

Математичка гимназија

МАТУРСКИ РАД
из физике

Раманова спектроскопија
Ван дер Валсових хетероструктура

Ученик:
Маја Маљковић, IV₆

Ментор:
др Соња Ашкрабић

Београд, мај 2022.

Садржај

1	Увод	1
2	Раманова спектроскопија	2
2.1	Историјат Раманове спектроскопије	2
2.2	Раманов ефекат	2
2.3	Класична теорија Рамановог расејања	3
2.4	Стоксово и анти-Стоксово расејање	4
2.5	Вибрације кристалне решетке	6
3	Ван дер Валсове хетероструктуре	7
3.1	Молибден(IV)-сулфид	7
3.2	Волфрам(IV)-сулфид	9
3.3	Синтеза материјала	10
4	Експеримент	11
4.1	Експериментални уређаји	11
4.2	Ток експеримента	12
5	Резултати и дискусија	14
5.1	Спектри молибден(IV)-сулфида	14
5.2	Спектри волфрам(IV)-сулфида	16
5.3	Спектри Ван дер Валсових хетероструктура	20
6	Закључак	22
7	Литература	23

1 Увод

Открићем графена почео је нагли развој дводимензионалних (2D) материјала. Дводимензионални материјали представљају кристале чија је дебљина свега неколико атомских слојева и њихове физичке особине се битно разликују од макрокристала истог састава. Међу 2D материјалима који се интензивно изучавају у последње време због добрих оптичких, електронских и механичких својстава и бројних могућности примене се налазе и дихалкогениди прелазних метала (скраћено TMD или ређе TMDC). Важан део процеса израде дводимензионалних материјала је карактеризација њиховог састава и дебљине. Међу бројним методама карактеризације метода Раманове спектроскопије се издваја као неинвазивна метода којом је истовремено могуће идентификовати врсту TMD материјала и проценити број слојева TMD материјала, који у просеку има мање од пет слојева. Овај рад се бави применом Раманове спектроскопије у изучавању TMD материјала молибден-дисулфида (MoS_2) и волфрам-дисулфида (WS_2), као и њихове хетероструктуре.

У основи сваке спектроскопске методе је нека врста интеракције светлости са материјом. Светлост се може посматрати као електромагнетни талас или као скуп честица квантоване енергије – фотона. Интеракција се у случају Раманове спектроскопије, као и инфрацрвене, најчешће своди на промене вибрационог стања посматраног система. Атоми у молекулима и кристалима не мирују, већ непрестано осцилују око свог равнотежног положаја, а енергија вибрација је такође квантована^[20]. Један квант вибрационе енергије, односно један вибрациони мод, назива се фонон. Фонон је на неки начин аналоган фотону, који представља квант електромагнетног зрачења. Рамановом спектроскопијом се региструју фонони, њихове енергије (фреквенције), ширине и интензитети. Како дати параметри фонона у TMD материјалима зависе од молекулског састава и броја слојева, њиховом математичком анализом се омогућава процена наведених особина материјала. Циљ рада био је одређивање броја слојева узорка, односно да ли је у питању монослој, двослој, трослој или се ради о кристалу са великим бројем слојева.

Рад је подељен на две целине: теоријски и експериментални део. У експерименталном делу рада регистровани су спектри појединачних дисулфида, а затим и њихових хетероструктура. У првом поглављу је дат увод у циљеве и методе рада. Теоријски део обухвата друго и треће поглавље, а експериментални део четврто. У другом поглављу су представљене теоријске основе Раманове спектроскопије, а треће поглавље се бави особинама и процесима синтезе молибден-дисулфида, волфрам-дисулфида и Ван дер Валсових хетероструктура. У четвртом поглављу је описан ток експеримента, а у петом урађена анализа и дискусија резултата. У шестом поглављу су представљени закључци, а у седмом је дат преглед коришћене литературе.

2 Раманова спектроскопија

Рамановом спектроскопијом могу се добити информације о хемијском саставу и физичкој форми узорка. Узорак може бити микроскопска честица, површински слој, водени раствор или супстанца у чврстом, течном или гасовитом стању^[1]. Физичка појава која омогућава постојање ове методе је Раманов ефекат.

2.1 Историјат Раманове спектроскопије

Раманов ефекат или Раманово расејање представља нееластично расејање светлости на неком материјалу. Његово постојање је теоријски предвидео аустријски физичар Смекал 1923. године^[1]. Хајзенберг и Крамерс су подробије образложили ефекат 1925, а Дирак је дао објашњење са становишта кванте механике 1927. Индијски физичари Раман и Кришнан су експериментално уочили ефекат нееластичног расејања светлости у течностима и гасовима 1928. године, за шта је Раман добио Нобелову награду 1930.

Исте године су ефекат независно од Рамана приметили и руски физичари Манделштам и Ландсберг^[10]. Они су заправо уочили ефекат око недељу дана пре Рамана, али су резултате прво представили на конференцији, а рад објавили неколико месеци након експеримента, док су Раман и Кришнан објавили рад изузетно брзо након регистровања ефекта. Како је ефекат постао познат научној заједници прво из Рамановог рада, Раман је добио Нобелову награду за откриће и ефекат је назван по њему. Ипак, у Русији се и данас откриће ефекта приписује Манделштаму и Ландсбергу, а ефекат се традиционално назива комбинационим расејањем.

Убрзо је развијена нова спектроскопска метода базирана на овом ефекту – Раманова спектроскопија. Крајем 30-их година прошлог века она се усталила као неструктивна експериментална метода хемијске анализе^[10]. Међутим, након Другог светског рата претекла ју је инфрацрвена спектроскопија, која је због напретка у електроници постала лакша за употребу. Када су ласери почели да се убрзано развијају 60-их година, интересовање за Раманову спектроскопију се вратило да би током наредних деценија и она заузела важну улогу, како у истраживачком раду, тако и у карактеризацији састава и структуре материјала.

2.2 Раманов ефекат

Приликом Раманове спектроскопије узорак се излаже извору монохроматске светлости, најчешће из видљивог или блискоинфрацрвеног дела спектра, али и из ултраљубичастог дела. Светлост интерагује са материјом и долази до Рамановог расејања, при чему расејана светлост има енергију нешто мању или нешто већу од енергије упадне светлости. Расејана светлост се прикупља, спроводи до детектора, а затим се анализира по енергијама.

У Рамановом ефекту учествују вибрације молекула, кристалне решетке, магнетне решетке и друге могуће екситације у материјалу. У квазичестичној репрезентацији Раманово расејање може укључивати фононе, магне, плазмоне, полароне, ексцитоне итд. Најчешће се изучава Раманово расејање на фононима, тј. квантима вибрационе енергије кристалне решетке материјала, јер оно омогућава добијање података о саставу, структури и вибрационим особинама материјала. Када фотон, честица светлости, наиђе на материју, он може бити апсорбован, може да се одбије или да уопште не интерагује с њом. Током

Рамановог ефекта, фотон поларизује електронски облак око језгра молекула и молекула прелази у такозвано виртуелно стање^[1]. Како новонастало стање није стабилно, фотон убрзо затим бива емитован. Промена енергије која се читава Рамановом спектроскопијом је разлика енергија почетног и детектованог фотона. Та енергија је утрошена на промену вибрационог стања испитиваног система.

2.3 Класична теорија Рамановог расејања

У овом одељку изведена је формула за диполни моменат двоатомског молекула који се јавља приликом Рамановог расејања уз помоћ класичне теорије Рамановог расејања. Класична теорија се заснива на идеји да електромагнетно поље упадне светлости индукује у систему диполни моменат \mathbf{P} у функцији од времена^[11].

$$\mathbf{P}(t) = \sum e_i \mathbf{r}_i(t) \quad (1)$$

Нека је \mathbf{E} јачина електричног поља упадне светлости. Зависност \mathbf{E} од времена дата је следећом формулом, у којој је ω_L кружна учестаност светлости ласера.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t \quad (2)$$

Тада важи:

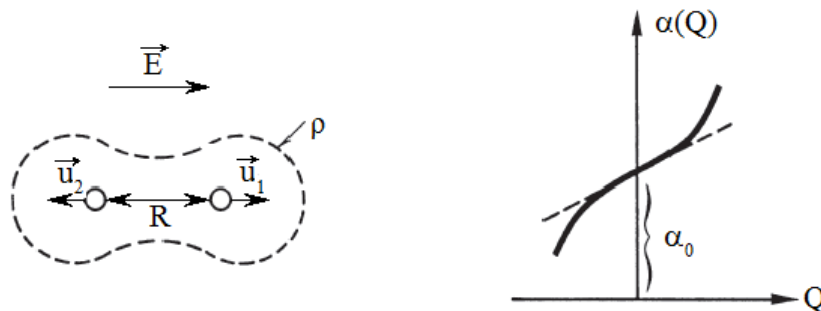
$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (3)$$

где је α ознака за поларизабилност. У општем случају \mathbf{P} није паралелно са \mathbf{E} , тј. α је тензор другог ранга са компонентама $\alpha_{\rho\sigma}$ ^[11]. \mathbf{P} и \mathbf{E} јесу паралелни ако је систем изотропан или ако је \mathbf{E} паралелно некој од оса симетрија система. У нашем случају двоатомског молекула претпоставићемо да важи $\mathbf{P} \parallel \mathbf{E}$, односно да је \mathbf{E} паралелно оси молекула.

