za poszczególne piki, w tym odpowiadające za mody nieaktywne ramanowsko.

Otrzymane wartości stałych siłowych wynoszą $K_x = 3.6 \cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$, $K_z = 7.5 \cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$, odpowiednio dla modów ścinających (SM) oraz oddychających (BM). Wynik ten jest zgodny z danymi raportowanymi przez inne grupy dla MoTe_2 [87, 93], co przedstawiono w

7.2 Mody wewnątrzwarstwowe

Widma rozpraszania Ramana w zakresie wyższych energii zawarto na rysunku 7.5(a). W tym zakresie obserwowane są trzy piki - dwa, które przyporządkowano do modów poza-płaszczyznowych o symetrii A_{1g}/A'_1 oraz płaszczyznowe drgania oznaczone E'/E_{2g}^1 . Po dopasowaniu poszczególnych pików za pomocą funkcji Lorentza na rysunku 7.5(b) przedstawiono zależność energii pików od grubości. Można zaobserwować dwa główne trendy. Zmniejszanie energii modów A_{1g}/A'_1 w okolicach 170 cm^{-1} wraz ze ścienianiem próbek, przeciwne zachowanie jest obserwowane dla modów E'/E_{2g}^1 , których energia rośnie gdy badany materiał jest cieńszy. W przypadku modów A_{1g}/A'_1 (2) w ok. 290 cm^{-1} , obserwowany jest wzrost energii modów w funkcji liczby warstw MoTe_2 . Zmiany energii pomiędzy tymi modami są stosunkowo małe. Wykorzystanie tego parametru do jednoznacznej identyfikacji grubości MoTe_2 nie dawałoby wiarygodnych rezultatów, co często jest stosowane w przypadku innych materiałów TMD, w szczególności MoS_2 . [98]



RYSUNEK 7.5: (a) Widma rozpraszania Ramana (b) ewolucja energii modów fononowych w temperaturze pokojowej w zależności od grubości warstw MoTe_2 .

Na podstawie widm przedstawionych na rys. 7.5(a) widać, że kształt linii uwzględniającej ruch atomów w płaszczyźnie podstawowej (E'/E_{2g}^1) nie zmienia się istotnie wraz ze zmianą liczby warstw. Intensywność modu praktycznie dla każdej próbki jest taka sama, a jak już wspomniano wcześniej, położenie linii przesuwają się nieznacznie w stronę niższych energii dla grubszych materiałów (zmiana ta zawiera się w około 1.5 cm^{-1}). Znacznie bardziej czułe na zmienną grubość są mody poza-płaszczyznowe. Uważa się,

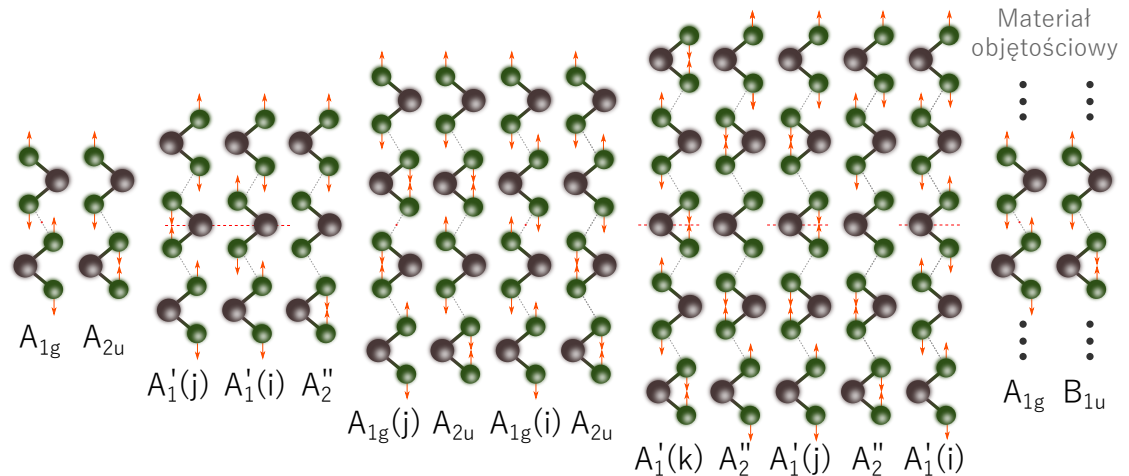
że wraz ze wzrostem grubości, na ruch atomów w płaszczyźnie podstawowej wpływają dalekozasięgowe międzywarstwowe oddziaływania Coulomba pomiędzy atomami molibdenu z powodu tensora dielektrycznego. Z drugiej strony, mody, w których drgania atomów zachodzą wzdłuż osi c kryształu, są mniej podatne na oddziaływania międzywarstwowe, natomiast silniej odczuwają wpływ zanieczyszczeń w postaci adsorbatów na powierzchni materiału i domieszkowanie. [99] Jak widać na rysunku 7.5(a), dla płatków składających się z co najmniej trzech warstw występuje też wyraźne rozszczepienie modu w okolicach 170 cm^{-1} oraz dla $N \geq 4$ poszerzenie i asymetryczny kształt linii o energiach ok. 290 cm^{-1} . Oba te efekty są wynikiem zmian fazy ruchów atomów odpowiedzialnych za mody ramanowskie, które są opisywane poniżej.

7.2.1 Rozszczepienie Davydova

W rozdziale 4 wprowadzono teorię grup i opisano symetrię drgań w warstwach **2H** TMD. Co ciekawe, równania 4.3 i 4.2 sugerują, że istnieje kilka modów drgań o tej samej symetrii. Te różne mody wywodzą się z pojedynczego modu w monowarstwie. Gdy komórka elementarna kryształu zbudowana jest z dwóch lub więcej równoważnych cząsteczek jeden niezdegenerowany stan wolnej cząsteczki odpowiada dwóm pasmom stanów wzbudzonych, a nie jednemu. [100] Ze względu na dodatkowe oddziaływania, degeneracja energetyczna tych pasm zostaje zniesiona i pojawia się rozszczepienie ich stanów energetycznych. Rozszczepienie to zostało po raz pierwszy omówione przez Davydova w pracy [100]. Efekt ten określany jest jako rozszczepienie Davydova (w literaturze bywa określane również jako *factor-group splitting* [94, 100]). Wcześniej zjawisko to zaobserwowano w cząsteczkach poliaromatycznych [101] i cienkich warstwach ftalocyjaniny chloroaluminium (AlPcCl) [102]. Materiały warstwowe z rodziny TMD stanowią idealną platformę do badania tego efektu. Komórka elementarna tych związków zawiera równoważną N ilość warstw MX_2 sprzężonych poprzez oddziaływania van der Waalsa.

Jak można zauważyć na rysunku 7.5(a), mod o symetrii A_{1g}/A'_1 rejestrowany w okolicach 170 cm^{-1} wykazuje złożoną strukturę zależną od grubości badanego materiału. Rysunek 7.6 przedstawia schematyczne możliwości drgań poszczególnych atomów w funkcji grubości warstw. W przypadku monowarstwy zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi w widmie pojawia się jeden pik odpowiadający przeciwnie skierowanym ruchom atomów telluru (Te) wzdłuż osi c kryształu, co opisuje symetria A'_1 . W przypadku dwuwarstwy drgania te mogą zachodzić w dwóch wariantach. Atomy Te w obu warstwach mogą poruszać się zgodnie lub przeciwnie w fazie. Wyróżnić można zatem dwa mody fononowe: aktywny ramanowsko mod A_{1g} oraz aktywny w podczerwieni mod A_{2u} . W rezultacie w widmie Ramana obserwowany jest pojedynczy pik. Przy dołożeniu kolejnej warstwy liczba możliwych drgań wzrasta. W przypadku trzech warstw MoTe_2 wyodrębnić można trzy możliwości wzajemnych ruchów atomów. Charakterystyczne dla pierwszego z nich są drgania atomów telluru w tej samej fazie we wszystkich trzech warstwach kryształu.

W kolejnym wariancie w środkowej warstwie ma miejsce przesunięcie fazy oscylacji o 180° w stosunku do drgań warstw zewnętrznych. Dla obu przypadków można wyróżnić płaszczyznę symetrii (oznaczoną przerywaną linią na rys. 7.6) dzięki czemu oba opisane mody są aktywne ramanowsko. Ze względu na oddziaływania pomiędzy warstwami mody te mają różne energie, zaś różnica tych energii jest rozszczepieniem Davydova. W wynikach eksperymentalnych wyróżnić można wówczas dwa wyraźne piki, które w celu rozróżnienia dodatkowo opisano literami *i* dla pierwszego rodzaju drgań oraz *j* dla drugiego. Warto dodać, że energie tych modów są rozmieszczone niemal symetrycznie wokół energii modu widocznego dla monowarstwowo. Dla materiału o grubości 4 L podobnie jak dla trójwarstwy zaobserwować można dwa drgania aktywne ramanowsko. Pierwszy uwzględnia ruch atomów Te we wszystkich czterech warstwach zgodny w fazie (*i*) a drugi (*j*) wynika z drgań atomów Te w dwóch płaszczyznach zewnętrznych przesuniętych o 180° w stosunku do drgań w dwóch warstwach środkowych (rysunek 7.6). Wyróżnialnym elementem symetrii w tym przypadku jest centrum inwersji dla dwóch modów w widmie 7.5(a). Istnieją cztery aktywne mody ramanowskie w pięciowarstwie MoTe_2 . Jeden z nich, (*i*), odpowiada atomom Te wibrującym w fazie we wszystkich warstwach kryształu. W pozostałych trzech wariantach atomy telluru w jednej, dwóch lub trzech warstwach wewnętrznych oscylują przeciwnie w fazie w porównaniu z atomami Te w płaszczyznach zewnętrznych (rys. 7.6). Jednakowe oddziaływania zachodzące w modach z jedną i trzema warstwami z drganiami w przeciwfazie prowadzą do ich degeneracji. Mody te oznaczane są zbiorczo za pomocą litery (*j*). Dodatkowo zaobserwować można trzeci mod odpowiadający naprzemiennym drganiom atomów telluru w poszczególnych warstwach, oznaczony symbolem (*k*).



RYSUNEK 7.6: Schematyczna reprezentacja modów o symetrii A_{1g}/A_1' rejestrowanych w okolicach 170 cm^{-1} w cienkich warstwach MoTe_2 oraz materiale objętościowym.

Energia modu zależy od oddziaływań między warstwami, co odpowiada liczbie przestrzeni międzywarstwowych, w których atomy w sąsiednich warstwach drgają z inną fazą, tj. zero, dwa i cztery w (*i*), (*j*) i (*k*) odpowiednio. W rezultacie trzy różne piki

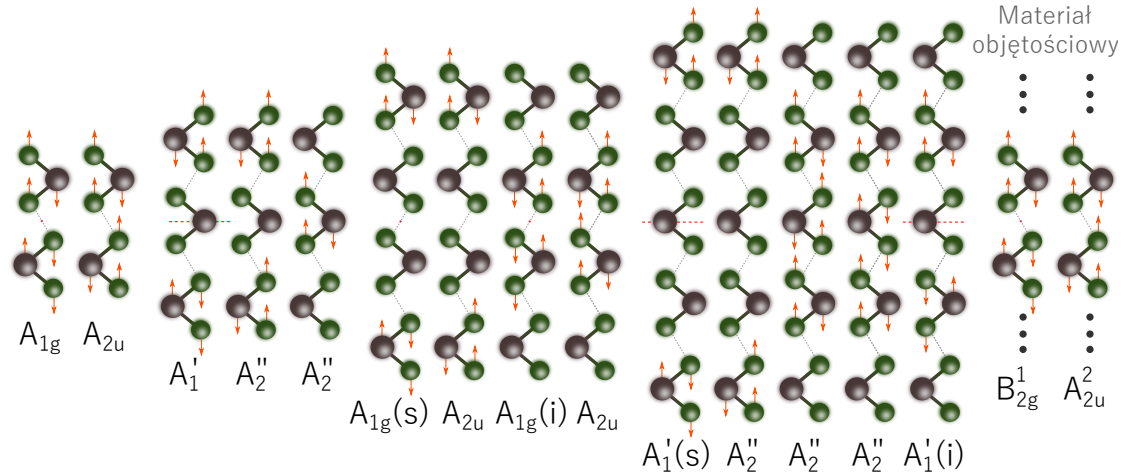
mogą być obserwowane w widmie rozpraszania Ramana dla 5 L MoTe₂. Rozważania te można uogólnić na liczbę N warstw:

- dla nieparzystych liczb istnieje $\frac{N+1}{2}$ składowych modu A'_1
- dla parzystych grubości mod A_{1g} rozszczepi się na $\frac{N}{2}$ części.

Schemat powyżej opisanych drgań przedstawiono na rysunku 7.6. Należy też zaznaczyć, że w materiale objętościowym aktywny ramanowsko jest tylko pik odpowiadający drganiom, które w każdej warstwie mają tę samą fazę (A_{1g}).

7.2.2 Efekty powierzchniowe

Pierwsze prace opisujące zależności rozpraszania Ramana w cienkich płatkach MoTe₂ raportowały silne wzmocnienie sygnału zidentyfikowanego jako mod nieaktywny dla materiału objętościowego B_{2g}^1 przy 290 cm⁻¹. [88] Pik ten odpowiada drganiom atomów molibdenu i telluru wzdłuż osi c kryształu, przeciwne względem siebie. Dla pojedynczej warstwy materiału mod ten jest nieaktywny ramanowsko. Dopiero gdy próbka ma kilka warstw atomowych, ze względu na dodatkowe elementy symetrii takie jak centrum inwersji i płaszczyzny zwierciadlane, drgania te stają się aktywne ramanowsko. Ich względne intensywności osiągają maksymalną wartość dla dwuwarstwy, następnie maleją wraz ze wzrostem ilości materiału. Energia modu nie charakteryzuje się wyraźną zależnością od grubości MoTe₂. Dodatkowo dla materiału o większej liczbie warstw widoczne jest niesymetryczne poszerzenie piku. Efekt ten spowodowany jest rozszczepieniem modu w zależności od względnych faz drgań atomów w sąsiadujących warstwach. Rozważając materiał o grubości od 2 do 5 warstw i materiał objętościowy, można narysować dla każdego przypadku poszczególne ruchy atomów, co zawarto na rysunku 7.7. Jak widać dla 2 L istnieją dwie możliwości, gdy atomy w obu warstwach drgają jednakowo w rezultacie powstaje mod aktywny w podczerwieni A_{2u} . Gdy ruch atomów w kolejnych warstwach jest przesunięty w fazie o 180° wyróżnić można centrum inwersji co w widmie widoczne jest jako pojedynczy pik opisany przez symetrię A_{1g} . Dołożenie kolejnej warstwy powoduje wystąpienie trzech możliwych fononów: dwa aktywne w podczerwieni, oraz jeden aktywny ramanowsko, w którym zewnętrzne warstwy drgają przeciwnie w fazie względem siebie. Oba opisane przypadki można teraz uogólnić na wszystkie płatki o parzystej i nieparzystej liczbie warstw, gdzie aktywnych modów ramanowskich w pierwszym przypadku powinno być $\frac{N}{2}$, a w drugim $\frac{N-1}{2}$ (patrz tabela 6.1). Wobec czego zarówno dla 4 L i 5 L MoTe₂ należy się spodziewać dwóch pików. W tym przypadku wprowadzone dodatkowe oznaczenia, drgania w których ruch atomów zachodzi w zewnętrznych warstwach oznaczany jest literą (s), natomiast gdy drgają warstwy środkowe podpisano je jako (i).



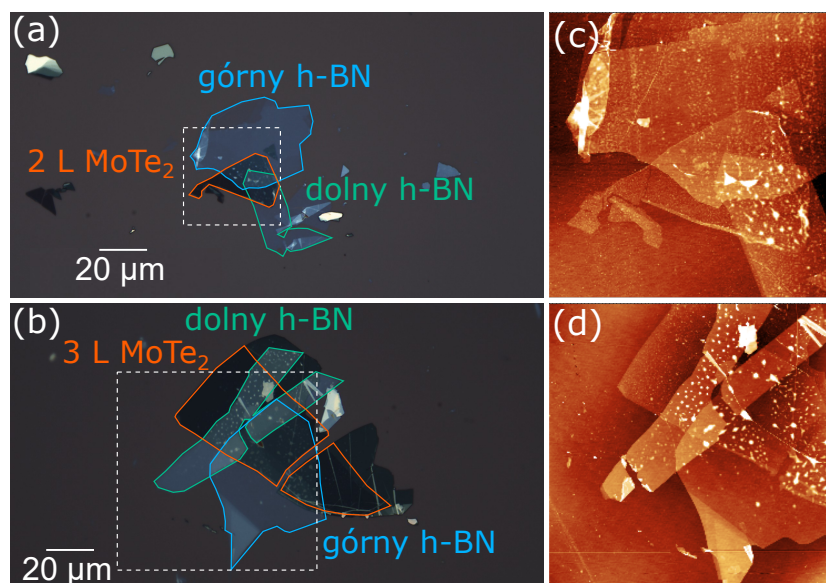
RYSUNEK 7.7: Schematyczna reprezentacja modów o symetrii A_{1g}/A_1' rejestrowanych w okolicach 290 cm^{-1} w cienkich warstwach MoTe_2 oraz materiale objętościowym.

Obserwowane rozszczepienie dla modu A_{1g}/A_1' (2) w ok. 290 cm^{-1} spowodowane jest efektami powierzchniowymi [87] a nie jest to rozszczepienie Davydova, które odpowiedzialne jest za bogatą strukturę pików w okolicach 170 cm^{-1} . Aby dodatkowo uwidocznąć złożoną strukturę tego modu przeprowadzono pomiary w szerokim zakresie temperatur, co jest omówione w rozdziale 9.

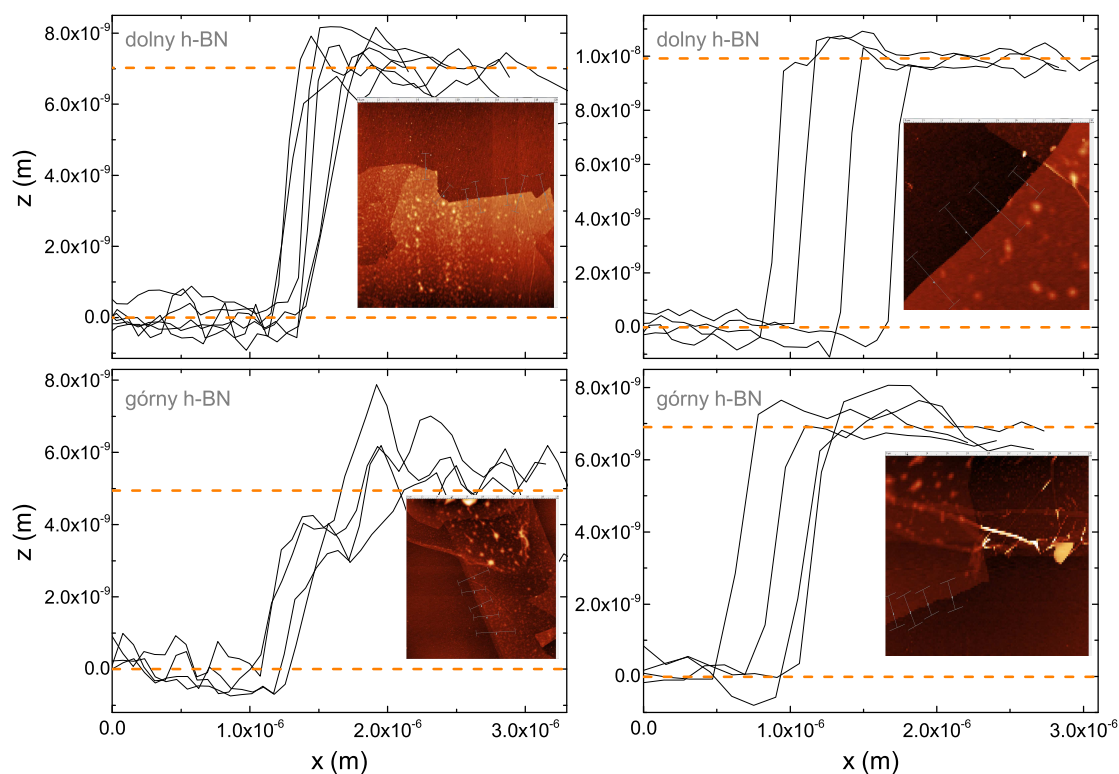
7.3 Heterostruktury $\text{MoTe}_2/\text{h-BN}$

Na początku rozdziału przedstawiono analizę modów niskoenergetycznych, która opiera się na liniowym modelu opisującym drgania międzywarstwowe. Oddziaływania warstw MoTe_2 z podłożem są w nim nieuwzględnione. W tej części opisane zostaną badania heterostruktur, których celem było lepsze zrozumienie oddziaływań występujących w materiałach warstwowych. Wraz z rozwojem technik przygotowania materiałów warstwowych możliwość składania warstw s-TMD i h-BN stała się bardzo popularna. Jest to spowodowane dramatyczną poprawą własności optycznych badanych struktur. [103] W tym przypadku podobne struktury posłużyły jednak do sprawdzenia oddziaływań cienkich warstw MoTe_2 z płatkami h-BN. Do przeprowadzenia pełnej analizy wykonane próbki były złożone w taki sposób, aby można było wyróżnić cztery obszary:

- A – warstwa MoTe_2 na podłożu SiO_2/Si
- B – warstwa MoTe_2 na podłożu SiO_2/Si przykryta cienkim płatkim h-BN
- C – warstwa MoTe_2 zamknięta pomiędzy płatkami h-BN, na podłożu SiO_2/Si
- D – warstwa MoTe_2 na płatku h-BN, na podłożu SiO_2/Si



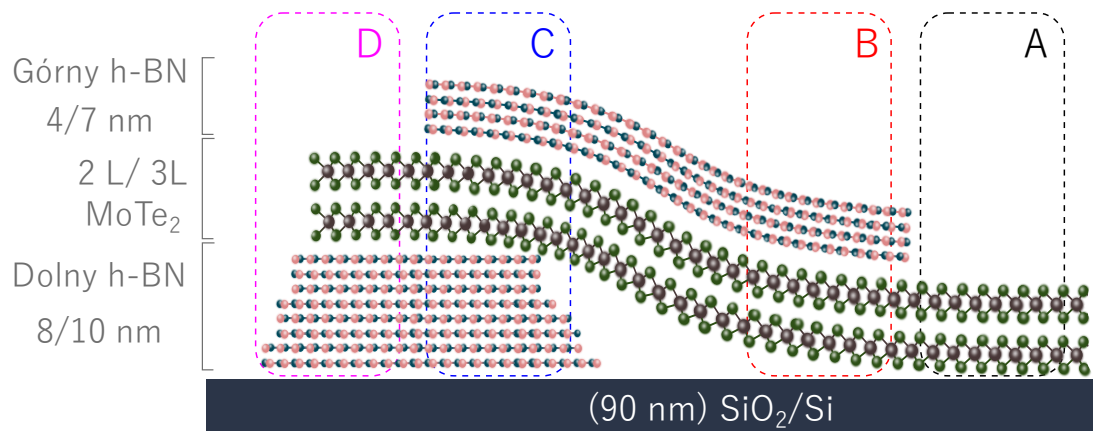
RYSUNEK 7.8: Zdjęcie spod mikroskopu optycznego wykonanych heterostruktur, linią koloru zielonego oznaczono powierzchnię górnego płátka h-BN, kolorem pomarańczowym obrysowano płatki MoTe_2 a kolorem niebieskim zaznaczono dolny płatek h-BN. Z prawej strony skany powierzchni wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych obszarów w obrębie białego kwadratu.



