



Rozprawa doktorska

**Epitaksja dwuwymiarowych
materiałów warstwowych z grupy
dichalkogenków metali
przejściowych:
 MoTe_2 , MoSe_2 oraz NiTe_2**

Bartłomiej Seredyński

pod opieką promotora dr. hab. Wojciecha Pacuskiego

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

**WYDZIAŁ
FIZYKI**

Warszawa, Listopad 2021

Podziękowania

Poniższa rozprawa powstała dzięki wsparciu i zaangażowaniu wielu osób. Szczególnie podziękowania chciałbym złożyć mojemu promotorowi dr. hab. Wojciechowi Pacuskiemu. Zapewnione przez niego komfortowe warunki pracy umożliwiły mi dynamiczny i bogaty rozwój. Dostałem możliwość wykonywania badań na froncie nauki światowej, co czyniło nasze prace bardzo ciekawymi. Wsparcie mojego opiekuna nie ograniczało się tylko do zaangażowania w prowadzone razem badania i przygotowanie rozprawy doktorskiej. Zawsze mogłem liczyć na rozmowę na dowolny problem naukowy, który mnie zaintrygował. Nierzadko nasze rozmowy dotyczyły też spraw prywatnych, co tworzyło w czasie wspólnej pracy wręcz przyjacielski klimat. Jestem niezmiernie wdzięczny za poświęcony czas, za empatię i za zaangażowanie w mój rozwój, jako młodego naukowca i jako człowieka.

Badania opisane w niniejszej rozprawie prezentują bogate rezultaty otrzymane dzięki możliwościom pomiarowym i dyskusjom oferowanym przez starszych kolegów. Miałem przyjemność korzystania z życzliwości wielu osób, a wyraźnie chciałbym skierować podziękowaniu dla kilkorgu z nich.

Dr. hab. Januszowi Sadowskiemu dziękuję za naukę i asystowanie przy wzroście MBE w komorze III-V. Praca przy jego wsparciu, nieocenione doświadczenie i wiedza, którą się ze mną dzielił pozwoliły mi nauczyć się bardzo wiele na temat wzrostu epitaksjalnego kryształów.

Mgr. Rafałowi Bożkowi dziękuję za szybkie wykonywanie pomiarów mikroskopii sił atomowych oraz wstępne dyskusje na temat otrzymanych rezultatów. Dzięki temu bardzo szybko przystępowałem do kolejnych wzrostów aktualizując parametry technologiczne.

Dr. hab. Sławomirowi Kretowi oraz mgr Wiktorii Zajkowskiej dziękuję za umożliwienie wglądu w nanoskalę wyhodowanych przeze mnie struktur. Obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej chyba nigdy nie przestaną wprowadzać mnie w zachwyt.

Dr. Mateuszowi Tokarczykowi dziękuję za badania rentgenowskie i informacje o strukturze krystalicznej wytworzonych warstw NiTe_2 .

Dr. hab. Janowi Suffczyńskiemu dziękuję za wiele godzin spędzonych na poszukiwaniu sygnału luminescencji z dziesiątek próbek MoTe_2 . W czasie tych poszukiwań wiele nauczyłem się o pomiarach optycznych.

Dziękuję mgr. Rafałowi Mirkowi za wspólną naukę obsługi mikroskopu SEM. Obserwacje z rozdzielczością nanometrową wytworzonych przeze mnie struktur przyniosły mi wiele informacji oraz mnóstwo satysfakcji.

Dziękuję kolegom i koleżankom fizykom, którzy nie byli bezpośrednio związani z pracą nad moim doktoratem, jednak wielokrotne, wielogodzinne dyskusje z nimi bardzo pomogły mi rozwinąć krytyczne i analityczne myślenie, przydatnie nie tylko podczas prac nad rozprawą.

Streszczenie

Materiały warstwowe są w ostatnich latach bardzo intensywnie badaną grupą kryształów. Szczególnie interesujące jest w ich przypadku zmniejszenie grubości do pojedynczych lub kilku warstw atomowych, co skutkuje redukcją wymiarowości i pozwala często na obserwację efektów niewystępujących w formie objętościowej. Do grupy tych materiałów należą dichalkogenki metali przejściowych. Przyciągają one uwagę swoimi właściwościami fizyczno-chemicznymi, na przykład dużą siłą oscylatora przejść ekscytonowych, które rodzą szeroką gamę potencjalnych aplikacji między innymi w nanofotonice. Zainteresowanie wzbudzają także wśród naukowców z dziedzin biomedycznych, na przykład dając nadzieję na wykorzystanie ich jako nanodetektory.

Od wielu lat techniki epitaksjalne, a wśród nich epitaksja z wiązek molekularnych dają znakomite rezultaty wzrostów kryształów trójwymiarowych i z budowanych z nich heterostruktur. Rekordowe ruchliwości nośników, bardzo wąskie linie spektralne to tylko niektóre rezultaty obserwowane w próbkach epitaksjalnych. Natomiast otwartą kwestią pozostaje możliwość efektywnego wytwarzania cienkich warstw materiałów dwuwymiarowych takimi metodami. Pierwsze na świecie dwuwymiarowe warstwy epitaksjalne nie były wysokiej jakości i nie dawały dużej nadziei na konkrowanie z innymi technikami ich wytwarzania. Nie obserwowano wyraźnych efektów charakterystycznych dla danych materiałów takich jak ostre linie emisji czy występowanie stanów topologicznie chronionych. W niniejszej pracy postawiono za cel wytworzenie wysokiej jakości kryształów dwuwymiarowych przy wykorzystaniu metody epitaksji z wiązek molekularnych.

Prezentowane wyniki dotyczą dwutellurku molibdenu, dwuselenku molibdenu oraz dwutellurku niklu. Wśród nich, MoSe_2 jest półprzewodnikiem, NiTe_2 półmetalem, a MoTe_2 należy do obydwu grup, zależnie od fazy krystalicznej. Prezentowana trójka stanowi zatem reprezentatywny zestaw materiałów o różnych właściwościach elektronowych. Przedstawiono także zbudowane z tych materiałów przykładowe heterostrukтуры, również wytworzone metodą epitaksji. Otrzymane struktury scharakteryzowano przy użyciu licznych technik obrazujących ich podstawowe cechy i właściwości. Zaproponowano dwa modele opisujące w sposób ilościowy rezultaty wzrostów.

Przedstawione w rozprawie wyniki udowadniają prawdziwie epitaksjalny charakter przeprowadzonych procedur wytwarzania kryształów dwuwymiarowych. Po pierwsze, krytyczny jest dobór symetrii podłoża. Po drugie, osie krystaliczne wytworzonych cienkich warstw odzwierciedlają osie krystaliczne podłoża. Po trzecie, stałe sieci wskazują na naprężenie wytworzonych materiałów w wyniku oddziaływania z podłożem. Liczne techniki pomiarowe pozwoliły ocenić, iż jakość krystaliczna, strukturalna oraz właściwości fizyczne niektórych wytworzonych warstw są bardzo dobre.

Rozprawa jest zbudowana w następujący sposób. Rozdział pierwszy zawiera wstęp do niniejszej rozprawy. Nakreślony został aktualny stan wiedzy o materiałach warstwowych i dichalkogenkach metali przejściowych oraz możliwości ich wytwarzania. Przedstawiono motywację badań opisanych w poniższej pracy.

W rozdziale drugim przedstawiono podstawowe pojęcia i właściwości fizyczne związków prezentowanych w rozprawie. Pozwala to na osadzenie otrzymanych wy-

ników w dotychczasowej literaturze, dotyczącej zarówno samych materiałów, jak i technologii ich otrzymywania.

W rozdziale trzecim omówiono podstawy wzrostu oraz budowę maszyny do epitaksji z wiązek molekularnych znajdującą się na Uniwersytecie Warszawskim. Wprowadzono również techniki pomiarowe wykorzystane do uzyskania prezentowanych wyników doświadczalnych.

Rozdziały czwarty i piąty przedstawiają wyniki eksperymentalne dotyczące di-chalkogenków metali przejściowych wytworzonych przez Autora. W rozdziale czwartym przedstawiono pojedyncze warstwy, a w rozdziale piątym są przykłady hetero-struktur.

W rozdziale szóstym przedstawiono dwa modele ilościowej analizy rezultatów wzrostu epitaksjalnego - wyznaczenie współczynnika dyfuzji oraz porównanie populacji kolejnych warstw z rozkładem Poissona.

Rozdział siódmy zawiera dyskusję prezentowanych w rozprawie wyników, umiejscawia je na osi czasu na tle prac innych naukowców oraz nakreśla potencjalne dalsze kierunki rozwoju poruszanych zagadnień.

Podsumowanie przedstawionych w rozprawie wyników przedstawiono w rozdziale ósmym. Wymieniono tam również osiągnięcia Autora.

W Dodatku zawarto wykaz publikacji i przeprowadzonych przez Autora prac, które nie dotyczyły bezpośrednio tematu rozprawy.

Pracę zamyka bibliografia.

Abstract

Layered materials are intensively investigated crystals nowadays. One of the pronounced group in this class are transition metal dichalcogenides. Their interesting properties comes with the reduction of dimensionality which leads to the observation of physical phenomena not available in the bulk form e.g. high oscillator strength of excitons. Such behaviour brings variety of potential application in various fields such as nanophotovoltaics or nanodetection.

For many years the epitaxial techniques provides high quality three-dimensional crystals and heterostructures. State of the art carrier mobility or super narrow exciton lines are just a few to be mentioned. From the other hand, the growth of two-dimensional layered materials by such methods still leaves a lot of space for improvements. The results presented so far still fail to compete with other production methods of thin layered materials.

The aim of this work was to produce high quality two-dimensional thin films of transition metal dichalcogenides using molecular beam epitaxy method. Presented results concerns the growth of molybdenum ditelluride, molybdenum diselenide and nickel ditelluride. From above MoSe_2 is a semiconductor, NiTe_2 is a semimetal and MoTe_2 belongs to the two groups depending on its crystal phase. The above three are a illustrative representatives of materials with various electrical properties. The heterostructures of these crystals were produced with molecular beam epitaxy and are also presented. Numerous techniques were used to characterise created crystals. Two models are proposed to qualitatively analyse growth outcomes.

Results presented in this work prove truly epitaxial character of produced two-dimensional structures. First, the symmetry of a chosen substrate is critical. Second, crystal axes of the grown layers reflects the crystal axes of the substrate. Third, lattice constant of the grown thin layers are strained with respect to the substrate.

Spis treści

1	Wstęp	2
2	Materiały dwuwymiarowe - wprowadzenie	7
2.1	Dwutellurek molibdenu - MoTe_2	8
2.2	Dwuselenek molibdenu - MoSe_2	12
2.3	Dwutellurek niklu - NiTe_2	14
3	Techniki eksperymentalne wykorzystane podczas badań	17
3.1	Epitaksja z wiązek molekularnych MBE	17
3.2	Dyfrakcja elektronowa i oscylacje wiązki RHEED	24
3.3	Mikroskopia sił atomowych AFM	29
3.4	Skaningowa mikroskopia tunelowa STM	30
3.5	Mikroskopia elektronowa SEM i TEM	31
3.6	Spektroskopia optyczna - fotoluminescencja i rozpraszanie Ramana	33
3.7	Dyfrakcja rentgenowska XRD	35
3.8	Dobieranie symetrii powierzchni podłoża epitaksjalnego	36
4	Wzrost i charakteryzacja materiałów dwuwymiarowych	41
4.1	MoTe_2	41
4.1.1	MoTe_2 na klasycznym podłożu objętościowym - GaAs	43
4.1.2	MoTe_2 na Al_2O_3	53
4.1.3	MoTe_2 na podłożu dwuwymiarowym - hBN	56
4.2	MoSe_2	65
4.3	NiTe_2	71
5	Wzrost i charakteryzacja heterostruktur materiałów dwuwymiarowych	90
5.1	MoTe_2 na buforach magnetycznych - MnTe oraz MnAs	91
5.2	MoTe_2 na NiTe_2	94
5.3	MoTe_2 na nanodrutach GaAs	96
6	Analizy ilościowe rezultatów wzrostu	100
6.1	Analiza współczynnika dyfuzji na przykładzie MoTe_2 na hBN	100
6.2	Rozkład liczby monowarstw TMDC na przykładzie MoSe_2 i MoTe_2	105
7	Dyskusja i perspektywy	112
8	Podsumowanie	115
9	Dodatek - pozostałe artykuły i badania Autora nieobjęte zagadnieniem rozprawy	119
	Spis rysunków	122
	Literatura	124

Rozdział 1

Wstęp

Badania dwuwymiarowych (2D) materiałów warstwowych to w ostatnich latach dynamicznie rozwijająca się dziedzina. Wyróżniającą cechą tych materiałów jest współistnienie różnych wiązań między atomami w sieci krystalicznej. Atomy wewnątrz pojedynczej warstwy związane są ze sobą silnymi wiązaniami jonowymi lub kowalencyjnymi, jak w trójwymiarowym kryształcie objętościowym (3D). Natomiast kolejne warstwy atomowe kryształu są ze sobą związane stosunkowo słabymi siłami van der Waalsa [1, 2]. Pozwala to na dokładne rozróżnienie kolejnych warstw atomowych kryształu. Dzięki temu możliwe jest badanie właściwości wybranego materiału w funkcji grubości, czyli liczby monowarstw. Należy przy tym zaznaczyć, że mowa jest o reżimie atomowocienkich grubości, czyli od ułamka do pojedynczych nanometrów [3]. Dokładna kontrola grubości kryształu pozwala na łatwy dostęp do badań wpływu zredukowanej wymiarowości na własności elektronowe ciał stałych. To zaś często skutkuje obserwacją wyraźnie odmiennych cech danego materiału, w porównaniu do formy objętościowej. W szczególności, cechy niektórych materiałów zmieniają swoje właściwości w sposób spektakularny przy zmniejszaniu grubości próbki do pojedynczej warstwy atomowej. Jako przykład może posłużyć przerwa energetyczna MoS_2 zmieniająca swój charakter ze skośnej w prostą, w rezultacie pozwalając na obserwację wcześniej niedostępnej luminescencji tego materiału [4].

Do dwuwymiarowych materiałów warstwowych można zaliczyć grafen, silicen, germanen, fosforen [2, 5, 6], a także różne grupy związków, wśród nich dichalkogenki metali przejściowych (ang. TMDC - Transition Metal Dichalcogenides) [7]. Wzór chemiczny tych ostatnich materiałów to MX_2 , gdzie M oznacza atom metalu przejściowego (na przykład Mo, W, Ni), a X atomu chalkogenu (S, Se, Te). Pierwiastki tworzące związki warstwowych TMDC wyróżniono na schemacie układu okresowego na Rysunku 1.1 a) za pomocą żółtego koloru. Dodatkowo w czerwoną ramkę objęto pierwiastki wykorzystane przy wzroście kryształów TMDC prezentowanych w niniejszej rozprawie. Interesującą cechą warstwowych materiałów TMDC jest ich występowanie w różnych politypach zwanych też fazami. Oznacza to, że przy zachowaniu stechiometrii związku ułożenie atomów w komórce elementarnej może być różne. Często niesie to w konsekwencji zupełnie różne właściwości wybranego związku TMDC w zależności od fazy, w jakiej znajduje się kryształ. Na Rysunku 1.1 b) przedstawiono schematycznie trzy podstawowe fazy TMDC, kolejno: heksagonalną 2H, oktaedryczną 1T i zniekształconą oktaedryczną 1T'. Górne panele pokazują geometrię wiązań atomów, środkowe strukturę sieci widzianą z góry, a dolne strukturę sieci widzianą z boku. Atomy metali przejściowych zaznaczone są na niebiesko, a

atomy chalkogenu na pomarańczowo. Zielone przerywane linie na środkowych panelach pokazują komórki elementarne. Atomy fazy 2H związków TMDC układają się w płaszczyźnie w strukturę heksagonalną o stałej sieci a . Komórkę elementarną fazy 1T' stanowi prostokąt o stałych sieci a oraz b . Patrząc z boku, w pojedynczej warstwie materiału, atomy układają się w taki sposób, że atom metalu przejściowego znajduje się pomiędzy atomami chalkogenu. Te wiązania mają charakter jonowy. Kolejne warstwy TMDC połączone są ze sobą wiązaniami van der Waalsa. Technicznie zatem pojedyncza warstwa dichalkogenu metalu przejściowego jest w zasadzie trójwarstwą atomową.

Najbardziej popularną techniką pozwalającą na otrzymywanie kryształów TMDC jest wzrost materiału objętościowego z fazy gazowej [9]. Prekursory wybranych pierwiastków umieszcza się w szklanej ampule, w której uzyskuje się wysoką próżnię i którą szczelnie się zamyka. Następnie ampulę wygrzewa się w piecu w wysokiej temperaturze rzędu tysiąca stopni Celsjusza. W rezultacie otrzymuje się bryłę materiału o rozmiarach rzędu 1 cm^3 . W celu otrzymania próbki badawczej o pożądanej grubości, otrzymaną bryłę TMDC pocienia się używając techniki eksfoliacji [10, 11]. Powtarzając proces odrywania kolejnych warstw przy pomocy folii, można otrzymać pojedyncze warstwy TMDC.

W ten sposób uzyskiwano materiał badawczy, który pozwolił naukowcom na poznanie podstawowych właściwości dużej liczby materiałów z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Zaletą eksfoliacji jest prostota otrzymywania próbek, jej wadą zaś niska skalowalność, przez co daje ona możliwość otrzymywania materiałów o dość ograniczonej powierzchni. Standardowa technika wykorzystująca folię przyklepną pozwala na otrzymywanie obiektów sięgających rozmiarem setek mikrometrów kwadratowych w przypadku warstw. W przypadku struktur będących efektem przekrycia się warstw można oczekiwać powierzchni co najwyżej dziesiątek mikrometrów kwadratowych. Są to powierzchnie z nadmiarem wystarczające do badań, ale z drugiej strony to niewiele, jeśli myśli się o zbudowaniu urządzeń na podstawie właściwości cienkich warstw TMDC. Pracuje się wciąż nad rozwijaniem technik eksfoliacji pozwalających na otrzymywanie dużych powierzchni rzędu milimetrów kwadratowych. Jako przykład może posłużyć metoda mokrej eksfoliacji lub eksfoliacji elektrochemicznej [12].

W rozwiązaniu problemu ograniczonych rozmiarów próbek mogą pomóc techniki wzrostów epitaksjalnych. W tych technikach orientacja krystaliczna wytwarzanych warstw powiela kierunki krystalograficzne podłoża, na którym wytwarzany jest kryształ. Powyższe pozwala, przynajmniej potencjalnie, na wytwarzanie wysokiej jakości monokryształów o dużej powierzchni. Ograniczenie przestrzenne stanowi tu w zasadzie tylko rozmiar dostępnego podłoża, które typowo może osiągać średnicę 3 cali. Metody epitaksji od samego początku ich implementacji, czyli od lat 60' XX wieku [13] świetnie sprawdzają się do wzrostu cienkich warstw materiałów objętościowych. Uzyskano kryształy, które pozwoliły na obserwację unikalnych parametrów, prowadząc w rezultacie do badań nagrodzonych między innymi nagrodą Nobla [14].

Pomimo wielu sukcesów na polu wytwarzania materiałów warstwowych technikami epitaksji [15, 16] wciąż wyzwaniem pozostaje wytworzenie dużych powierzchni związków TMDC o kontrolowanej grubości i wysokiej jakości krystalicznej. W poszukiwaniu optymalnych warunków wciąż nie przetestowano wielu podłoży i technicznie dostępnych parametrów wzrostu. Wariacji i zestawień powyższych jest wiele. Uwzględniając różnorodność dostępnych materiałów, ich kombinacji i heterostruktur

a)

1

1.008*

H

hydrogen

2

4.003

He

helium

3

6.94*

Li

litium

4

9.012

Be

beryllium

11

22.99

Na

natrium

12

24.31*

Mg

magnesium

19

39.10

K

kalium

20

40.08

Ca

kalsium

27

58.93

Co

kobolt

28

58.69

Ni

nikkel

35

79.90*

Br

brom

36

83.80

Kr

krypton

43

[98]

Tc

technetium

44

101.1

Ru

ruthenium

51

121.8

Sb

antimon

52

127.6

Te

tellur

59

140.9

Pr

praseodym

60

144.2

Nd

neodym

67

164.9

Ho

holmium

68

167.3

Er

erbio

75

186.2

Re

rhenium

76

190.2

Os

osmium

83

209.0

Bi

vismut

84

[209]

Po

polonium

91

231.0

Pa

protaktinium

92

238.0

U

uran

99

[251]

Cf

californium

100

[257]

Fm

fermium

107

[270]

Bh

bohrium

108

[269]

Hs

hassium

115

[288]

Uup

ununpentium

116

[293]

Lv

livermorium

123

10.81*

B

bor

124

12.01*

C

karbon

131

69.72

Ga

gallium

132

72.63

Ge

germanium

139

85.47

Rb

rubidium

140

87.62

Sr

strontium

147

137.3

Ba

barium

148

[226]

Ra

radium

155

132.9

Cs

cesium

156

137.3

Ba

barium

163

162.5

Dy

dysprosium

164

164.9

Ho

holmium

171

173.1

Yb

ytterbium

172

175.0

Lu

lutetium

179

89.91

Y

yttrium

180

91.22

Zr

zirkonium

187

224.078

Fr

francium

188

226

Ra

radium

195

208.98

At

astat

196

210

Po

polonium

203

204.382

Tl

thallium

204

207.2

Pb

bly

211

208.98

Bi

vismut

212

209.0

Po

polonium

219

223

Fr

francium

220

226

Ra

radium

227

231.04

Ac

aktinium

228

232.04

Th

thorium

233

237.04

Np

neptunium

234

238.04

Pu

plutonium

241

244.06

Am

amerikium

242

246.07

Cm

curium

247

251.08

Cf

californium

248

252.08

Es

einsteinium

255

261.10

Db

dubnium

256

262.10

Sg

seaborgium

263

267.10

Rf

rutherfordium

264

268.10

Db

dubnium

271

278.10

Mt

meitnerium

272

280.10

Ds

darmstadtium

287

294.10

Uu

ununoktium

288

296.10

Uub

ununbium

295

304.10

Uut

ununtrium

296

306.10

Uuq

ununquadium

303

315.10

Uuh

ununhexium

304

317.10

Uus

ununseptium

311

329.10

Uuo

ununoktium

312

331.10

Uuq

ununquadium

319

349.10

Uuh

ununhexium

320

351.10

Uus

ununseptium

327

369.10

Uuo

ununoktium

328

371.10

Uuq

ununquadium

335

399.10

Uuh

ununhexium

336

401.10

Uus

ununseptium

343

429.10

Uuo

ununoktium

344

431.10

Uuq

ununquadium

351

449.10

Uuh

ununhexium

352

451.10

Uus

ununseptium

359

469.10

Uuo

ununoktium

360

471.10

Uuq

ununquadium

367

489.10

Uuh

ununhexium

368

491.10

Uus

ununseptium

375

509.10

Uuo

ununoktium

376

511.10

Uuq

ununquadium

383

529.10

Uuh

ununhexium

384

531.10

Uus

ununseptium

391

549.10

Uuo

ununoktium

392

551.10

Uuq

ununquadium

399

569.10

Uuh

ununhexium

400

571.10

Uus

ununseptium

407

589.10

Uuo

ununoktium

408

591.10

Uuq

ununquadium

415

609.10

Uuh

ununhexium

416

611.10

Uus

ununseptium

423

629.10

Uuo

ununoktium

424

631.10

Uuq

ununquadium

431

649.10

Uuh

ununhexium

432

651.10

Uus

ununseptium

439

669.10

Uuo

ununoktium

440

671.10

Uuq

ununquadium

447

689.10

Uuh

ununhexium

448

691.10

Uus

ununseptium

455

709.10

Uuo

ununoktium

456

711.10

Uuq

ununquadium

463

729.10

Uuh

ununhexium

464

731.10

Uus

ununseptium

471

749.10

Uuo

ununoktium

472

751.10

Uuq

ununquadium

479

769.10

Uuh

ununhexium

480

771.10

Uus

ununseptium

487

789.10

Uuo

ununoktium

488

791.10

Uuq

ununquadium

495

809.10

Uuh

ununhexium

496

811.10

Uus

ununseptium

503

829.10

Uuo

ununoktium

504

831.10

Uuq

ununquadium

511

849.10

Uuh

ununhexium

512

851.10

Uus

ununseptium

519

869.10

Uuo

ununoktium

520

871.10

Uuq

ununquadium

527

889.10

Uuh

ununhexium

528

891.10

Uus

ununseptium

535

909.10

Uuo

ununoktium

536

911.10

Uuq

ununquadium

543

929.10

Uuh

ununhexium

544

931.10

Uus

ununseptium

551

949.10

Uuo

ununoktium

552

951.10

Uuq

ununquadium

559

969.10

Uuh

ununhexium

560

971.10

Uus

ununseptium

567

989.10

Uuo

ununoktium

568

991.10

Uuq

ununquadium

575

1009.10

Uuh

ununhexium

576

1011.10

Uus

ununseptium

583

1029.10

Uuo

ununoktium

584

1031.10

Uuq

ununquadium

591

1049.10

Uuh

ununhexium

592

1051.10

Uus

ununseptium

599

1069.10

Uuo

ununoktium

600

1071.10

Uuq

ununquadium

607

1089.10

Uuh

ununhexium

608

1091.10

Uus

ununseptium

615

1109.10

Uuo

ununoktium

616

1111.10

Uuq

ununquadium

623

1129.10

Uuh

ununhexium

624

1131.10

Uus

ununseptium

631

1149.10

Uuo

ununoktium

632

1151.10

Uuq

ununquadium

639

1169.10

Uuh

ununhexium

640

1171.10

Uus

ununseptium

647

1189.10

Uuo

ununoktium

648

1191.10

Uuq

ununquadium

655

1209.10

Uuh

ununhexium

656

1211.10

Uus

ununseptium

663

1229.10

Uuo

ununoktium

664

1231.10

Uuq

ununquadium

671

1249.10

Uuh

ununhexium

672

1251.10

Uus

ununseptium

679

1269.10

Uuo

ununoktium

680

1271.10

Uuq

ununquadium

687

1289.10

Uuh

ununhexium

688

1291.10

Uus

ununseptium

695

1309.10

Uuo

ununoktium

696

1311.10

Uuq

ununquadium

703

1329.10

Uuh

ununhexium

704

1331.10

Uus

ununseptium

711

1349.10

Uuo

ununoktium

712

1351.10

Uuq

ununquadium

719

1369.10

Uuh

ununhexium

720

1371.10

Uus

ununseptium

727

1389.10

Uuo

ununoktium

728

1391.10

Uuq

ununquadium

735

1409.10

Uuh

ununhexium

736

1411.10

Uus

ununseptium

743

1429.10

Uuo

ununoktium

744

1431.10

Uuq

ununquadium

751

1449.10

Uuh

ununhexium

752

1451.10

Uus

ununseptium

759

1469.10

Uuo

ununoktium

760

1471.10

Uuq

ununquadium

767

1489.10

Uuh

ununhexium

768

1491.10

Uus

ununseptium

775

1509.10

Uuo

ununoktium

776

1511.10

Uuq

ununquadium

783

1529.10

Uuh

ununhexium

784

1531.10

Uus

ununseptium

791

1549.10

Uuo

ununoktium

792

1551.10

Uuq

ununquadium

799

1569.10

Uuh

ununhexium

800

1571.10

Uus

ununseptium

807

1589.10

Uuo

ununoktium

808

1591.10

Uuq

ununquadium

815

1609.10

Uuh

ununhexium

816

1611.10

Uus

ununseptium

823

1629.10

Uuo

ununoktium

824

1631.10

Uuq

ununquadium

831

1649.10

Uuh

ununhexium

832

1651.10

Uus

ununseptium

839

1669.10

Uuo

ununoktium

840

1671.10

Uuq

ununquadium

847

1689.10

Uuh

ununhexium

848

1691.10

Uus

ununseptium

855

1709.10

Uuo

ununoktium

856

1711.10

Uuq

ununquadium

863

1729.10

Uuh

ununhexium

864

1731.10

Uus

ununseptium

871

1749.10

Uuo

ununoktium

872

1751.10

Uuq

ununquadium

879

1769.10

Uuh

ununhexium

880

1771.10

Uus

ununseptium

887

1789.10

Uuo

ununoktium

888

1791.10

Uuq

ununquadium

895

1809.10

Uuh

ununhexium

896

1811.10

Uus

ununseptium

903

1829.10

Uuo

ununoktium

904

1831.10

Uuq

ununquadium

911

1849.10

Uuh

ununhexium

912

1851.10

Uus

ununseptium

919

1869.10

Uuo

ununoktium

920

1871.10

Uuq

ununquadium

927

1889.10

Uuh

ununhexium

928

1891.10

Uus

ununseptium

935

1909.10

Uuo

ununoktium

936

1911.10

Uuq

ununquadium

943

1929.10

Uuh

ununhexium

944

1931.10

Uus

ununseptium

951

1949.10

Uuo

ununoktium

952

1951.10

Uuq

ununquadium

959

1969.10

Uuh

ununhexium

960

1971.10

Uus

ununseptium

967

1989.10

Uuo

ununoktium

968

1991.10

Uuq

ununquadium

975

2009.10

Uuh

ununhexium

976

2011.10

Uus

ununseptium

983

2029.10

Uuo

ununoktium

984

2031.10

Uuq

ununquadium

991

2049.10

Uuh

ununhexium

992

2051.10

Uus

ununseptium

999

2069.10

Uuo

ununoktium

1000

2071.10

Uuq

ununquadium

1007

2089.10

Uuh

ununhexium

1008

2091.10

Uus

ununseptium

1015

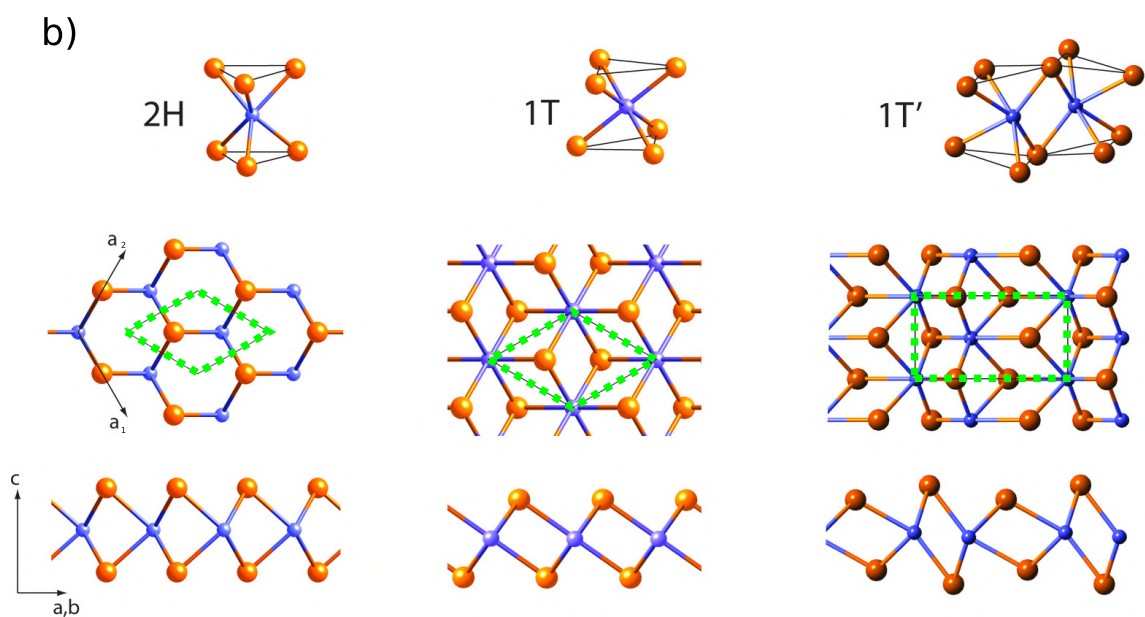
2109.10

Uuo

ununoktium

1016

2111.10



Rysunek 1.1: a) Układ okresowy pierwiastków z zaznaczonymi na żółto pierwiastkami używanymi do wytwarzania kryształów dichalkogenków metali przejściowych. Czerwone ramki wskazują pierwiastki wchodzące w skład związków opisywanych w niniejszej rozprawie. b) Schemat geometrii wiązań, widok z góry i widok z boku dla trzech faz krystalicznych typowych dichalkogenków metali przejściowych. Po lewej stronie schemat fazy 2H, pośrodku fazy 1T, po prawej fazy 1T'. Rysunek z pracy [8].

ten obszar badań daje ogromne pole dla dokonywania interesujących odkryć.

Celem poniższej pracy było sprawdzenie metody MBE do wytwarzania cienkich warstw materiałów warstwowych z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Ta stosunkowo młoda grupa materiałów dopiero zaczyna być wytwarzana metodami innymi niż eksfoliacja.

W przypadku epitaksji należy zwrócić uwagę na krytyczną zależność jakości wyhodowanych kryształów od warunków wzrostu. Znaczenie ma struktura krystaliczna podłoża, procedura jego przygotowania do wzrostu, intensywność strumieni wiązek molekuł lub dobór proporcji prekursorów użytych podczas procesu. Do wytwarzania epitaksjalnych dichalkogenków metali przejściowych używa się głównie dwóch technologii. Pierwszą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. CVD - Chemical Vapor Deposition) [17]. Drugą stanowi epitaksja z wiązek molekularnych (ang. MBE - Molecular Beam Epitaxy) [18]. Cienkie warstwy kryształów TMDC wytworzono dotychczas na wielu podłożach, zarówno przy użyciu techniki CVD [16], jak i MBE [15], natomiast wyzwaniem wciąż pozostaje wyhodowanie materiałów o parametrach porównywalnych lub lepszych niż parametry monowarstw eksfoliowanych.

Przy wykorzystaniu technik epitaksji możliwe jest również wytwarzanie heterostruktur, czyli łączenia w jednym procesie co najmniej dwóch różnych związków [17, 19]. Takiej możliwości nie dają wprost techniki objętościowe, gdzie konieczne jest stosowanie procesu eksfoliacji, a następnie wymagającej procedury składania płatków materiałów na sobie.

W metodach epitaksjalnych poprzez odpowiednie dobieranie warunków wzrostu możliwe jest wytwarzanie tych samych związków w różnych strukturach krystalicznych. W grupie klasycznych materiałów trójwymiarowych możliwe jest na przykład wytworzenie kryształu zarówno w strukturze blendy cynkowej, jak i wurcytu [20]. W przypadku materiałów warstwowych odpowiedni dobór warunków wzrostu pozwala na kontrolę politypu wytwarzanych warstw, czyli na przykład wzrost fazy 2H lub 1T [21].

Wzrost epitaksjalny daje sposobność zabezpieczenia wrażliwych warstw przed czynnikami zewnętrznymi, zanim próbka zostanie na nie wystawiona. W ultra wysokiej próżni zaraz po wytworzeniu warstwy można ją ochronić hodując odpowiednią warstwę przykrywającą (ang. cap) [22, 23].

Kolejną ważną zaletą metod epitaksjalnych jest możliwość dokładnej kontroli grubości hodowanej struktury. Odpowiednio dobierając prędkość i czas wzrostu, możliwe jest deterministyczne uzyskanie pożądanej grubości z dokładnością do pojedynczej warstwy atomowej. Możliwe też jest wytwarzanie związków mieszanych z wysoką kontrolą składu. Związki mieszane TMDC, zwane stopami, to związki, o co najmniej dwóch różnych metalach przejściowych lub co najmniej dwóch różnych pierwiastkach grupy VI (chalkogenach) [24].

Mimo wielu lat pracy naukowców nad wzrostem materiałów dwuwymiarowych, ciągle wyzwaniem pozostaje wyhodowanie dichalkogenków metali przejściowych o rozmiarach podłoża i niskiej gęstości defektów krystalicznych. Wciąż do przetestowania pozostaje wiele kombinacji parametrów wzrostu, w tym różnych podłoży dobranych do pożądanych związków TMDC.

W niniejszej pracy, do wytwarzania cienkich warstw TMDC wykorzystano technikę epitaksji z wiązek molekularnych MBE. W kolejnych rozdziałach przedstawione zostały rezultaty badań związków MoTe_2 , MoSe_2 oraz NiTe_2 . Pokazano również przykłady heterostruktur z użyciem wymienionych dichalkogenków metali przejścio-

wych.

Zaprezentowane w rozprawie materiały zostały wybrane jako reprezentanci poszczególnych grup związków TMDC. Dwuselenek molibdenu wybrano jako przedstawiciela półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych. Przerwa energetyczna MoSe_2 znajduje się w obszarze dobrze dostępnym w badaniach spektroskopii optycznej. Dwutellurek niklu, to z kolei materiał o zerowej przerwie energetycznej, należący do półmetali. Za pomocą pomiarów elektrycznych, można badać efekty transportu topologicznego. Dwutellurek molibdenu, dzięki występowaniu w różnych fazach krystalicznych, należy do obydwu wspomnianych kategorii. Faza 2H-MoTe_2 wykazuje własności półprzewodnikowe, ujawniając prostą przerwę energetyczną w reżimie monowarstwy. Natomiast faza $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ jest metaliczna, a ponadto po transformacji do fazy T_d w niskiej temperaturze należy do grupy topologicznych półmetali Weyla. Przedstawione w niniejszej rozprawie materiały pokrywają swoimi własnościami szerokie spektrum właściwości elektronowych ciał stałych i stanowią reprezentatywny zestaw TMDC wytwarzanych techniką MBE.

Samo otrzymanie kryształu nie kończyło jeszcze oczywiście badań. Konieczna była charakteryzacja wyhodowanych materiałów, aby uzyskać informacje o ich jakości i o parametrach fizycznych. Uporządkowanie krystaliczne powierzchni w skali całego podłoża badano już podczas wzrostu, stosując technikę dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów. Pozwoliła ona również na wyznaczenie stałej sieci w płaszczyźnie hodowanej warstwy. Stała sieci pozapłaszczyznowa oraz jakość krystaliczna została określona przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Pokrycie powierzchni oraz chropowatość wytworzonych warstw zostały ocenione za pomocą mikroskopii sił atomowych i skaningowej mikroskopii elektronowej. Techniki te pozwalają na badanie powierzchni w skali od dziesiątek nanometrów do dziesiątek mikrometrów. Jakość kryształu w skali atomowej, czyli określenie pozycji poszczególnych atomów w sieci krystalicznej zostało ustalone dzięki skaningowemu mikroskopowi tunelowemu oraz skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. W badaniach skorzystano również ze spektroskopii Ramana i fotoluminescencyjnej. Pozwalają one na określenie takich cech fizycznych wytworzonych warstw jak faza krystaliczna oraz energie przejść optycznych. Układy badawcze wykorzystujące wspomniane techniki w większości znajdują się na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Transmisyjny mikroskop elektronowy znajduje się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Rozdział 2

Materiały dwuwymiarowe - wprowadzenie

Tematyką materiałów dwuwymiarowych zajmowano się już w latach 40. ubiegłego wieku [25]. Wtedy jednak wielu badaczy sądziło, że większość tych materiałów nie może istnieć w stabilnej termodynamicznie postaci [26]. Po kilkudziesięciu latach udało się jednak otrzymać monowarstwy grafenu [27], co doprowadziło do burzliwego rozwoju badań nad wieloma materiałami z tej kategorii. Liczną jej grupą są wprowadzone w poprzednim rozdziale dichalkogenki metali przejściowych, w skrócie TMDC [7].

Związki w klasie TMDC wykazują szeroką gamę optycznych, transportowych i magnetycznych właściwości fizycznych. Ze względu na właściwości elektronowe materiały te należą do takich grup jak półprzewodniki (MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2) [28], nadprzewodniki (NbS_2 , TaSe_2) [29] i półmetale (WTe_2) [30]. Duże zainteresowanie wzbudzają monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych o charakterze półprzewodnikowym. Wśród nich istnieje bogata rodzina związków o przerwie energetycznej w zakresie widzialnym. Silne uwięzienie kwantowe spowodowane ograniczoną wymiarowością skutkuje niezwykle wysokimi energiami wiązania ekscytonów [31]. W połączeniu z prostą przerwą energetyczną półprzewodnikowe TMDC stanowią interesującą platformę zarówno dla badań podstawowych, jak i zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych [32, 33]. Ważnymi przedstawicielami optycznych TMDC są MoSe_2 , WSe_2 czy też MoS_2 [34]. Skonstruowano już lasery [35] i diody LED [36] oparte na dichalkogenkach metali przejściowych. Raportowane są także potencjalne wykorzystania w nanoelektronice elastycznej [37]. Na szczególną uwagę zasługuje wydajna możliwość kontrolowania przerwy energetycznej za pomocą bodźców zewnętrznych. Charakter i rozmiar przerwy można modyfikować za pomocą takich czynników jak naprężenie [38, 39], bramkowanie [40] lub ciśnienie zewnętrzne [41]. Złamanie symetrii inwersji przestrzennej w monowarstwach skutkuje silnym sprzężeniem spin-dolina, potencjalnie prowadzącym do ich zastosowania w elektronice dolinowej (ang. valleytronics) [42].

Drugą istotną rodziną w obrębie związków TMDC są materiały o zerowej przerwie energetycznej, a wśród nich materiały topologiczne. Charakterystyczne dla tej grupy jest występowanie stanów powierzchniowych indukowanych topologią struktury pasmowej [43]. Szczególnie interesujące są grupy materiałów półmetali Weyla i Diraca o liniowej dyspersji pasma. Do półmetali Weyla należy chociażby WTe_2 [30], a do półmetali Diraca NiTe_2 [44]. Związkiem TMDC trudniejszym do zakwa-

lifikowania jest MoTe_2 , który występuje w kilku fazach krystalicznych, to znaczy zachowując stechiometrię i skład komórki elementarnej posiada różną jej symetrię. Tellurek molibdenu w fazie 2H jest półprzewodnikiem - w szczególności w przypadku monowarstwy o prostej przerwie energetycznej [45]. MoTe_2 w fazie T_d należy do grupy półmetali Weyla II typu [46].

Parametrem bardzo wyraźnie wpływającym na właściwości materiałów dwuwymiarowych jest ich grubość [3]. Najbardziej spektakularnym aspektem tej zależności jest zmiana charakteru przerwy energetycznej ze skośnej na prostą przy przejściu od grubości kilku nanometrów do monowarstwy. Wraz z malejącą grubością próbki zmniejsza się swoboda ruchu elektronów w kierunku prostopadłym do powierzchni warstw. To skutkuje przesunięciem się maksimum pasma walencyjnego oraz minimum pasma przewodnictwa powodując zmianę charakteru przerwy energetycznej [3, 4, 45].

Mimo, iż literatura na temat materiałów 2D jest już całkiem bogata, kolejne miesiące przynoszą coraz to nowe odkrycia [47] i przykłady zastosowań [48].

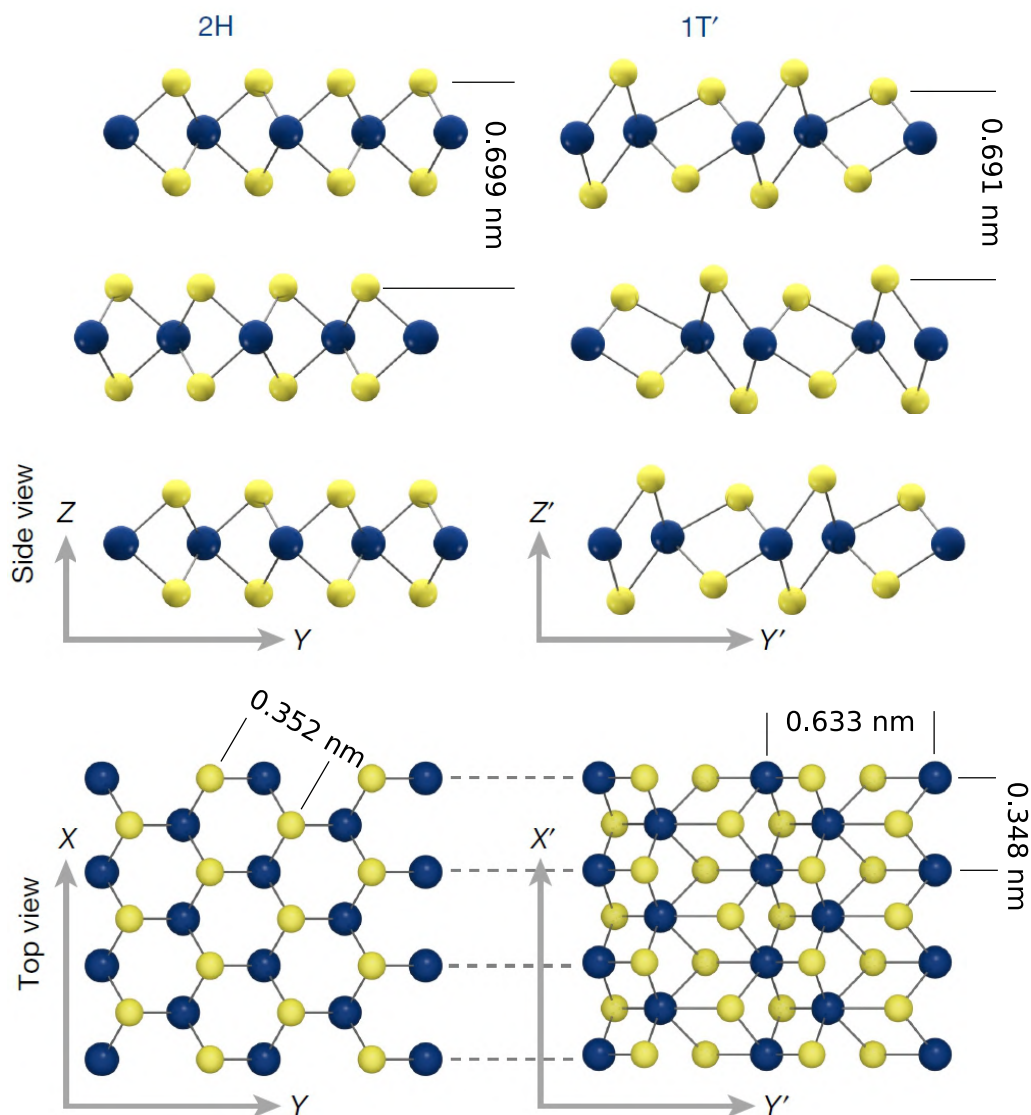
Poniżej przedstawiono opis związków, których otrzymanie i charakteryzacja jest tematem niniejszej rozprawy. Zawarto podstawowe informacje o strukturach sieci i efektach fizycznych obserwowanych dla tych materiałów. Pokazano przykładowe wyniki prezentowane w literaturze dotyczącej danego dichalkogenku metalu przejściowego.

2.1 Dwutellurek molibdenu - MoTe_2

Dwutellurek molibdenu występuje w kilku fazach krystalicznych: heksagonalny 2H, oktaedryczny 1T, zniekształcony oktaedryczny 1T' i rombowy T_d . Pośród nich faza półprzewodnikowa 2H i metaliczna 1T' są stabilne termodynamicznie w warunkach normalnych [49]. Na Rysunku 2.1 przedstawiono schemat sieci tych faz.

Faza 2H- MoTe_2 należy do materiałów półprzewodnikowych. Prosta przerwa energetyczna występuje dla monowarstwy i ma wartość około 1.1 eV [45, 51]. Wartość ta, bliska przerwie energetycznej krzemu daje możliwości połączenia materiałów dwuwymiarowych z elektroniką opartą na tradycyjnych półprzewodnikach. W szczególności przerwa energetyczna w bliskiej podczerwieni w połączeniu z silną absorpcją daje nadzieję na zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych [52]. Faza 2H- MoTe_2 pozwala na badanie również bardziej wyrafinowanych zjawisk fizycznych, takich jak ukryte spinowo spolaryzowane pasma [53], wysoko przestrajalny nieliniowy efekt Halla indukowany sprzężeniem spin-orbita [54]. Dwutellurek molibdenu w fazie 2H posiada w płaszczyźnie warstwy symetrię trójkrotną. Wyrażna jest struktura heksagonalna. Stała sieci w płaszczyźnie wynosi $a = 0.352$ nm, a poza płaszczyznę $c = 0.699$ nm [55].

Faza 1T'- MoTe_2 jest metaliczna. Zainteresowanie tą fazą opiera się przede wszystkim na jej transformacji w fazę T_d w temperaturze poniżej 250 K [56]. Faza T_d - MoTe_2 należy do półmetali Weyla o przewidywanych teoretycznie [57, 58] oraz eksperymentalnie potwierdzonych właściwościach topologiczne półmetal Weyla typu II [46]. Nie jest możliwe bezpośrednie wytworzenie fazy T_d MoTe_2 metodami wzrostu kryształów. Dostęp do niej uzyskuje się poprzez wytworzenie fazy 1T', a następnie schłodzenie jej podczas pomiarów [59]. Obserwuje się tu interesujące efekty fizyczne, takie jak występowanie stanów powierzchniowych łuku Fermiego [60, 61], gigantyczny magnetoopór [62], planarny efekt Halla [63]. Komórka elementarna fazy



Rysunek 2.1: Schematyczne przedstawienie struktury MoTe₂ w fazie 2H oraz 1T'. Na górnym panelu przedstawiono widok z boku trzech kolejnych warstw MoTe₂. Na dolnym panelu przedstawiono widok z góry na powierzchnię MoTe₂. Niebieskie kule oznaczają atomy Mo, żółte Te. Po lewej stronie przedstawiono schemat fazy 2H, po prawej fazy 1T'. Rysunek zaczerpnięty z pracy [50].

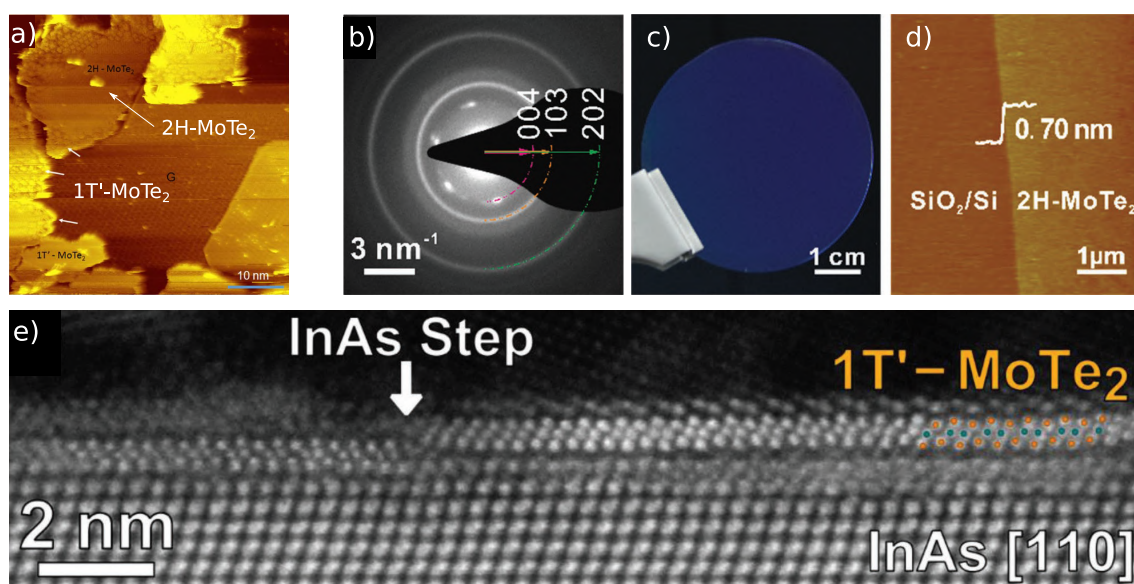
1T' jest prostopadłościanem. Stałe sieci w płaszczyźnie wynoszą $a = 0.633$ nm oraz $b = 0.348$ nm, poza płaszczyzną $c = 0.691$ nm [55].

Ze względu na niską energię wiązania między atomami molibdenu i telluru [64] możliwe jest wymuszanie przejścia fazowego MoTe₂ czynnikami zewnętrznymi. W literaturze pokazano między innymi przejście indukowane wprowadzeniem naprężenia [65], naświetlaniem promieniowaniem laserowym [66] lub bramkowaniem [50]. Wybrane obszary wytworzonego materiału można selektywnie przekształcać z jednej fazy w drugą. W konsekwencji, jednym z bardziej obiecujących kierunków badań MoTe₂ jest tworzenie homogenicznych kontaktów omowych na bazie fazy półprzewodnikowej (2H) i metalicznej (1T') MoTe₂ [66, 67]. W dużej mierze polepsza to właściwości transportu elektronowego, zwiększając ruchliwość nośników poprzez ograniczenie zanieczyszczeń i niejednorodności obecnych w przypadku heterostruktur.

Różne fazy MoTe₂ można również uzyskać dobierając w odpowiedni sposób warunki wzrostu. W literaturze zaprezentowano uzyskanie różnych faz MoTe₂ dzięki różnej dynamice chłodzenia materiału po wzroście, w szczególności w pracach [68, 69] szybkie, gwałtowne chłodzenie prowadzi do formowania fazy 1T', podczas gdy powolne daje w rezultacie fazę 2H. Kolejnym możliwym do kontroli parametrem jest odpowiedni stosunek Mo do Te na powierzchni podłoża, a w zasadzie nadmiar lub niedobór Te względem Mo [67, 70]. W obydwu przytoczonych pracach faza 2H-MoTe₂ powstaje w nadmiarze strumienia Te, natomiast faza 1T' przy niedoborze telluru. Innym sposobem kontroli fazy MoTe₂ podczas wzrostu jest substytucja atomów molibdenu atomami wolframu [71]. Wraz z zawartością molową W, w związku (Mo,W)Te₂ zmienia się faza tego materiału. Koncentracje wolframu powyżej 8% stabilizują fazę 1T'-MoTe₂ w temperaturze pokojowej.

Rozważając różne warunki wzrostu, należy również wziąć pod uwagę różnorodność dostępnych podłoży. W tej kategorii swój potencjał może pokazać technika epitaksji z wiązek molekularnych, gdzie wpływ podłoża na rosnącą warstwę jest szczególnie istotny. Prace, w których hodowano MoTe₂ na grafenie [21, 72, 73] pokazują, że temperatura wzrostu lub wygrzewania ma wpływ na rozmiar formowanych obszarów o konkretnej fazie. Przeważnie jednak są to wyspy 2H-MoTe₂ oraz niewielkie rozmiary fazy 1T'-MoTe₂ na brzegach tych wysp (Rysunek 2.2 a)). Wzrost MBE na SiO₂ [74] i Al₂O₃ [75] daje w rezultacie polikrystaliczne MoTe₂ (Rysunek 2.2 b)). Należy za to zauważyć wysoką jednorodność pokrycia całej powierzchni 2-calowego podłoża (Rysunek 2.2 c)) o grubości dokładnie pojedynczej monowarstwy (Rysunek 2.2 d)). Hodowano również MoTe₂ na materiałach dwuwymiarowych takich jak MoS₂ [76] oraz standardowych objętościowych podłożach GaAs [77] lub CaF₂ [78]. W powyższych wzrostach uzyskiwano albo mieszaną faz MoTe₂ albo czystą fazę 2H. Do tej pory jedynym znalezionym w literaturze wzrostem czystej fazy 1T' przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych był wzrost na podłożu InAs [79] (Rysunek 2.2 e)). Wciąż jednak są to niewielkich rozmiarów monokrystaliczne wyspy.

Wyzwaniem wciąż pozostaje wytwarzanie dużych, ciągłych, monokrystalicznych warstw MoTe₂ o kontrolowanej fazie. Poszukiwanie optymalnych warunków wzrostu oraz dopasowanych podłoży ciągle wymaga wiele pracy. Niniejsza rozprawa pokazuje, że możliwe kierunki rozwoju to wzrost na atomowoładkim azotku boru oraz tellurku niklu.



Rysunek 2.2: Wyniki z literatury dotyczące MoTe_2 wytwarzanego metodą MBE. a) wynik skanu mikroskopem tunelowym przykładowego wzrostu na grafenie obrazujący wzrost mieszanki faz MoTe_2 . Rysunek zaczerpnięty z [21]. b) Wynik dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów ukazujący wzrost polikryształu MoTe_2 na powierzchni SiO_2 . c) Warstwa MoTe_2 pokrywająca jednorodnie 2-calowe podłoże SiO_2 . d) Grubość MoTe_2 wynosząca dokładnie jedną monowarstwę na całej powierzchni 2-calowego podłoża. Rysunki b) - d) zaczerpnięte z [74]. e) Obraz ze skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego warstwy $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ na podłożu InAs. Rysunek zaczerpnięty z [79].

2.2 Dwuselenek molibdenu - MoSe₂

Jak zaznaczono we wstępie rozprawy, w przypadku wszystkich warstwowych dichalkogenków metali przejściowych, atomy metalu przejściowego sąsiadują z góry i z dołu z atomami chalkogenu. W strukturze MoSe₂ atomy Mo i Se łączą się ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi i tworzą komórkę Se-Mo-Se. Warto zwrócić uwagę na podobieństwo z omawianym w poprzednim rozdziale MoTe₂, gdzie atom tego samego metalu przejściowego - Mo otoczony był atomem innego chalkogenu - Te. Kolejne warstwy atomowe MoSe₂ połączone są oddziaływaniami Van der Waalsa.

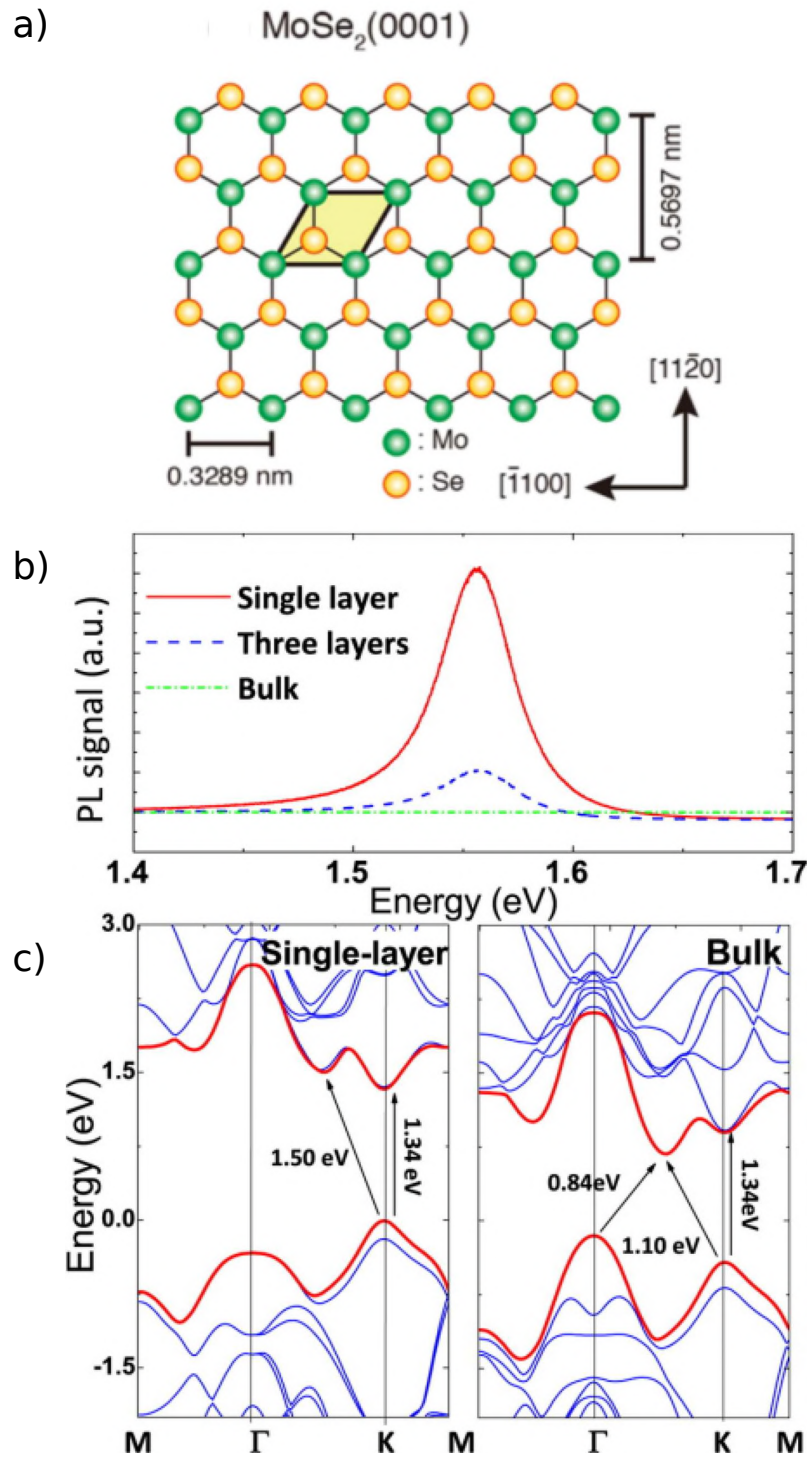
Podobnie jak pozostałe materiały z rodziny TMDC, MoSe₂ może mieć różne struktury fazowe z trygonalnymi pryzmatycznymi symetriami 2H lub oktaedrycznymi 1T. Pierwsza z nich w przypadku MoSe₂ ma charakter półprzewodnikowy, druga metaliczny, przy czym faza metaliczna jest niestabilna termodynamicznie [80]. Możliwe jest przejście z fazy półprzewodnikowej w metaliczną przez przyłożenie wysokiego ciśnienia [81]. Istnieją również doniesienia, iż możliwe jest wytworzenie fazy 1T poprzez wzrost na powierzchni złota [82]. Jednak występowanie MoSe₂ w fazie innej niż 2H jest na tyle rzadkie, że zazwyczaj pisząc o fazie 2H-MoSe₂, pisze się po prostu MoSe₂ i taka też jest konwencja użyta w dalszej części doktoratu. Zatem w płaszczyźnie typowo spotykane MoSe₂ ma strukturę heksagonalną o stałej sieci $a = 3.29 \text{ \AA}$ [83], zaś stała sieci pozapłaszczyznowa wynosi $c = 6.5 \text{ \AA}$ [84]. Schemat sieci MoSe₂ przedstawiono na Rysunku 2.3 a).

Z powodu słabych wiązań międzywarstwowych początkowo używano MoSe₂ jako stałego smaru w urządzeniach mechanicznych [85]. Współcześnie MoSe₂ zyskało swoją popularność między innymi dzięki interesującym właściwościom optycznym. Gdy grubość warstwy MoSe₂ zostaje zmniejszona z wielowarstwowej do kilku warstw lub nawet pojedynczej warstwy, przerwa energetyczna zmienia się w temperaturze pokojowej z pierwotnie skośnej (1.1 eV) w prostą (1.5 eV) [86]. Należy zaznaczyć, iż wartość 1.5 eV odnosi się do tak zwanej optycznej przerwy energetycznej, czyli związanej z efektami ekscytonowymi i energią wiązania wynoszącą około 0.5 eV [87]. W takim obrazie właściwa przerwa energetyczna wynosi około 2 eV. Fotoluminescencję monowarstwy, trójwarstwy oraz formy objętościowej MoSe₂ przedstawiono na Rysunku 2.3 b). Silny wzrost intensywności emisji fotoluminescencji przy przejściu od grubości wielu nanometrów do pojedynczej warstwy MoSe₂ jest konsekwencją zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej w prostą. Struktura pasmowa MoSe₂ w formie monowarstwy oraz w formie objętościowej została przedstawiona na Rysunku 2.3 c). Warto dodać, iż przerwę energetyczną MoSe₂ można stroić na przykład przez przyłożenie naprężenia mechanicznego [88].

Dzięki przerwie energetycznej w bliskiej podczerwieni i dużej sile oscylatora wydajność absorpcji światła widzialnego MoSe₂ jest wystarczająco wysoka do zastosowań w optoelektronice [89] lub fotokatalizatorach [90, 91]. Innym bogatym polem potencjalnego wykorzystania MoSe₂ jest reakcja wydzielania wodoru [92].

Warto też przytoczyć tutaj badania, które wykazały generowanie polaryzacji dolinowej w MoSe₂ przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego do 10 T w kierunku prostopadłym do powierzchni [93]. Wyniki sugerują potencjalne zastosowania MoSe₂ w urządzeniach dolinotronicznych i spintronicznych pracujących nawet w temperaturze pokojowej [94].

W literaturze można znaleźć już wiele doniesień o wzroście epitaksjalnym MoSe₂. Przetestowano podłoża takie jak GaAs [95], szafir [96], Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ [19] oraz hBN



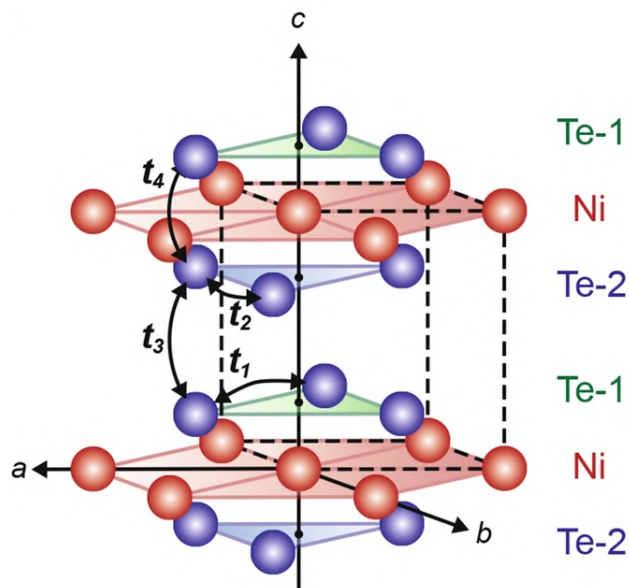
Rysunek 2.3: Wyniki z literatury dotyczącej MoSe₂. a) Struktura sieci fazy 2H-MoSe₂ zaczerpnięta z [83]. b) Fotoluminescencja w temperaturze pokojowej monowarstwy (czerwony), trójwarstwy (niebieski przerywany) i formy objętościowej (zielony przerywany). Parametry pomiaru, w tym moc pobudzającego lasera są takie same. c) Obliczona struktura pasmowa monowarstwy oraz formy objętościowej MoSe₂. Bez-względna wartość przerwy energetycznej jest tu niższa niż w eksperymentach, ale dobrze widać, że przerwa ma charakter prosty jedynie dla monowarstwy. Rysunek zaczerpnięty z [86].

[97]. Nie pokazano jednak wcześniej wyraźnych, rozdzielonych spektralnie linii ekscytonowych pojedynczej warstwy MoSe₂ wytworzonej metodą MBE. Podobnie jak w przypadku większości cienkich materiałów warstwowych brakuje też monowarstw o dużych powierzchniach, rzędu centymetrów kwadratowych, o wysokim uporządkowaniu krystalicznym.

2.3 Dwutellurek niklu - NiTe₂

Dwutellurek niklu to dwuwymiarowy materiał warstwowy również należący do rodziny dichalkogenków metali przejściowych. Tak jak w poprzednio opisywanych MoTe₂ i MoSe₂, struktura atomowa NiTe₂ składa się z warstw ułożonych na sobie w kierunku osi c . W tym przypadku jednak każda warstwa składa się z oktaedrów NiTe₆ z atomami Ni oktaedralnie otoczonymi przez sześć atomów Te (Rysunek 2.4). Patrząc na kryształ równolegle do osi c , NiTe₂ posiada symetrię trójkrotną, w której można zauważyć charakterystyczną strukturę sześciokątną. Materiał ten należy do politypu 1T dichalkogenków metali przejściowych [84, 98]. Parametry sieci krystalicznej wynoszą $a = 3.86 \text{ \AA}$ oraz $c = 5.27 \text{ \AA}$ [99].

