



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

RASTROVACÍ OPTICKÁ MIKROSKOPIE V BLÍZKÉM POLI (SNOM)

SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY (SNOM)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Irena Majerová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Dvořák

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

| | |
|-------------------|---|
| Ústav: | Ústav fyzikálního inženýrství |
| Studentka: | Irena Majerová |
| Studijní program: | Aplikované vědy v inženýrství |
| Studijní obor: | Fyzikální inženýrství a nanotechnologie |
| Vedoucí práce: | Ing. Petr Dvořák |
| Akademický rok: | 2016/17 |

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.1111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM)

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM) je jednou z experimentálních metod, která se využívá na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně ke studiu povrchových plazmonových polaritonů (SPP). Pokud necháme tyto polaritony vhodně interferovat vytvoří nad povrchem blízké elektromagnetické pole, které může být teoreticky využito k excitaci fotoluminiscence 2D ultra-tenkých polovodičů (např. MoS₂ nebo WSe₂).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provést rešeršní studii rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli (SNOM) a ukázat aplikace do experimentální plazmoniky.
- 2) Pomocí SNOM experimentálně studovat interferenci povrchových plazmonových polaritonů (SPP).
- 3) Pokusit se pomocí interference SPP excitovat fotoluminiscenci ve 2D ultra-tenkých polovodičových vrstvách a pomocí SNOM detekovat spektrum tohoto záření.

Seznam literatury:

NOVOTNY L., HECHT B.: Principles of Nano-Optics, (2011). ISBN-10: 0521539889

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Studiu optických vlastností 2D materiálů je v poslední době soustředěna pozornost široké vědecké komunity pro své možné aplikace v nanofotonice a plazmonice. Tato bakalářská práce se zabývá detekcí fotoluminiscence (PL) 2D materiálu (MoS₂) pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli (SNOM). Tato PL je excitována v dalekém poli pomocí fokusovaného zeleného laseru a v blízkém poli pomocí interference povrchových plazmonových polaritonů (SPP). Monovrstvy vloček MoS₂ jsou připravovány pomocí mikromechanické exfoliace na různé funkční substráty (kovové i dielektrické). Charakterizace a kvalita připravených monovrstev MoS₂ je kontrolována pomocí Ramanovy optické spektroskopie. Dále jsou v práci srovnávána experimentálně získaná optická spektra PL MoS₂ detekována v dalekém poli pomocí konfokální optické mikroskopie a v blízkém poli pomocí SNOM aparatury, kde v blízkém poli je pozorována až trojnásobně silnější intenzita PL tohoto 2D materiálu než v dalekém poli.

Abstract

A study of the optical properties of 2D materials has recently been the focus of the broad scientific community for its possible applications in nanophotonics and plasmonics. This bachelor thesis deals with the detection of photoluminescence (PL) of 2D material (MoS₂) by means of near-field scanning optical microscopy (SNOM). This PL is excited in the far-field by means of a focused green laser and in the near-field by surface plasmon polariton (SPP) interference. MoS₂ flake monolayers are prepared using micromechanical exfoliation on various functional substrates (metal and dielectric). Characterization and quality of MoS₂ monolayers is controlled using Raman optical spectroscopy. Furthermore, the experimentally obtained optical spectra of PL MoS₂ are compared in a far-field using confocal optical microscopy and in the near-field using SNOM device where in the near-field is observed a 3 times higher intensity PL of this 2D material than in the far-field.

Klíčová slova

2D materiál, fotoluminiscence, rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM), MoS₂, plazmonika, interference povrchových plazmonových polaritonů, Ramanova spektroskopie

Keywords

2D material, photoluminescence, scanning near-field optical microscopy (SNOM), MoS₂, plasmonics, surface plasmon polariton interference, Raman spectroscopy

MAJEROVÁ, I. *Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 36 s. Vedoucí Ing. Petr Dvořák.

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM)“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 270 zákona č. 40/2009 Sb., trestního zákoníku.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Petru Dvořákovi za četné konzultace, korektury a vedení této bakalářské práce. Děkuji také Ing. Martinu Konečnému za pomoc při měření na Ramanově spektroskopii a Bc. Janu Těšíkovi za spolupráci při měření SNOM aparaturou. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Vojtěchu Švarci za plazmovou úpravu vzorku, Ing. Michalu Kvapilovi, Ph.D. za numerickou simulaci interference SPP, Ing. Filipu Ligmajerovi za naměření optických charakteristik použitého zlata a Ing. Jakubu Sadílkovi za pomoc při depozici zlata. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016-2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Irena Majerová

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 3 |
| 1 Teoretická část | 4 |
| 1.1 2D materiály | 4 |
| 1.1.1 Rozdělení 2D materiálů | 5 |
| 1.1.2 Heterostrukтуры | 7 |
| 1.1.3 Pásová struktura | 9 |
| 1.2 Fotoluminiscence | 11 |
| 1.3 Konfokální optická mikroskopie a Ramanova spektroskopie | 12 |
| 1.4 Plazmonika | 15 |
| 1.5 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM) | 18 |
| 2 Experimentální část | 21 |
| 2.1 SNOM aparatura | 21 |
| 2.2 Ramanova optická spektroskopie | 23 |
| 2.3 Substrát | 24 |
| 2.3.1 Substrát a čištění vzorku | 24 |
| 2.3.2 Depozice | 24 |
| 2.3.3 Oplazmování povrchu | 25 |
| 2.3.4 Exfoliace | 26 |
| 2.3.5 Měření tloušťky nanostruktury | 27 |
| 2.3.6 Fokuzovaný iontový svazek (FIB) | 28 |
| 2.3.7 Interference SPP | 28 |
| 2.4 Experimentální výsledky | 29 |
| 2.4.1 Ramanova spektroskopie - excitace i detekce fotoluminiscence v dalekém poli | 29 |
| 2.4.2 SNOM excitace PL v blízkém poli | 31 |
| 3 Závěr | 34 |
| 4 Literatura | 35 |
| 5 Seznam použitých zkratk | 44 |

Úvod

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli je jednou z experimentálních metod, pomocí které je umožněno studovat optické vlastnosti 2D (dvou-dimenzionálních) struktur a jejich blízké pole.[1] Blízké pole je elektromagnetické pole ve vzdálenostech kratších než vlnová délka použitého světla. Zmiňované 2D struktury jsou předmětem vědeckého zkoumání díky svým unikátním topografickým a optickým vlastnostem, které se dají využít v široké škále aplikací, jako například k výrobě tranzistorů, fotodiod a podobně.[2], [3] 2D materiály jsou výjimečné svým přímým přechodem v pásové struktuře a při excitaci elektronů tedy není zapotřebí dodávat excitonu (tj. pár elektron a díra) hybnost k přechodu na vyšší energetickou hladinu.[4] U 2D materiálů je dále možné studovat vlastnosti elektrické, magnetické a morfologické, ale tato práce se především zabývá vlastnostmi optickými, a to především se zaměřením na experimentální studium pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli (SNOM z angl. *Scanning Near-field Optical Microscopy*). Mikroskopii v blízkém poli poprvé navrhl a zmínil ve své práci E. H. Synge již v roce 1928, kde navrhoval použít velmi malou aperturu z neprůhledného materiálu o průměru menším než 100 nm, která by byla v těsné blízkosti zkoumaného objektu, aby na něm vytvořila osvětlený bod nelimitovaný difrakcí světla.[5] Synge dále navrhoval, že pokud by se touto aperturou rastrovalo po velmi malých krocích nad povrchem zkoumaného vzorku, šel by získat obraz celkového povrchu, přičemž rozlišení takového obrázku by bylo limitováno velikostí apertury, a ne vlnovou délkou použitého světla. Ovšem z důvodu tehdejší technologie se experimenty neshodovaly s teoretickou předpovědí a bylo od této techniky upuštěno. Až v roce 1972 a bez znalosti Syngeho návrhu provedli první experimentální realizaci této metody s mikrovlnami vědci E. A. Ash a G. Nicholls.[6]

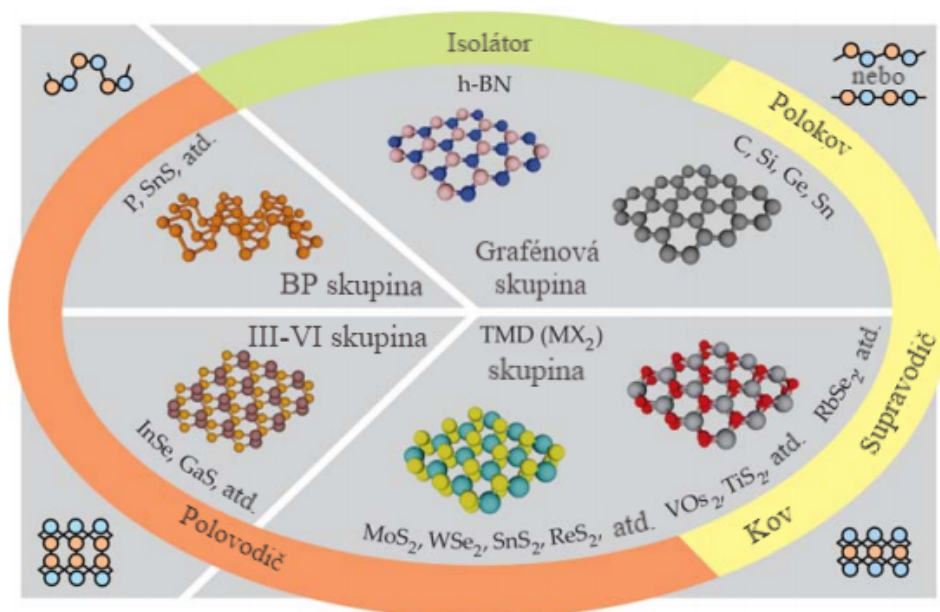
První část této práce se zabývá rešeršní studií dvou-dimenzionálních struktur, jejich rozdělením, optickými a morfologickými vlastnostmi a tedy vysvětluje, proč se vědecká komunita v poslední době fokusuje na jejich studium.[7] Následně je zmíněno využití pro praktické aplikace.[8] Je vysvětlen princip fotoluminiscence a její detekci v dalekém (tzv. Ramanova spektroskopie) [9] a blízkém poli (tzv. SNOM mikroskopie) [10], [11]. Dále se práce zabývá povrchovými plazmovými polaritony (SPP z angl. *Surface Plasmon Polariton*), jejich buzením, interferencí a detekcí pomocí SNOM mikroskopie. U SNOM mikroskopie jsou představeny různé typy experimentálních konfigurací. Po teoretické části následuje popis technických parametrů experimentální sestavy pro SNOM mikroskopii a pro Ramanovu spektroskopii. V hlavní části této práce je shrnuta a popsána příprava vzorku s 2D strukturou polovodičového sulfidu molybdeničitého (MoS_2), na kterém byla excitována fotoluminiscence pomocí interference SPP a následně byla naměřeno její spektrum pomocí detekce optického signálu v blízkém i dalekém poli těchto struktur.

1. Teoretická část

Abychom mohli nastínit rozebíranou problematiku, je nejprve nutné teoreticky rozvést jednotlivá témata týkající se zadaného problému. Proto tedy bude dále v práci uvedeno rozdělení 2D materiálů podle jejich vlastností a praktické aplikace do technických oblastí využívajících například heterostrukтуры těchto 2D materiálů. Teoretická část práce poskytuje potřebný fyzikální podklad pro pochopení pásové struktury materiálů, princip fotoluminiscence, která bude v experimentální části na tenkých MoS_2 nanostrukturách měřena. Dále jsou v práci představeny použité experimentální techniky a jejich princip, a to Ramanova spektroskopie a Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM), která měří blízké pole pomocí detekce evanescentně se šířících SPP jejichž charakteristika je uvedena v samostatné kapitole.

1.1. 2D materiály

Veliký zájem o výzkum 2D struktur nastal po roce 2004, kdy byl poprvé vědeckou skupinou pod vedením A. Geima a K. Novoselova izolován jednovrstevný grafén (monovrstva uhlíku) pomocí mechanické exfoliace.[12] Za tento objev dostali oba Nobelovu cenu. Tento materiál vykazoval vysokou pevnost, vodivost a díky své jedno-atomární šířce je z 97,7 % transparentní.[13] Tyto vlastnosti otevírají nové možnosti technologického vývoje například v oblasti displejů, fotovoltaických článků atd.[14] Postupem času se oblast 2D struktur rozšířila i na další vodivé, polovodičové a izolační materiály. Na obrázku 1.1 je zobrazen přehled nejznámějších zástupců 2D materiálů, kde je patrné, jak se v poslední době rozšiřuje portfolio možných 2D materiálů a tím pádem narůstají specifické vlastnosti, kterých lze v praxi využít.



Obrázek 1.1: Nejznámější reprezentanti skupiny 2D materiálů. Převzato a upraveno z [1].

1.1.1. Rozdělení 2D materiálů

Podle morfologie rozdělujeme 2D materiály do čtyř podskupin, u kterých jsou uvedeny jejich hlavní vlastnosti, složení a případné využití v praxi:

Grafénová skupina

Jedná se o skupinu materiálů, které mají hexagonální stavbu atomů. Do této skupiny můžeme zařadit jak izolátory (např. hexagonální nitrid boritý), tak vodiče, kterými je například již zmíněný grafén a jemu podobné struktury z křemíku či germánia. Problematiku nejlépe nastíní příklad vlastností dvou nejnámějších zástupců.

Grafén je alotrop uhlíku (speciální strukturální forma, odlišujících se od jiných forem uhlíku krystalovou soustavou, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi) s dvou-dimenzionálními vlastnostmi. Je to jeden z nejpevnějších materiálů, který má zároveň vysokou optickou propustnost. Grafén ve viditelné oblasti absorbuje pouze 2,3 % dopadajícího světla [15] a má mez pevnosti více než stokrát větší než ocel.[16] Další výjimečná vlastnost je extrémní teplotní a elektrická vodivost.[17] Oproti tomu mezi nedostatky tohoto materiálu bychom mohli zahrnout absenci přímého přechodu v pásu zakázaných energií.[18]

Hexagonální modifikace *nitridu boritého* (h-BN) 1.1 má strukturu podobou grafénu, ale na rozdíl od něj jsou jednotlivé vrstvy uloženy tak, že atomy boru se nacházejí pod atomy dusíku z vyšší vrstvy. Dále na rozdíl od grafénu je bezbarvý, poměrně nereaktivní a je to výborný elektrický izolant.[19]

Černý fosfor

Černý fosfor (BP) je termodynamicky stabilní forma fosforu, která se stejně jako grafén dá připravit exfoliací.[20] Jedná se totiž také o vrstevnatý materiál, jehož jednotlivé vrstvy jsou spojené van der Waalsovými silami, kdežto v jedné vrstvě jsou jednotlivé atomy fosforu spojené kovalentní vazbou s dalšími třemi sousedními atomy. Monovrstva černého fosforu má vlastnosti polovodiče a šířka jeho zakázaného pásu se pohybuje okolo 2 eV.[2]

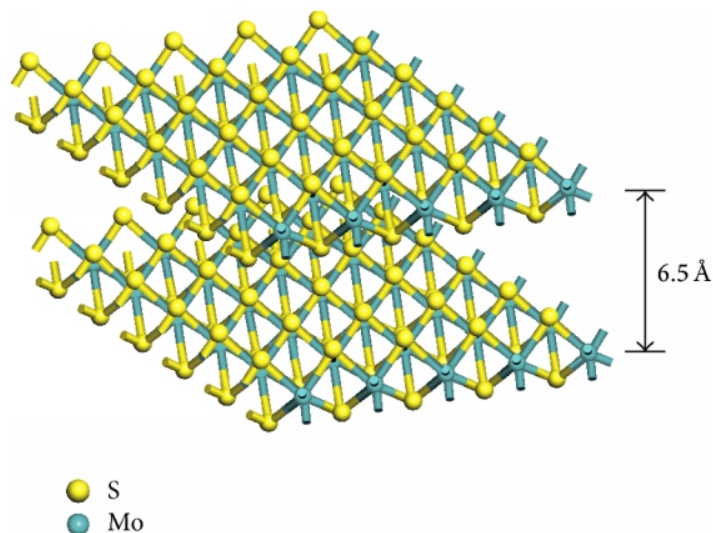
Vrstevnatý alotrop fosforu má zajímavé vlastnosti, které vychází z anizotropie vzhledem ke struktuře jedné vrstvy, kterou můžeme vidět na obrázku 1.1.[1] Jeho polovodičové vlastnosti jsou využívány k výrobě unipolárních tranzistorů FET (field-effect transistors).[21]

III-VI skupina

Kombinací materiálů z III. až VI. skupiny Mendělejevovy periodické tabulky prvků lze získat 2D materiály, které se vyznačují polovodičovými vlastnostmi. V poslední době jsou to klíčové materiály pro plány využití slunečního záření ve fotovoltaických zařízeních.[14] Materiály vyskytující se v této oblasti skupin periodické tabulky prvků se vyznačují přímým přechodem v rámci zakázaného pásu.[3] Mezi neznámější zástupce této skupiny patří sloučeniny, které vznikají kombinací prvků III. A skupiny kovů (Ga, In, Tl) a prvků z VI. A skupiny chalcogenů (S, Se, Te). Příkladem materiálu této skupiny je InSe (selenid inditý), který má charakteristický pás zakázaných energií o hodnotě 1,3 eV.[22] Jeho povrch nepotřebuje žádné dodatečné upravování pro požadovaný p-n přechod a je chemicky inertní, tedy zároveň stabilní a nereaktivní v rámci svého okolí.

