

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Livio Žužić

Poluvodički dvodimenzionalni WS₂:
od sinteze i karakterizacije do funkcionalizacije

Zagreb, 2024.

Ovaj rad izrađen je u Centru za napredne laserske tehnike na Institutu za fiziku u Zagrebu pod vodstvom zvs. dr. sc. Nataše Vujičić i doc. dr. sc. Vedrana Đereka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.

Sadržaj

1	Uvod u temu	1
2	Teorijski uvod	3
2.1	Dvodimenzionalni dihalogenidi prijelaznih metala	3
2.1.1	Kristalna struktura	3
2.1.2	Struktura energetske vrpce	5
2.2	Optička svojstva	6
2.2.1	Vibracije kristalne rešetke	7
2.2.2	Ekscitoni	9
2.2.3	Modifikacija optičkih svojstava	11
2.3	Kratki pregled o sintezi 2D TMD-ova	11
3	Eksperimentalni postav i tehnike	14
3.1	Kemijska depozicija para	14
3.1.1	Geometrija peći	14
3.1.2	Izbor kemikalija i priprema tekućih prekursora	15
3.1.3	Sinteza	15
3.2	Mikroskop atomske sile	16
3.3	Transmisijska elektronska mikroskopija	17
3.4	Konfokalna mikroskopija	19
3.4.1	Ramanova spektroskopija	20
3.4.2	Fotoluminiscencija	21
3.5	Optička mikroskopija	21
3.6	Modifikacija optičkih svojstava adsorpcijom organskih molekula	21
4	Rezultati i diskusija	23
4.1	Morfologija rasta	23
4.2	Optički odziv	27
4.2.1	Optički odziv jednoslojnog WS ₂	29
4.2.2	Optički odziv dvoslojnog WS ₂	34
4.3	Modifikacija optičkih svojstava	39
5	Zaključak	44

6 Sažetak	51
7 Summary	52

1 Uvod u temu

Uz razne prilike omogućene informacijskim tehnologijama, napredak i sveprisutnost elektroničkih uređaja u svakodnevnom životu vođeni su kontinuiranim smanjivanjem silicijskih tranzistora [1]. Definirajući parametar veličine tranzistora je dužina upravljačke elektrode (eng. *gate*) te, za današnje komercijalne silicijske tranzistore, ona iznosi ~ 20 nm. Smanjivanje silicijskih tranzistora ispod 5 nm nije moguće radi kvantnomehaničkih efekata tuneliranja nosioca naboja preko nametnute potencijalne barijera, disipacije topline na malim skalama te samih nesavršenosti u atomskoj strukturi kristala [1, 2]. U svrhu zaobilaska dosegnutih granica sa silicijem kao materijalom, istraživanja su se okrenula u smjeru pronalaska novih materijala i novih metoda izrade tranzistora. Tranzistori bazirani na germaniju (Ge) ili spoju silicija - germanija (SiGe) neki su od kandidata za uređaje nove generacije, dok su modifikacije primjenom naprezanja i upotreba dielektrika upravljačkih elektroda visoke relativne permitivnosti κ neki od načina poboljšanja svojstva trenutnih tranzistora. Nanostrukture i materijali niskih dimenzija posljednjih su godina privukli veliku pozornost znanstvene zajednice pošto bi omogućili novu vrstu dizajna tranzistora i implementaciju novih fizikalnih koncepata [1].

Od svih predloženih opcija, grafen se pokazao kao najperspektivnije rješenje. Zahvaljujući svojim izvanrednim mehaničkim, električnim, optičkim i transportnim svojstvima, omogućio je nova fundamentalna i primijenjena istraživanja. Za njegovo su otkriće 2010. godine A. K. Geim i K. S. Novoselov dobili Nobelovu nagradu [1, 3]. Nosioci naboja (elektroni) ponašaju su kao bezmasne Diracove čestice što, zajedno s njihovom viskom mobilnošću, omogućava opažanje raznih kvantnih efekata na sobnoj temperaturi (npr. kvantni Hallov efekt) [3, 4]. Unatoč svim prilikama koje je grafen omogućio, nedostatak zabranjenog pojasa otežava njegovu primjenu u određene svrhe, npr. izradu logičkih sklopova. Grafenski tranzistori nemaju konvencionalno "uključeno" i "isključeno" stanje (eng. *on and off state*) te se ne mogu u potpunosti "isključiti", imaju više gubitaka energije i proizvode više topline. Različitim metodama moguće je stvoriti zabranjeni pojas energija modifikacijom materijala naprezanjem, no taj korak uvodi nove komplikacije u proizvodnju te može degradirati svojstva materijala [1]. Navedeni su nedostaci potaknuli znanstvenu zajednicu u potragu za alternativnim materijalima sličnih struktura i karakteristika [1].

Dihalkogenidi prijelaznih metala (eng. *Transition-Metal Dichalcogenides*, TMDs) grupa su poluvodičkih materijala za koje se pokazalo postojanje i mogućnost sinteze u dvodimenzionalnom (2D) obliku [5]. Trodimenzionalni (3D, eng. *bulk*) oblici TMD materijala sintetizirani su i istraživani još od 1970. godine [1], no pokazalo se da se svojstva 2D oblika veoma razlikuju od svojih 3D inačica što je rezultiralo obnovljenim interesom znanstvene zajednica za ovu grupu materijala [5]. Jedna od bitnijih razlika između 3D i 2D oblika TMD materijala jest prijelaz iz poluvodiča s indirektnim energetske procijepom (3D oblik) u poluvodič s direktnim energetske procijepom od 1 do 2 eV (2D oblik) što ih čini idealnim kandidatom za optoelektroničke uređaje, fleksibilnu elektroniku i kvantne tehnologije [5]. Istraživanja su pokazala da je, korištenjem jednoslojeva MoS₂ (TMD materijal) i jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica, moguće proizvesti tranzistore s duljinom upravljačke diode od 1 nm [2]. U ovom ćemo radu promatrati drugog predstavnika TMD grupe materijala, 2D WS₂ - od sinteze i karakterizacije do funkcionalizacije.

2 Teorijski uvod

2.1 Dvodimenzionalni dihalkogenidi prijelaznih metala

Unatoč stotinama predviđenih 2D materijala, radi inherentnih problema metoda sinteze, samo je mali broj istih eksperimentalno realiziran. TMD materijali skupina su materijala slojevite strukture kemijske formule MX_2 gdje je M atom prijelaznog metala, a X halkogeni element (S ili Se), koji zauzimaju vrlo važno mjesto u grupi promotrenih 2D sustava [5, 6]. Najviše su proučavani TMD materijali koji sadrže elemente VI grupe (Mo i W) prvenstveno zbog njihove široke dostupnosti, no važnije, zato što su oni poluvodiči s direktnim energetskim procijepom [6].

Atomi su, u jednosloju TMD materijala, međusobno povezani jakim kovalentnim vezama, dok su sami slojevi međudobno povezani slabijim van der Waalsovima (vdW) vezama.

2.1.1 Kristalna struktura

Kristalna struktura TMD materijala koji sadrže elemente grupe VI nešto je kompliciranija od klasične heksagonalne strukture grafena s dva atoma u bazi. Kako bismo lakše razumjeli raspored atoma u takvim sustavima promotrit ćemo jediničnu ćeliju od kojih su sami slojevi sastavljeni.

Općenito, tranzicijski metali n -te periode karakterizirani su popunjenom ns ljuskom, djelomično popunjenom $(n-1)d$ ljuskom i praznom np ljuskom¹. Prema teoriji hibridizacije atomskih orbitala, atomi tranzicijskih metala, u kombinaciji s atomima halkogenih elemenata, mogu stvoriti d^2sp^3 hibridne atomske orbitale što vodi na šesterostruku koordiniranu geometriju kovalentnih veza između jednog atoma prijelaznog metala i šest atoma halkogenog elementa. Ovo tvori oktaedarsku strukturu s atomom prijelaznog metala u centru i atomima halkogenih elemenata u vrhovima oktaedra kao što je prikazano na Slici 2.1 [a]. U slučaju kada se ova struktura rotira na način da su tri halkogena liganda u ravnini iznad atoma prijelaznog metala, a tri ispod, dobije se trigonalna prizmatična struktura.

Atomska konfiguracija koja se dobije slaganjem oktaedarskih jediničnih ćelija u

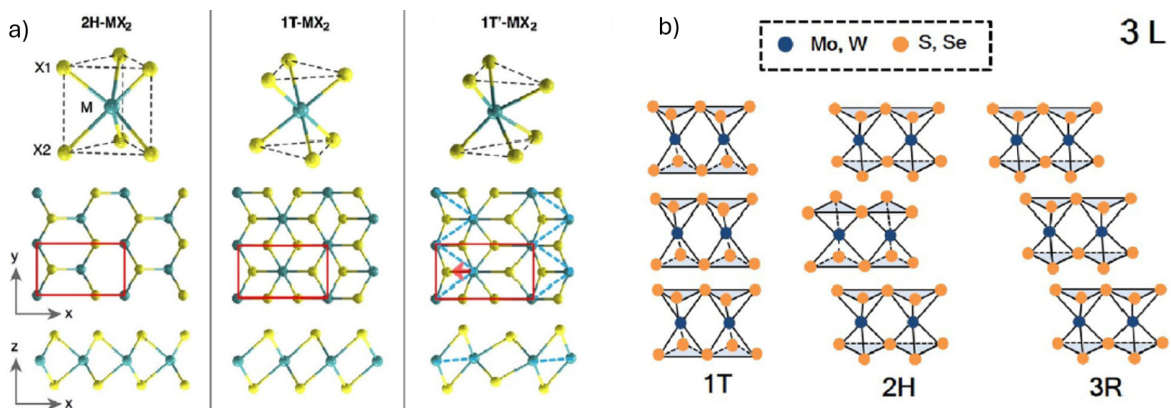
¹Treba napomenuti, s obzirom na to da su energetska stanja ns i $(n-1)d$ ljusaka relativno bliska, postoji popriličan broj iznimaka tom pravilu - bakar, krom, rodij, molibden i volfram imaju samo jedan s elektron, dok paladij nema s elektrone.

ravnini naziva se 1T-faza. Iako rijetko, moguće je da se ova faza pojavi u određenim *bulk* TMD materijalima, no pokazalo se da je ova faza općenito nestabilna za materijale koje sadrže elemente VI grupe bez nekih vanjskih stabilizacijskih faktora. Umjesto toga, kristalna se rešetka distorzira tako da smanji konfiguracijsku energiju jednosloja TMD materijala. Ovakva se atomska konfiguracija reducirane simetrije obilježava 1T'-faza² (Slika 2.1 [a]).

Daljnje se snižavanje energije atomske konfiguracije kristalne rešetke postiže rotacijom jednog halkogenog sloja 1T-faze za 180° tako da su atomi halkogenog elementa gornjeg sloja točno iznad atoma donjeg sloja. Ovo je ekvivalentno atomskoj konfiguraciji dobivenoj slaganjem trigonalnih prizmatičnih jediničnih ćelija u ravnini te se ova konfiguracija naziva 2H-faza (Slika 2.1 [a]). Treba napomenuti da je razlika energija između 1T' i 2H faze manja za teže elemente te da halkogeni elementi imaju veći efekt.

Kod slaganja više slojeva, osim 1T i 2H, postoji i 3R faza (Slika 2.1 [b]). Razlike između 2H i 3R faza počinju s dvoslojem (jednoslojevi 2H i 3R faza su isti). Osim pomaka slojeva koji se pojavljuje u oba slučaja (kojeg nema kod 1T faze), za razliku od 3R, n-ti je sloj 2H faze dodatno rotiran za 180° naspram (n-1)-og sloja.

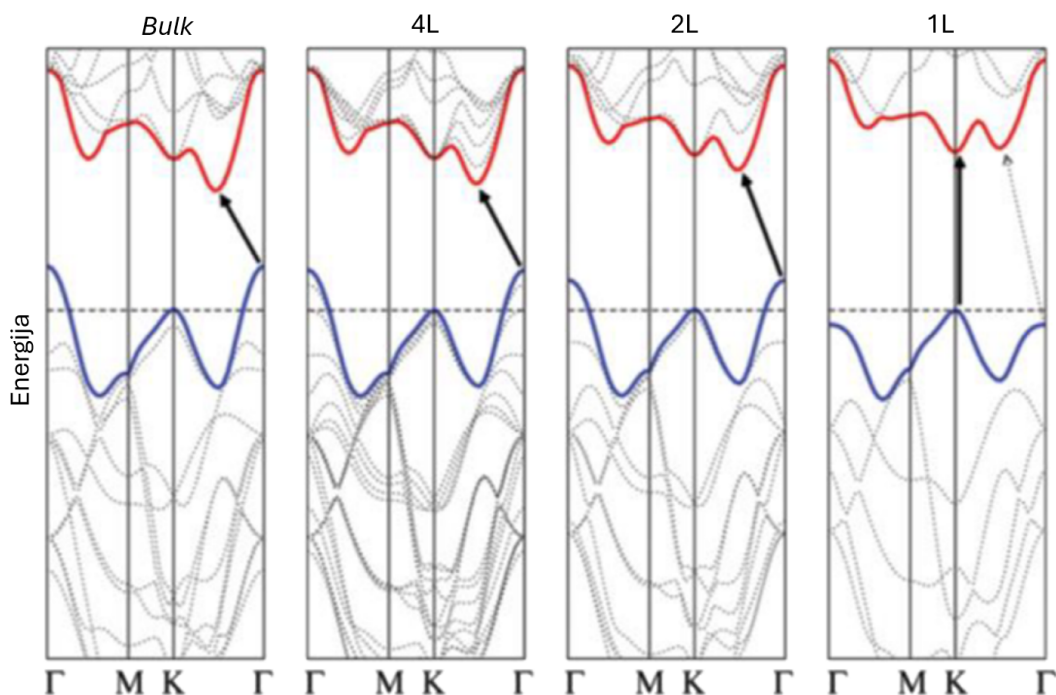
Razlika između oktaedarske i trigonalne prizmatične strukture nije samo akademske prirode. Pokazalo se da 1T polimorfi posjeduju metalna svojstva, dok su 2H polimorfi poluvodičke prirode [6, 7].



Slika 2.1: Strukturni polimorfi MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se). a) Shematski prikaz 2H, 1T i 1T' faza jednosloja MX₂. b) Usporedba troslojnog slaganja 1T, 2H i 3R faza MX₂ [8].

²Iako se smanji konfiguracijska energija jednosloja, ovo je minimalna konfiguracijska energija samo za WTe₂.

2.1.2 Struktura energetskih vrpca



Slika 2.2: Prikaz strukture energetskih vrpca TMD materijala za *bulk*, četverosloj (4L), dvosloj (2L) i jednosloj (1L) [9].

Struktura energetskih vrpca ovisi o rasporedu atoma u kristalnoj rešetci te će se, s obzirom na to da je kristalna struktura 2D TMD materijala nešto kompleksija od kristalne strukture grafena, ta kompleksnost preslikati i na strukturu energetskih vrpca. Dok je za grafen moguće dobiti općenito prihvatljiv rezultat aproksimacijom čvrste veze (eng. *Tight-Binding Approximation*, TBA) uzevši u obzir samo utjecaj prvih susjeda, za 2D TMD materijale TBA modeli sadrže puno više parametara preskoka između preklapljenih orbitala (radi kompleksnije orbitalne kompozicije energetskih vrpca i većeg broja relevantnijih orbitala u usporedbi s grafenom). To ih čini pogodnijim za numerička istraživanja nego za analitički opis promatranih fenomena.

Zahvaljujući svojoj heksagonalnoj strukturi s dva atoma u bazi (atom prijelaznog metala i atom halkogenog elementa), za jednoslojeve 2H-TMD materijala oblik 1. Brillouinove zone je također heksagonalan. Promotrimo li jednosloj (1L) na Slici 2.2, vidimo da se maksimum valentne vrpce i minimum vodljive vrpce nalaze na rubu Brillouinove zone oko točke K. Prostorna raspodjela veza u 2D TMD materijalu praćena je miješanom orbitalnom kompozicijom u energetskim vrpcama, odnosno, strukture valentne i vodljive vrpce opisane su kompozicijom d orbitala atoma prijelaznog metala i p_x i p_y orbitala halkogenog atoma, gdje dominiraju d orbitale.

Kao i svako drugo svojstvo višeslojnih materijala, struktura se vrpce mijenja u ovisnosti o broju slojeva. U slučaju 2D TMD materijala, jednoslojevi su poluvodiči s direktnim energetskeg procijepom, dok su dvosloji (i sve iznad njih) poluvodiči s indirektnim energetskeg procijepom. Promotrimo li Sliku 2.2 vidimo da, povećavanjem broja slojeva, lokalni maksimum valentne vrpce u točki Γ postane globalni maksimum te da se lokalni minimum vodljive vrpce između točke Γ i K pomakne na niže energije. Konačni je rezultat promjena iz poluvodiča s direktnim energetskeg procijepom za jednoslojeve u poluvodiče s indirektnim energetskeg procijepom *bulk* TMD materijale [6].

2.2 Optička svojstva

Poznato je da je svjetlost istovremeno elektromagnetski val i čestica. S obzirom na to, u dizajnu novih materijala i struktura određenih optičkih svojstva, potrebno uzeti u obzir valnu duljinu i energijsku skalu karakterizirajućeg elektromagnetskog vala i fotona. Valna se duljina λ za vidljivu svjetlost u vakuumu kreće od 400 nm do 700 nm te, iz Planckove relacije $E = hc/\lambda$ (gdje je h Planckova konstanta, a c brzina svjetlost), slijedi da je energija asociiranih fotona u rasponu od 1.8 eV do 3.1 eV. Općenito, jakost međuinterakcije svjetlosti i materije ovisi o nekoliko čimbenika:

- svojstvima materijala - geometriji, volumenu, elektronskoj strukturi, gustoći elektrona i kemijskoj kompoziciji
- svojstvima svjetla - frekvenciji i intenzitetu
- svojstvima konfiguracije međuinterakcije - kutu upada svjetlosti na uzorak, relativnim fazama reflektiranih/transmitiranih komponenti prilikom interakcije više tijela (npr. uzorka na supstratu) te dodatnim vanjskim uvjetima

Interakcijom svjetlosti i materije moguće je proučavati optički odziv određenog materijala što nam daje uvid u strukturu (npr. broj slojeva) i optička svojstva (npr. vibracijske modove ili širinu energetskeg procijepa) kristalne rešetke materijala kojeg želimo istražiti [10].

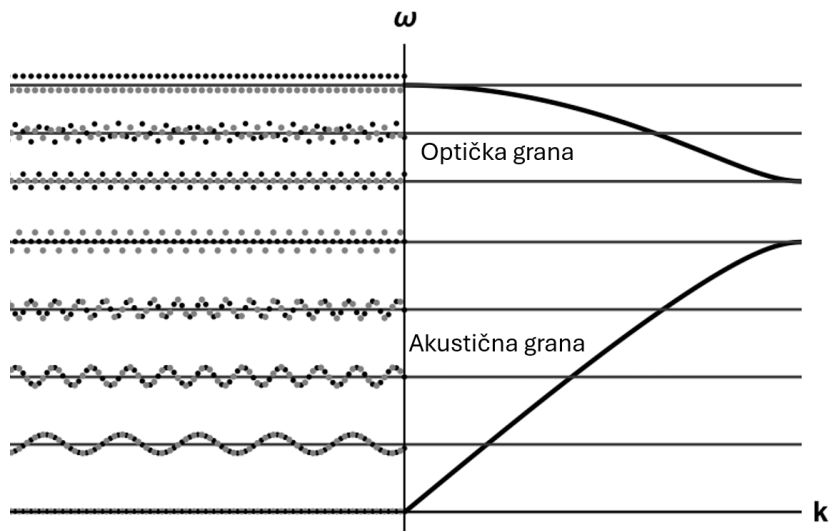
2.2.1 Vibracije kristalne rešetke

Fonon je minimalna kolektivna pobuda kristalne rešetke, odnosno kvant vibracijskih modova interagirajućih čestica.

