



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**LUMINESCENCE POLOVODIČŮ STUDOVANÁ
RASTROVACÍ OPTICKOU MIKROSKOPIÍ V BLÍZKÉM POLI**

LUMINESCENCE OF SEMICONDUCTORS STUDIED BY SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Těšík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Vlastimil Křápek, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Jan Těšík**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Mgr. Vlastimil Křápek, 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 diplomové práce:

Luminiscence polovodičů studovaná rastrovací optickou mikroskopií v blízkém poli

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Atomárně tenké vrstvy chalkogenidů přechodných kovů představují poměrně novou a velmi zajímavou třídu polovodičů. Tyto materiály mají netradiční pásovou strukturu, vykazují silnou spin-orbitální interakci, jsou pružné a ohebné. Řada z nich má zajímavé optické vlastnosti, zejména vykazují díky přímému zakázanému pásu silnou luminiscenční odezvu a mohou být využity k přípravě jednotlivých fotonů.

Práce bude zaměřena na studium luminiscence atomárně tenkých polovodivých chalkogenidů přechodných kovů (např. MoS₂) s důrazem na dobré prostorové rozlišení. Toho bude dosaženo jednak využitím plazmonových interferenčních struktur pro buzení luminiscence, jednak využitím rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli (scanning near-field optical microscopy, SNOM) pro detekci luminiscence. Oba tyto přístupy využívají blízké pole, jehož prostorové rozlišení na rozdíl od tradičně využívaného pole vzdáleného není omezeno difrakčním limitem.

Cílem práce je připravit atomárně tenké vrstvy polovodivých chalkogenidů (např. MoS₂) a pak okolo nich vytvořit plazmonové interferenční struktury. Při osvětlení interferenční struktury v ní dojde k vytvoření stojaté plazmonové vlny, která bude budit luminiscenci polovodiče. Luminiscence bude studována jednak pomocí spektroskopie ve vzdáleném poli, jednak pomocí optické mikroskopie v blízkém poli. Bude studován vliv tvaru interferenční struktury a parametrů osvětlení (polarizace, vlnová délka, intenzita).

Cíle diplomové práce:

- 1) Rešerše literatury.
- 2) Příprava atomárních vrstev polovodivých chalkogenidů přechodných kovů a interferenčních plazmonových struktur.
- 3) Charakterizace připravených struktur, měření luminiscence polovodiče ve vzdáleném poli, měření blízkého pole luminiscenční odezvy pomocí optické mikroskopie v blízkém poli.

Seznam literatury:

Novotny L. a Hecht B. Principles of Nano-Optics, 2. vydání, Cambridge, 2012.

Mak K. F. a Shan J., Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, Nature Photonics 10, 216, 2016.

Termín odevzdání diplomové 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

Atomárně tenké vrstvy chalkogenidů přechodných kovů představují poměrně novou a velmi zajímavou třídu polovodičů. Tato diplomová práce je zaměřena na studium luminescence těchto materiálů (např. sulfid molybdeničitý MoS_2). V experimentální části se věnuje přípravě atomárně tenké vrstvy polovodivých chalkogenidů a následné tvorbě plazmonových interferenčních struktur okolo těchto vrstev. Při osvitu interferenční struktury v ní dojde k vytvoření stojaté plazmonové vlny, která budí fotoluminiscenci polovodiče. Fotoluminiscence byla studována jednak pomocí spektroskopie ve vzdáleném poli, jednak pomocí optické mikroskopie v blízkém poli.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotoluminiscence, dichalkogenidy přechodných kovů (TMD), sulfid molybdeničitý (MoS_2), dvojdimenzioální materiály, SNOM, Ramanova spektroskopie, optická mikroskopie

ABSTRACT

This work is focused on the study of luminescence of atomic thin layers of transition metal chalcogenides (eg. MoS_2). In the experimental part, the work deals with the preparation of atomic thin layers of semiconducting chalcogenides and the subsequent manufacturing of plasmonic interference structures around these layers. The illumination of the interference structure will create a standing plasmonic wave that will excite the photoluminescence of the semiconductor. Photoluminescence was studied both by far-field spectroscopy and near-field optical microscopy.

KEYWORDS

Photoluminescence, Transition metal dichalcogenides (TMD), Molybdenum disulfide (MoS_2), 2D materials, SNOM, Raman spectroscopy, optical microscopy

TĚŠÍK, Jan *Luminescence polovodičů studovaná rastrovací optickou mikroskopií v blízkém poli*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017. 67 s. Vedoucí práce byl Mgr. Vlastimil Křápek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Luminiscence polovodičů studovaná rastrovací optickou mikroskopií v blízkém poli“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Mgr. Vlastimilu Křápkovi, Ph.D. a Ing. Petru Dvořákovi za vedení této diplomové práce, cenné rady, připomínky a odbornou pomoc při jejím vypracování. Dále děkuji Ing. Michalovi Kvapilovi, Ph.D. za provedení numerických simulací a Ing. Martinovi Konečnému a Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi, Ph.D. za experimentální výpomoc a pomoc při výrobě vzorků. Děkuji Ústavu fyzikálního inženýrství a Středoevropskému technologickému institutu Ceitec v Brně za možnost pracovat v jejich laboratořích.

Zvláštní poděkování patří mým rodičům, za jejich podporu během vypracování práce i celého mého studia.

OBSAH

Úvod	1
I Teoretická část	2
1 Teorie elektromagnetického pole	3
1.1 Maxwellovy rovnice	3
1.2 Vlnové rovnice	5
1.3 Fourierova transformace	6
1.4 Optické vlastnosti materiálů	7
2 Povrchové plazmonové polaritony	11
3 Dichalkogenidy přechodných kovů (TMD)	16
3.1 Sulfid molybdeničitý (MoS_2)	16
4 Fotoluminiscence	20
4.1 Excitace	20
4.2 Emise	21
4.3 Fotoluminiscence MoS_2	22
5 Technologické metody	24
5.1 Depozice s asistujícím iontovým svazkem	24
5.2 Mikromechanická exfoliace	25
5.3 Optická mikroskopie	27
5.4 Ramanovská spektroskopie	29
5.5 Mikroskopie atomárních sil	31
5.6 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli	35
5.7 Fokuzovaný iontový svazek	38
5.8 Optická spektrografie	40
II Experimentální část	42
6 Příprava vzorku	43
6.1 Charakterizace počtu vrstev	45
7 Návrh experimentu	50

8	Interference SPP	54
9	Fotoluminiscence MoS₂	59
	Závěr	66
	Literatura	
	Seznam zkratek	

ÚVOD

Atomárně tenké vrstvy chalkogenidů přechodných kovů, označované jako TMD (z anglického Transition Metal Dichalcogenides), představují poměrně novou a velmi zajímavou třídu polovodičů [1–4]. Podobně jako u grafitu a grafenu jsou atomy v každé vrstvě v 2D TMD vzájemně spojeny kovalentními vazbami, zatímco jednotlivé vrstvy jsou drženy pohromadě pomocí van der Waalovy interakce [5, 6]. Díky tomu jsou fyzikální a chemické vlastnosti TMD závislé na 2D vrstvení. Tyto materiály mají netradiční pásovou strukturu, vykazují silnou spin-orbitální interakci, jsou pružné a ohebné. Řada z nich má zajímavé optické vlastnosti, zejména vykazují díky přímému zakázanému pásu silnou luminiscenční odezvu [7–10].

Fotoluminiscence, označovaná jako PL (z anglického Photoluminescence), je emise světla z materiálu po absorpci fotonů (elektromagnetického záření) a jejím studiem lze získat informace o elektronové struktuře a o fyzikálních procesech probíhajících ve studovaném materiálu [11, 12]. Jednou z často využívaných metod pro studium TMD nanostruktur je fotoluminiscenční spektroskopie [13–15]. Tato metoda ovšem využívá přímé excitace monovrstvy fotony, čímž dochází k jejímu poškození (zvláště při využití laseru). Tato práce se zabývá i alternativním přístupem, a to buzení fotoluminiscence monovrstvy pomocí interference plazmonů.

Cílem práce je připravit atomárně tenké vrstvy polovodivých chalkogenidů (např. sulfid molybdeničitý MoS_2) pomocí exfoliace a pak okolo nich vytvořit plazmonové interferenční struktury. Pro jejich charakterizaci bude využito optické mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, označované jako AFM (z anglického Atomic Force Microscopy) a Ramanovy spektroskopie [16]. Při osvitu interferenční struktury v ní dojde interferencí plazmonů ke vzniku blízkého elektromagnetického pole schopného budit fotoluminiscenci polovodiče. Luminiscence bude studována využitím rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli, označované jako SNOM (z anglického Scanning Near-field Optical Microscopy), jejíž prostorové rozlišení není, na rozdíl od tradičně využívaného pole dalekého, omezeno difrakčním limitem [17, 18]. Získaný luminiscenční optický signál bude dále bude studována pomocí spektroskopie.

Část I

Teoretická část

1 TEORIE ELEKTROMAGNETICKÉHO POLE

Tato kapitola obsahuje krátký úvod k teorii elektromagnetického pole a k optickým vlastnostem kovů, potřebný k pochopení vzniku, existence a chování povrchových plazmonových polaritonů. Z historického hlediska spolu nebyly nejprve magnetické a elektrické jevy nijak spojovány a byly studovány samostatně. Toto se ovšem změnilo na konci 19. století, kdy došlo k jejich propojení pomocí dvou skalárních a dvou vektorových lineárních parciálních diferenciálních rovnic, které byly pojmenovány po J. C. Maxwellovi [19, 20].

1.1 Maxwellovy rovnice

Základem pro teorii elektromagnetického pole jsou bezesporu Maxwellovy rovnice, které můžeme zapsat v diferenciální formě jako

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.4)$$

kde ρ_{ext} označuje objemovou hustotu volného náboje a \mathbf{J} je hustota elektrického proudu. Tyto rovnice popisují veškeré klasické elektromagnetické jevy a spojují elektrické a magnetické pole. Elektrická indukce \mathbf{D} a intenzita elektrického pole \mathbf{E} jsou spolu vzájemně spojeny pomocí vztahu

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.5)$$

kde \mathbf{P} označuje elektrickou polarizaci, neboli střední hodnotu elektrického dipólového momentu v jednotkovém objemu, a ε_0 permitivitu vakua.

Magnetická indukce \mathbf{B} a intenzita magnetického pole \mathbf{H} jsou spojeny pomocí obdobného vztahu, a to

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (1.6)$$

kde \mathbf{M} označuje magnetizaci, neboli střední hodnotu magnetického dipólového momentu v jednotkovém objemu, a μ_0 je permeabilita vakua.

Tyto rovnice popisují elektromagnetické pole generované proudy a náboji, ale nepopisují, jak tyto proudy a náboje vznikají. Proto potřebujeme další sadu rovnic, které popisují chování materiálů uvnitř elektromagnetického pole. Uvažujeme případ, kdy je materiál izotropní, homogenní a lineární. Platí, že vektory \mathbf{E} a \mathbf{D} jsou rovnoběžné a totéž platí i pro vektory \mathbf{B} a \mathbf{H} . Poté můžeme vyjádřit jejich vzájemný vztah jako

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B}, \quad (1.8)$$

kde ε označuje elektrickou permitivitu a μ magnetickou permeabilitu prostředí. Dosaďme rovnice (1.7) a (1.8) do rovnic (1.5-1.6) a upravíme do tvaru

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \quad (1.9)$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (1.10)$$

Díky předcházejícím vztahům lze vyjádřit relace pro elektrickou susceptibilitu χ_e a magnetickou susceptibilitu χ_m

$$\chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 = \varepsilon_r - 1, \quad (1.11)$$

$$\chi_m = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 = \mu_r - 1, \quad (1.12)$$

kde ε_r a μ_r jsou relativní permitivita, resp. permeabilita. Nyní je zajištěno vše potřebné pro vyjádření tří mikroskopických rovnic, které doplňují Maxwellovy rovnice ve tvaru

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.13)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (1.15)$$

kde σ označuje specifickou elektrickou vodivost.

Pro řešení parciálních diferenciálních Maxwellových rovnic je nutné znát podmínky na rozhraní dvou prostředí. Ty jsou posány jako

$$(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n} = \varrho_f, \quad (1.16)$$

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (1.17)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = \mathbf{0}, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{K}_f, \quad (1.19)$$

kde ϱ_f označuje volnou plošnou nábojovou hustotu, \mathbf{K}_f plošnou hustotu proudu na rozhraní mezi prostředími a \mathbf{n} jednotkový vektor kolmý k rozhraní mezi prostředími [21].

1.2 Vlnové rovnice

Pokud budeme uvažovat prostředí vakua bez volných nábojů, můžeme získat pomocí kombinace rovnic (1.3) a (1.4) vlnové rovnice

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.20)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.21)$$

kde $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ je rychlost světla ve vakuu a operátor ∇^2 má identitu

$$\nabla^2 = \nabla(\nabla \cdot) - \nabla \times \nabla \times. \quad (1.22)$$

Protože vlnové rovnice lze přímo odvodit z Maxwellových rovnic, tak každé možné řešení Maxwellových rovnic musí být nutně i řešením vlnových rovnic. Ale ne každé řešení vlnových rovnic je zároveň i řešením Maxwellových rovnic. Významným řešením vlnových rovnic jsou monochromatické rovinné vlny:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (1.23)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (1.24)$$

kde \mathbf{k} označuje vlnový vektor a ω úhlovou frekvenci. Po dosazení (1.23) a (1.24) do Maxwellových rovnic lze zjistit, že proto, aby tyto rovnice vyhovovaly je potřeba splnit následující podmínky

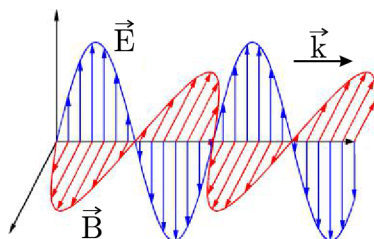
$$\begin{aligned} \mathbf{k} &\perp \mathbf{E}, \\ \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Tyto podmínky vyjadřují vlastnosti elektromagnetické vlny ve vakuu, tedy \mathbf{E} musí být kolmé na směr šíření a \mathbf{B} je kolmé i na směr šíření i na \mathbf{E} . Grafická interpretace je znázorněna na obrázku 1.1.

Pro homogenní nevodivé materiály bez volných nábojů a proudů s časově proměnným polem úměrným $\sim \exp(-i\omega t)$ dostáváme z Maxwellových rovnic podobným procesem jako pro vlnové rovnice tzv. Helmholtzovy rovnice

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (1.26)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} = 0, \quad (1.27)$$



Obr. 1.1: Schéma vektoru elektrické intenzity \mathbf{E} a vektoru magnetické indukce \mathbf{B} v elektromagnetické rovinné vlně ve volném prostoru šířící se ve směru vlnového vektoru \mathbf{k} .

kde $k^2 = \mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r \omega^2$ je vlnové číslo a propagační rychlost vln je $v = 1/\sqrt{\mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r}$. Hemholtzovy rovnice nám obecně umožňují popsat, jak je v prostoru rozložené elektromagnetické pole.

1.3 Fourierova transformace

Elektromagnetická pole nemusí být nutně časově harmonická, ale mají časovou závislost. Abychom byli schopni spočítat jejich časový vývoj je potřeba použít matematický aparát zvaný Fourierova transformace, což je integrální transformace převádějící signál mezi časově a frekvenčně závislým vyjádřením pomocí harmonických signálů, obecně tedy funkcí komplexní exponenciály [22]. Definujme tedy Fourierovu transformaci funkce $f(\vec{x})$ jako $\text{FT}\{f(\vec{x})\} = \mathcal{F}(\vec{X})$ a inverzní Fourierovu transformaci $\text{FT}^{-1}\{\mathcal{F}(\vec{X})\} = f(\vec{x})$ jako integrály

$$\text{FT}\{f(\vec{x})\} = \mathcal{F}(\vec{X}) = A^N \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{x}) \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}) d^N \vec{x}, \quad (1.28)$$

$$\text{FT}^{-1}\{\mathcal{F}(\vec{X})\} = f(\vec{x}) = B^N \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\vec{X}) \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}) d^N \vec{X}. \quad (1.29)$$

Předpokládáme, že funkce $f(\vec{x})$ a $\mathcal{F}(\vec{X})$ jsou absolutně integrovatelné, po částech hladké, komplexní funkce reálných proměnných \vec{x}, \vec{X} , jež náleží do N -rozměrného prostoru. Z normování plyne, že konstanty A, B jsou vždy reálné, kladné a s k jsou vázány podmínkou

$$AB = \frac{|k|}{2\pi}. \quad (1.30)$$

Využijeme Fourierovy transformace ve tvaru

$$\text{FT}\{f(t)\} = \mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\exp(-i\omega t)dt, \quad (1.31)$$

a inverzní Fourierovu transformaci ve tvaru

$$\text{FT}^{-1}\{\mathcal{F}(\omega)\} = f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\omega)\exp(i\omega t)d\omega. \quad (1.32)$$

Aplikujeme-li Fourierovu transformaci na Maxwellovy rovnice popisující elektromagnetické pole bez volných nábojů ($\rho_f = 0$) za předpokladu, že pořadí integrování a derivování lze zaměnit, pak dostáváme

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{D}}(\omega) = 0, \quad (1.33)$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{B}}(\omega) = 0, \quad (1.34)$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = i\omega \vec{\mathcal{B}}(\omega), \quad (1.35)$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{J}}_f(\omega) - i\omega \vec{\mathcal{D}}(\omega), \quad (1.36)$$

kde $\vec{\mathcal{D}}(\omega)$, $\vec{\mathcal{B}}(\omega)$, $\vec{\mathcal{E}}(\omega)$, $\vec{\mathcal{H}}(\omega)$ a $\vec{\mathcal{J}}_f(\omega)$ označují po řadě Fourierovy transformace elektrické indukce \mathbf{D} , magnetické indukce \mathbf{B} , elektrické intenzity \mathbf{E} , magnetické intenzity \mathbf{H} a hustoty volných proudů \mathbf{J} .

Fourierovy transformace platí i pro doplňující rovnice k Maxwellovým rovnicím (1.13)-(1.15), tedy dostáváme

$$\vec{\mathcal{J}}_f(\omega) = \sigma(\omega)\vec{\mathcal{E}}(\omega), \quad (1.37)$$

$$\vec{\mathcal{B}}(\omega) = \mu(\omega)\vec{\mathcal{H}}(\omega), \quad (1.38)$$

$$\vec{\mathcal{P}}(\omega) = \varepsilon_0\chi(\omega)\vec{\mathcal{E}}(\omega), \quad (1.39)$$

kde $\vec{\mathcal{P}}(\omega)$ označuje Fourierovu transformaci polarizace \mathbf{P} .

1.4 Optické vlastnosti materiálů

Elektromagnetické vlny jsou ovlivňovány prostředím, kterým procházejí. Toto je způsobeno optickými vlastnostmi daného materiálu. Pro kvantitativní popis optických vlastností se nejčastěji používají dvě veličiny, jimiž jsou komplexní index lomu

$$N = n + ik \quad (1.40)$$

a komplexní dielektrická funkce (relativní permitivita)

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''. \quad (1.41)$$

Tyto dvě veličiny jsou spolu vázány, a to pomocí vztahu

$$N = \sqrt{\varepsilon}. \quad (1.42)$$

Reálné a imaginární složky potom můžeme vyjádřit jako

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad (1.43)$$

$$\varepsilon'' = 2nk, \quad (1.44)$$

$$n = \left(\frac{\varepsilon'}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.45)$$

$$k = \left(-\frac{\varepsilon'}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.46)$$

Optické vlastnosti dielektrik přibližně popisuje Lorentzův model a optické vlastnosti kovů přibližně popisuje Drudeho model [23], který bude popsán níže v textu. Pomocí těchto modelů lze teoreticky počítat dielektrickou funkci kovu a dielektrik, což je možno využít pro další teoretické výpočty.

