

Ispitivanje niskoenergetskih Ramanovih modova u dvodimenzionalnim materijalima

Senkić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:963090>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ana Senkić

ISPITIVANJE NISKOENERGETSKIH
RAMANOVIH MODOVA U
DVODIMENZIONALNIM MATERIJALIMA

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI
STUDIJ FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Ana Senkić

Diplomski rad

**Ispitivanje niskoenergetskih Ramanovih modova
u dvodimenzionalnim materijalima**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Nataša Vujičić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2019.

Sažetak

Još od izoliranja jednoslojnog (1L) grafena 2004. godine [1], dvodimenzionalni (2-D) slojeviti materijali su jedna od najistraživanijih klasa materijala. Grafen je materijal sačinjen od jedne ravnine ugljikovih atoma koji su međusobno povezani kovalentnom vezom, a unutar višesloja ravnine grafena su povezane slabim van der Waalsovima silama. Iako su potencijalne primjene grafena raznovrsne, nepostojanje energijskog procijepa ograničava njegovu primjenu u elektronici, primjerice u proizvodnji tranzistora koji bi zamijenili današnje silicijeve.

Kao potencijalni kandidati nameću se materijali koji imaju poluvodička svojstva poput dihalogenida prijelaznih metala. Njihova općenita formula je MX_2 te se jedan sloj takvog materijala sastoji od tri ravnine X-M-X gdje X predstavlja halkogeni atom (S, Se ili Te) dok je M atom prijelaznog metala (Mo ili W). Osim tzv. homostruktura, struktura koje su sačinjene od jedne vrste materijala, primjerice MoS_2 ili WS_2 , moguće je sintetizirati i van der Waalsove heterostrukture - strukture nastale kombinacijom različitih 2-D materijala. Takvi hibridni materijali imaju nova, kombinirana i sinergijska svojstva svojih sastavnih dijelova te je stoga potrebna univerzalna neinvazivna tehnika određivanja vrste materijala, njegove debljine, relativne orijentacije kristalnih osi susjednih slojeva itd. Tehnika koja odgovara takvim zahtjevima je Ramanova spektroskopija kojom se proučavaju vibracije kristalne rešetke materijala. Posebno je zanimljiv niskoenergetski dio spektra koji je direktna posljedica načina titranja jednog sloja kao cjeline u odnosu na susjedne slojeve.

Niskoenergetski Ramanovi modovi obuhvaćaju dvije vrste titranja: smicanje slojeva - slojevi titraju u protufazi duž ravnine prostiranja, te disanje slojeva - slojevi titraju duž z-osi koja je okomita na ravninu prostiranja materijala i na taj način se ili približavaju ili odmiču jedan od drugog. Pokazalo se da su upravo ti niskoenergetski Ramanovi modovi puno učinkovitiji u određivanju broja slojeva, načina njihovog slaganja te interakcije. Niskoenergetski Ramanovi modovi imaju znatno manji intenzitet u odnosu na visokoenergetske, a blizina jake Rayleighove linije čini njihovo opažanje još izazovnijim i zahtjevnijim. Razvojem spektroskopskih metoda, danas smo u mogućnosti eksperimentalno opaziti i ove niskoenergetske Ramanove modove. U ovom radu je nadograđen postojeći eksperimentalni postav odgovarajućim filterima koji su omogućili snimanje niskoenergetskih Ramanovih modova raznih materijala: mehanički eksfoliranih uzoraka grafita i WSe_2 te uzoraka dobivenih CVD metodom MoS_2 i WS_2 , a nakon toga je napravljena i analiza dobivenih spektara.

Uočeno je da u slučaju grafitnih i WS_2 uzoraka niskoenergetski dio Ramanovih spektara nema uočljivih razlika za različite debljine slojeva. Uzrok tomu je preveliko pobuđivanje nositelja naboja u Si/SiO₂ podlozi u slučaju grafitnih uzoraka, dok je kod WS_2 riječ o rezonantnom Ramanovom raspršenju: energija lasera pobudne valne duljine 532 nm je slična energiji apsorpcijskog B ekscitona koji zasjenjuje slabe modove smicanja i disanja slojeva. U druga dva materijala, MoS₂ te WSe₂ su uočeni teorijski predviđeni rezultati: frekvencija moda smicanja se povećava s porastom debljine materijala dok se frekvencija moda disanja slojeva smanjuje s porastom debljine materijala.

Kao komplementarna metoda određivanja broja slojeva materijala korišten je i mikroskop atomskih sila - AFM koji je za CVD naraštane uzorke (MoS₂ i WS_2) dao rezultate približne teorijskim, dok su za eksfolirane uzorke debljine materijala bile veće zbog prisutnosti nečistoća na podlozi te zbog stvaranja mjehurića vodene pare ili zraka prilikom mehaničkog eksfoliranja materijala.

Ključne riječi: 2-D materijali, niskoenergetski Ramanovi modovi, mod smicanja slojeva, mod disanja slojeva

Observation of Low-energy Raman Modes in 2-D Materials

Abstract

Ever since the isolation of single-layer (1L) graphene in 2004 [1], two-dimensional (2-D) layered materials have been among the most extensively studied classes of materials. Graphene consists of one plane of carbon atoms that are interconnected by covalent bonds and within the multilayer material adjacent graphene layers are interacting with weak van der Waals forces. Although potential applications of graphene are diverse, the absence of energy band-gap limits its use in electronics, for example in the production of transistors that would replace traditional ones made up of silicon.

Potential replacement candidates are materials with semiconducting properties such as transition metal dichalcogenides (TMDs). Their general formula is MX_2 and one layer of such material consists of three planes: X-M-X where X represents chalcogen atom (S, Se or Te) and M is an atom of transition metal (Mo or W). In addition to so called homostructures - structures composed of only one type of material (MoS_2 , WS_2 etc.) it is possible to synthesize van der Waals heterostructures - structures created by combination of different 2-D materials. Such hybrid materials have new, combined and synergic properties of their constituents and therefore a universal technique of determining the type of material, its thickness, the relative orientation of crystalline axes etc. is required. Technique which meets these requirements is Raman spectroscopy which investigates vibration of the crystal lattice in materials. Particularly interesting is the low-energy Raman spectra which is a direct consequence of the rigid oscillations of adjacent layers. One layer, which can contain three planes of atoms, is considered to be one particle which is connected to adjacent layer (particle) by a spring.

Low-energy Raman modes include two different types of oscillation: shear modes - two adjacent layers oscillate in anti-phase along the x-y plane and layer-breathing modes - two adjacent layers oscillate along z-axis, which is perpendicular to the x-y plane and thus are either approaching or moving away from each other. It has been demonstrated that these low-energy Raman modes are more effective at determining layer numbers, stacking configurations and provide a unique opportunity to study interlayer coupling. Low-energy Raman modes have weaker intensity compared to the high-energy Raman modes and due to their

proximity to the strong Rayleigh line background, it makes their detection more challenging and demanding. Recent progress in spectroscopic methods makes it possible to experimentally observe these low-energy Raman modes. In this work, existing experimental setup was upgraded with appropriate filters that enabled investigation of low-energy Raman modes of various materials: mechanically exfoliated graphite samples and WSe_2 and samples synthesized by CVD method MoS_2 i WS_2 , followed by an analysis of the obtained Raman spectra.

It was observed that in the case of graphite and WS_2 samples the low-energy Raman spectra have no noticeable differences for different layer thicknesses. The reason for this behaviour is large excitation of carriers in doped Si/SiO₂ substrate in case of graphite samples, while in WS_2 there is a resonant Raman scattering: laser with 532 nm wavelength has similar energy as the absorption B exciton which then diminishes shear and layer-breathing modes. The other two materials: MoS_2 and WSe_2 reproduced theoretically predicted results: the frequency of shear mode increases with the increase of the number of layers while the frequency of layer-breathing mode decreases.

As a complementary technique in determining the number of layers in materials, the atomic force microscope - AFM was used. It reproduced theoretical results for CVD grown samples (MoS_2 and WS_2) while for the mechanically exfoliated materials measured thicknesses were much larger than expected. The discrepancy is caused by the presence of impurities on the substrate or confined bubbles of water vapour or air which formed during mechanical exfoliation of the material.

Keywords: 2-D materials, low-energy Raman spectroscopy, shear mode, layer-breathing mode

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Motivacija	1
1.2	Kristalna struktura	4
1.2.1	Grafen	4
1.2.2	Dihalkogenidi prijelaznih metala	5
1.3	Elektronska struktura	7
1.3.1	Grafen	8
1.3.2	Dihalkogenidi prijelaznih metala	8
1.4	Vibracije rešetke	9
1.4.1	Grafen	11
1.4.2	Dihalkogenidi prijelaznih metala	13
1.5	Kvazičestična pobuđenja	15
2	Eksperimentalni postav	18
2.1	Priprema uzoraka	18
2.1.1	Mehanička eksfolijacija	18
2.1.2	Kemijsko taloženje iz plinske faze (CVD)	19
2.2	Ramanov spektrometar	21
3	Rezultati	24
3.1	Analiza mehanički eksfoliranog grafita	24
3.2	Dihalkogenidi prijelaznih metala	27
3.2.1	Analiza naraštanog MoS ₂	27
3.2.2	Analiza naraštanog WS ₂	32
3.2.3	Analiza mehanički eksfoliranog WSe ₂	34
4	Zaključak	37
	Dodaci	40
A	Određivanje visine uzoraka pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM)	40
A.1	Eksfolirani grafit	40
A.2	Dihalkogenidi prijelaznih metala	43
B	Opis algoritma korištenog za obradu optičkih slika naraštanih uzoraka MoS₂ i WS₂	45
C	Usporedba dobivenih niskoenergetskih Ramanovih spektara s literaturom	46
	Literatura	48

1 Uvod

1.1 Motivacija

Područje dvodimenzionalnih (2-D) materijala nakon otkrića grafena 2004. godine [1] postalo je vrlo raznovrsno. Zbog velikog broja različitih vrsta 2-D materijala od izolatora, topoloških izolatora, poluvodiča, polumetala do supravodiča, mogućnosti za istraživanje i primjenu ovih materijala su ogromne. Uz istraživanje intrinzičnih svojstava jednoslojeva i/ili višeslojeva nekog materijala (homostrukture), posebice su zanimljive tzv. heterostrukture: strukture koje sadrže jednoslojeve različitih materijala naslaganih jedan na drugi. Ako se uzme u obzir da svojstva kako homostruktura, tako i heterostruktura ovise o kutu slaganja jednoslojeva, može se uvidjeti bogatstvo svojstava novonastalog područja 2-D materijala.

Grafen je dvodimenzionalna alotropska modifikacija ugljika koji se zbog svojih izvanrednih svojstava nametnuo kao obećavajući kandidat za razvoj novih optoelektroničkih, električnih uređaja te, u kombinaciji s drugim 2-D materijalima, heterostruktura - materijala željenih svojstava [2] - [6]. Primjene grafena su višestruke: u medicini kao kontrastni agent za MR [7]; za izradu superkondenzatora koji bi zamijenio standardne Li-ionske baterije [8]; u proizvodnji laganih, tankih, prozirnih i fleksibilnih solarnih ćelija [9]; u optoelektronici za proizvodnju tankih i fleksibilnih zaslona za dodir [10]. S obzirom da grafen ne posjeduje energetski procijep njegova primjena u elektronici je ograničena [11]. Godinama znanstvenici pokušavaju otvoriti energetski procjep u grafenu uz istovremeno zadržavanje izvrsnih transportnih svojstava [12], [13], [14].

Alternativa tom pristupu inženjeringa energetskog procijepa je primjena drugih 2-D materijala koja imaju poluvodička svojstva poput dihalkogenida prijelaznih metala (eng. *transition metal dichalcogenides* - TMDs). TMD su materijali općenite formule MX_2 , gdje je M atom prijelaznog metala poput Mo ili W, a X je halkogeni element (S, Se, Te i sl.). Za njihove 3-D kristalne oblike otprije je poznato da imaju indirektni energijski procijep koji nije povoljan u optoelektronici jer je potrebno uložiti dodatnu energiju kako bi se jedan elektron prebacio iz valentne u vodljivu vrpcu. Posebnost ove vrste materijala je u tome što u svom 2-D obliku imaju direktni energijski procijep koji se dodatno može kontrolirati dopiranjem, naprežanjem [15] ili stvaranjem heterostruktura.

2-D materijali nude platformu koja omogućava stvaranje heterostruktura, poznatih pod nazivom van der Waalove strukture jer su sačinjene od slojeva koji su međusobno vezani slabim van der Waalovim silama. Takvi tanki kristali sada čine široku obitelj materijala s

raznolikim svojstvima. Kombiniranjem 2-D materijala u vertikalne slagaline svojstva materijala se dodatno multipliciraju jer do izražaja dolaze sinergijski efekti. Svojstva susjednih slojeva i njihova relativna orijentacija utječu na elektronička svojstva heterostrukture u kojoj se inducira prijenos naboja između slojeva (čak i onih koji su međusobno udaljeni). Prošireno područje funkcionalnosti takvih heterostruktura nudi mnoštvo mogućih primjena u budućim foltovoltaičkim uređajima te uređajima koji emitiraju svjetlost [16]. Otkriće vrlo velikog broja različitih 2-D materijala otvara pitanje postojanja nekog prevladavajućeg pravila koje bi se moglo koristiti za identifikaciju redoslijeda slaganja slojeva neovisno o specifičnim detaljima strukture.

Ramanova spektroskopija je eksperimentalna tehnika koja se često koristi u istraživanjima u znanosti o materijalima te omogućava nedestruktivno i učinkovito istraživanje materijala i njihovih svojstava. U usporedbi s drugim eksperimentalnim tehnikama za karakterizaciju materijala, Ramanova spektroskopija je brza i praktična metoda kojom se proučavaju molekularne vibracije u 2-D materijalima. Također se postiže visoka selektivnost i u određivanju sastava i orijentacije unutarnjih slojeva uzoraka [17], [18]. Mjerenja mogu biti izvedena pri normalnim uvjetima (sobna temperatura i tlak) bez složenih ekperimentalnih postupaka pripreme uzoraka za mjerenje. Ramanovo raspršenje je neelastično raspršenje upadne svjetlosti u materijalu. Energija raspršene svjetlosti se ili smanjuje pobuđivanjem elementarnog pobuđenja kristalne rešetke materijala (fonona) ili se povećava apsorpcijom fonona. Spektri dobiveni ovim procesom daju intenzitet raspršene svjetlosti kao funkciju energijskog pomaka emitiranog zračenja u odnosu na frekvenciju upadne svjetlosti, tzv. Ramanov pomak (eng. *Raman shift*). Tipična točnost mjerenja Ramanovog spektra je $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.1 \text{ meV}$), što je dovoljno za mjerenje međudjelovanja između slojeva materijala čija je jakost reda veličine nekoliko meV.

Elektronska gustoća stanja (eng. *electronic density of states* - DOS) bilo kojeg materijala, pa tako i onih atomski tankih, ima takozvani van Hove singularitet [18]. Kada je energija upadnog fotona jednaka energiji van Hove singulariteta gustoće stanja pojedinog sloja nastaje rezonantno Ramanovo raspršenje što dovodi do jakih Ramanovih signala. Korištenjem rezonantne Ramanove spektroskopije ne samo da se istražuju frekvencije fonona za svaki materijal već i elektronski energijski pojas koji je osjetljiv na naprezanje u materijalima [19]. Osim toga, promjenom energije laserske pobude možemo selektivno razlikovati svaki sloj različitih slojevitih materijala koji imaju različite karakteristične rezonantne uvjete te je moguće dublje razumijevanje fizičkih principa.

U slučaju slojevitih materijala, Ramanova spektroskopija može se upotrijebiti za istraživanje broja i relativne orijentacije pojedinih atomskih slojeva te može pružiti informacije o razinama defekata, naprezanju i dopiranju [20]. Najčešće se opažaju promjene Ramanovih spektralnih linija na višim energijama koje nastaju zbog vibracija molekule unutar ili izvan ravnine u kojoj se nalazi. Iz frekvencija modova titranja u Ramanovim spektrima koji nastaju kao rezultat međudjelovanja slojeva može se jednoznačno odrediti broj slojeva u tim 2-D materijalima, ali i dobiti informacije o mehaničkom vezanju slojeva unutar heterostrukture. Jedno od osnovnih svojstava vertikalnih heterostruktura je koreliranost interakcije susjednih slojeva i relativnog zakretanja njihovih kristalnih osi. Zajedničko svim 2-D slojevitim materijalima su modovi smicanja slojeva (eng. *shear modes*) i modovi disanja slojeva (eng. *layer-breathing modes*). Ti niskofrekventni modovi događaju se zbog relativnog gibanja samih slojeva u kojem se svaki sloj pomiče kao jedinstvena cjelina, paralelno ili okomito svojoj ravnini prostiranja, što se može iskoristiti u karakterizaciji 2-D materijala.

Cilj ovog eksperimentalnog rada je nadogradnja postojećeg Ramanovog spektrometra kućne izrade u eksperimentalni postav kojim će se moći mjeriti niskoenergetski Ramanovi modovi što nam omogućava dodatno razumijevanje kvalitete, simetrije, načina slaganja i broja slojeva 2-D materijala. U ovom radu pokazat ćemo osnovne principe mjerenja takvih niskoenergetskih Ramanovih modova, načinit ćemo identifikaciju tih spektara na dva tipa uzoraka - onih dobivenih CVD tehnikom, uključujući MoS₂ i WS₂ te eksfoliranih uzoraka WSe₂ i grafen. Položaji niskoenergetskih Ramanovih modova ovise o debljini kristala što ovu tehniku čini prikladnom tehnikom za procjenu broja slojeva u TMD kristalima. Nadalje, fokusiranjem laserske zrake konfokalnim optičkim mikroskopom, možemo izmjeriti prostorno visoko razlučivi Raman signal s rezolucijom ispod jednog mikrona. Obasjavanjem uzorka fokusiranom laserskom zrakom, točku po točku, nastaju tzv. Ramanove optičke mape koje mogu pružiti detaljne informacije o karakterističnim defektima određene kristalne strukture na relativno velikoj površini uzorka, u usporedbi sa slikama uzorka koji se mogu dobiti skenirajućim elektronskim mikroskopom (eng. *electron scanning microscope* - SEM). Ista područja moguće je karakterizirati standardnom visokofrekventnom Ramanovom spektroskopijom i fotoluminescencijskom (PL) spektroskopijom, primjenom identičnog optičkog postava za konfokalnu mikroskopiju.

Budući da će se u radu istraživati svojstva dviju vrsta 2-D materijala, grafena i dihalogenida prijelaznih metala, naredna četiri potpoglavlja su podijeljena na dva dijela: u prvom se razmatra grafen, a u drugom dihalogenidi prijelaznih metala.

1.2 Kristalna struktura

Za određivanje svih svojstava (električnih, optičkih, magnetskih i sl.) bilo kojeg materijala potrebno je prvo odrediti njegovu kristalnu strukturu.

Kristalna struktura 3-D materijala se određuje nekom od standardnih tehnika: difrakcijom rendgenskih zraka, elektrona ili neutrona. Tim tehnikama se prvenstveno određuje raspored atoma unutar kristalne rešetke, dok se sofisticiranijim tehnikama može odrediti i sastav nepoznatog materijala. Budući da su 2-D materijali dobiveni iz 3-D kristala (tzv. *top-down* pristup), njihova struktura je jednaka strukturi jednog sloja odgovarajućeg 3-D kristala.

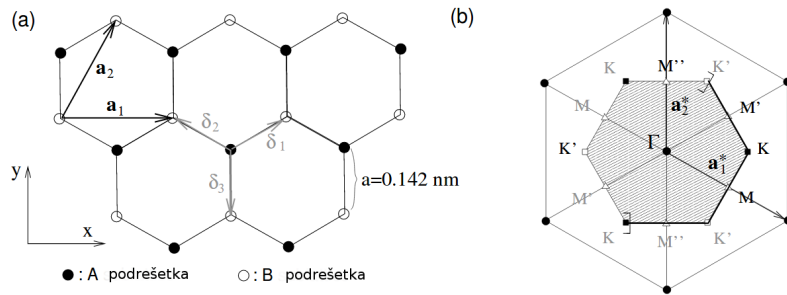
Radi lakšeg razumijevanja daljnjeg teksta navedene su definicije osnovnih pojmova koji se koriste u kristalografiji:

- **Bravaisova rešetka:** rešetka čiji svaki čvor ima jednak broj susjednih čvorova na jednakoj udaljenosti, tj. svaki čvor ima identično okruženje. Njenim ponavljanjem se može popuniti cijeli prostor kristala. Položaj svakog drugog čvora van Bravaisove rešetke se dobije translacijom vektora koji čine Bravaisovu rešetku: $\vec{R} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 + k \cdot \vec{a}_3$, gdje su n, m, k cijeli brojevi.
- **Wigner-Seitzova rešetka:** Rešetka u direktnom prostoru koja sadrži jedan atom. Odredi se tako da se odabere jedan čvor rešetke, a zatim se nacrtaju poveznice do prvih susjednih čvorova. Na kraju se nacrtaju simetrale svake poveznice i dobiveni lik kojeg zatvaraju simetrale čine Wigner-Seitzovu ćeliju.
- **Recipročna rešetka:** Fourierov transformat Bravaisove rešetke. Svaki čvor u recipročnom prostoru se može dobiti translacijom vektora: $\vec{G} = m_1 \cdot \vec{b}_1 + m_2 \cdot \vec{b}_2 + m_3 \cdot \vec{b}_3$, gdje su vektori $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ određeni relacijom: $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$, za $i, j, k = 1, 2, 3$.
- **Prva Brillouinova zona:** Wigner-Seitzova rešetka u recipročnom prostoru.

1.2.1 Grafen

Kristalna struktura grafita se sastoji od ravnina ugljikovih atoma (grafena) međusobno povezanih slabim van der Waalsovima. Upravo zbog toga što su ravnine grafena međusobno slabo vezane bilo je moguće izolirati ih metodom mehaničke eksfolijacije.

Ugljikovi atomi unutar jedne ravnine su povezani jakim kovalentnim vezama te tvore rešetku u obliku pčelinjeg saća (eng. *honeycomb*) koja ima dva atoma: A i B (Slika 1.1).



