

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

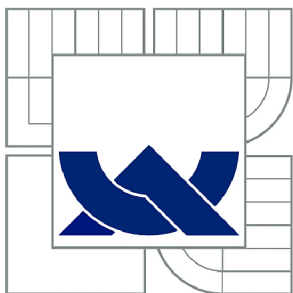
PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV MOS₂

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RENÁTA TOMKOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV MOS₂

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MOS₂ THIN FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RENÁTA TOMKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠ, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Renáta Tomková

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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:

Příprava a charakterizace tenkých vrstev MoS₂

v anglickém jazyce:

Preparation and characterization of MoS₂ thin films

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Výzkum v oblasti 2D struktur se poslední dobou čím dál tím více zaměřuje na studium nových vlastností, které jsou dosaženy kombinací grafenu s dalšími materiály jako topologické izolátory (př. BiSe, BiSb) nebo polovodiče jako MoS₂ nebo BN. Je tedy třeba věnovat pozornost nejen modifikacím příprav grafenu, ale i přípravě zmíněných materiálů. Cílem bakalářské práce bude připravit a charakterizovat vzorky materiálu MoS₂, které by mohly dále sloužit pro přípravu heterostruktur.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedení rešerše, stručný popis polovodičů a topologických izolátorů, podrobnější popis MoS₂ a jeho vlastností.
2. Příprava 2D vrstev MoS₂ a jejich charakterizace.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o topologických izolátorech, které jsou popisovány pomocí kvantového spinového Hallova jevu, dále o polovodičích, kde je vysvětlena pásová struktura v polovodičích a podrobněji zmíněn unipolární tranzistor MOSFET. V práci jsou zmíněny především 2D materiály a to zejména o MoS₂. Téma se zaměřuje na jeho strukturu, elektrické vlastnosti, využití a přípravu pomocí mikromechanické exfoliace. V poslední kapitole této práce je popsána jak příprava struktur MoS₂, tak jejich analýza. Strukturální vlastnosti tohoto materiálu byly měřeny metodou AFM a Ramanovou spektroskopií. V experimentální části jsou názorné fotografie MoS₂ pořízené z optického mikroskopu a prostorové mapy struktury vytvořené metodou AFM.

KLÍČOVÁ SLOVA

MoS₂, polovodiče, topologické izolátory, 2D struktury, exfoliace, Ramanova spektroskopie

ABSTRACT

This thesis deals with topological insulators, which are described by the quantum spin Hall effect, as well as on semiconductors, where the band structure of semiconductors and more specifically mentioned unipolar transistor MOSFET is explained. There are also mentioned primarily 2D materials and in particular of MoS₂. Topic focuses on its structure, the electric properties, the use and preparation by using micromechanical exfoliation. In the last chapter it is described how to prepare MoS₂ structures and their analysis. Structural properties of this material were measured by the AFM and Raman spectroscopy. The experimental part there are illustrative photograph of MoS₂ taken with an optical microscope and spatial structures created by AFM.

KEYWORDS

MoS₂, semiconductors, topological insulators, 2D structures, exfoliation, Raman spectroscopy.

TOMKOVÁ, Renáta *Příprava a charakterizace tenkých vrstev MoS₂*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 40 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Bartoš , Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Příprava a charakterizace tenkých vrstev MoS₂“ 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Touto cestou bych chtěla poděkovat Ing. Miroslavu Bartošovi, Ph.D, za vedení mé bakalářské práce, věcné připomínky a odborný dohled. Dále děkuji Ing. Martinu Konečnému za přínosnou pomoc při Ramanově spektroskopii, stejně tak Ing. Radimu Zahradníčkovi za přípravu oplazmovaných substrátů a v neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině za podporu při studiu.

Renáta Tomková

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 1 |
| 1 Topologické izolátory | 3 |
| 1.1 Topologie | 3 |
| 1.2 2D topologický izolátor | 4 |
| 1.3 Vodivost | 5 |
| 1.4 2D materiály | 6 |
| 1.4.1 Grafen | 6 |
| 1.4.2 Silicen | 7 |
| 1.4.3 Germanen | 8 |
| 1.5 První topologický izolátor | 9 |
| 1.6 Příklady topologických izolátorů | 9 |
| 2 Polovodiče | 13 |
| 2.1 Polovodič typu P | 13 |
| 2.2 Polovodič typu N | 14 |
| 2.3 P-N přechod | 14 |
| 2.4 Unipolární tranzistor (FET, field-effect tranzistor) | 16 |
| 2.4.1 Tranzistor MOSFET (metal-oxid-semiconductor FET) | 16 |
| 3 Vlastnosti MoS₂ | 19 |
| 3.1 MoS ₂ | 19 |
| 3.2 Krystalická struktura MoS ₂ | 19 |
| 3.3 Zakázaný pás MoS ₂ a jeho možnosti | 19 |
| 3.4 Elektrická vodivost | 20 |
| 3.5 Ramanova spektroskopie MoS ₂ | 20 |
| 3.6 Příprava vrstev MoS ₂ | 21 |
| 3.7 Využití | 23 |
| 4 Příprava struktur MoS₂ | 25 |
| 4.1 Úvod | 25 |
| 4.2 Exfoliace MoS ₂ | 25 |
| 4.2.1 Mikromechanická exfoliace MoS ₂ | 25 |
| 4.2.2 Mikromechanická exfoliace MoS ₂ na modifikovaném substrátu | 25 |
| 4.3 MoS ₂ v optickém mikroskopu | 26 |
| 4.4 MoS ₂ měření AFM | 27 |
| 4.4.1 AFM | 27 |
| 4.4.2 MoS ₂ měřené metodou AFM | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.5 | 2D struktura MoS ₂ | 30 |
| 4.6 | MoS ₂ na modifikovaném substrátu | 32 |
| 4.7 | Ramanova spektroskopie MoS ₂ | 34 |
| 4.7.1 | Ramanova spektroskopie | 34 |
| 4.7.2 | Analýza MoS ₂ | 35 |
| 4.8 | Závěr | 36 |

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Literatura | | 39 |
|-------------------|--|-----------|

ÚVOD

2D struktury se ve velkém množství začaly připravovat po klíčovém objevu grafenu roku 2004, který byl o pár let později oceněn Nobelovou cenou. Využití těchto struktur je slibné především v mikroelektronice v polovodičových součástkách, proto se začaly zkoumat a vytvářet další 2D struktury jako silicen nebo germanen, které mohou nabídnout i jinak zajímavé vlastnosti oproti grafenu.

V této práci se podrobněji zmiňuje molybdendisulfan (MoS_2). Oproti předchozím 2D materiálům se liší tím, že se skládá ze dvou prvků (molybden a síra), zatímco grafen (uhlík), silicen (křemík) a germanen (germanium) jsou tvořeny pouze jedním prvkem. Touto skutečností může být ovlivněna komplikovanost přípravy 2D struktur z MoS_2 .

První kapitola v teoretické části je věnována topologickým izolátorům. Je zde popsáno jejich objevení, blíže vysvětlen princip jak fungují a poté jsou v kapitole okrajově zmíněny 2D struktury konkrétně grafen, silicen a germanen. Následující kapitola se zabývá polovodiči a poté z nich vyrobeným MOSFET tranzistorem. Tento tranzistor s jednou vrstvou MoS_2 je teoreticky popsán v kapitole zabývající se MoS_2 , kde je rovněž zmíněna struktura a vlastnosti tohoto materiálu.

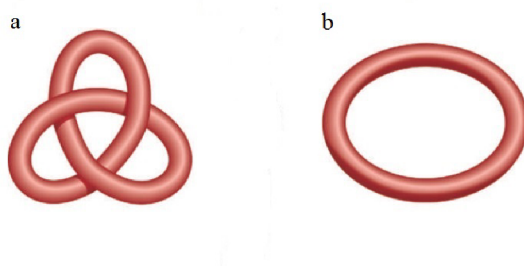
Cílem práce bylo vytvořit 2D strukturu MoS_2 a charakterizovat ji. V experimentální části je popsána příprava pomocí mikromechanické exfoliace, charakterizace struktur s využitím optického mikroskopu a následně metodou AFM. V závěru je zmíněna Ramanova spektroskopie, která slouží také k identifikaci počtu vrstev měřené struktury.

1 TOPOLOGICKÉ IZOLÁTORY

Topologické izolátory jsou materiály, které se vyznačují schopností vést proud po jejich povrchu, zatímco uvnitř svého objemu se chovají jako izolanty. Pohyb elektronů po povrchu je zajišťován povrchovými stavy. Existenci povrchových stavů umožňuje spin-orbitální interakce, vyskytující se u rtuti nebo bismutu (těžké prvky). [1]

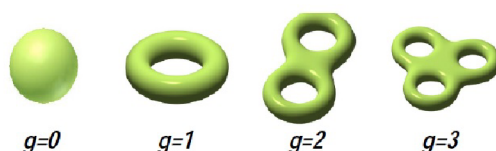
1.1 Topologie

Topologie je odvětví matematiky, studující vlastnosti objektů, které se při deformacích nezmění. Klasickým příkladem je transformace z donutu (kobliha s prázdným středem) na hrnek. Protipříkladem je dvojice uzlu tvaru trojlístku a uzavřená smyčka viz obrázek 1.1. Vytvoříme-li z lana uzlu tvaru trojlístku, není možné, aby se mohl transformovat na uzavřenou smyčku. Nezávisle na tom, jak lano natáhneme nebo překroutíme.



Obr. 1.1: Protipříklad topologie, a) trojlístek, b) uzavřená smyčka. [2]

Topologické útvary můžeme rozdělit do topologických skupin, viz obrázek 1.2.



Obr. 1.2: Příklady topologických útvarů. [3]

Hlavní myšlenkou je zaměřit se na tvar objektů bez přihlídnutí ke geometrickým vlastnostem závislých na křivosti nebo délce.

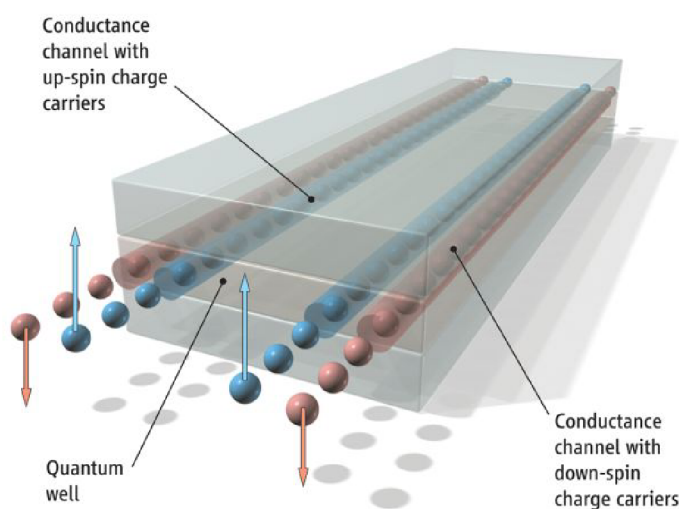
1.2 2D topologický izolátor

Na povrchu topologického izolátoru existují tzv. povrchové stavy. V pásové struktuře se nacházejí v zakázaném pásu. Tyto povrchové stavy vzniknou díky silné spin-orbitální interakci, která pozmění elektronovou strukturu.

Topologické izolátory vznikly díky myšlence, vytvořit kvantový Hallův jev bez přítomnosti magnetického pole.

Kvantový Hallův jev umožní ve 2D materiálu pohyb elektronů po vrstvě. Tento jev vznikne pouze za přítomnosti silného magnetického pole. Máme-li dvě 2D polo-
vodičové vrstvy, mezi kterými jsou umístěny elektrony a celou tuto soustavu vložíme do magnetického pole, začnou tyto elektrony opisovat trajektorii kružnice díky Lorentzově síle, která na ně v tu chvíli působí. Na okraji 2D materiálu není tento pohyb dokončen a vzniknou půlkružnice, které představují „skákový“ pohyb elektronů. Tyto elektrony na rozhraní vytvoří vodivý kanál, kterým může být veden elektrický proud [1].

Topologické izolátory mohou existovat bez magnetického pole, protože spinově-
závislé magnetické pole v kvantovém Hallově jevu je nahrazeno spin-orbitální inter-
akcí tzn., že se jedná o kvantový spinový Hallův jev, který byl představen kolem
roku 2003. [2] Kvantový spinový Hallův jev je kvantový Hallův jev, ve kterém se
objeví jak elektrony se spinem nahoru, tak elektrony se spinem dolů. Tyto elektrony
se vyskytují v povrchových stavech v zakázaném pásu topologického izolátoru. Po-
vrchové stavy mohou vést elektrický proud, tudíž se jedná o vodivý kanál, kterým
se pohybují elektrony dvěma směry, elektrony v jednom směru mají opačný spin,
než elektrony v druhém směru viz obrázek 1.3.