Transmisní kovové dichalkogenidy

TMDC (Transition metal dichalcogenides) neboli skupina transmisních kovových dichalkogenidů je poslední a také nejpodstatnější skupina, kterou se bude majoritně tato práce zabývat. TMDC je skupina materiálů s předpisem MX_2 , kde M jsou přechodné kovy z IV. skupiny (Ti, Zr, Hf, Rf), V. skupiny (V, Nb, Ta) nebo VI. skupiny (Mo, W), X je chalkogen (S, Se, Te). TMDC jsou vrstevnaté materiály, které se vyznačují silnou laterální vazbou (tedy vazbou v atomární rovině) a slabou interakcí mezi jednotlivými vrstvami. Tento fyzikální fakt umožňuje snadnou přípravu těchto 2D vrstev pomocí exfoliace.[23] Krystalograficky jsou atomy v tomto 2D materiálu poskládány tak, že vrstva M atomů je mezi dvěma vrstvami X atomů, jako například monovrstva MoS_2 , která je jen 6,5 Å tenká, jak je schématicky ukázáno na obrázku 1.2. Jednou z dalších charakteristik je, že různě tlusté vrstvy těchto materiálů mají jiné elektrické a optoelektrické vlastnosti. Tedy monovrstva má jiné fyzikální charakteristiky než struktura složená z více vrstev.[24]



Obrázek 1.2: Schéma tří-dimenzionální reprezentace struktury MoS_2 krystalu. Převzato z [25].

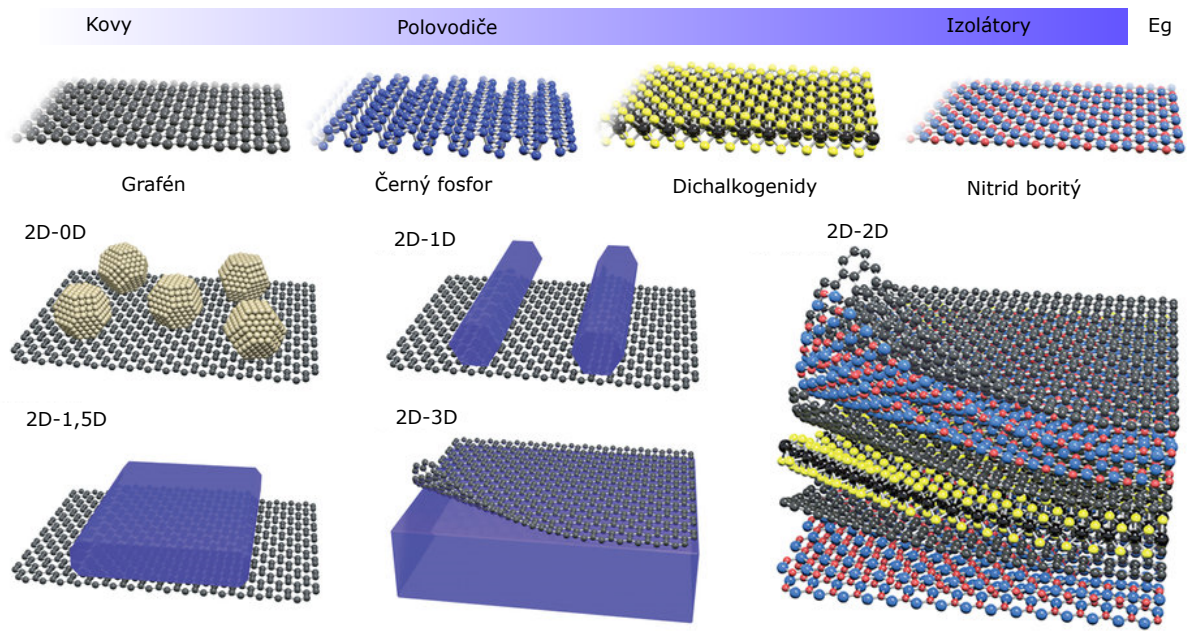
Již výše zmíněný sulfid molybdeničitý (MoS_2) [24] by mohl najít využití v široké škále optoelektronických zařízení zahrnujících 2D světelné emitory, transistory, fotodetektory.[26], [18], [27] Neobvyklé vlastnosti dvou-dimenzionálního MoS_2 lze bodově shrnout takto:

- Zesílená fotoluminiscence díky přímému přechodu v pásu zakázaných energií.
- Malý efektivní průměr Bohrova excitonu a související velká excitonová vazební energie (0,96 eV).
- 2D povaha dipólové orientace, díky níž je emise excitonů vysoce anizotropní.

1.1.2. Heterostruktury

V předchozím textu byly popsány hlavní vlastnosti 2D materiálů a jednou z nich je, že kovalentně spojené elementy jednotlivých vrstev drží pohromadě slabá van der Waalsova interakce. Díky tomu je možné většinu 2D materiálů mechanicky exfoliovat a získat tak samostatnou vrstvu daného materiálu. Posledních deset let od objevení grafénu [12] se oblast 2D materiálů rozrostla o bezpočet nových zástupců [1], ale princip exfoliace a přenášení na substrát zůstal u většiny 2D materiálů stále stejný. Navíc se také staly předmětem zájmu vědecké komunity heterostruktury těchto materiálů.[28] Heterostruktury jsou struktury složené z různých vrstev materiálů (viz obrázek 1.3), které jsou velmi tenké, a proto lze jejich vhodnou kombinací získávat jejich nové kvantově-mechanické vlastnosti (např. LASER efekt - z angl. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Avšak jejich zásadním problémem jsou samotné přechody mezi jednotlivými vrstvami, kde rozdílné mřížkové parametry (tj. vzdálenost mezi atomy v krystalové mřížce) materiálů způsobí nechtěné pnutí a zhoršené mechanické vlastnosti samotných heterostruktur. Proto díky slabým mezivrstevním silám je možné mechanicky navrstvit libovolné 2D materiály s odlišným mřížkovým parametrem, aniž by se fyzikálně silně ovlivňovaly jednotlivé vrstvy. Tato vlastnost umožňuje konstruovat funkční 2D elektronické systémy.[29]

Heterostruktury s 2D van der Waalsovskou vazbou jsou podstatně odlišné od běžných kovalentně nebo iontově spojených 3D materiálů. Rozdílné v tom směru, že van der Waalsovský materiál bez výrazného mezivrstevního spojení umožňuje izolovat tenké vrstvy. Jelikož se materiál odděluje po jednotlivých vrstvách, umožňuje tvorbu povrchů vysoké kvality. Na druhou stranu u běžných 3D materiálů je tvorba velmi kvalitních heterostruktur striktně limitována poruchami v krystalové struktuře, mřížkovou konstantou a koeficientem teplotní roztažnosti.[30], [28], [31]



Obrázek 1.3: Ilustrativní rozbrazení různých van der Waalsových heterostruktur. Převzato a upraveno z [8].

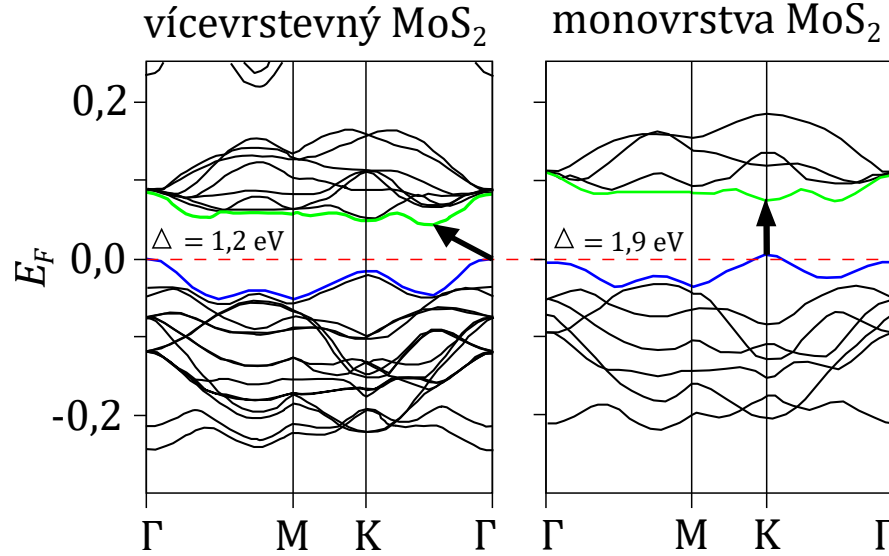
1.1. 2D MATERIÁLY

Schopnost stavět atomárně kontrolované heterostruktury nám umožňuje zkoumat vnitřní vlastnosti materiálů a neobjevené fyzikální fenomény ve 2D limitu. Například vysoká mobilita elektronů blížící se k teoretickým hodnotám byla neměřena na grafénu i MoS₂ ležících na h-BN dielektrické vrstvě.[32] Nepatrný kvantový Hallův jev a rezonanční tunelování byly zkoumány na heterostrukturách z grafénu a h-BN.[33] Na základě těchto studií bylo navrženo mnoho neobvyklých konceptů zařízení založených právě na základě 2D heterostruktur. Zástupci elektronických a optoelektronických zařízení zahrnují do těchto aplikací dále i FET tranzistory [29], paměťová zařízení [34], ultrarychlé fotodetektory [35], [26] a 2D LED diody. Široká oblast dalších možných aplikací stále čeká na své objevení.

1.1.3. Pásová struktura

Každá pevná látka obsahuje elektrony. Ty se v krystalech nacházejí v energetických pásech (tzv. orbitaly), oddělených od sebe oblastmi energie, kterým neodpovídají žádné elektronové vlnové stavy.[36] Takto zakázané oblasti se nazývají energetické zakázané pásy a jsou důsledkem interakce vodivostních elektronů s iontovými zbytky v krystalu. Zakázaný pás odděluje valenční a vodivostní pás. Krystaly lze rozdělit na vodiče a izolátory (do kterých můžeme zahrnout i polovodiče), právě podle charakteristické pásové struktury krystalu.

Pásové struktury MoS₂, které mají odlišné charakteristiky měnící se v závislosti na počtu atomárních vrstev, jsou zobrazeny na obrázku 1.4 a 1.5.



Obrázek 1.4: Schématické zobrazení pásové struktury monovrstvy a vícevrstveného MoS₂ s vyznačením přímého a nepřímého přechodu v pásu zakázaných energií. Převzato a upraveno z [37].

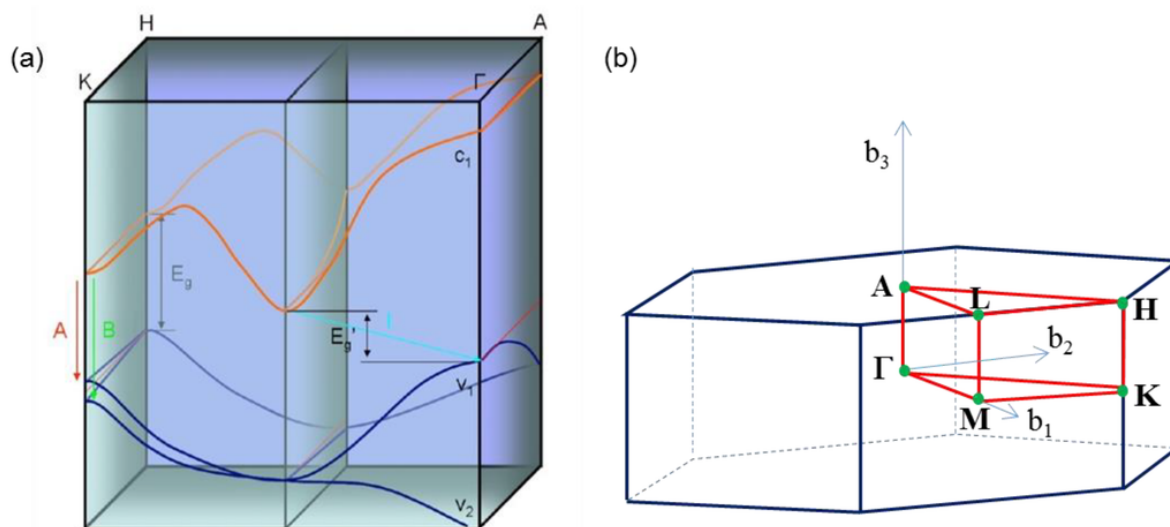
Více-vrstvený MoS₂ je polovodič s nepřímým přechodem v pásu zakázaných energií s hodnotou $E_g = 1,2 \text{ eV}$. Ovšem při snižování počtu vrstev MoS₂ (limitně k jedné vrstvě) se tento materiál stává 2D polovodičem s přímým přechodem v pásu zakázaných energií a šířka zakázaného pásu se změní na $E_g = 1,9 \text{ eV}$. [38] Pásová struktura materiálů je závislá na počtu atomárních vrstev kvůli kvantovým omezením. Tyto změny šířky zakázaného pásu v závislosti na tloušťce vrstvy byly předpovězeny v roce 1963 [39] a tato závislost byla popsána vztahem

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2}, \quad (1.1)$$

kde a je tloušťka vrstev, m_e hmotnost elektronu a \hbar je redukovaná Planckova konstanta.¹

¹ $m_e = 9,10938356(11) \times 10^{-31} \text{ kg}$, $\hbar = 1,054571800(13) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

1.1. 2D MATERIÁLY

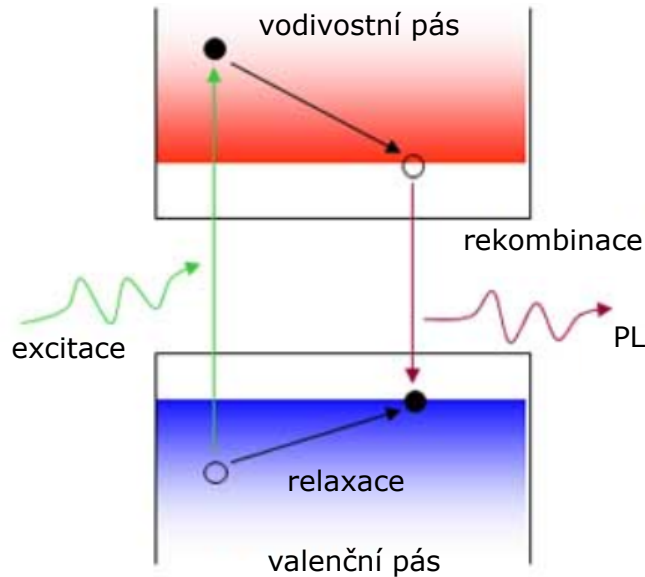


Obrázek 1.5: Schématické zobrazení Brillouinovy zóny. Převzato z [40]. (a) Nákres přímých a nepřímých přechodů v pásové struktuře s vyznačenými body Brillouinovy zóny [27]. (b) Zobrazení charakteristických bodů Brillouinovy zóny pro hexagonální strukturu [41].

Důsledkem přímého přechodu v pásu zakázaných energií mohou být jednoduše absorbovány fotony s energií větší než ΔE_g , a proto se u tenkých filmů MoS₂ (speciálně u mono-vrstev) vyskytují zřetelně zesílené fotoluminiscenční, absorpční a fotovodivostní spektra. Právě zesílená fotoluminiscence [42] může být jednoduchý experimentální způsob umožňující studium zakázaných pásů.

1.2. Fotoluminiscence

Fotoluminiscence (PL) je světelná emise z látky po absorpci elektromagnetického záření (fotonů). Jedná se o jednu z mnoha forem luminiscence a je iniciovaná fotoexcitací (excitací pomocí fotonů).



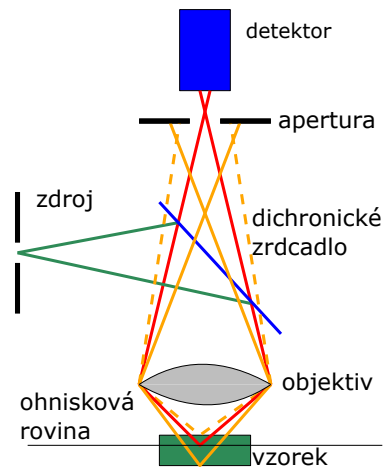
Obrázek 1.6: Schématické zobrazení principu fotoluminiscence s vyznačeným valenčním a vodivostním pásem. Převzato a upraveno z [43].

Základní princip PL je zobrazen na obrázku 1.6, kde na polovodič s přímým přechodem v pásu zakázaných energií působí elektromagnetické záření s energií větší, než je šířka zakázaného pásu. Následně dojde k absorpci fotonu a excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu za vzniku excitonu. Exciton je elektronegativní kvazičástice, která reprezentuje spojení elektronu a díry pomocí Coulombovské interakce. Kvůli této vazbě elektron nevyužije veškerou energii k excitaci, ale část této energie spotřebuje právě na jejich vazbu. Z příčiny nevýhodné energiové bilance a přitažlivé excitonové interakci se elektron a díra přiblíží na hranici vodivostního a valenčního pásu a dojde k rekombinaci páru elektron-díra za vyzáření fotonu, který má ovšem menší energii než foton excitační. Díky fotonům vzniklým rekombinací excitonu můžeme pozorovat PL.[44]

Fotoluminiscenční spektroskopie je známá jako jedna z nejcitlivějších technik pro charakterizaci defektů a nečistot v polovodičích.[45]

1.3. Konfokální optická mikroskopie a Ramanova spektroskopie

Konfokální mikroskopie je zobrazovací technika, která zlepšuje kontrast sledovaných objektů. Jelikož klasický optický mikroskop snímá obraz velikostně odpovídající světelnému kuželu, je nejostřejší oblast snímání ve středu obrazu samotném a krajní body jsou mírně rozostřené. Oproti tomu konfokální mikroskop snímá jednotlivé body, ze kterých vytváří výsledný obraz, při zachování ostrosti celé snímané oblasti. Lepšího kontrastu tedy dosáhneme za cenu větší časové náročnosti způsobené právě rastrováním bod po bodu.[46] Princip konfokálního mikroskopu byl popsán M. Minským v roce 1961.[47] Zásadní složka konfokální mikroskopie je projekce obrazu fokusovaného bodu na vzorku do malé apertury v ohniskové rovině. Ilustrativní schéma konfokálního mikroskopu je zobrazeno na obrázku 1.7.

