





# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# ANALÝZA JEDNOROZMĚRNÝCH STRUKTUR POMOCÍ KELVINOVY SILOVÉ MIKROSKOPIE

ANALYSIS OF ONE-DIMENSIONAL STRUCTURES USING KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Kovařík

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Martin Kovařík**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Analýza jednorozměrných struktur pomocí Kelvinovy silové mikroskopie**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Chování nosičů náboje v jednorozměrných strukturách je obtížné sledovat, zejména díky malým rozměrům v řádu desítek nanometrů. Kelvinova silová mikroskopie disponuje vysokým laterálním rozlišením a umožňuje měřit povrchový potenciál, tedy např. i zastoupení aktivních dopantů (narozdíl např. od transmisní elektronové mikroskopie, kde není možné rozlišit mezi aktivovanými a deaktivovanými dopanty). Student se seznámí s mikroskopem a bude se zabývat analýzou jednorozměrných struktur.

#### **Cíle bakalářské práce:**

1. Seznamte se s mikroskopem a zvládněte samostatnou práci.
2. Proměřte povrchový potenciál dostupných nanostruktur (nanodráty Ge, nanotrubičky WS<sub>2</sub>, kontaktované nanodráty)

#### **Seznam literatury:**

1. Koren, E. et al., Measurement of Active dopant distribution and diffusion in individual silicon nanowires. Nano Letters 10, 1163 (2010).
2. Halpern, E. et al., Direct measurement of surface states density and energy distribution in individual InAs nanowires. Appl. Phys. Lett. 100, 262105 (2012).

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**

Tato práce se zabývá využitím Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM) při analýze 1D nanostruktur, konkrétně germaniových nanodrátů a nanotrubic ze sulfidu wolframičitého ( $WS_2$ ). První část této práce je věnována možnosti detekce zlatých nanočástic na germaniových nanodrátích a také analýze relevantnosti KPFM metody při měření za různých vzdušných vlhkostí. Druhá část je věnována měření změn povrchového potenciálu  $WS_2$  nanotrubic způsobených interakcí se světlem. Výsledkem této práce je zjištění, že relativní změny povrchového potenciálu lze pomocí KPFM měřit i za atmosférické vlhkosti, a této znalosti je využito při zkoumání interakce  $WS_2$  nanotrubic s monochromatickým světlem. Experiment ukázal, že nanotrubice pokryté zlatými nanočásticemi vykazují při interakci se světlem o dané vlnové délce opačné změny povrchového potenciálu než nemodifikované nanotrubice, což ukazuje na odlišné fyzikální procesy v nich probíhající.

## **Summary**

This bachelor's thesis deals with the use of Kelvin probe force microscopy (KPFM) for analysis of 1D nanostructures, namely germanium nanowires and tungsten disulfide ( $WS_2$ ) nanotubes. First part of this thesis is dedicated to the possibility of gold nanoparticles detection on germanium nanowires and also to the analysis of relevance of the KPFM method to measurements performed at various humidity. Second part deals with the measurement of surface potential changes on  $WS_2$  nanotubes induced by interaction with light. We have concluded, that relative surface potential changes can be measured at various humidity. This conclusion is also applied to study the interaction of  $WS_2$  nanotubes with monochromatic light. The experiment has revealed, that when exposed to light with defined wavelength, nanotubes coated with gold nanoparticles show opposite surface-potential changes as compared to pristine nanotubes, which indicates different physical processes under way.

## **Klíčová slova**

Kelvinova silová mikroskopie, KPFM, nanodrátů, nanotrubice, zlaté nanočástice, sulfid wolframičítý,  $WS_2$

## **Keywords**

Kelvin probe force microscopy, KPFM, nanowires, nanotubes, gold nanoparticles, tungsten disulfide,  $WS_2$

KOVAŘÍK, M. *Analýza jednorozměrných struktur pomocí Kelvinovy silové mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 23 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D. a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Martin Kovařík

Děkuji především Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za perfektní odborné vedení, povzbuzující přístup a také za přípravu vzorků pro má měření. Velké díky patří rovněž Ing. Martinu Konečnému za ochotu a trpělivost při mých začátcích s KPFM měřením. Dále také děkuji Ing. Filipu Ligmajerovi za umožnění měření s laserem, Ing. Tomáši Pejchalovi a Ing. Lukáši Kachtíkovi za poskytnutí obrázků z elektronového mikroskopu. V neposlední řadě děkuji i své rodině a všem přátelům za příjemné zázemí, bez kterého by tvorba této práce byla mnohem obtížnější.

Martin Kovařík

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Úvod do rastrovací sondové mikroskopie – SPM</b>	<b>2</b>
2.1	Mikroskopie atomárních sil – AFM . . . . .	2
2.2	Kelvinova silová mikroskopie – KPFM . . . . .	5
<b>3</b>	<b>KPFM měření na nanodrátech</b>	<b>7</b>
3.1	Růst nanodrátů . . . . .	7
3.2	Určení koncentrace dopantů v nanodrátech . . . . .	7
3.3	Experiment 1 – KPFM měření na Ge nanodrátech . . . . .	9
3.4	Experiment 2 – KPFM měření za různé vzdušné vlhkosti . . . . .	11
<b>4</b>	<b>KPFM měření na WS<sub>2</sub> nanotrubicích</b>	<b>15</b>
4.1	Experiment 3 – KPFM měření laserem nasvícených WS <sub>2</sub> nanotrubic . . . . .	16
4.2	Interpretace výsledků . . . . .	19
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>20</b>
	<b>Literatura</b>	<b>22</b>
	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>23</b>



# 1. Úvod

Moderní doba vyžaduje čím dál výkonnější, spolehlivější a úspornější elektroniku, nemluvě o její stále větší miniaturizaci. Jelikož v dnešní elektronice hojně využívané křemíkové čipy začínají stále častěji narážet na fyzikální limity, jeví se jednorozměrné nanostruktury, např. nanodráty nebo nanotrubic, jako zajímavá alternativa pro možnou aplikaci v elektronice. Jako příklad lze uvést nanodráty, coby polem řízené transistory [1], jež by dokonce mohlo být možné uspořádat do 3D struktur.

Další zajímavou oblastí pro aplikaci jednorozměrných nanostruktur je sensorika – jako fotodetektory [2] nebo jako detektory biomolekul [3, 4]. Důvodem je zejména větší poměr povrchu ku objemu nebo také možnost ladit specifické interakční vlastnosti pomocí základních parametrů, jako je např. rozměr, koncentrace dopantů (u nanodrátů) nebo pokrytí povrchu jinými nanočásticemi.

Pro zmíněné aplikace nanostruktur je však potřeba důkladně porozumět v nich probíhajícím fyzikálním procesům. Jednou z možností charakterizace elektrických vlastností a procesů probíhajících v nanostrukturách je právě Kelvinova silová mikroskopie (KPFM – *Kelvin probe force microscopy*), která umožňuje měření a zobrazení povrchového potenciálu s nanometrovým rozlišením [5].

V posledních letech se na Ústavu fyzikálního inženýrství rozvinul výzkum germaniových nanodrátů také z toho důvodu, že nejsou zdaleka tak dobře prozkoumané jako křemíkové nanodráty, které jsou ve světě již delší dobu předmětem intenzivního bádání. Naopak vrstevnaté WS<sub>2</sub> nanotrubic (ze sulfidu wolframičitého) jsou zde poměrně novým tématem pro experimenty, v současnosti konkrétně pro experimenty elektrochemické. Tato práce se zabývá analýzou právě těchto dvou druhů nanostruktur pomocí Kelvinovy silové mikroskopie, která má potenciál objasnit některé problémy a děje v nich probíhající.

V první části této práce jsou představeny základy rastrovací sondové mikroskopie a princip Kelvinovy silové mikroskopie. Obsahem další části je zkoumání germaniových nanodrátů pomocí KPFM, u kterých se práce zaměřuje na detekci zlatých nanočástic, využívaných při růstu nanodrátů. S tím souvisí také modelový experiment na vzorku zlatých nanočástic, ve kterém je analyzována velikost potenciálových rozdílů zlatých nanočástic a také ověřena relevantnost použití KPFM metody za různých vzdušných vlhkostí. V poslední části se práce zabývá studiem změn povrchového potenciálu WS<sub>2</sub> nanotubic, pokrytých zlatými nanočásticemi, při nasvícení laserovým svazkem.

## 2. Úvod do rastrovací sondové mikroskopie – SPM

K velkému pokroku ve studiu povrchů došlo v roce 1982, kdy byl vynalezen rastrovací tunelovací mikroskop (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*). Jeho autory byli G. Binnig a H. Rohrer a za tento objev později získali Nobelovu cenu (1986). STM tak umožnilo přímé studium atomární struktury povrchů. Principem STM je kvantový tunelovací proud, proto je využití STM omezeno pouze na vodivé materiály [5]. Objev STM odkryl novou oblast ve zkoumání povrchů, kterou dnes obecně nazýváme rastrovací sondová mikroskopie (SPM – *Scanning Probe Microscopy*)

O čtyři roky později, v roce 1986, byla vynalezena mikroskopie atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*) [6], která využívá hrotu umístěném na raménku, pomocí kterého lze zkoumat povrch vodivých i nevodivých materiálů s nanometrovým až atomárním rozlišením.

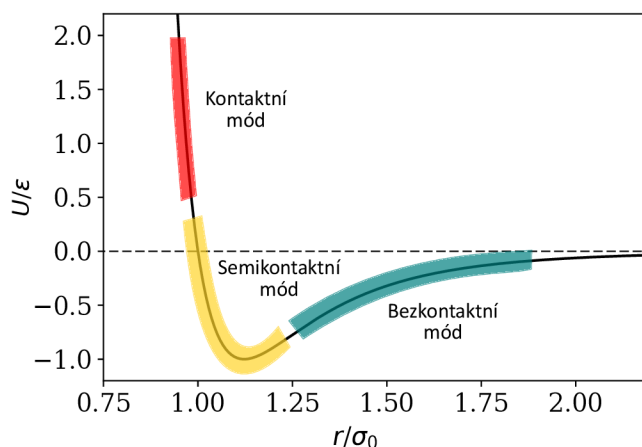
Kelvinova silová mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*) byla poprvé vyvinuta v roce 1991 [7]. Její název je odvozen od techniky vyvinuté lordem Kelvinem v roce 1898 – Kelvinovy sondy. Lord Kelvin tehdy používal dvě vibrující paralelní desky kondenzátoru, kdy na jedné desce přikládal takové napětí, aby proud indukovaný vibracemi byl nulový. Použití tohoto principu na mikroskopické úrovni je však nevhodné, jelikož zmenšení plochy kondenzátorů vede k zmenšení proudu a také k nedostatečné citlivosti. Proto se u KPFM využívá elektrostatických sil působících na hrot a raménko AFM, které jsou pomocí přikládaného střídavého napětí minimalizovány [5].