RYSUNEK 7.9: Profile wysokościowe warstw dolnego i górnego h-BN uzyskane przy pomocy mikroskopu sił atomowych. Po lewej stronie znajdują się wyniki dla heterostruktur z 2 L a po prawej stronie dla próbek z 3 L MoTe_2 . Do każdego wykresu dodano zdjęcie topografii badanej powierzchni z oznaczonymi profilami.

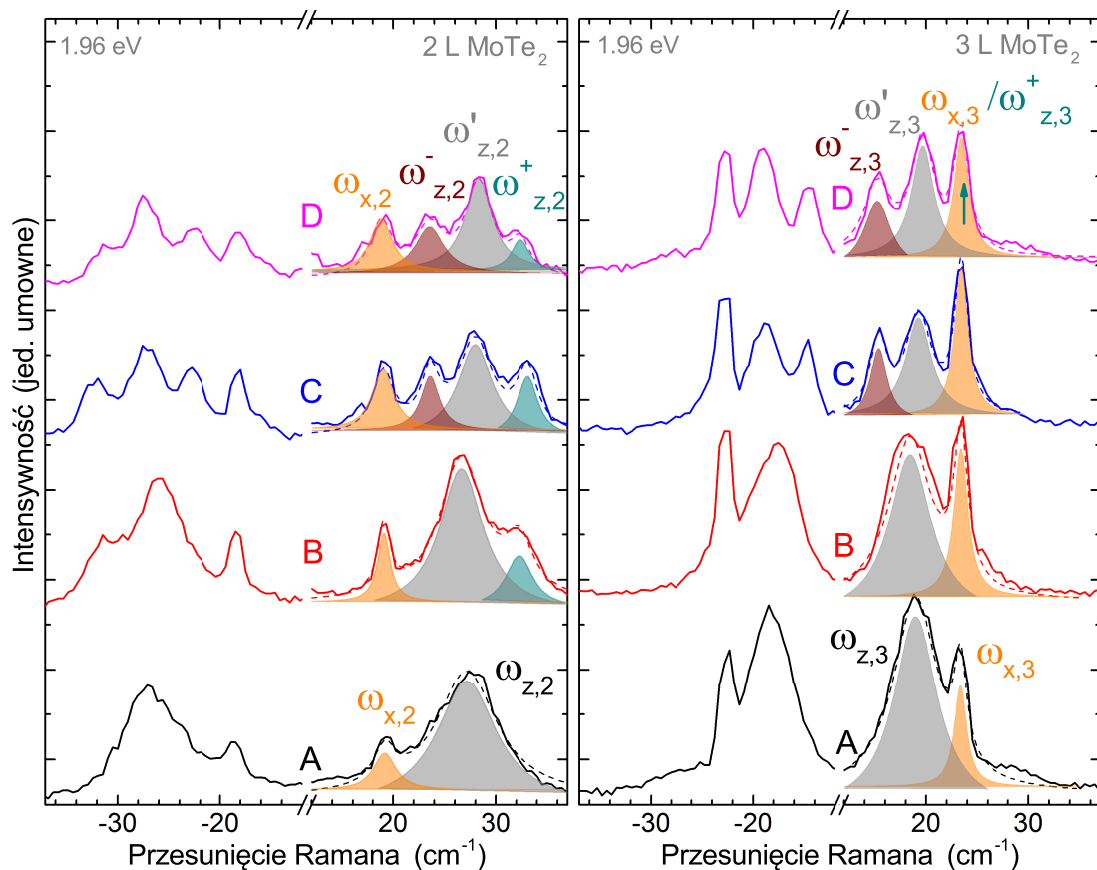
Zdjęcia spod mikroskopu optycznego oraz topograficzne skany wykonane mikroskopem sił atomowych przedstawione są na rysunku 7.8.

Oszacowanie grubości warstw dolnego oraz górnego płátka h-BN jest możliwe na podstawie pomiarów mikroskopem sił atomowych. Aby uzyskane wyniki były dokładniejsze, wykonano skany małych powierzchni (ok. 3-4 μm) o dużej rozdzielczości. Następnie wybrano profile wysokościowe z kilku miejsc na płátku, które przedstawiono na rys. 7.9. Do każdej z nich dopasowano stałą funkcję, a otrzymane wartości uśredniono, co na rys. 7.9 oznaczono linią przerywaną. Na tej podstawie wyznaczono grubość warstw dolnego płátka h-BN na 7 nm, a górnego 5 nm dla próbki z 2 L MoTe₂ (paneły po lewej stronie na rys. 7.9). W przypadku heterostruktur z trójwarstwą MoTe₂ dolny płatek h-BN miał grubość 10 nm, a górna warstwa miała 7 nm. Dla obu próbek oba płátky są znacznie grubsze niż badane warstwy tellurku molibdenu (grubość 2 L MoTe₂ to ok. 1.4 nm, a 3 L to ok. 2.1 nm), co schematycznie obrazuje rys. 7.10.



RYSUNEK 7.10: Schemat wykonanych heterostruktur, literami A, B, C, D oznaczono odpowiednio obszary: MoTe₂/SiO₂/Si, h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si, h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si/h-BN, MoTe₂/SiO₂/Si.

Na tak przygotowanej próbce przeprowadzono pomiary rozpraszania Ramana. Wyniki dla 2 L i 3 L MoTe₂ przedstawiono na rysunku 7.11. Gdy warstwa leży na podłożu krzemowym (oznaczone literą A), jak opisano we wcześniejszej części rozdziału, dla obu próbek widoczne są dwa mody drgań, odpowiadające ruchom ścinającym (SM) oraz oddychającym (BM). Niezależnie od grubości i badanego obszaru piki odpowiadające ruchom ścinającym nie ulegają zmianie w przedstawionych wynikach. Inny efekt zachodzi dla modu opisującego ruch warstw prostopadły do płaszczyzny próbki. W widmie dwuwarstwy MoTe₂ przykrytej h-BNem, obszar B, zaobserwować można podwójną strukturę piku oddychającego. Podobny efekt nie występuje w przypadku 3 L MoTe₂. Największe zmiany w kształcie sygnału tego modu pojawiają się gdy warstwa położona jest na płátku h-BN. Gdy MoTe₂ jest zamknięte pomiędzy dwoma płatkami h-BN (C) oraz gdy leży on na warstwie h-BN (D) mod oddychający ulega rozszczepieniu na trzy/dwie składowe dla dwu-/trójwarstwowego MoTe₂.



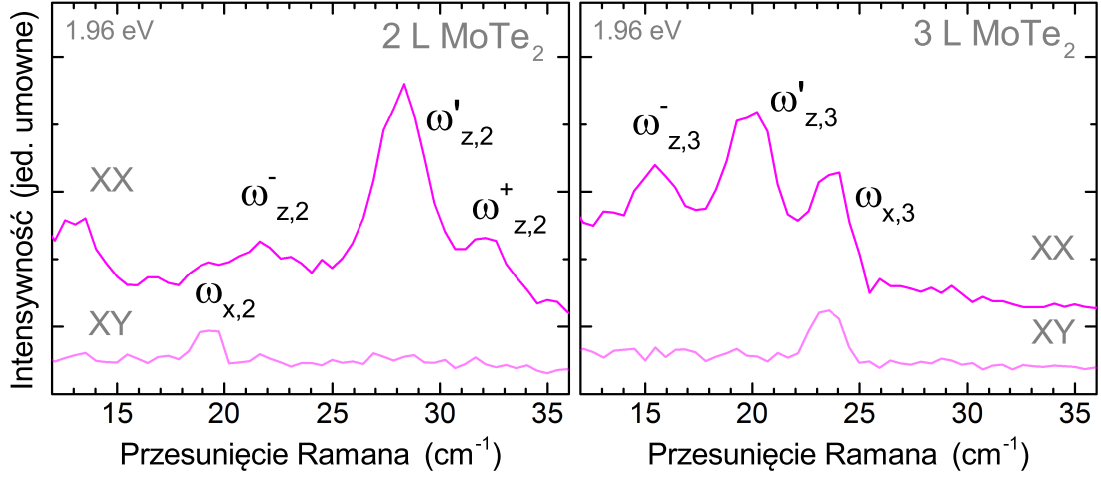
RYSUNEK 7.11: Widma Ramana w zakresie niskich energii mierzone przy pomocy lasera o energii 1.96 eV na próbkach złożonych z warstw MoTe₂/SiO₂/Si (A), h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si (B), h-BN/MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (C), MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (D).

TABLICA 7.2: Energie modów w zakresie niskich energii na podstawie widm z rys. 7.8.

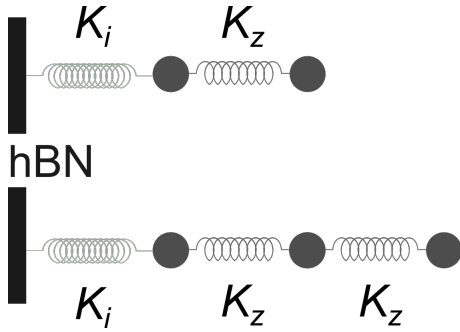
		A		B		C		D	
		Mod	Energia cm ⁻¹	Mod	Energia cm ⁻¹	Mod	Energia cm ⁻¹	Mod	Energia cm ⁻¹
2 L	BM	$\omega_{z,2}$	27.2	$\omega'_{z,2}$	26.65	$\omega_{z,2}^-$	26.6	$\omega_{z,2}^-$	23.6
						$\omega'_{z,2}$	28.0	$\omega'_{z,2}$	28.3
	SM	$\omega_{x,2}$	19.25	$\omega'_{x,2}$	19.1	$\omega_{z,2}^+$	33.1	$\omega_{z,2}^+$	32.4
						$\omega'_{x,2}$	19.1	$\omega'_{x,2}$	19.0
3 L	BM	$\omega_{z,3}$	19.0	$\omega'_{z,3}$	18.4	$\omega_{z,3}^-$	15.35	$\omega_{z,3}^-$	15.2
	SM					$\omega'_{z,3}$	19.25	$\omega'_{z,3}$	19.6
		$\omega_{x,3}$	23.3	$\omega'_{x,3}$	23.4	$\omega'_{x,3}$	23.4	$\omega'_{x,3}$	23.4

Energie poszczególnych pików podsumowano w tabeli 7.2. W przypadku dwuwarstwy MoTe₂ na krzemie energia modu oddychającego wynosi $\omega_{z,2} = 27.2$ cm⁻¹. Gdy płytek leży na h-BN energia tego modu przesuwają się ku wyższym wartościom, a po obu jego stronach pojawiają się dwa dodatkowe piki przesunięte względem centralnej linii średnio o 4.4 cm⁻¹. Podobny efekt obserwowany jest dla trójwarstwy MoTe₂. Gdy podłożem jest krzem, energia modu oddychającego wynosi 19.0 cm⁻¹. W widmie próbek

MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si obecne są dwa piki $\omega_{z,3}^- = 15.2 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\omega'_{z,3} = 19.6 \text{ cm}^{-1}$. W celu potwierdzenia symetrii dodatkowych struktur przeprowadzono pomiary z kontrolowaną polaryzacją, których wyniki znajdują się na rys. 7.12. W przypadku pomiarów w konfiguracji **XY** w widmie obserwowane piki pochodzą od drgań równoległych do płaszczyzny próbki (SM). Jak widać na rys. 7.12 wygaszeniu ulegają wszystkie dodatkowo obserwowane piki, co potwierdza ich przypisanie do drgań oddychających.



RYSUNEK 7.12: Widma Raman w zakresie niskich energii mierzone przy pomocy lasera o energii 1.96 eV na próbkach MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si ze zmienną polaryzacją.



RYSUNEK 7.13: Schemat modelu łańcucha liniowego uwzględniający oddziaływanie z podłożem.

Analiza powyższych wyników została przeprowadzona na podstawie modelu łańcucha liniowego. Warstwy MoTe₂ przybliżono kulkami o masie na jednostkę powierzchni μ , połączonymi ze sobą sprężynką o stałej siłowej K_z . Ponieważ warstwy h-BN są znacznie grubsze niż MoTe₂, w modelu uznano je za ścianki ograniczające ruch środkowej warstwy, połączonych z nią sprężynką o stałej siłowej K_i . Schemat opisanego modelu przedstawiono na rys. 7.13.

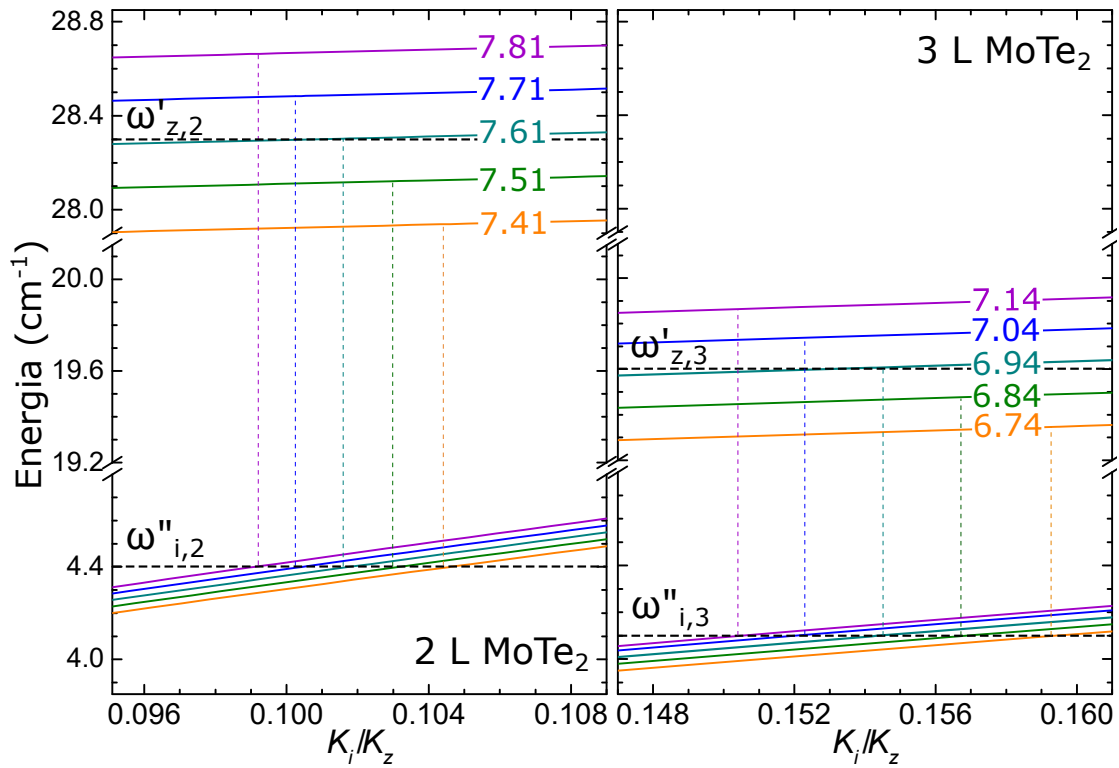
Korzystając z równania 7.1 dla dwóch warstw MoTe₂ otrzymujemy równanie opisujące dwie gałęzie modów oddychających:

$$\omega'_{z,2} = \sqrt{\frac{2K_z + K_i + \sqrt{4K_z^2 + K_i^2}}{8\mu\pi^2c^2}}, \quad (7.2a)$$

$$\omega''_{z,2} = \sqrt{\frac{2K_z + K_i - \sqrt{4K_z^2 + K_i^2}}{8\mu\pi^2c^2}}, \quad (7.2b)$$

Ewolucję energii obu drgań w zależności od stosunku stałych siłowych K_i/K_z przedstawiono na lewym panelu wykresu 7.14 dla różnych wartości K_z . Mod $\omega''_{i,2}$ opisuje siłę oddziaływania dolnej warstwy z podłożem, które dodatkowo wpływają na energię modu BM, co demonstruje krzywa $\omega'_{z,2}$. Przyjmując znacznie większe wartości stałej siłowej opisującej oddziaływania między warstwami niż między warstwą a podłożem pierwszy mod obserwowany powinien być w energiach poniżej 6 cm^{-1} , co nie jest eksperymentalnie dostępne w wykorzystanym układzie. Mod ten daje jednak wkład do kombinacji modów $\omega_{z,2}^+ = \omega'_{z,2} + \omega''_{i,2}$ oraz $\omega_{z,2}^- = \omega'_{z,2} - \omega''_{i,2}$. Obserwacja modów złożonych jest często możliwa, szczególnie w przypadku rozpraszania rezonansowego. [104]

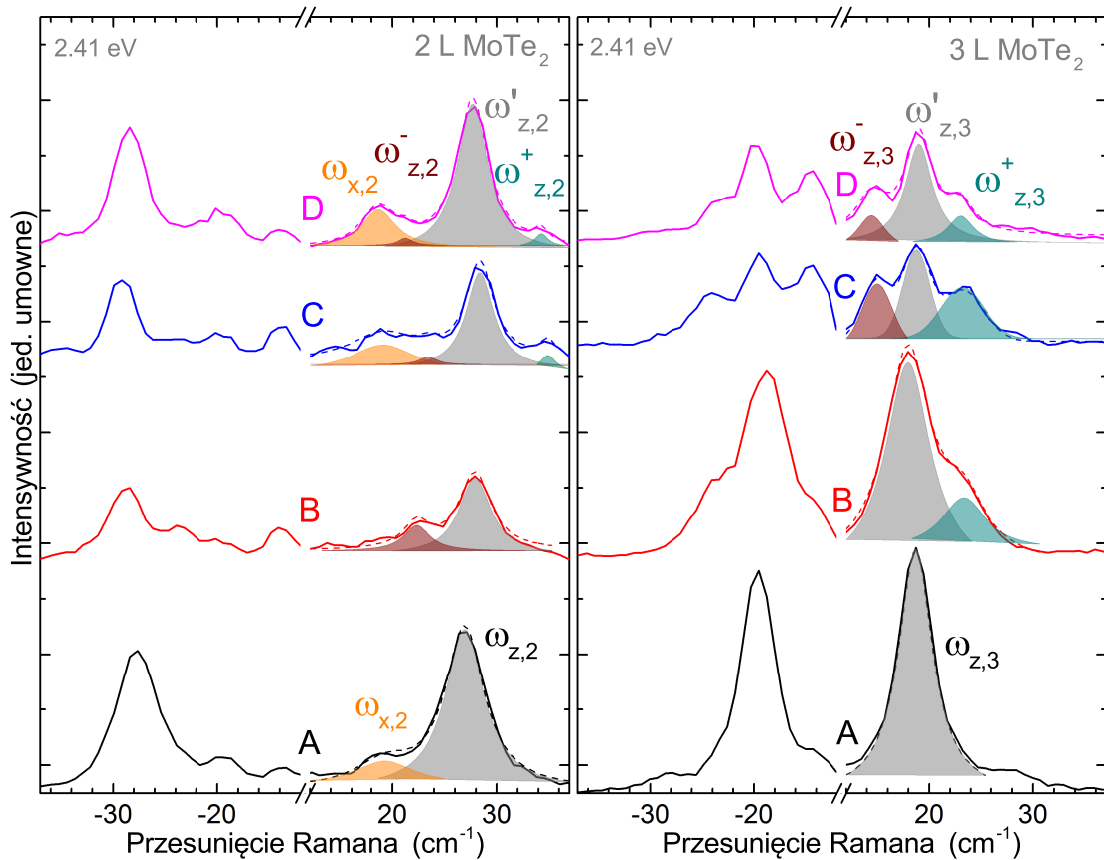
Korzystając z wyznaczonych wartości, przedstawionych w tabeli 7.2 można przyjąć średnią wartość $\omega''_{i,2} = 4.4 \text{ cm}^{-1}$, oraz $\omega'_{z,2} = 28.3 \text{ cm}^{-1}$. Na tej podstawie można zdefiniować wartości stałych siłowych, która w tym przypadku wynosi odpowiednio $K_z = (7.6 \pm 0.05) \cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$ oraz $K_i = (7.75 \pm 0.004) \cdot 10^{18} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$.



RYSUNEK 7.14: Teoretyczna ewolucja energii modów dla 2 L i 3 L MoTe₂ w zależności od stosunku stałych siłowych K_i/K_z dla wybranych wartości K_z (podanych w jednostkach $\cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$).

Podobną analizę można przeprowadzić dla trójwarstwy MoTe₂. W tym przypadku wartość $\omega''_{i,3} = 4.1 \text{ cm}^{-1}$, natomiast $\omega'_{z,3} = 19.6 \text{ cm}^{-1}$. Na tej podstawie otrzymane wartości stałych siłowych wynoszą $K_z = (6.94 \pm 0.02) \cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$ oraz $K_i = (1.07 \pm 0.02) \cdot 10^{19} \frac{\text{N}}{\text{m}^3}$. Należy dodać, że tak jak dla dwuwarstwy, w wynikach obserwowane powinny być dwa poboczne mody, jednak jak można zauważyć energia pików $\omega_{z,3}^+ = \omega'_{z,3} + \omega''_{i,3}$ w tym przypadku pokrywa się z modem ścinającym $\omega_{x,3}$. Potwierdzenie występowania obu

dotychczasowych drgań oddychających w widmach Ramana wymaga zmiany warunków w jakich prowadzone są pomiary. W tym celu widma rozpraszania Ramana zmierzono przy wykorzystaniu lasera o energii emisji 2.41 eV, co przedstawiono na rys. 7.15. Wcześniej publikowane wyniki pokazują, że użycie pobudzenia nierezonansowego (w tym przypadku 2.41 eV) prowadzi do istotnego osłabienia pików związanych z modami ścinającymi. [89, 94] Dla struktur składających się z 2 L MoTe₂ uzyskane widma są zbliżone do poprzednio prezentowanych wyników (rys. 7.11), gdzie warstwy umieszczone na podłożu krzemowym (A) charakteryzują się dwoma standardowymi modami międzywarstwowymi, natomiast gdy warstwa znajduje się na (D) lub między (C) płatkami h-BN obserwowane są cztery mody. W przypadku trójwarstwy odłożonej na podłożu krzemowym w widmie widoczny jest pojedynczy sygnał pochodzący od modu $\omega_{z,3}$. Mod ścinający nie jest obserwowany na żadnym z widm przy pobudzeniu laserem o energii 2.41 eV. Umożliwia to obserwację trzeciej składowej modu oddychającego dla próbek gdy materiał leży na płatkach h-BN (C oraz D).

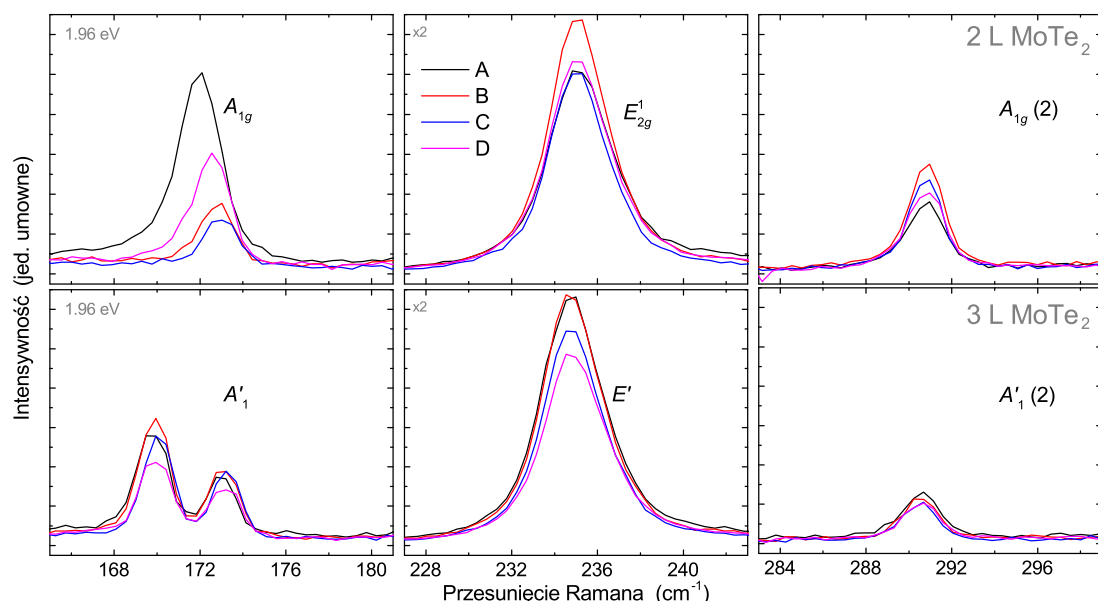


RYSUNEK 7.15: Widma Raman w zakresie niskich energii mierzone przy pomocy lasera o energii 2.41 eV na próbkach złożonych z warstw MoTe₂/SiO₂/Si (A), h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si (B), h-BN/MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (C), MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (D).