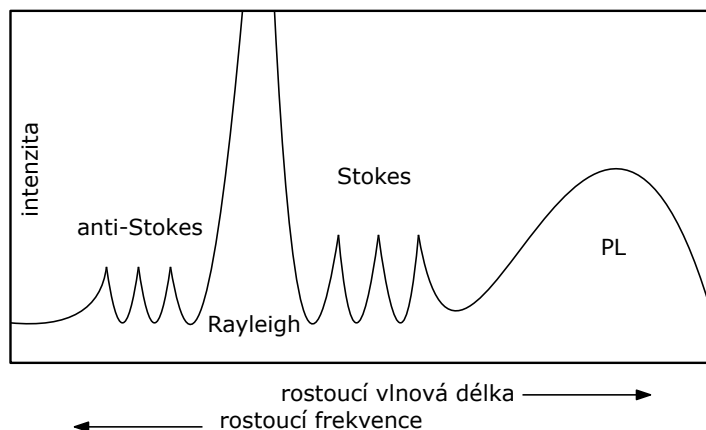


Obrázek 1.7: Názorné schéma konfokálního mikroskopu. Převzato a upraveno z [48].

Díky numerické apertuře optické soustavy mikroskopu může skrze výstupní aperturu projít pouze světlo z malé zafokusované oblasti na vzorku, a tak být zachyceno detektorem. Světlo z defokusovaných bodů bude zablokováno aperturou a eliminováno. Eliminace defokusovaného světla je předností oproti klasickým optickým mikroskopům, které snímají široké osvětlené pole. Složením bodových objektů získáme výsledný obraz zkoumaného předmětu a navíc se zachovají informace z jednotlivých míst na vzorku. Skenováním bod po bodu je tedy umožněno generovat 2D i 3D obrazy.

V kapitole 1.5 bude ukázáno, že aperturní SNOM můžeme teoreticky považovat za konfokální optický mikroskop, jelikož detekuje pouze optický signál, který projde skrze vstupní aperturu o velikosti pouze několik desítek nanometrů. Jednou ze speciálních aplikací konfokální mikroskopie je Ramanova spektroskopie, která bude důležitou experimentální metodou této bakalářské práce.

Ramanova spektroskopie je spektroskopická technika používaná ke studiu vibračních, rotačních a jiných nízko-frekvenčních módů ve zkoumaném systému.[49] Při rozptylu fotonů na atomu nebo molekule je většina fotonů rozptýlena elasticky, což znamená, že rozptýlené fotony mají stejnou energii (frekvenci a vlnovou délku) jako fotony původní. Tento případ je znám jako Rayleighův rozptyl. Zbylé fotony se rozptylují neelasticky. Základní dělení neelastického Ramanova rozptylu je na Stokesův a anti-Stokesův rozptyl.[9]



Obrázek 1.8: Závislost intenzity charakteristických píků Ramanovy spektroskopie na vlnové délce s vyznačenou pozicí PL. Převzato a upraveno z [50].

Stokesův rozptyl, pojmenovaný podle Geoga Stokesese, má následující princip: Materiál absorbuje energii budícího fotonu a emitovaný foton tak má nižší energii než foton absorbovaný. Na druhou stranu anti-Stokesův rozptyl funguje obráceně. Emitovaný foton má vyšší energii než foton původní. Rozdíl energií mezi absorbovaným a emitovaným fotonem odpovídá energiovému rozdílu mezi dvěma rezonančními stavy v materiálu. Nezávisí tak na vstupní energii fotonu.[36]

Ramanův efekt nastává při libovolné frekvenci záření. Oproti tomu PL potřebuje energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu. Další odlišností neelastického Ramanova rozptylu na rozdíl od PL, kterou pomocí Ramanovy spektroskopie lze také měřit, tkví v následujících vlastnostech: Při PL jsou budící fotony kompletně absorbovány k převedení systému do excitovaného stavu a po zpětné relaxaci systém vyzáří fotony o kratší vlnové délce (tedy menší energii). Při Ramanově rozptylu se vyprodukuje foton též s odlišnou frekvencí, ale látka přejde do vyššího či nižšího energiového stavu. Z těchto vlastností vyplývá, že PL pík je ukotven na speciální frekvenci, kdežto Ramanův pík udržuje konstantní vzdálenost mezi excitačními frekvencemi.

Ramanovým posuvem můžeme charakterizovat vlastnosti vzorku pomocí předpokládaných hodnot tohoto posuvu, který je dán rovnicí ve tvaru

$$\Delta w = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}, \quad (1.2)$$

kde Δw je Ramanův posuv, λ_0 (resp. λ_1) jsou po řadě vlnové délky excitačního světla a Ramanova spektra. Tyto veličiny jsou nejběžněji uváděny v reciprokových centimetrech (resp. v nanometrech), které lze přepočítat na energii dle vztahu $E = hf$ (resp. $E = hc/\lambda$), kde h je Planckova konstanta, f frekvence, c rychlost světla ve vakuu. Pomocí Ramanova posuvu můžeme určovat vlastnosti materiálu jako například počet vrstev měřeného vzorku.²

Ramanova spektroskopie byla pojmenována na počest C. V. Ramana, který spolu s K. S. Krishnanem publikoval první práci o této zobrazovací technice.[51] Jedná se o univerzální metodu pro analýzu různorodých vzorků. Může být použita v kvalitativním i kvantitativním smyslu. Kvalitativní analýza využívá měření frekvence rozptýleného záření a kvantitativní analýza je postavena na měření intenzity rozptýleného záření, tedy

² $h = 6,626070040(81) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

1.3. KONFOKÁLNÍ OPTICKÁ MIKROSKOPIE A RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

je založena na Ramanovu efektu, kdy dochází k neelastickému rozptylu incidentního světla při interakci s vibracemi molekul zkoumané látky.[52]

V Ramanově spektroskopii je vzorek ozářen monochromatickým laserovým svazkem, který interaguje s molekulami vzorku a vyvolává rozptýlené světlo. Rozptýlené světlo tak zesílí frekvence odlišné od původního incidentního světla, a tak lze v optickém spektru detekovat tzv. Ramanovské píky. Experimentální schéma optické aparatury pro Ramanovu spektroskopii je podobné jako v nákresu na obrázku 1.7. Rozptýlené světlo projde přes dichronické zrcadlo, které částečně vyfiltruje světlo způsobené Rayleigho rozptylem. Světlo o větší vlnové délce, na které můžeme pozorovat Stokesův rozptyl a PL, projde dál skrze vstupní aperturu až do detektoru záření. V této experimentální konfiguraci je tedy možné pomocí spojení konfokální mikroskopie a Ramanovy spektroskopie detekovat 2D nebo 3D mapu rozložení Ramanových spekter.

Ramanova spektroskopie tedy slouží ke zkoumání kvalitativních a kvantitativních charakteristik vzorků. Ze znalostí charakteristik materiálů můžeme pomocí Ramanova posuvu určit tloušťky vrstev z jednotlivých bodů naměřeného vzorku. Navíc kromě mapy rozložení Ramanových spekter lze při vhodném detektoru zaznamenat i mapu rozložení PL.[53] Jelikož se jedná o nedestruktivní metodu, můžeme tak experimentálně zkoumat optické vlastnosti v dalekém poli a poté i v blízkém poli pomocí aperturní SNOM mikroskopie. Při použití SNOM sondy je však nutné uvažovat i interakce blízkého elektromagnetického pole a této sondy. Tato interakce bude rozvedena v následující kapitole zabývající se nanofotonikou a její speciální částí plazmonikou.

1.4. Plazmonika

Plazmonika tvoří hlavní část nanofotoniky, která zkoumá interakci mezi elektromagnetickým zářením a vodivostními elektrony na kovovém rozhraní nebo na malých kovových nanostrukturách.[11], [10] Přenos informací v nanostrukturách pomocí povrchových plazmonů se označuje jako plazmonika.[54] Díky plazmonice byl pokořen zobrazovací limit dalekého pole, který přestával být s technickým pokrokem dostačující.[55] Oblast klasických optických mikroskopů má totiž omezené rozlišení, dané vlivem difrakčních jevů. Minimální rozlišení dvou bodů Δx na obrázcích zkonstruovaných pomocí systémů čoček je dáno tzv. Rayleighho kritériem [56]

$$\Delta x = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin \theta}, \quad (1.3)$$

kde λ je vlnová délka světla, n je index lomu prostředí před objektivem a 2θ je vrcholový úhel kužele paprsků vstupujících do objektivu. Celý výraz ve jmenovateli vyjadřuje numerickou aperturu (NA), která v mikroskopii udává účinnou světelnost objektivu. Z rovnice 1.3 je patrné, že se rozlišení klasických optických mikroskopů pohybuje přibližně na hodnotě poloviny použité vlnové délky. Pro viditelné světlo toto rozlišení odpovídá hodnotám v řádu stovek nanometrů a je tedy nedostatečné pro detailní studium v nanofotonice. Tento limit může být překonán využitím poddifrakční metody - plazmoniky, která využívá k přenosu informace kolektivních oscilací volných elektronů na povrchu kovu.[57] Tyto evanescentní vlny se nazývají povrchové plazmové polaritony SPP (z angl. *Surface Plasmon Polariton*).[58] Šíření SPP v látkovém prostředí je popsáno pomocí dielektrické funkce rozhraní dielektrika a kovu. Matematický popis dielektrické funkce je dán kombinací klasického Drudeho modelu [59] s kvantově mechanickou Fermi-Diracovo statistikou [60] dle A. Sommerfelda [61] tedy Drude-Sommerfeldovy teorie

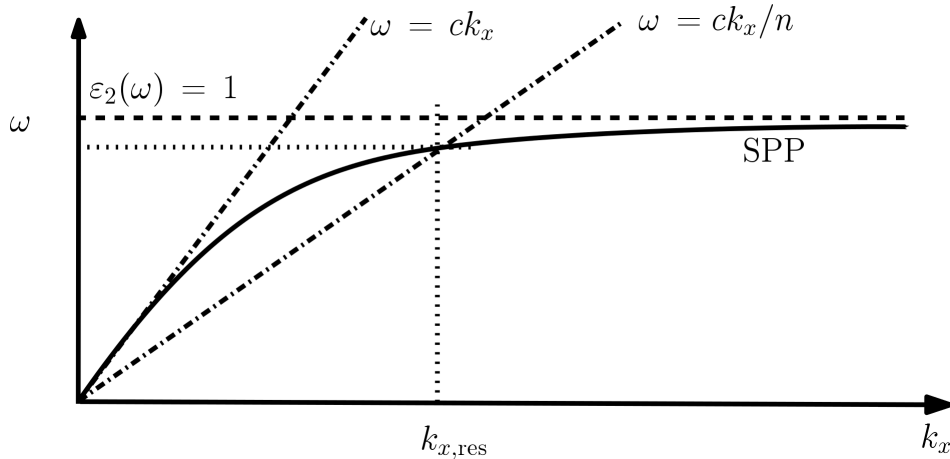
$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega^2 + i\Gamma\omega)} \Rightarrow \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)}, \quad (1.4)$$

kde n je koncentrace elektronů, e je elementární náboj, ε_0 je elektrická konstanta, m_e je efektivní hmotnost volných elektronů, $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence a $\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m_e$ je plazmová frekvence. Za tlumení je zodpovědný člen $\Gamma = v_F/l$, kde v_F je Fermiho rychlost a l je střední volná dráha elektronu. Vzhledem k tomu, že pro kovy může být reálná část dielektrické funkce záporná (např. zlato), dostaneme imaginární index lomu $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} = n + i k$. Takto vyjádřený index lomu plně popisuje optické vlastnosti materiálu, jelikož reálná část vyjadřuje klasický index lomu n a imaginární část vyjadřuje absorpční index k . [62] V experimentální části je vynesena tato charakteristika pro zlato použité při experimentu na obrázku 2.3. Imaginární část dielektrické funkce dle Drude-Sommerfeldovy teorie vyjadřuje disipaci energie spojenou s pohybem elektronů v kovu. [10]

Znalosti dielektrické funkce umožňují popis charakteristických vlastností SPP, které jsou v dalším textu rozebrány. Uvažujeme dielektrickou funkci kovu, která je dána předpisem $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$ nacházející se na rozhraní s dielektrikem s reálnou hodnotou dielektrické funkce ε_2 . Dále uvažujeme komplexní komponentu vlnového vektoru $k_x = k_x' + ik_x''$, kde je člen k_x'' zodpovědný za exponenciální pokles amplitudy vzniklého elektrického pole. Člen k_x' určuje vlnovou délku SPP vztahem $\lambda_{\text{SPP}} = 2\pi/k_x'$ a disperzní relaci SPP

$$k_{\text{SPP}} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2} \right)^{1/2}. \quad (1.5)$$

1.4. PLAZMONIKA

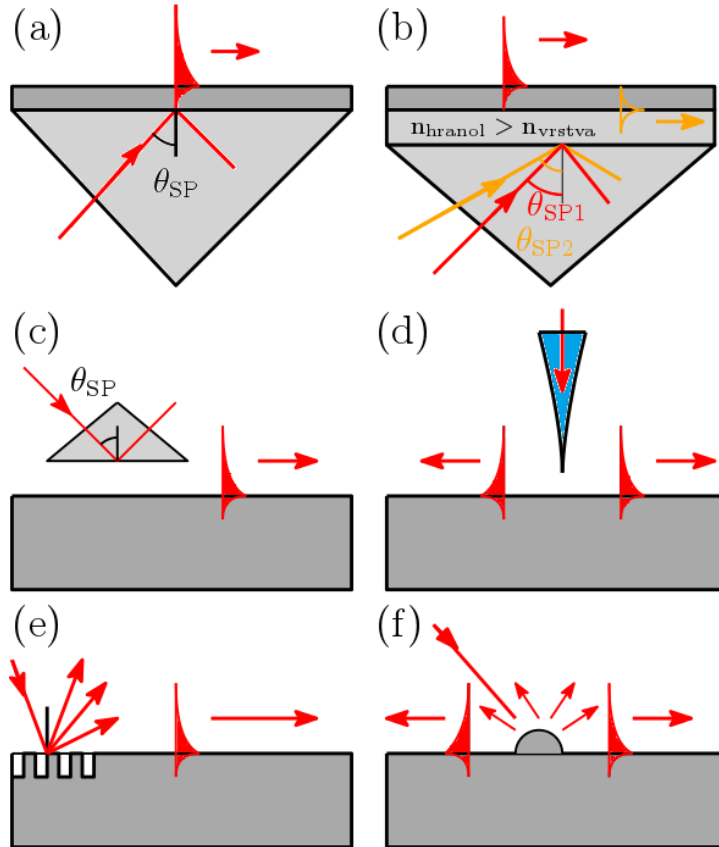


Obrázek 1.9: Disperzní závislost a excitace SPP. Převzato a upraveno z [10].

Na obrázku 1.9 je vykreslená zmíněná disperzní závislost SPP a lineární disperzní závislost světla. Při pohybu po disperzní křivce SPP od $\omega = 0$ dochází postupně k odchylování křivky SPP od lineární křivky světla, dále s průběhem podobným asymptotě dochází k přiblížení k limitní hodnotě pro $k(\infty)$ danou podmínkou SPP rezonance $\varepsilon_2(\omega) = 1$. V oblasti limitního přiblížení obou křivek jsou energie jednotlivých módů silně lokalizovány uvnitř kovu. Tento zpětně vazebný efekt byl experimentálně potvrzen [63] a zdůvodňuje maximální limitní hodnotu vlnového čísla k_x , které je v experimentu možné dosáhnout. Obvykle je tato hodnota menší než $\approx 3\omega/c$.

Důležitá vlastnost SPP je, že pro danou energii $\hbar\omega$ je vlnový vektor k_x vždy větší než vlnový vektor světla ve volném prostoru (což je viditelné na obrázku 1.9). Obě křivky se k sobě blíží jen v malé oblasti nízkých energií. Fyzikální vysvětlení pro omezenou maximální hodnotu hybnosti SPP (viz obrázek 1.9) je silná vazba mezi světlem a povrchovým nábojem. To ale znamená, že SPP na rovinném povrchu nemůžou být vybudeny světlem žádné frekvence, které se šíří ve volném prostoru. Pro vybudění SPP světlem dopadajícím na rovinný kovový povrch z dielektrického prostředí musí platit dvě podmínky. První podmínkou je, že frekvence dopadajícího světla musí být rovna frekvenci SPP (zákon zachování energie) a druhou, že složka vlnového vektoru dopadajícího světla rovnoběžného s povrchem musí být rovna velikosti propagačního vektoru SPP (což plyne ze zákona zachování kvazihybnosti). První podmínka je snadno splnitelná, ovšem druhá je vzhledem k uvedeným disperzním relacím bez zvláštního experimentálního uspořádání nerealizovatelná.[10]

Nyní bude představeno jakými způsoby je možné SPP vyexcitovat. Na obrázku 1.10 jsou vykresleny různé metody buzení, kde každá z metod je opatřena zdroji použité literatury pro detailnější popis. Vzhledem k experimentální části této práce bude diskutován princip buzení SPP pomocí difrakce světla na nanostruktura - nanodrážce.