Związek NiTe₂ znany jest od dziesięcioleci. Pierwsze prace pochodzą z lat 50 XX wieku, gdzie opisywano podstawowe właściwości magnetyczne [100], strukturę elektronową [101] i parametry krystaliczne sieci NiTe₂ [99]. Przez wiele lat dwutellurek niklu nie wzbudzał większego entuzjazmu wśród badaczy. Dopiero współcześnie zainteresowanie wzbudziły jego właściwości topologiczne przewidywane przez obliczenia [44], a następnie potwierdzone eksperymentalnie metodą rozdzielonej kąto-wo spektroskopii fotoelektronów (ARPES) [102, 103]. Według klasyfikacji własności elektronowych NiTe₂ należy do grupy półmetali Diraca II typu [43].

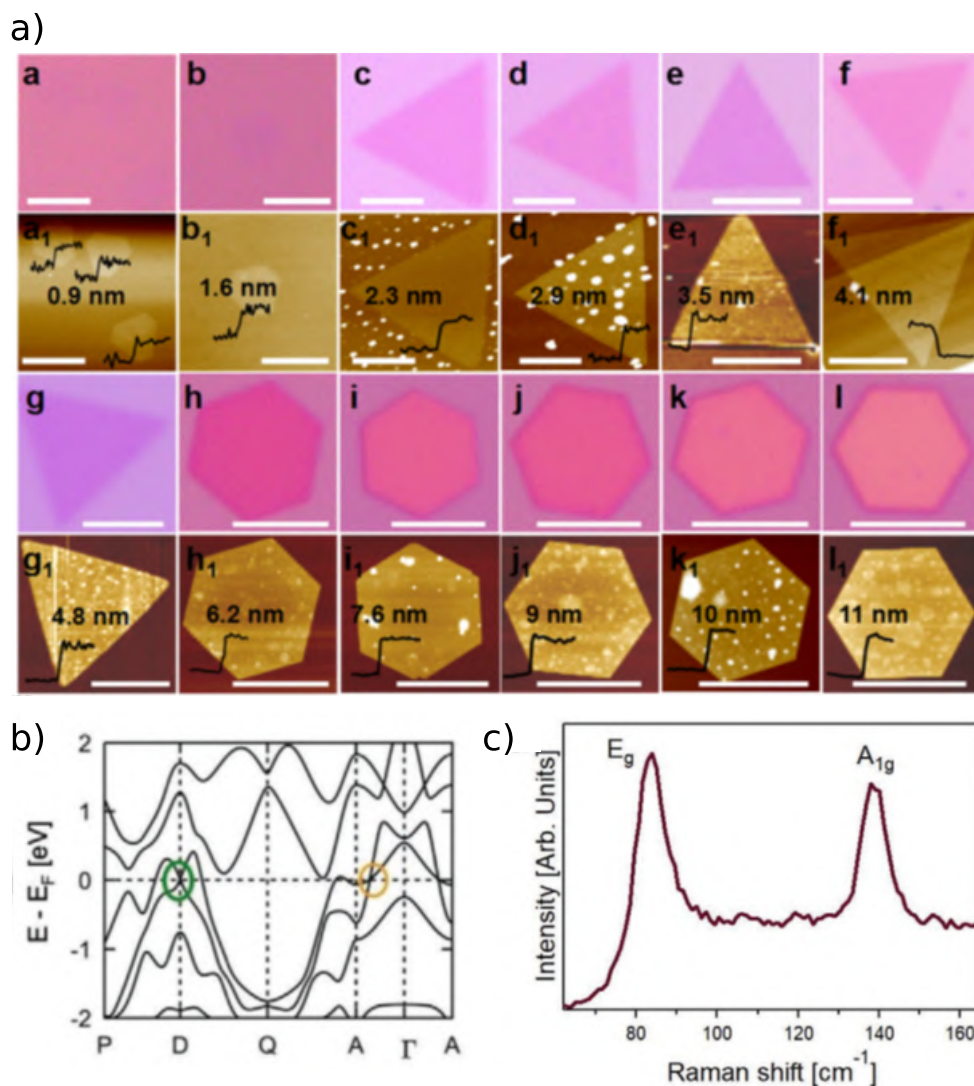


Rysunek 2.4: Struktura krystaliczna 1T-NiTe₂ złożona z heksagonalnych płaszczyzn atomów Ni (kule czerwone) skoordynowanych z atomem Ni w centrum oraz trójkątnych płaszczyzn atomów Te (niebieskie kule) w ułożeniu pryzmatycznym powyżej (Te-1) i poniżej (Te-2) płaszczyzny atomów Ni. Litery „t” oznaczają współczynniki hoppingu pomiędzy odpowiednimi orbitalami. Rysunek zaczerpnięty z [104].

Idąc za pracą [44] odmienna topologia pasm w półmetalach Diraca / Weyla typu II prowadzi do wyjątkowych właściwości fizycznych, takich jak zależna od kierunku anomalia chiralna [105, 106], egzotyczne nadprzewodnictwo [107, 108] i oscylacje kwantowe [109]. Fermiony Diraca typu II początkowo były przewidywane przez teorię i zostały potwierdzone w eksperymentach z dichalkogenkami metali przejściowych klasy PtSe_2 [110] i PdTe_2 [111]. Węzły Diraca obserwowane w PtSe_2 , czy PdTe_2 położone są jednak dość daleko od poziomu Fermiego. Sprawia to, że efekty pochodzące od topologicznych fermionów są zdominowane przez właściwości fizyczne kwazicząstek typu nie-Diraca. Półmetaliczny NiTe_2 jest materiałem Diraca typu II, w którym znajduje się para węzłów Diraca typu II położonych bardzo blisko poziomu Fermiego. Ułatwia to obserwację wspomnianych wyżej zjawisk. NiTe_2 pojawia się w literaturze również jako materiał interesujący ze względu na swoje właściwości chemiczne. Wykorzystywany jest na przykład jako katalizator [102, 112].

Większość wyników dotyczących NiTe_2 została do tej pory uzyskana na próbkach hodowanych metodami chemicznymi, a materiał ma charakter objętościowy lub występuje w postaci nanokrystalitów [103, 114–117]. Takie formy materiału wiążą się z utrudnieniami w wielu zastosowaniach wspomnianych już we wstępie do rozprawy. Ograniczone rozmiary i wysoka niejednorodność zmniejszają potencjał wykorzystania materiału w konstruowaniu heterostruktur i zastosowaniach wymagających dużych powierzchni. W literaturze występują prace, w których pokazany jest wysokiej jakości wzrost NiTe_2 metodą transportu z fazy gazowej. Pokazana jest seria wzrostów o dokładnej kontroli grubości NiTe_2 na podłożu SiO_2 [113]. Wyhodowano też NiTe_2 na micy [118] oraz MoS_2 [119].

Do tej pory nie pojawiła się jednak w literaturze żadna pozycja pokazująca wzrost NiTe_2 metodą epitaksji z wiązek molekularnych.



Rysunek 2.5: Wybrane wyniki z literatury dotyczące NiTe_2 . a) Seria obrazów mikroskopu optycznego i mikroskopu sił atomowych warstw NiTe_2 o różnej, kontrolowanej grubości [113]. b) Elektronowa struktura pasmowa ukazująca stożek Diraca w pobliżu poziomu Fermiego. c) Widmo Ramana w temperaturze pokojowej pobudzone laserem długości 632 nm.

Rozdział 3

Techniki eksperymentalne wykorzystane podczas badań

3.1 Epitaksja z wiązek molekularnych MBE

Epitaksja z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy - MBE) [18] to technika pozwalająca na wytwarzanie cienkich warstw monokrystalicznych na powierzchniach innych kryształów. Zjawisko epitaksji [120] polega na przejściu układu sieci krystalicznej wytwarzanej warstwy od kryształu, na którym następuje proces wzrostu (Rysunek 3.1). Budulcem nowego kryształu są molekuly wybranych pierwiastków. Pochodzą one ze źródeł molekularnych skierowanych w stronę podłoża. Znajdujący się w źródle materiał podgrzewany jest do temperatury pozwalającej na efektywne parowanie lub sublimację danego pierwiastka. Otwór źródła formuje wiązkę gorących molekuł, które wędrują przez próżnię w stronę podłoża. Dopiero na nim formowane są wiązania między poszczególnymi molekułami. Cały układ eksperymentalny utrzymywany jest w ultra wysokiej próżni (ang. Ultra High Vacuum - UHV) rzędu 10^{-11} mbar. Powoduje to, że droga swobodna molekuł osiąga wartość kilkudziesięciu lub nawet kilkudziesięciu tysięcy metrów. Poniższy wzór pozwala wyznaczyć drogę swobodną molekuł w funkcji ciśnienia i temperatury [121]:

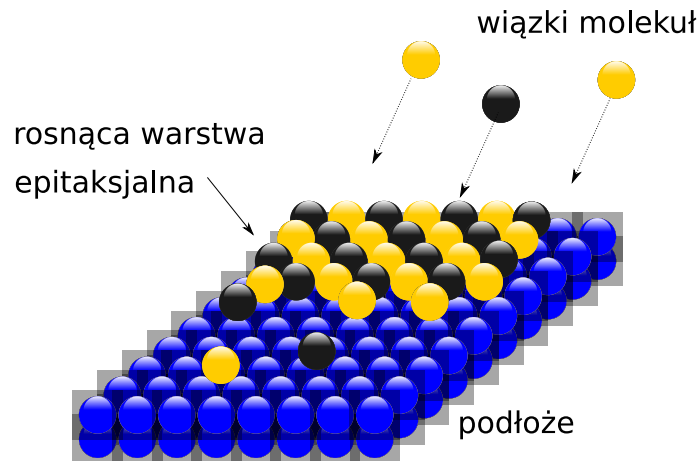
$$l = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d^2} \quad (3.1)$$

gdzie: k - stała Boltzmana, T - temperatura rozpatrywanego gazu, d - średnica rozpatrywanych molekuł, p - ciśnienie rozpatrywanego gazu.

Przykładowo, dla cząsteczek azotu N_2 o średnicy $d = 310$ pm w temperaturze ciekłego azotu 77 K pod ciśnieniem 10^{-11} mbar droga swobodna wynosi blisko 2500 km.

Dodatkowo, tak niskie ciśnienie znacznie poprawia czystość wytwarzanych warstw. Drugim aspektem czystości jest czystość źródeł używanych pierwiastków. Określa się ją symbolem litery „N” oraz odpowiedniej cyfry. Na przykład symbol 7N, opisujący standardowo wykorzystywane źródła pierwiastków, oznacza 1 obcy atom na 10 000 000 atomów materiału gospodarza. Z powyższych faktów wynika możliwość wytwarzania metodą MBE wysokiej jakości warstw półprzewodników, czyli materiałów, dla których zanieczyszczenia w kryształach znacząco wpływają na jego właściwości i ograniczają jego zastosowania.

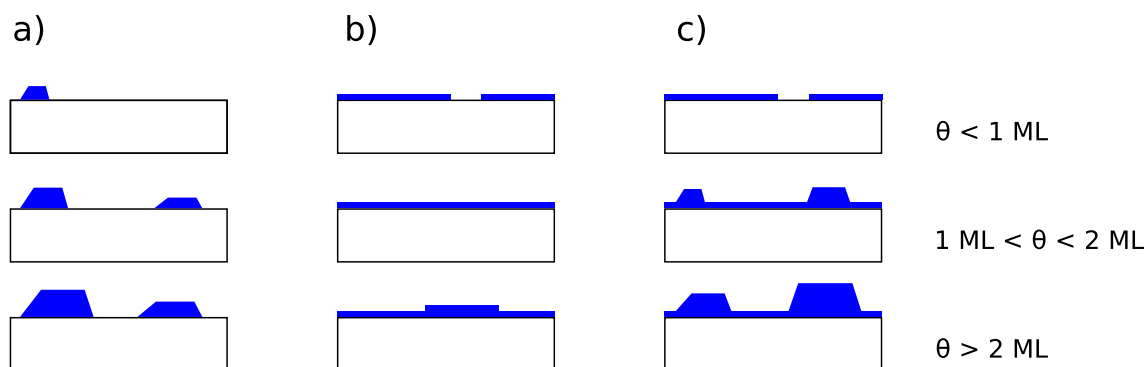
Wzrost MBE ma szereg zalet wyróżniających go spośród innych technik ho-



Rysunek 3.1: Schemat procesu epitaksji. Wiązka molekuł skierowana w stronę podłoża formuje warstwę krystaliczną na jego powierzchni. Gorące molekuly osadzają się na chłodniejszym podłożu. Tworząca się warstwa przejmuje osie krystaliczne podłoża.

dowli kryształów. Jedną z nich jest możliwość dokładnej kontroli grubości warstwy. Obserwując oscylacje intensywności wiązki elektronów rozproszonej na hodowanym kryształ, uzyskujemy kontrolę grubości z dokładnością do pojedynczej warstwy atomowej hodowanego materiału. W świecie materiałów dwuwymiarowych właściwości często różnią się dramatycznie przy przejściu od grubości rzędu kilku warstw do pojedynczej, stąd krytyczna jest możliwość jej kontroli. Tak cienkie warstwy są często wrażliwe na warunki zewnętrzne, a technika epitaksji z wiązek molekularnych pozwala na wytwarzanie warstw ochronnych w ultra wysokiej próżni. Dzięki temu wytworzone struktury można w efektywny sposób zabezpieczyć przed czynnikami zewnętrznymi. Co więcej, jeśli przy komorze wzrostu zainstalowane są różne komórki efuzyjne, można w prosty sposób wytwarzać heterostuktury, czyli wyhodować warstwy jednego materiału na drugim. Możliwość kombinacji materiałów, kontrola ich sekwencji i grubości pozwala od dziesiętek lat na wytwarzanie wciąż nowatorskich struktur. Kolejną zaletą wzrostu epitaksjalnego jest możliwość hodowania dużych rozmiarów planarnych struktur. W zasadzie jedynym praktycznym ograniczeniem jest rozmiar podłoża wykorzystywanego podczas wzrostu, a to zwykle sięga kilku cali. Przytoczone powyżej argumenty tworzą potencjał do wytwarzania czystych i nowatorskich struktur warstwowych o rozmiarze nawet kilkudziesięciu centymetrów kwadratowych.

Wzrost epitaksjalnych cienkich warstw na powierzchni kryształu zależy w decydującym stopniu od siły interakcji między atomami a powierzchnią. W konsekwencji możliwe są różne mody wzrostu, spośród których trzy najbardziej typowe przedstawiono na Rysunku 3.2. Atom, który został zaadsorbowany przez powierzchnię, jest z nią silnie związany i nazywany jest adatomem. W modzie wzrostu Volmera-Webera interakcje adatom-adatom są silniejsze niż interakcje adatomu z powierzchnią, co prowadzi do tworzenia (nukleacji) trójwymiarowych skupisk lub wysp adatomów [122]. Rozrastanie się tych skupisk powoduje wzrost szorstkich wielowarstwowych wysp na powierzchni podłoża. W przeciwieństwie do tego, podczas wzrostu w modzie nazywanym Frank – van der Merwe adatomy preferencyjnie wypełniają wszystkie nieciągłości na powierzchni, tworząc atomowo gładkie, w pełni uformowane warstwy.

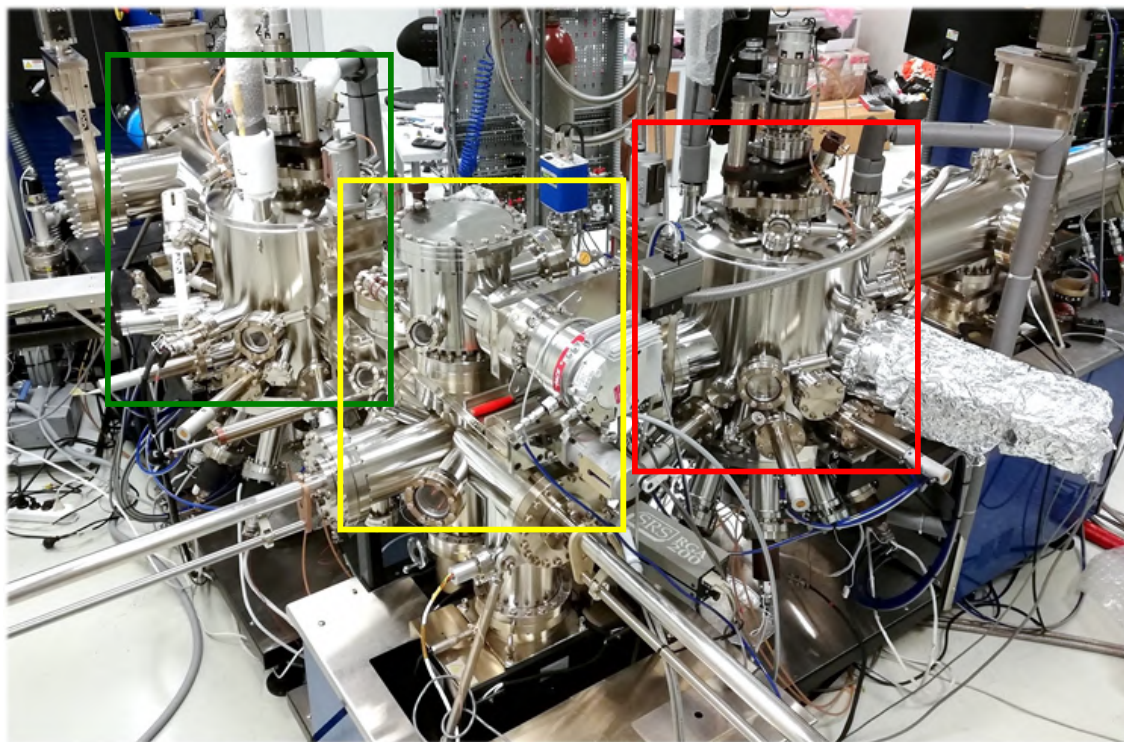


Rysunek 3.2: Widok z boku trzech głównych modów wzrostu cienkich warstw. a) Wzrost typu Volmer-Weber - formacja wyspowa. b) Wzrost typu Frank-van der Merwe - warstwa po warstwie. c) Wzrost typu Stranski – Krastanov - warstwa plus wyspa. Każdy mod został pokazany dla kilku różnych wartości pokrycia powierzchni oznaczonym jako θ . Skót ML oznacza pojedynczą warstwę atomową (ang. MonoLayer). Rysunek Autora sporządzony na podstawie [122].

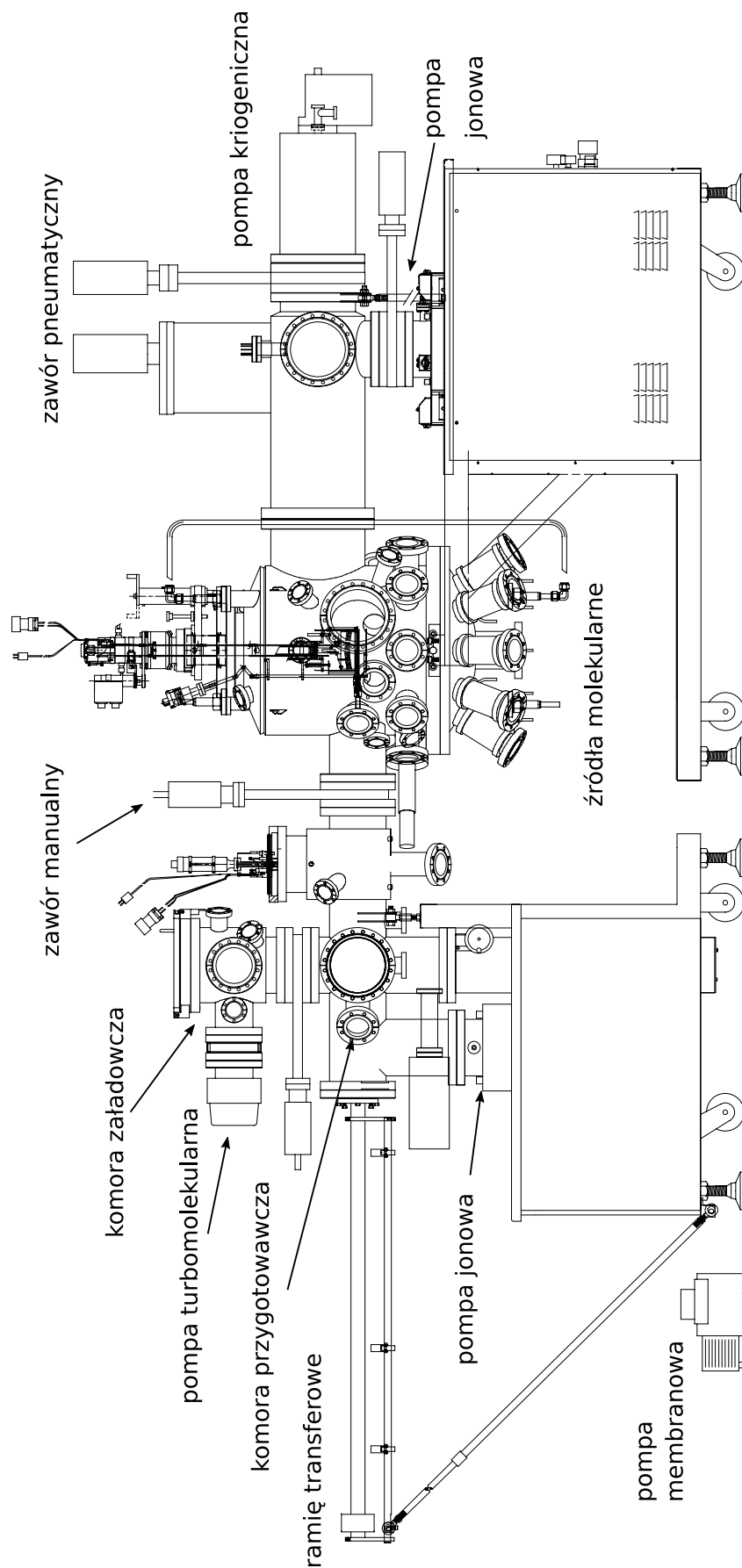
W ten sposób otrzymuje się mod wzrostu warstwa po warstwie, zwany również dwuwymiarowym. Oznacza to, że pełne warstwy atomowe tworzą się przed wzrostem kolejnych warstw [123]. Wzrost w modzie Stranskiego – Krastanova jest procesem pośrednim charakteryzującym się na wstępnym etapie wzrostem warstwy 2D, zazwyczaj silnie naprężonej, a następnie wysp 3D, które uległy już częściowej relaksacji. Występowanie konkretnego trybu wzrostu silnie zależy od właściwości chemicznych i fizycznych układu podłoże-molekuły. Decydują tutaj takie parametry jak energia powierzchniowa, parametry sieci podłoża i formowanej warstwy kryształu [124].

Maszyna do wzrostu metodą epitaksji z wiązek molekularnych znajdująca się na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego przedstawiona została na zdjęciu 3.3. Jest to system dwóch komór wzrostu połączonych wspólną przestrzenią komory przygotowawczej. Jedna z komór dedykowana jest do wzrostu związków pierwiastków z grupy II oraz VI, natomiast druga komora dedykowana do wzrostu związków grupy III oraz V. Cały układ wyposażony jest w system pomp próżniowych pozwalających na uzyskanie ciśnienia w komorze wzrostu rzędu 10^{-11} mbar. Próżnię wstępną uzyskuje się dzięki pompie membranowej, która pompuje pompę turbomolekularną przyłączoną do komory załadowczej (Rysunek 3.4). Taki zestaw pozwala na uzyskanie wysokiej próżni rzędu 10^{-8} mbar. Bezpośrednio do komory przygotowawczej przyłączona jest pompa jonowa zapewniająca utrzymanie próżni na poziomie 10^{-9} mbar. Z drugiej strony komory wzrostu, w kołnierzu próżniowym znajduje się taka sama pompa jonowa wspierana przez pompę kriogeniczną. Te pompy pozwalają już na uzyskanie ultra wysokiej próżni rzędu 10^{-11} mbar.

Komora wzrostu otoczona jest płaszczem azotowym, czyli przestrzenią, do której nalewany jest ciekły azot o temperaturze około 77 K (Rysunek 3.5). Pozwala to na schłodzenie ścian komory i osadzanie się niepożądanych zanieczyszczeń na jej powierzchni. Ogranicza to wbudowywanie się domieszek w hodowanej strukturze. Dzięki płaszczowi azotowemu obniża się też ciśnienie wewnątrz komory wzrostu, a także odprowadzane jest ciepło od gorących źródeł molekularnych.



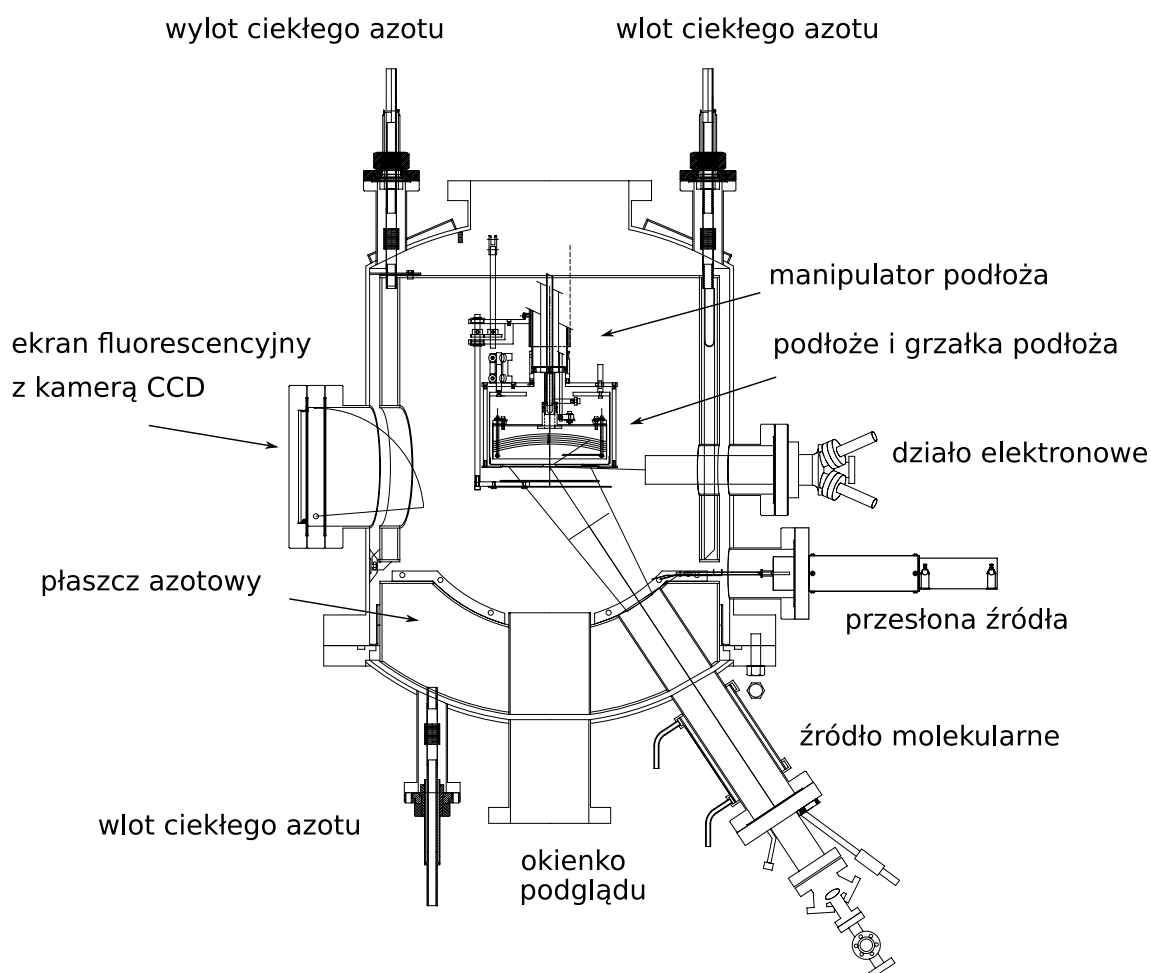
Rysunek 3.3: Zdjęcie systemu MBE na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Po lewej stronie znajduje się komora dedykowana do wzrostu materiałów z grup II i VI układu okresowego pierwiastków (w zielonej ramce), po prawej komora wzrostu pierwiastków III i V grupy (w czerwonej ramce). Komory wzrostu połączone są komorą przygotowawczą (w żółtej ramce), w której przechowywane są podłoża do kolejnych wzrostów. Cały system utrzymywany jest w ultra wysokiej próżni zapewnianej przez zestaw pomp próżniowych.



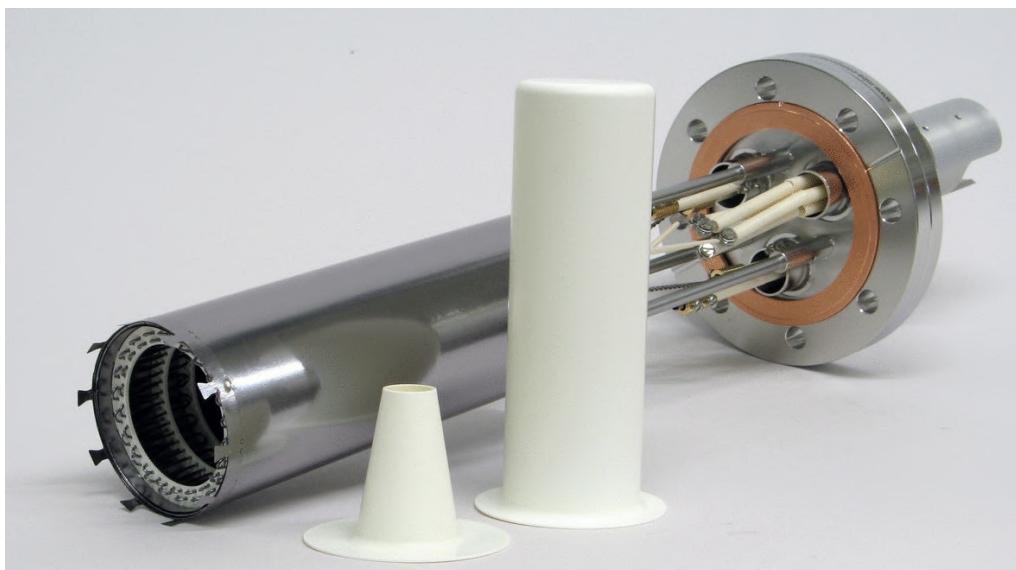
Rysunek 3.4: Schemat maszyny do wzrostu kryształów metodą epitaksji z wiązek molekularnych produkcji SVT. Widok ogólny całego układu od strony komory dedykowanej do wzrostu III-V. Przygotowane podłoże odpompowywane jest w komorze załadowczej, następnie transportowane na dół do komory przygotowawczej, skąd przy pomocy ramienia transferowego umieszczane jest w komorze wzrostu. Poszczególne komory oddzielone są od siebie zaworami pozwalającymi na niezależną kontrolę ciśnienia w każdej z komór. Próżnię wstępna w komorze załadowczej zapewniają pompa membranowa z pompą turbomolekularną. Komorę przygotowawczą pompuje pompa jonowa. Do komory wzrostu dołączone są poprzez kółnik próżniowy pompy kriogeniczna i jonowa. Schemat został wykonany na podstawie dokumentacji technicznej firmy SVT.

Każda z dwóch komór wzrostu wyposażona jest w 10 portów pozwalających na montaż źródeł pierwiastków wykorzystywanych podczas wzrostów (Rysunek 3.4). Źródła przyłączone są od spodu komory. Ze względu na sposób sublimacji materiału ze źródła można wyróżnić dwa jego typy. Pierwsze z nich to powszechnie używane źródło zwane komórką Knudsen lub komórką efuzyjną (Rysunek 3.6). Docelowy materiał (na przykład tellur) załadowywany jest w ceramiczny tygiel o kształcie stożka. Kształt załadowywanego materiału różni się w zależności od pierwiastka i dostawcy. Najczęściej jest to prostopadłościan lub walec czystego metalu, bądź kulki o średnicy rzędu milimetra. Rozmiar tygla pozwala na załadunek materiału o wadze rzędu kilkudziesięciu gramów. W zależności od intensywności zużywania wystarcza to na kilka miesięcy lub nawet kilka lat regularnej pracy. Tygiel umieszczany jest w komórce, która pozwala na stabilizację temperatury w zakresie od 100 °C do 1800 °C. Podgrzewanie materiału następuje poprzez oporowe zwiększanie temperatury grzałek rozmieszczonych naokoło tygla. Zwiększając temperaturę grzałki, zwiększa się temperatura źródła a za tym strumień molekuł wykorzystywanych do wzrostu. To w konsekwencji pozwala sterować prędkością wzrostu lub składem związków wieloskładnikowych. Drugim rodzajem źródła molekuł jest źródło typu e-beam. Wykorzystywane jest do metali sublimujących w bardzo wysokich temperaturach, trudnych do uzyskania w tradycyjnej komórce efuzyjnej grzanej oporowo. Do odparowania materiału potrzebnego do wzrostu wykorzystywane są elektrony bombardujące źródło molekuł, tak zwany target. W wersji używanej na Uniwersytecie Warszawskim cylindryczny pręt metalu umieszczany jest w odpowiednim uchwycie wewnątrz źródła molekularnego. Nad prętem materiału znajduje się pojedyncza spirala z drutu wolframowego, przez którą przepływa prąd rzędu kilkunastu amperów, co pozwala na rozgrzanie drutu do temperatury około 2500 °C, w której efektywnie emituje on w próżnię elektrony. Między tę spiralę, a docelowy materiał w postaci pręta przyłożone jest wysokie napięcie o wartości do 2 kV. Rozpędzone w ten sposób elektrony wyrwane są z okolic wolframowego drucika spirali i uderzając w pręt źródła, rozgrzewają go na czubku, co powoduje efektywną sublimację. Zwiększając napięcie pomiędzy spiralą, czyli tak zwanym filamentem a źródłem można sterować strumieniem molekuł z pręta. Inny sposób kontroli strumienia to sterowanie prądem płynącym przez filament, co zmienia jego temperaturę i ilość elektronów emitowanych w próżnię, a w konsekwencji ilość elektronów rozgrzewających sublimowany materiał. Tym samym uzyskuje się kontrolę nad prędkością wzrostu lub składem hodowanych warstw.

Wybrane do danego wzrostu podłoże umieszcza się na odpowiednim uchwycie wykonanym z grubej blachy molibdenowej. Uchwyt posiada odpowiednio wyfrezowany kształt mieszczący wybrane rozmiary podłoża. W laboratorium MBE UW dostępne są uchwyty mieszczące podłoża: okrąg 3-calowy, okrąg 2-calowy, ćwiartkę okręgu 3-calowego, ćwiartkę okręgu 2-calowego, kwadrat o rozmiarze 10 milimetrów x 10 milimetrów. Niestandardowe kształty i rozmiary podłoża wymagają indywidualnych rozwiązań. Jednym z nich jest klejenie podłoża do uchwytu molibdenowego przy pomocy galu i indu. Innym rozwiązaniem jest wycięcie odpowiedniego kształtu z folii molibdenowej. Uchwyt wraz z podłożem umieszcza się w specjalnym koszyku załadowczym mieszczącym 10 takich uchwytów z podłożami. Koszyk umieszczany jest w komorze załadowczej oddzielonej zaworem próżniowym od komory przygotowawczej. Po odpompowaniu tej pierwszej można otworzyć zawór i wjechać windą z komory przygotowawczej po koszyk z podłożami. Następnie należy zjechać windą do komory przygotowawczej, gdzie przy pomocy ramienia transferu wybiera się po-



Rysunek 3.5: Widok szczegółowy komory wzrostu. Komorę otacza wewnątrz płaszcz azotowy, którego wloty znajdują się powyżej i poniżej komory. Również od spodu komory, na jej obwodzie rozmieszczone są komórki efuzyjne, nad którymi znajdują się odpowiadające im przesłony. W połowie wysokości komory wzrostu umieszczone jest działo elektronowe wraz z ekranem luminescencyjnym i kamerą CCD stanowiące układ do pomiaru RHEED. Podłoże podczas wzrostu znajduje się na manipulatorze, który może być obracany. Od spodu komory znajduje się flansa, w której zamontowane jest okienko pozwalające na podłączenie układu mierzącego odbicie światła białego podczas wzrostu. Schemat został wykonany na podstawie dokumentacji technicznej firmy SVT.



Rysunek 3.6: Zdjęcie typowej komórki efuzyjnej wraz z przykładowymi tyglami. Materiał umieszczony wewnątrz tygla grzany jest dzięki otaczającej go spirali. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury molekuly danego pierwiastka opuszczają źródło przez wylot na jego końcu formujący wiązkę. Zdjęcie zaczerpnięte z <https://scientaomicron.com>.

żądane podłoże i przenosi do komory wzrostu. Następnie podłoże przenoszone jest na manipulator w komorze wzrostu przy użyciu dźwigni.

Ciśnienie w komorze wzrostu kontrolowane jest przez próżniomierz z głowicą Bayarda-Alperta. Elektrony emitowane z katody bombardują gaz, powodując jego jonizację. Jony gazu są następnie zbierane przez kolektor spolaryzowany napięciem ujemnym względem anody, którą stanowi siatka otaczająca kolektor. Natężenie prądu jonowego płynącego między kolektorem a anodą dla pewnego zakresu ciśnień jest zależne od gęstości molekuł w komorze próżniowej. Tę metodę wykorzystuje się też do pośredniego pomiaru strumienia molekuł. Niezależną, drugą głowicę wprowadza się na drogę strumienia. Mierzając jego ciśnienie, można wnioskować o wartości strumienia źródła, czyli ilości molekuł emitowanych w kierunku podłoża. Metoda ta działa dobrze dla dużych strumieni molekularnych i niezbyt rozgrzanych źródeł. W przypadku metali przejściowych sygnał jest zazwyczaj porównywalny lub nawet niższy niż tło. Konieczne jest wtedy stosowanie innych metod pośrednich szacowania strumienia molekuł, na przykład na podstawie technik omówionych w kolejnych podrozdziałach.

3.2 Dyfrakcja elektronowa i oscylacje wiązki RHEED

Techniką standardowo używaną do obserwacji jakości krystalicznej podczas wzrostu jest dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów RHEED (ang. Reflection High Energy Electron Diffraction). W metodzie tej wykorzystywana jest falowa natura materii. Zaproponowany przez Louisa de Broglie'a opis obiektów materialnych postuluje, że każdy obiekt może być traktowany jak fala. W tym ujęciu elektron zostaje

utożsamiony z falą o charakterystycznej dla niego długości zależnej od jego pędu zgodnie ze wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.2)$$

gdzie: h - stała Plancka p - pęd elektronu.

Fala ta nazywana jest falą de Broglie'a lub falą materii. Napięcie przyspieszające elektrony w układzie eksperymentalnym RHEED, który nawet nie zbliża elektronów do efektów relatywistycznych, definiuje pęd poprzez poniższe zależności:

$$p = m \cdot v \quad (3.3)$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m}} \quad (3.4)$$

$$E_k = e \cdot U \quad (3.5)$$

gdzie: m - masa elektronu, v - prędkość elektronu, E_k - energia kinetyczna elektronu, e - ładunek elementarny, U - napięcie przyspieszające elektrony.

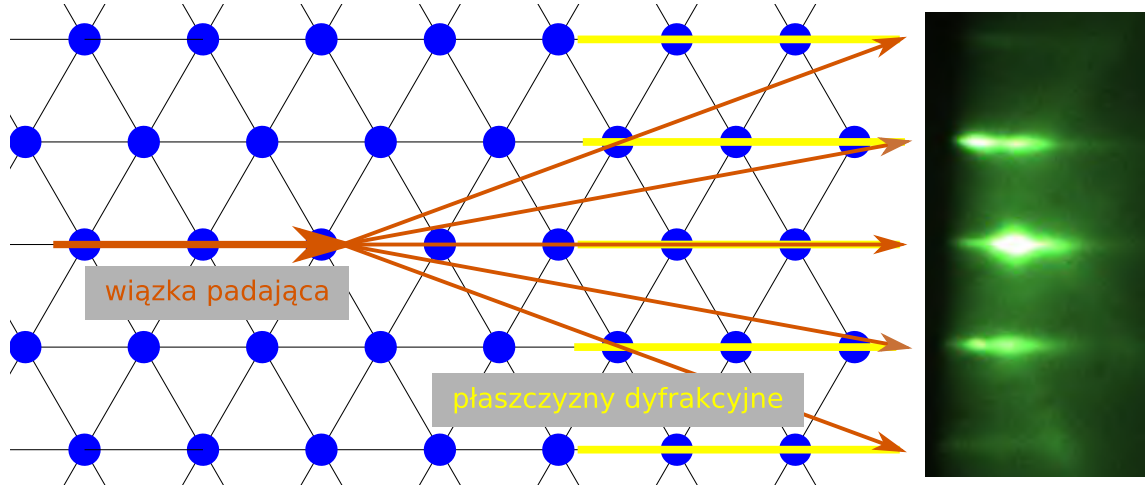
Powyższe wzory prowadzą do uproszczonej zależności długości fali elektronu, wyrażonej w nanometrach od napięcia przyspieszającego wyrażonego w woltach:

$$\lambda = \frac{1.1225}{\sqrt{U}} \quad (3.6)$$

W konsekwencji, dla elektronu przyspieszanego napięciem 8 kV odpowiadająca mu długość fali materii wynosi około 0.014 nm. Otrzymana rozdzielczość, z jaką możliwe jest wykonywanie obserwacji, odpowiada mniej więcej odległościom międzyatomowym w kryształach.

W trakcie pracy układu RHEED skolimowana, monoenergetyczna wiązka elektronów kierowana jest pod niewielkim kątem do powierzchni hodowanego kryształu, zwykle poniżej 3° i podlega na niej rozproszeniu (Rysunek 3.7). W sytuacji wytworzenia struktury amorficznej, nieuporządkowanej krystalicznie, na ekranie luminescencyjnym obserwuje się rozmytą smugę, gdyż padające na powierzchnię elektrony rozpraszają się w wielu przypadkowych kierunkach. Z kolei, gdy na powierzchni wytworzony został polikryształ, czyli materiał utworzony z wielu domen monokryształów, wiązka elektronów rozprasza się w wielu kierunkach zależnych od ułożenia domen. W rezultacie na ekranie obserwuje się charakterystyczne półokręgi pochodzące od kolejnych rzędów dyfrakcji na kryształitach. Jeśli zaś powierzchnia kryształu wykazuje wysokie uporządkowanie, zarówno bliskiego, jak i dalekiego zasięgu, rozproszone fale elektronów interferują na kolejnych rzędach atomów i tworzą na luminescencyjnym ekranie dyfrakcyjny obraz w postaci świecących plamek lub odcinków. W kształcie i symetrii obrazu zawarta jest informacja o strukturze krystalograficznej oraz morfologii powierzchni kryształu [125].

Techniki dyfrakcyjne pozwalają obrazować sieć odwrotną kryształu. Warunek, który musi zajść, aby obserwować efekty dyfrakcyjne, nazywany jest warunkiem Bragga. Przy odbiciu od sieci krystalicznej ma postać $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ [127]. W tej prostej



Rysunek 3.7: Schemat powstawania obrazu dyfrakcyjnego RHEED. Widok prostopadły do powierzchni kryształu. Wiązka elektronów (pomarańczowa strzałka) padająca na powierzchnię kryształu ulega dyfrakcji na kolejnych rzędach atomów oznaczonych żółtymi liniami. Dla ugięć wiązki na konkretnych płaszczyznach atomów spełnione są warunki konstruktywnej interferencji. W rezultacie otrzymujemy obraz dyfrakcyjny na ekranie luminescencyjnym jak na panelu po prawej stronie. Schemat powstawania obrazu RHEED wykonano na podstawie Rysunku z pracy [126].

relacji $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0$, gdzie $\mathbf{k}_f$ oraz $\mathbf{k}_0$ oznaczają wektory falowe promieniowania padającego oraz odbitego od kryształu, oraz $\mathbf{G}$ jest wektorem translacji sieci odwrotnej.

Z wyznaczonych składowych położenia maksimów interferencyjnych na ekranie RHEED można określić składowe x , y , z wektora falowego $\Delta \mathbf{k}$. Należy w tym celu posłużyć się zależnościami [128]:

$$\begin{aligned}\Delta k_x &= k_0(\sin \varphi_f), \\ \Delta k_y &= k_0(\cos \varphi_f \cdot \cos \theta_f - \cos \theta_0), \\ \Delta k_z &= k_0(\cos \varphi_f \cdot \sin \theta_f - \sin \theta_0),\end{aligned}\tag{3.7}$$

gdzie k_0 jest wartością wektora falowego dla elektronów kierowanych na próbkę (zakłada się jedynie odbicia elastyczne), θ_0 jest kątem padania, θ_f kątem ugięcia wiązki elektronów oraz φ_f kątem azymutalnym ugięcia w płaszczyźnie równoległej do próbki. Kąty te mogą zostać obliczone na podstawie położenia punktów na ekranie przy wykorzystaniu zależności:

$$\begin{aligned}\tan \theta_f &= \frac{z_f}{L}, \\ \tan \varphi_f &= \frac{x_f}{L},\end{aligned}\tag{3.8}$$

gdzie L jest odległością próbki od ekranu a z_f i x_f współrzędnymi refleksu na ekranie.

Wyznaczając składowe wektora $\mathbf{k}$ przy użyciu wzorów 3.7 można, korzystając z prawa Bragga, wyznaczyć wektor translacji sieci odwrotnej $\mathbf{G}$. Na jego podstawie można wyznaczyć podstawowe wektory sieci odwrotnej, z których to wyznaczyć można wektory sieci rzeczywistej. W ostatnim kroku, na podstawie wektorów sieci rzeczywistej wyznacza się stałą sieci badanego kryształu.

Zakładając stałą odległość między badaną próbką a ekranem L , możliwe jest korzystanie z bardzo prostej zależności:

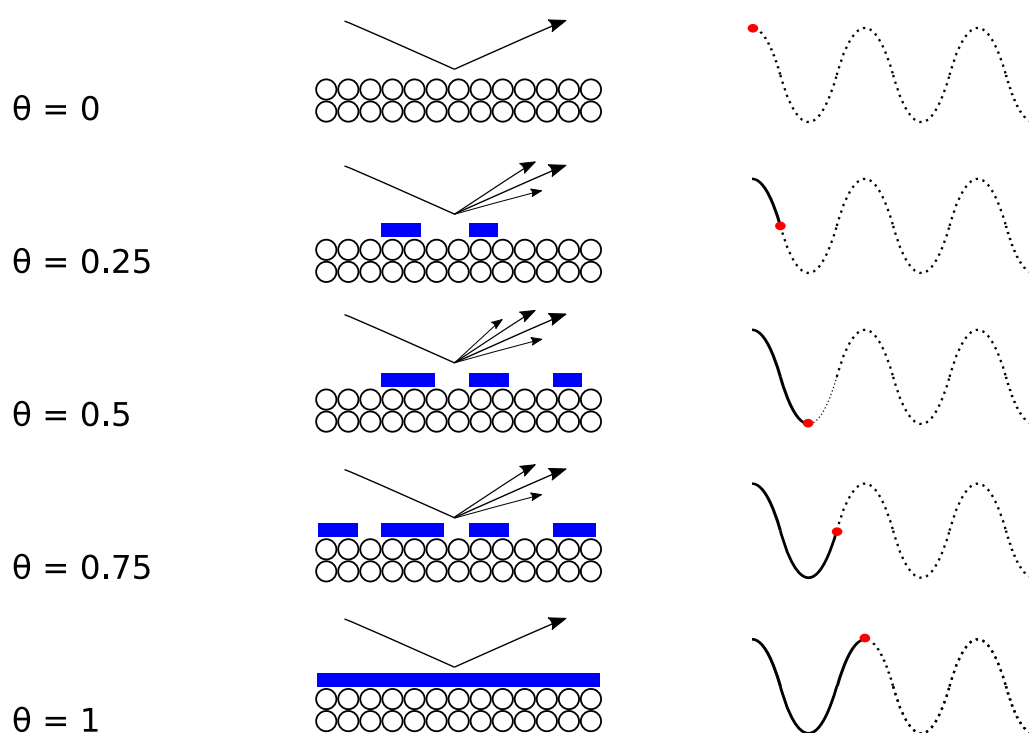
$$a = c \times 1/b \quad (3.9)$$

gdzie: a - stała sieci, b - odległość między prążkami dyfrakcyjnymi, c - stała proporcjonalności między a i $1/b$ wynikająca z geometrii układu i długości fali de Broglie'a użytych elektronów.

Znając wartość stałej sieci materiału referencyjnego, na przykład podłoża GaAs i mierząc odległość między parą symetrycznych prążków na obrazie RHEED, można wyznaczyć stałą proporcjonalności c ze wzoru 3.2. Dzięki takiemu zabiegowi podczas wzrostu kryształu o nieznannej stałej sieci możliwe jest jej wyznaczenie na podstawie odległości między odpowiednimi prążkami dyfrakcyjnymi na obrazie RHEED.

Szybki pomiar dyfrakcji RHEED jest techniką nieniszczącą i może być wykonywany w trakcie trwania wzrostu. Pozwala to na korektę parametrów technologicznych w czasie trwania procesu. Należy jednak zwrócić uwagę, aby wiązka elektronów nie padała przez zbyt długi czas na powierzchnię kryształu. Zbyt długa ekspozycja kryształu na wiązkę naładowanych cząstek zaburza warunki wzrostu.

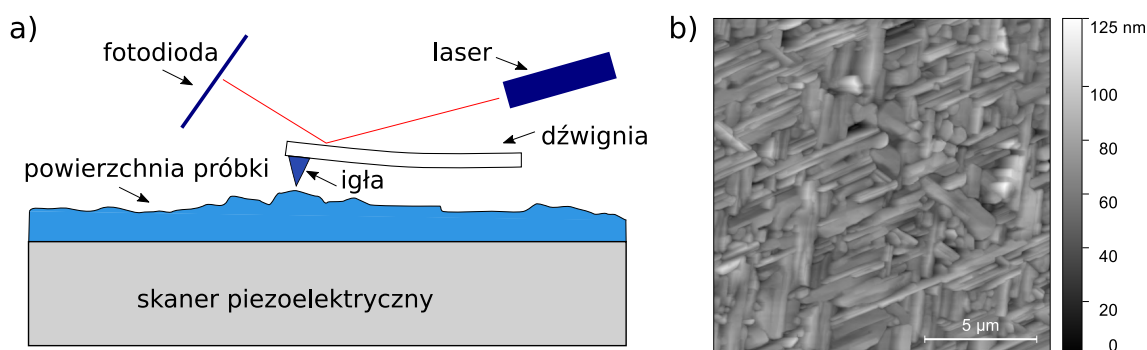
W przypadku wzrostu cienkich warstw, takich jak dichalkogenki metali przejściowych krytyczne jest kontrolowanie ilości nakładanego materiału z dokładnością znacznie lepszą od pojedynczej warstwy atomowej. W wielu przypadkach właściwości fizyczne zmieniają się diametralnie wraz z ilością materiału odpowiadającą ułamkowi grubości warstwy. W szczególności powszechna jest zmiana przerwy energetycznej ze skośnej do prostej wraz ze zmniejszeniem grubości materiału do monowarstwy. Właściwości optyczne wybranego materiału zmieniają się wtedy bardzo wyraźnie. Narzędziem pozwalającym na kontrolę grubości wzrostu z tak wysoką dokładnością jest oscylacja wiązki RHEED [129]. Wiazka elektronów padając na kryształ, rozprasa się na jego powierzchni (Rysunek 3.8). Jeśli ta jest atomowo gładka, kąt padania jest równy kątowi odbicia i obserwujemy na ekranie luminescencyjnym punkt odbity zwierciadlanie, tak zwany *specular spot*. Odbita wiązka elektronów pada na ekran luminescencyjny w dobrze określonym miejscu, dając wysoką intensywność sygnału. Kiedy podczas wzrostu warstwy, kolejne molekuly ulegają adsorpcji na powierzchni kryształu, staje się ona szorstka, elektrony ulegają rozproszeniu, zmniejszając intensywność wiązki odbitej dokładnie pod kątem padania [130]. W konsekwencji obserwuje się spadek intensywności w wybranej wcześniej pozycji na matrycy CCD. Spadek intensywności postępuje aż do połowicznego wypełnienia warstwy. Intensywność zaczyna wzrastać, kiedy wypełnienie przekracza 0.5 i osiąga maksimum dla wypełnienia równego 1, czyli zapełnieniu pojedynczej warstwy atomowej. Następnie cykl powtarza się dla kolejnych warstw. Obserwując zmianę intensywności wiązki elektronów rozproszonych na powierzchni kryształu w czasie, można wyznaczyć prędkość wzrostu monowarstwy. Otrzymuje się w ten sposób kalibrację prędkości wzrostu z rozdzielczością poniżej monowarstwy danego materiału.



Rysunek 3.8: Schemat oscylacji RHEED. Wiązka elektronów padająca na powierzchnię kryształu (puste kule) ulega dyfrakcji odbiciowej. W miarę zapelniania się powierzchni kolejną warstwą atomów (niebieskie prostokąty) intensywność odbitej wiązki zmniejsza się, osiągając minimum przy około połowicznym wypełnieniu warstwy. Kontynuując wzrost, intensywność znów rośnie i osiąga maksimum przy pełnym pokryciu powierzchni monowarstwą. Na podstawie Rysunku z pracy [131].

3.3 Mikroskopia sił atomowych AFM

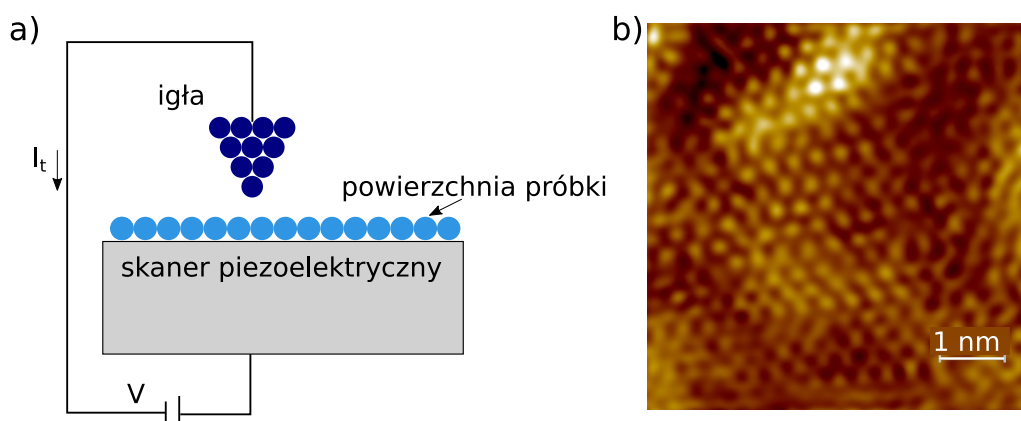
Mikroskop sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscope) pozwala na badanie morfologii powierzchni z wysoką rozdzielczością. Sondująca część mikroskopu zbudowana jest z dźwigni zakończonej bardzo ostrą igłą i lasera, którego wiązka rozprasza się na swobodnym końcu dźwigni (Rysunek 3.9). Wykorzystując skaner piezoelektryczny, możliwe jest skanowanie powierzchni próbki z bardzo niewielkim krokiem, rzędu nanometra. Podczas skanowania igła skierowana jest prostopadle do powierzchni. Oddziałując z atomami na powierzchni, igła zmienia swoją wysokość bezwzględną wyginając dźwignię pracującą w trybie kontaktowym, lub zmienia częstotliwość drgań w trybie bezkontaktowym. Wiązka lasera oświetlająca podczas skanu ramię dźwigni rozprasza się na nim. W konsekwencji pozycja rozproszonej wiązki lasera na fotodiodzie ulega zmianie. Stąd otrzymujemy informacje o topografii badanego materiału. Teoretyczna rozdzielczość w osi prostopadłej do powierzchni próbki wynosi nawet do 0.01 nm, a w płaszczyźnie do 0.1 nm. W rzeczywistości rozdzielczość jest na ogół mniejsza i zależy od kształtu ostrza, rodzaju materiału, jego chropowatości i warunków pomiaru [132, 133]. Dużą zaletą pomiarów AFM jest możliwość pracy na podłożach przewodzących, jak i izolujących. Ponadto badania można prowadzić w próżni, w powietrzu, w gazach i w cieczach. Nie jest wymagane żadne przygotowanie powierzchni, co istotnie zmniejsza czas i koszt badań. Wstępne wyniki dające już bardzo cenne informacje można uzyskać w bardzo krótkim czasie, a sam mikroskop nie wymaga skomplikowanego zaplecza aparaturowego. Możliwe jest też dobranie odpowiedniego trybu skanu, który nie powoduje zniszczenia badanej powierzchni. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały otrzymane przy wykorzystaniu mikroskopu AFM (model Digital Instruments MultiMode) znajdującym się na Uniwersytecie Warszawskim.



Rysunek 3.9: a) Schemat działania mikroskopu sił atomowych. Podczas skanowania próbki igła odchyła dźwignię, odzwierciedlając topografię badanej powierzchni. Wiązka lasera padającego na dźwignię ulega rozproszeniu, trafiając w różne współrzędne na fotodiodzie. b) Przykładowy wynik otrzymany z mikroskopu AFM. Struktura MnTe hodowanego na GaAs. Pomiar AFM - mgr Rafał Bożek, schemat układu i analiza obrazu AFM - Autor.

3.4 Skaningowa mikroskopia tunelowa STM

Skaningowy mikroskop tunelowy (ang. Scanning Tunneling Microscope - STM) podobnie jak mikroskop sił atomowych służy do badania lokalnych cech powierzchni badanego materiału, ale daje dodatkowo wgląd w strukturę elektronową. Kluczowym elementem budowy mikroskopu STM jest przewodząca sonda z ostrym zakończeniem, najlepiej w postaci pojedynczego atomu (Rysunek 3.10). Pomiedzy ostrze a próbkę przykłada się napięcie, zwykle w zakresie od kilku miliwoltów do kilku woltów. Gdy ostrze STM zostanie zbliżone na odległość rzędu nanometra funkcje falowe elektronów ostrza i próbki zaczynają się przekrywać. Prowadzi to do niezerowego prawdopodobieństwa pokonania bariery potencjału przez elektrony. Zaczyna płynąć prąd tunelowy pomiędzy ostrzem a próbką. Bariere potencjału tworzy zwykle obszar próżni pomiędzy ostrzem a próbką. Jej szerokość określona jest odległością ostrze-próbka, a wysokość związana jest z pracą wyjścia badanego materiału. W zależności od polaryzacji przyłożonego napięcia, elektrony mogą tunelować od ostrza do próbki lub w kierunku przeciwnym. Prąd tunelowy zależy eksponencjalnie od odległości, co czyni STM niezwykle czułym urządzeniem pomiarowym. Rozdzielczość STM w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni jest kilka rzędów wielkości wyższa niż w przypadku mikroskopu sił atomowych. W płaszczyźnie poziomej STM posiada rozdzielczość atomową [134, 135]. Na Uniwersytecie Warszawskim działa mikroskop STM (model Omicron VT XA), który pracuje w ultra-wysokiej próżni.



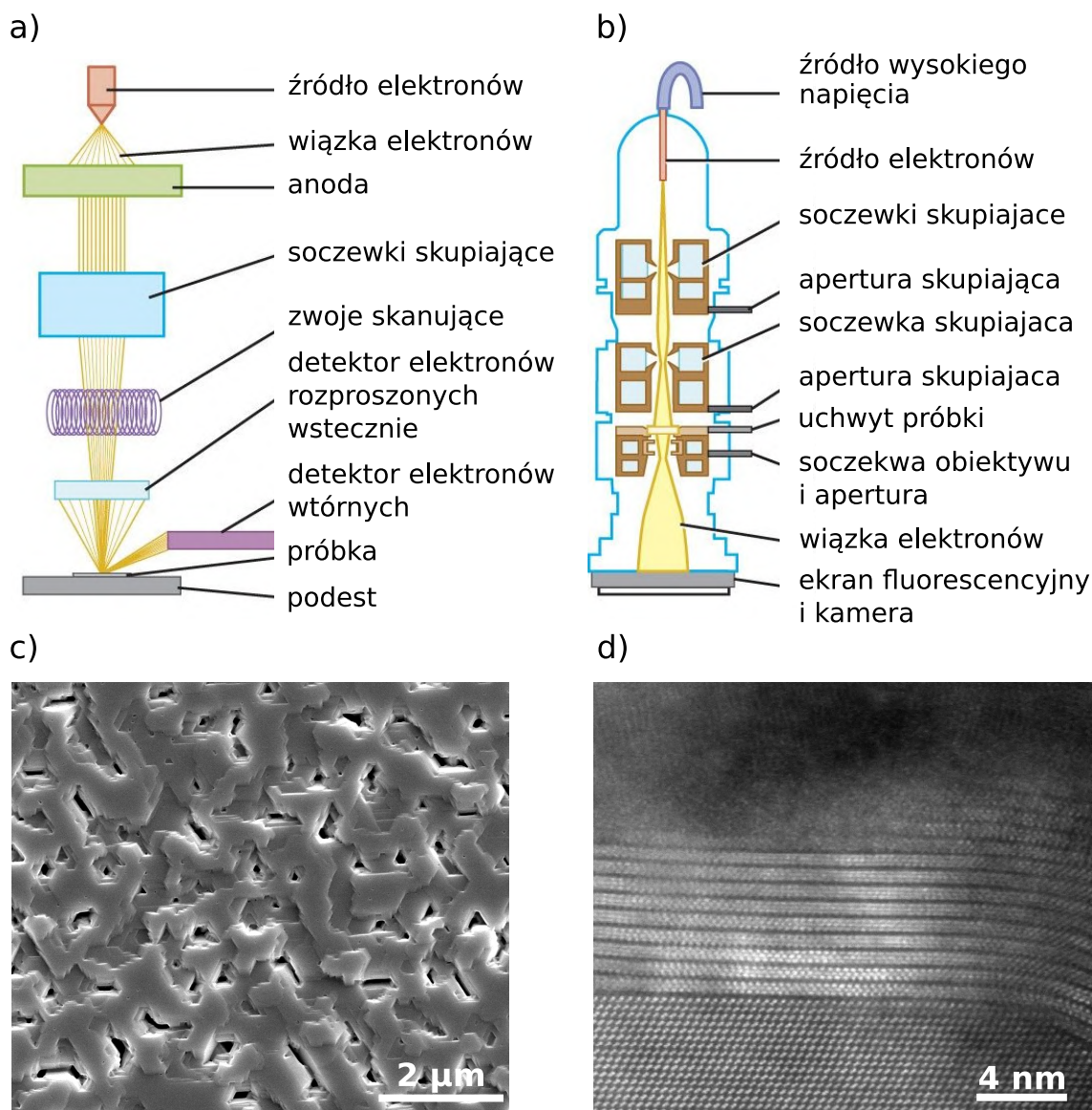
Rysunek 3.10: a) Schemat działania mikroskopu tunelowego. Podczas skanowania próbki między nią a igłą przyłożone jest napięcie V . Przy odpowiednio małej odległości między igłą a próbką, przez igłą do podłoża przepływa prąd tunelowy I_t , dając informację o położeniu atomów. b) Przykładowy wynik z mikroskopu STM - powierzchnia NiTe_2 . Zdjęcie STM - mgr Rafał Bożek, schemat układu - Autor.

3.5 Mikroskopia elektronowa SEM i TEM

Mikroskopia elektronowa wykorzystuje do obrazowania wiązkę elektronów [136] podobnie jak klasyczna mikroskopia wykorzystuje fotony. Jak opisano w sekcji 3.2, zaproponowany przez Louisa de Broglie'a opis materii postuluje, że z każdym obiektem może zostać utożsamiona pewna charakterystyczna fala. Dla elektronu przyspieszanego napięciem 15 kV, używanym standardowo w skaningowym makroskopie elektronowym SEM (ang. Scanning Electron Microscopy), odpowiadająca mu długość fali materii wynosi 0.010 nm. Transmisyjny mikroskop elektronowy TEM (ang. Transmission Electron Microscopy) wykorzystuje zwykle elektrony przyspieszane napięciem rzędu 300 kV. Długość fali takiego elektronu wynosi około 0.002 nm, czyli 0.02 Å. Wartość ta jest zdecydowanie niższa niż charakterystyczne odległości między atomami w sieci krystalicznej typowych ciał stałych. Dzięki temu możliwe jest otrzymywanie obrazów z bardzo wysoką rozdzielczością pozwalającą na dokładne określenie pozycji pojedynczych atomów. Dla podkreślenia rozdzielczości mikroskopii elektronowej należy zdać sobie sprawę, że długość fali fotonu z zakresu widzialnego mieści się w zakresie 400 do 600 nm, czyli co najmniej cztery rzędy wielkości większym niż długość fali opisywanych elektronów.

Mikroskop SEM pozwala na obserwowanie powierzchni badanego materiału. Wiązka elektronów po opuszczeniu źródła przyspieszana jest przez anodę i formowana przez zestaw soczewek elektrostatycznych (Rysunek 3.11 a)). Zwoje magnetyczne pozwalają na odchylenie padającej wiązki elektronów w celu skanowania badanej powierzchni. Do obrazowania wykorzystywane są elektrony rozproszone na powierzchni próbki (detektor elektronów rozproszonych wstecznie) lub wybite z niej (detektor elektronów wtórnych).

Mikroskop TEM umożliwia obrazowanie wewnętrznych warstw badanego kryształu. Konieczne jest wcześniejsze przygotowanie odpowiednio cienkiego preparatu, tak zwanej lameli, wykorzystując do tego celu trawienie skupioną wiązką jonów [137]. Obrazowanie w metodzie TEM odbywa się poprzez rejestrowanie elektronów przechodzących przez próbkę. Mikroskop TEM może pracować w trybie skaningowym czyli STEM (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy). W STEM wiązka elektronów jest skupiana na drobnej plamce o typowym rozmiarze 0.05 – 0.2 nm. Następnie wiązka skanuje próbkę w systemie oświetlenia rastrowego skonstruowanego tak, że próbka jest oświetlona w każdym punkcie wiązką równoległą do osi optycznej. Dzięki takiemu trybowi możliwe jest otrzymanie obrazu, na którym precyzyjnie można określić pozycje poszczególnych atomów sieci krystalicznej. Transmisyjny mikroskop elektronowy może też pracować w trybie dyfrakcyjnym, ukazując symetrie w badanym kryształku lub w trybie spektroskopowym, dając informację o składzie chemicznym poszczególnych warstw badanej próbki. Znajdujący się na Uniwersytecie Warszawskim mikroskop SEM (model Helios Nanolab 600) jest fragmentem układu do trawienia jonowego. Mikroskop transmisyjny (model FEI Titan 80-300) znajduje się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

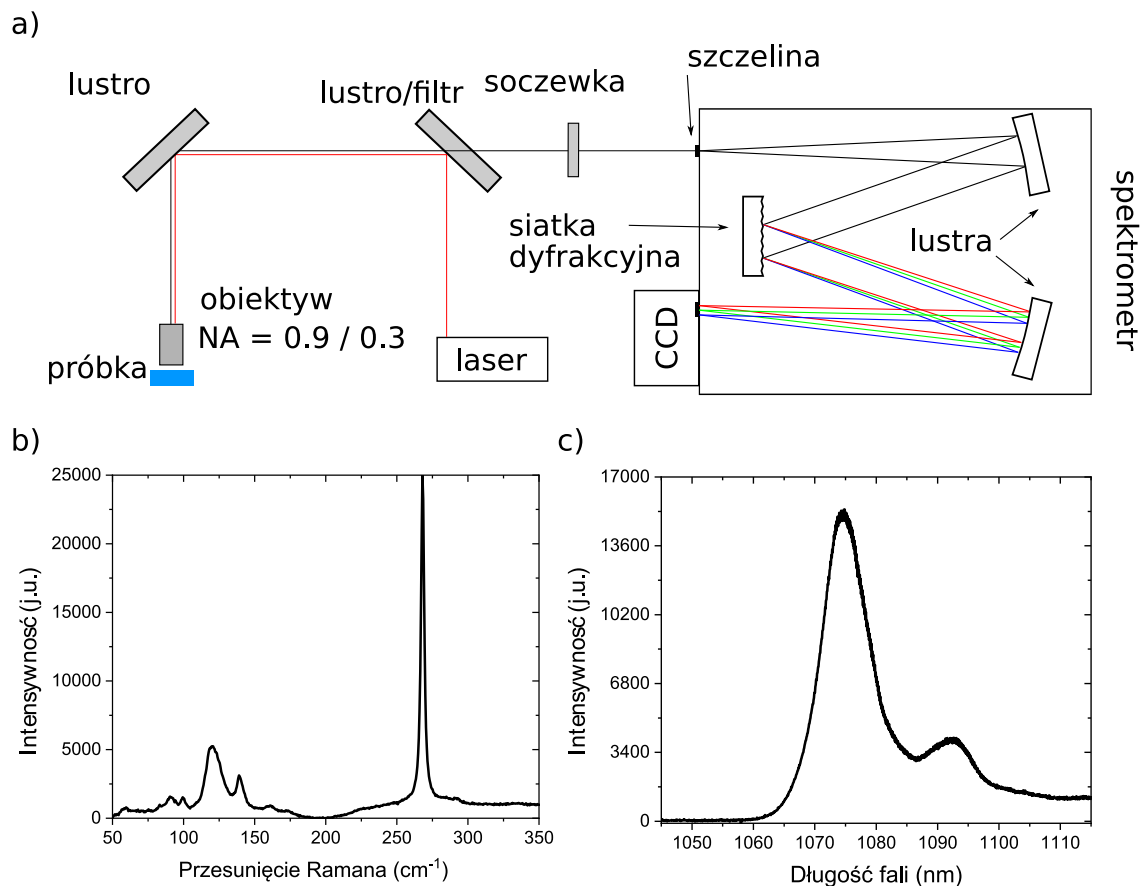


Rysunek 3.11: Schemat budowy mikroskopów elektronowych - skaningowego i transmisyjnego. Wiązka elektronów wychodząca z działła elektronowego formowana jest przez zestaw soczewek elektrycznych i magnetycznych. Trafiając na próbkę w przypadku a) mikroskopu skaningowego rozprasza się na jej powierzchni i trafia do jednego z detektorów - elektronów rozproszonych wstecznie bądź elektronów wtórnych, w przypadku b) mikroskopu transmisyjnego przechodzi przez próbkę i trafia na ekran fluorescencyjny sprzężony z kamerą. c) Przykładowy obraz z mikroskopu SEM, powierzchnia NiTe₂ wyhodowanego metodą MBE, d) przykładowy obraz z mikroskopu STEM - struktura kolejnych warstw MoTe₂ wyhodowanych na podłożu GaAs. Schematy mikroskopów na podstawie [138], zdjęcie SEM - Autor, zdjęcie STEM - dr hab. Sławomir Kret.