Slika 1.1: a) Kristalna struktura grafena. Vektori $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$, $\vec{\delta}_3$ povezuju susjedne ugljikove atome iste podrešetke koji su udaljeni za $a = 0.142 \text{ nm}$. Vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 su vektori heksagonalne Bravaisove rešetke. b) Recipročna rešetka heksagonalne rešetke koja je razapeta vektorima \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* . Obojano područje odgovara prvoj Brillouinovoj zoni (1BZ) sa središtem u Γ točki te dva vrha K i K' . Preuzeto iz [21].

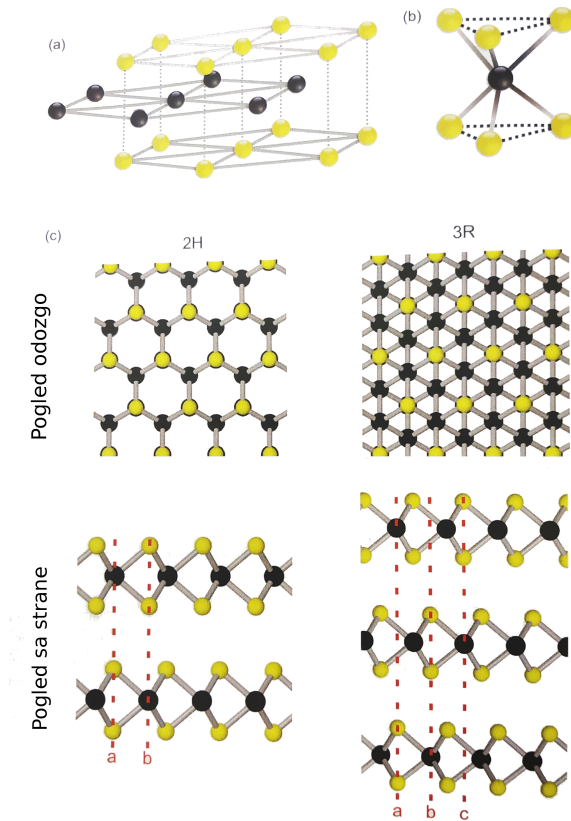
Vektori $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ i $\vec{\delta}_3$ povezuju susjedne istoimene atome koji su udaljeni 0.142 nm , što je prosječna udaljenost jednostruke (C-C) i dvostruke (C=C) ugljikove kovalentne σ -veze [21]. Vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 razapinju heksagonalnu Bravaisovu ćeliju, dok vektori \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* čine recipročnu rešetku. Osjenčano područje u recipročnoj rešetki pripada prvoj Brillouinovoj zoni (1BZ) sa središtem u Γ i dva nejednaka vrha K i K' . Te tri točke su istaknute iz razloga što se one ne mogu povezati translacijom vektora recipročne rešetke. Ostala četiri vrha šesterokuta se mogu dobiti translacijom vektora te oni imaju važnu ulogu u proučavanju elektronskih svojstava grafena, budući da se njihova niskoenergetska pobuđenja nalaze u blizini K i K' točaka [21]. Na slici su još prikazane točke M , M' te M'' koje označavaju polovišta stranica 1BZ. Poznavanje recipročne rešetke materijala je ključno u analiziranju difrakcijskih spektara.

1.2.2 Dihalkogenidi prijelaznih metala

3-D kristal dihalogenida prijelaznog metala MX_2 sastoji se od ponavljajućih trosloja oblika X-M-X, gdje je X ravnina halkogenih atoma (sumpor - S, selen - Se, telurij - Te), a M ravnina atoma prijelaznog metala (molibden - Mo, volfram - W). U ovom slučaju pod jednoslojnim materijalom se smatraju te tri ravnine X-M-X čija debljina iznosi $\sim 0.7 \text{ nm}$ [22], [23].

Središnja heksagonalna ravnina atoma prijelaznog metala pomaknuta je u odnosu na druge dvije na način da jednosloj tvori trigonalnu prizmatičnu strukturu. Analogno grafenu, recipročna rešetka je heksagonalna prizma, s Γ točkom u središtu, te K točki na polovici brida prizme.

Ovisno o načinu slaganja dva susjedna sloja razlikuju se dva politipa: 2H i 3R (Slika 1.2.). Kod 2H-politipa susjedne ravnine međusobno zatvaraju kut od 60° . Na Slici 1.2 c)



Slika 1.2: Shematski prikaz MX_2 kristalne strukture. Crni (žuti) krugovi označavaju atome prijelaznog metala (halkogenog elementa). a) X-M-X heksagonalne ravnine koje tvore jednosloj TMDa. b) Trigonalna prizmatična struktura. c) Pogled odozgo i sa strane 2H i 3R politipova koji se razlikuju u načinu slaganja jednoslojeva. Preuzeto iz [24].

gledano sa strane (zadnji red na slici), slova a , b i c označavaju položaje atoma u strukturi pčelinjeg saća: a : $(0,0)$, b : $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ i c : $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ u jedinicama vektora rešetke. Susjedne ravnine unutar 3R-politipa su paralelni, ali su pomaknuti za b i c u odnosu na prvu ravninu.

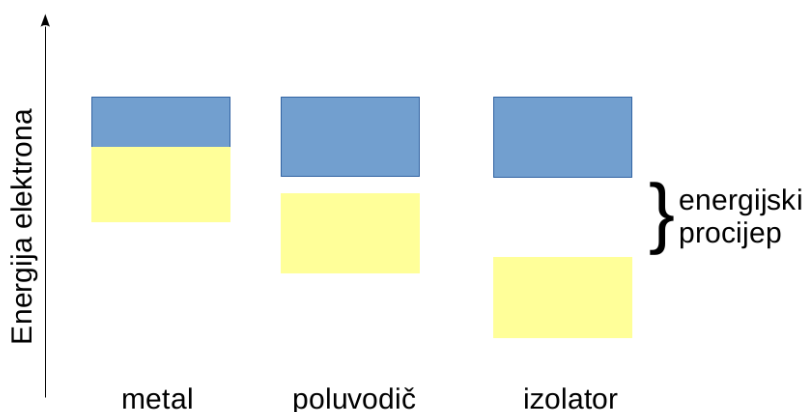
Neparan broj slojeva kod 2H-politipa nema centra inverzije¹, što dovodi do pojave novog stupnja slobode nositelja naboja. Novi stupanj slobode omogućava nastanak tzv. dolinotronike (eng. *valleytronics*). Naime, poluvodiči s više dolina unutar prve Brillouinove zone se mogu iskoristiti za manipulaciju, spremanje i čitanje bitova na način da se nule i jedinice pridjeljuju diskretnim vrijednostima kristalnog impulsa. 3R-politip nema centar inverzije bez obzira na broj slojeva.

Neka od svojstava materijala su izravno povezana sa simetrijom koju ima kristalna struktura. Jedno od njih je i piezoelektričnost. Ono je prisutno kada nema centra inverzije, što znači da su 3R-politipovi TMDa piezoelektrici, dok je dokazano da je piezoelektričnost prisutna u MoS_2 kada materijal ima paran broj slojeva [25], [26].

¹Materijal ima narušen paritet: promjenom koordinata atoma kristalne rešetke iz \vec{x} u $-\vec{x}$, atomi se preslikavaju u prazan prostor umjesto na čvorište kristalne rešetke.

1.3 Elektronska struktura

Poznavanje elektronske strukture materijala nam omogućava predviđanje njegovog ponašanja u prisustvu električnog ili magnetskog polja, ali i interakciju s laserom, tj. koherentnim izvorom elektromagnetskog zračenja. Elektronska struktura je raspodjela energija elektrona unutar kristalne rešetke koja uključuje mnoge interakcije: elektrona sa ionima kristalne rešetke, slobodnih elektrona i onih vezanih za ione itd. Budući da je kristalna rešetka periodična, dobiveni energijski nivoi su periodični i u recipročnom prostoru, tako da se prilikom računanja uzima u obzir samo 1BZ. Valentna i vodljiva vrpca te energijski procijep čine svaku elektronsku strukturu (Slika 1.3). Ona se računa pomoću nekog od modela: teorija funkcionala gustoće (eng. *density functional theory* - DFT), aproksimacija čvrste veze (eng. *tight bound* - TB), Kronig-Penneyev model, periodični niz δ -funkcija [27] i mnogi drugi.



Slika 1.3: Shematski prikaz valentne (žuto) i vodljive (plavo) vrpce. Kod metala se one preklapaju dok su kod poluvodiča razdvojene nekoliko eV, a kod izolatora više od 5 eV.

Valentna vrpca: elektroni koji se nalaze u stanjima koja pripadaju valentnoj ljusci su u osnovnom stanju te su vezani za ione kristalne rešetke.

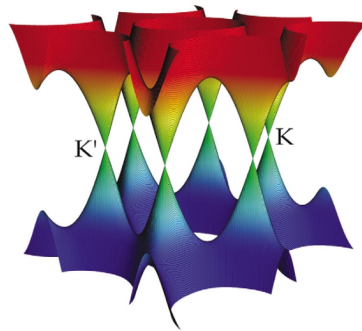
Vodljiva vrpca: stanja s višim energijama od onih u valentnoj vrpci. Elektroni koji se nalaze u vodljivoj vrpci su mobilni te upravo oni određuju većinu električnih, magnetskih ili optičkih svojstava.

Energijski procijep: razlika između najnižeg stanja vodljive vrpce i najvišeg stanja valentne vrpce. Ovisno o tome koliko su ta dva stanja odvojena, materijale dijelimo na metale, poluvodiče i izolatore. Kod metala se vodljiva i valentna vrpca preklapaju, kod poluvodiča vrpce su odvojene nekoliko eV, dok su kod izolatora veće od 5 eV. Pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu u poluvodičima je moguće primjerice uz prisustvo svjetlosti energije dovoljne da elektron premosti energetski procijep.

Smanjenjem dimenzionalnosti materijala mijenja se elektronska struktura: 3-D materijali imaju kontinuiran spektar energijskih stanja u vrpca², dok kvantne točke, objekti koji se smatraju 0-D, imaju diskretna energijska stanja, poput atoma. Za ovakvu promjenu energijskih stanja jedan od uzroka je efekt kvantnog zatočenja (eng. *quantum confinement*) zbog kojeg niskodimenzionalni materijali imaju mnoga nova i zanimljiva svojstva s kojima se znanost do sad nije susrela.

1.3.1 Grafen

Elektronska struktura grafena dobivena je iz jednostavnog modela aproksimacije čvrste veze prvih susjeda [28]. Prikazana je na Slici 1.4 i može se primijetiti da se vodljiva i valentna vrpca dodiruju u točkama K i K', oko kojih energija elektrona linearno ovisi o valnom vektoru \vec{k} . Također, vidljivo je da grafen nema energijski procijep i samim time nije pogodan za primjenu u optoelektronici unatoč svojoj visokoj vodljivosti i čvrstoći.



Slika 1.4: Elektronska struktura grafena dobivena aproksimacijom čvrste veze prvih susjeda. Vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u K i K' točkama oko kojih energija elektrona linearno ovisi o valnom vektoru \vec{k} . Preuzeto iz [28].

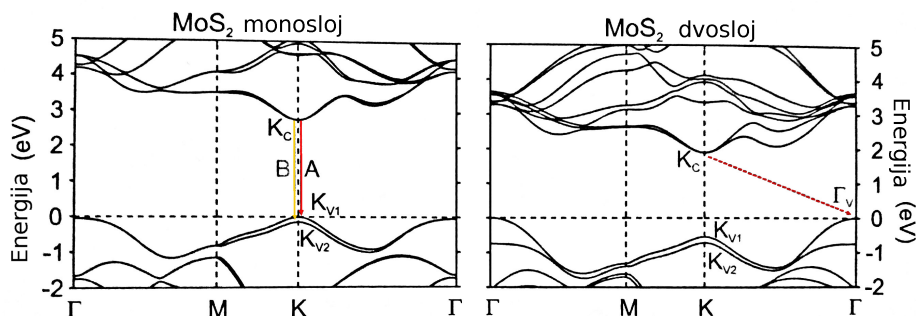
1.3.2 Dihalkogenidi prijelaznih metala

Zbog spomenutog prijelaza indirektnog energijskog procijepa 3-D kristalnog oblika u direktni kod 2-D materijala uzrokovanog efektom kvantnog zatočenja, TMD su postali obećavajući materijali za primjenu u optoelektronici, poput iznimno tankih p-n spojeva.

Rezultati DFT metode [29] su pokazali da elektronska stanja u blizini Γ točke uvelike ovise o vezanju (eng. *coupling*) ravnina atomā unutar sloja, dok su stanja u blizini K točke jako lokalizirana oko atoma prijelaznog metala te se značajno ne mijenjaju promjenom broja slojeva. Kod višeslojnog materijala maksimum vodljive vrpce se nalazi u Γ točki, dok se

²Energije stanja su i dalje diskretne, ali im je razmak manji od 10^{-20} eV, što (trenutno) nije moguće eksperimentalno izmjeriti.

minimum vodljive vrpce nalazi u K točki. Smanjenjem broja slojeva elektronska stanja u K točki ostaju nepromijenjena, tj. direktni procijep je konstantan, dok se elektronska stanja u Γ točki mijenjaju - indirektni procijep se povećava i pomiče se prema K točki, što je vidljivo na Slici 1.5.



Slika 1.5: Elektronske strukture jednosloja i dvosloja MS_2 . Zbog spin-orbit vezanja pojavljuje se cijepanje valentne vrpce u iznosu od 146 meV zbog čega se onda u fotoluminiscencijskom spektru pojavljuju A i B ekscitoni. Preuzeto iz [24].

TMD posjeduju jako spin-orbit cijepanje [30] valentne vrpce atoma jednosloja u K točki na rubu 1BZ. Ono većim dijelom dolazi od d-orbitale teškog atoma metala, što je vidljivo u apsorpcijskom i fotoluminiscencijskom spektru u obliku ekscitona A i B. Zbog razlike u masama atoma Mo i W dolazi i do razlike u energijama cijepanja valentne vrpce koja je puno veća u slučaju WX_2 spojeva. Za razliku od spin-orbit vezanja valentne vrpce, spin-orbit cijepanje vodljive vrpce je puno slabije, svega nekoliko meV te se ne može eksperimentalno uočiti [31]. Spin-orbit cijepanje u dvosloju TMD dolazi od kombinacije interakcije među slojevima i spin-orbit vezanja.

1.4 Vibracije rešetke

Iako se debljina i vrsta materijala može određivati naprednim mikroskopskim tehnikama, poput elektronskog mikroskopa, mikroskopa atomskih sila (eng. *atomic force microscope*) ili korištenjem metode optičke spektroskopije, te tehnike nisu pogodne za sve vrste materijala. Elektronski mikroskop i AFM su djelomično invanzivne metode koje mogu promijeniti svojstva materijala, dok mjerenje fotoluminiscencije nije pogodno za polumetalne materijale poput grafena. Umjesto tih tehnika se sve više počinje koristiti Ramanova spektroskopija kojom se proučavaju vibracijski modovi materijala. Vibracijski modovi ovise o vrsti materijala, kemijskim vezama atoma i njihovoj jakosti te o simetriji kristalne rešetke. Simetrija kristalne rešetke određuje hoće li neki vibracijski mod biti Raman aktivan ili ne.

Ramanova spektroskopija se zasniva na pomaku frekvencije raspršene svjetlosti u odnosu na upadnu. Pomak frekvencije se događa zbog neelastičnog raspršenja fotona na fononima - kvantima energije vibracija rešetke. Ako raspršena svjetlost ima frekvenciju manju od upadne, tada se dogodio Stokesov pomak (foton je pobudio fonon), a ako raspršena svjetlost ima frekvenciju veću od upadne, kaže se da je nastao anti-Stokesov pomak, tj. foton je apsorbirao fonon. Ti pomaci u odnosu na upadnu svjetlost se mjere u cm^{-1} i njihova udaljenost od 0 cm^{-1} (Rayleighovo raspršenje) jednaka je energiji određenog načina titranja materijala. U materijalu koji posjeduje kristalno uređenje, fononi su zapravo osnovni mod vibracije rešetke, bez obzira na tip kristala. Fononski modovi u Ramanovim spektrima nastaju kao posljedica unutarnjih i vanjskih vibracija.

Vanjske vibracije su kolektivna gibanja slojeva materijala te se neki niskoenergetski Ramanovi modovi pojavljuju kao rezultat smicanja slojeva (eng. *shear* - S) ili disanja slojeva kristala (eng. *layer-breathing modes* - LB). Modovi koji nastaju zbog smicanja slojeva mogu se zamisliti kao titranje susjednih slojeva u protufazi duž ravnine prostiranja, dok modovi disanja slojeva nastaju titranjem susjednih slojeva okomito na ravninu prostiranja (razmicanje i primicanje slojeva). Ove vibracije se ne pojavljuju u tekućinama i plinovima zbog odsustva dugodosežne translacijske simetrije koja postoji u kristalima. Vanjske vibracije odgovaraju vibracijama između ravnina (eng. *interlayer modes*), gdje se svaka ravnina ponaša kao kruto tijelo [32] i općenito su smještene u niskoenergetskom dijelu Ramanovog spektra. Frekvencija tih modova je u potpunosti određena silom kojom međudjeluju ravnine materijala. Budući da je riječ o modovima čija je frekvencija bliska Rayleighovoj liniji (elastično raspršenje lasera) bilo je potrebno dizajnirati u potpunosti nove optičke elemente kako bi se širina te linije smanjila. Više o eksperimentalnom postavu će biti riječi u idućem poglavlju.

Unutarnje vibracije su određene lokalnim vibracijskim modovima molekula jedinične kristalne rešetke. Ove tipove fonona možemo smatrati kolektivnim lokalnim modovima promijenjenim zbog činjenice da su vezani s drugim molekulama u kristalnoj strukturi. Frekvencije tih modova su često slične, no ne i potpuno iste frekvencijama modova istih molekula u plinovitom ili tekućem stanju. Ti visokofrekvencijski modovi odgovaraju vibracijama unutar ravnine 2-D materijala (eng. *intralayer modes*), tj. kemijskim vezama između atoma unutar ravnine i kao takvi nisu osjetljivi na promjenu međuslojnih sila. Drugim riječima, visokofrekvencijski modovi ne mogu služiti za određivanje načina slaganja slojeva, a za potpuno određivanje debljine materijala potrebno je koristiti komplementarnu tehniku, poput AFM-a.

Za razliku od unutarnjim modova, vanjski vibracijski modovi su jako osjetljivi na kris-

talnu strukturu, kristalnu orijentaciju u odnosu na smjer upadne laserske polarizacije te na slabo van der Waalsovo međudjelovanje između molekularnih i atomskih slojeva koji čine kristal. Širina linije na pola maksimuma (eng. *full width half maximum* - FWHM) u Ramanovom spektru govori o čistoći uzorka [33], dok se niskoenergetskim Ramanovim modovima (manji od 100 cm^{-1}) ne samo određuje broj slojeva materijala, već i njihov način slaganja (eng. *stacking*).

1.4.1 Grafen

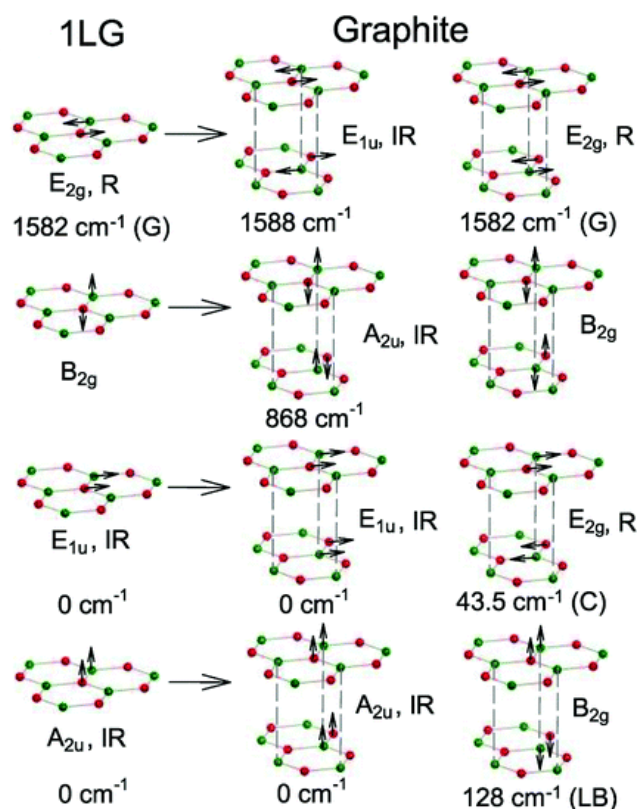
Fononski modovi koji odgovaraju vibraciji kristalne rešetke grafena u Γ točki najvažniji su za razumijevanje Ramanovih spektara. Postoje dva (četiri) atoma ugljika u jediničnoj ćeliji grafena (grafita), što daje šest (dvanaest) fononskih modova u Γ točki. Točkasta grupa simetrije za grafen i grafit je D_{6h} . Vibracije rešetke u grafenu i grafitu u Γ točki mogu se prikazati kao [20], [34], [35]:

$$\Gamma_{bulk} = 2(A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}).$$

Pomaci normalnih modova u grafenu i grafitu te njihove pripadajuće frekvencije prikazane su na Slici 1.6. Tri akustična moda u oba materijala odgovaraju jednom A_{2u} modu i jednom, dvostruko degeneriranom, E_{1u} modu [20], [36]. Postoje tri optička fononska moda u grafenu: E_{2g} (dvostruko degenerirani mod titranja u ravnini) te B_{2g} (mod titranja izvan ravnine), vidljivo na Slici 1.6.

U grafitu, zbog postojanja susjednih slojeva dolazi do cijepanja optičkih modova (tzv. Davydov splitting) [20], [36]. E_{2g} mod u grafenu stvara infracrveni (IR) aktivan E_{1u} mod i Raman aktivan E_{2g} mod u grafitu, dok se B_{2g} mod u grafenu dijeli na IR aktivan A_{2u} mod i tihi B_{2g} mod. Preostala dva moda - E_{2g} i B_{2g} predstavljaju mod smicanja (S) i mod disanja slojeva (LB) koji odgovaraju vibracijama slojeva ugljikovih atoma duž ravnine prostiranja i okomito na nju [35], [38], [39]. Mod smicanja se u literaturi još označava kao C mod za višeslojni grafit jer on omogućava direktno mjerenje vezanja između slojeva [40]. S obzirom da se radi o slabom vezanju susjednih slojeva, položaji S i LB modova se nalaze u niskoenergetskom dijelu Ramanovog spektra (ispod 130 cm^{-1}) te se opaža značajna osjetljivost na broj slojeva u višeslojnom uzorku.