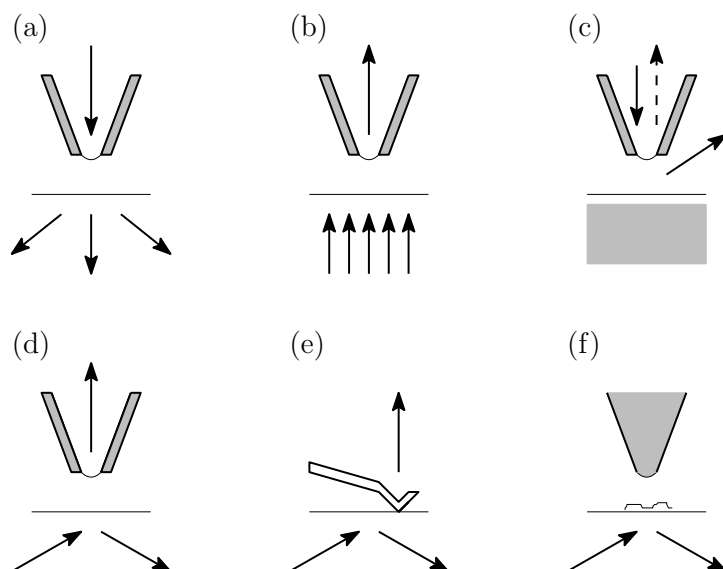
Obrázek 1.10: Metody buzení SPP: (a) Kretschmannova konfigurace [64], (b) dvou-vrstvá Kretschmannova konfigurace, (c) Ottova konfigurace [65], (d) buzení SNOM aparaturou [66], (e) difrakce na pravidelné struktuře [67], (f) rozptyl na povrchových struktuřách [68].Převzato a upraveno z [69].

Jak již bylo řečeno v předchozím textu, je pro vybuzení SPP třeba splnit zákony zachování energie a kvazihybnosti. Tohoto účelu je v experimentální části dosaženo pomocí rozptylu na kruhové nanodrážce, kde je světlo procházející skrz SiO_2 substrát o indexu lomu přibližně 1,46. Po průchodu skleněným substrátem dorazí světlo k nanodrážce šířky menší než 100 nm, splňuje tedy podmínku pro vznik difrakce a dojde k dalšímu ovlivnění vlnového vektoru tak, že jsou splněny zákony zachování a tedy základní podmínky pro excitaci SPP. Zároveň se každý bod na kruhové nanodrážce chová jako bodový zdroj SPP [68] (Huygensův-Fresnelův princip [70]) a na povrchu vzorku tedy vzniká interferenční obrazec. Jelikož jsou propagující se SPP definovány komplexní dielektrickou funkcí danou rovnicí 1.4, jejíž reciproká hodnota imaginární části zapříčiňuje exponenciální pokles ve směru kolmém na směr šíření, je velmi obtížné tyto kvazičástice detekovat. K účelu detekce a zkoumání SPP se využívá SNOM aparatura. Jedná o unikátní techniku rastrující v blízkém poli umožňující zobrazování evanescentně se šířících SPP a jejich interferenci. Ta je zobrazena v experimentální části na obrázku 2.8 i s numerickou simulací. Interferenci SPP můžeme například vybudit PL polovodičových struktur a zkoumat tak optické vlastnosti nových slibných materiálů v blízkém poli pomocí SNOM sondy.

1.5. Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM)

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM) je v popředí současné vědy a technologií, protože kombinuje potenciál rastrovací sondové mikroskopie SPM (z angl. *Scanning Probe Microscopy*) s mikroskopií optickou. Zároveň se dá považovat za konfokální mikroskop vzhledem k tomu, že detekující apertura má šířku v desítkách nanometrů. SNOM nám poskytuje optický pohled do nanosvětla. Pomocí SNOM je detekována distribuce světla v blízkém poli a tím je umožněno měřit SPP, které jsou pro ostatní mikroskopy neviditelné. Další vlastnost této experimentální techniky je možnost měření v jakémkoli prostředí (na vzduchu, ve vodě, za různých teplot i vlhkosti), což je velkou výhodou oproti například elektronové mikroskopii (SEM z angl. *Scanning Electron Microscopy*), která vyžaduje při měření vakuum.[11], [10], [71] Díky nejen těmto výhodám nachází SNOM využití v různorodých oblastech výzkumu jako například: plazmonika[72], fotoluminiscence[73], mikro a nano lasery[74], fotovoltaika[75], biologické aplikace[76] (u kterých je možnost zkoumání *in vivo*) a mnohé jiné.[77], [78] Mezi nevýhody by mohlo být zahrnuto poměrně zdlouhavé měření, což je obecná nevýhoda u všech SPM metod, které jsou proto využívány převážně pro základní výzkum.

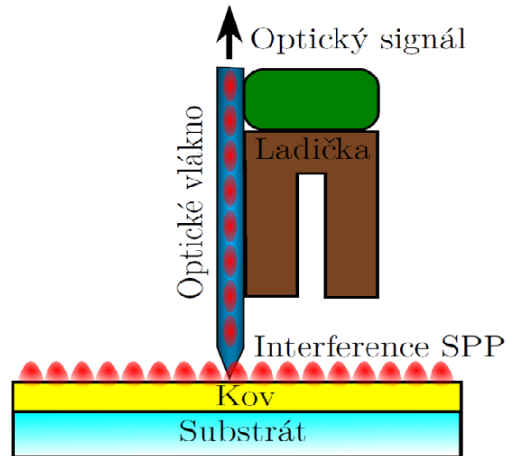
Existují dva základní módy provedení SNOM, a to aperturní SNOM (a-SNOM), který je schématicky zobrazen na obrázku 1.11(a) až 1.11(d), a rozptylový SNOM (s-SNOM), který je zobrazen na obrázku 1.11(e) a (f). A-SNOM i s-SNOM lze použít opět v různých konfiguracích lišících se způsobem osvětlení vzorku a detekce optického signálu (reflexní konfigurace a kolektivní konfigurace).



Obrázek 1.11: Ilustrativní výčet měřících módů SNOM mikroskopie. Převzato a upraveno z [79].

Základem a-SNOM je pokovené (nejčastěji Al nebo Au) optické vlákno vyrobené do tvaru špičatého hrotu, které má na konci hrotu malou aperturu o průměru okolo 100 nm.

Tato apertura může být využita jako optický zdroj nebo jako kolektor blízkého pole, které je rozloženo na povrchu zkoumaného vzorku. Zobrazování o vysokém rozlišení je dosaženo minimalizováním interakčního objemu mezi sondou a vzorkem. Pro zmenšení interakčního objemu se využívají optická vlákna, která jsou vyleptána do tvaru ostrého hrotu. Tato vlákna jsou v experimentální sestavě připevněna na rezonanční ladičku, která slouží ke stabilizaci vzdálenosti hrotu od vzorku pomocí principu bezkontaktního SPM. Optická vlákna jsou finančně dostupná a vykazují nízkou ztrátu optického signálu, který se jimi šíří.[11], [10]



Obrázek 1.12: A-SNOM detekce interference SPP optickým vláknem připevněným na ladičce.

Pro zvýšení rozlišovací schopnosti SNOM a pro navázání blízkého pole do optického vlákna se na vnější stranu tohoto vlákna deponuje tenká vrstva kovu. Tato vrstva zabráňuje prostupu elektromagnetického pole mimo aperturu, a proto pouze velikost této apertury určuje laterální rozlišovací schopnost SNOM mikroskopu. Díky současné přímé detekci optického signálu a principu bezkontaktního SPM je možno měřit zároveň rozložení blízkého pole a topografii vzorku. Navíc při zavedení tohoto optického signálu do spektrometru lze měřit fotoluminiscenci v blízkém poli. Nejen z těchto důvodů je tato sestava hojně využívána při zkoumání optických vlastností široké škály 2D materiálů.[71]

Druhým typem rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli je tzv. s-SNOM (z angl. *scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy*). Tato technika využívá pokovený AFM (*Atomic Forced Microscopy*) hrot ke zvýšení rozptylu záření z nanometrových měřítek v blízkosti vzorku. Rozptýlené záření je detekováno v dalekém poli, ale nese informace o optických vlastnostech materiálu, který se nachází pod kovovou sondou. Specificky měří amplitudu i fázi rozptýleného světla.[80] Tato technika se využívá k měření materiálů, které mají velkou odrazivost, vysokou dielektrickou konstantu nebo silnou optickou rezonanci. Použití kovových částic nanometrického měřítka pro zesílení elektromagnetického pole a potencionální využití pro optickou mikroskopii bylo poprvé navrženo Johnem Weselem roku 1985.[81]

Základní problém rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli je udržení sondy blízko měřeného vzorku. Při měření je tedy nezbytná zpětná vazba, která reguluje vzdálenost hrotu od měřené struktury. Tato kontrola může probíhat na základě měření změny amplitudy kmitů hrotu, kde je odezva vyčtena přímo z detekované intenzity. V tomto případě

1.5. RASTROVACÍ OPTICKÁ MIKROSKOPIE V BLÍZKÉM POLI (SNOM)

výsledný signál neobsahuje žádnou topografickou informaci. Dále hrozí, že při výrazných výškových rozdílech na vzorku, může dojít ke srážce s touto nerovností a tedy ke zničení hrotu. Flexibilnější metoda je realizována využitím stříhových sil, které udržují hrot v konstantní vzdálenosti od povrchu. Dochází k vybuzení oscilací ladičky, na které je připevněno optické vlákno. Když se hrot přiblíží ke vzorku, dojde ke změně oscilační amplitudy a fáze. Tohoto poznatku je využito pro stabilizaci vzdálenosti hrotu od vzorku na přibližně 1 – 10 nm. Stříhové síly jsou způsobeny interakcemi hrotu s povrchem například adhezí, van der Waalsovými silami, Coulombovskými interakcemi a podobně.[10]

Jelikož se sonda SNOM dokáže pohybovat velmi blízko nad povrchem, interaguje s povrchovými plazmony (SPP popsány v předchozí kapitole 1.4). Pomocí mřížky nebo pravidelné struktury dokážeme vybudit interferenci SPP, která má na povrchu vzorku charakter stojaté vlny (schématicky rozkresleno na obrázku 1.12).[66] Ta se šíří na rozhraní kovu a dielektrika a právě pokovené optické vlákno, přivedené do pole interferujících plazmonů, tvoří ideální prostředí pro šíření SPP. Interferencí plazmonů excitovaných na pravidelné struktuře je možné na 2D polovodičové struktuře vybudit fotoluminiscenci a následně jí změřit v blízkém poli sondou SNOM. Jedná se tedy o unikátní analytickou metodu umožňující zkoumání a měření SPP, jejich interferenci, citlivost na změny okolních podmínek, ale i využití vlastností plazmonických struktur pro kvalitativní a kvantitativní porovnávání nových materiálů.

2. Experimentální část

V této kapitole jsou nejdříve popsány experimentální sestavy využívané pro měření s jednotlivými parametry použitými v experimentu. Po uvedení technických specifikací práce popisuje přípravu substrátu postupně tak, jak byl experiment prováděn. Tedy od popisu vybraného substrátu křemenného skla. Dále chemické čištění pro zaktivování povrchu pro následující depozici zlata a exfoliaci sulfidu molybdeničitého. V práci je pomocí Ramanovy spektroskopie ověřeno, že se u vybraných vloček MoS₂ jedná o monostruktury, jejichž vlastnosti jsou cílem dalšího zkoumání. Před samotným vyhodnocením PL je fokusovaným iontovým svazkem vytvořena pravidelná kruhová struktura, na níž je pozorována interference SPP, kterou budeme využívat pro excitaci PL na MoS₂ a její následnou detekci v blízkém poli pomocí SNOM aparatury. Ke konci experimentální části jsou uvedeny výsledky měření PL pomocí Ramanovy spektroskopie, která je buzená i detekovaná v dalekém poli. Dále pomocí SNOM aparatury, která je buzená v blízkém poli a detekovaná v poli blízkém i dalekém.

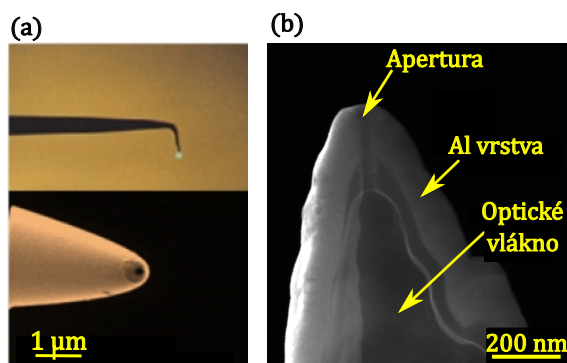
2.1. SNOM aparatura

Pro experimentální část této práce byla použita SNOM aparatura Nanonics Multiview 4000. Tato experimentální sestava má tu výhodu, že využívá dvou optických mikroskopů, a tím poskytuje možnost výběru měření vzpřímeným nebo invertovaným mikroskopem. V experimentu byla tato aparatura využita k pozorování PL nanostruktury MoS₂ pomocí SPP interference. SNOM aparatura je složena z nezbytných komponent, kterými jsou monochromatický laser, ostrý hrot s aperturou v řádu desítek nanometrů a spektrometr detekující naměřený signál. V dalším textu jsou představeny parametry jednotlivých komponent využívaných při experimentálním měření.

Pro osvětlení měřené struktury byl použit monochromatický zelený laser o vlnové délce $\lambda = 532$ nm. Z experimentálních zkušeností o přibližné pozici PL MoS₂ kolem hodnoty 680 nm byl vybrán právě zelený laser, jelikož ho lze použít pro excitaci PL z důvodů nižší vlnové délky, než je právě vlnová délka PL pro MoS₂. Výstupní výkon laseru byl 20 mW a spektrální pološířka excitačního laseru byla menší než 1 nm.

Nejdůležitější část celé experimentální aparatury je SNOM hrot. V experimentech byly použity SNOM hroty dodané od firmy Nanonics (obrázek 2.1 (a)). Příčný řez skrze používané SNOM hroty je zobrazen pomocí SEM na obrázku 2.1 (b). Vnitřní část hrotu tvoří optické vlákno, které zajišťuje šíření signálu. Samotné vlákno je pokoveno nejdříve tenkou vrstvou chromu, ten má zde funkci adhezního materiálu. Na tenké vrstvě chromu je nadeponovaný buď hliník (používaný na hrotech v našem experimentu), nebo zlato. Na rozdíl od zlata má hliník optické vlastnosti umožňující silnou rezonanci plazmonů ve spektrálním rozpětí, od viditelného světla, až po ultrafialové záření. Tato rozsáhlá odezva kombinovaná s hojností v přírodě, nízkou cenou a poddajností ve výrobním procesu dělá z hliníku slibný materiál pro experimentální aplikace. [82] Vzhledem k tomu, že rozlišení SNOM mikroskopu závisí na velikosti apertury, byly z nabízené škály průměrů 50–1000 nm vybrány hroty s průměrem menším než 100 nm. Rezonanční frekvence ladičky se SNOM hrotem použitým v experimentu byla 32 kHz.

2.1. SNOM APARATURA

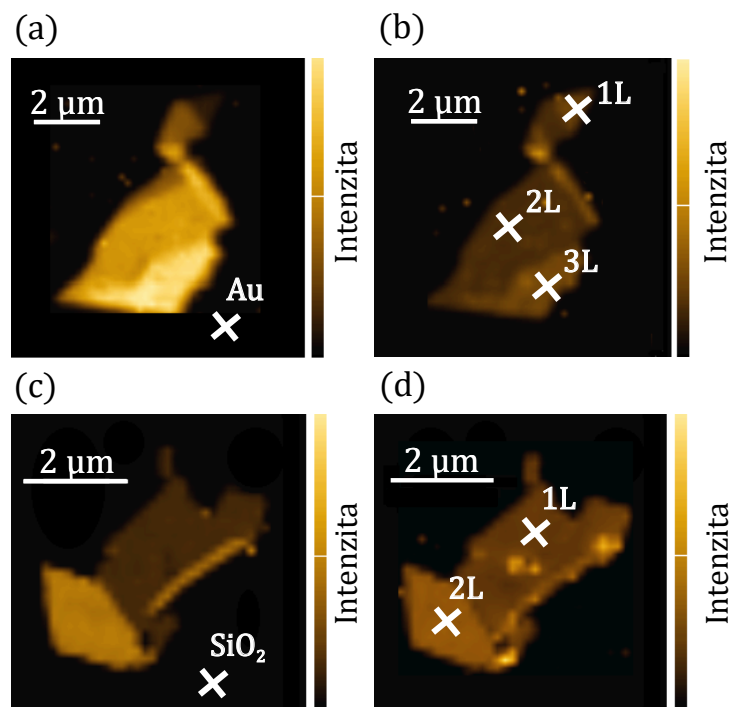


Obrázek 2.1: SNOM hroty: (a) zahnutý hrot od firmy Nanonics používaný v experimentu, převzato z [83], (b) schématický řez hrotu.