AFM, KPFM i STM spadají do kategorie rastrovací sondové mikroskopie (SPM). Obecně se v SPM technikách využívá ostrého hrotu, který „rastruje“ povrch vzorku a pomocí něj jsme schopni změřit konkrétní zkoumanou veličinu, závisující na vzájemné vzdálenosti hrotu a vzorku. Díky zpětné vazbě pak lze kontrolovat vzdálenost hrotu a vzorku tak, aby bylo možné danou veličinu měřit. Kontrola vzdálenosti je realizována pomocí elementu vyrobeného z piezoelektrického materiálu, který mění svoji velikost a tvar v závislosti na vnějším elektrickém poli. Pak ze znalosti přikládaného napětí na piezoelement v každém bodě je možné zrekonstruovat rozložení dané veličiny na měřené oblasti vzorku. V případě AFM je měřenou veličinou síla mezi hrotem a vzorkem (kontaktní mód AFM), amplituda nebo případně frekvence kmitů hrotu (bezkontaktní mód AFM). V případě STM je měřenou veličinou tunelový proud mezi hrotem a vzorkem, nebo u KPFM je měřenou veličinou elektrostatická síla [8]. AFM a Kelvinovou silovou mikroskopii se budeme v dalších částech zabývat ještě podrobněji.

### 2.1. Mikroskopie atomárních sil – AFM

Mikroskopie atomárních sil se využívá ke zkoumání topografie povrchu s nanometrovým rozlišením. Základem AFM mikroskopu je hrot (špička hrotu má obvykle poloměr okolo 10 nm [8]) upevněný na ohebném raménku. Hrot se přivede do blízkosti povrchu, kde začíná působit silová interakce mezi atomy hrotu a vzorku. Tato interakce je přibližně modelována pomocí Lennard-Jonesova potenciálu, jež vyjadřuje kombinaci mezi přitažlivou van der Waalsovou interakcí pro větší vzdálenosti, způsobenou dipól-dipólovou interakcí,

## 2.1. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL – AFM



**Obr. 2.1:** Lennard-Jonesův potenciál  $U$  (viz 2.1) –  $r$  je meziatomová vzdálenost,  $\varepsilon$  je hloubka potenciálové jámy a  $\sigma_0$  je vzdálenost, při které je potenciál nulový. V grafu jsou barevně vyznačeny jednotlivé módy AFM. V kontaktním módu se hrot pohybuje v oblasti odpuzivých sil, v semikontaktním na rozhraní a v bezkontaktním pouze v oblasti přitažlivých sil.

a odpudivou krátkodosahovou interakcí, způsobenou Pauliho vylučovacím principem při překrývání atomových orbitalů [8]. Lennard-Jonesův potenciál (obr. 2.1) je definován jako

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

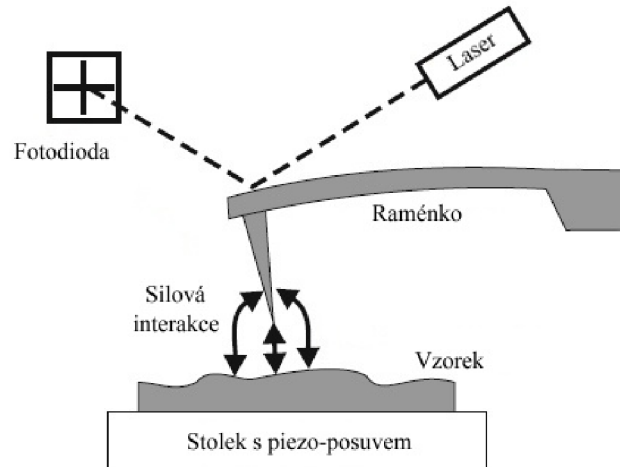
kde  $r$  je meziatomová vzdálenost,  $\varepsilon$  je hloubka potenciálové jámy a  $\sigma_0$  je vzdálenost, při které je potenciál nulový.

Detekce přesné polohy hrotu je realizována pomocí laseru a fotodiody – laser svítí na horní část raménka pokrytou silně odrazivou vrstvou a následně dopadá na fotodiodu rozdělenou do 4 kvadrantů (viz obr. 2.2). Velikost fotoproudu v jednotlivých kvadrantech závisí na přesném místě dopadu odraženého laserového svazku, tzn. i na průhybu raménka. V závislosti na rozdílu proudů mezi horními a spodními kvadranty lze určit vertikální polohu hrotu a rozdíl proudů mezi pravými a levými kvadranty určí torzní ohyb raménka, tzn. působení laterálních sil.

Podle principu měření a s ním související pracovní vzdáleností hrotu od povrchu rozlišujeme tři různé módy AFM: kontaktní, semi-kontaktní a bezkontaktní (viz obr. 2.1).

V kontaktním módu je hrot přitlačen k povrchu vzorku a silová interakce mezi vzorkem a hrotem je vyrovnávána pružnou silou v důsledku ohybu raménka, na kterém je hrot připevněn. Obvykle se používají raménka s malou tuhostí kvůli dosažení vyšší citlivosti. V tomto módu může AFM pracovat ve 2 různých režimech – konstantní síly a konstantní vzdálenosti. V režimu konstantní síly je na základě signálu z fotodiody udržován konstantní ohyb raménka. Rozdíl proudů mezi horními a spodními kvadranty fotodiody je poslán do systému zpětné vazby, který přikládá napětí na piezoelement ovládající vzdálenost hrot-vzorek tak, aby tento rozdíl proudů byl nulový. Ze znalosti napětí přikládaného na piezoelement lze zrekonstruovat topografii vzorku. V režimu konstantní vzdálenosti se hrot nastaví do přibližně průměrné výšky povrchu a žádná další regulace vzdálenosti hrot-vzorek není prováděna. Výsledný AFM obrázek je pak získaný přímo ze signálu na fotodiodě a odpovídá ohybu raménka v každém bodě, tj. zobrazuje rozložení působící

## 2.1. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL – AFM



**Obr. 2.2:** Schéma principu funkce AFM, detekce polohy hrotu (ohybu raménka). Převzato a upraveno z [5].

síly. Režim konstantní vzdálenosti se používá pro hladké povrchy s nerovnostmi v řádu angströmů [8].

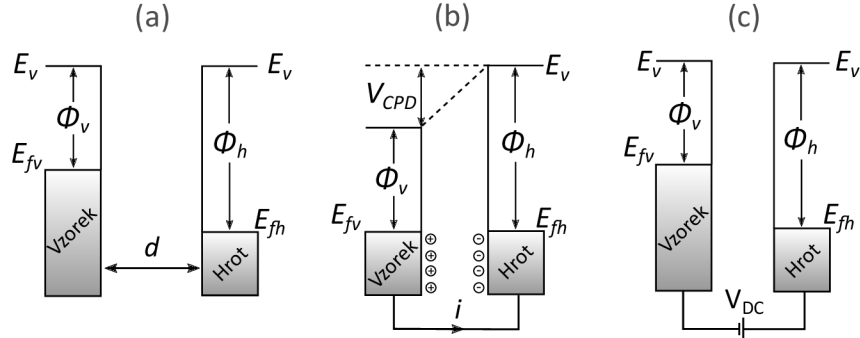
V bezkontaktním módu je raménko s hrotem rozkmitáváno poblíž své rezonanční frekvence pomocí piezoelektrického elementu, na kterém je raménko připevněno. Pokud dojde k přiblížení kmitajícího hrotu a vzorku, síly mezi hrotem a vzorkem způsobí posun rezonanční křivky raménka. Pokud dojde ke změně vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, dojde ke změně gradientu působících sil, což způsobí posun rezonanční křivky a tím také změnu amplitudy kmitů. Opět rozlišujeme dva režimy: AM – *Amplitude Modulation* a FM – *Frequency Modulation*. V AM režimu je pak pomocí zpětné vazby měněna vzdálenost hrotu a vzorku tak, aby amplituda kmitů byla konstantní. V FM režimu je udržována konstantní amplituda kmitů a měřena je přímo změna rezonanční frekvence pomocí fázového závěsu (PLL – *Phase locked loop*) [5].

Rozlišení AFM je závislé na faktoru kvality  $Q$  kmitajícího raménka. Ten je definován jako poměr mezi rezonanční frekvencí  $f_0$  a změnou frekvence  $\Delta f$  v pološířce rezonančního píku a udává míru ztráty energie oscilací [9]:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}. \quad (2.2)$$

Jelikož pro minimální měřitelnou sílu pomocí AFM platí  $\Delta F_{min} \sim \sqrt{1/Q}$ , pro vyšší citlivost je vhodné provádět měření ve vakuu, kde  $Q$  dosahuje hodnot okolo 50 000 (oproti tomu na vzduchu jen hodnot okolo 100). Vlivem vysokého  $Q$  však dochází k velkému snížení odezvy změny amplitudy na změnu interakce hrotu a vzorku. Proto se pro měření ve vakuu používá FM režim [9].

V semi-kontaktním módu je hrot rozkmitáván s větší amplitudou než v bezkontaktním módu [8] a je přiblížen k povrchu na vzdálenost o něco bližší, než je amplituda volných kmitů. Hrot se tak pohybuje na rozhraní působení přitažlivých a odpudivých sil – při obratu blíže povrchu se hrot dostává do oblasti působení odpudivých sil, zatímco zbylá část kmitu probíhá v oblasti přitažlivých sil. Hrot se tak v každém cyklu pouze „dotkne“ povrchu a z tohoto důvodu se semi-kontaktnímu módu někdy říká i „pokleповý“ (angl. *tapping mode*).



**Obr. 2.3:** Obrázek (a) schematicky zobrazuje rozdíl výstupních prací hrotu  $\phi_h$  a vzorku  $\phi_v$ , pokud jsou od sebe vzdáleny tak, že mezi nimi není vodivý kontakt. Při spojení hrotu a vzorku vodivým kontaktem (b) dojde k toku proudu  $i$  a Fermiho hladiny se vyrovnají. Rozdíl mezi jednotlivými  $E_v$  tvoří právě kontaktní potenciálový rozdíl (CPD). Vlivem CPD se pak v místě kontaktu přeskupí náboje a dochází k působení elektrické síly. Tuto sílu lze eliminovat přiložením stejnosměrného napětí (c) mezi hrot a vzorek, které má stejnou velikost a opačnou polaritu jako  $V_{CPD}$ . Tímto způsobem lze zjistit kontaktní potenciálový rozdíl, který pak odpovídá rozdílu výstupních prací hrotu a vzorku. Pokud je známa výstupní práce hrotu, lze určit i výstupní práci vzorku. Převzato a upraveno z [9].

## 2.2. Kelvinova silová mikroskopie – KPFM

Podrobný popis KPFM je k nalezení v knize S. Sadewassera a T. Glatzela [5], v této kapitole jsou shrnuty nejpodstatnější informace ze zmíněné knihy doplněné o několik údajů z dalších zdrojů.

Kelvinova silová mikroskopie kombinuje použití bezkontaktního AFM módu a Kelvinovy sondy (viz kap. 2). Umožňuje nám tak určit kontaktní potenciálový rozdíl (CPD – *Contact Potential Difference*) mezi hrotem a vzorkem, který přímo souvisí s jejich výstupní prací. Kontaktní potenciálový rozdíl ( $V_{CPD}$ ) mezi hrotem a vzorkem je definován jako

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{hrot} - \phi_{vzorek}}{-e}, \quad (2.3)$$

kde  $\phi_{hrot}$  a  $\phi_{vzorek}$  jsou výstupní práce hrotu a vzorku a  $e$  je elementární náboj. Při přiblížení hrotu a vzorku dochází k působení elektrostatických sil způsobených rozdílem v jejich Fermiho hladinách. Tento princip je schematicky zakreslen na obrázku 2.3.