Zamislimo li beskonačan 1D kristal kao lanac s dva atoma u bazi s masama m_1 i m_2 koje su međusobno povezane oprugama konstante elastičnosti K te udaljene za neku vrijednost a , disperzijska relacija glasi:

$$\omega_{\pm}^2(k) = K\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm K\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2(ka/2)}{m_1m_2}} \quad (2.1)$$

gdje je k valni vektor u recipročnom prostoru za koji vrijedi $k = 2\pi/\lambda$ [11]. Dobiveni su tzv. optički mod ω_+^2 , gdje se susjedni atomi gibaju u protufazi, i akustičan mod ω_-^2 , gdje se susjedni atomi gibaju u fazi (Slika 2.3). 3D kristal s $p \geq 2$ različitih atoma u bazi primitivne ćelije imat će 3 akustična moda (jedan longitudinalni i dva transverzalna akustična moda) i $3(p - 1)$ optička moda. Ovi se modovi još nazivaju i granama fononske disperzije [11].



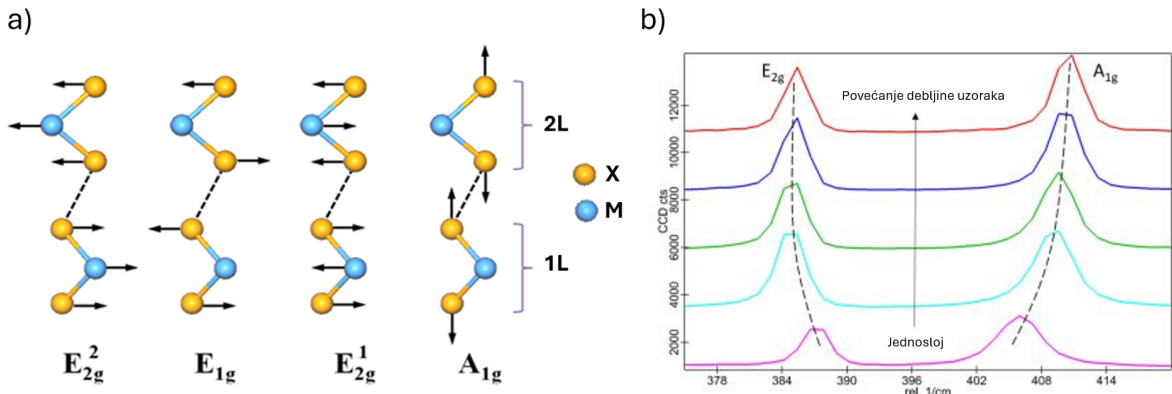
Slika 2.3: Prikaz vibracijskih modova (lijevo) i disperzije (desno) za 1D kristal s dva atoma u bazi [12].

Primitivna se ćelija jednog sloja 2H-MX_2 sastoji od 2 atoma prijelaznog metala i 4 halkogena atoma³ što vodi na 3 akustične i 15 optičkih fononskih grana. Ireducibilna reprezentacija fononskih centara Brillouinove zone 3D 2H-MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}$) glasi:

³Različito od jedinične ćelije koja sadrži 1 atom prijelaznog metala i 6 halkogenih atoma.

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2g} + E_{1g} + 2E_{1u} + E_{2u} + 2E_{2g} \quad (2.2)$$

gdje E modovi predstavljaju dvostruko degenerirane vibracijske modove unutar ravnine sloja, a A i B modovi predstavljaju vibracijske modove izvan ravnine sloja. Od navedenih se modova jedan par A_{2u} i E_{1u} svrstava pod akustične, a drugi pod infracrvene modove, B_{1u} , B_{2g}^1 , B_{2g}^2 , E_{2u} su optički neaktivni, dok su A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}^1 i E_{2g}^2 Raman aktivni modovi (Slika 2.4 [a]) [7, 13].



Slika 2.4: a) Shematski prikaz Raman aktivnih modova za jednosloj (1L) i dvosloj (2L) MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) [14]. b) Pomak u frekvenciji E_{2g}^1 i A_{1g} promjenom debljine promatranog uzorka [15].

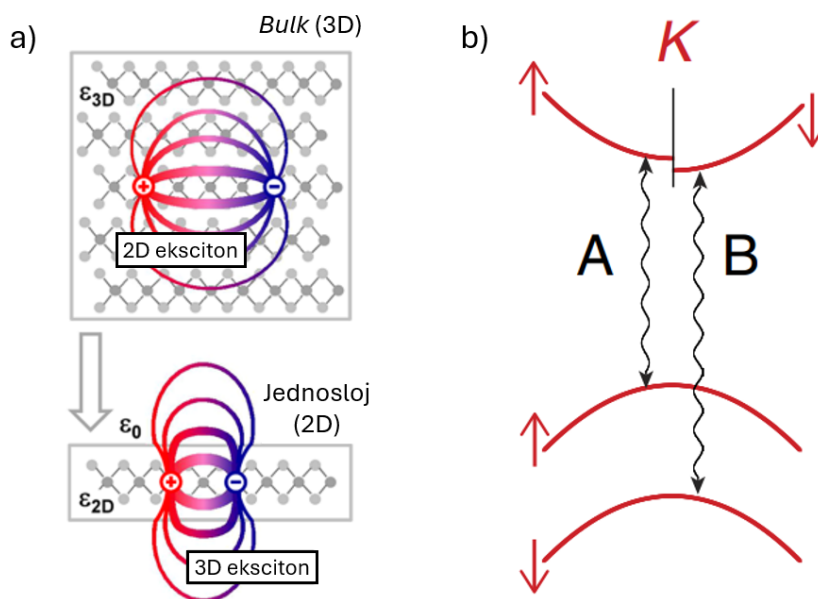
Prilikom razmatranja uzoraka različite debljine potrebno je također uzeti u obzir i razliku u simetriji uzoraka s parnim i neparnim brojem slojeva. Poznato je da, prilikom povećanja broja slojeva, A_{1g} mod ima pomak u plavo (eng. *stiffening*), dok E_{2g}^1 mod ima pomak u crveno (eng. *softening*) [7], kao što je prikazano na Slici 2.4 [b]. Pomak u plavo A_{1g} moda objašnjava se potiskivanjem vibracija izvan sloja vdW silama između slojeva, dok se pomak u crveno E_{2g}^1 objašnjava strukturalnim promjenama ili povećanjem dugodosežne Coulombove sile u interakciji između slojeva [16]. Povećanjem broja slojeva dolazi i do smanjenja pripadnih FWHM (eng. *Full-Width at Half-Maximum*) oba moda [7, 16]. Mjereći razliku frekvencija između A_{1g} i E_{2g}^1 moguće je odrediti debljinu MX₂ uzorka (do cca 6 slojeva)⁴ (Slika 2.4 [b]). Osim na debljinu uzorka, Ramanovi su modovi osjetljivi i na naprezanje (eng. *strain*) materijala⁵, utjecaj dopiranja te različite substrate na kojima su uzorci sintetizirani⁶ [16].

⁴Treba spomenuti da su Ramanovi modovi WS₂ manje osjetljivi na broj slojeva od MoS₂ [16].

⁵Kod jednosloja MoS₂ uočava se pomak u crveno E_{2g}^1 moda s povećanjem naprezanja te cijepanje vrha na dva vrha prilikom uniaksijalnog naprezanja do ~1%.

⁶Promjena se događa kod A_{1g} , dok E_{2g}^1 ostaje nepromijenjen.

2.2.2 Ekscitoni



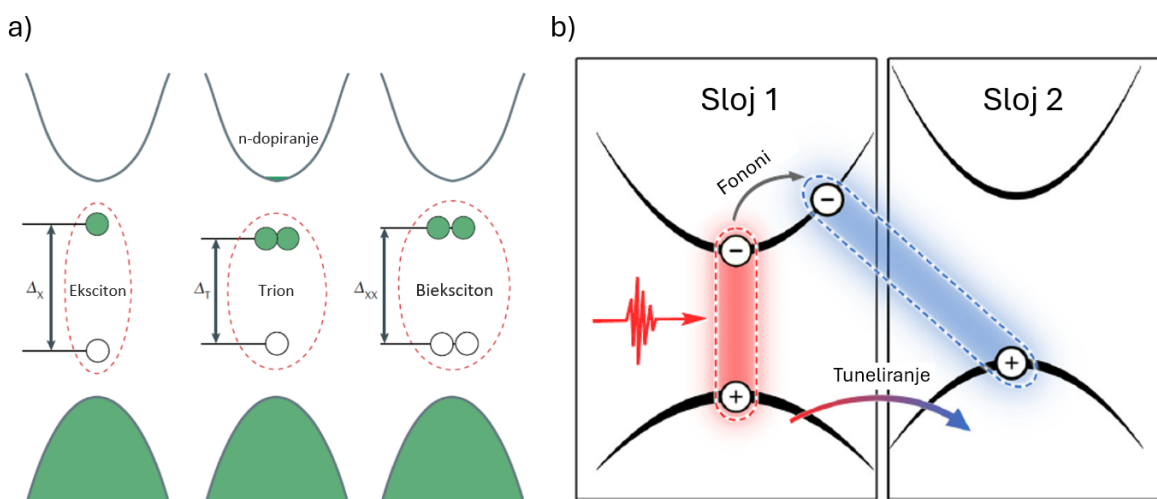
Slika 2.5: a) Prostorna reprezentacija formacije ekscitona u 3D i 2D slučaju [17]. b) Prikaz prijelaza A i B ekscitona u K točki 1. Brillouinove zone. Radi potpunosti, prikazano je i spin-orbit cijepanje vodljive vrpce, iako je ono zanemarivo u usporedbi s spin-orbit cijepanjem valentne vrpce (uz iznimke, npr. WS_2). [18].

Prilikom vanjske pobude materijala (npr. fotopobudom pomoću lasera) dolazi do prelaska elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu te stvaranja pozitivno nabijene šupljine u valentnoj vrpci. Vezano stanje koje nastane interakcijom elektrona i šupljine Coulombovom silom nazivamo eksciton. Drugim riječima, eksciton je neutralna kvazičestica koja se pojavljuje u izolatorima, poluvodičima, određenim metalima, molekulama i tekućinama te se smatra elementarnom pobudom koja može transportirati energiju bez transporta ukupnog električnog naboja [5, 19].

Ekscitoni se općenito tretiraju u dva granična slučaja: ekscitoni malog radijusa ili jako vezani ekscitoni (Frenkelovi ekscitoni), gdje su udaljenosti između elektrona i šupljina usporedive s međuatomskim udaljenostima u kristalnoj rešetci, i ekscitoni velikog radijusa ili slobodni ekscitoni (Wannier-Mott ekscitoni), gdje su relativne udaljenosti elektrona i šupljina znatno veće od međuatomskih udaljenosti. Frenkelovi se ekscitoni pojavljuju u izolatorima i molekularnim kristalima, dok se Wannier-Mott ekscitoni uglavnom opažaju kod poluvodiča [19]. Kod 2D materijala, smanjena dimenzionalnost sustava podiže energiju vezanja elektrona i šupljine što rezultira smanjenjem radijusa Wannier-Mott ekscitona. Drugim riječima, u 2D materijalima ekscitonski su efekti znatno pojačani te ih možemo uočiti i na sobnim temperaturama [17]

(Slika 2.5 [a]).

Ekscitonske emisijske linije odgovaraju rekombinaciji elektrona i šupljina, pri čemu dolazi do emitiranja fotona. Emisijske linije pripisujemo optičkoj tranziciji između najviše točke valentne vrpce i najniže točke vodljive vrpce (K-točke 1. Brillouinove zone). Uslijed spin-orbit vezanja dolazi do cijepanja obje vrpce što vodi na postojanje dva distinktna prijelaza. Emisijsku liniju pridruženu prijelazu u više stanje valentne vrpce nazivamo A eksciton, dok emisijsku liniju pridruženu prijelazu u niže stanje valentne vrpce nazivamo B eksciton (Slika 2.5 [b]). Položaji ovih ekscitona variraju ovisno o kvaliteti i debljini uzorka. Mali omjer intenziteta B/A indikator je uzorka visoke kvalitete s malim udjelom defekata [20]. Iako inače zanemarivo, kod WS_2 je cijepanje vodljive vrpce dovoljno izraženo, što zajedno s jačim cijepanjem valentne vrpce rezultira potisnućem emisije B ekscitona.



Slika 2.6: a) Shematski prikaz ekscitona, triona i biekscitona [21]. b) Shematski prikaz međuslojnog ekscitona [5].

Osim ekscitona, u 2D materijalima opažamo i druge kvazičestične pobude poput triona, biekscitona, međuslojnih ekscitona itd.

Trion je vezano stanje tri čestice. Negativno nabijeni trion sastoji se od dva elektrona i šupljine, dok se pozitivno nabijeni trion sastoji od dvije šupljine i jednog elektrona. Drugim riječima, trion možemo gledati kao vezano stanje ekscitona i elektrona/šupljine (Slika 2.6 [a]). Energija vezanja triona manja je od energije vezanja ekscitona zato što je dipol - elektron/šupljina interakcija puno slabija od interakcije elektron - šupljina. Treba napomenuti da trioni mogu biti dobar pokazatelj dopiranja samog uzorka.

Bieksiton je vezano stanje dva elektrona i dviju šupljina, odnosno, bieksiton

možemo promatrati kao vezano stanje dva ekscitona (Slika 2.6 [a]). Energija vezanja bieksitona manja je energije vezanja triona zato što je dipol - dipol interakcija slabija od dipol - elektron/šupljina interakcija [22].

U slučaju kada imamo višeslojne 2D materijale (npr. dva sloja), zahvaljujući jakoj Coulombovoj interakciji, moguća je formacija međuslojnog ekscitona gdje se elektron nalazi u jednom sloju, a šupljina u drugom, kao što je prikazano na Slici 2.6 [b]. Nakon optičke pobude ekscitona unutar jednog sloja, postoji vjerojatnost da dođe do tuneliranja elektrona ili šupljina u drugi sloj, što dovodi do formiranja međuslojnog ekscitona [5].

2.2.3 Modifikacija optičkih svojstava

Kao što je već spomenuto, 2D materijali su se pokazali kao vrlo obećavajuća grupa materijala zbog svojih odličnih optoelektroničkih svojstava. Iako izvediva, njihova je šira primjena kočena izrazitom osjetljivošću na defekte koja je rezultat njihovih inherentnih svojstava, debljini na atomskoj skali i velikoj površini [23]. To predstavlja bitan problem zato što većina korištenih tehnika za podešavanje optičkih svojstava 2D materijala uvodi razne defekte u sustav. Neovisno o tome, njihova velika površina otvara nove mogućnosti modificiranja optičkih svojstava drugačijim metodama. Jedna od njih je adsorpcija organskih molekula različitih geometrija i/ili različitih funkcionalnih grupa što predstavlja jednostavnu mogućnost podešavanja optičkih svojstava 2D materijala [24].

2.3 Kratki pregled o sintezi 2D TMD-ova

U prirodi nije moguće pronaći izolirane jednoslojeve i višeslojeve materijala. S obzirom na to, kroz godine su se razvile različite tehnike sinteze koje općenito dijele u dvije kategorije: tzv. *top down* i *bottom up*.

Top down metode sastoje se od izoliranja 2D jednoslojeva ili višeslojeva od njihovih *bulk* oblika. Postoje dvije osnovne strategije: mehanička eksfolijacija upotrebom ljepljive trake⁷ i eksfolijacija iz tekuće faze, koja se dodatno može podijeliti na metodu interkalacije litija i sonifikacije potpomognute otapalom. S obzirom na to da je većina TMD materijala dostupna u cjelovitoj, *bulk*, formi (pogotovo MoS₂, MoSe₂,

⁷Ovom je metodom prvi put sintetiziran grafen 2004. god. [3].

WS₂ i WSe₂), pokazala se mogućnost proizvodnje kvalitetnih, visoko kristaliničnih jednoslojeva veličine oko 10 μm metodom mehaničke eksfolijacije upotrebom ljepljive trake. Problem ove metode je težina povećanja proizvodnje na industrijske skale te limitiranost samog prinosa. TMD materijale moguće je još eksfolirati iz tekuće faze ultrazvučnim tretmanom uz korištenje pogodnih otapala. Ova metoda rezultira kristalnim otocima veličine oko 100 nm. Nešto bolja metoda je korištenje spojeva koji sadrže litiji koji se interkaliraju između atomskih slojeva koji se, nakon reakcije s vodom, razdvoje uslijed stvaranja plinovitog H₂. Problem eksfolijacije iz tekuće faze je što rezultira otocima malih lateralnih dimenzija (što limitira njihovu upotrebljivost u određene svrhe) i mali prinos jednoslojeva (s obzirom na to da je većina otoka višeslojna).

Bottom up pristup sastoji se kretanja od konstitutivnih elemenata u svrhu uspostave kontrolirane sinteze nanoslojeva na površini odabranog supstrata. Većina predloženih tehnika koristi jedan ili dva elementa (prijelazni metal i/ili halkogeni element) u plinovitom obliku koji se, uz pomoć inertnog plina, kontrolirano transportiraju preko odabranog supstrata. Kroz optimizaciju dinamike toka postignutu dizajnom peći i cijevi, moguće je, na homogen način, prenijeti prekursor sve do supstrata. Ovakav pristup u principu omogućava postizanje zadovoljavajuće kontrole broja slojeva i kvalitete kristala. Kemijska depozicija para (eng. *Chemical Vapor Deposition*, CVD) široko je korištena tehnika u istraživanju i sintezi različitih materijala. Često se koristi za dobivanje velike klase poluvodičkih materijala, metala, oksida i sl. na širokom rasponu različitih supstrata. Ovisno o određenom postavu, moguće je precizno kontrolirati tok transportnog plina što osigurava efektivan i homogen prijenos elemenata, jednostavnu mogućnost sinteze na velikoj skali i odličnu reproducibilnost. Depozicija atomskih slojeva (eng. *Atomic Layer Deposition*, ALD) modificirana je CVD tehnika u kojoj se dva prekursora odvojeno dovode u peć za rast. Tehnika je originalno korištena za depoziciju tankih ZnS filmova, no danas se pretežito koristi za rast različitih oksidnih materijala, konformnu depoziciju na različite nanostrukture, substrate s uzorcima, rovovske ili stupčaste strukture i sl. ALD tehnika nije raširena za sintezu 2D TMD materijala zbog nedostatka istraživanja kemijskih procesa koji se događaju prilikom ovakvog tipa sinteze. Iako postoje brojne, kompliciranije, tehnike koje nude puno veću kontrolu čistoće uzoraka i kontrolu parametara sinteze (npr. epitaksija molekularnim snopom u ultra visokom vakuumu), CVD sinteza na

atmosferskom tlaku ostaje kao jedna od najperspektivnijih tehnika sinteze 2D TMD radi svoje jednostavnosti, niske cijene te velikog prinosa uzoraka velikih lateralnih dimenzija [1]. Više o CVD bit će riječ u narednom poglavlju.

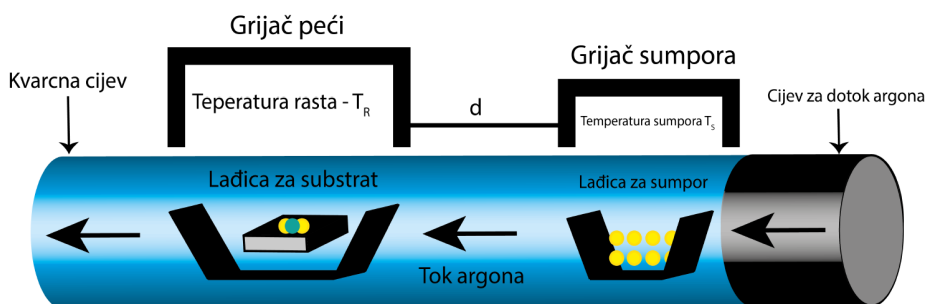
3 Eksperimentalni postav i tehnike

3.1 Kemijska depozicija para

Kao što je već spomenuto, CVD tehnika zasniva se na depoziciji konstitutivnih elemenata (reaktanata) u plinovitom obliku na odabrani supstrat. Kod sinteze 2D TMD materijala, CVD se tehnika koristi s ciljem precizne kontrole broja slojeva i kvalitete dobivenih uzoraka. Mnogi su koraci i parametri prilikom CVD sinteze međuovisni, stoga je potrebno pomno izabrati koje parametre ima smisla varirati, a koje je potrebno fiksirati.