Поларизабилност α зависи од расподеле наелектрисања ρ у систему. Ако се током вибрације промени конфигурација атома система, промениће се и ρ , а због тога и α . Током вибрације α ће у једној половини периода бити веће, а у другјој половини периода мање од своје равнотежне вредности α_0 . Дефинишимо нормалну координату Q на следећи начин:

$$Q = \sqrt{\mu}(u_2 - u_1), \quad (4)$$

где су u_1 и u_2 помераји атома молекула у односу на своје равнотежне положаје, а μ редукована маса ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, где су m_1 и m_2 масе атома). Може се показати да ће, за довољно мале помераје атома, α бити линеарно зависно од Q . На слици 1 лево је цртеж двоатомског молекула са обележеним поменутиим величинама, а десно шематски приказ поларизабилности α као функције од Q .



Слика 1: Двоатомски молекул и функција зависности α од Q ^[11]

Једнакост (5) представља Тејлоров развој α по Q (индексом нула код парцијалних извода обележено је да се ради о вредности извода у равнотежном стању система).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (5)$$

Раманов ефекат првог реда одређен је линеарним чланом по Q , Раманов ефекат другог реда квадратним чланом итд. Надаље ћемо се у извођењу бавити само Рамановим ефекатом првог реда.

Ако је Q_0 вибрациона амплитуда нормалне координате, за молекулу који вибрира учестаношћу ω_s , важи:

$$Q = Q_0 \cos \omega_s t. \quad (6)$$

Убацавањем формуле (6) у једнакост (5) за Раманово расејање првог реда добијамо:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos \omega_s t. \quad (7)$$

Уврштавањем формула (2) и (7) у почетни израз за \mathbf{P} долазимо до једнакости (8).

$$\mathbf{P}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L \cos \omega_s t \quad (8)$$

Коначно, претварањем производа косинусних функција у збир, добијамо формулу за диполни моменат \mathbf{P} .

$$\mathbf{P}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L - \omega_s)t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L + \omega_s)t \quad (9)$$

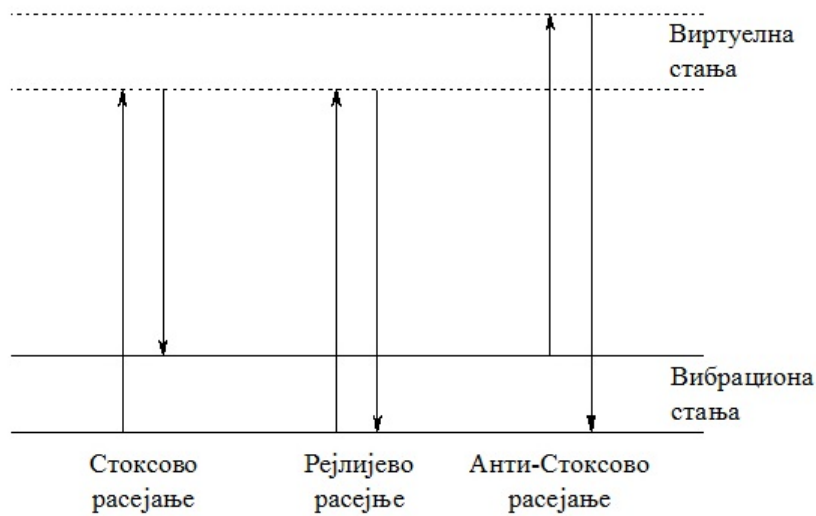
2.4 Стоксово и анти-Стоксово расејање

Као што је показано у претходном поглављу формулом (9), расејани електромагнетни талас има три компоненте. Прва компонента је еластично расејање са непромењеном упадном фреквенцијом и ова компонента се назива Рејлијево расејање¹. Друга и трећа компонента због промене фреквенције таласа представљају нееластично, односно Раманово расејање. Друга компонента је тзв. Стоксово расејање, а трећа компонента анти-Стоксово расејање. Ако је разлика почетне и крајње енергије фотона већа од нуле, такво расејање називамо Стоксовим, а ако је мања од нуле, анти-Стоксовим.

Енергије које детектујемо вибрационом спектроскопијом јесу оне енергије потребне за кретање језгра атома^[1]. Ако су само промене електронског облака присутне током расејања, емитовани фотони ће имати врло мале промене фреквенције, пошто су електрони релативно лагани. Овакво расејање се сматра еластичним и представља доминантан процес. То је, за случај молекула, горепоменуто Рејлијево расејање. Међутим, ако је расејањем дошло до покретања језгра, енергија ће бити пренета или са упадног фотона на молекуле или са молекула на емитовани фотон. У овим случајевима процес је нееластичан, а енергија емитованог фотона се разликује од енергије упадног фотона за једну вибрациону јединицу. Овакав тип расејања је Раманово расејање. Раманово расејање је процес мале

¹Лорд Рејли (1842–1919) – британски физичар, добитник Нобелове награде 1904.^[17]

вероватноће и на сваких $10^6 - 10^8$ расејаних фотона само је један пореклом од Рамановог расејања. На слици 2 су приказани енергијски прелази код сва три типа расејања.



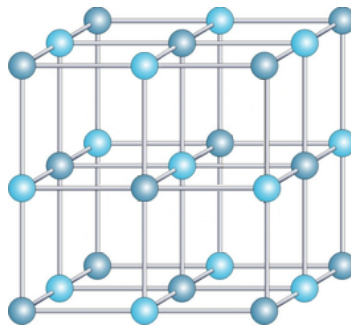
Слика 2: Енергијски прелази код Рејлијевог, Стоксовог и анти-Стоксовог расејања

При нормалним условима молекули материјала се углавном налазе у основном вибрационом и електронском стању. Код процеса расејања упадни фотон не доводи до преласка електрона у више електронско стање које је дефинисано структуром и саставом материјала, већ електрон прелази у виртуелно стање. У оквиру процеса Рамановог расејања на вибрацијама молекула материјала систем поред електронског мења и вибрационо стање, било да се побуђује у више или деекситује у ниже вибрационо стање. Раманов ефекат код молекула коју су у основном вибрационом стању може довести до преласка система на виши вибрациони ниво, тако да након деекситације електрона у основно електронско стање систем остаје у побуђеном вибрационом стању. Овом приликом емитује се фотон енергије мање од енергије упадног фотона управо за ту енергију побуђеног вибрационог стања (Стоксово расејање). Међутим, мањи број молекула се већ налазио у побуђеном вибрационом стању, па је Рамановим ефектом молекула предао енергију фотону и спустио се на нижи вибрациони ниво (анти-Стоксово расејање). Због тога су фреквенције Стоксових и анти-Стоксових линија симетричне у односу на ординату, а интензитет анти-Стоксовог расејања знатно мањи од Стоксовог.

Енергија молекула је квантована тако да је енергетски размак између два суседна вибрациона нивоа много мањи од енергетског размака два суседна електронска нивоа^[20]. Као што се види са слике 2, за Раманову спектроскопију није неопходно посебно подешавати фреквенцију упадног зрака и често се користи светлост енергије доста веће од енергетског размака између два суседна вибрациона нивоа. У случају да упадни фотон има тачно толику енергију која је потреба за прелаз на следећи електронски ниво, уместо на виртуелни ниво, долази до појаве резонантног Рамановог расејања. Молекула остаје у побуђеном електронском стању врло кратко ($\approx 10^{-14} s$), а затим се, као код обичног Рамановог расејања, спушта на одговарајући вибрациони ниво^[2]. Интензитет резонантног Рамановог расејања је много већи него код нерезонантног расејања. У експерименталном делу овог рада резонантно расејање се уочава код WS_2 .

2.5 Вибрације кристалне решетке

Кристали су тродимензиони материјални објекти који поседују атоме распоређене на дефинисаним периодично размакнутим положајима (слика 3). Сваки кристал поседује једну или више симетрија. Врста симетрије је одређена механичком трансформацијом на коју је објекат инваријантан, тј. након примене те трансформације добија се објекат идентичан полазном. У механичке трансформације спадају translација, ротација, рефлексија, инверзија и њихове комбинације. Скуп трансформација које остављају кристал инваријантним назива се група симетрије кристала. Кристали се према групи симетрије деле на триклиничне, моноклиничне, орторомбичне, тетрагоналне, ромбоедралне, кубне и хексагоналне.



Слика 3: Пример кристалне решетке^[17]

Укупна енергија кристала, која представља суму кинетичких енергија свих атома у кристалу и потенцијалних енергија свих парова атома, може се помоћу ортогоналних трансформација координата изразити као збир енергија независних хармонијских осцилатора. У том случају се координате кретања атома представљају као колективне масеноотежињене координате које су ортогоналне једне на друге и описују кретања атома као групе, а не као појединачних објеката. Ове координате се називају нормалне координате, а кретања атома која се одвијају променом нормалних координата у времену називају се нормалне моде. Нормалне моде описују хармонијска, односно вибрациона кретања кристала.