3.6 Spektroskopia optyczna - fotoluminescencja i rozpraszanie Ramana

Fotoluminescencja (w skrócie PL, z ang. PhotoLuminescence) to zjawisko polegające na emisji światła pod wpływem pobudzenia również światłem, ale o innej długości fali [139]. Jest jedną z technik spektroskopii optycznej. Typowy układ eksperymentalny składa się w podstawowej wersji z lasera pobudzającego próbkę, spektrometru mierzącego długość fali oraz zestawu elementów optycznych formujących wiązkę, takich jak soczewki i lustro. Zazwyczaj pobudzenie następuje światłem o energii wyższej od spodziewanego obserwowanego przejścia optycznego w kryształ [140]. Najprostszym wynikiem uzyskiwanym z pomiarów fotoluminescencji półprzewodników jest przybliżona wartość przerwy energetycznej badanej struktury. Dokładniejsza analiza widm fotoluminescencji pozwala wnioskować o zjawiskach ekscytacyjnych i nieporządku krystalicznym - defektach. Możliwe jest również wykonanie bardziej zaawansowanych analiz pozwalających wyznaczyć takie parametry jak czas życia nośników w ciele stałym. W silnie zdefektowanych półprzewodnikach czas życia nośników może być istotnie skrócony przez przejścia nieradiacyjne, co prowadzi do spadku intensywności fotoluminescencji. Dlatego pomiar fotoluminescencji jest dobrą metodą charakteryzacji próbek półprzewodnikowych.

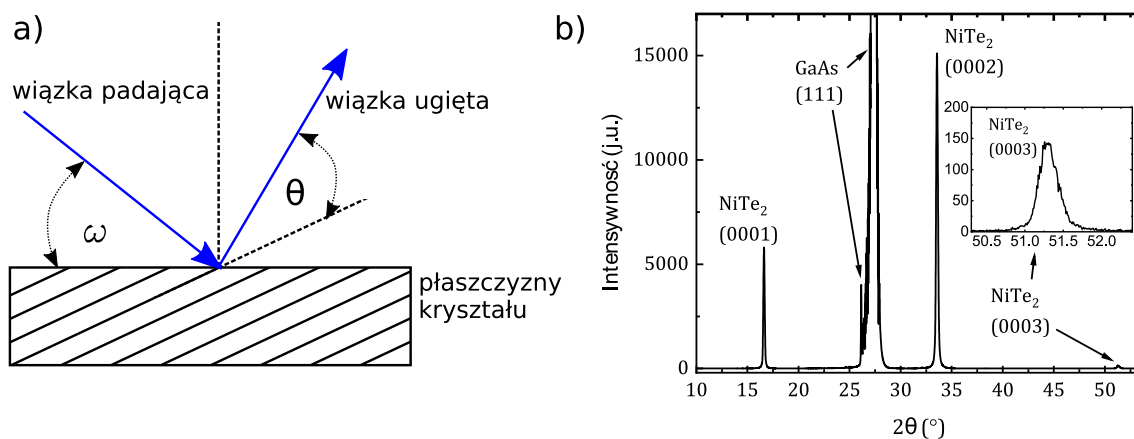
Spektroskopia Ramana, będąca kolejną metodą spektroskopii optycznej zajmuje się badaniem drgań molekuł w sieci krystalicznej [141]. Podczas oświetlania ciała stałego określoną długością fali znaczna część światła rozprasza się elastycznie, czyli bez zmiany energii fotonu, co nosi nazwę rozpraszania Rayleigha. Istnieje jednak proces polegający na rozpraszaniu nieelastycznym, czyli zmieniającym energię fali rozproszonej w stosunku do fali padającej. Zjawisko to nazywane jest rozpraszaniem Ramana [142]. W tej sytuacji energia fali pobudzającej może zostać przesunięta o energię drgań sieci krystalicznej badanego materiału. Drgania sieci utożsamiane są w fizyce ciała stałego z kwazicząstkami zwanymi fononami. Wartość przesunięcia zależy od fononów występujących w kryształ, a zatem od dynamiki drgań sieci. Drgania te są z kolei związane ze składem chemicznym i symetrią kryształu [143]. Badając fonony, można na przykład określić jakiego politypu jest badany materiał. W przypadku dichalkogenków metali przejściowych można dowiedzieć się czy próbka skryształizowała na przykład w fazę 1T', czy 2H. Dużą zaletą pomiarów spektroskopii Ramana jest brak wymagania chłodzenia układu do niskich temperatur. Cenne informacje można uzyskać już w temperaturze pokojowej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie niewielkiego dystansu pomiędzy obiektywem a próbką. W konsekwencji sygnał pochodzący od próbki zbierany jest z dużego zakresu kątów. Pozwala to na używanie soczewki o wysokiej aperturze numerycznej. W przypadku pomiarów luminescencji typowych półprzewodników przeważnie konieczne jest chłodzenie próbki do temperatur na poziomie ciekłego helu. Wymagane jest wtedy korzystanie z kriostatu. Takie rozwiązanie wymusza zwiększenie dystansu między próbką a obiektywem i w konsekwencji używanie obiektywu o mniejszej aperturze numerycznej.



Rysunek 3.12: a) Schemat typowego układu do spektroskopii optycznej - fotoluminescencji i rozpraszania Ramana. W obydwu przypadkach światło lasera kierowane jest na próbkę przy pomocy luster. Po pobudzeniu próbki sygnał trafia do spektrometru, gdzie rejestrowana jest intensywność w funkcji długości fali promieniowania. Układ do pomiaru rozproszenia Ramana różni się od układu do fotoluminescencji występowaniem filtra Ramana filtrującego na detekcji długość lasera, ale przepuszczającego sygnał o niewiele mniejszej energii. b) Przykładowe widmo Ramana, MoTe_2 na podłożu GaAs, pomiar w temperaturze pokojowej c) Przykładowe widmo fotoluminescencji, monowarstwa eksfoliowanego MoTe_2 , pomiar w temperaturze 10 K. Układ do pomiarów spektroskopii Ramana został zaprojektowany przez prof. Andrzeja Wismołka. Układ do pomiarów fotoluminescencji został zaprojektowany przez dr. hab. Tomasza Kazimierczuka. Pomiary Spektroskopii Ramana i fotoluminescencji - Autor

3.7 Dyfrakcja rentgenowska XRD

Do uzyskania informacji na temat struktury wewnętrznych warstw kryształu wykorzystana może zostać dyfrakcja rentgenowska [144]. W tej technice używa się monochromatycznego promieniowania z zakresu rentgenowskiego, czyli o długości fali pojedynczych angstromów. Takiego rzędu są odległości międzypłaszczyznowe w typowych kryształach. Padająca na powierzchnię badanego obiektu fala częściowo rozprasza się na pierwszej napotkanej płaszczyźnie, a częściowo wnika w głąb próbki. Tam również częściowo rozprasza się na kolejnych warstwach atomowych, a częściowo od nich odbija. Dla konkretnej długości fali, kąta jej padania oraz odległości między płaszczyznami w kryształach zachodzi konstruktywna interferencja fal rozproszonych na kolejnych płaszczyznach. Warunek, jaki musi zostać spełniony dla relacji tych parametrów nazywany jest warunkiem Bragga [145]. Wykonując pomiar skanujący w funkcji kąta nachylenia próbki i/lub detektora można wyznaczyć odległość między płaszczyznami w kryształach, czyli stałą sieci pozapłaszczyznową. Możliwe jest również określenie współczynników Millera komórki elementarnej badanej sieci krystalicznej. Z otrzymanego dyfraktogramu uzyskujemy także informacje czy badany materiał jest mono-, czy polikrystaliczny. W przypadku monokryształu można wnioskować o jakości ułożenia warstw. W przypadku polikryształu możliwe jest określenie charakterystycznych rozmiarów kryształitów występujących w próbce. Kolejną informacją, jaką można uzyskać z pomiarów XRD jest grubość badanego materiału. Dyfraktometr na Uniwersytecie Warszawskim (model Panalytical X'pert) użyty w badaniach wyposażony jest w dedykowane elementy optyczne pozwalające na pomiary cienkich warstw kryształów (Soller slits). Co ważne, technika dyfrakcji rentgenowskiej jest nieniszcząca, to znaczy nie uszkadza badanej próbki.



Rysunek 3.13: a) Schemat układu do dyfrakcji rentgenowskiej. Wiązka padająca na kryształ ulega odbiciu od kolejnych płaszczyzn krystalicznych. Przy spełnieniu warunku Bragga, czyli odpowiedniego kąta padania względem odległości między płaszczyznami, następuje konstruktywna interferencja fal odbitych od kolejnych warstw. Rysunek na podstawie [146]. b) Przykładowy wynik skanu $2\theta/\omega$ dla warstw epitaksjalnych NiTe_2 , pomiar - dr Mateusz Tokarczyk.

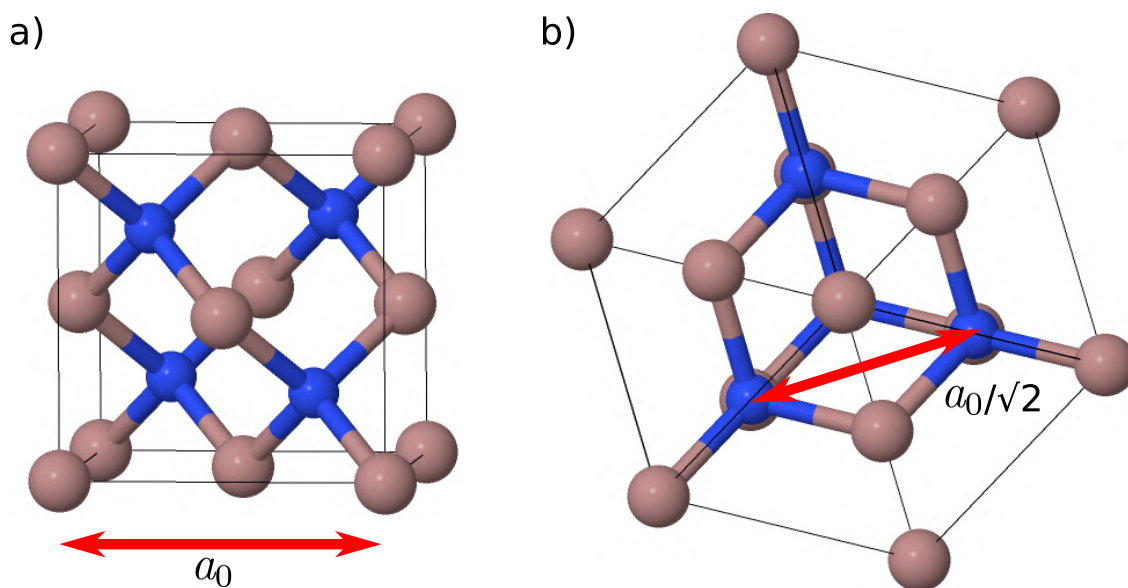
3.8 Dobieranie symetrii powierzchni podłoża epitaksjalnego

W przeciwieństwie do omawianych do tej pory materiałów dwuwymiarowych, standardowe podłoża objętościowe wykorzystywane przy wzroście epitaksjalnym posiadają strukturę blendy cynkowej. Powszechnym przykładem jest arsenek galu (GaAs). Strukturę blendy cynkowej mają też najczęściej materiały objętościowe hodowane ze związków II-VI [147]. Podobnie jak w przypadku struktury soli kamiennej [127], również w przypadku blendy cynkowej dwa typy atomów tworzą dwie przenikające się sieci kubiczne centrowane na powierzchni. Różnica polega na tym, jak dwie sieci są usytuowane względem siebie. Struktura blendy cynkowej ma koordynację tetraedryczną, to znaczy najbliżsi sąsiedzi każdego atomu składają się z czterech atomów przeciwnego typu, rozmieszczonych jak cztery wierzchołki regularnego czworościanu. Układ atomów w strukturze blendy cynkowej jest taki sam jak w sześcienniej strukturze diamentu [127], ale z naprzemiennymi typami atomów w różnych miejscach sieci. Komórka elementarna blendy cynkowej charakteryzuje się stałą sieci a_0 będącą bokiem sześcianu jak na Rysunku 3.14 a). Kiedy obróci się taką komórkę elementarną w odpowiedni sposób i spojrzy na nią z kierunku [111], czyli z wierzchołka sześcianu, uwidoczni się struktura imitująca heksagonalną - Rysunek 3.14 b). Można wtedy rozważyć komórkę elementarną o stałej sieci $a_0/\sqrt{2}$. Ta nowa stała sieci redukuje swoją wartość i w przypadku arsenku galu zmienia się z $5.653 \text{ \AA}$ [148] do $3.997 \text{ \AA}$ [149]. Warto zwrócić uwagę, że podłoża GaAs(111) występuje w dwóch wariantach. Podłoża oznaczone GaAs(111)A jest zeszlifowane w taki sposób, że peryferyjnymi atomami kryształu arsenu galu są atomy galu. W przypadku podłoża GaAs(111)B ostatnie atomy na powierzchni kryształu to atomy arsenu. W poniższej rozprawie używano wyłącznie podłoży GaAs(111)B. Jeśli pojawia się podłoża GaAs(111), mowa jest o podłożu GaAs(111)B.

W obrębie jednego materiału istnieje zatem wybór co do symetrii powierzchni oraz charakterystycznego parametru sieciowego. Decydujący jest kierunek szlifowania u producenta podłoża. W jednym przypadku mamy dostęp do powierzchni (100) faworyzującej wzrost w strukturze kubicznej. W drugim uzyskujemy dostęp do powierzchni (111) mającej symetrię bliską symetrii trójkrotnej powszechnych materiałów dwuwymiarowych. W rezultacie charakterystyczny wymiar komórki elementarnej ulega redukcji, co również często jest pożądane. Takie podłoża są dostępne komercyjnie i względnie tanie, a ich jakość jest bardzo wysoka.

Potwierdzenie wpływu symetrii kryształu podłoża na hodowaną warstwę, lub też wymuszenia struktury warstwy rosnącej można zaobserwować na przykład na zdjęciach SEM. Na Rysunku 3.15 przedstawiono obrazy powierzchni próbek wytworzonych podczas jednego wzrostu, to znaczy w czasie tego samego procesu technologicznego. Podczas hodowania GaMn (próbka numer V108) na holderze umieszczono jednocześnie dwa podłoża GaAs, jedno z nich o orientacji powierzchni [100], drugie [111]. Wzrost na pierwszym z nich wymusza symetrię kubiczną, prostopadłościenną. Dominują krawędzie zorientowane względem siebie pod kątem 90 stopni. Wzrost na podłożu o kierunku [111] wymusza kształt kryształitów o symetrii trójkrotnej. W rezultacie na powierzchni obserwujemy trójkąty równoboczne i sześciokąty. Kąt pomiędzy dwoma sąsiednimi ścianami kryształitów ma miarę 60 lub 120 stopni.

Inną powszechną strukturą krystaliczną występującą w kryształach półprzewodnikowych jest struktura wurcytu. Na Rysunku 3.16 zaznaczono komórkę elementarną

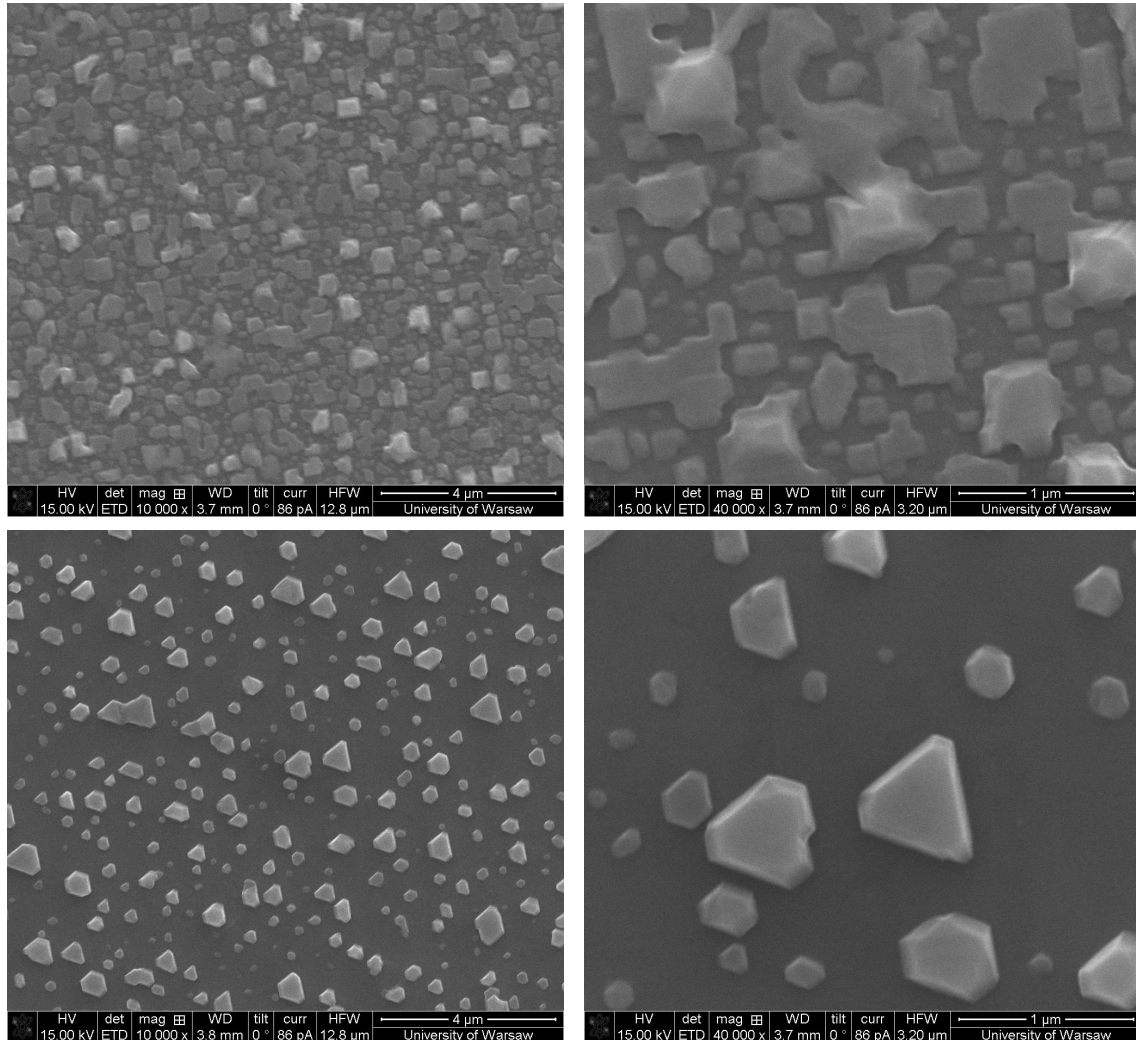


Rysunek 3.14: Struktura blendy cynkowej. a) Standardowy rzut struktury blendy cynkowej. Jest to komórka centrowana na ścianach sześciangu składająca się z dwóch podsieci różnych atomów. b) Struktura blendy cynkowej patrząc z kierunku $[111]$. Ujawnia się wzór imitujący strukturę heksagonalną o symetrii trójkrotnej. Charakterystyczny wymiar w tak przedstawionej komórce elementarnej jest mniejszy o czynnik $\sqrt{2}$ względem stałej sieci a_0 standardowo rozważanej kubicznej komórki elementarnej. Rysunek na podstawie <https://ssd.phys.strath.ac.uk>.

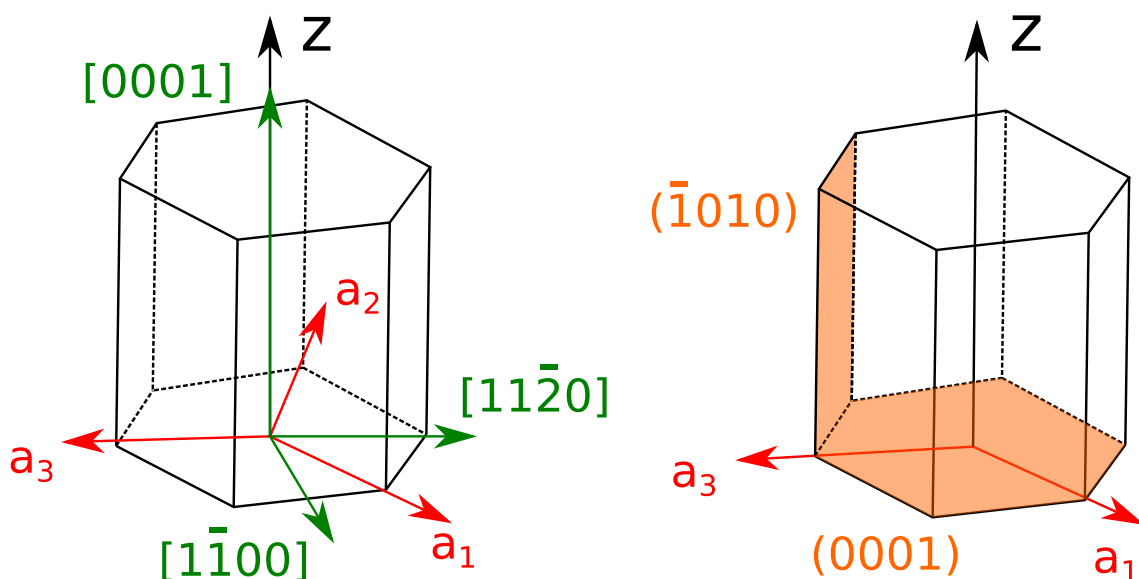
wraz z wybranymi kierunkami i płaszczyznami krystalograficznymi. Komórka wurcytu jest przykładem układu heksagonalnego o symetrii trójkrotnej. Można uznać, że komórka elementarna powstaje w wyniku penetracji dwóch sieci gęstego upakowania hcp (ang. hexagonal close-packed) [127]. W strukturze wurcytu atomy są ułożone zgodnie z symetrią czworościenną, to znaczy wybrany atom ma cztery atomy sąsiadów innego rodzaju i dwanaście atomów dalszych sąsiadów tego samego rodzaju. Warto zauważyć, że rozmieszczenie atomów wzdłuż osi c w strukturze wurcytu jest podobne do rozmieszczenia atomów wzdłuż kierunku $[111]$ w strukturze blendy cynkowej. Różnica polega na sekwencji ułożenia kolejnych warstw, co obrazuje Rysunek 3.17. Struktura blendy cynkowej ma trzy warstwy w sekwencji ułożenia, to znaczy powtarzający się szereg ABC. Z kolei struktura wurcytu ma tylko dwie warstwy w sekwencji, czyli AB. Należy zwrócić uwagę, iż zarówno warstwa A, jak i warstwa B w obydwu strukturach mają w płaszczyźnie identyczne ułożenie. Transformacja z jednej struktury krystalicznej do drugiej następuje, gdy w strukturze wurcytu pojawia się błąd ułożenia, prowadzący do pojedynczego segmentu blendy cynkowej, lub gdy w strukturze blendy cynkowej pojawiają się dwie bliźniacze płaszczyzny, wywodzące się z jednego segmentu struktury wurcytu.

Kolejną strukturą krystaliczną z rodziny hcp jest struktura NiAs. Tutaj każdy rodzaj jonu ma liczbę najbliższych sąsiadów równą 6. Kationy są w koordynacji oktaedrycznej, więc każdy kation ma sześć anionów za sąsiadów. Aniony są również skoordynowane do sześciu kationów, ale zajmują miejsca trygonalne przyrzmątyczne. Związki przyjmujące strukturę NiAs to na ogół halogenki, arsenki, antymonki i bizmutki metali przejściowych.

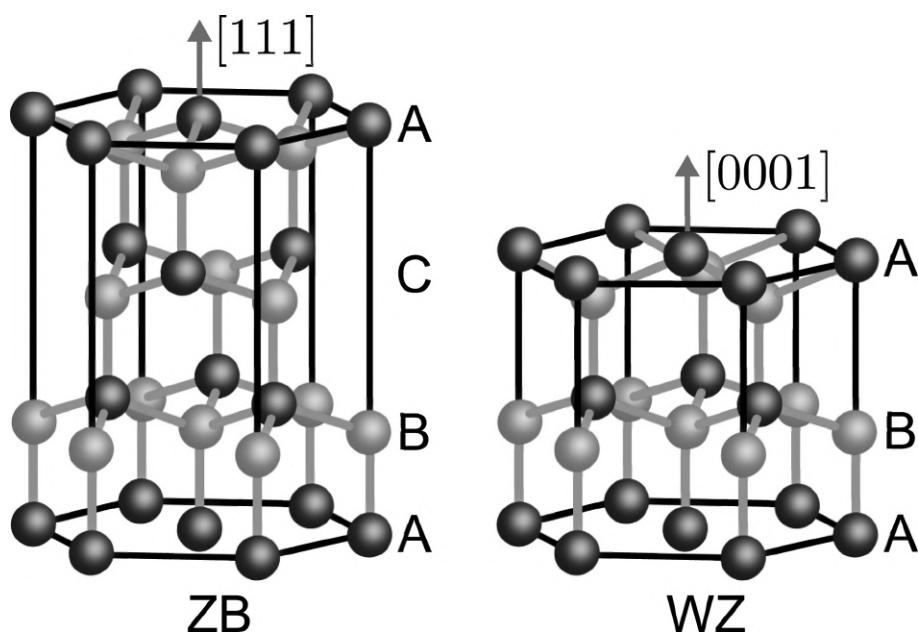
Należy zauważyć jednoczesne występowanie powyżej oraz w literaturze dwóch



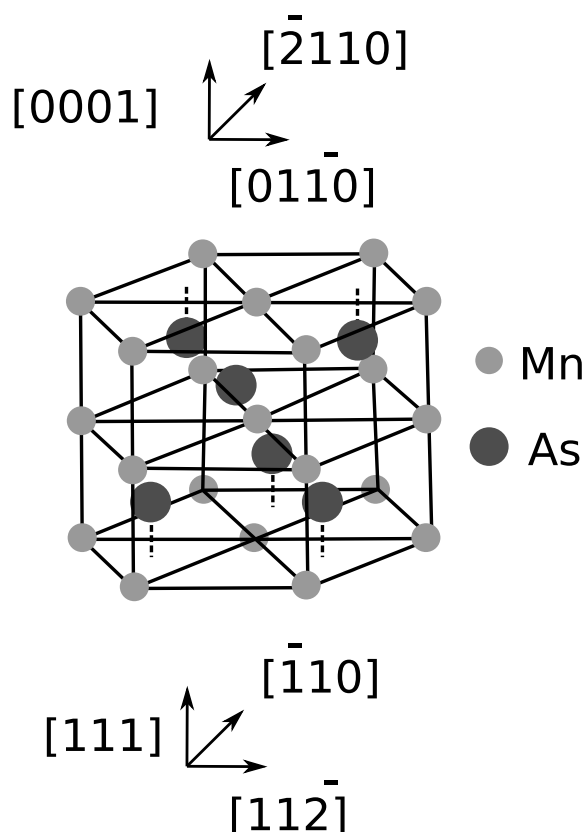
Rysunek 3.15: Obrazy SEM epitaksjanie hodowanego GaMn na kryształach o różnej orientacji powierzchni. Górny rząd: GaMn na podłożu GaAs(100). Wyraźnie dominującymi krawędziami są krawędzie prostopadłościów. Dolny rząd: GaMn na podłożu GaAs(111). Dominującymi kątami między ścianami krystalitów są wielokrotności 60 stopni. Obydwie próbki zostały wyhodowane podczas jednego procesu technologicznego na kryształach o takiej samej stechiometrii czyli GaAs. Różnicę pomiędzy nimi stanowi wyłącznie orientacja szlifu podłoża. Zdjęcia wykonane przez Autora.



Rysunek 3.16: Struktura wurcytu wraz z opisanymi kierunkami (zielony) oraz płaszczyznami krystalograficznymi (pomarańczowy). Wykorzystano notację czterowskaźnikową. Rysunek na podstawie [150]. Oś Z jest równoległa do osi c komórki elementarnej.



Rysunek 3.17: Porównanie struktur blendy cynkowej w kierunku $[111]$ (po lewej) oraz wurcytu w kierunku $[0001]$ (po prawej). Sekwencja warstw w przypadku struktury blendy cynkowej to ABC, w przypadku wurcytu to AB. Rysunek zaczerpnięty z pracy [151].



Rysunek 3.18: Struktura typu NiAs na przykładzie kryształu MnAs wraz z opisanymi kierunkami krystalograficznymi. Rysunek na podstawie [152].

notacji kierunków i płaszczyzn krystalograficznych. Notacja trójwskaźnikowa (hkl) używa trzech liczb do określenia kierunków lub płaszczyzn krystalograficznych. Wskaźniki te nazywane są wskaźnikami Millera. Notacja czterowskaźnikowa nazywana jest systemem Millera-Bravais'a [153] i oprócz tradycyjnych wskaźników Millera używa dodatkowego wskaźnika i tworząc czwórkę liczb ($hkil$). Zastosowanie notacji czterowskaźnikowej ułatwia dostrzeżenie podobieństwa między poszczególnymi płaszczyznami.

Powyżej przedstawiono wybrane struktury krystaliczne o symetrii trójkrotnej. Należą do niej blenda kubiczna w kierunku $[111]$, wurcyt oraz NiAs. Komórki elementarne tych kryształów różnią się między sobą dokładnym ułożeniem atomów. Jednak każda z nich posiada symetrię trójkrotną przypominającą strukturę heksagonalną. Taka też jest symetria większości warstwowych dichalkogenków metali przejściowych.

Rozdział 4

Wzrost i charakteryzacja materiałów dwuwymiarowych

W poniższym rozdziale opisane zostały wybrane warstwowe materiały dwuwymiarowe wyhodowane przez Autora rozprawy w laboratorium epitaksji z wiązek molekularnych Uniwersytetu Warszawskiego. Przedstawiono procedury wzrostów oraz wyniki eksperymentalne obrazujące jakość wytworzonych materiałów oraz ich wybrane właściwości fizyczne. Wykorzystane do charakteryzacji techniki zostały opisane w Rozdziale 3.

Podrozdział 4.1 dotyczy charakteryzacji warstw MoTe_2 hodowanych na różnych podłożach. Omawiane są procedury przygotowania podłoży oraz wzrostu. Dyskutowane są własności fizyczne i strukturalne uzyskanych warstw.

Przedmiotem podrozdziału 4.2 jest MoSe_2 . Materiał ten stanowi elegancką parę do omówionego w poprzedzającym rozdziale MoTe_2 . Obydwa związki łączy metal przejściowy, czyli molibden. Omówiona została skomplikowana procedura wzrostu MoSe_2 na podłożu hBN oraz wpływ przykrycia AlO_x na własności optyczne dwuseleńku molibdenu.

Podrozdział 4.3 omawia procedury wzrostu i charakteryzację NiTe_2 . Materiał ten nie był wcześniej nigdzie na świecie hodowany przy wykorzystaniu metody MBE. Wzrost na podłożu GaAs dyskutowany jest w poniższej rozprawie pod kątem jakości krystalicznej i strukturalnej NiTe_2 . Komentowany jest wpływ parametrów wzrostu na pokrycie powierzchni cienką warstwą NiTe_2 . Wytworzone próbki posłużyły do szerokiej gamy badań transportowych, jednak uzyskane wyniki nie są przedmiotem badań Autora.

4.1 MoTe_2

Dwutellurek molibdenu jest interesujący jako materiał o zerowej przerwie energetycznej (w fazie $1T'$) oraz jako klasyczny materiał półprzewodnikowy z przerwą energetyczną bliską krzemowi (w fazie $2H$). W poniższym rozdziale dyskutowane są parametry wzrostu MoTe_2 przeprowadzane na różnych podłożach. W pierwszej podsekcji przedstawiony jest wzrost MoTe_2 na podłożu GaAs(111)B. W podsekcji drugiej rozważanym podłożem jest szafir. Dalej, przedstawiony jest wzrost MoTe_2 na podłożu heksagonalnego azotku boru. Wzrost MoTe_2 pojawia się również w sekcji dotyczącej MoSe_2 , gdzie dyskutowany jest wpływ warstwy zabezpieczającej AlO_x na luminescencję badanych TMDC. Tellurek molibdenu pojawia się ponownie w

Rozdziale 5 poświęconym wytworzonym z jego udziałem heterostrukturom.

Poniżej przedstawiono tabele próbek MoTe₂ hodowanych na podłożach GaAs, Al₂O₃ oraz hBN. Każda lista zawiera tylko te próbki, dla których wyniki zostały bezpośrednio opisane w rozprawie. W tabeli na Rysunku 4.1 zawarto próbki MoTe₂ hodowane na podłożu z arsenku galu. Kolumna „Jaki efekt obrazuje próbka” zawiera informację, w jakim celu próbka pojawia się w rozdziale. Wymienione w tabeli próbki obrazują wyniki przedstawione w podsekcji 4.1.1.

Numer próbki	Liczba warstw MoTe ₂	Jaki efekt obrazuje próbka
UW1178	wiele	Jednoczesne formowanie się różnych faz tellurku molibdenu
UW1420	2	Wyrzutowanie MoTe ₂ po wzroście, przykrycie glinem
UW1421	2	Ochronny wpływ przykrycia tellurem i selenem
UW1422	2	Ochronny wpływ przykrycia tellurem
UW1423	2	Próbka bez przykrycia, referencyjna do UW1421 oraz UW1422
UW1427	10	Obserwacje oscylacji RHEED

Rysunek 4.1: Tabela próbek MoTe₂ na podłożu GaAs(111) prezentowanych w poniższej pracy. Stanowi część ze wszystkich wyhodowanych przez Autora. Zawiera podział ze względu na liczbę warstw MoTe₂ oraz efekt, jaki obrazuje w poniższej pracy.

W tabeli na Rysunku 4.2 przedstawiono próbki MoTe₂ wyhodowane na podłożu Al₂O₃ omówione w podsekcji 4.1.2.

Tabela na Rysunku 4.3 przedstawia próbki MoTe₂ hodowane na heksagonalnym azotku boru. Stanowią one przedmiot badań opisanych w podsekcjach 4.1.3, 4.2, 6.1 oraz 6.2. Temperatura podłoża wyrażona w stopniach Celsjusza oznacza wskazanie termopary znajdującej się blisko podłoża podczas wzrostu. Rzeczywista temperatura podłoża w używanej maszynie MBE jest około 100 stopni wyższa [154]. Temperatura źródła Te oznacza wskazanie termopary znajdującej się przy źródle telluru. Wzrost temperatury komórki telluru o 20 stopni oznacza wzrost strumienia telluru około dwukrotnie. Moc źródła Mo oznacza moc zasilacza sterującego źródłem e-beam. Moc 115 W pozwala na wzrost z prędkością około 1 monowarstwy w ciągu 12 h, moc 160 W - 1 ML w czasie około 22 min. Wyrzutowanie oznacza czy próbka została wyrzutowana po wzroście. Moc grzałki definiuje temperaturę na podłożu: 20 % odpowiada wskazaniu termopary znajdującej się przy podłożu na około 300 °C, 30% około 500 °C, 35% około 600 °C. Wyrzutowanie, jeśli zastosowano, odbywało się w strumieniu telluru. Obok mocy grzałki podano czas wyrzutowania. Próbka UW1803 została dodatkowo przykryta warstwą Al po wzroście i stanowi fragment badań opisanych w sekcji 4.2.

Numer próbki	Jaki efekt obrazuje próbka
UW0997	Równoległe ułożenie kolejnych warstw oraz wzrost fazy 2H-MoTe ₂
UW1601	Półokręgi na obrazie RHEED świadczące o wyhodowanym polikryształ

Rysunek 4.2: Tabela próbek MoTe₂ na podłożu Al₂O₃ prezentowanych w poniższej pracy. Tabela zawiera podział ze względu na efekt jaki obrazuje próbka.

Numer próbki	Temperatura podłoża [°C]	Temperatura źródła Te [°C]	Moc źródła Mo [W]	Czas wzrostu	Grubość MoTe ₂	Wyrzutowanie (moc grzałki)
UW1549	180	380	115	3 h	< ¼ ML	Nie
UW1550	230	420	115	3 h	< ¼ ML	Nie
UW1553	230	420	115	6 h	< ½ ML	Nie
UW1556	230	420	115	6 h	< ½ ML	20%, 8 h
UW1559	230	420	115	8 h	> ½ ML	30%, 6 h
UW1561	230	420	115	12 h	1 ML	35%, 5 h
UW1577	230	420	115	12 h	1 ML	Nie
UW1579	300	420	115	12 h	1 ML	Nie
UW1581	260	420	115	12 h	1 ML	Nie
UW1583	245	420	115	12 h	1 ML	Nie
UW1584	245	450	115	12 h	1 ML	Nie
UW1585	245	450	115	15 h	> 1 ML	Nie
UW1604	245	470	160	22 min	1 ML	Nie
UW1629	180	420	115	6 h	< ½ ML	Nie
UW1803	245	400	160	26 min	1 ML	Nie

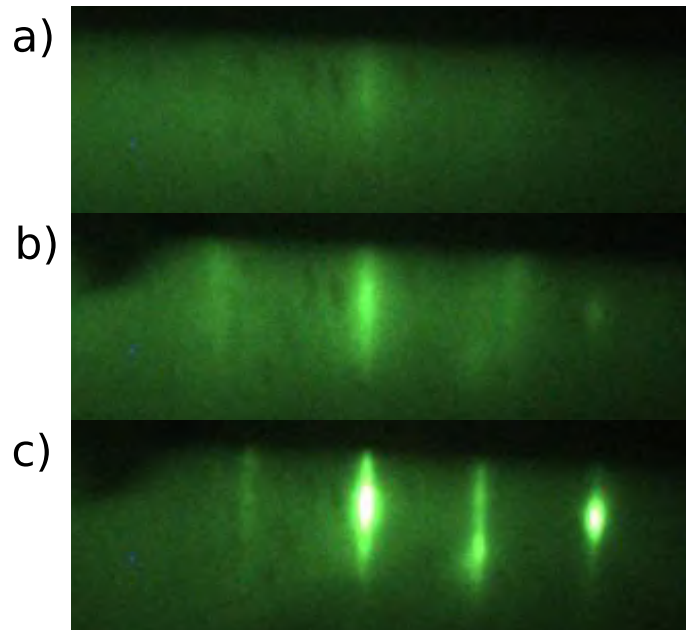
Rysunek 4.3: Tabela próbek MoTe₂ na podłożu hBN prezentowanych w rozprawie. Stanowi część ze wszystkich wyhodowanych przez Autora. Tabela zawiera podział ze względu na warunki wzrostu.

4.1.1 MoTe₂ na klasycznym podłożu objętościowym - GaAs

Zgodnie z argumentami przytoczonymi w sekcji 3.8 odpowiednim podłożem do wzrostu materiałów z grupy TMDC jest objętościowy kryształ blendy cynkowej zeszlifowany w taki sposób, aby wektor normalny do płaszczyzny był równoległy do kierunku krystalograficznego [111]. W tym kierunku sieć imituje symetrię trójkrotną, a struktura sieci przypomina heksagonalną, czyli naturalną dla materiałów warstwowych, w tym MoTe₂. Drugą ważną konsekwencją wybrania podłoża blendy cynkowej (111) jest zmniejszenie charakterystycznego wymiaru periodycznie powtarzającego się na powierzchni. Z rozważań geometrycznych uzyskujemy nową stałą sieci pomniejszoną względem komórki blendy cynkowej (100) o czynnik $\sqrt{2}$. Szczegółowy opis wraz z odpowiednią ilustracją przedstawiono w Rozdziale 3 na Rysunku 3.14.

Uwzględniając dwa powyższe argumenty, odpowiednim kandydatem do wzrostu MoTe₂ jest arsenek galu o powierzchni (111). Stała sieci GaAs(100), czyli powszechnie rozważanej struktury blendy cynkowej wynosi 5.653 Å [148]. Przy transformacji do orientacji GaAs(111) nowy charakterystyczny wymiar sieci przyjmuje wartość 3.997 Å [149]. Zdecydowanie bardziej odpowiada to wartości stałej sieci MoTe₂ równej 3.514 Å [155]. Sam arsenek galu jest powszechnie używanym podłożem do wzrostu MBE. Jest produkowany przemysłowo, łatwo dostępny i stosunkowo tani.

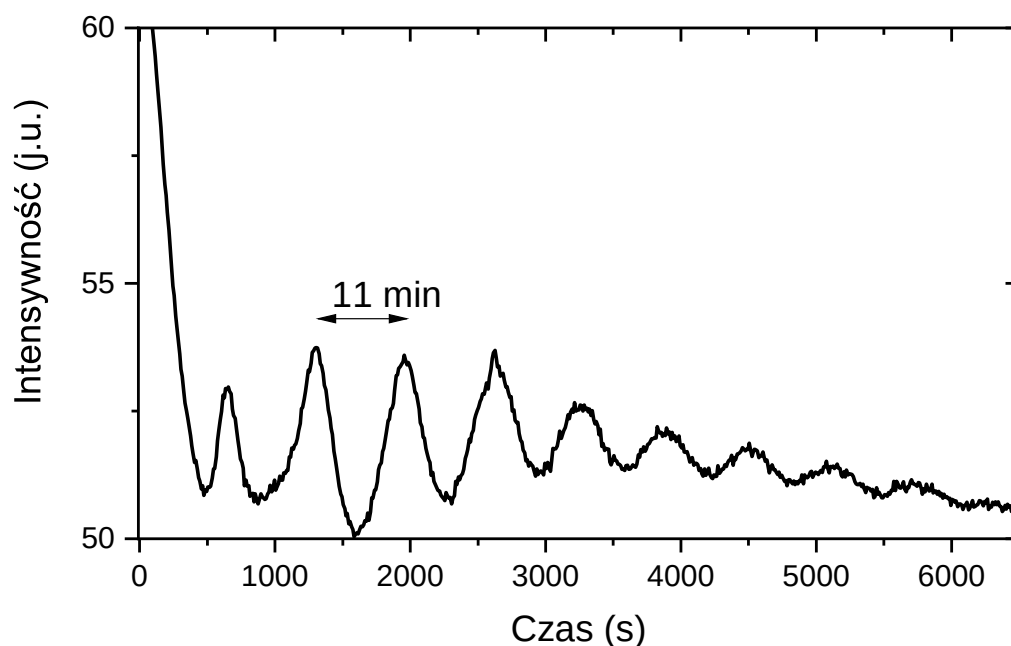
Podłoża dostarczane przez przemysłowych dostawców takich jak na przykład firma AXT [156] są pakowane pojedynczo w szczelne pudełka. Opisane są jako *epi-ready*, zatem gotowe do wzrostu epitaksjalnego i nie wymagają chemicznego przygotowania przed umieszczeniem w komorze próżniowej. Mimo to, tuż przed wzrostem



Rysunek 4.4: Kolejne etapy procedury odgrzewania tlenków z podłoża GaAs(111)B. a) Nieodgrzane podłoże GaAs. b) Pojawianie się charakterystycznego wzoru dyfrakcyjnego. c) Odgrzane podłoże GaAs ukazujące ostre prążki dyfrakcyjne świadczące o odpowiednim wygrzaniu podłoża, kierunek obserwacji $[1\bar{1}0]$.

zasadniczym należało z powierzchni GaAs pozbyć się tlenków, które osadziły się na jego powierzchni. Tworzą one warstwę amorficzną, na której wysokiej jakości wzrost epitaksjalny byłby niemożliwy. W celu oczyszczenia powierzchni, podłoże GaAs wygrzano w komorze wzrostu w ultra wysokiej próżni. Docelowa temperatura sięgała powyżej $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Etapy postępowania procesu odgrzewania tlenków monitorowano poprzez obserwację dyfrakcji RHEED (Rysunek 4.4). Na początku, gdy powierzchnia jest przykryta tlenkami, na obrazie RHEED nie da się wyróżnić wyraźnego wzoru dyfrakcyjnego (Rysunek 4.4 a)). Wiązka elektronów padających na amorficzną powierzchnię rozprasza się w wielu kierunkach. Temperaturę wygrzewania należało wybrać starannie, gdyż za niska pozostawi na powierzchni nieodgrzane tlenki (Rysunek 4.4 b)), natomiast zbyt wysoka zniszczy powierzchnię arsenku galu. W miarę zwiększania temperatury podłoża tlenki desorbują i ujawnia się charakterystyczny wzór dyfrakcyjny pochodzący od powierzchni GaAs (Rysunek 4.4 c)). Zwykle zaraz po zaobserwowaniu podobnego wzoru należy zaprzestać dalszego wygrzewania podłoża. Po wygrzaniu podłoże chłodzi się poprzez radiację. Następnie ustabilizowano temperaturę do wybranej wartości przy pomocy grzałki, termopary i regulatora PID. Standardowe temperatury wzrostu omawianych poniżej procesów technologicznych zawierają się w zakresie od około 300 do 500 stopni Celsjusza. W celu rozpoczęcia zasadniczego wzrostu MoTe_2 jednocześnie otworzono przesłony źródeł Mo oraz Te i rozpoczęto wzrost.

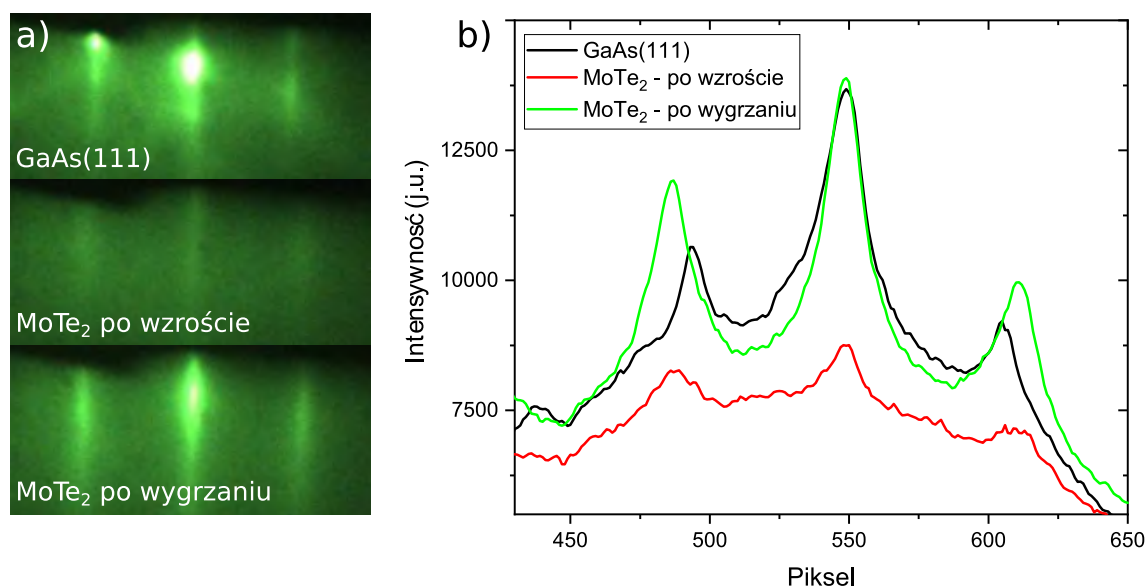
Chcąc kontrolować grubość hodowanych warstw MoTe_2 z rozdzielczością lepszą niż monowarstwa, należy wyznaczyć kalibrację prędkości wzrostu. W tym celu można użyć oscylacji wiązki RHEED, szczegółowo opisanej w poniższej rozprawie w części poświęconej używanym technikom. Ideę mechanizmu przedstawiono na Rysunku 3.8. Tylko gładki dwuwymiarowy wzrost epitaksjalny pozwala na zaobserwowanie oscylacji wiązki RHEED. Przez dwuwymiarowy rozumie się formowanie



Rysunek 4.5: Oscylacje wiązki elektronów RHEED odbitych od podłoża podczas wzrostu MoTe_2 (UW1427). Każde kolejne maksimum oznacza ukończony wzrost kolejnej monowarstwy. Tu zarejestrowano oscylacje dla 10 kolejnych warstw. Odczytując odległość między sąsiednimi maksimami, można wyznaczyć czas wzrostu monowarstwy, który w tym przypadku wynosi 11 minut.

kryształu w modzie warstwa po warstwie (Frank–van der Merwe) lub mieszanym (Stranski–Krastanov) [124]. Oznacza to, że padające na podłoże molekuły chętniej powiększają obszary już zajęte przez adatomy niż formują kolejne wyspy. Innymi słowy, najpierw wypełniane są niższe warstwy atomowe, zanim zaczną być formowane kolejne. Mod wzrostu podyktowany jest warunkami, jakie zapewni się podczas wytwarzania kryształu metodą epitaksji.

Na Rysunku 4.5 wykreślono zmianę intensywności wiązki elektronów odbitej od podłoża w funkcji czasu wzrostu warstw MoTe_2 (próbka numer UW1427). Śledzono zmianę w czasie intensywności wiązki odbitej zwierciadlanie, tak zwany *specular spot*. Jest to najjaśniejszy punkt na obrazie RHEED. Periodyczny przebieg krzywej świadczy o płaskim wzroście w modzie warstwa po warstwie. Na podstawie odległości między kolejnymi lokalnymi maksimami intensywności wyznaczono czas potrzebny na wypełnienie kolejnej warstwy atomowej MoTe_2 . Otrzymana wartość wynosi około 11 minut. Stąd prędkość wzrostu MoTe_2 wyniosła 1 ML / 11 min lub po uwzględnieniu grubości monowarstwy MoTe_2 0.064 nm/min. Prędkość wzrostu zależy głównie od strumienia molekularnego molibdenu, czyli efektywnie od mocy źródła e-beam molibdenu. W przedstawianym tu przypadku wynosiła ona 180 W (100 mA · 1.8 kV). Molibden decyduje o prędkości wzrostu, ponieważ nie odparowuje z podłoża o temperaturze kilkuset stopni Celsjusza. W takiej sytuacji jedyną dostępną strategią wzrostu tellurku molibdenu o odpowiedniej stechiometrii jest wzrost w nadmiarze telluru, który może odparować z powierzchni, gdy nie może się nigdzie wbudować. Dlatego strumień telluru ma niewielkie znaczenie dla prędkości wzrostu. Standardowo wzrost pozostałych dichalkogenków również przeprowadza się w nadmiarze strumienia chalcogenu. Dodatkowo duży nadmiar telluru poprawia gładkość



Rysunek 4.6: a) Obrazy RHEED kolejno: odgrzanego podłoża GaAs, już wyhodowanego MoTe_2 oraz MoTe_2 poddanego wygrzewaniu po wzroście i następnie ochłodzonego do temperatury wzrostu (próbka UW1420). b) Przekrój przez obrazy RHEED pokazane na panelu a), odległość między skrajnymi maksimami pozwala wyznaczyć stałą sieci w płaszczyźnie MoTe_2 .

uzyskanej warstwy. Prędkość wzrostu prawie nie zależy od rodzaju podłoża, na którym jest przeprowadzany. Dlatego otrzymana kalibracja zachowuje swoją wartość przy jego zmianie.

Jak przedstawiono w poprzednim paragrafie, dyfrakcja elektronów RHEED umożliwia kalibrację prędkości wzrostu. Kolejnymi informacjami, które można uzyskać z analizy obrazów RHEED, jest jakość krystaliczna oraz informacja o stałej sieci wyhodowanych warstw. Na Rysunku 4.6 a) przedstawiono trzy obrazy RHEED. Pierwszy pochodzi od odgrzanego z tlenków podłoża GaAs. Drugi pokazuje wzór dyfrakcyjny wyhodowanej dwuwarstwy MoTe_2 (próbka numer UW1420). Trzeci przedstawia dwuwarstwę MoTe_2 wygrzaną po wzroście do 450 stopni, a następnie schłodzoną do temperatury wzrostu (również UW1420). Na Rysunku 4.6 b) przedstawiono przekroje przez odpowiadające obrazy RHEED z Rysunku 4.6 a).

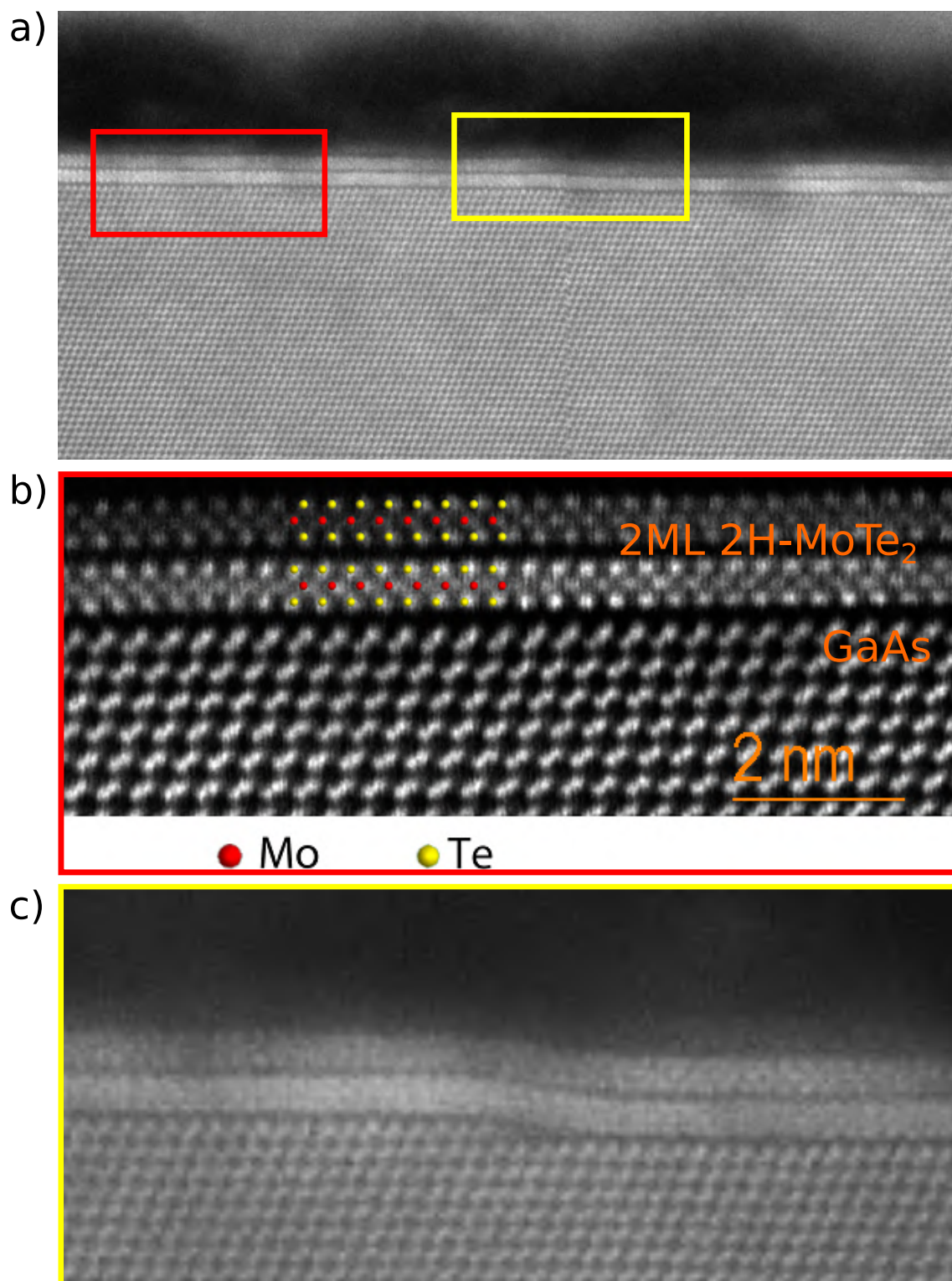
Porównując obrazy RHEED MoTe_2 bezpośrednio po wzroście oraz MoTe_2 wygrzanego po wzroście i następnie schłodzonego do temperatury wzrostu można dostrzec następujące różnice. Po pierwsze, intensywność prążków dyfrakcyjnych na obrazie przedstawiającym próbkę po wygrzaniu i schłodzeniu jest wyraźnie wyższa. Zinterpretowano to w taki sposób, że atomy na powierzchni podłoża podczas wygrzewania uzyskują większą energię wewnętrzną. Mają dzięki temu większą swobodę migracji po powierzchni. W konsekwencji mogą zajmować dogodnie pozycje węzłowe i formować wiązania zgodnie z naturalną symetrią kryształu. Wyższa intensywność prążków dyfrakcyjnych oznacza wyższą koherencję wiązki elektronów ugiętych na powierzchni kryształu. To z kolei świadczy o spójnym uporządkowaniu wyhodowanej warstwy na większej powierzchni podłoża. Drugą różnicą między obrazami RHEED MoTe_2 tuż po wzroście i MoTe_2 wygrzanego po wzroście i schłodzonego do temperatury wzrostu jest zmiana odległości między skrajnymi prążkami dyfrakcyjnymi na obrazach RHEED. Świadczy ona o zmianie stałej sieci kryształu

w płaszczyźnie wzrostu. Wykreślenie przekrojów obrazów (Rysunek 4.6 b)) pozwala na dokładniejszą analizę.

Procedura wyznaczania stałej sieci była następująca. Dla materiału kalibracyjnego o znanej wartości stałej sieci (tu GaAs) wykonano zdjęcie obrazu RHEED. Z przekroju przez taki obraz odczytano odległość w pikselach między skrajnymi prążkami dyfrakcyjnymi. Między stałą sieci a odwrotnością otrzymanej z przekroju odległości wyznaczono stałą proporcjonalności. W ten sposób, zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi w sekcji 3.2 skalibrowano odczyt stałej sieci z obrazu/przekroju RHEED. W kolejnych etapach wzrostu zmierzono odległość między odpowiadającą parą refleksów w nowo hodowanym materiale i korzystając z otrzymanego parametru proporcjonalności wyznaczono stałą sieci materiału w płaszczyźnie wzrostu. Dla MoTe_2 tuż po wzroście odległość między maksimami jest mniejsza niż MoTe_2 wygrzanego po wzroście. Oznacza to większą stałą sieci w płaszczyźnie. Stała sieci GaAs przyjęta do kalibracji wynosi $3.997 \text{ \AA}[148]$. W konsekwencji otrzymana z obrazu RHEED stała sieci MoTe_2 tuż po wzroście wynosi $(3.70 \pm 0.05) \text{ \AA}$ natomiast MoTe_2 wygrzanego po wzroście $(3.56 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Wartość literaturowa dla nienaprężonego objętościowego MoTe_2 wynosi $3.514 \text{ \AA}[155]$. Stała sieci MoTe_2 poddanego procedurze wygrzewania jest zatem bliższa wartości literaturowej. Oznacza to, że wzrost MoTe_2 na powierzchni GaAs powoduje naprężenie warstw MoTe_2 . Natomiast procedura wygrzewania pozwala na zmniejszenie tego naprężenia. Fakt występowania naprężenia w wyhodowanej warstwie świadczy o epitaksjalnym charakterze wzrostu. Molekuły formowanej warstwy MoTe_2 silnie oddziałują z podłożem i odczuwają jego kierunki krystalograficzne.

Podsumowując powyższy akapit, można wyciągnąć następujące wnioski na temat wygrzewania próbki po wzroście. Po pierwsze, następuje poprawa jakości krystalicznej powierzchni, co obserwujemy jako zwiększenie intensywności prążków dyfrakcyjnych. Po drugie, wygrzewanie prowadzi do relaksacji naprężenia pochodzącego od podłoża o innej stałej sieci. Świadczy o tym zmniejszenie stałej sieci obserwowane jako zwiększenie odległości między odpowiednimi prążkami na obrazie dyfrakcyjnym.

Przedstawione w powyższych paragrafach wyniki dyfrakcji RHEED dają informacje o uśrednionej jakości krystalicznej wyhodowanej warstwy na powierzchni całego podłoża. Na obserwację jakości krystalicznej w skali nanometrów pozwala mikroskopia elektronowa TEM. Na Rysunku 4.7 przedstawiono zdjęcia dwuwarstwy MoTe_2 wyhodowanej na podłożu GaAs(111)B (próbka UW1420). Obszary oznaczone na Rysunku 4.7 a) czerwoną i żółtą ramką przedstawiono w powiększeniu kolejno na Rysunkach 4.7 b) i 4.7 c). Wysokiej jakości monokryształ GaAs (na dole każdego Rysunku) umożliwia dobrej jakości wzrost krystaliczny MoTe_2 (na górze każdego Rysunku). Na Rysunku 4.7 b) zaznaczono pozycje poszczególnych atomów Mo i Te w dwuwarstwie MoTe_2 . Ułożenie tych atomów odpowiada fazie 2H-MoTe_2 . Na zdjęciu można również zauważyć wyraźną przerwę między pierwszą a drugą warstwą MoTe_2 . Przerwa ta dobrze obrazuje słaby charakter oddziaływań van der Waalsa między warstwami materiałów 2D. Podobny odstęp jest widoczny między ostatnią warstwą podłoża GaAs a pierwszą warstwą MoTe_2 . Odstępy te są nazywane przerwą van der Waalsa. Pośrodku obszaru pokazanego na Rysunku 4.7 c) można zauważyć stopień atomowy podłoża GaAs(111). Warstwy MoTe_2 wyhodowane na stopniu atomowym są ciągłe i pokrywają go nieprzerwanie. Prawdopodobnie dzięki takiemu zachowaniu warstwa MoTe_2 rośnie na podłożu GaAs(111) bardzo dobrze.



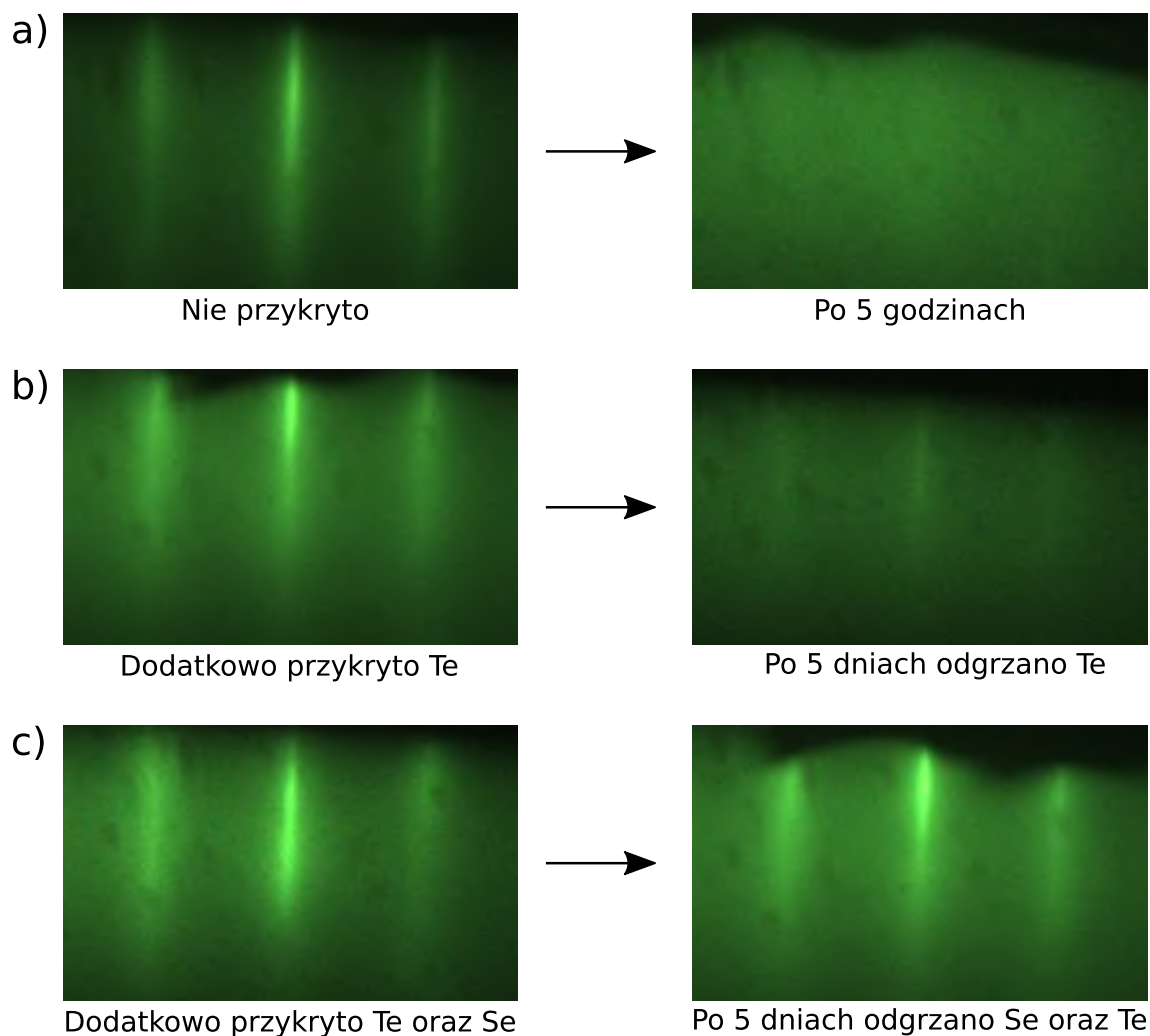
Rysunek 4.7: Obrazy STEM dwuwarstwy MoTe_2 wyhodowanej na podłożu GaAs(111), próbka UW1420. a) Zdjęcie w skali około 50 nm. b) Powiększenie obszaru zaznaczonego na Rysunku a) czerwoną ramką. Możliwa jest obserwacja poszczególnych atomów w dwuwarstwie MoTe_2 świadcząca o formowaniu się fazy 2H. c) Powiększenie obszaru zaznaczonego na Rysunku a) żółtą ramką. Zbliżenie na obszar stopnia atomowego GaAs. Zdjęcia STEM: dr hab. Sławomir Kret, przygotowanie Rysunku: Autor.