U ovom radu promatramo 2D uzorke WS_2 sintetizirane CVD tehnikom na atmosferskom tlaku upotrebom različitih koncentracija prekursora gdje su svi ostali parametri sinteze isti. Ovaj se dio oslanja na prijašnja istraživanja utjecaja parametara sinteze na rast 2D MoS_2 uzoraka [25,26].

3.1.1 Geometrija peći



Slika 3.1: Shematski prikaz korištene CVD peći [25].

Na Slici 3.1 vidimo shematski prikaz korištenog CVD postava. Korištena je peć model tvrtke Carbolite.

Budući da se tijekom sinteze postignu vrlo visoke temperature ($850^{\circ}C$), potrebno je koristiti kvarcne cijevi i kvarcne ladice. Promjer glavne kvarcne cijevi je 20 mm. Kako bismo doveli uzorak do centra peći, gdje se nalazi zona konstantne temperature, uzorak se stavlja u ladicu koja je zavarena na manju cjevčicu na čijem se vrhu (unutar cjevčice) nalazi termočlanak. Na ovaj je način moguće mjeriti temperaturu unutar peći odmah pokraj uzorka. Izvan peći vidimo ladicu sa sumporom koja ima svoj poseban grijač i termočlanak koji su neovisni o peći. Grijač sumpora udaljen je od peći za 50 mm. Posebnu pozornost treba pridijeliti udaljenosti grijača sumpora od

peći. U slučaju da su predaleko, moguća je formacija hladne zone u dijelu kvarcne cijevi između grijača sumpora i peći, što može dovesti do kondenzacije sumporovih para i kontaminacije peći. Također, u slučaju da su preblizu, moguće je da se, konvekcijom, sumpor zagrije na višu temperaturu od zadane, što može rezultirati nekontroliranom ili neuspješnom sintezom. Željene se temperature zadaju i održavaju proporcionalno-integralno-derivacijskim (PID) regulatorom.

Kao što vidimo na Slici 3.1, cijev za dotok argona direktno je spojena na kvarcnu cijev. Smjer toka argona je takav da argon prvo nalijeće na lađicu sa sumporom te poslije na lađicu s uzorkom. Na ovaj se način pare sumpora prenesu u struji inertnog plina preko supstrata na koji je prije nanescena otopina različitih koncentracija TMD prekursora, gdje se događa sinteza željenog materijala.

3.1.2 Izbor kemikalija i priprema tekućih prekursora

Za sintezu 2D WS₂ potrebna su nam dva prekursora - izvor volframa i izvor sumpora. Relativni omjeri, koncentracije, agregatna stanja i čistoće korištenih kemikalija igraju bitnu ulogu u sintezi materijala. U ovom smo se istraživanju odlučili za tekući volframov prekursor, koji se kapa na željeni supstrat prije njegovog ubacivanja u peć, i kruti sumporov prekursor (99.9995% Alfa Aesar), koji se cijelo vrijeme nalazi u lađici unutar peći.

Za pripremu tekućeg volframovog prekursora, koristili smo deioniziranu (DI) vodu otopinu amonijevog metavolframat hidrata (AMT⁸), (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O (99.99% Sigma Aldrich), koju smo pomiješali s DI vodenom otopinom natrijevog hidroksida, NaOH (min. 99% Gram-Mol), u jednakim omjerima. AMT služi kao izvor volframa, dok prisutnost natrija iz NaOH promovira lateralni rast otoka (promotor rasta). Odlučili smo se za dvije kombinacije koncentracija, 75 ppm AMT uz 5 ppm NaOH i 100 ppm AMT uz 5 ppm NaOH, koje su pružale optimalnu gustoću, morfologiju i veličinu otoka.

3.1.3 Sinteza

Prvi je korak čišćenje supstrata argonom pod tlakom, čime uklanjamo čestice prašine i ostale krupnije nečistoće. Supstrat se zatim čisti kisikovom plazmom 10

⁸eng. *Ammonium metatungstate hydrate*.

min, čime uklanjamo potencijalne organske naslage i povećamo hidrofilnost površine supstrata (u interakciji s kisikovom plazmom površina se nabije). Drugi je korak kapanje 10 μ L prekursora odabranih koncentracija AMT i NaOH na očišćeni supstrat i sušenje na *hotplate*-u na 120°C. Povećanje hidrofilnosti površine nakon čišćenja kisikovom plazmom omogućuje uniformnije i tanje pokrivanje supstrata tekućim prekursorom. U svrhe sinteze 2D WS₂ korišten je Si/SiO₂ supstrat (Si podloga s 300 nm debelim slojem SiO₂).

Uzorak ubacujemo u već zagrijanu peć (500°C) u kojoj je konstantan tok argona (200 sccm) te puštamo da se sustav ponovno termalizira nakon otvaranja (sumpor je na sobnoj temperaturi). Nakon termalizacije slijedi *purge* od 10 min (parametri su i dalje isti), čiji je cilj čišćenje sustava od mogućih nečistoća koje su mogle ući prilikom ubacivanja uzorka i/ili nečistoća koje su ostale na uzorku. Nakon toga, temperaturu peći podižemo na 850°C, temperaturu grijača sumpora na 140°C te tok argona spuštamo na 100 sccm. U trenutku kada obje temperature dostignu zadanu vrijednost, tok argona spuštamo na 75 sccm i sustav puštamo 5 min na zadanim parametrima. Nakon 5 min, gasimo grijače peći i sumpora, tok argona spuštamo na 50 sccm i peć naglo hladimo komprimiranim zrakom dok temperatura ne padne na 775°C. Zatim gasimo tok argona i čekamo da se peć ohladi do 500°C. Kada se peć ohladila, vadimo uzorak iz peći.

Sistematičnim vađenjem uzoraka iz peći nakon svake promijene parametra, utvrdili smo da prilikom 5 min na 850°C dolazi do djelomične aktivacije centara nukleacije te da se najveći dio sinteze događa prilikom naglog hlađenja sustava od 850°C do 775°C. Također, primijetili smo veliki utjecaj toka argona prilikom faze naglog hlađenja. Kada je tok argona bio manji, rast je bio mnogo gušći i debljina uzoraka veća te kada je tok argona bio veći, rast je bio znatno rjeđi i debljina uzoraka manja.

3.2 Mikroskop atomskih sila

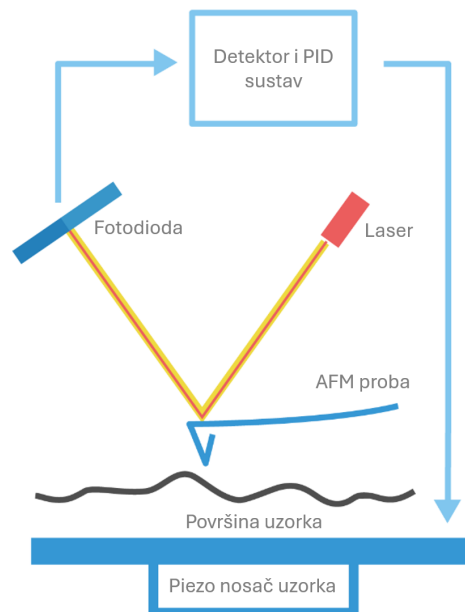
Mikroskop atomskih sila (eng. *Atomic Force Microscope*, AFM), pripada skupini mikroskopa sa skenirajućom probom (eng. *Scanning Probe Microscope*, SPM) vrlo visoke rezolucije⁹. Lokalizirane se informacije o uzorku sakupljaju "kontaktnom" mehaničkom probe s površinom uzorka, dok precizni piezoelektrični elementi omogućuju

⁹Pokazalo se da je rezolucija reda veličine nanometra, što je oko tri reda veličine ispod optičkog difrakcijskog limita.

pomicanje, odnosno skeniranje određene regije uzorka. Ova se tehnika koristi za istraživanje morfologije površine uzoraka, mjerenje njihove debljine, mjerenje sile, manipulaciju atoma itd.

Kao što je prikazano na Slici 3.2, AFM se općenito sastoji od probe (nosača na čijem se kraju nalazi oštar vršak), lasera, detektora i nosača za uzorak koji se može pomicati u sve tri osi. Slika se generira pomicanjem probe preko površine uzorka te detektiranjem promjena reflektirane laserske zrake usred njenog savijanja prilikom interakcije vrška s površinom. Nakon detekcije savijanja, potrebno je prilagoditi visinu probe na način da se popravi odzivni signal, što rezultira mjerenjem razlike visina mjenjenog i ravnotežnog položaja [27].

Mjerenja su rađena na komercijalnom AFM sustavu JPK NanoWizard 4 AFM Ultra speed u *tapping mode*-u u ambijentalnim uvjetima. Korišteni su NCHPt nosači s vršcima (Nanoworld) konstante elastičnosti 42 N/m, nominalne rezonantne frekvencije 300 kHz, uz brzinu skeniranja od 0.6 Hz. Svi su podaci obrađeni pomoću JPK Data Processing software-a version 6.1.195.



Slika 3.2: Shematski prikaz AFM uređaja [28].

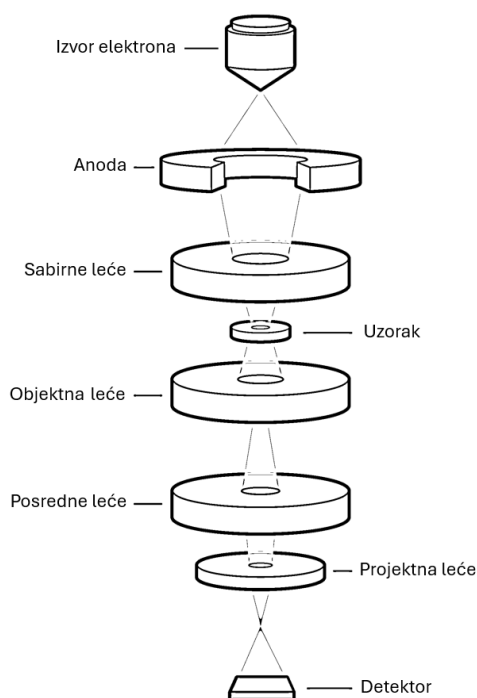
3.3 Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission electron microscopy*, TEM) vrsta je mikroskopije gdje se slika formira prolaskom elektronskog snopa kroz

vrlo tanak uzorak¹⁰. Zahvaljujući činjenici da je de Broglieova valna duljina elektrona manja od valne duljine vidljivog dijela spektra, ovom je tehnikom moguće postići znatno veću rezoluciju snimaka u usporedbi s konvencionalnim svjetlosnim mikroskopom.

Kao što je prikazano na Slici 3.3, TEM se općenito sastoji od vakuumnog sustava, emisijskog izvora elektrona, elektromagnetskih leća (i ostalih komponenti elektromagnetske optike), sustava za ubrzavanje snopa i detektora. Nakon što se iz emisijskog izvora generira elektronski snop, on se razlikom potencijala ubrza kroz sustav koji je vakuumiran na $\sim 10^{-4}$ Pa. Vakuum omogućuje nametanje veće razlike potencijala bez generiranja izboja i smanjuje frekvenciju kolizije elektrona s atomima zraka na zanemarive vrijednosti¹¹. Elektronski se snop zatim fokusira na uzorak uz pomoć elektromagnetskih leća te se, interakcijom snopa i uzorka, mijenjaju karakteristike transmitiranog snopa. Zatim se uz pomoć drugih elektromagnetskih leća snop povećava i usmjerava na detektor gdje se dobije slika uzorka [29].

Mjerenja su vršena na TEM-u, model Jeol Neoarm TEM/SEM, na Sveučilištu u Pennsylvaniji, u Laboratoriju za istraživanje strukture materijala, u grupi prof. Marije Drndić.



Slika 3.3: Shematski prikaz TEM uređaja [30].

¹⁰Tanji od 100 nm.

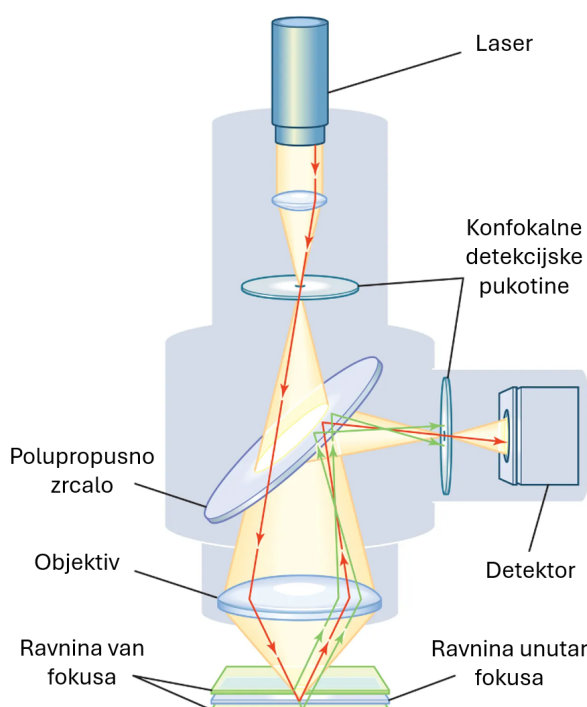
¹¹Karakterizirano povećanjem srednjeg slobodnog puta elektrona.

3.4 Konfokalna mikroskopija

Konfokalna mikroskopija ili konfokalna laserska skenirajuća mikroskopija (eng. *Confocal Laser Scanning Microscopy*, CLSM) tehnika je optičkog snimanja za povećanje rezolucije i kontrasta prilikom formacije slike koristeći detekcijsku pukotinu za blokiranje svjetla izvan fokusa. Snimanjem više dvodimenzionalnih mapa na različitim dubinama moguće je rekonstruirati trodimenzionalne strukture unutar uzorka.

U najjednostavnijem se obliku postav za konfokalnu mikroskopiju sastoji od lasera, detektora, polupropusnog zrcala, leća/objektiva i detekcijskih pukotina kao što je prikazano na Slici 3.4. Laser prvo pobudi uzorak u fokusu objektiva te se, iz iste točke i kroz istu optiku, signal prikuplja. Zatim se, pomoću polupropusnog zrcala, signal odvaja i na kraju detektira pomoću detektora. Detekcijska se pukotina nalazi na optičkoj konjugiranoj ravni¹² ispred detektora te služi za eliminaciju signala koji dolazi van određenog fokusa [31].

U ovom radu koristimo konfokalnu mikroskopiju za mjerenje Ramanovog raspršenja i fotoluminiscencije (eng. *Photoluminescence*, PL).



Slika 3.4: Shematski prikaz konfokalnog mikroskopa [32].

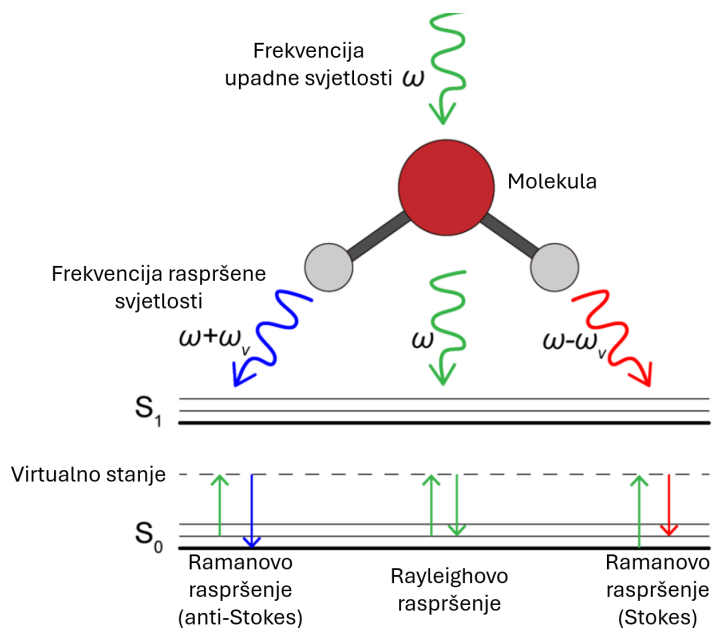
¹²Ravnina u kojoj nastaje slika i fokalna ravnina na uzorku su konjugirane fokalne ravnine, od tuda i naziv za konfokalnu mikroskopiju.

3.4.1 Ramanova spektroskopija

Ramanova je spektroskopija vrsta spektroskopije koja se koristi za određivanje vibracijskih modova molekula ili atoma. Uobičajeno se koristi u kemiji i znanosti materijala za identifikaciju atoma i molekula s obzirom na to da pruža jedinstveni strukturni spektralni potpis kojim se atomi i molekule mogu razaznati.

Ramanova se spektroskopija zasniva na neelastičnom raspršenju fotona u interakciji s fononima, odnosno Ramanovom raspršenju. Laser interagira s vibracijama kristalne rešetke što rezultira pomicanjem energije raspršenih fotona iznad ili ispod originalne energije lasera kao što je prikazano na Slici 3.5. Ako je energija manja od upadne kažemo da se dogodio Stokesov pomak, dok ako je energija veća kažemo da se dogodio anti-Stokesov pomak. Ramanovo se raspršenje iz povijesnih razloga mjeri u cm^{-1} [33].

Mjerenja su rađena na komercijalnom Renishaw inVia Qontor konfokalnem Raman mikroskopu opremljenim sa zelenim laserom (532 nm). Ako drugačije nije navedeno, mjerenja su provedena u ambijentalnim uvjetima koristeći objektiv s povećanjem 50x (numerička apertura (NA) 0.50), difrakcijsku rešetku s 2400 zarezova/mm, uz vrijeme akvizicije 0.2 s te sa snagom lasera na uzorku od $140 \mu\text{W}$. Svi su podaci obrađeni korištenjem programskog jezika Python.



Slika 3.5: Shematski prikaz Ramanovog raspršenja [34].

3.4.2 Fotoluminiscencija

Fotoluminiscencija je emisija svjetlosti iz bilo kojeg oblika materije prouzročena apsorpcijom elektromagnetskog zračenja. Drugim riječima, to je vrsta luminescencije uzrokovane fotoeksitacijama.

Nakon što elektron (ili molekula) apsorbira foton određene energije, dolazi do njegovog prelaska u više energetska stanje (pobuđeno stanje). Nakon određenog vremena dolazi do relaksacije sustava i spuštanja elektrona (ili molekule) u originalno energetska stanje uz emisiju fotona. U slučaju da dođe do unutarnje redistribucije energije (npr. ako sustav posjeduje dodatna energetska međustanja između pobuđenog i osnovnog stanja) emitirani je foton manje energije od apsorbiranog [19]. Slučajevi koje promatramo detaljnije su opisani u potpoglavlju 2.2.2.

Mjerenja su rađena na komercijalnom Renishaw inVia Qontor konfokalnom Raman mikroskopu opremljenim sa zelenim laserom (532 nm). Ako drugačije nije navedeno, mjerenja su provedena u ambijentalnim uvjetima koristeći objektiv s povećanjem 50x (NA 0.50), difrakcijsku rešetku s 600 zarez/mm (za jednoslojeve) ili 150 zarez/mm (za dvoslojeve), uz vrijeme akvizicije 0.1 s te sa snagom lasera na uzorku od 8.6 μ W (jednoslojeve) ili 140 μ W (dvoslojeve). Svi su podaci obrađeni korištenjem programskog jezika Python.

3.5 Optička mikroskopija

Ako drugačije nije navedeno, optičke su slike uzorka snimljene na Leica DM2700 M, Leica Microsystems, Wetzlar, Germany mikroskopu s povećanjima 10x, 20x i 50x. Mjerenja su rađena u ambijentalnim uvjetima te su uzorci bili osvijetljeni bijelom svjetlošću.

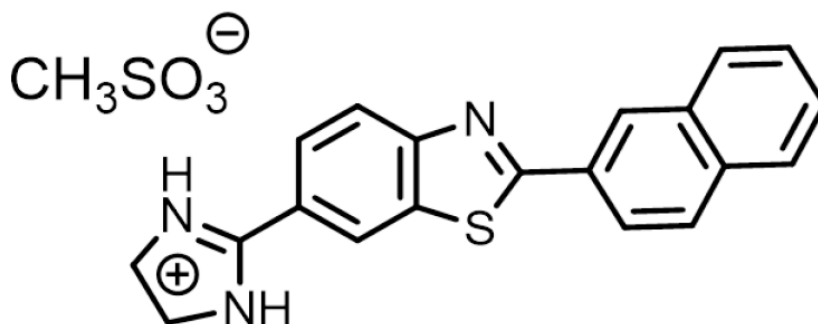
3.6 Modifikacija optičkih svojstava adsorpcijom organskih molekula

Ovaj se dio istraživanja oslanja na prijašnje istraživanje utjecaja adsorpcije organskih molekula na optička svojstva MoS₂ [35]. Svrha ovog dijela je provjera utjecaja adsorpcije istih molekula na optička svojstva CVD sintetiziranih WS₂ jednoslojeva.