Raman aktivni mod koji se opaža u grafenu i grafitu na $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ poznat je pod nazivom G mod. On se veže uz dvostruko degenerirani fononski mod (E_{2g} simetrija) u centru



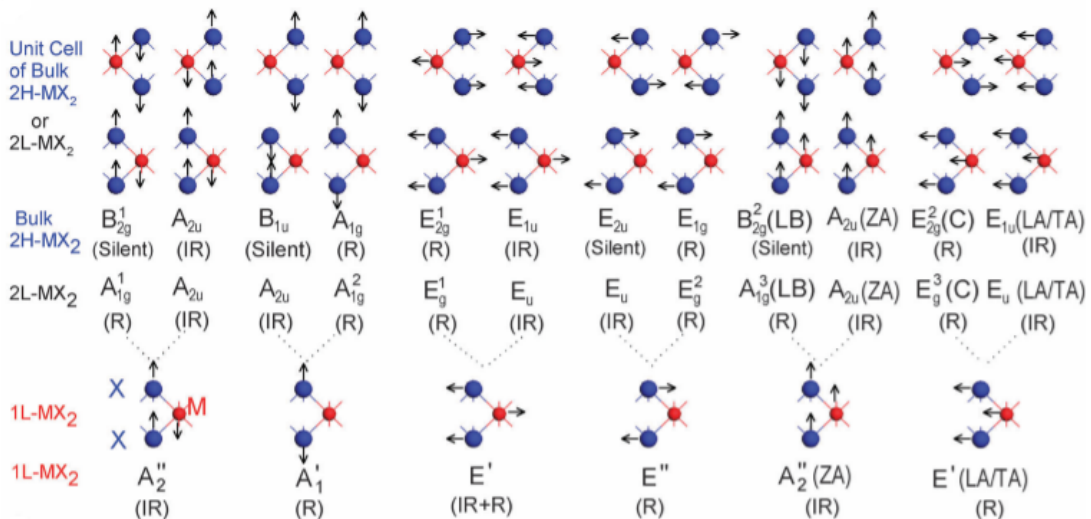
Slika 1.6: Normalni pomaci fononskih modova na Γ točkama 1LG (grafena) i grafita koji pokazuju kako svaki fononski mod u 1LG dovodi do dva fononska moda grafita. Crvene i zelene točke predstavljaju ekvivalentne atome ugljika. Crna strelica pokazuje pomake atoma za svaki mod. Identificirani su Raman-aktivni (R) i infracrveni (IR) modovi titranja. Preuzeto iz [37].

1BZ: longitudinalni optički (LO) i transverzalni optički (TO) mod. G mod predstavlja karakterističan mod za grafen, njegov dvosloj, trosloj itd. Položaj ovog moda osjetljiv je na vanjske perturbacije poput prisustva defekata, dopiranja, naprezanja i temperature te se zbog toga često koristi za istraživanje utjecaja vanjskih perturbacija na grafen i uređaja baziranih na grafenu. Drugi karakteristični mod je 2D mod na $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$. To je mod drugog reda (eng. *overtone*) D moda na $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ [17]. D i 2D modovi su disperzijski pa njihov položaj ovisi o pobudnoj valnoj duljini lasera [41]. Navedene vrijednosti odgovaraju laseru valne duljine 532 nm. Povećanjem broja slojeva dolazi do promjene G i 2D modova u odnosu na grafen. 2D mod postaje širi, složenije strukture sačinjene od više modova. G mod se pomiče u crveno s povećanjem broja slojeva. U našem prethodno provedenom istraživanju [42] pokazali smo da se broj slojeva grafenskih uzoraka može odrediti identificiranjem položaja i oblika visokofrekventnih Ramanovih modova s vrlo velikom preciznošću. Pokazano je da grafenski uzorak atomske debljine karakterizira oštri vrh (tzv. 2D mod) velikog intenziteta na položaju od $\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$. U odnosu na drugi dominantni vrh (tzv. G mod) koji se nalazi na $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, 2D mod ima veći intenzitet. Trosloj grafena također

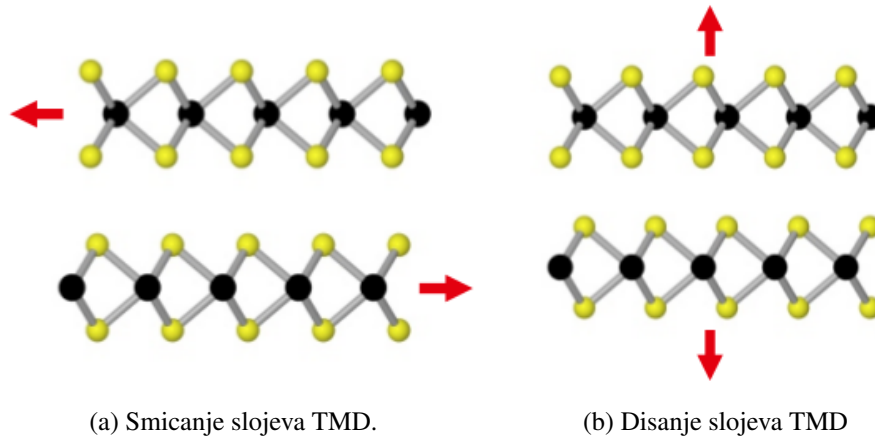
ima izražen G mod, ovog puta većeg intenziteta nego jednoslojni grafenski uzorak, dok se 2D mod bitno razlikuje. U ovom slučaju 2D mod ima podstrukturu i bilo je potrebno prilagoditi krivulju na dva Lorentzijana na energijama $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2705 \text{ cm}^{-1}$. Nedostatak visokofrekventnih modova je u tome što se pomoću njih ne može odrediti način slaganja višeslojnih uzoraka. U nedavnom radu [43] pokazano je zašto je kut između dva sloja materijala bitan: kod dvosloja grafena, čije ravnine zatvaraju magični kut od svega 1.1° , uočena je nekonvencionalna supravoljivost. Također, uočena je promjena u elektronskoj strukturi trosloja grafena koja je uzrokovana drugačijim načinom slaganja trećeg sloja.

1.4.2 Dihalkogenidi prijelaznih metala

Ako promatramo 2H-politip MX_2 , njegov 3-D kristal u svojoj primitivnoj ćeliji ima 6 atoma: dva M i 4 X. Drugim riječima ona sadrži dvije X-M-X jedinice s ukupno šest atoma. Iz toga proizlazi da ima 18 vibracijskih modova u blizini Γ točke u 1BZ, od čega su tri akustična i 15 optičkih. Cjeloviti MX_2 pripada D_{6h} točkastoj grupi simetrije te se vibracije rešetke mogu prikazati preko ireducibilne reprezentacije D_{6h} grupe [44], [45]: $\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$. Jedan A_{2u} i jedan E_{1u} mod su akustični modovi, A_{1g} , E_{1g} i E_{2g} su Raman aktivni modovi, dok su drugi A_{2u} i E_{1u} infracrveni modovi, a B_{2g} , B_{1u} i E_{2u} su optički neaktivni modovi (tzv. tihi modovi). Svaki mod označen slovom E je dvostruko degeneriran u xy ravnini (Slika 1.7.).



Slika 1.7: Simetrija i normalno pomicanje svakog moda optičkih vibracija za cjeloviti MX_2 , dvoslojni (2L) MX_2 i jednoslojni (1L) MX_2 . Posebno su naznačeni Raman-aktivni (R), infracrveno aktivni (IR) i tihi modovi. Isprekidane linije pokazuju da je svaki način titranja u 1L- MX_2 podijeljen na dva načina titranja u 2L- MX_2 i MX_2 od kojih jedan vibrira u fazi i drugi van faze. Preuzeto iz [46].



Slika 1.8: Niskofrekventni modovi titranja u TMD. Preuzeto iz [24].

Jedan od dva E_{2g} moda (oba su degenerirana) odgovara Raman aktivnom modu smicanja slojeva (S mod), a jedan B_{2g} odgovara Raman neaktivnom modu disanja slojeva (LB mod). Ovi modovi su niskofrekventni, ne pojavljuju se u monoslojevima te su direktna mjera vezanja slojeva (Slika 1.8). Ostali modovi pripadaju vibracijama unutar slojeva, tj. visokofrekventnim modovima. Kod stanjenih dihalogenida prijelaznih metala (eng. *few layer TMDs* - FL-TMD) gubi se translacijska simetrija duž z-osi koja je okomita na xy ravninu u kojoj je smješten uzorak. Reducirana simetrija u FL-TMD ovisi o broju slojeva materijala.

Za *neparan* N nanokristali NL-MX₂ posjeduju D_{3h} točkastu grupu simetrije, jer postoji horizontalna ravnina refleksije (σ_H) koja prolazi kroz prijelazni metal M. Zbog toga je jedinična ćelija 1L-MX₂ načinjena od tri atoma s devet normalnih vibracijskih modova u blizini Γ točke koji se mogu zapisati [47]:

$$\Gamma_{neparni} = 2A_2'' + 2E' + A_1' + E'',$$

gdje su jedan A_2'' i jedan E' mod akustični modovi, drugi A_2'' je IR aktivan, A_1' i E'' su Raman aktivni, a drugi E' mod je i IR i R aktivan, kao što se vidi na Slici 1.7.

Za *paran* N nanokristali NL-MX₂ pripadaju D_{3d} točkastoj grupi simetrije, jer posjeduju inverznu simetriju i . Ravnina refleksije (σ_H) u ovim kristalima ne postoji. Za 2L-TMD jedinična ćelija se sastoji od šest atoma s 18 normalnih vibracijskih modova u blizini Γ točke koji se mogu zapisati [48]:

$$\Gamma_{parni} = 3A_{1g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u,$$

gdje su jedan A_{2u} i jedan E_u mod akustični modovi, drugi A_{2u} i E_u su IR aktivan, A_{1g} i E_g su Raman aktivni, kao što se vidi na Slici 1.7.

Općenito, $9N$ normalnih modova u nekom općenitom NL-MX₂ spoju u Γ točki se mogu izraziti preko sljedećih relacija, ovisno o parnosti broja N :

$$\Gamma_{parni} = \frac{3N}{2} (A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u), \quad N = 2, 4, 6, ..$$

$$\Gamma_{neparni} = \frac{3N-1}{2} (A'_1 + E'') + \frac{3N+1}{2} (A''_2 + E'), \quad N = 1, 3, 5, ..$$

Tih $9N$ modova može se dalje klasificirati u tri kategorije ovisno o njihovim frekvencijama: akustični, modovi ultraniskih i visokih frekvencija (VF). Klasifikacija ovih modova za tri kategorije materijala (cjeloviti, paran i neparan broj slojeva) prikazana je u Tablici 1.1. MX₂ s N slojeva ima $N - 1$ dvostruko degeneriranih S modova (označenih slovom E) te $N - 1$ nedegeneriranih LB modova (označenih slovom A). Povećanjem broja slojeva, frekvencije S modova se povećavaju, dok se frekvencije LB modova smanjuju.

NL-MX ₂	Ultraniske frekvencije				Broj (R)
	Akustični	S modovi	LB modovi	Visokofrekventni modovi	
Cjeloviti	$A_{2u}+E_{1u}$	$E_{2g}^2(R)$	$B_{2g}^2(S)$	$A_{1g}(R) + A_{2u}(IR) + B_{2g}(S) + B_{1u}(S) + E_{1u}(IR) + E_{2g}(R) + E_{2u}(S)$	7
Paran N	$A_{2u}+E_u$	$\frac{N}{2}E_g(R) + \frac{N-2}{2}E_u(IR)$	$\frac{N}{2}A_{1g}(R) + \frac{N-2}{2}A_{2u}(IR)$	$N(E_g(R) + E_u(IR) + A_{1g}(R) + A_{2u}(IR))$	$9N/2$
Neparan N	$A'_{2u}+E'$	$\frac{N-1}{2}(E'(IR+R) + E''(R))$	$\frac{N-1}{2}(A'_1(IR+R) + A''_2(R))$	$N(E'(IR+R) + E''(R) + A'_1(R) + A''_2(IR))$	$5(3N-1)/2$

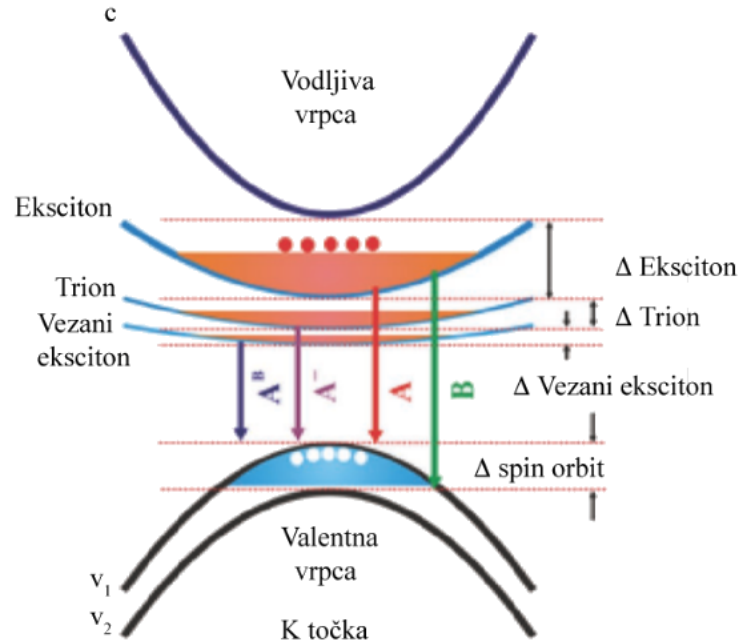
Tablica 1.1: Simetrija materijala, broj akustičnih, ultraniskih i visokofrekventnih modova u cjelovitom MX₂, te u MX₂ sa parnim i neparnim brojem slojeva N . R, IR i S u zagradama označavaju Raman aktivne, infracrveno aktivne te optički tihe (eng. *silent*) modove. Svi E modovi su dvostruko degenerirani. Broj(R) označava broj Raman aktivnih modova. Preuzeto iz [46].

1.5 Kvazičestična pobuđenja

Karakteristika materijala koji imaju energijski procijep je postojanje kvazičestica zvanih ekscitoni. To su kvazičestice jako vezanih elektron-šupljina parova koje nastaju zbog Coulombove interakcije elektrona na dnu vodljive vrpce i šupljina na vrhu valentne vrpce. Energija vezanja tog para je ~ 0.5 meV i ona se nalazi ispod dna vodljive vrpce (Slika 1.9). Pa je zapravo energijski procijep E_G jednak zbroju dva doprinosa: optičkog energijskog procijepa (E_{OG}), kojeg zapravo direktno mjerimo te energije vezanja ekscitona (E_B).

Kod MoS₂ eksciton A odgovara izravnom energijskom prijelazu i on se nalazi na ~ 681 nm, kao i eksciton B (nastaje zbog cijepanja valentne vrpce) koji se nalazi se nešto niže

valnoj duljini ~ 629 nm. Budući da je indirektni energijski prijelaz fononski potpomognut proces, mala je vjerojatnost da će se on dogoditi u monosloju MoS_2 , dok se kod višeslojeva pojavljuje te se približava vrijednosti indirektnog prijelaza za 3-D MoS_2 koji iznosi 1.29 eV.



Slika 1.9: Prikaz energijskih nivoa, optičkih prijelaza i energija vezanja (Δ) kvazičestica ekscitona A, B, triona i ekscitona vezanog za defekte. Preuzeto iz [49].

Prije otkrića 2-D materijala ekscitoni su se uočavali jedino pri niskim temperaturama jer im je energija vezanja u 3-D kristalima mala. Ekscitoni u 2-D materijalima se mogu uočiti na sobnim temperaturama zbog efekta kvantnog zatočenja i smanjenog dielektričnog zasjenjenja. Zbog toga što je 2-D materijal tanak, silnice Coulombovog električnog polja elektron-šupljina para izlaze van materijala u okolni prostor (vakuum) gdje nema dielektričnog zasjenjenja kao što je slučaj u 3-D materijalu [50]. Posljedica toga je jače vezanje elektron-šupljina para.

Osim ekscitona, u fotoluminiscencijskom spektru mogu biti prisutni i nabijeni ekscitoni, tzv. trioni. Razlikujemo pozitivni trion: eksciton vezan sa šupljinom, gdje dodana šupljina kruži oko ekscitonske šupljine, i negativni trion u kojem je eksciton vezan s dodatnim elektronom koji kruži oko elektrona u ekscitonu [51]. Oni se uočavaju u fotoluminiscencijskim spektrima dopiranih materijala, tj. kada u materijal unesemo dodatne nositelje naboja primjerice, povećanjem snage lasera.

Energije kvazičestičnog vezanja značajno su veće u 2-D TMD materijalima u usporedbi s onima u konvencionalnim poluvodičima, čime je omogućeno istraživanje kvazičestične in-

terakcije čak i na sobnoj temperaturi. To otvara brojne atraktivne mogućnosti, primjerice primjenu triona za električni transport energije apsorbirane svjetlosti na sobnoj temperaturi ili stvaranje visoko temperaturnih i gustih koherentnih kvantnih stanja ekscitona. Proces stvaranja triona iz ekscitona je energetski povoljan, a ujedno je to i važan ekscitonski populacijski relaksacijski kanal. Razumijevanje interakcije ekscitona i triona je važan za potencijalnu primjenu ovih materijala u optoelektronici i dolinotronici.

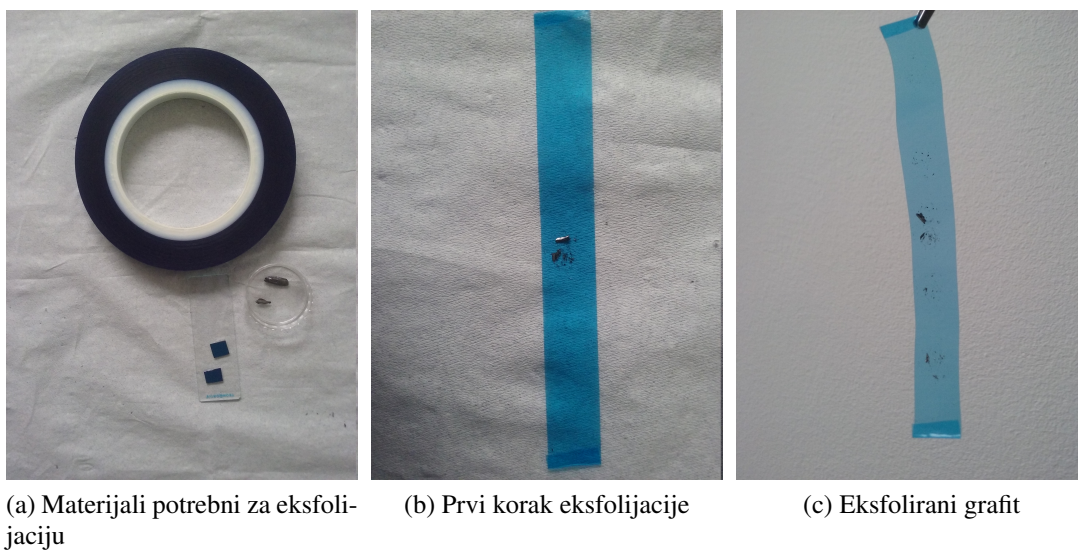
2 Eksperimentalni postav

2.1 Priprema uzoraka

2.1.1 Mehanička eksfolijacija

Prvi grafen dobiven je takozvanom metodom mehaničke eksfolijacije i ta je tehnika prvi put opisana 2004. godine [1] te u kasnijem radu iz 2005. godine [52] pomoću koje se proizvodi uglavnom čisti, neizmijenjeni (eng. *pristine*) grafen.

Ravnine ugljikovih atoma unutar grafita međusobno su povezane slabim van der Waalsovim silama zbog kojih grafit ostaje na papiru dok pišemo. Što znači da se djelovanjem vrlo male sile mogu izolirati tanki slojevi grafita. To su iskoristili Geim i Novoselov koristeći ljepljivu traku za izoliranje stabilnih jednoslojnih uzoraka grafena i za to otkriće dobili su Nobelovu nagradu 2010. godine.



Slika 2.1: Postupak mehaničke eksfolijacije.

Međutim, tako dobiveni uzorci su mali, u rasponu od nekoliko mikrona do veličine od oko $100 \mu\text{m}$, te su nasumično razmješteni na podlozi. Za mnoge primjene poželjnije su neke druge tehnike dobivanja jednoslojnih uzoraka, kao što je taloženje kemijskih para (eng. *Chemical vapor deposition* - CVD) [53] na podloge i epitaksijalni rast na SiC [54], [55]. Te tehnike daju puno veće uzorke, u rasponu od nekoliko milimetara [56]. Jednoslojni uzorci se također može sintetizirati eksfolijacijom iz tekuće faze [57].

Na Institutu za fiziku jednoslojni se uzorci dobivaju epitaksijalnim rastom i CVD metodom, a ovo je prvi put da se jednoslojni uzorak dobio tehnikom mehaničke eksfolijacije.

Navedenom se tehnikom dobiju uzorci nejednake veličine i debljine pa stoga nije pogodna za kontroliranu izradu kakva je potrebna kod tranzistora i sličnih složenih uređaja, ali je čistoća takvih uzoraka puno veća nego u drugim navedenim tehnikama.

Neki su koraci postupka mehaničke eksfolijacije prikazani na Slici 2.1. Na Slici 2.1.a) prikazan je sav potreban pribor za mehaničku eksfolijaciju slojevitih materijala, u ovom slučaju grafita. Općenito, kako bi se dobio što bolji uzorak (sa što manje defekata), potrebno je imati kvalitetnu sintezu kristalnog uzorka iz kojeg želimo izolirati jednosloj i čistu podlogu Si/SiO₂. U prvom se koraku sitni dijelovi grafita stave pincetom na ljepljivu traku (Slika 2.1.b)), zatim se ona pažljivo presavija nekoliko puta dok se grafit više ne primijeti, vrh Slike 2.1.c). Zatim se s ljepljive trake uzorci grafita prenesu pažljivim odljepljivanjem na prethodno očišćenu podlogu Si/SiO₂.