Pokud využijeme oscilujícího AFM hrotu, na který přiložíme střídavé napětí  $V_{AC}$  s frekvencí  $\omega$  a stejnosměrné napětí  $V_{DC}$ , pak elektrostatická síla působící mezi hrotem a vzorkem je dána vztahem [5]

$$F(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t)]^2, \quad (2.4)$$

kde  $z$  je souřadnice ve směru kolmém na plochu vzorku a  $\partial C/\partial z$  je gradient kapacity mezi hrotem a vzorkem. Tuto elektrostatickou sílu lze rozdělit na součet tří příspěvků [5]:

$$F_{DC} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[ \frac{1}{2} (V_{DC} \pm V_{CPD})^2 \right], \quad (2.5)$$

## 2.2. KELVINOVA SILOVÁ MIKROSKOPIE – KPFM

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z}(V_{DC} \pm V_{CPD})V_{AC} \sin(\omega t), \quad (2.6)$$

$$F_{2\omega} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(\omega t) - 1]. \quad (2.7)$$

$F_{DC}$  je konstantní člen způsobující statické prohnutí raménka,  $F_{\omega}$  se využívá k měření  $V_{CPD}$  a  $F_{2\omega}$  se využívá v kapacitní mikroskopii [9]. Znaménko  $\pm$  značí jestli je napětí  $V_{DC}$  přiloženo na vzorek (+) nebo na hrot (-). Ze vztahu pro  $F_{\omega}$  je zřejmé, že tuto složku lze eliminovat přiložením vhodného  $V_{DC}$ , které nám pak také udává hodnotu kontaktního potenciálového rozdílu  $V_{CPD}$ . Při měření  $V_{CPD}$  je udržována konstantní vzdálenost hrotu a vzorku, aby byl omezen vliv gradientu kapacity z rovnice pro  $F_{\omega}$  [5].

Průběh KPFM měření je pak následující: Rastrování probíhá po řádcích. Nejprve je v prvním kroku změřena topografie vzorku v celém řádku (v experimentální části této práce byl použit semikontaktní mód). Následně je v druhém kroku hrot oddálen na definovanou konstantní vzdálenost od vzorku a ve stejném řádku je změřen kontaktní potenciálový rozdíl výše popsaným způsobem.

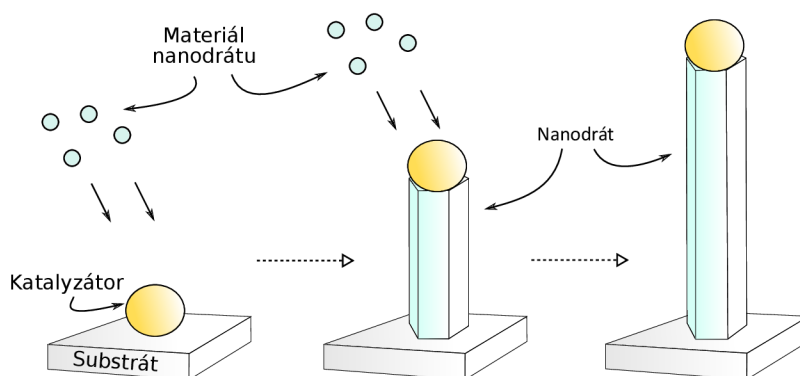
Tento „dvoukrokový“ způsob měření s sebou však nese několik nežádoucích efektů vstupujících do měření [5]: U piezokeramiky může docházet ke zpoždění reakce na náhlou změnu přikládání napětí, vzdálenost hrotu a vzorku ovládaná piezo-elementem tedy může být reálně jiná, než očekávaná vzdálenost definovaná přikládaným napětím. Drobnou změnu chování polohovacího zařízení mohou způsobit i změny teploty. Vlivem těchto dvou nežádoucích efektů může docházet k nepřesnému určení topografie a tak nemusí být zaručena konstantní vzdálenost hrotu a vzorku v druhém kroku. Dále je také třeba uvažovat vliv elektrostatických sil způsobených lokálními rozdíly kontaktního potenciálu, jejichž působení je využíváno pro měření CPD v druhém kroku, avšak v prvním kroku vnáší chybu do měření topografie [10]. Při KPFM měření, zejména při měření malých detailů, je třeba uvažovat také to, že na změřenou hodnotu kontaktního potenciálového rozdílu v daném bodě má vliv i blízké okolí tohoto bodu (do elektrostatické interakce je zapojen celý hrot i raménko, nejen pouze nejspodnější atom hrotu). Při oddálení hrotu tak je do interakce s hrotem zapojeno i větší okolí, proto s větší vzdáleností hrotu a vzorku v druhé fázi dochází k většímu průměrování měřeného potenciálu, tj. měření dosahuje menšího rozlišení [5]. Proto je třeba tyto efekty brát v potaz zejména při měření malých detailů nebo při měření změn potenciálu spojených se změnou topografie.

### 3. KPFM měření na nanodrátech

Nanodráty jsou v poslední době velmi intenzivně studovanou nanostrukturou. Důvodem je jejich možné použití např. v elektronice – v transistorech řízených polem [1], v sensorice [3] nebo fotovoltaice [11]. Použití nanodrátů je výhodné pro jejich odlišné vlastnosti od objemových materiálů, v sensorice a fotovoltaice zejména pro vysoký poměr povrchu k objemu. Další nespornou výhodou struktur založených na nanodrátech oproti strukturám z tenkých vrstev je značné omezení pnutí v materiálu. Toto pnutí vzniká na rozhraní dvou materiálů a je způsobeno odlišnými mřížkovými parametry. Nanodrát při růstu je omezen v prostoru pouze v jednom rozměru a může tedy dojít k relaxaci mřížky a omezení vzniku defektů.

#### 3.1. Růst nanodrátů

Nanodráty z různých materiálů, např. křemíku, germania nebo oxidu zinečnatého, lze připravit metodou VLS – *vapor-liquid-solid* (pára-kapalina-pevná látka) [12]. Na substrát jsou nanoseny částice kovového katalyzátoru (např. Au, Al), jejichž velikost definuje následný průměr nanodrátu. Poté je vzorek ohřátý na teplotu mírně vyšší než je teplota eutektického bodu ve slitině katalyzátor-materiál nanodrátu. Na vzorek je následně deponován vybraný materiál nanodrátu např. metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD – *chemical vapor deposition*), který se rozpouští v katalytických nanočásticích, dokud nedojde k přesycení. Pak dochází ke krystalizaci materiálu a pod částicí katalyzátoru začíná růst nanodrát. Tento mechanismus je schématicky znázorněn na obr. 3.1.



**Obr. 3.1:** Schématické znázornění růstu nanodrátů metodou VLS. Přerušované šipky znázorňují časový průběh.

#### 3.2. Určení koncentrace dopantů v nanodrátech

Nanodráty a nanostruktury na nich postavené by mohly mít slibné využití v optoelektronice, jak díky většímu povrchu, tak díky svým specifickým vlastnostem oproti objemovému materiálu. Interakce světla a látky je z velké části ovlivněna tzv. plazmony – tj. kolektivní

### 3.2. URČENÍ KONCENTRACE DOPANTŮ V NANODRÁTECH

oscilací volných elektronů. Tato vlastnost je charakterizována tzv. plazmovou frekvencí [13, kap. 10]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}, \quad (3.1)$$

kde  $n$  je koncentrace elektronů,  $e$  elementární náboj,  $m$  hmotnost elektronu a  $\varepsilon_0$  permitivita vakua. Hodnota plazmové frekvence  $n$ -dopovaného polovodiče tedy závisí na koncentraci vodivostních elektronů. Pokud dokážeme vyrobit nanodráty s předem definovanou koncentrací dopantů (a tedy i koncentrací vodivostních elektronů), dokážeme ladit jejich optoelektrické vlastnosti přímo pro konkrétní aplikace.

Koncentraci dopantů v nanodrátích je možné měřit i pomocí Kelvinovy silové mikroskopie. E. Koren a kol. [14] provedli experimentální měření rozložení koncentrace dopantů na křemíkových nanodrátích. Princip jejich experimentu je stručně vysvětlen v následujícím odstavci, výsledky demonstrovány na obr. 3.2.

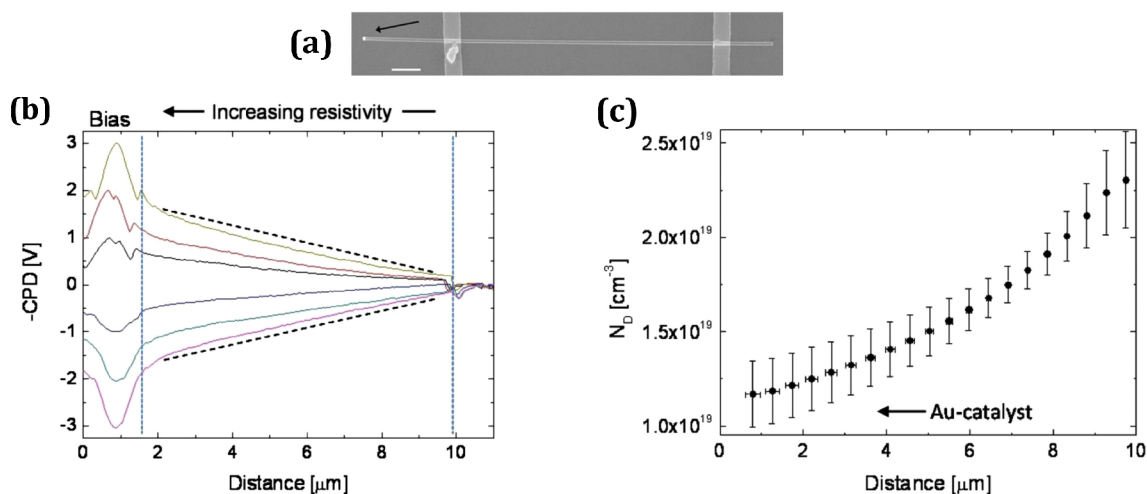
U vysoce dopovaných nanodrátů lze předpokládat, že povrchový potenciál je dobrou aproximací i pro potenciál uvnitř nanodrátu. K výpočtu rozložení koncentrace dopantů podél nanodrátu  $N_D(x)$  potřebovali nanodrát se dvěma kontakty na koncích. Na ně pak přivedli napětí, aby nanodrátím procházel proud  $I$  a využili následující vztah:

$$\frac{j}{E(x)} = \sigma = e\mu N_D(x), \quad (3.2)$$

kde  $j = I/S$  je proudová hustota ( $S$  je plocha průřezu nanodrátu),  $\sigma$  vodivost,  $e$  elementární náboj a  $\mu$  mobilita nosičů náboje v daném materiálu. Diferencováním povrchového potenciálu podél nanodrátu změřeného pomocí KPFM získali rozložení elektrické intenzity  $E(x)$  podél nanodrátu. Je třeba však zmínit, že vztah využívá předpokladu, že vedení proudu se účastní pouze nosiče náboje od atomů dopantů a zároveň všechny dopanty přispívají k celkové vodivosti. Také se předpokládá znalost mobility nosičů náboje  $\mu$ .