Analizując przedstawione wyniki należy także skomentować widma z obszaru B. Energia modu oddychającego maleje w porównaniu z obszarem A. Wynik ten może być efektem istotnych naprężeń występujących w badanej strukturze. Wniosek ten jest również poparty różnymi jakościowo wynikami dla próbek z dwu- i trójwarstwowym MoTe₂. W

pierwszym przypadku obserwowana jest dodatkowa linia, niewystępująca w widmie dla 3 L MoTe₂. Powyższe zachowanie trudno interpretować w ramach stosunkowo prostego modelu łańcucha liniowego. Pełna analiza obserwowanych efektów wykracza poza zakres tej pracy. Wynik ten można jednak skomentować w kontekście jakości przygotowanych struktur, która w tym przypadku ma kluczowe znaczenie. Obszar B obejmuje silnie niejednorodną powierzchnię płatka, który częściowo jest położony na stosunkowo grubej warstwie h-BN. Krawędź dolnej warstwy wprowadza naprężenia w próbce, co starano się zawrzeć na schemacie przedstawionym na rys. 7.10. Widma pokazane w tej części pracy oraz zaproponowany model były możliwe dzięki uzyskaniu próbek o dobrej jakości kontaktu pomiędzy poszczególnymi warstwami h-BN i MoTe₂.

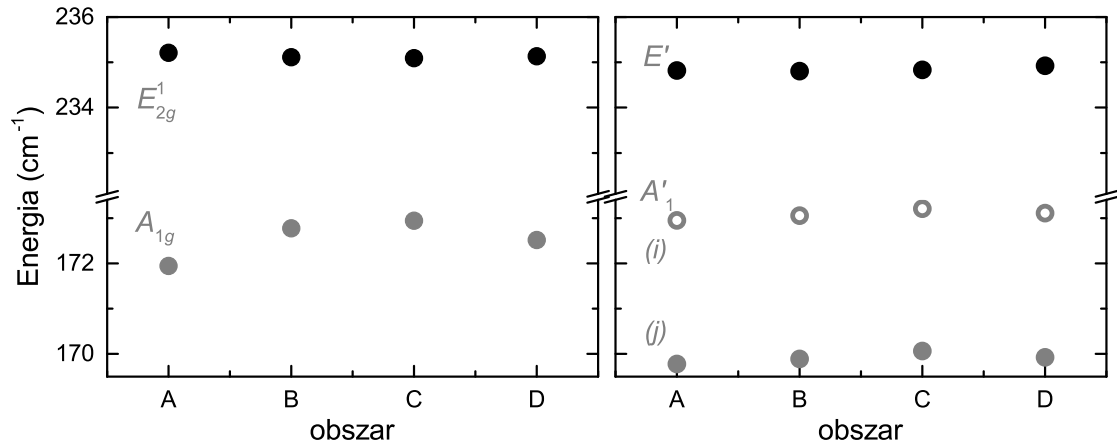
W ramach pracy przeanalizowano również wpływ warstw h-BN na mody wysokoenergetyczne.



RYSUNEK 7.16: Widma Ramana w zakresie wyższych energii mierzone przy pomocy lasera o energii 1.96 eV na próbkach złożonych z warstw MoTe₂/SiO₂/Si (A), h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si (B), h-BN/MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (C), MoTe₂/h-BN/SiO₂/Si (D).

Widma w zakresie wyższych energii zmierzone na heterostrukturach MoTe₂/h-BN przedstawiono na rys. 7.16. Największą różnicę w porównaniu do płatków na podłożu krzemowym można zaobserwować w zachowaniu modu poza-płaszczyznowego A_{1g}/A'_1 , co w bardziej czytelny sposób zademonstrowano na rys. 7.17, który przedstawia wartości energii poszczególnych modów.

W przypadku 2 L MoTe₂ przykrytego warstwą h-BN energia modu A_{1g} przesuwają się w stronę wyższych wartości, podczas gdy drgania o symetrii E_{2g}^1 mają niższą energię w porównaniu do widma MoTe₂ leżącego na czystym podłożu SiO₂/Si. Efekt ten kontynuowany jest gdy MoTe₂ znajduje się pomiędzy warstwami h-BN (obszar C). Gdy nie ma wierzchniej warstwy h-BN energia obu modów wraca do wartości zbliżonych do tych otrzymanych dla struktury h-BN/MoTe₂/SiO₂/Si (B). Podobne zależności energii



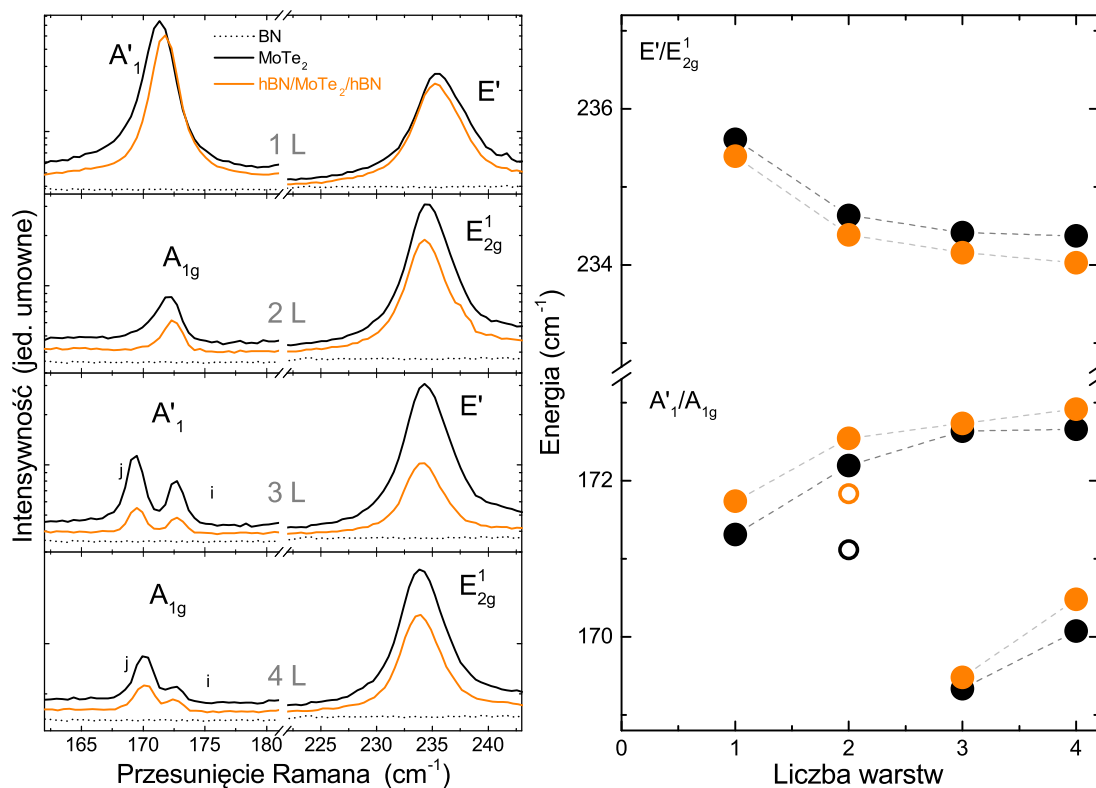
RYSUNEK 7.17: Energie pików A'_1/A_{1g} oraz E'/E_{2g}^1 mierzone na próbkach złożonych z warstw $\text{MoTe}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (A), $\text{h-BN}/\text{MoTe}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (B), $\text{h-BN}/\text{MoTe}_2/\text{h-BN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (C), $\text{MoTe}_2/\text{h-BN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (D) otrzymane na podstawie wyników przedstawionych na rys. 7.16

obu modów można było zaobserwować na rys. 7.5 wraz ze zwiększaniem liczby warstw MoTe_2 . Oznacza to, że dodatkowe warstwy innego materiału w złożonych strukturach podobnie oddziałują z badanym materiałem.

Zbliżone wyniki uzyskano dla heterostruktur złożonych z 3 L MoTe_2 . Dodatkowe warstwy h-BN mają jednakowy wpływ na dwa rozszczepione mody $A'_1(i)$ i $A'_1(j)$, których energia wraz z większą ogólną liczbą warstw rośnie jednakowo. Widać natomiast, że względne przesunięcie modów dla 3 L jest mniejsze niż w przypadku 2 L. Mod E' przesuwa się w stronę mniejszych energii, gdy warstwa MoTe_2 jest przykryta bądź leży na płatku h-BN . Najmniejszą wartość osiąga dla próbek o strukturze $\text{h-BN}/\text{MoTe}_2/\text{h-BN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (obszar C). Ponownie obserwowany wynik tłumaczony jest efektem zmiany grubości badanych struktur.

Aby móc potwierdzić trendy ewolucji energii poszczególnych modów, dodatkowo przeprowadzono pomiary warstw MoTe_2 w zależności od grubości zamkniętych pomiędzy płatkami h-BN , przedstawione na rys. 7.18. Na prawym panelu rys. 7.18 widoczne są dopasowane wartości energii modów dla poszczególnych grubości materiału. Energie modów uzyskanych z próbek na podłożu krzemowym (oznaczone kolorem czarnym) odzwierciedlają zachowanie omówione na początku rozdziału (patrz. rys. 7.5). Gdy warstwy MoTe_2 umieszczone są pomiędzy płatkami h-BN w widmach zaobserwować można wyraźne przesunięcie energii modów A'_1/A_{1g} w kierunku wyższych wartości oraz przesunięcie pików E'/E_{2g}^1 w stronę niższych energii. Ogólne trendy ewolucji energii poszczególnych modów się nie zmieniają. Przesunięcie energii można zrozumieć poprzez dodanie oddziaływań z kolejnymi warstwami h-BN , co wpływa na ich energię. Niestety pełna analiza tych wyników wymaga bardziej zaawansowanych modeli i wykracza poza zakres tej pracy.

Wyniki uzyskane w wyższym zakresie energii wskazują na równomierne oddziaływanie zewnętrznych warstw h-BN z MoTe_2 . W tym przypadku, ewentualne naprężenia warstw



RYSUNEK 7.18: (lewy panel) Widma rozpraszania Ramana dla MoTe₂ o grubości od 1 do 4 warstw zamkniętych między płatkami h-BN. (prawy panel) Ewolucja energii modów A'_1/A_{1g} oraz E'/E_{2g}^1 w zależności od grubości MoTe₂.

mają mniej istotne znaczenie, co spowodowane jest charakterem opisywanych drgań. W zakresie wyższych energii badane są oddziaływania wewnątrzwarstwowe. Drgania poszczególnych atomów w warstwach w mniejszy sposób będą odczuwać naprężenie całej struktury niż wcześniej opisywane ruchy warstw względem siebie. Powyższe obserwacje wymagają dalszej analizy, która wykracza poza zakres prezentowanych badań.

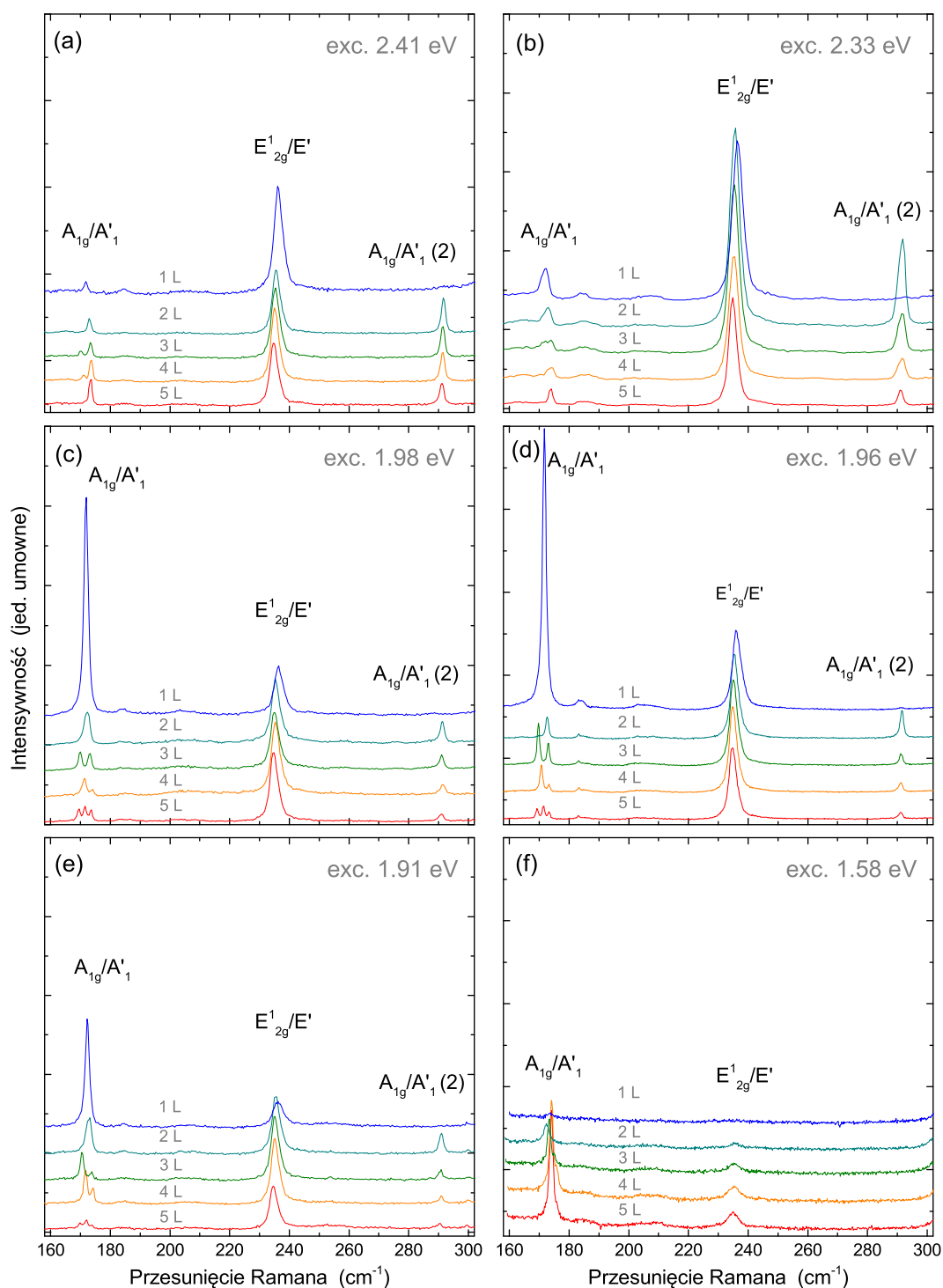
Rozdział 8

Rozpraszanie Ramana w zależności od energii pobudzenia

W pomiarach rozpraszania Ramana istotne jest dostosowanie warunków eksperymentu do własności badanego materiału. W celu prowadzenia badań w reżimie rezonansowym ważny jest wybór energii pobudzenia. W poniższym rozdziale omówione zostaną różnice pomiędzy widmami mierzonymi w tych samych warunkach oraz na tych samych próbkach przy użyciu wiązki lasera o różnych energiach emisji. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę publikacji [89, 90, 105].

8.1 Rezonansowe rozpraszanie Ramana

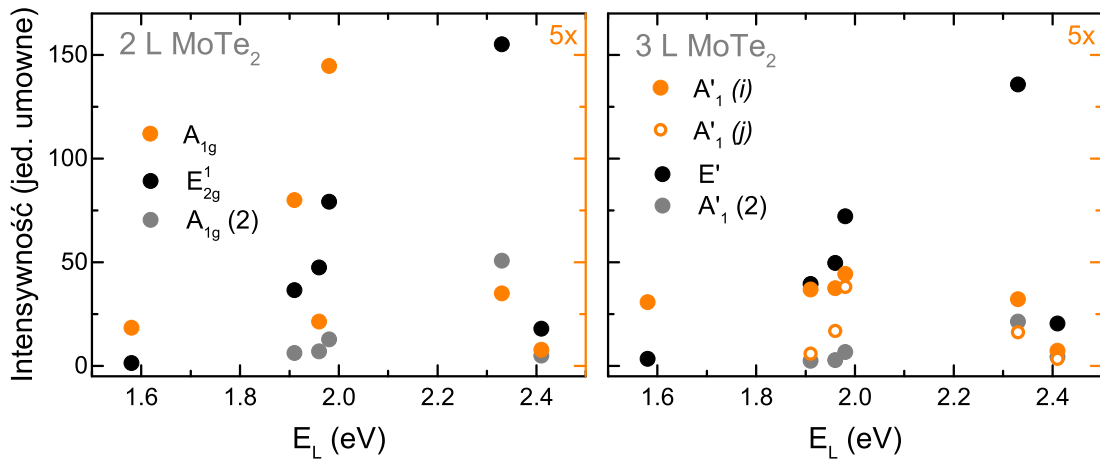
Na rysunku 8.1 zestawiono widma rozpraszania Ramana na modach wewnątrzwarstwowych dla płatków MoTe_2 o grubości od 1 do 5 warstw. Wraz ze zmianą energii pobudzenia widoczne są istotne różnice w kształcie i intensywności poszczególnych linii. W przypadku zastosowania laserów o energii 2.33 eV i 2.41 eV, co przedstawiono na rys. 8.1(a)-(b), dominujący sygnał pochodzi od drgań o symetrii E'/E_{2g}^1 dla wszystkich przedstawionych grubości MoTe_2 . Linie odpowiadające modom A'_1/A_{1g} są mniej intensywne oraz stosunkowo szerokie. W większości wypadków nie można rozróżnić wszystkich składowych, o których mowa była w poprzednim rozdziale (patrz 7.2.1). Gdy energia pobudzenia wynosi między 1.98 eV – 1.91 eV (panele (c)-(e) na rysunku 8.1), widma rozpraszania Ramana zauważalnie zmieniają swoją intensywność oraz kształt. Pierwszą obserwacją jest silne wzmocnienie sygnału A'_1 dla monowarstwy MoTe_2 . Dla pozostałych grubości dobrze widoczne jest rozdzielenie tego modu wynikające z rozszczepienia Davydova. Dodatkowo można zaobserwować asymetryczny kształt linii modu $A'_1/A_g(2)$ ze względu na efekty powierzchniowe, o czym pisano w poprzednim rozdziale. Stosunkowo najmniej informacji zawierają widma uzyskane poprzez pobudzenie próbek laserem o



RYСУNEK 8.1: Widma Ramana mierzone w temperaturze pokojowej próbek o grubości od 1 do 5 warstw MoTe₂ z różną energią pobudzenia.

energii 1.58 eV. Jak widać na rysunku 8.1(f) dla monowarstwy praktycznie nie są obserwowane żadne piki pochodzące od materiału. Wraz ze wzrostem liczby warstw MoTe₂ w widmach pojawiają się linie pochodzące od modów A'_1/A_{1g} oraz E'/E_{2g}^1 . W przypadku

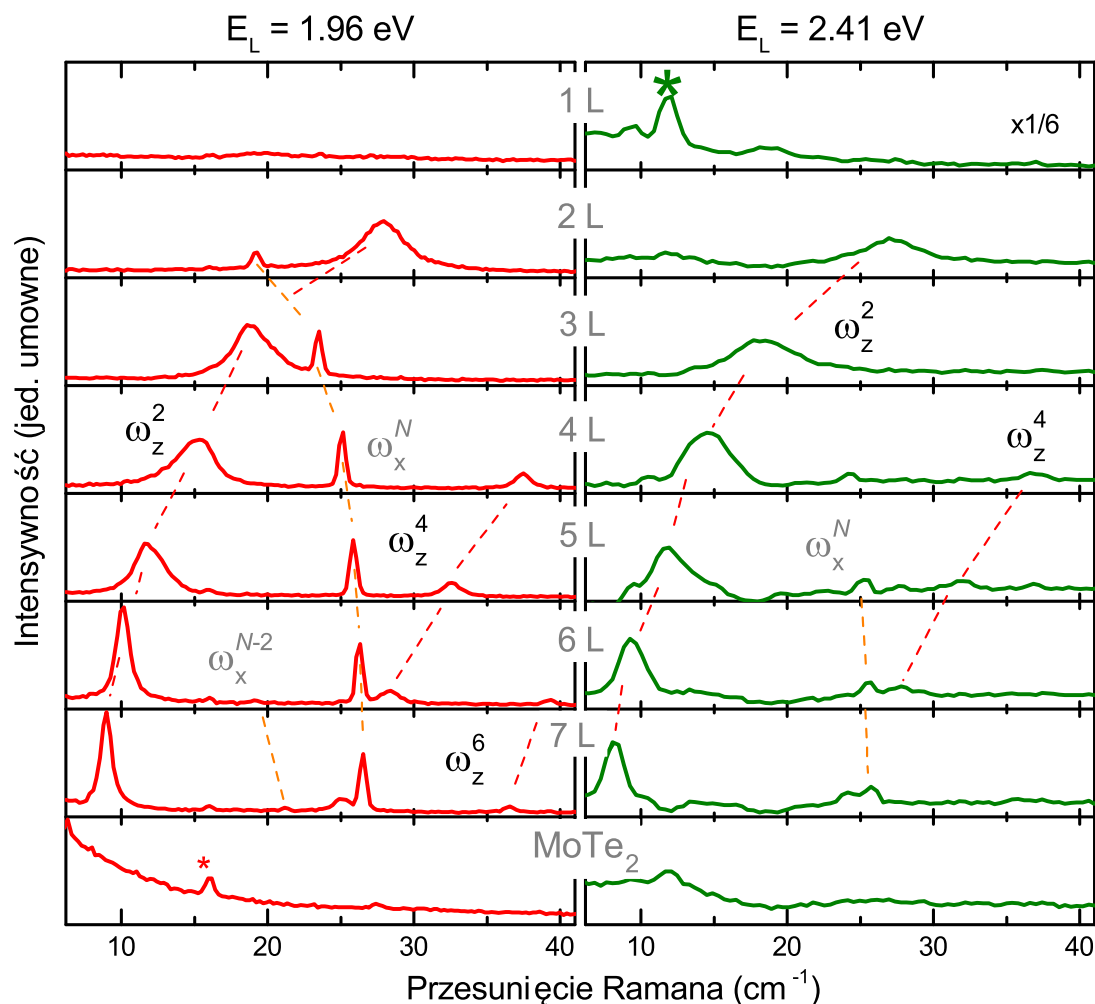
pierwszego pików linie nie są rozszczepione, a maksimum intensywności obserwuje się dla 5 L, czyli najgrubszej przedstawionej warstwy. Jest to przeciwny efekt, niż obserwowany w widmach przy pobudzaniu energiami 1.98 eV – 1.91 eV, gdzie najbardziej intensywny sygnał modu A'_1/A_{1g} jest widoczny dla 1 L. W przypadku modów E'/E_{2g}^1 sygnał pozostaje słaby dla wszystkich badanych struktur, a dla najcieńszych warstw trudno odróżnić go od tła. Spodziewany pik w energii ok. 290 cm^{-1} odpowiadający drganiom $A'_1/A_{1g}(2)$ w ogóle nie jest obserwowany. Aby lepiej zademonstrować opisane zjawisko, na rys. 8.2 zebrano intensywności poszczególnych modów w zależności od energii pobudzenia (E_L) dla 2 L i 3 L MoTe_2 . Widać, że wszystkie mody poza-płaszczyznowe są wzmocnione przy energii E_L wynoszącej ok. 2 eV, podczas gdy mody E'/E_{2g}^1 największą intensywność osiągają w ok. 2.35 eV. Wynik ten sugeruje rezonansowy charakter rozpraszania poszczególnych modów przy oświetleniu danymi energiami.