Organske molekule čiji utjecaj istražujemo su eng. *6-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-*

3-ium-2-yl)-2-(naphthalene-2-yl)benzothiazole methanesulfonate (L63MS, Slike 3.6). Za sintezu molekula korišten je Pinnerova reakcija za pretvorbu izomernih cijano-supstituiranih 2-aminofenole u derivate amidina, koji su zatim podvrgnuti reakciji kondenzacije s aril karboksilnim kiselinama. Molekule su sintetizirane na Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Sveučilištu u Zagrebu, u suradnji s dr. sc. Lucijom Ptiček i prof. dr. sc. Livijem Racané. Uzevši u obzir diskusiju izbora otapala iz [35] i profil topljivosti L63MS molekula (topljive u vodi i netopljive u izopropanolu), koristili smo miješani sustav otapala. L63MS molekule su prvo otopljene u DI vodi te je takva otopina dalje razrijeđena čistim izopropanolom tako da završna otopina sadrži 0.5% vodene otopine molekula i 99.5% izopropanola. Koncentracija molekula u završnoj otopine je 42.6 ppm. Svježe su otopine pripravljene unutar 12 h prije korištenja i čuvane u hladnim uvjetima (3°C).

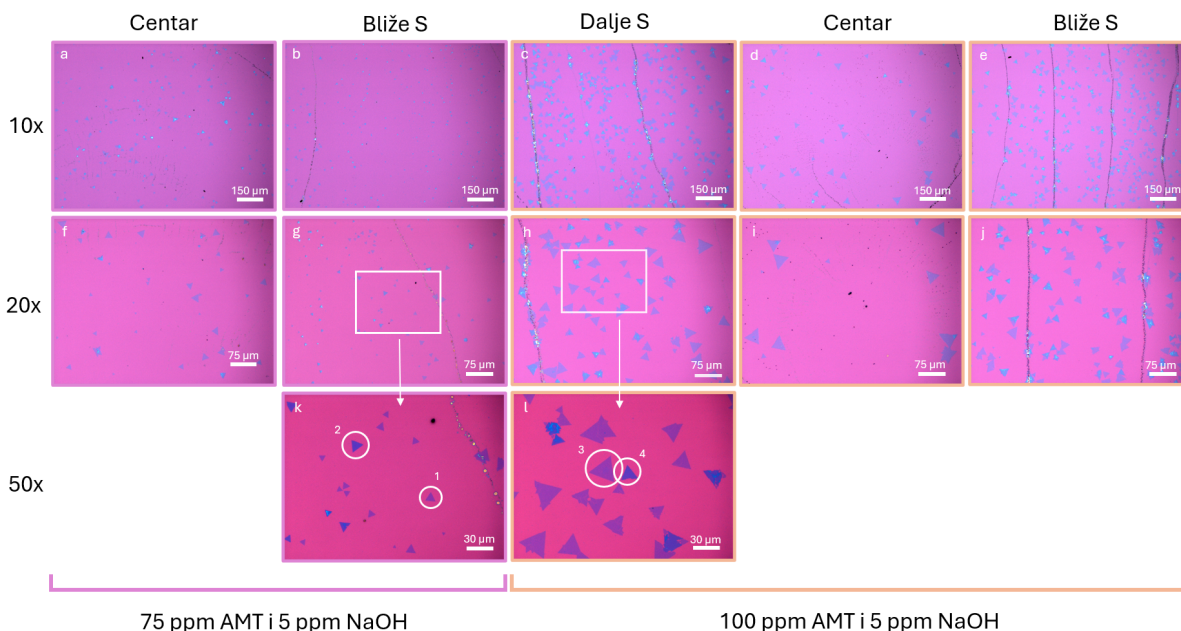
Mjerenja su tekla tako da smo najprije snimili PL mapu odabranog uzorka bez modifikacija kao referentnu točku. Zatim smo kapnuli 2.5 μL otopine L63MS molekula, pustili da sve ishlapi u ambijentalnim uvjetima i ponovno snimili PL mapu. Svi su podaci obrađeni koristeći programski jezik Python.



Slika 3.6: Strukturna formula L63MS molekule [35].

4 Rezultati i diskusija

4.1 Morfologija rasta



Slika 4.1: Optički mikrofotografiji različitih područja substrata za različite koncentracije prekursora (75 ppm AMT i 5 ppm NaOH, 100 ppm AMT i 5 ppm NaOH) na različitim povećanjima (10x, 20x, 50x). Na povećanju 50x označeni su Trokuti 1, 2, 3 i 4.

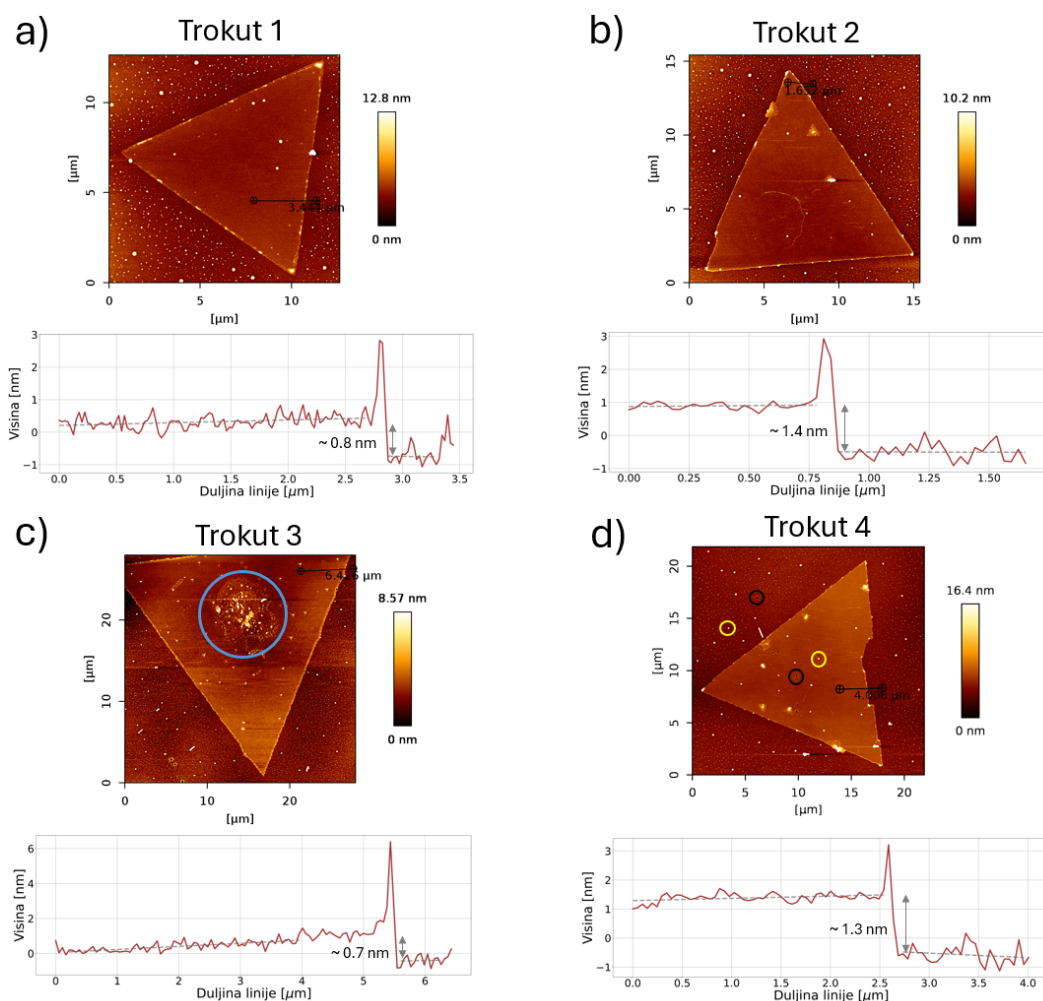
Na Slici 4.1 prikazani su optički mikrofotografiji na kojima vidimo razliku u morfologiji na većoj skali u ovisnosti o položaju na supstratu za različite koncentracije AMT-a u otopini prekursora. Primjećujemo neuniforman rast između različitih područja što upućuje na popratnu neuniformnost raspodjele prekursora po površini supstrata. Najočitiiji pokazatelji neuniformne raspodjele količine prekursora su koncentrične nakupine neizreagiranog prekursora van centra sušenja (npr. Slika 4.1 [b, c, d, e, g, h, j, k]) te radijalne nakupine neizreagiranog prekursora od centra prema rubovima substrata (npr. Slika 4.1 [a, f, d, i]). S obzirom na to, promatramo različita područja karakterizirana različitim količinama prekursora: centar sušenja kapljice, zonu koja se nalazila bliže i zonu koje se nalazila dalje od sumpora (treba napomenuti da uzorak s koncentracijom 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH nema zonu dalje od sumpora s obzirom na to da se kapljica, u tom slučaju, počela sušiti bliže rubu supstrata). Vidimo da je rast rjeđi u centru (Slika 4.1 [f, j]) te gušći u području između koncentričnih kružnica (Slika 4.1 [g, h, j]). Opažena je zonska raspodjela prekursora uzrokovana činjenicom da sušenje kapljice, uz pomoć *hotplate*-a, nije ni

trenutačan ni homogen proces. Drugim riječima, raspodjela prekursora ovisi o lokalnoj brzini sušenja i lokalnoj debljini kapljice. Sušenje kapljice započinje u centru, gdje najčešće ostane veća nakupina neizreagiranog prekursora (Slika 4.1 [d, i]), te se zatim 'širi' prema rubu kapljice, ostavljajući za sobom radijalne i koncentrične nakupine neizreagiranog prekursora. U zonama manje gustoće deponiranog prekursora primjećujemo rjeđi rast, dok u zonama veće gustoće prekursora primjećujemo gušći rast. Diskusija vrijedi za obje koncentracije prekursora što vodi na zaključak da gustoća rasta WS_2 opisanom metodom znatno ovisi o koracima prije sinteze koji utječu na raspodjelu prekursora po supstratu - čišćenje podloge kisikovom plazmom i temperaturi sušenja kapljice.

Za koncentraciju prekursora od 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH primjećujemo rjeđi rast uz prosječnu veličinu otoka oko 5-15 μm , dok za koncentraciju prekursora od 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH primjećujemo gušći rast uz prosječnu veličinu otoka oko 15-30 μm . Ovo se slaže s prijašnjom diskusijom da veća koncentracija prekursora na površini potpomaže rastu otoka. Treba napomenuti da se kod uzoraka sintetiziranih korištenjem otopine koncentracije 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH primjećuje češći polikristalni rast nego kod uzoraka sintetiziranih korištenjem otopine koncentracije 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH (Slika 4.1 [l]). Ovo povezujemo s promjenom W:S omjera zbog povećanja koncentracije volframovog prekursora [26].

Na priloženim optičkim mikrografovima na Slici 4.1 [k, l] vidimo da su određeni otoci svjetliji, odnosno tamniji. Razlika u optičkom kontrastu upućuje na razliku u debljini otoka što ukazuje da se opisanim postupkom sinteze mogu sintetizirati i jednoslojevi i višeslojevi, ovisno o odabranim parametrima rasta. Nasumično smo odabrali jedan jednosloj i jedan dvosloj s oba uzorka za daljnja mjerenja. Trokut 1 (jednosloj) i 2 (dvosloj) su s uzorka sintetiziranog korištenjem otopine koncentracije 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH, dok su Trokut 3 (jednosloj) i 4 (dvosloj) s uzorka sintetiziranog korištenjem otopine koncentracije 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH.

Površinska morfologija sintetiziranih WS_2 uzoraka ispitivala se AFM-om (Slika 4.2). Izmjerene su mape rotirane 90° u lijevo u odnosu na optičke mikrografove (Slika 4.1 [k, l]). Visinska razlika između supstrata i izraslih WS_2 monokristalnih otoka iznosi: ~ 0.8 nm (Trokut 1, Slika 4.2 [a]) i ~ 0.7 nm (Trokut 3, Slika 4.2 [c]) za jednoslojeve te ~ 1.4 nm (Trokut 2, Slika 4.2 [b]) i ~ 1.3 nm (Trokut 4, Slika 4.2 [d]) za dvosloje. Izmjerene se vrijednosti slažu s potvrđenim vrijednostima za jed-

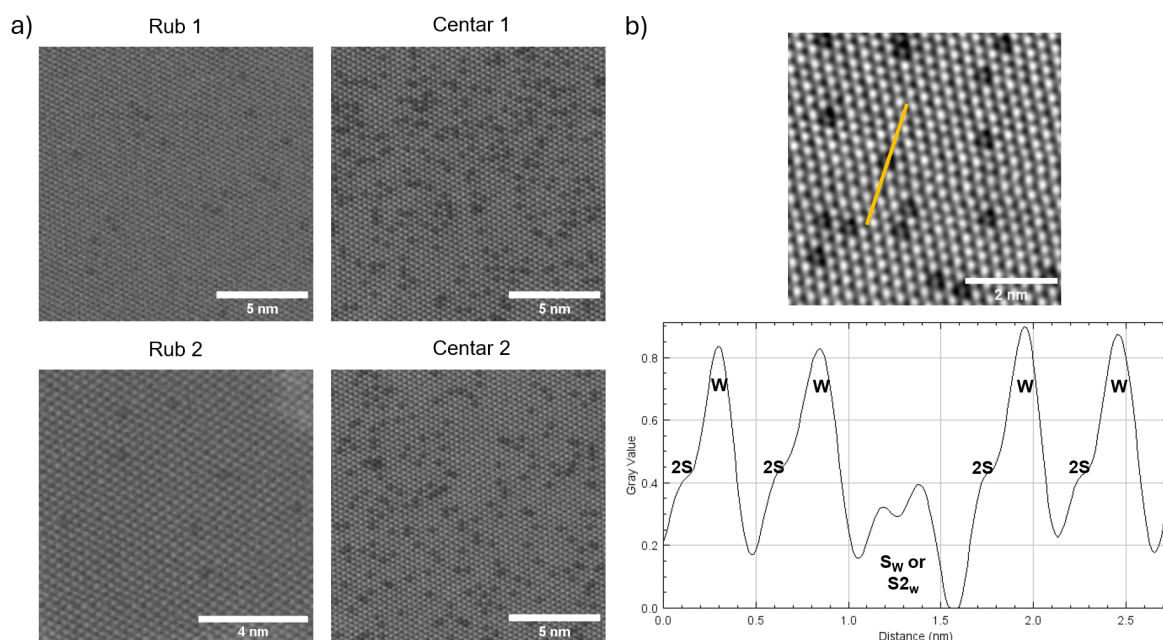


Slika 4.2: AFM topografske mape: a) Trokut 1, b) Trokut 2, c) Trokut 3 i d) Trokut 4 (Slika 4.1 [k, l]). Ispod mapa nalaze se pripadni visinski presijeci (crvene pune linija) presjeka naznačenih na mapama (crne linije) uz prikladnu linearnu prilagodbu (isprekidane siva linije). c) Plavim je krugom označena nakupina nečistoća. d) Žutim su krugovima označeni primjeri neizreagirano prekursora, dok su crnim krugovima označeni primjeri kratera.

noslojeve u literaturi koje se kreću između 0.6 nm i 0.9 nm [36–38]. Razlike između međusobno izmjerenih visinskih vrijednosti možemo pripisati podizanju odabranih otoka sa supstrata uzrokovano interkaliranjem različitih nečistoća (molekula, zraka, vlage itd.) između otoka i supstrata te nepreciznosti prilikom mjerenja radi snimanja velikih zona.

S prikaza visinskih presjeka na Slici 4.2 vidimo da su rubovi trokuta viši od ostatka površine uzorka. Istraživanja su pokazala da je vjerojatnije da se na rubovima TMD uzoraka nalaze atomi sumpora nego atomi prijelaznih metala [37]. Sumporovi rubovi su vrlo reaktivni te imaju tendenciju vezanja različitih nečistoća na sebe. Ovo rezultira rubovima koji su viši od ostatka uzorka. S obzirom na to, odlučili smo za-

nemariti rubove prilikom linearnih prilagodbi i određivanja visina odabranih otoka. AFM topografija pokazuje i prisutnost neizreagiranog prekursora i kratera koji se pojavljuju kao bijele i crne točkice po trokutima i supstratu (primjeri su označeni na Slici 4.2 [d]). Krateri su uobičajena pojava kod CVD sintetiziranih uzoraka koji koriste tekuće prekursore s natrijevim promotorima. Rezidualni NaOH može uzrokovati jetkanje SiO₂ substrata što rezultira kraterima dubokim nekoliko nanometara [39]. U centru Trokuta 3 (Slika 4.2 [c]) vidimo nakupinu nečistoća koja se najvjerojatnije deponirala na površinu nakon sinteze. Napominjemo da izmjereni monokristalni otoci WS₂ nemaju izražen centar nukleacije što omogućava optička mjerenja i u centru trokuta.



Slika 4.3: a) TEM mape različitih regija jednosloja WS₂. b) Intenzitetski profil linijskog skena (gornji panel) označenog na pripadnoj TEM mapi (gornji panel).

Detekcija i kvantifikacija defekata u kristalnoj rešetci sintetiziranih WS₂ uzoraka provela se pomoću TEM-a. Ponovno je nasumično odabran jedan monokristalni jednosloj s uzorka sintetiziranog korištenjem otopine prekursora 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH. Na odabranom otoku promatramo 4 područja: dva u centru i dva uz rub. Sa Slike 4.3 [a] vidimo da se u centralnim područjima nalazi puno više defekata nego na rubnim područjima. Prebrojavanjem defekata dobiju se rezultati prikazani u Tablici 4.1. Dobivene gustoće defekata iznose: 0.089 nm⁻² za Rub 1, 0.080 nm⁻² za Rub 2, 1.111 nm⁻² za Centar 1 i 0.924 nm⁻² za Centar 2. Jedno od mogućih objašnjenja razlike količine defekata između centralnih i rubnih područja je priroda

korištene metoda sinteze. Iz literature je poznato da CVD sintetizirani uzorci rastu iz centra prema rubovima (oko centra nukleacije) [36]. Kao što je već diskutirano u potpoglavlju 3.1.3, najveći se dio naše sinteze događa prilikom naglog hlađenja od 850°C do 775°C što rezultira naprezanju uzorka te stvaranju pogodnijeg okruženja formaciji defekata na početku sinteze (centru) nego pri kraju (rubovi). To bi također objasnilo zašto se u centru pojavljuju grupe defekata (nekoliko defekata jedan do drugog) dok se na rubovima pojavljuju samo singularni defekti.

Na Slici 4.3 [b] prikazan je intenzitetski profil linijskog skena (donji panel) označen žutom linijom na priloženoj TEM mapi (gornji panel). Mjerenja upućuju da su opaženi defekti volframove vakancije ili supstitucije volframa atomima sumpora. Napominjemo da precizno objašnjenje formacije opaženih defekata i njihova jednoznačna identifikacija zahtijevaju daljnja mjerenja.

