

Streszczenie

Badania nad grafenem, nagrodzone Nagrodą Nobla przyznaną w 2010 roku, otworzyły nowy w skali światowej kierunek badań związanych z atomowo cienkimi materiałami warstwowymi (materiałami 2D), do których należy między innymi rodzina dichalkogenków metali przejściowych. Do tej grupy należy polityp 1T dwusiarczku tantalum ($1T\text{-TaS}_2$), który nawet w formie objętościowej jest niezwykle interesującym materiałem, zarówno z punktu widzenia jego własności, jak też połączenia tychże własności z innymi materiałami 2D w strukturach typu NanoLego. $1T\text{-TaS}_2$ charakteryzuje się zależnymi temperaturowo przejściami fazowymi stowarzyszonymi z falami gęstości ładunku. W szczególności wykazuje przejście fazowe z fazy metalicznej do fazy izolującej (przejście metal-izolator), któremu towarzyszy periodyczne zaburzenie sieci krystalicznej. Otwarcie przerwy energetycznej oraz stowarzyszone z nim zmiany strukturalne można śledzić za pomocą pomiarów elektrycznych oraz spektroskopii ramanowskiej.

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom właściwości $1T\text{-TaS}_2$ w różnych fazach za pomocą pomiarów elektrycznych oraz ramanowskich, jak również badaniom struktur hybrydowych złożonych z dwusiarczku tantalum i grafenu. Celem tych ostatnich było zbadanie możliwości zmian właściwości grafenu poprzez efekt bliskości z $1T\text{-TaS}_2$.

We Wstępie (Rozdział 1.1) wyjaśniono, czym są materiały warstwowe, w szczególności dichalkogenki metali przejściowych, do których należy dwusiarczki tantalum. Omówiono również struktury hybrydowe, składające się z warstw różnych materiałów dwuwymiarowych. Następnie opisano właściwości $1T\text{-TaS}_2$. W rozdziale 1.2.1 wyjaśniono czym są fale gęstości ładunku. W rozdziale 1.2.2 opisano przejścia fazowe zachodzące w $1T\text{-TaS}_2$ pod wpływem temperatury oraz na czym polega rearanżacja sieci krystalicznej tego materiału w fazie niskotemperaturowej. Pokazano również, jak przy przejściu fazowym metal-izolator zmienia się oporność elektryczna dwusiarczku tantalum. Następnie, w rozdziale 1.2.3, przedstawiono strukturę pasmową $1T\text{-TaS}_2$ uzyskaną na podstawie obliczeń DFT oraz omówiono ją w kontekście rezonansowego rozpraszania ramanowskiego. Rozdział 1.3 poświęcony został potencjalnym zastosowaniom $1T\text{-TaS}_2$. W następnym rozdziale (1.4) przedstawiony został klasyczny oraz mikroskopowy opis rozpraszania ramanowskiego oraz została opisana użyteczność spektroskopii ramanowskiej w odniesieniu do badań przejść fazowych $1T\text{-TaS}_2$. W rozdziale 1.5 omówiono efekt Seebecka w kontekście $1T\text{-TaS}_2$, w szczególności przedstawiono zależność stałej Seebecka od temperatury dla tego materiału, co ma znaczenie z punktu widzenia jednoczesnych pomiarów elektrycznych i ramanowskich.

Rozdział 2 poświęcony jest szczegółom eksperymentalnym. Najpierw opisano przygotowanie próbek do pomiarów (rozdział 2.1). Następnie (Rozdział 2.2) przedstawiono schematy układów ramanowskich wykorzystanych przy badaniach opisanych w niniejszej pracy, w szczególności rozmieszczenie kluczowych elementów używanych do pomiarów polaryzacyjnych. Następnie omówiono układ wykorzystywany do pomiarów elektrooptycznych (Rozdział 2.3). W Rozdziale 2.4 przedstawiono podstawy analizy głównych składowych (PCA, ang. *Principal Component Analysis*) oraz jej użyteczność do analizy wyników uzyskanych w tej pracy.