RYSUNEK 8.2: Intensywności poszczególnych modów w zależności od energii pobudzenia (E_L) dla (po lewej) dwu- i (po prawej) trójwarstwy MoTe_2 . Intensywność linii A'_1/A_{1g} została pięciokrotnie przeskalowana dla lepszej prezentacji wyników.

W celu zobrazowania wpływu rozpraszania dla rezonansowego pobudzenia na widma rozpraszania Ramana poniżej zaprezentowane zostanie porównanie wyników uzyskanych poprzez oświetlenie próbek laserem o energii emisji 1.96 eV oraz 2.41 eV. Rysunek 8.3 przedstawia wpływ energii pobudzenia na widmo niskoenergetycznych modów międzywarstwowych. Widma uzyskane przy pobudzaniu laserem o energii 1.96 eV wyróżniają się bogatą strukturą, podczas gdy linie w wynikach zmierzonych z laserem o energii 2.41 eV są w większości ciężko rozróżnialne od tła. Zastosowanie lasera o energii emisji 1.96 eV w przeprowadzonych pomiarach umożliwiło obserwację wielu gałęzi modów oddychających i ścinających. Wyniki te posłużyły do wyznaczenia stałych siłowych w rozdziale 6. Jedynie główna gałąź ω_z jest dobrze widoczna w widmach uzyskanych poprzez pobudzenie 2.41 eV, co zostało wykorzystane w badaniach przedstawionych w poprzednim rozdziale.

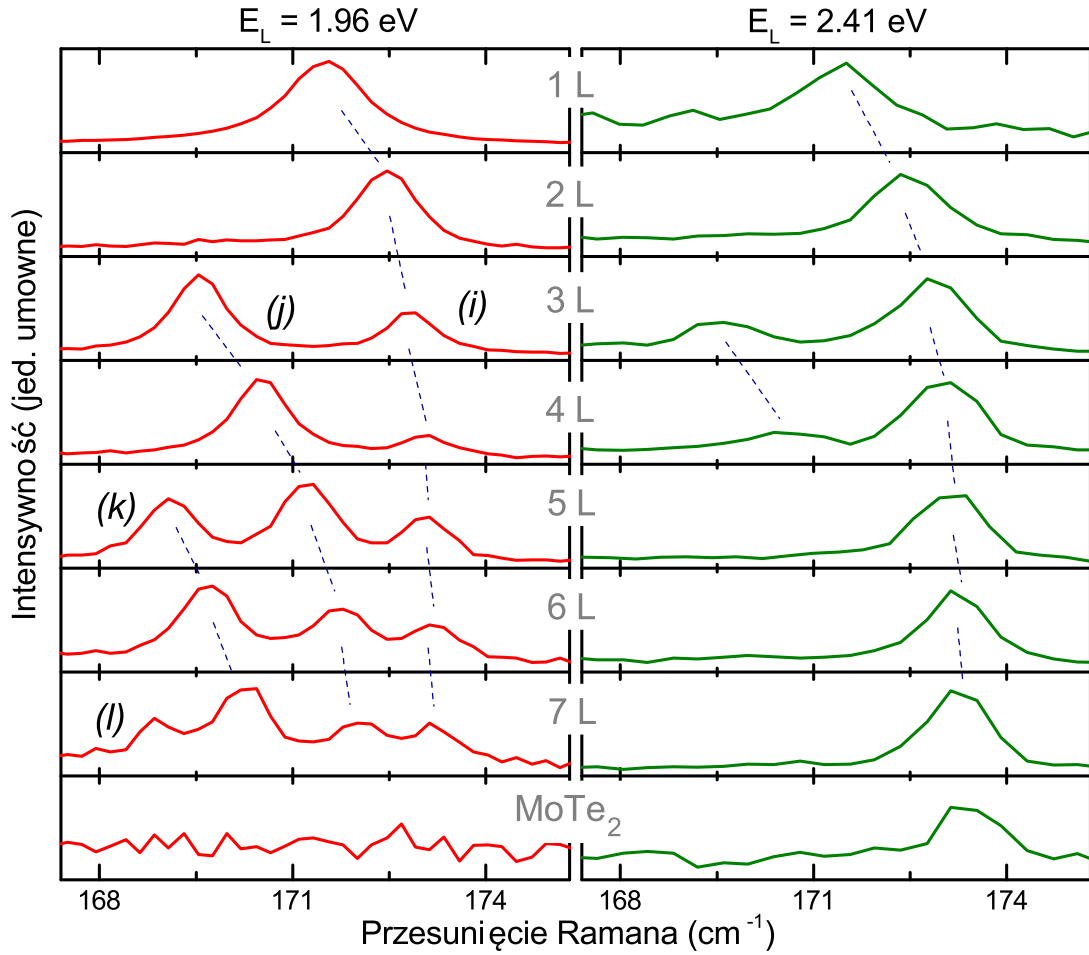
Podobne wyniki widm mierzonych w zakresie wyższych energii przedstawiono na rysunku 8.4, gdzie skupiono się na modzie A'_1/A_{1g} . Jak widać wykorzystanie niższej energii



RYSUNEK 8.3: Zestawienie widm Ramana mierzonych w zakresie niskich energii dla różnej grubości warstw MoTe_2 przy pobudzeniu laserem o energii 1.96 eV oraz 2.41 eV w temperaturze pokojowej. Gwiazdką oznaczono linie pochodzące od lasera. [89]

pobudzenia umożliwiło wyraźną obserwację rozszczepienia Davydova, a wszystkie składowe tych modów są dobrze rozróżnialne. Wyniki uzyskane poprzez pobudzenie laserem o energii emisji 2.41 eV cechują się mniejszą liczbą linii spektralnych. Złożona struktura modu A'_1/A_{1g} dla grubszych warstw MoTe_2 w tym przypadku jest praktycznie niewidoczna. Warto jednak zwrócić tutaj uwagę na widma trójwarstwy. Gdy energia lasera wykorzystanego w pomiarach wynosiła 1.96 eV, sygnał pochodzący od modu (j) jest bardziej intensywny niż piku odpowiadającego drganiom wszystkich warstw zgodnych w fazie (i). Odwrotną zależność obserwuje się w wynikach uzyskanych przy użyciu lasera o energii emisji równej 2.41 eV. W tym przypadku silniejszy sygnał uzyskano dla modu (i), a niżej energetyczna składowa jest dużo słabsza. Przyczyna tego efektu zostanie opisana w podrozdziale 8.2.

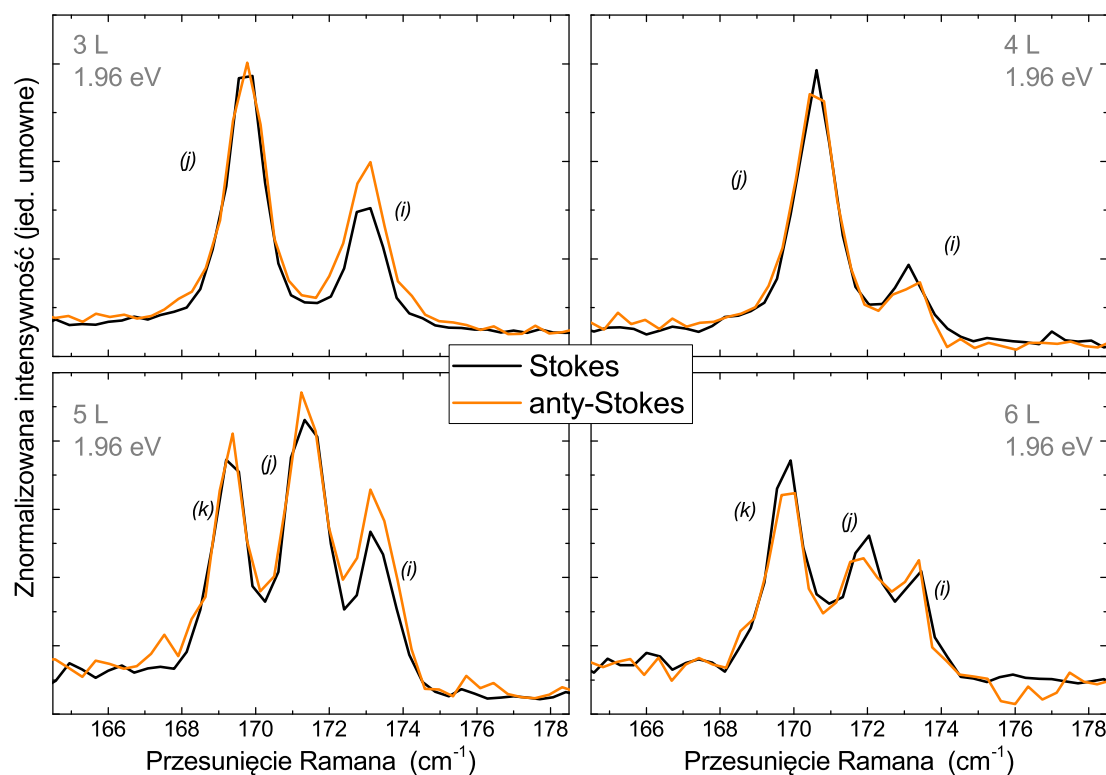
Zaprezentowane powyżej zachowanie wskazuje na rezonansowe efekty rozpraszania Ramana uzyskane przy pobudzeniu laserem o energii 1.96 eV. Pomimo, że obie opisane powyżej energie laserów (1.96 eV i 2.41 eV) są znacznie większe niż przerwa energetyczna



RYSUNEK 8.4: Zestawienie widm Ramana przedstawiających mod A'_1/A_{1g} dla różnej grubości warstw MoTe_2 przy pobudzeniu laserem o energii 1.96 eV oraz 2.41 eV w temperaturze pokojowej. [89]

badanego materiału, kształt widm Ramana jest zdecydowanie inny dla każdego z nich. Wynik ten odzwierciedla istotę struktury pasmowej próbki. Jak można było zaobserwować na rysunku 2.3 w punkcie siodłowym w okolicy punktu M strefy Brillouina pojawia się duża gęstość stanów elektronowych. Maksimum łącznej gęstości stanów odpowiada energii ok. 2 eV. Dodatkowo efekt ten może być wzmocniony ze względu na dostępne przejście w punkcie K strefy Brillouina określone jako ekscyton B', którego energia odpowiada 1.96 eV. [1, 29, 47] Obserwacja wiążąca rezonansowy charakter pobudzenia z tym przejściem opisana została w pracy [106] oraz potwierdzona przez inne raporty [93].

Kolejnym argumentem, potwierdzającym powyższe założenie, są nietypowe intensywności pików odpowiadające drganiom poza-płaszczyznowym. Na rysunku 8.5 podsumowano wyniki przedstawiające mod A'_1/A_{1g} widoczny w pasmach Stokesa i anty-Stokesa dla płatków MoTe_2 o grubości od 3 L do 6 L mierzonych w temperaturze pokojowej z energią pobudzenia 1.96 eV. W celu demonstracji dyskutowanego efektu, widma zostały znormalizowane poprzez podzielenie ich przez intensywność składowej (j) dla każdej grubości.



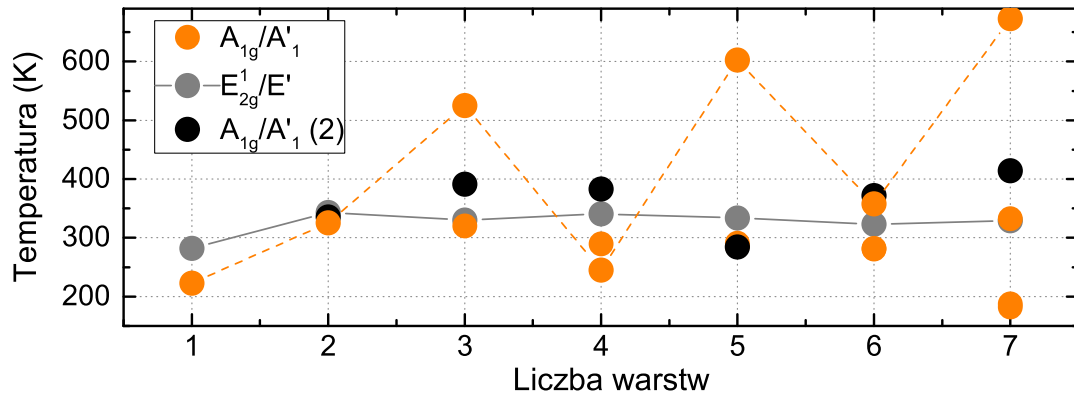
RYSUNEK 8.5: Widma rozpraszania Ramana przedstawiające pasmo Stokesa i anti-Stokesa dla płatków MoTe_2 o grubości 3 L do 6 L mierzonych w temperaturze pokojowej z energią pobudzenia 1.96 eV. W obrębie każdej pary widma zostały znormalizowane do intensywności piku (j). [89]

Dla trój- i czterowarstwy MoTe_2 widoczne są dwa rozszczepione piki, wyżej-energetycznie składowa (i) oraz mod (j) w niższych energiach. W przypadku 3 L widoczne jest osłabienie sygnału Stokesa dla piku (i) w stosunku do sygnału rozpraszania anti-Stokesa. Podobny wynik widoczny jest przy porównaniu pięciu i sześciu warstw MoTe_2 . Dla tych grubości w widmie rozróżniane są trzy piki, (k), (j), (i). Mod najwyżej energetyczny w paśmie Stokesa jest osłabiony względem rozpraszania anti-Stokesa dla próbki o grubości 5 L. Obserwacja ta pozwala na uogólnienie, że w przypadku warstw nieparzystych sygnał z pasma Stokesa jest zauważalnie słabszy dla modu (i) w porównaniu z rozpraszaniem anti-Stokesa. Jak wspomniano w rozdziale 4, intensywność rozpraszania anti-Stokesa i Stokesa zależy od obsadzenia pierwszego poziomu wzbudzonego stanu wirtualnego, zgodnie z rozkładem Boltzmanna. W stanie równowagi termicznej stosunek obsadzeń dwóch stanów może być wyrażony jako:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \sim \frac{(\omega_L + \omega_{ph})^4}{(\omega_L - \omega_{ph})^4} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_b T^*}\right), \quad (8.1)$$

gdzie ω_L to energia lasera pobudzającego, a ω_{ph} energia fononu, $\hbar$ określa zredukowaną stałą Plancka, k_b oznacza stałą Boltzmanna, a T^* to temperatura efektywna układu. [107] Stany o wyższej energii są słabiej obsadzone niż stan podstawowy. Jednak na

podstawie wyników eksperymentalnych można stwierdzić, że w danych warunkach pomiarowych sytuacja była odwrotna. Korzystając z powyższego równania wyznaczono wartości efektywnej temperatury dla próbek o grubości od 1 do 7 warstw MoTe_2 . Uzyskane wyniki zebrano na rysunku 8.6. Jak widać w przypadku modów o symetrii E'/E_{2g}^1 jak i A'_1/A_{1g} (2) osiągane wartości są zbliżone do 300 K (w przybliżeniu temperatury w jakiej prowadzono pomiary). Dla modu A'_1/A_{1g} zachodzą istotne różnice pomiędzy wyznaczonymi temperaturami efektywnymi T^* dla nieparzystej liczby warstw. Wartości obliczone dla modu (i), które połączono przerywanymi liniami, są bardzo rozbieżne dla 3 L, 5 L i 7 L MoTe_2 . Bardzo rozbieżne temperatury sieci uzyskane za pomocą równania (8.1) wskazują, że wykorzystany model nie uwzględnia wszystkich wkładów. Jak to zostanie wykazane w następnym podrozdziale, składowa (i) sygnału Stokesa jest osłabiona na skutek interferencji kwantowych. Efekt wygaszenia rozpraszania Stokesa w porównaniu do rozpraszania anty-Stokesa powoduje pozorny wzrost efektywnej temperatury wyznaczonej na podstawie równania (8.1).



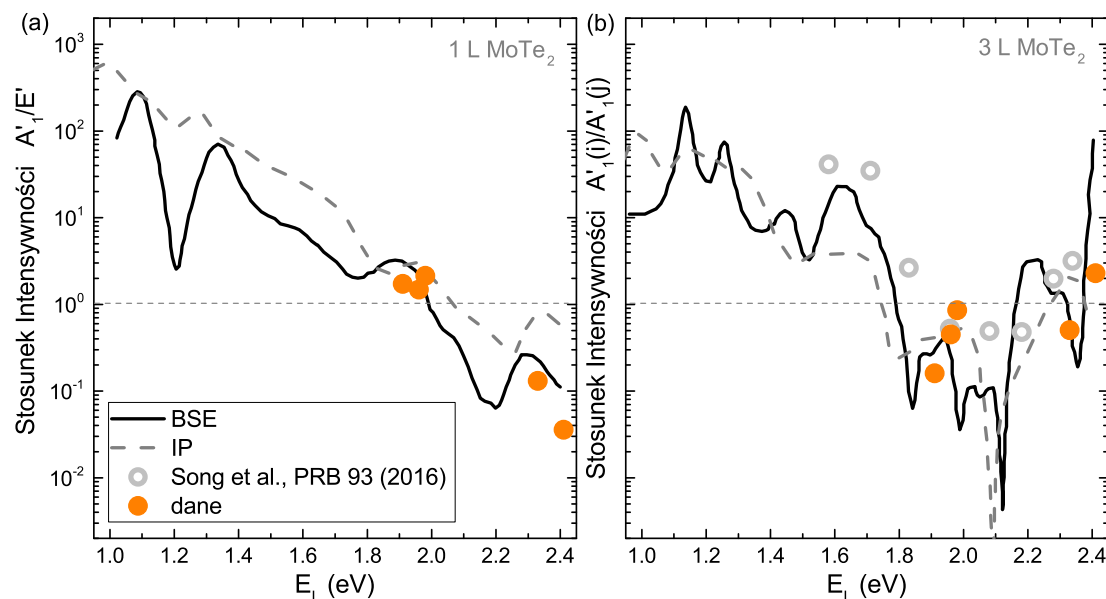
RYСУNEK 8.6: Efektywna temperatura układu wyznaczona na podstawie stosunku intensywności linii anty-Stokesa i Stokesa dla poszczególnych modów w zależności od grubości MoTe_2 . Linia przerywaną połączono punkty odpowiadające drganiom typu (i). [89]

8.2 Interferencje kwantowe

Opisane powyżej efekty rezonansowego charakteru pobudzenia przy użyciu lasera o energii emisji 1.96 eV prowadzą do obserwacji bogatej struktury widm rozpraszania Ramana. Nie jest to jednak jedyna obserwowana zależność przy zmianie energii pobudzenia układu. Wracając do wyników przedstawionych na rysunku 8.1 należy zwrócić szczególną uwagę na mod A'_1/A_{1g} , którego intensywność rozszczepionych składowych silnie zależy od energii pobudzenia. Dla monowarstwy MoTe_2 przy zmniejszaniu energii pobudzenia zaczynając od 2.41 eV najpierw obserwowalny jest szybki wzrost intensywności piku A'_1 , który maksimum osiąga przy pobudzaniu laserem o energii 1.96 eV. Następnie stopniowo sygnał słabnie, aż do momentu, gdzie jest ciężko rozróżnialny od tła dla widm pobudzanych laserem o energii emisji 1.58 eV. Dla trójwarstwy MoTe_2 obserwowane są dwa piki

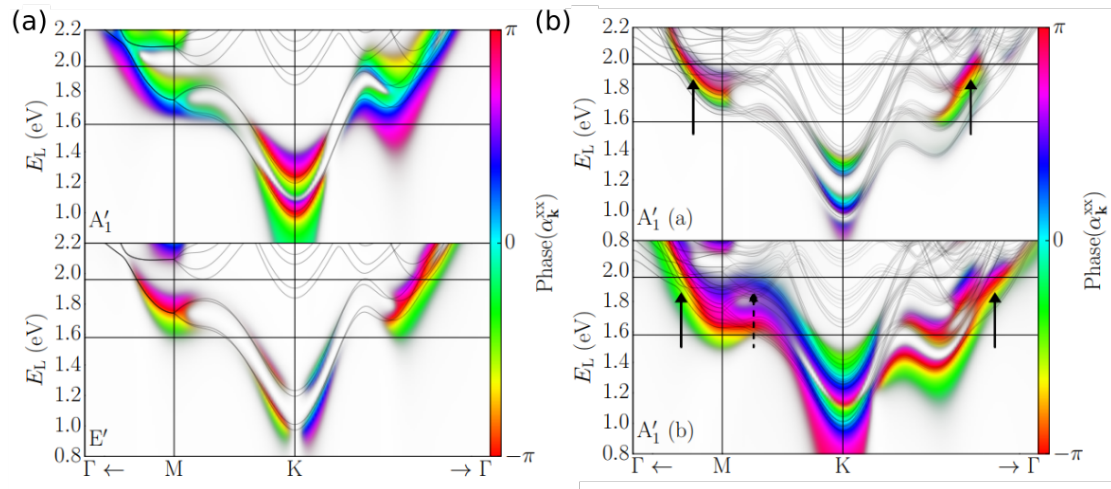
A'_1 przy 174 cm^{-1} . Stosunek intensywności poszczególnych składowych silnie zależy od warunków pomiaru. Mod (*i*) widoczny w wyższych częstościach, odpowiadający drganiom atomów Te z tą samą fazą we wszystkich warstwach, ma wyższą intensywność niż jego odpowiednik niżej energetyczny (*j*), gdy próbka oświetlona jest światłem o energii 2.41 eV . Zmniejszenie energii pobudzenia do 1.98 eV prowadzi do obserwacji zbliżonej intensywności pików (*i*) i (*j*). Przy dalszym obniżaniu energii pobudzenia mod (*j*) zaczyna dominować w widmie. Podobne zachowanie obserwowane jest dla 4 L MoTe_2 . W przypadku 5 L MoTe_2 , widmo powinno zawierać trzy mody o symetrii A'_1 . Jednak widoczność wszystkich składowych uwarunkowana jest parametrami pomiaru. Jak widać w widmach 8.1(a) i (b) w okolicy 170 cm^{-1} widoczny jest pojedynczy pik. W przypadku gdy zastosuje się laser o energii $1.98\text{--}1.91 \text{ eV}$ można rozróżnić wszystkie trzy mody. Przy użyciu lasera o energii 1.58 eV zaobserwowano natomiast silny pojedynczy pik w tym zakresie energii.

Wyjaśnienie obserwowanego wpływu energii pobudzenia na widma rozpraszania Ramana związane z interferencjami kwantowymi wkładów związanych z przejściami elektronowymi w różnych punktach strefy Brillouina omówione jest w pracy [108]. Autorzy modelują intensywność rozpraszania Ramana na podstawie dwóch teorii. W pierwszej zakłada się, że elektrony i dziury są niezależnymi cząstkami (IP, z ang. *independent particles*). W drugim przypadku uwzględniane są oddziaływania elektron–elektron i dziura–elektron poprzez zastosowanie przybliżenia GW i równania Bethe-Salpeter’a (BSE).