Применом теорије група показује се да свака нормална мода кристала има своју шему понашања под дејством групе симетрија кристала и на основу ових шема симетријског понашања се нормалне моде класификују као A , B , E и F . Уколико једној моди одговара више нормалних координата, та мода је дегенерисана. A и B су недегенерисане, E је двоструко, а F троструко дегенерисана мода. Кристали симетрични у односу на операцију инверзије, тј. центросиметрични кристали, имају нормалне моде које су парне или непарне под инверзијом, па се парне моде означавају индексом g (од нем. gerade – паран) или u (од нем. ungerade – непаран).

Теорија предвиђа да су Раман активне вибрације оне при којима се мења поларизабилност система, док се при инфрацрвено активним вибрацијама мења диполни моменат. Као последица претходно наведеног, симетријска анализа показује да су у центросиметричним кристалима Раман активни модови парне вибрације, а инфрацрвено активни модови непарне вибрације. Раман активност вибрационог мода одређена је селекционим правилима и зависи од поларизација упадног и излазног снопа фотона и од распореда ненултих вредности у тензору поларизабилности^[11].

3 Ван дер Валсове хетероструктуре

Дуго се мислило да дводимензионали кристали не могу постојати, јер би се њихова стабилност косила са основним законима физике. Покушаји изоловања таквих кристала били су неуспешни све до 2004. године, када је откривен графен, монослој графита. Убрзо затим уследила су открића других дводимензионалних материјала, као што су дихалкогениди прелазних метала (ТМД), бор-нитрид и црни фосфор. Особине таквих материјала су биле неочекиване, почевши од њихове велике стабилности на собној температури. Дводимензионални материјали поседују изванредне оптичке, електричне, топлотне и механичке особине које се могу подешавати варирањем спољашњих услова, што их чини корисним у разним областима, као што су наноелектроника, оптоелектроника, флексибилни и отпорни мали уређаји, одржива енергија и катализа^[6].

ТМД материјали имају општу формулу MX_2 , где је М прелазни метал (нпр. Мо, W, Ti, Nb), а X је халкогени елемент (нпр. S, Se, Te). ТМД монослојеви имају електрична својства у распону од полупроводника до суперпроводника, зависно до њиховог хемијског састава. Монослојеви ТМД-а из шесте групе Периодног система (нпр. MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) понашају се као полупроводници.

Сваки слој дводимензионалног ТМД-а састоји се од ковалентно везане кристалне решетке, а са суседним слојевима повезан је slabим Ван дер Валсовим² силама. Због тога је изводљиво изоловање, мешање и спајање веома различитих атомских слојева, при чему настају Ван дер Валсове хетероструктуре. Ван дер Валсове хетероструктуре, дакле, представљају усенвичене атомски танке слојеве материјала, међусобно повезане Ван дер Валсовим силама. Овакав начин комбиновања танких слојева у хетероструктуру омогућава много шири спектар комбинација него било која традиционална метода раста кристала. У овом раду су испитиване хетероструктуре молибден-дисулфида и волфрам-дисулфида.

Могућа примена 2D ТМД материјала укључује транзисторе, полупроводнике, сензоре, уређаје за емитовање светлости, фотодетекторе^[5,7]... Њихове хетероструктуре између осталог имају потенцијал за примену у фотоћелијама, а активни слој таквих ћелија био би чак 100 000 пута тањи него код класичних силицијумских фотоћелија^[15].

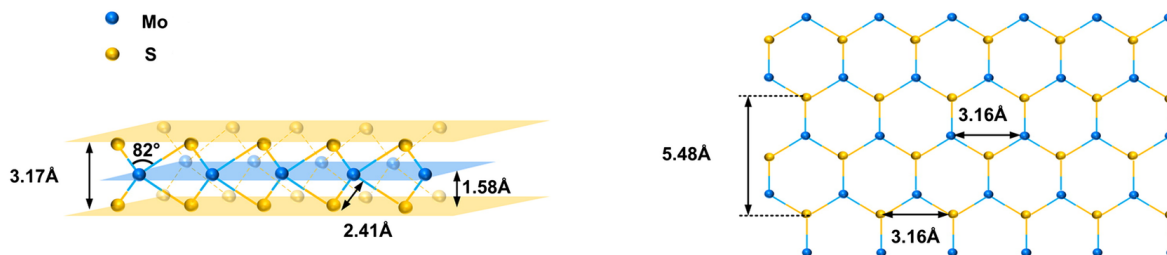
3.1 Молибден(IV)-сулфид

Прелазни метал молибден ${}^{96}_{42}\text{Mo}$ налази се у шестој групи и петој периоди Периодног система елемената. С друге стране, сумпор ${}^{32}_{16}\text{S}$ је неметал из 16. групе и треће периоде. Елементи 16. групе се једним именом зову халкогенидима, па се MoS_2 сврстава у дихалкогениде прелазних метала.

Молибден-дисулфид има слојевиту структуру, при чему се један слој атома молибдена налази између два слоја атома сумпора. Атоми молибдена и сумпора су повезани ковалентним везама. Јавља се у више алотропских модификација. Овде ће бити поменуте две: 2H и 3R модификације. Јединична кристална ћелија код обе модификације је облика правилне тростране призме. На сваком темену је атом сумпора, а у центру призме је атом молибдена. Гледано одозго, слој изгледа као мрежа правилних шестоуглова. Тако да, када говоримо о монослоју MoS_2 , заправо мислимо на један S-Mo-S слој. Велики број слојева међусобно повезаних slabим Ван дер Валсовим силама чини класичан кристал

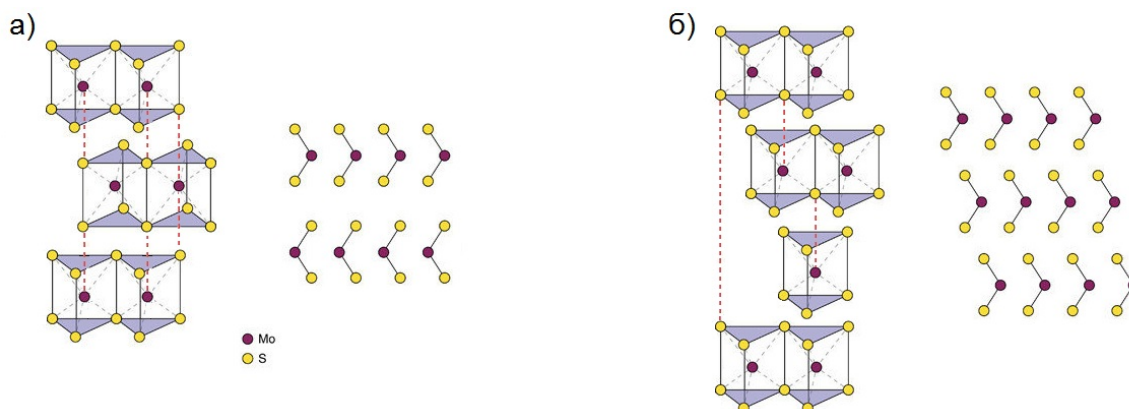
²Јоханес Дидерик ван дер Валс (1837–1923) – холандски физичар^[17]

маркоскопских размера–балк. Међусобне везе атома у оквиру једног слоја балка MoS_2 су јаке, а везе између слојева су релативно слабе и управо то омогућава изоловање монослојева. На слици 4 налази се монослој молибден-дисулфида посматран из попречног пресека и одозго, редом.

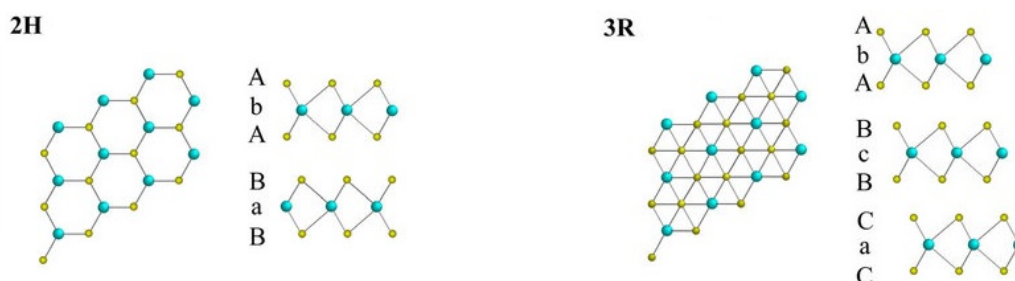


Слика 4: Монослој MoS_2 ^[18]

Код 2H- MoS_2 се међусобан положај слојева понавља на свака два слоја, док код 3R- MoS_2 постоји понављање на свака три слоја^[9]. Такође, код 2H модификације се оријентација слојева наизменично мења, док је код 3R она константна. 2H модификација је стабилнија и полупроводник је, за разлику од 3R модификације, која је проводник. На сликама 5 и 6 налазе се упоредни прикази обе модификације из више перспектива.