Wzór dyfrakcyjny obserwowany na obrazach RHEED, komentowany w poprzednim akapicie świadczy o wysokiej jakości krystalicznej MoTe_2 w skali podłoża GaAs. Wysokie uporządkowanie oraz odpowiednie ułożenie poszczególnych atomów obserwowane w obrazach TEM świadczy o dobrej jakości lokalnej hodowanych warstw.

Cienkie warstwy materiałów są szczególnie narażone na czynniki zewnętrzne takie jak wilgoć lub tlen. Można powiedzieć, że w zasadzie cała próbka stanowi powierzchnię, która bezpośrednio narażona jest na uszkodzenie. Istotne jest zatem zabezpieczenie próbki, aby utrzymywała swoje właściwości w czasie oraz, aby można było przetransportować ją do innych układów pomiarowych. W przypadku próbek uzyskiwanych techniką eksfoliacji często spotykanym zabezpieczeniem jest przykrywanie próbek płatkami azotku boru (hBN). Proces ten jest nazywany enkapsulacją [157]. Azotek boru, jako wysokoprzerwowo, atomowogładki materiał świetnie spełnia swoją funkcję ochrony przed czynnikami zewnętrznymi. Niestety ze względu na ograniczone rozmiary, zarówno badanego płatka materiału, jak i płatka hBN trudność sprawia koordynacja współrzędnych dwóch warstw. Przygotowanie struktury warstwy badanego materiału przykrytej hBN wymaga dużej wprawy i pochłania sporo czasu w przeliczeniu na powierzchnię.

Zabezpieczanie warstw dichalkogenków metali przejściowych przy użyciu maszyny MBE ma dwie duże zalety. Po pierwsze zabezpiecza próbkę na całej powierzchni podłoża. Po drugie zabezpieczanie przeprowadzane jest w próżni, więc wyhodowana próbka nigdy nie ma kontaktu z warunkami zewnętrznymi. Co więcej, możliwe jest kontrolowanie grubości warstwy zabezpieczającej, a także jej skład. Przykrycie warstwą azotku boru jest niemożliwe przy użyciu technik epitaksjalnych. Wynika to z faktu, że typowe temperatury wzrostu hBN, czy to techniką epitaksji z wiązek molekularnych, czy chemicznego osadzania z fazy gazowej wynoszą powyżej 1000 stopni Celsjusza [158]. W tak wysokich temperaturach nie jest możliwe przetrwanie warstw dichalkogenków metali przejściowych. Poniżej przedstawione zostały różne rozwiązania zabezpieczania warstw TMDC przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych przetestowane przez Autora.

Po lewej stronie na Rysunku 4.8 pokazane zostały obrazy RHEED trzech nominalnie identycznych próbek, dwuwarstw MoTe_2 wyhodowanych na podłożu GaAs(111)B. Próbki zostały wygrzane po wzroście, a następnie schłodzone do temperatury wzrostu. Zarejestrowany obraz RHEED dla każdej z próbek zawiera ostre prążki dyfrakcyjne. Świadczy to o wysokiej jakości krystalicznej wyhodowanych warstw, co było już omawiane w niniejszym podrozdziale. Pierwszą próbkę (UW1423), której obraz RHEED przedstawiono na Rysunku 4.8 a) pozostawiono bez żadnego przykrycia. Posłużyła jako referencja dla kolejnych próbek przykrytych warstwą zabezpieczającą. Drugą próbkę przykryto po wzroście amorficznym tellurem (Rysunek 4.8 b), próbka UW1422), natomiast trzecią przykryto kolejno amorficznym tellurem i amorficznym selenem (Rysunek 4.8 c), próbka UW1421). Wytworzenie warstwy amorficznej ma tę zaletę, że przykrywa powierzchnię z większą dokładnością niż warstwa krystaliczna. Przykrywanie amorficznym tellurem wymaga schłodzenia próbki poniżej 200 stopni, a amorficznym selenem poniżej 60 stopni. Powyżej tych temperatur molekuly wymienionych pierwiastków nie osiadają na podłożu, jeśli nie znajdują kationu, z którym mogą stworzyć wiązanie. Po schłodzeniu otworzono przesłone wybranego pierwiastka na 15 minut. W obydwu przypadkach poskutkowało to grubością około 150 nm wytworzonej warstwy ochronnej.



Rysunek 4.8: Obrazy RHEED dwuwarstw MoTe₂/GaAs. Po lewej stronie każdego Rysunku zostały przedstawione nominalnie trzy takie same próbki - 2 ML MoTe₂, kolejno UW1423, UW1422, UW1421. Po wzroście próbka na Rysunku a) nie została przykryta warstwą zabezpieczającą, próbka na Rysunku b) została przykryta tellurem, próbkę na Rysunku c) przykryto tellurem, a następnie selenem. Po określonym czasie w warunkach normalnych próbki ponownie umieszczono w komorze wzrostu, odgrzano przykrycia z próbki b) i c) i obserwowano obrazy RHEED przedstawione po prawej stronie na każdym z Rysunków.

Po napyleniu warstw ochronnych wszystkie trzy próbki wyjęto z komory ultra wysokiej próżni, wystawiając je na warunki normalne na pewien określony czas. Następnie próbki ponownie wprowadzono do komory wzrostu w celu obserwacji obrazów RHEED. Z próbek przykrytych materiałem amorficznym należało uprzednio ogrzać warstwę ochronną. Zrealizowano to poprzez podgrzanie podłoża do temperatury powyżej 300 stopni.

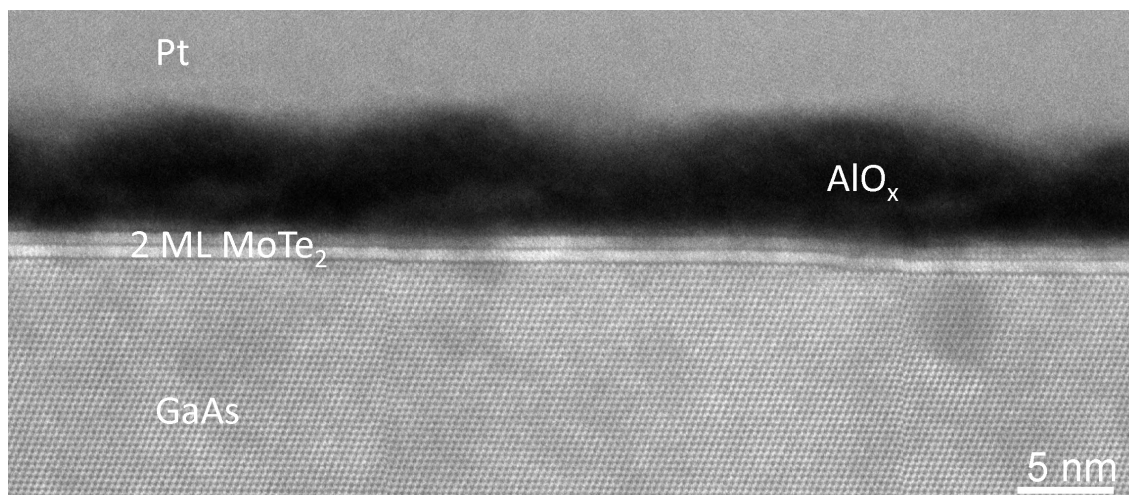
Próbka niezabezpieczona żadnym przykryciem nie daje wyraźnego wzoru dyfrakcyjnego już po 5 godzinach w warunkach normalnych. Oznacza to, że pokryła się grubą warstwą tlenków lub zdegradowała się. Próbka zabezpieczona amorficzną warstwą telluru uwidacznia po odgrzaniu warstw ochronnych wzór dyfrakcyjny nawet po 5 dniach spędzonych w warunkach zewnętrznych. Jest on jednak znacznie słabszy niż tuż po wzroście. Oznacza to, że próbka była chroniona przez pewien czas, jednak degradacja postąpiła do znacznego poziomu. Próbka zabezpieczona warstwą amorficznego telluru oraz amorficznego selenu uwidacznia po odgrzaniu warstw ochronnych ostre linie dyfrakcyjne nawet po 5 dniach spędzonych poza komorą wysokiej próżni. Próbka zabezpieczona podwójną warstwą ochronną, czyli telluru oraz selenu wykazuje bardzo silny wzór dyfrakcyjny. Oznacza to, że warstwa ochronna z tych dwóch materiałów bardzo dobrze zabezpiecza powierzchnię MoTe_2 .

Przedstawione zabezpieczanie powierzchni kryształów za pomocą warstw telluru [159] lub selenu [160] to metody znane i stosowane przez naukowców jednak głównie do ochrony epitaksjalnych kryształów 3D. Powyżej przedstawione przykrycia udowadniają, iż można zabezpieczyć cienką warstwę dichalkogenka metalu przejściowego przed czynnikami zewnętrznymi. Jakość krystaliczna próbki przykrytej Te i Se pozostaje wysoka po odgrzaniu przykryć.

Zabezpieczenie grubą warstwą przewodzącą (metalicznym Te lub półprzewodzącym Se) ogranicza jednak potencjalne zastosowania tak zabezpieczonej próbki. Pomiar transportowy są niemożliwe ze względu na przewodnictwo warstwy ochronnej. W większości przypadków uniemożliwia to interpretację wyników, gdyż nie jest jasne którą drogę transportu pokonują nośniki. Pomiar optyczny są niemożliwe ze względu na absorpcję/rozpraszanie lasera pobudzającego na tejże warstwie ochronnej lub absorpcję emisji pochodzącą z badanej próbki. Zaprezentowane przykrycie tellurem i selenem jest dobrym zabezpieczeniem warstwy w przypadku, gdy w docelowym układzie pomiarowym istnieje możliwość odgrzania przykrycia. Dobrym przykładem jest pomiar STM, gdzie w komorze pracy zazwyczaj zamontowana jest grzałka podłoża pozwalająca na odgrzanie warstwy ochronnej.

Pozbawionym powyższych ograniczeń może być zabezpieczenie próbki glinem [23]. Cienka na 3 nm warstwa Al napylna na powierzchnię próbki natychmiast utlenia się w warunkach normalnych, tworząc 5 nm warstwę tlenku glinu. Warstwa ta jest izolatorem, co w pomiarach transportowych nie powinno zaburzać interpretacji wyników. Jest przezroczysta (ma wysoką przerwę energetyczną), więc nie absorbuje lasera pobudzającego ani sygnału luminescencji w badaniach większości próbek półprzewodnikowych.

Układ eksperymentalny MBE na Uniwersytecie Warszawskim jest oryginalny w swojej konstrukcji, gdyż składa się z dwóch komór wzrostu. Jedna z nich dedykowana jest pierwiastkom z grup II i VI, druga III i V. Możliwe jest zatem wytworzenie warstwy MoTe_2 w komorze II-VI, a następnie przeniesienie jej do komory III-V celem napylenia warstwy glinu. Po drodze próbka nie opuszcza ultra wysokiej próżni, więc nie ma ekspozycji na warunki normalne.



Rysunek 4.9: Obraz STEM przekroju dwuwarstwy MoTe_2 (UW1420). Patrząc od dołu - na podłożu GaAs wyhodowano dwuwarstwę MoTe_2 , którą przykryto w ultra wysokiej próżni 3 nm Al. Po wyprowadzeniu próbki na warunki normalne, warstwa glinu utlenia się tworząc tlenek glinu AlO_x o grubości około 5 nm. Warstwa Pt widoczna na samej górze zdjęcia to pozostałość po procesie przygotowywania preparatu do obrazowania mikroskopem transmisyjnym. Zdjęcie STEM: dr hab. Sławomir Kret.

Zrealizowaną strukturę dwuwarstwy 2H- MoTe_2 przykrytą tlenkiem glinu (próbka numer UW1420) przedstawia obraz STEM na Rysunku 4.9. W dolnej części zdjęcia widać podłoże GaAs(111)B, na którym zrealizowano wzrost dwuwarstwy MoTe_2 widocznej powyżej GaAs. Ponad warstwami MoTe_2 widać amorficzną warstwę AlO_x , czyli glinu naparowanego w komorze III-V a następnie utlenionego na powietrzu. Próbka MoTe_2 zachowuje swoje właściwości transportowe przez wiele dni, a nawet miesięcy [22]. Wyniki pokazujące otrzymane właściwości transportowe wyhodowanej dwuwarstwy nie były przedmiotem badań Autora, więc nie zostały zaprezentowane w rozprawie.

Przedstawione powyżej metody zabezpieczania warstw epitaksjalnych efektywnie chronią powierzchnię kryształu przed warunkami zewnętrznymi. Potwierdzają to wyniki takich pomiarów jak dyfrakcja elektronów RHEED. Do zalet przedstawionych rozwiązań należy fakt, iż zabezpieczanie odbywa się w ultra wysokiej próżni i może być przeprowadzone na próbkach, które nigdy nie zostały wystawione na warunki zewnętrzne. Przykrycie próbek warstwą zabezpieczającą odbywa się jednorodnie na całej powierzchni hodowanej struktury. Możliwe jest użycie warstw zabezpieczających o różnych właściwościach elektrycznych - izolujący tlenek glinu, półprzewodnikowy selen lub przewodzący tellur.

4.1.2 MoTe₂ na Al₂O₃

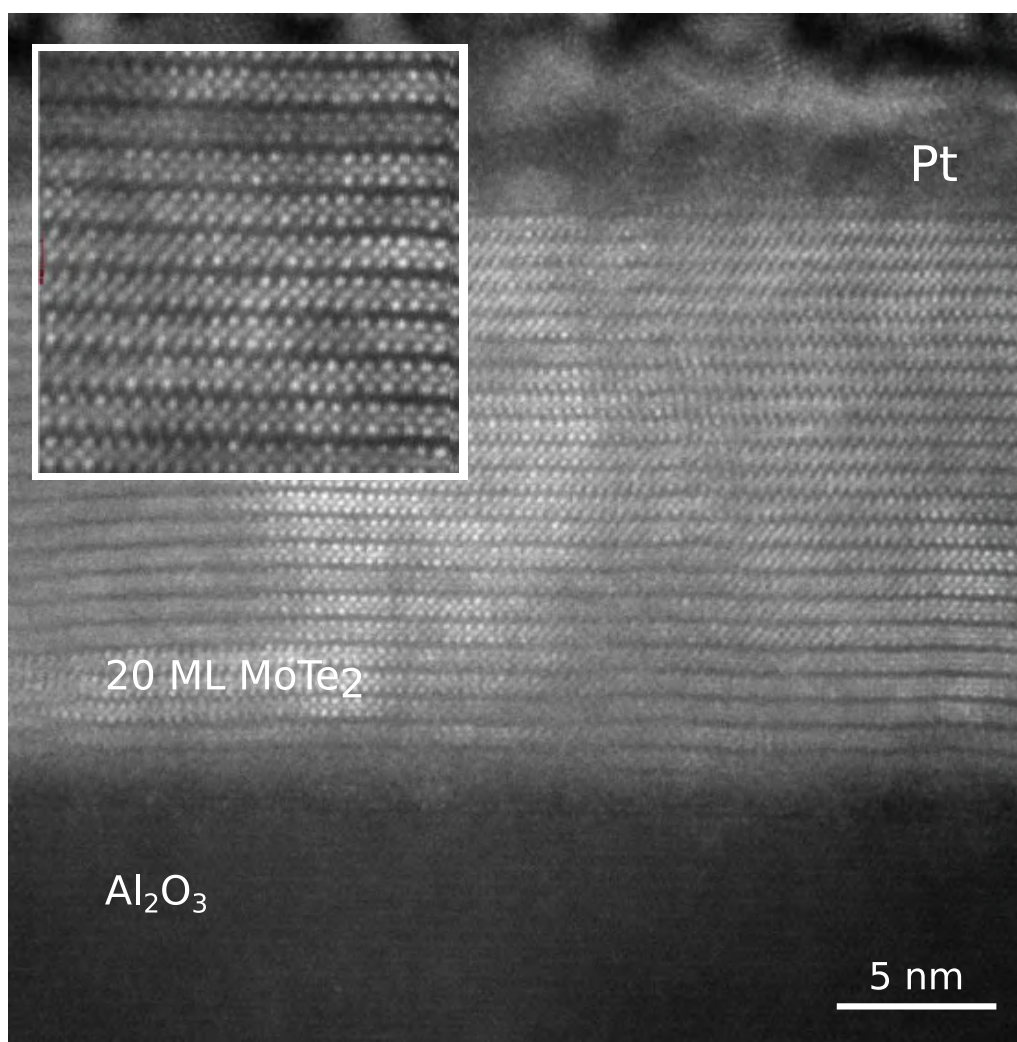
Podłoże szafiru, czyli uporządkowany tlenek glinu Al₂O₃, to kolejne podłoże przetestowane do wzrostu MoTe₂ opisanego w niniejszej rozprawie. Materiały wyhodowane na takim podłożu świetnie nadają się do pomiarów transportowych, gdyż podłoże jest izolujące. Podczas interpretacji wyników zapewnia to wyeliminowanie ruchu nośników przez podłoże. Drugą istotną zaletą wzrostu materiałów na podłożu Al₂O₃ jest jego przezroczystość. Dzięki temu, możliwe jest badanie wyhodowanych na nim materiałów w trybie transmisyjnym. Nie ma wtedy potrzeby przeprowadzania innych procesów umożliwiających transmisję światła przez strukturę.

Na Rysunku 4.10 przedstawiono obraz RHEED MoTe₂ wyhodowanego na podłożu Al₂O₃ (próbka numer UW1601 o nominalnej grubości 3 ML). Charakterystyczne półokręgi na ekranie świadczą o wzroście materiału polikrystalicznego. Padająca na próbkę wiązka elektronów rozprasza się w różnych kierunkach, zależnych od orientacji domen krystalicznych. W rezultacie na ekranie obserwuje się charakterystyczne półokręgi. Kolejne promienie pochodzą od kolejnych rzędów dyfrakcji na krystalitach.

Obraz dyfrakcji RHEED daje informację o globalnym charakterze hodowanego kryształu. Otrzymany wynik pochodzi z uśrednienia odpowiedzi na powierzchni całego podłoża. Lokalną jakość krystaliczną, na obszarze dziesiątek nanometrów można obserwować dzięki mikroskopii STEM. Na Rysunku 4.11 przedstawiono zdjęcie próbki UW0997 - 20 monowarstw MoTe₂ wyhodowanych na podłożu Al₂O₃. Pierwsze kilka warstw MoTe₂ nie jest wysokiej jakości krystalicznej. Interfejs pomiędzy podłożem a wyhodowanymi warstwami nie jest ostry. Niemniej kolejne warstwy MoTe₂ są już widocznie rozdzielone. Są ciągłe i leżą płasko na sobie. Wysokiej jakości krystalicznej wzrost MoTe₂ na szafirze można przeprowadzać nawet do grubości powyżej 20 ML. W powiększeniu w ramce na Rysunku 4.11 można wskazać położenia poszczególnych atomów świadczące o formowaniu się fazy 2H-MoTe₂. Potwierdzeniem wytworzenia danej fazy MoTe₂ może być wynik spektroskopii Ramana. Na Rysunku 4.12 przedstawiono wynik takiego pomiaru dla próbki UW0997. Występowanie linii w okolicy 172 cm⁻¹ oraz 230 cm⁻¹ świadczy o występowaniu w badanej próbce fazy 2H-MoTe₂ [67, 161].



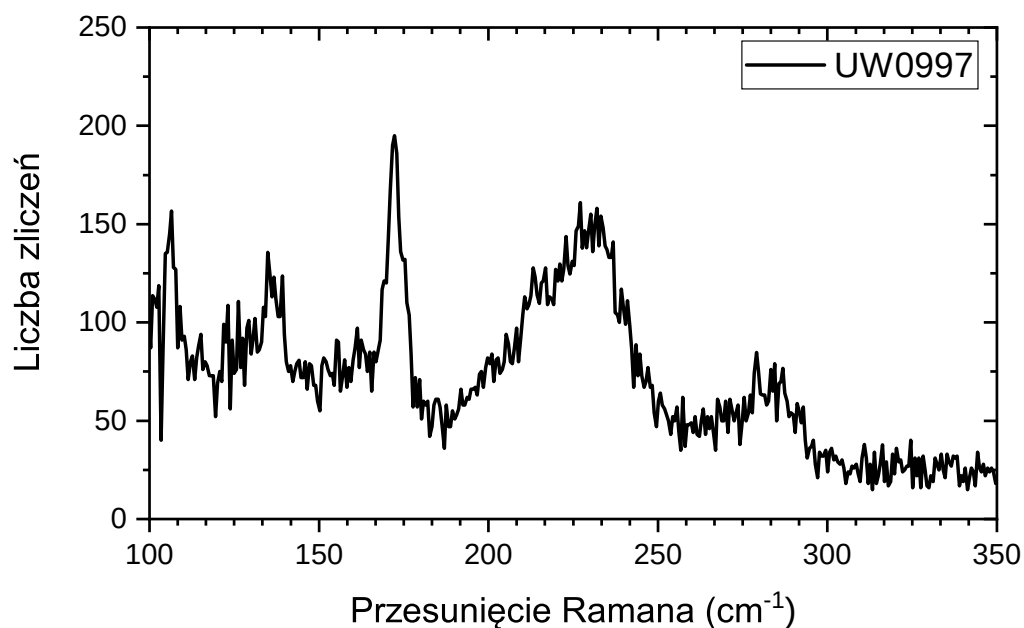
Rysunek 4.10: Obraz RHEED MoTe₂ wyhodowanego na szafirze. Charakterystyczne półokręgi świadczą o polikrystaliczności wyhodowanej warstwy. Próbką UW1601.



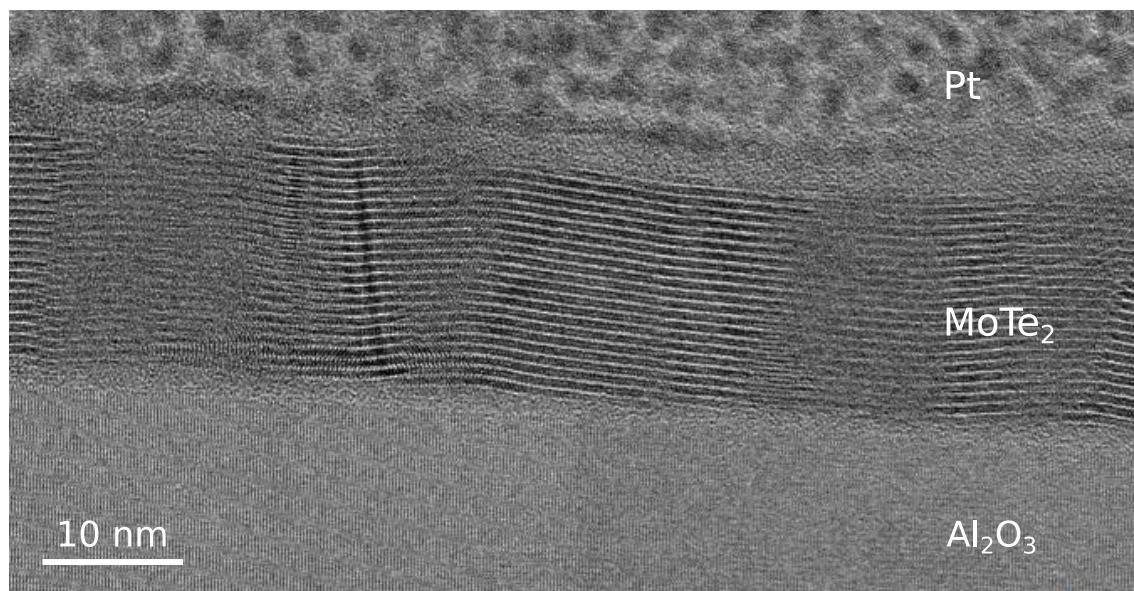
Rysunek 4.11: Obraz STEM próbki UW0997 - MoTe₂ wyhodowanego na szafirze (Al₂O₃). Poza pierwszymi trzema warstwami kolejne warstwy MoTe₂ są wysokiej jakości krystalicznej i leżą płasko na sobie. W białej ramce powiększenie kilku wewnętrznych monowarstw. Zdjęcie STEM: dr hab. Sławomir Kret.

Przedstawione wyniki dyfrakcji RHEED oraz obrazowania TEM bynajmniej nie są ze sobą sprzeczne. Pomimo iż cała próbka ma postać polikryształu, o czym świadczą półokręgi na obrazie RHEED, to w obrębie pojedynczego krystalitu warstwy MoTe₂ obserwowane na zdjęciu STEM cechuje wysoka jednorodność i uporządkowanie. Pośrednią sytuację można zaobserwować na Rysunku 4.13, gdzie przedstawiono obraz STEM próbki UW0997 w skali dziesiątek nanometrów. Na takiej przestrzeni warstwy MoTe₂ są pofalowane i tworzą wyraźne grupy o rozmiarze kilkunastu nanometrów. W obrębie pojedynczej grupy warstwy MoTe₂ są równolegle ułożone na sobie. Sąsiadujące grupy są jednak pochylone względem siebie o niewielki kąt.

Przedstawione w powyższej sekcji wyniki świadczą o tym, że podłoże Al₂O₃ dobrze nadaje się do wzrostu MoTe₂ o grubości przekraczającej kilka monowarstw. Pomimo iż pierwsze warstwy nie są bardzo dobrej jakości, kontynuowanie wzrostu zapewnia wysokie uporządkowanie i formowanie fazy 2H. Natomiast do hodowania wysokiej jakości monowarstw konieczne jest znalezienie innych podłoży.



Rysunek 4.12: Widma spektroskopii Ramana dla próbki UW0997. Obecność linii w okolicy 172 cm^{-1} oraz 230 cm^{-1} świadczy o występowaniu fazy 2H-MoTe_2 . Pobudzenie następowało laserem 532 nm .



Rysunek 4.13: Obraz STEM próbki UW0997 w dużej skali. Na przestrzeni dziesiątek nanometrów warstwy MoTe_2 są pofalowane. Można jednak wyróżnić fragmenty o rozmiarze kilkunastu nanometrów, w których kolejne warstwy są ułożone równolegle do siebie. Zdjęcie STEM: dr hab. Sławomir Kret.

4.1.3 MoTe₂ na podłożu dwuwymiarowym - hBN

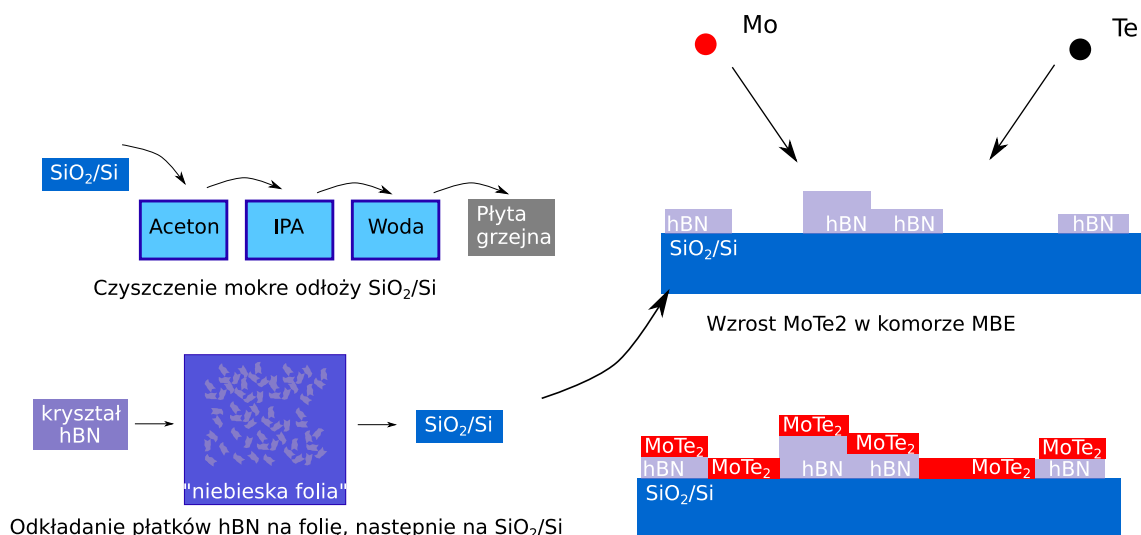
Podłoże hBN oferuje wiele potencjalnych korzyści dla epitaksjalnego wzrostu TMDC. Eksfoliowaną płaszczyznę hBN można uznać za atomowo-gładką, czyli pozbawioną stopni atomowych. Można też oczekiwać braku nienasyconych wiązań [162]. Powyższe cechy powinny wpłynąć na zmniejszenie gęstości zarodkowania, to znaczy zmniejszenie liczby nowych miejsc na podłożu, w których rozpoczynana się wzrost wyp. Spodziewanym trybem wzrostu powinien być zatem wzrost typu warstwa po warstwie. Dodatkowo powinna się zwiększyć dyfuzja adatomów na powierzchni. Kolejnym argumentem za wykorzystaniem hBN jako podłoża do wzrostu warstwowych dichalkogenków metali przejściowych jest sześciokątna struktura krystaliczna hBN. Sprawia to, że jest on kompatybilny z epitaksjalnym wzrostem większości dwuwymiarowych TMDC. Ponadto wysoka stała dielektryczna [163] i chemicznie obojętna powierzchnia hBN tłumi rozpraszanie z naładowanych zanieczyszczeń i fononów podłoża. Powinno to skutkować wyższą ruchliwością oraz zwiększoną gęstością ekscytanów w wyhodowanych warstwach TMDC.

Aktualny stan nauki i techniki nie pozwala wciąż na produkcję dużych monokrystalicznych powierzchni hBN. Aby wyhodować strukturę na monokrystalicznym podłożu azotku boru, konieczne było uprzednie samodzielne przygotowanie takiego podłoża. Wykorzystano do tego proces eksfoliacji hBN z materiału objętościowego i odkładanie niewielkich (rzędu kilkudziesięciu mikrometrów kwadratowych) płatków na powierzchnię SiO₂/Si, która dzięki efektom interferencyjnym pozwala na obserwację bardzo cienkich warstw, nawet o atomowej grubości i nawet wtedy, gdy są przezroczyste. Optymalne warunki występują dla grubości SiO₂, która jest równa około jednej czwartej długości fali światła używanego do obserwacji. Objętościowy kryształ hBN pochodzi od przemysłowego dostawcy HQ Graphene [164].

Schemat czynności prowadzących do przygotowania podłoża hBN przedstawiony został na Rysunku 4.14. Pierwszym krokiem było dokładne oczyszczenie powierzchni podłoża SiO₂/Si. Aby zwiększyć efektywność, a jednocześnie powtarzalność w ramach jednej serii zdecydowano o jednoczesnym oczyszczaniu 5 podłoży o wymiarach 10 mm × 10 mm. Najpierw umieszczono je w dedykowanym koszyku teflonowym, który zanurzono w zlewce wypełnionej acetonem. Tę włożono do myjki ultradźwiękowej na 2 minuty. Następnie powtórzono procedurę z kolejną zlewką wypełnioną alkoholem izopropylowym oraz zlewką wypełnioną wodą dejonizowaną. Po sekwencji czyszczenia podłoży w kąpielach w cieczach umieszczono je na płycie grzejnej o temperaturze 230 stopni Celsjusza celem osuszenia z resztek wody pozostałych po ostatnim kroku czyszczenia mokrego. W tym czasie przygotowano folię z cienkimi warstwami hBN.

Niewielkich rozmiarów kryształ objętościowego azotku boru ułożono na środku kawałka niebieskiej folii adhezyjnej. Następnie folię złożono w połowie w taki sposób, aby odkleić fragment pierwotnego kryształu i przykleić go w sąsiednim miejscu. Sekwencję składania folii i odklejania fragmentu poprzedniego kryształu wielokrotnie powtórzono w taki sposób, aby pokryć możliwie gęsto odpowiednio dużą powierzchnię przygotowanego fragmentu folii.

Następnie wysuszone i ostudzone podłoża SiO₂/Si umieszczono jedno obok drugiego na folii z rozdystrybuowanymi już cienkimi płatkami hBN. Podłoża docisnięto ręcznie do folii i pozostawiono na kilka dni. W tym czasie płatki hBN przyklejają się do podłoża SiO₂/Si. Po kilku dniach oderwano folię, rozrywając płatki hBN i zostawiając ich część na podłożu SiO₂/Si. W ten sposób uzyskano podłoże do wzrostu



Rysunek 4.14: Schemat przygotowania podłoża hBN. Pierwszy etap stanowi mokre czyszczenie podłoża SiO₂/Si. Sekwencję przeprowadza się w myjce ultradźwiękowej, kolejno w kąpeli w acetonie, alkoholu izopropylowym (IPA) i wodzie dejonizowanej. W następnym kroku podłoża wygrzewa się na płycie grzejnej. Po ostudzeniu umieszcza się je na przygotowanej wcześniej folii z rozdystrybuowanym kryształem hBN i pozostawia na kilka dni. Tak uzyskane podłoże hBN/SiO₂/Si umieszcza się w komorze MBE, gdzie następuje wzrost.

MBE. W niektórych źródłach takie podłoże hBN nazywa się wirtualnym podłożem [126] z racji tego, iż materiał azotku boru nie jest materiałem całego podłoża, a wymagana jest obecność pośrednika jakim jest kryształ SiO₂/Si. Po umieszczeniu podłoża na uchwytach i wprowadzeniu ich do komory próżniowej MBE przystąpiono do wzrostu MoTe₂. Należy zwrócić uwagę, że kryształy hBN nie pokrywają jednorodnie i całkowicie całej powierzchni SiO₂/Si, dlatego podczas wzrostu w komorze MBE molekuly Mo i Te osiadają również bezpośrednio na powierzchni SiO₂/Si. Co więcej, kryształy hBN są różnej grubości i mają różne rozmiary powierzchni.

Wygodnym narzędziem do określenia jakości morfologicznej i przykrycia powierzchni hBN przez MoTe₂ jest mikroskop sił atomowych. Szczególnie dobrze sprawdza się przy określaniu pokrycia próbek hodowanych w reżimie grubości poniżej kilku warstw atomowych, gdy widać jeszcze w prześwitach ultra-gładki hBN. W łatwy sposób można wtedy określić pokrycie powierzchni podłoża, dystrybucję kolejnych warstw oraz ich chropowatość. W dalszej części podrozdziału przedstawione zostały obrazy AFM przedstawiające obszar 800 nm × 800 nm. Pozycja i rozmiar skanu zostały wybrane tak, aby widoczne na nich warstwy MoTe₂ znajdowały się wyłącznie w obrębie pojedynczego płatka hBN. Innymi słowy, jeśli nie jest napisane inaczej, poziomem bazowym na przedstawionych obrazach jest podłoże hBN. Oczywiście atomy Mo i Te osiadają również na powierzchni SiO₂ nieprzykrytej płatkami hBN, jednak chropowatość SiO₂ nie pozwoliła na efektywną obserwację wyhodowanych na nim monowarstw MoTe₂.

Jak w przypadku każdej epitaksji tak i w przypadku wzrostu MoTe₂/hBN dobór warunków wzrostu jest krytyczny dla otrzymania kryształów wysokiej jakości. Obraz 4.15 a) przedstawia wzrost próbki UW1549 w niskiej temperaturze oraz stosunkowo niskim strumieniu Te. Należy zaznaczyć, że wyznaczenie stosunku strumienia Mo

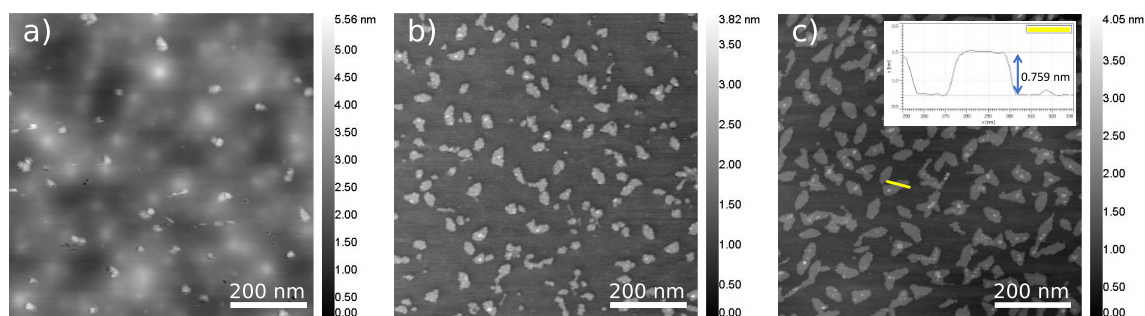
do strumienia Te jest trudne ze względu na bardzo niski strumień molekuł Mo. Standardową metodą pomiaru strumieni wiązek molekularnych jest pośredni pomiar ciśnienia przez niezależny próżniomierz (głowicę Bayarda-Alperta). Umieszczając go na drodze wiązki molekuł ocenia się jej strumień na podstawie wartości ciśnienia. W przypadku pomiaru strumienia Mo taką metodą otrzymana wartość jest trudna do wyróżnienia z tła. Otrzymany wynik nie może więc być traktowany jednoznacznie. Aby wyznaczyć stosunek strumieni Mo:Te skorzystano z innej metody pośredniej opisanej poniżej.

W przypadku wzrostu CdTe na podłożu GaAs dla danego strumienia Te prędkość wzrostu jest dobrze określona. Dla próbek o grubości kilkuset nanometrów można ją ocenić in-situ na podstawie odbicia i interferencji światła białego. Można więc przyjąć, że dla danych parametrów źródła Te grubość warstwy hodowanego tellurku w danym czasie jest znana. Dla wartości mocy grzałki źródła telluru bliskiej 380 stopni, takiej jak w przypadku próbki UW1549, prędkość wzrostu CdTe wynosi około 1 mikron na godzinę. Oznacza to, że przy temperaturze źródła Te bliskiej 380 stopni w ciągu 12 godzin można wyhodować 12 mikronów tellurku, jeśli tylko zapewni się wystarczający strumień kationów. Z kolei na podstawie wcześniejszej kalibracji prędkości wzrostu MoTe₂ wiadomo, że przy zadanych parametrach źródła Mo, tu 115 W, czas wzrostu 1 monowarstwy wynosi 12 godzin. To oznacza wzrost około 0.7 nm molibdenku w tym czasie. Stosunek podanych wyżej grubości, czyli 12 μm / 0.7 nm odpowiada stosunkowi strumieni Mo:Te.

Zgodnie z tą procedurą, w przypadku opisywanym na Rysunku 4.15 a) stosunek strumienia Mo do Te wynosi około 1:17000. Na powierzchni formują się tak małe ziarna, że trudno określić ich właściwości krystaliczne. Zachowując taką samą ilość materiału, czyli utrzymując taką samą moc źródła Mo oraz czas wzrostu, ale zwiększając strumień Te około 4-krotnie oraz podnosząc temperaturę podłoża o 50 stopni, otrzymano wyraźne ziarna MoTe₂, co pokazano na Rysunku 4.15 b) dla próbki UW1550. Kontrast między MoTe₂ a hBN jest wysoki. Wyspy są od siebie dobrze oddzielone. Prowadzi to do pytania, co się stało z atomami Mo przy niższej temperaturze wzrostu, w przypadku wzrostu próbki UW1549. Gdyby weszły w skład choćby małych ziaren MoTe₂, raczej zostałyby wykryte przez AFM. Pozostają więc dwie możliwości - molekuły Mo nie znajdując jąder nukleacji, odparowały w postaci cząsteczek MoTe₂ lub podobnych, albo wtopiły się w ziarna metalicznego Mo, które mogły być znacznie trudniejsze do wykrycia niż MoTe₂, ze względu na mniejszą wysokość.

Zachowując powyższe warunki wzrostu i zwiększając dwukrotnie czas wzrostu, zaobserwowano powiększanie się ziaren. Skan AFM próbki UW1553 pokazano na Rysunku 4.15 c). Wyspy miejscami łączą się ze sobą powiększając obszar ciągłego przykrycia podłoża. Analizując przekrój przez wybrane ziarno MoTe₂ (insert na Rysunku 4.15 c)) można zauważyć, że jest ono płaskie, a jego grubość wynosi 0.759 nm, co odpowiada jednej monowarstwie tego materiału [55]. Na niektórych ziarnach można zauważyć wyraźne białe punkty. Są to załączki drugiej monowarstwy MoTe₂, mimo że sporo jeszcze brakuje do zapełnienia pierwszej warstwy.

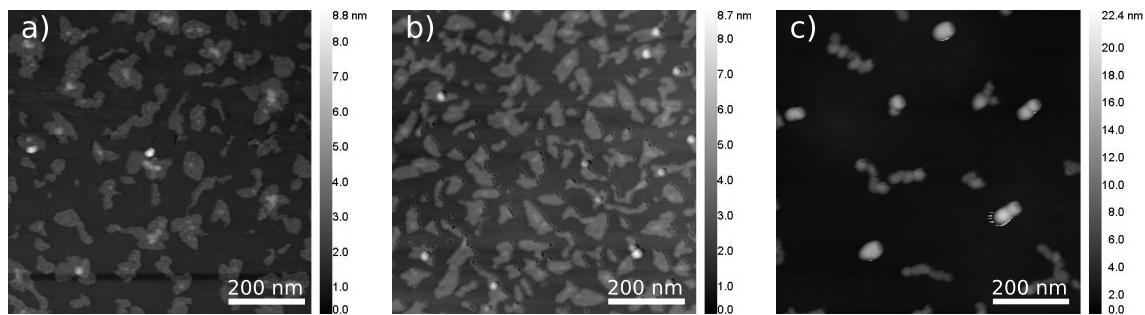
Ostatni skan na Rysunku 4.15 daje nadzieję na dobrej jakości wzrost MoTe₂/hBN. Pożądane jest jednak powiększanie rozmiarów wysp, zamiast tworzenia nowych, w kolejnych miejscach nukleacji oraz wypełnienie pierwszej warstwy, zanim zacznie się wzrost drugiej. Rozpoczęto poszukiwania parametrów, które mogłyby zapewnić taki rezultat. Z doświadczenia zdobytego podczas wzrostu MoTe₂ na podłożu



Rysunek 4.15: Obrazy AFM MoTe_2 hodowanego na hBN - zestaw 1 - temperatura, strumień telluru i czas wzrostu. a) Wzrost próbki UW1549 przeprowadzony w zbyt niskiej temperaturze i w zbyt niskim strumieniu Te. b) Zwiększając temperaturę wzrostu próbki UW1550 oraz podnosząc strumień molekuł Te, można dostrzec wyraźne ziarna MoTe_2 . c) Wydłużenie czasu wzrostu próbki UW1553 dwukrotnie skutkuje rozrastaniem się wysp. Wyspy mają wysokość dokładnie jednej monowarstwy MoTe_2 . Pomiar AFM - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

GaAs wyciągnięto wnioski, że wygrzewanie próbki po wzroście pomaga osiągnąć wyższą jakość krystaliczną hodowanej warstwy. Interpretacja jest taka, że zwiększając energię wewnętrzną adatomów, umożliwia się im łatwiejszą migrację po powierzchni podłoża. Zdecydowano się zatem podjąć próbę realizacji podobnej procedury w przypadku MoTe_2/hBN . Kolejne obrazy na Rysunku 4.16 pokazują skany AFM następujących próbek wygrzewanych w różnych temperaturach po wzroście. Na Rysunku 4.16 a) przedstawiona została próbka UW1556. Wygrzano ją do temperatury o około 70 stopni wyższej niż temperatura wzrostu. Można zauważyć, że poszczególne ziarna mają zaokrąglone krawędzie i zaczynają być bardziej wypukłe. Rozmiary poszczególnych wysp rzeczywiście zwiększają się w porównaniu do analogicznej próbki niewygrzewanej (UW1553 z Rysunku 4.15 c)). Postanowiono zatem zwiększyć ilość materiału, wydłużając czas wzrostu o 30% oraz podnieść temperaturę wygrzewania o dodatkowe 200 stopni. Efekt wzrostu próbki UW1559 i następnie jej wygrzewania przedstawiono na Rysunku 4.16 b). Krawędzie ziaren są jeszcze bardziej obłe. Rozmiary pojedynczych wysp nie powiększyły się wyraźnie, mimo iż przykrycie powierzchni jest większe. W kolejnym kroku zdecydowano ponownie zwiększyć zarówno czas wzrostu, tym razem o 50% oraz temperaturę wygrzewania o 100 stopni. W skrajnym przypadku próbki UW1561, której skan AFM pokazano na Rysunku 4.16 c), materiał tworzy meandryczne podłużne wyspy dalekie od bycia płaskimi. Podobny efekt można rzeczywiście zaobserwować w literaturze dla wzrostu MoTe_2 na podłożu MoS_2 [76]. Interpretujemy te efekty jako wynik sublimacji Te w wyższych temperaturach, pomimo ciągłej ekspozycji podłoża na strumień Te.

Szukając dalej optymalnych parametrów wzrostu, poprzez których kontrolę można poprawić jakość końcowej warstwy, uwagę ponownie zwróciła temperatura wzrostu. Intuicyjnie wyższa temperatura powinna wspomóc migrację adatomów na powierzchni i pozwolić uzyskać gładką warstwę. Przeprowadzono zatem serię wzrostów w coraz wyższych temperaturach, przybliżając się przy okazji czasem wzrostu do takiego, który daje w rezultacie monowarstwę. Kalibrację czasu wzrostu wykonano w poprzednich badaniach podczas wzrostów MoTe_2 na podłożu GaAs. Próbek w poniższej serii zdecydowano nie wygrzewać po wzroście. Kolejne obrazy AFM warstw

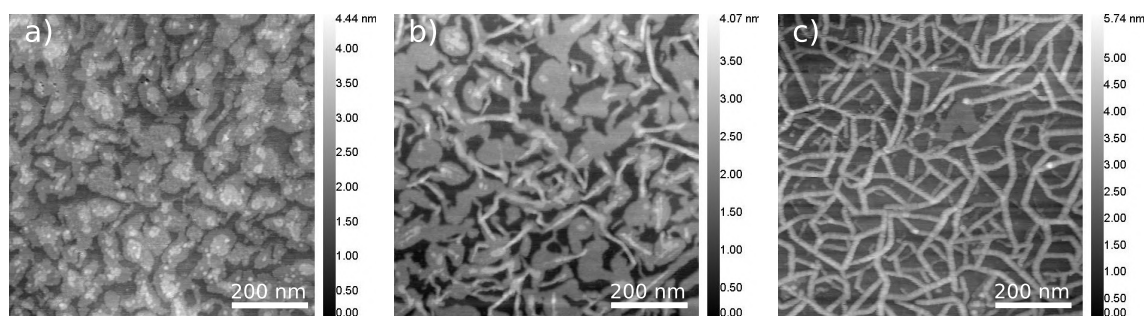


Rysunek 4.16: Obrazy AFM MoTe₂ hodowanego na hBN - zestaw 2 - wygrzewanie. Kolejne wygrzewania w wyższych temperaturach powodują zaoblanie się krawędzi ziaren MoTe₂, doprowadzając do uformowania się wypukłych meandrycznych struktur. Na obrazach a) - c) przedstawiono kolejno próbki UW1556, UW1559 oraz UW1561. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

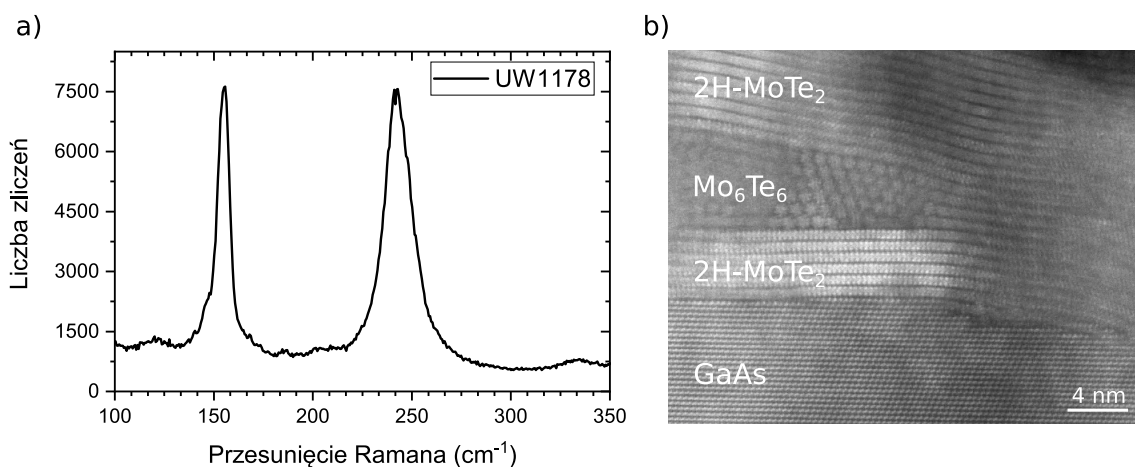
MoTe₂ hodowanych w coraz wyższych temperaturach przedstawiono na Rysunku 4.17. Na Rysunku 4.17 a) przedstawiono skan AFM próbki UW1577. Warunki wzrostu są takie, jak dla dotychczas najlepszej próbki przedstawionej na obrazie 4.15 b). Zwiększono natomiast 4 krotnie czas wzrostu. Ziarna łączą się ze sobą, tworząc ciągle obszary o dużej powierzchni. Niestety w tych warunkach wzrostu MoTe₂ ma tendencję do formowania drugiej i trzeciej monowarstwy, zanim w pełni pokryje powierzchnię podłoża hBN. Na Rysunku 4.17 b) przedstawiono skan powierzchni próbki UW1581. Tutaj temperatura wzrostu została podniesiona o 30 stopni względem poprzedniego przypadku. Pozostałe parametry utrzymano takie same. Na skanie AFM można wyróżnić obszary o gładkich powierzchniach przeplatanych strukturami jednowymiarowymi. Nie pozwoliło to jednak osiągnąć pełniejszego pokrycia monowarstwy. Na końcu spektrum testowanej temperatury przedstawiono wzrost w temperaturze o 70 stopni wyższej niż w pierwszym przypadku. Odpowiadający obraz AFM próbki UW1579 przedstawiony jest na Rysunku 4.17 c). Obserwujemy na nim sieć jednowymiarowych obiektów, pewnego rodzaju nanodrutów molibdenowo tellurowych. Prawie nie widać śladu gładkich wysp MoTe₂. Podobny efekt pokazano w literaturze dla MoTe₂ hodowanego na grafenie [21, 165].

Z powyższych obserwacji można wyciągnąć wniosek, że podniesiona temperatura wzrostu nie wspomaga formowania gładkiej powierzchni. Niemniej otrzymane struktury wydają się interesujące i szczególnie próbka z gęszczem jednowymiarowych drutów zachęca do dalszych badań. Wyprowadzona wstępna hipoteza jest taka, że obserwowane druty są formą związku Mo₆Te₆ [165, 166], który ma postać łańcuchów cząstek. Za taką hipotezą przemawiają wyniki dla próbki tellurku molibdenu UW1178 hodowanej na podłożu GaAs w wysokiej temperaturze. Na Rysunku 4.18 a) przedstawiono widmo spektroskopii Ramana tej próbki. Pozycję linii 155 cm⁻¹ przypisuje się właśnie związkowi Mo₆Te₆ [161] natomiast 243 cm⁻¹ fazie 2H-MoTe₂. Tę interpretację potwierdza obserwacja obrazów STEM pokazana na Rysunku 4.18 b). Widać tam, że w wysokich temperaturach warstwa 2H-MoTe₂ przekształca się miejscami w charakterystyczne gwiazdki Mo₆Te₆.

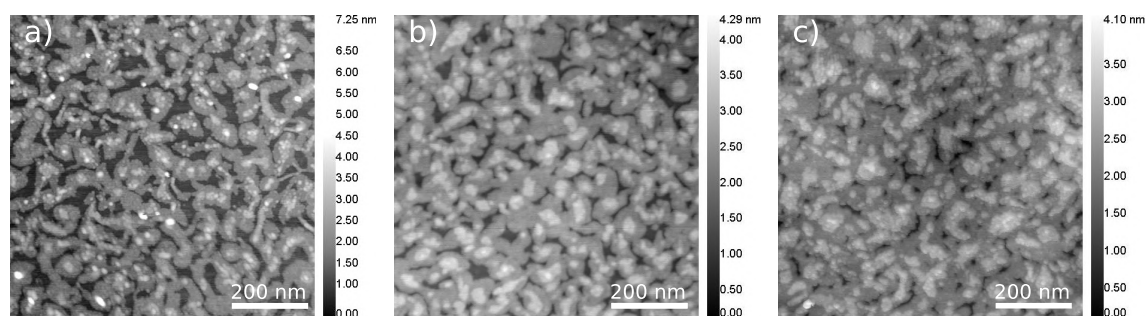
Kolejnym parametrem, któremu postanowiono poświęcić więcej uwagi, był strumień molekularny telluru. Z doświadczenia nabytego podczas wzrostów innych systemów TMDC okazało się, że gładkość ich powierzchni poprawia się, jeśli wzrost przeprowadza się w znacznym nadmiarze strumienia chalcogenu. Interpretacja tego



Rysunek 4.17: Obrazy AFM MoTe_2 hodowanego na hBN - zestaw 3 - różne temperatury wzrostu. a) Wzrost próbki UW1577 przeprowadzony w standardowej dotychczas ustalonej temperaturze. b) Wzrost próbki UW1581 w temperaturze wyższej o 30 stopni, powoduje formowanie się zarówno płaskich obszarów wyspowych, jak i struktur jednowymiarowych - drutów. c) Zwiększenie temperatury wzrostu próbki UW1579 o kolejne 40 stopni skutkuje formowaniem się na powierzchni siatki struktur jednowymiarowych. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.



Rysunek 4.18: Wyniki sugerujące formowanie się wielu faz tellurku niklu podczas wzrostu $\text{MoTe}_2/\text{GaAs}$ w wysokich temperaturach - próbka UW1178. a) Widmo spektroskopii Ramana. Widoczne linie w okolicy 155 cm^{-1} oraz 243 cm^{-1} sugerują jednoczesne występowanie fazy Mo_6Te_6 oraz 2H [161]. Pobudzenie następowało laserem 532 nm. Czas ekspozycji 30 s. b) Obraz z mikroskopu STEM. Warstwy MoTe_2 w fazie 2H przechodzą płynnie w fazę Mo_6Te_6 w postaci gwiazdek. Pomiar spektroskopii Ramana - Autor, zdjęcie STEM - dr hab. Sławomir Kret.

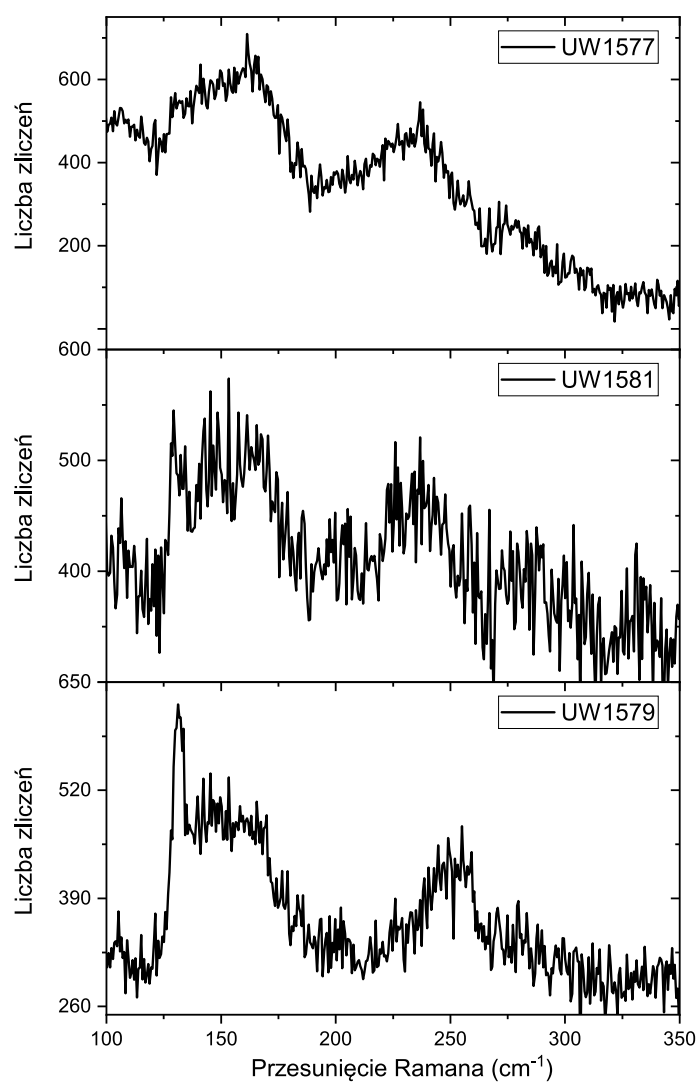


Rysunek 4.19: Obrazy AFM MoTe₂ hodowanego na hBN - zestaw 4 - strumień telluru i czas wzrostu. Wpływ zwiększenia strumienia Te na gładkość warstwy można zaobserwować porównując próbki UW1583 oraz UW1584 przedstawione kolejno na obrazach a) i b). Obraz c) próbki UW1585 przedstawia rezultat wzrostu o grubości nominalnie przekraczającej monowarstwę i w wysokim strumieniu Te. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

faktu jest taka, że w standardowych temperaturach wzrostu związków TMDC molekuly metalu przejściowego osadzają się na relatywnie chłodnym podłożu prawie w 100%. Z kolei molekuly chłogenu z łatwością odparowałyby z podłoża o takiej temperaturze, gdyby nie tworzyły wiązań z innymi molekulami na powierzchni. Zapewniając nadmiar molekul chłogenu, po pierwsze, maksymalizuje się wykorzystanie atomów metalu przejściowego do formowania powierzchni hodowanego kryształu. Po drugie, na bieżąco uzupełnia się potencjalne niedobory atomów chłogenu spowodowane wysoką temperaturą podłoża. Zwykle wzrosty TDMC przeprowadza się w strumieniu molekul chłogenu co najmniej kilkadziesiąt tysięcy razy większym niż strumień molekul metalu przejściowego. Kolejnym krokiem optymalizacji wzrostu MoTe₂ na podłożu hBN było zwiększenie strumienia telluru. Na Rysunkach 4.19 a) i 4.19 b) przedstawiono skany próbek kolejno UW1583 i UW1584. Druga z nich została wyhodowana w około trzykrotnie większym strumieniu Te niż pierwsza. Można dostrzec, jak wyraźnie strumień Te pomógł zwiększyć gładkość warstwy, wypełniając jednocześnie część luk w pierwszej monowarstwie MoTe₂. Wciąż jednak pozostają obszary podłoża nieprzykryte materiałem, za to formują się druga i trzecia warstwa MoTe₂. Ostatnim już krokiem było zwiększenie ilości materiału na tyle, aby wywołać przykrycie podłoża MoTe₂ nawet kosztem formowania się kolejnych warstw atomowych (Rysunek 4.19 c), próbka UW1585). Pokrycie jest wysokie, warstwa jest prawie ciągła.

Techniką pomagającą określić fazę wyhodowanego MoTe₂ jest potencjalnie spektroskopia Ramana, która daje w wyniku różne widma dla różnych form MoTe₂ [167]. Pomiar przeprowadzone na wytworzonych próbkach MoTe₂/hBN nie były jednak konkluzywne. Na Rysunku 4.20 przedstawiono widma spektroskopii Ramana dla próbek przedstawionych na skanach AFM z Rysunku 4.17. Plamka pobudzająca obejmowała obszar pojedynczego płatka hBN. Na widmach można zaobserwować bardzo szerokie linie lub zespół linii, co świadczy o jednoczesnym występowaniu różnych faz w obrębie jednej próbki [161]. Podobne efekty zaobserwowano dla wszystkich wytworzonych próbek MoTe₂/hBN.

Wytworzone próbki MoTe₂/hBN zmierzono również przy użyciu niskotemperaturowej fotoluminescencji. W zakresie spektralnym bliskim przerwie energetycznej monowarstwy MoTe₂ nie zaobserwowano jednak sygnału pochodzącego od żadnej



Rysunek 4.20: Widma Ramana dla próbek MoTe₂/hBN hodowanych w różnych temperaturach. Kolejność widm odpowiada kolejności obrazów na Rysunku 4.17. Szerokie linie świadczą o współwystępowaniu różnych faz krystalicznych w obrębie pojedynczej próbki. Pobudzanie następowało laserem 532 nm.

wyhodowanej próbki dwutellurku molibdenu. Prawdopodobnie istnieją inne kanały nieradiacyjnych przejść uniemożliwiające obserwację optycznej przerwy energetycznej. Przejścia nieradiacyjne mogą być związane z defektami w strukturze MoTe₂ lub współistnieniem różnych faz lub występowaniem zeroprzerwowych stanów krawędziowych. Innym wytłumaczeniem może być fakt, że cienkie warstwy MoTe₂ szybko degradują się w warunkach normalnych, co uniemożliwia efektywną obserwację przerwy energetycznej przy użyciu metod optycznych.

Przedstawiony w powyższym podrozdziale wzrost MoTe₂ na hBN skutkuje uzyskaniem różnych struktur w zależności od warunków wzrostu. Możliwe jest uzyskanie sieci obiektów quasi-jednowymiarowych oraz gładkiej warstwy o pokryciu bliskim pojedynczej monowarstwie. Przetestowane parametry wygrzewania próbek po wzroście oraz stosowanie różnych temperatur wzrostu nie przynosiło rezultatu wygładzenia MoTe₂ ani zwiększenia pokrycia pierwszej monowarstwy. Wyraźną poprawę gładkości przynosi zwiększenie strumienia telluru podczas wzrostu.

W powyższym podrozdziale przedstawiono procedury wzrostów i omówiono charakteryzację warstw MoTe₂ hodowanych na różnych podłożach. Z sukcesem udało się wyhodować MoTe₂ w fazie 2H o kontrolowanej grubości 2 monowarstw na podłożu GaAs(111), a następnie przykryć je warstwą zabezpieczającą Al, utleniającą się do tlenku glinu. Wysoką jakość krystaliczną wyhodowanych warstw MoTe₂ można obserwować na zdjęciach STEM oraz obrazach RHEED. Własności transportowe MoTe₂ zabezpieczonego tlenkiem glinu są zachowane przez wiele tygodni ekspozycji na warunki normalne. W powyższym rozdziale pokazano również realizację wzrostu wielu warstw MoTe₂ na szafirze. Przedstawione wyniki spektroskopii Ramana sugerują występowanie czystej fazy 2H. Wzrost MoTe₂ na hBN pozwala na otrzymanie różnych struktur zależnie od warunków wzrostu. Możliwe jest otrzymanie sieci kwazi-jednowymiarowych obiektów, jak i gładkiej warstwy zbliżonej pokryciem do pojedynczej monowarstwy.

Kontrola fazy MoTe₂ poprzez warunki wzrostu jest trudna. Ze wszystkich przeprowadzonych wzrostów MoTe₂ na różnych podłożach, w różnych warunkach zwykle krystalizowała faza 2H. Identyfikowano ją przy użyciu mikroskopii TEM oraz spektroskopii Ramana. W niektórych przypadkach, jak wzrost na podłożu hBN uzyskiwano mieszanke faz MoTe₂ objawiającą się jako zbiór wielu linii w widmie Ramana.

4.2 MoSe₂

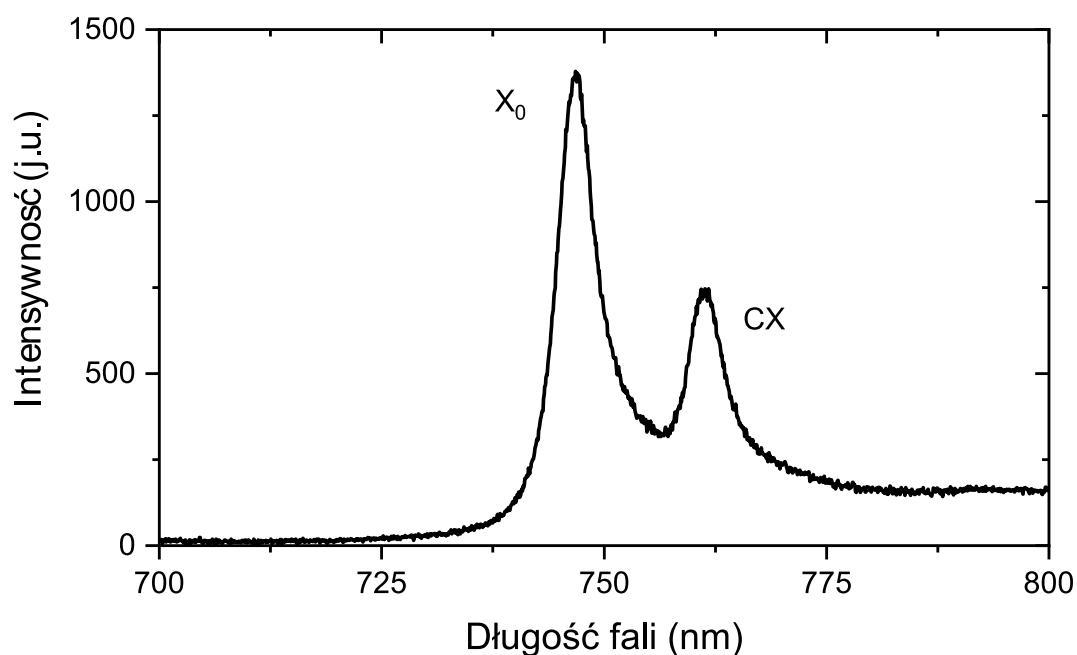
Dwuselenek molibdenu jest interesujący głównie z powodu swoich właściwości optycznych. W laboratorium epitaksji z wiązek molekularnych Uniwersytetu Warszawskiego przetestowano wiele podłoży do wzrostu epitaksjalnego MoSe₂. Sprawdzono takie krysztaly jak Al₂O₃, SiO₂/Si, SCAM (tlenek magnezowo-glinowo-skandowy ScAlMgO₄) oraz grafen. Żadne z tych podłoży nie pozwoliło uzyskać wysokiej jakości krystalicznej MoSe₂, które pozwoliłoby zaobserwować silną luminescencję o wąskich spektralnie liniach ekscytonowych. W poszukiwaniach kolejnych podłoży potencjalnie nadających się do wzrostu MoSe₂ natrafiono na podłoże hBN. W tabeli na Rysunku 4.21 zawarto próbki MoSe₂ wytworzone przez Autora na podłożu hBN i przedstawione w poniższej sekcji. Opisana została procedura wytwarzania MoSe₂, która pozwoliła na uzyskanie rekordowo dobrych właściwości optycznych. Przetestowano także zabezpieczanie monowarstwy dwuselenku molibdenu cienką warstwą tlenku glinu oraz jej wpływu na pomiar fotoluminescencji. Przy tej okazji powrócono do tematu wzrostu MoTe₂ i sprawdzono, czy warstwa AlO_x chroni efektywnie monowarstwę MoTe₂, pozwalając na badania emisji światła z tellurku molibdenu.

Monokrystaliczne podłoża azotku boru o dużej powierzchni nie są dostępne komercyjnie. Takie podłoże należało wytworzyć samodzielnie poprzez eksfoliację płatków hBN z formy objętościowej, a następnie ich dystrybucję na podłożu SiO₂/Si pełniące rolę nośnika dla krysztalów hBN. Szczegóły procedury przygotowywania podłoża hBN zostały opisane na początku sekcji 4.1.3 dotyczącej wzrostu MoTe₂ na tym podłożu. Płaszczyzna hBN w obrębie pojedynczego płatka jest atomowo-gładka, czyli pozbawiona stopni atomowych. W połączeniu z sześciokątną strukturą powierzchni hBN daje to świetne warunki krystalograficzne do wzrostu związków TMDC. Poza tym, dzięki wysokiej stałej dielektrycznej oczekuje się od podłoża hBN ekranowania naładowanych defektów i fononów z podłoża SiO₂/Si, co w konsekwencji może skutkować wyższą ruchliwością oraz zwiększoną gęstością ekscytonów w wyhodowanych warstwach TMDC.

