



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0365

Metalické 2D dichalkogenidy prechodných kovov: príprava, štúdium vlastností a korelované stavy

Zodpovedný riešiteľ **Dr. Martin Hulman, PhD.**

Príjemca **Elektrotechnický ústav SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Elektrotechnický ústav SAV

Fyzikálny ústav SAV

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, Nemecko

Universität Tübingen, Nemecko

Elettra-Sincrotrone Trieste S.C.p.A, Taliansko

CNR - IOM Trieste, Taliansko

Universität Wien, Rakúsko

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

žiadne

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Michaela Sojková, Edmund Dobročka, Peter Hutár, Valéria Tašková, Lenka Pribusová-Slušná, Roman Stoklas, Igor Piš, Federica Bondino, Frans Munnik and Martin Hulman. High carrier mobility epitaxially aligned PtSe₂ films grown by one-zone selenization. Applied Surface Science 538 (2021) 147936.
2. Hutár, P., Sojková, M., Kundrata, I., Vegso, K., Shaji, A., Nádaždy, P., Pribusová Slušná, L., Majková, E., Siffalovic, P., and Hulman, M. Correlation between the crystalline phase of molybdenum oxide and horizontal alignment in thin MoS₂ films. J. Phys. Chem. C 124 (2020) 19362–19367.
3. J. Hagara et al. Novel highly substituted thiophene-based n-type organic semiconductor: structural study, optical anisotropy and molecular control. CrystEngComm 22 (2020) 7095-7103
4. T. Roch, M. Gregor, S. Volkov, M. Čaplovičová, L. Satrapinskyy, A. Plecenik, Substrate dependent epitaxy of superconducting niobium nitride thin films grown by pulsed laser deposition, Applied Surface Science 2021, 551, 149333,
5. Volkov, S., Gregor, M., Plecenik, T. et al. Above-gap differential conductance dips in superconducting point contacts. Appl Nanosci (2021).
6. Kovaricek, P., Nadazdy, P., Pluharova, E., Brunova, A., Subair, R., Vegso, K., Guerra,