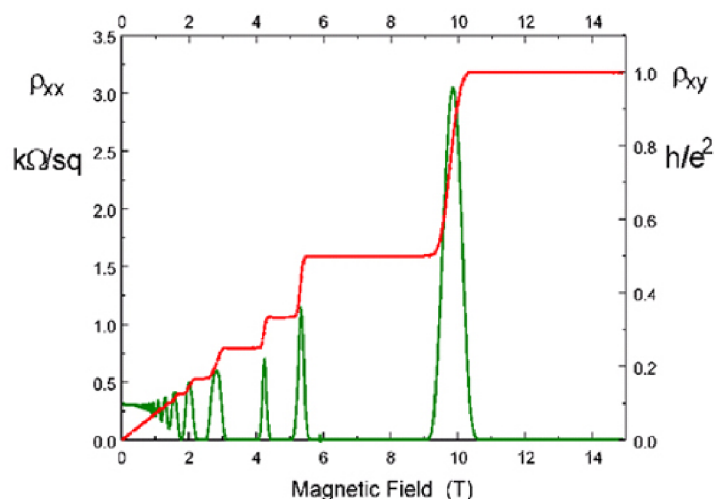
Obr. 1.3: Pohyb elektronů ve vodivém kanálu [4].

Abychom materiál mohli označit za topologický izolátor, musí mít velmi silné spin-orbitální interakce, což bývá výsadou těžkých prvků nebo polovodičů s malým zakázaným pásem. Chování topologických izolátorů bylo zjištěno ve sloučeninách Bi_2Se_3 a Bi_2Te_3 . Tyto materiály mají zakázaný pás větší než 0,1 eV a mají nejjednodušší strukturu povrchových stavů a také díky většímu zakázanému pásu fungují za pokojové teploty. Konkrétně Bi_2Te_3 má zakázaný pás 0,16 eV [5] a Bi_2Se_3 0,3 eV, v obou sloučeninách se nachází těžký kov bismut, zatímco prvky tellur a selen se nacházejí ve skupině chalcogenů.

Topologické izolátory jsou topologicky chráněné, tzn., že jejich tvar může být změněn, ale vlastnosti zůstanou stejné.

1.3 Vodivost

V makroskopickém světě je vodivost exponenciálně závislá na rozměrech materiálu. Se zmenšující délkou materiálu vodivost roste. V mikroskopickém světě je vodivost kvantována viz obrázek 1.4. Představíme si pomalé vzdalování dvou kontaktů od sebe, kdy se v závěru dotýkají pouze atomy materiálů, až se kontakty úplně oddělí, takto se vytvářejí jednotlivé schody v grafu. Vodivost nabývá diskretních hodnot. Vzhledem k tomu, že vodivost se dá vyjádřit převrácenou hodnotou odporu, můžeme definovat tzv. Hallův odpor R_H , který je součástí kvantového Hallova jevu.



Obr. 1.4: Graf kvantové vodivosti. Červená barva znázorňuje kvantování Hallova odporu (schodovitá struktura). Zelená barva vykresluje odpor jen pro určité hodnoty magnetického pole [6].

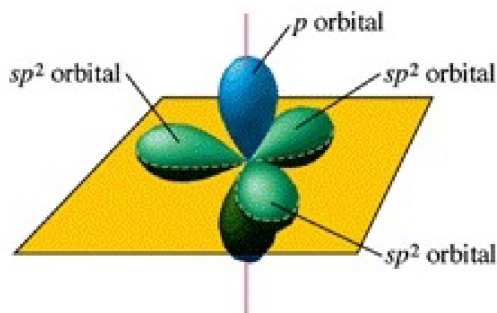
1.4 2D materiály

Velký zájem o výzkum 2D materiálů nastal po roce 2004, kdy se podařila exfoliací získat vrstva grafenu [7]. Tyto materiály mají zpravidla strukturu složenou z atomů, které tvoří šestiúhelníky. Na základě matematických simulací byly grafenu předpovězeny vlastnosti topologických izolátorů, ale díky slabé spin-orbitální interakci tomu tak není [8]. Silicen a germanen jsou z topologického hlediska zajímavější 2D struktury, protože mají silnější spin-orbitální interakci, která umožňuje kvantový spinový Hallův jev [9] [10].

1.4.1 Grafen

Grafen je dvojdimenzionální struktura tvořena uhlíky uspořádanými do seskupení několika šestiúhelníků. Můžeme jej brát jako stavební materiál dalších dvou dimenzí. Pro dimenzi 1D, kdy je srolován do nanotrubic a dimenzi 3D jako několik vrstev (10 a více) naskládaných na sobě [11].

Jednotlivé atomy uhlíku v jedné vrstvě jsou propojeny kovalentními vazbami, zatímco vrstvy jsou mezi sebou vázány slabými Van der Waalsovými silami, které vyhovují přípravě 2D struktur pomocí exfoliace (loupání). Kovalentní vazba činí grafen flexibilním a nejpevnějším materiálem. Uhlík má 4 elektrony, ale díky sp^2 hybridizaci (obrázek 1.5) se pouze 3 podílejí na vytvoření 2D struktury. Čtvrtý elektron má za následek tepelnou vodivost, elektrický náboj a optickou vlastnost - průhlednost. [12]



Obr. 1.5: Sp^2 hybridizace. [13]

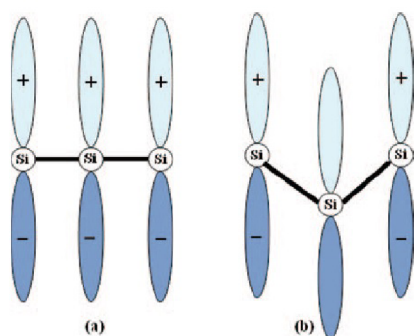
Grafen byl prvním materiálem u kterého se očekávaly vlastnosti topologických izolátorů, ale díky slabé spin-orbitální interakci tomu tak není [8]. Slibnější jsou následující 2D struktury silicen a germanen, protože mají silnější spin-orbitální interakci, která umožňuje kvantový spinový Hallův jev [9] [10].

1.4.2 Silicen

Na počátcích výzkumu silicenu byly většinou teoretické práce, které předpovídaly existenci kvantového spinového Hallova jevu díky silnější spin-orbitální interakci, než má grafen a dále uplatnění v polovodičích. Bylo známo, že atomy křemíku se formují do hexagonální struktury stejně jako u grafenu. [14]

První práce o přípravě silicenu byla publikována skupinou převážně francouzských vědců v roce 2010 [15]. Nejprve deponovali atomy křemíku na substrát stříbra Ag(001) a získali deformovanou hexagonální strukturu. Později tento experiment provedli na substrátu Ag(110), kde se vytvořily nanovlákná o šířce 1,6 nm a délce několika nanometrů. Úspěch byl zaznamenán až při růstu silicenu na substrátu Ag(111) v ultravysokém vakuu. Při experimentu byly dodržovány přísné podmínky, kdy teplota substrátu byla mezi 220 a 250 °C a rychlost depozice křemíku musela být nižší než 0,1 monovrstva za minutu.

Křemík preferuje hybridizaci sp^3 před sp^2 . Obrázek 1.6a ukazuje křemík s hybridizací sp^2 v plošné struktuře stejně jako má grafen, znázorněné vazby mezi molekulami jsou kolmé na rovinu křemíku a díky tomu se utvářejí π vazby s nejbližšími sousedy, které vedou k přirozené vodivosti jedné vrstvy. Nicméně v hybridizované sp^3 struktuře, která je deformovaná (obrázek 1.6b), vazby sousedících atomů míří do opačných směrů, takže π vazby mohou být vytvořeny s větší pravděpodobností s druhým nejbližším sousedícím atomem než s prvním nejbližším. sp^2 hybridizované orbitály se nepatrně dehybridizují do sp^3 orbitalů, což způsobí slabší π vazby v deformované struktuře silicenu a ze stejných důvodů i v germanenu, který je popsán v následující kapitole 1.4.3



Obr. 1.6: a) plošný silicen s sp^2 hybridizací b) deformovaný silicen s sp^3 hybridizací [16].

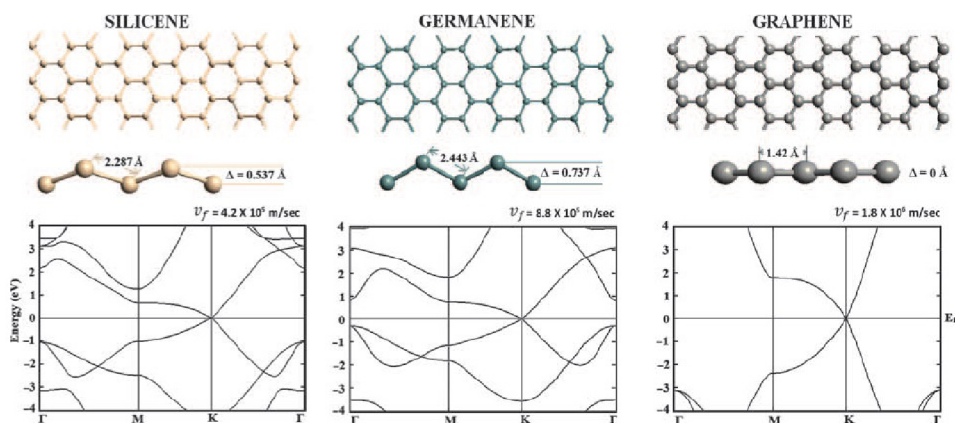
1.4.3 Germanen

Při vytváření jedné vrstvy germania, vědci z Francie použili metodu podobnou pro přípravu silicenu, kdy pomocí ultra vysokého vakua (UHV) a vysokých teplot přidávali jednotlivé atomy pomocí molekulárního svazku na stříbrný substrát. Tento postup se nepodařil duplikovat a místo stříbrného substrátu byl použit zlatý substrát. Stejně jako je známý postup depozice stříbra na křemík, tak existuje depozice zlata na germanium, proto byl vyzkoušen opačný postup a germanium se deponovalo na zlato. [9]

Pomocí tunelového mikroskopu bylo zjištěno, že vznikla vrstva tvořená šestiúhelní-

ky atomů germania. Skupině vědců z Číny se tato depozice podařila na substrátu z platiny. Další utvrzení, že se jedná o 2D materiál, získala francouzská skupina vědců, využitím spektroskopických metod a výpočtů hustotní funkcionální analýzy (DFT) [9].

Struktura germanenu je více deformovaná než u silicenu. Parametr ohybu (deformace) je $0,737 \text{ \AA}$ pro germanen, zatímco u silicenu byla vypočítaná hodnota $0,537 \text{ \AA}$ (viz obrázek 1.7). Co se týká délky vazeb mezi atomy, tak v silicenu a germanenu jsou delší v porovnání s grafenem kvůli většímu rozměru atomů Si a Ge. Zmíníme-li elektronovou strukturu, tak oba materiály jak germanen tak silicen nemají zakázaný pás v bodě K, stejně jako grafen (viz obrázek 1.7).



Obr. 1.7: Struktura a pásová struktura s Fermiho rychlostí pro silicen, germanen a grafen [16].

Dále je na obrázku 1.7 hodnota Fermiho rychlosti, která čím je vyšší, tím je nižší efektivní hmotnost elektronů pohybující se skrz strukturu např. pro grafen je Fermiho rychlost $v_f = 1,8 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ zatímco u germanenu je rovna $v_f = 8,8 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že u grafenu existuje hybridizace sp^2 , je párování mezi nejbližšími

atomy velmi silné a elektrony mohou snadno tunelovat z jednoho atomu do druhého, což vysvětluje vyšší rychlosti elektronů v grafenu v porovnání se silicem nebo germanem [16].

1.5 První topologický izolátor

Prvním topologickým izolátorem, který byl objeven, byla sloučenina $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$. Její neobvyklá pásová struktura byla zjištěna díky ARPES experimentu. [2] ARPES neboli úhlově rozlišitelná fotoemisní spektroskopie, je metoda, při které se osvítl vzorek a fotony s vysokou energií, uvolní elektrony z krystalu. Poté může být pomocí momentu emitovaného elektronu analyzována elektronová struktura povrchu nebo objemu vzorku. Metoda ARPES se začala používat ke stanovení, jak velká část vodivosti je způsobena povrchovými stavy a jak velká část objemovými stavy. Díky této metodě lze experimentálně získat velikost energie, hybnost a spin elektronů, které jsou emitovány z krystalu.