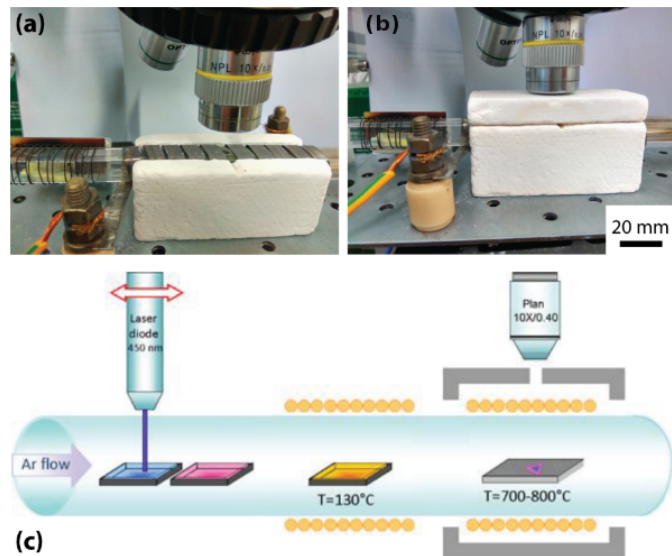
Čišćenje podloge Si/SiO₂ vrši se na način da se prvo pripremi papir s polietilenom na kojeg će se poredati podloge. Unutar dva sloja papira stavi se dvosloj polietilena. Jedan se sloj polietilena ukloni pincetom, tako da je zraku izložena unutrašnja, čišća strana. Na polietilen poredaju se podloge Si/SiO₂ površine $\approx 1 \text{ cm}^2$ reflektirajućom stranom prema dolje. Preklopi se drugim slojem papira. Pripremljeni se "sendvič" propusti kroz laminator dva puta. Ovim se procesom većina nečistoća prenese s podloge na polietilen.

Kako bi se podloge dodatno očistile, potrebno je izložiti nereflektirajuću stranu podloge otvorenom plamenu 10-ak sekundi. Prilikom ovog procesa treba biti naročito oprezan jer plamen postiže temperature preko 1000 °C. Na ovaj način osiguravamo uzorak od dodatne kontaminacije zbog zaostalih nečistoća s podloge.

Na isti smo način dobili jednoslojne i višeslojne uzorke WSe₂ iz kristala WSe₂ tehnikom mehaničke eksfolijacije.

2.1.2 Kemijsko taloženje iz plinske faze (CVD)

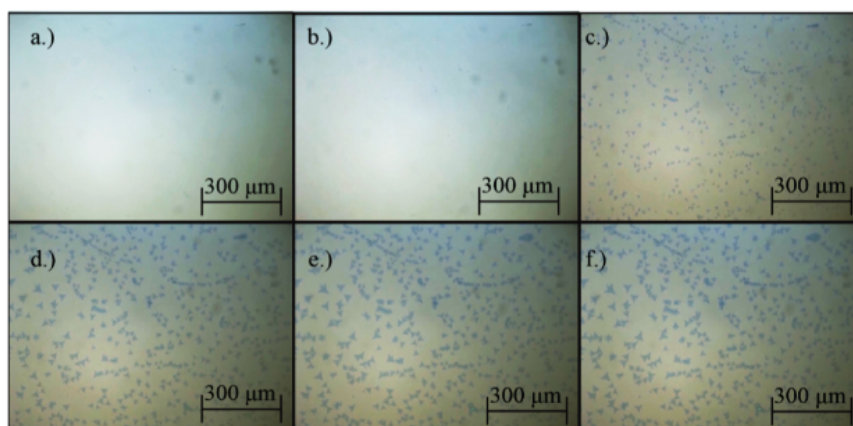
Uzorci MoS₂ i WS₂ korišteni u ovom radu su nastali procesom kemijskog taloženja iz plinske faze. To je proces deponiranja plinovitih reaktanata na podlogu kojim se mogu dobiti jednoliki tanki filmovi velikih površina. Molekule prekursorskog plina se pomoću inertnog plina prenose u komoru koja sadrži jedan ili više zagrijanih materijala te podlogu. Blizu površine zagrijane podloge događaju se kemijske reakcije te na njoj nastane tanki film. Prilikom ovakve sinteze materijala nastaju i razne nečistoće koje se uklanjaju pumpanjem ili usmjerenim tokom inertnog pozadinskog plina, zajedno s molekulama prekursorskog plina koje nisu sudjelovale u kemijskim reakcijama.



Slika 2.2: (a) Fotografija CVD postava napravljenog u kućnoj izradi. Na fotografiji se vidi kvarcna cijev, kvadratnog poprečnog presjeka i dva seta grijača: jedan za prekursor, a drugi za supstrat. (b) Isti CVD postav s mikroskopskim objektivom iznad optičkog prozora u kvarcnoj cijevi. (c) Shema eksperimentalnog postava.

Nedavno smo razvili CVD postav malih dimenzija prikazan na Slici 2.2. Postav može raditi u uvjetima atmosferskog tlaka (prekursori u plinskom toku argona) ili niskom vakuumu. Prednosti ovog postava su male dimenzije i visoka kvaliteta izolacije koja omogućava direktni optički pristup s pogledom na rast na supstratu, dajući nam *in-situ* kontrolu procesa rasta. Male dimenzije čine ovaj postav kompatibilnim s digestorom i zaštitnom kutijom s rukavicama (eng. *glove box*). Male dimenzije postava također omogućavaju brzo grijanje i hlađenje uzorka, daleko boljih mogućnosti od komercijalno dostupnih CVD peći koje imaju veće troškove korištenja. Uveli smo nekoliko različitih načina dostavljanja prekursora, kroz zasebne grijače za halogene elemente ili putem laserski potpomognute evaporacije metalnih prekursora [58] koji, uz prethodno nanosene pokretačima rasta (prekursorima) prije samog rasta [59] omogućavaju veliki fazni prostor za kontroliranje parametra uvjeta rasta. Ovaj eksperimentalni postav omogućava nam također praćenje dinamike procesa rasta u stvarnom vremenu, koja se posebno koristi u kontroli dinamike rasta u prilikom sinteze heterostruktura, gdje se rast kristala odvija u više koraka.

Prednosti ovakve sinteze su te što se relativno jednostavno mogu izmijenjivati uvjeti nastanka tankih filmova: temperatura podloge, tlak na kojem se odvija sinteza, prisustvo pozadinskog inertnog plina i sl. Sintetizirani uzorci su jednolike debljine i bez velikog broja defekata [60]. Na Slici 2.3 vidi se vremenski tijek rasta jednoslojnog MoS₂ u realnom vremenu.



Slika 2.3: Mikroskopske slike rasta MoS_2 CVD metodom u trajanju od 2 minute. Slike a), b), c), d), e), f) prikazuju rast u vremenskom razmaku od 20 sekundi. Preuzeto iz [61].

2.2 Ramanov spektrometar

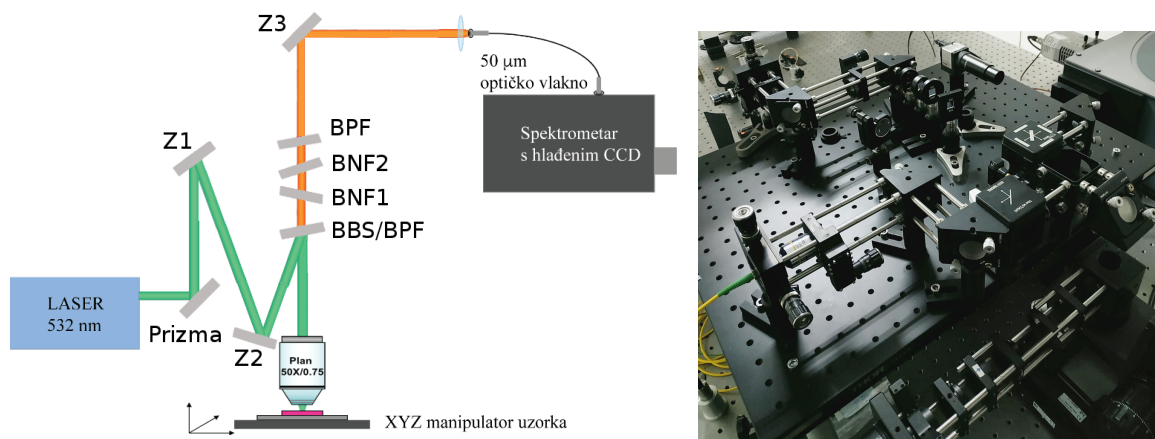
Optički postav baziran na konfokalnom mikroskopu kućne izrade načinjen je po principu modularnog tzv. "kavez" sustava (eng. *cage system*) te se uz minimalne modifikacije može koristiti i kao svjetlosni mikroskop, ali i kao Ramanov spektrometar.

Opremljen je odgovarajućim kompletom filtera, dihroičkih zrcala, polarizacijskih pločica i objektivom zajedno s xy translatorom koji se koriste za sekvencijalne pomake uzorka i akvizicije s uzorka kako bi se prikupili podaci s definiranog područja slike s rezolucijom ispod mikrona. Prikupljena reflektirana svjetlost vodi se putem optičkog vlakna jezgre promjera $50 \mu\text{m}$ koja služi kao pukotina (eng. *pinhole*) u konfokalnom postavu do 300 mm dugačkog spektrografa koji je opremljen s CCD (eng. *charge coupled device*) detektorom s mogućnošću hlađenja.

Ramanov spektrometar s tri difrakcijske rešetke 150, 300 i 1800 zarez/mm koristi se za prikupljanje apsorpcijskih, fotoluminiscencijskih i Ramanovih spektara. Za mjerenje Ramanovog spektara koristimo rešetku od 1800 zarez/mm koja nam daje rezoluciju od 1 cm^{-1} . Postojeći laseri valnih duljina 532 nm (2.33 eV) i 488 nm (2.54 eV) služe za ispitivanje materijala poput grafena i spomenutih dihalkogenida prijelaznih metala poput MoS_2 , WS_2 te odnedavno i WSe_2 .

Optički postav baziran na konfokalnom mikroskopu koristi se i za mikroskopiranje uzorka bijelom svjetlošću obasjavanjem uzorka tehnikom Köhlerove iluminacije uzorka [62], [63]. Svjetlost koju koristimo za snimanje optičkih slika je širokopolasni nekoherentni izvor bijele svjetlosti: kvarcna volfram-halogen lamp (Thorlabs) koja nudi široki spektar u području od 400-2200 nm. Köhlerovo osvjetljenje djeluje tako da stvara iznimno ravnomjerno

osvjetljenje uzorka i osigurava da slika izvora osvjetljavanja (na primjer nit volfram-halogene žarulje) nije vidljiva na nastaloj slici. Köhlerovo je osvjetljenje uobičajena tehnika za osvjetljavanje uzoraka u modernoj optičkoj mikroskopiji.



Slika 2.4: Lijevo: Shema Ramanovog spektrometar baziran na konfokalnom mikroskopu. Z1, Z2, Z3 su zrcala, dok su BraggGrate filteri označeni kraticama koje su objašnjene u tekstu. Desno: Slika Ramanovog spektrometra u Laboratoriju za lasersku mikroskopiju Instituta za fiziku.

Postojeći se konfokalni mikroskop koristi za mikroskopiranje uzoraka bijelom svjetlošću te određivanje debljine uzorka na temelju kontrasta podloge i uzorka koji nastaje kao posljedica interferencijskih efekata. Na intenzitet optičkog kontrasta koji dolazi kao posljedica refleksije svjetlosti od atomski debelih kristala primjenjuje se Fresnelov zakon na način na kojeg su ga razvili Blake i suradnici [64]. Tanji su slojevi vrlo blijedi i kontrast u odnosu na podlogu nije izražen, upravo zbog malih interferencijskih efekata. Deblji slojevi imaju jači, gotovo metalni intenzitet reflektiranog signala.

Kako bi se uočili niskoenergetski Ramanovi modovi, bilo je potrebno modificirati postojeći eksperimentalni postav (Slika 2.4). Kako je već rečeno, ti modovi se nalaze ispod 100 cm^{-1} i potrebno je smanjiti intenzitet pobudnog lasera kako bi se modovi uočili. Koristeći set od 4 OptiGrate filtera baziranih na volumnoj Braggovoj rešetci (eng. *volume Bragg grating* - VBG) moguće je smanjiti intenzitet Rayleighove linije preko 10^6 puta. Prilagodili smo naš eksperimentalni postav na način da smo kombinirali VBG filtere s monokromatorom kao što prikazuje Slika 2.4. Ovakav jednostavan postav omogućuje snimanje kvalitetnih spektara pri sobnoj temperaturi s malom snagom lasera i kratkim vremenom ekspozicije. Tipična snaga lasera na uzorku je bila $\sim 1 \text{ mW}$. Koristili smo objektivne s povećanjem od 50 puta s $\text{NA} = 0.75$ te spektrometar s 1800 zarezova po mm, a vrijeme snimanja spektara je bilo 2x90s.

Volumna Braggova rešetka se realizira na način da se unutar materijala od kojeg je izgrađen filter (foto-termo refrakcijsko staklo, eng. *photo-thermo-refractive glass* - PTR)

uroni fotoosjetljivi materijal čiji se indeks loma mijenja u ovisnosti o prostornoj koordinati. Ovisno o orijentaciji optičke rešetke unutar materijala te periodu modulacije rešetke, razlikujemo nekoliko vrsta Braggovih rešetki. Jedna od njih je i refleksijska Braggova rešetka (eng. *reflecting Bragg grating* - RBG) koja se sastoji od niza paralelnih rešetki različitog indeksa loma unutar PTR-a [65]. RBG osim što djeluje kao filter koji propušta samo spektralno uske zrake ima ulogu i kutnog filtera, što znači da zraku reflektira unutar malog raspona kuteva kada je zadovoljen Braggov uvjet refleksije.

Prvi u nizu filtera instaliranih u novom eksperimentalnom postavu je reflektirajuća Braggova rešetka za spektralno filtriranje laserskog šuma (eng. *BragGrate Bandpass Filter* - BPF). BPF nije u pravom smislu riječi propusni filter budući da reflektira signal, umjesto da ga propušta. Osim toga, smanjuje razinu laserskog šuma 100 do 1000 puta te odvaja korisni signal (ono što se mjeri) od laserske linije i na taj način čisti zraku. Budući da je riječ o reflektirajućem elementu, potrebno je bilo dodati i dva zrcala kako bi se zraka pravilno centrirala na filter. On ujedno služi kao i beam splitter, tj. određene valne duljine propušta, a druge reflektira. Upadnu zraku reflektira na uzorak, dok reflektiranu zraku čisti na način da se Rayleighova linija djelomično reflektira, a skoro čitav signal s uzorka propusti. Nakon njega dolaze dva filtera s pukotinama (eng. *BragGrate Notch Filter* - BNF) koji reflektiraju svjetlost širine 5 cm^{-1} , dok ostatak propušta. Njihova primarna uloga je sprječavanje ulazak Rayleighove linije u spektrometar. BNF filteri su još više osjetljivi na kut upadne zrake: pomak od 0.1° uzrokuje pad transmisije svjetlosti na svega 0.1%.

Na kraju dolazi još jedan filter za spektralno filtriranje laserskog šuma, samo ovaj put ima manju aperturu od prvog filtera te na taj način dodatno apsorbira neželjene signale. Više informacija o ovim elementima se mogu naći na službenim stranicama OptiGrate.³ Filteri također imaju određenu optičku gustoću te stoga atenuiraju lasersku zraku. Širina tako potisnute Rayleighove linije iznosi 2.8 cm^{-1} (FWHM) sa spektralnom rezolucijom od 0.9 cm^{-1} . Nakon prostornog filtriranja zrake ona se pomoću leće fokusira u optičko vlakno koje je spojeno na spektrometar s hlađenim detektorom. Temperatura senzora prilikom snimanja spektara iznosila je -60°C . Hlađenjem detektora smanjuje se utjecaj termičkih vibracija koje uzrokuju tamne struje i šumove [66].

³<https://optigrate.com/products.html>.

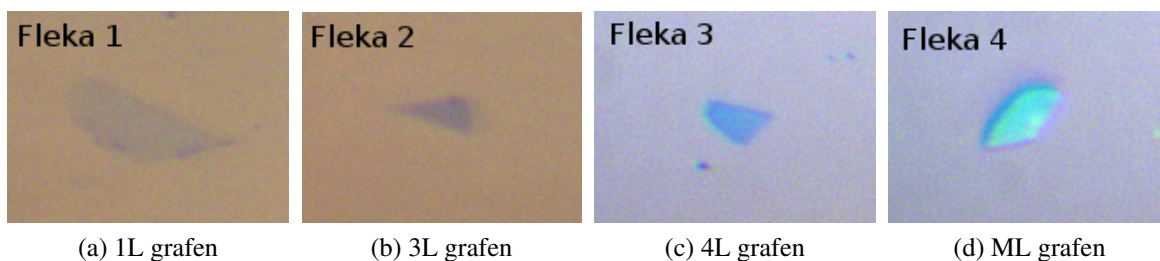
3 Rezultati

Nakon što smo detaljno opisali kristalnu strukturu 2-D materijala koje smo istraživali, objasnili tehnike koje smo koristili u dobivanju uzoraka i sâm eksperimentalni postav za mjerenje niskoenergetskih Ramanovih modova, u ovom poglavlju ćemo predstaviti dobivene eksperimentalne rezultate.

Poglavlje se sastoji od dvije cjeline u kojima će se analizirati grafenski uzorci dobiveni mehaničkom eksfolijacijom i dihalkogenidi prijelaznih metala. Druga cjelina će biti podijeljena na tri dijela: analizu MoS₂ i WS₂ dobivenih CVD metodom te mehanički eksfoliranog WSe₂.

3.1 Analiza mehanički eksfoliranog grafita

Ramanova spektroskopija odlična je tehnika za istraživanje grafena, od utvrđivanja broja slojeva uzoraka, identifikacije neželjenih strukturnih oštećenja, postojanja funkcionalnih skupina i kemijskih modifikacija koje nastaju ili su uvedene u materijal tijekom sinteze grafena. Kao rezultat toga, Ramanov spektar je od neprocjenjive važnosti za kontrolu kvalitete i za usporedbu uzoraka koje koriste različite istraživačke grupe. Iako je snimanje Ramanovih spektara brzo i jednostavno, interpretacija podataka zahtijeva znanje i vještinu. Povijesni pregled istraživanja s ciljem objedinjavanja i ujednačavanja nazivlja dobro je obrađen u radu [20] koji nudi i čitav niz dodatnih referentnih radova. Spektri svih materijala na bazi ugljika pokazuju samo nekoliko značajnih svojstava, bez obzira na konačnu strukturu. Međutim, oblici, intenziteti i položaji Ramanovih modova nose informacije koje su usporedive s informacija dobivenim kompetitivnim tehnikama koje su složenije i destruktivnije.



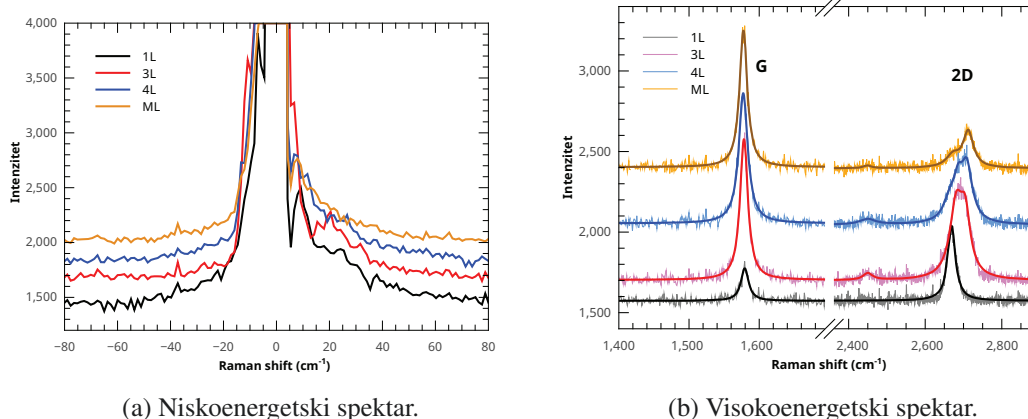
Slika 3.1: Optičke slike eksfoliranih uzoraka grafita.

Na Slici 3.1 nalazi se prikaz mehanički eksfoliranih uzoraka grafita. Veće površine uzorka različitih debljina se uobičajno nazivaju fleke (eng. *flakes*). Različiti kontrasti na optičkim slikama omogućuju nam okvirno određivanje debljine materijala, koji se onda

kasnije jednoznačno potvrđuje AFM-om i/ili Ramanovom spektroskopijom.

Debljine uzoraka određene su i pomoću AFM-a (Slika A.1 - Slika A.4 u Dodatku A) te one iznose za fleku 1: 2 nm, fleku 2: 2 nm, za fleku 3: 3.07 nm, za fleku 4: 11.86 nm, što odgovara jednosloju, trosloju, četverosloju grafena i cjelovitom 3-D kristalu grafita. Ramanovi spektri eksfoliranih uzoraka grafita nalaze se na Slici 3.2, gdje je pod a) prikazan niskoenergetski dio, a na b) dijelu su vidljivi visokofrekventni G i 2D modovi.

G mod predstavlja visokoenergetske vibracije atoma ugljika u ravnini, tzv. E_{2g} fonoski mod u Γ -području Brillouinove zone [67]. Budući da je to vrh prvog reda, njegov položaj ne ovisi o energiji pobuđenja, dok intenzitet ovisi o broju slojeva: povećanjem broja slojeva povećava se i intenzitet tog vrha. 2D mod predstavlja viši harmonik (eng. *overtone*) D moda, koji je uzrokovan načinom disanja šest atoma koji čine ugljikov prsten i, da bi D mod bio aktiviran mora postojati defekt. D mod dolazi od dvostrukog raspršenja elektrona na transverzalnom optičkom (TO) fononu oko K-područja Brillouinove zone (između K i K' točke). Budući da 2D mod potječe iz procesa u kojem je očuvanje momenta zadovoljeno s dva fonona suprotnih valnih vektora, nisu potrebni nikakvi defekti za njihovu aktivaciju, te je stoga uvijek prisutan. Ovaj mod ovisi o energiji pobude, što znači da je disperzivan.