RYСУNEK 8.7: Punktami oznaczono stosunek intensywności modów A'_1 i E' (panel (a)) dla monowarstwy oraz A'_1 (*i*) i A'_1 (*j*) (panel (b)) dla trójwarstwy MoTe_2 w zależności od energii pobudzenia (E_L) na podstawie widm zawartych na rysunku 8.1. Dodatkowo przedstawiono teoretyczne przewidywania poziomów IP linią przerywaną oraz BSE ciągłą linią z pracy [108]. Dla porównania dodano również dane eksperymentalne z pracy [93].

Na rysunku 8.7(a) przedstawiono teoretyczne zależności stosunku intensywności modu A'_1 i E' dla monowarstwy MoTe_2 . W przypadku pobudzenia materiału energią lasera poniżej 2 eV intensywność drgań poza-płaszczyznowych jest większa niż modu E' . Przy wyższych energiach pobudzenia stosunek ten się odwraca. Zależność ta jest dobrze odwzorowana w danych eksperymentalnych przedstawionych na widmach 8.1 (a)-(f). Teoretyczne obliczenia pokazują dominujący pod względem intensywności charakter modu A'_1 (j) dla lasera o energii emisji do 1.8 eV, podczas gdy przy wyższych energiach lasera silniejszy sygnał powinien być rejestrowany dla A'_1 (i), co odzwierciedlają dane eksperymentalne, szczególnie w widmach zawartych na rysunku 8.5. Wartości obliczone przy uwzględnieniu efektów ekscytonowych w równaniach (BSE) są bardziej zbliżone do danych eksperymentalnych (oznaczonych punktami). W okolicach przerwy energetycznej widoczny jest silny mod o symetrii A'_1 (i), podczas gdy A'_1 (j) jest niedostrzegalny.



RYSunEK 8.8: Rysunek z pracy [108]. Faza polaryzowalności reprezentowana przez skalę kolorów (a) dla monowarstwy, górna część przedstawia obliczenia dla modu o symetrii A'_1 , a na dole przedstawiono wyniki dla E' , (b) dla trójwarstwy MoTe_2 , górna część przedstawia mod oznaczony w [108] jako A'_1 (a), odpowiadający opisywanemu tutaj A'_1 (j), na dole przedstawiono wyniki dla A'_1 (b), odpowiadający opisywanemu tutaj A'_1 (i).

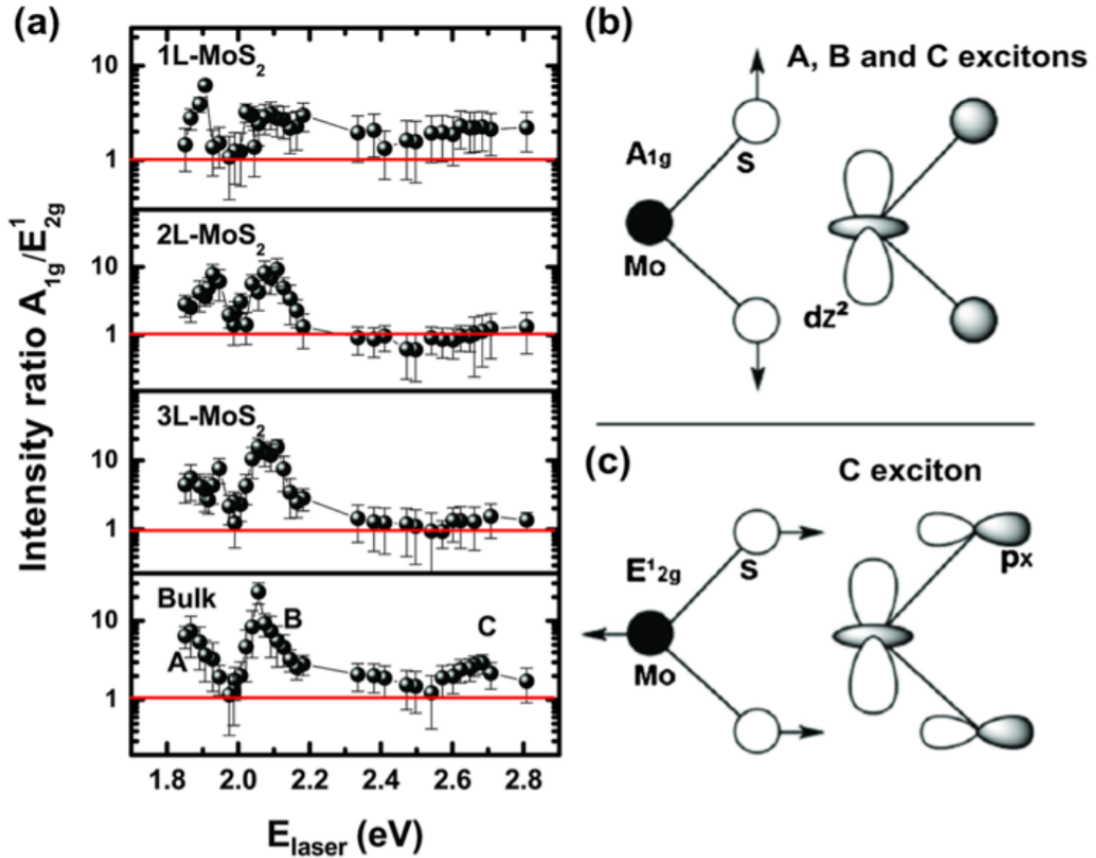
W celu zrozumienia powyżej opisanych wyników, na rysunku 8.8 z pracy [108] przedstawiono, przy pomocy skali kolorów, teoretyczne wartości fazy polaryzowalności różnych modów dla monowarstwy (a) oraz trójwarstwy (b) MoTe_2 . Obliczenia te określają znak z jakim należy uwzględnić dany wkład przy całkowaniu sygnału ramanowskiego po całej strefie Brillouina. W przypadku monowarstwy dla modu E' (dolny panel na rysunku 8.8 (a)), dla energii pobudzenia lasera w okolicy punktu K (E_L między 1 – 1.2 eV) obserwowane są przeciwne znaki fazy podatności ramanowskiej po obu stronach punktu K, w kierunku M i w kierunku Γ . W efekcie wkłady do polaryzowalności związane z przejściami elektronowymi w punktach zależności dyspersyjnej na kierunku K – Γ oraz K – M znoszą się nawzajem, co prowadzi do osłabienia sygnału rozpraszania Ramana dla danej symetrii. Odwrotne zjawisko obserwuje się dla modu A'_1 , gdzie składowe sumują

się z jednakowym znakiem, wzmacniając sygnał Ramana. Przy wyższych energiach lasera, symetria struktury elektronowej zmienia się, nie mamy już czynienia tylko z wąskim zakresem w okolicy punktu K, ale całą strefą Brillouina, dla której należy uwzględnić znaki fazy podatności ramanowskiej dla poszczególnych punktów. W rezultacie możliwa staje się obserwacja obu modów aktywnych ramanowsko A'_1 i E' . W przypadku modu $A'_1(i)$ trójwarstwy (górny panel na rysunek 8.8 (b)) przejścia w okolicy punktu K strefy Brillouina dają wkład o tym samym znaku. Odwrotna sytuacja zachodzi dla modu $A'_1(j)$, gdzie dochodzi do wygaszania sygnału Ramana. Źródłem tego efektu jest faza drgań poszczególnych warstw. Wszystkie wkłady do polaryzowalności dodają się z tym samym znakiem. Mod $A'_1(j)$, odpowiada drganiom, w których faza ruchu warstwy wewnętrznej jest odwrotna do dwóch warstw zewnętrznych (patrz rysunek 7.6). W efekcie znaki fazy polaryzowalności związanej z przejściami w różnych punktach strefy Brillouina są różne. Rozumowanie to można przeprowadzić dla różnych energii pobudzenia. Dla lasera o energii emisji 1.58 eV w przestrzeni między punktami K – Γ i M – Γ dochodzi do wzmocnienia sygnału $A'_1(i)$. W przypadku pobudzenia próbki laserem o energii 1.96 eV wkłady, szczególnie w okolicach punktu M, dla obu modów mają przeciwne znaki, co prowadzi do osłabiania rozpraszania Ramana. Ze względu na większą amplitudę interferencji mod $A'_1(i)$ powinien być znacznie słabszy niż $A'_1(j)$, co można zaobserwować na uzyskanych wynikach na rysunku 8.1.

8.3 Wpływ symetrii na oddziaływanie ekscyton – fonon

Na podstawie zaprezentowanych wyników wydaje się, że mody poza-płaszczyznowe są bardziej czułe na rezonansowe warunki prowadzenia pomiarów, zarówno ze względu na intensywność, jak również złożony kształt linii pików. Zmiany sygnału modu o symetrii E'/E_{2g}^1 są zanedbywalnie małe w danym zakresie energii. Efekt ten powiązać można z rodzajem orbitali budujących pasma biorących udział w obserwowanych przejściach optycznych.

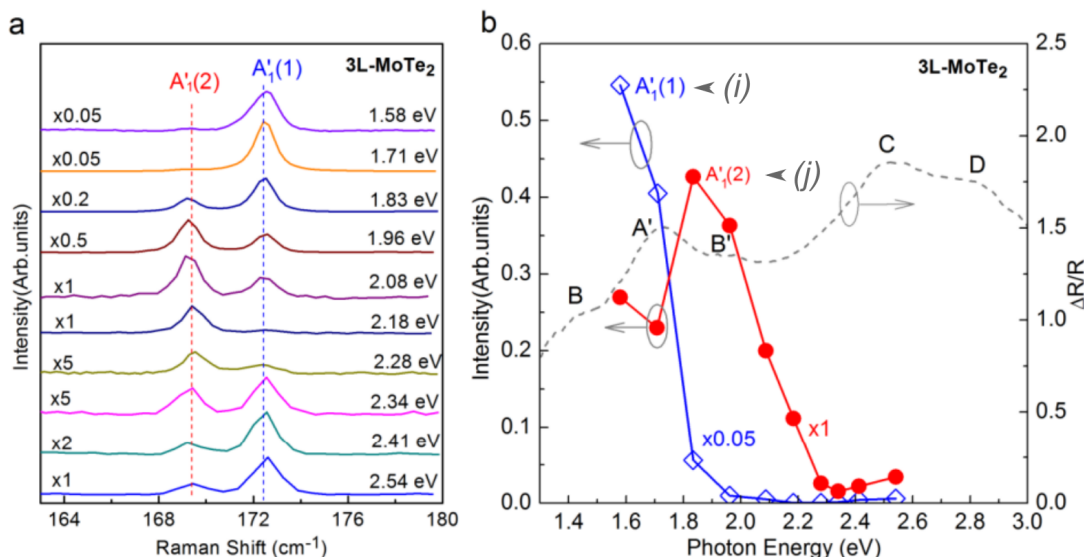
Pierwsze wyniki rezonansowego rozpraszania Ramana na materiałach objętościowych z rodziny TMD opisano w pracy [109]. Autorzy przedstawili profile wzmocnień modów o symetrii A_{1g} i E_{2g}^1 przy pobudzaniu laserami z przedziału energii 1.6 eV – 2.8 eV. Wówczas zauważono, że mod poza-płaszczyznowy staje się wzmocniony podczas dostrojenia energii pobudzenia do przejść ekscytonowych A i B, natomiast drgania w płaszczyźnie podstawowej silniej oddziałują podczas wzbudzeń o wyższych energiach. Charakteryzują się one szerszym zakresem energetycznym a ich pochodzenie przypisuje się przejściom między gęstościami stanów w pasmach walencyjnym i przewodnictwa. [109] Wyniki te zostały potwierdzone przez podobne prace [110, 111].



RYSUNEK 8.9: (a) Stosunek intensywności modów E_{2g}^1 i A_{1g} mierzonych dla dwusiarczku molibdeny, narysowane w skali logarytmicznej (b) schemat drgań o symetrii A_{1g} oraz orbitali utożsamianych z ekscytonami A i B (c) schemat modu E_{2g}^1 oraz orbitali tworzących ekscyton C. Obrazek zaczerpnięty z pracy [112].

W celu lepszego zrozumienia związku między określonym przejściem ekscytonowym, a wzmocnieniem poszczególnych modów Ramana, należy porównać ich symetrie, co przedstawiono na rys. 8.9. Na przykładzie MoS₂ można zauważyć, że teoretyczne obliczenia wskazują, że ekscytony A i B związane są głównie z orbitalami molibdeny typu d_{z^2} w minimum pasma przewodnictwa, co omówiono w rozdziale 1. Jak przedstawiono na rysunku 8.9(b) funkcja falowa ekscytonu jest azymutalnie symetryczna, z orbitalami skierowanymi wzdłuż osi z. [113] Ekscyton C przypisuje się zdegenerowanym stanom najwyższego pasma walencyjnego a trzema najniższymi pasmami przewodnictwa w okolicy punktu Γ strefy Brillouina [114]. W tym przypadku dominują orbitale siarki o symetriach p_x i p_y . Orbitale związane z ekscytonem C przedstawiono na rysunku 8.9(c). Znając budowę poszczególnych ekscytonów można zaobserwować, że poza-płaszczyznowe drgania opisywane przez mod A_{1g} powinny silniej oddziaływać z orbitalami typu d_{z^2} . Ruch atomów w płaszczyźnie odpowiadające drganiom E_{2g}^1 powinny mocniej sprzęgać się z płaszczyznowymi orbitalami p_x i p_y przypisanymi do ekscytonu C. Proste podejście przedstawione powyżej nie opisuje całkowicie wszystkich obserwacji rezonansowych efektów rozpraszania Ramana w różnych półprzewodnikowych materiałach TMD. [115, 116] Pozwala on jednak na jakościowe zrozumienie oddziaływań ekscyton-fonon.

W przypadku MoTe_2 , gdzie rozszczepienie Davydova jest dobrze obserwowalne dla modu A_{1g} , dodatkowo można zbadać profil wzmocnienia poszczególnych rodzajów drgań, (i) i (j), w funkcji energii lasera pobudzającego. Ten typ eksperymentu został wykonany dla trzech warstw MoTe_2 w pracy [93].



RYSUNEK 8.10: (a) Widma rozpraszania Ramana trójwarstwy MoTe_2 w zależności od energii pobudzenia. (b) Intensywność poszczególnych modów w zależności od energii pobudzenia, szarą przerywaną linią narysowano kontrast optyczny 3 L MoTe_2 w tym samym zakresie energii. Rysunek pochodzi z pracy [93].

Jak przedstawiono na rysunku 8.10 sygnał pochodzący od drgań A'_1 (i) (w referencji [93] oznaczony jako $A'_1(1)$), gdzie ruch atomów we wszystkich warstwach jest jednaki, ulega wzmocnieniu przy pobudzaniu energiami niższymi, a jego maksimum odpowiada energii ekscytynu A' (o energii 1.73 eV). Mod A'_1 (j) (w referencji [93] oznaczony jako $A'_1(2)$), uwzględniający przesunięte w fazie ruchy atomów w warstwie środkowej względem warstw zewnętrznych, osiąga najwyższą wartość intensywności przy pobudzaniu laserami o energiach 1.75 eV–2 eV, co bardziej zbliżone jest do energii ekscytynu B' (o energii 1.96 eV). Pomimo podobnego charakteru omawianych fononów ich profile energetyczne różnią się, co wynika z interferencji kwantowych opisanych w poprzednim podrozdziale. [93, 113, 117]

Powyżej omówione wyniki pokazują, że rozpraszanie Ramana potrafi być uniwersalną techniką badań różnych efektów optycznych uwzględniających dodatkowe przejścia ekscytonowe oraz oddziaływania ekscyton–fonon w materiałach półprzewodnikowych. Można wyodrębnić grupę tego typu badań najczęściej określanych skrótem RSE (z angielskiego *Raman scattering excitation*). Technika ta polega na zmianie energii pobudzenia przy ustalonym zakresie energii detekcji, dobranym tak by odpowiadał on energii przejść ekscytonowych. Rezonans rozpraszanego światła z neutralnym ekscytonem prowadzi do niezwykle bogatej struktury widm RSE, które umożliwia obserwację dodatkowych efektów rozpraszania Ramana niewidocznych podczas standardowych pomiarów. Ze względu

na charakter uzyskiwanych wyników jest ona bardzo popularna w badaniach oddziaływań ekscyton-fonon w materiałach z rodziny s-TMD. [[115](#), [118](#), [119](#), [120](#)]

Rozdział 9

Wpływ temperatury na rozpraszanie Ramana

Kolejnym ważnym parametrem, który jest wykorzystany przy pomiarach spektroskopowych jest temperatura. Wpływa ona na strukturę elektronową, na własności sieci krystalicznej ciał stałych, a także na wzajemne oddziaływania między nimi. W poniższym rozdziale opisane zostaną wyniki, opublikowane w pracach [90, 105, 106], przeprowadzonych badań w szerokim zakresie temperatur dla różnej grubości warstw MoTe_2 , które umożliwiły obserwację nieoczekiwanych efektów. Dla przejrzystości wyników podzielono je na obszary energetyczne, skupiając się oddzielnie na poszczególnych modach, jak w poprzednim rozdziale.

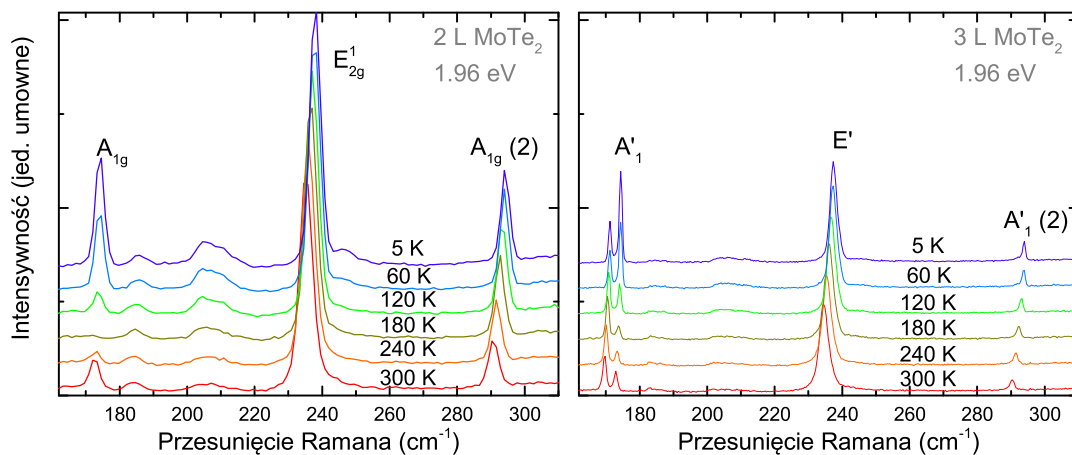
Wspólną cechą wszystkich modów normalnych w widmach Ramana jest zmiana energii w zależności od temperatury kryształu. Zwiększenie lub zmniejszenie długości wiązania powoduje zmianę stałej siły drgań, co powoduje przesunięcie pozycji pików Ramana. W miarę wzrostu temperatury, długość wiązań między atomami wzrasta i w konsekwencji można spodziewać się spadku energii drgań. Podobnie, spadek temperatury prowadzi do skrócenia długości wiązań i zwiększenia energii modów ramanowskich.

Wyniki uzyskane dla 2 L i 3 L MoTe_2 podczas pomiarów ze zmienną temperaturą przedstawiono na rys. 9.1, a energie modów na podstawie dopasowania funkcji Lorentza podsumowano na rys. 9.2. Na obu wykresach wyraźnie zaobserwować można spadek energii wszystkich modów aktywnych ramanowsko wraz ze wzrostem temperatury. W niskich temperaturach energia powoli spada, a powyżej 100 K wartości zmieniają się liniowo. Do danych na rys. 9.2 dopasowano najczęściej stosowane modele opisujące ewolucję energii pików Ramana.

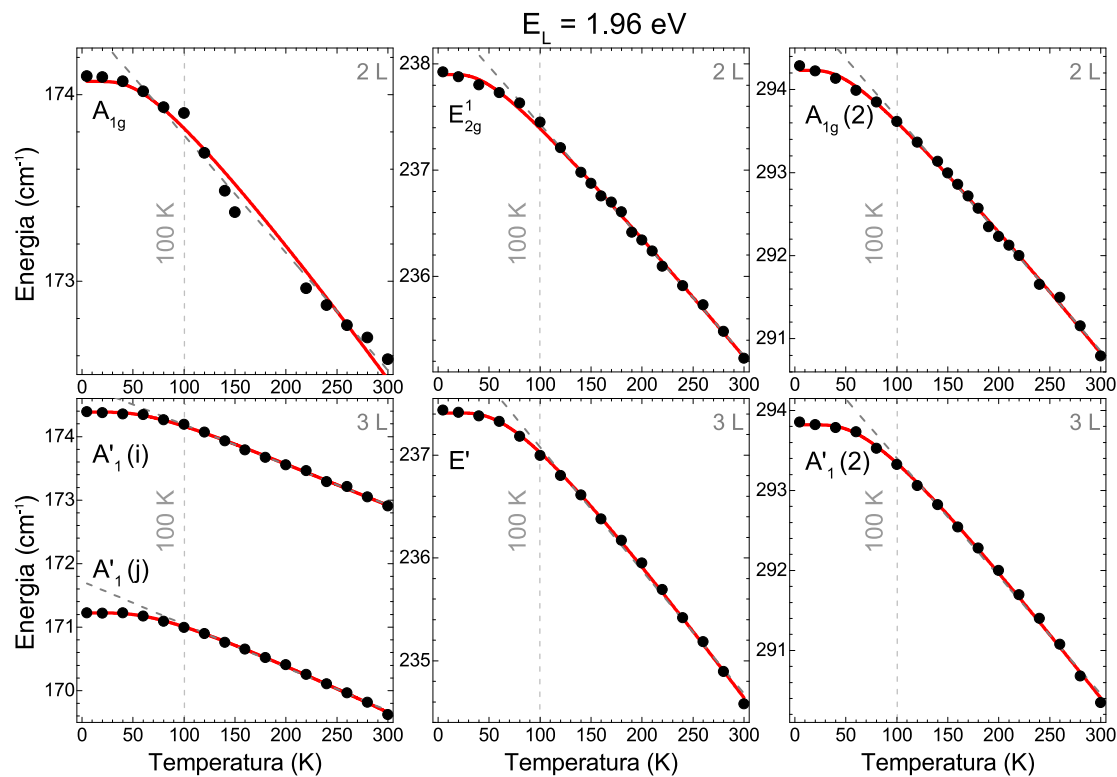
Przesunięcie modów ramanowskich związane z temperaturą często w literaturze są opisywane poprzez liniową zależność:

$$\omega = \omega_0 + \chi T; \quad (9.1)$$

gdzie ω_0 jest szacowaną energią pików w temperaturze 0 K, a χ oznacza współczynnik temperaturowy pierwszego rzędu. [121, 122, 123]



RYSUNEK 9.1: Wybrane widma Ramana dla 2 L i 3 L MoTe₂ mierzone w szerokim zakresie temperatury, energia pobudzenia wynosiła 1.96 eV.



RYSUNEK 9.2: Zmiana energii modów w funkcji temperatury dla poszczególnych modów w dwu- i trójwartstwie MoTe₂ dla energii pobudzenia 1.96 eV. Dane dopasowano przy pomocy liniowego modelu Grüneisena (linia przerywana) oraz modelu Balkanckiego (linia ciągła).