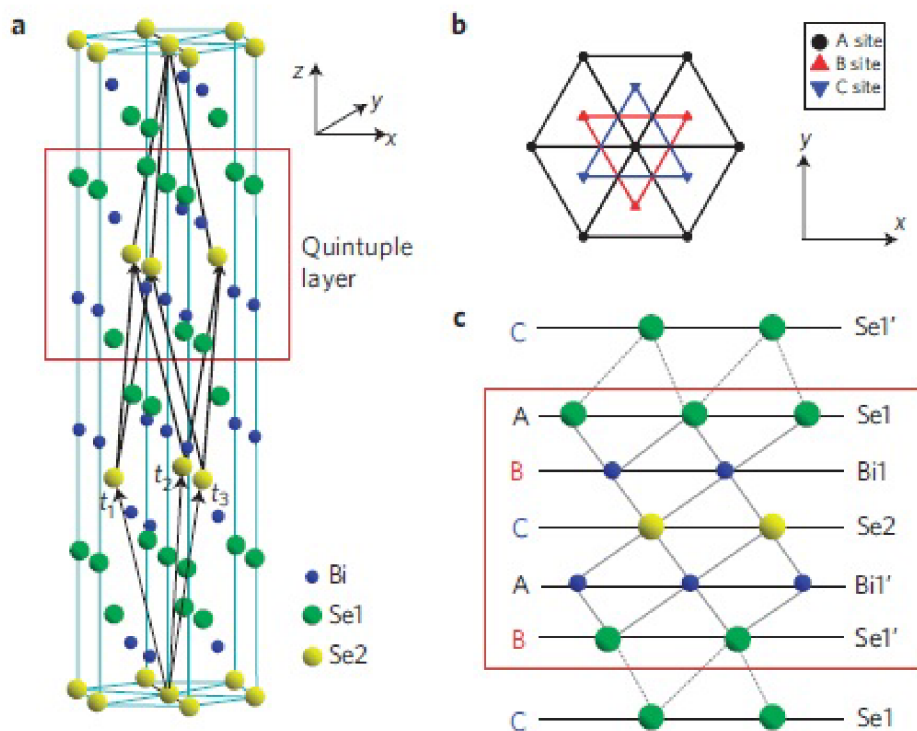
1.6 Příklady topologických izolátorů

Bi_2Se_3 je tvořen klencovou krystalovou strukturou s pěti atomy v základní buňce. Tato struktura je znázorněna na obrázku 1.8.

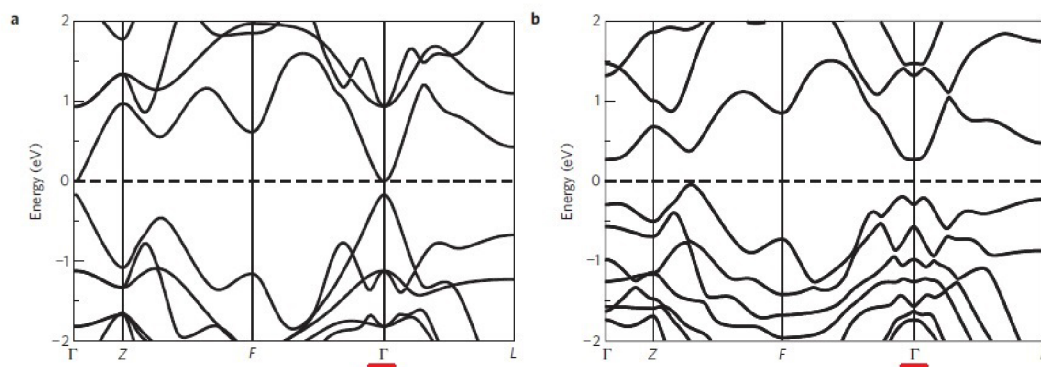
V části a) je červeně vyznačena pětičetná vrstva (quintuple layer). Pětičetná vrstva se skládá z pěti atomárních vrstev. Jednotlivé atomární vrstvy jsou přehledně vyznačeny v části c). Jak je vidět, atomární vrstvy označené Se1 a Bi1 jsou symetrické s Se1' a Bi1' podle osy Se2, tzn., že atomy Se2 jsou inverzní centra. Existence inverzní symetrie umožňuje konstrukci vázaných stavů s konečnou rovnováhou pro tento systém. [17] Vazba mezi jednotlivými atomárními vrstvami je velmi silná, zatímco mezi pětičetnými vrstvami převládají Van der Waalovy vazby. V části b) je pohled na krystal v ose z.

Pomocí dalších výpočtů bylo zjištěno, že pro materiál Bi_2Se_3 má pás zakázaných energií velikost 0,3 eV. Na obrázku 1.9a a 1.9b jsou znázorněny pásové struktury materiálu bez spin-orbitální interakce a se spin-orbitální interakcí. Při porovnání těchto dvou částí, je zřejmé, že v části b) se v závislosti na spin-orbitální interakci kolem vyznačeného bodu Γ objevil nekřížený jev, tzn., že pásy v pásové struktuře se neprotínají, jak je tomu v části a). Tento jev poukazuje na inverzi mezi valenčním a vodivostním pásem, která vznikla díky spin-orbitální interakci. Což byl jeden z náznaků, že se jedná o topologický izolátor.

Nakonec byla použita metoda, navržená vědci Fu a Kane, [17] která napevno stanovila, že se jedná o topologický izolátor. Byla vypočítána rovnováha Blochovy



Obr. 1.8: Znázornění struktury Bi_2Se_3 . A) krystalová struktura s primárními vektory $t_{1,2,3}$, které určují primární buňku, b) pohled na krystal shora, kde je jsou vidět trojúhelníkové mřížky (A, B, C) jedné pětičetné vrstvy, c) pohled na pětičetnou vrstvu ze strany [17].



Obr. 1.9: Pásová struktura Bi_2Se_3 . A) bez spin-orbitální interakce, b) se spin-orbitální interakcí. [17]

vlnové funkce ¹ pro obsazené pásy v každém bodě (Γ , F, L, Z). A bylo zjištěno, že v bodě Γ je rovnováha jednoho obsazeného pásu změněna na základě spin-orbitální interakce, zatímco rovnováhy v ostatních bodech se nezměnily.

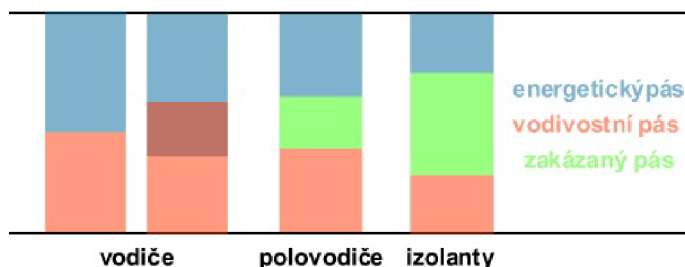
Stejné výpočty a experimenty byly použity u materiálů, Sb_2Te_3 a Bi_2Te_3 , kdy bylo prokázáno, že se jedná o topologické izolátory, zatímco u Sb_2Se_3 bylo zjištěno, že je klasický izolátor. [17]

¹Blochova vlnová funkce – vlnová funkce elektronu, který se pohybuje v krystalové mřížce. Amplituda Blochovy funkce má stejnou periodicitu jako zmíněná krystalová mřížka.

2 POLOVODIČE

Polovodič je pevná látka, většinou krystalická, která může být složena z prvku nebo sloučeniny. Polovodiče tvořené z prvků jsou kupříkladu křemík nebo germanium, mezi zástupci sloučenin patří zejména galium arsenid, selenid kadmnatý a jiné sloučeniny s kadmíem (CdS, CdTe) nebo sulfid zinečnatý a další sloučeniny se zinkem (ZnSe, ZnTe).

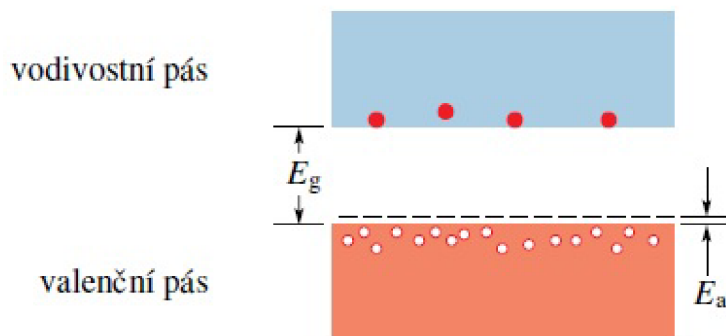
Polovodiče se od kovů a izolátorů liší svou pásovou strukturou, která je znázorněna na obrázku 2.1. U vodiče se mohou valenční a vodivostní pás dotýkat nebo překrývat, což je znázorněno tmavě červenou barvou. V takovém případě stačí elektronům minimální energie, aby byl umožněn přechod z jednoho pásu do druhého. Zakázaný pás energií u polovodičů je menší než u izolátorů, proto elektrony mohou přeskóčit z valenčního (energetického) pásu do vodivostního díky menší dodané energii, než byla potřebná u izolátorů. Tato energie, zpravidla tepelná, elektrická nebo světelná, může snadno ovlivnit elektrickou vodivost. Pro představu zakázaný pás u polovodičů je menší než 3 eV (křemík - 1,3 eV, germanium - 0,67 eV), u izolantů je větší jak 5 eV (diamant - 5,5 eV). Elektrická vodivost se může měnit také složením při tzv. dotování, kdy do polovodiče přidáváme příměs jiného prvku. Tento typ materiálu dělíme na polovodič typu P a polovodič typu N. Vzhledem k tomu, že moderní polovodičové součástky se vyrábějí dotováním, týkají se následující kapitoly dotovaných polovodičů.



Obr. 2.1: Pásová struktura vodiče, polovodiče a izolantu [18].

2.1 Polovodič typu P

Jako polovodičový materiál uvažujeme křemík, který má 4 valenční elektrony. Jako příměs zvolíme hliník, bor nebo galium. Jedná se o prvky, které mají 3 valenční elektrony. Atom příměsi se naváže ke křemíku tak, že nahradí jeden křemíkový atom a v jedné vazbě pak chybí elektron mezi atomem příměsi a atomem křemíku. Po tomto procesu dotování se vzniklé místo, kde chybí elektron, nazývá díra, která



Obr. 2.2: Pásová struktura polovodiče typu P [18].

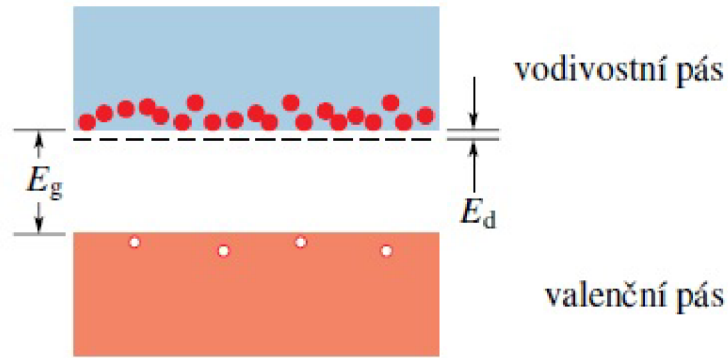
je v polovodiči typu P majoritním nosičem. Při dodání energie sousední elektron přeskočí do díry, čímž ji zaplní, vznikne nová díra a takto se díra pohybuje v mřížce. Protože atom příměsi snadno přijímá elektron z vedlejší vazby, nazývá se akceptor. Díry se chovají jako kladné nosiče náboje a nachází se jich ve valenčním pásu víc, než je elektronů ve vodivostním pásu, tudíž polovodič typu P je označován jako pozitivní. Jeho pásová struktura je na obrázku 2.2. Energiové hladiny akceptorů leží ve vzdálenosti E_a od valenčního pásu [18].

2.2 Polovodič typu N

Stejně jako v předchozí kapitole zvolíme polovodičovým materiálem křemík. Jako příměs nám poslouží prvky s pěti valenčními elektrony například fosfor, arsen nebo antimon. Je-li vložen atom příměsi do struktury křemíku, vytvoří čtyři valenční elektrony příměsi vazbu se čtyřmi elektrony křemíku, pátý elektron je vázán k příměsi velmi slabě, proto se může snadně uvolnit a pohybovat prostorem krystalu. Tento pohyb záporných nábojů vytváří elektronovou vodivost. Protože tento druh příměsi daruje elektron, nazývá se donor. Majoritními nosiči jsou zde elektrony. Energie pásové struktury polovodiče typu N je znázorněna na obrázku 2.3. Energiové hladiny donorů leží ve vzdálenosti E_d od vodivostního pásu [18].

2.3 P-N přechod

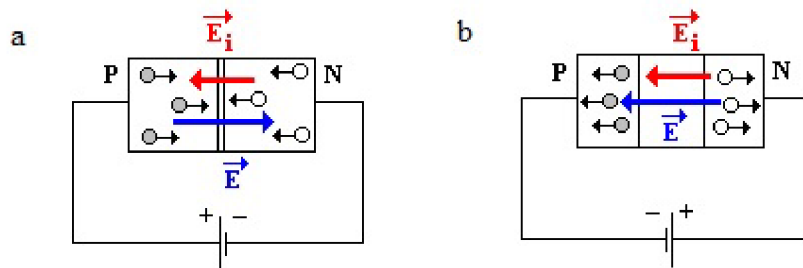
Základem polovodičových součástek bývá P-N přechod, který se skládá z polovodiče typu N a polovodiče typu P. Při spojení těchto dvou typů polovodičů se vytvoří rovina přechodu, přes kterou difundují elektrony z polovodiče typu N do polovodiče typu P a opačným směrem difundují díry. Jedná se o pohyb majoritních nosičů, který



Obr. 2.3: Pásová struktura polovodiče typu N [18].

vytvoří difuzní proud směřující z polovodiče typu P do polovodiče typu N. Při difuzi vzniknou oblasti prostorového náboje. U polovodiče typu P vznikne záporná oblast, zatímco u typu N kladná oblast. Dohromady tvoří tzv. ochuzenou zónu, ve které nedochází téměř k žádnému pohybu nositelů náboje. Napříč ochuzenou zónou se vytvoří kontaktní napětí, díky kterému se nemohou nositele z polovodičů přesouvat přes rovinu přechodu.