Slika 3.2: Ramanov spektar mehanički eksfoliranih uzoraka grafita različitih debljina. Spektri su vertikalno pomaknuti radi bolje uočljivosti.

Snimljeni Ramanovi spektri prikazani na Slici 3.2 b) pokazuju da se položaj G moda s promjenom broja slojeva ne mijenja bitno ($1-2 \text{ cm}^{-1}$), dok je vidljiva značajna promjena 2D moda i u položaju, ali i u obliku linije. G mod, smješten na energiji 1580 cm^{-1} , značajno mijenja intenzitet u ovisnosti o broju slojeva. U slučaju 1L grafena, G mod je manjeg intenziteta od 2D moda, koji je smješten na $\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$ i ima širinu $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$. Budući da se 2D vrh može prilagoditi na jedan Lorentzijan, to je prema literaturi [20] definitivan potpis

grafena. Isti se vrh s povećanjem broja slojeva dodatno cijepa na više vibracijskih modova te se pomiče u plavo, odnosno prema višim energijama (stvrđnjavanje moda), što je karakteristično za višeslojni grafen. Već kod troslojnog uzorka opaža se cijepanje linije na dvije podstrukture, s energijama $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ i 2705 cm^{-1} te imaju širine 40 cm^{-1} i 32 cm^{-1} . Kako broj slojeva raste, tako se taj mod dodatno stvrđjava i već za $N \geq 5$ slojeva poprima oblik kakav ima u cjelovitom (eng. *bulk*) kristalu grafita [70]. U citiranom radu, širenje 2D moda u višeslojnom grafenu te kompleksna struktura tog moda objašnjavaju se evolucijom energijskih vrpca oko K točke Brillouinove zone višeslojnog grafena koja uzrokuje kompleksnija elektron-fonon raspršenja u K i K' točkama inverznog prostora. Uvidom u literaturu [36] opaža se da je kod troslojnog grafena maksimum Lorentzijana na nižoj energiji (2680 cm^{-1}) većeg intenziteta od Lorentzijana na višoj energiji (2705 cm^{-1}).

Fleka 3 ima četiri vrha koja se nalaze na položajima 2449.8 cm^{-1} , 2665.3 cm^{-1} , 2686.4 cm^{-1} i 2708.6 cm^{-1} sa širinama 49.3 cm^{-1} , 41.4 cm^{-1} , 28.7 cm^{-1} i 35.1 cm^{-1} što prema [36], [68], [69] odgovara *četverosloju*. Upravo 4L grafen predstavlja materijal u kojem su višeenergetske komponente 2D moda većeg intenziteta od nižeenergetskih komponenti, što je drugačije u odnosu na 3L grafenski uzorak. Fleka 4 ima dva vrha koja se nalaze na položajima 2673.2 cm^{-1} i 2712.4 cm^{-1} sa širinama 42.5 cm^{-1} i 32.3 cm^{-1} što prema [70] odgovara cjelovitom 3-D kristalu grafita.

Dakle, iz položaja te širine Lorentzijana s kojima se mogu prilagoditi eksperimentalne krivulje, stvrđnjavanja 2D moda te prisutne asimetrije, Ramanova spektroskopija jednoznačno omogućava razlikovanje jednoslojnog od dvo-, tro- ili višeslojnog grafena. Prilagodba takvih složenih Ramanovih modova zna biti izazovno, jer su položaji vrhova krivulja pojedinih spektralnih komponenti bliski, a FWHM dovoljno velike da se pojedine krivulje preklapaju. Jedini problem koji nastaje pri prilagodbi bliskih vrhova je povećanje nepouzdanosti krila krivulja, a kada se ono preklopi s centrom krivulje manjeg intenziteta, nepouzdanost centra krivulje manjeg intenziteta također se povećava [71]. Dakle u slučaju spektralnih linija manjeg intenziteta pojavljuju se nepouzdanosti prilagodbe podataka. Upravo zato se u literaturi nalaze prilagodbe eksperimentalnih spektralnih linija na manji broj krivulja jer povećanjem njihovog broja u pravilu ne znači bolju prilagodbu, naročito ako se radi o linijama manjeg intenziteta.

I dok visokofrekventni Ramanov spektar nosi informaciju o broju slojeva grafena u uzorku, odnosno o njegovoj debljini, u niskofrekventnom dijelu nema uočljivih razlika između uzoraka različitih debljina. U članku Tan *et al.* [72] su taj rezultat pridijelili snažnoj pobudi

silicijeve podloge koja onda zasjenjuje slabi signal moda smicanja koji se pojavljuje tek na višeslojevima ($N \geq 6$) i koji ima veoma malen intenzitet. Naime, silicijeva podloga je dopirana [73] pa naboj u interakciji s laserskom zrakom može stvoriti pozadinski signal [74] koji zasjenjuje signal moda smicanja. Jedan od načina da se ovo izbjegne je mjerenje signala raspršene svjetlosti s ukrštenim analizatorom u odnosu na polarizaciju upadne svjetlosti, jer to vodi do bitnog smanjenja pozadinskog signala. No, osim što smanjuje signal Si moda, smanjuje se i ukupni signal te je drugačiji omjer 2D i G modova u odnosu na nepolariziranu svjetlost. Da bi se sačuvala informacija o visokoenergetskim modovima, a dobila informacija o vezanju slojeva kroz niskoenergetske Ramanove modove, potrebno je koristiti slabo dopirane Si podloge s velikom otpornošću (većom od $2000 \Omega\text{cm}$) koje su posebno pripremljene na način da se jetkanjem formiraju mikrometerske pukotine u podlozi preko kojih se onda mogu nalijegati grafenski uzorci. Takve uzorke kod kojih nema interakcije s podlogom na mjestu mjerenja zovemo pridržavani uzorci (eng. *suspended sample*) jer je uzorak obješen iznad pukotine te pričvršćen za podlogu svojim rubovima. Zbog nedostatka tako pripremljenih podloga nismo bili u mogućnosti izmjeriti niskoenergetske Ramanove modove u grafenskim uzorcima.

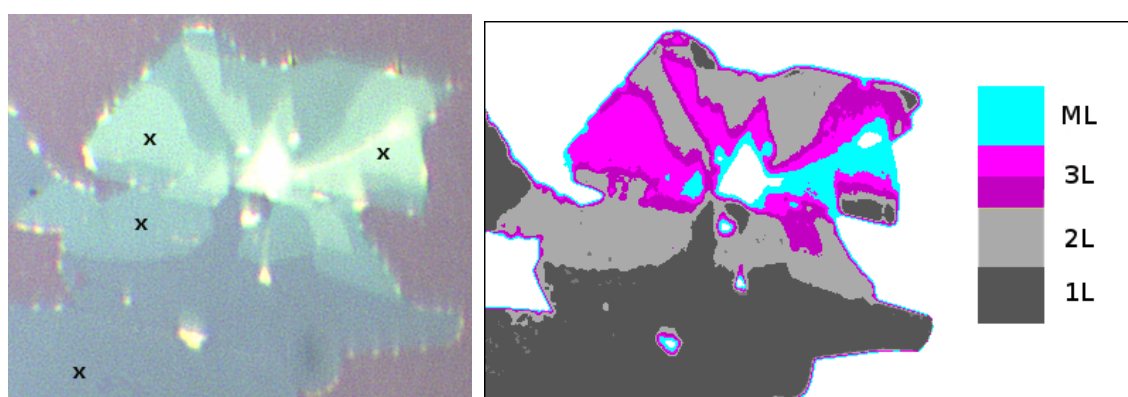
3.2 *Dihalkogenidi prijelaznih metala*

3.2.1 Analiza naraštanog MoS₂

Kako bismo opisali vibracijske modove u niskoenergetskom dijelu spektra, jednosloj materijala (koji se u slučaju TMD materijala sastoji od tri ravnine atoma) promatramo kao zasebnu cjelinu. Za teorijski opis titranja može se koristiti model jednoatomnog lanca u kojem je ta cjelina zamijenjena jednom kuglom čija je masa jednaka efektivnoj masi tri atoma po jedinici površine ($m_{Mo} + 2m_S$), a konstanta vezanja slojeva je sila po jedinici površine između dvije najbliže ravnine sumporovih atoma u susjednim slojevima: α_{ss}^\perp za modove koji opisuju disanje slojeva te α_{ss}^\parallel za modove koji odgovaraju smicanju slojeva [75].

U uvodnom dijelu spomenuto je da se frekvencije modova smicanja (S) povećavaju s povećanjem broja slojeva materijala, dok se frekvencije modova disanja slojeva (LB) smanjuju. Također, prema teorijskim predviđanjima LB modovi nisu Raman aktivni u TMD sa parnim brojem slojeva kao ni u 3-D obliku kristala, no oni su eksperimentalno izmjereni [24] [75]. Primjenom simetrijske analize vlastitih vektora NL-MoS₂, različite frekvencije titranja za Raman aktivne modove pripisuju se S ili LB modovima na sljedeći način:

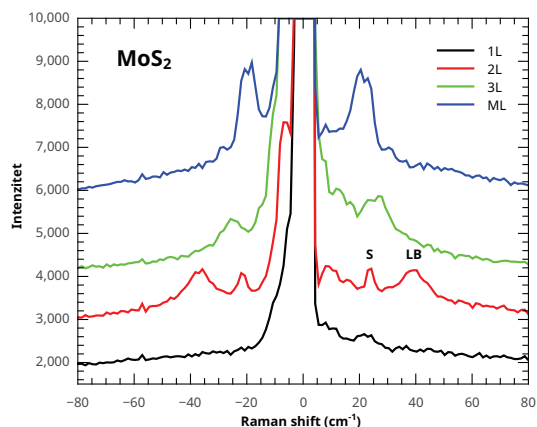
Raman aktivan E'_{2g} mod odgovara S modu za parni broj slojeva MoS_2 ; Raman aktivan E' pripisuje se S modu za neparni broj slojeva MoS_2 , dok se Raman aktivni A'_1 mod pripisuje LB modu za neparan broj slojeva MoS_2 . Vlastita frekvencija Raman neaktivnog B'_{2g} moda se pripisuje LB modu u slučaju parnog broja slojeva MoS_2 , no on je vidljiv samo ukoliko je eksperimentalna realizacija takva da je smjer polarizacije raspršene svjetlosti isti kao i smjer polarizacije upadne svjetlosti (tzv. paralelna konfiguracija). U slučaju okomite polarizacije (eng. *cross-polarization*) ovaj signal iščezava. Dakle, kao i u slučaju grafena, pojava ili izostanak niskoenergetskih Ramanovih modova ovisi o realizaciji eksperimentalnog postava.



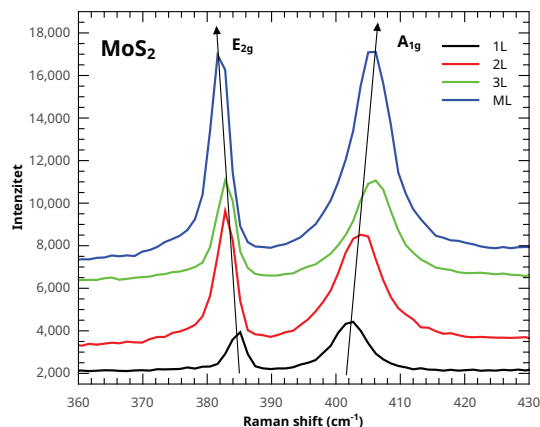
Slika 3.3: Lijevo: Optička slika CVD naraštane MoS_2 fleke s različitim brojem slojeva. "X" označava položaje na uzorku gdje su se snimali Raman spektri prikazani na Slici 3.4. Desno: Obradeni dio slike pod a) napravljen je pomoću programskog jezika *Python*. Različite boje odgovaraju različitim debljinama materijala. Princip rada programa opisan je u Dodatku B.

Na lijevom dijelu Slike 3.3. se nalazi prikaz uzorka MoS_2 dobiven CVD metodom. Njegov Ramanov spektar nalazi se na Slici 3.4. Debljina prijelaza s dvosloja na višesloj uzorka određena je pomoću AFM-a (Slika A.5 u Dodatku A) te iznosi 0.688 nm što odgovara debljini jednog sloja. Drugim riječima, naznačeni dio na Slici A.5 odgovara prijelazu s dvosloja na trosloj. Osim AFM-om, debljina slojeva može se odrediti i iz optičkog kontrasta fleke u odnosu na optički kontrast podloge [64]. Radi lakše vizualizacije samog uzorka, odnosno dijela uzorka na kojem smo radili mjerenja, optička slika je obrađena na način kako je opisano u Dodatku B, pri čemu su različite debljine uzoraka prikazane različitim bojama. Nisko- i visokofrekventni Ramanovi spektri izmjereni su na dijelovima fleke označenima s "X" i prikazani su na Slici 3.4.

Kao što je spomenuto u uvodnom poglavlju, MoS_2 posjeduje dva aktivna visokoenergetska Raman moda: E'_{2g} i A'_{1g} , koji se za jednosloj MoS_2 tipično nalaze na 387 cm^{-1} , odnosno 405 cm^{-1} [76]. Poznato je iz literature [77] da ova dva vibracijska moda pokazuju abnor-



(a) Niskoenergetski spektar.



(b) Visokoenergetski spektar.

Slika 3.4: Ramanov spektar CVD naraštanog MoS₂ uzorka različitih debljina. Spektari su vertikalno pomaknuti radi bolje uočljivosti.

malnu ovisnost o broju slojeva: povećanjem broja slojeva, frekvencija E_{2g}^1 moda se smanjuje (crveni pomak), dok se frekvencija A_{1g} povećava (plavi pomak). Ta promjena frekvencije, odnosno povećanje frekvencijskog razmaka između karakterističnih Ramanovih modova u ovisnosti o broju slojeva uzorka, pokazala se vrlo korisnom metodom za identifikaciju broja slojeva MoS₂, ali i drugih TMD materijala. Na Slici 3.4 b) prikazani su visokoenergetski Ramanovi spektri 1L, 2L, 3L i ML MoS₂. Spektari su vertikalno pomaknuti radi jasnoće. Vidimo da se razmak između karakterističnih modova povećava kako raste broj slojeva i varira od 17.6 cm^{-1} u slučaju 1L MoS₂ do 23.6 cm^{-1} za ML MoS₂. Uočava se i povećanje intenziteta Ramanovih modova u ovisnosti o broju slojeva, što je također u skladu s očekivanjem [77]. U slučaju MoS₂ to povećanje intenziteta ima linearnu ovisnost o broju slojeva do četvrtog sloja, nakon čega intenzitet pada. Naime, povećanjem broja slojeva mijenja se elektronska struktura MoS₂, a time i njegov optički odziv. Sličan efekt se uočava i kod grafena [78], no ovdje je linearan porast intenziteta prisutan sve do desetog sloja. Taj porast se pripisuje optičkoj interferenciji upadnog i raspršenog zračenja koja se događa na sloju SiO₂. Što se tiče širine samih visokoenergetskih Ramanovih modova, u slučaju E_{2g}^1 moda njegova FWHM ne ovisi značajno o broju slojeva, a FWHM A_{1g} moda ima najveću vrijednost za $N = 2$ (8.3 cm^{-1}), dok se za više slojeve smanjuje, što je u skladu s [77]. Smanjenje širine A_{1g} moda s povećanjem broja slojeva se može objasniti promjenom sile međudjelovanja koja je uzrokovana strukturnom promjenom između unutarnjih i vanjskih slojeva. U slučaju debljih slojeva, veći doprinos u Ramanovom spektru imaju unutarnji slojevi materijala koji se ponašaju slično kao u cjelovitom 3-D kristalu, što dovodi do sužavanja linije. Činjenica da se maks-

mum intenziteta ovog moda pojavljuje u slučaju dvoslojnog MoS₂, a ne kod 1L materijala, može se pripisati intrinzičnim razlikama u simetriji samog uzorka.

Niskofrekventni Ramanovi modovi MoS₂ prikazani su na Slici 3.4 a). S mod u dvosloju MoS₂ nalazi se na frekvenciji od 23.6 cm⁻¹ te raste na 27.8 cm⁻¹ kod troslojnog dijela, dok za višesloj njegova frekvencija iznosi 32.1 cm⁻¹, što je u dobrom slaganju s rezultatima Zhang X. *et al.* [75]. Frekvencija LB moda za dvosloj iznosi 38.8 cm⁻¹, koja se smanjuje na 22.4 cm⁻¹ za trosloj, dok za višesloj iznosi 21.1 cm⁻¹. Dakle, frekvencija S moda se povećava (stvrđnjavanje moda), dok se frekvencija LB moda smanjuje (omekšavanje moda), što je u skladu s očekivanjem. Osim po drugačijoj ovisnosti o broju slojeva, ova dva vibracijska moda se još razlikuju po širini linije na pola maksimuma (FWHM): za dvosloj, FWHM moda smicanja iznosi svega 2.3 cm⁻¹, a širina linije koja odgovara modu disanja slojeva iznosi 8.8 cm⁻¹.

Evolucija modova s povećanjem broja slojeva može se promatrati analizirajući simetrije materijala [75]. U dvosloju se primjećuju dva vrha od kojih jedan odgovara modu smicanja, a drugi disanju slojeva. Povećanjem broja slojeva svaki od njih se dijeli na dvije grane: jedna ima rastuće frekvencije, a druga padajuće. Novi mod titranja se pojavljuje kada je broj slojeva jednak $4N + 2$ za $N = 1, 2, 3, ..$ koji se opet cijepa na dvije grane povećanjem broja slojeva N . Drugim riječima, novi mod titranja se pojavljuje kada materijal ima 6 slojeva, onda 10 i tako redom. Između dvosloja i šesterosloja postoje dvije grane modova i za S mod i za LB mod, međutim ne uočavaju se svi modovi u eksperimentu. Bez obzira na broj slojeva, izmjereni su jedino S modovi iz gornje grane čija se frekvencija monotono povećava, dok jedini LB modovi koji su opaženi pripadaju donjoj grani, čija se frekvencija smanjuje s porastom broja slojeva. Ovo je razmatranje primjenjivo ne samo na druge dihalogenide prijelaznih metala, već općenito na slojevite 2-D materijale, neovisno o broju slojeva.

Zbog toga je moguće primjenom spomenutog modela monoatomnog lanca izračunati frekvencije modova višeslojeva nastalih grananjem modova dvosloja, $\omega(2)$. U slučaju modova smicanja, ovisnost frekvencija o broju slojeva N dana je izrazom:

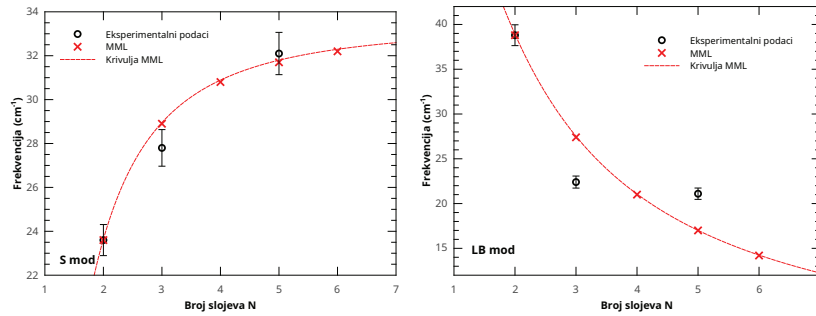
$$\omega_S = \omega_S(2) \sqrt{1 + \cos(\pi/N)}, N \geq 2, \quad (3.1)$$

gdje je $\omega_S(2)$ frekvencija S moda dvosloja te ona iznosi 23.6 cm⁻¹. Prema ovoj formuli, za trosloj bi se S mod trebao nalaziti na frekvenciji 28.9 cm⁻¹, a za četverosloj na 31.0 cm⁻¹.

Za LB modove vrijedi analogna relacija:

$$\omega_{LB} = \omega_{LB}(2)\sqrt{1 - \cos(\pi/N)}, N \geq 2, \quad (3.2)$$

gdje je $\omega_{LB}(2)$ frekvencija LB moda dvosloja te ona iznosi 38.8 cm^{-1} . Prema ovoj formuli, za trosloj LB mod bi se trebao nalaziti na frekvenciji 27.4 cm^{-1} , a za četverosloj na 21.0 cm^{-1} . Na Slici 3.5 možemo vidjeti ovisnost položaja S i LB modova MoS_2 o broju slojeva materijala.



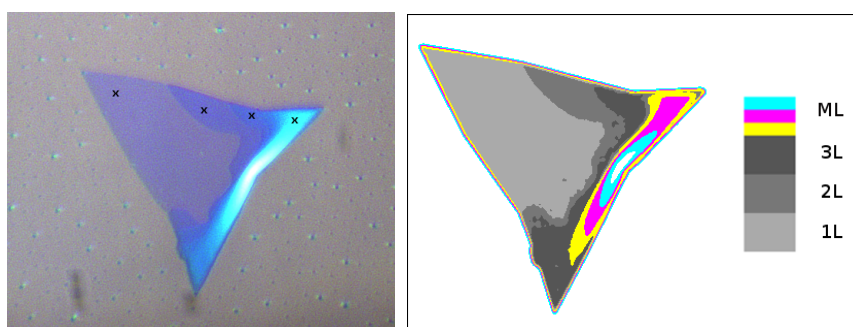
Slika 3.5: Položaji modova smicanja (lijevo) i modova disanja slojeva (desno) CVD naraštanog MoS_2 kao funkcija broja slojeva N . Crnim krugovima su označeni izmjereni eksperimentalni podaci, crvenim x znakovima su označeni položaji modova predviđeni modelom monoatomnog lanca (MML). Crvena krivulja kod S modova je jednaka funkciji $\omega_S = \omega_S(2)\sqrt{1 + \cos(\pi/N)}$, a kod LB modova ona je dana izrazom $\omega_{LB} = \omega_{LB}(2)\sqrt{1 - \cos(\pi/N)}$.