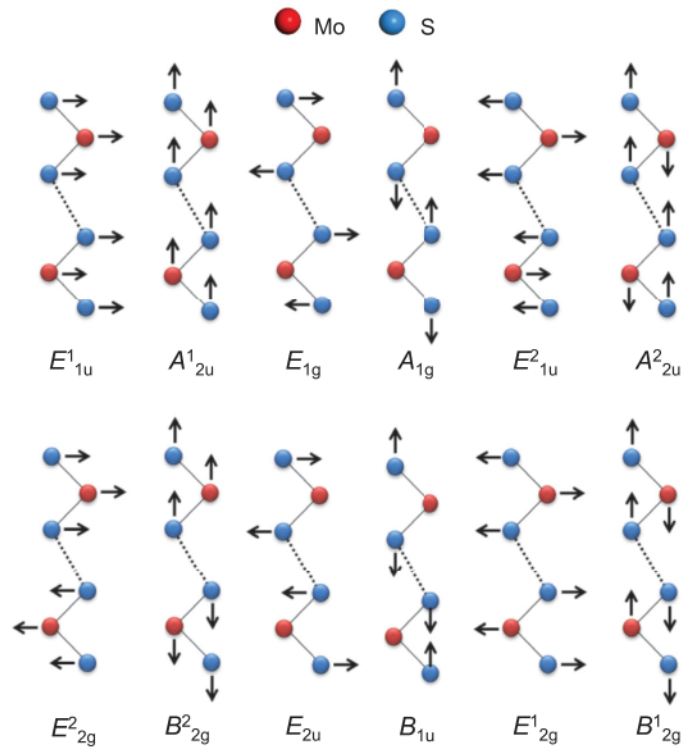
Слика 5: а) Структура 2H- MoS_2 , б) Структура 3R- MoS_2



Слика 6: 2H и 3R алотропске модификације–поглед одозго и са стране^[19]

У експерименталном делу овог рада испитивана је 2H модификација. На слици 7 приказани су њени вибрациони модови. Уколико расејање није резонантно, у Рамановом

спектру балка MoS_2 се јављају четири Раман активна мода првог реда, на приближно 32 cm^{-1} (E_{2g}^2), 286 cm^{-1} (E_{1g}), 383 cm^{-1} (E_{2g}^1) и 408 cm^{-1} (A_{1g})^[3].



Слика 7: Вибрациони модови 2H- MoS_2 посматрани из попречног пресека^[8]

Симетрија 2D MoS_2 који се састоји из неколико мономолекулских слојева није иста као за макроскопски MoS_2 и разликује се у зависности од парности броја слојева. За непаран број слојева кристал није центросиметричан, па се у том случају модови обележавају са E'_1 (E_{2g}) и A'_1 (A_{1g}). Како најчешће није унапред познато колико молекулских слојева узорак има, уобичајено је да се Раман модови обележавају као код макроскопског кристала, што ће бити случај у даљем тексту. E_{2g}^2 мод је ниског интензитета и близак је Рејлијевој компоненти расејања, па је непрактичан за праћење Рамановом спектроскопијом. E_{1g} мод није дозвољен селекционим правилима при конфигурацији расејања уназад, па није регистрован у Рамановим спектрима у овом раду.

3.2 Волфрам(IV)-сулфид

Волфрам $^{184}_{74}\text{W}$, прелазни метал, налази се у шестој групи и шестој периоди Периодног система елемената, тачно испод молибдена. Пошто се волфрам и молибден налазе у истој групи, а разликују само за једну периоду, структура волфрам-дисулфида је врло слична структури молибден-дисулфида. Исто се односи и за алотропске модификације, вибрационе модове и кристалну симетрију 2D WS_2 који се састоји из малог броја мономолекулских слојева.

3.3 Синтеза материјала

Издајају се два главна начина добијања дводимензионалних TMD. Први је одлепљивање танких слојева од балка посебном траком. Од тих тањих слојева се поново одлепљују још тањи и тако све док се не дође до атомски танких слојева. Друга је метода хемијске депозиције из парне фазе (енг. *chemical vapor deposition*, скраћено CVD метода) у којој се кристали формирају постепено на подлози у комори са високом температуром и дефинисаним притиском.

Слојеви молибден-дисулфида и волфрам-дисулфида испитивани у овом раду су били синтетисани CVD методом^[13]. Кристали MoS₂ добијени су из MoO₃ и сумпорне паре. Пара сумпора добијена је одвојеним загревањем 50–100 mg сумпора на 150°C, а затим је пренета на супстрат силицијумске подлоге. Током раста кристала супстрат је загреван на 800°C. Овом методом добијени су кристали у облику троуглића. Волфрам-дисулфид синтетисан је на сличан начин, полазећи од Na₂WO₄·2H₂O и сумпорне паре на силицијумској подлози.

Ван дер Валсове хетероструктуре су затим добијене методом влажног трансфера. Супстрат са кристалима молибден-дисулфида прво је био покривен филмом полидиметилсилоксана (скраћено PDMS), а затим стављен у водени раствор амонијум-хидроксида. Овај раствор раздваја слојеве MoS₂ од супстрата и они остају на полимеру. PDMS филм је онда извађен из раствора, постављен на супстрат са кристалима WS₂ и пажљиво одлепљен пинцетом, тако да су слојеви молибден-дисулфида остали преко волфрам-дисулфида.

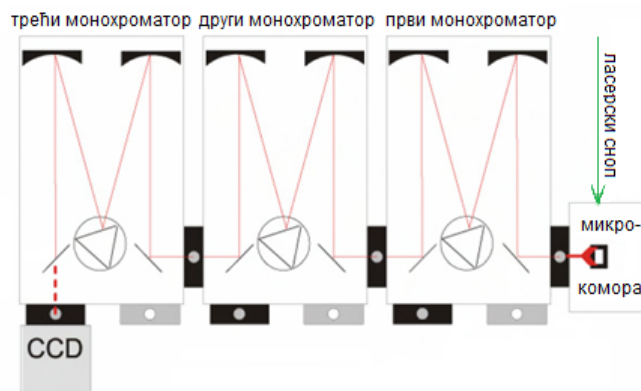
4 Експеримент

Експеримент је изведен на Институту за физику у Београду, марта 2022.

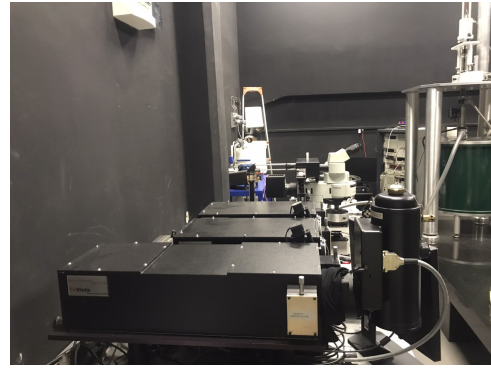
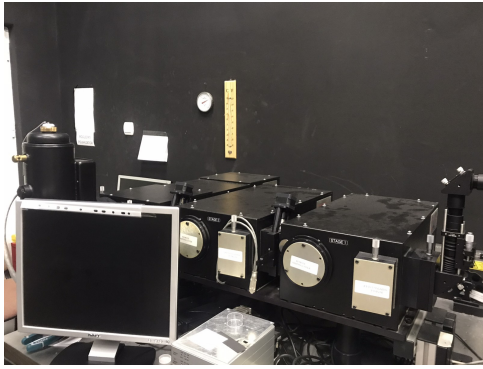
4.1 Експериментални уређаји

Извор светлости у експерименту био је гасни Ar^+/Kr^+ ласер који ради у континуалном режиму и пружа избор између великог броја таласних дужина из видљивог дела спектра^[21]. Најдоминантније су таласне дужине од 488 nm и 514 nm, а у овом експерименту је коришћена таласна дужина од 514 nm.

За извођење експеримента коришћен је TriVista TR557 Раманов спектрометар. То је троструки спектрометар који пружа најбољу резолуцију и одлично пригушење нежељене расејане светлости, што омогућава мерења већ на растојању од 5 cm^{-1} од Рејлијеве линије^[14]. Може да врши Раманова и фотолуминисцентна мерења у ултраљубичастом, видљивом и блискоинфрацрвеном делу спектра (опсег рада је од 185 nm до $2,2 \mu\text{m}$). Лако може да се подеси да ради као двоструки или једноструки спектрометар. Сетом од девет дифракционих решетки са различитим бројем зареза по милиметру (од 300 до 2400 зареза по mm) једноставно се управља путем софтверских команди. Уређај је опремљен Olympus VX51 микроскопом и Princeton Instruments спектрометром, који се састоји из троструког монохроматора и Spex-10: 256 детектора – потпуно интегрисаног спектроскопског CCD система^[14]. Хлађење детектора течним азотом елиминише шум, чак и током дужих експозиција. Ту су и додаци који омогућају истовремено снимање Стоксовог и анти-Стоксовог дела спектра. На слици 8 дата је шема, а на слици 9 фотографије TriVista TR557 спектрометра.



Слика 8: Шематски приказ коришћеног троструког спектрометра^[14]



Слика 9: Фотографије TriVista TR557 спектрометра

4.2 Ток експеримента

Циљ експеримента био је одређивање броја слојева узорака MoS_2 , WS_2 и њихове хетероструктуре. Да би се то постигло, снимани су Раманови спектри поменутих узорака. Занимљиво је напоменути да су мерења вршена у мраку, да би се спречио утицај додатне светлости на мерење, а из истог разлога су и зидови лабораторије обојени у црно. Мерења су вршена при следећим условима:

- $\lambda = 514 \text{ nm}$ (таласна дужина ласера)
- излазна снага 30 mW
- снага на узорку $0,1 \text{ mW}$
- сет решетке $900/900/1800$ зареза/mm
- објектив увећања $100\times$
- експозиција 30 s
- собна температура.