### 3.3. EXPERIMENT 1 – KPFM MĚŘENÍ NA GE NANODRÁTECH



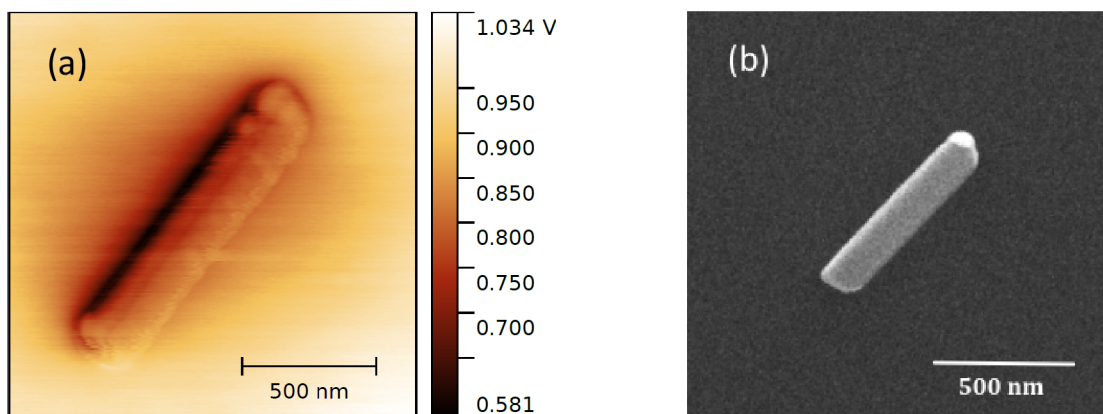
**Obr. 3.2:** Experiment provedený E. Korenem a kol., kde měřili povrchový potenciál na (a) kontaktovaném Si nanodrátu. Zlatá nanočástice jako pozůstatek VLS růstu je označena šipkou. (b) Rozložení povrchového potenciálu (CPD) podél nanodrátu a (c) odpovídající rozložení koncentrace dopantů  $N_D$  vypočtené podle vztahu (3.2). Čárkovanou čarou je označeno rozložení potenciálu, které by odpovídalo lineárnímu úbytku napětí na nanodrátu, tzn. rovnoměrnému rozložení dopantů. Převzato z [14].

### 3.3. Experiment 1 – KPFM měření na germaniových nanodrátích

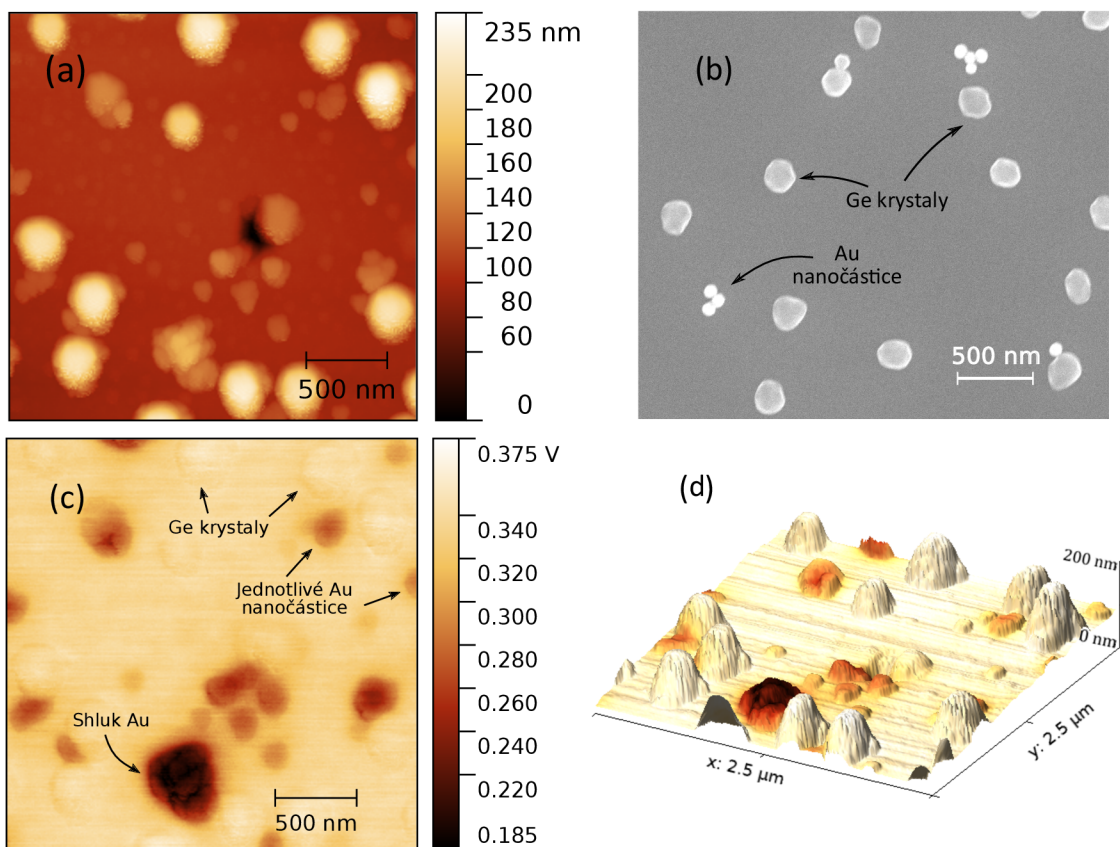
Úkolem této bakalářské práce bylo seznámení se s Kelvinovou silovou mikroskopií a její využití při měření dostupných nanostruktur. K tomuto účelu byl využíván atomární mikroskop NTEGRA Prima od firmy NT-MDT, na kterém byly provedeny všechny AFM i KPFM měření v této práci. První proměřovanou nanostrukturou byly germaniové nanodráty připravené metodou VLS (viz kap. 3.1). Při přípravě nanodrátů metodou VLS se využívá kovové (konkrétně zlaté) nanočástice jako katalyzátoru. Přítomnost katalyzátoru (Au) by měla být detekovat právě KPFM, protože se jedná o jiný materiál než materiál nanodrátu (Ge) a tedy má i jinou výstupní práci.

Vzorek s vytvořenými nanodráty byl ponořen do isopropanolu a v ultrazvukové třepačce z něj byly nanodráty odlomeny. Poté byly nanášené na čistý křemíkový substrát, na kterém byly změřeny pomocí KPFM. Povrchový potenciál vybraného nanodrátu je vykreslen na obr. 3.3. Pro porovnání je ukázán i obrázek z elektronového mikroskopu (SEM), na kterém je zobrazen jiný nanodrát z jiného vzorku (obr. 3.3, b). Na nanodrátu na SEM obrázku lze jednoznačně vidět nanočástici zlatého katalyzátoru na konci nanodrátu, zatímco na nanodrátu na KPFM obrázku (obr. 3.3, a) nelze zlatý katalyzátor na konci odlišit (měl by mít nižší povrchový potenciál a jevit se tmavší). Z tohoto důvodu byl proveden experiment pro ověření detekce zlatých nanočástic pomocí KPFM popsany v následující kapitole.

### 3.3. EXPERIMENT 1 – KPFM MĚŘENÍ NA GE NANODRÁTECH



**Obr. 3.3:** (a) KPFM obrázek Ge nanodrátu a (b) SEM obrázek jiného Ge nanodrátu na jiném vzorku. U nanodrátu (a) nelze rozpoznat částici zlatého katalyzátoru na konci, jako u nanodrátu (b). Autor SEM obrázku: Ing. T. Pejchal.

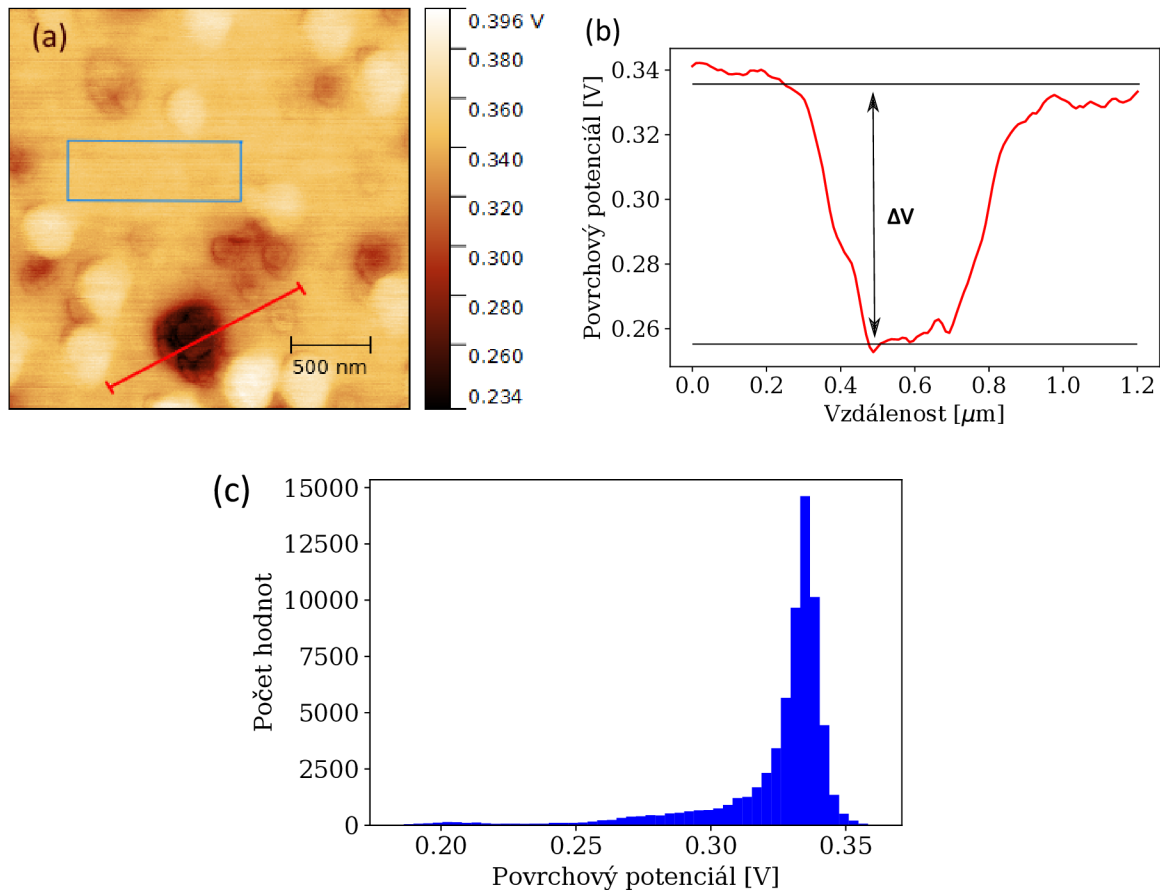


**Obr. 3.4:** KPFM měření na vzorku s Au nanočásticemi a Ge krystalky na Ge substrátu. (a) topografie vzorku, (b) ilustrační SEM obrázek (jiné místo na stejném vzorku, autor: Ing. M. Kolíbal Ph.D.), (c) KPFM mapa povrchového potenciálu a (d) 3D obrázek topografie, kde barvy znázorňují hodnotu povrchového potenciálu. Na KPFM obrázku jsou jednoznačně odlišitelné Au nanočástice od Ge krystalků.