Lorentzův model oscilátorů popisuje nejjednodušší interakci mezi atomy a elektromagnetickým polem. Tento model je založen na klasickém konceptu vycházejícím z mechaniky, kde jsou elektrony vázány s jádrem silou, která je závislá na výchylce z rovnovážné polohy. Harmonické elektromagnetické pole interaguje s elektrony a uvádí je do harmonického kmitavého pohybu. Tento problém lze převést na problém harmonického oscilátoru a pro látku je jej tedy možno chápat jako soubor stejných, nezávislých, izotropních harmonických oscilátorů. V případě tohoto modelu, kdy je bráno v potaz i tlumení kmitání, lze pohybovou rovnici vyjádřit jako

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} + \gamma \dot{\mathbf{x}} + K \mathbf{x} = -e \mathbf{E}(t), \quad (1.47)$$

kde m_e označuje hmotnost elektronu, e jeho náboj, \mathbf{x} je výchylka z rovnovážné polohy, K je tuhost pružiny a γ vyjadřuje koeficient tlumení. Vynucující síla vzniká v důsledku elektrického pole \mathbf{E} . Toto pole je v případě Lorentzova modelu harmonické a má tento tvar

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t). \quad (1.48)$$

Vliv magnetických a mezijaderných sil je většinou zanedbán. Pro výchylku z rovnovážné polohy poté dospějeme ke vztahu

$$\mathbf{x} = -\frac{e/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}, \quad (1.49)$$

kde $\omega_0^2 = K/m$ označuje vlastní frekvenci oscilátorů. Díky výchylce elektronů z rovnovážné polohy dochází k polarizaci materiálu. Vztah pro tuto polarizaci pak můžeme

pro n elektronů vyjádřit ve tvaru

$$\mathbf{P} = -ne\mathbf{x} = \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\mathbf{E}. \quad (1.50)$$

Pokud nyní dosadíme (1.50) do (1.5) dostáváme

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\mathbf{E} = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right), \quad (1.51)$$

kde ω_p je plazmová frekvence volného elektronového plynu dána vztahem

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}. \quad (1.52)$$

Plazmová frekvence je důležitou veličinou, závislou pouze na koncentraci volných nosičů náboje n (elektronů v kovu). Je charakteristická pro každý materiál.

Srovnáním vztahu (1.13) s (1.51) dospějeme ke vztahu pro dielektrickou funkci systému jednoduchých oscilátorů

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (1.53)$$

Reálná ε' a imaginární složka ε'' dielektrické funkce ε pak má tvar

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (1.54)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (1.55)$$

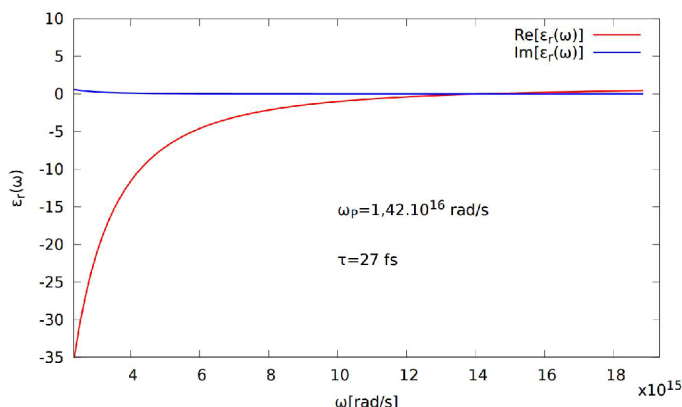
Paul Drude navrhl svůj model v roce 1900, aby vysvětlil vodivé vlastnosti kovů [25]. Tento model byl v roce 1933 rozvinut Arnoldem Sommerfelderem použitím kvantových mechanických principů [26]. Drudeho model je speciálním případem Lorentzova modelu. Je založen na myšlence, že elektrony v kovu vytváří volný elektronový plyn, a mohou se tedy v kovu volně pohybovat – nejsou vázány na atomy v mřížce a neinteragují mezi sebou navzájem. Dalším předpokladem je rozptyl elektronů na kmitech mřížky (fononech) s frekvencí srážek $\gamma = 1/\tau$, kde τ označuje relaxační dobu (střední dobu mezi jednotlivými srážkami).

Pohybová rovnice elektronů pro tento model v externím harmonickém elektrickém poli $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0\exp(-i\omega t)$ má tvar

$$m_e\ddot{\mathbf{x}} + \gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (1.56)$$

Řešením této diferenciální rovnice je

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E}(t), \quad (1.57)$$



Obr. 1.2: Graf reálné a imaginární složky dielektrické funkce vykreslený ve frekvenční závislosti optické oblasti elektromagnetického spektra vypočítaný dle Drudeho modelu pro parametry odpovídající zlatu. Převzato z [24].

což vyjadřuje závislost výchylky elektronu na čase. Dielektrickou funkci můžeme získat stejným postupem jako v případě Lorentzova modelu

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.58)$$

A poté obdobně pro její reálnou a imaginární část lze dostat

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1.59)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau^2}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}. \quad (1.60)$$

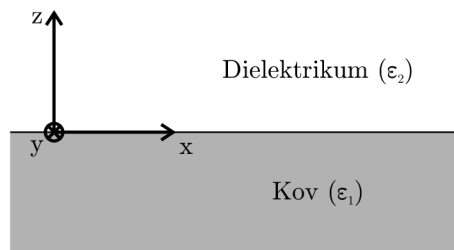
Pro malé tlumení, tedy $\gamma \rightarrow 0$, je možné vztah (1.58) zjednodušit na

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.61)$$

což je vztah pro dielektrickou funkci volného elektronového plazmatu. Je důležité upozornit na fakt, že Drudeho model nepopisuje přesně optické vlastnosti všech kovů, protože v atomech materiálu se nenachází pouze volné elektrony, ale i vázané elektrony. Volné elektrony můžeme popsat pomocí Drudeho modelu, ale pro vázané elektrony musíme použít Lorentzův model pro vázané oscilátory. Pro spočtení dielektrické funkce reálných kovů je proto nutné použít kombinaci Drudeho a Lorentzova modelu.

2 POVRCHOVÉ PLAZMONOVÉ POLARITONY

Plazmony jsou kolektivní oscilace volného elektronového plynu v kovech. Oscilace vyskytující se na povrchu nazýváme povrchovými plazmony a oscilace uvnitř materiálu označujeme jako objemové plazmony. Povrchové plazmové polaritony, označované jako SPP (z anglického Surface Plasmon Polaritons) jsou tedy kvazičástice longitudálních oscilací volných elektronů, které se šíří na rozhraní mezi vodičem a dielektrikem, a tyto kolektivní oscilace dávají vzniknout blízkému elektromagnetickému poli. Toto elektromagnetické pole je silně vázáno na rozhraní a vykazuje exponenciální pokles intenzity kolmo k rozhraní [21]. Existenci plazmonů je možno odvodit přímo z Maxwellových rovnic na rozhraní kov-dielektrikum. Za předpokladu, že se tyto evanescentní vlny šíří na rozhraní ve směru osy x , jsou homogenní ve směru osy y a jsou časově harmonické ($\sim \exp(i\omega t)$). Schéma tohoto systému je zobrazeno na obrázku 2.1.



Obr. 2.1: Grafické znázornění rozhraní dielektrika a kovu s definovaným pravotočivým a pravoúhlým souřadným systémem. Optické vlastnosti jednotlivých prostředí jsou popsány pomocí dielektrických funkcí ε_1 a ε_2 .

Vlna šířící se po rozhraní je tedy popsána vztahem

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}. \quad (2.1)$$

Komplexní parametr β označuje propagační konstantu postupné vlny ve směru x . Dosazením tohoto vztahu do Helmholtzových rovnic 1.26 a 1.27 je získáno

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} - (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0, \quad (2.2)$$

kde $k_0 = \omega/c$. Podobnou rovnicí lze dostat i pro magnetické pole \mathbf{H}

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial z^2} - (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{H} = 0. \quad (2.3)$$

Pro získání profilu prostorového rozložení vlny na rozhraní z rovnic (2.2) a (2.3) je potřeba mít výrazy pro jednotlivé složky elektrického pole \mathbf{E} a magnetického pole \mathbf{H} . Předpokládejme, že pole je harmonické ($\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$), vlna se šíří ve směru osy x ($\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$) a je homogenní ve směru osy y ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$). Z Maxwellových rovnic následně dostáváme

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y, \quad (2.5)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\varepsilon_0\varepsilon E_y, \quad (2.8)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (2.9)$$

Tato soustava rovnic má dvě možná řešení. První reprezentuje transverzálně magneticky polarizovanou vlnu (TM), kde jsou všechny složky kromě E_x , E_z a H_y nulové, a jejich vzájemná vazba má následující tvar

$$E_x = -\frac{i}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (2.10)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} H_y. \quad (2.11)$$

Druhé řešení reprezentuje transverzálně elektricky polarizovanou vlnu (TE), kde jsou všechny složky kromě H_x , H_z a E_y nulové, a má následující tvar

$$H_x = \frac{i}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (2.12)$$

$$H_z = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y. \quad (2.13)$$

V případě jednoduché geometrie (viz obrázek 2.1) mají řešení pro TM polarizaci následující tvar

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.14)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.15)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.16)$$

pro $z < 0$ a

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.17)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.18)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.19)$$

pro $z > 0$. Parametry k_1 a k_2 jsou komponenty vlnových vektorů kolmé na rozhraní mezi prostředními a charakterizují útlum vlny se vzdáleností od rozhraní a po dosažení do rovnic (2.2) a (2.3) lze vyjádřit

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (2.20)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (2.21)$$

Dále musí být splněny podmínky spojitosti na rozhraní pro E_y a H_x , z čehož lze dostat že $A_1 = A_2$ a také

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.22)$$

Pro TE polarizaci lze získat velmi podobné řešení jako pro TM polarizaci

$$E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.23)$$

$$H_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.24)$$

$$H_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.25)$$

pro $z < 0$ a

$$E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.26)$$

$$H_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.27)$$

$$H_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.28)$$

pro $z > 0$. Spojitost E_y a H_x na rozhraní vede k podmínce $A_1 = A_2$ a také

$$A_1(k_1 + k_2) = 0. \quad (2.29)$$

Tato podmínka je splněna pouze pokud je $A_1 = 0$ kvůli evanescentní povaze vln ($\text{Re}[k_1]$ a $\text{Re}[k_2]$ musí být kladné), a tedy pro TE polarizaci řešení neexistuje, takže na rozhraní mohou existovat pouze vlny s TM polarizací.

Kombinací vztahů (2.20), (2.21) a (2.22) získáváme disperzní relaci

$$\beta = k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.30)$$

kde β je propagační konstanta povrchové vlny, $k_0 = \omega/c$ je vlnové číslo, ω je kruhová frekvence vlnění a c je rychlost světla ve vakuu. Dále definujeme

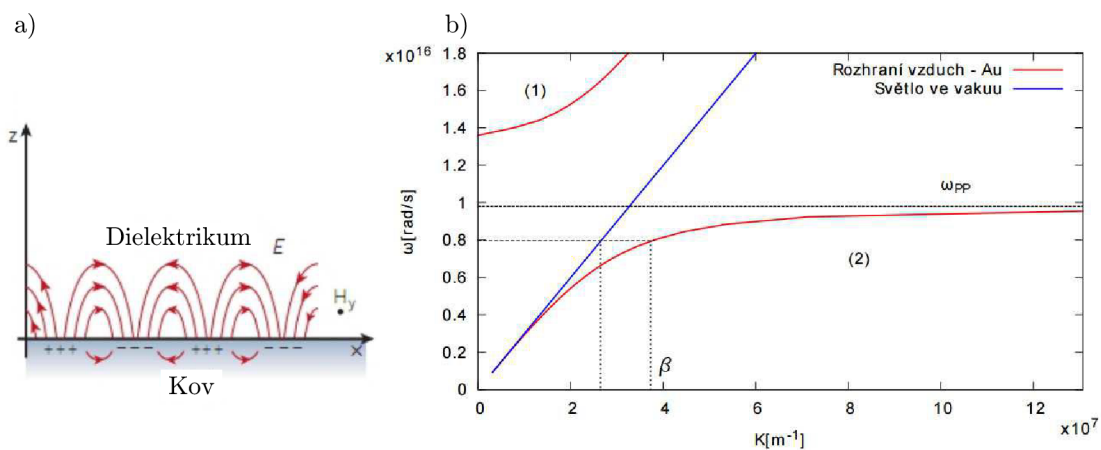
$$N_{ef} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.31)$$

kde N_{ef} je efektivní index lomu pro rozhraní materiálů s relativními permitivitami ε_1 a ε_2 .

Po dosažení vztahu (1.61) do rovnice (2.30) získáme disperzní relaci povrchové vlny šířící se na rozhraní dielektrika a kovu

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_r(\omega^2 - \omega_p^2)}{(\varepsilon_r + 1)\omega^2 - \omega_p^2}}, \quad (2.32)$$

kde ε_r je relativní permitivita dielektrika (ve vakuu je $\varepsilon = 1$) a ω_p je plazmová frekvence. Tato disperzní relace je vykreslena na obrázku 2.2 b). Z obrázku je patrné, že vlnový vektor SPP je vždy větší než vlnový vektor světla pro stejnou frekvenci, tedy vlnová délka SPP je kratší než vlnová délka světla. To má za následek to, že SPP nemohou být excitovány přímým dopadem světla na rozhraní. Pro daný vektor k existují dvě řešení ω . Větev s vyššími frekvencemi je imaginární a nazýváme ji Brewsterova větev. Druhá větev, která obsahuje nižší frekvence, představuje disperzní relaci povrchových vln. Pro infračervenou oblast a kratší vlnové délky je ovšem vlnový



Obr. 2.2: a) Schéma povrchových plazmonových polaritonů (SPP) šířících se na rozhraní mezi kovem a dielektrikem v kladném směru osy x , které kolem sebe vytváří blízké elektromagnetické pole s TM polarizací. b) Graf disperzní relace povrchové vlny: (1) Brewsterova větev, která nepředstavuje řešení vázané na rozhraní, (2) disperzní závislost SPP, která se limitně blíží k hodnotě ω_{pp} . Převzato a upraveno z [24, 27].

vektor SPP dostatečně blízko vlnovému vektoru světla a tyto vlny je možné vybudit i přímým dopadem světla na kov. Tyto vlny označujeme jako Sommerfeldovy-Zenneckovy a nachází uplatnění například v radiologii pro konstrukci radiových antén [28]. Pro oblast s delší vlnovou délkou než v infračerveném režimu dochází ke konvergenci SPP k charakteristické mezní plasmové frekvenci

$$\omega_{\text{pp}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.33)$$

Tento vztah lze získat uvážením limity krátkých vln $\lambda \rightarrow 0$, resp. $k \rightarrow \infty$, pro rovnici (2.32).

Pro reálné případy je nutné brát v potaz i imaginární část dielektrické funkce kovu, čímž dochází k ovlivnění rovnice (2.32). Dojde poté ke změně velikosti propagační konstanty β , která bude mít rovněž nenulovou imaginární část, která vyjadřuje exponenciální útlum ve směru šíření vlny. Tento útlum lze charakterizovat pomocí propagační délky, má tvar

$$L = \frac{1}{2\text{Im}\{\beta\}} \quad (2.34)$$

a vyjadřuje vzdálenost, ve které energie SPP klesne na $1/e$ násobek původní hodnoty.

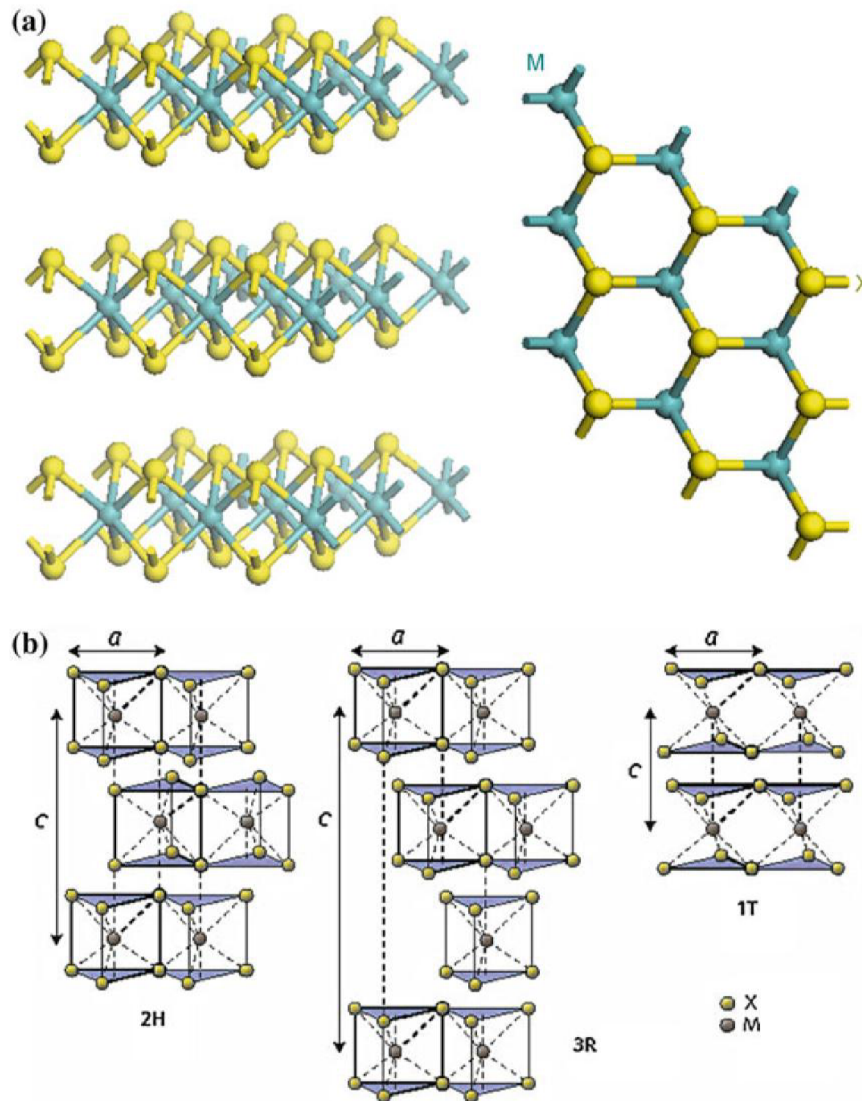
3 DICHALKOGENIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ (TMD)

Objev grafenu vyvolal rozsáhlé studie dvourozměrných materiálů pro aplikace v nanotechnologiích z důvodu jeho snadné výroby a jeho výjimečných tepelných, optických a mechanických vlastností [29–31]. Mezi materiály podobné grafenu se řadí například jednovrstvé BN, SiC, GaN, ZnO a MnO_2 [32–34]. Dvojměrné dichalkogenidy přechodných kovů, označované jako TMD (z anglického Transition Metal Dichalcogenides), vykazují širokou škálu elektronických, optických, mechanických, chemických a tepelných vlastností podobných grafenu [32]. Ovšem na rozdíl od grafenu, který není vhodným materiálem pro mnoho aplikací v elektronice a optoelektronice (z důvodu absence zakázaného pásu, který je v současné polovodičové technologii využíván) mají TMD značný přímý zakázaný pás. Také u nich dochází ke změnám v pásové struktuře v závislosti na počtu vrstev. Díky rozmachu metod charakterizace a výroby nanostruktur a také vzhledem k jejich vynikajícím fyzikálním a chemickým vlastnostem se zvětšil zájem o výzkum a studium nanostruktur z těchto materiálů, např. nanotrubiček, kvantových teček, nanodrátků a monovrstev.

TMD mají obecný předpis MX_2 , kde M označuje přechodný kov ze 4. skupiny (Ti, Zr, Hf, atd.), 5. skupiny (V, Nb, Ta atd.), nebo 6. skupiny (Mo, W, atd.) a X označuje tzv. chalkogeny (S, Se, nebo Te). Tyto materiály mají vrstvenou krystalovou strukturu (podobně jako grafit). Jednotlivé vrstvy mají sendvičové uspořádání X-M-X, ve kterých je vrstva atomů M obklopená z obou stran vrstvami atomů X (obrázek 3.1a). Atomy M a X na sebe působí silnými kovalentními vazbami, díky čemuž vytvářejí šestiúhelníkové struktury (podobně jako grafen). Sousední vrstvy jsou slabě drženy pohromadě pomocí van der Waalsových interakcí, což umožňuje vznik různých typů krystalové mřížky (hexagonální, rombická, tetragonální atd.) (obrázek 3.1b) [1, 35].