Procedura wzrostu monowarstwy MoSe₂ na podłożu hBN była następująca. Po umieszczeniu podłoża w komorze wzrostu, rozpoczęto proces wygrzewania w strumieniu Se. Temperatura wygrzewania osiągnęła około 700 stopni i była utrzymywana przez 10 minut. Następnie podłoże chłodziło się poprzez radiację do temperatury wzrostu 220 stopni Celsjusza, którą ustabilizowano przy pomocy grzałki podłoża i regulatora PID. Prędkość wzrostu została dobrana tak, że monowarstwa MoSe₂ wyrasta w czasie około 15 godzin. Po osiągnięciu pożądanej temperatury rozpoczęto pierwszą część wzrostu MoSe₂ trwającą 5 h. Po tym czasie ponownie przeprowadzono wygrzewanie, w taki sam sposób jak opisano na początku akapitu. Procedurę

Numer próbki	Jaki efekt obrazuje próbka
UW1355	Populacja kolejnych monowarstw zgodna z rozkładem Poissona
UW1761 „z Al”	Ochronny wpływ przykrycia glinem
UW1761	Referencja do próbki UW1761 „z Al”
UW1794	Fotoluminescencja MoSe ₂

Rysunek 4.21: Tabela próbek MoSe₂ na podłożu hBN wyhodowanych przez Autora i opisanych w rozprawie. Podział ze względu na efekt, jaki obrazuje próbka.

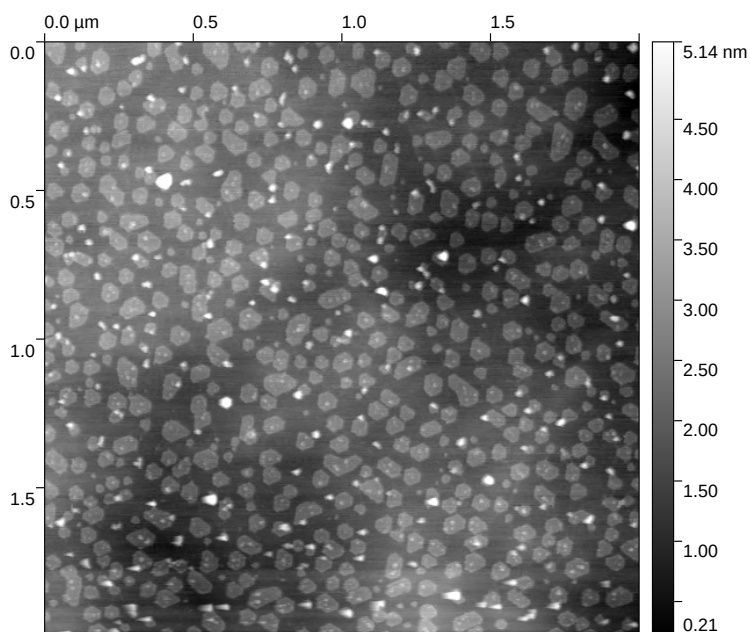


Rysunek 4.22: Fotoluminescencja próbki UW1794 MoSe₂/hBN. Widoczne ostre i rozdzielone spektralnie linie ekscytonowe świadczą o dobrej jakości próbki. Linia o długości fali 763 nm pochodzi od ekscytonu neutralnego (X_0), a 747 nm od ekscytonu naładowanego (XC). Pomiar przeprowadzono w temperaturze 10 K. Pobudzenie próbki następowało laserem o długości fali 532 nm. Czas ekspozycji wynosił 20 s.

wygrzewania i wzrostu trwającego 5 h powtórzono jeszcze dwukrotnie, łącznie 3 razy. Po ostatniej sekwencji wzrostu nastąpiło jeszcze jedno wygrzewanie, taką samą procedurą jak poprzednio. W konsekwencji otrzymanie próbki wymagało procedury wzrostu trwającej blisko dobę. Oprogramowanie sterujące maszyną do epitaksji pozwala na szczęście napisać listę instrukcji kolejnych etapów wzrostu i pozostawić ją na noc.

Wyniki pomiarów fotoluminescencji próbki UW1794 w temperaturze 10 K przedstawiono na Rysunku 4.22. Pobudzenie następowało laserem o długości fali 532 nm, czas ekspozycji wynosił 20 sekund. Dla długości fali w okolicy 763 nm zaobserwowano ostrą linię utożsamianą z neutralnym ekscytonem (X_0) występującym w monowarstwie MoSe₂. Linia w okolicy 747 nm pochodzi od ekscytonu naładowanego (XC). Obydwie linie są bardzo wąskie oraz wyraźnie rozdzielone, co nie było wcześniej obserwowane dla TMDC hodowanych w innych laboratoriach MBE.

Kluczowym elementem sukcesu okazało się nie tylko odpowiednie podłoże, ale też skomplikowana procedura wzrostu. Argumenty za jej elementami są następujące. Po pierwsze zauważono, że im prędkość wzrostu jest niższa, tym pokrycie pierwszą monowarstwą jest większe. Z tego powodu zdecydowano się przeprowadzić wzrost MoSe₂ dla źródła molibdenu skalibrowanego tak, że czas wzrostu monowarstwy wynosił około 15 godzin. Drugim istotnym elementem procedury wzrostu, który poprawił jakość MoSe₂ były sekwencje wygrzewania w ultra wysokiej próżni (rzędu 10^{-9} mbar) w wysokiej temperaturze (rzędu 700 stopni) w strumieniu seleniu. Wygrzewanie MoSe₂ na kilku etapach procesu wzrostu, odpowiadającym około 0.3 ML, znacznie zmniejszyło ilość materiału formującego drugą i trzecią monowarstwę. W rezultacie znacznie wygładziło to powierzchnię pierwszej monowarstwy. Korzystny wpływ wysokiego



Rysunek 4.23: Obraz AFM próbki UW1794. Większość powierzchni podłoża przykryte jest monowarstwą MoSe_2 . Jasne punkty to prawdopodobnie ziarna metalicznego molibdenu albo zniszczone/przegrzane kolejne warstwy MoSe_2 . Pomiar AFM - mgr Rafał Bożek, przetworzenie i analiza obrazu - Autor.

strumienia chalcogenu na jakość wytwarzanych TMDC obrazowano już dla próbek MoTe_2 przedstawionych na Rysunku 4.19.

Na Rysunku 4.23 przedstawiono skan AFM o rozmiarze $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ próbki UW1794. Większość powierzchni hBN jest przykryta monowarstwą MoSe_2 . Druga warstwa występuje tylko w śladowych ilościach. Jasne punkty na mapie AFM to prawdopodobnie wytrącenia metalicznego molibdenu bądź załączki kolejnych warstw MoSe_2 , które uległy zniszczeniu na skutek wygrzewania w wysokiej temperaturze.

W poprzedniej sekcji dotyczącej MoTe_2 przedstawiono przykrycia zabezpieczające warstwę przed czynnikami zewnętrznymi. Zaznaczono tam, że dobrym przykryciem dla próbek o potencjale w zastosowaniach optycznych może być tlenek glinu, gdyż jest przezroczysty w szerokim zakresie spektralnym. Rezultaty przykrycia warstwą AlO_x próbek MoTe_2 wyhodowanych na GaAs świadczyły o zachowaniu ich właściwości transportowych przez wiele tygodni. Poniżej przedstawiono efekty takiego zabezpieczenia zastosowaną do monowarstwy MoSe_2 wytworzonej na podłożu hBN.

Realizację tego pomysłu przeprowadzono w taki sposób, że kwadratowe podłoże SiO_2/Si z naniesionymi płatkami hBN przełamano na pół i tak umieszczono w holderze załadowanym do komory MBE. Po wzroście MoSe_2 procedurą opisaną w poprzednich paragrafach schłodzono próbkę do temperatury pokojowej i przykryto tymczasowo amorficznym Se. Następnie próbkę wyjęto z układu MBE, jedną połówkę przełożono na oddzielny holder i z powrotem umieszczono obydwie w komorze II-VI. Obydwie połówki podgrzano tak, żeby warstwa ochronna Se uległa sublimacji. Jedną połówkę po wyjęciu z układu MBE schowano do pudełka - posłużyła jako próbka referencyjna, drugą umieszczono w komorze III-V w celu napylenia cienkiej warstwy Al. Po wyjęciu z próżni warstwa Al zamieniła się w warstwę AlO_x . W re-

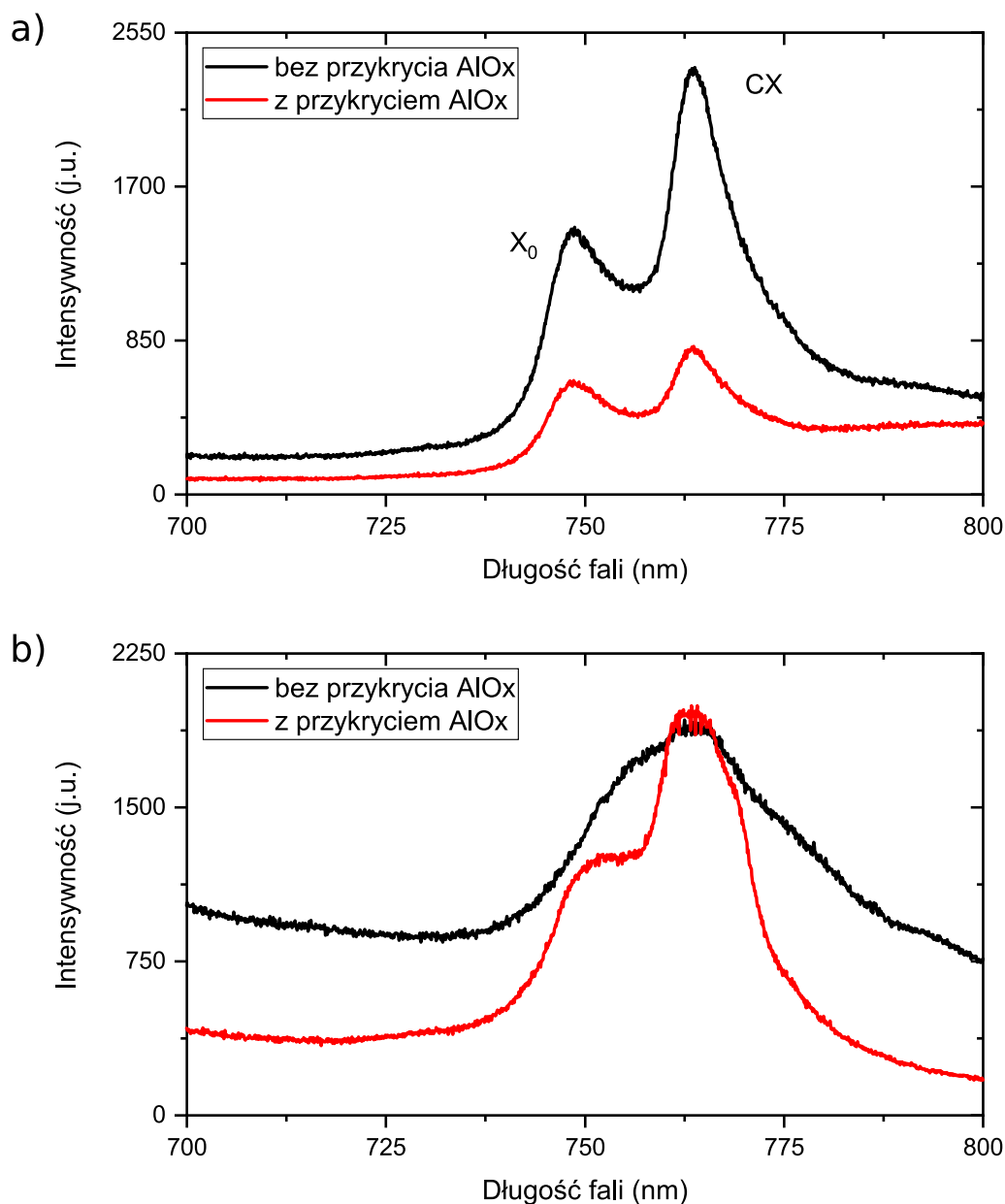
zultacie uzyskano dwie nominalnie identyczne próbki, z tym że jedna ma dodatkowo warstwę zabezpieczającą AlO_x. Obydwie próbki otrzymały numer UW1761, przy czym próbkę przykrytą glinem oznaczono dopiskiem „z Al”.

Po uzyskaniu takich dwóch próbek zmierzono ich fotoluminescencję w temperaturze 10 Kelwinów. Wyniki przedstawiono na Rysunku 4.24 a). Krzywą w kolorze czarnym wykreślono sygnał fotoluminescencji dla próbki UW1761 nieprzykrytej warstwą ochronną. Czerwona krzywa pokazuje wynik dla próbki przykrytej 5 nm AlO_x. Obydwie próbki wykazują silne linie ekscytonowe dobrze odseparowane od siebie spektralnie. Widać, że możliwy jest pomiar fotoluminescencji przez warstwę AlO_x, jednak sygnał takiej próbki jest około trzykrotnie słabszy. Za ten fakt odpowiedzialne jest prawdopodobnie domieszkowanie warstwy MoSe₂ przez tlenek glinu [168]. Niemniej dla obydwu próbek widoczne jest wysokiej jakości widmo optyczne. Na Rysunku 4.24 b) przedstawiono wyniki takiego samego pomiaru, ale przeprowadzonego po wcześniejszym pobycie obydwu próbek w zlewce z wodą przez tydzień. Taka sytuacja symulowała ekspozycję na wysoką wilgotność. Sygnał luminescencji dla obydwu próbek spadł znacznie. Próbka niezabezpieczona warstwą AlO_x wykazuje bardzo szeroki sygnał luminescencji. Niemożliwe jest wyraźne rozdzielanie linii ekscytonu neutralnego i naładowanego. Natomiast w przypadku próbki przykrytej tlenkiem glinu wciąż możliwa jest obserwacja rozdzielonych spektralnie linii. Ich rozdzielczość znacznie spadła, jednak możliwe jest rozdzielanie dwóch składowych pików ekscytonowego. Oznacza to, że warstwa AlO_x spełnia swoją ochronną rolę.

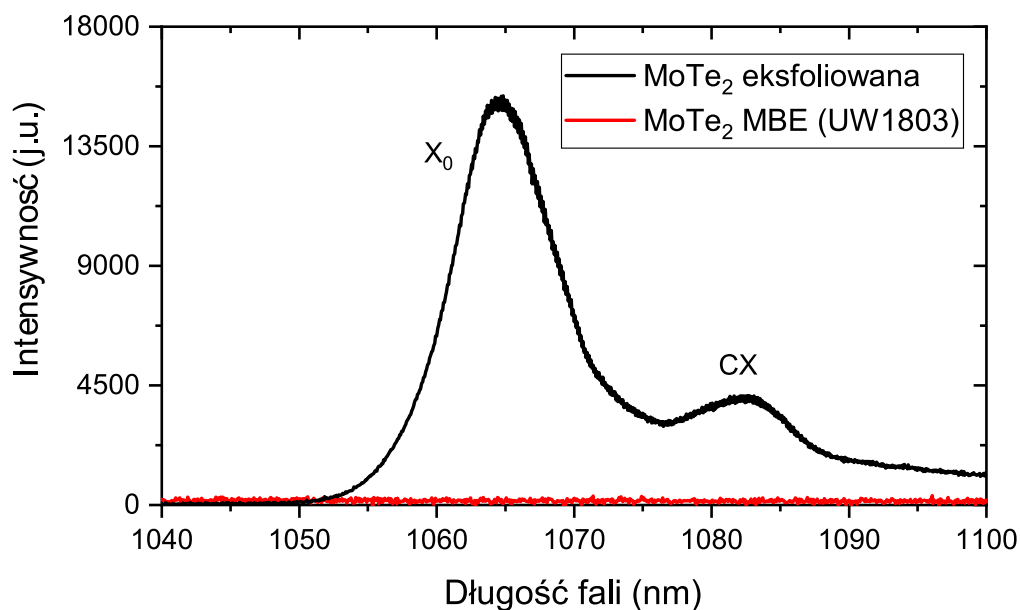
Przykrywanie tlenkiem glinu warstwy MoSe₂ daje wymierne korzyści. Z jednej strony sygnał luminescencji jest już na starcie dużo słabszy. Z drugiej jednak, całkiem dobra jakość optyczna MoSe₂ przykrytego tlenkiem glinu jest widoczna po tygodniu spędzonym w zlewce z wodą. Dla porównania próbka nieprzykryta uległa w takich warunkach znacznej degradacji, obserwowanej jako znaczny spadek jakości widma PL. Poza tym, powyższe wyniki udowadniają, że możliwe jest przykrycie cienkiej warstwy dichalkogenka metalu przejściowego warstwą AlO_x i wykonanie pomiaru luminescencji. Warstwa tlenku glinu jest przezroczysta zarówno dla wiązki pobudzającej, jak i sygnału pochodzącego od badanej struktury.

W związku z takimi obserwacjami postanowiono wrócić do zagadnienia obserwacji luminescencji z warstwy MoTe₂. Być może wyhodowane do tej pory próbki MoTe₂/hBN bardzo szybko degradowały się na powietrzu i z tego powodu obserwacja luminescencji była niemożliwa. Wyhodowano więc monowarstwę MoTe₂/hBN używając najbardziej obiecujących dotychczas parametrów, podobnych jak dla próbki UW1585 i przykryto ją warstwą Al. Wytworzona próbka otrzymała numer UW1803.

Na Rysunku 4.25 pokazano dwa widma fotoluminescencji próbek MoTe₂. Czarną krzywą wykreślono widmo próbki referencyjnej - eksfoliowanej monowarstwy MoTe₂ nałożonej na hBN. Próbkę wykonała Magdalena Grzeszczyk. Czerwoną krzywą wykreślono widmo luminescencji epitaksjalnego MoTe₂ - próbka UW1803. Epitaksjalne MoTe₂ przykryte AlO_x wciąż nie wykazuje luminescencji. Wnioskując po badaniach przeprowadzanych nad MoSe₂ z warstwą ochronną AlO_x, można przypuszczać, że to nie degradacja MoTe₂ po ekspozycji na warunki normalne jest przyczyną braku luminescencji. Prawdopodobnie już sam wzrost MoTe₂ nie pozwala na obserwowanie dobrych własności optycznych tego materiału. Być może przyczyną jest dyskutowane w sekcji 4.1.3 jednoczesne występowanie kilku faz MoTe₂ w obrębie pojedynczej próbki.



Rysunek 4.24: Fotoluminescencja MoSe₂ w temperaturze 10 K. Na obydwu wykresach wyniki dla próbki nieprzykrytej tlenkiem glinu zostały wykreślone w kolorze czarnym, a dla próbki przykrytej tlenkiem glinu kolorem czerwonym. a) Wynik pomiaru po kilku godzinach od wyjęcia z komory wzrostu. Linia pochodząca od ekscytynu neutralnego została oznaczona symbolem X_0 , a ekscytynu naładowanego XC. b) Wynik pomiaru po tygodniu spędzonym w wodzie. Pobudzenie następowało laserem o długości fali 532 nm. Czas ekspozycji wynosił 20 s.



Rysunek 4.25: Fotoluminescencja MoTe₂ przykrytego warstwą AlO_x (próbka UW1803) oraz MoTe₂/hBN przygotowanego metodą eksfoliacji przez Magdalенę Grzeszczyk. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 10 K. Pobudzenie następowało laserem o długości fali 532 nm. Czas ekspozycji wynosił 20 s.

Przedstawiona procedura wzrostu MoSe₂ na podłożu hBN pozwoliła na uzyskanie wysokiej jakości krystalicznej oraz rekordowych parametrów optycznych. Możliwe było zaobserwowanie ostrych linii ekscytonowych dobrze odseparowanych spektralnie. Przykrycie monowarstwy MoSe₂ ochronną warstwą AlO_x pozwala na pomiary optyczne. Taka warstwa ochronna zabezpiecza MoSe₂ przed czynnikami zewnętrznymi pozwalając na uzyskanie dobrej jakości widma PL nawet po tygodniu spędzonym w wodzie. Monowarstwa MoTe₂ przykryta AlO_x wciąż nie wykazuje luminescencji.

4.3 NiTe₂

Dwutellurek niklu należy do rodziny materiałów topologicznych. Jedną z technik badania takich próbek są pomiary elektryczne. Konieczne jest zatem uzyskanie ciągłej warstwy, aby nośniki miały pełną swobodę transportu. W poniższej sekcji przedstawione zostały rezultaty wzrostu NiTe₂ na półizolującym podłożu arsenku galu. Szczegóły parametrów wzrostów próbek NiTe₂ przedstawiono w tabeli na Rysunku 4.26.

W pierwszej części poniższego podrozdziału omówione zostały rezultaty wzrostu jednocześnie na dwóch podłożach - GaAs(100) oraz GaAs(111)B. Celem było sprawdzenie, czy kryształ NiTe₂ będzie rósł lepiej na orientacji podłoża o symetrii trójkrotnej. Obydwa podłoża to 2-calowe krążki, które zostały przedzielone na dwie połówki każdy. Realizację wzrostu na dwóch podłożach jednocześnie, przeprowadzono umieszczając w jednym uchwycie na podłoża dwie połówki okrągłych podłoży 2-calowych. Nietrywialne jest równe złamanie okrągłego wafera, tak aby dwie połówki pochodzące z różnych podłoży pasowały do siebie. W przypadku podłoża o orientacji [100] trudność stanowi łupnięcie tak dużego kryształu - krytyczne jest dokładne określenie połowy dysku. Dodatkowa trudność ujawnia się w przypadku łupania podłoża o orientacji [111]. Naturalnie kryształ o takiej orientacji posiada krystalograficzne osie łatwej łupliwości zorientowane względem siebie o 60°. Domyślne kształty łupanych kryształów są więc trójkątami lub równoległobokami. Tylko takie kształty można otrzymać rozpoczynając łupanie od oznaczonego głównego cięcia bazowego, czyli szlif kryształu oznaczającego jego orientację. Jednakże na wykorzystywanym komercyjnym podłożu GaAs(111) istnieje także wyznaczone dodatkowe cięcie bazowe. Rozpoczynając łupanie kryształu o orientacji [111] z tego cięcia bazowego możliwe jest otrzymanie dwóch równych połówek dysku.

Po umieszczeniu obydwu połówek w uchwycie kolejnym krokiem było załadowanie podłoży do komory dedykowanej do wzrostu pierwiastków z grup II i VI. Tam wygrzano podłoża do około 600 stopni celem desorpcji tlenków. Po ukazaniu się wyraźnego wzoru dyfrakcyjnego od obydwu podłoży GaAs, schłodzono je do docelowej temperatury wzrostu NiTe₂, którą na początek ustalono jako podobną do wzrostu innych tellurków, na przykład CdTe. Na czas wzrostu przesłony Ni i Te zostały otwarte równocześnie. Równocześnie też zamknięto przesłony po skończonym wzroście. Próbkę nie były wygrzewane po wzroście.

Na Rysunku 4.27 pokazano obrazy AFM o rozmiarach skanów 2 μm $\times$ 2 μm dwóch wzrostów NiTe₂. Górny rząd (a i b) na Rysunku 4.27 przedstawia powierzchnię próbki UW1650 hodowanej w niskim strumieniu Ni, to znaczy z niższą prędkością wzrostu. W dolnym rzędzie (c i d) przedstawione zostały obrazy AFM próbki UW1651, hodowanej w wyższym strumieniu Ni, czyli z wyższą prędkością wzrostu. Dla każdej pary lewa kolumna (a i c) przedstawia próbki wyhodowane na podłożu GaAs o orientacji podłoża [111], a kolumna prawa (b i d) na podłożu GaAs o orientacji [100]. Wzrost jednej próbki na dwóch podłożach przeprowadzany jest jednocześnie, to znaczy w tym samym procesie technologicznym.

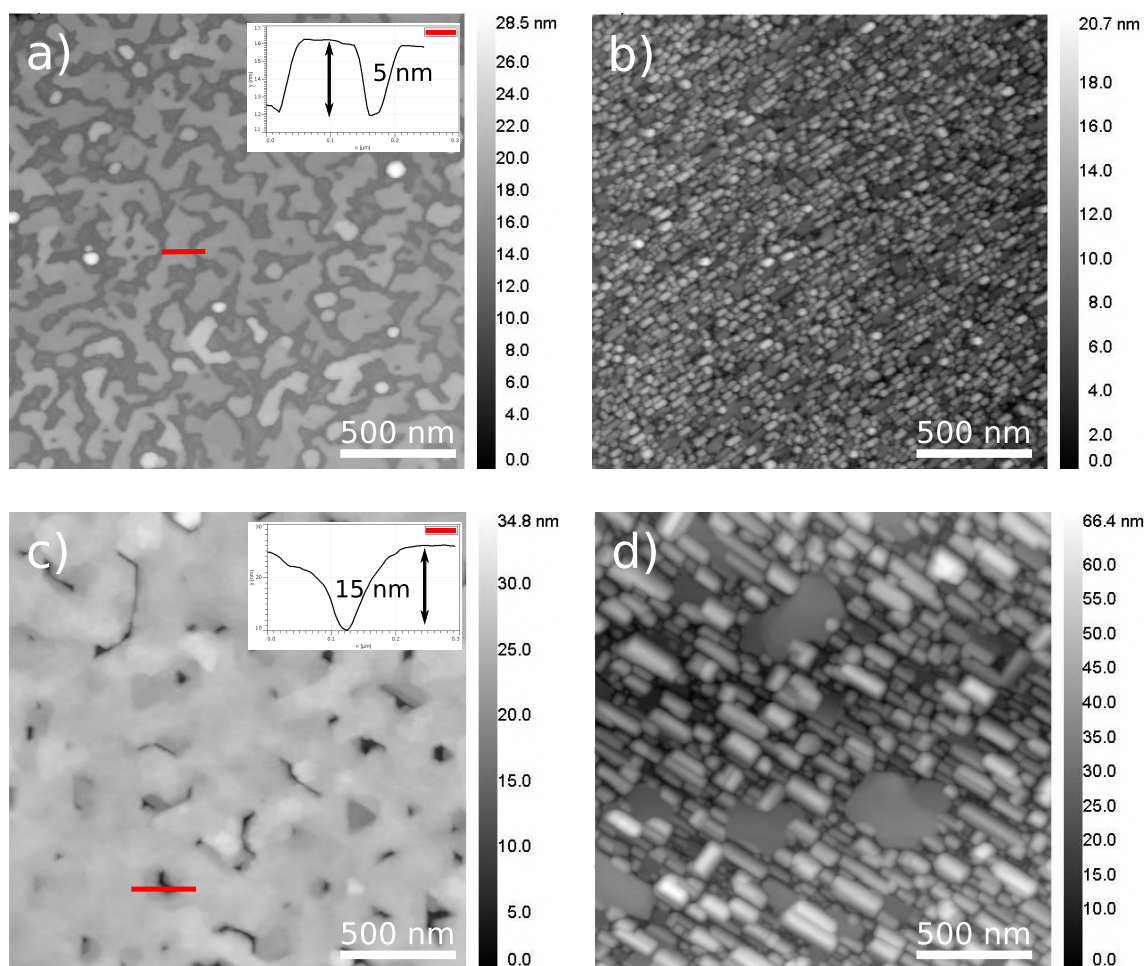
Strumień Te, temperatura podłoża, czas oraz procedura wzrostu są nominalnie identyczne dla wszystkich czterech obrazów przedstawionych na Rysunku 4.27. Porównując skany a) i c), czyli wzrosty na podłożu GaAs(111) można zauważyć na pierwszym z nich (Rysunek 4.27 a) próbka UW1650) wiele nieciągłości/przerw w warstwie NiTe₂ sięgających do podłoża GaAs. Grubość warstwy uzyskana na pod-

Numer próbki	Podłoże	Bufor GaAs	Temperatura podłoża [°C]	Grubość warstwy NiTe ₂
UW1650	GaAs(100) oraz GaAs(111)	Nie	230	20 min (5 nm)
UW1651	GaAs(100) oraz GaAs(111)	Nie	230	20 min (15 nm)
UW1712	GaAs(111)	Tak	230	20 min
UW1713	GaAs(111)	Tak	230	60 min
UW1715	GaAs(111)	Tak	230	60 min + 10 ML MoTe ₂
UW1721	GaAs(111)	Tak	330	60 min
UW1722	GaAs(111)	Tak	430	60 min
UW1723	GaAs(111)	Tak	180	60 min
UW1724	GaAs(111)	Nie	430 -> 180	60 min
UW1745	GaAs(111)	Tak	180 -> 230	60 min
UW1746	GaAs(111)	Tak	180 -> 430	60 min
UW1747	GaAs(111)	Tak	180 -> 550	60 min
UW1748	GaAs(111)	Tak	230	15 h (500 nm)

Rysunek 4.26: Tabela próbek NiTe₂ wyhodowanych przez Autora. Zawiera wszystkie próbki NiTe₂ omawiane w rozprawie. Bufor GaAs oznacza czy przed warstwą NiTe₂ wyhodowano bufor arsenku galu. Temperatura podłoża oznacza wskazanie termopary znajdującej się przy podłożu, rzeczywista temperatura jest około 100 stopni wyższa. Strumień telluru był taki sam podczas wzrostu wszystkich próbek. Strumień niklu był niższy tylko dla próbki UW1650, dla pozostałych miał taką samą wartość.

stawie przekroju obrazu AFM wskazuje na około 5 nm. Odpowiada to kilkunastu warstwom atomowym tego materiału. W tym przypadku widać, że NiTe₂ ma tendencję do wzrostu raczej wyspowego niż warstwowego. Podnosząc strumień niklu, to znaczy podgrzewając o 100 stopni źródło Ni, zwiększa się prędkość wzrostu NiTe₂. Przy takim samym czasie trwania wzrostu - 20 minut - grubość próbki wyniosła już około 15 nm (Rysunek 4.27 c) próbka UW1651). Oznacza to, że podniesienie temperatury źródła niklu o 100 stopni spowodowało zwiększenie prędkości wzrostu około trzykrotnie. Podłoże pokrywa się pełniej naniesionym materiałem, pozostawiając tylko niewielkie miejsca nieprzykryte tellurkiem niklu. Powierzchnia nowo wyhodowanego materiału jest stosunkowo gładka. Warto w tym miejscu przypomnieć prawidłowość opisaną w Rozdziale 4.1 poświęconym wzrostowi MoTe₂ dotyczącą prędkości wzrostu. Jest ona podyktowana głównie strumieniem metalu przejściowego.

Na Rysunku 4.27 b) oraz 4.27 d) przedstawiono obrazy AFM powierzchni próbek NiTe₂ hodowanych na podłożu GaAs(100). Obserwowana powierzchnia jest zdecydowanie bardziej chropowata i nieciągła w porównaniu z odpowiadającymi wzrostami na podłożu GaAs(111) (Rysunek 4.27 a) i 4.27 c)). Dominują niewielkich rozmiarów wyspy o krawędziach wzajemnie prostopadłych. Znacznie większa część powierzchni pozostaje niepokryta materiałem. NiTe₂ nie tworzy ciągłej warstwy nawet dla próbki o większej grubości (próbka UW1651, Rysunek 4.27 d)).



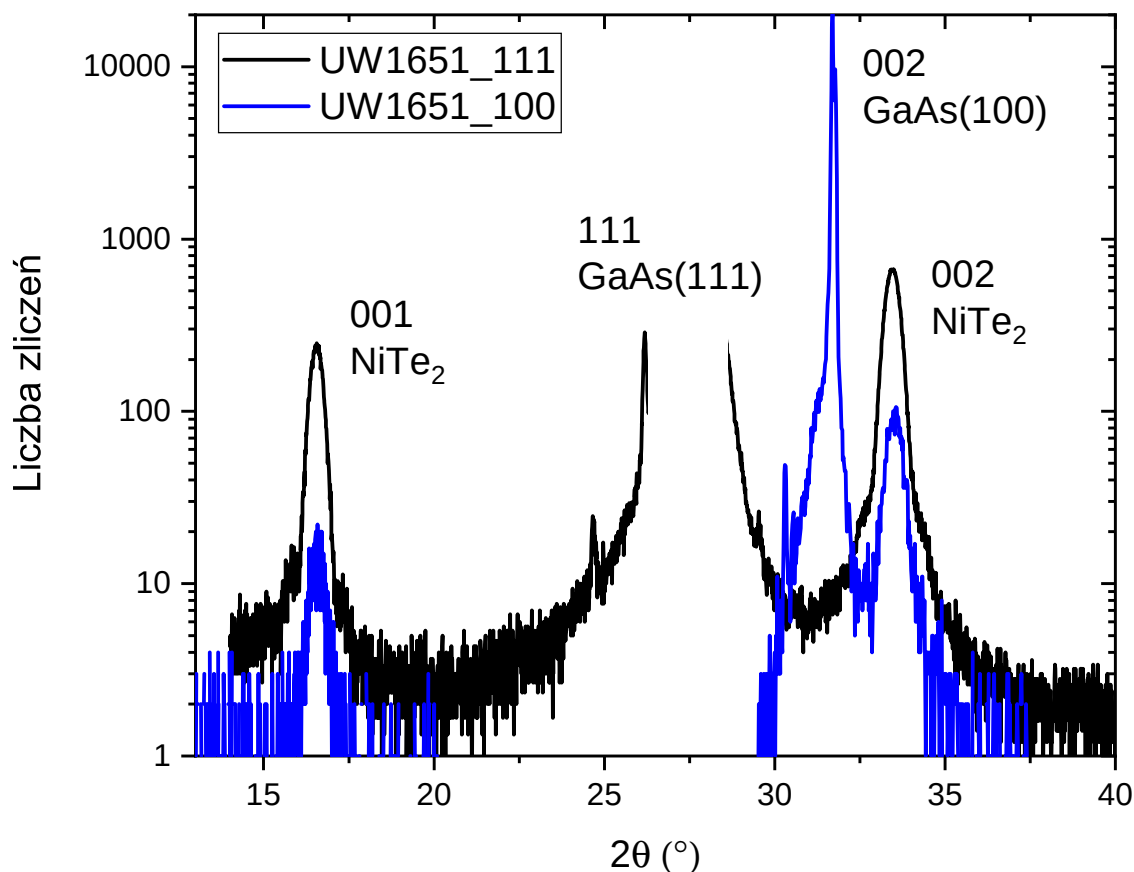
Rysunek 4.27: Obrazy AFM NiTe_2 wyhodowanego z różną prędkością oraz na podłożach GaAs o różnej orientacji. a) Wzrost próbki UW1650 na podłożu (111), niska prędkość wzrostu. Widoczne są płaskie wyspy NiTe_2 o wysokości około 5 nm niepokrywające w pełni podłoża. b) Wzrost próbki UW1650 na podłożu (100), niska prędkość wzrostu. Widoczne są liczne drobne ziarna NiTe_2 . c) Wzrost próbki UW1651 na podłożu (111), wysoka prędkość wzrostu. Warstwa NiTe_2 o grubości około 15 nm dobrze pokrywa powierzchnię podłoża. d) Wzrost próbki UW1651 na podłożu (100), wysoka prędkość wzrostu. Widoczne są płaskie wyspy, jednak w większości występują liczne drobne ziarna NiTe_2 . Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

Aby zdobyć informacje o sieci krystalicznej wyhodowanych warstw NiTe₂ skorzystano z metody dyfrakcji promieni rentgenowskich. Na Rysunku 4.28 przedstawiono wyniki skanów $2\theta/\omega$ dla próbki UW1651 o grubości 15 nm, zarówno tej hodowanej na podłożu GaAs o orientacji [100], jak i [111]. Dla obydwu ujawniają się ostre refleksy rozpoznane jako 001 oraz 002 [169]. Świadczą one o płaskim ułożeniu NiTe₂ oraz orientacji warstwy zgodnie z kierunkiem krystalograficznym [001]. Udowadnia to epitaksjalny charakter wyhodowanych warstw NiTe₂. Na podstawie szerokości połówkowej refleksu 001 wyznaczyć można grubość mierzonej warstwy. Dla obydwu wzrostów szerokość połówkowa refleksów jest taka sama, a wyznaczona grubość warstwy wynosi 16 nm. Należy mieć na uwadze, że otrzymaną wartość trzeba traktować w ujęciu średnim. Sygnał zbierany podczas pomiaru daje informacje zebrane z badanej powierzchni rzędu kilku cm². Podobną wartość grubości uzyskano na podstawie przekrojów zdjęć AFM. Taka sama grubość na obydwu podłożach świadczy o tym, że ilość materiału na obydwu próbkach jest taka sama. Rzeczywiście nie powinno być różnicy w ilości materiału, gdyż obydwa podłoża znajdowały się w komorze wzrostu podczas tego samego procesu technologicznego. Znacznie mniejsza intensywność refleksów 001 oraz 002 próbki wyhodowanej na podłożu o orientacji [100] może świadczyć o niejednorodnym pokryciu powierzchni. Taka obserwacja rzeczywiście została już poczyniona na podstawie skanu AFM przedstawionego na Rysunku 4.27 d). Brak refleksów innych niż z rodziny 001 świadczy o monokrystaliczności warstwy NiTe₂ lub spójnej orientacji krystalitów w obydwu przypadkach. Oznacza to również, że próbka nie ma postaci proszku i występuje tylko jedna wyróżniona orientacja krystaliczna [001]. Pozycja pików jest tylko nieznacznie poniżej wartości teoretycznej dostępnej w bazie „International Center for Diffraction Data” [169], co może świadczyć o delikatnym wzajemnym skręceniu kolejnych warstw NiTe₂, to znaczy występowaniu niewielkiej turbostratyczności. Stąd stała sieci pozapłaszczyznowa ma nieco inną wartość - uzyskana z pomiarów wynosi (5.34 ± 0.05) Å, zaś literaturowa ma wartość 5.26 Å [44].

Wyniki przedstawione na Rysunkach 4.27 oraz 4.28 potwierdzają zasadność dobierania symetrii podłoża do wzrostu planowanego materiału. Kierunek szlifu podłoża arsenku galu ma krytyczny wpływ na morfologię powierzchni i jakość krystaliczną wzrastanego materiału. Co więcej, charakterystyczny wymiar sieci GaAs(111) równy 3.997 Å [149] bardzo dobrze odpowiada wartości literaturowej stałej sieci NiTe₂ równej 3.855 Å [44]. Symetria komórki elementarnej NiTe₂ odpowiada symetrii arsenku galu obserwowanej z kierunku [111] (porównaj Rysunki 2.4 oraz 3.14). Powyższe obserwacje sprawiają, że GaAs(111) naturalnie nadaje się jako bardzo dobre podłoże do wzrostu NiTe₂.

Przywołane powyżej argumenty strukturalne, wraz ze zdobytą na podstawie pomiarów AFM i XRD wiedzą, pozwoliły wyeliminować podłoże GaAs(100) jako kandydata do dalszej optymalizacji wzrostu NiTe₂. W związku z tym, kolejne prezentowane wzrosty odbywały się na podłożu GaAs(111). Utrzymano także strumień niklu, czyli prędkość wzrostu, odpowiadający próbce UW1651, to znaczy około 50 nm/h.

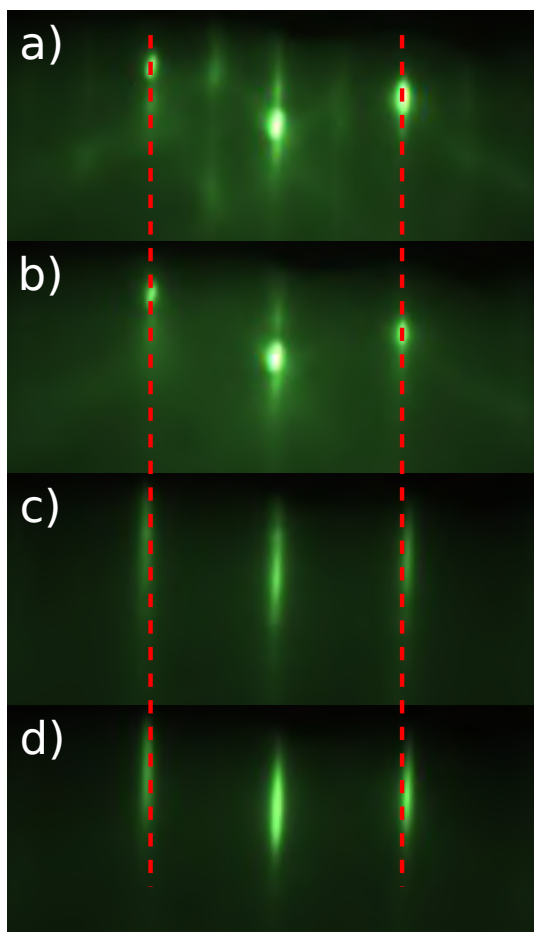
Jakość krystaliczną powierzchni hodowanego materiału można ocenić na podstawie obrazów dyfrakcji RHEED. Na Rysunku 4.29 przedstawiono wzory dyfrakcyjne czterech momentów wzrostu próbki UW1713. Na Rysunku 4.29 a) przedstawiono obraz RHEED podłoża GaAs świeżo odgrzanego z tlenków. Charakterystyczne linie pochodzące od rekonstrukcji powierzchni 2×2 świadczą o poprawnej desorpcji na-



Rysunek 4.28: Skany $2\theta/\omega$ próbki NiTe₂ UW1651 wyhodowanej na podłożach o różnej orientacji. Kolorem czarnym zaznaczono wynik pomiaru dla wzrostu na podłożu GaAs(111), kolorem niebieskim na podłożu GaAs(100). Znacznie mniejsza intensywność pików dla próbki wyhodowanej na podłożu o orientacji [100] sugeruje niepełne pokrycie powierzchni. Podobna szerokość połowkowa świadczy o porównywalnej grubości wyhodowanego materiału. Występowanie tylko pików 001 i 002 oznacza płaskie ułożenie i wyróżnioną orientację [001] wyhodowanych warstw. Refleks 002 GaAs nie został pokazany w całości w celu poprawienia czytelności Rysunku. Pomiar - dr Mateusz Tokarczyk.

tywnych tlenków z podłoża GaAs. Na Rysunku 4.29 b) przedstawiono obraz RHEED NiTe₂ o grubości około 1 nm, blisko 1 minutę po rozpoczęciu wzrostu. Refleksy pochodzące od rekonstrukcji GaAs giną, a główne linie zbliżają się kształtem do punktów, co sugeruje wyspowy tryb wzrostu. Potwierdza to obserwacje poczynione przy analizie obrazów AFM dla próbki o grubości 5 nm (UW1650). Obserwowano tam raczej wyspy NiTe₂ niż ciągłą, płaską warstwę. Na Rysunku 4.29 c) przedstawiono obraz RHEED NiTe₂ o grubości kilku nanometrów. Ostre linie dyfrakcyjne pojawiają się już kilka minut po rozpoczęciu wzrostu, co dowodzi spłaszczenia powierzchni NiTe₂. Początkowo wyhodowane wyspy prawdopodobnie zrastają się i pokrywają podłoże. Ostre linie RHEED utrzymują się przez cały czas trwania wzrostu. Na Rysunku 4.29 d) przedstawiono obraz dyfrakcyjny NiTe₂ o grubości około 50 nm, po godzinie od rozpoczęcia wzrostu.

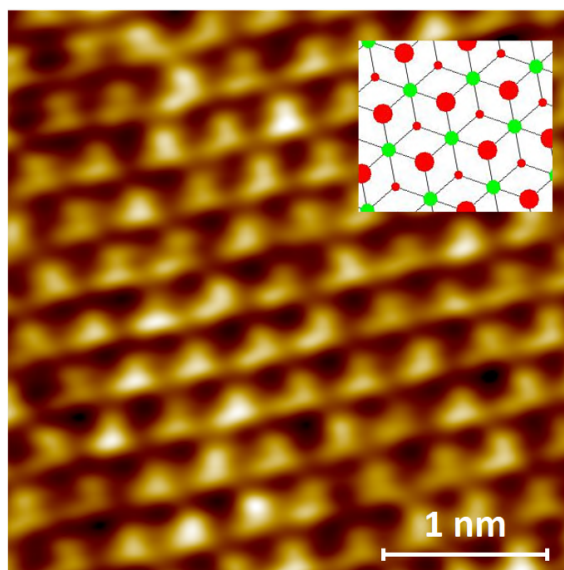
Na Rysunku 4.29 a) zaznaczono pozycję głównych refleksów pochodzących od podłoża GaAs za pomocą czerwonych przerywanych linii. Odległość między nimi



Rysunek 4.29: Obrazy RHEED kolejnych etapów wzrostu NiTe₂, próbka UW1713. a) Odgrzane podłoże GaAs(111), kierunek obserwacji $[1\bar{1}0]$. b) Minutę po starcie wzrostu NiTe₂, następuje zmiana rekonstrukcji GaAs, wzór dyfrakcyjny zbliżony do punktów sugeruje wyspowy mod wzrostu. c) Kilka minut po rozpoczęciu wzrostu linie dyfrakcyjne wydłużają się, co świadczy o formowaniu się płaskiej powierzchni materiału. d) NiTe₂ po zakończonym wzroście o grubości około 50 nm trwającym 60 minut.

oraz między głównymi refleksami NiTe₂ na Rysunku 4.29 d) jest bardzo podobna, co świadczy o bardzo bliskiej wartości stałej sieci tych dwóch materiałów. Potwierdza to motywację pracy zaznaczoną wyżej, czyli wzrost materiałów niemal dopasowanych sieciowo. Znajac wartość stałej sieci GaAs, można wyznaczyć w płaszczyźnie stałą sieci wytworzonego materiału, tutaj NiTe₂. Szczegóły procedury wyznaczania stałej sieci w ten sposób omówiono w sekcji 3.2. Zmierzona na obrazie RHEED odległość między głównymi refleksami GaAs(111) wynosi 115 pikseli, stała sieci w przestrzeni rzeczywistej dostępna w literaturze wynosi 3.997 Å [149]. Wartości te są do siebie odwrotnie proporcjonalne, co oznacza, że ich iloczyn jest pewną wartością stałą, charakterystyczną dla danej konfiguracji układu dyfrakcji RHEED. Z kolei zmierzona odległość między refleksami NiTe₂ wynosi 118 pikseli. Po podzieleniu przez wyznaczoną w poprzednim kroku stałą, daje wartość stałej sieci wyhodowanego materiału. Uzyskana z tej procedury stała sieci NiTe₂ wynosi (3.89 ± 0.04) Å.

Inną metodą pozwalającą wyznaczyć stałą sieci materiału w płaszczyźnie jest skaningowa mikroskopia tunelowa STM. Na Rysunku 4.30 pokazano wynik skanu



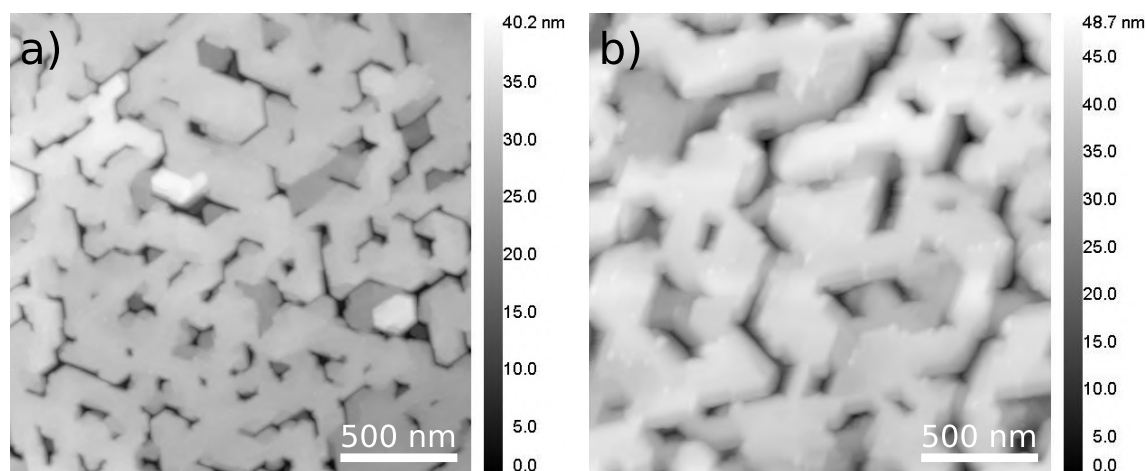
Rysunek 4.30: Obraz STM powierzchni NiTe_2 . Możliwe jest zobaczenie powierzchni z rozdzielczością atomową. Średni dystans między sąsiednimi atomami wynosi $3.8 \text{ \AA}$. Inset prezentuje schematyczny model sieci NiTe_2 . Kule zielone reprezentują nikiel, czerwone tellur, średnica kul odpowiada głębokości położenia atomów. Pomiar - mgr Rafał Bożek.

STM powierzchni NiTe_2 . Otrzymany średni dystans między sąsiednimi atomami wynosi $3.8 \text{ \AA}$. Uzyskana wartość dobrze zgadza się z tą uzyskaną w pomiarze RHEED oraz publikowaną w literaturze.

Wyznaczona za pomocą analizy obrazu RHEED oraz STM stała sieci NiTe_2 plasuje się pomiędzy wartością literaturową stałej sieci NiTe_2 równą $3.855 \text{ \AA}$ [44] a wartością stałej sieci $\text{GaAs}(111)$ równą $3.997 \text{ \AA}$ [149]. Wskazuje to na tylko częściową relaksację naprężenia w wyhodowanej warstwie NiTe_2 . Co jednak najważniejsze, końcowa obserwacja ostrych dyfrakcyjnych linii RHEED na obrazie 4.29 d) jest dowodem prawdziwie epitaksjalnego wzrostu z osiami krystalicznymi warstwy epitaksjalnej wyznaczonymi przez osie krystaliczne podłoża.

Jak pokazano na obrazie AFM na Rysunku 4.27 a) nawet na podłożu o orientacji $[111]$ początkowo wzrost ma charakter wyspowy. Pożądanym modem wzrostu od samego rozpoczęcia jest gładki wzrost warstwowy. Wtedy możliwe byłoby produkowanie bardzo cienkich warstw NiTe_2 w reżimie monowarstw. Otworzyłyby to drogę do produkowania interesujących heterostruktur. Zaproponowano zatem, aby przed zasadniczym wzrostem NiTe_2 , wyhodować na podłożu $\text{GaAs}(111)$ epitaksjalny bufor arsenku galu. Takie podejście zakłada wyższą gładkość wyhodowanego arsenku galu niż samego podłoża.

Pierwszym krokiem było umieszczenie podłoża $\text{GaAs}(111)\text{B}$ w komorze III-V celem wzrostu epitaksjalnego arsenku galu. Przed wzrostem podłoże podgrzano do temperatury około $600 \text{ }^\circ\text{C}$ celem desorpcji tlenków z powierzchni GaAs . Wyrzutowanie odbywało się w strumieniu arsenu. Po schłodzeniu podłoża do temperatury wzrostu wynoszącej około $520 \text{ }^\circ\text{C}$ (wskazanie termopary) otworzono dodatkowo przesłone Ga i nastąpił wzrost GaAs . Po wzroście około 200 nm GaAs trwającym 30 minut, schłodzono podłoże i przeniesiono je do komory II-VI, aby przeprowadzić



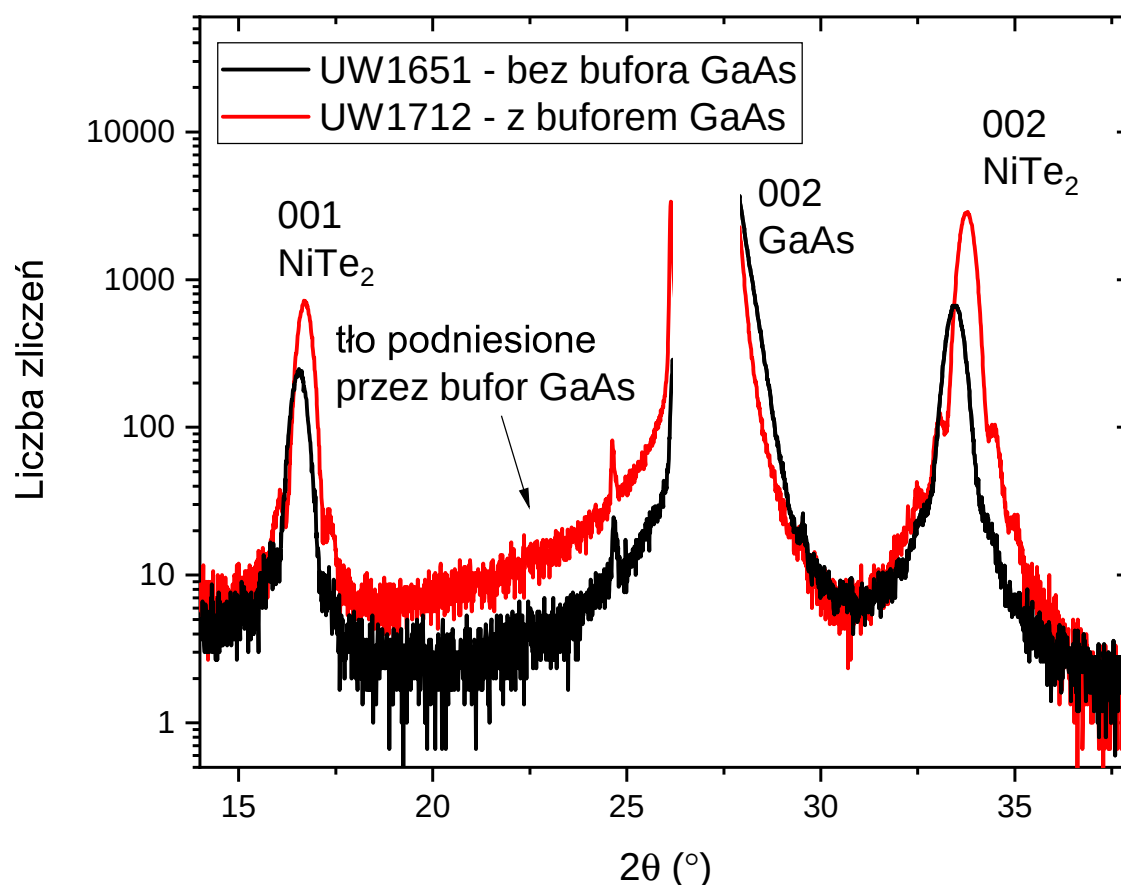
Rysunek 4.31: Skany AFM próbek NiTe₂, których wzrost przeprowadzono na uprzednio wyhodowanym buforze GaAs. a) Próbka UW1712 o nominalnej grubości 15 nm. Pomiedzy płaskimi obszarami NiTe₂ wciąż obecne są luki sięgające podłoża. b) Próbka UW1713 o nominalnej grubości 50 nm. Pomimo dużej grubości luki w warstwie wciąż są obecne. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

wzrost NiTe₂. W komorze II-VI wstępnie wygrzano podłoże do około 400 stopni celem pozbycia się ewentualnych adatomów arsenu pochodzących z komory III-V. Następnie schłodzono podłoże do docelowej temperatury wzrostu różnej dla różnych próbek NiTe₂ prezentowanych w dalszej części rozdziału. Na czas wzrostu przesłony Ni i Te zostały otworzone równocześnie. Równocześnie też zamknięto przesłony po skończonym wzroście. Próbki nie były wygrzewane po wzroście.

Na Rysunku 4.31 pokazano obrazy AFM dla dwóch próbek NiTe₂ wyhodowanych na buforze GaAs. Na obrazie 4.31 a) przedstawiono próbkę UW1712 o nominalnej grubości 15 nm, której pierwowzorem była próbka UW1651 - również o grubości 15 nm, ale bez bufora GaAs. Powierzchnia NiTe₂ pozostawia wiele miejsc niewypełnionych materiałem. Istnieje wiele luk sięgających bufora GaAs. Na obrazie 4.31 b) przedstawiona została próbka UW1713, nominalnie 3 razy grubsza niż UW1712. Mimo znacznej grubości wciąż można zaobserwować, iż tylko miejscami NiTe₂ zrasta się w ciągłą warstwę.

Na Rysunku 4.32 przedstawiono wyniki XRD dla dwóch próbek - UW1651 oraz UW1712. Nominalna grubość oraz parametry wzrostu obydwu próbek są takie same. Różnica polega wyłącznie na obecności epitaksjalnego bufora GaAs. Kolorem czarnym pokazano prezentowany już skan XRD próbki UW1651 - NiTe₂ o grubości 15 nm hodowanej bezpośrednio na podłożu GaAs. Kolorem czerwonym została zaznaczony skan dla próbki UW1712 wyhodowanej na buforze arsenku galu. W przypadku próbki UW1712 dla refleksu 002 pojawiły się refleksy satelitarne, ukazujące się wyłącznie dla warstw o bardzo wysokiej jakości krystalicznej. Pozycja pików dla próbki UW1712 jest bliższa wartościom tablicowym [169] niż dla próbki UW1651, co może świadczyć o poprawie warunków wzrostu dzięki wyhodowaniu epitaksjalnego arsenku galu przed warstwą NiTe₂.

Pomimo iż powierzchnia próbki UW1712 pokazana na obrazach AFM jest nieciągła, pomiary XRD udowadniają, iż wewnętrzna jakość NiTe₂ wyhodowanego na epitaksjalnym buforze GaAs jest wyższa niż dla próbki bez bufora. W dalszych krokach optymalizacji wzrostu NiTe₂ pozostano więc przy wzroście bufora GaAs przed

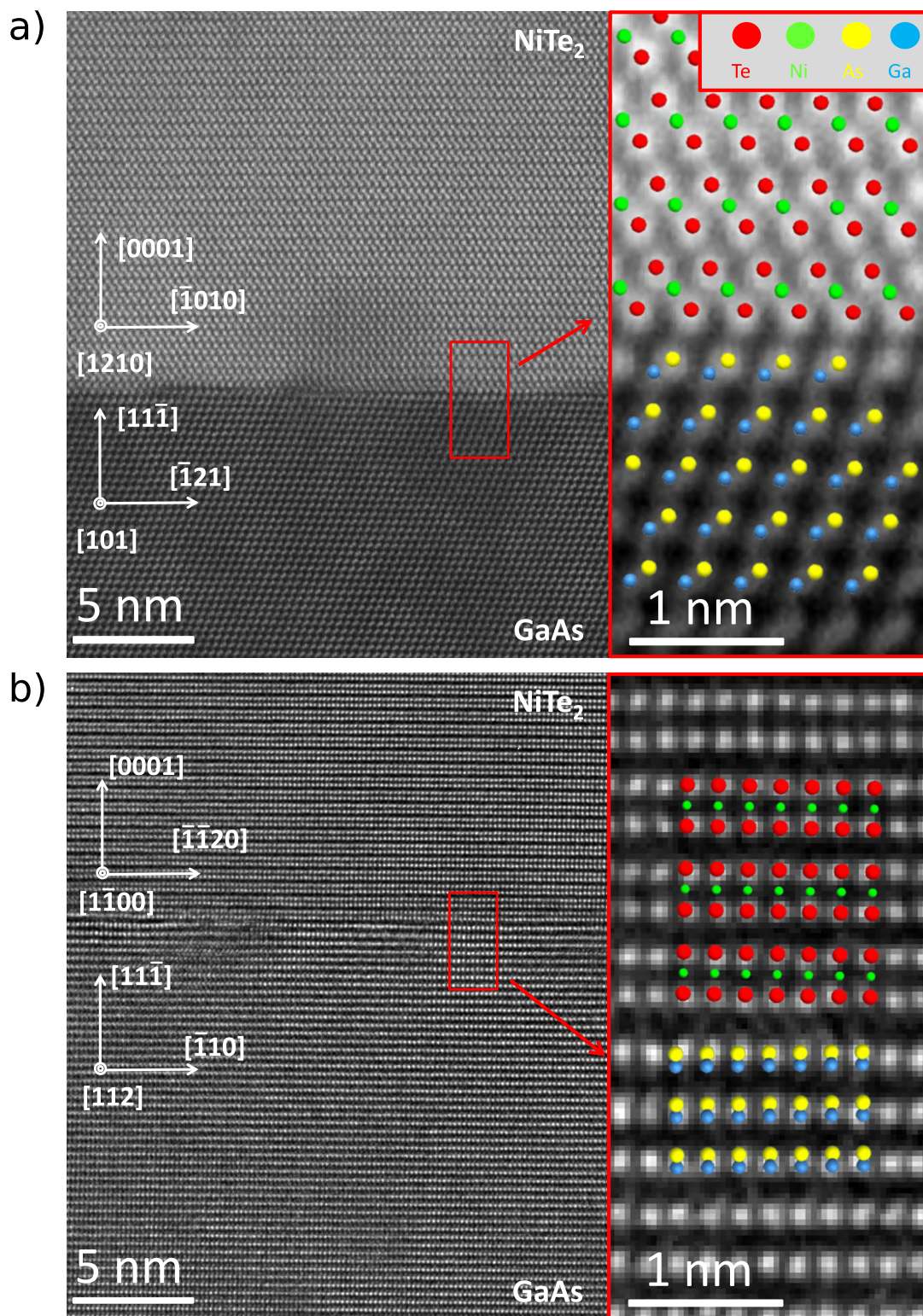


Rysunek 4.32: Skany $2\theta/\omega$ dla dwóch próbek różniących się obecnością bufora GaAs. Kolorem czarnym wykreślono skan dla próbki UW1651 wyhodowanej bezpośrednio na podłożu GaAs, kolorem czerwonym UW1712 na buforze GaAs. Dla próbki wyhodowanej na buforze GaAs przy refleksie 002 NiTe₂ obserwuje się refleksy satelitarne. Świadczy to o wysokiej jakości wytworzonego materiału. Wyższe tło w okolicy 20-25 stopni pochodzi od bufora GaAs. Refleks 002 GaAs nie został pokazany w całości w celu poprawienia czytelności Rysunku. Pomiar - dr Mateusz Tokarczyk.

warstwą tellurku niklu.

Jakość krystaliczną w lokalnej skali rzędu dziesiątek nanometrów można obserwować na obrazach otrzymanych przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Do uzyskania przedstawionych poniżej obrazów wykorzystano jeden z modów pracy - skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy o wysokiej rozdzielczości (HR-STEM - ang. High Resolution Scanning Tunelling Electron Microscopy). Na Rysunku 4.33 przedstawiono widok interfejsu NiTe₂ o grubości 15 nm oraz bufora GaAs - próbka UW1712. Rysunek 4.33 a) przedstawia widok w kierunku krystalograficznym [101], a Rysunek 4.33 b) w kierunku [112]. Kierunki krystalograficzne zaznaczono na każdym obrazie przy pomocy układu współrzędnych.

Na obu zdjęciach można zaobserwować ostry interfejs między GaAs (na dole każdego obrazu) i NiTe₂ (na górze każdego obrazu). Ułożenie kolejnych warstw NiTe₂ jest prawie idealne. Leżą one równolegle do siebie. Świadczy to o dobrych warunkach wzrostu częściowo zapewnionych przez wysokie dopasowanie stałych sieci obu materiałów. Nie ma żadnych defektów w warstwie NiTe₂ z dokładnością do kilkudziesięciu



Rysunek 4.33: Obrazy HR-STEM próbki UW1712 - NiTe_2 o grubości 15 nm na GaAs. a) Widok w kierunku GaAs $[101]$. b) Widok w kierunku GaAs $[112]$. Na obydwu zdjęciach interfejs między GaAs i NiTe_2 jest gładki i ostry. Kolejne warstwy NiTe_2 leżą na sobie płasko. Powiększona część w ramkach po prawej stronie pokazuje szczegóły obszaru interfejsu. Zaznaczono pozycje poszczególnych atomów według legendy znajdującej się w prawym górnym rogu Rysunku. Zdjęcie STEM i analiza: dr hab. Sławomir Kret, mgr Wiktoria Zajkowska.

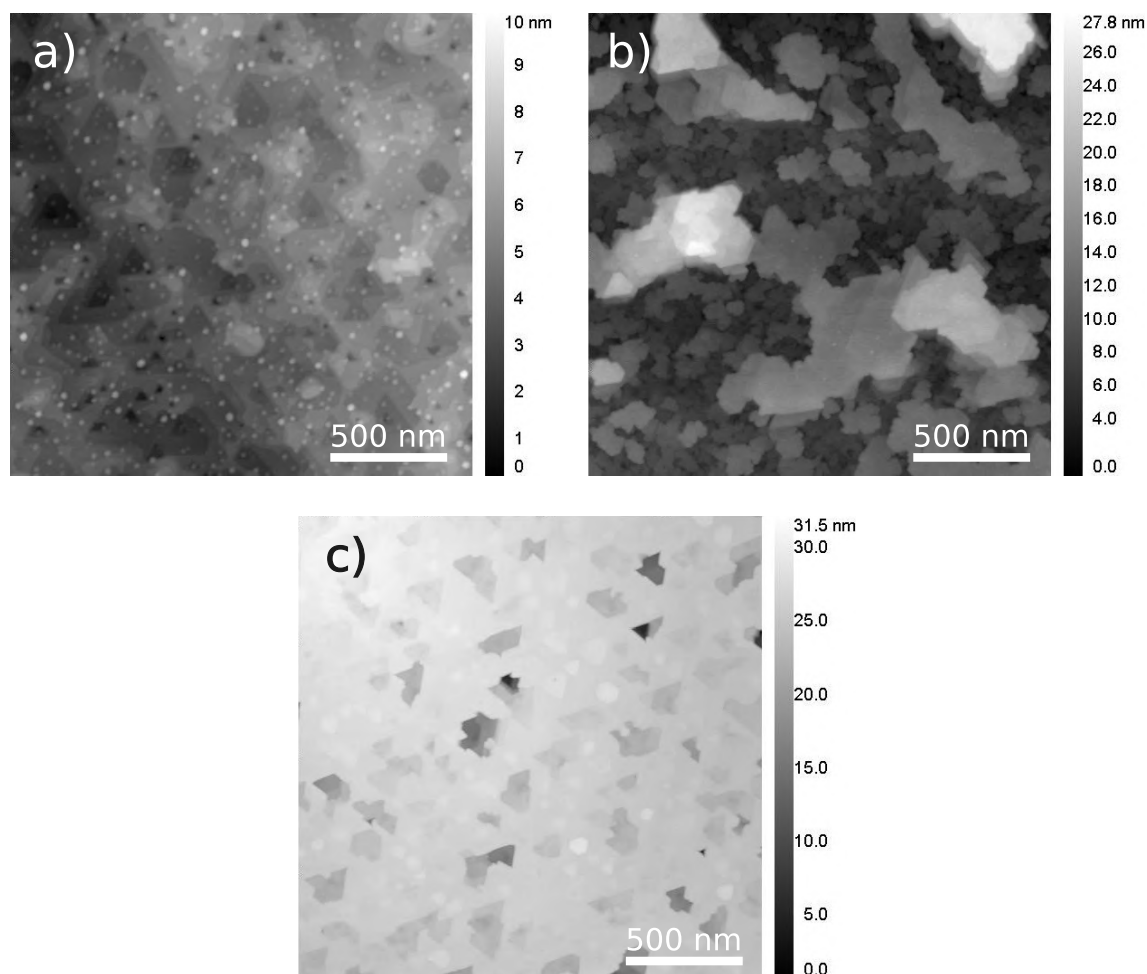
nanometrów, wykraczających poza obszar przedstawionego skanu. Insety w czerwonych ramkach przedstawiają powiększoną część interfejsu wraz z zaznaczonymi pozycjami poszczególnych atomów obydwu materiałów. W takiej orientacji kryształów atomy Ga i As nie mogą zostać rozdzielone ani rozróżniane i pojawiają się jako pojedyncze punkty, niezależnie od pozycji. Jednakże pozycje atomów Te można łatwo zidentyfikować. Atomy Ni nie są dobrze widoczne między ciężkimi atomami Te.

Epitaksjalne zależności NiTe_2 i podłoża są następujące: $[\bar{1}010] \text{NiTe}_2 \parallel [\bar{1}2\bar{1}] \text{GaAs}$, $[\bar{1}\bar{1}20] \text{NiTe}_2 \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{GaAs}$. Występują tu podobne zależności jak w przypadku innych dichalkogenków, na przykład MoSe_2 , hodowanych na arsenku galu (111) [170]. Na Rysunku 4.33 b) lokalne płaszczyzny $[\bar{1}\bar{1}0] \text{GaAs}$ są kontynuowane jako $[\bar{1}\bar{1}20]$ płaszczyzny NiTe_2 bez żadnego widocznego przesunięcia.