### 3.4. Experiment 2 – KPFM měření za různé vzdušné vlhkosti

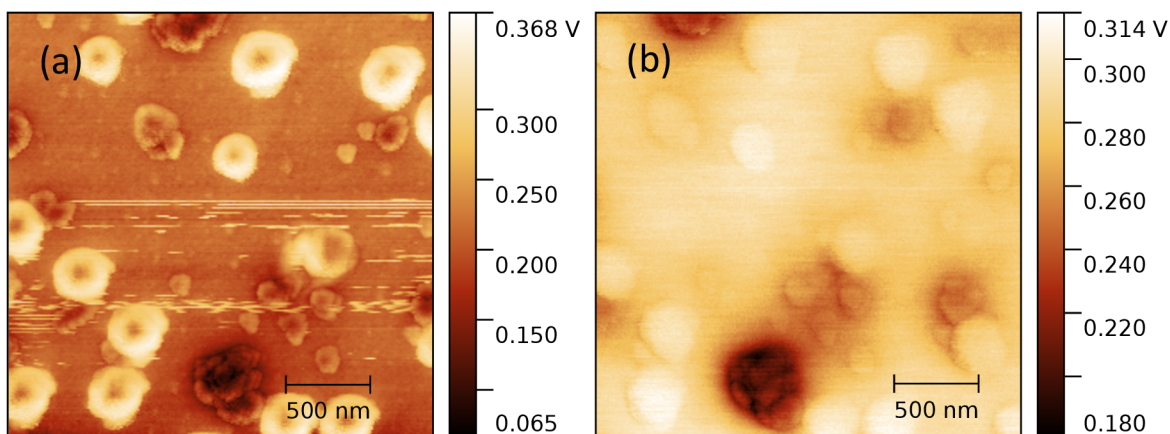
Měření povrchového potenciálu je ovlivněno přítomností vody na povrchu, tj. pokud je měření prováděno na vzduchu, je ovlivněno vzdušnou vlhkostí [15]. Aby bylo možné ověřit relevantnost použití KPFM při měření nanodrátů v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství, byl proveden modelový experiment měření povrchového potenciálu za různých vzdušných vlhkostí. S ohledem na materiály nanodráty byl zvolen vzorek zlatých nanočástic a germaniových krystalků na germaniovém substrátu (obr. 3.4).

Měření bylo provedeno následujícím způsobem: Na germaniový vzorek s germaniovými krystalky byly nanoseny zlaté nanočástice v koloidním roztoku. Měřicí zařízení bylo umístěno do environmentální komory s možností regulace vzdušné vlhkosti vháněním dusíku buď čistého, nebo procházejícího přes vodní nádržku. Měření bylo provedeno pro různé vzdušné vlhkosti od 2% do cca 70%. Vyhodnocen byl povrchový potenciál germaniového substrátu a rozdíl potenciálu mezi zlatými nanočásticemi a substrátem.



**Obr. 3.5:** Vyhodnocování potenciálových rozdílů – (a) změřený KPFM obrázek a (b) potenciál podél červeného profilu vyznačeného na KPFM obrázku. Z modře vyznačené oblasti byl vypočten průměrný potenciál substrátu a z grafu potenciálového profilu byl odečten rozdíl potenciálu  $\Delta V$ . (c) Potenciál substrátu lze odečíst i z polohy píku v histogramu.

### 3.4. EXPERIMENT 2 – KPFM MĚŘENÍ ZA RŮZNÉ VZDUŠNÉ VLKOSTI



**Obr. 3.6:** (a) KPFM obrázek změřený za 3% vzdušné vlhkosti a (b) za 77% vzdušné vlhkosti. Za vysoké vlhkosti dochází ke snížení kontrastu.

Vyhodnocení bylo provedeno v programu Gwyddion. Povrchový potenciál substrátu lze odečíst dvěma způsoby: V prvním byla ze změřené mapy povrchového potenciálu vybrána oblast germaniového substrátu, na které byl vypočten průměrný potenciál. Tento způsob je možné použít, pokud je plocha zvolené oblasti dostatečně velká oproti povrchu pokrytém ostatními strukturami. Druhou možností, jak vyhodnocovat potenciál pozadí, je využití histogramu naměřených hodnot, kde pík odpovídá nejčastěji zastoupené hodnotě, tj potenciálu pozadí (obr. 3.5 dole). Oba způsoby dávaly stejné výsledky a jsou tedy ekvivalentní. Další vyhodnocování bylo prováděno pouze prvním způsobem. Potenciálový rozdíl mezi Au nanočásticemi a substrátem takto vyhodnotit nelze, proto byl určen z několika profilů napříč shlukem Au nanočástic. Výsledná hodnota byla opět určena jako průměr všech změřených profilů. Tento postup je systematicky zaznamenán na obr. 3.5.

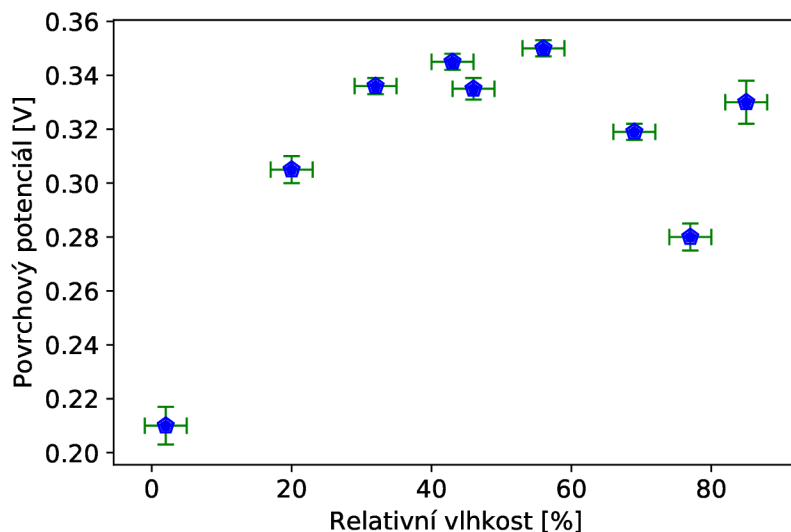
Měření za různé vlhkosti potvrdilo, že naměřený kontaktní potenciálový rozdíl je závislý na vzdušné vlhkosti. Měření při nižší vlhkosti vykazuje vyšší kontrast než při vysoké vlhkosti (viz obr. 3.6). Ke stejnému výsledku došli i Sugimura a kol. při měření na křemíkových p-n strukturách, kteří tento jev připisují stínění potenciálu vlivem vody adsorbované na povrchu [15].

Dále analýzou potenciálu germaniového substrátu a potenciálového rozdílu mezi ním a Au nanočásticemi bylo ukázáno, že také naměřené absolutní hodnoty potenciálu se pro různé vzdušné vlhkosti liší (graf na obr. 3.7). Potenciálové rozdíly však zůstávají při měnění se vlhkosti stejné (graf na obr. 3.8).

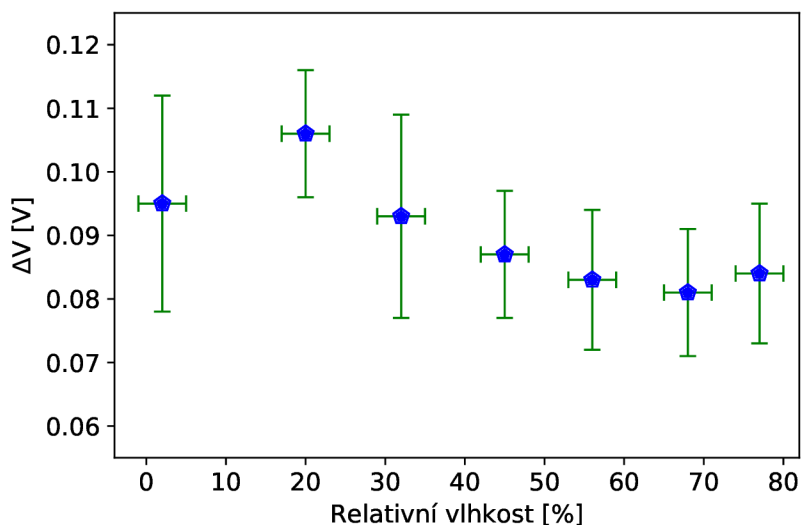
Výsledky z tohoto modelového experimentu lze využít při budoucích měřeních. Pro dosažení vyššího kontrastu je vhodné provádět měření za snížené vlhkosti. Pro dosažení nižší vlhkosti je však třeba instalace enviromentální komory, která omezuje možnost ovlivňovat vzorek při měření přidáním dalších zařízení, kontaktů, vodičů. Z tohoto důvodu je velmi důležitý i výsledek z grafu na obr. 3.8, který ukazuje, že rozdíly potenciálu je možné měřit i za atmosférické vlhkosti bez použití enviromentální komory.

Později bylo pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) zjištěno, že nanodráť může být po ukončení růstu pokrytý zlatem celý a nanočástice na konci nemusí zůstat (obr. 3.9). Tento výsledek koresponduje s KPFM měřením, kde žádná nanočástice na konci není vidět. Malé nanočástice pokrývající nanodráť nelze za těchto podmínek pomocí KPFM detekovat. Důvodem je stínění způsobené vzdušnou vlhkostí a také efekt

### 3.4. EXPERIMENT 2 – KPFM MĚŘENÍ ZA RŮZNÉ VZDUŠNÉ VLKOSTI



**Obr. 3.7:** Povrchový potenciál germaniového substrátu je ovlivněn vzdušnou vlhkostí. Nejistota měření v ose  $x$  je odhad nejistoty přístroje měřícího vlhkost, v ose  $y$  je určena jako směrodatná odchylka povrchového potenciálu ve vybrané průměrované oblasti.