3.1 Sulfid molybdeničitý (MoS_2)

Sulfid molybdeničitý, označovaný chemicky jako MoS_2 , patří do skupiny vrstevnatých dichalkogenidů přechodných kovů. Největší uplatnění nachází v průmyslu jako pevné aditivum do mazacích olejů a katalyzátor [36, 37]. Ovšem nachází uplatnění i v dalších oblastech, například pro potřeby výroby fotovoltaických článků, fotokatalyzátorů, lithiových baterií [38–40]. 3D krystal MoS_2 je polovodič s nepřímým zakázaným pásem, jehož velikost se v různých publikacích liší, viz hodnoty v tabulce 3.1 [35]. V nedávné době se zvětšila pozornost věnovaná monovrstvě MoS_2 , kvůli



Obr. 3.1: a) 3D reprezentace vrstev (vlevo) a pohled shora na typickou strukturu MX_2 . Žlutá barva reprezentuje chalkogenové atomy (X), šedá barva atomy přechodného kovu (M). b) Typy krystalové struktury TMD materiálů: 2H (hexagonální mřížka s opakováním vrstev po dvou), 3R (rombickou mřížka s opakováním vrstev po třech) a 1T (tetragonální mřížka, u které vůči sobě nejsou vrstvy posunuty). Převzato z [1, 35].

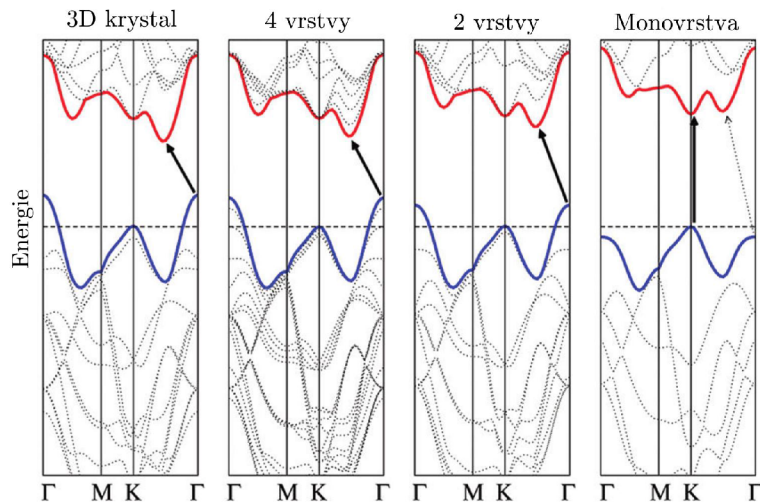
potenciálnímu použití v dvoudimenzionálních nanozařízeních, i když je už více než 40 let předmětem vědeckého výzkumu [41]. Objemový krystal nebo vícevrstevnatá struktura má nepřímý zakázaný pás, v monovrstvě se z něj stává pás přímý a mění se i jeho šířka. Tuto skutečnost potvrzují jak výpočty tak i v minulosti provedené experimenty.

Tab. 3.1: Vypočtené (sloupec Sim.) a experimentálně získané (sloupec Exp.) hodnoty mřížkových parametrů a a c (velikostí mřížkových vektorů základní buňky krystalu) a hodnoty zakázaného pásu 3D krystalu a monovrstvy MoS₂. Hodnoty pro 3D krystal platí pro hexagonální mřížkové uspořádání 2H. V publikacích se hodnoty liší. ^a převzato z [42], ^b převzato z [5], ^c převzato z [43], ^d převzato z [44], ^e převzato z [41], ^f převzato z [45], ^g převzato z [46], ^h převzato z [47], ⁱ převzato z [48], ^j převzato z [49], ^k převzato z [50], ^l převzato z [51], ^m převzato z [52].

3D krystal						Monovrstva	
Mříž. konst. a		Mříž. konst. c		Zak. pás		Mříž. konst. a	Zak. pás
Sim. [Å]	Exp. [Å]	Sim. [Å]	Exp. [Å]	Sim. [eV]	Exp. [eV]	Sim.[Å]	Sim.[eV]
3,13 ^a	3,16 ^b	12,00 ^a	12,29 ^b	0,75 ^a	1,23 ^h	3,13 ^a	1,89 ^a
				0,70 ^c			1,70 ^g
				0,77 ^d			1,78 ^l
				1,15 ^e			1,87 ^j
				1,17 ^f			1,69 ^k
				1,06 ^g			1,80 ^m
					1,29 ⁱ	3,11 ^j	
						3,13 ^k	

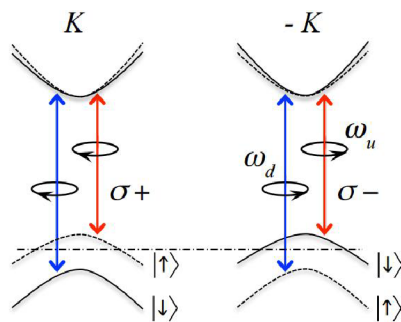
Pásová struktura podél úseček spojujících symetrické body Brillouinovy zóny je zobrazena na obrázku 3.2. Modré křivky odpovídají nejvyšší hraně valenčního pásu a červené nejnižší hraně vodivostního pásu. V případě 3D krystalu se maximum valenčního pásu se nachází v bodě Γ Brillouinovy zóny a minimum vodivostního pásu se nachází v bodě mezi body K a Γ , jehož symetrie není v rámci k -prostoru nikterak výrazná. Valenční pás v bodě Γ se skládá z d orbitalů molybdenu a p orbitalů síry, které mají antivazebný charakter a jejich zaplnění tedy způsobuje destabilizaci systému [53]. V případě 3D krystalu jsou ale vlnové funkce elektronů, nacházející se v těchto orbitalech, ovlivněny vazebnou interakcí mezi jednotlivými vrstvami, což zapříčiňuje, že se MoS₂ ve 3D formě stává stabilní. Absence vazebné interakce mezi jednotlivými vrstvami u monovrstvy vede k přeuspořádání pásové struktury, což se výrazněji projeví právě v Γ bodě k -prostoru. Situace je jiná v K bodě k -prostoru, kde je valenční i vodivostní pás tvořen d orbitaly molybdenu a elektrony, které se zde vyskytují, nejsou příliš ovlivněny vazebnou interakcí mezi vrstvami. Případné snižování počtu vrstev MoS₂ se tak v K bodě projeví pouze zvýšením energie valenčního a vodivostního pásu. Téměř úplné zachování stavu pásové struktury nastává v K bodě, kde je umožněn přímý přechod elektronu. Protože energie přímého přechodu elektronu je nyní menší než energie nepřímého přechodu, zvyšuje se pravděpodobnost jeho uskutečnění a z monovrstvy MoS₂ se stává polovodič s přímým zakázaným pásem [54].

V MoS₂ a dalších TMD dochází k silné spin-orbitální interakci, která je dána



Obr. 3.2: Pásová struktura pro různovrstevnaté systémy MoS₂, kde modrá křivka znázorňuje nejvyšší hladinu valenčního pásu a červená křivka znázorňuje nejnižší hladinu vodivostního pásu. Nejpravděpodobnější elektronové přechody v pásově struktuře jsou naznačeny šipkou mířící z valenčního do vodivostního pásu. Převzato a upraveno z [7].

přítomností těžkých atomů (Mo, W). Tato interakce způsobuje štěpení stavů s rozdílným spinem, což se poté projevuje v K bodech k -prostoru, viz obrázek 3.3. V případě monovrstvy dochází k rozštěpení nejnižší hladiny vodivostního pásu na dvě, jejichž energiový rozdíl je v řádu meV, a nejvyšší hladiny valenčního pásu na dvě, jejichž rozdíl je ve stovkách meV [55].



Obr. 3.3: Schéma znázorňující štěpení energiových hladin v MoS₂ v důsledku spin-orbitální interakce. Převzato z [55].

4 FOTOLUMINISCENCE

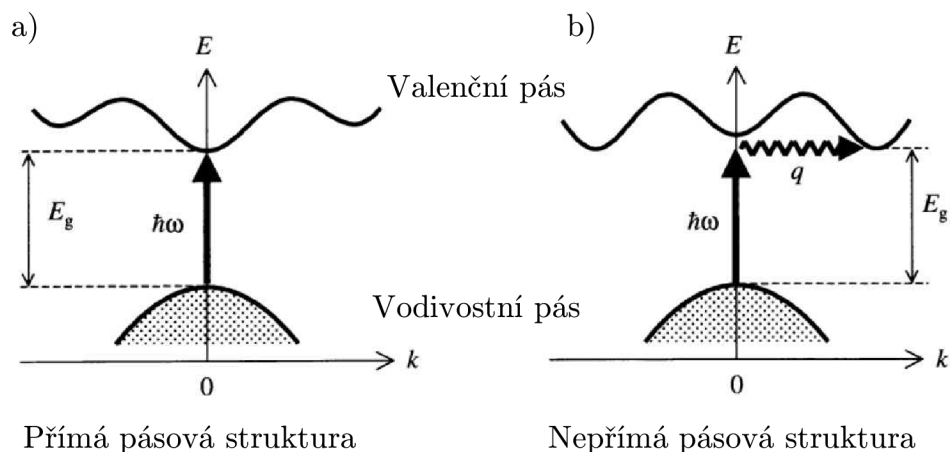
Pojem luminiscence označuje emisi elektromagnetických vln z materiálu přesahující rovnovážnou intenzitu záření popsanou rovnovážným Planckovým vyzařovacím zákonem. Tento proces je z termodynamického hlediska nerovnovážný, takže pro jeho vznik a pokračování je potřeba dodávat energii. Tuto energii nazýváme excitační (budící) a podle jejího typu dělíme luminiscenci do několika kategorií:

- Fotoluminiscence – nastává při excitaci elektronů fotony. Je označována jako PL, (z anglického Photoluminescence).
- Elektroluminiscence – vzniká při průchodu elektrického proudu materiálem nebo v přítomnosti elektrického pole jako důsledek zářivé rekombinace elektronů a děr v materiálu.
- Chemiluminiscence – může vzniknout u určitých exotermických chemických reakcích, kdy se část reakčního tepla vyzáří ve formě elektromagnetického vlnění.
- Krystaloluminiscence – k emisi dochází při krystalizaci některých anorganických sloučenin.
- Mechanoluminiscence – vzniká při mechanické deformaci materiálu pomocí tlaku, tahu, tření a dalších.

4.1 Excitace

Jak již bylo zmíněno výše, u fotoluminiscence jsou elektrony excitovány do vyšších energetických stavů díky absorpci excitační energie. V případě polovodičů jsou elektrony excitovány z valenčního pásu do vodivostního pásu. Pro pochopení mechanismu fotoluminiscence je proto nutné se zabývat pásovou strukturou v materiálech. Elektrony mohou být excitovány z valenčního pásu do vodivostního pásu pouze absorpcí fotonu s vyšší energií než je energie zakázaného pásu ($\hbar\omega > E_g$). Elektronový přechod také musí splňovat podmínky Pauliho vylučovacího principu, tedy nemůže obsadit již obsazený elektronový stav. Excitovaný elektron po přeskoku ponechá ve valenčním pásu neobsazený stav s počáteční energií E_i , což je ekvivalentní vytvoření díry. Proto může být absorpce excitační energie chápána jako vytvoření páru elektronu a díry. Vázané páry elektronů a děr (tzv. excitony) hrají také důležitou roli v absorpci světla a vlastnostech fotoluminiscence polovodičů. Absorpce fotonu a následná excitace silně závisí na pásové struktuře materiálu. V případě přímého pásového přechodu, kde se maximum valenčního pásu a minimum vodivostního pásu nachází v centru Brillouinovy zóny ($k = 0$), může dojít k excitaci pouhým pohlcním

fotonu. Tento přechod je znázorněn tlustou šipkou na obrázku 4.1 a). Ovšem pro materiál s nepřímou pásovou strukturou, kde je minimum vodivostního pásu nejčastěji na kraji zóny (viz obrázek 4.1 b)), není možná přímá excitace elektronu absorpcí fotonu, ale musí dojít k transferu pomocí fononu, který umožní značnou změnu ve vlnovém vektoru elektronu.

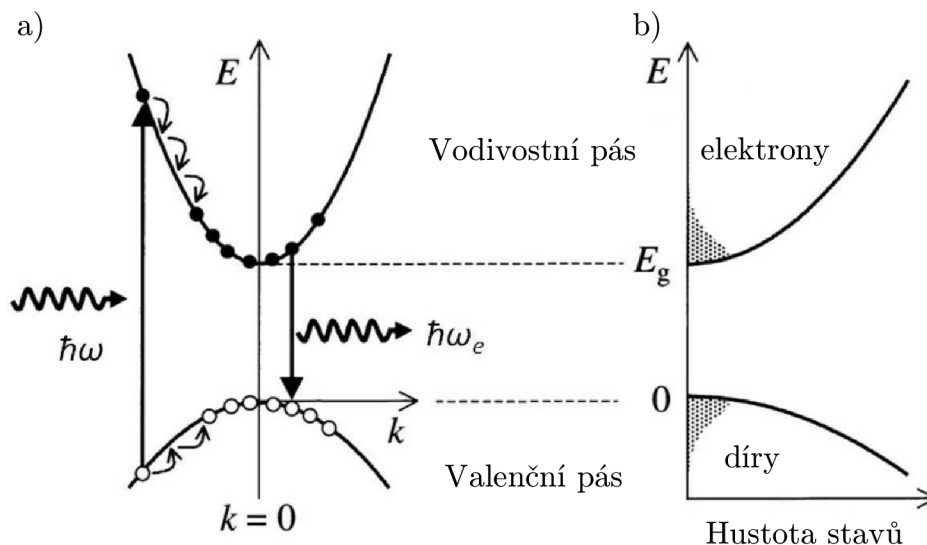


Obr. 4.1: Excitace elektronu pro a) přímou pásovou strukturu a b) nepřímou pásovou strukturou. Tlustá šipka označuje přímou excitaci elektronu fotonem a vlnitá šipka označuje impulzní transfer fononem. Převzato a upraveno z [56].

4.2 Emise

Za předpokladu, že absorbované fotony mají energii $\hbar\omega > E_g$, jsou excitované elektrony výše než je minimum vodivostního pásu. Dochází ale k rychlé ztrátě jejich energie, například emisí fononů. Tento proces se nazývá relaxace. Relaxace elektronů je násobně rychlejší proces (v řádech femtosekund) než rekombinace páru elektron-díra (v řádu nanosekund), takže elektrony zrelaxují na spodní část vodivostního pásu mnohem dříve, než rekombinují vyzářením fotonu. Ke stejnému procesu dochází i ve valenčním pásu s děrami (ovšem v opačném směru, tedy směrem k maximu valenčního pásu). Rozdělení elektronů na dně vodivostního pásu je dána Fermiho-Diracovou distribucí. Schematické znázornění lze vidět na obrázku 4.2.

Jak již bylo řečeno, kromě relaxace elektronů, resp. děr, dochází i k rekombinaci páru elektron-díra. Stejně jako v případě absorpce musí být dodrženy zákony zachování hybnosti a taktéž splněny podmínky Pauliho vylučovacího principu. In-



Obr. 4.2: a) Schéma excitace elektronu a jejich následná relaxace až po vyzáření fotonu a b) hustota stavů pro elektrony a díry, s hustotou obsazených stavů (tečkovaně). Převzato a upraveno z [56].

tenzita emise fotonů je poté dána jednoduchou rovnicí

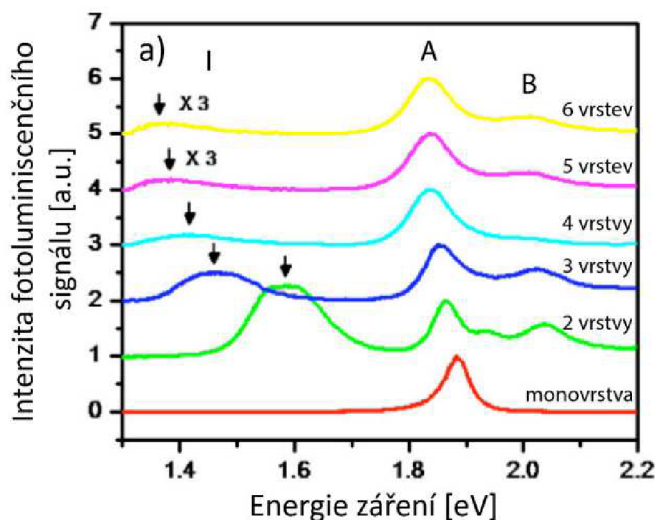
$$I = \frac{N}{\tau_R}, \quad (4.1)$$

kde N označuje okamžitou koncentraci elektron-děrových párů ve vodivostním pásu a τ_R je doba života elektronu v excitovaném stavu. Tato rovnice tedy říká, že počet emitovaných fotonů je přímo úměrný koncentraci excitovaných elektron-děrových párů a nepřímo úměrný jejich době života. Rekombinace páru elektron-díra může ale proběhnout i nezářivě, tedy bez emise fotonu. Poté dochází k emisi energie ve formě tepla (fononů) nebo k jejímu pohlcení v defektech a nečistotách v materiálu [56,57].

4.3 Fotoluminiscence MoS₂

Pásová struktura MoS₂ se mění s jeho tloušťkou (viz kapitola 3), což má vliv na fotoluminiscenční spektra tohoto materiálu. Nejsilnější fotoluminiscenci vykazuje monovrstva, kvůli přímému pásovému přechodu, oproti tomu 3D krystal má fotoluminiscenci v podstatě zanedbatelnou, viz obrázek 4.3. V případě monovrstvy se objevuje jeden pík s energií $\approx 1,9$ eV, což odpovídá vlnové délce $\lambda = 670$ nm. Jeho šíře je zhruba 50 meV a je označen jako pík A. Se zvyšujícím se počtem vrstev se snižuje intenzita píku A a zvětšuje se jeho pološířka. Zároveň se objevují další píky označené jako I a B. Pík B pravděpodobně vzniká jako důsledek štěpení hladin,

které vzniká kvůli spin-orbitální interakci ve struktuře MoS₂, protože jeho energie se od píku A liší pouze o 150 meV, což odpovídá rekombinaci excitonů v K bodech *k*-prostoru, kdy energie píku A i B odpovídá vypočtené hodnotě zakázaného pásu dle tabulky 3.1. Pík I vzniká nejpravděpodobněji v důsledku nepřímého přechodu elektronu mezi Q a Γ bodem reciprokého prostoru, viz obrázek 4.1. Jeho energie se se zvyšujícím se počtem vrstev snižuje a pro 3d krystal by pravděpodobně dosáhla hodnoty blízké 1,26 eV, což odpovídá hodnotě zakázaného pásu [7, 58, 59].

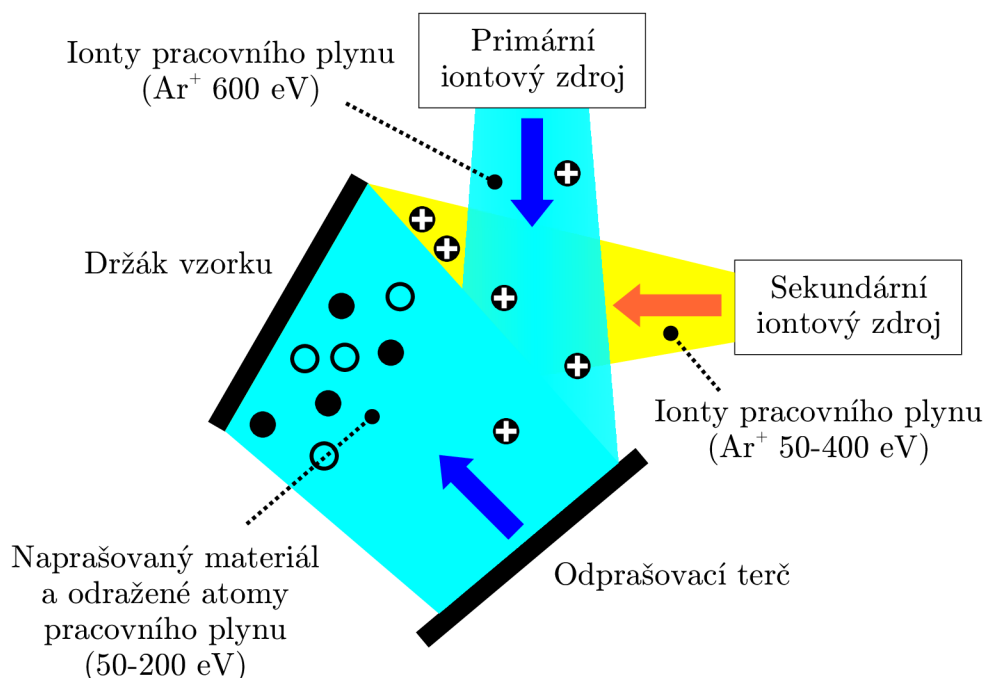


Obr. 4.3: Graf fotoluminiscenčních spekter pro různovrstevnaté systémy MoS₂ excitované pomocí laseru o vlnové délce 532 nm za pokojové teploty, kde je dobře patrný fotoluminiscenční pík odpovídající excitonu A a excitonu B. Převzato a upraveno z [58].