Мерења су вршена у конфигурацији расејања уназад. Расејање уназад је расејање под углом од 180° . Када зрак прође кроз микроскопски објектив, он пада право на узорак, а онда се даље прати део расејаног снопа који се враћа право горе и опет пролази кроз објектив, односно угао између смера кретања упадног и излазног фотона је 180° . Таква геометрија се назива backscattering.

Електромагнетни таласи се обично описују таласном дужином λ . Међутим, како нас у области спектоскопије највише занима енергија, устаљено је коришћење друге физичке величине која је, за разлику од таласне дужине, директно пропорционална енергији. Та величина се назива таласни број и означава са $\tilde{\omega}$. Таласни број представља реципрочну вредност таласне дужине. Односи поменути физичких величина дати су испод.

$$\tilde{\omega} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

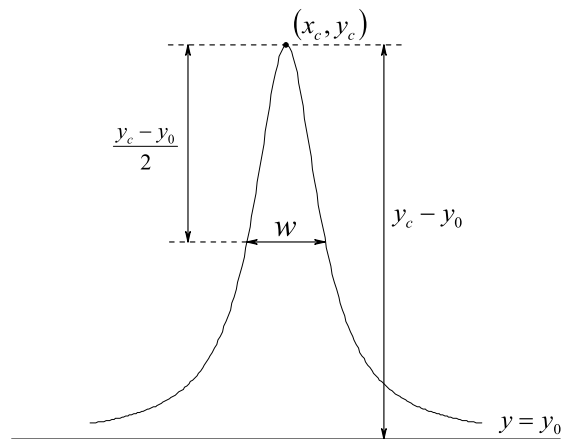
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

$$\Delta E = hc\tilde{\omega} \quad (12)$$

На експерименталним спектрима који ће бити приказани x -оса означава таласни број, а y -оса интензитет Рамановог расејања у релативним јединицама пропорционалан броју фотона који одговарају том таласном броју, односно тој промени енергије.

Добијени спектри су моделирани помоћу програма Ориџин (OriginPro 2015). За фитовање је коришћена Лоренцова функција. Формула је дата испод, а на слици 10 је приказан график Лоренцове функције са обележеним параметрима.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (13)$$



Слика 10: График Лоренцове функције

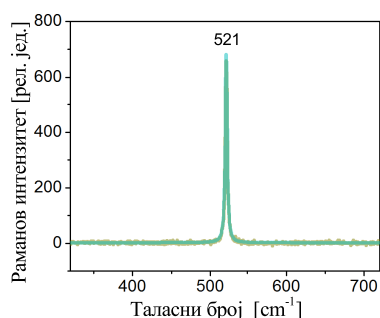
Параметри функције су y_0 , x_c , A и w . A је површина испод графика, y_0 базна линија, x_c је апсциса максимума функције, а w ширина функције на половини висине. Ордината максимума се рачуна уврштавањем $x = x_c$ у претходну формулу, при чему се добија:

$$y_c = y_0 + \frac{2A}{w\pi}. \quad (14)$$

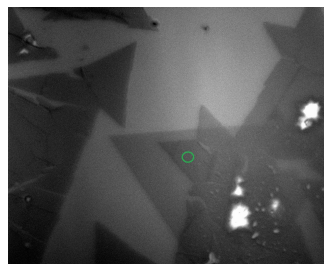
5 Резултати и дискусија

Измерени Раманови спектри су калибрисани у односу на референтни спектар чистог силицијума. Спектар силицијумске подлоге дат је на слици 11.

На слици 12 је приказана оптичка слика једног узорка, а кружићем је обележено тачно место где пада ласер. На осталим снимцима то место није обележено, али се оно у оквиру сваке слике налази на истим координатама као и на слици 12.



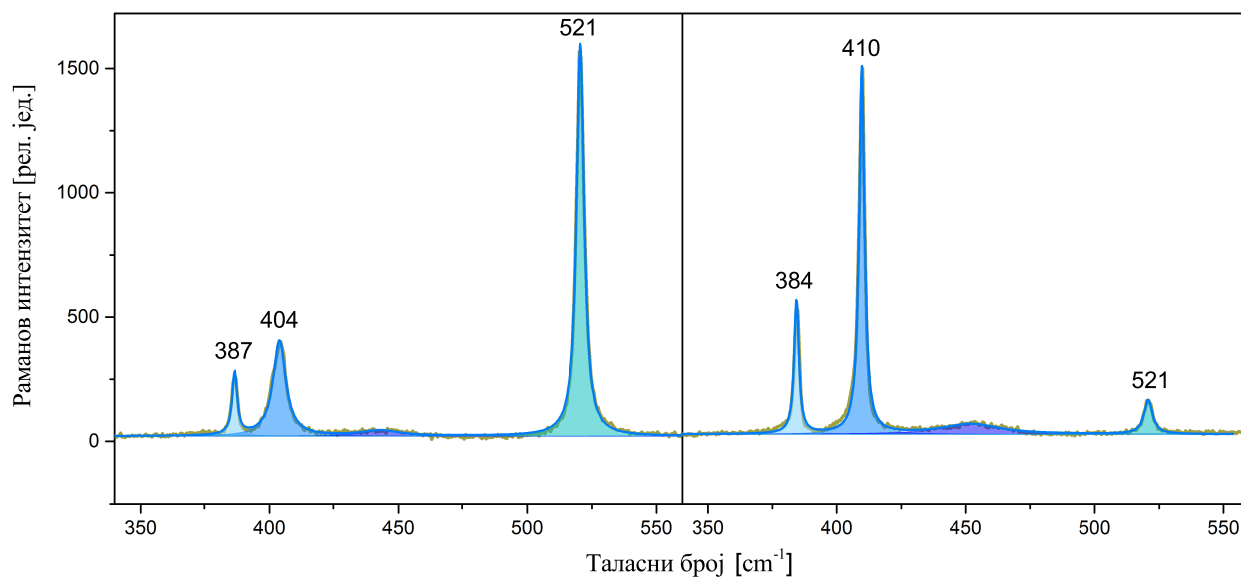
Слика 11: Спектар силицијумске подлоге



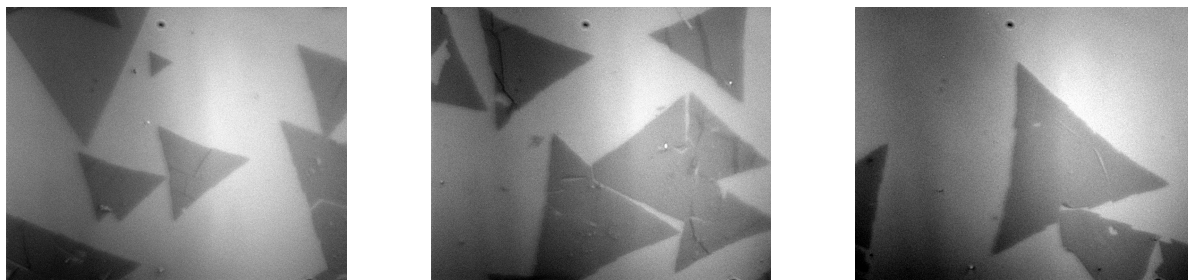
Слика 12: Пример оптичке слике узорка

5.1 Спектри молибден(IV)-сулфида

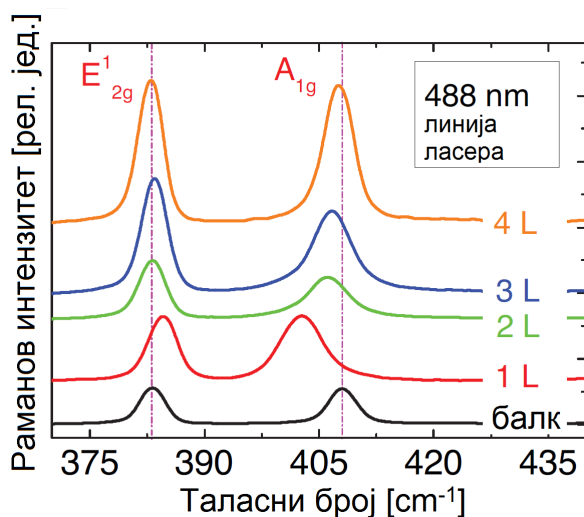
Фит спектра молибден-дисулфида у интервалу у ком је вршено мерење састоји се од четири Лоренцијана, са пиковима на приближно 387 cm^{-1} , 404 cm^{-1} , 450 cm^{-1} и 521 cm^{-1} . Пик на $\approx 521\text{ cm}^{-1}$ потиче од силицијумске подлоге, док су остала три од молибден-дисулфида. На слици 13 дат је пример два спектра са уцртаним експерименталним подацима, појединачним Лоренцијанима и кумулативном кривом. Неке од добијених оптичких слика материјала налазе се на слици 14. Тамносиви троуглићи су кристали молибден-дисулфида.



Слика 13: Примери добијених спектра MoS_2 . Окер бојом означен је експериментални спектар, а плава крива представља кумулативни фит. Појединачни Лоренцијани фита представљени су обојеним површинама испод кумулативне криве.