P-N přechod můžeme zapojit v propustném nebo závěrném směru podle obrázku 2.4. Připojíme-li k oblasti P kladný pól zdroje, vzniklé elektrické pole je orientováno opačně než pole hradlové vrstvy, proto se tato vrstva ztenčí a obvodem prochází elektrický proud. Takto je P-N přechod zapojen v propustném směru. Při zapojení v závěrném směru je k oblasti P připojen záporný pól zdroje, díry v oblasti P jsou přitahovány k zápornému pólu zdroje, zatímco elektrony v oblasti N jsou přitahovány ke kladnému pólu zdroje. Hradlová vrstva se rozšíří a proud přechodem P-N neprochází [19].



Obr. 2.4: P-N přechod, a) zapojení v propustném směru, b) zapojení v závěrném směru [19].

V materiálu typu P se kromě kladných nositelů nachází i malé množství elektronů, které považujeme za minoritní nositele. Stejně tak v materiálu typu N se v malém množství nacházejí minoritní nositele kladné díry. Tyto elektrony a kladné díry jsou unášeny kontaktním napětím, které pro pohyb minoritních nositelů nepůsobí jako bariéra. Takto dochází ke vzniku driftového proudu, který má opačný směr než difuzní proud. Bez přiloženého napětí se oba proudy vyruší a izolovaný P-N přechod se nachází v rovnovážném stavu.

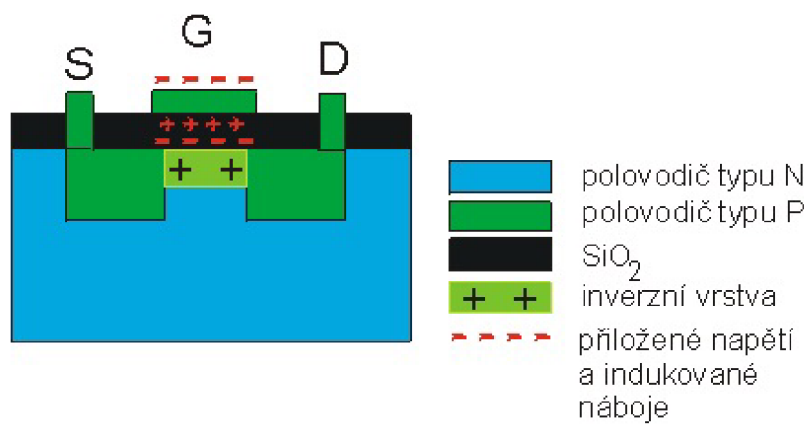
P-N přechod najde využití v polovodičových součástkách, např. dioda, fotodioda, tranzistor.

2.4 Unipolární tranzistor (FET, field-effect transistor)

Jedná se o součástku, která se skládá z polovodičů typu P a N a jeden z nich převládá jako na obrázku 2.5. Jeho vstupním obvodem neteče proud, ale je řízený napětím. Řídící elektrodou teče buď velmi malý proud, jako protéká u diody, která je v závěrném směru nebo je tato řídící elektroda izolovaná vrstvou SiO_2 , takže jí neprotéká žádný proud. Dochází k přenosu náboje pouze majoritními nositeli náboje. Tyto tranzistory jsou nazývány rovněž tranzistory řízené elektrickým polem. Unipolární tranzistor bývá využit jako zesilovač.

2.4.1 Tranzistor MOSFET (metal-oxid-semiconductor FET)

Hlavním typem materiálu je například polovodič typu N, ve kterém jsou zabudovány dvě oblasti typu P (viz obrázek 2.5), jedná se o elektrody drain (D, kolektor) a source (S, emitor). Mezi těmito elektrodami se nachází řídící elektroda (G, hradlo), která je izolovaná vrstvou SiO_2 . Cílem je vytvoření inverzní vrstvy, která se objeví na povrchu polovodiče typu N mezi elektrodami S a D. Tato vrstva je kladně nabitá a umožní průchod proudu mezi elektrodami S a D. Pro získání inverzní vrstvy, je potřeba připojit na řídící elektrodu záporné napětí, které na hradle indukuje inverzní vrstvu, proto se jedná o tranzistor s indukovaným kanálem. V případě, že bychom měli tranzistor s hlavním polovodičem typu P, potom by byly zabudovány elektrody typu N a na hradlo bychom přivedli kladné napětí, aby se vytvořila inverzní vrstva záporně nabitá a spojila záporné elektrody. Nakonec je důležité dbát na velikost záporného napětí, nesmí být velmi vysoké, aby nedošlo k průrazu izolované vrstvy SiO_2 .



Obr. 2.5: Schéma tranzistoru MOSFET s indukovaným kanálem [20].

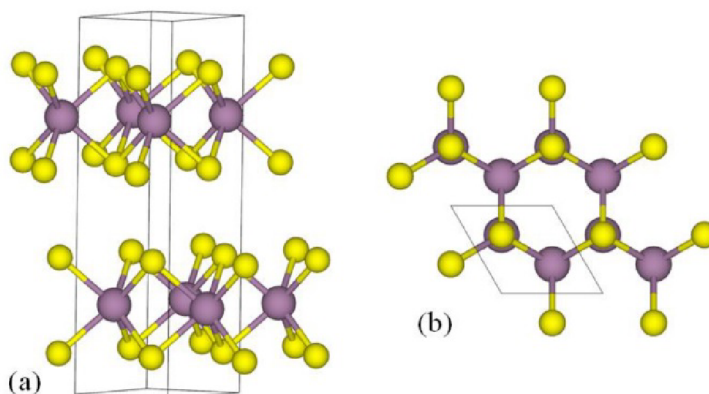
3 VLASTNOSTI MoS_2

3.1 MoS_2

MoS_2 řadíme do skupiny TMD (transition-metal dichalcogenide) materiálů. Jedná se o materiály s obecným zápisem MeX_2 , kde Me jsou přechodné kovy (Mo, W, Ti, atd.) a kde X označuje chalcogeny (S, Se, Te). U těchto 2D materiálů očekáváme, že elektrické vlastnosti budou podobné kovům nebo polovodičům v závislosti na jejich struktuře [21].

3.2 Krystalická struktura MoS_2

Krystal MoS_2 se skládá z atomů spojených silnou kovalentní vazbou a dále z rovin S-Mo-S, které jsou spojené velmi slabou Van der Waalsovou vazbou. Atomy síry a molybdenu se při vytváření vrstev formují do hexagonální mřížky. Každá monovrstva je vrstva o tloušťce 6,5 Å (obrázek 3.1) a skládá se ze tří hexagonálních rovin, kdy rovina tvořena molybdenem je mezi rovinami tvořenými sírou. Mřížkové konstanty krystalu jsou $a = 3,15 \text{ Å}$ a $c = 12,3 \text{ Å}$.



Obr. 3.1: Struktura MoS_2 . A) prostorové uspořádání vrstev MoS_2 , b) základní zobrazení umístění atomů; fialová barva znázorňuje molybden a žlutá síru [22].

3.3 Zakázaný pás MoS_2 a jeho možnosti

Objemový MoS_2 s vlastností polovodičového materiálu má nepřímý zakázaný pás o šíři 1,2 eV, zatímco monovrstva má přímý zakázaný pás 1,8–1,9 eV [22]. Tato vlastnost, kdy můžeme korigovat šíři zakázaného pásu, může být využita pro konstrukci FET zařízení (Field Effect Transistor), které nabízejí nižší spotřebu energie

oproti klasickým tranzistorům. Protože výstupní elektronický signál je čtyřikrát větší než vstupní signál [22].

Jedním ze způsobů, jak ovlivnit strukturu zakázaného pásu, je například pomocí mechanické deformace. Existuje předpoklad, že zakázaný pás monovrstvy a dvojevrstvy MoS₂ se snižuje pod vytvořeným tlakem. Také přechod z přímého zakázaného pásu do nepřímého v monovrstvě MoS₂ může vzniknout po vytvoření velmi malého tlaku. Působením tlakem na MoS₂ je zároveň ovlivněna i efektivní hmotnost nositelů [22].

Poslední způsob jak ovlivnit zakázaný pás v monovrstvě nebo dvojevrstvě MoS₂ je např. vliv elektrického pole aplikovaného přímo do vrstvy, kdy se zakázaný pás zmenšuje lineárně s rostoucím působícím polem a dochází k přechodu mezi polovodičem a vodičem [22].

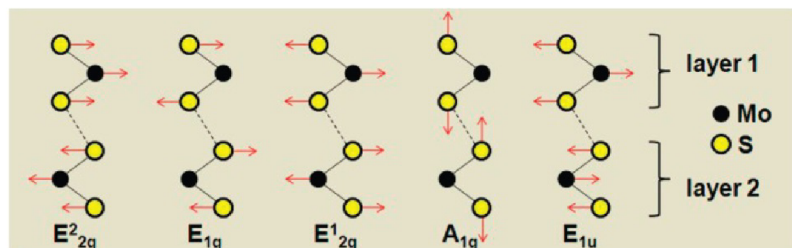
3.4 Elektrická vodivost

Elektrickou vodivostí v polovodičích je myšlen pohyb elektronů a děr, jsou to tak zvané nositele náboje. Tento pohyb je v objemu MoS₂ limitován, protože nositele náboje mohou být rozptýleny na fononech, příměsích nebo poruchách mřížky. Hodnota elektrické vodivosti je rozdílná mezi hmotou MoS₂ a monovrstvou. U hmoty je docela vysoká a to v rozmezí 200–500 cm² V⁻¹ s⁻¹, zatímco pro monovrstvu je typická vodivost v intervalu 0,1–10 cm² V⁻¹ s⁻¹ [23]. Takto malé hodnoty vodivosti jsou důsledkem nabytí cizích částic rozptýleného mechanismu.

3.5 Ramanova spektroskopie MoS₂

Při zkoumání krystalické struktury pomocí Ramanovy spektroskopie MoS₂, byly pozorovány čtyři aktivní módy (píky v grafu Ramanova spektra) E²_{2g}, E_{1g}, E¹_{2g} a A_{1g}. Všechny čtyři aktivní módy a IR-aktivní mód E_{1u} jsou znázorněny na obrázku 3.2. Dva posledně zmiňované módy E¹_{2g} a A_{1g} byly pozorovány poblíž hodnoty 400 cm⁻¹, další dva (E²_{2g}, E_{1g}) nebyly detekovány kvůli vybrané geometrii rozptylu (E_{1g}) a kvůli vyřazení Rayleighova rozptylu z měření (E²_{2g}). Byly zjištěny silné in-plane vibrace pro mód E¹_{2g}, který vyjadřuje opačný směr vibrací dvou atomů síry vzhledem k atomu molybdenu. Zatímco mód A_{1g} se vztahuje k out-plane vibracím jen atomů síry, které probíhají v opačných směrech. Zmíněný E_{1u} je asymetrický mód, který vyjadřuje nečinné vibrace a frekvence by měl mít menší než symetrický mód E¹_{2g} [24].