5 TECHNOLOGICKÉ METODY

5.1 Depozice s asistujícím iontovým svazkem

Metody naprašování iontovým svazkem, respektive naprašování za použití asistujícího iontového svazku označované jako IBS/IBAD (z anglického Ion Beam Sputtering/Ion Beam Assisted Deposition) patří k základním metodám iontového naprašování. V nanotechnologiích se tyto metody využívají pro depozici tenkých vrstev. Hlavními výhodami těchto metod jsou vysoká přesnost požadované tloušťky vrstvy (v jednotkách nanometrů), relativně rychlý průběh depozice (až desítky nanometrů za sekundu) a teplotní stabilita [60]. Schéma aparatury IBS/IBAD včetně funkčnosti je znázorněno na obrázku 5.1. Základem funkčnosti iontového zdroje je pracovní médium, nejčastěji vzácný plyn z důvodu malé reaktivnosti mezi atomy plynu a materiály, které nemají zcela zaplněný vodivostní pás. Nejvyužívanějším vzácným plynem je argon z důvodu jeho snadné dostupnosti a velké atomové hmotnosti. Pracovní médium je ionizováno a ionty pracovního plynu jsou následně urychleny tak, že dopadají na odprašovací terč s energií v řádech stovek elektronvoltů. Ionový paprsek nedopadá na terč kolmo, ale pod úhlem, který je nastaven, aby při



Obr. 5.1: Zjednodušené schéma aparatury pro depozici tenkých vrstev kovů metodou IBS/IBAD.

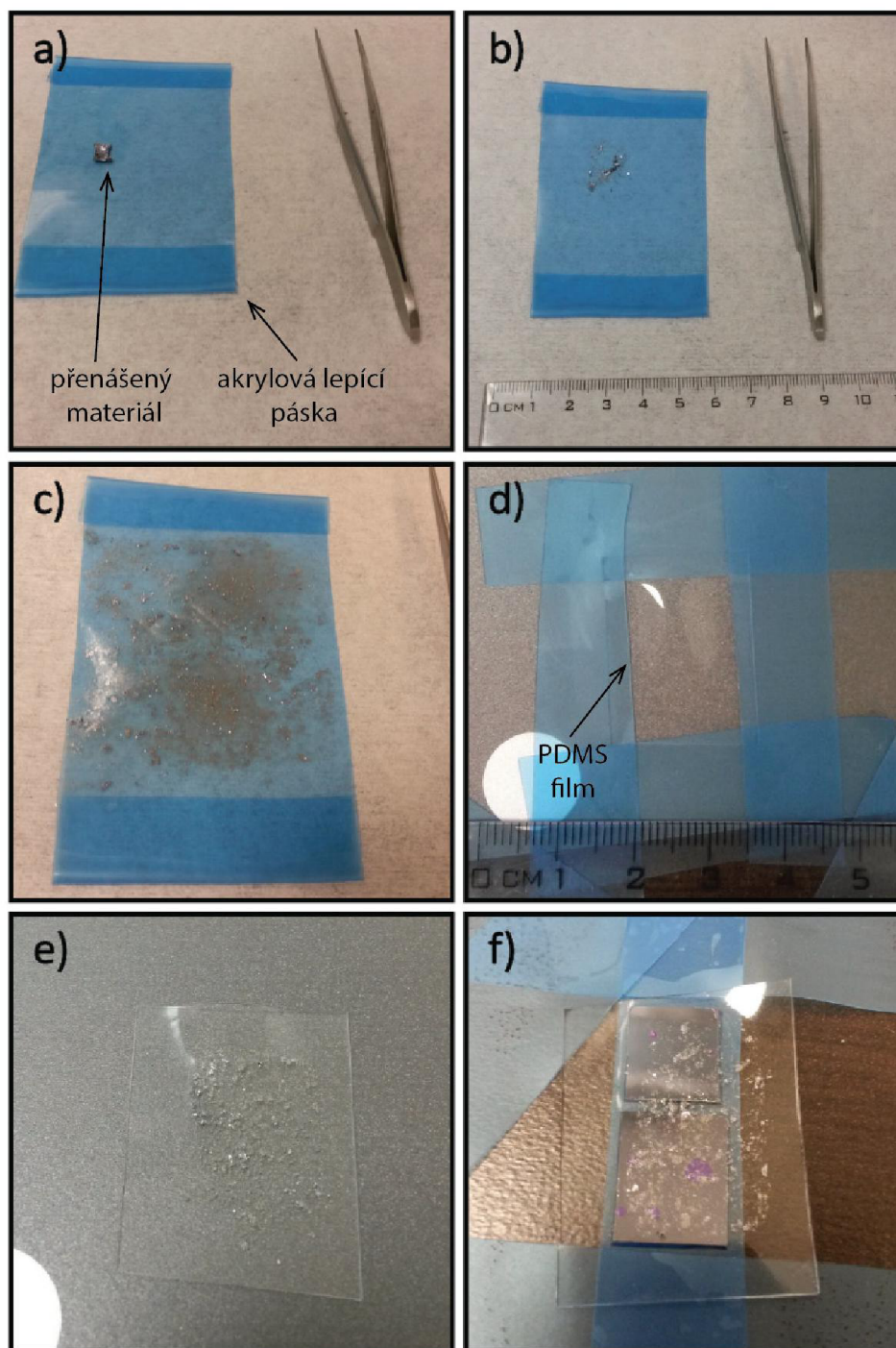
vyražení atomů z terče docházelo k jejich přímému dopadu na substrát. Dopadající ionty s vysokou energií předávají tuto energii terči, čímž dochází k vyražení atomů z terče. Při dopadu iontů taktéž dochází k jejich neutralizaci a odražení do prostoru depoziční komory. Atomy vyražené z terče dopadají na substrát, čímž dochází k depozičnímu materiálu. Na substrát také dopadají atomy vzniklé neutralizací iontů z iontového zdroje, které se však na substrátu nezachytí, pouze mu předají část své energie, čímž dochází k zahřívání vzorku.

Metoda IBAD má funkční základ stejný jako metoda IBS, avšak je při ní využit druhý iontový zdroj. Tento iontový zdroj emituje ionty přímo na substrát. Energie těchto iontů bývá zpravidla menší než energie hlavního svazku. Díky současnému použití dvou iontových zdrojů můžeme měnit chemické, mechanické i fyzikální vlastnosti deponované vrstvy (adheze, drsnost, index lomu, ...).

5.2 Mikromechanická exfoliace

Jednou z nejjednodušších metod pro přípravu monovrstev (tj. vrstev o atomární tloušťce) a vícevrstevnatých systémů (dvojvrstvy, trojvrstvy, atd.) je mikromechanická exfoliace. První zmínka o použití této techniky se objevila v šedesátých letech dvacátého století, kdy byla připravena uhlíková vločka o tloušťce zhruba 5 nm (to odpovídá přibližně patnácti monovrstvám). I přesto se tato metoda dostala do širšího povědomí až v roce 2004, kdy se pomoci ní Novoselovovi a Geimovi podařilo vytvořit grafen, tedy jednoatomární vrstvu uhlíku [29].

Tato metoda se dá využít i u dalších materiálů, které mají vrstevnatou strukturu drženou pohromadě pomocí van der Waalsových sil jako například slídy, grafitu a TMD. Tedy je ideální metodou pro rychlou a kvalitní přípravu monovrstev MoS_2 . Tato technika spočívá v opakované exfoliaci neboli odlupování vrstev z 3D krystalu daného vrstevnatého materiálu pomocí lepicí pásky (opakovaně přilepováním a odtrháváním) a následného přenosu materiálu na substrát (nejčastěji křemíkové desky s definovanou tenkou vrstvou SiO_2). V původním postupu procesu exfoliace byla využívána obyčejná lepicí páska, což z ní dělalo metodu nevyžadující žádné speciální experimentální vybavení. Ovšem nevýhodou bylo, že získané vločky svou velikostí nepřesahovaly stovky nanometrů a navíc byly často znehodnoceny zbytky lepidla z lepicí pásky. Aby se zabránilo kontaminaci lepidlem a zlepšila se kvalita výsledných vloček, začalo se využívat lepicích pásek s filmem z polydimetylsiloxanu, označovaného jako PDMS. Polydimetylsiloxan je viskoelastický materiál, který mění své vlastnosti podle velikosti deformačních rychlostí. Konkrétně se tento materiál chová jako pevná látka při vysokých deformačních rychlostech a téměř jako kapa-



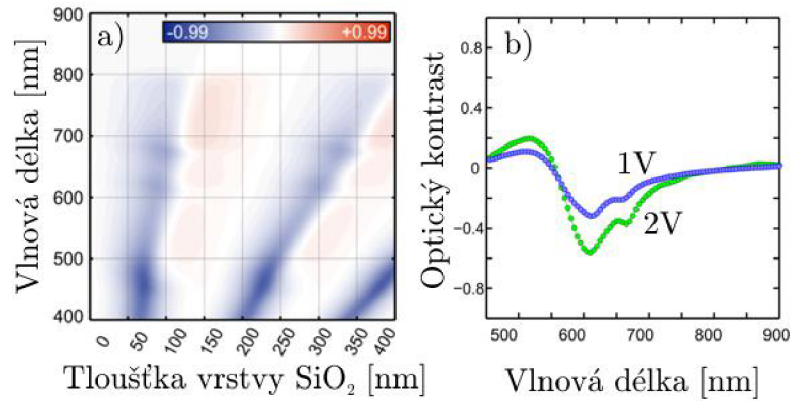
Obr. 5.2: Proces exfoliace: a) materiál na lepicí pásce, b) postup rozmělnění materiálu, c) rozmělněný a rozprostřený materiál na povrchu pásky, d) příprava PDMS filmu, e) materiál přenesený na PDMS film, f) přenesení materiálu na cílový substrát. Převzato z [61].

lina při nízkých deformačních rychlostech, tedy mění se i jeho adhezní síly. Pokud přiložíme tento materiál k samotnému 3D krystalu požadovaného materiálu, nebo lépe k lepicí pásce s již částečně rozvrstveným materiálem (viz obrázek 5.2), a následně jej strhneme (s rychlostí řádově $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), dojde k přilnutí materiálu na PDMS film. Dalším krokem je přiložení tohoto filmu s materiálem na cílový substrát (aby byl materiál v kontaktu se substrátem) a následně pomalé odlepení PDMS filmu s rychlostí v řádu $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Díky „tekutosti“ PDMS filmu při takto malé rychlosti je rozhodující adhezní síla mezi materiálem a substrátem, dojde tedy k odlepení filmu beze zbytku a kompletnímu přenosu materiálu na cílový substrát. Tato metoda má velice malou výtěžnost, proto je z hlediska průmyslového využití nezajímavá. Ovšem pro přípravu testovacích a výzkumných struktur je tato metoda velice účelná.

5.3 Optická mikroskopie

Při přípravě pomocí mikromechanické exfoliace získáváme mnoho vloček, ovšem o různých tloušťkách. Je nutné nalézt takové vločky, které jsou v naší oblasti zájmu, což jsou standardně monovrstvy exfoliovaného materiálu. Nabízí se možnost využít techniky s vysokou přesností měření tloušťky, jako mikroskopie atomárních sil nebo rastrovací tunelová mikroskopie, souhrnně označované jako SPM (z anglického Scanning Probe Microscopy). Pokud bychom chtěli analyzovat všechny vločky vzniklé na substrátu, jsou tyto techniky značně pomalé. Další možností pro analýzu počtu vrstev exfoliovaných vloček může být optická Ramanova spektroskopie, která je ale instrumentálně náročná pro identifikaci všech vloček na substrátu.

Na druhou stranu je možné využít rastrovací elektronovou mikroskopii, označovanou jako SEM (z anglického Scanning Electron Microscopy), která nabízí mnohem větší rastrovací rychlosti než metody SPM, avšak tato technika nedosahuje takové přesnosti jako SPM, může být problematické hledat jednotlivé vločky v celém rozsahu vzorku a dále je její nevýhodou ozáření vzorku elektronovým svazkem. To může mít negativní vliv na kvalitu vloček, hlavně kvůli možné kontaminaci uhlíkem, který je elektronovým svazkem ionizován a stává se reaktivním. Na řadu tedy přichází klasická optická mikroskopie. Vrstvy o tloušťce jednoho atomu je možné pozorovat v klasickém optickém mikroskopu, díky možnosti pozorování optického kontrastu mezi substrátem a vločkami. Je ale nutné vhodně zvolit materiál substrátu, aby byl kontrast dostatečný. Nejvhodnější jsou substráty s transparentní vrstvou na povrchu. Proto jsou často využívány křemíkové desky s rozhraním Si–SiO₂. Velice dobré jsou i lesklé materiály, například některé kovy (jako zlato). Vločky na substrátu způsobují fázový posun světelných vln, které jimi prochází. Díky tomu



Obr. 5.3: a) Optický kontrast monovrstvy MoS₂ v závislosti na tloušťce vrstvy SiO₂ a vlnové délce použitého záření. b) Optický kontrast monovrstvy (1V) a dvojevrstvy (2V) MoS₂ v závislosti na vlnové délce použitého záření. Převzato a upraveno z [62].

vzniká kontrast, který umožňuje s vysokou úspěšností odhadnout i monovrstvy materiálu, a proto se optická mikroskopie stává nejvhodnější metodou pro prvotní odhadnutí tloušťky vloček vytvořených mechanickou exfoliací.

Optický kontrast C mezi dvěma objekty, také označovaný jako Michelsonův kontrast, který závisí na tloušťce vločky d_1 a vlnové délce dopadajícího světla λ , je definován jako

$$C(d_1, \lambda) = \frac{R_v - R_s}{R_v + R_s}, \quad (5.1)$$

kde R_v a R_s označují koeficient odrazivosti vločky, resp. substrátu. Pro výpočet odrazivosti pro vločku, resp. substrát, se vychází z Fresnelových vztahů pro lom a odraz [63]. Uvažuje se záření o vlnové délce λ , které při průchodu vrstvou o tloušťce d_j s indexem lomu n_j změní svou fázi o

$$\Phi_j = \frac{2\pi d_j n_j}{\lambda}. \quad (5.2)$$

Lze využít vztah pro amplitudové koeficienty u záření dopadajícího kolmo na rozhraní, tedy

$$r_{ij} = -r_{ji} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}, \quad (5.3)$$

kde n_i a n_j jsou indexy lomu materiálů na rozhraní. Pak jde vyjádřit koeficient odrazivosti substrátu jako

$$R_s(d_1, \lambda) = \left| \frac{r_{02} + r_{23} e^{-2i\Phi_2}}{1 + r_{02} r_{23} e^{-2i\Phi_2}} \right|^2 \quad (5.4)$$

a koeficient odrazivosti vložky

$$R_v(d_1, \lambda) = \left| \frac{r_{01}e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}}{e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{01}r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}} \right|^2, \quad (5.5)$$

kde indexy 0, 1, 2 a 3 odpovídají postupně vzduchu, vložce, tenké vrstvě na substrátu (zpravidla SiO₂) a substrátu.

Pomocí předchozích vztahů je možno spočítat a vykreslit optický kontrast jako funkci tloušťky vrstvy a vlnové délky použitého světla, jak lze vidět na obrázku 5.3 pro monovrstvu MoS₂. Z obrázku vyplývá, že pro pozorování monovrstev MoS₂ na substrátu SiO₂ v optickém mikroskopu je nejvhodnější použít světlo o vlnové délce $\lambda \approx 600$ nm, což odpovídá žlutému světlu.

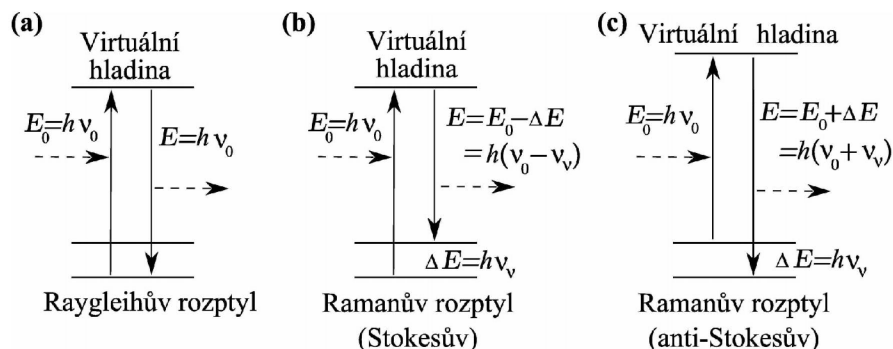
5.4 Ramanovská spektroskopie

Ramanova spektroskopie je technika využívaná pro pozorování nízkofrekvenčních vibračních a rotačních stavů systémů a molekul. Byla poprvé použita C. V. Ramanem, který byl za svou práci oceněn v roce 1930 Nobelovou cenou. Jedná se o ne-destruktivní metodu vhodnou pro identifikaci látek, pro určování jejich chemického složení a struktury [64].

Je založena na fyzikálním jevu, který je známý jako Ramanův rozptyl, kdy se malá část dopadajícího monochromatického záření (o intenzitě přibližně $10^7 \times$ slabší než intenzita dopadajícího světla) vlivem interakcí s vibračními módy molekul nebo s fonony rozptýlí [65]. K Ramanovu rozptylu dochází, pokud se vibrační energie molekuly změní v důsledku přesunu elektronů na vyšší virtuální hladinu. Tyto excitované elektrony jsou na těchto virtuálních hladinách značně nestabilní, takže dojde k jejich deexcitaci (v řádu nanosekund). Pokud je energie emitovaného fotonu menší, resp. větší, než energie dopadajícího fotonu, hovoříme o Stokesově, resp. anti-Stokesově rozptylu. Tento fyzikální princip je schematicky znázorněn na obrázku 5.4. Z důvodu zaměření této práce na materiál MoS₂ bude hlouběji popsána Ramanova spektroskopie na tomto materiálu.

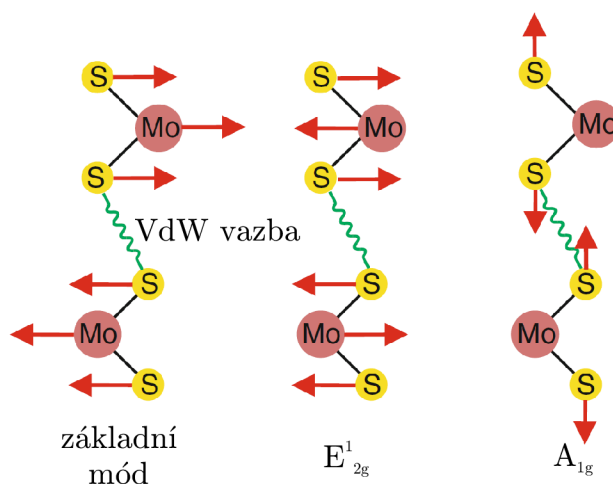
Ramanovská spektroskopie MoS₂

Obrázek 5.5 znázorňuje 3 charakteristické Ramanovsky aktivní módy 3D krystalu MoS₂. Vibrační mód A_{1g} lze vysvětlit jako vibrace atomů S mimo S-Mo-S vrstvu (mimo rovinu: out-of-plane). Mód E_{2g}¹ vychází z protichůdného pohybu Mo vůči S atomům. Třetí mód je vibrace celých sousedících vrstev proti sobě. Bylo ukázáno, že Ramanovské frekvence módů A_{1g} a E_{2g}¹ závisí na počtu vrstev materiálu [67].