Celem postawionym na początku opracowywania technologii wzrostu NiTe_2 było osiągnięcie pełnej ciągłości hodowanych warstw. Jak napisano w części teoretycznej dotyczącej NiTe_2 , jest to materiał interesujący ze względu na swoje właściwości transportowe - półmetal Diraca typu II. Aby nośniki mogły przemieszczać się przez próbkę na obszarze rzędu kilku milimetrów, warstwa NiTe_2 musi być ciągła na zdecydowanie większych obszarach niż pokazano w powyższych akapitach.

Sprawdzono już, że wzrost na podłożu GaAs o orientacji [111] daje zdecydowanie lepsze rezultaty niż wzrost na podłożu GaAs o orientacji [100]. Po drugie wyhodowanie bufora GaAs przed warstwą NiTe_2 poprawia wyraźnie jej jakość. Postanowiono zatem przetestować kolejne istotne parametry wzrostu. Pierwszym testowanym zestawem były wzrosty w dużo wyższych i niższych temperaturach niż próbki przedstawione powyżej. Argumentem za wzrostem w temperaturach niższych jest fakt, że gorące molekuły telluru opuszczające komórki efuzyjne chętniej adsorbują na chłodniejszej powierzchni. Z kolei argumentem za wzrostem w wyższej temperaturze jest fakt, że migracja atomów, które już zostały zaabsorbowane jest większa, a to powinno sprzyjać formowaniu uporządkowanych krystalicznie i dużych powierzchniowo warstw.

Rysunek 4.34 przedstawia zestaw obrazów AFM próbek NiTe_2 hodowanych w różnych temperaturach. Na Rysunku 4.34 a) przedstawiona została próbka UW1723 hodowana w 180 stopniach (wartość odczytana z termopary). To prawie najniższa z możliwych temperatur wzrostu tellurków. Poniżej takiej temperatury osadzające się molekuły telluru formują warstwę amorficzną zamiast krystalicznej. Różnica w wysokości między najwyższym a najniższym punktem na mapie 4.34 a) sięga 10 nm. Powierzchnia jest płaska z wystającymi miejscami białymi punktami - wyspami molekuł Ni lub Te. Niemniej można na zdjęciu wyróżnić obszary niepokryte materiałem - czarne plamy o wysokości bliskiej 0 nm - nieprzykryte podłożo GaAs. Na Rysunku 4.34 b) przedstawiono skan AFM próbki UW1721 hodowanej w 330 °C. Można wyróżnić charakterystyczne płatki materiału znajdujące się na różnej wysokości. Pojedyncze płatki są ciągłe i gładkie, jednakże na obszarze całego skanu widać miejsca niepokryte materiałem. Podobne obserwacje można poczynić dla obrazu AFM próbki UW1722 hodowanej w najwyższej prezentowanej temperaturze bliskiej 430 °C - Rysunek 4.34 c). Powyżej tej temperatury molekuły Te z pewnością odparowują z powierzchni podłoża, dlatego wybrana temperatura jest bliska maksymalnej mogącej dać rozsądne rezultaty. W tym przypadku znów, mimo generalnie gładkiej warstwy, powierzchnia jest nieciągła, z obszarami sięgającymi podłoża.

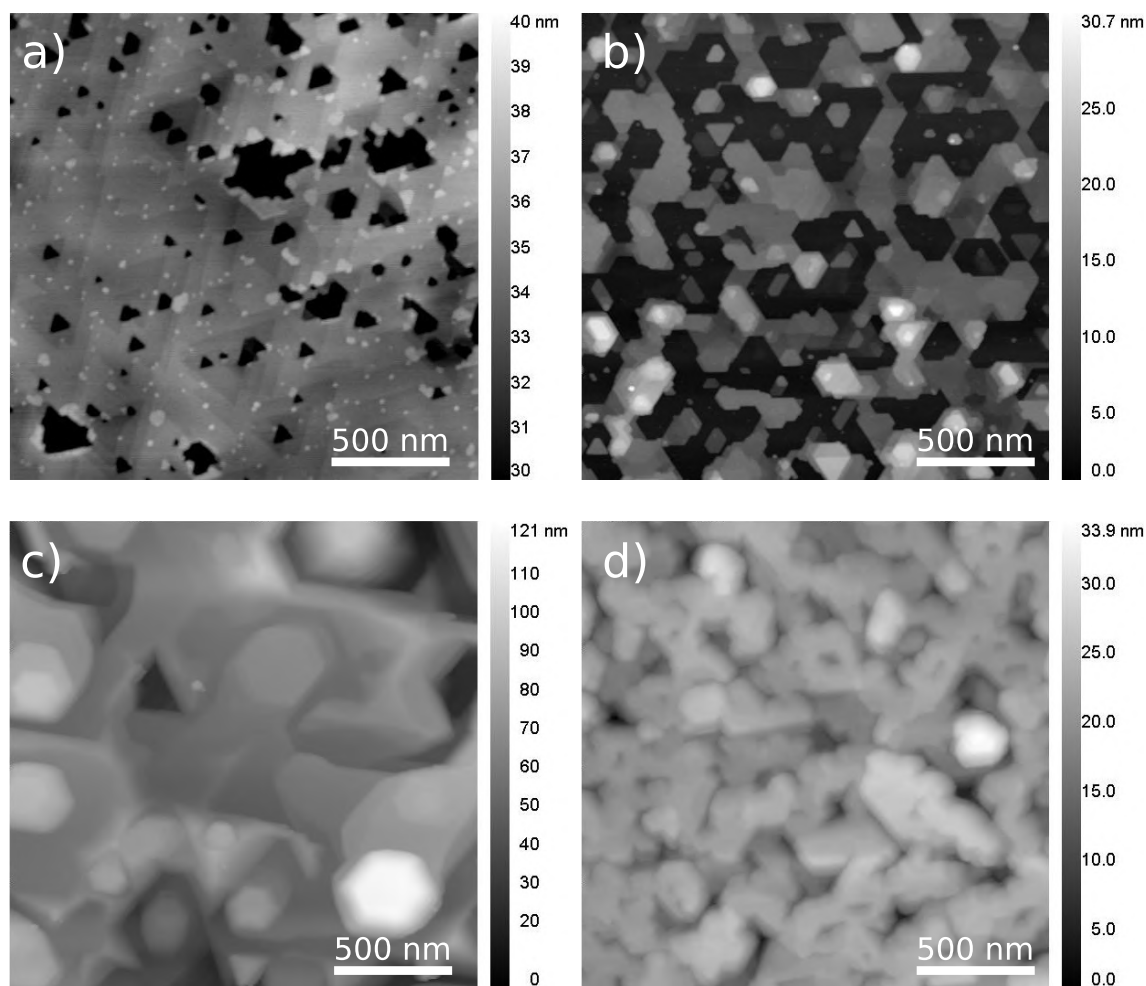


Rysunek 4.34: Skany AFM powierzchni NiTe_2 hodowanego w różnych temperaturach. a) Próbka UW1723 hodowana w 180 °C. b) Próbka UW1721 hodowana w 330 °C. c) Próbka UW1722 hodowana w 430 °C. Każda z przedstawionych próbek nie tworzy ciągłej warstwy na obszarze przedstawionego skanu. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie i analiza - Autor.

Zarówno w temperaturach niskich jak 180 stopni na Rysunku 4.34 a) jak i wyższych na Rysunkach 4.34 b) i 4.34 c) wciąż występują przerwy w warstwie NiTe_2 sięgające podłoża - czarne obszary na obrazach. Zmiana temperatury podłoża nie pozwala zatem w łatwy sposób poprawić ciągłości i gładkości warstwy NiTe_2 .

W kolejnym kroku postanowiono spróbować metody hybrydowej łączącej argumenty z poprzednich paragrafów. Przeprowadzono serię wzrostów wykonanych w gradiencie temperatury, to znaczy w taki sposób, że przez pierwszą połowę czasu wzrost prowadzony był w stosunkowo niskiej temperaturze, a w drugiej połowie w wyższej, różnej dla różnych próbek. Oczekiwany efekt był następujący. Niska temperatura podłoża pozwoli molekułom Ni i Te dobrze pokryć powierzchnię podłoża, a następnie wysoka temperatura będzie faworyzować migrację molekuł na powierzchni, pozwalając na uzyskanie dobrej jakości krystalicznej materiału o wysokim i jednorodnym pokryciu. Zaproponowano też odwrotną procedurę, czyli początkowo wzrost przeprowadzono w temperaturze 430 °C, a drugą połowę w 180 °C. Skany AFM czterech zasugerowanych realizacji wzrostów przedstawiono na Rysunku 4.35.

Na Rysunkach 4.35 a), 4.35 b) oraz 4.35 c) przedstawiono obrazy AFM próbek

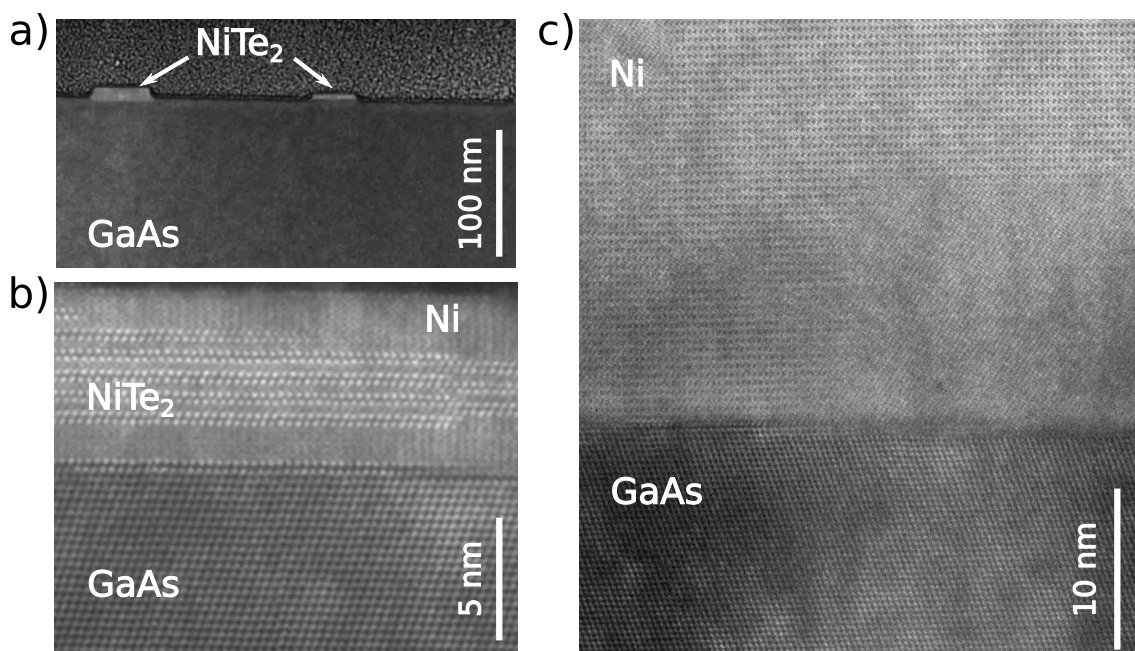


Rysunek 4.35: Skany AFM NiTe_2 hodowanego w różnych gradientach temperatur. a)-c) Pierwsza połowa wzrostu została przeprowadzona w $180\text{ }^\circ\text{C}$, druga połowa kolejno w $230\text{ }^\circ\text{C}$ (próbka UW1745), $430\text{ }^\circ\text{C}$ (próbka UW1746), $550\text{ }^\circ\text{C}$ (próbka UW1747). d) Pierwsza połowa wzrostu próbki UW1724 została przeprowadzona w $430\text{ }^\circ\text{C}$, druga w $180\text{ }^\circ\text{C}$. Pomiar - mgr Rafał Bożek, przetworzenie obrazów i analiza - Autor.

hodowanych w pierwszej połowie w $180\text{ }^\circ\text{C}$, a drugiej w kolejno $230\text{ }^\circ\text{C}$, $430\text{ }^\circ\text{C}$ oraz $530\text{ }^\circ\text{C}$. Powierzchnia na obrazie 4.35 a) jest gładka, wciąż z licznymi dołkami. Obraz na Rysunku 4.35 b) przedstawia powierzchnię z wieloma lukami sięgającymi podłoża. Pokrycie powierzchni osiąga około połowę. Na Rysunku 4.35 c) obserwować można prawdopodobnie warstwę metaliczną Mo, w tej temperaturze molekuły Te powinny odparować z powierzchni kryształu podłoża. Na Rysunku 4.35 d) przedstawiono obraz AFM próbki hodowanej przez pierwszą połowę w $430\text{ }^\circ\text{C}$, w drugiej połowie w $180\text{ }^\circ\text{C}$. Powierzchnia jest nieciągła z licznymi dołkami.

Niestety, jak pokazano na Rysunku 4.35, żadne z zaproponowanych podejść nie pozwoliło na uzyskanie pożądanego efektu, czyli ciągłej warstwy NiTe_2 . W każdym z wyżej wymienionych przypadków nominalna średnia grubość warstwy powinna osiągnąć około 50 nm .

Na Rysunku 4.36 przedstawiono obrazy STEM próbek NiTe_2 wyhodowanych w wysokiej temperaturze. Na Rysunku 4.36 a) pokazano zdjęcie w dużej skali próbki UW1746, czyli hodowanej w gradiencie od 180 do 430 stopni Celsjusza. U dołu

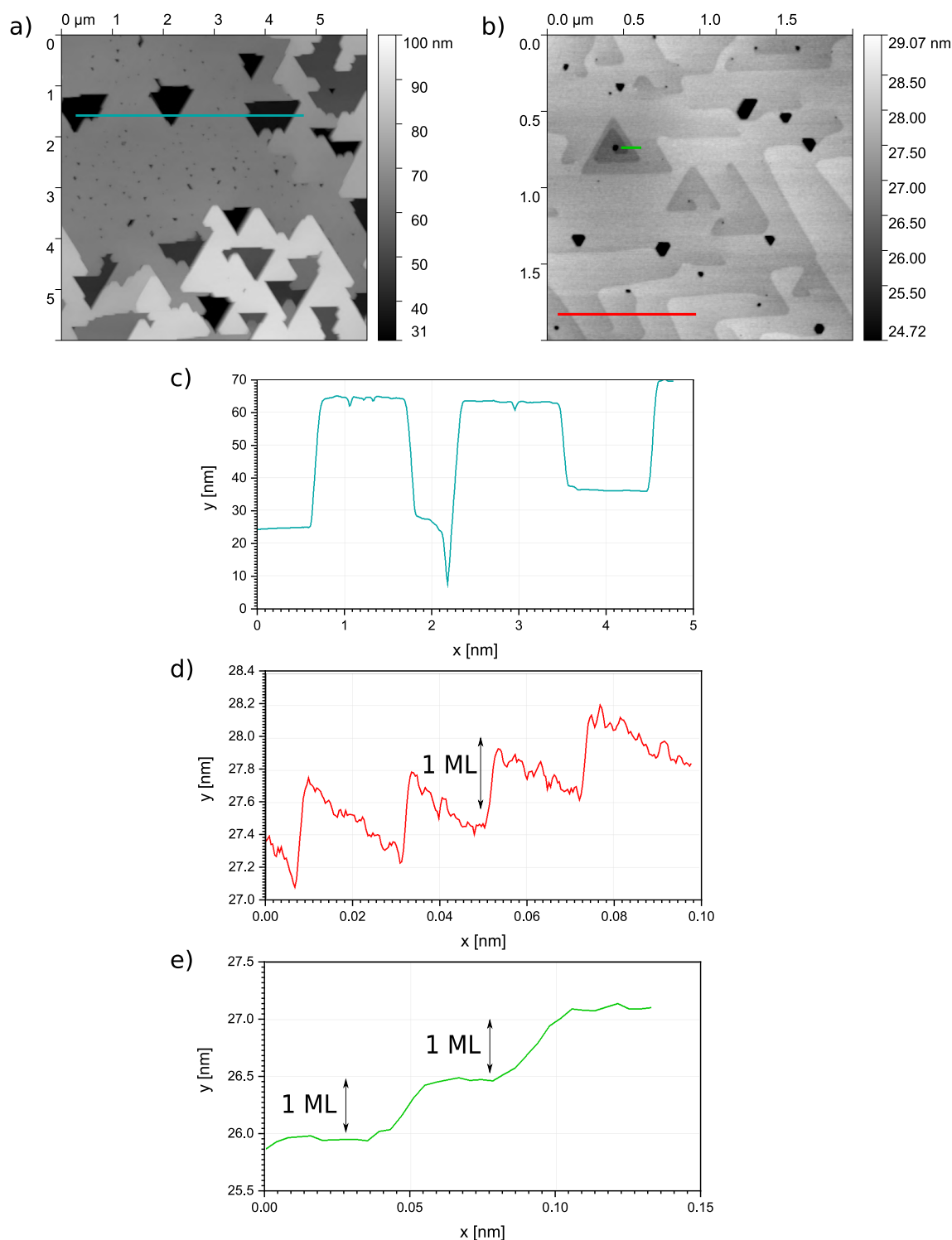


Rysunek 4.36: Obrazy STEM NiTe₂ hodowanego w gradientach temperatur. a) Obraz próbki UW1746 hodowanej w gradiencie temperatury od 180 do 430 stopni. Widoczne „wyspy” NiTe₂ dzieli znaczna odległość. b) Zbliżenie na jedną z „wysp” NiTe₂ próbki UW1746. Atomy telluru częściowo odparowały z warstwy tellurku niklu. c) Obraz próbki UW1747, hodowanej w gradiencie temperatury od 180 do 550 stopni. W tej temperaturze wszystkie atomy telluru odparowały, zostawiając krystaliczną warstwę Ni. Pomiar - dr hab. Sławomir Kret.

zdjęcia widoczny jest bufor GaAs. Na nim widać „wyspy” NiTe₂, które sięgają rozmiarami kilkudziesięciu nanometrów. Kolejne wyspy dzieli bardzo duży dystans. Na Rysunku 4.36 b) przedstawiono zbliżenie na warstwę tellurku niklu w tej próbce. Struktura krystaliczna jest daleka od ideału, znacznie różni się od przedstawianej na Rysunku 4.33 próbki UW1712. Temperatura wzrostu w przypadku tej próbki była na tyle wysoka, że tellur odparował, zostawiając miejscami samotne atomy Ni. Jeszcze wyraźniej widać ten efekt na Rysunku 4.36 c), gdzie w próbce UW1747, hodowanej w gradiencie temperatury sięgającym 550 °C zamiast warstwy NiTe₂ można zaobserwować wyłącznie warstwę Ni. Powyższe obserwacje oznaczają, że wzrost NiTe₂ w wysokich temperaturach prowadzi do ubytku atomów Te w warstwie i w rezultacie gorszej jakości krystalicznej.

Jedną z możliwych metod wyhodowania ciągłej warstwy kryształu jest tak długie kontynuowanie procedury wzrostu, aż wszystkie luki w warstwie wypełnią się materiałem. Kolejnym zaproponowanym rozwiązaniem było zatem znaczne wydłużenie czasu wzrostu. Spodziewanym rezultatem miała być ciągła warstwa NiTe₂, która pozwoli na rzetelny i miarodajny pomiar transportowy. Na Rysunku 4.37 pokazano skany AFM wraz z przekrojami próbki UW1748 o nominalnej grubości około 500 nm. Na Rysunku 4.37 a) przedstawiono skan o rozmiarze 6 μm × 6 μm. Podobnie jak na omawianych wcześniej obrazach AFM warstw NiTe₂ można tu zauważyć obszary w czarnym kolorze - dołki sugerujące głębokie luki w wyhodowanym NiTe₂.

Na Rysunku 4.37 c) przedstawiono przekrój przez mapę AFM z Rysunku 4.37 a)



Rysunek 4.37: Skany AFM próbki UW1748 wraz z wybranymi przekrojami. a) Skan o wymiarach $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ pokazujący głębokie dołki w powierzchni NiTe_2 . b) Skan o rozmiarze $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ dobrze obrazujący warstwowy charakter próbki UW1748. c) Przekrój w kolorze błękitnym przeprowadzony na obrazie a). Dołki sięgają różnej wysokości, co znaczy, że nie sięgają podłoża GaAs. Obszar pomiędzy dołkami jest płaski. d) Przekrój oznaczony kolorem czerwonym na obrazie b). Widoczne są kolejne stopnie atomowe NiTe_2 . e) Przekrój przez dyslokację śrubową zaznaczony kolorem zielonym na obrazie b). Pomiar AFM - mgr Rafał Bożek, przetworzenie i analiza obrazów - Autor.

zaznaczony kolorem błękitnym. Można łatwo zauważyć, iż dołki sięgają różnej głębokości. Skala pionowa na przekroju rozciąga się od 0 do 70 nm. Różna głębokość dołków wskazuje, iż nie dochodzą one do jednego poziomu, czyli nie prowadzą aż do arsenku galu.

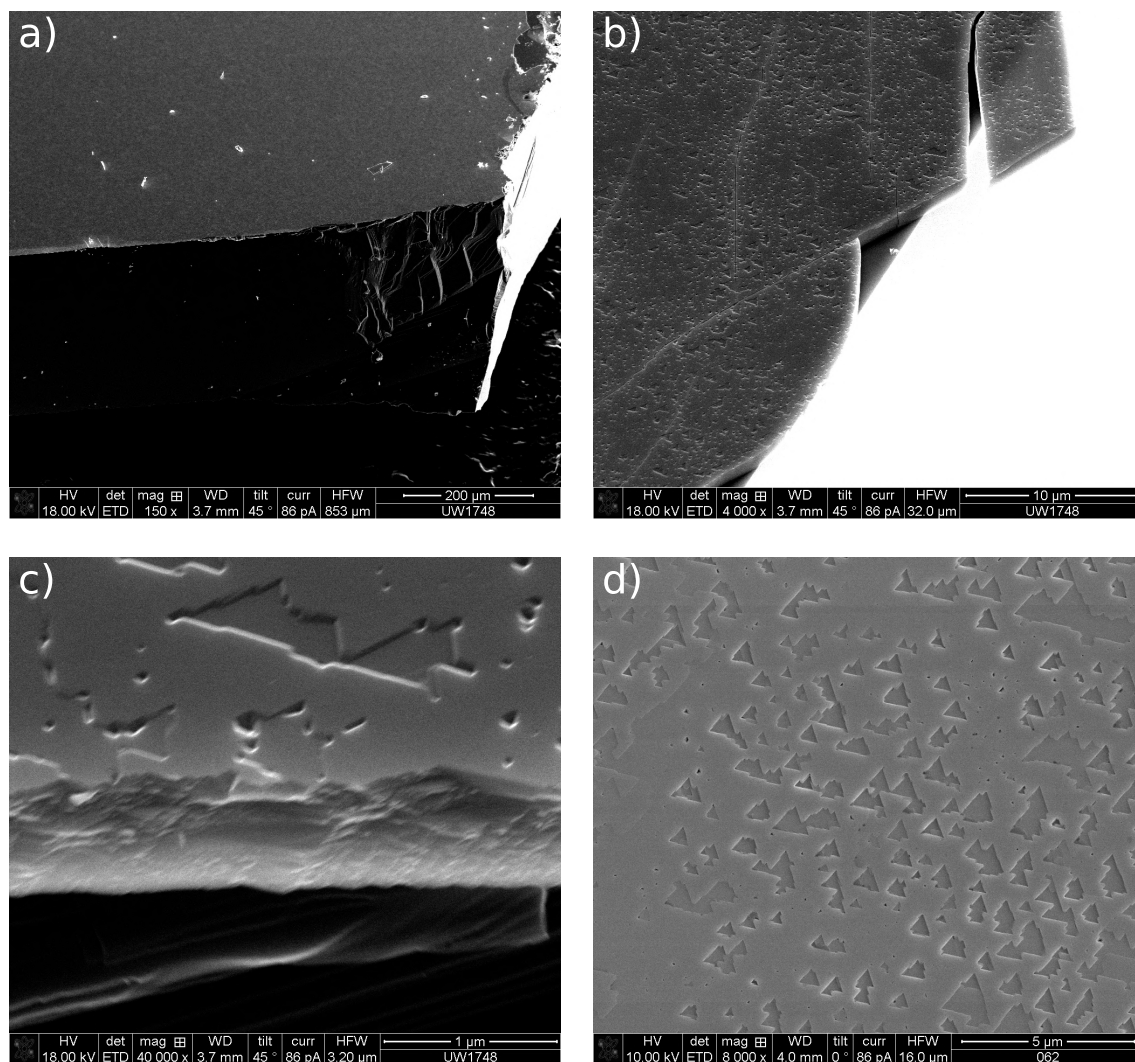
Na Rysunku 4.37 b) przedstawiono skan próbki UW1748 o rozmiarze $2 \times 2 \mu\text{m}$. Przy odpowiednio dobranej skali pozapłaszczyznowej można dostrzec kolejne warstwy atomowe NiTe₂. Przedstawione na przekroju zaznaczonym kolorem czerwonym (Rysunek 4.37 d)) kolejne wysokości oznaczają kolejne stopnie atomowe tellurku niklu. Ich wysokość wynosi pojedynczą monowarstwę NiTe₂. Potwierdza to prawdziwie epitaksjalny wzrost NiTe₂ o gładkości zbliżającej się do atomowej. Obserwacja stopni atomowych pozwala również na zaobserwowanie charakteru wzrostu w modzie warstwa po warstwie. Dla interesującego przykładu dyslokacji śrubowej, gdzie NiTe₂ narasta wokół ustalonego punktu, pokazano przekrój zaznaczony kolorem zielonym (Rysunek 4.37 e)).

Aby potwierdzić, iż próbka UW1748 nie ma luk sięgających arsenku galu, wykonano zdjęcia SEM pod kątem 45 stopni do powierzchni. Na Rysunku 4.38 a) przedstawiono zdjęcie grubego na 300 mikronów podłoża GaAs służące jako referencja. Na Rysunku 4.38 b) oraz 4.38 c) zobrazowano przekrój warstwy NiTe₂. Odczytana ze zdjęcia grubość NiTe₂ wynosi około 500 nm, czyli tyle, ile spodziewano się na podstawie czasu wzrostu. Zdjęcie na Rysunku 4.38 d) wykonane prostopadle do powierzchni NiTe₂ ukazuje charakterystyczne trójkątne kształty obserwowane wcześniej na obrazach AFM na Rysunku 4.37.

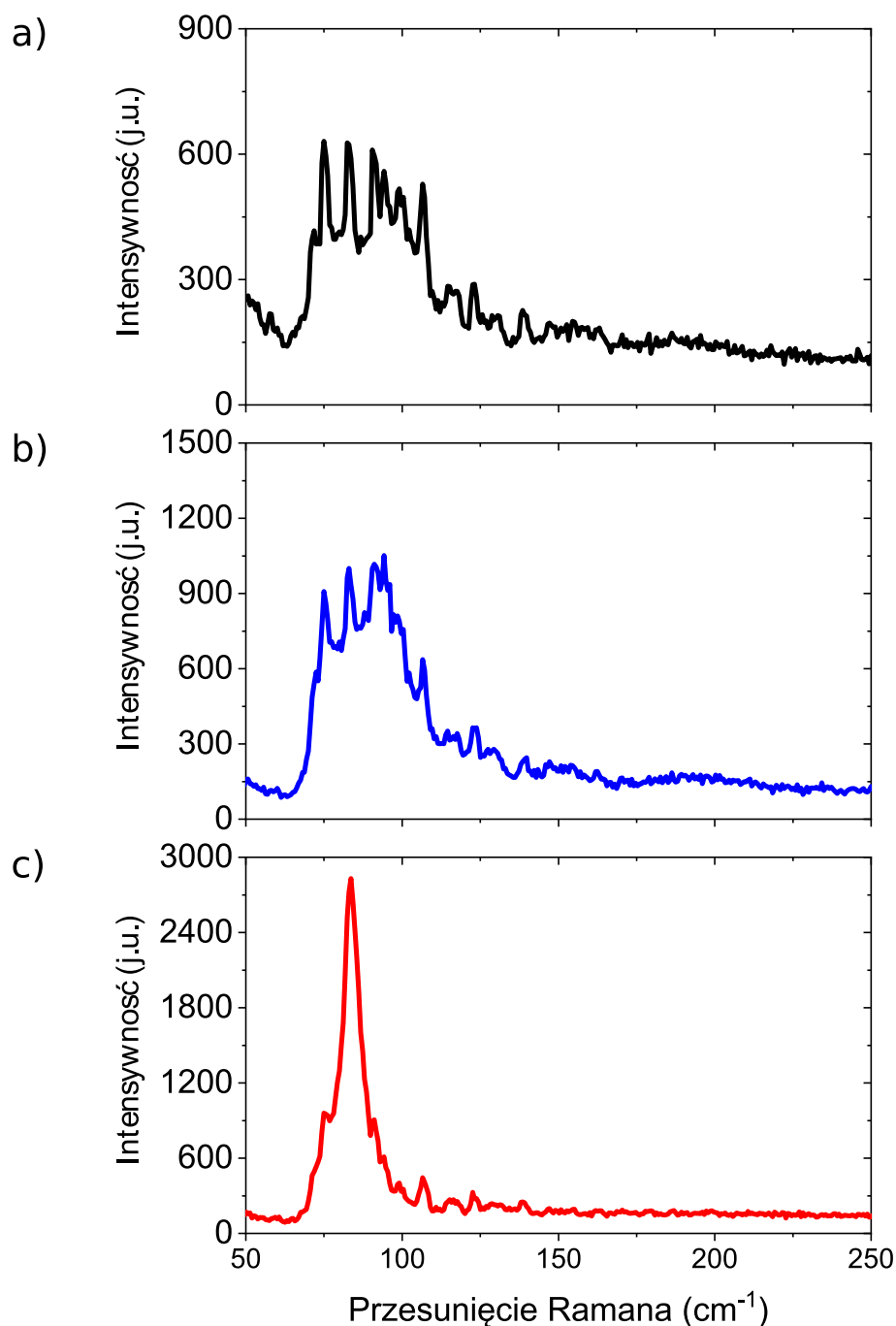
Powyższe akapity udowodniły, iż udało się wyhodować próbkę NiTe₂ o ciągłej strukturze. Na powierzchni wciąż obecne są dołki o głębokości kilkudziesięciu nanometrów, jednak cała próbka ma grubość około 500 nm. Oznacza to, że wytworzony tellurek niklu jest wystarczająco ciągły, aby można było przeprowadzić charakteryzację elektryczną.

Dla prezentowanych warstw NiTe₂ wykonano pomiary spektroskopii Ramana. Na Rysunku 4.39 przedstawione zostały widma wybranych próbek. Pozycje obserwowanych linii zgadzają się z literaturą [102, 119, 171], która głównie pokazuje linię w okolicy 85 cm^{-1} .

W powyższym podrozdziale przedyskutowano wpływ warunków wzrostu i grubości warstw na właściwości strukturalne i morfologiczne NiTe₂ otrzymane metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Monokrystaliczne warstwy NiTe₂, będące potencjalnie półmetalem Diraca typu II, wyhodowano po raz pierwszy na świecie stosując tę metodę wzrostu. Uzyskany materiał wykazuje dobrą jakość krystaliczną potwierdzoną wynikami eksperymentalnymi takimi jak dyfrakcja elektronów RHEED oraz dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD. Wysoka jakość NiTe₂ w dużej mierze została uzyskana dzięki wzrostowi na prawie dopasowanym sieciowo podłożu GaAs(111)B. Znaczna poprawa jakości krystalicznej warstw NiTe₂ została osiągnięta dzięki uprzedniemu wzrostowi bufora GaAs. Ostatecznie otrzymane warstwy są ciągłe, co pozwoliło na wykonanie badań transportowych, niebędących jednak wynikiem pracy Autora i niebędących przedmiotem niniejszej rozprawy.



Rysunek 4.38: Obrazy SEM próbki UW1748 - grubej warstwy NiTe_2 . a) Widok na krawędź podłoża GaAs o grubości około 300 mikronów. b) W prawym górnym rogu widoczna „odłamana” warstwa NiTe_2 wystająca poza krawędź podłoża. Biały obszar w prawej części zdjęcia to przesycony obraz krawędzi bocznej podłoża GaAs. c) Widok na krawędź NiTe_2 uwidaczniający grubość warstwy około 500 nm. d) Powierzchnia NiTe_2 obserwowana wzdłuż normalnej ukazująca charakterystyczne trójkątne kształty obserwowane również na obrazach AFM.



Rysunek 4.39: Widma Ramana próbek NiTe₂. a) Próbka UW1651 hodowana w 230 °C. b) Próbka UW1723 hodowana w gradiencie temperatury 180-230 °C. c) Próbka UW1745 hodowana w 230 °C. Na każdej prezentowanej próbce obecne są linie w okolicy 85 cm⁻¹ identyfikowane w literaturze jako pochodzące od NiTe₂. Wyraźna ostra linia widoczna jest szczególnie na Rysunku c). Pobudzenie nastąpiło laserem o długości fali 532 nm. Czas ekspozycji 120 s.

Zaprezentowane w tym rozdziale przykłady warstwowych materiałów z grupy dichalkogenków metali przejściowych zostały wyhodowane przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Przedstawiono procedury wzrostu oraz wyniki eksperymentalne obrazujące jakość materiałów i wybrane właściwości fizyczne. Wykorzystane do charakteryzacji techniki to między innymi dyfrakcja elektronów RHEED, mikroskopia sił atomowych AFM i spektroskopia Ramana.

W podrozdziale 4.1 przedstawiono procedury wzrostów i charakteryzację MoTe_2 hodowanego na różnych podłożach - $\text{GaAs}(111)\text{B}$, Al_2O_3 , hBN oraz w różnych warunkach. Zaprezentowano realizację zabezpieczania cienkich TMDC warstwami telluru i selenu oraz tlenkiem glinu.

Przedmiotem podrozdziału 4.2 było MoSe_2 . Przedstawiono rekordowe wyniki pomiarów fotoluminescencji. Omówiono wpływ przykrycia AlO_x na własności optyczne hodowanych warstw.

Podrozdział 4.3 zawierał opis procedur wzrostu i charakteryzację NiTe_2 . Materiał ten został wytworzony po raz pierwszy przy użyciu metody MBE. Wytworzone próbki posłużyły również do badań transportowych prowadzonych przez inne grupy badawcze.

Rozdział 5

Wzrost i charakteryzacja heterostruktur materiałów dwuwymiarowych

Heterostrukury pozwalają na obserwowanie efektów fizycznych będących wynikiem oddziaływania co najmniej dwóch systemów. Bardzo często w rezultacie możemy obserwować efekty niewystępujące naturalnie w żadnym z materiałów osobno [172]. Powszechną techniką tworzenia heterostruktur z materiałów dwuwymiarowych jest eksfoliacja ich z form objętościowych, a następnie precyzyjne składanie na sobie kolejnych płatków. W ten sposób uzyskuje się stos warstw będących heterostrukturą. Metoda ta jest bardzo trudna technicznie i wymaga dużej sprawności manualnej osoby przygotowującej próbkę badawczą. Pracuje się co prawda nad automatyzacją procesu składania heterostruktur przez wykorzystanie robotów [173], jednak nie są to metody powszechnie dostępne i w pełni opanowane. Co więcej, technika składania zestawów płatków w stos pozwala na uzyskiwanie heterostruktur o bardzo małych rozmiarach. Po pierwsze wynika to z rozmiarów samych płatków, po drugie nieprecyzyjne składanie stosów powoduje, że aktywny obszar przekrycia jest niewielki. Rozwiązaniem dwóch powyższych problemów może być wzrost epitaksjalny heterostruktur. Ograniczenie rozmiarów praktycznie nie występuje, gdyż podyktowane jest wymiarami podłoża, zwykle o powierzchni wielu centymetrów kwadratowych. Przekrycie kolejnych warstw heterostrukury jest stuprocentowe, jeśli tylko technika wzrostu poszczególnych warstw jest dobrze opanowana. Możliwość kombinacji, sekwencji i liczby różnych materiałów ograniczone są tylko przez wyobraźnię badacza i liczbę komórek efuzyjnych dostępnych w układzie wzrostu.

W poniższej rozprawie przedstawione zostały przykłady heterostruktur z wykorzystaniem dichalkogenków metali przejściowych. Wzrost warstw MoTe_2 na magnetycznych buforach MnTe lub MnAs ma pozwolić na badanie efektu zbliżenia [174]. Oczekuje się, iż magnetyzm bufora MnAs będzie miał wpływ na właściwości MoTe_2 taki, jakby warstwy MoTe_2 umieścić w zewnętrznym polu magnetycznym. Wzrost MoTe_2 na NiTe_2 to przykład wzrostu dwóch dichalkogenków metali przejściowych na sobie. NiTe_2 jest interesującym kandydatem na bufor pod inne dichalkogenki metali przejściowych ze względu na parametry strukturalne. Po pierwsze stała sieci NiTe_2 jest bardzo bliska stałej sieci powszechnego podłoża GaAs . Po drugie, NiTe_2 jest materiałem warstwowym o symetrii trójkrotnej, co powinno sprzyjać wzrostowi innych związków grupy TMDC. Powyższe argumenty dają uzasadnioną nadzieję, że bufor

NiTe₂ może być świetnym mediatorem pomiędzy światami podłoża 3D i warstw 2D. Zupełnie nowy pomysł hodowania jednowymiarowych dichalkogenków metali przejściowych zrealizowano otaczając nanodrut GaAs (NW) warstwami MoTe₂. Arsenek galu stanowi tak zwany core (rdzeń), a warstwa TMDC tak zwany shell (powłokę) nanodrutu. Na Rysunku 5.1 przedstawiono tabele próbek heterostruktur prezentowanych w poniższym rozdziale.

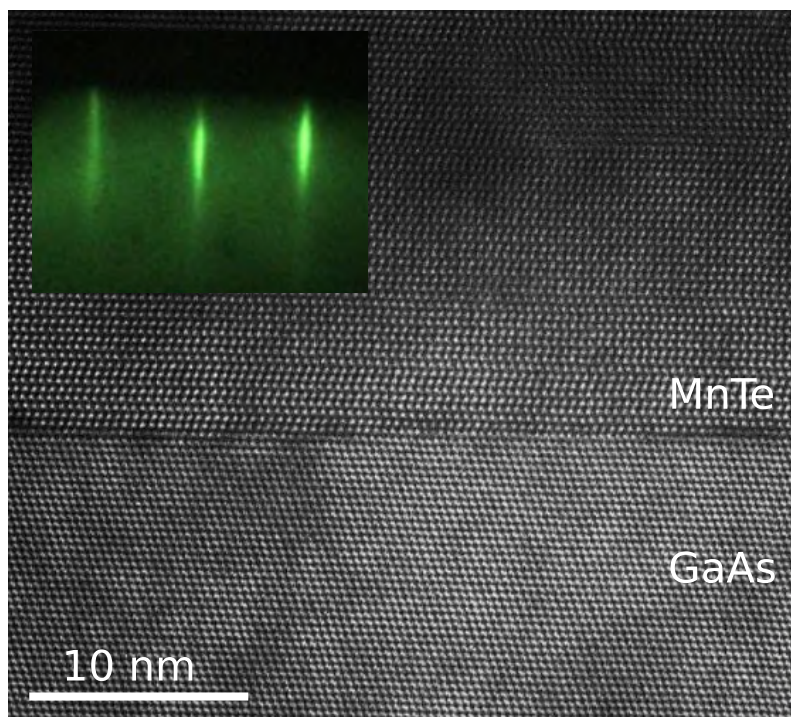
5.1 MoTe₂ na buforach magnetycznych - MnTe oraz MnAs

Dzięki swojemu charakterowi antyferromagnetycznemu MnTe ma szansę umożliwić obserwację efektu zbliżeniowego, czyli wpływu warstwy magnetycznej na niemagnetyczny materiał MoTe₂ [174, 175]. Wiadomym faktem z literatury, a także z doświadczenia laboratorium epitaksji z wiązek molekularnych UW jest wzrost wysokiej jakości MnTe na podłożu GaAs(100). Nieoczywisty natomiast był wzrost tego materiału na podłożu GaAs(111), które ma korzystniejszą symetrię z punktu widzenia wzrostu TMDC. Przygotowania rozpoczęto zatem od wzrostu samego MnTe na podłożu GaAs(111). Na Rysunku 5.2 przedstawiony został obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego ukazujący interfejs pomiędzy arsenkiem galu i tellurkiem manganu (próbka UW1548). Na dole Rysunku 5.2 widoczne jest podłoże GaAs. W górnej części Rysunku 5.2 przedstawiona jest warstwa MnTe. Interfejs pomiędzy materiałami jest wyraźny. W warstwie MnTe widać co prawda miejscami błędy ułożenia, jednak generalnie kryształ przejął strukturę krystaliczną podłoża - strukturę blendy cynkowej. Wysoką jakość krystaliczną MnTe potwierdza również ostry wzór dyfrakcyjny RHEED umieszczony w lewym górnym rogu Rysunku 5.2.

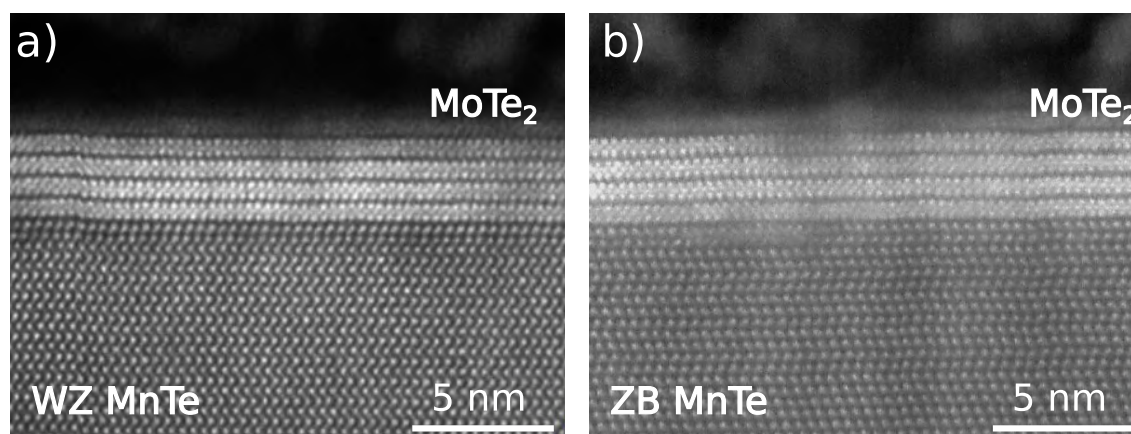
Podczas wzrostu MBE tellurek manganu hodowany na GaAs(111) okazał się jednak krystalizować w różnych miejscach na podłożu w dwóch strukturach krystalicznych. Dwa przykładowe miejsca na tej samej próbce, to znaczy hodowane w jednym procesie technologicznym na jednym podłożu przedstawione zostały na obrazie STEM na Rysunku 5.3. U dołu Rysunku 5.3 a) widoczny jest tellurek manganu, który skryształizował w strukturze wurcytu (WZ MnTe). Na dole Rysunku 5.3 b) tellurek manganu przyjął strukturę blendy cynkowej (ZB MnTe). Schematy komórek elementarnych obydwu struktur przedstawione zostały we wstępie do poniższej rozprawy - Rysunek 3.17. Obydwie komórki elementarne posiadają heksagonalną symetrię powierzchni. Stała sieci w przypadku struktury blendy cynkowej

Numer próbki	Podłoże (bufor)	Liczba warstw MoTe ₂	Co pokazuje próbka
UW1382	GaAs NW	4	Wzrost jako otoczka nanodrutu
UW1548	MnTe	4	Wzrost na dwóch strukturach krystalicznych
UW1600	MnAs	15	Transformację MnAs w MnTe
UW1715	NiTe ₂	10	Wzrost na innym warstwowym TMDC

Rysunek 5.1: Tabela próbek heterostruktur MoTe₂ wytworzonych przez Autora i prezentowana w poniższym rozdziale. Zawiera podział ze względu na bufor, na którym wyhodowano warstwy MoTe₂. GaAs NW oznacza nanodrut arsenku galu.



Rysunek 5.2: Obraz STEM próbki MnTe UW1548 wyhodowanej na podłożu $\text{GaAs}(111)\text{B}$. Kolejne warstwy atomowe MnTe układają się płasko na sobie. Widoczne są błędy ułożenia, jednak da się wyraźnie stwierdzić strukturę blendy cynkowej MnTe . W lewym górnym rogu przedstawiony został obraz dyfrakcyjny RHEED warstwy MnTe . Ostre prążki dyfrakcyjne potwierdzają wysoką jakość krystaliczną hodowanej warstwy. Zdjęcie STEM - dr hab. Sławomir Kret, zdjęcie RHEED - Autor.



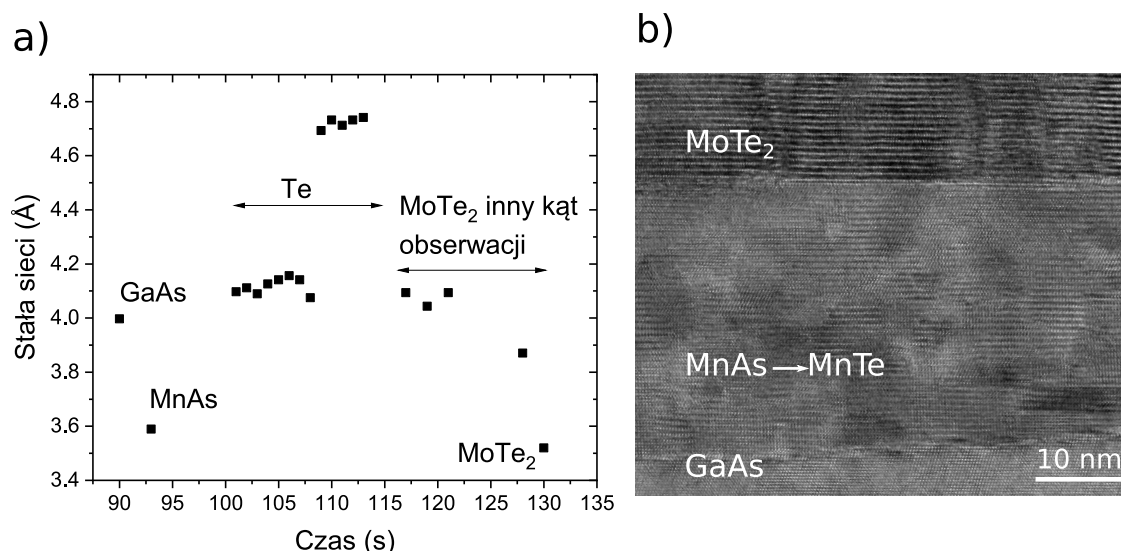
Rysunek 5.3: Zdjęcia STEM 4 ML MoTe_2 na buforze MnTe - próbka UW1548. a) MnTe przyjęło strukturę wurcytu. b) MnTe skryształizowało w strukturze blendy cynkowej. Obydwa zdjęcia przedstawiają tę samą próbkę, czyli wytworzoną w tym samym procesie technologicznym, na tym samym podłożu. Pokazano jedynie różne miejsca na powierzchni podłoża. Na obydwu strukturach krystalicznych MnTe warstwy MoTe_2 są wysokiej jakości. Zdjęcie - dr hab. Sławomir Kret.

MnTe wynosi 6.338 Å zaś struktury wurcytu 6.49 Å [176]. Na obydwu zdjęciach z Rysunku 5.3 na buforze MnTe widoczne są 4 monowarstwy MoTe₂. W obydwu przypadkach MoTe₂ tworzy ciągle, równo ułożone na sobie warstwy.

Innym, interesującym ze względu na właściwości magnetyczne kandydatem na bufor pod MoTe₂ jest ferromagnetyczny MnAs. Ten również daje nadzieje na obserwację efektów zbliżeniowych. Oczekuje się obserwacji zjawisk, jakie wywołałoby pole magnetyczne przyłożone do warstwy MoTe₂. Ponadto stanowi elegancką parę w kategorii materiałów magnetycznych dla opisywanego wcześniej materiału - antyferromagnetycznego MnTe. Jak już wspomniano w paragrafie o przykrywaniu warstw MoTe₂ glinem w Rozdziale 4.1, maszyna MBE znajdująca się na Uniwersytecie Warszawskim ma unikatową możliwość hodowania zarówno materiałów II-VI jak i III-V. Dwie komory wzrostu połączone są wspólną komorą przygotowawczą, przez którą możliwy jest przeładunek struktury z jednej komory do drugiej bez opuszczania próżni. Dzięki temu próbka nie ulega ekspozycji na warunki zewnętrzne. Możliwe zatem było wyhodowanie warstw MnAs w komorze III-V, a następnie przeniesienie takiego bufora do komory II-VI w celu wyhodowania MoTe₂. Za przetestowaniem MnAs jako bufora pod wzrost MoTe₂ przemawiają również argumenty strukturalne. Po pierwsze stała sieci MnAs ma wartość 3.725 Å [177], czyli bliską 3.55 Å objętościowego MoTe₂ [155]. Ponadto MnAs naturalnie krystalizuje w strukturze NiAs [177], która to dla kierunku [111] ma symetrię trójkrotną przypominającą sześciokąt. Schemat struktury NiAs przedstawiono na Rysunku 3.18.

Na podłożu GaAs(111) wyhodowany został w komorze III-V bufor MnAs o grubości około 200 nm. Następnie przetransportowany został do komory II-VI aby wyhodować na jego powierzchni MoTe₂ (próbka UW1600). Podczas procesów przeprowadzanych w komorze II-VI wykonywano regularnie zdjęcia obrazu RHEED. Z odległości między satelitarnymi pikami można wyznaczyć stałą sieci, co omówione zostało we wstępie rozprawy oraz zaprezentowane praktycznie na przykładzie wzrostu MoTe₂ na podłożu GaAs. Analizując każde zdjęcie pod tym kątem, można wykreślić wartość stałej sieci w funkcji czasu wzrostu. Taka ewolucja została przedstawiona na Rysunku 5.4 a). Po włożeniu do komory II-VI warstw MnAs wyhodowanych w komorze III-V zidentyfikowano wzór dyfrakcyjny pochodzący od MnAs. Próbkę podgrzano do typowej temperatury wzrostu MoTe₂ czyli 230 stopni. Następnie otworzona została wyłącznie przesłona telluru. Należy wyraźnie zaznaczyć, że przesłona molibdenu była ciągle zamknięta, czyli nie nastąpił jeszcze wzrost MoTe₂. Pomiędzy tymi etapami, obserwacja odległości pomiędzy prążkami na ekranie RHEED wskazała, że stała sieci zmieniła swoją wartość, gwałtownie wzrastając od 3.61 Å otrzymanej dla MnAs do około 4.15 Å, a następnie 4.75 Å. Na Rysunku 5.4 a) przedział czasu odpowiadający opisanej sytuacji zaznaczony strzałką z napisem „Te”. Po ustabilizowaniu się dynamiki stałej sieci otworzono przesłonę Mo i rozpoczął się wzrost MoTe₂. Ten etap oznaczono na Rysunku strzałką z napisem „MoTe₂”. Na koniec wzrostu stała sieci zgadza się z wartością literaturową MoTe₂ równą około 3.55 Å.

Po wzroście okazało się, że na próbce z nominalnym MnAs na zdjęciach TEM oraz na podstawie wyników spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDX (ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy) nie można znaleźć warstwy MnAs. Obserwuje się natomiast warstwę MnTe. Wstępna hipoteza jest taka, że MnAs pod wpływem strumienia Te przekształca się w MnTe. Można wnioskować, że na skutek wystawienia warstwy MnAs na strumień telluru, molekuły Te wyparły molekuły As



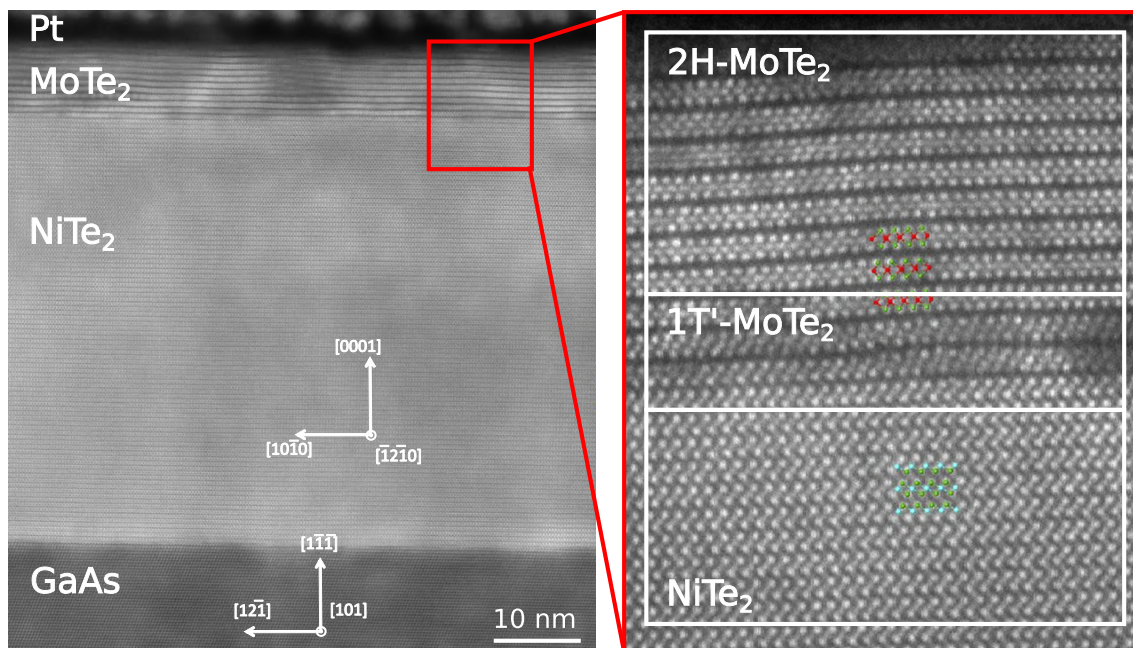
Rysunek 5.4: a) Ewolucja stałej sieci MoTe₂ na MnAs w czasie wzrostu wyznaczona na podstawie obrazów RHEED - próbka UW1600. Wartość stałej sieci zmienia się dynamicznie po wystawieniu bufora MnAs na strumień Te. Końcowa wartość stałej sieci MoTe₂ zgadza się z wartością literaturową. b) Zdjęcie STEM MoTe₂ na „telluryzowanym” MnAs. Zamiast spodziewanego MnAs obserwuje się MnTe. Analiza stałej sieci - Autor, zdjęcie STEM - dr hab. Sławomir Kret.

i uformowała się warstwa MnTe o strukturze NiAs. Stała sieci zaobserwowana na obrazie RHEED zgadza się z wartością 4.148 Å publikowaną w literaturze dla tellurku manganu w tej strukturze [152, 176].

Przedstawione powyżej próby wzrostu heterostruktur MoTe₂ na buforze magnetycznym zakończyły się częściowym sukcesem. Warstwy MoTe₂ wyhodowane na buforze MnTe wydają się dobrej jakości. Pomimo wzrostu MnTe w dwóch różnych strukturach krystalograficznych na obydwu jakość MoTe₂ jest wysoka. Wzrost struktury przeprowadzono na podłożu 2 calowym, zatem możliwe jest wykonanie pomiarów transportowych i szukanie efektów zbliżeniowych. Z kolei wzrost MoTe₂ na buforze MnAs wydaje się niemożliwy w obecnej procedurze. Gdy tylko warstwa MnAs zostanie wystawiona na strumień telluru, przekształca się w warstwę MnTe. Co ciekawe, pozwala to na wytworzenie warstwy MnTe w strukturze NiAs, która wydaje się nie pojawiać podczas intencjonalnego wzrostu MnTe na podłożu GaAs. Aby wytworzyć heterostrukturę MoTe₂/MnAs konieczne jest znalezienie innej metody.

5.2 MoTe₂ na NiTe₂

NiTe₂ jest interesującym materiałem nie tylko ze względu na swoje właściwości topologiczne. Na uwagę zasługują również jego cechy morfologiczne i parametry krystaliczne. Stałe sieci GaAs(111) oraz NiTe₂ mają stosunkowo podobną wartość, co sprawia, że wzrost NiTe₂ na standardowym podłożu GaAs(111) daje duże nadzieje na wysoką jakość. Wyniki takiego wzrostu, NiTe₂ na podłożu GaAs(111), przedstawiono w Rozdziale 4.3. Tellurek niklu tworzy wysokiej jakości kryształ sięgający grubością od kilku do kilkuset nanometrów. Drugim argumentem krystalograficznym

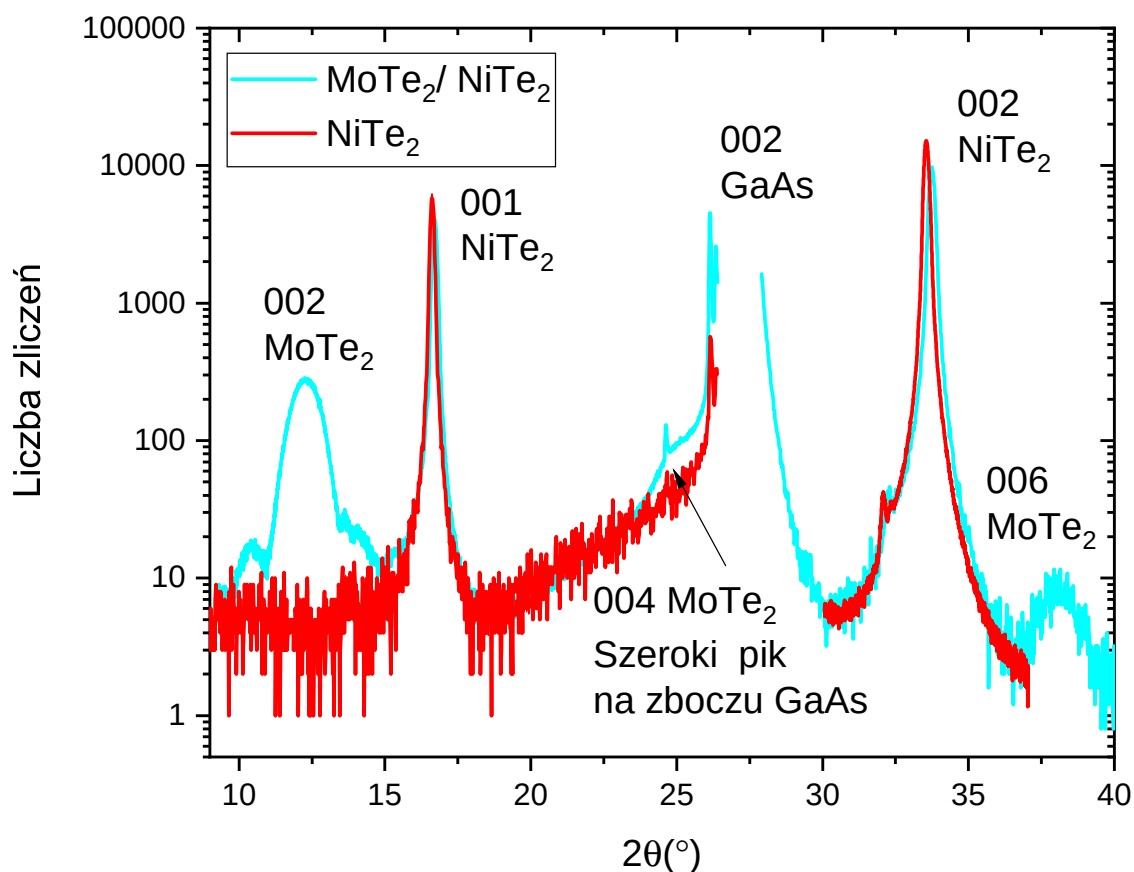


Rysunek 5.5: Obrazy STEM heterostruktury $\text{MoTe}_2/\text{NiTe}_2$ wyhodowanej na podłożu $\text{GaAs}(111)$ - próbka UW1715. Kierunki krystalograficzne zostały opisane na Rysunku za pomocą układów współrzędnych. Po prawej stronie powiększony obszar w czerwonej ramce. Dwie pierwsze warstwy MoTe_2 skryształizowały w innej strukturze niż kolejne. Być może jest to faza $1\text{T}'$. Zdjęcia STEM - dr hab. Sławomir Kret, obserwacje i analiza - Autor.

za wzrostem NiTe_2 jest jego symetria trójkrotna. Powinna ona sprzyjać wzrostowi dichalkogenków metali przejściowych, które to krystalizują zwykle w strukturze heksagonalnej.

Wzrost heterostruktury $\text{MoTe}_2/\text{NiTe}_2$ (próbka UW1715) rozpoczęto od procedury wzrostu NiTe_2 opisywanej już w Rozdziale 4.3. Na uprzednio wyhodowanym buforze GaAs wyhodowano około 50 nm NiTe_2 , a następnie 10 monowarstw MoTe_2 . Zdjęcie STEM tej struktury przedstawiono na Rysunku 5.5, na którym widać, że zarówno interfejs $\text{NiTe}_2/\text{GaAs}$ oraz $\text{MoTe}_2/\text{NiTe}_2$ jest bardzo ostry i wyraźny. Kolejne warstwy w obydwu parach leżą płasko na sobie. Jeśli przyjrzeć się bliżej interfejsowi $\text{MoTe}_2/\text{NiTe}_2$ można zauważyć, że dwie pierwsze warstwy MoTe_2 różnią się ułożeniem atomów wewnątrz monowarstwy od kolejnych warstw tego materiału. Zarówno pierwsza, jak i druga warstwa NiTe_2 przypomina ułożeniem atomów fazę $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$. Prawdopodobnie NiTe_2 wymusza na MoTe_2 takie ułożenie atomów. Obserwacja ta wymaga dalszych badań. Być może NiTe_2 jest naturalnym kandydatem na wzrost metalicznego MoTe_2 w fazie $1\text{T}'$.

Na Rysunku 5.6 przedstawiono wynik pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w formie skanu $2\theta/\omega$ dla próbki $\text{MoTe}_2/\text{NiTe}_2$ - kolor błękitny oraz referencyjnego NiTe_2 - kolor czerwony. Występowanie refleksów NiTe_2 wyłącznie z rodziny 001 świadczy o płaskim ułożeniu warstw NiTe_2 oraz o jednorodnej orientacji, czyli ich monokryształiczności. Linie są wąskie, co oznacza wysoką jakość krystaliczną. Błękitna krzywa, oprócz pików pochodzących od NiTe_2 zawiera dodatkowe trzy rzędy dyfrakcji od MoTe_2 . To, że widoczne są wszystkie piki jednocześnie w jednym skanie $2\theta/\omega$ oznacza, że zarówno NiTe_2 jak i MoTe_2 leżą płasko na GaAs . Grubość MoTe_2 wyznaczona



Rysunek 5.6: Skany $2\theta/\omega$ próbki UW1715 - MoTe₂ na NiTe₂ zaznaczony błękitną krzywą oraz NiTe₂ bez MoTe₂ o takiej samej grubości jak w UW1715 zaznaczony czerwoną krzywą. Obecność refleksów MoTe₂ tylko z jednej rodziny świadczy o płaskim ułożeniu warstw na NiTe₂. Pomiar XRD - dr Mateusz Tokarczyk.

z szerokości pików dyfrakcyjnych wynosi 7 nm. Zgadza się to z zaprojektowaną oraz obserwowaną liczbą 10 warstw na obrazie STEM (grubość 1 ML MoTe₂ to 0.7 nm [155]).

Przedstawiona powyżej heterostruktura MoTe₂/NiTe₂ potwierdza argumentację przedstawioną na początku tej sekcji, że heksagonalna struktura NiTe₂ powinna sprzyjać wzrostowi pozostałym związkom z grupy TMDC. Co ciekawe, zdjęcia STEM sugerują, że dwie pierwsze warstwy MoTe₂ przyjmują formę fazy 1T'. W przyszłości osiągnięcie pełnej kontroli nad procesem krystalizacji fazy 1T' na NiTe₂ może skutkować najefektywniejszym sposobem wzrostu fazy 1T'-MoTe₂ w MBE.

5.3 MoTe₂ na nanodrutach GaAs

Nanodrut z arsenku galu zostały wyhodowane w komorze III-V. Wzrost przeprowadzono na podłożu GaAs(111), co zapewnia wzrost drutów prostopadle do powierzchni podłoża, równolegle do siebie (Rysunek 5.7). Proces wzrostu przebiegał następująco. Na podłożu napyłono cienką na kilka angstrémów warstwę złota. Następnie takie podłoże wygrzano w komorze wzrostu w strumieniu arsenu do temperatury desorpcji tlenków. W czasie wygrzewania, w okolicy temperatury 500 °C cienka warstwa złota tworzy eutektyk złoto-gal, co znacznie obniża temperaturę

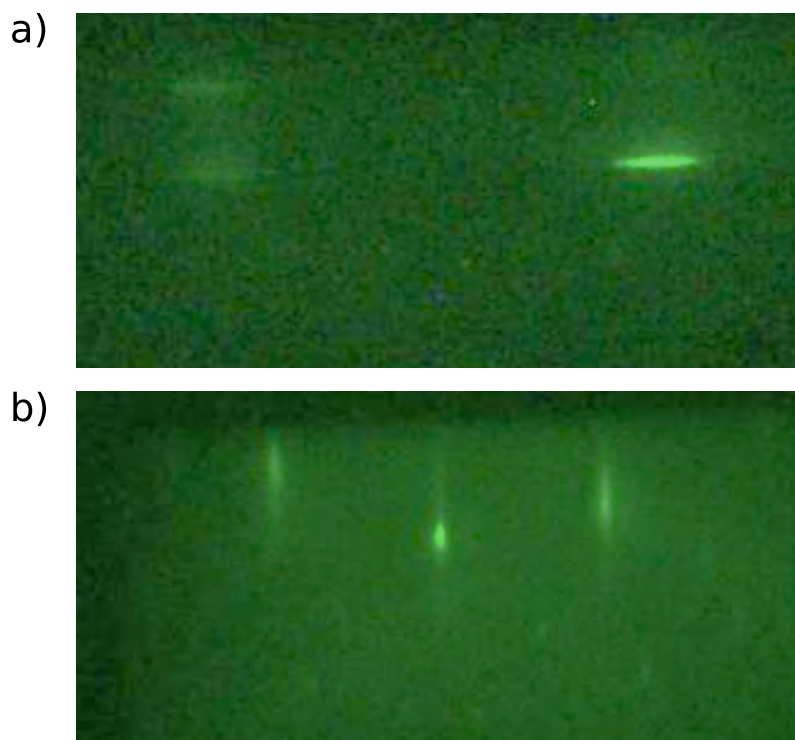


Rysunek 5.7: Zdjęcie SEM nanodrutów GaAs. Dzięki wzrostowi na podłożu o orientacji [111] druty rosną prostopadle do siebie. Średnica i gęstość drutów zależą od grubości złota naparowanego na powierzchnię podłoża. Niektóre druty złamały się i pochyliły w stronę podłoża. Wzrost został przeprowadzony przy wsparciu dr. hab. Janusza Sadowskiego. Zdjęcie SEM - Autor.

topnienia tej warstwy. Jest to ważne, gdyż temperatura topnienia czystego złota wynosi ponad 1000 stopni Celsjusza, która prowadziłaby do zniszczenia podłoża GaAs. Podczas wygrzewania na powierzchni GaAs formują się kulki Au-Ga, które stają się katalizatorami wzrostu nanodrutów. Po odgrzaniu tlenków z powierzchni GaAs oraz uzyskaniu odpowiedniej temperatury wzrostu, o około 20 stopni niższej niż dla wzrostu płaskiej warstwy GaAs, otworzono przesłonę Ga. Kulki Au-Ga stają się wtedy przesyconym roztworem GaAs i następuje wzrost nanodrutów. W przeciwieństwie do gładkiej powierzchni dookoła krople Au-Ga sprzyjają gromadzeniu się molekuł arsenu i galu, dzięki czemu nanodruty rosną znacznie szybciej niż warstwa dookoła. Wzrost nanodrutów może trwać bardzo długo, gdyż kropla wypychana jest do góry poprzez krystalizujący się pod nią materiał GaAs. Gęstość i rozmiar nanodrutów podyktowany jest pierwotną grubością warstwy złota, to z niego tworzą się odpowiedniego rozmiaru kulki. Czas wzrostu determinuje długość drutów.