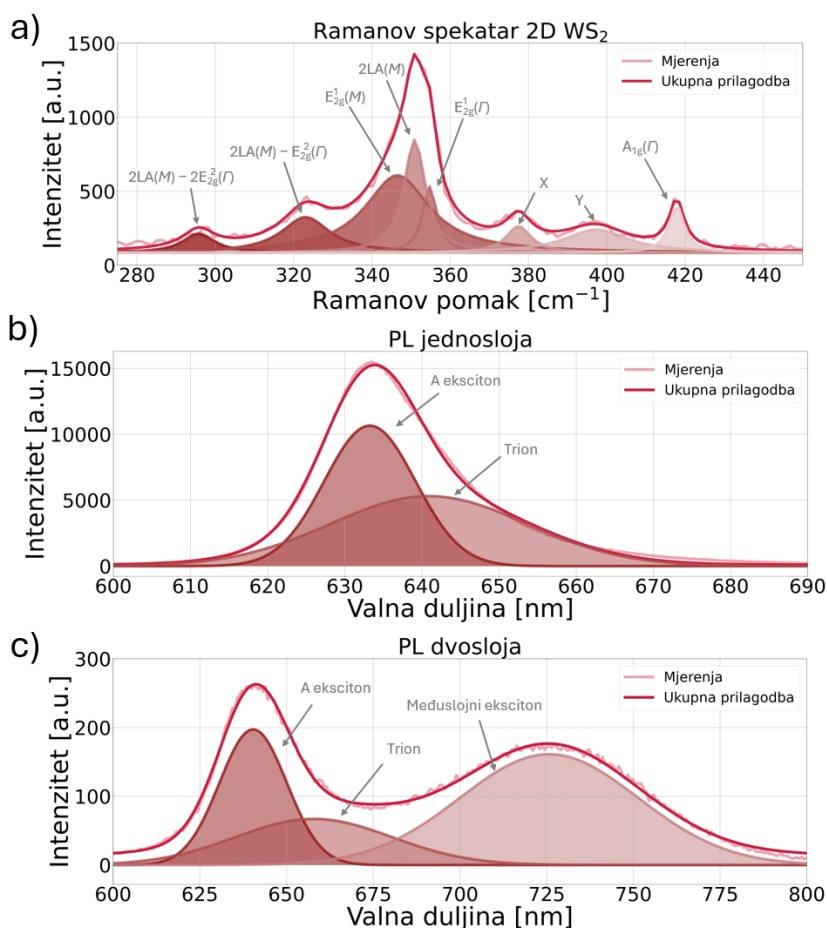
Tablica 4.1: Broja defekata po odabranim područjima.

Područje	1 defekt	2 defekta	3 defekta	4 defekta	6 defekta	8 defekta	Ukupno	Gustoća defekata [1/nm ²]
Rub 1	20	0	0	0	0	0	20	0.089
Rub 2	8	0	0	0	0	0	8	0.080
Centar 1	148	32	10	0	0	1	250	1.111
Centar 2	131	29	3	1	1	0	208	0.924

4.2 Optički odziv

Kako bismo istražili lokalni optički odziv sintetiziranih monokristalnih otoka WS₂ izmjerene su Ramanove i PL optičke mape nasumično odabranih jednoslojeva (Trokuti 1 i 3) i dvosloja (Trokuti 2 i 4) prikazanih na Slici 4.1 [k, l].

Na Slici 4.4 [a] prikazan je Ramanov spektar 2D WS₂ (Trokut 1, položaj 4 - Slika 4.5) na kojem su prikazani Ramanovi modovi prvog reda E_{2g}¹(M), E_{2g}¹(Γ) i A_{1g}(Γ), drugog reda 2LA(M) te kombinirani modovi 2LA(M)-2E_{2g}²(Γ) i 2LA(M)-E_{2g}²(Γ). Radi kompletnosti, navodimo izmjerene vrijednosti položaja Ramanovih modova: (296 ± 2) cm⁻¹ za 2LA(M)-2E_{2g}²(Γ), (323 ± 1) cm⁻¹ za 2LA(M)-E_{2g}¹(Γ), (347 ± 3) cm⁻¹ za E_{2g}¹(M), (350.9 ± 0.8) cm⁻¹ za 2LA(M), (355.5 ± 0.5) cm⁻¹ za E_{2g}¹(Γ) i (417.8 ± 0.4) cm⁻¹ za A_{1g}(Γ). Izmjerene se vrijednosti odlično slažu s vrijednostima danim u literaturi koje iznose: 295.4 cm⁻¹ za 2LA(M)-2E_{2g}²(Γ), 322.9 cm⁻¹ za 2LA(M)-E_{2g}¹(Γ), 343.1 cm⁻¹ za E_{2g}¹(M), 350.8 cm⁻¹ za 2LA(M), 355.4 cm⁻¹ za E_{2g}¹(Γ) i 417.9 cm⁻¹ za A_{1g}(Γ) [36]. Razlika od ~62 cm⁻¹ između E_{2g}¹(Γ) i A_{1g}(Γ) i izrazit odziv 2LA(M) moda za pobudu zelenim laserom (532 nm), uzrokovan dvostrukim rezo-



Slika 4.4: a) Ramanov spekatar 2D WS₂ uz prikaz prilagođene krivulje uz oznake određenih Ramanovih modova. b) PL spekatar jednosloja WS₂ uz prikaz prilagođene krivulje uz oznake A ekscitona i triona. c) PL spekatar dvosloja WS₂ prilagođene krivulje uz oznake A ekscitona, triona i međuslojnog ekscitona.

nantnim raspršenjem, predlažu se kao spektralni potpis jednosloja WS₂ [36]. Osim navedenih Ramanovih modova 2D WS₂, pojavljuju se i modovi na $(377 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ i $(397.2 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$ koje smo označili s *X* i *Y* o kojima će biti riječ kasnije. Na Slici 4.4 [a] je, radi jasnoće, uz ukupnu korištenu prilagodbu linearne kombinacije Lorentziana, prikazana i pojedinačna prilagodba Lorentziana za pojedini Ramanov mod.

Na Slici 4.4 [b, c] prikazani su PL spektri jednosloja (Trokut 1, položaj 4 - Slika 4.7) i dvosloja (Trokut 2, položaj 4 - Slika 4.11) 2D WS₂. Izmjerene vrijednosti položaja centra linija A ekscitona su: $(633.25 \pm 0.02) \text{ nm}$, $\sim 1.96 \text{ eV}$, za jednosloj i $(640.4 \pm 0.7) \text{ nm}$, $\sim 1.94 \text{ eV}$, za dvosloj. Dobiveni se rezultati slažu s vrijednosti danoj u literaturi od $\sim 635 \text{ nm}$ ($\sim 1.95 \text{ eV}$), što je često navođena vrijednost za jednoslojeve i uzorke do 5 slojeva WS₂ [36, 40]). Emisijske linije triona uobičajeno se pojavljuju zbog blagog fotodopiranja ili utjecaja dopirane podloge te se u ovom radu nećemo osvrnuti na njih. Izmjerena vrijednost položaja centra linije međuslojnog ekscitona

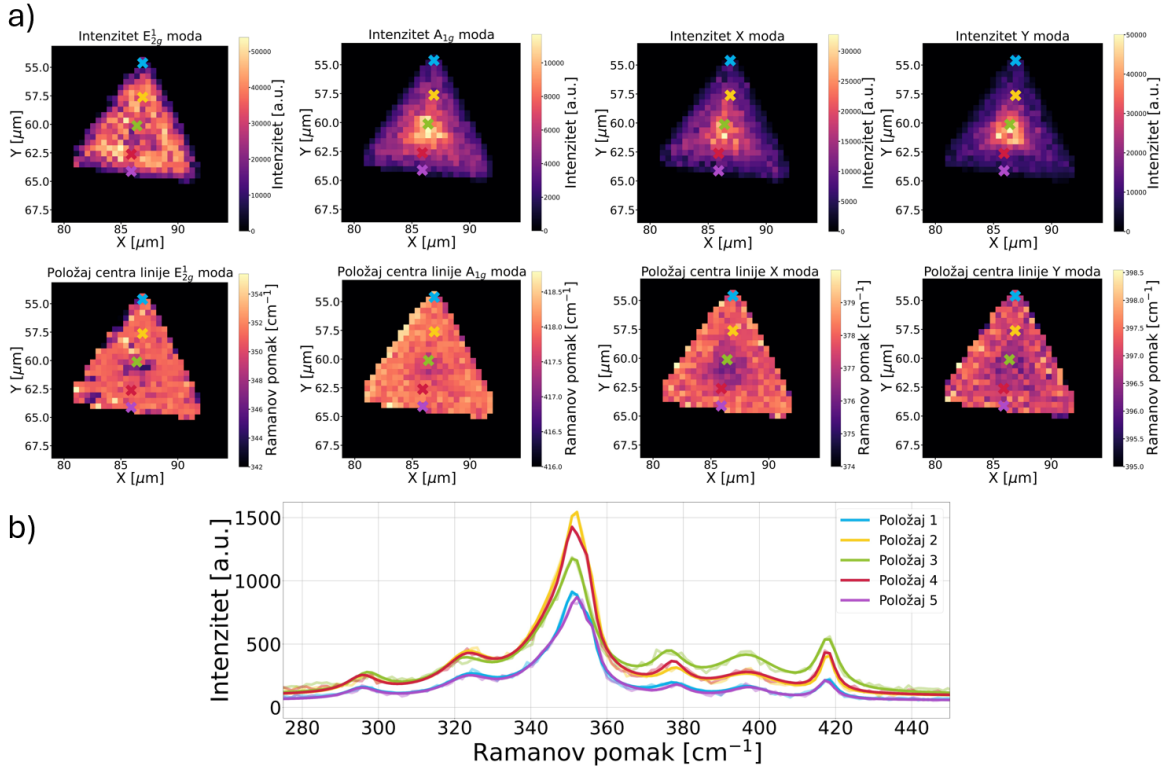
iznosi (726 ± 2) nm, ~ 1.71 eV, što se slaže s vrijednosti danoj u literaturi od ~ 729 nm (~ 1.70 eV) za dvosloje bez relativnog kuta zakretanja između slojeva [41]. Radi jasnoće, na Slici 4.4 [b, c] je, uz korištenu prilagodbu linearne kombinacije Gaussiana, prikazana i pojedinačna prilagodba Gaussiana za A eksciton, trion i međuslojni eksciton.

U narednim ćemo razmatranjima prikazivati optičke mape intenziteta i položaja centara linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda, odnosno A i međuslojnog ekscitona, uz prikladne spektre s pet položaja uz jednu težišnicu trokuta radi jasnoće prikaza i lakšeg razumijevanje. Monokristalni otoci WS_2 sintetizirani su korištenjem različitih koncentracija prekursora - 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH za Trokute 1 i 2 te 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH za Trokute 3 i 4. Na spektrima su prikazana mjerenja (transparentne linije) uz preklopljene krivulje prilagodbe (pune linije). Kao referente točke, u svakoj skupini spektara, uzimamo položaje 4 s obzirom na to da TEM mjerenja upućuju da je u tim područjima najmanja količina defekata. Ako drugačije nije navedeno, vrijednosti koje se spominju u tekstu uzete su s položaja 4. Položaji 1 (vrhovi) i položaji 5 (rubovi) nisu reprezentativni jer, kao što je diskutirano u potpoglavlju 4.1 uz AFM mjerenja (Slika 4.2), znamo da su puni nečistoća.

4.2.1 Optički odziv jednoslojnog WS_2

Na Slikama 4.5 i 4.6 prikazani su rezultati optičkog mapiranja Ramanovih modova jednoslojeva WS_2 . Prikazane su optičke mape intenziteta i položaja centara linija $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$, kao i X i Y modova.

Na optičkim Ramanovim mapama intenziteta $E_{2g}^1(\Gamma)$ moda vidimo pad signala u centru za Trokut 1 te u centru i malo izvan (gore desno) za Trokut 3. Ovi su padovi intenziteta popraćeni blagim pomacima u plavo položaja centra linije $E_{2g}^1(\Gamma)$ moda kod oba trokuta (Slike 4.5 i 4.6 [a] prvi stupac). Na optičkim Ramanovim mapama intenziteta $A_{1g}(\Gamma)$ vidimo porast u centru Trokuta 1 te pad u području malo izvan centra (gore desno) za Trokuta 3. Ove su promijene popraćene blagim pomacima u plavo položaja centra linije $A_{1g}(\Gamma)$ moda u centrima oba trokuta (i malo desno gore za Trokut 3 (Slike 4.5 i 4.6 [a] drugi stupac). S optičkih Ramanovih mapa intenziteta X i Y moda (Slike 4.5 i 4.6 [a] treći i četvrti stupac) vidimo da je signal najjači u centru trokuta te da slabi prema njegovim rubovima. Sa spektara na Slikama 4.5 i 4.6 [b] jasnije vidimo da je porast signala X i Y moda popraćen padom $E_{2g}^1(\Gamma)$ i



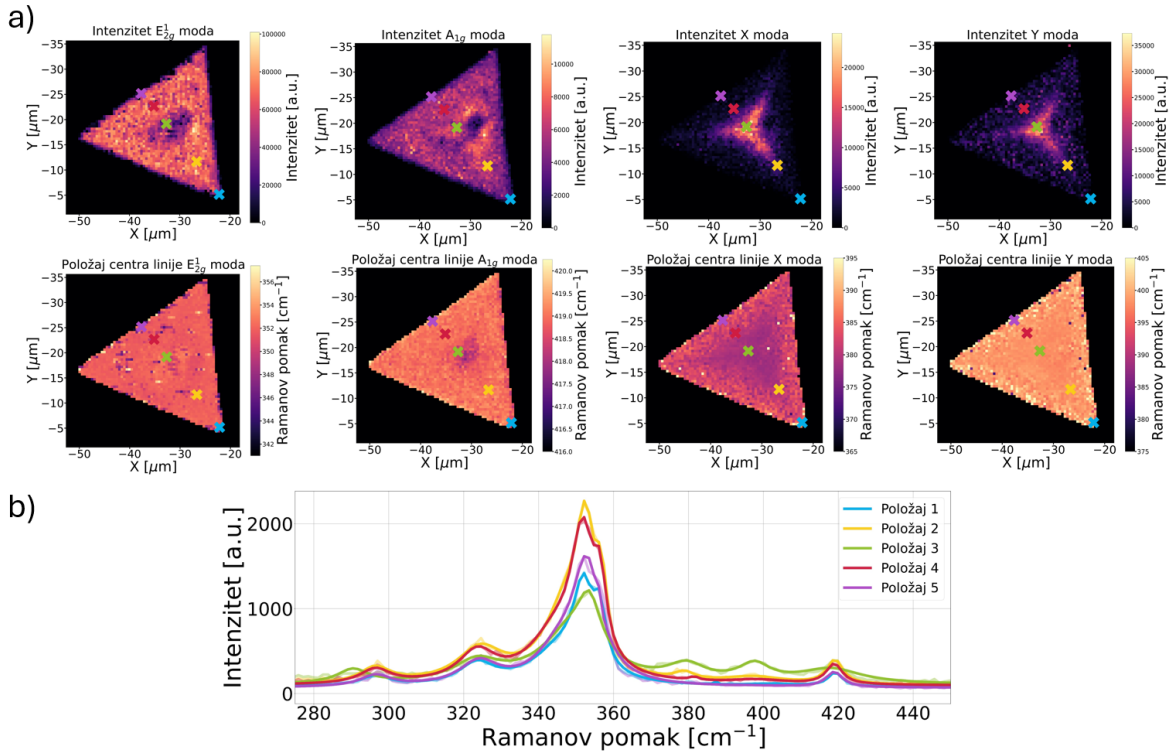
Slika 4.5: Optičke Ramanove mape Trokuta 1: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centara linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda (donji red). b) Ramanovi spektri položaja označenih s 'x' na mapama pod a).

porastom $A_{1g}(\Gamma)$. Pretpostavljamo da što god uzrokuje X i Y modove utječe i na spomenute promjene signala $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ ¹³.

Osvrnemo li se ponovno na mjesto nižeg intenziteta $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ modova kod Trokuta 3 (Slike 4.6 [a]), primjećujemo da je to područje gdje smo na AFM topografskoj mapi primijetili nakupinu nečistoća (Slika 4.2 [c]). Pretpostavljamo da ta nakupina nečistoća guši titranje atoma unutar i van ravnine sloja uzorka što rezultira lokalnim padom signala za $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ mod nepovezano uz prisutnost X i Y modova.

Sa Slika 4.5 i 4.6 i priložene Tablice 4.2 vidimo da nema značajne promijene položaja centara linija $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ modova po težišnicama promatranih trokuta, kao ni njihove razlike. Ona iznosi $\sim 63 \text{ cm}^{-1}$ za oba trokuta što se slaže s očekivanom vrijednošću za jednoslojeve WS_2 [36]. Također, primjećujemo da je razlika položaja X i Y moda $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ za Trokut 1 te $\sim 16 \text{ cm}^{-1}$ za Trokut 3. Napominjemo da ne uočavamo značajnu tendenciju promjene razlike položaja X i Y moda na različitim

¹³Promijene u položajima centara linija Ramanovih modova u centru trokuta mogu biti uzrokovane i utjecajem centara nukleacije, no s obzirom na to da je on u našem slučaju toliko mali da ga nismo uočili na AFM topografskim mapama, pretpostavljamo da je to malo vjerojatno.



Slika 4.6: Optičke Ramanove mape Trokuta 3: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda (donji red). b) Ramanovi spektri položaja označenih s 'x' na mapama pod a).

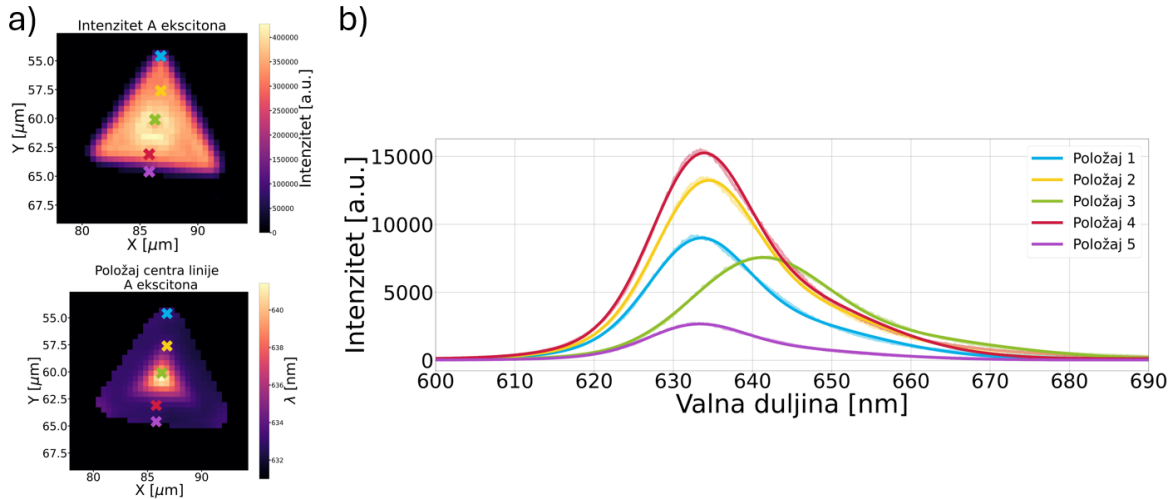
Tablica 4.2: Vrijednosti prilagodbe položaja centra linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda odabranih položaja Trokuta 1 i 3.