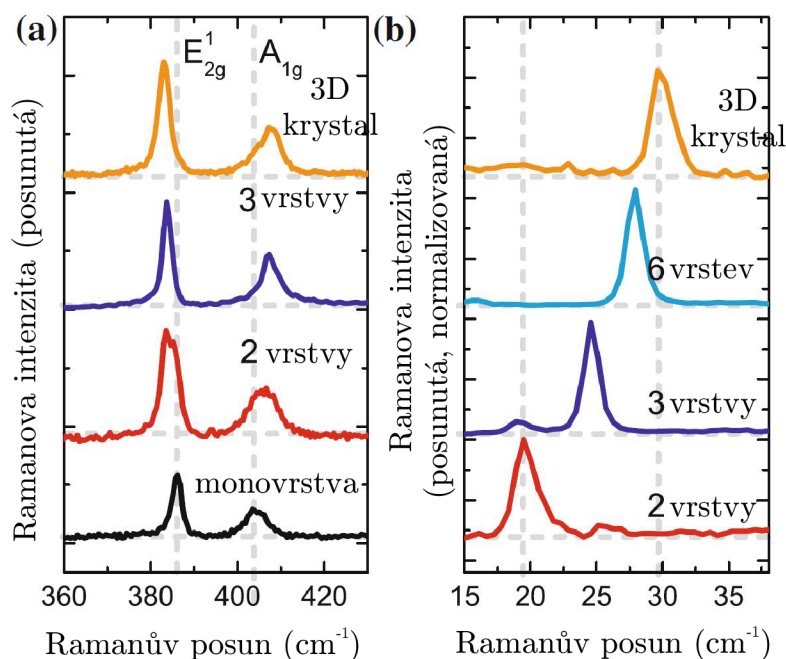
Obr. 5.4: Tři typy rozptylu záření: a) Rayleighův rozptyl, o kterém hovoříme, pokud je vlnová délka rozptýleného záření stejná jako vlnová délka záření dopadajícího, b) Ramanův rozptyl, kdy je vlnová délka rozptýleného záření větší než vlnová délka dopadajícího záření (Stokesův), c) Ramanův rozptyl, kdy je vlnová délka rozptýleného záření menší než vlnová délka dopadajícího záření (anti-Stokesův). Převzato z [66].

Módu A_{1g} se se zvyšujícím se počtem vrstev zvyšuje tuhost vlivem sil, které působí na vyrovnávání oscilací atomů kolmých na rovinu vrstvy. Oproti tomu módu E_{2g}^1 se snižuje tuhost. Toto snižování tuhosti vzniká v důsledku interakce s dalšími vrstvami (tzv. *Enhanced Dielectric Screening*) [35]. Tyto frekvenční posuvy módů A_{1g} a E_{2g}^1 umožňují jednoduchou identifikaci počtu vrstev pomocí Ramanovy spektroskopie. V praxi se velmi často tento frekvenční posuv Δf udává v recipročných centimetrech a je označován jako Ramanův posuv, kde $\Delta\lambda \sim 1/\Delta f$.



Obr. 5.5: Energové stavy v Ramanovském signálu. Převzato a upraveno z [35].

Obrázek 5.6 ukazuje výsledky ramanovského měření vloček MoS₂, jejichž tloušťka byla experimentálně určena pomocí mikroskopie atomárních sil. Je zřejmé, že mód E_{2g}¹ se posouvá na nižší frekvence s rostoucím počtem vrstev, zatímco mód A_{1g} se posouvá k vyšším frekvencím. Pro monovrstvu je Ramanův posuv asi 18 cm⁻¹, zatímco 3D krystal vykazuje vyšší hodnoty kolem 26 cm⁻¹. Změna je největší mezi monovrstvou a dvouvrstvou, pro více vrstev se rozdíl rychle přiblíží k hodnotám 3D krystalu. Ramanovské měření tedy umožňuje spolehlivou identifikaci vloček s tloušťkou mezi jednou a čtyřmi vrstvami. Amplitudy módů A_{1g} a E_{2g}¹ vykazují nemonotónní závislost na počtu vrstev.



Obr. 5.6: a) Ramanovské spektrum pro módy A_{1g} a E_{2g}¹ v závislosti na počtu vrstev na vločce MoS₂. b) Ramanovské spektrum pro třetí mód málovrstevnatého systému MoS₂. Převzato a upraveno z [68].

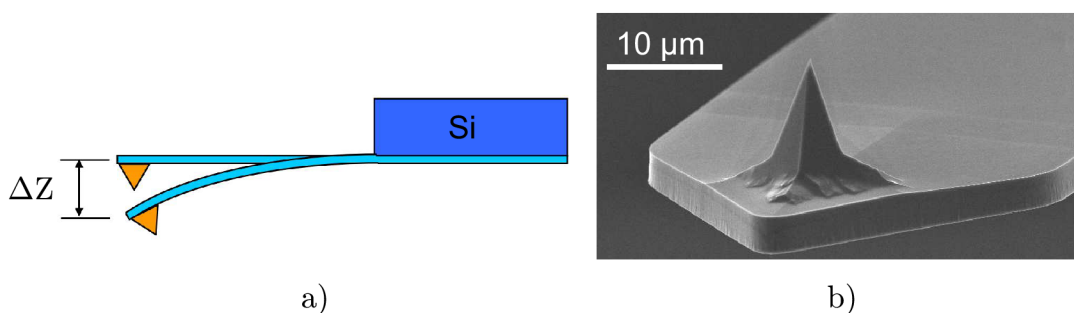
5.5 Mikroskopie atomárních sil

Díky flexibilitě a možnostem použití je mikroskopie atomárních sil, označovaná jako AFM (z anglického Atomic Force Microscopy), jedna z nejrozšířenějších metod z rodiny mikroskopických metod s rastrující sondou (SPM). Pomocí metody AFM lze analyzovat morfologii povrchů tuhých těles a lokální vlastnosti s vysokým prostorovým rozlišením, teoreticky je možné zobrazovat až na úrovni atomárního rozlišení

(řádově v jednotkách Ångströmů). Výhodou SPM metod oproti elektronové mikroskopii je získání informace i ve vertikálním směru. Pokud srovnáme AFM s dalšími SPM technikami jako skenovací tunelovací mikroskopie (STM) nebo mikroskopie blízkého pole (SNOM), tak je její hlavní výhodou to, že vzorky nemusí být opticky transparentní ani vodivé. Taktéž se pro měření obecně nevyžaduje vakuum a lze provádět i měření v kapalném prostředí (což je vhodné například pro biologické aplikace) [69]. Metodu AFM lze použít k zobrazování povrchů, pro studium koroze, růstu krystalů, depozice tenkých vrstev a také i k tvorbě struktur nebo zpracování povrchů v rozsahu nanometrů [70–72].

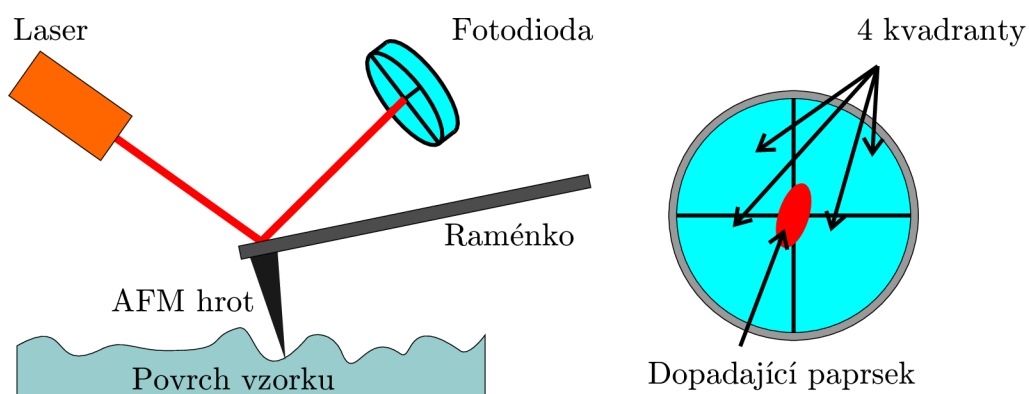
Základním principem funkčnosti AFM je měření velice malých sil (v řádech 10^{-10} N) mezi hrotem AFM a povrchem vzorku pomocí speciální sondy s pružným raménkem (Cantilever) s ostrým hrotem na konci. AFM získává snímky pomocí silové interakce mezi ostrým hrotem a povrchem během skenování vzorku. Kvalita a velikost hrotu jsou tedy klíčové parametry, které určují, jak kvalitního rozlišení je mikroskop schopen dosáhnout. Komerčně dostupné AFM hroty jsou nejčastěji z dopovaného křemíku, oxidu křemičitého (SiO_2) nebo nitridu křemičitého (Si_3N_4) a jsou připravovány pomocí anizotropního leptání a litografických metod. Pro přípravu hrotů se také může využít fokusovaného iontového svazku (FIB). Rozlišení, kterého je mikroskop schopen dosáhnout, zhruba odpovídá poloměru použitého AFM hrotu [73]. Schématické znázornění AFM hrotu a SEM snímek komerčně dostupného AFM hrotu lze vidět na obrázku 5.7.

Při měření AFM dochází k vychýlení raménka s hrotem v důsledku dlouhodobých elektrostatických přitažlivých sil (van der Waalsovy) nebo v důsledku odpudivé krátkodobých interakce mezi atomy, viz obrázek 5.9. Velmi přesný pohyb hrotu (nebo vzorku) v rovinách x , y a z je možné řídit pomocí piezokeramických



Obr. 5.7: a) Schématické znázornění AFM hrotu včetně vizualizace kmitání raménka. b) SEM snímek komerčně dostupného AFM hrotu. Převzato a upraveno z [74].

převodníků. Interakční síla mezi hrotem a vzorkem se vyhodnocuje z míry prohnutí raménka. Prohnutí se snímá nejčastěji pomocí optické metody za použití laseru. Laserový paprsek dopadá na raménko a odráží se na fotodiodu rozdělenou do čtyř kvadrantů. V případě nulového prohnutí je laserový paprsek vycentrován na střed diody a v případě prohnutí je pak paprsek vychýlen do příslušného kvadrantu. Na tuto změnu poté reaguje softwarová zpětná vazba, která zajistí odpovídající pohyb hrotu (nebo vzorku) tak, aby byla zachována konstantní hodnota nastaveného interakčního parametru. Zjednodušené schéma zobrazení principu snímání signálu z hrotu AFM a zobrazení dopadajícího paprsku na kvadranty fotodiody lze vidět na obrázku 5.8.



Obr. 5.8: Schématické zobrazení principu snímání signálu z hrotu AFM a zobrazení dopadajícího paprsku na kvadranty fotodiody. Převzato a upraveno z [74].

AFM může měřit v několika pracovních režimech, které se liší pracovní vzdáleností AFM hrotu od povrchu vzorku. Rozlišujeme tři typy: kontaktní mód, bezkontaktní mód a poklepový mód. Na obrázku 5.9 je zobrazen Lennard-Jonesův potenciál [75], který popisuje silovou interakci¹ mezi AFM hrotem a povrchem vzorku v závislosti na vzdálenosti tohoto AFM hrotu od povrchu vzorku. Z obrázku je patrné, že při velmi malé vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku dochází k odpudivé interakci, kdy je měření v této oblasti označováno jako kontaktní mód. Naopak ve větší vzdálenostech, kde převládají van der Waalovy síly, je interakce mezi AFM hrotem a povrchem vzorku přitažlivá a měření v této oblasti se označuje jako bezkontaktní mód. Další možnou konfigurací, tzv. poklepový mód, je použití kombinace těchto dvou módů, kde AFM hrot harmonicky osciluje mezi mezi přitažlivou a odpudivou oblastí.

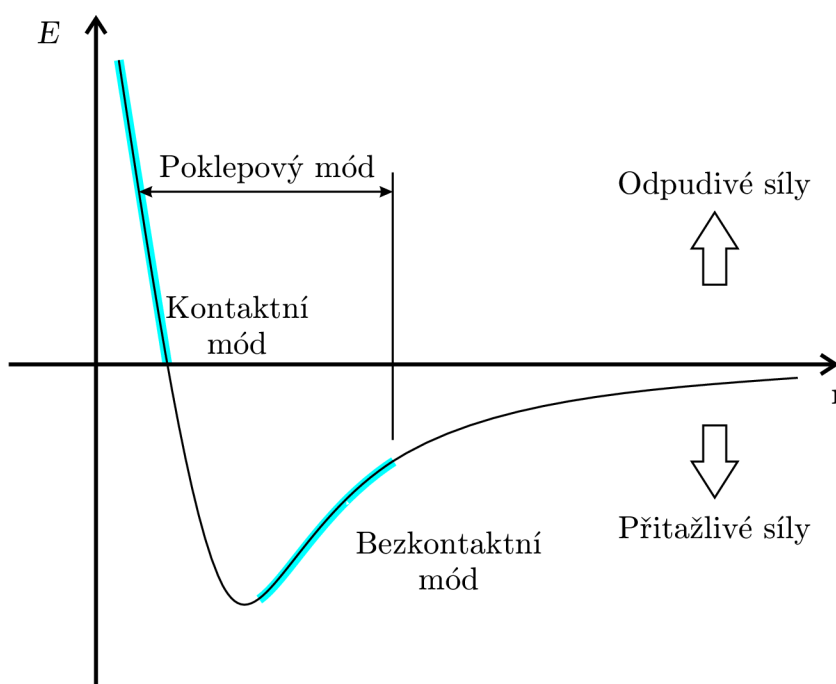
¹Závislost silové interakce vykreslené na obrázku 5.9 je úměrná záporně vzatému gradientu potenciální energie ($F = -\nabla E_p$).

Kontaktní mód

V kontaktním módu dochází k přímému kontaktu hrotu s povrchem vzorku. Hrot, resp. vzorek, je přiveden do těsné blízkosti vzorku, resp. hrotu. V této oblasti převažují odpudivé síly mezi atomy kvůli překryvu orbitalů, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 10 až 1000 nN. Kvůli přímému kontaktu hrotu se vzorkem je vysoké nebezpečí poškození vzorku i AFM hrotu z důvodu smýkání hrotu po povrchu. Tento efekt lze snížit využitím hrotů s malou tuhostí raménka, avšak dojde k nárůstu poměru šumu k signálu.

V tomto módu rozlišujeme dva režimy, ve kterých může měření probíhat. Jde o režim konstantní síly a o režim konstantní vzdálenosti. Při skenování povrchu vzorku v režimu konstantní síly se pomocí zpětné vazby udržuje konstantní velikost odpudivých sil, tedy konstantní prohnutí raménka. V každém bodě je porovnávána nastavená hodnota prohnutí raménka s aktuálním prohnutím. Při zjištění rozdílu je hrot, resp. vzorek, posunut pomocí piezomanipulátoru a tato změna je zaznamenána pro následné vyhodnocení výšky v měřeném bodě.

V režimu konstantní výšky se hrot pohybuje v určité průměrné výšce nad vzorkem při vypnuté zpětné vazbě a fotodetektořem se zaznamenává ohyb raménka



Obr. 5.9: Graf závislosti potenciální energie E na vzdálenosti r od povrchu vzorku pro jednotlivé módy měření pomocí AFM hrotu, který vychází z Lennard-Jonesova potenciálu. Převzato a upraveno z [76].

v každém bodě. Tento ohyb je úměrný přítláčné síle. AFM snímek v tomto případě zobrazuje prostorové rozložení interakčních sil na vzorku. Tento režim se využívá především pro velmi hladké povrchy, protože při větší nerovnosti může dojít k poškození hrotu, resp. vzorku. V praxi se nejčastěji používá režim konstantní síly, který je nejvhodnější pro měření topografie nerovných povrchů.

Bezkontaktní mód

V bezkontaktním módu se hrot nedotýká povrchu vzorku, ale pohybuje se nad vzorkem ve vzdálenosti 1 až 10 nm v oblasti působení van der Waalsových sil. Tyto síly jsou však příliš slabé, takže ohyb raménka je prakticky nedetekovatelný. Proto se využívá jiného přístupu, a to měření změny rezonanční frekvence nebo změny amplitudy kmitů raménka způsobené změnou interakční síly mezi AFM hrotem a povrchem vzorku. Amplituda kmitání raménka je zpravidla několik pikometrů až nanometrů. Kmitání raménka je dosaženo pomocí piezoelementu, na který je přiváděno střídavé harmonické napětí. V průběhu skenování pak systém zpětné vazby udržuje regulací vzdálenosti hrotu a vzorku konstantní přednastavenou velikost rezonanční frekvence (v případě frekvenčního módu) nebo přednastavenou velikost amplitudy ustálených kmitů (v případě amplitudového módu). Tento mód se nejčastěji využívá pro měření měkkých a biologických vzorků, protože případné poškození je minimální kvůli absenci kontaktu se vzorkem. Tento mód se dá také využít pro měření magnetických [77], optických [78] a elektrických sil [79] (MFM, SNOM, EFM, aj.).

Poklepový mód

Poklepový mód můžeme uvažovat jako kombinaci kontaktního a bezkontaktního módu. Raménko je rozkmitáno na určitou frekvenci podobně jako v případě bezkontaktního módu, ale s vyšší amplitudou. Díky tomu dochází při kmitání ke kontaktu hrotu se vzorkem. Změny parametrů raménka jsou poté vyhodnocovány podobně jako u kontaktního módu na základě zpětné vazby. U tohoto módu jsou vysoce snížené laterální a třecí síly, takže je taktéž vhodný pro měření biologických či měkkých vzorků.

5.6 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli, označovaná jako SNOM (z anglického Scanning Near-field Optical Microscopy), je metoda pro přímé studium elektromagnetického pole v nanometrových vzdálenostech od vzorku. Rozlišovací scho-

ponost d , jaké lze dosáhnout pomocí optické mikroskopie, je dána tzv. Rayleighovo kritériem [80,81]

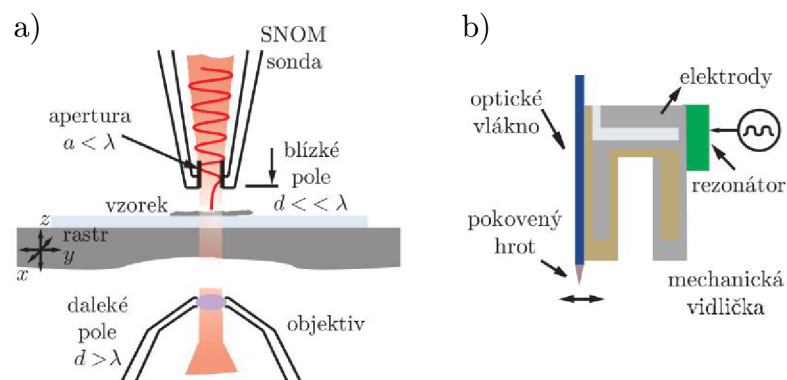
$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA}, \quad (5.6)$$

kde λ označuje vlnovou délku dopadajícího záření a NA je numerická apertura objektivu. To tedy znamená, že lze teoreticky dosáhnout rozlišení přibližně $\lambda/2$. Ovšem ve vzdálenosti několika nanometrů od povrchu vzorku se může nacházet silné elektromagnetické pole, označované jako blízké pole. Toto evanescentní (exponenciálně tlumené s rostoucí vzdáleností od povrchu) pole má zvláštní vlastnost, že v určitých směrech vykazuje imaginární složku vlnového vektoru [81]. To znamená, že zbývající složky vlnového vektoru mohou být větší než jeho velikost, což efektivně zvyšuje dosažitelnou rozlišovací schopnost. Toto blízké pole může být vytvořeno pomocí povrchových plasmových polaritonů, které byly popsány v kapitole 2, a proto je plazmonika velmi často označována jako poddifrakční mikroskopická metoda.

Toto blízké pole je silně vázáno na povrch vzorku a intenzita tohoto pole klesá se vzdáleností od zdroje jako $I \sim r^{-6}$ [82], a proto je pro jeho detekci nutné přiblížit sondu do těsné blízkosti povrchu vzorku (princip metody SNOM).

Metoda SNOM vychází z SPM metod a dá se o ní uvažovat jako o modifikované metodě AFM. V praxi se lze setkat s velkým množstvím konfigurací, které se liší použitou sondou, režimem osvětlení nebo způsobem detekce elektromagnetického pole:

SNOM mikroskopie existuje ve dvou základních variantách: rozptylové (s-SNOM) a aperturní (a-SNOM) [81]. s-SNOM metoda je založena na principu zesílení blízkého



Obr. 5.10: a) Schématické znázornění detekce blízkého pole pomocí aperturního SNOM (d označuje vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku), světlo je na vzorek přivedeno ze spodní části objektivem. b) Znázornění rezonanční ladičky s nalepeným optickým vláknem s pokoveným hrotem. Převzato z [83].

pole v přítomnosti ostrého kovového hrotu a následné separaci a detekci tohoto zesíleného pole. Obdobného jevu se využívá pro zesílení Ramanova signálu například v metodách SERS a TERS [84, 85].