Razlog ovom neslaganju u položaju Ramanovih modova u odnosu na teorijska predviđanja je u tome što se u uzorak koji je sintetiziran CVD tehnikom unosi naprezanje koje nastaje kao rezultat razlike u koeficijentu toplinskog širenja (skupljanja) između MoS_2 i Si podloge, što rezultira značajnim kontrakcijama tijekom brzog hlađenja uzorka nakon sinteze (od temperature na kojima se uzorci naraštaju na sobnu temperaturu) [79]. Iz literature je poznato da u visokoenergetskim Ramanovim modovima dolazi do omekšavanja E_{2g}^1 moda uslijed transfera uzorka s podloge na kojoj je uzorak naraštan na neku drugu podlogu [80], [81]. U članku [80] opaža se promjena položaja E_{2g}^1 moda za $2.1 \text{ cm}^{-1}/\%$ uniaksijalnog napreznja, dok se u članku [81] opaža promjena istog moda za $4.7 \text{ cm}^{-1}/\%$ biaksijalnog napreznja. Ovaj rezultat se odnosi na mjerenja napreznja u troslojnom MoS_2 što znači da se promjena Ramanovih modova uslijed napreznja prenosi ne samo sa podloge na prvi sloj, već i na druge, gornje slojeve višeslojnog uzorka te uzrokuje pomake Ramanovih modova cijelog uzorka. S obzirom na navedeno, možemo zaključiti da je naprezanje razlog odstupanja eksperimentalno izmjerenih položaja Ramanovih modova u odnosu na rezultat koji proizlazi iz ponuđenog teorijskog modela. Dokaz da je naprezanje intrinzično CVD sintezi uzorka te

da je upravo ono razlog pomaku modova i, posljedično, neslaganju s teorijskim modelom, vidimo i u usporedbi s mjerenjima na eksfoliranom WSe₂ uzorku (Slika 3.10), gdje se opaža dobro slaganje između položaja S i LB modova s teorijskim predviđanjem.

3.2.2 Analiza naraštanog WS₂

Uzorak WS₂ dobiven CVD metodom s različitim brojem slojeva prikazan je na Slici 3.6. Na Slici 3.6 a) prikazan je optički mikrograf uzorka, dok je na Slici 3.6 b) prikazan isti uzorak u tzv. prikazu lažnih boja (eng. *false color*) da bi se naglasio optički kontrast za pojedini dio uzorka, odnosno fleke. Ramanovi spektri snimljeni na naznačenim mjestima na fleki se nalaze na Slici 3.7. U ovom slučaju riječ je o rezonantnom Raman raspršenju jer laser valne duljine 532 nm pobuđuje *apsorpcijski* B eksciton [82] te se zbog toga pojavljuje rezonantni 2LA(M) mod na $\sim 248 \text{ cm}^{-1}$.

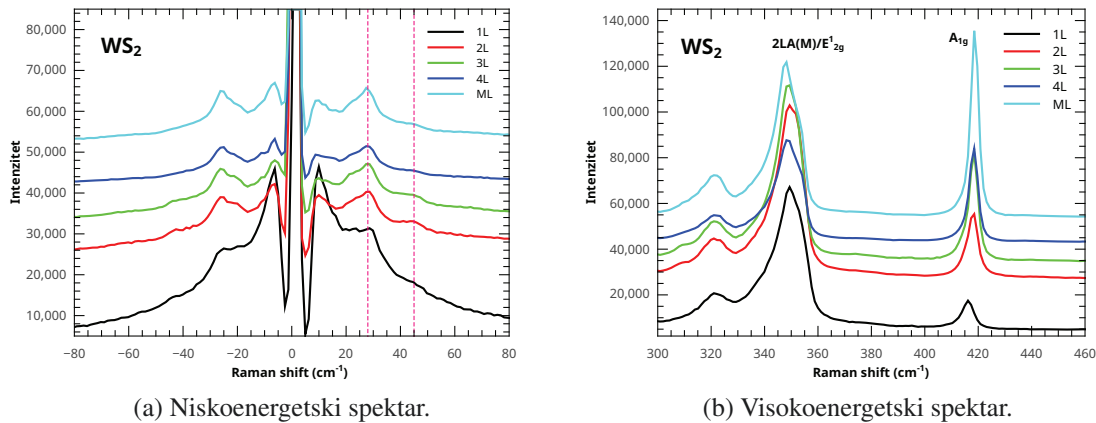


Slika 3.6: Lijevo: Optička slika CVD naraštane WS₂ fleke s različitim brojem slojeva. "X" označava položaje na uzorku gdje su se snimali Raman spektri prikazani na Slici 3.7. Desno: Obradena slika pod a) napravljena je pomoću programskog jezika *Python*. Različite boje odgovaraju različitim debljinama materijala.

Osim pomoću optičkog kontrasta, debljina fleke na pojedinim mjestima izmjerena je i AFM-om. Na Slici A.6 u Dodatku A su prikazane slike dobivene u amplitudnom modu AFM-a te odgovarajući visinski profili dijelova fleke. Izmjereni su prijelazi s monosloja na dvosloj debljine 0.862 nm te s dvosloja na trosloj debljine 0.852 nm.

U visokoenergetskom dijelu Ramanovih spektara (Slika 3.7 b)) vidljivi su $E'/E_g/E_{2g}^1$ i A'_1/A_{1g} modovi zajedno s rezonantnim 2LA(M) modom. Položaji visokofrekventnih modova su na frekvencijama 353 cm^{-1} , 416 cm^{-1} i 248 cm^{-1} što je u dobrom slaganju s rezultatima grupe O'Brien *et al.* [83]. U spomenutom radu je novi, rezonantni mod dodijeljen 2LA(M) modu. Riječ je o rezonantnom Ramanovom modu drugog reda koji nastaje zbog longitudinalnih akustičnih (LA) fonona u blizini M točke 1BZ. Rezonantna Ramanova spektroskopija se pokazala vrlo značajnom tehnikom u istraživanju ekscitonsko-fononske

interakcije u 2-D materijalima jer omogućava selektivnom primjenom pobudnih valnih dužina pojačanje određenih Ramanovih modova koji nastaju kao rezonantni doprinos, poput spomenutog 2LA(M) moda. U radu [83] dokazano je postojanje korelacije između fotoluminiscencijskog spektra uzorka i intenzitetske mape 2LA(M) i $E'/E_g/E_{2g}^1$ moda i one su u odličnoj korelaciji što ukazuje na rezonantnu prirodu interakcije lasera s uzorkom.



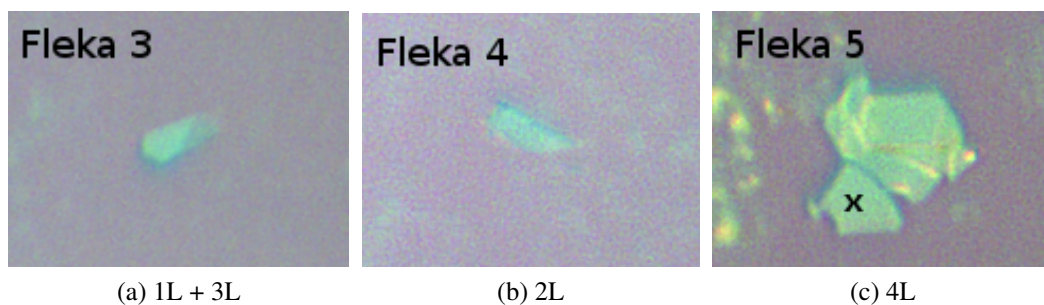
Slika 3.7: Ramanov spektar CVD naraštanog WS_2 uzorka različitih debljina. Spektari su vertikalno pomaknuti radi bolje uočljivosti. Vertikalna crta u niskoenergetskom dijelu spektra predstavlja položaje rezonantnih modova na 28 cm^{-1} i 45 cm^{-1} .

U niskofrekventnom dijelu, uočljive su tri stvari: izraženi vrh na $\sim 28\text{ cm}^{-1}$, nešto slabiji mod na $\sim 45\text{ cm}^{-1}$ (vertikalna crta na Slici 3.7 a) te nedostatak S i LB modova kakvi se pojavljuju u prethodnom uzorku MoS_2 . Ova dva moda smo u skladu s literaturom nazvali X_1 i X_2 . Niskoenergetski Ramanov mod na energiji $\sim 28\text{ cm}^{-1}$ prvi je put opažen u radu [83], gdje se taj mod pripisuje rezonantnom LA(M) modu, pozivajući se na rezultate rada [84]. Razlozi koji vode do zaključka da se uistinu radi o rezonantnom modu su: 1) činjenica da se položaj moda ne mijenja s brojem slojeva te 2) da intenzitetska optička mapa uzorka za rezonantni LA(M) mod pokazuje sličnost s fotoluminiscencijskom intenzitetskom mapom uzorka. U radu [84] istraživali su se niskoenergetski Ramanovi spektri MoS_2 laserom valne duljine 633 nm, te je opažen sličan niskoenergetski Ramanov spekter, u kojem posoji jedan izražen vrh (označen kao X mod) čiji intenzitet ne ovisi o broju slojeva materijala. Nastanak tog vrha pripisali su rezonanciji s ekscitonima. Kasnije, u radu [85] prikazani su rezultati detaljnog istraživanja nisko i visokoenergetskih Ramanovih modova u jednoslojnom i višeslojnom WS_2 koji su se ispitivali laserima različitih pobudnih valnih duljina. Osim serije S i LB modova čiji intenziteti rastu s povećanjem pobudne energije lasera, za neke specifične valne duljine (energije) lasera, kao što je 532 nm (2.33 eV) i 633 nm (1.69 eV) opaženi su

niskoenergetski Ramanovi modovi koji su označeni s X_1 i X_2 te izostanak S i LB modova. Ti se modovi dakle pojavljuju za pobudne energije lasera u blizini A i B ekscitonskih rezonancija WS_2 , ne ovise o broju slojeva (pojavljuju se i u 1L WS_2 što nije slučaj za S i LB modove), frekvencija tih modova se ne mijenja povećanjem broja slojeva te pokazuju značajnu polarizacijsku ovisnost. Prvi mod (X_1) se pojavljuje na frekvenciji od 28 cm^{-1} za rezonantnu pobudu s laserom valne duljine 532 nm i iščezava za mjerenja u realizaciji eksperimentalnog postava s ukrštenim polarizatorom i analizatorom, dok drugi mod (X_2) koji se pojavljuje na frekvenciji od 45 cm^{-1} za istu energiju pobude, ne iščezava, odnosno, ne pokazuje značajnu polarizacijsku ovisnost. U literaturi se ne nalazi više informacija o ovim rezonantnim niskoenergetskim Ramanovim modovima pa će svakako biti zanimljivo pogledati utjecaj različitih mehanizama koji mijenjaju elektronsku strukturu WS_2 , poput (foto)dopiranja, naprezanja te slaganja u heterostrukture na navedene Ramanove modove.

3.2.3 Analiza mehanički eksfoliranog WSe_2

Na Slici 3.8 su prikazani optički mikrografi uzoraka WSe_2 dobivenih metodom mehaničke eksfolijacije. Njihovi nisko- i visokoenergetski Ramanovi spektri se nalazi na Slici 3.9. Kao i u prethodnom slučaju s WS_2 , ovdje također postoji rezonantno Ramanovo raspršenje, ali u ovom slučaju riječ je o A' ekscitonu [82] koji nastaje zbog preklapanja p-orbitala Se s d-orbitalama W, kao i preklapanja orbitala susjednih slojeva u višeslojnom uzorku. A' i B' ekscitoni (tzv. vrući ekscitoni) nastaju kao posljedica cijepanja osnovnih i pobuđenih stanja A i B ekscitonskih prijelaza uslijed međuvrpčanih i unutarvrpčanih perturbacija d elektronske vrpce volframa s p-orbitalama selena [86]. Energijski razmak između A' i B' iznosi otprilike 400 meV što je u skladu s ovim pojašnjenjem. Prisutnost tih ekscitona u 1L WSe_2 ukazuje na to da cijepanje A- A' te B- B' dolazi uglavnom zbog efekata unutar vrpce.

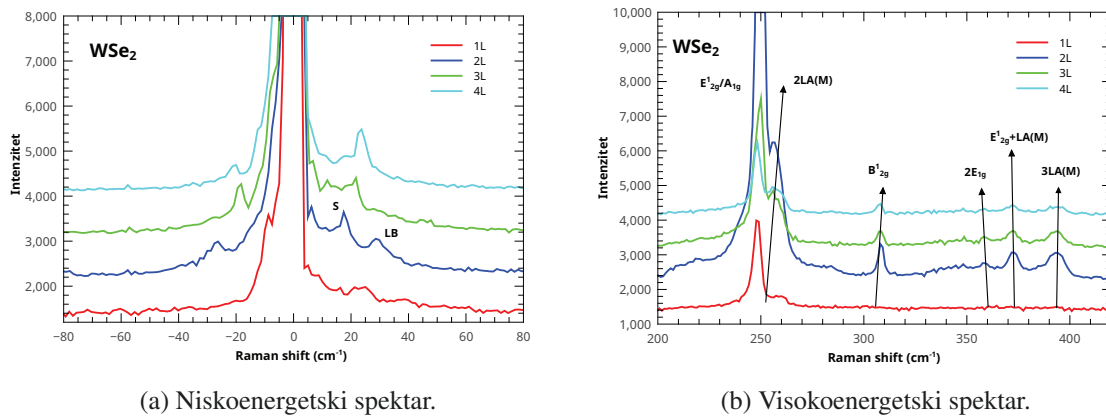


Slika 3.8: Eksfolirani uzorci WSe_2 . "X" označava položaj na uzorku gdje se snimao Raman spektar prikazan na Slici 3.9.

I u slučaju WSe_2 , kako bismo odredili debljinu uzoraka korišten je AFM te su se mjerili i

visinski profili fleka (Slika A.7, Slika A.8 i Slika A.9 u Dodatku A). Debljine uzoraka redom iznose za fleku 3, desni dio: 1.34 nm, lijevi dio: 3.94 nm, fleku 4: 2.73 nm, fleku 5: 4.09 nm, što odgovara redom jednosloju, trosloju, dvosloju i četverosloju materijala.

U prethodnom radu [42] ovom metodom su također izmjerene veće vrijednosti debljina stanjenih materijala od teorijski predviđenih. Moguća su dva razloga za takva neslaganja: 1) postoje nečistoće na podlozi preko kojih naliježe stanjeni uzorak te kada preko njih prolazi igla AFM-a ona bilježi veću debljinu materijala, 2) sama metoda mehaničke eksfolijacije uzrokuje pojavu bijelih mrlja za koje se pretpostavlja da su mjehurići zraka ili vodene pare. Zbog toga AFM nije toliko precizna metoda za mjerenje debljine stanjenih materijala, već ona služi kao komplementarna metoda Ramanovoj spektroskopiji.



(a) Niskoenergetski spektar.

(b) Visokoenergetski spektar.

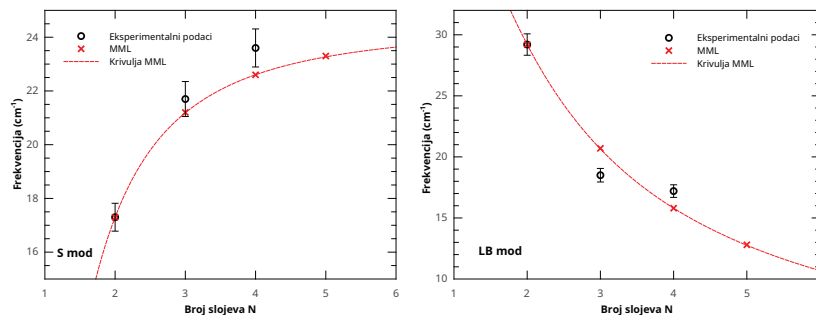
Slika 3.9: Ramanov spektar eksfoliranih WSe₂ uzoraka različitih debljina. Spektri su vertikalno pomaknuti radi bolje uočljivosti.

U visokoenergetskom dijelu Ramanovog spektra (Slika 3.9 b)) opažaju se modovi E'/E_g i A'_1/A_{1g} koji odgovaraju titranju atoma unutar i izvan ravnine su degenerirani i nalaze se na frekvenciji 250 cm^{-1} . Zbog rezonantnog Ramanovog raspršenja pojavljuje se novi mod titranja na $\sim 252\text{ cm}^{-1}$. Riječ je o 2LA(M) fononu u M točki Brillouinove zone. Njegov intenzitet se naglo poveća pri prijelazu s monosloja na dvosloj, a daljnjim povećanjem broja slojeva se ne mijenja značajno. B_{2g} mod na $\sim 310\text{ cm}^{-1}$ nije Raman aktivan u cjelovitom obliku WSe₂, ali smanjivanjem broja slojeva i promjenom simetrije kristala postaje Raman aktivan, međutim ne može se koristiti za identifikaciju broja slojeva jer razlike u intenzitetu, položaju maksimuma i širini nisu dovoljno drastične kao što je slučaj s niskoenergetskim modovima. Zanimljivo je da se najveći intenzitet ovog moda postiže za 2L, uslijed povećane interakcije između slojeva koja je povoljna za 2H-politip. U frekvencijskom području između $380\text{ i }400\text{ cm}^{-1}$ pojavljuju se dva rezonantna Ramanova moda koja se pripisuju pobuđenjima

rezonantnog longitudinalnog akustičkog moda LA(M) s E_{2g}^1 modom te višem, trećem harmoniku LA(M). Samo povećanje Ramanovog signala uslijed rezonantne interakcije s vrućim ekscitonom A' pruža informaciju o jakosti elektron-fononskog vezanja u TMD, koja se ne može dobiti iz apsorpcijskih ili PL mjerenja [87].

U niskoenergetskom dijelu Ramanovog spektra (Slika 3.9 a)), kao i u slučaju MoS₂ frekvencija S moda se povećava s povećanjem broja slojeva, dok se frekvencija LB moda smanjuje. U slučaju 2L WSe₂ frekvencije niskoenergetskih Ramanovih modova iznose 29.2 cm⁻¹ (LB mod) i 17.3 cm⁻¹ (S mod) te imaju širinu 8.0 cm⁻¹ i 7.0 cm⁻¹ što je u skladu s [48]. Za 3L WSe₂ opažaju se dva frekvencijski bliska vrha koja se nalaze na 18.5 cm⁻¹ (LB mod) i 21.7 cm⁻¹ (S mod) sa širinama 7.8 cm⁻¹ i 2 cm⁻¹, dok 4L WSe₂ posjeduje modove na frekvencijama 17.2 cm⁻¹ (LB mod) i 23.6 cm⁻¹ (S mod) sa širinama 4.9 cm⁻¹ i 4.5 cm⁻¹. Pojednostavljeni model objašnjen u poglavlju 3.2.1. za MoS₂ formulama 3.1 i 3.2 predviđa sljedeće frekvencije za LB modove: 20.7 cm⁻¹ za trosloj i 15.8 cm⁻¹ za četverosloj, dok za S modove one iznose: 21.2 cm⁻¹ za trosloj i 22.6 cm⁻¹ za četverosloj. Na Slici 3.10 možemo vidjeti ovisnost položaja S i LB modova WSe₂ o broju slojeva materijala.

Iako se, kao u slučaju s WS₂, pojavljuje rezonantno Ramanovo raspršenje, u niskoenergetskom spektru se uočavaju modovi smicanja i disanja slojeva. Razlog tomu leži u činjenici da rezonancija kod WSe₂ uključuje tzv. vrući A' eksciton, čiji je intenzitet znatno manji (100 do 1000 puta [82]), nego eksciton koji nastaje emisijom s dna vodljive vrpce, kao što je slučaj kod WS₂ za laser pobudne valne duljine od 532 nm ili kao u analognoj situaciji s MoS₂ za laserom valne duljine 633 nm. Kao rezultat te slabije rezonantne interakcije i niskoenergetski rezonantni Ramanovi modovi nemaju tako jak signal te ne zasjenjuju S i LB modove.



Slika 3.10: Položaji modova smicanja (lijevo) i modova disanja slojeva (desno) mehanički eksfoliranih WSe₂ uzoraka kao funkcija broja slojeva N . Crnim krugovima su označeni izmjereni eksperimentalni podaci, crvenim x znakovima su označeni položaji modova predviđeni modelom monoatomnog lanca (MML). Crvena krivulja kod S modova je jednaka funkciji $\omega_S = \omega_S(2) \sqrt{1 + \cos(\pi/N)}$, a kod LB modova ona je dana izrazom $\omega_{LB} = \omega_{LB}(2) \sqrt{1 - \cos(\pi/N)}$.

4 Zaključak

Cilj ovog rada bila je nadogradnja postojećeg eksperimentalnog postava kako bi se omogućilo mjerenje niskoenergetskih Ramanovih modova 2-D materijala, s perspektivom primjene u istraživanju homo- i heterostruktura slojevitih materijala - od broja i vrste slojeva, načina njihovog slaganja te interakcije. Drugim riječima, moguće je razlikovati drugačije orijentacije kristalnih rešetki materijala što Ramanovu spektroskopiju čini jedinstvenom metodom za istraživanje slojevitih 2-D materijala.

Nadogradnja eksperimentalnog postava sastojala se u primjeni tzv. notch filtera čija se realizacija temelji na tehnici volumne Braggove rešetke [65] koja omogućava značajno smanjenje (10^9 do 10^{12} puta) intenziteta laserske zrake dobivene elastičnim raspršenjem na materijalu (tzv. Rayleighova linija). Ovakav jednostavan postav omogućuje snimanje kvalitetnih spektara u frekventnom prozoru od 5 cm^{-1} s malom snagom lasera i kratkim vremenom ekspozicije. Nakon što laserska zraka prođe taj niz filtera signal se šalje u monokromator u kojem se vrši spektralna analiza i snimanje signala visoko osjetljivim detektorom.

Niskoenergetski Ramanovi modovi se nalaze ispod 100 cm^{-1} koji nastaju zbog titranja jednog sloja kao cjeline u odnosu na susjedne slojeve. U slučaju grafenskih uzoraka, sloj je jedna ravnina ugljikovih atoma, dok kod dihalogenida prijelaznih metala MX_2 pod tim terminom se smatraju tri ravnine atoma u konfiguraciji X-M-X, gdje je X halogeni element, a M prijelazni metal. U spektrima se uočavaju dva moda: mod smicanja (eng. *shear* - S) te mod disanja slojeva (eng. *layer-breathing* - LB). Mod smicanja odgovara titranju susjednih slojeva u protufazi duž ravnine prostiranja materijala, dok mod disanja slojeva odgovara međusobnom primicanju i odmicanju slojeva, duž z-osi koja je okomita na ravninu prostiranja materijala. Ovi modovi se zbog toga ne primjećuju u jednoslojnim materijalima.