- V. L. P., Volochanskyi, O., Kalbac, M., Krasnansky, A., Pandit, P., Roth, S. V., Hinderhofer, A., Majkova, E., Jergel, M., Tian, J., Schreiber, F., Siffalovic, P., Crystallization of 2D Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Templated by Conductive Substrates. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2009007.
7. Andrii Kozak, Marian Precner, Peter Hutár, Michal Bodík, Karol Vegso, Yuriy Halahovets, Martin Hulman, Peter Siffalovic, Milan Ťapajna, Angular dependence of nanofriction of mono- and few-layer MoSe₂, *Applied Surface Science* 2021, 567, 150807
 8. Mrkývková, N., Cernescu, A., Futera, Z., Nebojsa, A., Dubroka, A., Sojková, M., Hulman, M., Majková, E., Jergel, M., Šiffalovič, P., and Schreiber, F.: Nanoimaging of orientational defects in semiconducting organic films, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 9229–9235.
 9. Shaji, A., Vegso, K., Sojková, M., Hulman, M., Nádaždy, V., Hutár, P., Pribusová Slušná, L., Hrdá, J., Bodík, M., Hodas, M., Bernstorff, S., Jergel, M., Majková, E., Schreiber, F., and Šiffalovič, P.: Orientation of few-layer MoS₂ films: in-situ x-ray scattering study during sulfurization, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 9461–9468.
 10. Sojková, M., Hrdá, J., Volkov, S., Vegso, K., Shaji, A., Vojteková, T., Pribusová Slušná, L., Gál, N., Dobročka, E., Šiffalovič, P., Roch, T., Gregor, M., and Hulman, M.: Growth of PtSe₂ few-layer films on NbN superconducting substrate, *Applied Phys. Lett.* 119 (2021) 013101
 11. Hrdá, J., Tašková, V., Vojteková, T., Pribusová Slušná, L., Dobročka, E., Piš, I., Bondino, F., Hulman, M., and Sojková, M.: Tuning the charge carrier mobility in few-layer PtSe₂ films by Se: Pt ratio, *RSC Adv.* 11 (2021) 27292.
 12. Španková, M., Sojková, M., Dobročka, E., Hutár, P., Bodík, M., Munnik, F., Hulman, M., and Chromik, Š.: Influence of precursor thin-film quality on the structural properties of large-area MoS₂ films grown by sulfurization of MoO₃ on c-sapphire, *Applied Surface Sci* 540 (2021) 148240
 13. Sojková, M., Dobročka, E., Hutár, P., Tašková, V., Pribusová Slušná, L., Stoklas, R., Piš, I., Bondino, F., Munnik, F., and Hulman, M.: High carrier mobility epitaxially aligned PtSe₂ films grown by one-zone selenization, *Applied Surface Sci* 538 (2021) 147936
 14. Pribusová Slušná, L., Vojteková, T., Hrdá, J., Pálková, H., Siffalovic, P., Sojková, M., Vegso, K., Hutár, P., Dobročka, E., Varga, M., and Hulman, M.: Optical Characterisation of Few-Layer PtSe₂ Nanosheet Films. *ACS Omega*, 6, (2021) 35398–35403
 15. Vegso, K., Shaji, A., Sojková, M., Pribusová Slušná, L., Vojteková, T., Hrdá, J., Halahovets, Y., Hulman, M., Jergel, M., Majková, E., Wiesmann, J., and Šiffalovič, P.: A wide-angle X-ray scattering laboratory setup for tracking phase changes of thin films in a chemical vapor deposition chamber, *Rev. Sci Instrum.* 93 (2022) 113909. DOI: 10.1063/5.0104673
 16. Gabinet, U., Lee, C., Kim, N.K., Hulman, M., Thompson, S.M., Kagan, C.R., and Osuji, C.O.: Magnetic field alignment and optical anisotropy of MoS₂ nanosheets dispersed in a liquid crystal polymer, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 7994–8001.
 17. Mustonen, K., Hofer, Ch., Kotrusz, P., Markevich, A., Hulman, M., Mangler, C., Susi, T., Pennycook, T.J., Hricovini, K., Richter, Ch. M., Meyer, J.C., Kotakoski, J., and Skákalová, V.: Towards exotic layered materials: 2D cuprous iodide, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2106922.
 18. Shaji, A., Vegso, K., Sojková, M., Hulman, M., Nádaždy, P., Halahovets, Y., Pribusová Slušná, L., Vojteková, T., Hrdá, J., Jergel, M., Majková, E., Wiesmann, J., and Šiffalovič, P.: Stepwise sulfurization of MoO₃ to MoS₂ thin films studied by real-time X-ray scattering, *Applied Surface Sci* 606 (2022) 154772. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154772
 19. Kozak, A., Sojková, M., Guemann, F., Bodík, M., Vegso, K., Dobročka, E., Piš, I., Bondino, F., Hulman, M., Šiffalovič, P., and Ťapajna, M.: Effect of the crystallographic c-axis orientation on the tribological properties of the few-layer PtSe₂, *Applied Surface Sci* 605 (2022) 154883.
 20. Pribusová Slušná, L., Vegso, K., Dobročka, E., Vojteková, T., Nádaždy, P., Halahovets, Y., Sojková, M., Hrdá, J., Precner, M., Šiffalovič, P., Chen, Z., Huang, Y., Ražnjević, S., Zhang, Z., and Hulman, M.: Ordered growth of hexagonal and monoclinic phases of MoTe₂ on a sapphire substrate, *CrystEngComm* 25 (2023) 5706-5713.
 21. Sojková, M., Piš, I., Hrdá, J., Vojteková, T., Pribusová Slušná, L., Vegso, K., Šiffalovič, P., Nádaždy, P., Dobročka, E., Krbal, M., Fons, P.J., Munnik, F., Magnano, E., Hulman, M., and Bondino, F.: Lithium-induced reorientation of few-layer MoS₂ films, *Chem. Mater.* 35