Слика 14: Оптичке слике MoS₂

Молибден-дисулфид, било да је у питању 2H или 3R алотропска модификација, има две Раман активне вибрације, E_{2g}^1 и A_{1g} (погледати слику 7 из одељка 3.1), које су занимљиве за анализу Рамановом спектроскопијом у геометрији расејања уназад. Као што се види са слике, вибрација E_{2g}^1 је у равни слоја материјала, а вибрација A_{1g} је изван равни. Како се број слојева материјала повећава, Ван дер Валсове силе које делују између слојева отежавају вибрације изван равни и A_{1g} мод се помера ка већим фреквенцијама. С друге стране, E_{1g}^1 мод бива померен ка мањим фреквенцијама, тако да се с повећањем броја слојева разлика A_{1g} и E_{2g}^1 модова такође повећава и достиже највећу вредност у случају балк кристала. У случају монослоја MoS₂ та разлика је од 17 cm⁻¹ од 20 cm⁻¹, у зависности од процеса синтезе материјала, напрезања, дефекта и нечистоћа. Разлика се даље повећава за 2–3 cm⁻¹ за двослој, још 1–2 cm⁻¹ за трослој, а након тога је за размак фреквенција од преко 25 cm⁻¹ немогуће разликовати случај $n \geq 4$ слоја и балк случај. Дакле, из разлике поменутих модова може се одредити број слојева у узорку. Ово разматрање је илустровано на слици 15.

Слика 15: Раманови спектри једнослојног, двослојног, трослојног, четворослојног и балк молибден-дисулфида. Преузето из литературе^[3].

У табели 1 приказани су резултати мерења: положаји E_{2g}^1 и A_{1g} модова, њихова разлика и параметри w , редом. Како је разлика само на једном месту већа од 25 cm⁻¹, закључујемо да су у питању били монослојеви и један балк (8). Овај закључак потврђује и податак о значајној промени ширине A_{1g} мода код узорка идентификованог као балк.

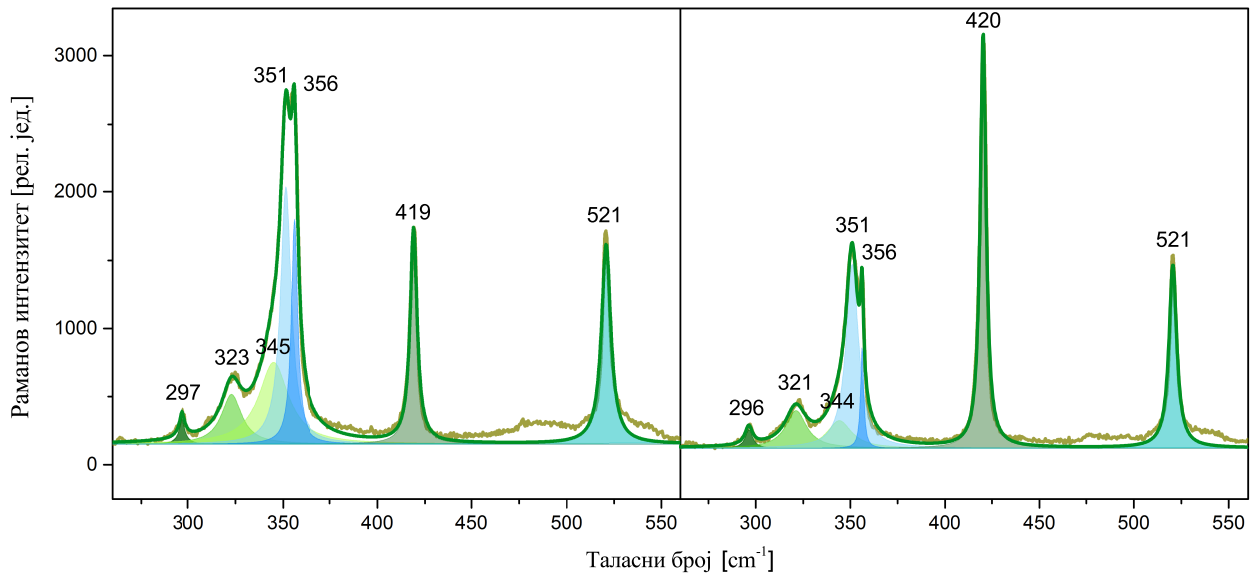
У случају овог узорка w_2 параметар се са просечних 5 cm^{-1} смањио на $2,5 \text{ cm}^{-1}$. Што је кристал уређенији и домен периодичности већи, ширина пика је мања. Како расте број слојева, расте и периодичност решетке у правцу нормалном на раван монокристала, па се тако и очекује смањење ширине пика.

Табела 1: Параметри фита спектра MoS_2 слојева

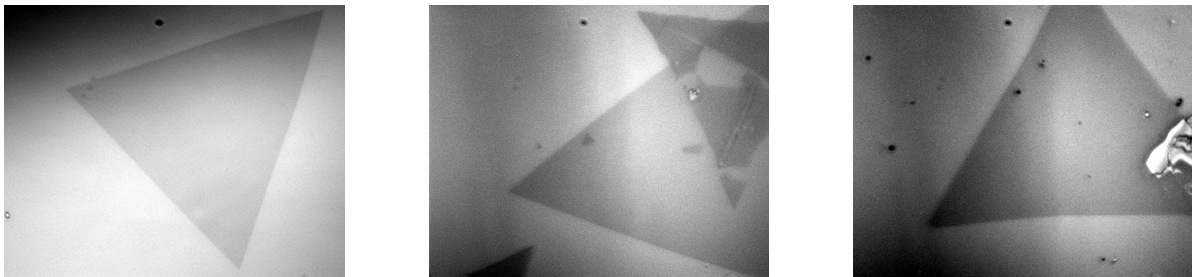
	$x_{c_1} [\text{cm}^{-1}]$	$x_{c_2} [\text{cm}^{-1}]$	$x_{c_2} - x_{c_1} [\text{cm}^{-1}]$	$w_1 [\text{cm}^{-1}]$	$w_2 [\text{cm}^{-1}]$
1	386,3	405,5	19,2	2,8	5,0
2	386,6	403,8	17,2	2,3	5,9
3	386,3	404,9	18,6	1,9	3,9
4	386,4	404,9	18,5	2,0	3,9
5	386,4	404,7	18,3	2,0	4,4
6	386,8	403,3	16,5	2,2	6,5
7	386,7	403,4	16,7	2,3	6,6
8	384,4	409,8	25,4	2,2	2,5
9	386,8	403,3	16,5	2,5	6,8
10	386,8	403,5	16,7	2,4	6,2

5.2 Спектри волфрам(IV)-сулфида

Спектри волфрам-дисулфида моделирани су са 7 Лоренцијана, од чега пик на приближно 521 cm^{-1} потиче од силицијумске подлоге, а остали су од материјала. На слици 16 дата су два спектра из низа регистрованих спектра, са уцртаним експерименталним подацима, појединачним Лоренцијанима и кумулативном кривом. На слици 17 су примери оптичких слика WS_2 . Кристали волфрам-дисулфида су велики сиви троуглови, већи и светлије боје у односу на молибден-дисулфид.

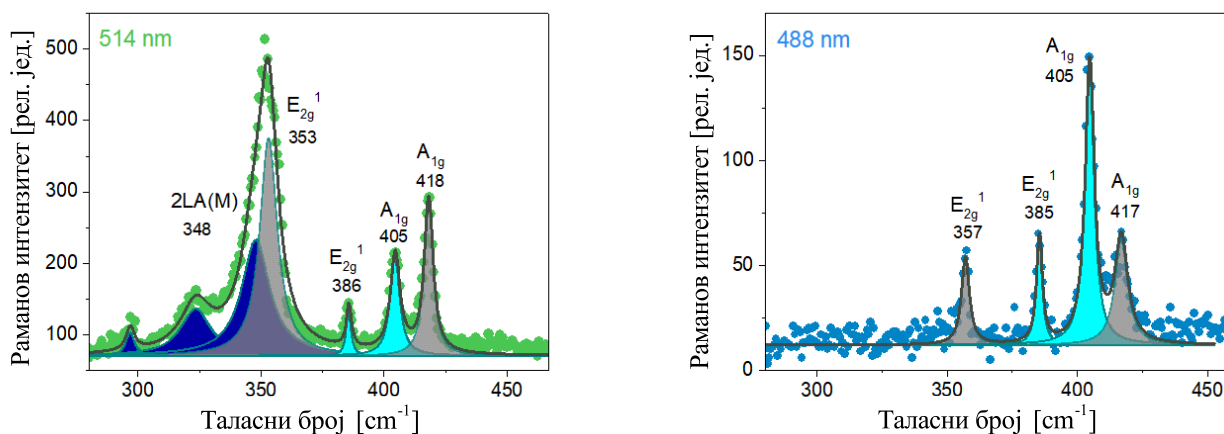


Слика 16: Примери добијених спектра WS_2 . Окер крива означава експериментални спектар, а тамнозелена крива представља кумулативни фит. Појединачни Лоренцијани из фита представљени су обојеним површинама испод кумулативне криве.