		$E_{2g}^1(\Gamma)$ [cm^{-1}]	$A_{1g}(\Gamma)$ [cm^{-1}]	X [cm^{-1}]	Y [cm^{-1}]
Trokut 1	Položaj 1	355.5 ± 0.5	417.9 ± 0.7	377 ± 2	397 ± 2
	Položaj 2	355.7 ± 0.8	417.9 ± 0.4	378 ± 1	397 ± 2
	Položaj 3	355 ± 1	417.9 ± 0.5	376 ± 1	396 ± 1
	Položaj 4	354.8 ± 0.8	417.8 ± 0.4	377 ± 1	397 ± 2
	Položaj 5	356.5 ± 0.7	417.5 ± 0.7	378 ± 2	397 ± 2
Trokut 3	Položaj 1	356.3 ± 0.4	419.2 ± 0.7	—	—
	Položaj 2	356.7 ± 0.2	419.1 ± 0.6	379 ± 2	397 ± 5
	Položaj 3	354 ± 1	418 ± 3	378 ± 2	398 ± 1
	Položaj 4	356.4 ± 0.3	418.9 ± 0.6	382 ± 3	398 ± 7
	Položaj 5	356.4 ± 0.3	418.9 ± 0.8	—	—

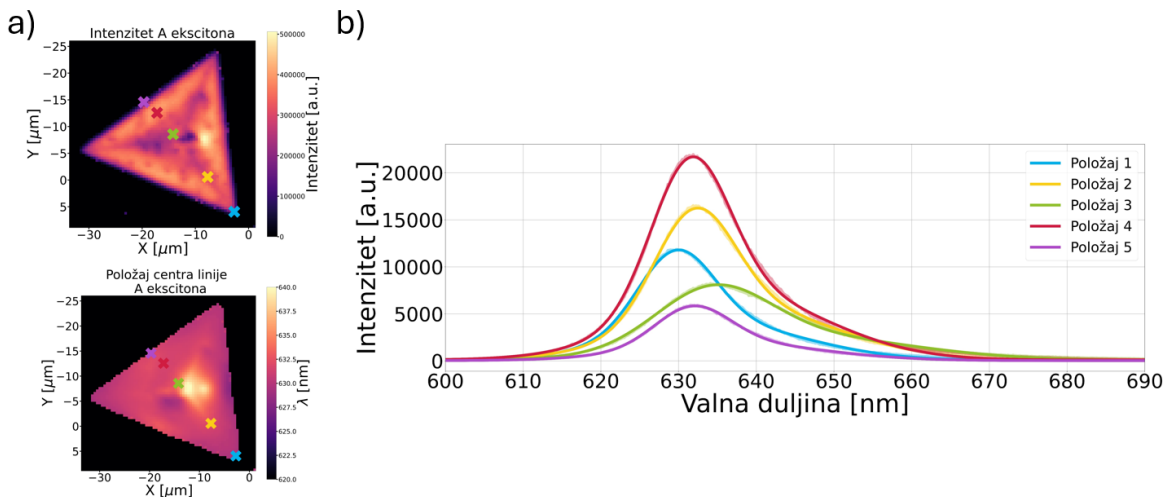
položajima Trokuta 1, dok se promjena razlike ($\sim 2-4$ nm) po položajima Trokuta 3 može pripisati utjecaju već spomenute nakupine nečistoća. Izuzev toga, vidimo da su trokuti vrlo homogeni po svojim položajima centra linija $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ moda što ukazuje da su jednoslojevi sintetizirani različitim koncentracijama prekursora (75 ppm i 100 ppm AMT-a) usporedive kvalitete što se tiče Ramanovog raspršenja.

Jedno od mogućih objašnjenja X i Y modova je da su to perturbacije kristalne

rešetke uzrokovane defektima (atomskih vakancija) unutar same rešetke [42, 43]. Ovo smo djelomično potvrdili TEM mjerenjima (Slika 4.3) koja su pokazala da se u centru trokuta nalazi puno veći broj defekata nego na rubu, no precizna identifikacija detektiranih X i Y modova i njihova korelacija s uočenim promjenama $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ moda zahtijeva daljnja mjerenja.



Slika 4.7: Optičke PL mape Trokuta 1: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linije A ekscitona (donji red). b) PL spektri točaka položaja s 'x' na mapi pod a).



Slika 4.8: Optičke PL mape Trokuta 3: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linije A ekscitona (donji red). b) PL spektri točaka položaja s 'x' na mapi pod a).

Promatrajući optičke PL mape Trokuta 1 i 3 (Slika 4.7 i 4.8) i priloženu Tablicu 4.3, opaža se promjena intenziteta i položaja centara linija A ekscitona između centralnih i rubnih položaja, slično kao i kod Ramanovih modova (napominjemo da ponovno primjećujemo promjenu signala (pad intenziteta i pomak u crveno) u centru

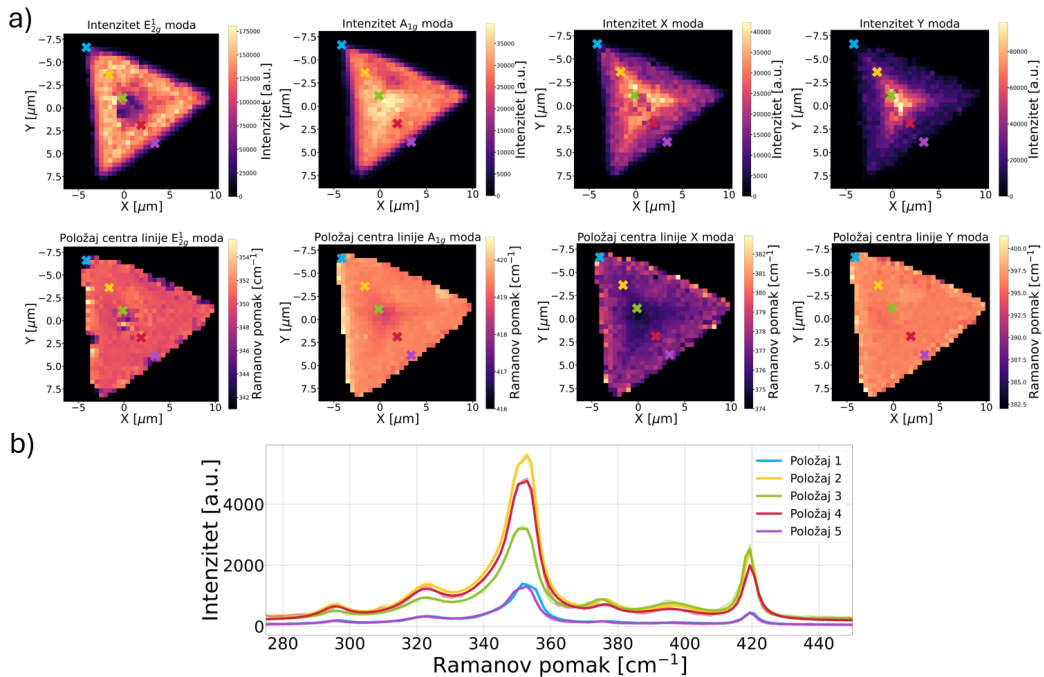
Tablica 4.3: Vrijednosti prilagodbe amplitude, položaja centra linije i FWHM A eks-citona odabranih položaja Trokuta 1 i 3.

		Ampl. A eksc. [a.u.]	Polož. A eksc. [nm]	FWHM [nm]
Trokut 1	Položaj 1	15200 ± 200	632.94 ± 0.03	14.13 ± 0.08
	Položaj 2	22600 ± 300	633.82 ± 0.03	14.29 ± 0.08
	Položaj 3	19400 ± 200	640.59 ± 0.03	19.36 ± 0.08
	Položaj 4	25100 ± 300	633.25 ± 0.03	13.91 ± 0.08
	Položaj 5	4340 ± 50	632.75 ± 0.03	13.76 ± 0.08
Trokut 3	Položaj 1	16200 ± 100	629.64 ± 0.02	11.46 ± 0.05
	Položaj 2	23500 ± 200	632.03 ± 0.02	12.16 ± 0.06
	Položaj 3	17600 ± 300	634.32 ± 0.03	17.2 ± 0.1
	Položaj 4	31000 ± 300	631.51 ± 0.02	11.80 ± 0.05
	Položaj 5	8000 ± 70	631.78 ± 0.02	11.33 ± 0.04

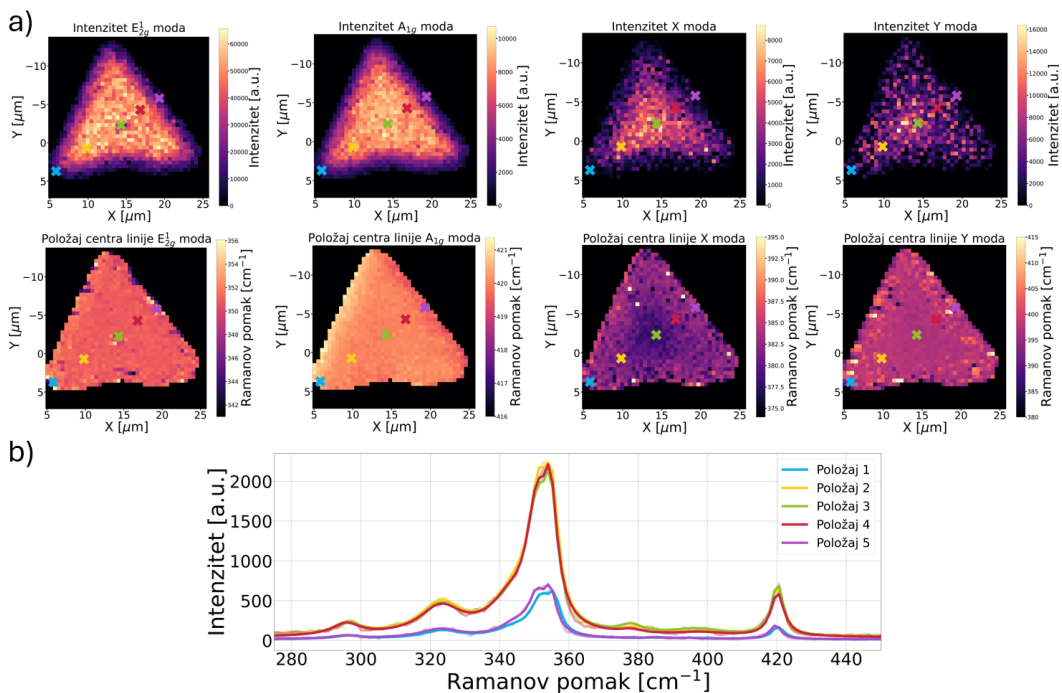
Trokuta 3 (Slika 4.8 [a]) koju povezujemo s već spomenutom nakupinom nečistoća). Uspoređujući centar (položaj 3) s referentnim položajem (položaj 4), primjećujemo kako se amplituda A eks-citona smanji, dok se položaj centra linije pomakne u crveno te pripadni FWHM poveća. Okvirno, relativni pad amplitude A eks-citona za Trokut 1 iznosi ~22%, pomak u crveno ~7 nm i proširenja FWHM ~6 nm, dok za Trokut 3 relativni pad amplitude iznosi ~43%, pomak u crveno ~3 nm i proširenje FWHM ~5 nm.

Razlog zašto opažamo promjenu intenziteta PL signala je zato što intenzitet ovisi o vremenu života eks-citona τ_E na način $I(PL) \sim \tau_E / \tau_R$ gdje je τ_R radijativno rekombinacijsko vrijeme. τ_R je povezan s τ_E relacijom $\tau_E^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$ gdje je τ_{NR} neradijativno rekombinacijsko vrijeme [26]. Radijativno rekombinacijsko vrijeme ovisno je o temperaturi i intrinzično je za određeni materijal, dok je neradijativno rekombinacijsko vrijeme ovisno o više faktora (npr. prisutnost defektnih stanja i stupica) koji skraćuju neradijativno rekombinacijsko vrijeme tako što pružaju više neradijativnih kanala raspada. Drugim riječima, defekti mogu stvoriti stanja unutar energetskog procijepa koja uvode nove relaksacijske kanale te time skraćuju vrijeme života eks-citona. Također, poznato je da skraćenje vremena života eks-citona vodi na povećanje pripadnog FWHM. Time su PL intenziteti A eks-citona osjetljivi na gustoću defekata što rezultira indirektnom informacijom o kvaliteti uzoraka [26,44]. Ovo je u skladu s TEM i Ramanovim mjerenjima koja ukazuju na postojanje defekata u centru uzorka.

4.2.2 Optički odziv dvoslojnog WS₂



Slika 4.9: Optičke Ramanove mape Trokuta 2: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda (donji red). b) Ramanovi spektri položaja označenih s 'x' na mapama pod a).



Slika 4.10: Optičke Ramanove mape Trokuta 4: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linija $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$, X i Y moda (donji red). b) Ramanovi spektri položaja označenih s 'x' na mapama pod a).

Na Slikama 4.9 i 4.10 prikazani su rezultati optičkog mapiranja Ramanovih modova dvoslojeva WS₂. Prikazane su optičke mape intenziteta i položaja centara linija E_{2g}¹(Γ) i A_{1g}(Γ), kao i X i Y modova.

Na optičkim Ramanovim mapama intenziteta i položaja centara linija E_{2g}¹(Γ), A_{1g}(Γ), X i Y moda Trokuta 2 (Slika 4.9) vidimo slično ponašanje koje smo opisali kod jednoslojeva. U centru trokuta primjećujemo pad intenziteta i blagi pomak u plavo položaja centra linije E_{2g}¹(Γ) moda, porast intenziteta i blagi pomak u plavo za položaj centra linije A_{1g}(Γ) moda te veću prisutnost X i Y moda u centru naspram rubova trokuta. Na optičkim Ramanovim mapama intenziteta i položaja centara linija E_{2g}¹(Γ), A_{1g}(Γ), X i Y moda Trokuta 4 (Slika 4.10) ne uočavamo jasne varijacije intenziteta i pomaka centara linija E_{2g}¹(Γ), A_{1g}(Γ), no također ne uočavamo ni jasnu izraženost X i Y moda.

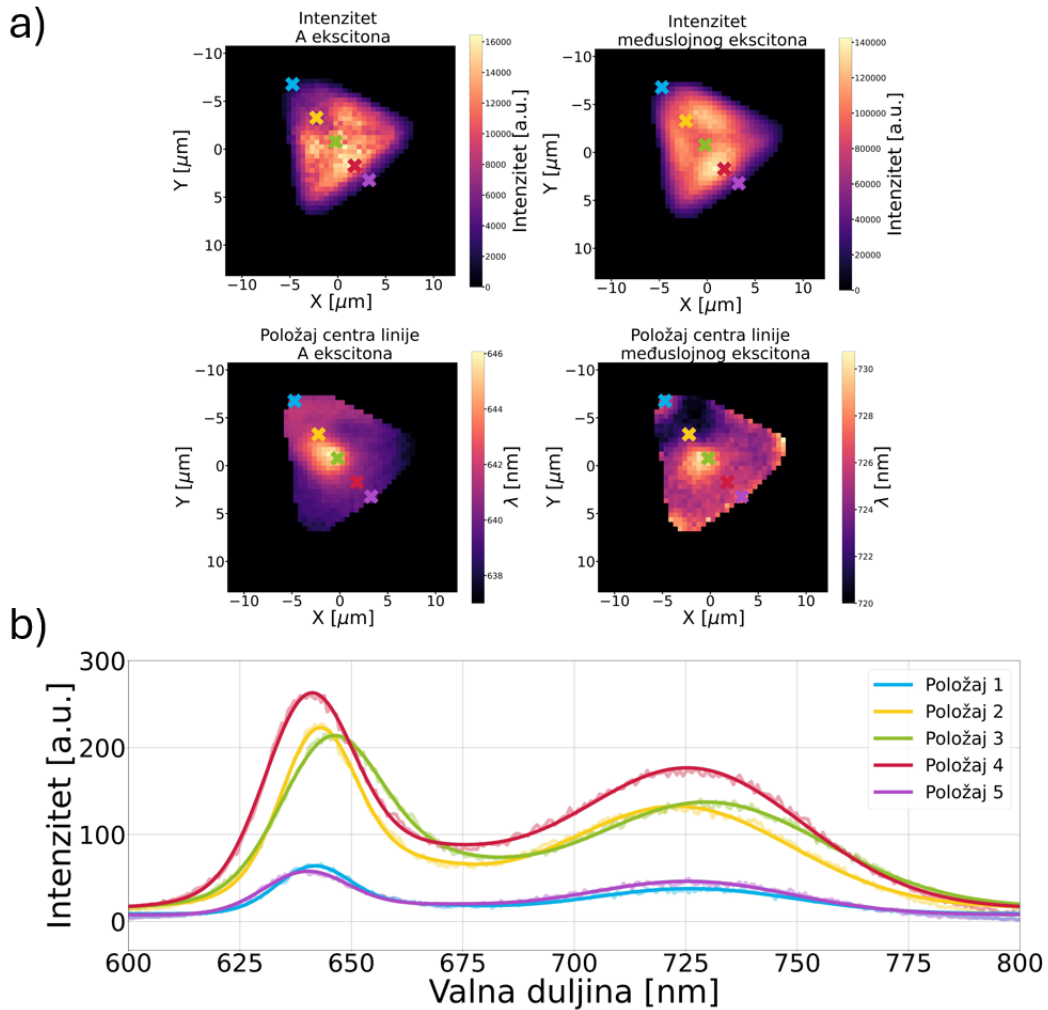
Prisutnost X i Y moda u optičkim Ramanovim mapama intenziteta i položaja centara linija dvoslojnih Trokuta 2 i 4 (Slike 4.9 i 4.10) ukazuje na postojanje istih defekata kao i kod jednoslojnih Trokuta 1 i 3 (Slike 4.5 i 4.6), no napominjemo da nemamo TEM mjerenja dvoslojnih trokuta te konkretni zaključci zahtijevaju daljnja mjerenja.

Tablica 4.4: Vrijednosti prilagodbe položaja centara linija E_{2g}¹(Γ), A_{1g}(Γ), X i Y moda odabranih položaja Trokuta 2 i 4.

		E _{2g} ¹ (Γ) [cm ⁻¹]	A _{1g} (Γ) [cm ⁻¹]	X [cm ⁻¹]	Y [cm ⁻¹]
Trokut 2	Položaj 1	355.4 ± 0.6	419.7 ± 0.4	377 ± 4	398 ± 8
	Položaj 2	354.1 ± 0.4	419.3 ± 0.1	376.3 ± 0.9	397 ± 2
	Položaj 3	353.6 ± 0.7	418.9 ± 0.1	374.9 ± 0.8	396 ± 1
	Položaj 4	353.9 ± 0.3	419.5 ± 0.2	376 ± 1	396 ± 2
	Položaj 5	353.5 ± 0.7	419.4 ± 0.4	375 ± 3	395 ± 8
Trokut 4	Položaj 1	355.7 ± 0.2	420.2 ± 0.3	—	—
	Položaj 2	355.0 ± 0.1	420.0 ± 0.1	—	—
	Položaj 3	354.6 ± 0.2	420.1 ± 0.1	378 ± 1	397 ± 3
	Položaj 4	354.7 ± 0.2	420.1 ± 0.1	378 ± 2	398 ± 4
	Položaj 5	356.4 ± 0.3	419.6 ± 0.3	—	—

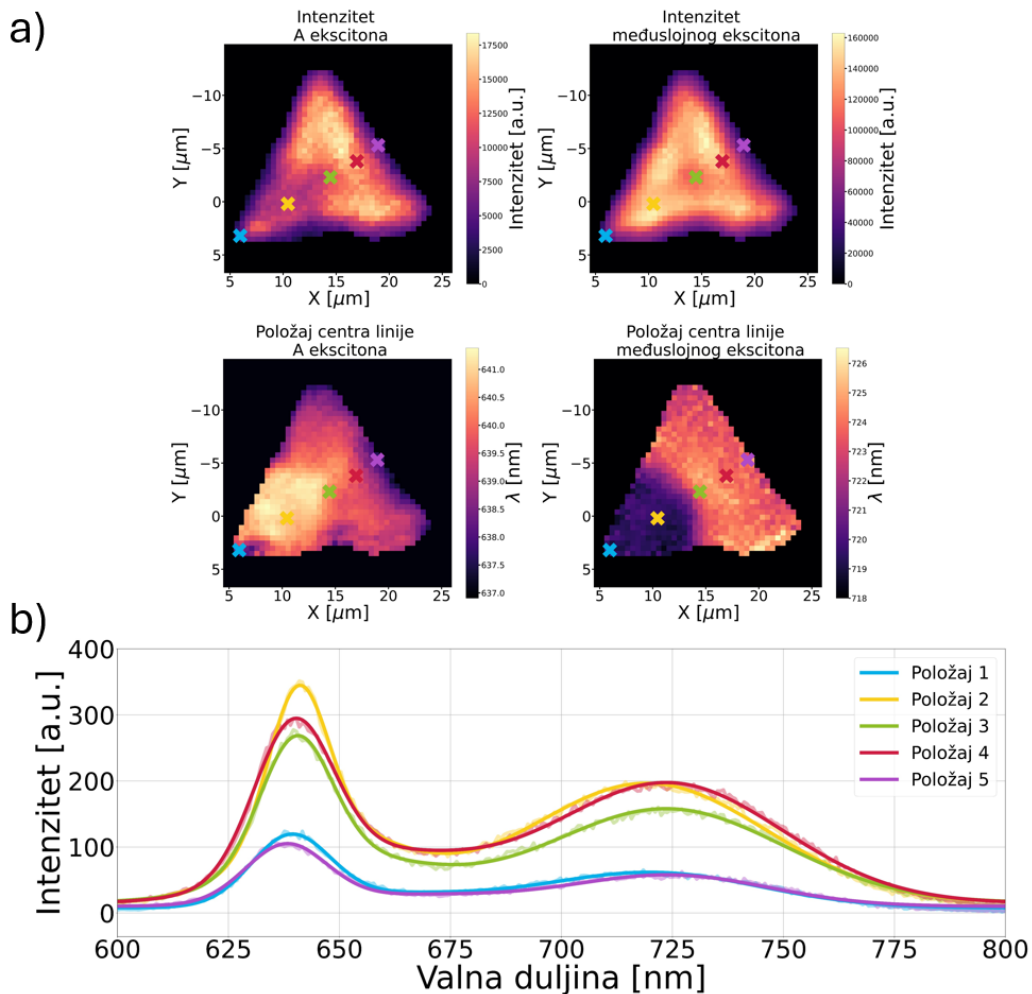
Sa Slika 4.9 i 4.10 i priložene Tablice 4.4 vidimo da nema značajne promijene razlika položaja centara linija E_{2g}¹(Γ) i A_{1g}(Γ) moda uzduž težišnica promatranih trokuta. Razlika iznosi ~66 cm⁻¹ za Trokut 2 i ~65 cm⁻¹ za Trokut 4 što je više od vrijednosti koju smo dobili za jednoslojeve (~63 cm⁻¹), što je u skladu s ponašanjem razlike položaja centara linija E_{2g}¹(Γ) i A_{1g}(Γ) modova s povećanjem broja slojeva TMD materijala [7, 16]. Na ovaj način, uz AFM mjerenja, ponovno potvrdili

debljine odabranih uzoraka. Sa Slika 4.9 i 4.10 vidimo da trokuti vrlo homogeni po položajima centara linija $E_{2g}^1(\Gamma)$ i $A_{1g}(\Gamma)$ moda što ukazuje da su dvosloji sintetizirani različitim koncentracijama prekursora (75 ppm i 100 ppm AMT-a) usporedive kvalitete što se tiče Ramanovog raspršenja. Iz Tablice 4.4 vidimo da je razlika između položaja centara linija X i Y moda $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ za oba trokuta te navodimo da nismo uočili tendenciju promjene razlike položaja centara linija X i Y moda po težišnicama trokuta.