Snímaný optický signál putuje skrze SNOM hrot a optické vlákno do spektrometru Andor Shamrock 303i s CCD (z angl. *Charge-Coupled Device*) kamerou Andor iDus 401. Spektrometr snímá na vlnových délkách 350-800 nm. Kamera má rozlišení 1024 px, což odpovídá spektrálnímu rozlišení pod 0,5 nm/px. Kamera je sama o sobě chlazená pomocí Peltierova článku na $-70\ ^\circ\text{C}$ a má vstupní štěrbinu o velikosti $100\ \mu\text{m}$. Pozorovaná spektra byla snímána s expozičním časem 1 s při dvacetinásobném opakování.

2.2. Ramanova optická spektroskopie

Měření šířky vloček a detekce PL MoS₂ v dalekém poli bylo experimentálně provedeno ve spolupráci s Ing. Martinem Konečným na přístroji microRaman NTEGRA Spectra. Základní parametry měřicí aparatury používané při experimentu jsou zelený laser o vlnové délce 532 nm, výkonu 5 mW a objektiv se stonásobným zvětšením. Šířka stopy při měření měla průměr 700 nm. Při měření byly využity 2 druhy difrakčních mřížek. Pro měření Ramanova posuvu byla využita mřížka se 1800 vrypů na milimetr. Naměřené mapy Ramanova posuvu jsou zobrazeny na obrázcích 2.2 (a) (na zlatě) a (c) (na SiO₂). Při měření PL byla použita mřížka s počtem 150 vrypů na milimetr. Naměřené spektrální mapy PL MoS₂ jsou na obrázcích 2.2 (b) a (d), kde jsou na jednotlivých obrázcích vyznačeny šířky vrstev MoS₂. Na těchto obrázcích jsou zobrazeny vybrané MoS₂ vločky, které mají oblasti monovrstvy, což bude detailněji ověřeno v kapitole 2.3.5.



Obrázek 2.2: Naměřené spektrální mapy: (a) Mapa závislosti Ramanova posuvu na intenzitě vločky MoS₂ na zlatě, (b) mapa závislosti intenzity PL vločky MoS₂ na zlatě, (c) mapa závislosti Ramanova posuvu na intenzitě vločky MoS₂ na SiO₂, (d) mapa závislosti intenzity PL vločky MoS₂ na SiO₂. Označení 1L,2L,3L odpovídá šířce jednotlivých struktur, kde 1L je monovrstva.

2.3. Substrát

V této kapitole je popsána příprava substrátu vhodného k buzení PL 2D materiálu pomocí interference SPP. Nejdříve jsou popsány optické a morfologické vlastnosti použitého skla, jeho chemické čištění a princip a vlastnosti depozice kovové vrstvy vhodné pro interferenci SPP. Dále je popsán proces zaktivování povrchu vzorku pomocí plazmy složené z kyslíku a argonu, následná mikromechanická exfoliace a finální vytvoření kruhové interferenční struktury kolem vytvořené monovrstvy MoS₂ a na zlatě.

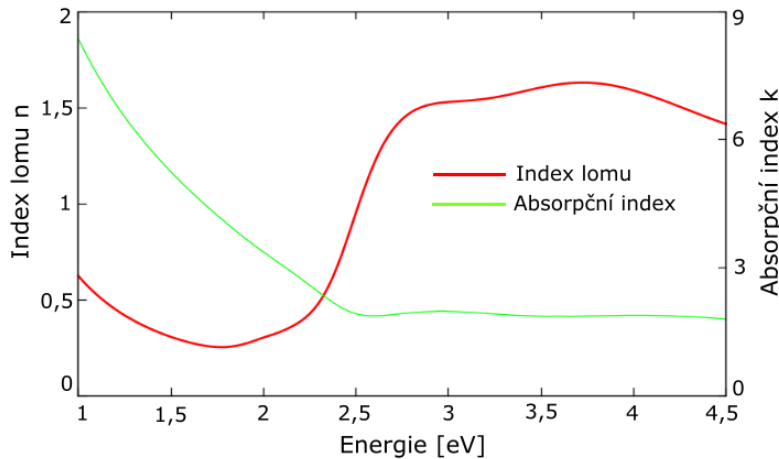
2.3.1. Substrát a čištění vzorku

Jako substrát pro měřené struktury bylo použito křemenné sklo. Jako podkladový materiál bylo vybrán z důvodů téměř 100% čistoty chemického složení, nízké teplotní roztažnosti a vysoké optické propustnosti. Konkrétní parametry křemenného skla udávané výrobcem jsou 99,999% čistota SiO₂, drsnost povrchu je menší než 1,5 nm a index lomu materiálu je 1,4584. Laserově nařezané vzorky (10 × 10 mm²) je potřeba před nanášením dalších nanostruktur očistit, hlavně pro lepší reaktivitu (tedy k udržení deponované nebo exfoliované struktury). K odstranění organických reziduí a nečistot na povrchu se používá roztok označovaný jako Piraña, což je směs kyseliny sírové (H₂SO₄) s peroxidem vodíku (H₂O₂).^[84] Jelikož je Piraña silný oxidant, odstraňuje organické a kovové látky. Většinu povrchů dodá hydrofilní vlastnost, protože hydroxyluje povrch navázáním OH skupiny. Roztok byl připraven dle následujících kroků. Do skleněné kádinky byla přidána 96% H₂SO₄ a poté H₂O₂ v poměru 3 : 1. Kyselina s peroxidem reagují exotermicky, tedy směs se začne zahřívat a dochází k vypařování jedovatých látek, a proto je nutná práce v chemické digestoři. Do připraveného roztoku byly na minimálně 3 minuty vloženy SiO₂ vzorky. Následně byly vzorky přeneseny do skleněné kádinky s acetonem (CH₃COCH₃, triviálně dimethylketon) udržovaným ideálně na teplotu 15 °C kvůli nízkému bodu varu acetonu (přibližně 56 °C). Aceton byl použit pro sekundární čištění a vložen do ultrazvukové čističky na 2 minuty pro odstranění OH skupin na povrchu vzorku a pro odstranění zbylých nečistot z primárního čištění. Dále byl vzorek vložen do kádinky s IPA ((CH₃)₂CHOH, IsoPropylAlkohol), který podobně jako aceton rozpouští širokou škálu nepolárních sloučenin. Je ovšem relativně netoxický a rychle se odpařuje, proto se používá jako závěrečný čistící prostředek. Nakonec byl vzorek s očištěným a lépe reaktivním povrchem osušen proudem dusíku.

2.3.2. Depozice

Očištěný SiO₂ vzorek dále prochází procesem depozice ve vakuové komoře na přístroji Electron beam evaporator BESTEC, kde proces depozice probíhal ve spolupráci s Ing. Jakubem Sadílkem. Nejdůležitější komponenty jsou vlákno, které slouží jako zdroj elektronů, materiál, který má být nadeponován, vakuová pumpa a vakuová komora. Ze žhavaného vlákna jsou generovány elektrony, které jsou elektromagnetickým polem směřovány na deponovaný materiál (na vzorku použitém v experimentu zejména titan a zlato) a začne docházet k postupnému vypařování materiálu do vakuové komory. Při dosažení určité energie je deponovaný materiál zahřát na vysokou teplotu a díky této tepelné energii dostanou povrchové atomy dostatečnou energii na opuštění materiálu. Při tomto procesu dojde k celkovému pokrytí vnitřní strany komory deponovaným materiálem. Šířka deponovaného materiálu na substrát je při procesu neustále měřena, a když dojde k dosa-

žení zadané tloušťky, proces se zastaví. Jelikož má zlato špatnou adhezi na vrstvě oxidu, byl pro lepší uchycení zlata na vzorku využit titan, který byl nadeponován mezi vrstvy oxidu křemíku a zlata.[85] V experimentu byl deponován nejdříve titan o tloušťce 3 nm, na který bylo naneseno zlato o tloušťce 200 nm. Optická charakteristika zlata použitého v experimentu naměřená Ing. Filipem Ligmajerem je dána grafem na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Závislost indexu lomu a absorpčního indexu na energii zlata využívaného v experimentu měřeného pomocí optické elipsometrie.

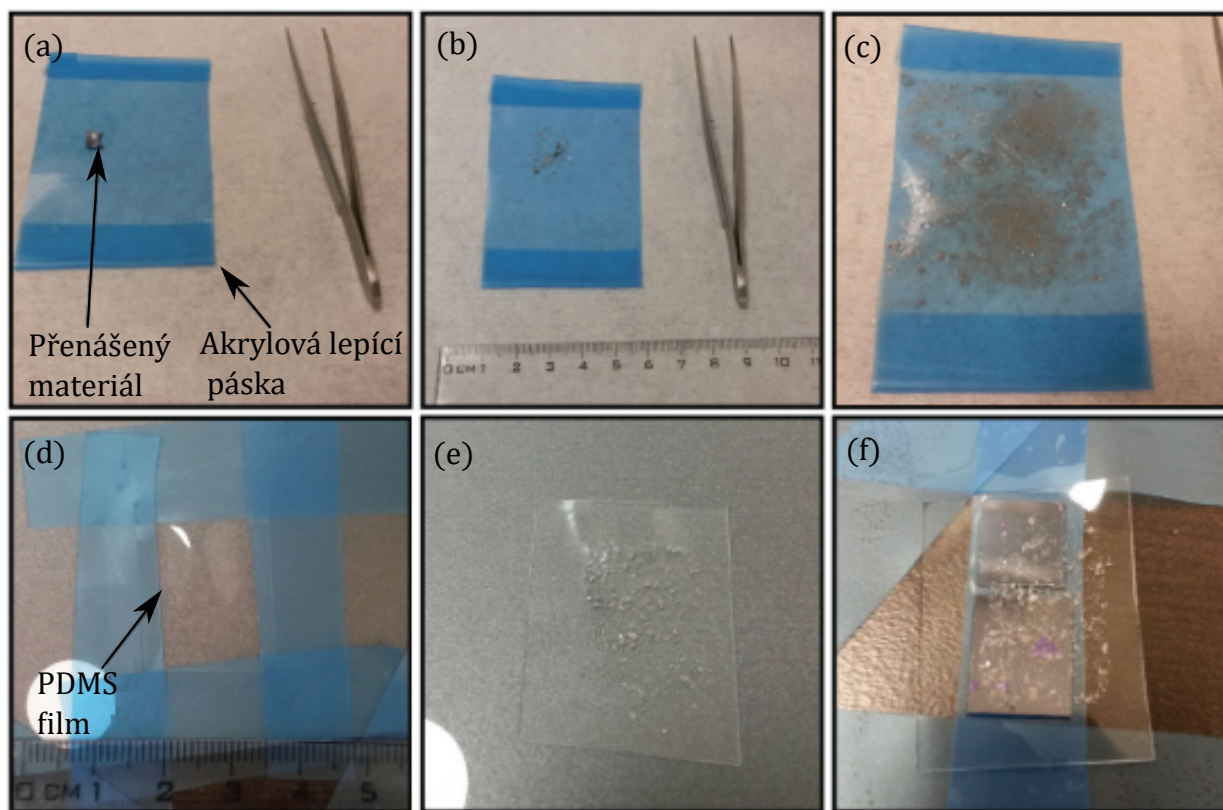
2.3.3. Oplazmování povrchu

Po nadeponování zlata na skleněný substrát byla vrstva zlata zaktivována plazmovou úpravou vzorků s pomocí Ing. Vojtěcha Švarce na přístroji NANO plasma cleaner. Nejdůležitější komponenty systému jsou vakuová komora, vakuová pumpa a vysokofrekvenční generátor pro vytvoření plazmy. Nejdříve je nutné vyčerpát komoru vakuovou pumpou, kde v experimentu byl požadovaný tlak v komoře konkrétně 0,5 mbar. Při dosažení pracovního tlaku se zapne generátor a do komory je vpuštěna směs plynu (podle typu čištěného substrátu buď kyslík, a nebo směs kyslíku s argonem). Pro čištění zlata se používá kyslík a argon v poměru 80 : 20. Vpuštěný plyn v komoře ionizuje a vzorek je vystaven působení plazmy. Těžší atomy argonu naráží do povrchu a vyráží z něj nečistoty, které reagují s ionizovaným kyslíkem při vysoké teplotě a přemění se ve stabilní molekuly plynu, které jsou z komory odčerpávány. Do komory je vpuštěn nový pracovní plyn a celý proces se stále opakuje. Zkoumaný vzorek by vystaven působení plazmy po dobu 5 minut. Takto upravený povrch zlata má četné volné vazby a tedy je velice reaktivní s okolím.[86] Pro dosažení kýženého efektu (tj. snazší uchycení monostruktury MoS₂) je nutné strukturu na vzorek exfoliovat bezprostředně pro zaktivování povrchu, jelikož by se na substrát mohly přichytit částice ze vzduchu.

2.3. SUBSTRÁT

2.3.4. Exfoliace

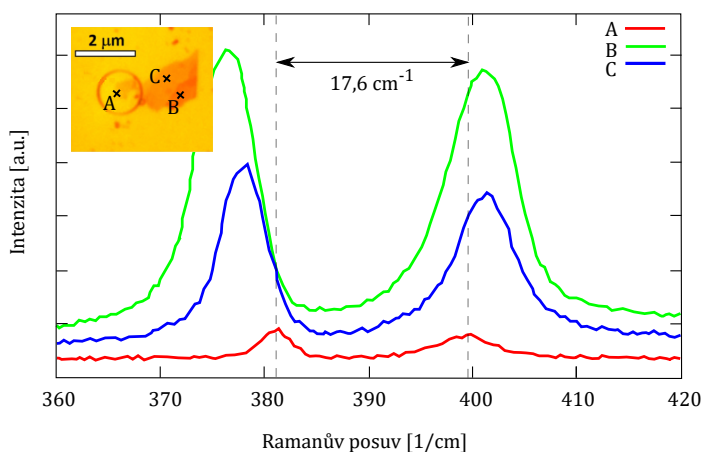
Monostruktura MoS_2 byla připravena mikromechanickou exfoliací. MoS_2 je 2D materiál, takže jsou jednotlivé vrstvy jednoduše oddělitelné. Tato metoda byla pro experimentální účely využita, protože v porovnání s nanostrukturami připravenými, například depozicí z plynné fáze CVD (z angl. *Chemical Vapour Deposition*), se mikromechanicky vytvořené struktury vyznačují neporušenou strukturou s absencí chemických příměsí. Což je potřebné pro základní výzkum a potenciální charakteristiky pro technické aplikace.[87] Mikromechanická exfoliace byla provedena dle následujících postupů: Malý kousek přenášeného materiálu (MoS_2) byl pinzetou přenesen na akrylovou lepicí pásku (obrázek 2.4 (a) a (b)). Akrylová lepicí páska byla v mnoha krocích přelepována na místa, kde ještě nebyly vznikající šupinky MoS_2 , až byla páska z větší části pokryta (obrázek 2.4 (c)). Dále byl na pracovní plochu připevněn PDMS (polydimethylsiloxan) film (obrázek 2.4 (d)), na který byla přitisknuta exfoliovaná akrylová páska. Ta byla po minutové časové prodlevě rychle odtržena a na PMDS filmu tedy zůstaly utkvělé struktury (obrázek 2.4 (e)). Dále byly pevně akrylovou páskou připevněny SiO_2 vzorky, na které se mají vločky MoS_2 finálně navázat. Na vzorek byl za mírného zatížení přiložen PMDS film (obrázek 2.4 (f)), který byl následně velmi pomalu odňat. Jednotlivé vločky a jejich shluky byly tedy finálně van der Waalsovými silami navázány na požadovaný vzorek. Mezikrok s PMDS filmem byl zahrnut kvůli eliminaci utkvění lepidla z pásky na vzorku.



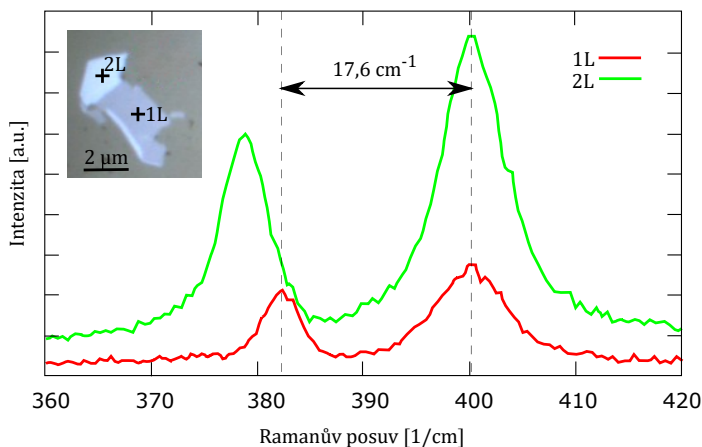
Obrázek 2.4: Ilustrativní proces mikromechanické exfoliace: (a) přenášený materiál na akrylové pásce, (b) obtisknutí materiálu na různá místa na pásce, (c) proces samotné exfoliace, (d) připevnění PMDS filmu, (e) exfoliovaný materiál na PMDS filmu, (f) finální přenesení struktury na požadovaný substrát. Převzato a upraveno z [88].