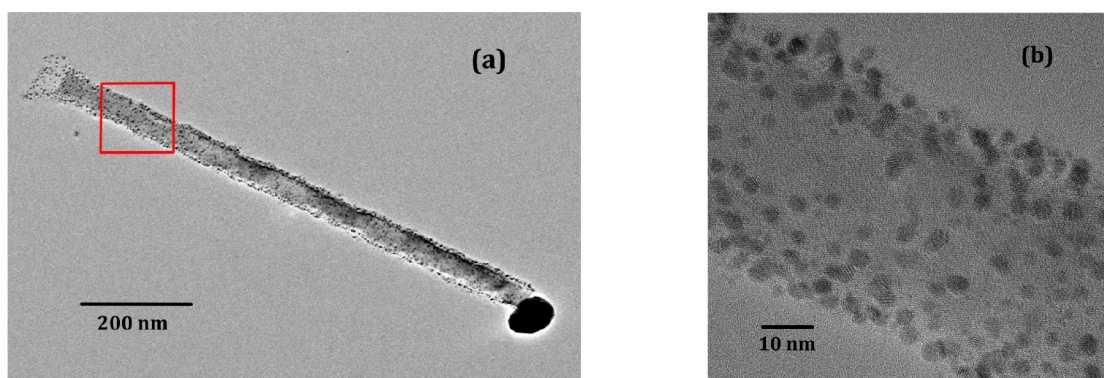


**Obr. 3.8:** Závislost rozdílu povrchového potenciálu Au nanočástic od substrátu na vzdušné vlhkosti. Potenciálové rozdíly na vzdušné vlhkosti příliš nezávisí. Nejistota měření v ose  $x$  je odhad nejistoty přístroje měřícího vlhkost, v ose  $y$  je určena ze statistického zpracování několika měření.

průměrování, kdy se do elektrostatické interakce zapojuje celý hrot, jehož poloměr křivosti na konci je cca 35 nm, a na potenciál v bodě má vliv i jeho okolí.

Více experimentů se však za účelem této bakalářské práce nepodařilo provést. Důvodem byl přesun růstu nanodrátu do nové aparatury v laboratořích CEITEC, kde se bohužel zatím nepodařilo zopakovat podmínky pro růst, které byly nastaveny v předchozí aparatuře.

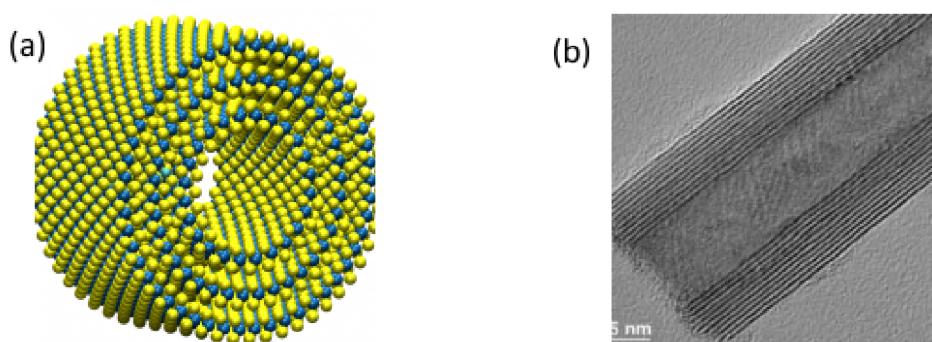
### 3.4. EXPERIMENT 2 – KPFM MĚŘENÍ ZA RŮZNÉ VZDUŠNÉ VLKOSTI



**Obr. 3.9:** (a) TEM obrázek germaniového nanodrátu, (b) detail červeně vyznačené oblasti, kde jsou vidět zlaté nanočástice i na stěnách nanodrátu. Autor: Ing. Lukáš Kachtík.

## 4. KPFM měření na $WS_2$ nanotrubicích

Nanotrubičky z dichalkogenidů kovů jsou další velmi slibné nanostruktury s možným využitím v oblastech elektroniky, sensoriky i elektrochemie nebo fotokatalýzy. Jedním z takových materiálů je právě sulfid wolframičitý ( $WS_2$ ), který je schopen tvořit trubicovité vrstevnaté struktury, ve kterých se střídají vrstvy síry a vrstvy wolframu S-W-S (obr. 4.1). Výhodou takto uspořádaných struktur je, že jejich povrch je uzavřený, a tím je výrazně omezena přítomnost defektů a nevykompenzovaných vazeb oproti trojrozměrným krystalům [2].



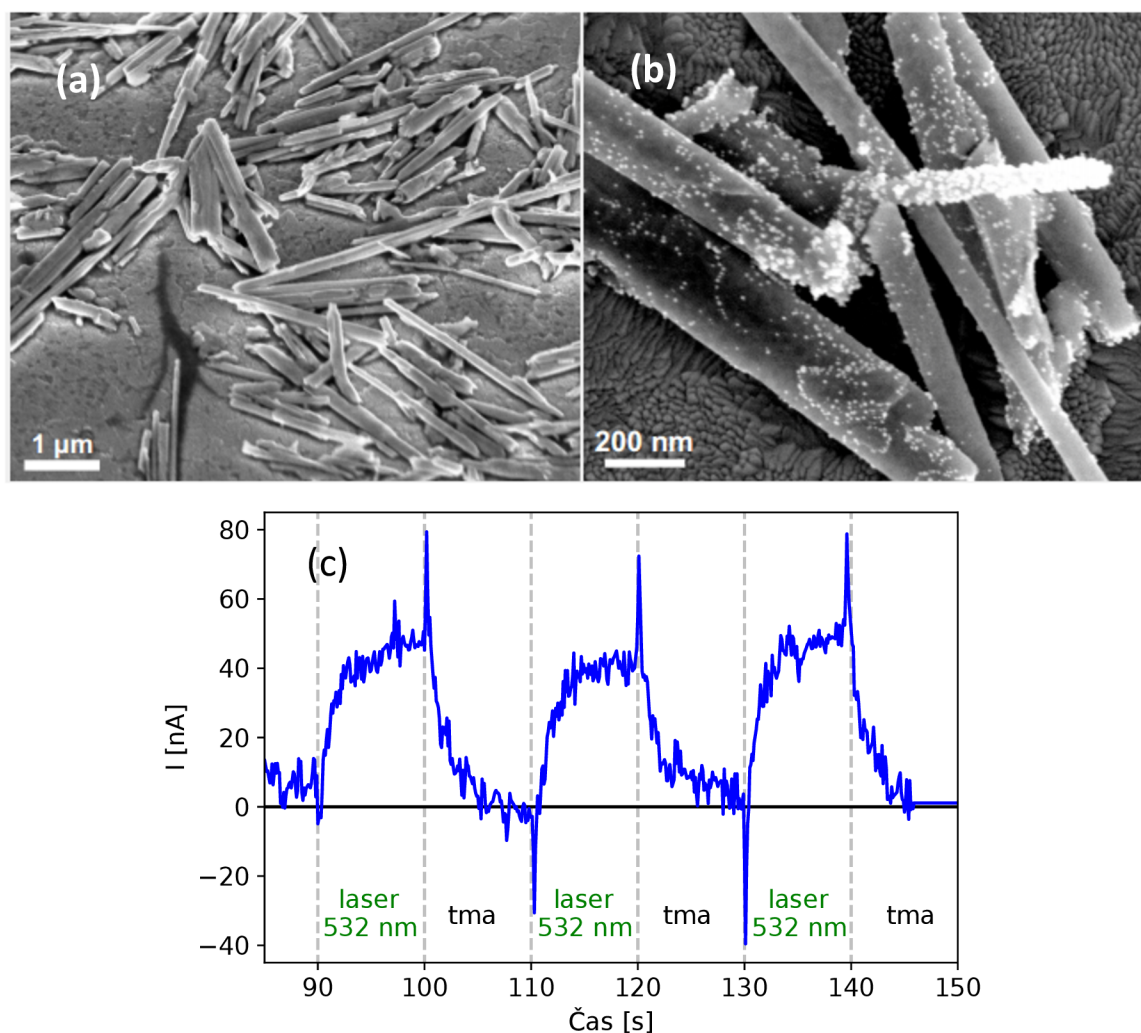
**Obr. 4.1:** (a) Model struktury  $WS_2$  nanotrubičky – žluté atomy značí síru a modré wolfram. (b) Obrázek z transmisního elektronového mikroskopu, na kterém je reálně vidět vrstevnatá struktura. Převzato z [16].

Pro aplikace  $WS_2$  nanotrubic v elektrochemii, fotokatalýze nebo solárních článcích je třeba důkladně porozumět dějům probíhajícím při interakci nanotrubičky se světlem. Již bylo zkoumáno potenciální využití  $WS_2$  nanotrubic jako fotodetektorů, jelikož u nich dochází ke zvýšení fotovodivosti při osvětlení specifickým světlem [2]. Nanotrubičky lze pokrýt zlatými nanočásticemi, což způsobí změnu fotoelektrických vlastností, zejména v důsledku plazmonů ve zlatě, tj. kolektivních oscilací vodivostních elektronů (viz kap. 3.2). K pokrytí nanotrubic zlatými částicemi lze použít metodu vyvinutou A. Y. Polyakovem a kol. [17].

Na další možné využití těchto nanotrubic poukazuje práce F. Ligmajera a kol. [18], kde byly zkoumány elektrochemické vlastnosti ITO elektrody (*Indium Tin Oxide* – průhledný materiál skládající se z prvků india, cínu a kyslíku), modifikované pomocí  $WS_2$  nanotrubic, popř. pomocí nanotrubic se zlatými nanočásticemi (viz obr. 4.2). V jejich experimentu studovali efekt rezonance povrchových plazmonů na elektrochemické děje a došli k závěru, že při osvětlení elektrody došlo ke zvýšení proudu tekoucího elektrodou, přičemž tento proces byl opakovatelný (obr. 4.2).

Studium laserem nasvícených nanotrubic pomocí KPFM již bylo experimentálně vyzkoušeno, tento experiment je popsán v článku, jehož autorem je H. Yoo a kol. [19]: Na  $TiO_2$  nanotrubicích měřili změny potenciálu při nasvícení světlem o různých vlnových délkách. Také používali i nanotrubičky pokryté zlatými nanočásticemi. Nasvícení nanotrubic UV světlem o vlnové délce 365 nm způsobilo výrazné změny v povrchovém potenciálu demonstrované na obr. 4.3.