Slika 4.11: PL mape Trokuta 2: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linije A ekscitona (donji red). b) PL spektri položaja označenih s 'x' na mapi pod a).

Usporedimo li PL amplitude intenziteta A ekscitona Trokuta 2 i 4 (Slike 4.11 i 4.12 [b], Tablica 4.5) s amplitudama intenziteta A ekscitona Trokuta 1 i 3 (Slike 4.7 i 4.8 [b], Tablica 4.3) vidimo da vrijednost padne za $\sim 97\%$. Kao što je već diskutirano u potpoglavlju 2.1.2, poznato je da 2D TMD materijali imaju prijelaz iz poluvodiča s direktnim energetske procijepom (kod jednoslojeva) u poluvodič s indirektnim energetske procijepom (za dvoslojeve i višeslojne materijale) što rezultira padom



Slika 4.12: PL mape Trokuta 4: a) Mape intenziteta (gornji red) i položaja centra linije A ekscitona (donji red). b) PL spektri položaja označenih s 'x' na mapi pod a).

amplitude emisije A ekscitona. Ovime smo provjerili i potvrdili ovaj prijelaz kod jednosloja i dvosloja WS_2 .

Na priloženim Slikama 4.11 i 4.12 [b] uočavamo blagi pad intenziteta A i međuslojnog ekscitona u centrima oba trokuta, pripadne pomake u crveno položaja centara linija A i međuslojnog ekscitona kod Trokuta 2, no ne uočavamo pomake položaja centara linija kod Trokuta 4. Usporedimo li ponovno centar (položaj 3) s referentnim položajem (položaj 4), za Trokut 2 primjećujemo pad amplitude A ekscitona za $\sim 25\%$, pomak u crveno položaja centra linije za ~ 4.5 nm te blago povećanje FWHM za ~ 3 nm. Za Trokut 4 primjećujemo sličan pad amplitude od $\sim 25\%$, ne vidimo pomak položaja centra linije u crveno (< 1 nm) te vidimo blago povećanje FWHM za ~ 2 nm. Ovi rezultati ponovno prate diskusiju o prisutnosti defekata u centru trokuta iz prijašnjeg potpoglavlja te ukazuju na korelaciju intenziteta X i Y Ramanovih modova (za koje pretpostavljamo da ovise o gustoći defekata) s promjenom intenziteta

emisije A ekscitona. Možemo pretpostaviti da manja količina defekata uzrokuje pad amplitude, dok veća količina defekata vodi da pada amplitude popraćen pomakom i širenjem emisijske linije A ekscitona, no za bilo kakve konkretne zaključke potrebna su daljnja preciznija mjerenja na većem broju uzoraka (i jednoslojeva i dvosloja).

Tablica 4.5: Vrijednosti prilagodbe amplitude, položaja centra linije i FWHM A ekscitona odabranih položaja Trokuta 2 i 4.

		Ampl A eksc. [a.u.]	Polož. A eksc. [nm]	FWHM [nm]	Ampl. međusl. eksc. [a.u.]	Polož. međusl. eksc. [nm]	FWHM [nm]
Trokut 2	Položaj 1	160 ± 80	641 ± 1	19 ± 4	270 ± 30	726 ± 3	55 ± 7
	Položaj 2	500 ± 200	642.4 ± 0.9	19 ± 3	1200 ± 100	723 ± 2	63 ± 6
	Položaj 3	600 ± 300	645 ± 1	26 ± 4	1230 ± 10	730 ± 3	63 ± 5
	Položaj 4	800 ± 200	640.4 ± 0.7	23 ± 2	1700 ± 100	726 ± 2	61 ± 5
	Položaj 5	200 ± 100	640 ± 1	22 ± 5	360 ± 40	725 ± 3	55 ± 5
Trokut 4	Položaj 1	360 ± 80	639.0 ± 0.5	20 ± 2	520 ± 50	720 ± 3	58 ± 6
	Položaj 2	600 ± 200	640.7 ± 0.5	16 ± 2	1900 ± 100	719 ± 2	64 ± 4
	Položaj 3	600 ± 200	640.1 ± 0.7	19 ± 2	1500 ± 100	724 ± 2	62 ± 5
	Položaj 4	800 ± 200	639.6 ± 0.6	21 ± 2	1900 ± 100	724 ± 2	61 ± 4
	Položaj 5	300 ± 100	637.9 ± 0.09	52 ± 10	400 ± 100	725 ± 6	50 ± 10

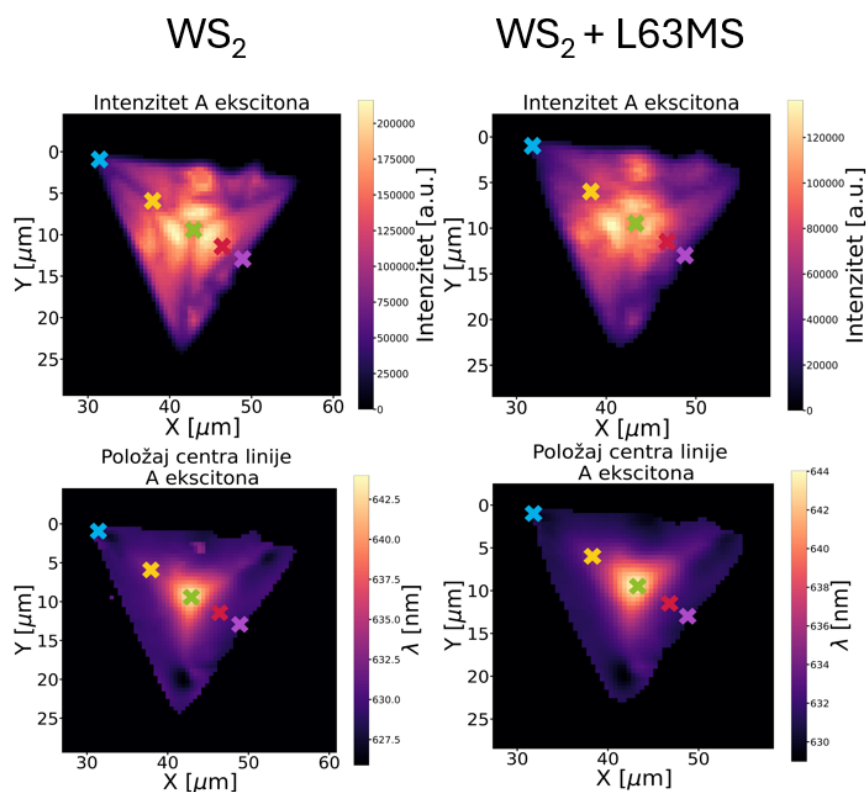
Pogledamo li ponovno Slike 4.11 i 4.12 [b], primijetiti ćemo postojanje distinktnih zona na jednom vrhu trokuta (na oba trokuta) na kojima dolazi do pada intenziteta i očitog pomaka u crveno položaja centra linija A ekscitona (u ovom slučaju ne razmatramo najveći centralni pomak kod Trokuta 2 koji smo već opisali). Usporedimo li položaje 2 i 4, primijetiti ćemo da ove pomake prati i sužavanje emisijskih linija (FWHM) A ekscitona za ~ 4 nm za Trokut 2 i ~ 5 nm za Trokut 4. S obzirom na to da ovaj efekt nije prisutan kod jednoslojnih trokuta, a primjećujemo ga u oba dvoslojna trokuta, pretpostavljamo da je uzrokovan promjenom u interakciji dva sloja u tim specifičnim zonama. Ovo je potkrijepljeno i ponašanjem međuslojnog ekscitona. Sa Slike 4.11 i 4.12 [a] vidimo da postoji komplementarnost u zonama između pomaka u crveno položaja centra linije A ekscitona i pomaka u plavo položaja centra linije međuslojnog ekscitona (ponovno zanemarujemo centar Trokuta 2 gdje vidimo pomak u crveno položaja međuslojnog ekscitona koji je, po prijašnjim diskusijama, najvjerojatnije uzrokovan već spomenutim defektima u centru trokuta). Uspoređujući položaje 2 i 4 iz Tablice 4.5, vidimo da se, za Trokut 2, amplituda intenziteta međuslojnog ekscitona smanji za $\sim 30\%$, položaj centra linije pomakne za ~ 3 nm u plavo te da se FWHM poveća za ~ 2 nm, dok, za Trokut 4, amplituda ostane ista, položaj centra linije pomakne za ~ 5 nm u plavu te FWHM poveća za ~ 3 nm. Poznato je da interakcija između slojeva utječe na strukturu energetskih vrpca što rezultira drugačijim optičkim odzivom (npr. prijelaz između poluvodiča s indirektnim, za dvosloje, u poluvodič s direktnim prijelazom, za jednoslojeve) što vodi na pretpostavku da su uočene komplementarne promijene A i međuslojnog ekscitona potpis

drugačije interakcije između dva sloja u spomenutim zonama. S obzirom na to da se efekt pojavljuje na oba uzorka sintetiziranih različitim koncentracijama prekursora te, kako se zone u oba slučaja nalaze na jednom vrhu trokuta, pretpostavljamo da su, prilikom sinteze, slojevi međusobno bolje ili lošije srasli samo na tim vrhovima te da je efekt neovisan o koncentraciji korištenih prekursora.

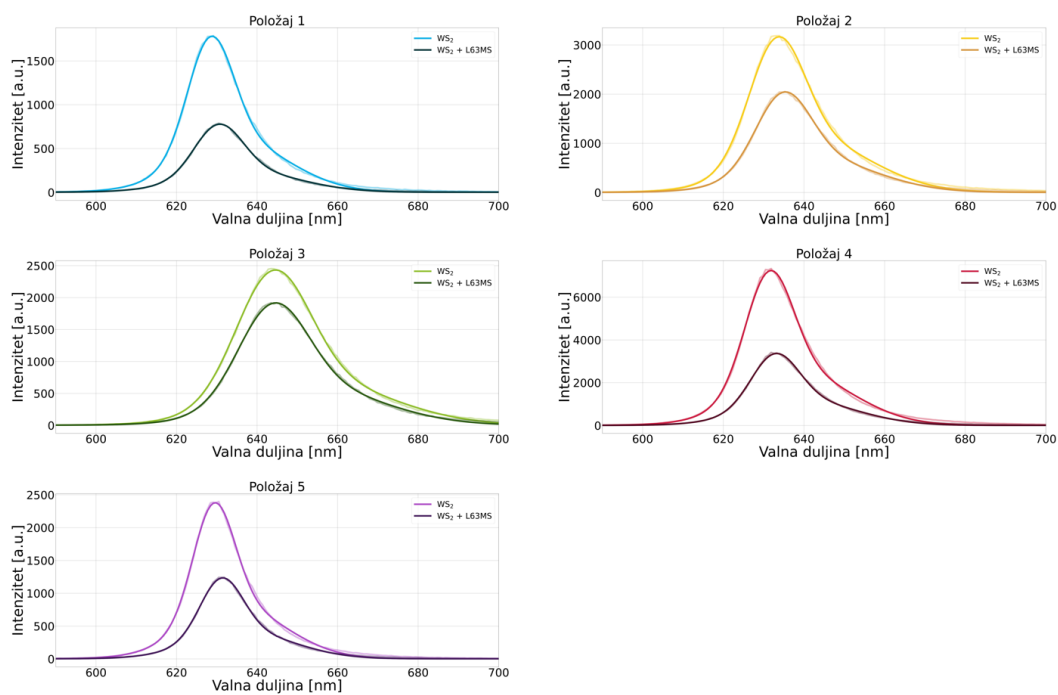
4.3 Modifikacija optičkih svojstava

U svrhu istraživanja funkcionalizacije 2D WS₂ adsorpcijom L63MS molekula, odlučili smo se za proučavanje dva monokristalna jednosloja sintetizirana koristeći koncentraciju prekursora od 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH. Odlučili smo za promatranje jednoslojeva s obzirom na to da je njihov PL signal znatno jači od PL signala dvosloja (poluvodič s direktnim procijepom), što nam olakšava opažanje manjih promjena utjecaja molekula na PL odziv uzoraka. Korišteni su uzorci sintetizirani većom koncentracijom prekursora zato što su dobiveni monokristalni jednoslojevi većih lateralnih dimenzija (u usporedbi s uzorcima sintetiziranih nižom koncentracijom prekursora), što rezultira većom površinom koju možemo funkcionalizirati adsorpcijom organskih molekula. U svrhu samoprovjere te određene validacije rezultata, odlučili smo se za ispitivanje dva monokristalna jednosloja koja ćemo označivati Trokut 5 i 6. Na Slikama 4.13 i 4.15 prikazane su optičke PL mape intenziteta i položaja centara linija A ekscitona prije (lijevi stupac) i poslije funkcionalizacije L63MS molekulama (desni stupac) Trokuta 5 i 6. Na Slikama 4.14 i 4.16 prikazani su spektri odgovarajućih položaja prije i poslije funkcionalizacije radi jasnoće prikaza.

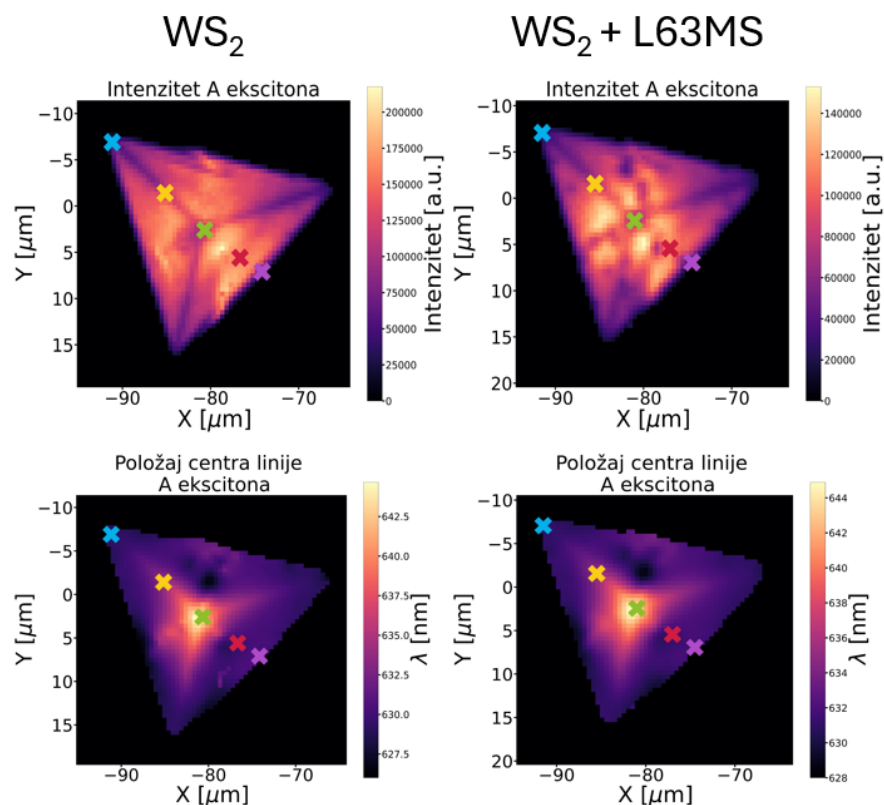
Na optičkim PL mapama intenziteta A ekscitona (Slika 4.13 i 4.15) vidimo očitu razliku između mjerenja signala čistog WS₂ i nakon modifikacije L63MS molekulama. Primjećujemo globalni pad intenziteta kod oba trokuta te vidimo pojavu novih značajki na Trokuta 6 koje, najvjerojatnije, indiciraju područja veće koncentracije deponiranih molekula radi neravnina ili defekata na površini kristala. Promijene su očitije na Slikama 4.14 i 4.15. S obzirom na to da vidimo usporedive padove amplituda i pomake položaja centara linija A ekscitona u crveno na svim položajima, u nastavku ćemo razmotriti srednje vrijednosti svih prikazanih položaja za oba trokuta. Usrednjavanjem podataka iz Tablice 4.6 dobivamo pad amplitude od $(44.0 \pm 0.2)\%$ i pomak u crveno položaja centra linije od (1.37 ± 0.02) nm za Trokut 5 te pad ampli-



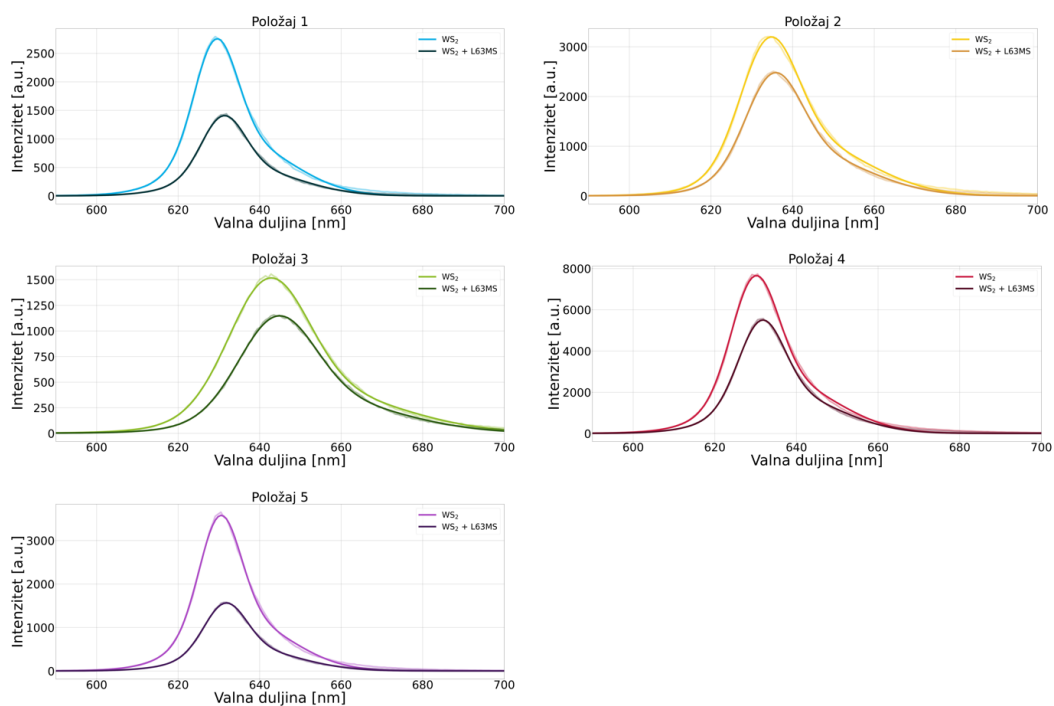
Slika 4.13: Optičke PL mape Trokuta 5: Mape intenziteta i položaja centra linije A ekscitona jednosloja WS_2 prije funkcionalizacije (lijevi stupac) i poslije funkcionalizacije L63MS organskim molekulama (desni stupac).