Tato práce se zaměřuje na využití metody a-SNOM, kde a-SNOM sonda je pokovené optické vlákno, které je na konci zúženo do ostrého hrotu s malou aperturou o poloměru přibližně 50 až 250 nm, která umožňuje vstup světla do vlákna [86] (viz obrázek 5.10). Obdobně jako u ostatních SPM metod je sonda přivedena téměř do kontaktu se vzorkem pro dosažení nejlepšího rozlišení. Vzdálenost hrotu od vzorku je obecně ovládána pomocí zpětné vazby založené stejně jako u AFM na změnách frekvence kmitání hrotu. Kmitání je ovšem dosaženo použitím rezonanční ladičky, která je přivedením napětí rozkmitána na určitou rezonanční frekvenci. Sběr optického signálu probíhá v jednotlivých bodech rastrování a získaná data tedy dávají informaci o rozložení intenzity světla v těchto bodech. Díky tomu, že se jedná o SPM metodu, lze získat i informaci o topografii, která silně závisí na geometrii hrotu a vzorku. Kvůli povaze hrotu, jehož poloměr špičky je mnohonásobně větší než u AFM, nelze očekávat dosažení stejných topografických výsledků jako v případě měření pomocí metody AFM. Při měření se využívá modu konstantní vzdálenosti, kdy zpětná vazba udržuje konstantní vzdálenost mezi vzorkem a hrotem pohybem sondy [78].

Existuje několik způsobů využití SNOM sondy, která může sloužit pro osvit i sběr optického signálu [81]. Detekce i osvit vzorku je možno realizovat i v dalekém poli. Vzájemnou kombinací poté dostáváme čtyři základní pracovní režimy SNOM:

- sběrný reflexní mód – snímá se záření odražené od povrchu netransparentního vzorku
- sběrný transmisní mód – snímá se záření prošlé skrz transparentní vzorek
- osvitový reflexní mód – sonda je zdrojem záření, které se odráží od povrchu vzorku a je následně snímáno v okolí dalšími optickými zařízeními
- osvitový transmisní mód – sonda je zdrojem záření, které prochází skrze transparentní vzorek a je dále snímáno dalšími optickými zařízeními.

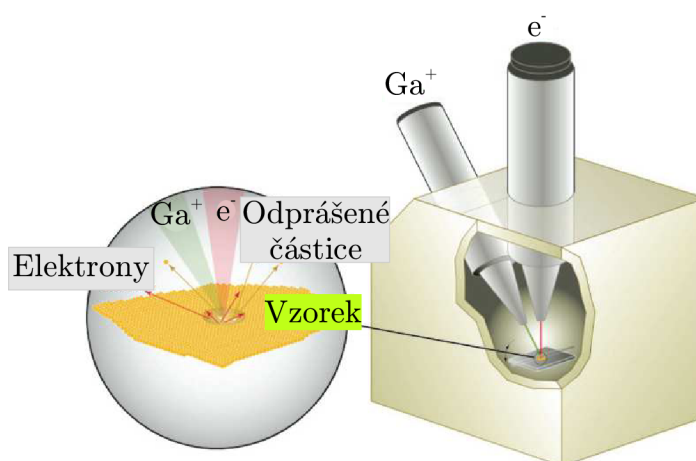
Ve standardní konfiguraci je vzorek osvětlován pomocí externího zdroje světla a odražené světlo je poté snímáno SNOM sondou a následně fotodetektorem. Existují i konfigurace, kdy naopak sonda funguje jako zdroj světla a odražené, resp. prošlé, světlo je následně snímáno v dalekém poli objektivem nebo v blízkém poli další SNOM sondou (systém více SNOM hlav) [87].

5.7 Fokusovaný iontový svazek

Metoda fokusovaného iontového svazku, označovaná jako FIB (z anglického Focused Ion Beam), využívá svazek iontů s vysokou energií pro modifikaci povrchu. Oproti elektronovým mikroskopům využívá jako základní pracovní částice ionty. Ty mají řádově vyšší hmotnost než elektrony a mají tedy násobně větší energii, kterou jsou schopny předat vzorku. Pomocí vhodných nastavení se dá tato technika využít k mnoha různým aplikacím, například k iontovému odprašování, iontovému naprašování pomocí indukované depozice nebo kontrolované implantaci iontů do materiálu. FIB velice často nalezneme v kombinaci s elektronovým rastrovacím mikroskopem (SEM), pomocí kterého se pozoruje proces a výsledek práce. Pomocí metody FIB je také možné zobrazovat obraz, ale vzhledem k tomu, že tato metoda je destruktivní, dochází k nevratnému poškození a kontaminaci vzorku.

Zjednodušené schéma aparatury FIB lze vidět na obrázku 5.11. Téměř výhradně se využívá iontů Ga^+ , ale můžeme nalézt přístroje, které využívají i jiné ionty, například indium, bismut, cín, zinek, zlato, xenon a další. Galium se využívá kvůli jeho vlastnostem: nízký bod tání (30°C), nízká těkavost a tenze par [88].

Nejdůležitější částí FIB aparatury je iontový zdroj, z něž jsou získávány ionty, a jeho schéma lze vidět na obrázku 5.12. Téměř všechny typy komerčních systémů používají iontové zdroje na bázi tekutého kovu označované jako LMIS (z anglického Liquid Metal Ion Source). Ze zásobníku je nejprve tekuté pracovní médium transportováno tenkou kapilárou na konec wolframového hrotu, kde dochází k extrakci

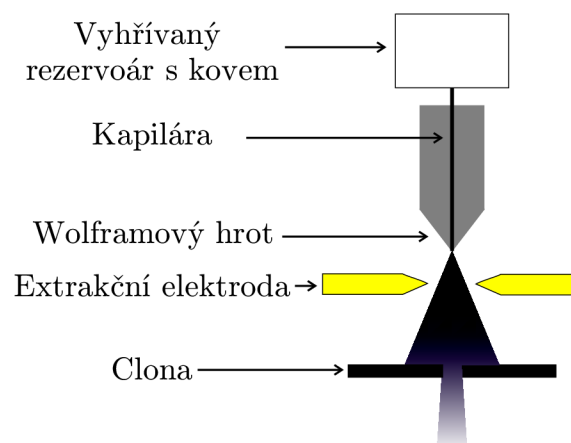


Obr. 5.11: Schematické znázornění iontového a elektronového tubusu v prostoru vakuové komory rastrovacího elektronového mikroskopu včetně detailu na pozici vzorku s probíhajícími fyzikálními ději. Převzato a upraveno z [62].

iontů pomocí elektrického pole, které je vytvořeno rozdílným napětím mezi hrotem a extrakční elektrodou. Díky vysoké intenzitě tohoto pole vzniká na pracovním materiálu na konci hrotu tzv. Taylorův kužel, z jehož hrotu, jehož velikost je řádově v nanometrech, dochází k emisi iontů. Tvar a velikost tohoto kužele jsou dány velikostí působícího pole a povrchovým napětím kapalného pracovního média [89].

Ionty extrahované ze zdroje jsou dále urychleny pomocí příslušných polí do tubusu, kde dochází k další fokusaci. Pro účely FIB se využívá pouze elektrostatických čoček, protože magnetické čočky nejsou schopny při stejné velikosti dosáhnout požadovaných velikostí polí pro fokusaci iontů. Elektrostatické čočky taktéž vykazují rychlejší odezvu. Ionty procházející tubusem procházejí přes hmotnostní separátor, který slouží k odfiltrování nežádoucích iontů emitovaných z iontového zdroje. Projdou přes něj pouze ionty s požadovanými vlastnostmi. Spodní sada čoček poté fokusuje svazek do nejmenšího možného bodu na přesně definované místo na vzorku.

Po dopadu iontu na substrát dochází ke ztrátě kinetické energie vlivem interakce s atomy vzorku. Tato interakce může být pružná, což může vést k ionizaci a emisi elektronů nebo elektromagnetického záření ze vzorku, nebo nepružná, což může vést k poškození atomové mřížky vzorku, implantaci iontů nebo k odprašování materiálu vzorku. Interakce ovšem neprobíhá pouze mezi dopadajícími ionty a materiálem vzorku, ale dochází i k sekundárním srážkám vlivem vyražených atomů. Interakce mezi dopadajícími ionty a povrchem vzorku spouští celou řadu jevů, které mohou být využity pro analýzu nebo modifikaci vzorku [90].



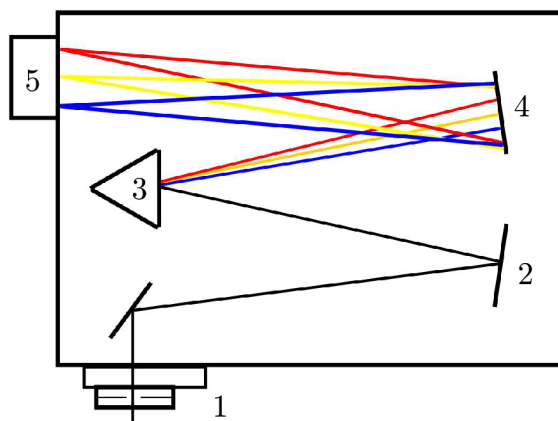
Obr. 5.12: Schéma iontového zdroje pro FIB typu LMIS (Liquid Metal Ion Source). Převzato a upraveno z [89].

5.8 Optická spektrografie

Spektrograf je zařízení, které umožňuje oddělení a měření vlnových délek v elektromagnetickém záření a měření relativního množství záření pro každou vlnovou délku. Jinými slovy získává a zaznamenává spektrální obsah světla neboli jeho spektrum. Spektrograf rozděluje nebo rozptyluje světlo z objektu na jeho komponenty vlnové délky tak, aby mohlo být zaznamenáno a analyzováno [91, 92].

Světlo vstupující do spektrografu může být rozděleno do spektra dvěma způsoby, a to použitím hranolu nebo difrakční mřížky. Slavným historickým příkladem prvního typu je Newtonův pokus s rozdělením světla do jednotlivých spekter [93]. Tento efekt vzniká v důsledku skutečnosti, že různé vlnové délky světla mají rozdílnou energii. Při průchodu hranolem dochází ke změně jejich rychlosti v důsledku změny prostředí. Pokud světlo dopadne na hranol v jiném úhlu než 90° , změní se také jeho směr. Tento mechanismus je stejný s mechanismem, který vytváří duhu v dešti, přičemž kapky deště působí jako hranol, který rozděluje světlo na jednotlivé komponenty. Stejného efektu je možné dosáhnout i difrakcí světla na mřížce s přesně definovanou frekvencí drážek, jak bude vysvětleno níže.

Základním úkolem spektrometru je zachytit světlo, oddělit jeho spektrální komponenty, digitalizovat signál jako funkci vlnové délky a přechíst jej a zobrazit jej prostřednictvím počítače. Prvním krokem v tomto procesu je nasměrování světla přes optické vlákno do spektrometru přes vstupní štěrbinu. Tato štěrbinu prosto-



Obr. 5.13: Schéma vnitřního uspořádání spektrografu Shamrock SR-303i firmy AN-DOR. Signál dopadající na vstupní štěrbinu (1) se odráží od kolimačního zrcadla (2) na mřížku (3), ze které je zrcadlem (4) fokusován na detektor (5). Převzato z manuálu a upraveno.

rově omezuje světlo vstupující do spektrometru. Ve většině spektrometrů je světlo kolimováno konkávním zrcadlem a nasměrováno na mřížku. Mřížka pak rozptyluje spektrální složky světla s mírně rozdílnými úhly a tyto složky jsou pak zaostřeny druhým konkávním zrcadlem a zobrazeny na detektor. Po dopadu světla na detektor jsou fotony převedeny na digitální signál, který je dále předáván počítači. Specializovaný software pak interpoluje signál založený na počtu pixelů v detektoru a lineární disperzi difrakční mřížky, aby umožnil vykreslovat data jako funkci vlnové délky v daném spektrálním rozsahu.

Vstupní štěrba je kritická pro výkon spektrometru, protože určuje množství světla (fotonový tok), které vstupuje do spektrometru. Její šířka se obvykle pohybuje v rozsahu od $5\ \mu\text{m}$ do $2,5\ \text{mm}$ (v některých spektrometrech je mechanizovaná, takže se rozsah dá měnit).

Další důležitou součástí spektrometru je difrakční mřížka, která určuje rozsah vlnových délek a částečně určuje optické rozlišení, kterého je spektrometr schopen dosáhnout. Mřížka může být popsána pomocí frekvence drážek a jejich úhlu. Vytváří se vyleptáním velkého počtu paralelních drážek na povrchu substrátu a následným potažením vysoce odrazivým materiálem. Tento typ mřížek je velice levný a jednoduchý na výrobu, ale kvůli povrchovým nedokonalostem a dalšími chybami v drážkování může docházet k defektům v rozptýleném světle. Disperze je určena počtem drážek na mm. To se obvykle označuje jako hustota drážkování nebo frekvence drážkování a je hlavním faktorem spektrálního rozlišení. Vlnový rozsah spektrometru je nepřímo úměrný disperzi mřížky vzhledem k její pevné geometrii. Tedy snížení frekvence drážkování snižuje disperzi a zvyšuje vlnový rozsah za cenu spektrálního rozlišení [91, 92, 94].

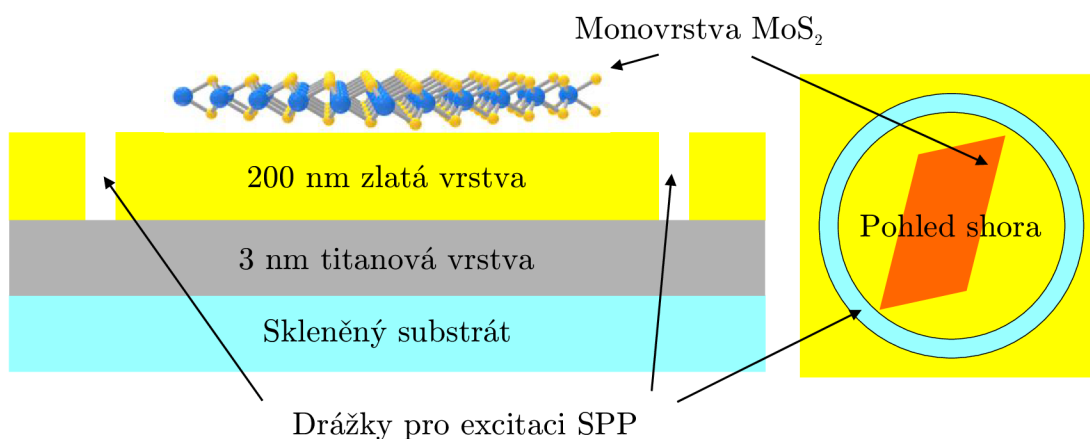
Část II

Experimentální část

6 PŘÍPRAVA VZORKU

Tato část se věnuje chronologickému provedení kroků vedoucích k vytvoření vzorků, jejich charakterizaci a následnému vlastnímu měření fotoluminiscence. Dále jsou zde uvedeny konkrétní experimentální podmínky pro jednotlivé kroky pracovního postupu. Jednotlivé principy použitých technologických metod jsou popsány v předchozích kapitolách. Použité numerické výsledky byly vytvořeny a poskytnuty Ing. Michalem Kvapilem, Ph.D..

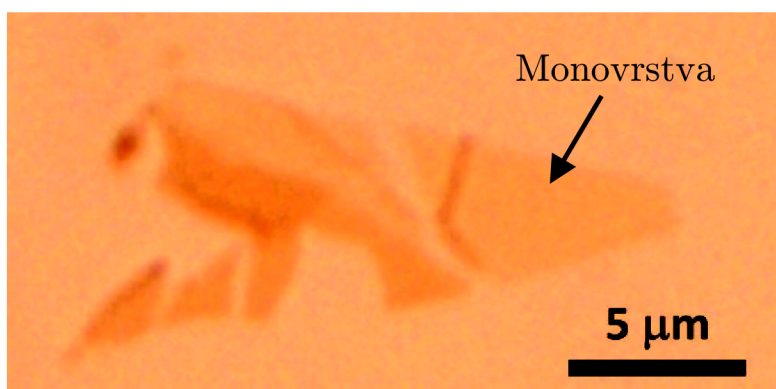
Pro potřeby této práce bylo třeba vytvořit vzorky s interferenčními strukturami okolo MoS_2 vloček (viz obrázek 6.1). Jako substrát bylo použito sklo BK7 o rozměrech přibližně $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ a o tloušťce 1 mm. Na substrát bylo nutno nanést vhodnou tenkou vrstvou, ve které by se daly vytvořit interferenční struktury. Bylo zvoleno zlato, kvůli jeho vlastnostem: plazmové frekvenci v optické oblasti, snadné odprašovatelnosti a jeho absenci oxidace při vystavení vzdušnému kyslíku [95]. Kvůli špatné adhezi zlata na sklo bylo zapotřebí nejprve nanést adhezivní vrstvu. Jako materiál byl pro tento účel použit titan o tloušťce 3 nm. Následně byla na substrát nanášena zlatá vrstva o tloušťce 200 nm. Tato hodnota byla zvolena proto, že takto tlustá vrstva je už neprostupná pro zamýšlené dopadající laserové záření a zároveň je ještě snadné ji modifikovat metodou FIB skrze celou tloušťku vrstvy. Příprava zlaté vrstvy byla provedena metodou asistované iontové depozice (IBAD) pomocí zařízení Kaufman instalovaného v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství FSI



Obr. 6.1: Příčný řez kovovými vrstvami nanesenými na skleněném substrátu a schématické znázornění vyrobených kruhových interferenčních struktur s exfoliovanou vločkou MoS_2 .

VUT v Brně. Toto zařízení funguje na principu odprašování atomů kovu z terče pomocí svazku iontů. Odprašený kov následně ulpívá na zvoleném substrátu. Zařízení Kaufman využívá argonové ionty, které jsou extrahovány z plazmatického iontového zdroje Kaufmanova typu a urychlovány na energii 50 až 1200 eV. Rychlost depozice a tloušťka vznikající vrstvy jsou detekovány piezokeramickým tloušťkoměrem. V současnosti je možné přístroj ovládat pomocí softwaru, který umožňuje snadnou volbu deponovaných materiálů, tloušťky vrstev a jiných parametrů. Pro depozici byly použity ionty o energii 600 eV, proud dopadající na odprašovací terč byl 50 mA.

V dalším kroku bylo třeba vytvořit monovrstvy MoS_2 , se kterými by se dalo dále pracovat, což bylo provedeno ve spolupráci s Irenou Majerovou. Pro toto bylo potřeba zvládnout techniku mikromechanické exfoliace. Vrstvy MoS_2 byly exfoliovány z 3D krystalů v 2H konfiguraci. Jako cílový substrát byly použity výše připravené vzorky se zlatou vrstvou. Požadovaná velikost jednovrstvých vloček byla alespoň $10 \mu\text{m}$ a více, aby s nimi bylo možno pracovat. Menší vločky by se rovněž špatně hledaly na optickém mikroskopu při prvotní charakterizaci. Pro samotnou výrobu vloček byl použit postup mikromechanické exfoliace tak, jak je popsán v předchozí kapitole. Snímky vybrané vločky lze vidět na obrázku 6.2. Bylo odhadnuto, že pravá strana vločky by mohla být monovrstva (kvůli malému optickému kontrastu) a tato vločka tedy byla podrobena dalšímu zkoumání. Výtěžnost procesu exfoliace byla průměrně dvě až tři vločky na jednom vzorku.



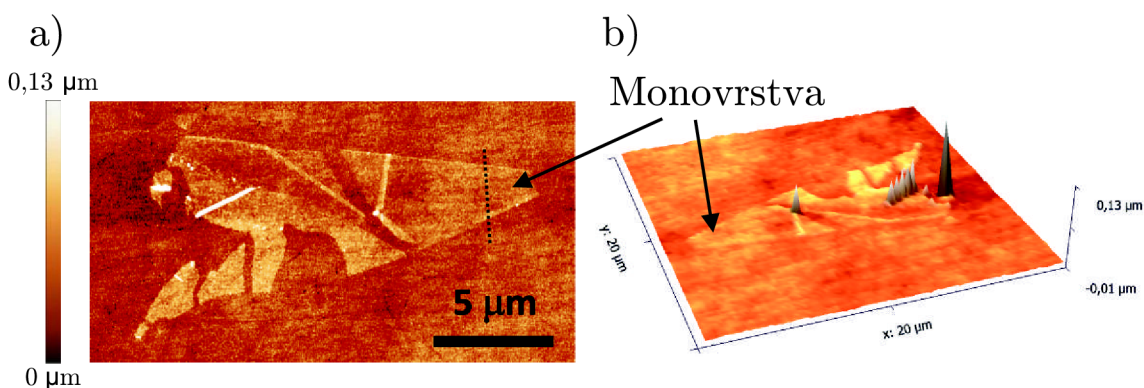
Obr. 6.2: Vybraná vločka MoS_2 vyfocená pomocí optického mikroskopu. Část vločky vpravo má nejnižší optický kontrast vůči substrátu a je tedy vysoká pravděpodobnost, že se jedná o monovrstvu.