Ramanovo spektrum ukazuje silné signály jak z in-plane vibrací E¹_{2g} tak z out-plane vibrací A_{1g}, pro všechny vrstvy MoS₂ viz obrázek 3.3a). U struktur, které se



Obr. 3.2: Znázornění vibrací molekul jednotlivých módů. [24]

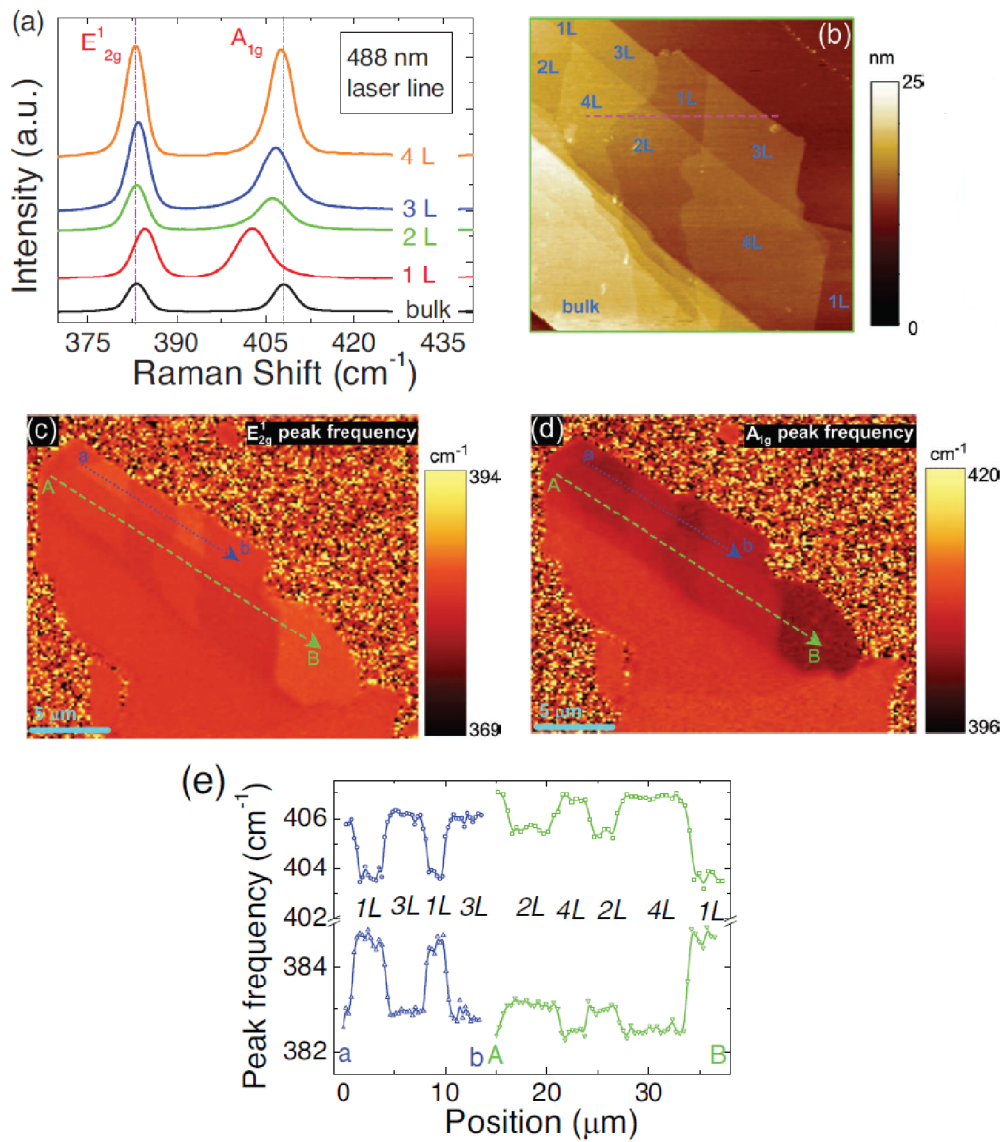
skládají ze čtyř a více vrstev konvergují frekvence obou módů k hodnotám, které má MoS₂ v celém svém objemu (bulk). Bylo zjištěno, že vibrace E¹_{2g} se tlumí, zatímco vibrace A_{1g} se zesilují při zvětšující se tloušťce struktury viz obrázek 3.3e. [24]. Prostorové mapy módů E¹_{2g} (obrázek 3.3c) a A_{1g} (obrázek 3.3d) ukazují protikladné zbarvení a při srovnání s obrázkem 3.3b dokazují, že frekvence těchto dvou módů se mění s počtem vrstev. Proto Ramanovy frekvence mohou být použity pro určení počtu vrstev ve struktuře MoS₂.

3.6 Příprava vrstev MoS₂

Díky slabým Van der Waalovým silám, které spojují jednotlivé vrstvy, je docela jednoduché získat tenkou strukturu pomocí lepící pásky, tzn. metodou exfoliace. Tato technika zajišťuje vysoce kvalitní monovrstvy. Takto vytvořené vrstvy mohou být použity pro objasnění potenciálu 2D materiálů a pro využití v elektronických součástkách.

Jako další možnosti přípravy vrstev MoS₂ je uvedena exfoliace v kapalně fázi, která umožňuje vytvořit relativně velké množství 2D materiálu. Tato metoda závisí na povrchově aktivní látce, která má za úkol překonat vazebnou energii mezi vrstvami struktury MoS₂ a jejím výsledkem jsou monovrstvy stabilizované nanosenou aktivní látkou nebo struktury tvořené z malého počtu vrstev, které můžeme také považovat za 2D materiál. Tato metoda přípravy tenkých vrstev může být uskutečněna za normálních podmínek. Hlavní nevýhodou tohoto postupu je nedostatek kontroly a možnosti ovlivnění tloušťky MoS₂.

Následující technika přípravy vrstev spočívá ve vkládání lithiových iontů do vrstvené struktury MoS₂. Vytvořené vzorky jsou poté ponořeny do destilované vody, kde lithium reaguje s vodou za vzniku vodíku, který usnadní exfoliaci. Tato metoda poskytuje téměř se stoprocentní účinností jednotlivé vrstvy MoS₂. Problémem této přípravy je vznik miniaturních vrstviček, dlouhá doba lithiace (asi tři dny), vhodná teplota potřebná k reakci (přibližně 100 °C) a vytváření molekul Li₂S.



Obr. 3.3: Ramanova spektroskopie. A) Ramanovo spektrum, b) struktura měřená AFM s označením počtu vrstev (1L, 2L..), c) mapa frekvence píku E_{2g}¹, d) mapa frekvence píku A_{1g}, e) frekvence módů E_{2g}¹ a A_{1g} v závislosti na počtu vrstev. [25]

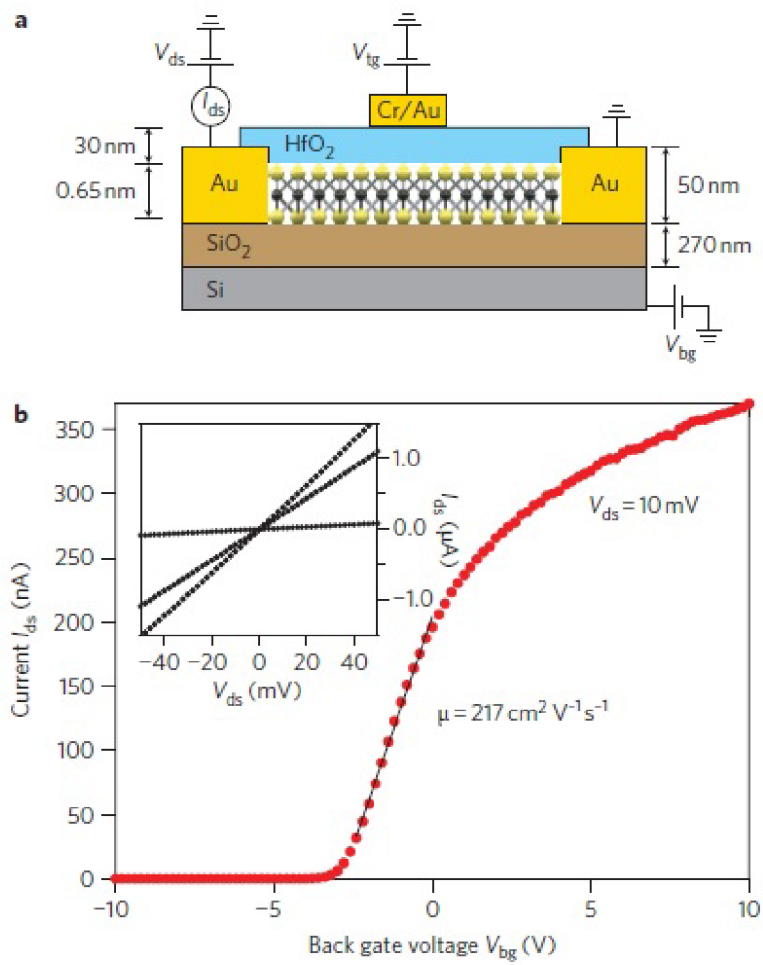
V úvahu přicházejí i tyto neméně významné techniky přípravy: chemická de-
pozice z plynné fáze (CVD – chemical vapor deposition), epitaxe z molekulárních
svazků (MBE – molecular beam epitaxy) nebo organokovová CVD (MOCVD –
methyl-organic chemical vapor depositon).

3.7 Využití

Silné kovalentní in-plane vazebné síly mohou být využity pro zhotovení membrán
a vysoce výkonné flexibilní elektroniky jako například ohebné pásy čipů, které by
našly uplatnění při výrobě srolovatelných smartphonů nebo tabletů. Díky těmto
silám má MoS₂ strukturu 30 krát pevnější než je ocel a tepelnou odolnost (sta-
bilitu) do 1100 °C. Tento dvojdimenzionální materiál najde využití v senzorech
a paměťových a fotovoltaických zařízeních.

Díky nastavitelné velikosti přímého zakázaného pásu a vlivu vazeb v jedné vrstvě
MoS₂ je možné docílit vysoké absorpce světla, což má za následek vysoký počet
fononů v materiálu, které slouží pro vytvoření páru elektron-díra. Tato vlastnost by
mohla najít uplatnění v optoelektronice.

Jako poslední využití bych zmínila FET tranzistory. Takový tranzistor s jed-
nou vrstvou MoS₂ byl realizován Radisavljevicem v roce 2011. Vrstva MoS₂ byla
umístěna na substrát křemíku s 270 nm tlustou vrstvou SiO₂, přičemž substrát se
choval jako back-gate. Nejprve se zhotovily dva elektrické kontakty ze zlata vysoké
50 nm. Jeden byl zdroj (source) a druhý představoval odvaděč (drain). Toto zařízení
se žihalo na 200 °C, aby došlo k odstranění odolných nečistot a zvýšení odporu kon-
taktů. Nakonec mezi řídicí elektrodu (top gate) a vrstvu MoS₂ bylo umístěno HfO₂
o tloušťce 30 nm. Top gate měla šíři 4 μm, v obrázku 3.4 je znázorněna uprostřed
na HfO₂ a vzdálenost mezi top gate a source nebo top gate a drain je v obou
případech 500 nm. Ukázalo se, že takto vytvořené zařízení vykazuje chování typické
pro FET se základním polovodičem typu N. Při pokojové teplotě byl poměr proudů
ON/OFF větší než 108 a vodivost přibližně 200 cm² V⁻¹ s⁻¹, dále bylo dosaženo
nízkého podprahového kmitu (74 meVdec⁻¹ a zanedbatelného proudu ve stavu OFF
(25 fA μm).



Obr. 3.4: A) řez struktury FET s monovrstvou MoS₂ a elektrickým obvodem, b) graf závislosti proudu a napětí na zadní bráně. [23]

4 PŘÍPRAVA STRUKTUR MoS_2

4.1 Úvod

Cílem experimentální části je vytvořit 2D struktury MoS_2 pomocí mikromechanické exfoliace a následně je charakterizovat. Charakterizace byla prováděna na optickém mikroskopu při hledání 2D struktur, dále pomocí AFM (atomic force microscopy) při měření tloušťky a plošných rozměrů struktur a v závěru Ramanovou spektroskopií.

4.2 Exfoliace MoS_2

4.2.1 Mikromechanická exfoliace MoS_2

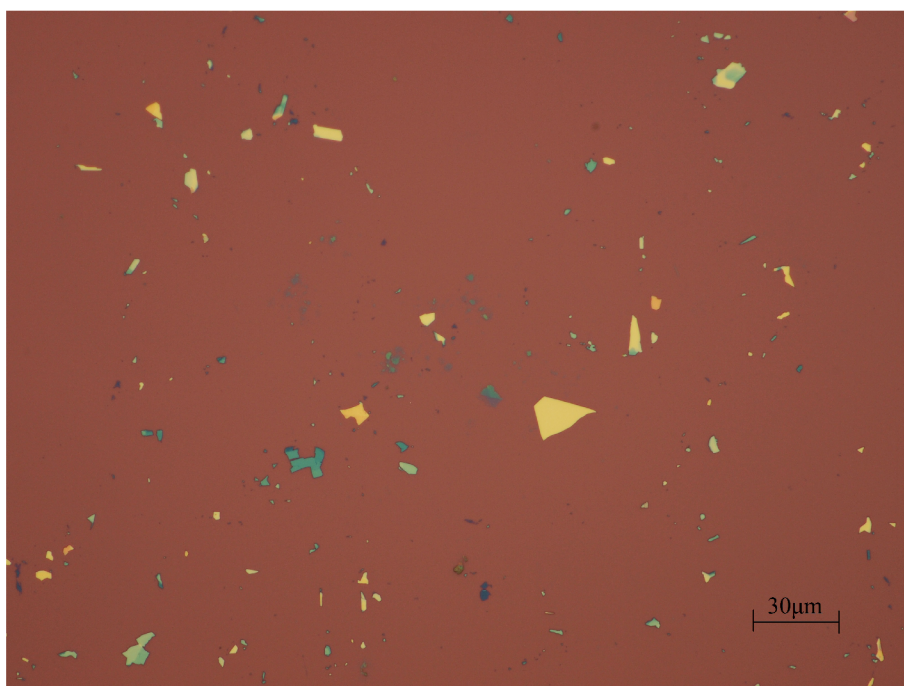
Exfoliací je myšleno pomalé odlupování vrstev materiálu pomocí lepicí pásky. Takto bylo připraveno několik struktur, které byly následně přeneseny na křemíkový substrát pokrytý 280 nm vrstvou SiO_2 . Před přenesením struktur je substrát vyčištěn v destilované vodě a ofoukán dusíkem, pro odstranění vody i zbylých nečistot. Při pomalé exfoliaci nebyly struktury tolik potřhané jako při rychlejší odlupování vrstev. Po přenesení materiálu na zmíněný substrát, se zpravidla objeví i zbytky lepidla z lepicí pásky. Tato nežádoucí vlastnost pásky byla eliminována tím, že po několikanásobné exfoliaci byl MoS_2 přenesen na čistou lepicí pásku a až z této nově použité lepicí pásky byly struktury přeneseny na substrát.