2.3.5. Měření tloušťky nanostruktury

Po exfoliaci MoS₂ byly pomocí optického mikroskopu vyhledány vločky, které sejevily oproti ostatním exfoliovaným strukturám jako nejtenčí. Ovšem optický mikroskop nemůže poskytnout směrodatnou informaci o počtu atomárních vrstev MoS₂. K přesnému určení tloušťky byl v experimentu využit neelastický Ramanův rozptyl (viz kapitola 1.3). Pomocí Ramanovy spektroskopie byla měřena vzdálenost charakteristických Ramanových (Stokesových) píků. Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázcích 2.5 a 2.6. Jedná se o rozdílné typy vzorků, na obrázku 2.5 je vykresleno měření tloušťky MoS₂ exfoliovaném na SiO₂ vzorku s nadeponovaným zlatem. Na druhou stranu na obrázku 2.6 je zobrazeno měření na MoS₂ exfoliovaném přímo na SiO₂ skle.



Obrázek 2.5: Měření šířky vrstev MoS₂ exfoliovaném na zlatém substrátě ze tří různých míst na vzorku pomocí Ramanova posuvu. Bod A odpovídá monostruktuře MoS₂.



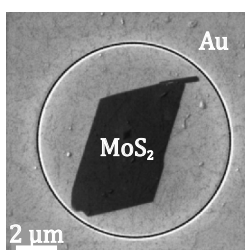
Obrázek 2.6: Měření šířky vrstev MoS₂ exfoliovaném na SiO₂ substrátě ze dvou různých míst na vzorku pomocí Ramanova posuvu. Označení 1L odpovídá monostruktuře MoS₂.

Experimentálním ověřením byl potvrzen teoretický předpoklad, že MoS₂ je 2D materiál se slabou transverzální vazbou (viz kapitola 1.1.1). U obou vzorků byla naměřena přesná hodnota Ramanova posuvu $17,6 \text{ cm}^{-1}$, kde tato hodnota dokazuje dle odborné literatury, že se jedná o monovrstvu.[89] Po ověření, že vybrané vločky jsou monovrstvy, mohlo být přistoupeno k výrobě interferenčních struktur okolo těchto MoS₂ vloček.

2.3. SUBSTRÁT

2.3.6. Fokuzovaný iontový svazek (FIB)

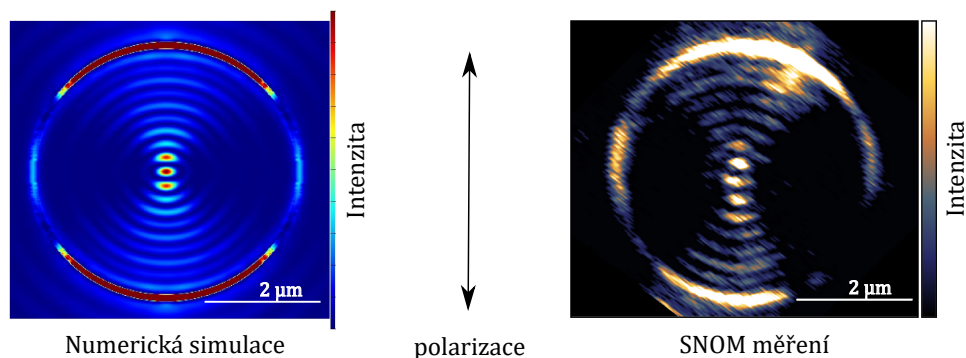
K vytvoření pravidelné kruhové struktury kolem monovrstvy MoS_2 na zlaté vrstvě byl použit fokuzovaný iontový svazek (FIB z angl. *Focused Ion Beam*). Proces probíhá ve vakuové komoře komerčního zařízení Tescan LYRA, kde fokuzovaný svazek galiových iontů s kinetickou energií 30 keV odprašuje materiál vzorku ve velmi malé oblasti (pod 10 nm) s vysokou přesností (pod 1 nm) a vysokou odprašovací rychlostí. Dochází tedy k preciznímu vytvoření pravidelné kruhové struktury, pomocí které je možné poté vyexcitovat SPP. Na obrázku 2.7 je ilustrativně zobrazena MoS_2 vločka na zlaté vrstvě s vyrobenou interferenční nanostrukturou pomocí FIB. Kvůli omezené pohyblivosti měřícího hrotu SNOM aparatury byly vytvářeny kolem struktur kružnice o průměru 5 – 10 μm (podle velikosti vloček). Pro splnění podmínek blízkého pole má vytvořená rýha šířku pod 100 nm. Kruhová struktura byla vytvořena ve spolupráci s Bc. Janem Těšíkem.



Obrázek 2.7: Snímek nanodrážky kolem MoS_2 vločky na zlatě pořízený pomocí SEM.

2.3.7. Interference SPP

Vytvořená kruhová struktura na zlatě se šířkou menší než 100 nm tvoří ideální prostředí pro excitaci SPP.[66] Jelikož se z každého bodu kruhové struktury šíří evanescentní vlna (viz kapitola 1.4) dochází uvnitř kruhové struktury k jejich konstruktivní či destruktivní interferenci. Z naměřených dat a numerické simulace (vytvořené Ing. Michalem Kvapilem, Ph.D.) je patrné, že interferenční obrazec je silně ovlivněn polarizací budícího světla (viz obrázek 2.8). Z obrázku 2.8 je dále patrná perfektní shoda numerické simulace a experimentálního měření. K excitaci dochází pouze v místech, kde je polarizace světla kolmá na strukturu. Interferující SPP vytvoří na povrchu struktury stojaté vlny a polohy minim a maxim jsou tak jednoznačně lokalizované na své pozici. Pole stojatých vln tak představuje ideální podmínky pro detekci signálu SNOM sondou, která snímá časově středovanou hodnotu tohoto blízkého elektromagnetického pole.



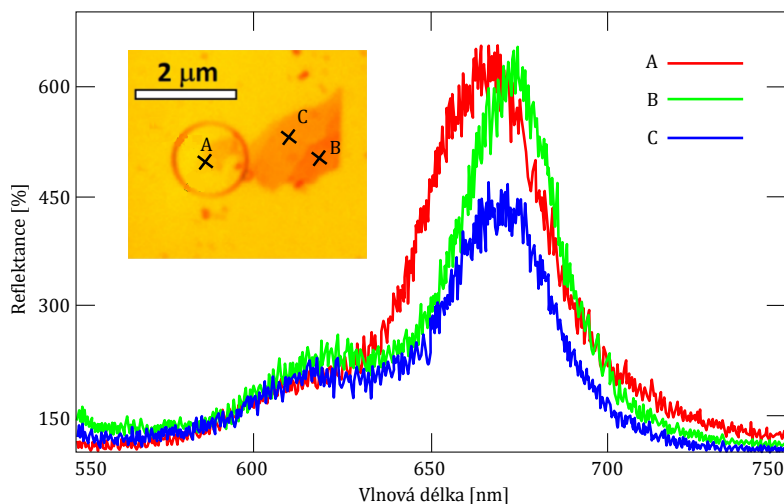
Obrázek 2.8: SPP interference vytvořená numerickou simulací v programu Lumerical a experimentálně naměřená SNOM aparaturou s vyznačeným směrem polarizace světla.

2.4. Experimentální výsledky

Závěrečná část této práce se zabývá pozorováním výsledků naměřené PL MoS₂ monostruktur. Pro komplexní analýzu optických vlastností tohoto 2D materiálu a pro potvrzení předpovídaných výhod rastrování pomocí SNOM v blízkém poli byla vložka MoS₂ měřena třemi různými způsoby: i) měření PL MoS₂ excitované i detekované v dalekém poli pomocí Ramanovy spektroskopie 2.4.1, dále pomocí SNOM aparatury ii) excitací v blízkém poli a detekcí v poli dalekém 2.4.2, iii) excitací i detekcí v blízkém poli 2.4.2. V dalším textu jsou uvedeny výsledky měření a porovnání užitých metod. Všechny grafy obsažené v experimentální části jsou zobrazeny jako závislost reflektance na vlnové délce. Reflektance je vyjádřena v %, kde 100 % odpovídá pozadí (resp. referenci). Naměřené hodnoty tedy byly děleny referencí a násobeny 100 % pro jasné porovnání zesílení PL napříč využitými metodami měření.

2.4.1. Ramanova spektroskopie - excitace i detekce fotoluminiscence v dalekém poli

Ramanova spektroskopie byla již v experimentu zmíněna v souvislosti měření tloušťky MoS₂ vloček. Metoda byla dále využita k získání PL spektra (viz obrázek 1.8), které bylo excitováno i detekováno dalekým polem pomocí klasického objektivu. Z naměřených struktur byly do práce vybrány dva reprezentativní vzorky: První vzorek je vložka MoS₂, která byla exfoliována na zlatem nadeponovaný křemenný substrát. Druhý vzorek je vložka MoS₂ exfoliovaná přímo na SiO₂ substrát. Druhý vzorek byl měřen pro zjištění vlivu podkladového zlata na zesílení PL, který dle experimentální výsledků není zanedbatelný, jak bude později ukázáno v této práci.



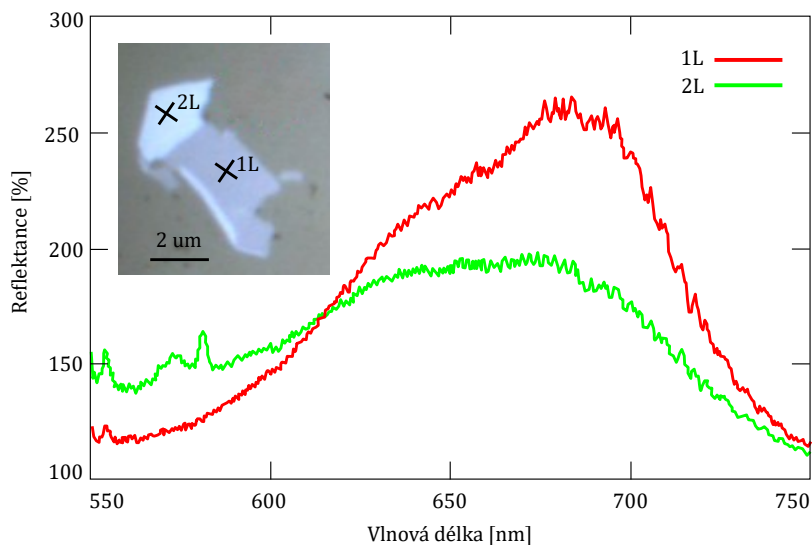
Obrázek 2.9: Graf závislosti reflektance PL na vlnové délce MoS₂ vločky na zlatě, změřený pomocí Ramanovy spektroskopie.

Na obrázku 2.9 jsou vyneseny závislosti reflektance na vlnové délce ve 3 různých bodech MoS₂ jejichž tloušťka byla porovnána na obrázku 2.5. Bod A odpovídá monostruktuře. Z PL spektra je patrné, že maximální reflektance monovrstvy měřeného materiálu je od tlustších vrstev posunuta mírně doleva (červený posuv), tento jev můžeme pravděpodobně přisuzovat závislosti pásové struktury na počtu vrstev materiálu, jak bylo ukázáno na

2.4. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

obrázku 1.4. Šířka zakázaného pásu je závislá na recipročné hodnotě tloušťky vrstvy. Tedy energie potřebná k překonání zakázaného pásu je pro monovrstvu větší než u vrstev tlustších, jelikož je energie závislá na vlnové délce dle vztahu $E = hc/\lambda$, pozorujeme maximum změřené závislosti u monovrstvy na kratších vlnových délkách než u dalších dvou změřených bodů.

Pásová struktura MoS₂ je vysvětlením dalšího pozorovaného jevu, a to srovnání závislosti intenzity reflektance na počtu vrstev měřené vložky, kdy maximální reflektanci pozorujeme u monovrstvy MoS₂ díky přímému přechodu v pásu zakázaných energií. Dále je na grafu 2.9 patrná přítomnost dvou maxim, a to globálního maxima pohybujícího se v rozsahu 660 – 680 nm a lokálního menšího maxima, které se ve spektru objevuje kolem hodnoty 610 nm (podobně jako v [89]). Hlavní maximum je způsobeno nejpravděpodobnějším přechodem z bodu K Brillounovy zóny, která je zobrazena na obrázku 1.5 a 1.4. Jedná se o pík tzv. A excitonu, což je interakce elektronu a díry na rozhraní maximálního stavu valenčního pásu a minimálního stavu ve vodivostním pásu. Existence menšího píku může být způsobena B excitonem, který je oproti A excitonu méně pravděpodobný, jelikož je ve valenčním pásu o hladinu níž, a tak je energie potřebná pro udržení excitonické vazby více energeticky náročná, tudíž méně stabilní.[90], [42] Dalším možným vysvětlením by mohla být přítomnost nečistot či vliv podkladového zlata.



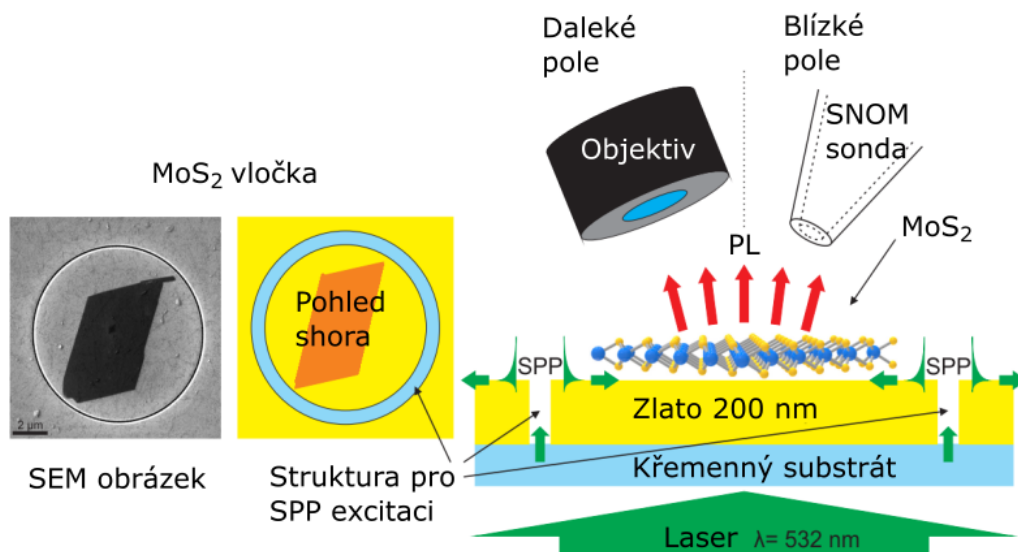
Obrázek 2.10: Graf závislosti reflektance PL na vlnové délce MoS₂ vložky na SiO₂, změřený pomocí Ramanovy spektroskopie.

Na obrázku 2.10 je zobrazena tatáž závislost jako na obrázku 2.9. Ovšem vložka MoS₂ je na substrátu bez nadeponovaného zlata. Na první pohled je patrné, že podkladové zlato má vliv na sílu PL. Obě monostruktury, které při měření vykazovaly totožnou hodnotu Ramanova posuvu (obrázky 2.5 a 2.6), jedná se tedy o totožně široké monostruktury. Monostruktury MoS₂ jsou v obou případech v grafech značeny červenou křivkou. Struktura bez zlata má hlavní pík posunutý do oblasti delších vlnových délek. Tato skutečnost by mohla vysvětlit různé posuvy u vzorku s nadeponovaným zlatem. Dá se předpokládat, že monovrstva MoS₂ je tak tenká, že by přítomnost podkladového zlata zapříčinila posunutí PL maxima monovrstvy. Na rozdíl od obrázku 2.9 můžeme na obrázku 2.10 rozpoznat Ramanův posuv podkladového křemíkového skla na 550 nm až 570 nm.[42]

Dalším rozdílem těchto dvou rozdílných vzorků je hodnota maximální reflektance. U vzorku s podkladových zlatem bylo naměřeno šestinásobné navýšení intenzity a u vzorku s SiO_2 bylo zvětšení přibližně trojnásobné. Tento efekt zesílení PL by mohl být způsoben odrazem optického signálu od kovové vrstvy, a tedy i směřováním většiny signálu do objektivu.

2.4.2. SNOM excitace PL v blízkém poli

V dalším experimentu byl měřen vzorek se strukturou MoS_2 exfoliovanou na zlatě, jelikož je pro šíření SPP nezbytné vodivé a dielektrické rozhraní. Experimentální schéma je vykresleno na obrázku 2.11. Monochromatický laser o vlnové délce $\lambda = 532 \text{ nm}$ svítí zespodu na křemenné sklo. Světlo dále prochází strukturou vytvořenou pomocí FIB, kde dochází k excitaci SPP a jejich následné propagaci na povrchu zlata. SPP po průchodu skrze pravidelnou kruhovou strukturu se šířkou pod 100 nm interferují na povrchu vzorku. Dochází k interakci propagujících se SPP s monovrstvou MoS_2 , díky které je excitována PL této vložky.