Слика 17: Оптичке слике WS_2

Волфрам-дисулфид, попут молибден-дисулфида, има две значајне Раман активне вибрације, E_{2g}^1 и A_{1g} . Међутим, коришћена линија побуде од 514 nm је резонантна за WS_2 и појављују се акустички $2LA$ пикови из Рамановог спектра 2. реда, где истовремено бивају побуђена два фонона. За нерезонантну линију побуде спектри WS_2 били би слични добијеним спектрима молибден-дисулфида и број слојева би се исто могао одредити помоћу разлике A_{1g} и E_{2g}^1 модова. У нашем случају, због акустичких модова, број слојева се не може одредити на тај начин. На слици 18 дато је поређење спектра волфрам-дисулфида за случај резонантне и нерезонантне линије побуде^[16].



Слика 18: На левој слици је спектар WS_2 (тачније хетероструктуре, два светлоплава пика у средини су од MoS_2) при резонантној линији побуде од 514 nm. На десној је спектар исте хетероструктуре при линији побуде нерезонантној за WS_2 од 488 nm, који због тога не садржи три акустичка (тамноплава) пика са леве слике.

Познато је да се интензитет резонантних $2LA$ пикова повећава са смањем број слојева WS_2 , при чему је највећи код монослоја. Стога се однос интензитета $2LA + E_{2g}^1$ (на $\approx 355 \text{ cm}^{-1}$) пика и A_{1g} (на $\approx 417 \text{ cm}^{-1}$) мода може користити за одређивање броја слојева материјала.

У даљој обради резултата очитавани су максимуми тих модова у регистрованим спектрима. Интензитет је добијен као разлика максимума и базне линије. Пошто је пик на приближно 355 cm^{-1} дворог, за његов интензитет узета је средња вредност оба пика. Коначно, израчунати су односи интензитета. У табелама 2 и 3 приказани су резултати мерења: базна линија фита, интензитети поменути три пика (y_4 и y_5 су од $2LA$ и E_{2g}^1 пикова, а y_6 од A_{1g} пика, односно од 4, 5. и 6. Лоренцијана са спектра, редом), њихови w параметри, затим интензитети и њихов однос.

Табела 2: Параметри фита спектра WS₂ слојева

	y_0	y_4	y_5	y_6	$w_4[\text{cm}^{-1}]$	$w_5[\text{cm}^{-1}]$	$w_6[\text{cm}^{-1}]$
1	167,0	746,3	730,0	596,2	8,7	3,1	6,8
2	229,1	2073,3	1991,0	1492,7	7,2	4,2	4,1
3	200,0	2987,6	2877,4	2026,1	7,4	4,1	4,5
4	200,0	3636,3	3641,4	2327,5	7,2	3,7	4,7
5	200,0	3368,4	3361,1	2197,0	7,2	4,0	4,6
6	180,0	2903,0	2875,8	1809,4	7,1	4,1	4,5
7	150,0	2751,1	2794,3	1741,2	6,9	4,0	4,4
8	260,0	3324,5	3196,7	2248,0	7,1	4,1	5,0
9	80,0	895,0	1112,5	3131,1	7,5	1,6	2,5
10	120,0	1629,4	1446,7	3160,4	8,0	2,0	3,8
11	170,0	2637,4	2570,1	1929,6	7,0	3,8	3,8
12	150,0	2051,5	1967,4	1446,8	7,0	4,0	4,0
13	270,0	4400,5	4391,9	2862,9	7,1	3,8	4,7
14	200,0	1571,8	1356,0	2943,2	5,5	1,9	4,1

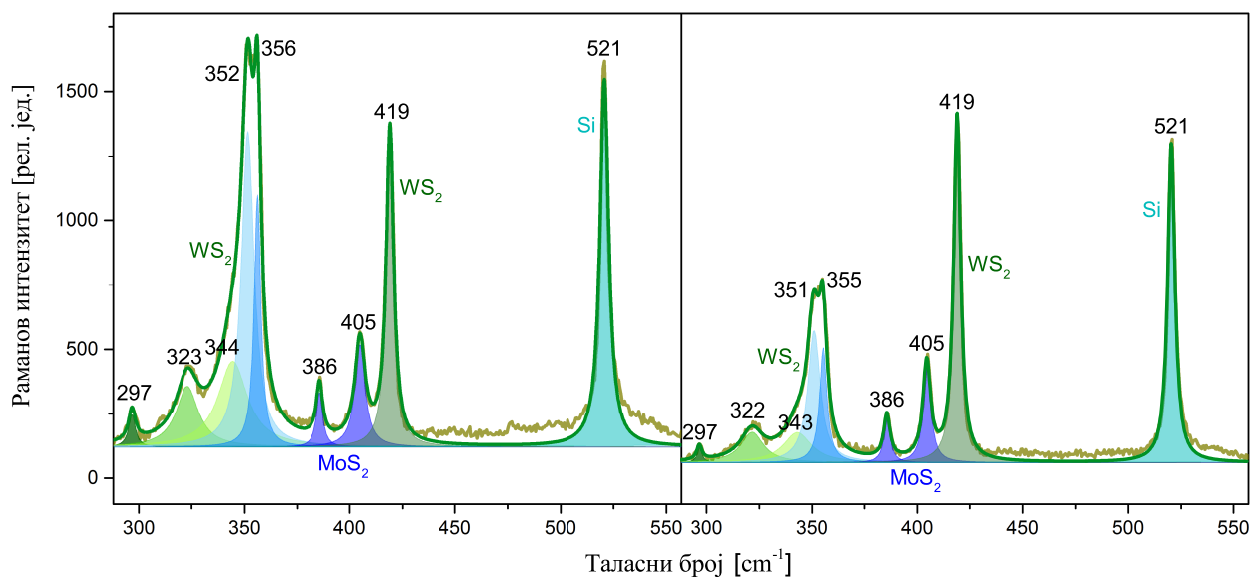
Табела 3: Апсолутни и релативни интензитети изабраних пикова добијени моделирањем Раманових спектра слојева WS₂

	$I_1 = \frac{y_4 + y_5}{2} - y_0$	$I_2 = y_6 - y_0$	$\frac{I_1}{I_2}$
1	571,2	429,2	1,33
2	1803,0	1263,6	1,43
3	2732,5	1826,1	1,50
4	3438,8	2127,5	1,62
5	3164,8	1997,0	1,58
6	2709,4	1629,4	1,66
7	2622,7	1591,2	1,65
8	3000,6	1988,0	1,51
9	923,8	3051,1	0,30
10	1418,0	3040,4	0,47
11	2433,8	1759,6	1,38
12	1859,4	1296,8	1,43
13	4126,2	2592,9	1,59
14	1263,9	2743,2	0,46

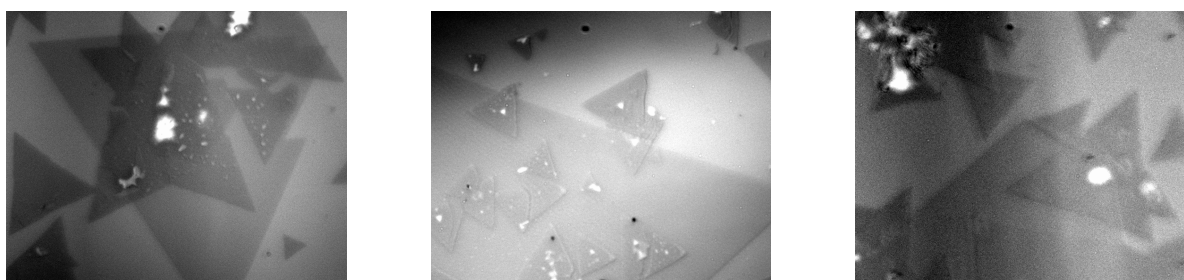
Однос интензитета за случај монослоја волфрам-дисулфида се креће од 1,3 до 2,2 у зависности од методе синтезе^[12]. За двослој је однос око 1,0, за трослој око 0,7 и за балк су вредности односа мање од 0,5^[4]. Закључујемо да су испитивани узорци углавном били монослојеви (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12 и 13), али и да је било неколико балк кристала (9, 10 и 14). Примећено је да се и w параметар E_{2g}^1 мода смањило у спектрима узорака 9, 10 и 14.

5.3 Спектри Ван дер Валсових хетероструктура

Добијени спектри хетероструктура моделирани су са 9 Лоренцијана. Као што је наведено раније, пик на приближно 521 cm^{-1} потиче од подлоге, док од осталих осам уочавамо два од молибден-дисулфида и шест од волфрам-дисулфида. На слици 19 приказана су два од добијених спектра, а на слици 20 су неке од оптичких фотографија хетероструктура. Хетероструктуре се налазе у пресеку троуглића молибден-дисулфида и волфрам-дисулфида, при чему су троуглићи волфрам-дисулфида испод молибден-дисулфида.



Слика 19: Примери добијених спектра Ван дер Валсових хетероструктура. Окер бојом означен је експериментални спектар, а тамнозеленом кривом кумулативни фит. Појединачни Лоренцијани из фита представљени су обојеним површинама испод кумулативне криве, при чему су два тамноплава пика од MoS_2 .



Слика 20: Оптичке слике Ван дер Валсових хетероструктура

Процес трансфера којим је хетероструктура добијена може узроковати помераје или промене интензитета пикова у односу на спектре MoS_2 и WS_2 због формирања веза међу слојевима или због нечистоћа насталих трансфером. Такође, у спектрима хетероструктура могу се појавити и нови модови на врло малим таласним бројевима који одговарају вибрацијама читавих слојева. У табелама 4, 5 и 6 приказани су резултати мерења – параметри два MoS_2 пика и њихова разлика (табела 4) и подаци добијени из WS_2 делова спектра (табеле 5 и 6).