Slika 4.14: Trokut 5: PL spektri označenih položaja ('x') na Slici 4.13 prije i poslije funkcionalizacije L63MS organskim molekulama.



Slika 4.15: Optičke PL mape Trokuta 6: Mape intenziteta i položaja centra linije A ekscitona jednosloja WS_2 prije funkcionalizacije (lijevi stupac) i poslije funkcionalizacije L63MS organskim molekulama (desni stupac).



Slika 4.16: Trokut 6: PL spektri označenih položaja ('x') na Slici 4.15 prije i poslije funkcionalizacije L63MS organskim molekulama.

tude od $(37.9 \pm 0.4)\%$ i pomak u crveno položaja centra linije od (1.43 ± 0.06) nm za Trokut 6. Također, iz Tablice 4.6 je evidentno da nema značajne promjene FWHM. Vidimo da su dobivene vrijednosti pada amplitude intenziteta i pomaka položaja centra linije A ekscitona usporedive u oba slučaja što vodi na zaključak da je to direktna posljedica interakcije jednosloja WS_2 sa slojem adsorbiranih molekula L63MS. Napominjemo da je opaženi pomak položaja centra linija A ekscitona na granici rezolucije korištenog uređaja (~ 1 nm) te da su potrebna buduća, preciznija mjerenja kako bi se sa sigurnošću potvrdio utjecaj adsorpcije L63MS molekula na položaj centra linije A ekscitona kod monokristalnog jednosloja WS_2 . Kod funkcionalizacije MoS_2 istom metodom, uočen je porast amplitude A ekscitona, promjena omjera A/B ekscitona te pomak položaja centra linije A ekscitona s (680 ± 1) nm na (688 ± 1) nm [35]. Ovo vodi na zaključak da je utjecaj L63MS molekula na optička svojstva materijala različit ovisno o materijalu na koji se molekule adsorbiraju. Iako je izmjereni pomak mali, sama činjenica da su padovi amplituda usporedivi kod oba trokuta potvrđuje da smo uspjeli promijeniti optička svojstva jednosloja WS_2 adsorpcijom L63MS organskih molekula.

Tablica 4.6: Vrijednosti prilagodbe amplitude, položaja centra linije i FWHM A ekscitona odabranih položaja Trokuta 5 i 6 prije i poslije funkcionalizacije.

		WS_2			$WS_2 + L63MS$		
		Ampl. A eksc. [a.u.]	Polož. A eksc. [nm]	FWHM [nm]	Ampl. A eksc. [a.u.]	Polož. A eksc. [nm]	FWHM [nm]
Trokut 5	Položaj 1	2900 ± 26	628.40 ± 0.02	13.37 ± 0.06	1340 ± 10	630.36 ± 0.02	14.05 ± 0.06
	Položaj 2	6380 ± 80	633.20 ± 0.03	16.16 ± 0.09	4030 ± 40	634.78 ± 0.03	15.98 ± 0.08
	Položaj 3	6900 ± 60	643.86 ± 0.03	21.46 ± 0.09	4980 ± 50	643.88 ± 0.03	20.24 ± 0.09
	Položaj 4	12400 ± 100	631.3 ± 0.1	13.99 ± 0.07	5610 ± 60	632.72 ± 0.02	13.84 ± 0.07
	Položaj 5	3460 ± 30	629.25 ± 0.02	12.10 ± 0.06	1840 ± 20	631.11 ± 0.02	12.42 ± 0.06
Trokut 6	Položaj 1	4140 ± 40	629.18 ± 0.02	12.46 ± 0.06	2130 ± 20	631.0 ± 0.01	12.55 ± 0.02
	Položaj 2	6610 ± 80	635.6 ± 0.1	16.5 ± 0.1	4930 ± 60	635.22 ± 0.03	16.04 ± 0.09
	Položaj 3	4650 ± 40	642.12 ± 0.3	22.87 ± 0.09	3290 ± 30	644.16 ± 0.03	21.09 ± 0.09
	Položaj 4	12700 ± 100	629.73 ± 0.02	13.45 ± 0.07	8770 ± 80	631.36 ± 0.02	13.16 ± 0.06
	Položaj 5	5190 ± 50	630.26 ± 0.02	11.93 ± 0.05	2310 ± 20	631.52 ± 0.02	12.15 ± 0.05

Kod modifikacije optičkih svojstva 2D materijala, potrebno je spomenuti da je optički odziv moguće podešavati kontroliranim uvođenjem defekata u kristalnu rešetku (stvaranjem legura s drugima metalima ili uvođenjem vakancija) [43]. Kao što smo se uvjerali u prijašnjim poglavljima, uzorci koje smo promatrali imaju drugačiji optički odziv u centru naspram ostatka uzorka što pripisujemo nekontroliranom uvođenju defekata prilikom sinteze samih uzoraka. Modifikacije optičkih svojstava kontroliranim uvođenjem određene količina defekata, mijenjanjem parametara sinteze ili implantiranjem ionskim snopom, uz modifikacije adsorpcijom različitih organskih molekula, omogućile bi jednostavniju implementaciju 2D WS_2 u buduće znanstvene

i tehnološke svrhe.

5 Zaključak

U ovom smo radu proučili i modificirali svojstva CVD sintetiziranog WS_2 . Opisali smo postupak sinteze za koncentracije tekućeg prekursora koje su rezultirale zadovoljavajućim gustoćama rasta i lateralnih dimenzija trokuta - 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH te 100 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH. Opisali smo morfologiju rasta za obje koncentracije te smo ustanovili da je za nižu koncentraciju rast rjeđi uz manju lateralnu dimenziju trokuta (5-15 μm), dok je za višu koncentraciju rast gušći uz veću lateralnu dimenziju trokuta (15-30 μm). AFM mjerenjima smo utvrdili visine jednog jednosloja i jednog dvosloja po koncentraciji za daljnja optička mjerenja. TEM mjerenjima na jednom monokristalnom jednosloju, sintetiziranog koristeći koncentraciju prekursora 75 ppm AMT-a i 5 ppm NaOH, ustanovili smo postojanje veće gustoće defekata u centru u usporedbi s rubovima trokuta. Ove defekte pripisujemo postupku sinteze i parametrima rasta. Ramanovim smo mjerenjima utvrdili da su sintetizirani uzorci zapravo WS_2 te smo uočili postojanje dva dodatna moda (X i Y) u centrima trokuta koja pripisujemo defektima u kristalnoj rešetci. Mjerenjem razlike frekvencija $E_{2g}^1(\Gamma)$ $A_{1g}(\Gamma)$ potvrdili smo debljine promatranih trokuta koje smo izmjerili pomoću AFM-a. Mjerenjima PL-a jednosloja i dvosloja potvrdili smo prijelaz 2D WS_2 iz poluvodiča s direktnim energetske procijepom (za jednoslojeve) u poluvodič s indirektnim energetske procijepom (za dvosloje). Uočili smo pad intenziteta i pomak u crveno položaja centra linije A ekscitona u centrima trokuta koja povezujemo s već spomenutim defektima. Specifično za dvosloje, primijetili smo postojanje specifične zone na jednom rubu trokuta (na oba trokuta) u kojem opažamo pad intenziteta i pomak u crveno položaja centra linije A ekscitona koji je popraćen komplementarnim pomakom u plavo položaja centra linije međuslojnog ekscitona. Ove promjene pripisujemo različitim međuinterakcija dva sloja u tim zonama koje su najvjerojatnije rezultat postupka sinteze i parametara rasta dvosloja. Na kraju smo modificirali optička svojstva dva jednosloja, sintetizirana višom koncentracijom prekursora, upotrebom L63MS organskih molekula (0.5% vodene otopine molekula razrijeđene u 99.5% izopropanola, uz koncentraciju molekula u završnoj otopini od 42.6 ppm). PL mjerenjima, prije i poslije modifikacija, primijetili smo padove amplituda intenziteta A ekscitona od $(44.0 \pm 0.2)\%$ i $(37.9 \pm 0.4)\%$ te pomake u crveno položaja centara linija od (1.37 ± 0.02) nm i (1.43 ± 0.06) nm nakon modifikacija.

Kako su promijene kod oba trokuta usporedive, zaključujemo da su uzrokovane adsorbiranim L63MS molekulama. Ovime smo pokazali mogućnost promijene optičkih svojstava jednosloja WS₂ jednostavnom metodom adsorpcijom organskih molekula.

Daljnja bi se istraživanja mogla usmjeriti na poboljšanje sinteze radi eliminacije prisutnih nepoželjnih defekata ili na kontrolirano uvođenje defekata u kristalnu rešetku mijenjanjem parametara sinteze, stvaranjem legura s drugim prijelaznim metalima ili uvođenjem defekata ionskim snopom. Modificiranje optičkih svojstva adsorpcijom organskih molekula može ići u smjeru vremenske i temperaturne stabilnosti promjena ili ispitivanja utjecaja drugih organskih molekula i njihovih koncentracija. Unaprjeđenje sinteze u svrhu dobivanja kvalitetnih uzoraka na velikoj skali i istraživanje novih metode modifikacija optičkih svojstava 2D TMD materijala omogućilo bi jednostavniju i efikasniju implementaciju 2D WS₂ u buduće znanstvene i tehnološke svrhe.

Literatura

- [1] Matteo Bosi. Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review. *RSC Advances*, 5(92):75500–75518, 2015.
- [2] Sujay B Desai, Surabhi R Madhvapathy, Angada B Sachid, Juan Pablo Llinas, Qingxiao Wang, Geun Ho Ahn, Gregory Pitner, Moon J Kim, Jeffrey Bokor, Chenming Hu, et al. Mos2 transistors with 1-nanometer gate lengths. *Science*, 354(6308):99–102, 2016.
- [3] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [4] It’s still all about graphene. *Nature Materials*, 10, 2011.
- [5] Thomas Mueller and Ermin Malic. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1):29, 2018.
- [6] Aleksandr Rodin. Two-dimensional semiconductor transition metal dichalcogenides: basic properties. In *2D Semiconductor Materials and Devices*, pages 1–23. Elsevier, 2020.
- [7] P.H. Tan. *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*. Springer Series in Materials Science. Springer Nature Singapore, 2018.
- [8] Xin Lu, Xin Luo, Jun Zhang, Su Ying Quek, and Qihua Xiong. Lattice vibrations and raman scattering in two-dimensional layered materials beyond graphene. *Nano Research*, 9:3559–3597, 2016.
- [9] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [10] Said Rahimzadeh Kalaleh Rodriguez. Coupling light and matter in metallic nanoparticle arrays. 2014.
- [11] Neil W Ashcroft and N David Mermin. Solid state physics, 2022.

- [12] Jacopo Bertolotti. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phonon>.
- [13] JL Verble and TJ Wieting. Lattice mode degeneracy in MoS_2 and other layer compounds. *Physical review letters*, 25(6):362, 1970.
- [14] Parviz Hajiyev, Chunxiao Cong, Caiyu Qiu, and Ting Yu. Contrast and raman spectroscopy study of single-and few-layered charge density wave material: 2H-tase_2 . *Scientific reports*, 3(1):1–6, 2013.
- [15] Georg S Duesberg Oliver Hartwig. <https://analyticalscience.wiley.com/content/article-do/raman-spectroscopy-stacked-2d-materials>.
- [16] Fang Liang, Hejun Xu, Xing Wu, Chaolun Wang, Chen Luo, and Jian Zhang. Raman spectroscopy characterization of two-dimensional materials. *Chinese Physics B*, 27(3):037802, 2018.
- [17] Alexey Chernikov, Timothy C Berkelbach, Heather M Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Burak Aslan, David R Reichman, Mark S Hybertsen, and Tony F Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS_2 . *Physical review letters*, 113(7):076802, 2014.
- [18] Andreas V Stier, Kathleen M McCreary, Berend T Jonker, Junichiro Kono, and Scott A Crooker. Exciton diamagnetic shifts and valley zeeman effects in monolayer WS_2 and MoS_2 to 65 tesla. *Nature communications*, 7(1):10643, 2016.
- [19] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2010.
- [20] Kathleen M McCreary, Aubrey T Hanbicki, Saujan V Sivaram, and Berend T Jonker. A-and b-exciton photoluminescence intensity ratio as a measure of sample quality for transition metal dichalcogenide monolayers. *Apl Materials*, 6(11), 2018.
- [21] Aleksandr Rodin, Maxim Trushin, Alexandra Carvalho, and AH Castro Neto. Collective excitations in 2d materials. *Nature Reviews Physics*, 2(10):524–537, 2020.
- [22] Carmen Palacios-Berraquero. *Quantum confined excitons in 2-dimensional materials*. Springer, 2018.

- [23] Qiang Li, Qionghua Zhou, Li Shi, Qian Chen, and Jinlan Wang. Recent advances in oxidation and degradation mechanisms of ultrathin 2d materials under ambient conditions and their passivation strategies. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9):4291–4312, 2019.
- [24] Adam R Brill, Elad Koren, and Graham de Ruiter. Molecular functionalization of 2d materials: from atomically planar 2d architectures to off-plane 3d functional materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(35):11569–11587, 2021.
- [25] Josip Bajo. Optička karakterizacija dihalkogenida prijelaznih metala u svojstvu poboljšanja parametara sinteze. Master's thesis, University of Zagreb. Faculty of Science. Department of Physics, 2020.
- [26] Ana Senkić, Josip Bajo, Antonio Supina, Borna Radatović, and Nataša Vujičić. Effects of cvd growth parameters on global and local optical properties of mos2 monolayers. *Materials chemistry and physics*, 296:127185, 2023.
- [27] Peter Eaton and Paul West. *Atomic force microscopy*. Oxford university press, 2010.
- [28] NanoAndMore USA. <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>.
- [29] Brent Fultz and James M Howe. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [30] Technology Networks. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>.
- [31] Vineeta Rai and Nrisingha Dey. The basics of confocal microscopy. *Laser scanning, theory and applications*, pages 75–96, 2011.
- [32] Encyclopaedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/microscope/Confocal-microscopes>.
- [33] Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [34] Li Lin, Xinyuan Bi, Yuqing Gu, Fu Wang, and Jian Ye. Surface-enhanced raman scattering nanotags for bioimaging. *Journal of Applied Physics*, 129(19), 2021.

- [35] Antun Lovro Brkić, Antonio Supina, Davor Čapeta, Lucija Dončević, Lucija Ptiček, Šimun Mandić, Livio Racané, and Ida Delač. Influence of solvents and adsorption of organic molecules on the properties of cvd synthesized 2d mos₂. *Nanomaterials*, 13(14):2115, 2023.
- [36] Chunxiao Cong, Jingzhi Shang, Xing Wu, Bingchen Cao, Namphung Peimyoo, Caiyu Qiu, Litao Sun, and Ting Yu. Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2d semiconductor ws₂ monolayer from chemical vapor deposition. *Adv. Opt. Mater*, 2(2):131–136, 2014.
- [37] Humberto R Gutiérrez, Nestor Perea-López, Ana Laura Elías, Ayse Berkdemir, Bei Wang, Ruitao Lv, Florentino López-Urías, Vincent H Crespi, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular ws₂ monolayers. *Nano letters*, 13(8):3447–3454, 2013.
- [38] Kyle Godin, Christian Cupo, and Eui-Hyeok Yang. Reduction in step height variation and correcting contrast inversion in dynamic afm of ws₂ monolayers. *Scientific reports*, 7(1):17798, 2017.
- [39] Seon Kyeong Kang and Hyun Seok Lee. Study on growth parameters for monolayer mos₂ synthesized by cvd using solution-based metal precursors. *Applied Science and Convergence Technology*, 28(5):159–163, 2019.
- [40] Rajarshi Roy, Sarthak Das, Nilesh Mazumder, Dipayan Roy, and Kalyan K Chattopadhyay. Observation of polarization dependent excitonic luminescence in few-layered ws₂ flakes. *Chemical Physics Letters*, 781:139012, 2021.
- [41] Shoujun Zheng, Linfeng Sun, Xiaohao Zhou, Fucui Liu, Zheng Liu, Zexiang Shen, and Hong Jin Fan. Coupling and interlayer exciton in twist-stacked ws₂ bilayers. *Advanced Optical Materials*, 3(11):1600–1605, 2015.
- [42] Wu Zhou, Xiaolong Zou, Sina Najmaei, Zheng Liu, Yumeng Shi, Jing Kong, Jun Lou, Pulickel M Ajayan, Boris I Yakobson, and Juan-Carlos Idrobo. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano letters*, 13(6):2615–2622, 2013.

- [43] Ana Senkić. *Microscopic investigation of intrinsic defects in transition metal dichalcogenide monolayers grown by chemical vapour deposition*. PhD thesis, University of Rijeka. Faculty of Physics, 2024.
- [44] Ana Senkić, Antonio Supina, Mert Akturk, Christoph Gadermaier, Margherita Maiuri, Giulio Cerullo, and Nataša Vujičić. Microscopic investigation of intrinsic defects in cvd grown mos2 monolayers. *Nanotechnology*, 34(47):475705, 2023.

6 Sažetak

Livio Žužić

Poluvodički dvodimenzionalni WS₂: od sinteze i karakterizacije do funkcionalizacije

Dvodimenzionalni (2D) poluvodički dihalkogenidi prijelaznih metala (TMD) posljednjih su godina privukli veliku pozornost znanstvene zajednice zahvaljujući svojim izvanrednim optoelektroničkim svojstvima. Kemijska depozicija para (CVD) pokazala se kao obećavajuća tehnika sintetiziranja visokokvalitetnih TMD uzoraka na velikoj skali, no kontrolirana sinteza visokokvalitetnih TMD jednoslojeva niskih količina defekata i dalje predstavlja veliki izazov znanstvenoj zajednici te koči njihovo usvajanje u tehnološku primjenu. U ovom ćemo radu proučiti svojstva CVD sintetiziranog 2D WS₂ (jednog od predstavnika TMD materijala) za različite koncentracije korištenog prekursora. Mikroskopom atomskih sila (AFM), transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) i optičkim mikroskopom istražiti ćemo morfologiju uzoraka i koncentraciju defekata, dok ćemo Ramanovom spektroskopijom i mjerenjem fotoluminiscencije (PL) istražiti optički odziv jednoslojeva i dvosloja CVD sintetiziranog WS₂. Za kraj, istražujemo utjecaj adsorpcije organskih molekula eng. 6-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)-2-(naphthalene-2-yl)benzothiazole methanesulfonate (L63MS) na PL odziv jednoslojeva WS₂.

Ključne riječi: 2D TMD materijali, WS₂, CVD sinteza, morfološka i optička karakterizacija, funkcionalizacija adsorpcijom organskih molekula

7 Summary

Livio Žužić

Semiconducting two-dimensional WS₂: from synthesis and characterization to functionalization

Two-dimensional (2D) semiconducting transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted significant attention from the scientific community in recent years due to their outstanding optoelectronic properties. Chemical vapor deposition (CVD) has proven to be a promising technique for synthesizing high-quality TMD samples on a large scale, but the controlled synthesis of high-quality TMD monolayers with low amounts of defects still represents a great challenge to the scientific community and hinders their adoption for technological application. In this work we study the properties of CVD synthesized 2D WS₂ (one of the representatives of TMD materials) for different concentrations of the used precursor. Atomic force microscope (AFM), transmission electron microscope (TEM), and optical microscope are used to investigate sample morphology and defect concentration, while Raman spectroscopy and photoluminescence (PL) measurements are used to investigate the optical properties of CVD grown monolayers and bilayers. Finally, we investigate the influence of the adsorption of *6-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)-2-(naphthalen-2-yl)benzothiazole methanesulfonate* (L63MS) organic molecules on the PL response of WS₂ monolayers.

Keywords: 2D TMD materials, WS₂, CVD synthesis, morphological and optical characterization, functionalization by adsorption of organic molecules