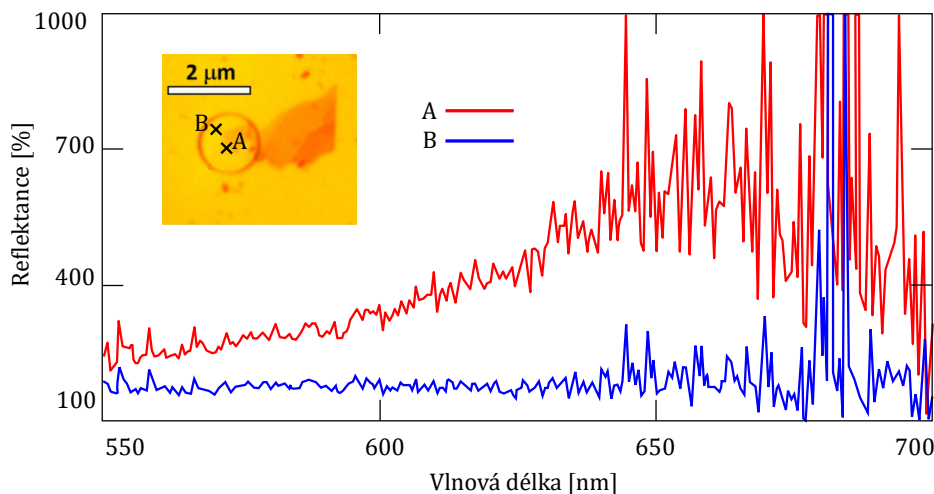
Obrázek 2.11: Schéma experimentálního uspořádání pro měření PL MoS_2 vložky pomocí SNOM aparatury.

Tato PL byla měřena SNOM sondou (tedy v blízkém poli) a objektivem (tedy v dalekém poli). V obou případech byla PL vyexcitována pomocí SPP v poli blízkém. Oba případy jsou demonstrovány v dalším textu. Měření byla provedena ve spolupráci s Bc. Janem Těšíkem.

2.4. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

SNOM buzení v blízkém poli, detekce v dalekém poli

PL v dalekém poli byla detekována pomocí objektivu se 100 násobným zvětšením. Naměřená závislost je vynesena na obrázku 2.12.

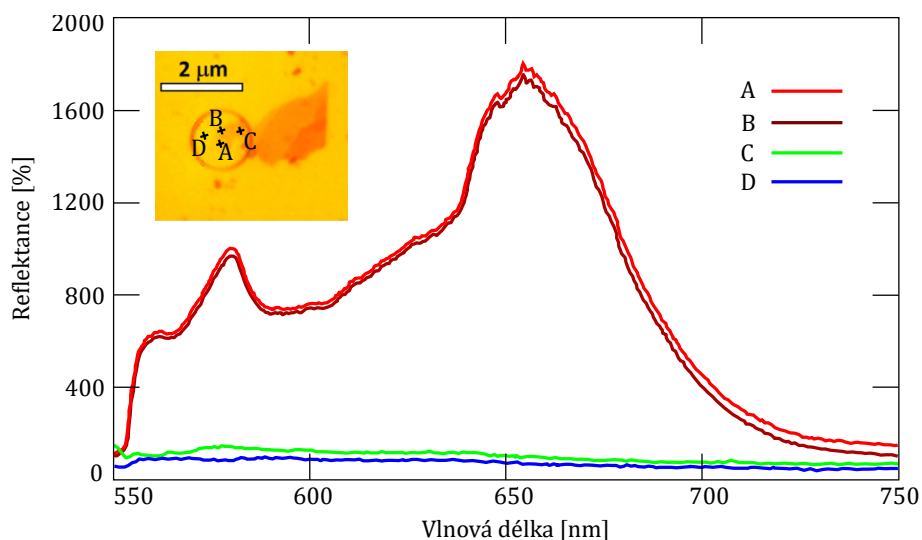


Obrázek 2.12: Graf závislosti reflektance PL na vlnové délce MoS₂ vločky na zlatě, změřený pomocí SNOM v dalekém poli.

Do grafu bylo vyneseno měření ze dvou míst zlatého substrátu. Bod A (červená křivka) odpovídá monostruktuře MoS₂, bod B (modrá křivka) odpovídá prázdnému místu uvnitř kruhové struktury. Na první pohled je zřejmé, že jsou naměřená data znepřesněna rozsáhlým šumem. Přítomnost šumu by mohla být způsobena měřením objektivem v dalekém poli, jelikož je struktura MoS₂ excitovaná interferencí evanescentních SPP. Dále také bylo předpokládáno zhoršení kvality měření vzhledem k omezeným možnostem detekce objektivem. Při pozorování výsledného grafu může být diskutována přítomnost jednoho píku s maximem přibližně na vlnové délce 650 nm, podobně jako v případě měření 2.5 i s přibližně stejnou hodnotou zvýšení intenzity oproti referenci, a to šestinásobné. Přítomnost dalších píků je v naměřeném spektru diskutabilní.

SNOM buzení i detekce PL v blízkém poli

Poslední experimentální kombinace měření PL MoS₂ vloček byla provedena pomocí SNOM aparatury, tj. excitace i detekce v blízkém poli. Naměřená data jsou vynesena do grafu na obrázku 2.13. Pro porovnání intenzity PL byla vybrána čtyři místa na vzorku jehož spektrální mapa naměřená pomocí Ramanovy spektroskopie je znázorněna na obrázku 2.2 (b). Body A a B odpovídají monostruktuře MoS₂ (červená a vínová křivka), bod C odpovídá více vrstvám měřeného materiálu (zelená křivka) a bod D je prázdné místo na zlatém vzorku.



Obrázek 2.13: Graf závislosti reflektance PL na vlnové délce MoS₂ vložky na zlatě, změřený pomocí SNOM v blízkém poli.

Pomocí SNOM hrotu byla naměřena výrazně zesílená PL monovrstvy MoS₂, a to až 18násobná od referenční hodnoty. Dále je z grafu patrné, že 6násobné zesílení PL monovrstvy změřené detekcí v dalekém poli SNOM aparaturou i Ramanovou spektroskopií se zde nachází na širokém pásu vlnových délek tedy od 560 nm až do 680 nm. Výrazně zesílená PL byla naměřena na spektrálním rozsahu delším než 100 nm. Tento fakt potvrzuje vysoký potenciál monovrstvy MoS₂ v technických aplikacích. Stejně jako na obrázku 2.5 i zde je patrná přítomnost dvou výrazných píků. Globální maximum na přibližně 650 nm s 18násobným zvýšením reflektance a lokální maximum na 580 nm s 10násobným zvětšením reflektance oproti referenci. Možné vysvětlení této skutečnosti bylo diskutováno v předchozí kapitole 2.4.1. Zajímavé srovnání ovšem plyne z pozice těchto píků z toho vyplývajícího spektrálního rozsahu, který má blízké pole viditelně rozlehlejší.

Tento fenomén nejspíše plyne z charakteristik blízkého pole, jenž se od dalekého pole z hlediska fyzikálních interakcí liší. Dalším pozorovatelným rozdílem je výsledná závislost měření pro bod C, kde se struktura MoS₂ nachází, ale přesto se zde nevyskytuje téměř žádné zesílení intenzity, jak tomu bylo na obrázku 2.5 pro body B a C. Zjevně se nejedná o monovrstvu, u které bylo naměřeno enormní zvýšení intenzity. Možným vysvětlením může být distribuce SPP, pomocí které je PL excitována. SPP ke svému šíření potřebují rozhraní kov/dielektrikum, které monovrstva výrazně nenarušovala, ovšem silnější struktura MoS₂ mohla tedy narušit potřebné podmínky a k excitaci PL nemuselo dojít. Což v případě Ramanovy spektroskopie neplatilo, protože byla PL vyexcitovaná světlem z dalekého pole. Další možné vysvětlení tohoto jevu tkví v závislosti přechodů v pásu zakázaných energií na šířce materiálu. Kde by mohlo docházet jen k přímým přechodům (jak je tomu u monovrstvy MoS₂) v důsledku nedostatečné kvazihybosti zprostředkované pomocí kvant oscilací mřížky (tedy fonony) potřebné k uskutečnění přechodu nepřímého. Při přípravě monovrstvy tohoto materiálu s charakteristikou přímého přechodu v pásu zakázaných energií pozorujeme detekci v blízkém poli značné zvýšení intenzity PL. Monovrstva MoS₂ se tedy experimentálním měřením SNOM sondou prokázala jako slibný polovodičový materiál budoucnosti.

3. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala studiem 2D ultra-tenkých polovodičových struktur MoS_2 , majoritně výzkumem optických vlastností, tedy PL monostruktur MoS_2 . PL byla experimentálně excitována pomocí interference evanescentně se šířících SPP a detekována pomocí SNOM. Dále se práce zabývala pozorováním interference SPP na pravidelné kruhové struktuře. Práce je dělená do dvou hlavních částí, a to teoretické a experimentální.

V teoretické části této práce byla nejdříve představena skupina 2D materiálů, jejichž studiem se vědecká komunita v posledních letech hojně zabývá, se zaměřením na MoS_2 . Byly představeny heterostrukтуры 2D materiálů s příklady možných praktických využití. Byl vysvětlen princip PL, která je v experimentu měřena a s tím související pásová struktura materiálů. Dále byly představeny experimentální techniky využívané v experimentu, a to konkrétně Ramanova spektroskopie a rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli SNOM, která byla uvedena teoretickým základem plazmoniky. Jelikož je SNOM aparatura využívaná pro aplikace experimentální plazmoniky.

Experimentální část obsahuje detailní popis přípravy substrátů pro měření optických vlastností MoS_2 . Bylo popsáno čištění podkladového SiO_2 skla pomocí roztoku označovaného jako piraña, pro lepší uchycení dále deponovaného zlata či exfoliované struktury. Po depozici zlata byl povrch zaktivován pomocí plazmy ze směsi plynů kyslíku a argonu. Na takto zaktivovaný povrch byla mikromechanicky exfoliovaná vločka MoS_2 . Šířka vytvořených struktur byla určena pomocí Ramanovy spektroskopie, kde byla experimentálně potvrzena šířka monostruktur MoS_2 $17,6 \text{ cm}^{-1}$ na různých vzorcích. Kolem monostruktur byla vytvořena fokusovaným iontovým svazkem (FIB) pravidelná kruhová struktura, která v experimentu slouží jako nástroj na excitaci SPP. Stejná struktura byla vytvořena i na prázdném zlatě pro experimentální pozorování interference SPP, která je v práci doprovázena numerickou simulací.

Měření samotné PL MoS_2 vloček bylo uskutečněno pomocí tří různých technik pro komplexní porovnání získaných výsledků. Na prvním měření pomocí Ramanovy spektroskopie byl demonstrován vliv podkladového zlata na intenzitu PL. Byly vytvořeny struktury MoS_2 s a bez podkladového zlata, jehož charakteristický index lomu a absorpce je v experimentu rovněž zahrnuta. V práci je diskutován fakt, že podkladové zlato zapříčiňuje zesílení PL a posunutí píku maxima intenzity na kratší vlnové délky. SNOM aparaturou byla měřena PL vločky MoS_2 na zlatém podkladu ve dvou provedeních, a to detekcí optickým objektivem a SNOM sondou. PL vybuzená blízkým polem a detekovaná v poli dalekém vykazovala vysokou hodnotu šumu, ale zesílení PL monovrstvy bylo stejně jako při měření Ramanovou spektroskopií 6násobné. Při měření PL excitované i detekované v blízkém poli byl vypořádan enormní nárůst PL monovrstvy MoS_2 , jejíž intenzita byla v maximu zvýšená až 18krát.

V práci je tedy ukázána aplikace SNOM do experimentální plazmoniky, která je spojená s výhodou detekce blízkého pole a zde konkrétně interference SPP, pomocí které jsme dokázali vyexcitovat enormně zvýšenou PL MoS_2 monostruktur v porovnání s dalšími experimentálními metodami. Měření struktury MoS_2 bez podkladového zlata v blízkém poli bude předmětem dalšího zkoumání. Dále by bylo vhodné navržení komplexnější metody pro vytvoření stejně kvalitních rozsáhlejších monostruktur MoS_2 jako mikromechanickou exfoliací, jelikož se monostruktura experimentálně prokázala jako slibný polovodičový materiál budoucnosti.

4. Literatura

- [1] Ajayan, P.; Kim, P.; Banerjee, K.: Two-dimensional van der Waals materials. *Physics Today*, ročník 69, č. 9, 2016: s. 38–44, ISSN 00319228, doi:10.1063/PT.3.3297.
URL <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/PT.3.3297>
- [2] Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; aj.: Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, ročník 9, č. 5, 2014-3-2: s. 372–377, ISSN 1748-3387, doi:10.1038/nnano.2014.35.
URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2014.35>
- [3] Afzaal, M.; O'Brien, P.: Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells. *J. Mater. Chem*, ročník 16, č. 17, 2006: s. 1597–1602, ISSN 0959-9428, doi:10.1039/B512182E.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=B512182E>
- [4] Wang, Q. H.; Zadeh, K.; Kis, A.; aj.: Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, ročník 7, č. 11, 2012-11-6: s. 699–712, ISSN 1748-3387, doi:10.1038/nnano.2012.193.
URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2012.193>
- [5] Synge, E. H.: XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, ročník 6, č. 35, 1928: s. 356–362, ISSN 1478-6435, doi:10.1080/14786440808564615.
URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786440808564615>
- [6] Ash, E. A.; Nicholls, G.: Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature*, ročník 237, 1972: s. 510–512, doi:10.1038/237510a0.
- [7] Kira, M.; Koch, S.: *Semiconductor Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2011, ISBN 9781139502511.
URL <https://books.google.cz/books?id=Io-X1b29L7AC>
- [8] Liu, Y.; Weiss, N. O.; Duan, X.; aj.: Van der Waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials*, ročník 1, č. 9, 2016-7-12: s. 16042–, ISSN 20588437, doi:10.1038/natrevmats.2016.42.
URL <http://www.nature.com/articles/natrevmats201642>
- [9] Schrader, B.: *Infrared and Raman spectroscopy methods and applications*. Weinheim: John Wiley, 2008, ISBN 9783527615421.
- [10] Novotný, L.; Hecht, B.: *Principles of nano-optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, ISBN 0521832241.
- [11] Maier, S. A.: *Plasmonics*. New York: Springer, c2007, ISBN 9780387331508.
- [12] Novoselov, K. S.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, ročník 306, č. 5696, 2004-10-22: s. 666–669, ISSN 0036-8075, doi:10.1126/science.1102896.
URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>

- [13] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; et al.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, ročník 320, č. 5881, 2008: s. 1308–, ISSN 0036-8075, doi:10.1126/science.1156965.
URL <http://www.science.sciencemag.org/content/320/5881/1308>
- [14] Gillespie, T.; Marshall, C.; Lanning, B.: Method of making I-III-VI semiconductor materials for use in photovoltaic cells. Listopad 27 2001, uS Patent 6,323,417.
URL <https://www.google.com/patents/US6323417>
- [15] Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.: Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, ročník 4, 2010: s. 611–622, ISSN 1749-4885, doi:10.1038/nphoton.2010.186.
URL <http://www.nature.com/nphoton/journal/v4/n9/full/nphoton.2010.186.html>
- [16] Gesser, H.: *Applied Chemistry: A Textbook for Engineers and Technologists: A Textbook for Engineers and Technologists*. Springer US, 2013, ISBN 9781461505310.
URL https://books.google.cz/books?id=-i_jBwAAQBAJ
- [17] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, ročník 6, č. 3, 2007: s. 183–191, ISSN 1476-1122, doi:10.1038/nmat1849.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849>
- [18] Liu, X.; Galfsky, T.; Sun, Z.: Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nature Photonics*, ročník 9, 2015: s. 30–34, ISSN 1749-4885, doi:10.1038/nphoton.2014.304.
URL <http://www.nature.com/nphoton/journal/v9/n1/abs/nphoton.2014.304.html>
- [19] Kawaguchi, M.; Kuroda, S.; Muramatsu, Y.: Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC₆N. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, ročník 69, č. 5-6, 2008: s. 1171–1178, ISSN 00223697, doi:10.1016/j.jpcs.2007.10.076.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369707006877>
- [20] Lee, M.; Roy, A. K.; Jo, S.: Exfoliation of black phosphorus in ionic liquids. *Nanotechnology*, ročník 28, č. 12, 2017: str. 125603, ISSN 0957-4484, doi:10.1088/1361-6528/aa5d9b.
URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28220763>
- [21] Xia, F.; Wang, H.; Jia, Y.: Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, ročník 5, 2014: s. 4458–, ISSN 2041-1723, doi:10.1038/ncomms5458.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms5458>
- [22] Mudd, G. W.; Molas, M. R.; Chen, X.: The direct-to-indirect band gap crossover in two-dimensional van der Waals Indium Selenide crystals. *Scientific Reports*, ročník 6, č. 1, 2016, ISSN 2045-2322, doi:10.1038/srep39619.
URL <http://www.nature.com/articles/srep39619>