4.2.2 Mikromechanická exfoliace MoS_2 na modifikovaném substrátu

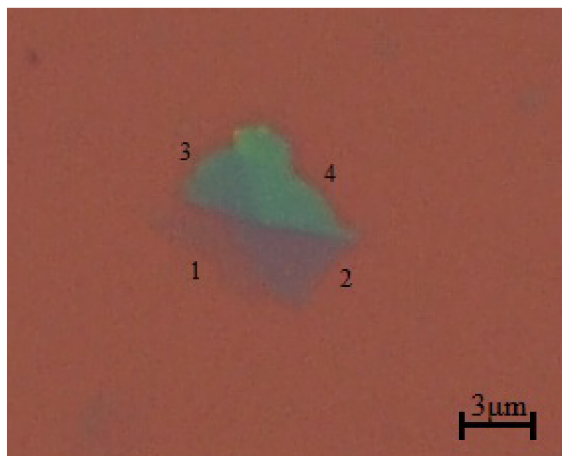
Exfoliace byla prováděna na substrátu, který byl nejprve vystaven působením kyslíkového plazmatu. Poté probíhala stejným způsobem, jak je popsáno v podkapitole 4.2.1. Upraven byl tedy pouze substrát, na který se struktury přenášejí. Pro modifikaci vzorku pomocí plazmy byl použit přístroj Tetra-30-LF-PC, který patří do standardních plazmatických systémů [26]. Vzorek byl vystaven působení plazmatu po dobu 20 minut, kvůli odstranění nečistot, které nebyly zničeny při ofukování dusíkem a dočasnému přeměnění substrátu z hydrofilního na hydrofobní, tudíž zmizela případná vlhkost, která by mohla exfoliaci ovlivnit. Tento způsob modifikace substrátu byl použit, protože se osvědčil při exfoliaci grafenu.

4.3 MoS₂ v optickém mikroskopu

Vytvořené vzorky byly nejprve prohlédnuty v optickém mikroskopu, ze kterého rovněž pochází fotografie na obrázku 4.1. Vzorek je 50x zvětšen a vyskytuje se na něm mnoho tlustých struktur (žlutá, oranžová, světle zelená a světle modrá barva). 2D struktury se vyznačují tím, že téměř splývají se substrátem. Jsou tak tenké, že jimi projde světlo z mikroskopu. U MoS₂ se 2D struktury obvykle objevují jako součást tlustších, má to za následek způsob provedené exfoliace. Příklad takovéto struktury je na obrázku 4.2. Jsou zde tři odstíny modré barvy a jedna fialová, která na fotografii není tak znatelná jako při prohlížení mikroskopem, působí téměř průhledně. Jednotlivé tloušťky struktury pomocí rozlišení barev jsou označeny čísly na obrázku 4.2 a byly postupně odhadovány takto: fialová 10 nm, tmavě modrá 20 nm, světle modrá 30 nm a tyrkysově modrá 40 nm. Přesné hodnoty byly změřeny pomocí AFM NTEGRA Prima NT-MDT viz podkapitola 4.4.2 .



Obr. 4.1: MoS₂ na substrátu z křemíku a 280 nm SiO₂



Obr. 4.2: Příklad vrstvení MoS₂

4.4 MoS₂ měření AFM

4.4.1 AFM

Pro měření jednotlivých rozměrů struktur byl použit mikroskop atomárních sil NTEGRA Prima NT-MDT.

AFM je mikroskopie, která skenuje povrchy a vytváří jejich třídímní zobrazení. Měření je založeno na vzájemné meziatomové přitažlivosti mezi hrotem a vzorkem. Hrot prochází nad vzorkem a bod po bodu se vytváří obraz povrchu.

Mikroskop se skládá z laseru, který svítí na cantilever (držák s hrotem). Vychýlení cantileveru je měřeno pomocí laseru, bodovým odrazem z povrchu cantileveru do fotodetektoru. Ve chvíli, kdy se cantilever ohne, změní se úhel dopadu a tedy i úhel odrazu svazku a dopadne na jiné místo fotodetektoru a ten určí ohnutí držáku [27].

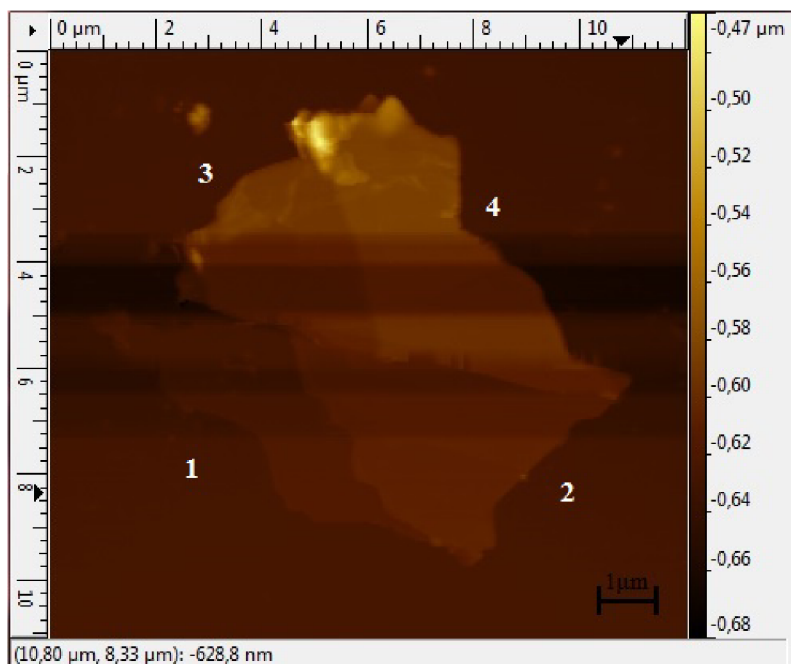
Je možnost měřit v kontaktním (contact mode) nebo bezkontaktním režimu (non-contact, semicontact, tapping mode). Při kontaktním režimu hrot měří povrch tak, že je v kontaktu se vzorkem a „táhne“ se po něm. Vznikají třecí síly a přímý mechanický kontakt může poškodit vzorek. Výhodou je možnost volit přitlačnou sílu, tzn. sílu, kterou hrot působí na vzorek. A proto porušení jak vzorku, tak hrotu je méně pravděpodobné. U bezkontaktních režimů působí mezi hrotem a vzorkem Van der Waalovy síly, nosník je rozkmitán a měří se velikost amplitudy kmitání místo ohnutí nosníku. Obraz povrchu vzorku je vytvořen pomocí změn amplitudy [27].

Z důvodu co možná nejpřesnějšího měření bývají mikroskopy umístěny na antivibračních stolech ideálně ve sklepech nebo nejnižších patrech budov, protože ve vyšších patrech mohou být měření ovlivněny otřesy a statikou budov.

4.4.2 MoS₂ měřené metodou AFM

Měření probíhalo v kontaktním režimu. Byl použit kontaktní hrot CSG 10.

V předchozí kapitole 4.3 byl uveden odhad vrstvení MoS₂ podle fotografie z optického mikroskopu. Tento odhad byl ověřen následujícím měřením AFM viz obrázek 4.3 a v tabulce 4.1 jsou uvedeny hodnoty jednotlivých výšek multivrstev, které se velmi podobají odhadu.

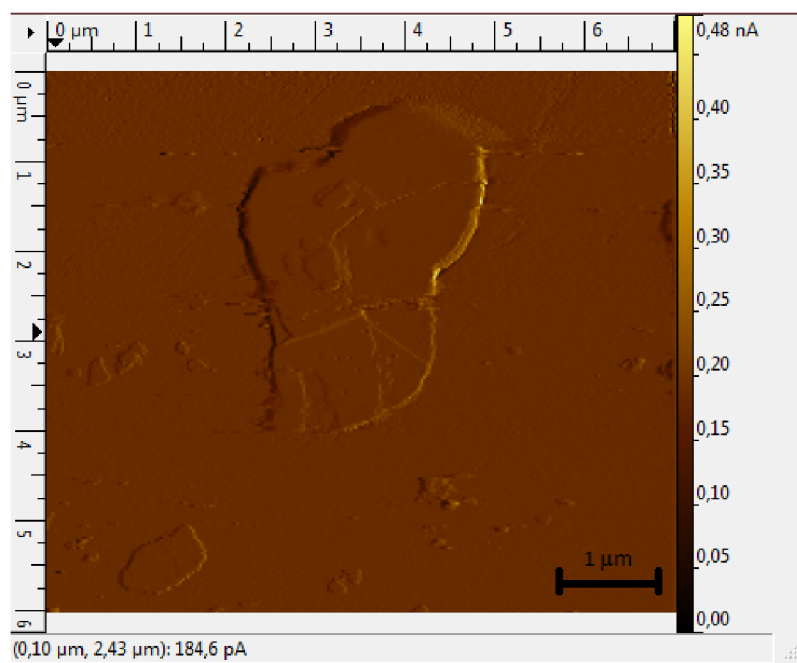


Obr. 4.3: AFM měření vrstvené struktury

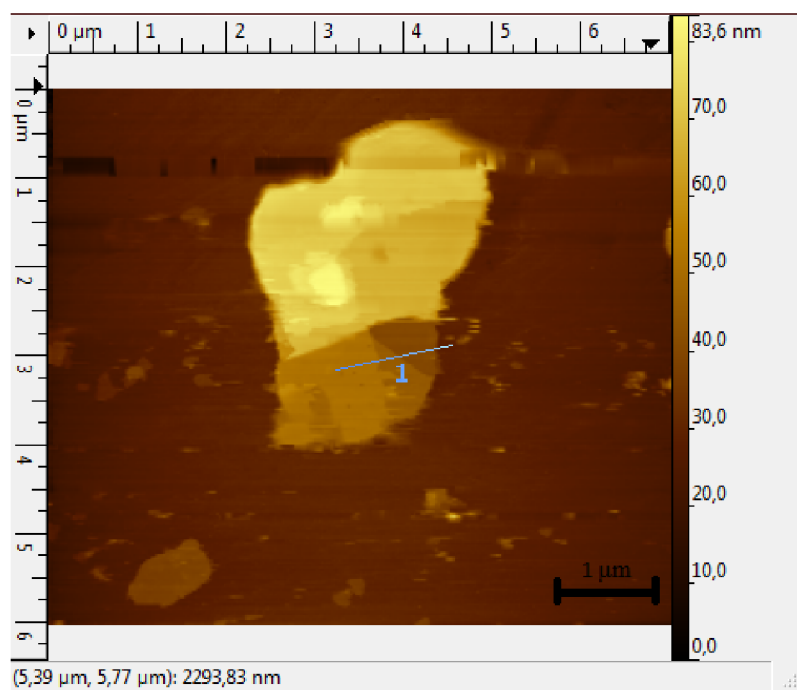
Tab. 4.1: Naměřené výšky multivrstev pro jednotlivé barvy.

| Označení | Barva | Tloušťka [nm] |
|----------|-----------------|---------------|
| 1 | fialová | 9 |
| 2 | tmavě modrá | 19 |
| 3 | světle modrá | 36 |
| 4 | tyrkysově modrá | 44 |

Znázorněná struktura na obrázku 4.4 názorně představuje vrstvení MoS₂. Jsou zde znatelné přechody mezi multivrstvami. Na obrázku 4.5 je vybrán úsek, kterým prochází přímka 1. Tento úsek je zvolen pro demonstraci výšek přechodů vytvořených při exfoliaci.