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky, ktoré sme dosiahli v rámci riešenia projektu, budú využívané v našom ďalšom výskume v tejto oblasti.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt sa zameriaval na rast a charakterizáciu tenkých vrstiev dichalkogenidov prechodných kovov (TMD), vrátane materiálov ako PtSe₂, TiSe₂ a NbSe₂, vybraných pre ich zaujímavé fyzikálne vlastnosti, ako je supravodivosť a stavy vln nábojovej hustoty (CDW). Rozsiahla charakterizácia bola zameraná na odhalenie vzťahu medzi morfológickými charakteristikami (napr. hrúbka, kryštalinita, orientácia vrstvy) a parametrami depozície s cieľom optimalizovať vlastnosti vzorky. Okázalo sa, že selenizáciou tenkých kovových vrstiev nie je možné syntetizovať niektoré materiály, najmä TiSe₂. Projekt tiež skúmal ďalšie vrstevnaté 2D materiály ako MoTe₂ a WTe₂ so zameraním na ich jedinečné elektronické štruktúry. Dopovanie tenkých vrstiev MoS₂ s lítium odhalilo neočakávaný jav: schopnosť zmeniť orientáciu vrstvy. Okrem týchto materiálov sa nám v rámci projektu podarila aj unikátna syntéza monovrstiev kovových jodidov. Článok, v ktorom boli naše výsledky publikované, bol SAV ocenený ako vynikajúca publikácia.

Cieľom druhej časti projektu bolo skúmanie fyzikálnych vlastností tenkých vrstiev dichalkogenidov prechodných kovov (TMD). Pôvodným zámerom bolo sústrediť sa na selenidy, ako sú TiSe₂ a NbSe₂. Kvôli ťažkostiam pri príprave týchto materiálov sa PtSe₂ stal primárnym študovaným selenidom. Po úspešnom získaní tenkých vrstiev teluridov molybdénu a volfrámu, sa projekt venoval aj ich fyzikálnym vlastnostiam. Tieto teluridy sú veľmi zaujímavé vďaka svojej jedinečnej elektronickej štruktúre, ktoré (v závislosti od materiálu) vykazujú vlastnosti ako topologické izolátory, Diracove alebo Weylove polokovy. Skúmanie zahŕňalo meranie elektrických transportných vlastností (vodivosť, teplotná závislosť, pohyblivosť nosiča náboja a magnetorezistencia) a optické merania (odrazivosť tenkej vrstvy, priepustnosť a Ramanov rozptyl). Podarilo sa nám získať zaujímavé výsledky vrátane pozorovania slabšej lokalizácie a antilokalizácie vo vrstvách PtSe₂, MoTe₂ a WTe₂. Z optických meraní sa nám podarilo určiť komplexné indexy lomu a optickú vodivosť v energetickom rozsahu 5 meV až 750 meV pre tenké filmy monoklinického a hexagonálneho MoTe₂, čo je pomerne vzácny príspevok do vedeckej literatúry.

Tretia fáza projektu, zameraná na heteroštruktúry s TMD materiálmi, bola rozsahom menšia, ale priniesla cenné poznatky. Skúmali sa dva typy heteroštruktúr: rast tenkých vrstiev TMD na nitríde nióbu (NbN) a graféne. NbN, známy svojimi supravodivými vlastnosťami, má v heteroštruktúre úlohu podložky na nanášanie vrstvy PtSe₂ s hrúbkou 1 až 10 nm. Depozícia PtSe₂ na NbN nebola jednoduchá, NbN sa ukazoval ako nestabilný pri teplotách nutných na rast PtSe₂. Po optimalizácii rastových parametrov sa na štruktúrne nezmenenom NbN substráte úspešne vytvorila súvislá vrstva PtSe₂, pričom kritická teplota prechodu do supravodivého stavu samotného NbN sa znížila len o 2-3 K. Ambicióznym cieľom projektu bolo vyvolať supravodivosť v PtSe₂ na vrchu supravodivého NbN. Litografia umožnila vytvorenie interdigitálnych štruktúr s rôznymi hrúbkami vrstvy PtSe₂. Odpor vzorky sa znížil pri teplote zodpovedajúcej kritickej teplote NbN, ale ďalšie zníženie odporu vzorky, ktoré by indikovalo supravodivosť PtSe₂ zatiaľ nebolo pozorované.