#### 4.1. EXPERIMENT 3 – KPFM MĚŘENÍ LASEREM NASVÍCENÝCH WS<sub>2</sub> NANOTRUBIC



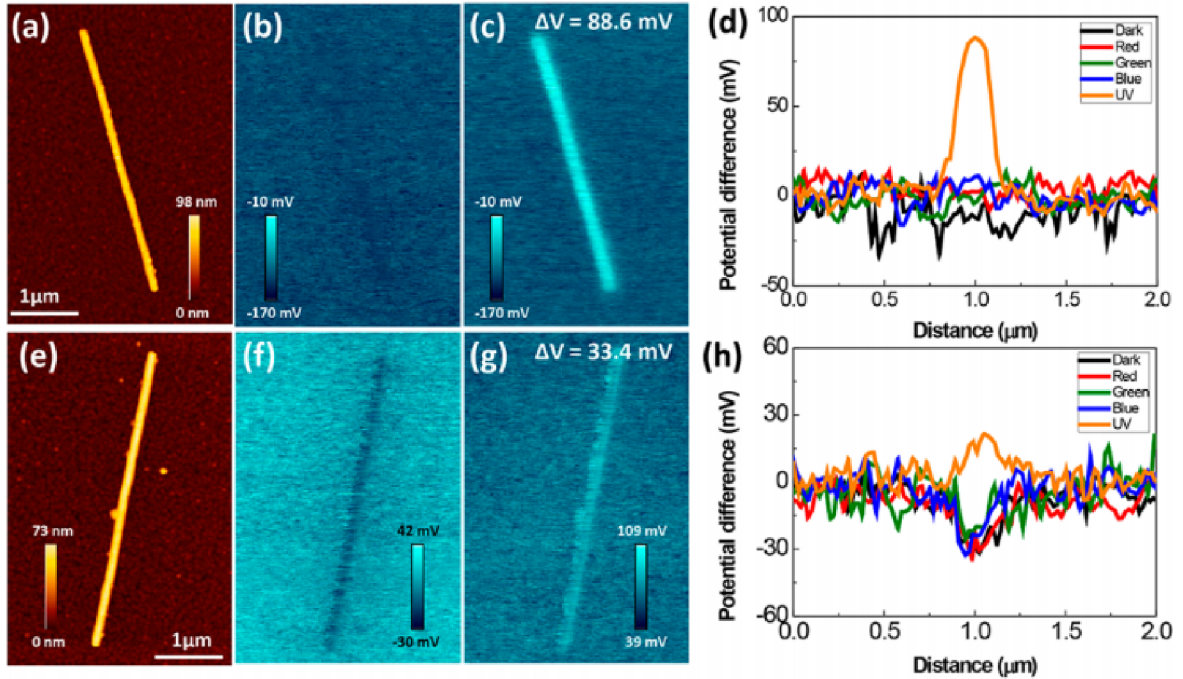
**Obr. 4.2:** SEM obrázek (a) čistých WS<sub>2</sub> nanotrubic a (b) WS<sub>2</sub> nanotrubic pokrytých zlatými nanočásticemi používaných při experimentu Ing. F. Ligmajera. (c) Výsledek jejich práce demonstruje, že při nasvícení elektrody s WS<sub>2</sub> nanotrubicemi modifikovanými zlatem dochází ke změnám proudu tekoucího elektrodou. Převzato a upraveno z [18].

### 4.1. Experiment 3 – Měření povrchového potenciálu WS<sub>2</sub> nanotrubic nasvícených laserem

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, KPFM měření na laserem nasvícených nanotrubicích již bylo provedeno jihokorejskou skupinou [19]. Jejich měření na TiO<sub>2</sub> nanotrubicích ukázalo, že po nasvícení nanotrubic vhodným světlem dochází k výrazným změnám povrchového potenciálu (obr. 4.3). Také již byly demonstrovány experimenty ing. F. Ligmajera a kol., kteří se na Ústavu fyzikálního inženýrství zabývají elektrochemickými reakcemi probíhajícími na elektrodě využívající WS<sub>2</sub> nanotrubic, také při nasvícení laserem (obr. 4.2, [18]). Z tohoto důvodu byl proveden následující experiment – KPFM měření na laserem nasvícených WS<sub>2</sub> nanotrubicích, který by mohl pomoci objasnit základní fyzikální principy jevů a reakcí probíhající na WS<sub>2</sub> nanotrubicích.



#### 4.1. EXPERIMENT 3 – KPFM MĚŘENÍ LASEREM NASVÍCENÝCH WS<sub>2</sub> NANOTRUBIC

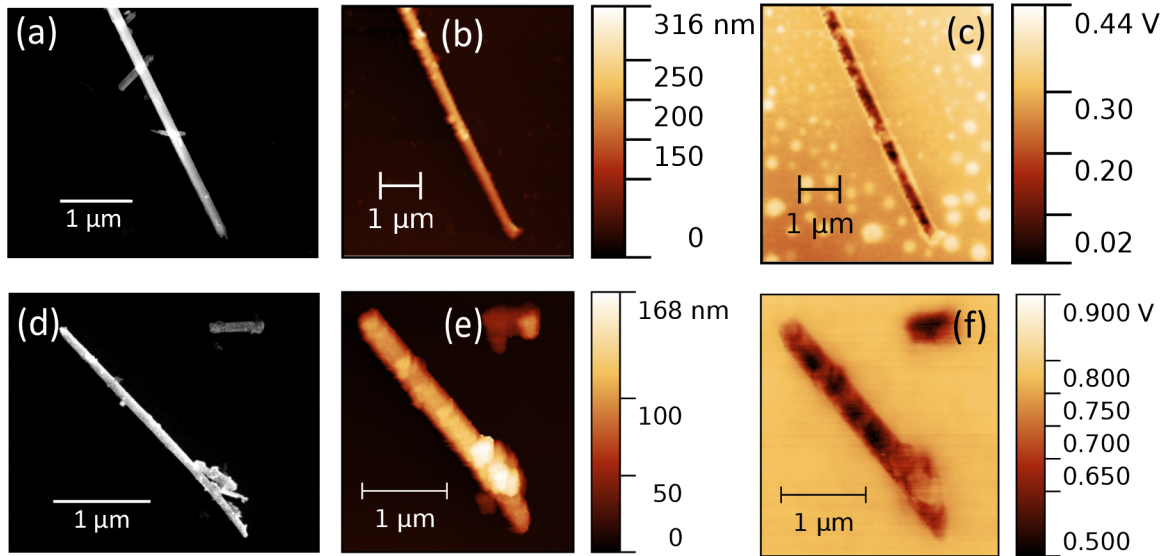


**Obr. 4.3:** Experiment, jehož autorem je H. Yoo a kol.: KPFM měření na čistých TiO<sub>2</sub> nanotrubicích (nahore) a na zlatem pokrytých TiO<sub>2</sub> nanotrubicích (dole). (a,e) Obrázek topografie, (b,f) KPFM obrázek bez osvětlení, (c,g) KPFM obrázek při nasvícení UV světlem s vlnovou délkou 365 nm. Při osvětlení dochází u čistých nanotrubic k zvětšení potenciálového rozdílu a u nanotrubic se zlatými nanočásticemi dokonce i k inverzi potenciálů substrátu a nanotrubice. (d,h) Profil potenciálu napříč nanotrubicí pro různé nasvícení. Převzato z [19].

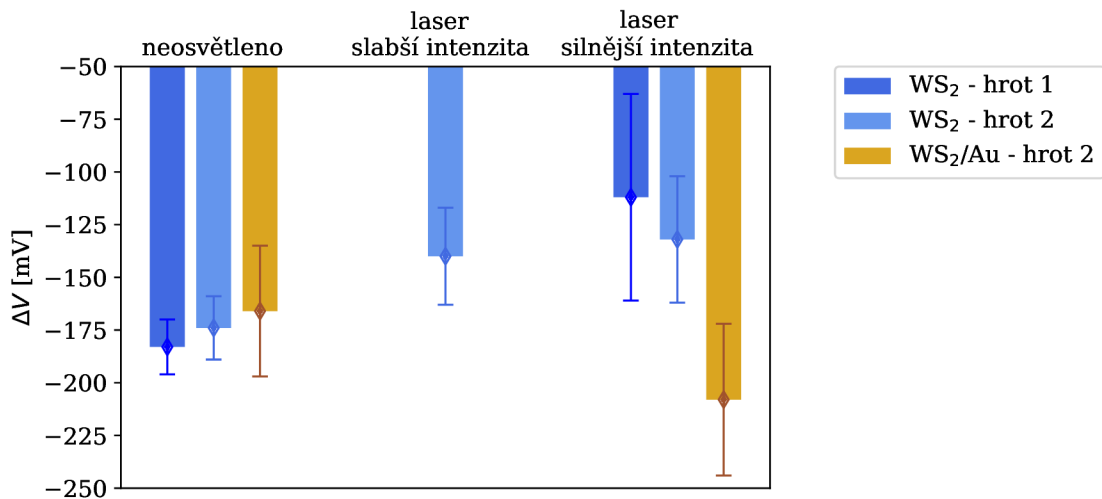
KPFM měření povrchového potenciálu bylo provedeno na dvou křemíkových vzorcích, kde na jednom byly nanoseny čisté WS<sub>2</sub> nanotrubice a na druhém WS<sub>2</sub> nanotrubice se zlatými nanočásticemi. Poloměr měřených nanotrubic se pohyboval mezi 100 a 200 nm. Měření probíhalo na vzduchu za standardní atmosférické vlhkosti (45%). Na každém vzorku byla vybrána jedna samostatná nanotrubice, která byla měřena nejdříve bez osvětlení a poté nasvícená laserem o vlnové délce 532 nm. Pro první vzorek čistých nanotrubic bylo měření provedeno 2x, s různými hroty, u jednoho hrotu byl určen povrchový potenciál pro dvě různé intenzity laseru. Vzorek se zlatem modifikovanými nanotrubicemi byl změřen jednou bez osvětlení a jednou nasvícený laserem.

Měřené WS<sub>2</sub> nanotrubice jsou ukázány na obr. 4.4. Oba typy nanotrubic vykazují vždy pokles povrchového potenciálu oproti křemíkovému substrátu, velikost tohoto poklesu je zaznamenána v grafu na obr. 4.5, přičemž velikost potenciálových poklesů byla vyhodnocena způsobem popsáním v kap. 3.4 – z profilů napříč nanotrubicí. Z výsledků v grafu 4.5 je vidět, že při nasvícení čistých nanotrubic dochází ke zmenšení poklesu potenciálu, zatímco při nasvícení nanotrubic se zlatými nanočásticemi dochází ke zvětšení poklesu potenciálu (modré sloupce vs. zlaté). Graf také indikuje, že různá intenzita světla nemění velikost potenciálového poklesu (světle modré sloupce). Pro přesnější a relevantnější analýzu bude potřeba provést ještě více experimentů na více nanotrubicích pro více různých osvětlení, aby mělo měření dostatečnou statistickou významnost.

#### 4.1. EXPERIMENT 3 – KPFM MĚŘENÍ LASEREM NASVÍCENÝCH WS<sub>2</sub> NANOTRUBIC



**Obr. 4.4:** Ukázka měřených WS<sub>2</sub> nanotrubic – (a-c) čistých, (d-f) se zlatými nanočásticemi. (a,d) SEM obrázek, (b,e) topografie a (c,f) povrchový potenciál změřený při nasvícení laserem. Změřený povrchový potenciál nanotrubic je vždy nižší než povrchový potenciál substrátu, při nasvícení se mění velikost tohoto poklesu. U obrázku (a) se jedná o jinou nanotrubicu než byla ve skutečnosti měřena. Autoři SEM obrázků: (a) Ing. Lukáš Kachtík, (d) Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.



**Obr. 4.5:** Změny povrchového potenciálu WS<sub>2</sub> nanotrubic při nasvícení 532 nm laserem. Nanotrubice bez zlata (modrá, obr. 4.4 a-c) byly měřeny dvěma hroty (první byl při měření poškozen). Při nasvícení laserem u nich došlo ke zmenšení potenciálového rozdílu oproti substrátu, zatímco u nanotrubic se zlatem (zlatá, obr. 4.4 d-f) došlo ke zvětšení potenciálového rozdílu. Záporné hodnoty indikují pokles potenciálu oproti křemíkovému substrátu.