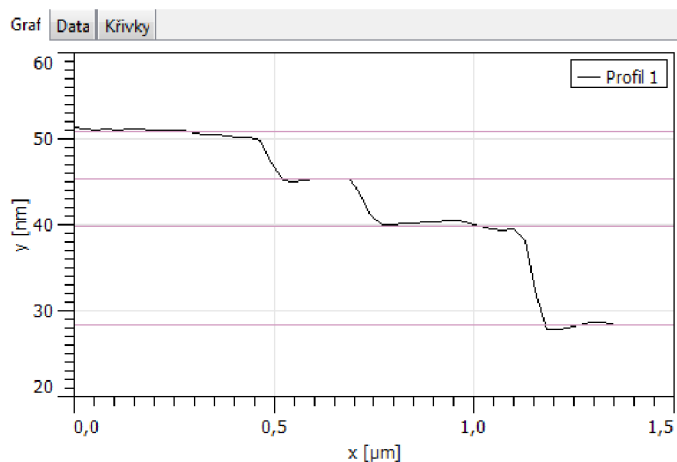


Obr. 4.4: 3D znázornění přechodu mezi různými počty vrstev



Obr. 4.5: Úsek vybraný přímkou 1

Graf (obrázek 4.6) a následné hodnoty výšek vodorovných rovin (obrázek 4.7) ukazují, že exfoliace vytvořila vrstvení přibližně po 5,5 nm, což bylo zjištěno také u jiných struktur MoS₂, které se vyskytovaly na tomto substrátu. Tloušťka 5,5 nm odpovídá přibližně devíti vrstvám MoS₂.



Obr. 4.6: Graf znázorňující výškové rozdíly mezi různými počty vrstev

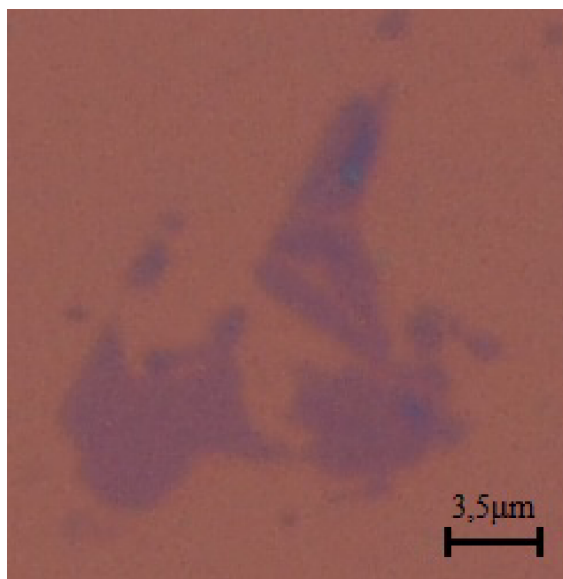
| Křivka: 1 | | Metoda: Vodorovný | | | |
|-----------|--------|-------------------|------------|------------|------------|
| Body | X [μm] | Y [nm] | Délka [μm] | Výška [nm] | Úhel [deg] |
| | 0,000 | 51,00 | | | |
| | 0,000 | 45,50 | 0,000 | -5,50 | -90,00 |
| | 0,000 | 40,00 | 0,000 | -5,50 | -90,00 |
| | 0,000 | 28,50 | 0,000 | -11,50 | -90,00 |

Obr. 4.7: Tabulka s výškovými rozdíly mezi různými počty vrstev

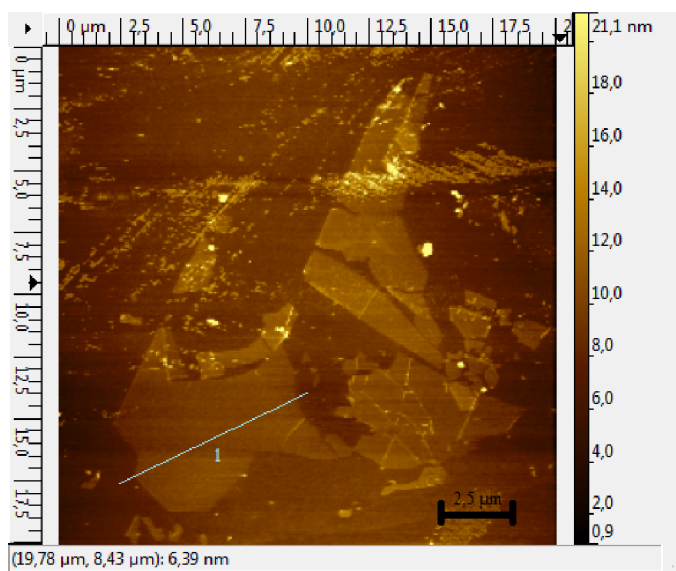
Pro tento vzorek jsem exfoliaci prováděla mnohonásobně a velmi pomalu. Výsledkem jsou podobné struktury po celém substrátu, které zpravidla dosahují výšky 20–30 nm a rozměrově nebývají v průměru větší než 3 μm.

4.5 2D struktura MoS₂

Na obrázku 4.8 je fotografie z optického mikroskopu, struktura je 50x zvětšena. Její fialová barva je podobná barvě substrátu. Proto se podle optického mikroskopu předpokládalo, že se jedná o 2D strukturu.



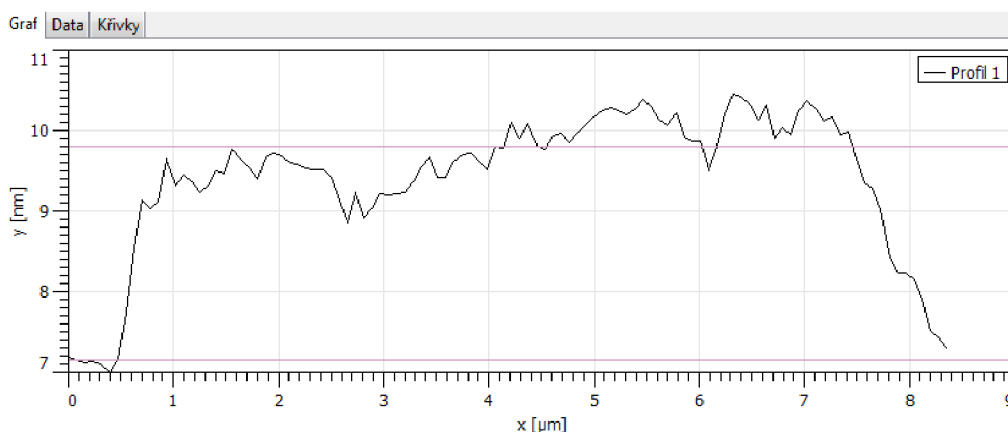
Obr. 4.8: 2D struktura v optickém mikroskopu



Obr. 4.9: Povrch 2D struktury z měření AFM

Při měření AFM bylo zjištěno, že struktura (obrázek 4.9) má v průměru přibližně $6\ \mu\text{m}$, díky této plošné velikosti (větší jak $5\ \mu\text{m}$ [28]) může být využita k Ramanově spektroskopii. Pro změření tloušťky struktury byl na obrázku 4.9 vybrán úsek označený přímkou 1.

Graf (obrázek 4.10) a výška struktury v tabulce (obr.4.11) ukazují, že struktura je vysoká $2,65\ \text{nm}$. Teoretická tloušťka jedné vrstvy je rovna $6,5\ \text{\AA}$, tudíž bylo určeno, že se jedná o strukturu, která má 4 vrstvy MoS_2 . Tento závěr se shoduje s fotografií publikovanou v článku [24] (viz obrázek 4.12).



Obr. 4.10: Graf znázorňující výšku 2D struktury

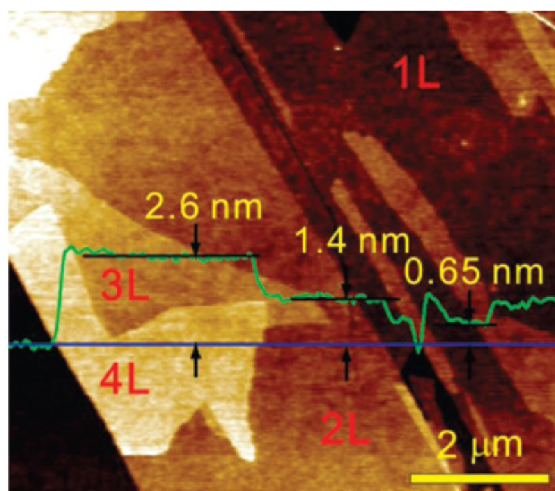
| Křivka: 1 | | Metoda: Vodorovný | | | |
|-----------|---------------------|-------------------|-------------------------|------------|------------|
| Body | X [μm] | Y [nm] | Délka [μm] | Výška [nm] | Úhel [deg] |
| | 0,00 | 9,817 | | | |
| | 0,00 | 7,167 | 0,00 | -2,650 | -90,00 |

Obr. 4.11: Tabulka s výškou 2D struktury

Na tomto vzorku bylo mnoho vysokých struktur, které měly přes $50\ \text{nm}$. Důvodem je menší počet exfoliací než v případě vzorku z kapitoly 4.4.2 a kromě vysokých struktur se objevila i tato velmi malá.

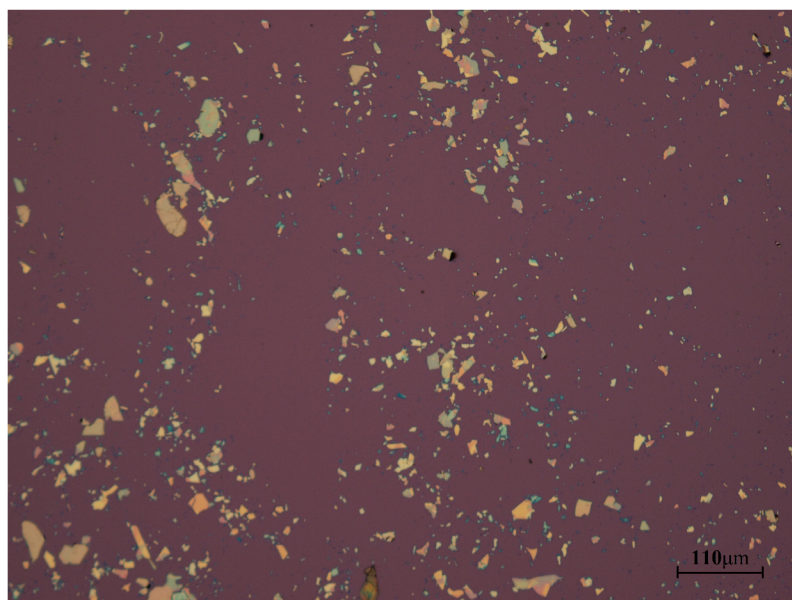
4.6 MoS_2 na modifikovaném substrátu

Před uskutečněním exfoliace byly substráty zbaveny organických nečistot pomocí kyslíkové plazmy působící na substrát po dobu 20 min. Po exfoliaci se na vzorcích

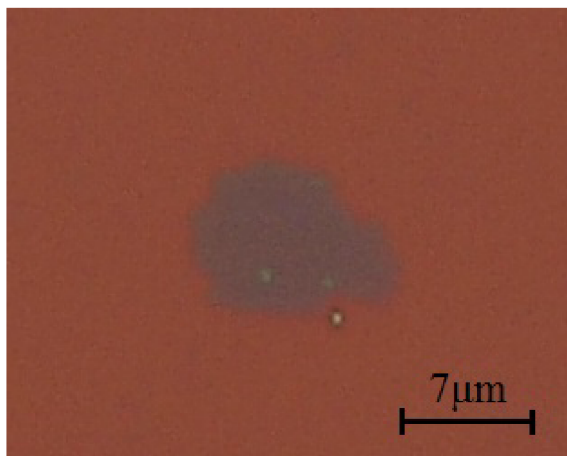


Obr. 4.12: Mapa struktury MoS₂, vytvořena metodou AFM, kde čtyři vrstvy (4L) odpovídají tloušťce 2,6 nm [24].

objevilo mnohem víc struktur než na nemodifikovaných substrátech, ale jednalo se o velmi vysoké struktury viz obrázek 4.13. Takto bylo vyrobeno šest vzorků a pouze na jednom se objevily struktury, jejichž tloušťka by mohla odpovídat přibližně 20 nm viz obrázek 4.14.



Obr. 4.13: MoS₂ na oplazmovaném substrátu



Obr. 4.14: Nejtenčí nalezená struktura na oplazmovaném substrátu

4.7 Ramanova spektroskopie MoS₂

4.7.1 Ramanova spektroskopie

Když posvítí monochromatické světlo na materiál, objeví se dva rozptyly. První je známý jako Rayleighův rozptyl, který nezahrnuje přesun energie mezi molekulami a dopadajícími fotony. Místo toho rozptýlený foton má stejnou energii jako dopadající světlo.