U radu su se analizirali Ramanovi spektri grafitnih uzoraka dobivenih metodom mehaničke eksfolijacije te raznih dihalogenida prijelaznih metala: MoS_2 , WS_2 te WSe_2 . Dio grafitnih uzoraka je analiziran u prethodnom radu [42], kad je uspješno izoliran jednosloj grafita - grafen te jednako zanimljivi trosloj grafena. Debljine druga dva grafitna uzorka određene su pomoću mikroskopa atomskih sila - AFM te pomoću visokofrekventnih Ramanovih modova. Niskoenergetski dio Ramanovog spektra nije pokazao značajne razlike između ta četiri uzorka. Jedan od razloga zašto nije bilo promjene u niskoenergetskom dijelu Ramanovog spektra je taj što laser snažno pobuđuje Si/SiO₂ podlogu na kojoj se nalaze uzorci i ta pobuđivanja zasjenjuju slabi signal moda smicanja. On se može izmjeriti uz dalj-

nje modifikacije eksperimentalnog postava: uvođenjem polarizacijski razlučive Ramanove spektroskopije ili posebnom pripremom podloge s dobro definiranim mikronskim pukotinama koje služe za mjerenje tzv. pridržavanih uzoraka, koji zbog izostanka međudjelovanja s podlogom, pokazuju svoja intrinzična svojstva. Na ovaj način moguće je uočiti mod smicanja u grafitnim uzorcima [72].

Kod MoS_2 dobivenog tehnikom kemijske depozicije iz plinske faze niskoenergetski Ramanovi modovi omogućili su jednoznačnu karakterizaciju debljine materijala koja je potom i potvrđena korištenjem AFM. Primjenom jednostavnog modela monoatomnog lanca bilo je moguće usporediti eksperimentalno izmjerene frekvencije modova smicanja i disanja slojeva kod troslojnog i četveroslojnog MoS_2 s vrijednostima predviđenih tim modelom. Izmjerene vrijednosti frekvencija S modova trosloja i višesloja su bile u dobrom slaganju s predviđanjima tog jednostavnog modela, dok frekvencije LB modova kvantitativno odstupaju od ovog jednostavnog modela, no kvalitativno prate trend.

U slučaju naraštanog WS_2 također se nije vidjela značajna razlika u niskoenergetskom Ramanovom dijelu spektra. Uzrok tomu je pojava rezonantnog Ramanovog pobuđenja zbog toga što se pobudna energija lasera nalazi u blizini apsorpcijskog B ekscitona. Zbog toga se u visokofrekventnom dijelu spektra pojavljuje dodatni 2LA(M) mod na $\sim 248 \text{ cm}^{-1}$, a u niskofrekventnom dominiraju novi modovi koji su označeni s X_1 i X_2 te se opaža izostanak S i LB modova. Ti X modovi ne ovise o broju slojeva, frekvencija im se ne mijenja s povećanjem broja slojeva te pokazuju značajnu polarizacijsku ovisnost. Prvi mod (X_1) se pojavljuje na frekvenciji od 28 cm^{-1} za rezonantnu pobudu s laserom valne duljine 532 nm, dok se drugi mod (X_2) pojavljuje na frekvenciji od 45 cm^{-1} za istu energiju pobude. U literaturi nema dodatnih informacija o ovim rezonantnim niskoenergetskim Ramanovim modovima, što otvara mogućnost za njihova istraživanja u uvjetima izmijenjene elektronske strukture WS_2 .

Iako postoji rezonantno Ramanovo raspršenje i u WSe_2 , ono ovaj put uključuje tzv. vrući eksciton A' čiji je intenzitet znatno manji (100 do 1000 puta) od ekscitona koji nastaje emisijom s dna vodljive vrpce. Posljedica toga je pojava rezonantnih vrhova u visokoenergetskom dijelu Ramanovog spektra, dok je analizom niskoenergetskih spektara ustanovljeno da su izolirani jednosloj, dvosloj, trosloj i četverosloj WSe_2 . Eksperimentalno izmjerene frekvencije S i LB modova su u vrlo dobrom slaganju s predviđanjima jednostavnog modela monoatomnog lanca. Kao i u slučaju MoS_2 , frekvencije S moda se povećavaju s porastom broja slojeva, dok se frekvencije LB modova smanjuju. Debljine uzoraka dobivene AFM-om su bile nešto

veće od teorijski predviđenih, a razlozi tomu su postojanje nečistoća na podlozi te mjerhurići zraka ili vode koji nastaju samim procesom mehaničke eksfolijacije.

Kroz ovaj rad pokazali smo ne samo rezultate realizacije eksperimentalnog postava za mjerenje niskoenergetskih Ramanovih modova, već smo proveli mjerenja Ramanovih spektara dostupnih različitih 2-D materijala, čija svojstva želimo i dalje istraživati. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima provedenih u drugim istraživačkim grupama, što pokazuje funkcionalnost modificiranog eksperimentalnog postava za mjerenje niskoenergetskih Ramanovih modova. Niskoenergetski Ramanovi spektri mogu se koristiti ne samo za mjerenje i određivanje vrste i broja slojeva različitih 2-D materijala (pri čemu dobiveni rezultati mjerenja daju uglavnom točnije i pouzdanije rezultate od npr. komplementarne AFM tehnike), već i u istraživanju heterostruktura koje uključuju njihove kombinacije, gdje će Ramanova spektroskopija niskoenergetskih modova imati središnju ulogu u razumijevanju i povezivanju tih materijala s njihovim sastavom, načinom slaganja i vezanja slojeva.

Dodaci

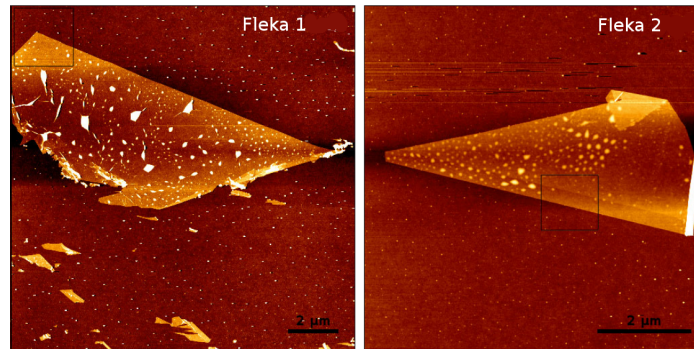
Dodatak A Određivanje visine uzoraka pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM)

Za mjerenje debljine atomskih slojeva koristili smo mikroskop atomskih sila (eng. *atomic force microscope* - AFM) NanoWizard 4 [88]. NanoWizard 4 je svestrani instrument koji može brzo pretraživati velika područja uzorka u vrlo visokoj rezoluciji te uz osiguran optički pristup uzorku ima mogućnost kombiniranja pretražnih metoda s metodama optičke karakterizacije. Mikroskop može raditi u različitim naprednim modovima koji osiguravaju snimanje ne samo topografije, već i niza drugih fizikalnih i kemijskih svojstava (npr. vodljivosti, površinskog potencijala ili elektronske strukture) koji su važni za cjeloviti opis 2-D materijala. Skenirajuća tehnika, poput AFM-a, smatra se vrlo korisnom metode za određivanje broja slojeva na brz i neinvanzivan način.

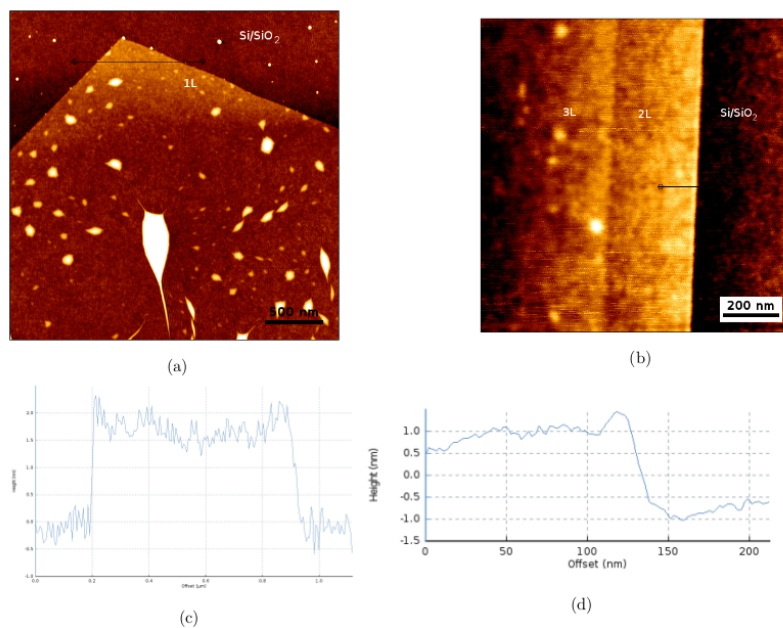
A.1 Eksfolirani grafit

Grafitni uzorci prikazani na Slici 3.1 a) i b) smo snimali i AFM skenirajućom tehnikom pri čemu se koristila AFM igla proizvođača Nanosensors model PPP-FM-AuD, a parametar naliježanja igle na podlogu je iznosio 65% u odnosu na amplitudu slobodnog rada kantilevera. Dobivena slika u amplitudnom modu za grafenske fleke 1 i 2 na Slici 3.1. prikazane su na Slici A.1. Ovakve slike omogućavaju detaljniji uvid u strukturu samih uzoraka. Bijele strukture koje se pojavljuju na AFM slici jednoslojnog grafena odgovaraju mjehurićima zraka ili vode koje se nalaze na površini podloge Si/SiO₂ preko koje naliježe sloj grafena pri čemu nastaju tipični nabori na samom materijalu koji rezultiraju povećanom amplitudom AFM signala. Takve su konture manje izražene na debljem uzorku.

Rezultati mjerenja debljine AFM-om fleke 1 i fleke 2 su prikazani na Slici A.2 c) i d). Slika također prikazuje naznačene dijelove grafenske fleke prikazane na Slici A.1 te linijski profil za naznačeni dio. Visinska razlika između slojeva i podloge izmjerena "tapping" modom AFM-a je prikazana na Slici A.2 c) i d). Dobivena visina fleke 1 (1L) je 2 nm. Ovo upućuje da je visina na tom dijelu uzorka modificirana: 1) površinom podloge koja je kontaminirana nečistoćama, što uzrokuje veću debljinu mjerenog uzorka od dosad najpreciznije izmjerene vrijednosti od 0.37 nm [89]; 2) činjenicom da grafen može adsorbirati vodenu



Slika A.1: AFM slika snimana u amplitudnom modu 1L (lijevo) i 3L (desno) grafena . Naznačeni kvadratići odgovaraju području pretraživanja fleke u većoj rezoluciji radi određivanja visine uzorka (vidi Sliku A.2).

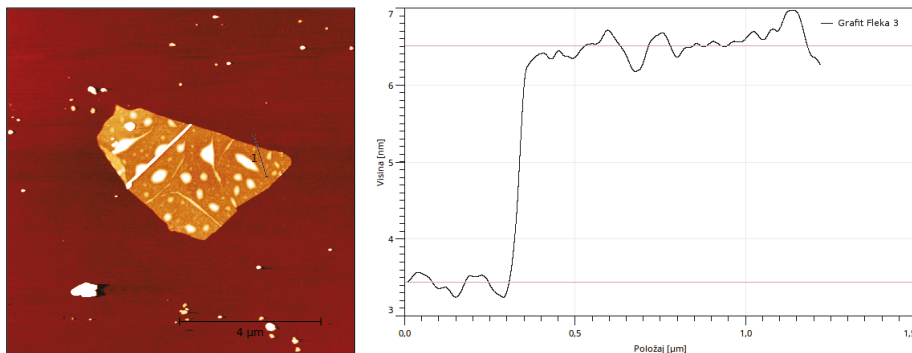


Slika A.2: Na Slici a) uvećani prikaz kvadrata s fleke 1 označenog na Slici A.1, pod b) uvećani prikaz kvadrata s fleke 2 označenog na Slici A.1. Pod c) linijski profil grafena označen horizontalnom crtom na Slici A.2 a), pod d) linijski profil dvosloja grafena oznažen horizontalnom crtom na Slici A.2 b).

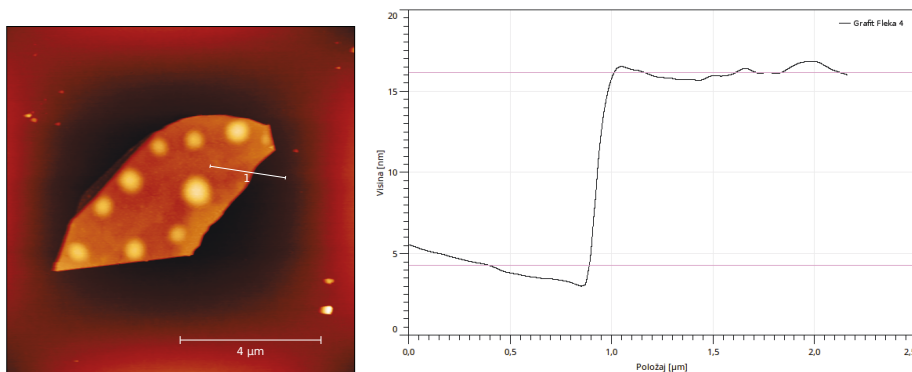
paru iz zraka te se na taj način stvori tanki film preko njega, mijenjajući mu debljinu. Visina dvosloja prikazanog na Slici A.2 iznosi 2 nm, što je puno bliže teorijskoj vrijednosti. Treći se sloj nazire kao dodatna struktura na AFM slici. Očito je da ova tehnika nije tako precizna kao Raman spektroskopija u određivanju atomski tankih slojeva.

Grafitna fleka prikazana na Slici 3.1 c) mjerena je u AFM amplitudnom modu i dobivena slika zajedno s visinskim profilom naznačenog dijela prikazana je na Slici A.3. Izmjerena debljina fleke je 3.07 nm što odgovara minimalno četverosloju materijala. Treba se uzeti u obzir da je riječ o mehanički eksfoliranom uzorku čije debljine mjerene ovom tehnikom uvijek daju veće rezultate od onih predviđenih teorijom.

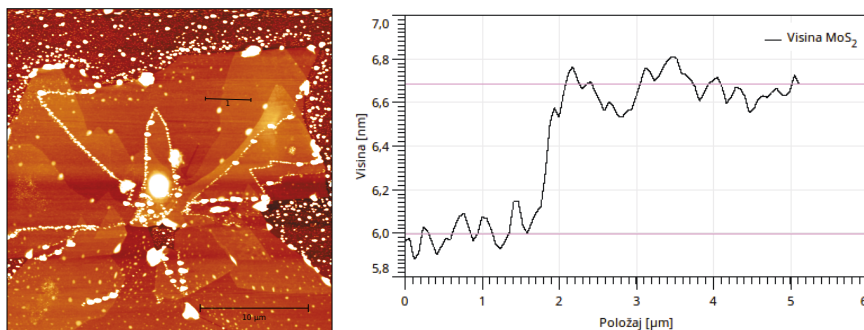
Za grafitnu fleku prikazanu na Slici 3.1 d) dobivena AFM slika u amplitudnom modu zajedno s visinskim profilom naznačenog dijela prikazana je na Slici A.4. Izmjerena debljina fleke je 11.86 nm što možemo pripisati cjelovitom 3-D kristalu grafita.



Slika A.3: Lijevo: Slika eksfoliranog grafitnog uzorka (Fleka 3) snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profil naznačenog dijela na slici a).



Slika A.4: Lijevo: Slika eksfoliranog grafitnog uzorka (Fleka 4) snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profil naznačenog dijela na slici a).

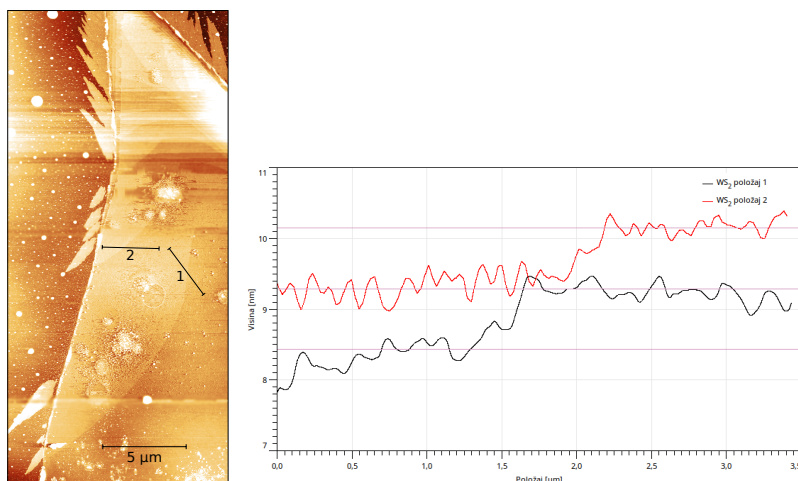


Slika A.5: Lijevo: Slika CVD naraštanog MoS₂ uzorka snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profil naznačenog dijela na slici a).

A.2 Dihalkogenidi prijelaznih metala

Dobivena slika u amplitudnom modu za MoS₂ fleku prikazana je na Slici A.5 zajedno s visinskim profilom naznačenog dijela na Slici A.5 a). Izmjereni prijelaz s dvosloja materijala iznosi 0.688 nm, što odgovara debljini jednog sloja materijala. Dakle, naznačeni dio uzorka prikazuje prijelaz iz dvosloja na trosloj.

Dobivena slika u amplitudnom modu za WS₂ fleku prikazana je na Slici A.6 zajedno s visinskim profilima naznačenih dijelova na Slici A.6 a). Izmjereni prijelaz s jednosloja materijala iznosi 0.862 nm, što odgovara debljini jednog sloja materijala. Dakle, prvi naznačeni dio uzorka prikazuje prijelaz iz jednosloja na dvosloj. Drugi naznačeni dio uzorka ima debljinu 0.852 nm, što znači da je riječ o prijelazu s dvosloja na trosloj WS₂.



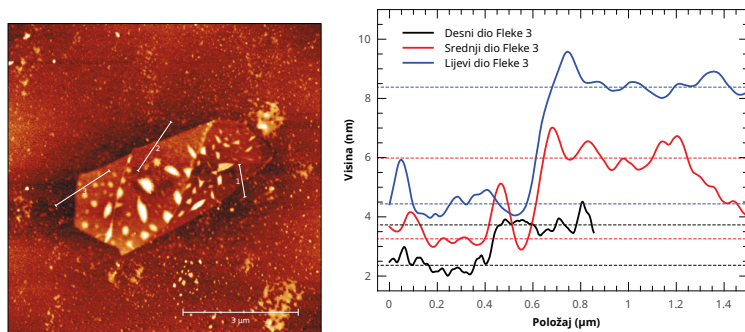
Slika A.6: Lijevo: Slika CVD naraštanog WS₂ uzorka snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profili naznačenih dijelova na slici a).

Dobivena slika u amplitudnom modu za mehanički eksfoliranu fleku 3 WSe₂ prikazana je na Slici A.7 zajedno s visinskim profilima naznačenih dijelova na Slici A.7 a). Desni dio fleke 3 ima debljinu 1.34 nm, što je više od monosloja materijala. Budući da je riječ o eksfoliranom uzorku i budući da je vidljivo mnogo nečistoća na podlozi, može se pretpostaviti da je riječ o jednoslojnom materijalu. Srednji dio fleke 3 ima debljinu od 2.73 nm, što bi moglo odgovarati visini dvosloja, dok lijevi dio fleke 3 ima debljinu 3.94 nm što odgovara minimalno trosloju WSe₂.

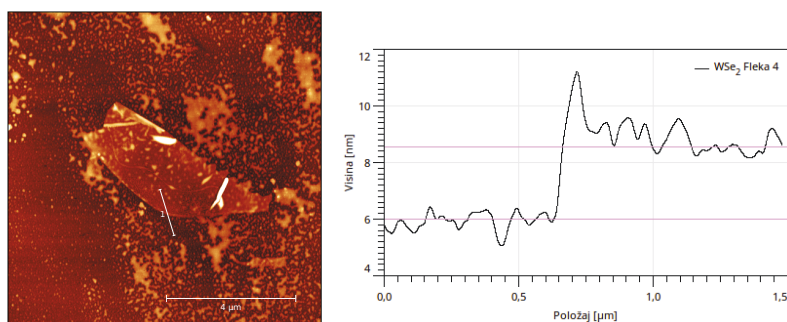
Dobivena slika u amplitudnom modu za mehanički eksfoliranu fleku 4 WSe₂ prikazana je na Slici A.8 zajedno s visinskim profilima naznačenih dijelova na Slici A.8 a). Debljina naznačenog dijela iznosi 2.55 nm, što u usporedbi sa srednjim dijelom fleke 3 odgovara dvosloju materijala.

Dobivena slika u amplitudnom modu za mehanički eksfoliranu fleku 5 WSe₂ prikazana

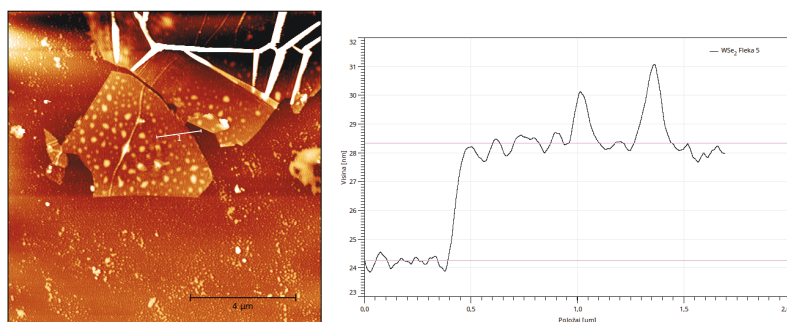
je na Slici A.9 zajedno s visinskim profilima naznačenih dijelova na Slici A.9 a). Debljina naznačenog dijela iznosi 4.09 nm, što je više od lijevog dijela fleke 3. Možemo pretpostaviti da je riječ o minimalno četverosloju WSe_2 .



Slika A.7: Lijevo: Slika mehanički eksfoliranog WSe_2 uzorka (Fleka 3) snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profili naznačenih dijelova na slici a). Profili su vertikalno pomaknuti radi bolje vidljivosti.