- [23] Wang, Q.; Zadeh, K.; Kis, A.; aj.: Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, ročník 7, č. 11, 2012-11-6: s. 699–712, ISSN 1748-3387, doi:10.1038/nnano.2012.193.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.193>
- [24] Kolobov, A. V.; Tominaga, J.: *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalkogenides*. Springer, illustrated edition vydání, 2016, ISBN 9783319314501.
- [25] Wu, J. Y.; Lin, M. N.; Wang, L. D.; aj.: Photoluminescence MoS₂ Prepared by Effective Grinding-Assisted Sonication Exfoliation. *Journal of Nanomaterials*, ročník 2014, 2014: s. 1–7, ISSN 1687-4110, doi:10.1155/2014/852735.
URL <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/852735>
- [26] Zhang, C.; Chan, W.; Tiwari, S.; aj.: Ultrafast response of monolayer molybdenum disulfide photodetectors. *Nature Communications*, ročník 6, č. 8871, 2015: s. 1–6, ISSN 2041-1723, doi:10.1038/ncomms9831.
URL <https://www.nature.com/articles/ncomms9831>
- [27] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; aj.: Atomically Thin MoS₂. *Physical Review Letters*, ročník 105, č. 13, 2010: s. –, ISSN 0031-9007, doi:10.1103/PhysRevLett.105.136805.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- [28] Jariwala, X.; Marks, T. J.; Hersam, M. C.: Mixed-dimensional van der Waals heterostructures. *Nature Materials*, ročník 16, 2017: s. 170–181, ISSN 1476-1122, doi:10.1038/NMAT4703.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4703>
- [29] Georgiou, T.; Jalil, R.; Belle, B.; aj.: Vertical field-effect transistor based on graphene – WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*, ročník 8, č. 2, 2012: s. 100–103, ISSN 1748-3387, doi:10.1038/nnano.2012.224.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.224>
- [30] Geim, A. K.; Grigorieva, I. V.: Van der Waals heterostructures. *Nature*, ročník 499, č. 7459, 2013: s. 419–425, ISSN 0028-0836, doi:10.1038/nature12385.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature12385>
- [31] Haigh, S. J.; Gholinia, A.; Jali, R.; aj.: Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices. *Nature Materials*, ročník 11, č. 9, 2012-7-29: s. 764–767, ISSN 1476-1122, doi:10.1038/nmat3386.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat3386>
- [32] Lee, G.; Yu, Y.; Cui, X.; aj.: Flexible and Transparent MoS₂ Field- Effect Transistors on Hexagonal Boron. *ACS Nano*, ročník 7, č. 9, 2013: s. 7931–7936, ISSN 1936-0851, doi:10.1021/nn402954e.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn402954e>
- [33] Britnell, L.; Gorbachev, R. V.; Geim, A. K.: Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors. *Nature Communications*, ročník 4, 2013: s. 1794–, ISSN 2041-1723, doi:10.1038/ncomms2817.
URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms2817>

- [34] Bertolazzi, S.; Krasnozhan, D.; Kis, A.: Nonvolatile memory cells based on MoS₂/graphene heterostructures. *ACS Nano*, ročník 7, č. 4, 2013: s. 3246–3252, ISSN 1936-0851, doi:10.1021/nn3059136.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn3059136>
- [35] Massicotte, M.; Schmidt, P.; Vialla, F.; aj.: Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures. *Nature Nanotechnology*, ročník 11, č. 1, 2015: s. 42–46, ISSN 1748-3387, doi:10.1038/nnano.2015.227.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.227>
- [36] Kittel, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, první vydání, 1985.
- [37] Ye, M.; Wnslow, D.; Zhang, D.; aj.: Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films. *Photonics*, ročník 2, č. 1, 2015: s. 288–307, ISSN 2304-6732, doi:10.3390/photonics2010288.
URL <http://www.mdpi.com/2304-6732/2/1/288>
- [38] Ellis, J. K.; Lucero, M. J.; Scuseria, G. E.: The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS₂ as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied Physics Letters*, ročník 99, č. 26, 2011: s. 261908–, ISSN 0003-6951, doi:10.1063/1.3672219.
URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3672219>
- [39] Sandomirskii, V. B.: Dependence of the Forbidden-band Width of Semiconducting Films on Their Thickness and Temperature. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, ročník 16, č. 6, 1963: str. 2309, ISSN dohledat, doi:dohledat.
URL <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/e/index/e/16/6/p1630?a=list>
- [40] Ye, M.; Winslow, D.; Zhang, D.; aj.: Recent Advancement on the Optical Properties of Two-dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) films. *Photonic*, ročník 2, č. 1, 2015: s. 288–307, ISSN 2304-6732, doi:10.3390/photonics201088.
URL <http://www.mdpi.com/2304-6732/2/1/288/htm>
- [41] Setyawan, W.; Curtarolo, S.: High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Material Science*, ročník 49, č. 2, 2010: s. 299–312, ISSN 09270256, doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.010.
URL <https://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025610002697>
- [42] Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.: Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, ročník 10, č. 4, 2010: s. 1271–1275, ISSN 1530-6984, doi:10.1021/nl903868w.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl903868w>
- [43] Photoluminescence, OXFORD instruments. [cit. 2017-05-03].
URL <https://www.oxford-instruments.com/industries-and-applications/research/optical-spectroscopy/photoluminescence>
- [44] Kira, M.; Koch, S. W.: *Semiconductor Quantum Optics*. New York: Cambridge University Press, první vydání, 2011, ISBN 9780521875097.

- [45] Sugimoto, H.; Tajima, M.; Eguchi, T.: Photoluminescence analysis of intra-grain defects in cast-grown polycrystalline silicon wafers. *Materials Science in Semiconductor Processing*, ročník 9, č. 1-3, 2006: s. 102–106, ISSN 13698001, doi: 10.1016/j.mssp.2006.01.033.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800106000291>
- [46] Smith, C. L.: Basic Confocal Microscopy. *Current Protocols in Molecular Biology*, 2008, ISSN 0471142727, doi:10.1002/0471142727.mb1411s81.
URL <https://www.doi.wiley.com/10.1002/0471142727.mb1411s81>
- [47] Minsky, M.: Microscopy apparatus. Prosinec 19 1961, uS Patent 3,013,467.
URL <https://www.google.com/patents/US3013467>
- [48] Chen, Y.; Bai, Y.; Han, Z.: Photoluminescence imaging of Zn 2+ in living systems. *Chem. Soc. Rev.*, ročník 44, č. 14, 2015: s. 4517–4546, ISSN 0306-0012, doi:10.1039/C5CS00005.
URL <http://www.xlink.rcs.org/?DOI=C5CS00005J>
- [49] Gardiner, D. J.; Graves, P. R.; Bowley, H. J.: *Practical Raman spectroscopy*. Springer-Verlag, illustrated edition vydání, 1989, ISBN 9780387502540.
- [50] Raman spectroscopy, OMEGA optical. [cit. 2017-05-03].
URL https://www.omegafilters.com/cms/wp-content/uploads/sim_spectrum.jpg
- [51] Raman, C. V.; Krishnan, K. S.: A new type of secondary radiation. *Nature*, ročník 121, 1928: s. 501–502, ISSN 0028-0836, doi:10.1038/121501c0.
URL <http://www.nature.com/nature/journal/v121/n3048/abs/121501c0.html>
- [52] Colthup, N. B.; Daly, H. D.; Wiberley, S. E.: *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Boston: Academic Press, třetí vydání, 1990, ISBN 9780121825546.
- [53] Bumbrah, G. S.; Sharma, R. M.: Raman spectroscopy - Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, ročník 6, č. 3, 2016: s. 209–215, ISSN 2090536x, doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
URL <http://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2090536X15000477>
- [54] Polman, A.; Atwater, H. A.: Plasmonics. *Materials Today*, ročník 8, č. 1, 2005: s. 56–, ISSN 13697021, doi:10.1016/S1369-7021(04)00685-6.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702104006856>
- [55] Smolyaninov, I. I.; Davis, C. C.; Elliott, J.; aj.: Resolution enhancement of a surface immersion microscope near the plasmon resonance. *Optics Letters*, ročník 30, č. 4, 2005: s. 382–, ISSN 01469592, doi:10.1364/OL.30.000382.
URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-30-4-382>
- [56] Rayleigh, F. R. S.: Investigation in optics, with special reference to the spectroscope. *Philosophical Magazine Series 5*, ročník 8, č. 49, 1879: s. 261–274, ISSN 1478-8435, doi:10.1080/14786447908639684.
URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/12786447908639684>

- [57] Kawata, S.; Inouye, Y.; Verma, P.: Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. *Nature photonic*, ročník 3, č. 7, 2009: s. 388–394, ISSN 1749-4885, doi:10.1038/nphoton.2009.111.
URL <http://www.nature.com/nphoton/journal/v3/n7/abs/nphoton.2009.111.html>
- [58] Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W.: Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, ročník 424, č. 6950, 2003-08-14: s. 824–830, ISSN 0028-0836, doi:10.1038/nature01937.
URL <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nature01937>
- [59] Drude, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, ročník 306, č. 3, 1900: s. 566–613, ISSN 1521-3889, doi:10.1002/andp.19003060312.
URL <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19003060312>
- [60] Dirac, P. A. M.: On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, ročník 112, č. 762, 1926: s. 661–677, ISSN 1364-5021, doi:10.1098/rspa.1926.0133.
URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1926.0133>
- [61] Sommerfeld, A.: Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. *Annalen der Physik*, ročník 349, č. 10, 1914: s. 177–202, ISSN 00033804, doi:10.1002/andp.19143491002.
URL <https://www.doi.wiley.com/10.1002/andp.19143491002>
- [62] Palik, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*. New York: Academic Press, třetí vydání, 1998, ISBN 9780125444231.
- [63] Arakawa, E. T.; Williams, M. W.; Hamm, R. H.: Effect of Damping of Surface Plasmon Dispersion. *Physical Review Letters*, ročník 31, č. 18, 1973: s. 1127–1129, ISSN 0031-9007, doi:10.1103/PhysRevLett.31.1127.
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.31.1127>
- [64] Kretschmann, E.: Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, ročník 241, č. 4, 1971: s. 313–324, ISSN 0939-7922, doi:10.1007/BF01395428.
URL <http://www.link.springer.com/10.1007/BF01395428>
- [65] Otto, A.: Excitation of nonradioactive surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, ročník 216, č. 4, 1968: s. 398–410, ISSN 0939-7922, doi:10.1007/BF01391532.
URL <http://www.link.springer.com/10.1007/BF01391532>
- [66] Ren, X.; Liu, A.; Zou, C.: Interference of surface plasmon polaritons from a point source. *Applied Physics Letters*, ročník 98, č. 20, 2011: s. 201113–, ISSN 0003-6951, doi:10.1063/1.3592757.
URL <http://www.aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3592757>

- [67] Lamy, J. M.; Justice, J.; Corbett, B.: Monolithic excitation and manipulation of surface plasmon polaritons on a vertical cavity surface emitting laser. *Applied Physics A*, ročník 103, č. 3, 2011: s. 665–667, ISSN 1432-0630, doi:10.1007/s00339-010-6229-4. URL <http://www.link.springer.com/article/10.1007/s00339-010-6229-4>
- [68] Lindquist, N. C.; Nagpal, P.; Mcpeak, K. M.: Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonic. *Reports on Progress in Physics*, ročník 75, č. 3, 2012: s. 36501–, ISSN 0034-4885, doi:10.1088/0034-4885/75/3/036501. URL <http://www.iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/75/3/036501>
- [69] Zhang, J.; Zhang, L.; Xu, W.: Surface plasmon polaritons: physics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, ročník 45, č. 11, 2012: str. 113001, ISSN 1742-6597, doi:10.1088/0022-3727/45/11/113001. URL <http://www.iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/45/11/113001/meta>
- [70] Dvořák, P.; Neuman, T.; Břínek, L.; aj.: Control and Near-Field Detection of Surface Plasmon Interference Patterns. *Nano Letters*, ročník 13, č. 6, 2013: s. 2558–2563, ISSN 1530-6984, doi:10.1021/nl400644r. URL <http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl400644r>
- [71] Kalinin, S.; Gruverman, A.: *Scanning probe microscopy electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale*. New York: Springer, 2007, ISBN 9780387286686.
- [72] Neuman, T.; Alonso-Gonzales, P.; Garcia-Etxarri, A.: Mapping the near fields of plasmonics nanoantennas by scattering-type scanning near-field optical microscopy. *Laser and Photonic Reviews*, ročník 9, č. 6, 2015: s. 637–649, ISSN 1863-8899, doi:10.1002/lpor.201500031. URL <http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/lpor.201500031/abstract>
- [73] Ishizumi, A.; Matsuda, A.; Saiki, T.: Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*, ročník 87, č. 13, 2005: s. 133104–, ISSN 0003-6951, doi:10.1063/1.2058228. URL <http://www.aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2058228>
- [74] Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Zentgraf, T.: Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature*, ročník 461, č. 7264, 2009: s. 629–632, ISSN 0028-0863, doi:10.1038/nature08364. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature08364>
- [75] Tennyson, E.; Leite, M.: Mapping the performance of solar cells with nanoscale resolution. *SPIE Newsroom*, 2015, ISSN 18182259, doi:10.1117/2.1201509.006097. URL <http://www.spie.org/x115470.xml>
- [76] Halliwell, D. E.; Morais, C. L. M.; Lima, K. M. G.; aj.: Imaging cervical cytology with scanning near-field optical microscopy (SNOM) coupled with an IR-FEL. *Scientific Reports*, ročník 6, č. 1, 2016, ISSN 2045-2322, doi:10.1038/srep29494. URL <http://www.nature.com/articles/srep29494>

- [77] Tseng, A. A.: Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography. *Optics and Laser Technology*, ročník 39, č. 3, 2007: s. 514–526, ISSN 00303992, doi:10.1016/j.optlastec.2005.11.002.
URL <http://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399205002124>
- [78] Ezugwu, S.; Ye, H.; Fanchini, G.: Three-dimensional scanning near field optical microscopy (3D-SNOM) imaging of random arrays of copper nanoparticles: implications for plasmonic solar cell enhancement. *Nanoscale*, ročník 7, č. 1, 2015: s. 252–260, ISSN 2040-3372, doi:10.1039/c4nr05094k.
URL <http://www.pubs.rcs.org/en/Content/ArticleHtml/2015/NR/c4nr05094k>
- [79] Heinzlmann, H.; Pohl, D. W.: Scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics A*, ročník 59, č. 2, 1994: s. 89–101, ISSN 1432-0630, doi:10.1007/BF00332200.
URL <http://www.link.springer.com/article/10.1007/BF00332200>
- [80] Wangl, L.; Xu, X. G.: Scattering-type scanning near-field optical microscopy with resolution of vertical interaction. *Nature Communications*, ročník 6, č. 8973, 2015, ISSN 2041-1723, doi:10.1038/ncomms9973.
URL <http://www.nature.com/article/ncomms9973>
- [81] Wessel, J.: Surface-enhanced optical microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, ročník 2, č. 9, 1985: s. 1538–1541, ISSN 1520-8540, doi:10.1364/josab.2.001538.
URL <http://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-2-9-1538>
- [82] Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; aj.: Aluminium for Plasmonics. *ACS Nano*, ročník 8, č. 1, 2014: s. 834–840, ISSN 1936-0851, doi:10.1021/nn405495q.
URL <http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn405495q>
- [83] NSOM SNOM probes, NANONICS imaging Ltd. [cit. 2017-05-03].
URL <https://www.nanonics.co.il/solutions/afm-spm-probes/>
- [84] Chu, M. M.; Chou, J. H.: Fluid-kinetic enhanced selective etching process of NiPt film by piranha chemistry in silicide formation for complementary metal oxide semiconductor fabrication. *Thin Solid Films*, ročník 520, č. 16, 2012: s. 5482–5488, ISSN 00406090, doi:10.1016/j.tsf.2012.03.098.
URL <http://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609012003896>
- [85] Baker, L. A.; Zamborini, F. P.; Sun, L.; aj.: Dendrimer-Mediated Adhesion between Vapor-Deposited Au and Glass or Si Wafers. *Analytical Chemistry*, ročník 71, č. 19, 1999: s. 4403–4406, ISSN 0165-9936, doi:10.1021/ac990495e.
URL <http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac990495e>
- [86] Baker, M. A.: Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces. *Thin Solid Films*, ročník 69, č. 3, 1980: s. 359–368, ISSN 00406090, doi:10.1016/0040-6090(80)90588-X.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060908090588X>

- [87] Li, H.; Wu, J.; Yin, Z.; aj.: Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of chemical research*, ročník 47, č. 4, 2014: s. 1067–1075, ISSN 0001-4842, doi:10.1021/ar4002312. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24697842>
- [88] Kuba, J.: *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2016.
- [89] Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; aj.: From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*, ročník 22, č. 7, 2012: s. 1385–1390, ISSN 1616301x, doi:10.1002/adfm.201102111. URL <http://www.doi.willey.com/10.1002/adfm.201102111>
- [90] Zhu, Y.; Yang, J.; Zhang, S.: Strongly enhanced photoluminescence in nanostructured monolayer MoS₂ by chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, ročník 27, č. 13, 2016: s. 135706–, ISSN 0957-4484, doi:10.1088/0957-4484/27/13/135706. URL <http://www.iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/27/13/135706/meta>

5. Seznam použitých zkratek

| | |
|--------|--|
| 2D | dvou-dimenzionální |
| 3D | tří-dimenzionální |
| AFM | mikroskopie atomárních sil |
| a-SNOM | aperturní rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli |
| BP | černý fosfor |
| CCD | charge-coupled device |
| CVD | chemická depozice z plynné fáze |
| FET | tranzistory řízené elektrickým polem |
| FIB | fokusovaný iontový svazek |
| h-BN | hexagonální nitrid boritý |
| NA | numerická apertura |
| PL | fotoluminiscence |
| SNOM | rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli |
| SPM | skenovací sondová mikroskopie |
| SPP | povrchový plazmový polariton |
| s-SNOM | rozptylová rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli |
| TMDC | transmisní kovové dichalkogenidy |