6.1 Charakterizace počtu vrstev

Přesné určení velikosti a tloušťky vytvořených vloček MoS₂ bylo důležitým krokem pro navazující experimenty. Jako první se pro identifikaci počtu vrstev využila optická mikroskopie (popsána v kapitole 5.3) na mikroskopu Olympus MX51 v prostorách laboratoře ÚFI. Po nalezení vloček s nejmenším optickým kontrastem, kde byl předpoklad, že mohou mít tloušťku pouze jedné vrstvy, byly tyto vločky podrobeny dalšímu zkoumání pomocí výše popsaných metod.

Nejprve byly vzorky podrobeny zkoumání pomocí AFM, což bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Martinem Konečným. Vločky jsou ve většině případů ve velikostech v řádu mikrometrů, takže laterální rozlišení AFM je pro měření velikosti vloček dostačující. Toto měření probíhalo na mikroskopu Bruker Dimension Icon v prostorách laboratoří Ceitec za použití pokleповého módu. Tento mód byl zvolen pro vysokou citlivost a malou pravděpodobnost poškození vločky MoS₂. Lavice s AFM mikroskopem je aktivně tlumená a samotný mikroskop je uzavřený v izolačním boxu, i přesto může dojít k přenosu vibrací na vzorek nebo hrot v průběhu měření, zvláště trvá-li toto měření delší dobu.

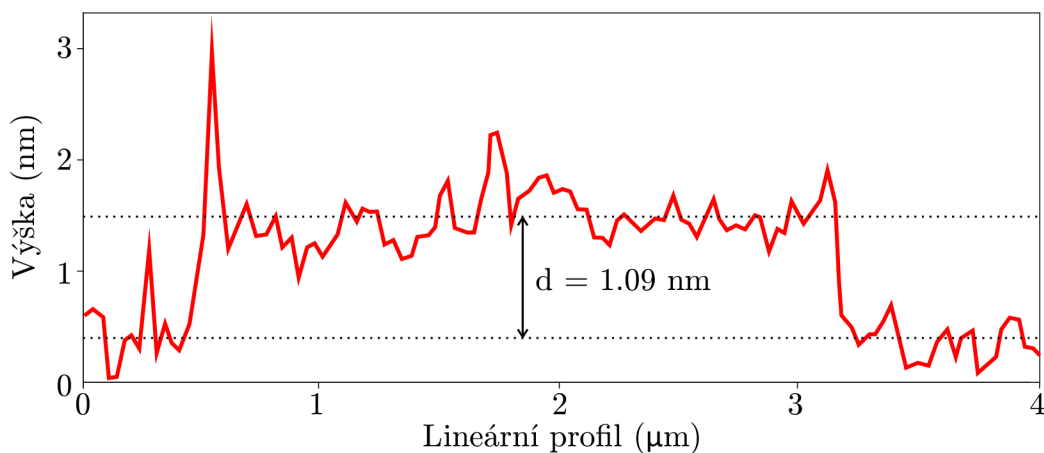
Pro získání vysokého rozlišení ve vertikálním směru byla nastavena zpětná vazba na vysokou citlivost, což mělo ovšem za následek silnou odezvu na vnější vlivy a možné zkreslení vlivem například vibrací. Nejprve byl pro každý vzorek vytvořen přehledový snímek s rozlišením 256 × 256 pixelů s frekvencí rastrování 1 Hz, který sloužil pro hrubé zobrazení struktury pro lepší orientaci na povrchu vzorku pro



Obr. 6.3: a) Výřez AFM snímku vločky MoS₂, který byl pořízen s rozlišením 512 × 512 pixelů s frekvencí rastrování 1 Hz, s vyznačenou oblastí předpokládané monovrstvy a s vyznačeným průběhem linie lineárního profilu výšky (tečkovaná čára) a b) 3D znázornění topografie této vločky. Je vidět artefakt o výšce 0,13 μm, který nejpravděpodobněji vznikl v důsledku vnějších vlivů v průběhu měření.

účely dalších měření s vyšším rozlišením. Pro vybrané struktury bylo poté provedeno rastrování s vyšším rozlišením 512×512 pixelů, taktéž s frekvencí rastrování 1 Hz. Při této frekvenci rastrování trvalo pořízení jednoho snímku téměř 9 minut.

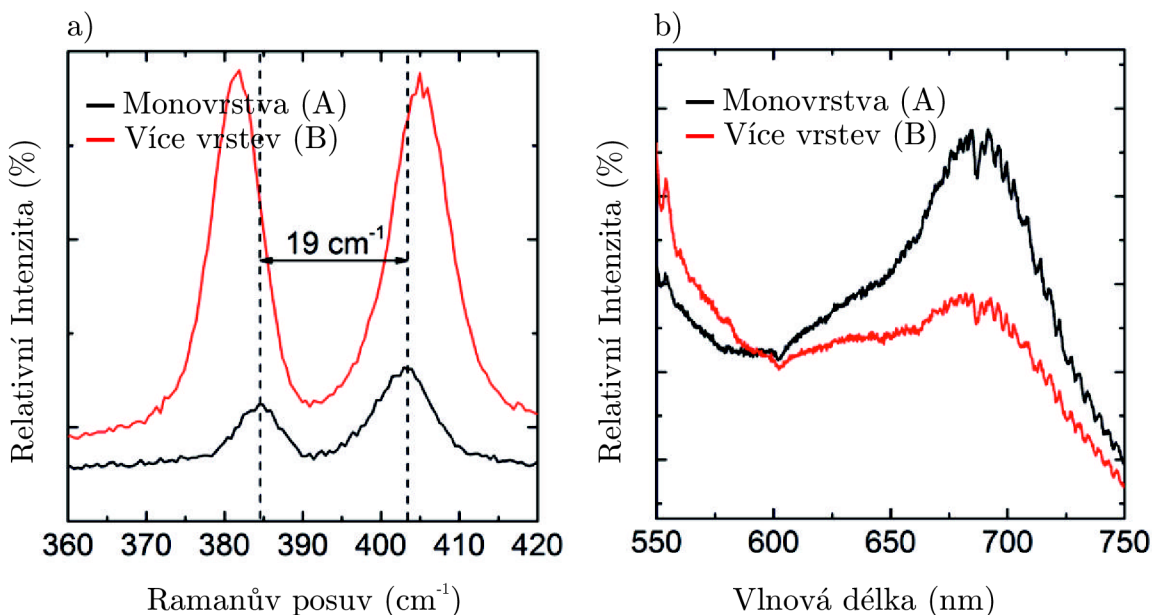
Data získaná pomocí AFM měření byla zpracována pomocí programu Gwyddion, který umožňuje tato data graficky znázornit, extrahovat z dat výškové profily a vytvořit 3D vizualizaci topografie povrchu. Na obrázku 6.3 lze vidět topografii námi provedeného AFM měření zpracovanou programem Gwyddion. Na snímku se vyskytují artefakty, které nejpravděpodobněji vznikly v důsledku vibrací během měření, nebo kvůli špatné reakci zpětné vazby a nebo kvůli přítomnosti nečistoty na vložce. Z profilu získaného z obrázku 6.3 a), který lze vidět na obrázku 6.4, můžeme po proložení průměrnou hodnotou pro povrch substrátu a pro vrstvu MoS_2 vyčíslit hodnotu výšky vrstvy v tomto místě, která odpovídá hodnotě $d = (1,1 \pm 0,3)$ nm. Teoretická hodnota výšky monovrstvy MoS_2 je dle R. F. Frindta [96] $6,15 \text{ \AA}$, což bylo experimentálně ověřeno skupinou profesora D. Baillargeata [8]. Tato hodnota je téměř polovina námi změřené hodnoty výšky vrstvy, a tedy nelze přesně říci, zda se v našem případě jedná o monovrstvu, a je zapotřebí využít dalších charakterizačních metod.



Obr. 6.4: Graf lineárního profilu výšky extrahovaného z obrázku 6.3 a). V grafu je vyznačena průměrná výška pro povrch substrátu a vrstvy MoS_2 včetně rozdílu v jejich výšce.

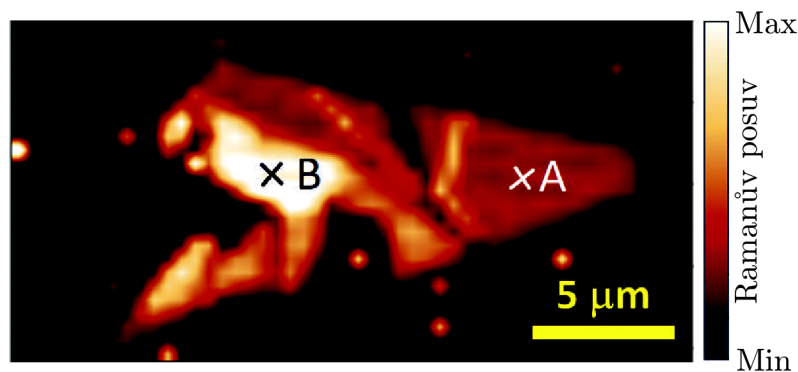
Dalším krokem byla charakterizace pomocí Ramanovy spektroskopie, která byla provedena na přístroji NT-MDT Ntegra Spectra za atmosférických podmínek ve spolupráci s Ing. Martinem Konečným. Pro excitaci byl používán zelený laser s vlnovou délkou $\lambda = 532 \text{ nm}$ a výstupním výkonem 5 mW. Optický signál byl zaveden do spektrometru od firmy Renishaw a detektor byl chlazen na teplotu -50°C pro snížení elek-

trostatického šumu. Měření bylo provedeno s rozlišením 30×15 bodů a doba měření jednoho bodu byla 1 s. Pro zjištění výsledných spekter byl použit referenční signál z místa na substrátu bez přítomnosti vločky, kterým byl následně podělen signál z místa na vločce. Relativní metoda byla zvolena pro možnost srovnání výsledků s dalšími typy měření fotoluminiscence. Výsledky tohoto měření lze vidět na obrázku 6.5, ve které můžeme vidět píky pro vibrační módy A_{1g} a E_{2g}^1 , což koresponduje s tím, co bylo uvedeno v kapitole 5.4.



Obr. 6.5: a) Graf velikosti Ramanova posuvu pro monovrstvu MoS_2 , což odpovídá hodnotě 19 cm^{-1} a pro vícevrstevnatý systém, což odpovídá hodnotě 22 cm^{-1} . b) Graf závislosti intenzity na vlnové délce pro monovrstvu a vícevrstevnatý systém MoS_2 s píky odpovídajícími fotoluminiscenci.

Z grafu 6.5 a) po odečtení hodnot poloh maxim píků módů A_{1g} a E_{2g}^1 vyplývá, že Ramanův posuv v oblasti A odpovídá hodnotě 19 cm^{-1} . Podle odborné literatury [8,35] odpovídá velikost Ramanova posuvu pro monovrstvu hodnotě 18 cm^{-1} , čemuž se námi naměřená hodnota přibližuje, takže lze tvrdit, že v oblasti A se skutečně nachází monovrstva MoS_2 . Tato odborná literatura dále uvádí, že pro dvě vrstvy je hodnota Ramanova posuvu 22 cm^{-1} a s přibývajícimi vrstvami se tato hodnota se ještě zvyšuje. Z toho vyplývá, že v oblasti B, kde je Ramanův posuv přibližně 23 cm^{-1} , se nachází minimálně dvě vrstvy MoS_2 . Při měření Ramanových spekter je možné současně měřit i fotoluminiscenci. Při porovnání fotoluminiscencí z grafu 6.5 b) z oblastí A a B, je patrná vyšší intenzita fotoluminiscence v místě výskytu monovrstvy MoS_2 než v místě výskytu vícevrstevnatého systému. Střední hodnota



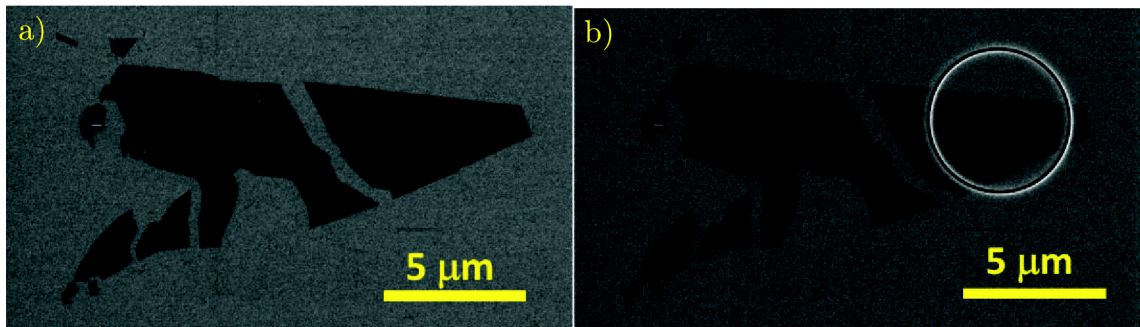
Obr. 6.6: Experimentálně zjištěný Ramanův posuv na vložce MoS₂. V každém bodě snímku bylo změřeno Ramanovo spektrum, z něhož lze extrahovat spektrální závislost. Oblast A označuje monovrstvu MoS₂ a oblast B označuje vícevrstevnatý systém.

polohy fotoluminiscenčního píku odpovídá hodnotě $\lambda = 682$ nm. Skupina profesora F. Wanga [7] ukázala, že luminiscenční pík monovrstvy MoS₂ odpovídá hodnotě $\lambda = 677$ nm, čemuž námi naměřená hodnota velmi dobře odpovídá.

Po provedení měření na AFM a Ramanově spektroskopii, kde byly ověřeny oblasti monovrstev, bylo zapotřebí vytvořit okolo těchto monovrstev plazmonické interferenční nanostruktury. Těmito strukturami jsou kruhové drážky okolo monovrstev MoS₂ s šířkou drážky menší než difrakční limit použitého osvětlení a procházející skrze celou kovovou vrstvu. K tomuto byla využita metoda FIB v elektronovém skenovací mikroskopu TESCAN LYRA3. Pro přípravu drážek byl použit svazek Ga⁺ iontů o energii 30 keV a proudu 120 pA. Průměr stopy činil 40 nm a proces iontového odprašování byl současně pozorován pomocí elektronového mikroskopu skloněného vůči rovině vzorku o 55° (viz obrázek 5.11).

Interferenční strukturou byla v tomto případě zvolena kruhová drážka o šířce 100 nm, což je pod difrakčním limitem pro použité světlo zeleného laseru. Drážka je tedy neprostupná pro přímo se šířící světlo, což již bylo ověřeno v předchozích pracích [97]. Kruhový tvar byl zvolen pro zesílení intenzity blízkého pole od interference plazmonů uprostřed struktury, jak bude ukázáno níže v textu. Dalším důvodem pro zvolení kruhové struktury je to, že efektivita excitace SPP závisí na polarizaci přicházejícího světla [21] a dosahuje svého maxima, když je polarizační vektor osvětlení kolmý k drážce a tato struktura je tedy nezávislá na polarizaci osvětlení. Průměr této interferenční struktury nebyl předem stanoven, protože se odvíjel od velikosti vložky, a byl vytvořena tak, aby interferenční struktura co nejtěsněji opisovala oblast monovrstvy MoS₂. Bylo vyzkoušeno i využití kružnice vepsané, což mělo

teoreticky zaručit rovnoměrné vyplnění interferenční struktury monovrstvou MoS_2 . Při vytvoření vepsané kruhové struktury však došlo k odpadnutí monovrstvy uvnitř této struktury pravděpodobně v důsledku mechanické nestability. Hloubka drážek odpovídala tloušťce zlaté vrstvy, tedy 200 nm. Na obrázku 6.7 lze vidět porovnání identické vločky MoS_2 s monovrstvou před a po vytvoření interferenční plazmonické nanostruktury.



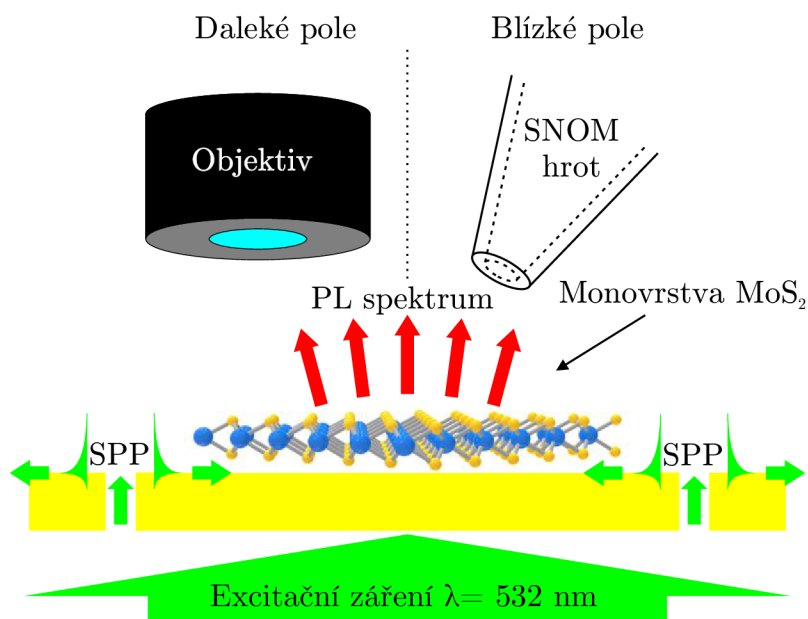
Obr. 6.7: SEM snímky vločky s monovrstvou MoS_2 a) před a b) po vytvoření interferenční struktury (kruhová drážka) pomocí metody FIB.

7 NÁVRH EXPERIMENTU

V této části bude popsán fyzikální princip samotného experimentu včetně experimentální sestavy a použitých přístrojů. Základem pro experiment byly vzorky s monovrstvami MoS_2 , okolo kterých byly vytvořeny ve zlaté vrstvě interferenční struktury metodou FIB. Ideou bylo vybudit fotoluminiscenci nejen pomocí přímého osvětlení monovrstev, ale také pomocí blízkého pole vzniklého interferencí plazmonů.

Nejprve bylo nutno vytvořit tyto plazmony na zlaté vrstvě, k čemuž byly využity dříve popsané kruhové struktury. Buzení SPP bylo zajištěno pomocí He-Ne laseru s vlnovou délkou $\lambda = 532 \text{ nm}$ a modulovatelným výkonem. Budící laserový svazek byl pomocí optické soustavy invertovaného mikroskopu přiveden do objektivu Olympus a fokusován ze spodní části na interferenční plazmonickou strukturu. Schématické znázornění tohoto experimentu lze vidět na obrázku 7.1.

Dopadající záření laseru na spodní část kruhové struktury vytvořilo plazmony, které se nejprve šířily skrze drážku o šířce 100 nm, což je příliš málo pro přímé šíření dopadajícího světla laseru. Tyto plazmony se na horním rozhraní struktury buď vyzářily směrem do dalekého pole jako fotony nebo se dále šířily jako plazmony

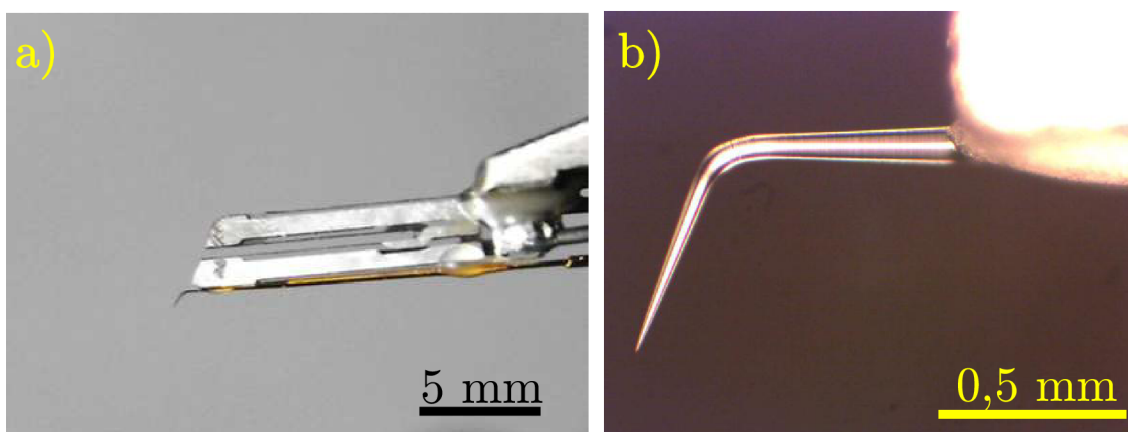


Obr. 7.1: Schéma experimentálního návrhu měření fotoluminiscence MoS_2 v blízkém a dalekém poli. Buzení je možné realizovat dalekým polem pomocí objektivu nebo blízkým polem pomocí interference SPP vzniklých na interferenčních kruhových strukturách. Detekce je pak možná v blízkém poli pomocí metody SNOM nebo v dalekém poli pomocí objektivu.

po rozhraní zlato-vzduch směrem od drážky. Pouze povrchové vlny v prostoru mezi drážkami spolu interferují a vytváří stojaté vlny blízkého elektromagnetického pole, které má potenciál interagovat s monovrstvou MoS_2 uvnitř interferenční plazmonické struktury. Při interakci blízkého pole s monovrstvou MoS_2 by mělo docházet k vybuzení valenčních elektronů do vodivostního pásu a následné luminiscenci (za předpokladu, že energie takto vytvořeného blízkého pole je dostatečná), která bude dále měřena v blízkém poli pomocí SNOM a v dalekém poli pomocí objektivu mikroskopu.