Powyższe przybliżenie, określane jako model Grüneisena, to uproszczony opis zakładający jedynie rozszerzanie i kurczenie materiału wraz z temperaturą. Zmiany objętości sieci krystalicznej wpływają na jej dynamikę. Model ten nie działa w niskich temperaturach. W związku z tym został on dopasowany do danych powyżej 100 K. Mimo jego ograniczeń pozostaje on najczęściej wykorzystywany podczas szacowania parametrów termicznych badanych materiałów. [122, 123, 124, 125]

TABLICA 9.1: Wyznaczone współczynniki temperaturowe uzyskanych na podstawie modelu Grüneisena dla poszczególnych pików 1 L, 2 L i 3 L MoTe₂ na podstawie wyników przedstawionych na rys. 9.2. Model Grüneisena dopasowano do danych powyżej 100 K.

Mod	1 L		2 L		3 L	
	ω_0 cm ⁻¹	χ 10 ⁻² cm ⁻¹ /K	ω_0 cm ⁻¹	χ 10 ⁻² cm ⁻¹ /K	ω_0 cm ⁻¹	χ 10 ⁻² cm ⁻¹ /K
MoTe ₂						
A_{1g}/A'_1	174.35	-0.85	174.41	-0.63	171.72	-0.68
E_{2g}^1/E'	240.15	-1.34	238.52	-1.09	238.28	-1.19
A_{1g}/A'_1 (2)			295.07	-1.40	294.88	-1.47
MoTe ₂ [126]						
A_{1g}/A'_1	238.8	-1.19	238.1	-1.16	237.9	-1.13
E_{2g}^1/E'			295.3	-1.81	293.9	-1.41
A_{1g}/A'_1 (2)						
MoS ₂ [127, 128]						
A_{1g}/A'_1	408.4	-1.4		-1.39		
E_{2g}^1/E'	389.4	-1.6				
MoSe ₂ [124, 127, 128]						
A_{1g}/A'_1	243.7	-1.2		-0.95		-0.45
WSe ₂ [128]						
A_{1g}/A'_1	251.9	-0.9				
WS ₂ [129]						
A_{1g}/A'_1		-1.49		-1.21		
E_{2g}^1/E'		-1.25		-1.33		

Wartości współczynników termicznych poszczególnych modów fononowych podsumowano w tabeli 9.1 dla różnych materiałów. Wpływ grubości na współczynniki termiczne wydaje się być nieznaczny. Niektóre raportowane wartości dla MoSe₂ oraz WSe₂ są znacznie mniejsze od ich odpowiedników w pozostałych materiałach. W pracy [124] współczynniki dla modu A'_1 dla pojedynczych warstw MoSe₂ oraz WSe₂ wynoszą odpowiednio $-0.54 \cdot 10^{-2}\text{cm}^{-1}/\text{K}$ oraz $-0.32 \cdot 10^{-2}\text{cm}^{-1}/\text{K}$. Efekt ten wiązany jest ze średnią masą atomową materiału, siłą wiązań pomiędzy atomami oraz naprężeniami. [124, 130] Warto jednak zauważyć, że istnieją doniesienia literaturowe, w których wartości wszystkich współczynników temperaturowych są znacznie bardziej do siebie zbliżone, niezależnie od składu badanego materiału. [126, 127, 128, 129] Wynik ten może sugerować wpływ dodatkowych efektów, chociażby jakości próbek oraz warunków prowadzenia pomiarów na uzyskane parametry.

Powyższa zależność nie uwzględnia procesów fononowych. Rozpraszanie światła może być postrzegane jako proces obejmujący absorpcję fotonu ($\hbar\omega_L$), emisję fotonu ($\hbar\omega_S$) oraz tworzenie fononu optycznego, który następnie rozpada się na dwa fonony, trzy fonony itd. W niezerowej temperaturze, mogą również wystąpić procesy, w których rozpad fononu optycznego towarzyszy absorpcji innego fononu oraz emisji jednego lub więcej niż jednego z nich. Tworzenie dwóch i trzech fononów nazywane jest odpowiednio procesami trójfononowymi i czterofononowymi. Gdy do rozszerzalności cieplnej dodatkowo uwzględnione zostaną omówione wkłady, ewolucję energii modów ramanowskich można opisać za pomocą modelu Klemensa, w formie uogólnionej przez Balkanskiego:

$$\omega = \omega_{T=0} + A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (9.2)$$

gdzie $x = \frac{\hbar\omega_{T=0}}{2k_bT}$, $y = \frac{\hbar\omega_{T=0}}{3k_bT}$. Oznaczenie $\omega_{T=0}$ odpowiada energii fononu w temperaturze 0 K, $\hbar$ to zredukowana stała Plancka, k_b określa stałą Boltzmanna, a T to temperatura. Parametry dopasowania A i B są współczynnikami temperaturowymi pierwszego i drugiego rzędu, reprezentującymi udział procesów trój- i czterofononowych. [131, 132, 133] Dopasowane krzywe znacznie lepiej oddają mierzone zależności energii w zależności od temperatury. W tabeli 9.2 przedstawiono wartości dopasowanych parametrów (A i B). Największy wkład ma człon związany z procesem trójfononowym (A). Otrzymane wartości parametru B są znacznie mniejsze niż w przypadku współczynnika A, można przyjąć, że są one zbliżone do 0. Wynik ten sugeruje, że procesy trójfononowe zachodzą z większym prawdopodobieństwem niż procesy czterofononowe. [133]

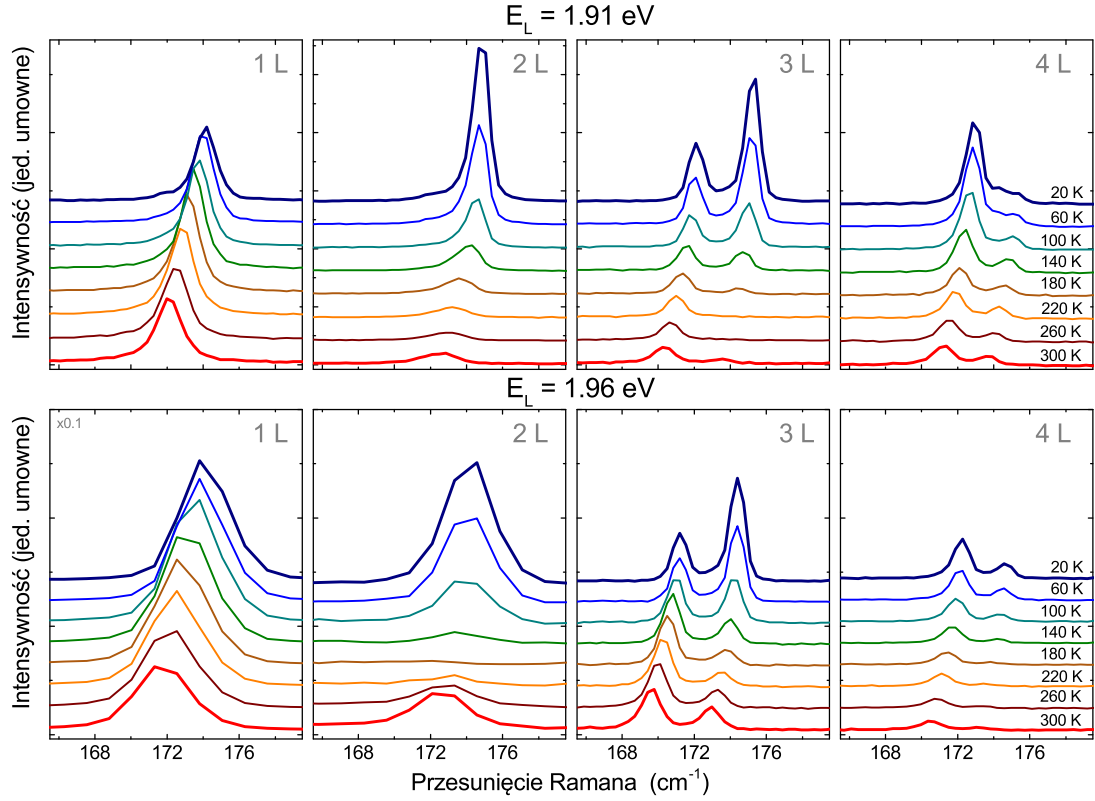
TABLICA 9.2: Parametry dopasowanych funkcji Balkanskiego dla poszczególnych pików 1 L, 2 L i 3 L MoTe₂ na podstawie wyników przedstawionych na rys. 9.2. Podane wartości są wyrażone w cm⁻¹.

Mod	1 L			2 L			3 L		
	$\omega_{T=0}$	A	B	$\omega_{T=0}$	A	B	$\omega_{T=0}$	A	B
A_{1g}/A'_1	174.29	-0.062	-0.0006	174.23	-0.033	-0.0001	171.29	-0.015	-0.0004
E_{2g}^1/E'	239.69	-0.091	-0.0009	238.07	-0.065	-0.0008	237.54	-0.039	-0.0014
A_{1g}/A'_1 (2)				294.46	-0.099	-0.0017	294.00	-0.063	-0.0026

Wyżej przedstawione wartości parametrów nie są często cytowane w literaturze. Należy zwrócić uwagę, że w pracy [134] przeprowadzono podobną analizę dla związków ReSe₂ i SnSe₂. Współczynniki temperaturowe objętościowego kryształu ReSe₂ zawarte w pracy [134] przyjmują wartości zbliżone do tych uzyskanych w tej pracy.

Wyżej omówione zachowanie pików Ramana jest wspólne dla wszystkich drgań. Przeprowadzona analiza pozwala również na stwierdzenie, że pomiary były prowadzone w stabilnych warunkach, a użyta moc lasera nie prowadziła do lokalnego grzania sieci. Poniżej zaprezentowane zostaną zależności intensywności modów w funkcji temperatury. Efekty

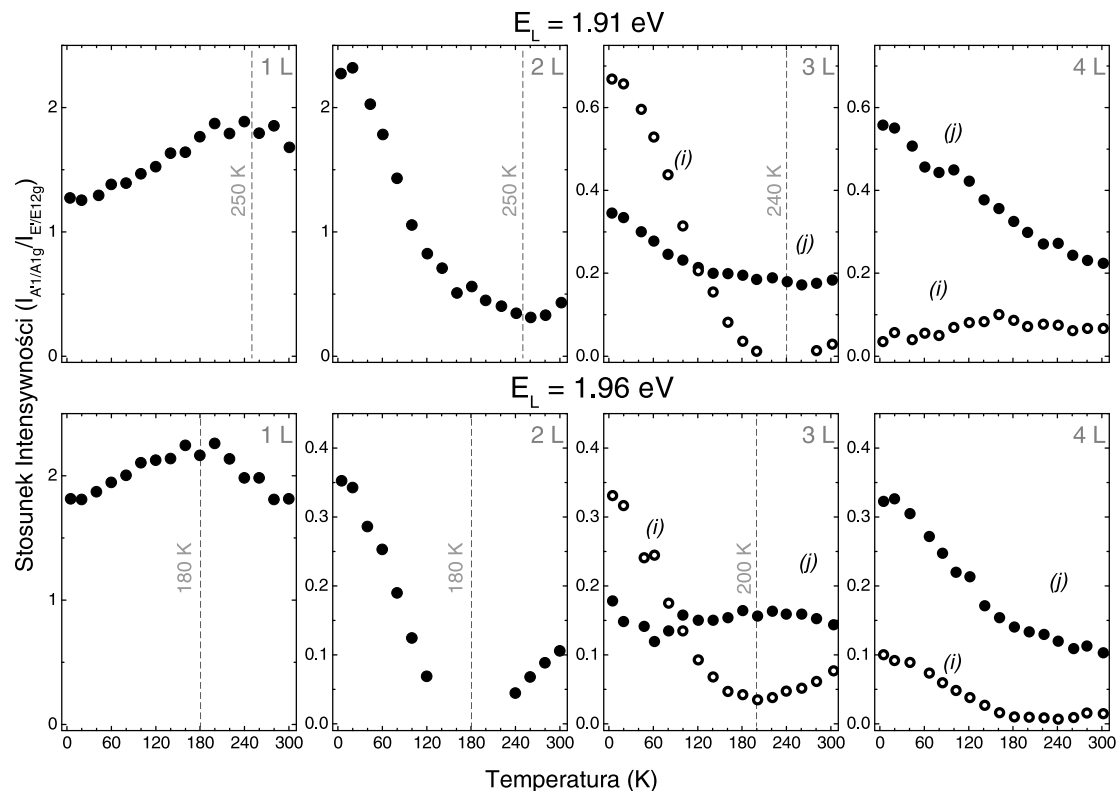
związane z tym parametrem są bardziej złożone, a jego zachowanie znacznie zmienia się wraz ze zmianą grubości lub warunkami pomiarów.



RYSUNEK 9.3: Widma Ramana dla 1 L – 4 L MoTe₂ mierzone w szerokim zakresie temperatury, energia pobudzenia wynosiła 1.91 eV - panel górny i 1.96 eV - panel dolny.

W pierwszym kroku przeprowadzono analizę ewolucji kształtu sygnału pochodzącego od drgań o symetrii A'_1/A_{1g} o energii ok. 170 cm^{-1} . Jak widać na rysunku 9.3, postać widm Ramana silnie zależy od liczby warstw tworzących strukturę, co opisano już we wcześniejszych rozdziałach pracy. Dla pojedynczej warstwy obserwowany jest pojedynczy pik odpowiadający symetrii A'_1 . Jego kształt oraz intensywność nie zmieniają się dla obu wykorzystanych energii pobudzenia oraz w badanym zakresie temperatur. W przypadku dwuwarstwy MoTe₂ również w widmie Ramana widoczny jest pojedynczy pik A_{1g} . Gdy oświetlana jest ona laserem o energii emisji 1.91 eV, zaobserwować można spadek intensywności sygnału wraz ze wzrostem temperatury. Wykorzystując laser o energii 1.96 eV można zauważyć osłabianie intensywności piku wraz ze wzrostem temperatury do 180 K, gdzie sygnał przestaje być odróżnialny od tła. Przy dalszym ogrzewaniu próbki intensywność modu rośnie, jednak są to wartości mniejsze niż te osiągnęte w niskich temperaturach. Dla warstw o grubości 3 L i 4 L wyraźne są dwa rozszczepione piki (i) i (j). Dla obu energii pobudzenia w widmach uzyskanych na trójwarstwach MoTe₂ w niskich temperaturach dominuje mod odpowiadający za drgania wszystkich warstw z tą samą fazą (i). Przy pomiarach z większą długością fali lasera pobudzającego jego intensywność szybko maleje, wraz ze wzrostem temperatury, aż w zakresie temperatur

220 K – 240 K przestaje być obserwowany. Dalszy wzrost temperatury powoduje wzmocnienie sygnału, dzięki czemu ponownie można go zauważyć w widmach w temperaturze pokojowej. Podobny efekt uzyskuje się przy pobudzaniu laserem 1.96 eV, z tym, że we wszystkich przedstawionych temperaturach mod jest rozróżnialny od tła, a najsłabszy sygnał osiągany jest przy ok. 180 K. Mod $A'_1(j)$ niezależnie od wykorzystanej energii lasera traci na intensywności wraz ze wzrostem temperatury. W widmach mierzonych dla 4 L jedyny obserwowany efekt to spadek intensywności modów wraz ze wzrostem temperatury.



RYSUNEK 9.4: Zależność temperaturowa względnych intensywności pików o symetrii A'_1/A_{1g} uzyskana na podstawie widm rozpraszania Ramana przedstawionych na rysunku 9.3. Dane dla modu (i) oznaczone są czarnymi punktami, a dla modu (j) narysowano przy pomocy otwartych punktów.

W celu uchwycenia głównych zmian obserwowanych dla widm mierzonych w zależności od temperatury, na rysunku 9.4 zebrano względne intensywności pików A'_1/E' dla nieparzystej oraz A_{1g}/E_{2g}^1 dla parzystej liczby warstw MoTe_2 . Skala została dobrana tak, aby uwidocznienie najważniejsze zmiany zachodzące wraz z temperaturą. Fonony o symetrii E'/E_{2g}^1 związane z drganiami atomów w płaszczyźnie nie wykazują efektów rezonansowych w danych warunkach, a ich intensywność nieznacznie zależy od temperatury. Dlatego został on wykorzystany do normalizacji danych.

Jak można zauważyć na rysunku 9.4, pojedynczy pik odpowiadający drganiom poza płaszczyznowym dla 1 L MoTe_2 , nie zależy silnie od temperatury, a maksimum jego względnej intensywności widoczne jest przy temperaturze ok. 180 K. W przypadku

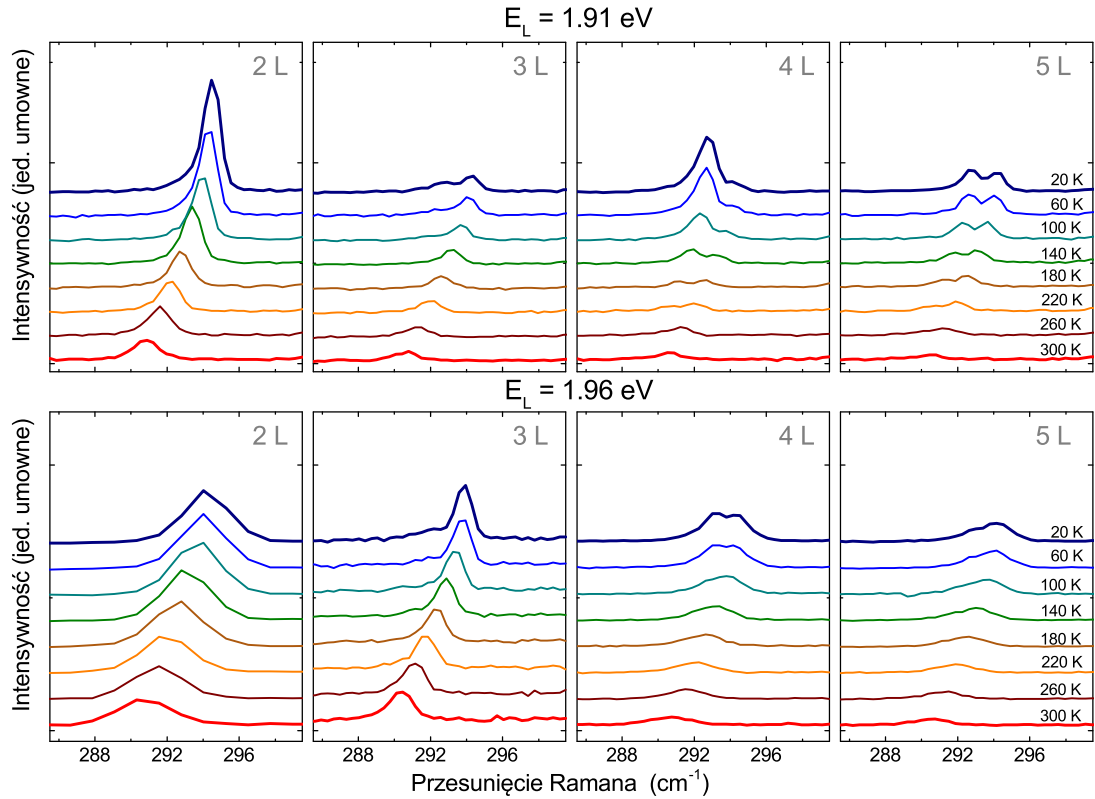
wyników uzyskanych dla dwuwarstwy MoTe_2 można wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy temperatur. Najpierw obserwowane jest silne wzmocnienie pików w niskiej temperaturze. Następnie ulega on wygaszaniu przy 160 K - 220 K. Powyżej tych temperatur intensywność sygnału rośnie. Oznacza to, że w pewnych warunkach mod aktywny ramanowsko przestaje być rejestrowany w widmach rozpraszania Ramana. Ten zaskakujący efekt został poraz pierwszy zaobserwowany dla materiałów TMD. W literaturze podobne zachowanie zanotowano dla związków ZnS , ZnSe [135] oraz CdS [136]. Oryginalnie efekt ten powiązano z wpływem rezonansowego i nierezonansowego wkładu na intensywność rozpraszania Ramana, którą wyrazić można poprzez:

$$P_{\text{ph}}(\omega_i) \sim \left| \frac{\langle 0 | H_{\text{eR}}(\omega_i) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{\text{e-ph}} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{\text{eR}}(\omega_s) | 0 \rangle}{(E_a - \hbar\omega_i)(E_a - \hbar\omega_s)} + C \right|^2, \quad (9.3)$$

gdzie H_{eR} ($H_{\text{e-ph}}$) to hamiltonian opisujący oddziaływania elektron–foton (elektron–fonon), $|0\rangle$ oznacza stan podstawowy, $|\alpha\rangle$ jest rezonansowym stanem pośrednim o energii E_a , $\hbar\omega_i$ ($\hbar\omega_s$) odpowiadają energii światła padającego (rozproszonego), C określa wkład nie-rezonansowy. [80] Przy pomiarach w reżimie rezonansowym wkład nie-rezonansowy (C) w przybliżeniu jest stały. Intensywność sygnału wyrażona jest przez sumę rozpraszania nie-rezonansowego oraz rezonansowego, które mogą mieć przeciwne znaki. Wówczas zamiast wzmocnienia sygnału występuje jego wygaszanie, co obserwowane jest dla modu A_{1g} w dwuwarstwie przy pobudzaniu energią 1.96 eV w temperaturze 200 K. Podobne, choć mniej wyraźne minimum intensywności modu $A'_1(i)$ można zaobserwować w temperaturze około 200 K dla 3 L MoTe_2 . Zależność temperaturowa drugiego modu o tej symetrii, (j) , przypomina wynik uzyskany dla monowarstwy, gdzie nie obserwuje się znacznych zmian w intensywności modu wraz ze zmiennymi warunkami pomiaru. Warto wówczas zwrócić uwagę na zachowanie pików (i) i (j) względem siebie. W temperaturze pokojowej, pik o niższej energii (j) jest bardziej intensywny niż mod (i) . Gdy próbka zostanie schłodzona sytuacja się odwraca, na widmie w $T = 5$ K dominuje mod (i) . Dla czterech warstw MoTe_2 , zarówno mod (i) jak i (j) zyskują intensywność przy malejącej temperaturze. Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla pobudzenia o energii 1.91 eV odpowiadają trendom widocznym dla wyników pomiarów pobudzanych wyższą energią. Maksimum względnej intensywności modu A'_1 dla 1 L oraz minima widoczne dla 2 L i 3 L przesuwają się w kierunku wyższych temperatur przy zmianie wzbudzenia z 1.96 eV na 1.91 eV. Efekt ten odzwierciedla ewolucję struktury pasmowej w zależności od temperatury, dla której przerwa energetyczna maleje wraz ze wzrostem temperatury. Istnieje istotna różnica pomiędzy intensywnościami sygnałów uzyskanych przy pobudzaniu energią 1.91 eV w porównaniu z tymi otrzymanymi przy pobudzaniu energią 1.96 eV. W przypadku monowarstwy zmniejszenie energii pobudzania prowadzi do znacznego spadku intensywności modu A'_1 . Przeciwny efekt można zaobserwować dla grubszych warstw MoTe_2 . Dodatkowo, dla 4 L MoTe_2 pobudzanych laserem o energii 1.91 eV, tylko mod (j) zyskuje intensywność przy malejącej temperaturze. Intensywność drugiej składowej modu poza płaszczyznowego, (i) , nieznacznie zależy od temperatury.