Informację o pomyślnym wyhodowaniu nanodrutów można uzyskać obserwując wzór dyfrakcyjny RHEED. Charakterystyczne poziome refleksy pokazano na Rysunku 5.8 a). Dla porównania typowy obraz RHEED dla warstwy GaAs przedstawiono na Rysunku 5.8 b).

W następnym kroku zmniejszono temperaturę podłoża, co zwiększyło prędkość wzrostu na płaskich powierzchniach i wyhodowano w ten sposób kolejno otoczkę

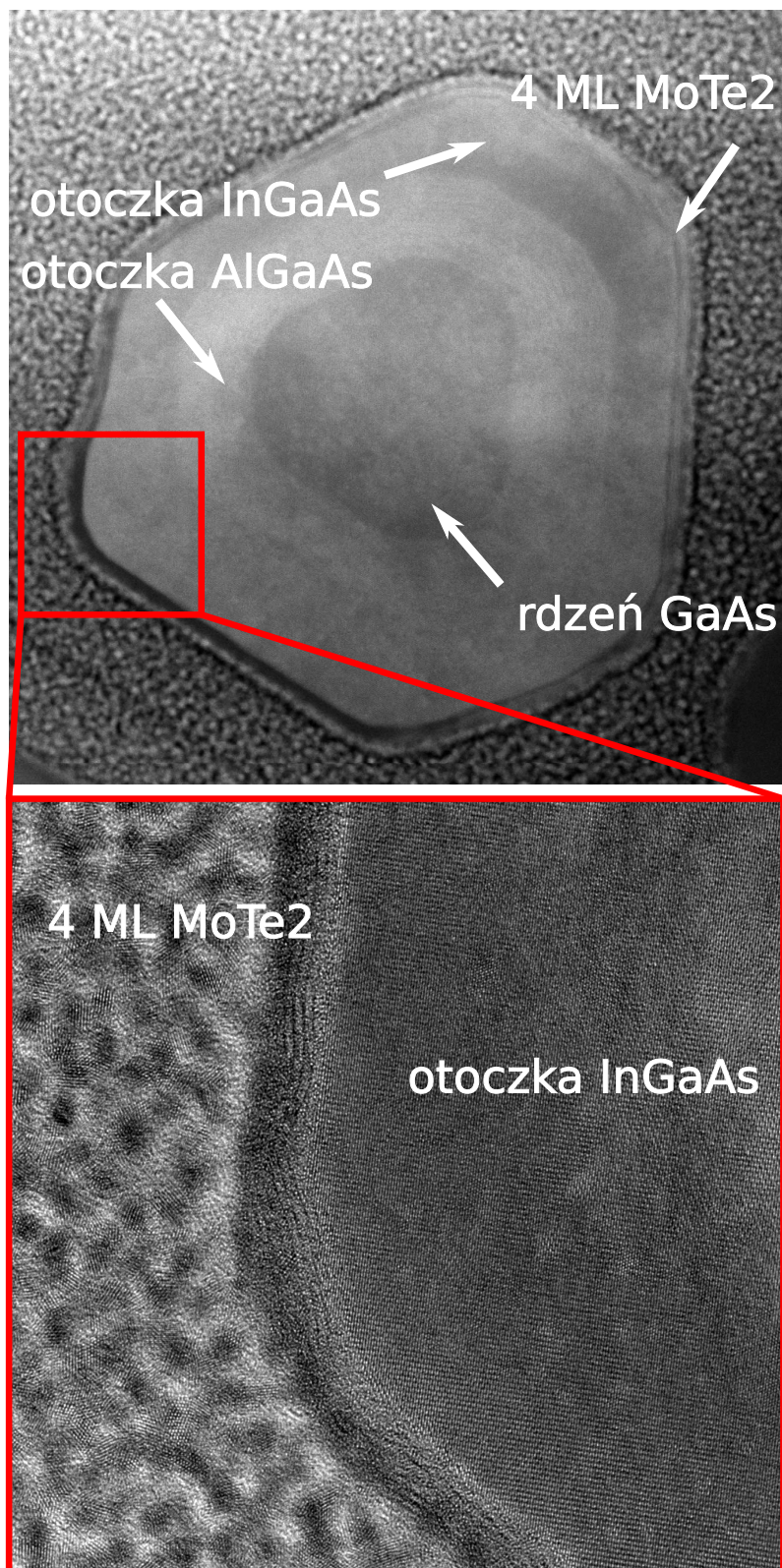


Rysunek 5.8: a) Wzór dyfrakcji RHEED o charakterystycznych poprzecznych prążkach dowodzi wzrostu nanodrutów. b) Dla porównania przedstawiono obraz RHEED epitaksjalnej warstwy GaAs.

(shell) AlGaAs i InGaAs.

W kolejnym kroku próbkę z drutami GaAs w otoczkach AlGaAs/InGaAs przeniesiono do komory II-VI, gdzie nastąpił standardowy wzrost MoTe₂, z tą różnicą, że materiał na pionowych powierzchniach rośnie kilka razy wolniej niż na płaskich, co wynika bezpośrednio z ekspozycji na wiązki molekularne. Na Rysunku 5.9 przedstawiono przekrój pojedynczego nanodrutu wykonany techniką trawienia jonowego FIB (ang. Focused Ion Beam). Można dostrzec kolejne otoczki z materiałów III-V. Otoczka MoTe₂ dobrze widoczna jest na Rysunku 5.9 b). Wytworzone struktury posłużą do pomiaru transportowego jednowymiarowego dichalkogenka metalu przejściowego.

Powyżej przedstawiono przykłady heterostruktur z wykorzystaniem dichalkogenków metali przejściowych hodowanych przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Wzrost MoTe₂ na buforze magnetycznym MnTe umożliwia badanie efektu zbliżeniowego. Konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań z wykorzystaniem technik spektroskopii rozdzielonej kątowno ARPES i transportu. Wzrost tellurków na buforze MnAs stanowi wyzwanie technologiczne z racji transformacji warstw MnAs pod wpływem strumienia telluru. Wzrost MoTe₂ na buforze NiTe₂ sugeruje możliwość uzyskania metalicznej fazy 1T'-MoTe₂. Konieczne jest wyhodowanie kolejnych heterostruktur tego typu w celu systematycznej analizy. Uzyskanie heterostruktury MoTe₂ na nanodrutach GaAs pokazuje koncept jednowymiarowego TMDC. Właściwości transportowe takiej struktury wynikające z jej unikalnej gęstości stanów mogą być bardzo ciekawe.



Rysunek 5.9: Zdjęcia STEM nanodrutu GaAs pokrytego MoTe₂. U góry przekrój w poprzek pojedynczego nanodrutu GaAs z otoczkami AlGaAs, InGaAs oraz MoTe₂. U dołu zbliżenie ostatniej otoczki, widoczne cztery warstwy MoTe₂. Próbką UW1382. Zdjęcia STEM: dr hab. Sławomir Kret.

Rozdział 6

Analizy ilościowe rezultatów wzrostu

W celu oceny wyników wzrostu epitaksjalnego korzystnie byłoby mieć możliwość ilościowej analizy rezultatu wzrostu. Pożądane jest posiadanie modelu dobrze opisującego następstwa zastosowanych procedur i parametrów wzrostu. W poniższym rozdziale przedstawione zostały dwie metody analizy ilościowej rezultatów wzrostu MBE. Pierwsza polega na wyznaczeniu współczynnika dyfuzji epitaksjalnie hodowanego dichalkogenka metalu przejściowego. Analizę przeprowadzono na przykładzie cienkich warstw MoTe_2 hodowanych na podłożu hBN. Druga metoda polega na analizie rozkładu populacji kolejnych monowarstw TMDC i porównania go do rozkładu Poissona. W tym celu dyskusji poddano rezultaty wzrostu MoSe_2/hBN oraz MoTe_2/hBN . Obydwa modele poddano interpretacji i skomentowano uzyskane wyniki.

6.1 Analiza współczynnika dyfuzji na przykładzie MoTe_2 na hBN

Jedną z możliwości ilościowej oceny wzrostu jest wyznaczenie współczynnika dyfuzji świadczącego o mobilności molekuł na powierzchni podłoża. Niestety trudne jest wyliczenie takiego współczynnika wprost. Należałoby znać parametry materiałowe zarówno hodowanej warstwy, jak i podłoża oraz oddziaływania poszczególnych molekuł ze sobą. W pracy [126] zaproponowano metodę wyznaczania współczynnika dyfuzji na podstawie analizy obrazów AFM wyhodowanych cienkich warstw TMDC. Wouter Mortelmans w pracy [178] przedstawia współczynnik dyfuzji dla wzrostu MBE materiałów WSe_2 , MoSe_2 , WS_2 , MoS_2 na podłożach takich samych materiałów we wszystkich możliwych kombinacjach. Nie znaleziono jednak w literaturze dyskusji wartości współczynnika dyfuzji dichalkogenka metalu przejściowego hodowanego na podłożu hBN. Jednym z argumentów za wykorzystaniem hBN jako podłoża do wzrostu TMDC jest właśnie domniemana wysoka dyfuzja adnolekuł na tym podłożu. Poniższa sekcja przedstawia próbę zastosowania wspomnianego modelu do ilościowej analizy wyników wzrostu MBE. Zastosowana została dla dichalkogenka metalu przejściowego - MoTe_2 na podłożu hBN. Wyznaczono wartość współczynnika dyfuzji w funkcji różnych warunków wzrostu.

Obraz AFM każdego systemu epitaksjalnego może zostać oceniony na podstawie

dwóch unikalnych parametrów - gęstości zarodkowania N , wyrażonej w liczbie jąder nukleacji na cm^2 oraz całkowitego pokrycia powierzchni θ , wyrażonego w liczbie adatomów na cm^2 . Na podstawie ilorazu tych parametrów można na przykład ocenić średnią wielkość ziarna kryształu. Obydwa powyższe parametry zależą jednocześnie od warunków oraz czasu wzrostu. Dla przykładu, takie samo pokrycie powierzchni można uzyskać dobierając odpowiednio czas lub warunki wzrostu. W obrębie jednego systemu materiałowego utrudnione jest zatem porównanie wpływu warunków i czasu wzrostu na jego końcową jakość na podstawie tylko N albo θ . Trudne w interpretacji jest również porównanie różnych systemów materiałowych między sobą. W celu poprawnego porównania ilościowego wpływu czasu i warunków wzrostu na jego jakość oraz porównania systemów materiałowych między sobą potrzebny jest bardziej uniwersalny parametr niż sama liczba N lub θ . Parametr ten powinien uwzględniać zmiany w całkowitym pokryciu powierzchni i jednocześnie gęstości zarodkowania oraz być możliwie niewrażliwy na czas wzrostu.

Prezentowany model opiera się na energii aktywacji dyfuzji adatomu. W unikalny sposób opisuje ona każdy konkretny system epitaksjalny [179], jest w dużej mierze niewrażliwa na poziom gęstości zarodkowania, stopień pokrycia powierzchni oraz czas trwania procesu. Energia aktywacji dyfuzji adatomu E_A służy do obliczenia stałej powierzchniowej dyfuzji D , którą można wyrazić jako stosunek gęstości zarodkowania N , całkowitego pokrycia powierzchni θ i czasu wzrostu t w następującej relacji [180]:

$$D_0 e^{(-E_A/kT)} = D = 3\theta^2/tN^3 \quad (6.1)$$

Prawa część równania 6.1 przybliża stałą dyfuzji D zgodnie z uproszczonym modelem opartym na krytycznej wielkości wyspy 1 atomu, znikomym ponownym odparowaniu adatomu z powierzchni oraz izotropowej dyfuzji powierzchniowej [179]. Równanie wiąże ze sobą w prostej relacji wspomniane w poprzednim paragrafie parametry θ oraz N , które można otrzymać z obrazu AFM. Uwzględnia również czas wzrostu t . W rezultacie analizy obrazów AFM oraz prostych obliczeń otrzymuje się liczbę świadczącą o dynamice przeprowadzonego wzrostu. Wartości współczynnika dyfuzji można porównać dla różnych warunków wzrostu lub różnych systemów materiałowych. W dalszej części rozprawy przedyskutowany został parametr dyfuzji powierzchniowej D uzyskany dla różnych warunków wzrostu MoTe_2 na hBN. Otrzymane wartości umiejscowiono pośród wyników z literatury w odniesieniu do innych systemów materiałowych.

Procedura wyznaczania współczynnika dyfuzji była następująca. Na zdjęciu AFM utworzono maskę w programie Gwyddion. Maską tą zaznacza wszystkie obiekty o wysokości powyżej ustalonej wartości, którą zinterpretowano jako wysokość monowarstwy MoTe_2 . Następnie, z wbudowanej funkcjonalności programu odczytano pokrycie wyrażone w jednostkach powierzchni, które dzieląc na obszar całego skanu, daje wartość pokrycia wyrażoną w procentach. Dalej obliczono gęstość adatomów na cm^2 na podstawie parametrów materiałowych MoTe_2 . Mnożąc tę wartość przez wspomnianą wartość pokrycia wyrażoną w procentach, otrzymano współczynnik θ ze wzoru 6.1, czyli pokrycie powierzchni wyrażone w liczbie adatomów na cm^2 . Współczynnik N używany we wzorze 6.1 uzyskano poprzez arbitralne policzenie niezależnych wysp znajdujących się na obrazie, a następnie podzielenie otrzymanej liczby na powierzchnię obrazu wyrażoną w cm^2 .

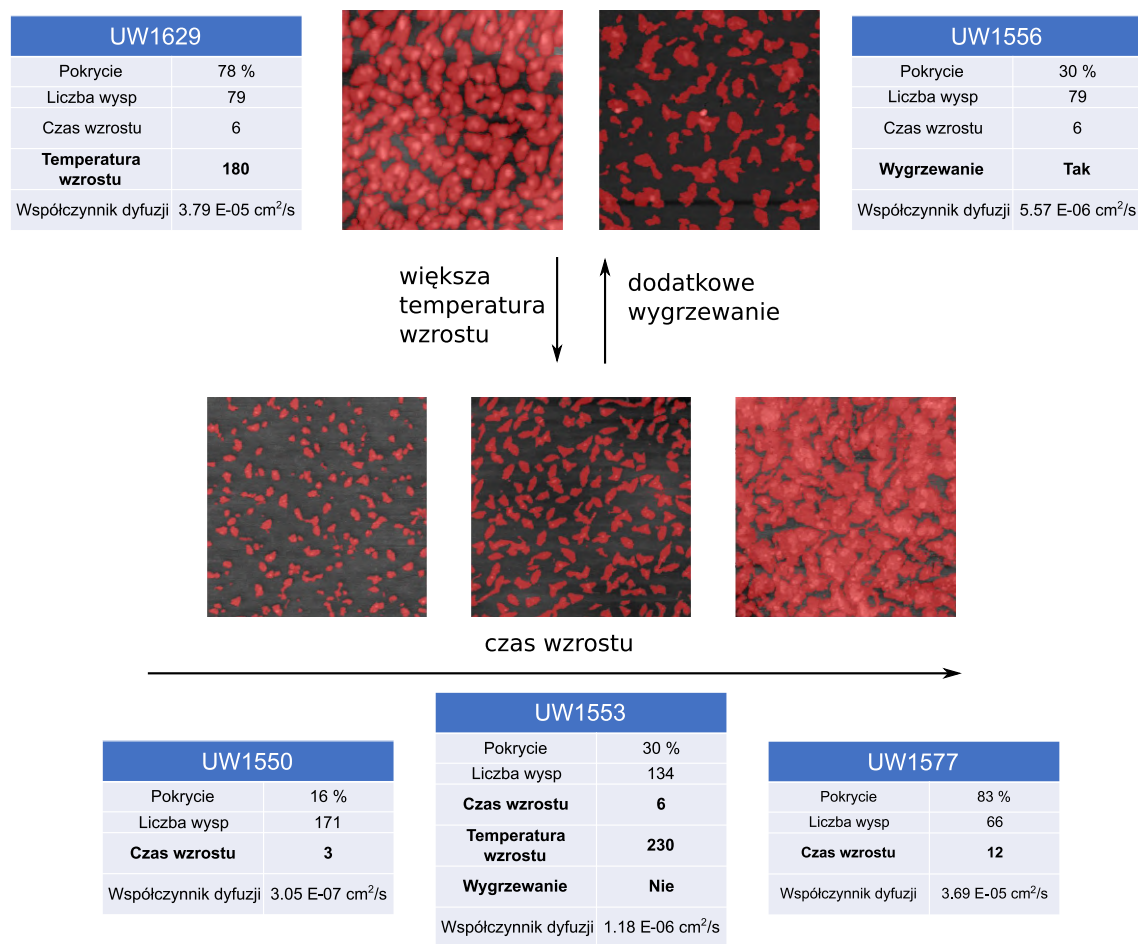
Pierwszym omówionym parametrem wzrostu wyraźnie wpływającym na jego ja-

kość jest temperatura podłoża. Zagadnienie to poniekąd zostało już omówione podrozdziale 4.1.3 dotyczącym wzrostu MoTe₂/hBN, gdzie analiza ograniczyła się do opisu zaobserwowanej morfologii powierzchni MoTe₂ w funkcji temperatury podłoża podczas wzrostu. W następnym akapicie wpływ temperatury podłoża na jakość wzrostu został omówiony przy pomocy konkretnego wskaźnika.

Poniżej zestawiono ze sobą rezultaty dla próbek hodowanych przez taki sam czas - 6 h - z taką samą prędkością wzrostu - 1 ML na około 12 h - oraz nominalnie takimi samymi parametrami źródeł Mo - 115 W i Te - 420 °C. Różna była jedynie temperatura podłoża podczas wzrostu. Pierwsza z omawianych próbek - UW1629, została wyhodowana w 180 stopniach Celsjusza. Druga - UW1553, w 230 stopniach Celsjusza. Odpowiednie obrazy AFM przedstawione zostały na Rysunku 6.1. Próbką UW1629 znajduje się w lewym górnym rogu, próbka UW1553 pośrodku. Tabele podsumowujące istotne parametry przedstawiono obok odpowiednich map AFM. Pierwszą zauważalną różnicą jest dużo większe pokrycie powierzchni próbki UW1629 hodowanej w niższej temperaturze - 78 % vs. 30 %. Zauważalna jest również wysoka populacja warstw wyższych niż pierwsza monowarstwa - jasne punkty na obrazie AFM. Należy zauważyć, że ilość materiału, który opuścił komórki efuzyjne jest dla obydwu próbek nominalnie identyczny, parametry źródeł podczas wzrostu były takie same. Efekt większego pokrycia chłodniejszego podłoża jest zgodny z intuicją, iż gorące molekuly chętniej adsorbują na chłodniejszej powierzchni, ale może też oznaczać, że mniejsza ilość Mo weszła w ziarna metaliczne, których AFM nie może łatwo wykryć, bo są niższe niż ziarna MoTe₂. Mniejsza liczba wyznaczonych wysp na powierzchni próbki UW1629 (79 vs. 134) świadczy z kolei o tym, że atom padający na powierzchnię łatwiej przyłącza się do będących już na powierzchni atomów molibdenu lub telluru, niż znajduje nieobsadzone jeszcze centra nukleacji. Drugim powodem mniejszej liczby wysp może być efekt ich zrastania, szczególnie uwidaczniający się przy wysokim pokryciu powierzchni. Jeśli pokrycie powierzchni jest większe, to w dużej mierze może to być efektem łączenia się wysp o mniejszej powierzchni. Wtedy trudno już odróżnić wyspy powstałe niezależnie od siebie.

W rezultacie, wzrost w relatywnie niższej temperaturze (próbka UW1629) skutkuje wyliczonym współczynnikiem dyfuzji większym ponad 30-krotnie. Dla próbki UW1553 wynosi on $1.183 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, a dla próbki UW1629 osiąga wartość $3.789 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Przy interpretacji tego nieoczywistego wyniku trzeba pamiętać, że temperatura podłoża bardzo silnie wpływa na ilość Te, który się na nim utrzymuje. Natomiast ilość Te jest prawdopodobnie kluczowa dla mobilności atomów Mo, które bez Te byłyby prawdopodobnie niemal nieruchome.

Kolejnym ważnym parametrem wpływającym na końcową jakość wyhodowanej struktury jest wygrzewanie próbki po wzroście. Na Rysunku 6.1 przedstawiono skan AFM próbki UW1553 (pośrodku) oraz próbki UW1556 (prawy górny róg). Tabele podsumowujące istotne parametry znajdują się obok odpowiednich map AFM. Czas wzrostu - 6 godzin, parametry mocy źródeł - Mo 115 W, Te 420 °C oraz temperatura podłoża - 230 °C - są nominalnie identyczne w obydwu przypadkach. Różnica w procedurze wzrostu polega na dodatkowym wygrzaniu po wzroście próbki UW1556. Wygrzewanie zostało przeprowadzone w próżni w strumieniu Te. Temperatura wygrzewania wynosiła około 300°C. Proces wygrzewania trwał 8 godzin. Pierwsza obserwacja dotyczy pokrycia powierzchni. Jego wartość nie zmienia się na skutek wygrzewania. W obydwu przypadkach pozostaje na poziomie 30 %. Jest to raczej wynik oczekiwany przy wspomnianych na początku paragrafu założeniach, to



Rysunek 6.1: Obrazy AFM wraz z mapami dla próbek, dla których przeprowadzona została analiza współczynnika dyfuzji: UW1550, UW1553, UW1556, UW1577 UW1629. Obszar skanowania $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$. Obok skanu AFM każdej próbki znajduje się tabela z dyskutowanymi parametrami.

znaczy identycznych parametrach wzrostu. Wygrzewanie w temperaturze o około 70 stopni większej niż temperatura wzrostu nie powoduje odparowania molekuł z powierzchni podłoża. Raz osadzone molekuły zostają na powierzchni podłoża. Znacznie różni się natomiast liczba dobrze odseparowanych od siebie wysp. Zmniejsza się około dwukrotnie po wygrzewaniu w przypadku próbki UW1556. Prawdopodobnie utworzone wcześniej wyspy na skutek wygrzewania łączą się, tworząc wyspy o większych rozmiarach efektywnie zmniejszając ich liczbę i zwiększając średni rozmiar. Ten czynnik ma decydujący wpływ na uzyskaną wartość współczynnika dyfuzji. Dla próbki niewygrzanej wynosi on $1.183 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a dla próbki wygrzanej $5.570 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Różni się on około 5-krotnie, uzyskując większą wartość dla próbki wygrzanej. Oznacza to, że wygrzewanie próbki po wzroście podnosi wartość wyliczonego współczynnika dyfuzji.

Prawdopodobnie, w tym przypadku należałoby we wzorze 6.1 uwzględnić czas wygrzewania, dodając do mianownika 8 h. Gdyby jednak uwzględnić ten czas, to wyliczona wartość współczynnika dyfuzji dla próbki UW1556 zmniejszyła by się do około 60 % początkowej wartości. Nie tłumaczy to zatem otrzymanej 5-krotnej różnicy.

Ostatnim już parametrem wzrostu poddanym analizie pod kątem wartości współ-

czynnika dyfuzji był czas wzrostu. Porównane zostały trzy próbki: UW1550, UW1553, UW1577 hodowane kolejno przez 3, 6, 12 godzin. Pozostałe parametry wzrostu były nominalnie takie same. Temperatura wzrostu - 230 °C, parametry źródeł - Mo 115 W, Te 420 °C, brak wygrzewania. Skany AFM z maskami oraz tabele podsumowujące parametry zostały pokazane na Rysunku 6.1 w środkowym rzędzie. Można by oczekiwać, iż współczynnik dyfuzji pozostanie stały, niezależnie od czasu wzrostu. Warunki pozostają takie same, więc z każdą następną chwilą pojawiać się powinny kolejne wyspy N , a pokrycie powierzchni θ powinno wzrastać. Zgodnie z oczekiwaniami z początku sekcji wartość współczynnika dyfuzji nie powinna zależeć od czasu wzrostu.

Dla próbek UW1550 oraz UW1553 czas wzrostu różni się dwukrotnie. Poskutkowało to pokryciem kolejno 16 % oraz 30 %. Zgodnie z intuicją, dwukrotnie zwiększony czas wzrostu skutkuje zwiększeniem pokrycia dwukrotnie. Zmniejszyła się też liczba wysp, co sugeruje łączenie się i powiększanie już istniejących ziaren. Obydwa efekty są spodziewane.

Pokrycie próbki UW1577, hodowanej dwukrotnie dłużej niż UW1553 wzrosło więcej niż dwukrotnie. Wzrost zachodzi zatem nieliniowo, co sugeruje, że coś się dzieje z niewbudowanym Mo - odparowuje, lub wbudowuje się w metaliczne klastry. Gdy pokrycie warstwą MoTe₂ staje się większe, prawdopodobieństwo, że atom Mo nie wbuduje się w warstwę MoTe₂ staje się coraz mniejsze. W kolejnych takich samych odstępach czasu przyrost pokrycia powierzchni jest większy. Wzrost przez 12 godzin skutkuje pokryciem przekraczającym 80 %. Trudne jest w tym ostatnim przypadku określenie liczby niezależnych ziaren na powierzchni podłoża. Łączą się one ze sobą, tworząc duże, ciągłe obszary. Prawdopodobnie przykład ten zdecydowanie wykracza poza model używany do wyznaczania współczynnika dyfuzji proponowany w [126]. Należy zaznaczyć, że w tym przypadku, czyli 12 godzin wzrostu rośnie już druga a może i trzecia warstwa, więc współczynnik dyfuzji liczony w przytoczony sposób nie jest w pełni miarodajny. W przypadku tej analizy uzyskany współczynnik dyfuzji przyjmuje wartości $3.050 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.183 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ oraz $3.69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ kolejno dla próbek hodowanych przez 3, 6, 12 godzin. Wzrasta on więc wraz z wydłużeniem czasu wzrostu. Sugeruje to, że na różnych etapach wzrostu zachodzą różne procesy nieuwzględnione w modelu - gdyby model działał prawidłowo, wyliczony parametr dyfuzji nie zmieniałby się z czasem.

Z powyższych analiz wynika, iż współczynnik dyfuzji jest charakterystyczny nie tylko dla konkretnego materiału, który jest hodowany, ale zależy również od warunków wzrostu, w tym czasu jego trwania. Najwyższy współczynnik dyfuzji w przypadku MoTe₂ hodowanego na hBN uzyskano dla próbki hodowanej w niższej temperaturze. Otrzymany wynik liczbowy jest rezultatem wysokiego pokrycia powierzchni - 78 % przy równocześnie niewielkiej liczbie niezależnych wysp. Wysokie pokrycie jest rezultatem wysokiej absorpcji molekuł na powierzchni podłoża o niższej temperaturze. Trudno jest wyobrazić sobie obniżenie temperatury do niższej wartości, gdyż poniżej temperatury 180 stopni nadmiarowe molekuły Te nie mogły sublimować, a zatem osadziłyby się nawet bez połączenia z atomami Mo, przykrywając podłoże grubą warstwą. Niska liczba wysp jest skutkiem łączenia się ziaren ze sobą, co powoduje zwiększenie średniego rozmiaru wyspy.

Drugim czynnikiem zwiększającym wartość współczynnika dyfuzji jest wygrzewanie próbki po wzroście. Redukuje to liczbę wysp, pozostawiając pokrycie na nie-

zmienionym poziomie. Ziarna łączą się, zwiększając również średni rozmiar wyspy. Być może zastosowanie hybrydowego podejścia, czyli wzrostu w niskiej temperaturze - 180 stopni, a następnie wygrzania, dałoby w rezultacie jeszcze wyższą wartość współczynnika dyfuzji. W rezultacie mogłoby to pozwolić na uzyskanie gładkiej i ciągłej pojedynczej warstwy MoTe₂.

W każdym z omówionych w tym podrozdziale przypadków wyznaczony współczynnik dyfuzji jest wyższy od tego diskutowanego w pracy Mortelmans et al. [126]. W przypadku wzrostu MoTe₂ na podłożu hBN współczynnik dyfuzji osiąga minimum 2-, maksimum 700-krotnie większą wartość niż omawiany tam wzrost WS₂ na WSe₂, MoSe₂, WS₂ i MoS₂. Wartości D , które uzyskuje Mortelmans, zawierają się w zakresie $1.5 \cdot 10^{-7}$ cm²/s do $5.0 \cdot 10^{-8}$ cm²/s, zależnie od systemu. Powodem wyższej wartości współczynnika dyfuzji w przypadku wzrostu MoTe₂ na hBN może być zarówno wewnętrzna cecha tellurku molibdenu, jak i wzrost na podłożu azotku boru.

W przeprowadzonej przez Autora analizie najniższy współczynnik dyfuzji równy $3.05 \cdot 10^{-7}$ cm²/s uzyskano dla próbki hodowanej przez najkrótszy czas. Być może ta wartość najbardziej odpowiada rzeczywistości, gdyż jest najdalej od wyjścia z reżimu poniżej pojedynczej warstwy TMDC, dla którego model został zaproponowany. Nie występuje efekt łączenia się wysp zmniejszający efektywnie ich liczbę i zaburzający wyliczony współczynnik dyfuzji.

6.2 Rozkład liczby monowarstw TMDC na przykładzie MoSe₂ i MoTe₂

Użyty w poprzedniej sekcji model miał opisać ilościowo mobilność molekuł wewnątrz warstwy wytworzonego kryształu. Podjęto próbę wykorzystania współczynnika dyfuzji do ilościowego opisu tworzenia się pierwszej monowarstwy MoTe₂ na podłożu hBN. W niniejszej sekcji została podjęta próba opisu mobilności admolekuł pomiędzy kolejnymi warstwami hodowanego materiału. W tym celu przeprowadzono analizę dla MoSe₂ oraz MoTe₂ hodowanych na podłożu hBN.

Podczas wzrostu MBE rozgrzane molekuly po opuszczeniu źródeł molekularnych wędrują w stronę podłoża o niższej temperaturze. W szczególności kolejne admolekuly mogą trafić na uformowaną już wcześniej warstwę atomową. Wtedy zaczynają formować następną warstwę. Współrzędne padania molekuly na powierzchnię kryształu podłoża mają charakter losowy. Kolejne molekuly osiadają na podłożu w pewien sposób, niezależny od poprzednich. Dystrybucje tych molekuł, a za nią rozkład formowanych kolejnych warstw atomowych można zatem opisać pewnym rozkładem prawdopodobieństwa.

Rozkład Poissona to rozkład dyskretny opisujący prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzeń niezależnych od siebie. Wyraża prawdopodobieństwo szeregu wydarzeń mających miejsce w określonym czasie, gdy te wydarzenia występują ze znaną średnią częstotliwością i w sposób niezależny od czasu jaki upłynął od ostatniego zajścia takiego zdarzenia.

Jeśli λ jest oczekiwaną liczbą zdarzeń w danym przedziale, to prawdopodobieństwo, że jest dokładnie k wystąpień, gdzie k jest nieujemną liczbą całkowitą jest równe:

$$f(k, \lambda) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!}, \quad (6.2)$$

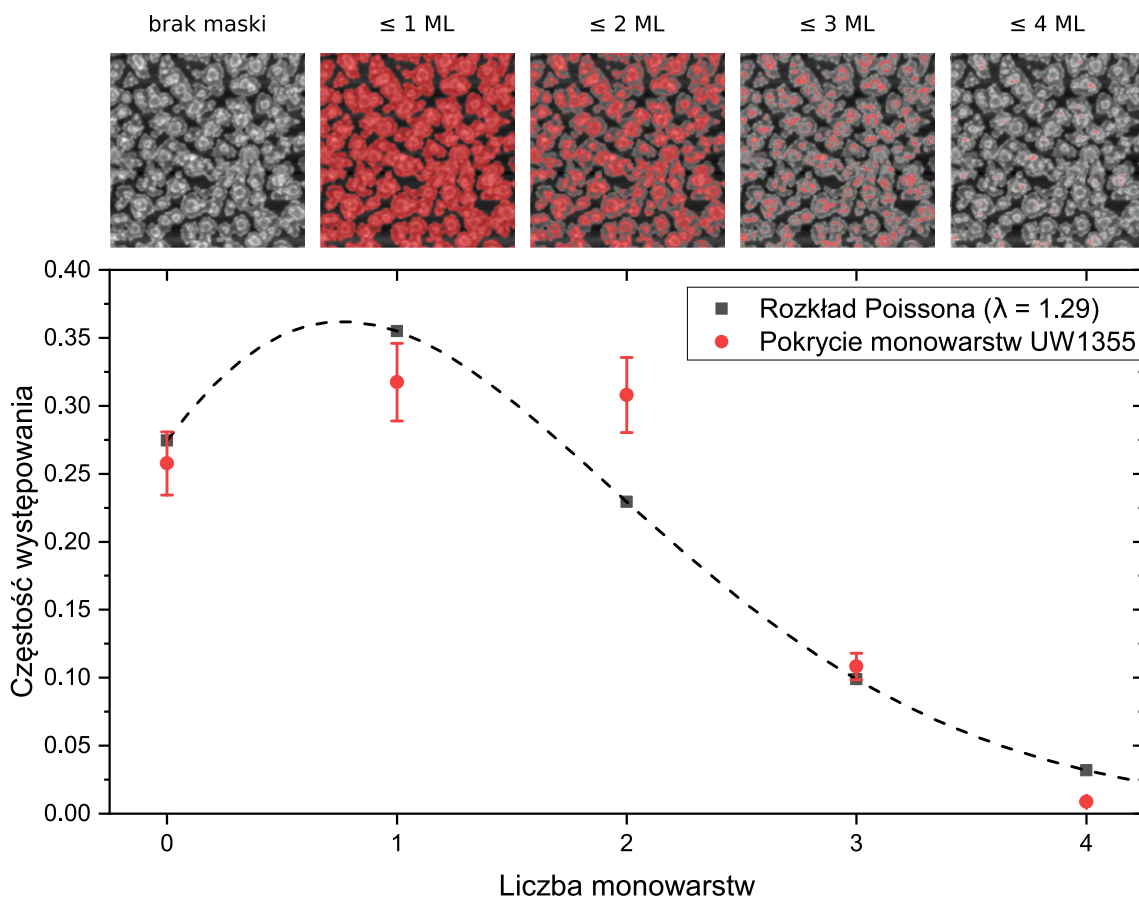
gdzie e oznacza podstawę logarytmu naturalnego.

Standardowa procedura wzrostu MBE przebiega w taki właśnie sposób. Po otwarciu przesłony źródeł molekularnych wiązka molekuł kieruje się w stronę podłoża. Kolejne molekuly trafiają na podłoże z pewną częstotliwością charakterystyczną dla danego strumienia źródła molekularnego. Nie jest ważne, jak długo już wzrost trwa, kolejne molekuly wciąż trafiają na podłoże. Miejsce osadzenia molekuly na podłożu można traktować jako zdarzenie losowe. W początkowych chwilach wzrostu większość padających molekuł tworzy pierwszą warstwę atomową związku. W miarę postępowania wzrostu kolejne molekuly mogą trafić i osadzić się już nie tylko na podłożu, tworząc wciąż pierwszą warstwę atomową, ale również mogą paść na uformowaną już pierwszą warstwę i zacząć formować drugą. Taka sytuacja może postępować dalej, dla trzeciej, czwartej i kolejnej warstwy. Prawdopodobieństwo formowania kolejnych warstw atomowych z molekuł padających na podłoże można opisać właśnie rozkładem Poissona. Liczbą zdarzeń k we wzorze 6.2 jest liczba porządkowa kolejnej monowarstwy. Parametr λ oznacza średnią liczbę monowarstw dla danego wzrostu MBE. Nie znaleziono w literaturze zastosowania podobnej analizy do wzrostu TMDC. Przedstawiony model został zaproponowany przez Autora.

Zastosowanie modelu przetestowano dla MoSe₂/hBN wytworzonego bez optymalizacji procesu wzrostu. Do analizy wykorzystano obrazy AFM o rozmiarze skanowanego obszaru 800 nm × 800 nm. Podobnie jak w poprzednim podrozdziale dotyczącym współczynnika dyfuzji na otrzymanych obrazach AFM utworzono maski. Każdy krok polegał na pokryciu maską kolejnych warstw atomowych. Innymi słowy, każda kolejna maska zaznaczała obszar o wysokości od numeru danej monowarstwy w górę. Dla przykładu, pierwsza maska zaznacza wszystkie obiekty o wysokości jednej monowarstwy i wyżej, druga maska zaznacza obiekty o wysokości dwóch monowarstw i wyżej. Z wbudowanej w program Gwyddion [181] funkcjonalności odczytywano powierzchnię zajętą przez utworzoną maskę. Aby uzyskać wartość pokrycia powierzchni przez pierwszą monowarstwę, należało odjąć drugą otrzymaną wartość pokrycia przez maskę od pierwszej wartości. Postępując w analogiczny sposób dla kolejnych masek, otrzymano wartości pokryć powierzchni kolejnymi warstwami atomowymi. Następnie obliczono jaką procentowo część całej mapy zajmują poszczególne monowarstwy.

Niepewność pomiarowa otrzymanych wartości pokrycia została określona na podstawie odchylenia standardowego od wartości średniej 30 pomiarów tworzenia maski i określania jej pokrycia powierzchni. Procedurę przeprowadzono dla punktu określającego pokrycie pierwszą maską. Niepewność względną takiego pomiaru określono dzieląc odchylenie standardowe przez otrzymaną wartość średnią. Otrzymany wynik błędu względnego równy 9% uznano za typowy dla prezentowanej poniżej analizy i przyjęto jako błąd względny dla wszystkich pomiarów.

Omówione obrazy AFM wraz z maskami (próbka UW1355, MoSe₂/hBN), wyznaczona populacja kolejnych monowarstw uwzględniająca niepewność pomiarową oraz odpowiadający danej populacji rozkład Poissona wraz z obwiednią pokazano



Rysunek 6.2: Obrazy AFM z utworzonymi maskami oznaczającymi kolejne monowarstwy MoSe₂ (próbka UW1355). Poniżej, na wykresie rozkład kolejnych monowarstw wraz z naniesionym rozkładem Poissona o parametrze λ równym 1.29 - wartości oczekiwanej rozkładu kolejnych monowarstw próbki. Czarną przerywaną krzywą oznaczono obwiednię rozkładu Poissona.

na Rysunku 6.2. Przedstawione 5 obrazów AFM wraz z maskami obrazują kolejne pokrycia monowarstw: 0 (powierzchnia niepokryta materiałem), 1 warstwa, 2 warstwa, 3 warstwa, 4 warstwa. Uzyskane wartości procentowo zajmowanej powierzchni przedstawiono za pomocą czerwonych punktów na wykresie poniżej. Punkty w kolorze czarnym przedstawiają rozkład Poissona o wartości oczekiwanej λ równej 1.29 - średnia z obserwowanego rozkładu. Czarna przerywana linia stanowi obwiednię rozkładu Poissona.

Obszar zajmowany przez kolejne monowarstwy jest bliski temu, jakie jest prawdopodobieństwo zajścia zdarzenia k opisywanego przez rozkład Poissona o parametrze $\lambda = 1.29$, czyli o średniej z obserwowanego rozkładu. Oznacza to, że wzrost kolejnych monowarstw jest przypadkowy. Molekuły, które opuściły komórkę efuzyjną, obsadzają kolejne monowarstwy w taki sposób, jak zdarzenia niezależne od siebie. Sugeruje to, że atomy, które dotarły do podłoża nie mają tendencji do przeskakiwania pomiędzy warstwami MoSe₂. Podczas tego wzrostu parametry rzeczywiście nie były jeszcze zoptymalizowane, stąd zapewne losowość obsadzeń kolejnych warstw TMDC.

Powyższa analiza pokazuje, że stosowanie rozkładu Poissona do oceny dystrybucji kolejnych monowarstw dichalkogenka metalu przejściowego daje rozsądne wy-

niki. Skorzystano zatem z tego modelu do analizy dystrybucji kolejnych warstw MoTe₂/hBN w zależności od parametrów wzrostu.

Pierwszą parą porównanych próbek są warstwy MoTe₂ hodowane przez różny czas. Pierwsza z nich (UW1584) była hodowana przez 12 godzin, druga przez 15 godzin (UW1585). Pozostałe warunki wzrostu były nominalnie identyczne. Temperatura podłoża 245 °C, moc źródła Mo 115 W, temperatura komórki Te 450 °C. Porównanie dwóch próbek różniących się tylko czasem wzrostu miało odpowiedzieć na pytanie, czy jego wydłużenie przynosi pożądany rezultat, czyli czy obszar pierwszej monowarstwy powiększa się wyraźniej niż kolejnych.

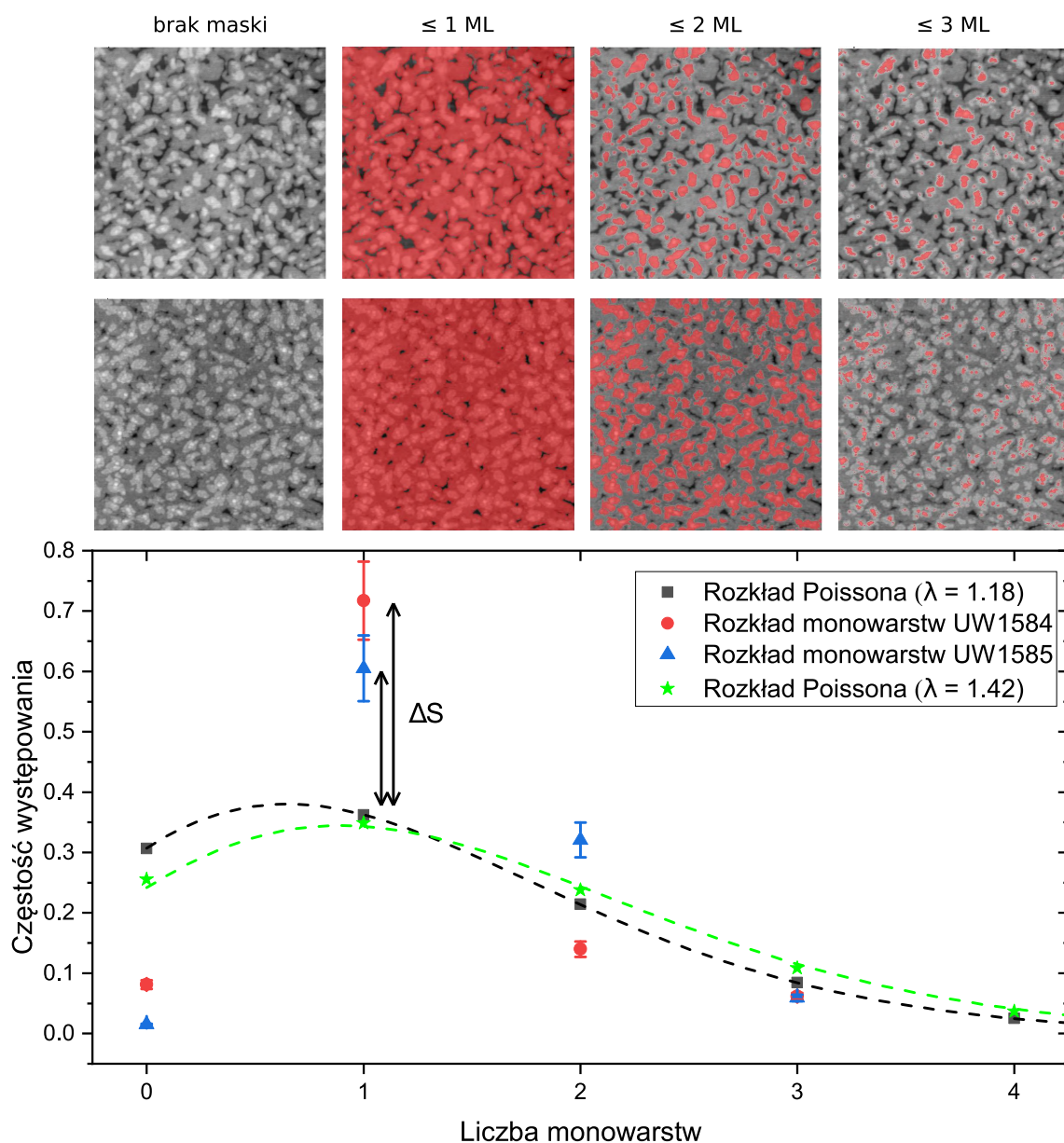
Na Rysunku 6.3 przedstawiono serię obrazów AFM wraz z maskami dla próbek UW1584 (górny rząd) oraz UW1585 (dolny rząd) dla kolejnych monowarstw - 0, 1, 2, 3. Procedura konstruowania masek i wyznaczania pokrycia jest taka sama, jak opisano na przykładzie MoSe₂ (próbka UW1355). Wykreślono również dwa rozkłady Poissona o parametrze λ równym 1.12 oraz 1.26 określających wartość oczekiwaną rozkładu kolejnych warstw kolejno dla próbki UW1584 i UW1585. Obydwie próbki wykazują pokrycie pierwszej monowarstwy większe niż przewidywane przez rozkład Poissona. Odczytane z rozkładu Poissona oczekiwane prawdopodobieństwa obsadzenia 1 ML dla obydwu próbek wynosi około 0.35. Rzeczywiste obsadzenie 1 ML dla próbki hodowanej przez 12 h (UW1584) wynosi 0.72. Dla próbki hodowanej w czasie 15h (UW1585) pokrycie 1ML wynosi 0.60. Obszary niepokryte wcale materiałem są w rzeczywistości około 3-krotnie mniejsze, niż zakłada rozkład Poissona.

Powyższe obserwacje oznaczają, że w obydwu przypadkach przeprowadzony wzrost w danych warunkach daje rezultat bardziej pożądany niż zdarzenia losowe. Rzeczywista realizacja pokrycia pierwszej monowarstwy jest około dwukrotnie wyższa niż wartość spodziewana. Wychodzi ona poza model zdarzeń losowych i zmierza w kierunku deterministycznego wzrostu pojedynczej monowarstwy dichalkogenka metalu przejściowego przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Różnica między oczekiwaną a rzeczywistą wartością pokrycia powierzchni pierwszej monowarstwy została oznaczona na Rysunku 6.3 jako ΔS . Dla próbki UW1584 wartość ΔS wynosi 0.37, zaś dla próbki UW1585 osiąga wartość 0.25.

Porównując ze sobą dystrybucję kolejnych monowarstw próbki UW1584 oraz UW1585 można zauważyć, że dłuższy wzrost nie skutkuje wcale większym pokryciem pierwszej monowarstwy. Wydłużanie czasu wzrostu powoduje raczej wzrost drugiej monowarstwy kosztem pierwszej. Pokrycie 2 ML jest wyższe niż oczekiwane z rozkładu Poissona. Innymi słowy, dłuższy czas wzrostu nie wypełnia luk w 1 ML.

Kolejna para wzrostów MoTe₂/hBN poddana analizie stanowi porównanie próbek o podobnej nominalnej grubości różniących się natomiast prędkością wzrostu. Różny jest zatem strumień molekuł molibdenu. Czas wzrostu pierwszej wynosi 12 h (prezentowana już próbka UW1584), a drugiej 22 min (próbka UW1604). Pozostałe warunki są nominalnie identyczne, to znaczy temperatura podłoża 245 °C i strumień źródła telluru 450 °C były takie same.

Na Rysunku 6.4 przedstawiono obrazy AFM wraz z maskami kolejnych monowarstw próbek UW1584 (górny rząd) oraz UW1604 (dolny rząd). Poniżej wykreślono dystrybucję kolejnych monowarstw odczytanych z obrazów AFM oraz rozkłady Poissona dla wartości oczekiwanych z obydwu próbek. W obydwu przypadkach oczekiwane pokrycie 1 ML wynosi około 0.35, natomiast pokrycie rzeczywiste wynosi



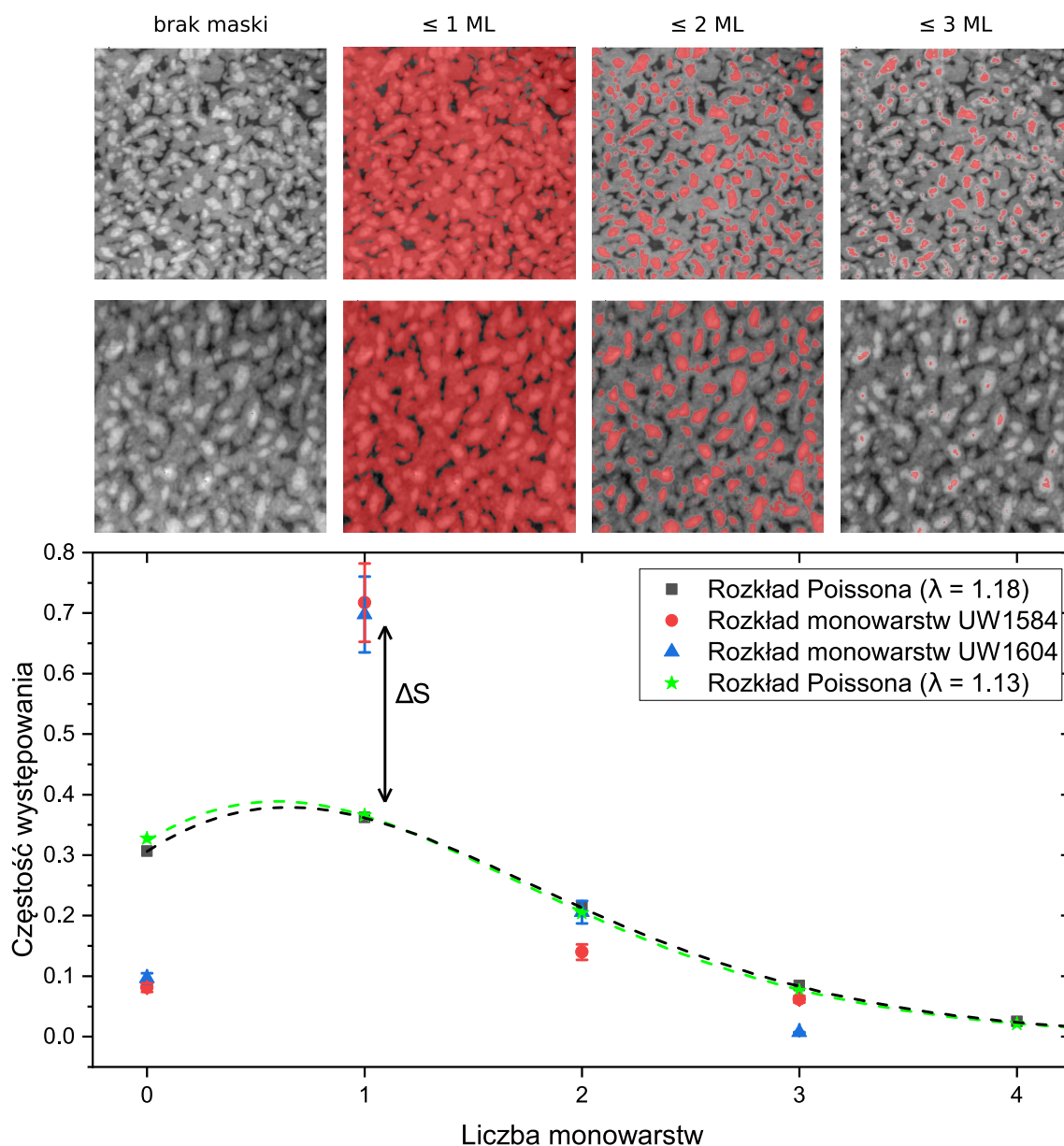
Rysunek 6.3: Obrazy AFM z utworzonymi maskami oznaczającymi kolejne monowarstwy próbek UW1584 (górny rząd) i UW1585 (dolny rząd). Poniżej rozkład kolejnych monowarstw wraz z naniesionym rozkładem Poissona o parametrze λ równym wartości oczekiwanej z rozkładu. Czarne punkty przedstawiają rozkład Poissona o parametrze λ wynikającym z rozkładu kolejnych warstw próbki UW1584. Rzeczywisty rozkład warstw próbki UW1584 oznaczono punktami w kolorze czerwonym. Zielone punkty przedstawiają rozkład Poissona o parametrze λ wynikającym z rozkładu kolejnych warstw próbki UW1585. Rzeczywisty rozkład warstw próbki UW1585 oznaczono punktami w kolorze niebieskim. Przerywane krzywe oznaczają obwiednie rozkładów Poissona o odpowiadających im kolorach. ΔS oznacza dodatkową powierzchnię pierwszej monowarstwy uzyskaną dzięki optymalizacji wzrostu.

około 0.70. Otrzymana w rezultacie wartość parametru ΔS wynosi około 0.35. Obszary niepokryte wcale materiałem są w rzeczywistości około 3-krotnie mniejsze, niż zakłada rozkład Poissona. Pokrycie 2 i 3 monowarstwy dobrze zgadzają się z wynikiem rozkładu Poissona dla obydwu próbek.

Zarówno próbka hodowana z wyższą, jak i z niższą prędkością wzrostu wykazuje dwukrotnie wyższe pokrycie pierwszą warstwą, niż przewiduje rozkład Poissona. Można powiedzieć, że wyższe pokrycie pierwszej warstwy odbywa się kosztem zerowej. Oznacza to, że padające na podłoże molekuły Mo i Te chętnie je pokrywają. Niewiele (około 0.1) jest obszaru niepokrytego wcale materiałem. Można zauważyć, iż pokrycie 1 ML dla próbki hodowanej z niższą prędkością (UW1584) jest nieznacznie większe. Oznacza to, że wolniejszy wzrost sprzyja nieco bardziej pokrywaniu powierzchni przez monowarstwę niż wzrost z wyższą prędkością.

Przedstawione powyżej analizy pokrycia kolejnych monowarstw MoTe₂ hodowanego na podłożu hBN pokazują, że zastosowane parametry pozwalają na bardziej deterministyczny wzrost monowarstwy, niż byłby to proces losowy, jak w przypadku analizowanej poprzednio próbki MoSe₂. Rzeczywiste pokrycie 1 ML jest około dwukrotnie wyższe, niż można by oczekiwać zakładając zupełną losowość pokrycia kolejnych monowarstw podczas wzrostu cienkich warstw TMDC. Zaproponowany parametr ΔS można interpretować jako liczbę określającą skuteczność wybranych parametrów wzrostu. Celem osoby wytwarzającej monowarstwy TMDC miałyby być maksymalizacja wartości ΔS .

Na podstawie analizy próbek MoTe₂/hBN oraz MoSe₂/hBN przetestowano dwa modele ilościowego opisu wzrostu: wyliczanie współczynnika dyfuzji pomagającego analizować nukleację ziaren, tak jak zaproponowano w literaturze i autorski model porównujący powierzchnie o różnej grubości z rozkładem Poissona. O ile współczynnik dyfuzji daje w wyniku wiele nieintuicyjnych wartości i widać, że ma dużo ograniczeń w stosowaniu, o tyle model porównujący rozkład fizyczny z rozkładem Poissona wydaje się dobrze opisywać rzeczywistość i może być polecany do dalszych ilościowych badań nad wzrostem dichalkogenów metali przejściowych. Zaproponowana postać parametru ΔS byłaby w tej sytuacji opisem zbliżania się do ideału - ciągłej monowarstwy nieprzykrytej kolejnymi ziarnami.



Rysunek 6.4: Obrazy AFM z utworzonymi maskami oznaczającymi kolejne monowarstwy próbek UW1584 (górny rząd) i UW1604 (dolny rząd). Poniżej rozkład kolejnych monowarstw wraz z naniesionym rozkładem Poissona o parametrze λ równym wartości oczekiwanej z rozkładu. Czarne punkty przedstawiają rozkład Poissona o parametrze λ wynikającym z rozkładu kolejnych warstw próbki UW1584. Rzeczywisty rozkład warstw próbki UW1584 oznaczono punktami w kolorze czerwonym. Zielone punkty przedstawiają rozkład Poissona o parametrze λ wynikającym z rozkładu kolejnych warstw próbki UW1604. Rzeczywisty rozkład warstw próbki UW1604 oznaczono punktami w kolorze niebieskim. Przerywane krzywe oznaczają obwiednie rozkładów Poissona o odpowiadających im kolorach. ΔS oznacza dodatkową powierzchnię pierwszej monowarstwy uzyskaną dzięki optymalizacji wzrostu.

Rozdział 7

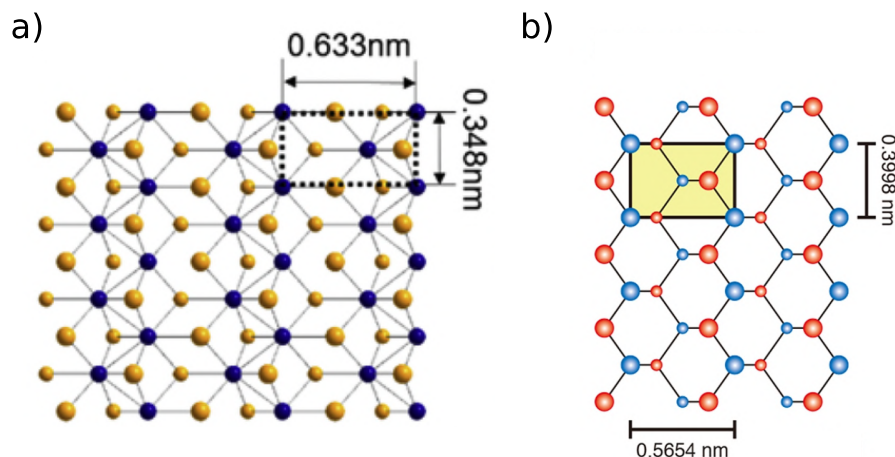
Dyskusja i perspektywy

Epitaksjalny wzrost dichalkogenków metali przejściowych sięga roku 1990, kiedy to Shimada i inni zaobserwowali oscylacje RHEED cienkich warstw NbSe₂ oraz MoSe₂ hodowanych na arsenku galu [182]. Przez wiele kolejnych lat wzrost TMDC ani samo ich badanie nie wzbudzało jednak wiele zainteresowania. Dopiero uzyskanie słynnego grafenu rozbudziło dziedzinę badań kryształów 2D. Jednym z pierwszych skutecznie wytworzonych metodą MBE oraz zbadanych TMDC było MoSe₂. W roku 2016 kilka grup raportowało pierwsze rezultaty [77, 183, 184]. Był to okres wyścigu, kto pierwszy uzyska wysokiej jakości krystalicznej i o dobrych cech optycznych tego dichalkogenka. W tym samym roku w laboratorium MBE Uniwersytetu Warszawskiego Autor brał udział w uruchomieniu pierwszego źródła e-beam pozwalającego na wzrost molibdenków. Niespełna rok później w laboratorium powstały już pierwsze próbki MoSe₂. Do roku 2020 nikomu nie udało się jednak uzyskać wystarczająco dobrych niskotemperaturowych właściwości optycznych MoSe₂. Dopiero zaproponowana na UW procedura wzrostu na atomowo gładkim podłożu hBN [185] dała w rezultacie rekordowe własności pojedynczej monowarstwy MoSe₂ pokrywającej niemal w pełni podłoże, na którym została wyhodowana.

Napięcie w dziedzinie wzrostu TMDC metodą epitaksji z wiązek molekularnych występowało również w przypadku MoTe₂. W 2015 roku raportowano wzrost na objętościowym MoS₂ [76]. Rok później pokazano wzrost na szafirze [75] i GaAs [19]. W roku 2017 przedstawiono wzrost na CaF₂ [78] oraz na grafenie [55]. Pierwsze próbki MoTe₂ wytworzone w laboratorium MBE Uniwersytetu Warszawskiego wytworzono w 2017 roku. Prezentowane w rozprawie MoTe₂ zostało wyhodowane przez Autora po raz pierwszy w laboratorium MBE (na każdym z prezentowanych podłoży) lub po raz pierwszy na świecie (MoTe₂/hBN, heterostrukтуры MoTe₂/GaAs-NW, MoTe₂/NiTe₂). Równolegle inni badacze raportowali wzrost MoTe₂ na SiO₂/Si [74] lub InAs [79].

W tym czasie w literaturze przedstawiono również wzrosty MBE WSe₂ [186] czy MoS₂ [187]. Technika epitaksjalnego wzrostu dichalkogenków rozwijała się w ostatnich latach i wciąż rozwija bardzo dynamicznie [5, 6].

Rozpoczęta przez Autora w połowie 2020 roku tematyka wzrostu dwutellurku niklu daje obiecujące początkowe wyniki i jest najmłodszą gałęzią badań TMDC w laboratorium MBE. Pierwsza faza wzrostów na podłożu GaAs dała bardzo obiecujące wyniki. Z sukcesem udało się wytworzyć warstwy tellurku niklu, które posłużyły do badań transportowych. Należy zaznaczyć, że warstwy NiTe₂ zostały wytworzone metodą MBE po raz pierwszy na świecie. Podczas spisywania pracy doktorskiej



Rysunek 7.1: Schematyczne przedstawienie powierzchni 1T'-MoTe₂ oraz GaAs(110). a) Schemat sieci MoTe₂ z pracy [55]. b) Schemat sieci GaAs(110) z pracy [170]. Należy zwrócić uwagę na podobieństwo komórek elementarnych, które są prostokątami.

Autor wytworzył kolejne próbki NiTe₂, nieznajdujące się w rozprawie, a które posłużą do dalszych badań za pomocą pomiarów elektrycznych w poszukiwaniu efektów topologicznych. Wytwarzanie materiałów o zerowej przerwie energetycznej i chronionych stanach topologicznych przy wykorzystaniu MBE otwiera gamę nowych możliwości badawczych. Kontrola grubości i wzrost dużych rozmiarów planarnych wytwarzanych warstw otwiera okazje do tworzenia złączy lub heterostruktur wykorzystujących efekty topologiczne. Wstępne wyniki pokazane w tej pracy sugerują, że podłoże NiTe₂ wymusza na MoTe₂ wzrost w fazie 1T', czyli półmetal Weyla. Wyniki te otrzymano jednak na podstawie obserwacji tylko jednej próbki, więc do wyciągnięcia ostatecznych wniosków konieczne jest dokładne zbadanie większej liczby próbek, już wyhodowanych lub nowych.

Doniesienia w literaturze pokazują, że innym buforem wymuszającym wzrost fazy metalicznej MoTe₂ może być bufor InAs [79]. W trakcie prac nad rozprawą Autor wytworzył serię próbek MoTe₂/InAs o różnej grubości i o różnych parametrach wzrostu. Wyhodowane struktury wymagają dalszych badań w celu potwierdzenia zamierzonego efektu. Pierwszym technikami powinna być mikroskopia TEM oraz badania transportowe. Innym pomysłem na stabilizację fazy 1T', powstałym już w trakcie spisywania pracy to wzrost na podłożu GaAs(110). Symetria powierzchni tego podłoża jest bardzo bliska symetrii fazy 1T'-MoTe₂ (porównaj Rysunek 7.1 a) i 7.1 b)). Bardzo interesujące będzie sprawdzenie, czy wpływa to na symetrię rosnącego kryształu MoTe₂.

Spośród materiałów TMDC opisanych w rozprawie związek MoTe₂ nastrocza najwięcej problemów we wzroście. Bardzo trudna jest pełna kontrola wzrostu kryształu, który istnieje w różnych fazach krystalicznych. Intencjonalny wzrost półprzewodnikowego lub półmetalicznego MoTe₂ wciąż pozostaje w sferze rozwoju i stanowi świetny temat do przyszłych badań.

Z przedstawionych w rozprawie rezultatów wynika, że wybrane do wzrostów TMDC podłoże, nawet atomowoładkie, niekoniecznie ma uniwersalne zastosowanie. W przypadku MoSe₂ wzrost na heksagonalnym azotku boru pozwolił uzyskać rekordowe własności optyczne. Kluczowe okazało się dobranie odpowiedniego pod-

łoża, aby z sukcesem wytworzyć półprzewodnikowy związek TMDC o dobrze rozdzielonych i silnych liniach ekscytonowych. To samo podłoże nie pomogło MoTe_2 w ujawnieniu zjawisk optycznych związanych z przerwą energetyczną. Pomimo iż przetestowano szereg parametrów wzrostu oraz zabezpieczono warstwę MoTe_2 tlenkiem glinu, nie udało się zaobserwować fotoluminescencji MoTe_2/hBN . Potencjalnym wytłumaczeniem może być nieintencjonalne domieszkowanie lub stany defektowe w warstwie MoTe_2 .

Na razie marzeniem pozostaje hodowanie monokrystalicznych monowarstw materiałów warstwowych na całej powierzchni wafera 3-calowego. Trzeba zwrócić uwagę, że pokazane w rozprawie obrazy STEM czy AFM obrazują tylko niewielkie fragmenty wytworzonych próbek w porównaniu do całego podłoża. Nietrudno jest znaleźć takie obszary próbki, które nie są monokryształami, a ułożenie atomów nie jest idealne. Być może wizja 3-calowego monokryształu pojedynczej warstwy materiału okaże się niedościgniona. Niemniej, badania w kierunku wzrostu pojedynczych monokrystalicznych warstw TMDC na coraz większych powierzchniach na pewno będą kontynuowane. Rozpoczętym już kierunkiem jest wzrost TMDC na heksagonalnym azotku boru wytworzonym metodą CVD. Pokrywa on w pełni powierzchnię 2-calowego podłoża szafiru. Technologia wzrostu azotku boru metodą osadzania z fazy gazowej jest rozwijana w laboratorium Uniwersytetu Warszawskiego. Przeprowadzone pierwsze wzrosty dichalkogenków metodą MBE na takim buforze są bardzo obiecujące [188].

Zainstalowane ostatnio źródła nowych metali przejściowych - wolframu, renu i wanadu - otworzą możliwości wzrostu nowych grupy materiałów, niewytwarzanych do tej pory w laboratorium. Zdobyta wiedza i ustanowione procedury wzrostu materiałów dwuwymiarowych wypracowane podczas badań przedstawionych w powyższej rozprawie na pewno pomogą w dalszych pracach nad wytwarzaniem kolejnych struktur dwuwymiarowych przy wykorzystaniu techniki MBE.

Przedstawione w sekcjach 6.1 i 6.2 modele analizy ilościowej wzrostu miały na celu ujęcie rezultatu wzrostu MBE w jedną liczbę. W przypadku modelu dyfuzji tą liczbą miał być współczynnik dyfuzji. W przypadku porównania populacji kolejnych warstw atomowych z rozkładem Poissona, tą liczbą miałyby być parametr ΔS , będący różnicą pokrycia monowarstwy między wartością oczekiwaną z rozkładu Poissona a pokryciem rzeczywistym. W efekcie analizy współczynnika dyfuzji w funkcji parametrów wzrostu otrzymano wartości o rozpiętości ponad dwóch rzędów wielkości. Można przypuszczać, że ten model ma dużo ograniczeń w zastosowaniu, a otrzymane wyniki nie są w pełni intuicyjne. Model nie uwzględnia formowania się drugiej i kolejnej warstwy. Trudne jest jednoznaczne rozdzielenie niezależnych wysp przy wysokim pokryciu powierzchni. Być może model sprawdziłby się lepiej dla próbek o przykryciu poniżej 0.3 ML. W przypadku porównania fizycznego rozkładu kolejnych warstw atomowych dichalkogenka metalu przejściowego z rozkładem Poissona opis rzeczywistości jest całkiem dokładny, co pokazano na przykładzie MoSe_2/hBN . Zaproponowany współczynnik ΔS byłby miarą oddalenia się od zupełnie przypadkowego rozkładu grubości warstw i zbliżania się do idealnej, pożądanej sytuacji - pokrycia podłoża pojedynczą monowarstwą materiału.

Rozdział 8

Podsumowanie

Przedstawione w rozprawie wyniki badań miały na celu weryfikację możliwości wytwarzania wysokiej jakości struktur i heterostruktur materiałów dwuwymiarowych przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Pokazano realizację wzrostów TMDC z różnych zakresów własności elektronowych. Jako reprezentantów odpowiednich grup wybrano półprzewodnikowe MoSe_2 , półmetaliczne NiTe_2 oraz MoTe_2 należące do obydwu tych kategorii, zależnie od fazy krystalicznej.

Szereg próbek MoTe_2 wytworzono na różnych podłożach. Zbadano je pod kątem właściwości krystalicznych i optycznych.