Slika A.8: Lijevo: Slika mehanički eksfoliranog WSe_2 uzorka (Fleka 4) snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profil naznačenog dijela na slici a).



Slika A.9: Lijevo: Slika mehanički eksfoliranog WSe_2 uzorka (Fleka 5) snimljena pomoću AFM-a. Desno: Visinski profil naznačenog dijela na slici a).

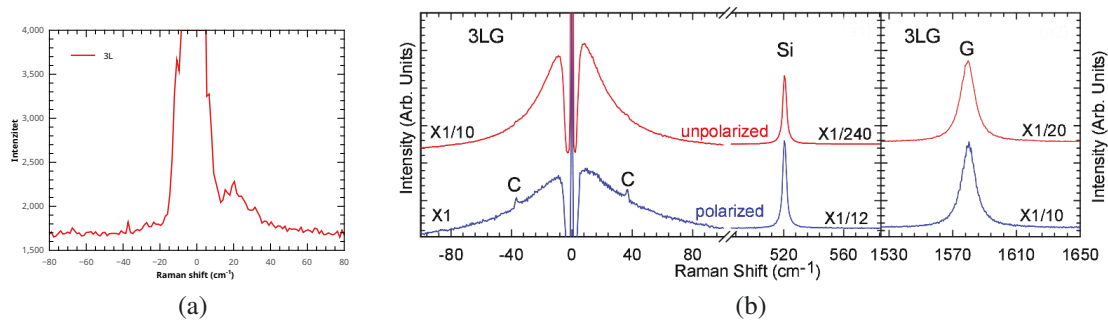
Dodatak B Opis algoritma korištenog za obradu optičkih slika naraštanih uzoraka MoS₂ i WS₂

Algoritam obrađuje zadanu sliku na način da je prvo pretvori u crno-bijelu i zatim primjenjuje Gaussov filtar za zamućivanje. Nakon toga, radi se segmentacija slike algoritmom naziva "k-means", gdje je k proizvoljno veliki parametar pomoću kojeg se odabire na koliko različitih boja će se podijeliti početno zadana slika. Algoritam zatim pronalazi k-vrijednosti boja koje najbolje aproksimiraju sliku. Na kraju računa koliko je boja svakog piksela slike udaljena od svake k-vrijednosti i zaokružuje ju na onu k-vrijednost koja je toj boji najbliža. K-vrijednost se može shvatiti kao centar mase nekog skupa podataka (u ovom slučaju intenziteta piksela slike) te onda algoritam svaki piksel unutar tog skupa podataka aproksimira na vrijednost centra mase, odnosno na k-vrijednost slike.

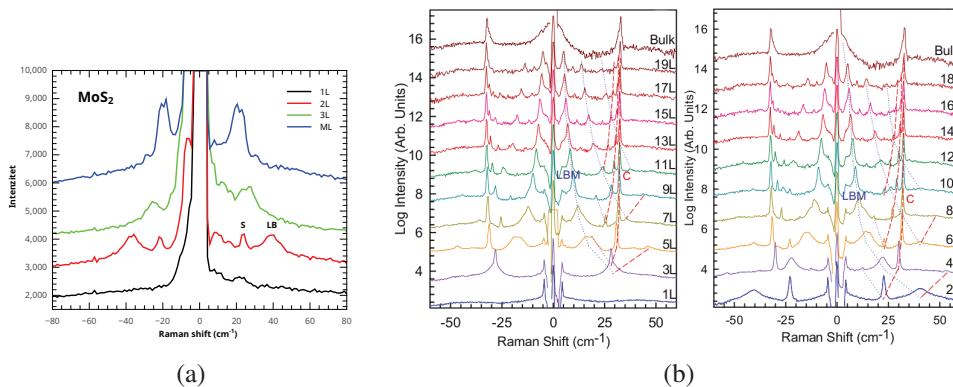
Dodatak C Usporedba dobivenih niskoenergetskih Ramanovih spektara s literaturom

Grafitni uzorci

Usporedba dobivenog niskoenergetskog Ramanovog spektra 3L grafenskog uzorka (Slika 3.1 b)) i spektra istog materijala preuzetog iz [72] prikazana je na Slici C.1. U navedenom članku spektar je dobiven polarizacijski osjetljivom Ramanovom spektroskopijom te je uočen slabi niskoenergetski Ramanov mod smicanja tzv. C mod. Na desnoj strani Slike C.1 b) prikazan je i G mod koji nije osjetljiv na polarizacijska mjerenja.



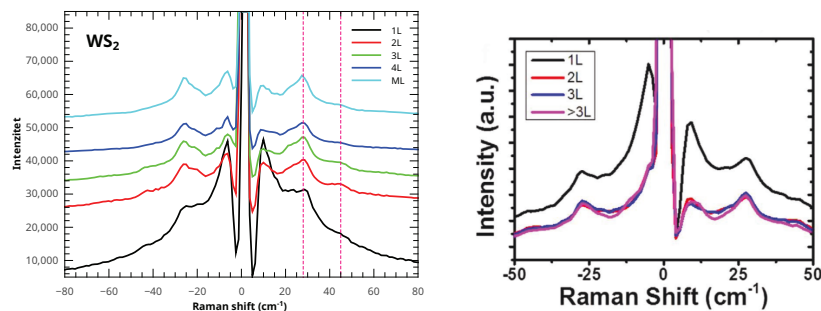
Slika C.1: Pod a) izmjereni niskoenergetski Ramanov spektar trosloja grafena. Pod b) Nepolarizirani (eng. *unpolarized*) i polarizirani (eng. *polarized*) Ramanov spektar trosloja grafena na Si/SiO₂ podlozi: niskofrekventni dio (lijevo) te visokofrekventni dio (lijevo). Preuzeto iz [72].



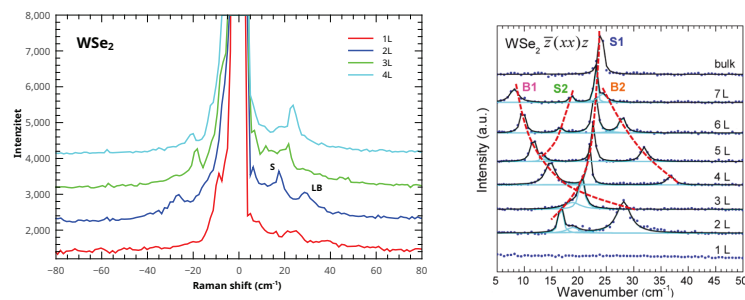
Slika C.2: Pod a) izmjereni niskoenergetski Ramanov spektar CVD naraštanog MoS₂. Pod b) Niskoenergetski Ramanovi spektri neparnog (lijevo) i parnog (desno) broja slojeva MoS₂. Crtkane krivulje pokazuju kako se položaji modova disanja slojeva (LBM) te modova smicanja (C) mijenjaju u ovisnosti o broju slojeva materijala. Preuzeto iz [75].

Dihalkogenidi prijelaznih metala

Usporedba izmjerenog niskoenergetskog Ramanovog spektra CVD naraštanog MoS₂ uzorka (Slika 3.3.) i spektra istog materijala preuzetog iz [75] prikazana je na Slici C.2. Ramanov spektar u navedenom radu je podijeljen na dva dijela: spektar materijala s neparnim (lijevi dio Slike C.2 b)) i parnim (desni dio Slike C.2 b)) brojem slojeva jer oni imaju različitu simetriju. Spektar cjelovitog 3-D kristala (eng. *bulk*) stavljen je u obje slike jer cjeloviti 3-D kristal nema istu simetriju kao stanjeni uzorak. Usporedba izmjerenog niskoenergetskog Ramanovog spektra CVD naraštanog WS₂ uzorka (Slika 3.6.) i spektra istog materijala preuzetog iz [83] prikazana je na Slici C.3. Riječ je o rezonantnom Ramanovom raspršenju koje zasjenjuje niskoenergetske modove smicanja i disanja slojeva. Opažaju se rezonantni X₁ i X₂ modovi na 28 cm⁻¹ i 45 cm⁻¹ čiji položaj i oblik ne ovise o broju slojeva materijala. Usporedba izmjerenih niskoenergetskih Ramanovih spektara mehanički eksfoliranih WSe₂ uzoraka (Slika 3.8.) i spektra istog materijala preuzetog iz [48] prikazana je na Slici C.4. Zbog slabijeg rezonantnog Ramanovog raspršenja, modovi smicanja i disanja slojeva nisu potisnuti, kao što je slučaj s WS₂.



Slika C.3: Niskoenergetski Ramanov spektar CVD naraštanog WS₂, lijevo: izmjeren u Laboratoriju za lasersku mikroskopiju Instituta za fiziku, desno: preuzet iz [83].



Slika C.4: Lijevo: izmjereni niskoenergetski Ramanovi spektri mehanički eksfoliranih WSe₂ uzoraka. Desno: Niskoenergetski Ramanovi modovi WSe₂ različitih debljina preuzet iz [48]. Snimljen je u $\bar{z}(xx)z$ polarizacijskoj konfiguraciji. Crvena krivulja je vodilja oku koja pokazuje ovisnost položaja niskoenergetskih modova o broju slojeva materijala.

Literatura

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306, 666669, 2004.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys., 2009, 81, 109-162.
- [3] N. M. R. Peres. *Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction*. Rev. Mod. Phys., 2010, 82, 2673-2700
- [4] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi. *Electronic transport in two-dimensional graphene*. Rev. Mod. Phys., 2011, 83, 407-470
- [5] M. S. Fuhrer, C. N. Lau, A. H. MacDonald. *Graphene: Materially Better Carbon*. MRS Bulletin, 2010, 35, 289-295
- [6] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari. *Graphene Photonics and Optoelectronics*. Nat. Photon., 2010, 4, 611-622
- [7] Kanakia, S; Toussaint, J. D.; Chowdhury, S. M.; Lalwani, G; Tembulkar, T; Button, T; Shroyer, K. R.; Moore, W; Sitharaman, B., *Physicochemical characterization of a novel graphene-based magnetic resonance imaging contrast agent*, International Journal of Nanomedicine. 8: 2821–33, 2013.
- [8] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff. *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Lett. 8 (10): 3498–502, 2008.
- [9] Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan, H. Zhang. *Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications*. Advanced Energy Materials 4(1):1-19, 2014.
- [10] Tanmoy Das et al. *Graphene-based flexible and wearable electronics*. J. Semicond. 39 011007, 2018.
- [11] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang. *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*. Nature, 459(7248): 820-823, 2009.

- [12] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. 98, 206805, 2007.
- [13] C. Berger et al. *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route Toward Graphene-Based Nanoelectronics*. J. Phys. Chem. B 108, 19912, 2004.
- [14] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. *Substrate-Induced Bandgap Opening in Epitaxial Graphene*. Nature Mater. 6, 770, 2007.
- [15] J.S. Ross, H. Yu, N.J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, X. Xu. *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*. Nature Communications volume 4, Article number: 1474, 2013.
- [16] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov. *Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films*. Science: Vol. 340, Issue 6138, pp. 1311-1314, 2013.
- [17] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*. Adv. Phys. 60 413–550, 2011.
- [18] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. New York: Wiley, 2011.
- [19] R. Roldán, A. Castellanos-Gomez, E. Cappelluti, F. Guinea. *Strain engineering in semiconducting 2D crystals*. J. Phys.: Condens. Matter 27 313201, 2015.
- [20] A.C. Ferrari, D.M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano 8, 235–246, 2013.
- [21] J.N. Fuchs, M.O. Goerbig: Introduction to the Physical Properties of Graphene http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf, 23.5.2019.
- [22] M. Chhowalla, et al. *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*. Nature Chem. 5, 263–275, 2013.

- [23] C. Ataca, H. Sahin, S. J. Ciraci. *Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure* Phys. Chem. C, 116, 8983, 2012.
- [24] F. Mooshammer. *Twisted-induces tuning of interlayer coupling in MoS₂/WSe₂ heterostructures*, 2015.
- [25] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone, Z. L. Wang. *Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics*. Nature volume 514, pages 470–474, 2014.
- [26] H. Zhu, Y. Wang, J. Xiao, M. Liu, S. Xiong, Z. J. Wong, Z. Ye, Y. Ye, X. Yin, X. Zhang. *Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS₂*. Nature Nanotechnology volume 10, pages 151–155, 2015.
- [27] I. Batistić. *Predavanja iz kolegija Fizika čvrstog stanja 1 i 2 - Metali*. http://grdelin.phy.hr/~ivo/Nastava/Fizika_Cvrstog_Stanja/index.php, 22.6.2019.
- [28] M. I. Katsnelson: Graphene: carbon in two dimensions
http://www.kmk.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Additional_reading/Graphene.pdf, 24.5.2019.
- [29] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang. *Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂*. Nano Letters, 10(4):1271–1275
- [30] Z. Y. Zhu. *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 84(15):153402, 2011.
- [31] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, V. Fal. *k.p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*. 2D Materials, 2(4):49501, 2015.
- [32] L. Liang, J. Zhang, B. G. Sumpter, Q. H. Tan, P. H. Tan, V. Meunier. *Low-Frequency Shear and Layer-Breathing Modes in Raman Scattering of Two-Dimensional Materials*, ACS Nano 2017,11,12,11777-11802, 2017.

- [33] L. Fang, X. Hejun, W. Xing, W. Chaolun, L. Chen, Z. Jian. *Raman spectroscopy characterization of two-dimensional materials*, Chinese Physics B, 27 (3): 037802, 2018.
- [34] S. Reich, C. Thomsen. *Raman spectroscopy of graphite*. Philos. Trans. R. Soc., A, 362, 2271–2288, 2004.
- [35] K. Mani, R. Ramani. *Lattice Dynamics of Graphite*. Phys. Status Solidi B, 61, 659–668, 1974.
- [36] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene*. Phys. Rep., 473, 51–87, 2009.
- [37] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan. *Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices*. Chem.Soc.Rev., 47, 1822-1873, 2018.
- [38] R. J. Nemanich, G. Lucovsky, S. A. Solin. *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*. Flammarion, 1975.
- [39] C. Cong, T. Yu, R. Saito, G. F. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Raman characterization of ABA- and ABC-stacked trilayer graphene*. ACS Nano, 5, 1600–1605, 2011.
- [40] P.-H. Tan, W.-P. Han, W.-J. Zhao, Z.-H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.-F. Wang, N. Bonini, N. Marzari and N. Pugno, et al. *The shear mode of multilayer graphene*. Nat. Mater., 11, 294–300, 2012.
- [41] A.C. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Commun. 143, 47-57, 2017.
- [42] A. Senkić. *Primjena i nadogradnja eksperimentalnog postava za konfokalnu mikroskopiju 2-D materijala*. Samostalni seminar iz fizike, 2019.
- [43] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero. *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices*, Nature volume 556, pages 43–50. 2018.
- [44] J. L. Verble, T. J. Wieting. *Lattice Mode Degeneracy in MoS₂ and Other Layer Compounds*. Phys. Rev. Lett., 1970, 25, 362–365

- [45] C. Ataca, M. Topsakal, E. Akturk, S. Ciraci. *A Comparative Study of Lattice Dynamics of Three- and Two-Dimensional MoS₂*. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 16354–16361
- [46] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jianga, P.-H. Tan. *Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multi-layer to bulk material*. Chem.Soc.Rev., 44, 2757-2785, 2015.
- [47] S. J. Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt and J. C. Irwin. *Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1991, 44, 3955–3962.
- [48] Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, Q. H. Xiong. *Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂*. Nano Lett., 2013, 13, 1007–1015.
- [49] C. Qin, Y. Gao, Z. Qiao, L. Xiao, S. Jia. *Atomic-Layered MoS₂ as a Tunable Optical Platform*. Advanced Optical Materials, 4(10):1429–1456, 2016. 1.10
- [50] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz. *Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂*. Physical Review Letters, 113(7):076802, aug 2014. 1.6.1, 1.12
- [51] B. Ganchev, N. Drummond, I. Aleiner, and V. Fal’Ko. *Three-particle complexes in two-dimensional semiconductors*. Physical Review Letters, 114(10):107401, mar 2015. 1.6.2
- [52] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102, 10451-10453, 2005.
- [53] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science 324, 13121314, 2009.
- [54] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, Science 312, 1191-1196, 2006.

- [55] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*, Science 313, 951-954, 2006.
- [56] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology 5, 574-578, 2012.
- [57] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*, Nature Nanotechnology 3, 563-568, 2008.
- [58] D. Cain, et al. *Growth mechanism of transition metal dichalcogenide monolayers: the role of self-seeding fullerene nuclei*. ACS Nano 10, 5440, 2016.
- [59] G.H. Han, et al. *Seeded growth of highly crystalline molybdenum disulphide monolayers at controlled locations*. Nat. Commun. 6, 6128, 2015.
- [60] I. Delač Marion, D. Čapeta, B. Pielić, F. Faraguna, A. Gallardo, P. Pou, B. Biel, N. Vujičić, M. Kralj. *Atomic-scale defects and electronic properties of a transferred synthesized MoS₂ monolayer*, Nanotechnology, 29, 30, 2018.
- [61] B. Radatović. *Sklopovi bazirani na slojevitim 2D materijalima i njihovim heterostrukturama*. Diplomski rad. Zagreb: PMF istraživačka fizika, 2016.
- [62] Köhler, August, *Ein neues Beleuchtungsverfahren für mikrophotographische Zwecke*, Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik, 10 (4): 433–440, 1893.
- [63] Köhler, August, *New Method of Illumination for Photomicrographical Purposes*, Journal of the Royal Microscopical Society. 14: 261–262, 1894.
- [64] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, Appl. Phys. Lett. 91, 063124, 2007.

- [65] A.L. Glebov, O. Mokhun, A. Rapaport, S. Vergnole, V. Smirnov, L. B. Glebov. *Volume Bragg Gratings as Ultra-Narrow and Multiband Optical Filters*, SPIE 8428, Micro-Optics 2012, 84280C, 2012; doi: 10.1117/12.923575.
- [66] <https://ibsen.com/technology/detector-tutorial/the-effect-of-cooling-ccd-detectors-for-spectroscopy/>, 22.6.2019.
- [67] Childres, Isaac, et al. *Raman spectroscopy of graphene and related materials*. New developments in photon and materials research 1, 2013.
- [68] W. J. Zhao, P. H. Tan, J. Zhang, J. Liu. *Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid*. Phys. Rev. B 82, 245423, 2010.
- [69] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. Nano Lett. 2010103751-758, 2010.
- [70] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters 97, 187401, 2006.
- [71] X. Yuan, R. A. Mayanovic. *An Empirical Study on Raman Peak Fitting and Its Application to Raman Quantitative Research*. Applied Spectroscopy 71, 10, 2325-2338, 2017.
- [72] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, G. Savini, A. Lombardo, A. C. Ferrari. *The shear mode of multilayer graphene*. Nature Materials volume 11, pages 294–300, 2012.
- [73] Novoselov, K. S. et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 306, 666–669, 2004.
- [74] M. Chandrasekhar, M. Cardona, E. O. Kane. *Intraband Raman scattering by free carriers in heavily doped n-Si*. Phys. Rev. B 16, 3579–3595, 1977.

- [75] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, P. H. Tan. *Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂*, Phys. Rev. B 87, 115413, 2013.
- [76] M. Ye, D. Winslow, D. Zhang, R. Pandey, Y. Yap. *Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films*. Photonics, 2(1):288–307, 2015.
- [77] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu. *Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂*. ACS Nano, 4(5):2695–2700, 2010.
- [78] Y. Y. W. Z. H. Ni, Z. X. Shena, H. M. Wang, Y. H. Wu. *Interference Enhancement of Raman Signal of Graphene*. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 043121/1-043121/3.
- [79] Z. Liu, M. Amani, S. Najmaei, Q. Xu, X. Zou, W. Zhou, T. Yu, C. Qiu, G. Birdwell, F. J. Crowne, R. Vajtai, B. I. Yakobson, Z. Xia, M. Dubey, P. M. Ajayan, J. Lou. *Strain and structure heterogeneity in MoS₂ atomic layers grown by chemical vapour deposition*. Nat. Commun., 5, 5246, 2014.
- [80] C. Rice, R. J. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, K.S. Novoselov. *Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain induced phonon shifts in monolayer MoS₂*. Phys. Rev. B 2013, 87, 081307.
- [81] Y. Y. Hui, X. F. Liu, W.J. Jie, N.Y. Chan, J. H. Hao, Y. T. Hsu, L. J. Li, W.L. Guo, S. P. Lau. *Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet*. ACS Nano 2013, 7, 7126–7131.
- [82] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda. *Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂*. ACS Nano, 7, 1, 791-797, 2013.
- [83] M. O'Brien, N. McEvoy, D. Hanlon, T. Hallam, J. N. Coleman, G. S. Duesberg. *Mapping of Low-Frequency Raman Modes in CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides: Layer Number, Stacking Orientation and Resonant Effects*, Scientific Reports, 6:19476, DOI: 10.1038/srep19476, 2016.
- [84] J.-U. Lee, J. Park, Y.-W. Son, H. Cheong. *Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS₂*. Nanoscale 7, 3229–3236, 2015.

- [85] E. del Corro, A. Botello-Méndez, Y. Gillet, A. L. Elias, H. Terrones, S. Feng, C. Fantini, Daniel Rhodes, N. Pradhan, L. Balicas, X. Gonze, J.-C. Charlier, M. Terrones, M. A. Pimenta. *Atypical Exciton–Phonon Interactions in WS₂ and WSe₂ Monolayers Revealed by Resonance Raman Spectroscopy*, Nano Lett., 16, 4, 2363-2368, 2016.
- [86] R. A. Bromley, R. B. Murray, A. D. Yoffe. *The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 5, 7, 1972.
- [87] E. del Corro, H. Terrones, A. Elias, C. Fantini, S. Feng, M. An Nguyen, T. E. Mallouk, M. Terrones, M.A. Pimenta. *Excited Excitonic States in 1L, 2L, 3L, and Bulk WSe₂ Observed by Resonant Raman Spectroscopy*. ACS Nano, 8, 9, 9629-9635, 2014.
- [88] <https://www.jpk.com/products/atomic-force-microscopy/nanowizard-4-nanoscience>, 4. 7. 2019.
- [89] H. Jussila, H. Yang, N. Granqvist, Z. Sun. *Surface plasmon resonance for characterization of large-area atomic-layer graphene film*. Optica. 3 (2): 151–158, 2016.