## 4.2. Interpretace výsledků

První jednoduchý, ale velmi pozitivní výsledek je, že v podmínkách na Ústavu fyzikálního inženýrství lze měřit změny povrchového potenciálu nanostruktur indukované světlem. Je tedy možné této metody v budoucnu využít pro zkoumání interakce světla a látky v dalších nanostrukturách.

Druhý výsledek, již specifitější, se týká změn povrchového potenciálu. Jako vysvětlení těchto změn se nabízí přesun elektronů mezi nanotrubicí a substrátem nebo mezi nanotrubicí a zlatými nanočásticemi. Protože změřený povrchový potenciál je vlastně roven napětí přikládanému na hrot (viz kap. 2.2), je možné přesun elektronů odhadnout na základě působících elektrostatických sil. Pokud dojde vlivem světla k přesunu elektronů z čisté  $\text{WS}_2$  nanotrubice do substrátu, vzniklé díry v nanotrubici vytvoří kladný náboj působící při měření na hrot elektrostatickou silou. Tato síla je kompenzována přiložením vyššího napětí na hrot, tj. výsledný změřený povrchový potenciál je vyšší. Jak již bylo ukázáno v grafu na obr. 4.5, potenciálový pokles čistých  $\text{WS}_2$  nanotrubic oproti substrátu se při nasvícení zmenšuje, což odpovídá celkovému vyššímu (kladnému) povrchovému potenciálu, výsledek tedy odpovídá možnému přechodu elektronů z nanotrubice do substrátu. Naopak při nasvícení nanotrubic se zlatými nanočásticemi se potenciálový pokles zvětšuje, tj. absolutní hodnota změřeného potenciálu je nižší. To při využití stejné úvahy odpovídá přechodu elektronu z nanotrubice do zlaté nanočástice na povrchu, kde se vytvoří záporný náboj, v důsledku něhož je pro kompenzaci elektrostatických sil na hrot přiloženo nižší kladné napětí, což odpovídá nižšímu naměřenému potenciálu. Vysvětlení potenciálových změn pomocí přesunu elektronů bylo prezentováno i v článku o  $\text{TiO}_2$  nanotrubicích [19], kde došli ke stejnému výsledku.

## 5. Závěr

Prvním cílem této práce bylo zvládnout samostatnou práci s mikroskopem, porozumět Kelvinově silové mikroskopii a aplikovat ji na analýzu germaniových nanodrátů a WS<sub>2</sub> nanotrubic. Hned při prvních KPFM měřeních na germaniových nanodráttech se objevila první otázka k zodpovězení – při růstu nanodrátů se využívá zlaté nanočástice jako katalyzátoru, která obvykle na konci nanodrátu zůstane. Tato nanočástice by měla jít pomocí KPFM detekovat (protože se jedná o jiný materiál s jinou výstupní prací), avšak na KPFM obrázku nebyla vidět (viz obr. 3.3). Z tohoto důvodu byl proveden další experiment pro ověření detekce zlatých nanočástic. Pomocí KPFM byl proměřen vzorek se zlatými nanočásticemi a germaniovými krystaly na germaniovém substrátu a ukázalo se, že zlaté nanočástice lze na germaniu pomocí KPFM detekovat (viz obr. 3.4) – povrchový potenciál analyzovaného shluku nanočástic byl za atmosférické vlhkosti o  $(87 \pm 10)$  mV nižší. Také byla ověřena relevantnost KPFM metody v atmosférických podmínkách pomocí měření povrchového potenciálu za různých vzdušných vlhkostí. Vzdušná vlhkost poměrně výrazně ovlivňuje absolutní změřené hodnoty povrchového potenciálu, avšak potenciálové rozdíly zlatých nanočástic oproti germaniovému substrátu se s měnění se vlhkostí příliš neliší (viz grafy na obr. 3.7, 3.8). To je důležitý výsledek, protože je možné pro určení potenciálových rozdílů provádět měření za atmosférické vlhkosti. Měření za snížené vlhkosti totiž vyžaduje instalaci enviromentální komory, která v aktuální konfiguraci znemožňuje zapojení dalších zařízení do experimentu, např. laseru využívaného v dalším pokusu s WS<sub>2</sub> nanotrubicemi. Problém s detekcí zlatých nanočástic na germaniovém nanodrátu byl nakonec objasněn pomocí transmisní elektronové mikroskopie – ukázalo se, že nanodrát je celý pokrytý malými zlatými nanočásticemi (viz obr. 3.9), které není možné vlivem efektu průměrování pomocí KPFM jednotlivě detekovat.

Druhá část experimentu byla věnována WSX<sub>2</sub> nanotrubicím a navazuje na elektrochemické experimenty Ing. F. Ligmajera [18]. Pomocí KPFM byly měřeny změny jejich povrchového potenciálu při nasvícení 532-nm laserem, přičemž byly analyzovány nanotrubicce čisté a nanotrubicce pokryté zlatými nanočásticemi. Experiment ukázal, že změny povrchového potenciálu indukované laserovým svazkem lze měřit, navíc u čistých nanotrubic dochází k nárůstu, zatímco u nanotrubic s Au nanočásticemi k poklesu povrchového potenciálu (viz graf na obr. 4.5). To by mohlo být u čistých nanotrubic způsobeno přechodem elektronů z nanotrubicce do substrátu resp. z nanotrubicce do Au nanočástice u nanotrubic se zlatem. Ke stejnému závěru došel i H. Yoo a kol. v obdobném experimentu s TiO<sub>2</sub> nanotrubicemi [19].

V práci se také objevuje zmínka o měření koncentrace dopantů pomocí KPFM, což byl jeden z plánovaných dílčích experimentů. K tomuto experimentu bohužel nedošlo, protože se nepodařilo získat nakontaktované nanodráty. Právě kontaktování bylo obsahem jiné bakalářské práce, jehož autorovi se bohužel nepodařilo vhodné nanodráty nakontaktovat. Naopak experiment s WS<sub>2</sub> nanotrubicemi byl realizován v závěru semestru namísto měření koncentrace dopantů a ukázal zajímavé první výsledky. Pro podrobnější analýzu a relevantnější výsledky však bude potřeba ještě provést více experimentů pro více nanotrubic, případně na různých substrátech nebo pro různé vlnové délky světla.

# Literatura

- [1] APPENZELLER, J.; KNOCH, J.; BJORK, M. T.; a kol.: Toward nanowire electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ročník 55, č. 11, 2008: s. 2827–2845, ISSN 0018-9383.
- [2] ZHANG, C.; WANG, S.; YANG, L.; a kol.: High-performance photodetectors for visible and near-infrared lights based on individual WS2 nanotubes. *Applied Physics Letters*, ročník 100, č. 24, 2012: s. 243101, ISSN 0003-6951.
- [3] RAGMIR, N. S.; YANG, Y.; ZACHARIAS, M.: Nanowire-based sensors. *Small*, ročník 6, č. 16, 2010: s. 1705–1722, ISSN 1613-6829.
- [4] ZHANG, G.-J.; NING, Y.: Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: A review. *Analytica Chimica Acta*, ročník 749, 2012: s. 1 – 15, ISSN 0003-2670.
- [5] SADEWASSER, S.; GLATZEL, T.: *Kelvin probe force microscopy*. New York: Springer-Verlag, první vydání, 2012, ISBN 978-3-642-22566-6, 331 s.
- [6] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C.: Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, ročník 56, Mar 1986: s. 930–933, ISSN 0031-9007.
- [7] NONNENMACHER, M.; O'BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K.: Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, ročník 58, č. 25, 1991: s. 2921–2923, ISSN 0003-6951.
- [8] MIRONOV, V. L.: *Fundamentals of scanning probe microscopy*. Nizhniy Novgorod: The Russian Academy of Sciences, první vydání, 2004, 97 s.
- [9] MELITZ, W.; SHEN, J.; KUMMEL, A. C.; a kol.: Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, ročník 66, č. 1, 2011: s. 1 – 27, ISSN 0167-5729.
- [10] SADEWASSER, S.; LUX-STEINER, M. C.: Correct height measurement in noncontact atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, ročník 91, 2003: s. 266101, ISSN 0031-9007.
- [11] FAN, Z.; RUEBUSCH, D. J.; RATHORE, A. A.; a kol.: Challenges and prospects of nanopillar-based solar cells. *Nano Research*, ročník 2, č. 11, 2009: s. 829–843, ISSN 1998-0000.
- [12] WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C.: Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, ročník 4, č. 5, 1964: s. 89–90, ISSN 0003-6951.
- [13] KITTEL, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, první vydání, 1985, 598 s.
- [14] KOREN, E.; ROSENWAKS, Y.; ALLEN, J. E.; a kol.: Nonuniform doping distribution along silicon nanowires measured by Kelvin probe force microscopy and scanning photocurrent microscopy. *Applied Physics Letters*, ročník 95, č. 9, 2009: s. 092105, ISSN 0003-6951.

- [15] SUGIMURA, H.; ISHIDA, Y.; HAYASHI, K.; a kol.: Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, ročník 80, č. 8, 2002: s. 1459–1461, ISSN 0003-6951.
- [16] TENNE, R.: *Prof. Reshef Tenne – Early years of research* [online]. Weizmann institute of science. [Cit. 23.4.2017], dostupné z: <https://www.weizmann.ac.il/materials/tenne/early-years-research>.
- [17] POLYAKOV, A. Y.; YADGAROV, L.; POPOVITZ-BIRO, R.; a kol.: Decoration of WS<sub>2</sub> Nanotubes and Fullerene-Like MoS<sub>2</sub> with Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ročník 118, č. 4, 2014: s. 2161–2169, ISSN 1932-7447.
- [18] LIGMAJER, F.; KEJÍK, L.; DAŇHEL, A.; a kol.: Tungsten disulfide nanotubes decorated with gold nanoparticles as plasmonically-active electrochemical electrodes. *META'16, the 7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Malaga – Spain, červenec 2016*: s. 1714–1715, ISSN 2429-1390.
- [19] YOO, H.; BAE, C.; YANG, Y.; a kol.: Spatial Charge Separation in Asymmetric Structure of Au Nanoparticle on TiO<sub>2</sub> Nanotube by Light-Induced Surface Potential Imaging. *Nano Letters*, ročník 14, č. 8, 2014: s. 4413–4417, ISSN 1530-6984.

# Seznam použitých zkratek

AM	<i>Amplitude Modulation</i> Režim modulované amplitudy
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> Mikroskopie atomárních sil
CEITEC	<i>Central European Institute of Technology</i> Středoevropský technologický institut
CPD	<i>Contact Potential Difference</i> Kontaktní potenciálový rozdíl
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> Chemická depozice z plynné fáze
FM	<i>Frequency Modulation</i> Režim modulované frekvence
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> Průhledný materiál z india, cínu a kyslíku
KPFM	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i> Kelvinova silová mikroskopie
PLL	<i>Phase Locked Loop</i> Fázový závěs
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> Rastrovací elektronová mikroskopie
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i> Rastrovací sondová mikroskopie
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> Rastrovací tunelovací mikroskopie
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> Transmisní elektronová mikroskopie
VLS	<i>Vapor-liquid-solid</i> Pára – kapalina – pevná látka