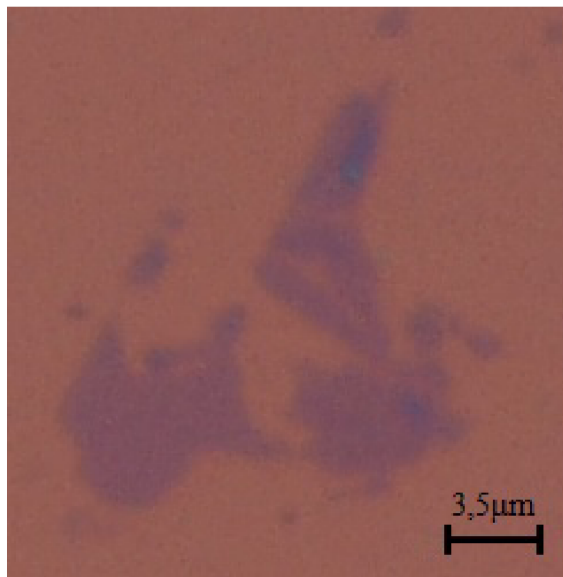
Druhý typ rozptylu zahrnuje změnu energie mezi dopadajícím fotonem a molekulami, kde se energie rozptýleného fotonu liší od energie dopadajícího fotonu. Energie rozptýleného fotonu je součtem energie dopadajícího fotonu a energie excitované molekulami ve vzorku, který je analyzován [28].

Technika Ramanovy spektroskopie se skládá z laserového paprsku, který se odráží od dielektrického zrcadla a prochází systémem filtrů, který směřuje fotony na vzorek. Fotony odražené od vzorku se seskupí pomocí zrcadel a prochází vstupní štěrbinou do mřížkového double monochromátoru, který vybere vlnovou délku záření a zesílí ho. Takové záření je poté detekováno fotonásobičem a transformováno do spektra [28].

Laserový paprsek v Ramanově spektroskopii má vlnovou délku od 532 do 785 nm. Volí se v závislosti na materiálu, aby nedošlo k ovlivnění jeho vlastností díky fluorescenci, která by se mohla objevit. Filtry, které se v zařízení nachází, zabráňují průchodu Rayleighliho rozptýleného záření, které je přibližně 10^7 krát silnější než Ramanův rozptyl. Výsledné spektrum nám podává informaci o vazbách v molekule [28].

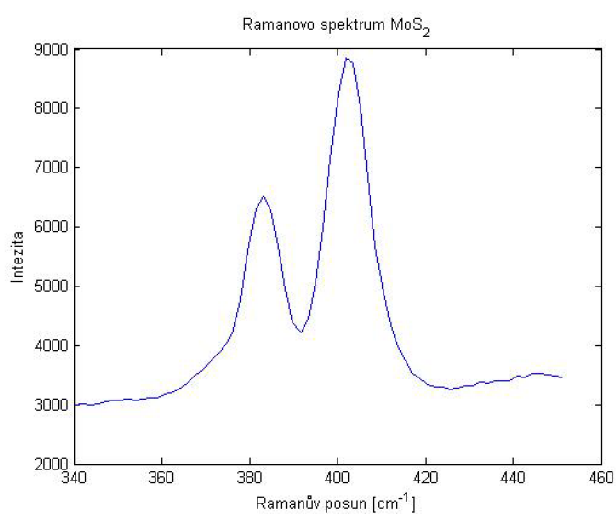
4.7.2 Analýza MoS₂

Ramanova spektroskopie byla provedena pomocí přístroje NT-MDT TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) na struktuře, která byla popsána v kapitole 4.5. Jedná se o 2D strukturu skládající se ze čtyř vrstev viz obr.4.15.



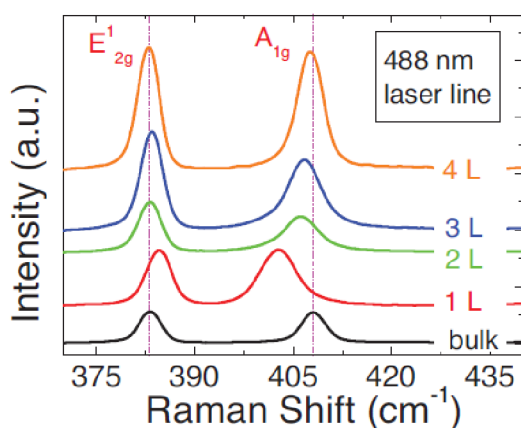
Obr. 4.15: 2D struktura v optickém mikroskopu

Na obrázku 4.16 je Ramanovo spektrum výše uvedené struktury. Bylo měřeno po dobu 30 s za pokojových podmínek.



Obr. 4.16: Zobrazení módů E_{12g} (383 cm⁻¹) a A_{1g} (403 cm⁻¹) v Ramanově spektru

Objevily se zde dva módy E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) a A_{1g} (403 cm^{-1}). V celkovém objemu MoS_2 (bulk) neboli ve struktuře skládající se z více jak čtyř vrstev byly předpokládány hodnoty E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) a A_{1g} (408 cm^{-1}) [25]. Se snižujícím se počtem vrstev se módy přibližují víc k sobě tzn. mód E_{2g}^1 nabývá vyšších hodnot než 383 cm^{-1} a mód A_{1g} nabývá nižších hodnot než 408 cm^{-1} . V kapitole 4.5 byl vytvořen předpoklad, že struktura má 4 vrstvy MoS_2 . Naměřená hodnota módu E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) odpovídá hodnotě pro 4 vrstvy (4L) z obrázku 4.17, ve kterém má tento mód také 383 cm^{-1} . Naproti tomu mód A_{1g} (403 cm^{-1}) zcela neodpovídá předpokládané hodnotě (přibližně 408 cm^{-1}) z obrázku 4.17. Tato nepřesnost měření mohla vzniknout díky možnému elastickému pnutí ve struktuře.



Obr. 4.17: Předpokládané hodnoty jednotlivých vrstev Ramanově spektru [25]

4.8 Závěr

Dvojdímní struktury MoS_2 byly připraveny pomocí mikromechanické exfoliace. Výsledné struktury byly přeneseny na substrát Si, SiO_2 (280 nm) případně na modifikovaný substrát Si, SiO_2 (280 nm), tzn. substrát, který je zbaven nečistot pomocí plazmy.

Využitím metody AFM byly určeny tloušťky struktury MoS_2 . Následně byly naměřené hodnoty přiřazeny ke konkrétním barvám, pozorovaným v optickém mikroskopu na substrátu Si, SiO_2 (280 nm). Díky tomuto poznatku bylo určeno, že pro 2D struktury odpovídá fialová barva, která se jeví téměř průhledná, čehož bylo využito při dalším hledání vhodných struktur. Odpovídající 2D struktura byla připravena a nalezena, což bylo jedním z cílů experimentální části.

Tato 2D struktura o tloušťce 2,65 nm, která se skládá ze čtyř vrstev (srovnáno s obrázkem 4.12 z článku [24]) byla připravena exfoliací na nemodifikovaném substrátu.

Rozměr připravené struktury byl dostatečný pro proměření Ramanovou spektroskopií (v průměru přibližně 6 μm), pomocí které bylo možné potvrdit počet vrstev. Očekávané hodnoty byly E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) a A_{1g} (408 cm^{-1}) [25]. Naměřené signály z in-plane vibrací E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) odpovídaly očekávání, zatímco pík znázorňující out-plane vibrace A_{1g} (403 cm^{-1}) se zřetelně lišil. Tento rozdíl by mohl být dán elastickým pnutí ve struktuře.

Modifikace substrátu vedla k získání výrazně většího množství struktur z nichž většina měla tloušťku větší než několik desítek nanometrů. Z kvantitativního hlediska je využití modifikovaných substrátů výhodou, ale kvalitativně nedošlo k žádné pozitivní změně.

Posledním poznatkem získaným při exfoliaci je způsob odlupování multivrstev. Struktury MoS_2 , na kterých se objevilo vrstvení, měly tendenci tvořit jednotlivé schody ve struktuře po 5,5 nm, což odpovídá devíti strukturním jednotkám.

LITERATURA

- [1] HECZKO, M.: *Strukturní vlastnosti topologických izolantů*. **2013**.
- [2] MOORE, J. E., M. Z, HASAN, S. XU, M. NEUPANE, P. HOFMANN a H. ZHANG: *The birth of topological insulators*. Nature **2010**, vol. 464, issue 7286, s. 194-198.
- [3] JIN, Y. a L. ZHENG: *Topological insulators* **2013**.
- [4] Topological Insulator in Action Dostupné z: <https://news.slac.stanford.edu/image/topological-insulator-action>.
- [5] XIONG, K., W. WANG, H. N. ALSHAREEF, R. P. GUPTA, J. B. WHITE, B. E. GNADE a K. CHO: *Electronic structures and stability of Ni/Bi₂Te₃ and Co/Bi₂Te₃ interfaces*. Journal of Physics D: Applied Physics **2010**, vol. 43, issue 11.
- [6] BOK J.: *Nízkorozměrné struktury*. **2010**.
- [7] JOSHI, R. K. M. YOSHIMURA a A. KUMAR: *Graphene* Journal of Nanomaterials **2010**.
- [8] ZHAO, M., W. DONG a A. WANG: *Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene*. Scientific reports **2013**.
- [9] M. E. DÁVILA, L. XIAN, S. CAHANGIROV, A. RUBIO a G. L. LAY: *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*. New Journal of Physics **2014**, vol. 16, issue 9.
- [10] GOSWAMI, P.: *Effect of disorder in the transition from topological insulator to valley-spin polarized state in silicene and Germanene*. Indian Journal of Physics **2014**.
- [11] GEIM, A.K. a K. S. NOVOSELOV: *The rise of graphene*. Nature materials **2007**, vol. 6.
- [12] FOGELSTRÖM, M.: *Graphene science*. TEDxGöteborg **2014**, Graphene science. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=eh3dA8xnZ4Y>.
- [13] *Hybridization of Atomic Orbitals*. Hybridization of Atomic Orbitals Dostupné z: <http://butane.chem.uiuc.edu/cyerkes/Chem102AEFa07/LectureNotes102/Lecture%2015-102.html>.

- [14] B. FENG, Z. DING, S. MENG, Y. YAO, X. HE, P. CHENG, L. CHEN a K. WU: *Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111)*. Nano Letters **2012**, vol. 12, issue 7, s. 3507-3511.
- [15] B. LALMI, H. OUGHADDOU, H. ENRIQUEZ, A. KARA, S. VIZZINI, B. EALET a B. AUFRAY: *Epitaxial growth of a silicene sheet*. Applied Physics Letters **2010**, vol. 97, issue 22.
- [16] S. TRIVEDI, A. SRIVASTAVA a R. KURCHANIA: *Silicene and Germanene: A First Principle Study of Electronic Structure and Effect of Hydrogenation-Passivation*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience **2014**, vol. 11.
- [17] HANG, H., Ch. LIU, X. QI, X. DAI, Z. FANG a S. ZHANG: *Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface*. Nature Physics **2009**, vol. 5, issue 6, s.438-442.
- [18] HALLIDAY, D., R. RESNIC a J. WALKER: *Fyzika*. VUT v Brně, VUTIUM, Brno, **2000**.
- [19] REICHL, J.: *Encyklopedie fyziky*. Fyzikální podstata přechodu PN. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/265-fyzikalni-podstata-prechodu-pn>.
- [20] Unipolární tranzistor. Dostupné z: http://lucy.troja.mff.cuni.cz/tichy/elektross/soucastky/dva_prechody/uni_tranzistor.html.
- [21] KOMSA, H., J. KOTAKOSKI, S. KURASCH, O. LEHTINEN, U. KAISER a A. V. KRASHENINNIKOV: *Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides under Electron Irradiation: Defect Production and Doping*. Physical Review Letters **2012**, vol. 109, issue 3, s. 1-29.
- [22] IZYUMSKAYA, N., D. O. DEMCHENKO, V. AVRUTIN, Ü. ÖZGÜR, H. MORKOÇ a D. HEITMANN: *Two-dimensional MoS_2 as a new material for electronic devices*. TURKISH JOURNAL OF PHYSICS **2014**, vol. 38, s. 480.
- [23] RADISAVLJEVIC, B., A. RADENOVIC, J. BRIVIO, V. GIACOMETTI a A. KIS: *Single-layer MoS_2 transistors*. Nature Nanotechnology **2011**, vol. 6, issue 3, s. 149.
- [24] Ch. LEE, H. YAN, L. E. BRUS, T. F. HEINZ, J. HONE a S. RYU: *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS_2* . ACS Nano **2010**, vol. 4, issue 5, s. 2695-2700.

- [25] LI, H., Q. ZHANG, Ch. Ch. R. YAP, B. K. TAY, T. H. T. EDWIN, A. OLIVIER a D. BAILLARGEAT: *From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering*. *Advanced Functional Materials* **2012**, vol. 22, issue 7, s. 1385-1390.
- [26] Standart plasma systems. Dostupné z: [http : //www.plasma – us.com/42 – 1 – tetra30.html](http://www.plasma-us.com/42-1-tetra30.html).
- [27] Atomic force microscopy. Dostupné z: [http : //en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy).
- [28] A. CRAWFORD, E. SILVA, K. YORK a CH. LI: *Raman Spectroscopy: A Comprehensive Review*.