Табела 4: Параметри фита спектра хетероструктуре за MoS₂ делове спектра

	$x_{c_1}[\text{cm}^{-1}]$	$x_{c_2}[\text{cm}^{-1}]$	$x_{c_2} - x_{c_1}[\text{cm}^{-1}]$	$w_1[\text{cm}^{-1}]$	$w_2[\text{cm}^{-1}]$
1	385,8	404,9	19,1	3,7	5,9
2	385,2	405,0	19,8	2,6	5,0
3	385,2	404,8	19,6	4,5	5,0
4	385,1	404,6	19,5	4,4	5,0
5	385,7	404,6	18,9	3,7	4,4

Табела 5: Параметри фита спектра хетероструктуре за WS₂ делове спектра

	y_0	y_4	y_5	y_6	$w_4[\text{cm}^{-1}]$	$w_5[\text{cm}^{-1}]$	$w_6[\text{cm}^{-1}]$
1	120,0	1705,1	1716,3	1378,8	7,2	3,8	4,2
2	70,0	701,8	663,9	1084,7	7,8	4,5	4,2
3	74,0	889,9	845,1	1445,6	8,0	3,5	4,0
4	70,0	910,5	847,7	1178,1	7,2	4,3	4,8
5	60,0	733,5	766,0	1415,1	7,2	4,4	4,0

Табела 6: Асполутни и релативни интензитети пикова WS₂ делова спектра хетероструктуре

	$I_1 = \frac{y_4 + y_5}{2} - y_0$	$I_2 = y_6 - y_0$	$\frac{I_1}{I_2}$
1	1590,7	1258,8	1,26
2	612,8	1014,7	0,60
3	793,5	1371,6	0,58
4	809,1	1108,1	0,73
5	689,8	1355,1	0,51

Из табеле 4 се види да се разлика фреквенција MoS₂ пикова благо повећала у односу на спектре индивидуалних MoS₂ слојева ван домена хетероструктуре, али је остала у домену вредности карактеристичне за монослој. Што се односа интензитета модова WS₂ тиче, види се да релативни однос пада у хетероструктури у односу на спектре индивидуалних WS₂ слојева. Ово је последица интеракције слојева молибден-дисулфида и волфрам-дисулфида у хетероструктури. Из тога следи да се однос интензитета мора проценити из спектра мереног на делу WS₂ ван домена хетероструктуре како би се одатле извео закључак о броју слојева.

6 Закључак

TMD материјали у форми 2D монослојева имају изразито добре електронске, оптичке и механичке особине које се мењају када се број слојева повећава. Стога је од интереса да се на једноставан и брз начин одреди број молекулских монослојева у узорцима 2D TMD материјала, као и у њиховим хетероструктурама. У раду су Рамановом спектроскопијом испитивани слојеви MoS₂ и WS₂ синтетисани CVD методом и вертикалне хетероструктуре ова два материјала. Регистроване су Раман активне вибрације E_{2g}^1 и A_{1g} на карактеристичним фреквенцијама, на $\approx 386 \text{ cm}^{-1}$ и $\approx 404 \text{ cm}^{-1}$ у MoS₂ и на $\approx 357 \text{ cm}^{-1}$ и $\approx 417 \text{ cm}^{-1}$ у WS₂.

Закључено је да се број слојева молибден-дисулфида може одредити помоћу разлике та два пика, при чему се она креће од 17 cm^{-1} до 20 cm^{-1} за монослој, а потом повећава за пар cm^{-1} у случајевима двослоја и трослоја. Анализом добијених спектра идентификовани су монослојеви и балк слој у испитиваном узорку. Код волфрам-дисулфида није било могуће применити исту методу одређивања слојева, јер је коришћена линија побуде била резонантна за WS₂. Нађено је да се тада број слојева волфрам-дисулфида може одредити помоћу односа интензитета $2LA+E_{2g}^1$ пика и A_{1g} пика, при чему тај однос износи од 1,3 до 2,2 за монослој, за двослој је око 1,0, за трослој око 0,7, а вредности мање од 0,5 упућују на балк. У испитиваном узорку волфрам-дисулфида идентификовани су монослојеви и балк кристали.

Што се тиче хетероструктуре, установљено је да се код MoS₂ дела спектра разлика фреквенција E_{2g}^1 и A_{1g} мода благо повећава, али остаје у интервалу монослоја. Односи интензитета у WS₂ делу спектра се пак значајно смањују, што је последица интеракције између слојева. Закључак је да се за одређивање броја слојева молибден-дисулфида у хетероструктури може користити разлика модова из спектра хетероструктуре, док се број слојева волфрам-дисулфида у хетероструктури мора одредити из спектра WS₂ изван хетероструктуре.

7 Литература

1. Ewen Smith, Geoffrey Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, Wiley, Great Britain, 2005.
2. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second edition, Elsevier, 2003.
3. Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, Dominique Baillargeat, *From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering*, *Advanced Functional Materials* 22, 1385–1390, 2012.
4. Ayse Berkdemir, Humberto R. Gutiérrez, Andrés R. Botello-Méndez, Néstor Perea-López, Ana Laura Elías, Chen-Ing Chia, Bei Wang, Vincent H. Crespi, Florentino López-Urías, Jean-Christophe Charlier, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, *Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy*, *Scientific Reports* 3, 1755, 2013.
5. Jae Yoon Lee, Jun-Hwan Shin, Gwan-Hyoung Lee, Chul-Ho Lee, *Two-Dimensional Semiconductor Optoelectronics Based on van der Waals Heterostructures*, *Nanomaterials* 6, 193, 2016.
6. K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, *2D materials and van der Waals heterostructures*, *Science* 353, 6298, 461–473, 2016.
7. Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano, *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*, *Nature Nanotechnology* 7, 699–712, 2012.
8. Xin Luo, Jun Zhang, Qihua Xiong, *Anomalous Frequency Trends in MoS₂ Thin Films Attributed to Surface Effects*, *Physical Review B* 88, 075320, 2013.
9. Zong-Yan Zhao, Qing-Lu Liu, *Study of the layer-dependent properties of MoS₂ nanosheets with different crystal structures by DFT calculations*, *Catalysis Science & Technology* 8, 1867–1879 2018.
10. Alexander Rzhetskii, *Modern Raman Microscopy: Technique and Practice*, 2021.
11. Peter Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments II*, Springer-Verlag, 1986.
12. Amber McCreary, Ayse Berkdemir, Junjie Wang, Minh An Nguyen, Ana Laura Elías, Néstor Perea-López, Kazunori Fujisawa, Bernd Kabius, Victor Carozo, David A. Cullen, Thomas E. Mallouk, J. Zhu, Mauricio Terrones, *Distinct photoluminescence and Raman spectroscopy signatures for identifying highly crystalline WS₂ monolayers produced by different growth methods*, *Journal of Materials Research* 31, No. 7, 931–944, 2016.
13. Borislav Vasić, Uroš Ralević, Sonja Aškrabić, Davor Čapeta, Marko Kralj, *Correlation between morphology and local mechanical and electrical properties of van der Waals heterostructures*, *Nanotechnology* 33, 155707, 2022.
14. <http://www.solid.ipb.ac.rs> (приступљено маја 2022)

15. <https://klima101.rs/istorijat-solarnih-celija-istrazivanje-nanometarski-sistemi-institut-za-fiziku/> (приступљено маја 2022)
16. <https://pv-waals.com/raman-and-low-temperature-photoluminescence-spectroscopy/> (приступљено маја 2022)
17. <https://www.wikipedia.org/> (приступљено маја 2022)
18. Meng Li, Jialin Shi, Lianqing Liu, Peng Yu, *Experimental study and modeling of atomic-scale friction in zigzag and armchair lattice orientations of MoS₂*, Science and Technology of Advanced Materials 17, 189–199, 2016. (извор слике)
19. Karla Hernandez Ruiz, Ziqian Wang, Matteo Ciprian, Meifang Zhu, *Chemical Vapor Deposition Mediated Phase Engineering for 2D Transition Metal Dichalcogenides: Strategies and Applications*, Small Science 2100047, 2021. (извор слике)
20. Наташа Чалуковић, *Физика: приручник за четврти разред гимназије природно-математичког смера*, Круг, Београд, 2014.
21. Соња Ашкрабић, *Карактеризација поликристалног и нанокристалног праха CeO₂ Рамановом спектроскопијом*, дипломски рад, Београд, 2006.

Захвалница

На крају бих желела да се захвалим др Соњи Ашкрабић, која ме је увела у једну мени дотада мало познату област физике. Захваљујем јој се на свом времену и труду које је издвојила за мене и овај рад, за сву помоћ коју ми је пружила при избору теме, савладавању теорије, извођењу експеримента и коришћењу програма за обраду резултата, али и за сву ведрину коју је унела у нашу сарадњу.

Захваљујем се пројекту PV-Waals Фонда за науку Републике Србије у оквиру кога су израђени узорци коришћени у овом раду.

Захвалност овим путем изражавам и својој наставници физике Катарини Матић, која ме је подстакла да одабарем физику за предмет рада и помогла ми да се одлучим за ову област физике.