Podczas wzrostu na podłożu $\text{GaAs}(111)\text{B}$ zaobserwowano oscylacje wiązki elektronów RHEED, co świadczy o wysokiej jakości wzroście w modzie warstwa po warstwie. Dzięki analizie obrazów dyfrakcji RHEED wyznaczono stałą sieci MoTe_2 - jej wartość wskazuje na naprężenie wynikające z silnego oddziaływania z podłożem. Dowodzi to epitaksjalnego charakteru wzrostu. Przetestowano wpływ różnych warstw zabezpieczających na ochronę dwuwarstwy MoTe_2 . Sprawdzono zabezpieczenia z metalicznego telluru, półprzewodnikowego selenu oraz izolującego tlenku glinu. Ta ostatnia realizacja, czyli zabezpieczenie dwuwarstwy MoTe_2 w fazie 2H, pozwoliła na przeprowadzenie badań, które są częścią publikacji w *Nanoscale* [22].

Na podłożu Al_2O_3 wyhodowano wielowarstwy MoTe_2 . Pierwsze kilka warstw jest raczej niskiej jakości. Dopiero kontynuowanie wzrostu pozwala na otrzymanie uporządkowanej fazy 2H- MoTe_2 , co potwierdzają wyniki spektroskopii Ramana i zdjęcia STEM.

Podczas prac nad wytworzeniem MoTe_2 na podłożu hBN przetestowano wszystkie dostępne technologicznie parametry wzrostu. Dla łącznie kilkunastu próbek dokonano charakterystyki morfologii przy użyciu mikroskopii sił atomowych. Sprawdzone warunki pozwalają na wytworzenie różnych struktur tellurki molibdenu, zarówno płaskich warstw jak, i sieci jednowymiarowych obiektów. Trudne jest kontrolowanie fazy MoTe_2 warunkami wzrostu. W przeprowadzanych badaniach techniką spektroskopii Ramana, dla każdej próbki uzyskiwano bardzo szerokie linie, świadczące o jednoczesnym występowaniu kilku faz krystalicznych MoTe_2 . Niskotemperaturowe badania fotoluminescencji w zakresie spektralnym odpowiadającym przerwie energetycznej MoTe_2 nie pozwoliły na obserwację sygnału pochodzącego od żadnej wyhodowanej próbki. Prawdopodobnie jest to spowodowane przejściami nieradiacyjnymi obecnymi w wytworzonych próbkach. Manuskrypt na temat wzrostu MoTe_2 na podłożu hBN jest już dostępny w formie preprintu ArXiv. [189].

Metodą epitaksji z wiązek molekularnych wyhodowano monowarstwę MoSe_2 na podłożu hBN . Rezultat skomplikowanej procedury wzrostu dającej rekordowe wyniki luminescencji opublikowano w czasopiśmie *Nano Letters* [185]. Kluczowe dla uzyskanego sukcesu okazało się zarówno dobranie podłoża hBN , jak i procedura wygrzewania MoSe_2 na kilku etapach wzrostu. Wytworzono również próbkę MoSe_2 , którą zabezpieczono po wzroście warstwą Al . Uformowana cienka warstwa AlO_x nie stanowi przeszkody w pomiarach optycznych MoSe_2 , jednocześnie pozwalając zachować wysokiej jakości widmo fotoluminescencji po wielu dniach spędzonych w zlewce z wodą.

Przy użyciu metody MBE wyhodowano wiele próbek NiTe_2 . Wzrost przeprowadzono na bardzo dobrze dopasowanym sieciowo podłożu $\text{GaAs}(111)\text{B}$. Był to pierwszy na świecie wzrost tego materiału techniką epitaksji z wiązek molekularnych. Badania prowadzone we współpracy z licznymi grupami pozwoliły na szeroką charakteryzację materiału przy użyciu technik takich jak: XRD, TEM, pomiar transportu, STM, AFM. Wyniki opisano w artykule wydanym w czasopiśmie *Crystal Growth & Design* [190].

Na przykładzie wzrostu MoTe_2 oraz MoSe_2 na podłożu hBN przetestowano dwa modele ilościowej oceny rezultatów wzrostu. Pierwszym był model dyfuzji powierzchniowej molekuł przedstawiony w literaturze dla związków innych niż prezentowanych w rozprawie. Uzyskany współczynnik dyfuzji różni się o dwa rzędy wielkości w zależności od zastosowanych warunków wzrostu. Drugi model polegał na porównaniu rozkładu kolejnych monowarstw próbki do rozkładu Poissona. Wnioskiem z analizy jest obserwacja, że odpowiedni dobór warunków wzrostu, pozwala na uzyskanie pokrycia powierzchni podłoża pojedynczą monowarstwą, lepiej niż wynika to z losowego rozkładu osadzeń atomów o podłożu. Zaproponowano parametr ΔS , który jest miarą zbliżania się do deterministycznego wzrostu monowarstwy TMDC. Wyniki te są już dostępne w formie preprintu ArXiv [189].

Wykorzystując metodę epitaksji z wiązek molekularnych, wyhodowano również heterostrukтуры zbudowane ze związków TMDC.

Na buforze MnTe wytworzono 4 ML MoTe_2 i dokonano pomiarów transmisyjnej mikroskopii elektronowej STEM. Ta realizacja demonstruje możliwość dobrego wzrostu MoTe_2 na MnTe i daje nadzieję na badanie efektów zbliżenia pomiędzy TMDC a materiałami antyferromagnetycznymi, ale dokładnie zbadana próbka wykazuje współistnienie różnych struktur krystalicznych MnTe .

Próba wzrostu heterostrukтуры MoTe_2 na innym magnetycznym - ferromagnetycznym MnAs zakończyła się transformacją MnAs w MnTe pod wpływem strumienia telluru. Badania te pokazują trudność w hodowaniu tellurków na MnAs , związaną z zastępowaniem As przez Te .

Wyhodowano 10 ML MoTe_2 na NiTe_2 hodowanym na $\text{GaAs}(111)\text{B}$. Zaprezentowana heterostrukтура jest przykładem wzrostu dwóch różnych związków TMDC na sobie. Wstępne wyniki wskazują na formowanie się fazy $1\text{T}'$ przez dwie pierwsze monowarstwy MoTe_2 . Być może bufor NiTe_2 faworyzuje wzrost tej fazy MoTe_2 .

Wytworzono nanodrutę GaAs metodą VLS (Vapour Liquid Solid) na podłożu $\text{GaAs}(111)\text{B}$ pokrytym cienką warstwą złota. Nanodrutę zostały następnie otoczone

warstwą AlGaAs oraz InGaAs. Ostatecznie wyhodowano 4 ML MoTe_2 stanowiące otoczkę nanodrutów. Jest to przykład realizacji nowatorskiej struktury jednowymiarowego TMDC.

Na podstawie oscylacji wiązki elektronów RHEED możliwy jest wzrost TMDC o rozdzielczości pojedynczej monowarstwy. Pokazano rezultaty wzrostu 1, 2, 4, 10 oraz 20 monowarstw MoTe_2 na różnych podłożach - GaAs, Al_2O_3 oraz hBN. Dzięki technice MBE możliwe jest zabezpieczanie takich cienkich próbek warstwą ochronną w próżni. W rezultacie warstwy TMDC nigdy nie spotykają się z warunkami zewnętrznymi, a po ekspozycji są na nie odporne przez długi czas. Pokazano, że możliwe jest hodowanie różnorodnych związków a także ich heterostruktur. Te ostatnie pozwalają na wytwarzanie tak unikalnych systemów, jak jednowymiarowe dichalkogenki metali przejściowych, czyli nanodrutu GaAs z otoczką MoTe_2 .

Z powyżej wymienionych rezultatów wynika, iż metoda epitaksji z wiązek molekularnych dobrze nadaje się do wzrostu dwuwymiarowych dichalkogenków metali przejściowych, co było celem rozprawy. Dowody na prawdziwie epitaksjalny charakter przeprowadzonych wzrostów obserwowano w różnych przedstawionych systemach. Pozycje obserwowanych ostrych linii dyfrakcyjnych RHEED, czy to w przypadku $\text{NiTe}_2/\text{GaAs}$, czy MoTe_2 na każdym z prezentowanych podłoży, odzwierciedlają osie krystaliczne podłoża, na którym przeprowadzany był wzrost. Co więcej, wyznaczona stała sieci MoTe_2 wytworzonego na GaAs wskazuje na lekkie naprężenie MoTe_2 ze względu na oddziaływanie z podłożem GaAs. W przypadku często występującej epitaksji van der Waalsa, której można by się spodziewać w przeprowadzonych procesach, wytworzone cienkie warstwy nie są silnie związane z podłożem, co pozwala na pełną relaksację sieci krystalicznej. Pokazano również, że symetria podłoża ma krytyczne znaczenie dla jakości wytworzonych warstw. Wzrost NiTe_2 na podłożu GaAs(100) skutkował formowaniem się prostopadłościennych ziaren, zaś w przypadku wzrostu na podłożu GaAs(111) warstwy NiTe_2 były gładkie. Wszystkie z wymienionych przykładów charakteryzują właśnie proces epitaksji.

Przedstawione w rozprawie wyniki były częścią prezentacji i plakatu przedstawionych na konferencjach międzynarodowych:

- 19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (Chiny) - wystąpienie ustne.
- 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2019” (Polska) - plakat
- 21st International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Meksyk, online) - dwa wystąpienia ustne.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały częściowo opublikowane w niniejszych artykułach naukowych:

1. B. Seredyński, R. Bożek, J. Suffczyński, J. Saadowski, W. Pacuski, **Molecular Beam Epitaxy growth of MoTe₂ on Hexagonal Boron Nitride**, arXiv:2111.12433v1, 2021.
2. B. Seredyński, Z. Ogorzałek, W. Zajkowska, R. Bożek, M. Tokarczyk, J. Suffczyński, S. Kret, J. Sadowski, M. Gryglas-Borysiewicz, and W. Pacuski, **Molecular Beam Epitaxy of a 2D Material Nearly Lattice Matched to a 3D Substrate: NiTe₂ on GaAs**, Crystal Growth & Design, 2021, 21, 10, 5773-5779.
3. Z. Ogorzałek, B. Seredyński, S. Kret, A. Kwiatkowski, K. P. Korona, M. Grzeszczyk, J. Mierzejewski, D. Wasik, W. Pacuski, J. Sadowski and M. Gryglas-Borysiewicz, **Charge transport in MBE-grown 2H-MoTe₂ bilayers with enhanced stability provided by an AlOx capping layer**, Nanoscale, 2020, 12, 31, 16535-16542.
4. W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, K. E. Połczyńska, B. Seredyński, A. Rodek, R. Bożek, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Kret, J. Sadowski, T. Kazimierczuk, M. Potemski, and P. Kosacki, **Narrow Excitonic Lines and Large-Scale Homogeneity of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Hexagonal Boron Nitride**, Nano Lett. 2020, 20, 5, 3058–3066.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie zostały zrealizowane w ramach grantu naukowego OPUS 2017/27/B/ST5/02284 przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Pozostałe publikacje oraz badania Autora wykonane podczas studiów doktoranckich a nieuwzględnione w rozprawie przedstawiono w Dodatku.

Rozdział 9

Dodatek - pozostałe artykuły i badania Autora nieobjęte zagadnieniem rozprawy

Poniżej zawarto pozostałe publikacje, wystąpienia konferencyjne oraz przeprowadzone badania, które nie były bezpośrednio związane z tematem rozprawy, ale odnoszą się do technologii wzrostów półprzewodników 3D i nanostruktur półprzewodnikowych.

Lista publikacji:

1. R. Mirek, A. Opala, P. Comaron, M. Furman, M. Król, K. Tyszką, B. Seredyński, D. Ballarini, D. Sanvitto, T. C. H. Liew, W. Pacuski, J. Suffczyński, J. Szczytko, M. Matuszewski, and B. Piętka, **Neuromorphic Binarized Polariton Networks**, Nano Lett. 2021, 21, 9, 3715–3720.
2. B. Seredyński, M. Król, P. Starzyk, R. Mirek, M. Ściesiek, K. Sobczak, J. Borysiuk, D. Stephan, J.-G. Rousset, J. Szczytko, B. Piętka, and W. Pacuski, **(Cd,Zn,Mg)Te-based microcavity on MgTe sacrificial buffer: Growth, lift-off, and transmission studies of polaritons** Phys. Rev. Materials, 2018 2, 043406.
3. B. Seredyński, P. Starzyk, W. Pacuski, **Exfoliation of epilayers with quantum dots**, Materials Today: Proceedings, 2017, 4, 7, 1, 7053-7058.
4. M. Węgrzecki, T. Piotrowski, J. Bar, R. Dobrowolski, A. Klimov, H. Klos, M. Marchewka, M. Nieprzecki, A. Panas, P. Prokaryn, B. Seredyński, A. Siemakowski, W. Słysz, D. Szmigiel, and M. Zaborowski, **16-element photodiode array for the angular microdeflection detector and for stabilization of a laser radiation direction**, Proc. SPIE 10175, Electron Technology Conference 2016, 101750Z.
5. A. Klimov, W. Słysz, M. Guziejewicz, V. Kolkovsky, M. Węgrzecki, J. Bar, M. Marchewka, and B. Seredyński, **Critical current and electric transport properties of superconducting epitaxial Nb(Ti)N submicron structures**, Proc. SPIE 10175, Electron Technology Conference 2016, 101750R.

-
6. M. Węgrzecki, T. Piotrowski, Z. Puzewicz, J. Bar, R. Czarnota, R. Dobrowolski, A. Klimov, J. Kulawik, H. Kłos, M. Marchewka, M. Nieprzecki, A. Panas, B. Sereżyński, A. Sierakowski, W. Słysz, B. Synkiewicz, D. Szmigiel, and M. Zaborowski, **New silicon photodiodes for detection of the 1064nm wavelength radiation**, Proc. SPIE 10175, Electron Technology Conference 2016, 101750Y.

Udział w konferencjach międzynarodowych i krajowych:

1. „19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials”
- wystąpienie ustne
2. „48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors
”Jaszowiec 2019”” - plakat

Pozostałe tematy badań:

- Zaprojektowano i wyhodowano kilkadziesiąt struktur opartych na budowie zwierciadeł Bragga i mikrownęk w systemie (Cd,Zn,Mg)Te:
 - półmagnetyczna wnęka (Cd,Mn)Te z wbudowanymi studniami CdTe do obserwacji efektów magnetoptycznych z wykorzystaniem polarytonów ekscytonowych. Wytworzone struktury pozwoliły m.in. na wytworzenie bramek logicznych wykorzystujących polarytony (R. Mirek et. al. Nano Letters 2021 [191]),
 - półmagnetyczna wnęka (Cd,Mn)Te z wbudowanymi studniami CdTe w wersji umożliwiająca eksfoliację mikrownęki na dowolne podłoże co pozwala na rezonansowe pomiary transmisyjne,
 - półmagnetyczna wnęka (Cd,Mn)Te wielomodowa o grubości rzędu kilkadziesiąt długości fali, która ma pozwalać na obserwację przecinania się modów o różnej polaryzacji w polu magnetycznym,
 - zwierciadło Bragga (Cd,Mg)Te/(Cd,Mn)Te z wyhodowaną wnęką i studniami kwantowymi.
- Zaprojektowano, wyhodowano i scharakteryzowano wstępnie mikrownękę półmagnetyczną zawierającą jony magnetyczne w zwierciadłach, tak aby miały możliwość wpływania na energię rezonansową wnęk. W dotychczas realizowanych projektach za część magnetyczną polarytonu półmagnetycznego odpowiedzialna była część ekscytonowa. W nowym podejściu zaproponowano, że przyczynik magnetyczny pochodzić będzie od części fotonowej polarytonu. Wstępne wyniki wykazują rozszczepienie dla tej struktury wynoszące 6 meV w polu 10 T.
- Wyhodowano po raz pierwszy w laboratorium MBE UW:
 - GaMn na podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (100) oraz (111),
 - ReSe₂ na podłożu Al₂O₃,

- Zaprojektowano, wyhodowano i scharakteryzowano nowe półprzewodniki półmagnetyczne – ZnSe, CdSe, CdTe, ZnTe, domieszkowane jonami Ni, Mo (źródło molibdenowe e-beam uruchamiane po raz pierwszy w laboratorium) oraz referencyjne znane materiały z jonami Mn i Fe.
- Wyhodowano po raz pierwszy w laboratorium MBE klasyczne półprzewodniki na podłożu szafirowym; próbki wykonano na prośbę naukowców, z którymi współpracowano w Niemczech w czasie stażu.
- Wyhodowano warstwę Ni na grubej warstwie MoTe₂ i przetestowano eksfoliację typu Layer resolved splitting.

Spis rysunków

1.1	Pozycja TMDC w układzie okresowym, schematy sieci TMDC	4
2.1	Schemat sieci MoTe_2	9
2.2	MoTe_2 - wyniki z literatury	11
2.3	MoSe_2 - schemat sieci oraz wyniki z literatury	13
2.4	Schemat kryształu NiTe_2	14
2.5	NiTe_2 - wyniki z literatury	16
3.1	Schemat procesu epitaksji	18
3.2	Schematy modów wzrostu epitaksjalnego	19
3.3	Zdjęcie systemu MBE na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego	20
3.4	Schemat systemu MBE	21
3.5	Schemat komory wzrostu MBE	23
3.6	Zdjęcie komórki efuzyjnej	24
3.7	Schemat powstawania obrazu dyfrakcyjnego RHEED	26
3.8	Schemat oscylacji RHEED	28
3.9	Schemat działania mikroskopu sił atomowych	29
3.10	Schemat działania mikroskopu tunelowego	30
3.11	Schematy budowy mikroskopów elektronowych	32
3.12	Schemat typowego układu do spektroskopii optycznej	34
3.13	Schemat pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej	35
3.14	Schemat struktury blendy cynkowej	37
3.15	SEM GaMn na różnych orientacjach podłoża GaAs	38
3.16	Schemat struktury wurcytu	39
3.17	Porównanie struktur blendy cynkowej i wurcytu	39
3.18	Schemat struktury NiAs	40
4.1	Tabela próbek $\text{MoTe}_2/\text{GaAs}$	42
4.2	Tabela próbek $\text{MoTe}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	42
4.3	Tabela próbek MoTe_2/hBN	43
4.4	Kolejne etapy odgrzewania tlenków z $\text{GaAs}(111)$	44
4.5	Oscylacje RHEED MoTe_2	45
4.6	Przekroje RHEED MoTe_2	46
4.7	Zdjęcie STEM dwuwarstwy $\text{MoTe}_2/\text{GaAs}$	48
4.8	Testy warstwy ochronnej MoTe_2 na GaAs	50
4.9	Obraz STEM dwuwarstwy MoTe_2 w fazie 2H przykrytej AlO_x	52
4.10	RHEED MoTe_2 na Al_2O_3	53
4.11	Obraz STEM MoTe_2 na Al_2O_3	54
4.12	Widmo Ramana MoTe_2 na Al_2O_3	55
4.13	Obraz STEM MoTe_2 na Al_2O_3 - większa skala	55

4.14	Schemat przygotowania podłoża hBN	57
4.15	Obrazy AFM MoTe ₂ /hBN - zestaw 1 - temperatura i czas wzrostu . .	59
4.16	Obrazy AFM MoTe ₂ /hBN - zestaw 2 - wygrzewanie	60
4.17	Obrazy AFM MoTe ₂ /hBN - zestaw 3 - temperatury wzrostu	61
4.18	Dowody na hipotezę formowania Mo ₆ Te ₆	61
4.19	Obrazy AFM MoTe ₂ /hBN - zestaw 4 - strumień telluru i czas wzrostu	62
4.20	Widma Ramana MoTe ₂ /hBN	63
4.21	Tabela próbek MoSe ₂	65
4.22	Fotoluminescencja MoSe ₂	66
4.23	Obraz AFM MoSe ₂	67
4.24	Porównanie w czasie PL MoSe ₂	69
4.25	PL MoTe ₂ przykryte AlO _x vs. MoTe ₂ eksfoliowane	70
4.26	Tabela próbek NiTe ₂	72
4.27	Obrazy AFM NiTe ₂ na podłożach (111) oraz (100)	73
4.28	Skany XRD NiTe ₂ na podłożach (111) oraz (100)	75
4.29	Obrazy dyfrakcji RHEED NiTe ₂	76
4.30	Obraz STM NiTe ₂	77
4.31	Obraz AFM NiTe ₂ na buforze GaAs	78
4.32	Skany XRD NiTe ₂ - wpływ bufora GaAs	79
4.33	Obrazy STEM NiTe ₂	80
4.34	Obrazy AFM NiTe ₂ - różne temperatury wzrostu	82
4.35	Obrazy AFM NiTe ₂ - różne temperatury wzrostu - gradient	83
4.36	Obrazy STEM NiTe ₂ - wysokie temperatury wzrostu	84
4.37	Obrazy AFM NiTe ₂ UW1748 wraz z przekrojami	85
4.38	Obrazy SEM UW1748	87
4.39	Widma Ramana NiTe ₂	88
5.1	Tabela próbek heterostruktur	91
5.2	Obraz STEM MnTe na GaAs(111)B	92
5.3	Obrazy STEM MoTe ₂ na MnTe	92
5.4	Ewolucja stałej sieci i obraz STEM MoTe ₂ na MnAs	94
5.5	Obraz STEM MoTe ₂ /NiTe ₂	95
5.6	Skany XRD MoTe ₂ /NiTe ₂	96
5.7	Obraz SEM nanodrutów	97
5.8	Obrazy dyfrakcji RHEED nanodrutów	98
5.9	Obraz STEM przekroju pojedynczego nanodrutu	99
6.1	Współczynnik dyfuzji - mapy AFM	103
6.2	Rozkład Poissona MoSe ₂	107
6.3	Rozkład Poissona MoTe ₂ - UW1584 (12 h) vs. UW1585 (15 h)	109
6.4	ozkład Poissona MoTe ₂ - UW1584 (12 h) vs. 1604 (22 min)	111
7.1	Schematy sieci 1T'-MoTe ₂ oraz GaAs(110)	113

Literatura

- ¹M. 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**, 263–275 (2013).
- ²M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-like two-dimensional materials”, *Chemical Reviews* **113**, 3766–3798 (2013).
- ³K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- ⁴A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂”, *Nano Letters* **10**, 1271–1275 (2010).
- ⁵D. Geng and H. Y. Yang, “Recent advances in growth of novel 2D materials: beyond graphene and transition metal dichalcogenides”, *Advanced Materials* **30**, 1800865 (2018).
- ⁶G. Li, Y.-Y. Zhang, H. Guo, L. Huang, H. Lu, X. Lin, Y.-L. Wang, S. Du, and H.-J. Gao, “Epitaxial growth and physical properties of 2D materials beyond graphene: from monatomic materials to binary compounds”, *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6073–6100 (2018).
- ⁷A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides* (Springer Series in Materials Science, 2016).
- ⁸A. V. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga, “Electronic excitation-induced semiconductor to metal transition in monolayer MoTe₂”, *Phys. Rev. B* **94**, 094114 (2016).
- ⁹X. Zhang, F. Lou, C. Li, X. Zhang, N. Jia, T. Yu, J. He, B. Zhang, H. Xia, S. Wang, and X. Tao, “Flux method growth of bulk MoS₂ single crystals and their application as a saturable absorber”, *CrystEngComm* **17**, 4026–4032 (2015).
- ¹⁰K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* **306**, 666–669 (2004).
- ¹¹M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene”, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700–11715 (2015).
- ¹²F. Liu, “Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals”, *Progress in Surface Science*, 100626 (2021).
- ¹³S. Franchi, *Chapter 1 - molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects*, edited by M. Henini (Elsevier, Oxford, 2013), pp. 1–46.

- ¹⁴Horst L. Störmer, *The fractional quantum hall effect, noble lecture, 1998*, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/stormer-lecture.pdf>, Dostęp: 2021-11-21, 1998.
- ¹⁵L. A. Walsh, R. Addou, R. M. Wallace, and C. L. Hinkle, *Chapter 22 - molecular beam epitaxy of transition metal dichalcogenides*, edited by M. Henini, Second Edition (Elsevier, 2018), pp. 515–531.
- ¹⁶H. Li, Y. Li, A. Aljarb, Y. Shi, and L.-J. Li, “Epitaxial growth of two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides: growth mechanism, controllability, and scalability”, *Chemical Reviews* **118**, 6134–6150 (2018).
- ¹⁷Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, “Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures”, *Chemical Reviews* **118**, 6091–6133 (2018).
- ¹⁸A. Cho and J. Arthur, “Molecular beam epitaxy”, *Progress in Solid State Chemistry* **10**, 157–191 (1975).
- ¹⁹S. Vishwanath, X. Liu, S. Rouvimov, L. Basile, N. Lu, A. Azcatl, K. Magno, R. M. Wallace, M. Kim, J.-C. Idrobo, J. K. Furdyna, D. Jena, and H. G. Xing, “Controllable growth of layered selenide and telluride heterostructures and superlattices using molecular beam epitaxy”, *Journal of Materials Research* **31**, 900–910 (2016).
- ²⁰D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, “Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures”, *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009).
- ²¹A. F. Roshan Castelino Trung T Pham and R. Sporken, “Substrate temperature dependence of the crystalline quality for the synthesis of pure-phase MoTe₂ on graphene/6H-SiC(0001) by molecular beam epitaxy”, *Nanotechnology* **21**, 10.1088/1361-6528/ab5be9 (2019).
- ²²Z. Ogorzałek, B. Seredyński, S. Kret, A. Kwiatkowski, K. P. Korona, M. Grzeszyk, J. Mierzejewski, D. Wasik, W. Pacuski, J. Sadowski, and M. Gryglas-Borysiewicz, “Charge transport in mbe-grown 2H-MoTe₂ bilayers with enhanced stability provided by an Al₂O₃ capping layer”, *Nanoscale* **12**, 16535–16542 (2020).
- ²³P. Dumas, J. Dubarry-Barbe, D. Rivière, Y. Levy, and J. Corset, “Growth of thin alumina film on aluminium at room temperature : a kinetic and spectroscopic study by surface plasmon excitation”, *Journal de Physique Colloques* **44**, C10-205-C10-208 (1983).
- ²⁴S.-H. Su, W.-T. Hsu, C.-L. Hsu, C.-H. Chen, M.-H. Chiu, Y.-C. Lin, W.-H. Chang, K. Suenaga, J.-H. He, and L.-J. Li, “Controllable synthesis of band-gap-tunable and monolayer transition-metal dichalcogenide alloys”, *Frontiers in Energy Research* **2**, 27 (2014).
- ²⁵P. R. Wallace, “The band theory of graphite”, *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
- ²⁶N. D. Mermin, “Crystalline order in two dimensions”, *Phys. Rev.* **176**, 250–254 (1968).

- ²⁷K. 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**, 1379–1379 (2007).
- ²⁸A. Arora, K. Nogajewski, M. Molas, M. Koperski, and M. Potemski, “Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit”, *Nanoscale* **7**, 20769–20775 (2015).
- ²⁹E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Mañas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirolli, J. A. Silva-Guillén, N. Agraït, G. A. Steele, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, and E. Coronado, “Enhanced superconductivity in atomically thin TaS₂”, *Nature Communications* **7**, 11043 (2016).
- ³⁰A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai, and B. A. Bernevig, “Type-II Weyl semimetals”, *Nature* **527**, 495–498 (2015).
- ³¹M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor”, *Nature Materials* **13**, 1091–1095 (2014).
- ³²S.-S. Chee, W.-J. Lee, Y.-R. Jo, M. K. Cho, D. Chun, H. Baik, B.-J. Kim, M.-H. Yoon, K. Lee, and M.-H. Ham, “Atomic vacancy control and elemental substitution in a monolayer molybdenum disulfide for high performance optoelectronic device arrays”, *Advanced Functional Materials* **30**, 1908147 (2020).
- ³³Z. Wang, P. Wang, F. Wang, J. Ye, T. He, F. Wu, M. Peng, P. Wu, Y. Chen, F. Zhong, R. Xie, Z. Cui, L. Shen, Q. Zhang, L. Gu, M. Luo, Y. Wang, H. Chen, P. Zhou, A. Pan, X. Zhou, L. Zhang, and W. Hu, “A noble metal dichalcogenide for high-performance field-effect transistors and broadband photodetectors”, *Advanced Functional Materials* **30**, 1907945 (2020).
- ³⁴P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, “Photoluminescence emission and raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂”, *Opt. Express* **21**, 4908–4916 (2013).
- ³⁵Y. Ye, Z. J. Wong, X. Lu, X. Ni, H. Zhu, X. Chen, Y. Wang, and X. Zhang, “Monolayer excitonic laser”, *Nature Photonics* **9**, 733–737 (2015).
- ³⁶F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, and K. S. Novoselov, “Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures”, *Nature Materials* **14**, 301–306 (2015).
- ³⁷D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, “Two-dimensional flexible nanoelectronics”, *Nature Communications* **5**, 5678 (2014).
- ³⁸Q. Yue, J. Kang, Z. Shao, X. Zhang, S. Chang, G. Wang, S. Qin, and J. Li, “Mechanical and electronic properties of monolayer MoS₂ under elastic strain”, *Physics Letters A* **376**, 1166–1170 (2012).
- ³⁹R. Schmidt, I. Niehues, R. Schneider, M. Drüppel, T. Deilmann, M. Rohlfing, S. M. de Vasconcellos, A. Castellanos-Gomez, and R. Bratschitsch, “Reversible uniaxial strain tuning in atomically thin WSe₂”, *2D Materials* **3**, 021011 (2016).

- ⁴⁰X. Lu and L. Yang, “Stark effect of doped two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Applied Physics Letters* **111**, 193104 (2017).
- ⁴¹A. P. Nayak, S. Bhattacharyya, J. Zhu, J. Liu, X. Wu, T. Pandey, C. Jin, A. K. Singh, D. Akinwande, and J.-F. Lin, “Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide”, *Nature Communications* **5**, 3731 (2014).
- ⁴²X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides”, *Nature Physics* **10**, 343–350 (2014).
- ⁴³B. Yan and C. Felser, “Topological materials: Weyl semimetals”, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **8**, 337–354 (2017).
- ⁴⁴C. Xu, B. Li, W. Jiao, W. Zhou, B. Qian, R. Sankar, N. D. Zhigadlo, Y. Qi, D. Qian, F.-C. Chou, and X. Xu, “Topological Type-II Dirac fermions approaching the fermi level in a transition metal dichalcogenide NiTe_2 ”, *Chemistry of Materials* **30**, 4823–4830 (2018).
- ⁴⁵C. Ruppert, O. B. Aslan, and T. F. Heinz, “Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe_2 crystals”, *Nano Letters* **14**, 6231–6236 (2014).
- ⁴⁶J. Jiang, Z. K. Liu, Y. Sun, H. F. Yang, C. R. Rajamathi, Y. P. Qi, L. X. Yang, C. Chen, H. Peng, C.-C. Hwang, S. Z. Sun, S.-K. Mo, I. Vobornik, J. Fujii, S. S. P. Parkin, C. Felser, B. H. Yan, and Y. L. Chen, “Signature of type-II Weyl semi-metal phase in MoTe_2 ”, *Nature Communications* **8**, 13973 (2017).
- ⁴⁷J. F. Sierra, J. Fabian, R. K. Kawakami, S. Roche, and S. O. Valenzuela, “Van der waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics”, *Nature Nanotechnology*, 10.1038/s41565-021-00936-x (2021).
- ⁴⁸S. Anju and P. Mohanan, “Biomedical applications of transition metal dichalcogenides (TMDCs)”, *Synthetic Metals* **271**, 116610 (2021).
- ⁴⁹J.-H. Huang, H.-H. Hsu, D. Wang, W.-T. Lin, C.-C. Cheng, Y.-J. Lee, and T.-H. Hou, “Polymorphism control of layered MoTe_2 through two-dimensional solid-phase crystallization”, *Scientific Reports* **9**, 8810 (2019).
- ⁵⁰Y. Wang, J. Xiao, H. Zhu, Y. Li, Y. Alsaied, K. Y. Fong, Y. Zhou, S. Wang, W. Shi, Y. Wang, A. Zettl, E. J. Reed, and X. Zhang, “Structural phase transition in monolayer MoTe_2 driven by electrostatic doping”, *Nature* **550**, 487–491 (2017).
- ⁵¹I. G. Lezama, A. Arora, A. Ubaldini, C. Barreteau, E. Giannini, M. Potemski, and A. F. Morpurgo, “Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer MoTe_2 ”, *Nano Letters* **15**, 2336–2342 (2015).
- ⁵²M. Moustafa and T. Alzoubi, “Numerical study of CdTe solar cells with p- MoTe_2 TMDC as an interfacial layer using scaps”, *Modern Physics Letters B* **32**, 1850269 (2018).
- ⁵³R. Oliva, T. Woźniak, F. Dybala, J. Kopaczek, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, “Hidden spin-polarized bands in semiconducting 2H- MoTe_2 ”, *Materials Research Letters* **8**, 75–81 (2020).
- ⁵⁴B. T. Zhou, C.-P. Zhang, and K. Law, “Highly tunable nonlinear hall effects induced by spin-orbit couplings in strained polar transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. Applied* **13**, 024053 (2020).

- ⁵⁵Y. Yu, G. Wang, S. Qin, N. Wu, Z. Wang, K. He, and X.-A. Zhang, “Molecular beam epitaxy growth of atomically ultrathin MoTe₂ lateral heterophase homojunctions on graphene substrates”, *Carbon* **115**, 526–531 (2017).
- ⁵⁶K. Zhang, C. Bao, Q. Gu, X. Ren, H. Zhang, K. Deng, Y. Wu, Y. Li, J. Feng, and S. Zhou, “Raman signatures of inversion symmetry breaking and structural phase transition in type-II Weyl semimetal MoTe₂”, *Nature Communications* **7**, 13552 (2016).
- ⁵⁷Y. Sun, S.-C. Wu, M. N. Ali, C. Felser, and B. Yan, “Prediction of Weyl semimetal in orthorhombic MoTe₂”, *Phys. Rev. B* **92**, 161107 (2015).
- ⁵⁸Z. Wang, D. Gresch, A. A. Soluyanov, W. Xie, S. Kushwaha, X. Dai, M. Troyer, R. J. Cava, and B. A. Bernevig, “MoTe₂: a type-II Weyl topological metal”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 056805 (2016).
- ⁵⁹Y. Qi, P. G. Naumov, M. N. Ali, C. R. Rajamathi, W. Schnelle, O. Barkalov, M. Hanfland, S.-C. Wu, C. Shekhar, Y. Sun, V. Süß, M. Schmidt, U. Schwarz, E. Pippel, P. Werner, R. Hillebrand, T. Förster, E. Kampert, S. Parkin, R. J. Cava, C. Felser, B. Yan, and S. A. Medvedev, “Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe₂”, *Nature Communications* **7**, 11038 (2016).
- ⁶⁰A. Tamai, Q. S. Wu, I. Cucchi, F. Y. Bruno, S. Riccò, T. K. Kim, M. Hoesch, C. Barreteau, E. Giannini, C. Besnard, A. A. Soluyanov, and F. Baumberger, “Fermi arcs and their topological character in the candidate type-II Weyl semimetal MoTe₂”, *Phys. Rev. X* **6**, 031021 (2016).
- ⁶¹K. Deng, G. Wan, P. Deng, K. Zhang, S. Ding, E. Wang, M. Yan, H. Huang, H. Zhang, Z. Xu, J. Denlinger, A. Fedorov, H. Yang, W. Duan, H. Yao, Y. Wu, S. Fan, H. Zhang, X. Chen, and S. Zhou, “Experimental observation of topological fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe₂”, *Nature Physics* **12**, 1105–1110 (2016).
- ⁶²F. C. Chen, H. Y. Lv, X. Luo, W. J. Lu, Q. L. Pei, G. T. Lin, Y. Y. Han, X. B. Zhu, W. H. Song, and Y. P. Sun, “Extremely large magnetoresistance in the type-II Weyl semimetal MoTe₂”, *Phys. Rev. B* **94**, 235154 (2016).
- ⁶³F. C. Chen, X. Luo, J. Yan, Y. Sun, H. Y. Lv, W. J. Lu, C. Y. Xi, P. Tong, Z. G. Sheng, X. B. Zhu, W. H. Song, and Y. P. Sun, “Planar Hall effect in the type-II Weyl semimetal Td-MoTe₂”, *Phys. Rev. B* **98**, 041114 (2018).
- ⁶⁴L. 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 MoTe₂”, *Journal of the American Chemical Society* **137**, 11892–11895 (2015).
- ⁶⁵S. Song, D. H. Keum, S. Cho, D. Perello, Y. Kim, and Y. H. Lee, “Room temperature semiconductor–metal transition of MoTe₂ thin films engineered by strain”, *Nano Letters* **16**, 188–193 (2016).
- ⁶⁶S. 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 MoTe₂”, *Science* **349**, 625–628 (2015).
- ⁶⁷Y. Yoo, Z. P. DeGregorio, Y. Su, S. J. Koester, and J. E. Johns, “In-plane 2H-1T–MoTe₂ homojunctions synthesized by flux-controlled phase engineering”, *Advanced Materials* **29**, 1605461 (2017).

- ⁶⁸D. H. Keum, S. Cho, J. H. Kim, D.-H. Choe, H.-J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, H. Yang, K. J. Chang, and Y. H. Lee, “Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂”, *Nature Physics* **11**, 482–486 (2015).
- ⁶⁹T. A. Empante, Y. Zhou, V. Klee, A. E. Nguyen, I.-H. Lu, M. D. Valentin, S. A. Naghibi Alvillar, E. Preciado, A. J. Berges, C. S. Merida, M. Gomez, S. Bobek, M. Isarraraz, E. J. Reed, and L. Bartels, “Chemical vapor deposition growth of few-layer MoTe₂ in the 2H, 1T’, and 1T phases: tunable properties of MoTe₂ films”, *ACS Nano* **11**, 900–905 (2017).
- ⁷⁰L. Zhou, A. Zubair, Z. Wang, X. Zhang, F. Ouyang, K. Xu, W. Fang, K. Ueno, J. Li, T. Palacios, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, “Synthesis of high-quality large-area homogenous 1T’-MoTe₂ from chemical vapor deposition”, *Advanced Materials* **28**, 9526–9531 (2016).
- ⁷¹D. Rhodes, D. A. Chenet, B. E. Janicek, C. Nyby, Y. Lin, W. Jin, D. Edelberg, E. Mannebach, N. Finney, A. Antony, T. Schiros, T. Klarr, A. Mazzoni, M. Chin, Y.-c. Chiu, W. Zheng, Q. R. Zhang, F. Ernst, J. I. Dadap, X. Tong, J. Ma, R. Lou, S. Wang, T. Qian, H. Ding, R. M. Osgood, D. W. Paley, A. M. Lindenberg, P. Y. Huang, A. N. Pasupathy, M. Dubey, J. Hone, and L. Balicas, “Engineering the structural and electronic phases of MoTe₂ through W substitution”, *Nano Letters* **17**, 1616–1622 (2017).
- ⁷²K. Z. Xue Zhou Zeyu Jiang, “Electronic structure of molecular beam epitaxy grown 1T’-MoTe₂ film and strain effect”, *Chinese Physics B* **28**, 10.1088/1674-1056/ab43ba1 (2019).
- ⁷³S. Tang, C. Zhang, C. Jia, H. Ryu, C. Hwang, M. Hashimoto, D. Lu, Z. Liu, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, and S.-K. Mo, “Electronic structure of monolayer 1T—MoTe₂ grown by molecular beam epitaxy”, *APL Materials* **6**, 026601 (2018).
- ⁷⁴Q. He, P. Li, Z. Wu, B. Yuan, Z. Luo, W. Yang, J. Liu, G. Cao, W. Zhang, Y. Shen, P. Zhang, S. Liu, G. Shao, and Z. Yao, “Molecular beam epitaxy scalable growth of wafer-scale continuous semiconducting monolayer MoTe₂ on inert amorphous dielectrics”, *Advanced Materials* **31**, 1901578 (2019).
- ⁷⁵A. Roy, H. C. P. Movva, B. Satpati, K. Kim, R. Dey, A. Rai, T. Pramanik, S. Guchhait, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, “Structural and electrical properties of MoTe₂ and MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 7396–7402 (2016).
- ⁷⁶Y. M. Horacio Coy Diaz Redhouane Chaghi and M. Batzill, “Molecular beam epitaxy of the van der waals heterostructure MoTe₂ on MoS₂: phase, thermal, and chemical stability”, *2D MAterials* **2**, <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/2/4/044010> (2015).
- ⁷⁷S. Vishwanath, X. Liu, S. Rouvimov, L. Basile, N. Lu, A. Azcatl, K. Magno, R. M. Wallace, M. Kim, J.-C. Idrobo, and et al., “Controllable growth of layered selenide and telluride heterostructures and superlattices using molecular beam epitaxy”, *Journal of Materials Research* **31**, 900–910 (2016).

- ⁷⁸S. Vishwanath, A. Sundar, X. Liu, A. Azcatl, E. Lochocki, A. R. Woll, S. Rouvimov, W. S. Hwang, N. Lu, X. Peng, H.-H. Lien, J. Weisenberger, S. McDonnell, M. J. Kim, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, K. Shen, R. M. Wallace, D. Jena, and H. G. Xing, “MBE growth of few-layer 2H-MoTe₂ on 3D substrates”, *Journal of Crystal Growth* **482**, 61–69 (2018).
- ⁷⁹P. Tsipas, S. Fragkos, D. Tsoutsou, C. Alvarez, R. Sant, G. Renaud, H. Okuno, and A. Dimoulas, “Direct observation at room temperature of the orthorhombic Weyl semimetal phase in thin epitaxial MoTe₂”, *Advanced Functional Materials* **28**, 1802084 (2018).
- ⁸⁰A. Ambrosi, Z. Sofer, and M. Pumera, “2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition”, *Chem. Commun.* **51**, 8450–8453 (2015).
- ⁸¹Z. Zhao, H. Zhang, H. Yuan, S. Wang, Y. Lin, Q. Zeng, G. Xu, Z. Liu, G. K. Solanki, K. D. Patel, Y. Cui, H. Y. Hwang, and W. L. Mao, “Pressure induced metallization with absence of structural transition in layered molybdenum diselenide”, *Nature Communications* **6**, 7312 (2015).
- ⁸²F. Cheng, Z. Hu, H. Xu, Y. Shao, J. Su, Z. Chen, W. Ji, and K. P. Loh, “Interface engineering of Au(111) for the growth of 1T'-MoSe₂”, *ACS Nano* **13**, 2316–2323 (2019).
- ⁸³A. Ohtake and Y. Sakuma, “Effect of substrate orientation on MoSe₂/GaAs heteroepitaxy”, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 5196–5203 (2020).
- ⁸⁴J. Wilson and A. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”, *Advances in Physics* **18**, 193–335 (1969).
- ⁸⁵Y. Shi, C. Hua, B. Li, X. Fang, C. Yao, Y. Zhang, Y.-S. Hu, Z. Wang, L. Chen, D. Zhao, and G. D. Stucky, “Highly ordered mesoporous crystalline MoSe₂ material with efficient visible-light-driven photocatalytic activity and enhanced lithium storage performance”, *Advanced Functional Materials* **23**, 1832–1838 (2013).
- ⁸⁶S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu, “Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂”, *Nano Letters* **12**, 5576–5580 (2012).
- ⁸⁷M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor”, *Nature Materials* **13**, 1091–1095 (2014).
- ⁸⁸J. O. Island, A. Kuc, E. H. Diependaal, R. Bratschitsch, H. S. J. van der Zant, T. Heine, and A. Castellanos-Gomez, “Precise and reversible band gap tuning in single-layer MoSe₂ by uniaxial strain”, *Nanoscale* **8**, 2589–2593 (2016).
- ⁸⁹X. Zhou, Z. Tian, H. J. Kim, Y. Wang, B. Xu, R. Pan, Y. J. Chang, Z. Di, P. Zhou, and Y. Mei, “Rolling up MoSe₂ nanomembranes as a sensitive tubular photodetector”, *Small* **15**, 1902528 (2019).

- ⁹⁰J. Xia, X. Huang, L.-Z. Liu, M. Wang, L. Wang, B. Huang, D.-D. Zhu, J.-J. Li, C.-Z. Gu, and X.-M. Meng, “CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe₂ atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors”, *Nanoscale* **6**, 8949–8955 (2014).
- ⁹¹A. Eftekhari, “Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics”, *Applied Materials Today* **8**, 2D Materials in Electrochemistry, 1–17 (2017).
- ⁹²H. Tang, K. Dou, C.-C. Kaun, Q. Kuang, and S. Yang, “MoSe₂ nanosheets and their graphene hybrids: synthesis, characterization and hydrogen evolution reaction studies”, *J. Mater. Chem. A* **2**, 360–364 (2014).
- ⁹³Y. Li, J. Ludwig, T. Low, A. Chernikov, X. Cui, G. Arefe, Y. D. Kim, A. M. van der Zande, A. Rigosi, H. M. Hill, S. H. Kim, J. Hone, Z. Li, D. Smirnov, and T. F. Heinz, “Valley splitting and polarization by the Zeeman effect in monolayer MoSe₂”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266804 (2014).
- ⁹⁴N. Kumar, J. He, D. He, Y. Wang, and H. Zhao, “Valley and spin dynamics in MoSe₂ two-dimensional crystals”, *Nanoscale* **6**, 12690–12695 (2014).
- ⁹⁵K. Onomitsu, A. Krajewska, R. A. E. Neufeld, F. Maeda, K. Kumakura, and H. Yamamoto, “Epitaxial growth of monolayer MoSe₂ on GaAs”, *Applied Physics Express* **9**, 115501 (2016).
- ⁹⁶A. Roy, H. C. P. Movva, B. Satpati, K. Kim, R. Dey, A. Rai, T. Pramanik, S. Guchhait, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, “Structural and electrical properties of MoTe₂ and MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 7396–7402 (2016).
- ⁹⁷Q. Zhang, Y. Chen, C. Zhang, C.-R. Pan, M.-Y. Chou, C. Zeng, and C.-K. Shih, “Bandgap renormalization and work function tuning in MoSe₂/hBN/Ru(0001) heterostructures”, *Nature Communications* **7**, 13843 (2016).
- ⁹⁸H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier, “Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **69**, 134111 (2004).
- ⁹⁹W. Bensch, W. Heid, M. Muhler, S. Jobic, R. Brec, and J. Rouxel, “Anionic polymeric bonds in nickel ditelluride: crystal structure, and experimental and theoretical band structure”, *Journal of Solid State Chemistry* **121**, 87–94 (1996).
- ¹⁰⁰E. Uchida and H. Kondoh, “Magnetic properties of nickel telluride”, *Journal of the Physical Society of Japan* **11**, 21–27 (1956).
- ¹⁰¹G. Y. Guo and W. Y. Liang, “Study of the electronic structures of Ni-group metal ditellurides: NiTe₂, PdTe₂ and PtTe₂ by the self-consistent LMTO-ASA method”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **19**, 5365–5380 (1986).
- ¹⁰²S. Nappini, D. W. Boukhvalov, G. D’Olimpio, L. Zhang, B. Ghosh, C.-N. Kuo, H. Zhu, J. Cheng, M. Nardone, L. Ottaviano, D. Mondal, R. Edla, J. Fuji, C. S. Lue, I. Vobornik, J. A. Yarmoff, A. Agarwal, L. Wang, L. Zhang, F. Bondino, and A. Politano, “Transition-metal dichalcogenide NiTe₂: an ambient-stable material for catalysis and nanoelectronics”, *Advanced Functional Materials* **30**, 2000915 (2020).

- ¹⁰³B. Ghosh, D. Mondal, C.-N. Kuo, C. S. Lue, J. Nayak, J. Fujii, I. Vobornik, A. Politano, and A. Agarwal, “Observation of bulk states and spin-polarized topological surface states in transition metal dichalcogenide Dirac semimetal candidate NiTe_2 ”, *Phys. Rev. B* **100**, 195134 (2019).
- ¹⁰⁴S. Mukherjee, S. W. Jung, S. F. Weber, C. Xu, D. Qian, X. Xu, P. K. Biswas, T. K. Kim, L. C. Chapon, M. D. Watson, J. B. Neaton, and C. Cacho, “Fermi-crossing type-II Dirac fermions and topological surface states in NiTe_2 ”, *Scientific Reports* **10**, 12957 (2020).
- ¹⁰⁵Y.-Y. Lv, X. Li, B.-B. Zhang, W. Y. Deng, S.-H. Yao, Y. B. Chen, J. Zhou, S.-T. Zhang, M.-H. Lu, L. Zhang, M. Tian, L. Sheng, and Y.-F. Chen, “Experimental observation of anisotropic Adler-Bell-Jackiw anomaly in Type-II Weyl semimetal $\text{WTe}_{1.98}$ crystals at the quasiclassical regime”, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 096603 (2017).
- ¹⁰⁶M. Udagawa and E. J. Bergholtz, “Field-selective anomaly and chiral mode reversal in type-II Weyl materials”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 086401 (2016).
- ¹⁰⁷M. Alidoust, K. Halterman, and A. A. Zyuzin, “Superconductivity in type-II Weyl semimetals”, *Phys. Rev. B* **95**, 155124 (2017).
- ¹⁰⁸D. Li, B. Rosenstein, B. Y. Shapiro, and I. Shapiro, “Effect of the type-I to type-II Weyl semimetal topological transition on superconductivity”, *Phys. Rev. B* **95**, 094513 (2017).
- ¹⁰⁹T. E. O’Brien, M. Diez, and C. W. J. Beenakker, “Magnetic breakdown and Klein tunneling in a Type-II Weyl semimetal”, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 236401 (2016).
- ¹¹⁰H. Huang, S. Zhou, and W. Duan, “Type-II Dirac fermions in the PtSe_2 class of transition metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **94**, 121117 (2016).
- ¹¹¹F. Fei, X. Bo, R. Wang, B. Wu, J. Jiang, D. Fu, M. Gao, H. Zheng, Y. Chen, X. Wang, H. Bu, F. Song, X. Wan, B. Wang, and G. Wang, “Nontrivial berry phase and type-II Dirac transport in the layered material PdTe_2 ”, *Phys. Rev. B* **96**, 041201 (2017).
- ¹¹²X. Chia, Z. Sofer, J. Luxa, and M. Pumera, “Unconventionally layered CoTe_2 and NiTe_2 as electrocatalysts for hydrogen evolution”, *Chemistry – A European Journal* **23**, 11719–11726 (2017).
- ¹¹³B. Zhao, W. Dang, Y. Liu, B. Li, J. Li, J. Luo, Z. Zhang, R. Wu, H. Ma, G. Sun, Y. Huang, X. Duan, and X. Duan, “Synthetic control of two-dimensional NiTe_2 single crystals with highly uniform thickness distributions”, *Journal of the American Chemical Society* **140**, 14217–14223 (2018).
- ¹¹⁴J. F. H. L. Monteiro, M. B. Marciniak, A. R. Jurelo, E. C. Siqueira, F. T. Dias, and J. L. P. Junior, “Synthesis and microstructure of NiTe_2 ”, *Journal of Crystal Growth* **478**, 129–133 (2017).
- ¹¹⁵X. Liu, R. Hu, L. Chai, H. Li, J. Gu, and Y. Qian, “Synthesis and characterization of hexagonal NiTe_2 nanoplates”, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **9**, 2715–2718 (2009).
- ¹¹⁶Q. Liu, F. Fei, B. Chen, X. Bo, B. Wei, S. Zhang, M. Zhang, F. Xie, M. Naveed, X. Wan, F. Song, and B. Wang, “Nontopological origin of the planar Hall effect in the type-II Dirac semimetal NiTe_2 ”, *Phys. Rev. B* **99**, 155119 (2019).

- ¹¹⁷R. P. Dulal, B. R. Dahal, A. Forbes, N. Bhattarai, I. L. Pegg, and J. Philip, “Nanostructures of type-II topological Dirac semimetal NiTe₂”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **37**, 042903 (2019).
- ¹¹⁸J. Shi, Y. Huan, M. Xiao, M. Hong, X. Zhao, Y. Gao, F. Cui, P. Yang, S. J. Pennycook, J. Zhao, and Y. Zhang, “Two-dimensional metallic NiTe₂ with ultrahigh environmental stability, conductivity, and electrocatalytic activity”, *ACS Nano* **14**, 9011–9020 (2020).
- ¹¹⁹X. Zhai, X. Xu, J. Peng, F. Jing, Q. Zhang, H. Liu, and Z. Hu, “Enhanced optoelectronic performance of CVD-grown metal–semiconductor NiTe₂/MoS₂ heterostructures”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, PMID: 32374152, 24093–24101 (2020).
- ¹²⁰L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitanie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*. (Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1928).
- ¹²¹C. Edelmann, *Vakuumphysik* (Spektrum Akademischer Verlag, 1988).
- ¹²²K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science - an introduction*, Advanced Texts in Physics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003).
- ¹²³J. V. Alberto Pimpinelli, *Physics of crystal growth*, Collection Alea-Saclay Monographs and Texts in Statistical Physics (Cambridge University Press, 1998).
- ¹²⁴E. Bauer, “Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen.”, *Zeitschrift für Kristallographie*, 10.1524/zkri.1958.110.1-6.372 (1958).
- ¹²⁵M. Dabrowska-Szata, “Analysis of RHEED pattern from semiconductor surfaces”, *Materials Chemistry and Physics* **81**, 257–259 (2003).
- ¹²⁶I. W. Mortelmans, “Epitaxy of van der waals materials a fundamental and exploratory study focused on molecular beam epitaxy of WSe₂”, Arenberg Doctoral School Faculty of Engineering Science, 10.1021/n1502557g (2020).
- ¹²⁷C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego* (Wiley, 2004).
- ¹²⁸Marek Kopciuszynski, *Materiały dydaktyczne katedry fizyki powierzchni i nanostruktur instytutu fizyki umcs*, <https://nano.umcs.lublin.pl/index.php/pl/dydaktyka/aparatura/11-rheed-interpretacja>, Dostęp: 2021-10-10, 2021.
- ¹²⁹Z. Mitura, M. Stróżak, and M. Jałochowski, “RHEED intensity oscillations with extra maxima”, *Surface Science Letters* **276**, L15–L18 (1992).
- ¹³⁰Andrzej Daniluk, *Autoreferat informujący o osiągnięciach w działalności naukowo-badawczej*, https://www.ifiz.umk.pl/panel/wp-content/uploads/Daniluk_AutoRef_pl.pdf, Dostęp: 2021-10-017, 2016.
- ¹³¹J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, “Dynamics of film growth of GaAs by mbe from rheed observations”, *Applied Physics A* **31**, 1–8 (1983).
- ¹³²G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope”, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
- ¹³³C. R. Blanchard, “Atomic force microscopy”, *The Chemical Educator* **1**, 1–8 (1996).

- ¹³⁴M. Krawiec, *Dodatkowe materiały dydaktyczne do wykładu metody dyfrakcyjne i mikroskopowe*, Projekt „Studia zamawiane na UMCS – nowy kierunek fizyka techniczna” (Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, 2012).
- ¹³⁵L. B. R. Howland, *Stm/afm mikroskopy ze skanującą sondą, elementy teorii i praktyki* (WIM PW, Warszawa, 2002).
- ¹³⁶H. S. Andrzej Hałas, *Mikroskopy elektronowe* (Wydawnictwo Komunikacji i łączności, 1965).
- ¹³⁷J. Borysiuk, R. Bożek, K. Grodecki, A. Wysmołek, W. Strupiński, R. Stepniewski, and J. M. Baranowski, “Transmission electron microscopy investigations of epitaxial graphene on C-terminated 4H–SiC”, *Journal of Applied Physics* **108**, 013518 (2010).
- ¹³⁸Tami Mysliwiec, *Microbiology 201*, <https://psu.pb.unizin.org/microb201/chapter/instruments-of-microsopy/>, Dostęp: 2021-09-24, 2005.
- ¹³⁹C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012).
- ¹⁴⁰A. Jablonski, “Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes”, *Nature* **131**, 839–840 (1933).
- ¹⁴¹Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej* (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013).
- ¹⁴²C. V. Raman and K. S. Krishnan, “The negative absorption of radiation”, *Nature* **122**, 12–13 (1928).
- ¹⁴³R. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis*, *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications* (Wiley, 2005).
- ¹⁴⁴B. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich* (Wydawnictwo Naukowe PWN, 1964).
- ¹⁴⁵E. Ł. Z. Bojarski, *Rentgenowska analiza strukturalna* (Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1995).
- ¹⁴⁶M. Tokarczyk, “Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych metodami sublimacji i CVD”, PhD thesis (Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 5, Warszawa, June 2014).
- ¹⁴⁷J. A. G. Jacek Kossut, “Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors”, *Springer Series in Materials Science* **144**, 11005–11014 (2010).
- ¹⁴⁸ioffe.ru, *Stała sieci GaAs(100)*, <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/basic.html>, Dostęp: 2021-09-24, 2021.
- ¹⁴⁹J. T. Ross, M. D. Rubin, and T. K. Gustafson, “Single crystal wurtzite GaN on (111) GaAs with AlN buffer layers grown by reactive magnetron sputter deposition”, *Journal of Materials Research* **8**, 2613–2616 (1991).
- ¹⁵⁰Chegg.com, *Schemat struktury wurcytu*, <https://www.chegg.com/homework-help/one-slip-system-hcp-crystal-structure-0001-manner-similar-f-chapter-8-problem-8qp-solution-9781118061602-exc>, Dostęp: 2020-10-14, 2020.
- ¹⁵¹P. E. Faria Junior and G. M. Sipahi, “Band structure calculations of InP wurtzite/zincblende quantum wells”, *Journal of Applied Physics* **112**, 103716 (2012).

- ¹⁵²E. Przeździecka, E. Kamińska, E. Dynowska, R. Butkutė, W. Dobrowolski, H. Kępa, R. Jakiela, M. Aleszkiewicz, E. Łusakowska, E. Janik, and J. Kossut, “Preparation and characterization of hexagonal MnTe and ZnO layers”, *physica status solidi (c)* **2**, 1218–1223 (2005).
- ¹⁵³W. L. Sarney, “Hexagonal close-packed (hcp) crystallography, diffraction, and indexing conventions”, Sensors and Electron Devices Directorate, DEVCOM Army Research Laboratory (2020).
- ¹⁵⁴R. Rudniewski, “Optymalizacja wzrostu CdTe metodą epitaksji z wiązek molekularnych”, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, 11 (2013).
- ¹⁵⁵D. Puotinen and R. E. Newnham, “The crystal structure of MoTe₂”, *Acta Crystallographica* **14**, 691–692 (1961).
- ¹⁵⁶AXT, Inc., *AXT - przemysłowa firma dostarczająca między innymi podłoża gaas - strona główna*, <http://www.axt.com/site/index.php?q=taxonomy/term/3>, Dostęp: 2021-10-14, 2021.
- ¹⁵⁷A. Avsar, I. J. Vera-Marun, J. Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, “Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors”, *ACS Nano* **9**, 4138–4145 (2015).
- ¹⁵⁸T. S. Cheng, A. Summerfield, C. J. Mellor, A. Davies, A. N. Khlobystov, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, and S. V. Novikov, “High-temperature molecular beam epitaxy of hexagonal boron nitride layers”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **36**, 02D103 (2018).
- ¹⁵⁹J. Park, Y.-A. Soh, G. Aeppli, X. Feng, Y. Ou, K. He, and Q.-K. Xue, “Crystallinity of tellurium capping and epitaxy of ferromagnetic topological insulator films on SrTiO₃”, *Scientific Reports* **5**, 11595 (2015).
- ¹⁶⁰K. Virwani, S. E. Harrison, A. Pushp, T. Topuria, E. Delenia, P. Rice, A. Kellock, L. Collins-McIntyre, J. Harris, T. Hesjedal, and S. Parkin, “Controlled removal of amorphous se capping layer from a topological insulator”, *Applied Physics Letters* **105**, 241605 (2014).
- ¹⁶¹H. Zhu, Q. Wang, L. Cheng, R. Addou, J. Kim, M. J. Kim, and R. M. Wallace, “Defects and surface structural stability of MoTe₂ under vacuum annealing”, *ACS Nano* **11**, 11005–11014 (2017).
- ¹⁶²X. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, D. S. Schulman, T. Zhang, A. Bansal, N. Alem, S. Das, V. H. Crespi, M. Terrones, and J. M. Redwing, “Defect-controlled nucleation and orientation of WSe₂ on hBN: a route to single-crystal epitaxial monolayers”, *ACS Nano* **13**, 3341–3352 (2019).
- ¹⁶³H. 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).
- ¹⁶⁴hqgraphene.com, *HQ Graphene - przemysłowy dostawca objętościowych kryształów dwuwymiarowych, między innym hBN*. <http://www.hqgraphene.com/h-BN.php>, Dostęp: 2021-11-22, 2021.

- ¹⁶⁵Y. Yu, G. Wang, Y. Tan, N. Wu, X.-A. Zhang, and S. Qin, “Phase-controlled growth of one-dimensional Mo_6Te_6 nanowires and two-dimensional MoTe_2 ultra-thin films heterostructures”, *Nano Letters* **18**, 675–681 (2018).
- ¹⁶⁶H. Zhu, Q. Wang, C. Zhang, R. Addou, K. Cho, R. M. Wallace, and M. J. Kim, “New Mo_6Te_6 sub-nanometer-diameter nanowire phase from 2H-MoTe_2 ”, *Advanced Materials* **29**, 1606264 (2017).
- ¹⁶⁷D. Kim, R. Lee, S. Kim, and T. Kim, “Two-dimensional phase-engineered $1\text{T}'$ - and 2H-MoTe_2 -based near-infrared photodetectors with ultra-fast response”, *Journal of Alloys and Compounds* **789**, 960–965 (2019).
- ¹⁶⁸S. Y. Kim, H. I. Yang, and W. Choi, “Photoluminescence quenching in monolayer transition metal dichalcogenides by Al_2O_3 encapsulation”, *Applied Physics Letters* **113**, 133104 (2018).
- ¹⁶⁹ICDD, “Baza XRD NiTe_2 ”, 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Card number 00 008 0004 (2020).
- ¹⁷⁰A. Ohtake and Y. Sakuma, “Effect of substrate orientation on $\text{MoSe}_2/\text{GaAs}$ heteroepitaxy”, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 5196–5203 (2020).
- ¹⁷¹C. Jiang, Y. Wei, P. Zhao, P. Wang, Y. Fang, and L. Zhang, “Investigation of surface-enhanced raman spectroscopy on the substrates of telluride 2D material”, *The European Physical Journal Plus* **135**, 671 (2020).
- ¹⁷²H. Wang, F. Liu, W. Fu, Z. Fang, W. Zhou, and Z. Liu, “Two-dimensional heterostructures: fabrication, characterization, and application”, *Nanoscale* **6**, 12250–12272 (2014).
- ¹⁷³S. Masubuchi, M. Morimoto, S. Morikawa, M. Onodera, Y. Asakawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, “Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices”, *Nature Communications* **9**, 1413 (2018).
- ¹⁷⁴L. Fu and C. L. Kane, “Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
- ¹⁷⁵B. Scharf, G. Xu, A. Matos-Abiad, and I. Žutić, “Magnetic proximity effects in transition-metal dichalcogenides: converting excitons”, *Physical Review Letters* **119**, 10.1103/PhysRevLett.119.127403 (2017).
- ¹⁷⁶J. Růžicka, O. Caha, V. Holý, H. Steiner, V. Volobuiev, A. Ney, G. Bauer, T. Duchoň, K. Veltruská, I. Khalakhan, V. Matolín, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, and G. Springholz, “Structural and electronic properties of manganese-doped Bi_2Te_3 epitaxial layers”, *New Journal of Physics* **17**, 013028 (2015).
- ¹⁷⁷J. Sadowski, J. Kanski, L. Ilver, and J. Johansson, “Surface morphology of MnAs overlayers grown by MBE on $\text{GaAs}(111)\text{B}$ substrates”, *Applied Surface Science* **166**, 247–252 (2000).
- ¹⁷⁸W. Mortelmans, A. Nalin Mehta, Y. Balaji, S. Sergeant, R. Meng, M. Houssa, S. De Gendt, M. Heyns, and C. Merckling, “On the van der Waals epitaxy of homo-/heterostructures of transition metal dichalcogenides”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 27508–27517 (2020).
- ¹⁷⁹M. C. Bartelt and J. W. Evans, “Scaling analysis of diffusion-mediated island growth in surface adsorption processes”, *Phys. Rev. B* **46**, 12675–12687 (1992).

- ¹⁸⁰Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally, “Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): a scanning-tunneling-microscopy study”, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998–2001 (1991).
- ¹⁸¹Gwyddion, *Program użyty do analizy obrazów AFM*. <http://gwyddion.net>, Dostęp: 2021-08-24, 2021.
- ¹⁸²T. Shimada, H. Yamamoto, K. Saiki, and A. Koma, “RHEED intensity oscillation during epitaxial growth of layered materials”, **29**, L2096–L2098 (1990).
- ¹⁸³K. Onomitsu, A. Krajewska, R. A. E. Neufeld, F. Maeda, K. Kumakura, and H. Yamamoto, “Epitaxial growth of monolayer MoSe₂ on GaAs”, **9**, 115501 (2016).
- ¹⁸⁴M.-W. Chen, D. Ovchinnikov, S. Lazar, M. Pizzochero, M. B. Whitwick, A. Surrente, M. Baranowski, O. L. Sanchez, P. Gillet, P. Plochocka, O. V. Yazyev, and A. Kis, “Highly oriented atomically thin ambipolar MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy”, *ACS Nano* **11**, 6355–6361 (2017).
- ¹⁸⁵W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, K. E. Połczyńska, B. Seredyński, A. Rodek, R. Bożek, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Kret, J. Sadowski, T. Kazimierzczuk, M. Potemski, and P. Kossacki, “Narrow excitonic lines and large-scale homogeneity of transition-metal dichalcogenide monolayers grown by molecular beam epitaxy on hexagonal boron nitride”, *Nano Letters* **20**, 3058–3066 (2020).
- ¹⁸⁶M. Nakano, Y. Wang, Y. Kashiwabara, H. Matsuoka, and Y. Iwasa, “Layer-by-layer epitaxial growth of scalable WSe₂ on sapphire by molecular beam epitaxy”, *Nano Letters* **17**, 5595–5599 (2017).
- ¹⁸⁷S. El Kazzi, W. Mortelmans, T. Nuytten, J. Meersschaut, P. Carolan, L. Landeloos, T. Conard, I. Radu, M. Heyns, and C. Merckling, “MoS₂ synthesis by gas source MBE for transition metal dichalcogenides integration on large scale substrates”, *Journal of Applied Physics* **123**, 135702 (2018).
- ¹⁸⁸K. Ludwiczak, A. K. Da-browska, J. Binder, M. Tokarczyk, J. Iwański, B. Kurowska, J. Turczyński, G. Kowalski, R. Bożek, R. Stpniewski, W. Pacuski, and A. Wyszmołek, “Heteroepitaxial growth of high optical quality, wafer-scale van der Waals heterostructures”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 47904–47911 (2021).
- ¹⁸⁹B. Seredyński, R. Bożek, J. Suffczyński, J. Sadowski, and W. Pacuski, *Molecular beam epitaxy growth of MoTe₂ on hexagonal boron nitride*, 2021.
- ¹⁹⁰B. Seredyński, Z. Ogorzałek, W. Zajkowska, R. Bożek, M. Tokarczyk, J. Suffczyński, S. Kret, J. Sadowski, M. Gryglas-Borysiewicz, and W. Pacuski, “Molecular beam epitaxy of a 2D material nearly lattice matched to a 3D substrate: NiTe₂ on GaAs”, *Crystal Growth & Design* **21**, 5773–5779 (2021).
- ¹⁹¹R. Mirek, A. Opala, P. Comaron, M. Furman, M. Król, K. Tyszka, B. Seredyński, D. Ballarini, D. Sanvitto, T. C. H. Liew, W. Pacuski, J. Suffczyński, J. Szczytko, M. Matuszewski, and B. Piętka, “Neuromorphic binarized polariton networks”, *Nano Letters* **21**, 3715–3720 (2021).