W Rozdziale 3 zaprezentowane są wyniki badań eksperymentalnych. Najpierw (Rozdział 3.1.1) przedstawiono wpływ przejść fazowych na widma ramanowskie $1T\text{-TaS}_2$ oraz omówiono zależności temperaturowe fazy nisko- oraz wysokotemperaturowej. Następnie (Rozdział 3.1.2) zaprezentowano wyniki otrzymane przy jednoczesnych pomiarach elektrycznych oraz optycznych. Ważnym wynikiem tych badań jest wykazanie i wyjaśnienie różnic w histerezie obserwowanej w pomiarach ramanowskich oraz pomiarach oporu elektrycznego. W Rozdziale 3.2 przedstawiono, w jaki sposób promieniowanie laserowe, wykorzystywane w pomiarach ramanowskich, wpływa na właściwości elektryczne $1T\text{-TaS}_2$. Zaobserwowane zostało dodatkowe

napięcie na próbce $1T-TaS_2$ wywołane ogrzewaniem próbki światłem laserowym, które zinterpretowano jako efekt Seebecka. Efekt ten wykorzystano do sporządzenia rozdzielonych przestrzennie map napięcia termoelektrycznego, które wskazują na występowanie $1T-TaS_2$ w stanie metastabilnym, składającym się z obszarów próbki znajdujących się w fazie nisko- oraz wysokotemperaturowej jednocześnie. Współistnienie faz zostało potwierdzone odpowiednimi pomiarami ramanowskimi. Jest to ważny rezultat zarówno z punktu widzenia zastosowań np. w memrystorach, jak też zrozumienia przejść fazowych w materiałach warstwowych, w których obecne są fale gęstości ładunku.

W Rozdziale 3.3 przedstawiono wpływ energii pobudzenia na widma ramanowskie $1T-TaS_2$ i omówiono je w kontekście efektów rezonansowych. Zaobserwowano znaczne różnice w stosunkach intensywności linii ramanowskich pobudzanych laserami o różnej długości fali. Wyniki powiązano z efektami rezonansowymi, czyli oddziaływaniem światła laserowego ze stanami elektronowymi próbki.

Następnie (Rozdział 3.4) przedstawiono wyniki pomiarów polaryzacyjnych $1T-TaS_2$. Według naszej wiedzy po raz pierwszy zmierzono pełne zależności kątowe polaryzacji liniowej modów ramanowskich tego materiału. Wyjaśniono, jak teoretycznie powinny wyglądać liniowe zależności polaryzacyjne modów ramanowskich $1T-TaS_2$ przy pomiarach w zależności od kierunku polaryzacji światła rozproszonego oraz przy zmianie kierunku polaryzacji światła padającego względem próbki. Jednakże okazało się, że klasyczna teoria stosowana powszechnie do analizy właściwości polaryzacyjnych widm ramanowskich nie wyjaśnia wyników pomiarów. Obserwowane zachowanie jest podobne do przejść fazowych w układzie ferromagnetycznym, dla którego kąt polaryzacji modu ramanowskiego może zostać zmieniony przez przełączenie namagnesowania próbki w stanie ferromagnetycznym. Zaobserwowane zachowanie kierunków polaryzacji modów ramanowskich $1T-TaS_2$ można opisać z wykorzystaniem antysymetrycznego tensora używanego do opisu ramanowskiej aktywności optycznej. W związku z tym zapostulowano, że $1T-TaS_2$ w fazie izolującej wykazuje ramanowską aktywność optyczną, co zostało potwierdzone pomiarami w świetle spolaryzowanym kołowo. Zaobserwowano związek pomiędzy skręceniem polaryzacji liniowej modów ramanowskich z ich zachowaniem w świetle spolaryzowanym kołowo. Trzy kierunki polaryzacji liniowej obserwowanych linii powiązano ze składaniem pierwszej strefy Brillouina przy rearanżacji sieci krystalicznej. Przedstawione badania stanowią pierwszą obserwację ramanowskiej aktywności optycznej $1T-TaS_2$.

W Rozdziale 3.5 przedstawiono wyniki badań ramanowskich struktur hybrydowych złożonych z $1T-TaS_2$ oraz grafenu epitaksjalnego hodowanego na SiC. Mapy przestrzenne widm ramanowskich wykazały oddziaływanie grafenu i $1T-TaS_2$, które przejawiało się między innymi transferem nośników ładunku pomiędzy elementami struktury hybrydowej. Daje to podstawy do dalszych badań, których celem byłoby wykazanie, że efekt bliskości umożliwia zwiększenie oddziaływania spin-orbita w grafenie, co jest bardzo ważne dla zastosowań spintronicznych. Przeprowadzone badania sugerują jednak, że aby obserwować oddziaływanie między tymi materiałami konieczne jest otrzymywanie próbek w atmosferze ochronnej, w celu uniknięcia utlenienia interfejsu grafen/ $1T-TaS_2$.

Rozdział 4 stanowi podsumowanie niniejszej rozprawy. Wskazano w nim również kierunki dalszych badań, które byłyby rozszerzeniem wyników przedstawionych w tej pracy.