Powyższa analiza przedstawia złożoność procesów odpowiedzialnych za rezonansowe rozpraszanie Ramana. Dostrojenie energii do przejść optycznych między pasmami o zwiększonej gęstości stanów umożliwiło dodatkowo obserwację wygaszania drgania optycznie aktywnego. Dodatkowo zaobserwowano różne zachowanie składowych rozszczepionego modu A'_1 wraz ze zmianą warunków pomiaru. Ewolucję stosunku intensywności pików (i) i (j) wraz ze zmianą energii pobudzenia opisano w poprzednim rozdziale. Na podstawie wyników zauważyć można podobieństwo między wpływem obu parametrów. W związku z tym wydaje się, że rozważane wpływy rezonansowych i nie-rezonansowych wkładów do rozpraszania należy prowadzić w kontekście omawianych wcześniej interferencji kwantowych. Całkowita intensywność rozpraszania Ramana jest sumą wkładów z różnych obszarów strefy Brillouina, które mogą dodawać się z różnymi znakami (plus lub minus). W konsekwencji prowadzi to do częściowego wygaszenia lub wzmocnienia niektórych modów obserwowanych w widmie. Efekt ten wydaje się być szczególnie wyraźny dla modu A'_1 (i) dla 3 L MoTe₂, gdzie przejścia w okolicy punktu M częściowo znoszą swoje wkłady nawzajem dla pobudzenia 1.96 eV. Należy przy tym zauważyć, że zmiana struktury energetycznej pod wpływem temperatury nie jest w pełni równoważna zmianie energii pobudzenia w stałej temperaturze. W szczególności różnica ta jest wyraźna dla wyników przy pobudzaniu laserem o energii 1.91 eV i 1.96 eV dla 2 L MoTe₂, gdzie w drugim przypadku pik A_{1g} zostaje całkowicie wygaszony. Może być to związane z różnymi współczynnikami temperaturowymi poszczególnych pasm w strukturze energetycznej MoTe₂. Ponadto, siła oddziaływań ekscyton-fonon nie musi być stała wraz ze zmianą temperatury, co może powodować dodatkowy stopień skomplikowania analizy otrzymanych wyników w funkcji temperatury.

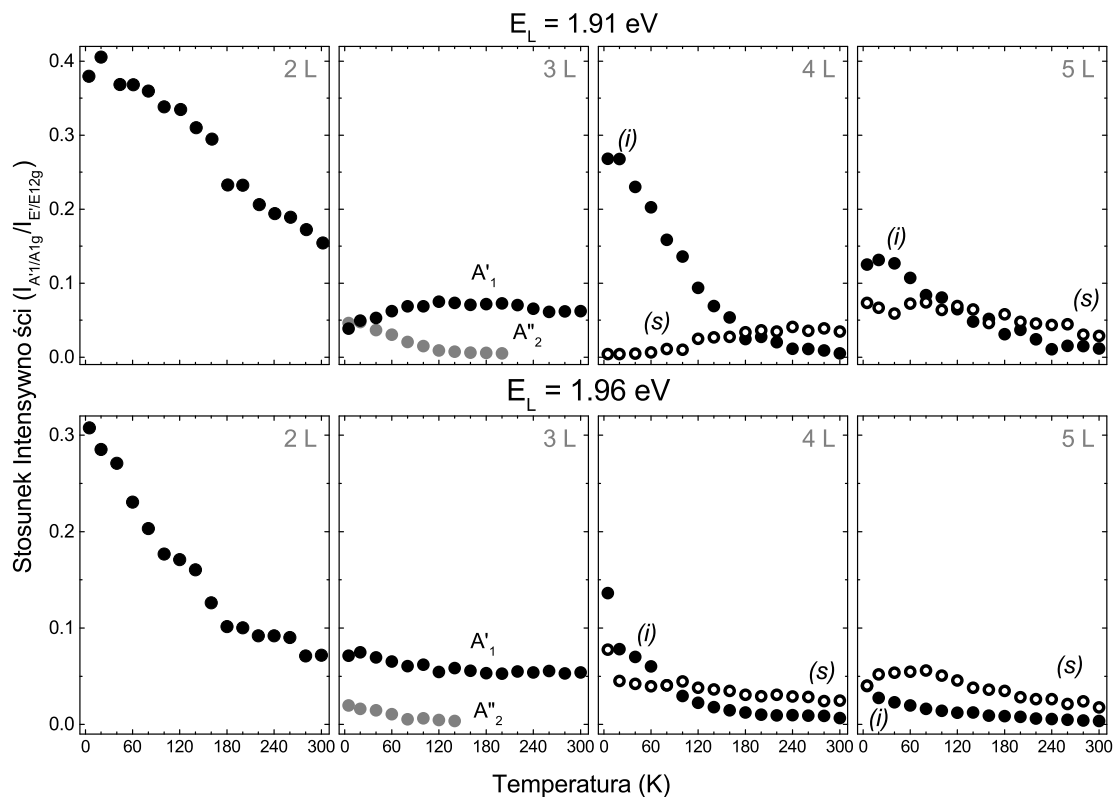
W widmach rozpraszania Ramana w zakresie wyższych energii obserwowany jest mod o symetrii $A'_1/A_{1g}(2)$, który ze względu na efekty powierzchniowe ulega rozszczepieniu w materiale o grubości co najmniej czterech warstw. Na rysunku 9.5 zebrano wyniki uzyskane w zakresie od 20 K do 300 K dla warstw o grubości 2 L-5 L. W przypadku dwu- i trójwarstwy spodziewać należy się pojedynczej linii odpowiadającej danej symetrii. W przypadku 2 L uzyskany wynik jest zgodny z przewidywaniami, w widmie widoczny jest jeden pik, a jego intensywność maleje wraz ze wzrostem temperatury. Sytuacja jest bardziej złożona dla trzech warstw MoTe₂. Gdy próbka jest oświetlona laserem o energii emisji 1.91 eV w niskiej temperaturze widoczna jest podwójna struktura modu $A'_1(2)$. Rozszczepienie jest zauważalne do ok. 200 K. Podobny, choć mniej wyraźny efekt zaobserwować można przy pobudzaniu laserem o energii 1.96 eV. Powyżej 150 K druga składowa przestaje być rozróżnialna. Wynik ten nie był wcześniej obserwowany. Ze względu na brak innych aktywnych ramanowsko drgań trzech warstw, pik ten został przypisany jako aktywny w podczerwieni mod A''_2 . [104, 118, 137] Jego obserwacja wydaje się być możliwa ze względu na rezonansowe warunki pomiaru oraz możliwy nieporządek w strukturze. Dla 4 L obserwowane są dwa piki. Przy pobudzaniu mniejszą energią w niskich temperaturach dominuje mod (i), w którym drgają warstwy wewnętrzne. Wraz ze wzrostem temperatury sygnał pochodzący od modu (i) szybko słabnie, w przeciwieństwie



RYSUNEK 9.5: Widma Ramana dla 2 L – 5 L MoTe₂ mierzone w szerokim zakresie temperatury, energia pobudzenia wynosiła 1.91 eV - panel górny i 1.96 eV - panel dolny.

to składowej (*s*), której intensywność nieznacznie rośnie. Złożony kształt widma najlepiej widoczny jest dla tej grubości przy pobudzaniu laserem o energii emisji 1.96 eV. Oba piki mają zbliżone intensywności w niskiej temperaturze, które z różnym tempem słabną przy ogrzewaniu próbki. W przypadku pięciowarstwy rozszczepione mody są najbardziej wyraźne przy pobudzaniu laserem 1.96 eV. Intensywność obu linii jest podobna, sygnał modu (*i*) słabnie wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy pik (*s*) wydaje się być tak samo widoczny. Podobna ewolucja obu modów obserwowana jest przy pobudzaniu laserem 1.96 eV.

Opisane powyżej zachowanie wyraźnie przedstawione są na rysunku 9.6, na którym zestawiono intensywności poszczególnych pików, będących wynikiem dopasowania funkcji Lorentza do danych z rysunku 9.5. Największy spadek intensywności modu wraz ze wzrostem temperatury zaobserwować można dla dwuwarstwy MoTe₂ dla obu energii pobudzenia. Zmiany pików prezentowane dla 3 L są znacznie mniejsze. Mod A'_1 praktycznie nie zmienia się w zależności od temperatury. Warto zwrócić uwagę na panel 4 L przy pobudzaniu 1.91 eV. Przedstawione zależności temperaturowe przypominają te uzyskane dla modów A'_1 (*i*) i (*j*) dla trzech warstw, opisane we wcześniejszej części tego rozdziału. W przypadku pięciowarstwy MoTe₂ oba mody stosunkowo słabo reagują na zmianę temperatury. Linia odpowiadająca drganiom, w których ruch atomów zachodzi w wewnętrznych warstwach powoli słabnie przy ogrzewaniu próbki. Pomimo różnic w



RYSUNEK 9.6: Zależność temperaturowa względnych intensywności pików o symetrii A'_1/A_{1g} (2) uzyskana na podstawie widm rozpraszania Ramana przedstawionych na rysunku 9.5. Dane dla modu (i) oznaczone są czarnymi punktami, a dla modu (s) narysowano otwartymi punktami.

symetriach omawianych drgań (A'_1/A_{1g} oraz A'_1/A_{1g} (2)), wydają się one podobnie reagować na zmienne warunki pomiaru. Efekt ten może potwierdzać przypisanie zmian w widmach rozpraszania Ramana do wkładów poszczególnych przejść optycznych z całej strefy Brillouina.

Rozdział 10

Podsumowanie

W niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki widm rozpraszania Ramana w cienkich warstwach MoTe_2 . Zaobserwowano szereg efektów, z których część raportowana była po raz pierwszy przez Autorkę, a część niezależnie od innych doniesień literaturowych. Do najważniejszych otrzymanych wyników należy zaliczyć:

- obserwację modów niskoenergetycznych i wyznaczenie stałych siłowych oddziaływań międzywarstwowych,
- obserwację wpływu podłoża na mody międzywarstwowe,
- obserwację złożonej struktury modów poza-płaszczyznowych i wpływ interferencji kwantowej na ich poszczególne składowe,
- obserwację wygaszania modu poza-płaszczyznowego w dwuwarstwie MoTe_2 w temperaturze 200 K,
- obserwację nietypowej ewolucji temperaturowej modów wywodzących się z drgań nieaktywnych ramanowsko w materiale objętościowym.

Powyższe wyniki były związane z rezonansowym charakterem pobudzania rozpraszania Ramana. Przeprowadzone badania sugerują, że kluczowe z tego punktu widzenia jest dostrojenie energii źródła światła pobudzającego do charakterystycznych przejść dozwolonych między pasmami energetycznymi materiału, w tym przypadku związanych z osobliwością van Hove'a w okolicach punktu M oraz ekscytanu B' w punkcie K strefy Brillouina w MoTe_2 .

Omówione zagadnienia wskazują, że pomiary rozproszenia Ramana w zależności od temperatury dostarczają komplementarnych wyników do obserwacji uzyskanych przy stojonej energii pobudzania. Połączenie obu technik dostarcza dodatkowych informacji na temat oddziaływania światła z siecią krystaliczną w materiałach TMD, co jest interesujące z punktu widzenia ich ewentualnych zastosowań.

Wyniki podsumowane w pracy zostały częściowo opublikowane w następujących artykułach (liczba cytowań według *Web of Science* z dnia 15 października 2019):

1. M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Bartoš, K. Nogajewski, M. Potemski and A. Babiński, „**The effect of hexagonal boron nitride encapsulation on interlayer interactions in few-layer molybdenum ditelluride**”, *arXiv:1908.10225*, (2019).
2. M. Grzeszczyk, K. Gołasa, M. R. Molas, K. Nogajewski, M. Zinkiewicz, M. Potemski, A. Wyszomółek and A. Babiński, „**Raman scattering from the bulk inactive out-of-plane B_{2g}^1 mode in few-layer $MoTe_2$** ”, *Scientific Reports*, 8:17745, (2018).
3. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wyszomółek and A. Babiński, „**Anomalous Raman Scattering In Few Monolayer $MoTe_2$** ”, *MRS Advances*, 2:1539, (2017).
4. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Zinkiewicz, Ł. Bala, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wyszomółek and A. Babiński, „**Resonant quenching of Raman scattering due to out-of-plane A_{1g}/A'_1 modes in few-layer $MoTe_2$** ”, *Nanophotonics*, 6:1281, (2017), liczba cytowań: 6.
5. M. Grzeszczyk, K. Gołasa, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. R. Molas, M. Potemski, A. Wyszomółek and A. Babiński, „**Raman scattering of few – layers $MoTe_2$** ”, *2D Materials*, 3:025010, (2016), liczba cytowań: 20.

Wkład autorów w uzyskanie wyników badań stanowiących podstawę tej rozprawy:

- Pomiarów optycznych wykorzystanych w pracy zostały wykonane przez Autorkę przy wsparciu dr. M. Molasa oraz dr. K. Gołasy. Autorka zbudowała także układ do badań modów niskoenergetycznych.
- Próbkę wykorzystaną w pracy zostały przygotowane przez Autorkę oraz dr. K. Nogajewskiego. Charakterystyka wytworzonych struktur wykonana przy pomocy mikroskopu sił atomowych została przeprowadzona przez Autorkę ze wsparciem dr. K. Nogajewskiego.
- Prof. A. Babiński, prof. M. Potemski oraz prof. A. Wyszomółek wspierali interpretację wyników.

Tematyka pracy była poruszana na prezentacjach przedstawionych na konferencjach:

- „The effect of h-BN encapsulation on vibrational modes in few-layer $MoTe_2$ ” (plakat), Flatlands 2019, Tuluza, Francja.

- „Quantum interference in resonant Raman scattering of few-layer MoTe₂” (plakat), Flatlands 2017, Lozanna, Szwajcaria.
- „Evolution of in-active out-of-plane B_{2g}¹ mode from few-layer MoTe₂ Raman scattering” (plakat), Graphene Week 2017, Ateny, Grecja.
- „Wpływ neutronów termicznych na cienkie warstwy MoTe₂” (plakat), Grafen i inne materiały 2D 2016, Szczecin, Polska.
- „Temperature dependent Raman scattering in few – layer MoTe₂” (wstępnie ustne), Optics+Photonics 2016, San Diego, USA.
- „Anomalous effect of temperature on the Raman scattering in few-layer MoTe₂” (plakat), Graphene Week 2016, Warszawa, Polska.
- „Optical signature of few monolayer MoTe₂” (wstępnie ustne), Jaszowiec 2015, Wisła, Polska.

Badania prowadzące do uzyskanych wyników zostały częściowo wsparte przez projekty Narodowego Centrum Nauki:

- PRELUDIUM – „Wpływ otoczenia na rozpraszanie Ramana cienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych”, 2017/27/N/ST3/01612 (kierownik: M. Grzeszczyk).
- HARMONIA – „Fizyka dwuwymiarowych struktur półprzewodnikowych w silnych polach magnetycznych”, 2013/10/M/ST3/00791 (kierownik: prof. A. Babiński).
- OPUS – „Rezonansowe rozpraszanie Ramana w chalkogenkach metali przejściowych”, 2017/27/B/ST3/00205 (kierownik: prof. A. Babiński).

oraz Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w ramach programu TEAM – Atomically thin semiconductors for future optoelectronics (ATOMOPTO) pod opieką kierowników projektu prof. Marka Potemskiego oraz prof. Piotra Kossackiego.

Pozostały dorobek naukowy Autorki zawiera się w opublikowanych pracach naukowych (liczba cytowań według *Web of Science* z dnia 15 października 2019):

1. M. Król, K. Rechcińska, K. Nogajewski, M. Grzeszczyk, K. Łempicka, R. Mirek, S. Piotrowska, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. R. Molas, M. Potemski, J. Szczytko, B. Piętko, „Exciton-polaritons in multilayer WSe₂ in a planar microcavity”, *arXiv:1908.05300* (zaakceptowane do publikacji w *2D Materials*).

2. K. Łempicka, K. Norowski, M. Grzeszczyk, M. Król, K. Lekenta, A. Babiński, B. Piętka, J. Szczytko, „**Relative Reflection Difference as a Method for Measuring the Thickness of the Exfoliated MoSe₂ Layers**”, *Acta Phys. Pol. A.*, 132:316, (2017).
3. K. Gołasa, M. R. Molas, K. Nogajewski, M. Grzeszczyk, M. Zinkiewicz, M. Potemski and A. Babiński, „**The Effect of Substrate on Vibrational Properties of Single-Layer MoS₂**”, *Acta Phys. Pol. A.*, 130:1172, (2016), liczba cytowań: 1.
4. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, J. Binder, R. Bożek, A. Wysmołek and A. Babiński, „**The disorder-induced Raman scattering in Au/MoS₂ heterostructures**”, *AIP Advances*, 5:077120, (2015), liczba cytowań: 10
5. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. Pilat, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wysmołek and A. Babiński, „**Raman spectroscopy of shear modes in a few-layer MoS₂**”, *Acta Phys. Pol. A*, 129:132, (2015), liczba cytowań: 1.
6. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, P. Leszczyński, K. Nogajewski, M. Potemski and A. Babiński, „**Resonant Raman scattering in MoS₂**”, *MRS Proceedings*, 1726, (2015).
7. M. Grzeszczyk, K. Gołasa, B. Piętka, A. Babiński and J. Szczytko, „**Confocal microscope studies of MoS₂ layer thickness**”, *Acta Phys. Pol. A*, 126:1207, (2014).
8. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, K. P. Korona, R. Bożek, P. Leszczyński, A. Wysmołek, M. Potemski and A. Babiński, „**Resonant Raman scattering in MoS₂ – From bulk to monolayer**”, *Solid State Comm.*, 197:53, (2014), liczba cytowań: 39.
9. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, P. Leszczyński, C. Faugeras, A. A. L. Nicolet, A. Wysmołek, M. Potemski and A. Babiński, „**Multiphonon resonant Raman scattering in MoS₂**”, *Appl. Phys. Lett.*, 104:092106, (2014), liczba cytowań: 55.
10. K. Gołasa, M. Grzeszczyk, K. P. Korona, R. Bożek, J. Binder, J. Szczytko, A. Wysmołek and A. Babiński, „**Optical properties of molybdenum disulfide (MoS₂)**”, *Acta Phys. Pol. A*, 124:849, (2013), liczba cytowań: 17.

Bibliografia

- [1] J. A. Wilson and A. D. Yoffe. „[The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties](#)”. *Advances in Physics*, 18:193, (1969). (cytowane na stronie [1](#), [3](#), [8](#), [14](#), [15](#), [32](#), [79](#))
- [2] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang. „[The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets](#)”. *Nature Chemistry*, 5:263, (2013). (cytowane na stronie [1](#), [2](#), [3](#))
- [3] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen. „[Graphene-like two-dimensional materials](#)”. *Chemical Reviews*, 113:3766, (2013). (cytowane na stronie [1](#))
- [4] B. C. Brodie. „[XIII. On the atomic weight of graphite](#)”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149:249, (1859). (cytowane na stronie [1](#))
- [5] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann. „Surface properties of extremely thin graphite lamellae”. In *Proceedings of the fifth conference on carbon*, volume 1. Pergamon Press New York, (1962). (cytowane na stronie [1](#))
- [6] R. G. Dickinson and L. Pauling. „[The crystal structure of molybdenite](#)”. *Journal of the American Chemical Society*, 45:1466, (1923). (cytowane na stronie [1](#))
- [7] R. P. Feynman. „There’s plenty of room at the bottom”. *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*, (1960). (cytowane na stronie [1](#))
- [8] P. R. Wallace. „[The band theory of graphite](#)”. *Physical Review*, 71:622, (1947). (cytowane na stronie [1](#))
- [9] T. W. Scharf and S. V. Prasad. „[Solid lubricants: A Review](#)”. *Journal of Materials Science*, 48:511, (2013). (cytowane na stronie [1](#))
- [10] R. F. Frindt. „[Optical Absorption of a Few Unit-Cell Layers of MoS₂](#)”. *Physical Review*, 140:A536, (1965). (cytowane na stronie [1](#))
- [11] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. „[Room-temperature Quantum Hall effect in graphene](#)”. *Science*, 315:1379, (2007). (cytowane na stronie [1](#))

- [12] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. E. Reichl. „Statistical physics, part 1”. *Physics Today*, 34:74, (1981). (cytowane na stronie 1)
- [13] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam. „Two-dimensional material nanophotonics”. *Nature Photonics*, 8:899, (2014). (cytowane na stronie 2)
- [14] R. Gusmao, Z. Sofer, and M. Pumera. „Black phosphorus rediscovered: from bulk material to monolayers”. *Angewandte Chemie International Edition*, 56:8052, (2017). (cytowane na stronie 2)
- [15] A. Avsar, I. J. Vera-Marun, J. Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. Castro Neto, and B. Ozyilmaz. „Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors”. *ACS Nano*, 9:4138, (2015). (cytowane na stronie 2)
- [16] G.-H. Lee, X. Cui, Y. D. Kim, G. Arefe, X. Zhang, C.-H. Lee, F. Ye, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, and J. Hone. „Highly stable, dual-gated MoS₂ transistors encapsulated by hexagonal boron nitride with gate-controllable contact, resistance, and threshold voltage”. *ACS Nano*, 9:7019, (2015). (cytowane na stronie 2)
- [17] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, and J. Wang. „Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications”. *Journal of Materials Chemistry C*, 5:11992, (2017). (cytowane na stronie 2)
- [18] J. I.-J. Wang, Y. Yang, Y.-A. Chen, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. O. H. Churchill, and P. Jarillo-Herrero. „Electronic transport of encapsulated graphene and WSe₂ devices fabricated by pick-up of prepatterned hBN”. *Nano Letters*, 15:1898, (2015). (cytowane na stronie 2)
- [19] F. Withers, T. H. Bointon, D. C. Hudson, M. F. Craciun, and S. Russo. „Electron transport of WS₂ transistors in a hexagonal boron nitride dielectric environment”. *Scientific Reports*, 4:4967, (2014). (cytowane na stronie 2)
- [20] G.-H. Lee, Y.-J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C.-H. Lee, M. S. Choi, D.-Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, and J. Hone. „Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures”. *ACS Nano*, 7:7931, (2013). (cytowane na stronie 2)
- [21] H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier. „Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides”. *Physical Review B*, 69:134111, (2004). (cytowane na stronie 3)
- [22] G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun, and Y. H. Lee. „Van der Waals metallic transition metal dichalcogenides”. *Chemical Reviews*, 118:6297, (2018). (cytowane na stronie 3, 4, 5)

- [23] 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 two-dimensional transition metal dichalcogenides**”. *Physical Review B*, 90:115438, (2014). (cytowane na stronie 4, 32, 33)
- [24] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, and X. Cui. „**Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides**”. *Scientific Reports*, 3:1608, (2013). (cytowane na stronie 6)
- [25] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, and A. M. De Paula. „**Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals**”. *Physical Review B*, 87:201401, (2013). (cytowane na stronie 6)
- [26] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, Ch.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang. „**Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂**”. *Nano Letters*, 10:1271, (2010). (cytowane na stronie 6, 7)
- [27] K. F. Mak, Ch. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz. „**Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor**”. *Physical Review Letters*, 105:136805, (2010). (cytowane na stronie 6, 7, 12)
- [28] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, et al. „**Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂**”. *Optics Express*, 21:4908, (2013). (cytowane na stronie 6)
- [29] C. Ruppert, O. B. Aslan, and T. F. Heinz. „**Optical properties and band gap of single-and few-layer MoTe₂ crystals**”. *Nano Letters*, 14:6231, (2014). (cytowane na stronie 6, 14, 15, 79)
- [30] Y. Sun, D. Wang, and Z. Shuai. „**Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer transition metal dichalcogenides: a theoretical prediction**”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120:21866, (2016). (cytowane na stronie 7)
- [31] A. Kumar and P. K. Ahluwalia. „**Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: New direct band gap semiconductors**”. *The European Physical Journal B*, 85:186, (2012). (cytowane na stronie 7, 12, 13, 14)
- [32] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman. „**Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides**”. *Physical Review B*, 88:045318, (2013). (cytowane na stronie 7)