Ďalší náš výskum sa zaoberal heteroštruktúrou TMD a grafénu. Skúmame novú metódu zahŕňajúcu oxidovaný grafén (GO) aplikovaný na kovový prekursor a jeho následnú sulfurizáciu, čo viedlo k vytvoreniu monovrstvy MoS₂ pod vložkami GO. Tento poznatok mení zaužívanú predstavu, pretože ukazuje, že syntéza monovrstvy MoS₂ z relatívne hrubej vrstvy Mo prekursora je možná.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project focused on the growth and characterization of thin layers of transition metal dichalcogenides (TMDs), including materials like PtSe₂, TiSe₂, and NbSe₂, chosen for their

intriguing physical properties such as superconductivity and charge density wave states. Extensive characterization aimed to uncover the relationship between morphological characteristics (e.g., thickness, crystallinity, layer orientation) and deposition parameters, with the goal of optimizing sample properties. Challenges arose in the deposition process, especially for TiSe₂ and NbSe₂, but continuous layers of NbSe₂ were eventually achieved. The project also explored other layered materials like MoTe₂ and WTe₂, focusing on their unique electronic structures. Doping experiments with MoS₂ revealed an unexpected phenomenon: the ability to change the layer's orientation. Additionally, the project ventured into synthesizing monolayers of metal iodides, a method awarded for its innovation and published in the *Advanced Materials* journal.

The second part of the project focused on investigating the physical properties of transition metal dichalcogenide (TMD) materials, building upon the initial sample growth. The goal was to explore intriguing properties related to their electronic structure, such as charge density waves (CDW) and superconductivity, with a special emphasis on TiSe₂ and NbSe₂. Due to difficulties in preparing these materials, PtSe₂ became the primary selenide studied. After successfully obtaining thin layers of molybdenum and tungsten tellurides, the project delved into their physical properties. These tellurides are very interesting due to their unique electronic structures, exhibiting characteristics like topological insulators, Dirac, or Weyl semimetals.

Investigations encompassed electrical transport properties (conductivity, temperature dependence, charge carrier mobility, and magnetoresistance) and optical measurements (thin film reflectivity, transmittance, and Raman scattering). Despite challenges, the project achieved significant results, including the observation of weak localization and antilocalization in PtSe₂, MoTe₂, and WTe₂ layers. Moreover, optical measurements, carried out using advanced equipment, allowed for the determination of complex refractive indices and optical conductivity in the energy range of 5 meV to 750 meV for thin films of monoclinic and hexagonal MoTe₂, a rare contribution to the scientific literature.

The project's third phase, focused on heterostructures with transition metal dichalcogenide (TMD) materials, was smaller in scope but yielded valuable insights. Two types of heterostructures were explored: the growth of TMD thin layers on niobium nitride (NbN) and graphene. NbN, known for its superconducting properties, was initially targeted for depositing a 1-10 nm thick PtSe₂ layer. This endeavour posed challenges, including NbN decomposition and oxidation at the required growth temperatures. After refining growth parameters, a continuous PtSe₂ layer was successfully formed on a structurally unaltered NbN substrate, evidenced by a minor 2-3 K reduction in critical temperature, as reported in *Applied Physics Letters*.

The project's more ambitious objective sought to induce superconductivity in the PtSe₂ layer atop superconducting NbN. Lithography enabled the creation of interdigital structures with varying PtSe₂ thicknesses, revealing a transition in resistance corresponding to NbN's superconducting transition temperature. However, a decrease in the sample resistance that would indicate the superconductivity of PtSe₂ has not yet been observed. Further investigations in 2023 dealt with TMD material and graphene heterostructures, with a focus on innovative methods involving oxidized graphene (GO) applied atop a metal precursor and subsequent sulfurization, leading to the formation of monolayer MoS₂ beneath GO flakes. This discovery challenges conventional wisdom as it achieves MoS₂ monolayer synthesis from a relatively thick Mo precursor, previously considered technologically implausible.