- [33] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz. „Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS_2 ”. *Physical Review Letters*, 113:076802, (2014). (cytowane na stronie 7)
- [34] B. Zhu, X. Chen, and X. Cui. „Exciton binding energy of monolayer WS_2 ”. *Scientific Reports*, 5:9218, (2015). (cytowane na stronie 7)
- [35] K. F. Mak and J. Shan. „Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides”. *Nature Photonics*, 10:216, (2016). (cytowane na stronie 8)
- [36] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan. „Tightly bound excitons in monolayer WSe_2 ”. *Physical Review Letters*, 113:026803, (2014). (cytowane na stronie 8)
- [37] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, H. Felipe, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Loui, and M. F. Crommie. „Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor”. *Nature Materials*, 13:1091, (2014). (cytowane na stronie 8)
- [38] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, and B. K. Tay. „Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method)”. *Physica Status Solidi (A)*, 214:1700218, (2017). (cytowane na stronie 8)
- [39] J. Silva-Guillén, P. San-Jose, and R. Roldán. „Electronic Band Structure of Transition Metal Dichalcogenides from Ab Initio and Slater–Koster Tight-Binding Model”. *Applied Sciences*, 6(10):284, (2016). (cytowane na stronie 8)
- [40] M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Wang, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, and B. L. Liu. „Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers”. *Physica Status Solidi (B)*, 252:2349, (2015). (cytowane na stronie 8)
- [41] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. „Nature and evolution of the band–edge states in MoS_2 : From monolayer to bulk”. *Physical Review B*, 90:205420, (2014). (cytowane na stronie 8, 9)
- [42] L. Zhou, K. Xu, A. Zubair, A. D. Liao, W. Fang, F. Ouyang, Y.-H. Lee, K. Ueno, R. Saito, T. Palacios, J. Kong, and M. S. Dresselhaus. „Large-area synthesis of high-quality uniform few-layer MoTe_2 ”. *Journal of the American Chemical Society*, 137:11892, (2015). (cytowane na stronie 11, 12)
- [43] S. Cho, S. Kim, J. H. Kim, J. Zhao, J. Seok, D. H. Keum, J. Baik, D.-H. Choe, K. J. Chang, K. Suenaga, S. W. Kim, Y. H. Lee, and H. Yang. „Phase patterning

- for ohmic homojunction contact in MoTe_2 ". *Science*, 349:625, (2015). (cytowane na stronie 11, 12)
- [44] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S. K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Sheen, D. L. Feng, Z. Hussain, and Y. L. Chen. „A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 ". *Nature materials*, 13:677, (2014). (cytowane na stronie 11)
- [45] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, and E. J. Reed. „Structural phase transitions in two-dimensional Mo-and W-dichalcogenide monolayers". *Nature Communications*, 5:4214, (2014). (cytowane na stronie 11)
- [46] M. B. Vellinga, R. De Jonge, and C. Haas. „Semiconductor to metal transition in MoTe_2 ". *Journal of Solid State Chemistry*, 2:299, (1970). (cytowane na stronie 12)
- [47] H. Guo, T. Yang, M. Yamamoto, L. Zhou, R. Ishikawa, K. Ueno, K. Tsukagoshi, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus, and R. Saito. „Double resonance Raman modes in monolayer and few-layer MoTe_2 ". *Physical Review B*, 91:205415, (2015). (cytowane na stronie 13, 14, 15, 55, 56, 79)
- [48] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. „Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe_2 ". *Nature Nanotechnology*, 9:111, (2014). (cytowane na stronie 14)
- [49] R. A. Bromley, R. B. Murray, and A. D. Yoffe. „The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5:759, (1972). (cytowane na stronie 14)
- [50] A. R. Beal, J. C. Knights, and W. Y. Liang. „Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. Group VIA: trigonal prismatic coordination". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5:3540, (1972). (cytowane na stronie 14)
- [51] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan. „Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material". *Chemical Society Reviews*, 44:2757, (2015). (cytowane na stronie 15)
- [52] C.-H. Lee, E. C. Silva, L. Calderin, M. A. T. Nguyen, M. J. Hollander, B. Bersch, T. E. Mallouk, and J. A. Robinson. „Tungsten Ditelluride: A layered semimetal". *Scientific Reports*, 5:10013, (2015). (cytowane na stronie 17)
- [53] K. Ueno. „Introduction to the growth of bulk single crystals of two-dimensional transition-metal dichalcogenides". *Journal of the Physical Society of Japan*, 84:121015, (2015). (cytowane na stronie 18)

- [54] X. Zhang, T. H. Choudhury, M. Chubarov, Y. Xiang, B. Jariwala, F. Zhang, N. Alem, G.-C. Wang, J. A. Robinson, and J. M. Redwing. „**Diffusion-controlled epitaxy of large area coalesced WSe₂ monolayers on sapphire**”. *Nano Letters*, 18:1049, (2018). (cytowane na stronie 18, 19)
- [55] H. Yu, Z. Yang, L. Du, J. Zhang, J. Shi, W. Chen, P. Chen, M. Liao, J. Zhao, J. Meng, G. Wang, J. Zhu, R. Yang, D. Shi, L. Gu, and G. Zhang. „**Precisely Aligned Monolayer MoS₂ Epitaxially Grown on h-BN basal Plane**”. *Small*, 13:1603005, (2017). (cytowane na stronie 18)
- [56] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, and J. H. Warner. „**Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition**”. *Chemistry of Materials*, 26:6371, (2014). (cytowane na stronie 19)
- [57] Y.-C. Lin, W. Zhang, J.-K. Huang, K.-K. Liu, Y.-H. Lee, C.-T. Liang, C.-W. Chu, and L.-J. Li. „**Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization**”. *Nanoscale*, 4:6637, (2012). (cytowane na stronie 20)
- [58] Y. Jung, J. Shen, Y. Liu, J. M. Woods, Y. Sun, and J. J. Cha. „**Metal seed layer thickness-induced transition from vertical to horizontal growth of MoS₂ and WS₂**”. *Nano Letters*, 14:6842, (2014). (cytowane na stronie 20)
- [59] M. Yi and Z. Shen. „**A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene**”. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:11700, (2015). (cytowane na stronie 21)
- [60] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. „**Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics**”. *Nature Nanotechnology*, 5:722, (2010). (cytowane na stronie 21)
- [61] R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D. P. De Lara, P. Jarillo-Herrero, R. V. Gorbachev, and A. Castellanos-Gomez. „**Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials**”. *Chemical Society Reviews*, 47:53, (2018). (cytowane na stronie 22, 23)
- [62] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. Van der Zant, and G. A. Steele. „**Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping**”. *2D Materials*, 1:011002, (2014). (cytowane na stronie 23, 45)
- [63] J. Henrie, S. Kellis, S. M. Schultz, and A. Hawkins. „**Electronic color charts for dielectric films on silicon**”. *Optics Express*, 12(7):1464, (2004). (cytowane na stronie 24, 25)

- [64] G. Froehlicher, E. Lorchat, and S. Berciaud. „Direct versus indirect band gap emission and exciton-exciton annihilation in atomically thin molybdenum ditelluride (MoTe_2)”. *Physical Review B*, 94:085429, (2016). (cytowane na stronie 24)
- [65] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Heron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis. „Visibility of dichalcogenide nanolayers”. *Nanotechnology*, 22:125706, (2011). (cytowane na stronie 25)
- [66] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, and F. Beltram. „The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO_2 ”. *Nano Letters*, 7:2707, (2007). (cytowane na stronie 25)
- [67] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. „Atomic force microscope”. *Physical Review Letters*, 56:930, (1986). (cytowane na stronie 27)
- [68] C. R. Blanchard. „Atomic force microscopy”. *The Chemical Educator*, 1:1, (1996). (cytowane na stronie 27)
- [69] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, K. J. Kurzydłowski, and J. Ferenc. „Nanotechnologie”. Wydawnictwo Naukowe PWN, (2008). (cytowane na stronie 27)
- [70] D. Puotinen and R. E. Newnham. „The crystal structure of MoTe_2 ”. *Acta Crystallographica*, 14:691, (1961). (cytowane na stronie 27)
- [71] M. Cardona and R. Merlin. „Light scattering in solids IX”. In *Light Scattering in Solid IX*. Springer, (2006). (cytowane na stronie 29, 41)
- [72] Z. Kęcki. „Podstawy spektroskopii molekularnej”. Wydawnictwo Naukowe PWN, (2013). (cytowane na stronie 30)
- [73] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio. „Group theory: application to the physics of condensed matter”. Springer Science & Business Media, 2007. (cytowane na stronie 30, 32)
- [74] A. Schoenflies. „Krystallsysteme und Krystallstruktur”. Druck und Verlag von BG Teubner, (1891). (cytowane na stronie 30)
- [75] R. S. Mulliken. „Report on notation for the spectra of polyatomic molecules”. *The Journal of Chemical Physics*, 23:1997, (1955). (cytowane na stronie 30)
- [76] R. L. McCreery. „Raman spectroscopy for chemical analysis”, volume 225. John Wiley & Sons, (2005). (cytowane na stronie 34)
- [77] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus. „Raman spectroscopy in graphene related systems”. John Wiley & Sons, (2011). (cytowane na stronie 34, 37)
- [78] D. A. Long and D. A. Long. „Raman spectroscopy”, volume 276. McGraw-Hill New York, (1977). (cytowane na stronie 34)

- [79] M. Fox. „*Optical properties of solids*”. Oxford University Press (Oxford, 2001), 1970. (cytowane na stronie 36)
- [80] P. Y. Yu and M. Cardona. „*Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*”. Springer, 2010. (cytowane na stronie 38, 41, 95)
- [81] R. Loudon. „**The Raman effect in crystals**”. *Advances in Physics*, 13:423, (1964). (cytowane na stronie 38, 40, 49, 51)
- [82] S. Caramazza, A. Collina, E. Stellino, F. Ripanti, P. Dore, and P. Postorino. „**First- and second-order Raman scattering from MoTe₂ single crystal**”. *The European Physical Journal B*, 91:35, (2018). (cytowane na stronie 39, 40)
- [83] J. S. Weiner and P. Y. Yu. „**Time-resolved hot luminescence and resonant Raman scattering: Cu₂O revisited**”. *Solid State Communications*, 50:493, (1984). (cytowane na stronie 41)
- [84] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.-M. Lu, and N. Koratkar. „**Aging of transition metal dichalcogenide monolayers**”. *ACS Nano*, 10:2628, (2016). (cytowane na stronie 43)
- [85] H. Qiu, L. Pan, Z. Yao, J. Li, Y. Shi, and X. Wang. „**Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS₂ field-effect transistors and the effect of ambient on their performances**”. *Applied Physics Letters*, 100:123104, (2012). (cytowane na stronie 43)
- [86] M. A. Meitl, Z.-T. Zhu, V. Kumar, K. J. Lee, X. Feng, Y. Y. Huang, I. Adesida, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers. „**Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp**”. *Nature Materials*, 5:33, (2006). (cytowane na stronie 45)
- [87] G. Froehlicher, E. Lorchat, F. Fernique, C. Joshi, A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, and S. Berciaud. „**Unified Description of the Optical Phonon Modes in N-Layer MoTe₂**”. *Nano Letters*, 15:6481, (2015). (cytowane na stronie 50, 57, 59, 60, 65)
- [88] M. Yamamoto, S. T. Wang, M. Ni, Y.-F. Lin, S.-L. Li, S. Aikawa, W.-B. Jian, K. Ueno, K. Wakabayashi, and K. Tsukagoshi. „**Strong Enhancement of Raman Scattering from a Bulk-Inactive Vibrational Mode in Few-Layer MoTe₂**”. *ACS Nano*, 8:3895, (2014). (cytowane na stronie 50, 52, 55, 64)
- [89] M. Grzeszczyk, K. Gołasa, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. R. Molas, M. Potemski, A. Wymolek, and A. Babiński. „**Raman scattering of few-layers MoTe₂**”. *2D Materials*, 3:025010, (2016). (cytowane na stronie 57, 71, 75, 78, 79, 80, 81)
- [90] M. Grzeszczyk, K. Gołasa, M. R. Molas, K. Nogajewski, M. Zinkiewicz, M. Potemski, A. Wymolek, and A. Babiński. „**Raman scattering from the bulk inactive out-of-plane B_{2g}¹ mode in few-layer MoTe₂**”. *Scientific Reports*, 8:17745, (2018). (cytowane na stronie 57, 75, 89)

- [91] H. Zeng, B. Zhu, K. Liu, J. Fan, X. Cui, and Q. M. Zhang. „**Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS₂ films**”. *Physical Review B*, 86:241301, (2012). (cytowane na stronie 57)
- [92] Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, et al. „**Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂**”. *Nano Letters*, 13:1007, (2013). (cytowane na stronie 57, 59, 60)
- [93] Q. J. Song, Q. H. Tan, X. Zhang, J. B. Wu, B. W. Sheng, Y. Wan, X. Q. Wang, L. Dai, and P. H. Tan. „**Physical origin of Davydov splitting and resonant Raman spectroscopy of Davydov components in multilayer MoTe₂**”. *Physical Review B*, 93:115409, (2016). (cytowane na stronie 59, 60, 79, 82, 86)
- [94] K. Kim, J.-U. Lee, D. Nam, and H. Cheong. „**Davydov splitting and excitonic resonance effects in Raman spectra of few-layer MoSe₂**”. *ACS Nano*, 10:8113, (2016). (cytowane na stronie 60, 62, 71)
- [95] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wyszomolek, and A. Babiński. „**Raman Spectroscopy of Shear Modes in a Few-Layer MoS₂**”. *Acta Physica Polonica A*, 129:132, (2016). (cytowane na stronie 60)
- [96] J. Yang, J.-U. Lee, and H. Cheong. „**Excitation energy dependence of Raman spectra of few-layer WS₂**”. *FlatChem*, 3:64, (2017). (cytowane na stronie 60)
- [97] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, and A. C. Ferrari. „**The shear mode of multilayer graphene**”. *Nature Materials*, 11:294, (2012). (cytowane na stronie 60)
- [98] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu. „**Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂**”. *ACS Nano*, 4:2695, (2010). (cytowane na stronie 61)
- [99] A. Tiwari and M. Syväjärvi. „*Advanced 2D materials*”. John Wiley & Sons, (2016). (cytowane na stronie 62)
- [100] A. S. Davydov. „**The theory of molecular excitons**”. *Soviet Physics Uspekhi*, 7:145, (1964). (cytowane na stronie 62)
- [101] F. Z. Khelladi. „**Davydov splitting in Raman spectra of anthracene C₁₄H₁₀ and C₁₄D₁₀ single crystals**”. *Chemical Physics Letters*, 34:490, (1975). (cytowane na stronie 62)
- [102] R. Aroca, C. Jennings, R. O. Loutfy, and A.-M. Hor. „**Raman spectra of thin solid films - VI. Davydov splitting**”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 43:725, (1987). (cytowane na stronie 62)

- [103] M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, C. Faugeras, and M. Potemski. „Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides: observations and puzzles”. *Nanophotonics*, 6:1289, (2017). (cytowane na stronie 65)
- [104] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, P. Leszczyński, C. Faugeras, A. A. L. Nicolet, A. Wyszomolek, M. Potemski, and A. Babiński. „Multiphonon Resonant Raman Scattering in MoS₂”. *Applied Physics Letters*, 104:092106, (2014). (cytowane na stronie 70, 96)
- [105] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Zinkiewicz, Ł. Bala, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wyszomolek, and A. Babiński. „Resonant quenching of Raman scattering due to out-of-plane A_{1g}/A₁' modes in few-layer MoTe₂”. *Nanophotonics*, (2017). (cytowane na stronie 75, 89)
- [106] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wyszomolek, and A. Babiński. „Anomalous Raman Scattering In Few Monolayer MoTe₂”. *MRS Advances*, page 1, (2017). (cytowane na stronie 79, 89)
- [107] M. Cardona. „Resonance Phenomena”. In *Light Scattering in Solids II*. Springer, (1982). (cytowane na stronie 80)
- [108] H. P. C. Miranda, S. Reichardt, G. Froehlicher, A. Molina-Sánchez, S. Berciaud, and L. Wirtz. „Quantum Interference Effects in Resonant Raman Spectroscopy of Single-and Triple-Layer MoTe₂ from First - Principles”. *Nano Letters*, 17:2381, (2017). (cytowane na stronie 82, 83)
- [109] T. Sekine, T. Nakashizu, M. Izumi, K. Toyoda, K. Uchinokura, and E. Matsuura. „Resonance Raman Scattering in Transition Metal Dichalcogenides”. *Journal of the Physical Society of Japan*, 49:551, (1980). (cytowane na stronie 84)
- [110] G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. „Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles”. *Physical Review B*, 60:2883, (1999). (cytowane na stronie 84)
- [111] C. Sourisseau, F. Cruege, M. Fouassier, and M. Alba. „Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂”. *Chemical Physics*, 150:281, (1991). (cytowane na stronie 84)
- [112] B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, and M. A. Pimenta. „Erratum: Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS₂ Observed by Resonance Raman Scattering”. *Physical Review Letters*, 116:089904, (2016). (cytowane na stronie 85)
- [113] B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, and M. A. Pimenta. „Symmetry-dependent exciton-phonon coupling in 2D and bulk MoS₂ observed

- by resonance Raman scattering". *Physical Review Letters*, 114:136403, (2015). (cytowane na stronie 85, 86)
- [114] D. Y. Qiu, H. Felipe, and S. G. Louie. „Optical spectrum of MoS₂: Many - Body effects and diversity of exciton states". *Physical Review Letters*, 111:216805, (2013). (cytowane na stronie 85)
- [115] E. del Corro, A. Botello-Méndez, Y. Gillet, A. L. Elias, H. Terrones, S. Feng, C. Fantini, D. Rhodes, N. Pradhan, L. Balicas, X. Gonze, J.-C. Charlier, M. Terrones, and M. A. Pimenta. „Atypical exciton-phonon interactions in WS₂ and WSe₂ monolayers revealed by Resonance Raman spectroscopy". *Nano Letters*, 16:2363, (2016). (cytowane na stronie 85, 87)
- [116] P. Soubelet, A. E. Bruchhausen, A. Fainstein, K. Nogajewski, and C. Faugeras. „Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer MoSe₂". *Physical Review B*, 93:155407, (2016). (cytowane na stronie 85)
- [117] J.-B. Wu, X. Zhang, M. Ijäs, W.-P. Han, X.-F. Qiao, X.-L. Li, D.-S. Jiang, A. C. Ferrari, and P.-H. Tan. „Resonant Raman spectroscopy of twisted multilayer graphene". *Nature Communications*, 5, (2014). (cytowane na stronie 86)
- [118] E. Del Corro, H. Terrones, A. Elias, C. Fantini, S. Feng, M. A. Nguyen, T. E. Mallouk, M. Terrones, and M. A. Pimenta. „Excited excitonic states in 1 L, 2 L, 3 L, and bulk WSe₂ observed by Resonant Raman spectroscopy". *ACS Nano*, 8:9629, (2014). (cytowane na stronie 87, 96)
- [119] J.-H. Fan, P. Gao, A.-M. Zhang, B.-R. Zhu, H.-L. Zeng, X.-D. Cui, R. He, and Q.-M. Zhang. „Resonance Raman scattering in bulk 2H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) and monolayer MoS₂". *Journal of Applied Physics*, 115:053527, (2014). (cytowane na stronie 87)
- [120] M. R. Molas, K. Nogajewski, M. Potemski, and A. Babiński. „Raman scattering excitation spectroscopy in monolayer WS₂". *Scientific Reports*, 7:5036, (2017). (cytowane na stronie 87)
- [121] X. Huang, Y. Gao, T. Yang, W. Ren, H.-M. Cheng, and T. Lai. „Quantitative Analysis of Temperature Dependence of Raman shift of monolayer WS₂". *Scientific Reports*, 6:32236, (2016). (cytowane na stronie 90)
- [122] S. Sahoo, A. P. S. Gaur, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel, and R. S. Katiyar. „Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS₂". *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:9042, (2013). (cytowane na stronie 90, 91)

- [123] R. Yan, J. R. Simpson, S. Bertolazzi, J. Brivio, M. Watson, X. Wu, A. Kis, T. Luo, A. R. Hight Walker, and H. G. Xing. „**Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy**”. *ACS Nano*, 8:986, (2014). (cytowane na stronie [90](#), [91](#))
- [124] D. J. Late, S. N. Shirodkar, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, and C. N. R. Rao. „**Thermal Expansion, Anharmonicity and Temperature-Dependent Raman Spectra of Single-and Few-Layer MoSe₂ and WSe₂**”. *ChemPhysChem*, 15:1592, (2014). (cytowane na stronie [91](#))
- [125] L. Su, Y. Zhang, Y. Yu, and L. Cao. „**Dependence of coupling of quasi 2-D MoS₂ with substrates on substrate types, probed by temperature dependent Raman scattering**”. *Nanoscale*, 6:4920, (2014). (cytowane na stronie [91](#))
- [126] J. Park, Y. Kim, Y. In Jhon, and Y. M. Jhon. „**Temperature dependent Raman spectroscopic study of mono-, bi-, and tri-layer molybdenum ditelluride**”. *Applied Physics Letters*, 107:153106, (2015). (cytowane na stronie [91](#))
- [127] X. Zhang, D. Sun, Y. Li, G.-H. Lee, X. Cui, D. Chenet, Y. You, T. F. Heinz, and J. C. Hone. „**Measurement of lateral and interfacial thermal conductivity of single-and bilayer MoS₂ and MoSe₂ using refined optothermal Raman technique**”. *ACS applied materials & interfaces*, 7:25923, (2015). (cytowane na stronie [91](#))
- [128] M. Yang, X. Cheng, Y. Li, Y. Ren, M. Liu, and Z. Qi. „**Anharmonicity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂: A Raman study under high pressure and elevated temperature**”. *Applied Physics Letters*, 110:093108, (2017). (cytowane na stronie [91](#))
- [129] N. Peimyoo, J. Shang, W. Yang, Y. Wang, C. Cong, and T. Yu. „**Thermal conductivity determination of suspended mono-and bilayer WS₂ by Raman spectroscopy**”. *Nano Research*, 8:1210, (2015). (cytowane na stronie [91](#))
- [130] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, and H. Zhu. „**Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity**”. *RSC Advances*, 6:5767, (2016). (cytowane na stronie [91](#))
- [131] M. Thirupuranthaka and D. J. Late. „**Temperature dependent phonon shifts in single-layer WS₂**”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6:1158, (2014). (cytowane na stronie [92](#))
- [132] P. G. Klemens. „**Anharmonic decay of optical phonons**”. *Physical Review*, 148:845, (1966). (cytowane na stronie [92](#))
- [133] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. „**Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon**”. *Physical Review B*, 28:1928, (1983). (cytowane na stronie [92](#))

- [134] A Taube, A Łapińska, J Judek, and M Zdrojek. „**Temperature dependence of Raman shifts in layered ReSe₂ and SnSe₂ semiconductor nanosheets**”. *Applied Physics Letters*, 107:013105, (2015). (cytowane na stronie 92)
- [135] J. L. Lewis, R. L. Wadsack, and R. K. Chang. „*Resonant Raman cancellation in ZnS and ZnSe*”. Proceedings (Paris, July 19-23), (1971). (cytowane na stronie 95)
- [136] J. M. Ralston, R. L. Wadsack, and R. K. Chang. „**Resonant cancelation of Raman scattering from CdS and Si**”. *Physical Review Letters*, 25:814, (1970). (cytowane na stronie 95)
- [137] H. Terrones, E. Del Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elias, et al. „**New first order Raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides**”. *Scientific Reports*, 4, (2014). (cytowane na stronie 96)