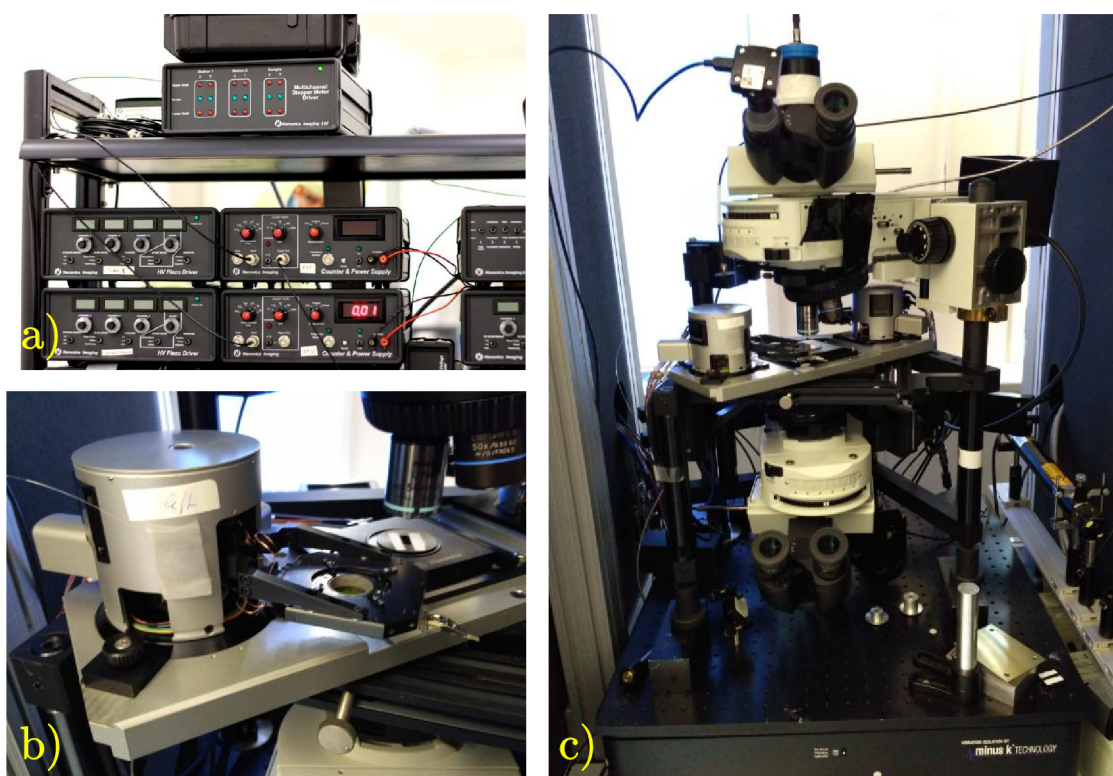
Hlavní částí SNOM mikroskopu od firmy Nanonics je sonda, která je tvořena zahnutým pokoveným hrotem s aperturou nalepeným na rezonanční ladičku (viz obrázek 7.2). Ladička je upevněna ve SNOM hlavě, která obsahuje krokové motory pro ovládání šroubového posuvu a piezokeramické elementy umožňující posuv v osách x , y a z , což umožňuje citlivé přiblížení k povrchu a následné skenování povrchu vzorku. Rastrování lze provádět dvěma způsoby, a to pomocí samotné sondy, kdy pozice vzorku zůstává konstantní, nebo pomocí základny se vzorkem, která taktéž obsahuje piezoelementy pro posuv v osách x , y a z , a kdy je poloha sondy konstantní. Jak již bylo řečeno, byla použita konfigurace mikroskopu, při které byl vzorek osvětlen zdola a pomocí hrotu bylo tedy měřeno blízké pole v tzv. transmisním módu. Pro zajištění konstantní polohy vzorku vůči osvětlení byla využita metoda rastrování pomocí sondy. Ovládání sondy včetně amplitudové zpětné vazby bylo zajištěno pomocí dodaného ovládacího softwaru firmy Nanonics.

Pro detekci optického signálu v blízkém poli byly využity komerční SNOM sondy



Obr. 7.2: Fotografie SNOM sondy se zahnutým hrotem nalepeným na rezonanční ladičku od firmy Nanonics. a) Celkový pohled na ladičku s hrotem. b) Detail hrotu vyfocený na optickém mikroskopu.

dodané firmou Nanonics zakončené pokoveným hrotem s aperturou. Pro veškerá provedená měření byly využity hroty s deklarovanou aperturou o velikosti 100 nm. Použitá rezonanční frekvence se lišila pro každý použitý hrot v závislosti na frekvenci deklarované výrobcem. Obecně se tato frekvence pohybovala v hodnotách 25-40 kHz. Pro správnou funkci rezonátoru bylo potřeba precizního zasazení sondy do hlavy SNOM, což bylo zajištěno pomocí upevňovacího šroubu. V případě příliš silného, resp. slabého, utažení tohoto šroubu docházelo vlivem pnutí v ladičce k nepatřičné rezonanční závislosti, což mělo za následek nestabilitu zpětné vazby a tedy nemožnost provádět měření. Životnost hrotů pro potřeby měření nebyla příliš velká, protože docházelo k jejich opotřebení jednak vlivem interakce s povrchem vzorku v průběhu měření a v některých případech také kvůli špatnému fungování zpětné vazby. Poškození hrotu se projevovalo například ztrátou optického nebo topografického signálu v průběhu měření, nebo výrazným nárůstem nepatřičných artefaktů (např. asymetrie signálu detekovaného na symetrických strukturách) či posunem



Obr. 7.3: Fotografie invertovaného mikroskopu s měřícím systémem SNOM Nanonics MultiView 4000TM: a) elektronické ovládací prvky piezokeramických komponentů v měřící hlavě, b) měřící hlava SNOM s nainstalovaným hrotem, c) celkový pohled na mikroskop v izolačním boxu.

transmisního signálu vůči měřené topografii.

Signál snímáný optickým vláknem byl zaváděn do detektoru s fotodiodou nebo do spektrometru. Pomocí fotodetektoru bylo možno měřit rozložení intenzity, tedy intenzitu signálu v každém bodě prováděného rastrování. Pomocí spektrometru se poté dalo měřit spektrum optického signálu i celková intenzita, ovšem pouze v jednom bodě. Měření velikosti intenzity a spektrální závislosti v jednom okamžiku (tak jako v případě Ramanovy spektroskopie) nebylo kvůli konfiguraci experimentu možné, protože fotodetektor nebyl schopen měřit spektrum, pouze intenzitu, a spektrometr zase neumožňoval přiřazení spektra jednotlivým bodům. Proto byla tato měření provedena samostatně.

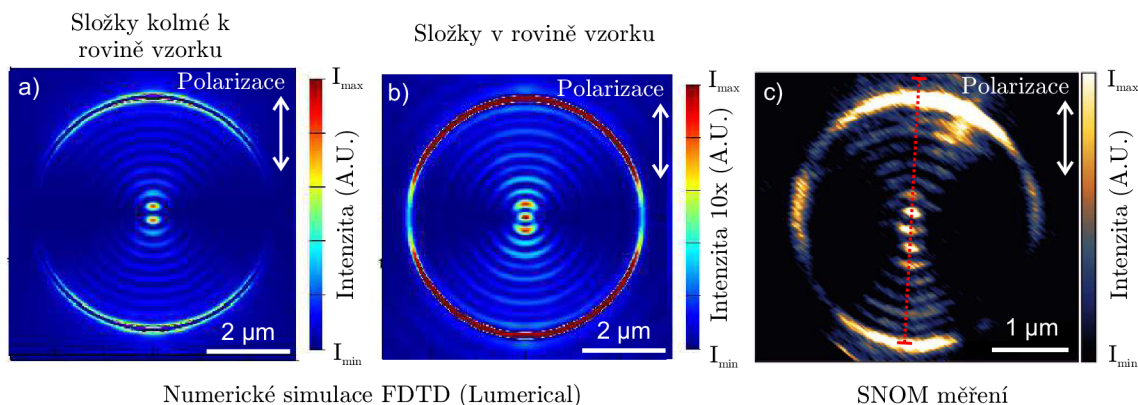
SNOM hlava byla umístěna na stolku nad invertovaným mikroskopem, což lze vidět na obrázku 7.3 b). Pro omezení optického šumu z okolí bylo měření prováděno v zatemněné místnosti bez parazitních zdrojů světla. Celý mikroskop i se zařízením SNOM se navíc nacházel na aktivně tlumené lavici, která měla za úkol redukovat vibrace z okolí. Celý systém byl taktéž uzavřen v izolačním boxu, což dále redukovalo vibrace a světelný šum z okolí.

8 INTERFERENCE SPP

Pro excitaci fotoluminiscence monovrstvy MoS₂ blízkým polem tvořeným plazmony bylo potřeba experimentálně ověřit jejich vznik a rozmístění na použité interferenční struktuře bez monovrstvy MoS₂. Toto bylo změřeno pomocí mikroskopu SNOM Nanonics MultiView 4000TM umístěného na antivibrační optické lavici. Před měřením bylo potřeba aparaturu seřadit, aby svazek excitačního laseru dopadal na interferenční strukturu. Toho bylo dosaženo pomocí vhodného umístění světelného zdroje a následného směřování paprsku pomocí zrcátka, aby do mikroskopu vstupoval ze spodu. Pro dosažení homogenního osvětlení drážek byl dopadající laserový svazek záměrně rozostřen, tak aby průměr laserové stopy odpovídal průměru interferenční struktury.

Dále bylo nutno se hrotem přiblížit k povrchu vzorku, čehož bylo dosaženo za využití šroubového posuvu a zpětné vazby. Při procesu přibližování bylo zapotřebí neustále kontrolovat hodnotu zpětné vazby, protože při procesu přiblížení docházelo vlivem vibrací SNOM hlavy k lehkým změnám v rezonanční frekvenci ladičky. Při každém měření byly pořízeny snímky zachycující signál z fotodetektoru a taktéž snímek topografie povrchu. Tyto snímky byly získány nejprve v rozlišení 256×256 pixelů s dobou setrvání v měřeném bodě $t = 5$ ms pro získání obrazu, který sloužil pro hrubé zobrazení struktury pro lepší orientaci na povrchu vzorku pro účely dalších měření s vyšším rozlišením (viz obrázek 8.4 a)). Následně bylo měření provedeno znovu, tentokrát s rozlišením 512×512 pixelů s dobou setrvání v měřeném bodě $t = 5$ ms, což umožnilo získat kvalitnější snímek, přičemž doba tohoto měření byla téměř 22 minut. V důsledku dlouhé doby měření se v některých případech projevila nestabilita piezokomponentů, díky čemuž mohlo dojít k pohybu hrotu. Tento pohyb způsobil buď poškození vzorku, resp. hrotu, nebo vzdálení hrotu od povrchu, čímž bylo znemožněno snímat blízké pole. Toto je ilustrováno na obrázku 8.4 b) a c) a také na obrázku 8.5. Rozsah rastrované oblasti se odvíjel od velikosti měřené struktury a byl omezen maximálním rozsahem piezokeramického posuvu, jehož hodnota byla $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$.

Naměřené výsledky rozložení intenzity blízkého pole vzniklého SPP interferencí a měřené pomocí SNOM byly zpracovány pomocí programu Gwyddion a jsou zobrazeny na obrázku 8.1 c). Tento experiment byl následně srovnán s výsledky numerických simulací interference plazmonů na kruhové interferenční struktuře. Tyto simulace jsou zobrazeny na obrázcích 8.1 a) pro interferenci složek elektrické intenzity kolmých k rovině vzorku a b) pro interferenci složek elektrické intenzity v rovině vzorku. Na obrázcích je velmi dobře zřetelný interferenční obrazec složený



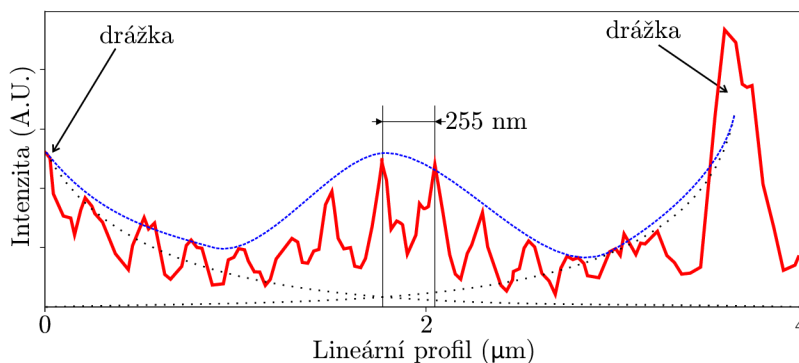
Obr. 8.1: Prostorové rozložení intenzity ($I \sim |E|^2$) nad interferenční strukturou pro polarizaci ve směru naznačeném bílou šipkou. Numerické simulace provedené metodou FDTD v programu Lumerical pro a) interferenci složek elektrické intenzity kolmých k rovině vzorku a b) interferenci složek elektrické intenzity v rovině vzorku. c) Experimentálně získaná data pomocí SNOM včetně naznačené linie průběhu lineárního profilu intenzity.

ze stojaté vlny, která je orientována ve směru polarizace osvětlení, což koresponduje s teoretickým předpokladem, že nejvyšší efektivita vybuzení plazmonů je ve směru kolmém na orientaci drážky [21]. Dalším pozorovatelným efektem v experimentálně dosaženém výsledku (obr. 8.1) je výskyt maxima intenzity ve středu interferenční struktury, což dle simulací koresponduje s interferenčním obrazcem pro složky v rovině vzorku (in-plane). Tento výsledek je neočekávaný, protože dle numerických simulací je přibližně $10\times$ silnější intenzita pro složky elektrické intenzity kolmé k rovině vzorku. To lze vysvětlit tím, že simulace v sobě nezahrnují přítomnost SNOM hrotu a jeho citlivost na jednu z komponent blízkého elektromagnetického pole, jak bylo uvedeno v práci Ing. Petra Dvořáka [97]. Z toho vyplývá, že náš konkrétní typ aperturního SNOM hrotu měl by být alespoň $10\times$ citlivější na složky elektrické intenzity v rovině vzorku.

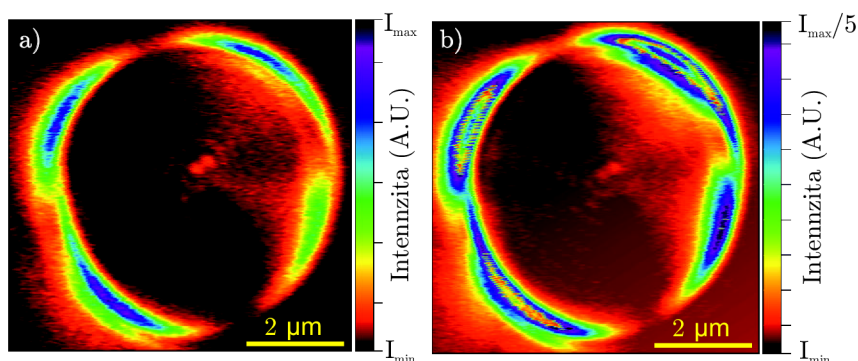
Na obrázku 8.2 je zobrazen intenzitní profil experimentálního SNOM měření interferenčního obrazce SPP, který je na obrázku 8.1 c). Z tohoto profilu bylo změřeno, že vzdálenost mezi jednotlivými maximy intenzity je (255 ± 9) nm. Dosazením tabulované hodnoty dielektrické funkce pro zlato (Johnson a Christy) [95] pro vlnovou délku budícího světla $\lambda = 532$ nm do vztahu (2.30) a využitím vztahu $\lambda_{\text{SPP}} = 2\pi/\beta$ získáme vlnovou délku SPP $\lambda_{\text{SPP}} = 472$ nm. Tuto hodnotu podělíme dvěma, protože dochází k interferenci vln proti sobě, tedy dostáváme $l = 236$ nm. Námi změřená hodnota se blíží vypočítané hodnotě. Z profilu je dále patrné že největší intenzita se

nachází ve středu interferenční struktury a obálka (čárkovaná modrá křivka) této intenzity je superpozicí exponenciálně klesajících vln směřujících od drážky do středu (dvě z nich jsou zobrazeny jako tečkované černé křivky v obrázku 8.2). Tento efekt lze vysvětlit interferencí (=superpozicí) postupných tlumených vln s konečnou propagační délkou šířících se proti sobě [21].

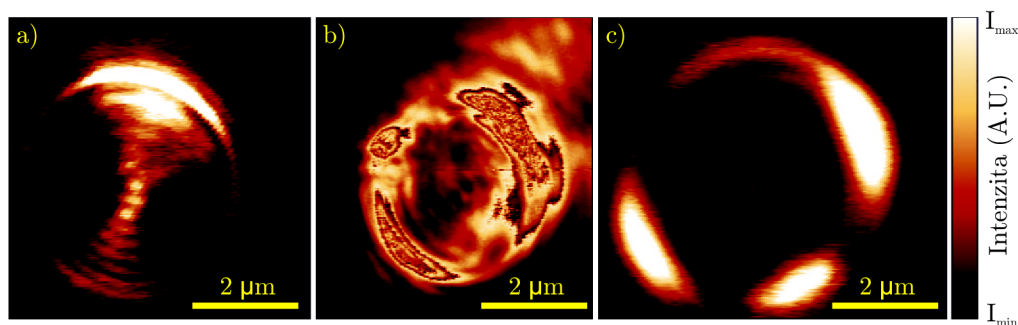
Dalším krokem byly experimenty pro srovnání rozložení intenzity na interferenční struktuře bez i s monovrstvou MoS₂, abychom zjistili, zda nedochází ke změnám



Obr. 8.2: Graf lineárního profilu intenzity extrahovaného z obrázku 8.1 c). Červená čára odpovídá průběhu intenzity v závislosti na poloze. Tečkované klesající exponenciální funkce vyjadřují možný průběh evanescentní vlny plazmonů šířící se od jednotlivých drážek. Modrá čárkovaná křivka odpovídá možné superpozici dvou SPP vln šířících se proti sobě.



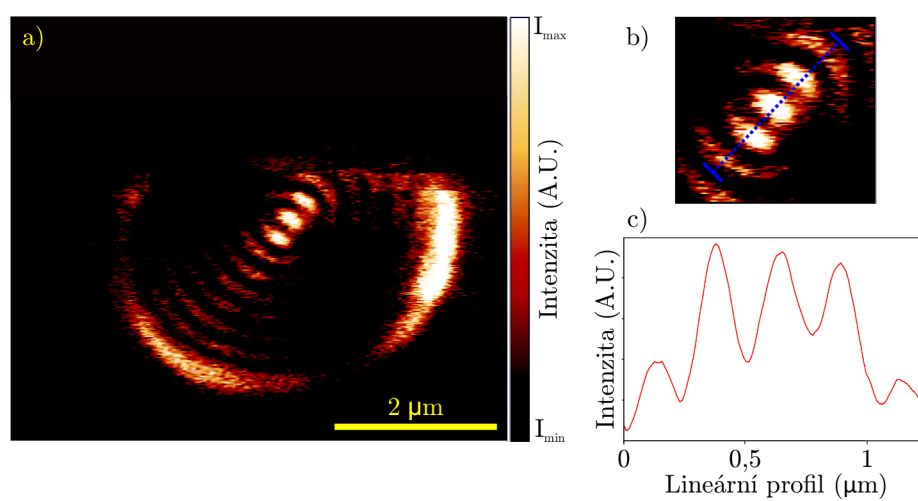
Obr. 8.3: Prostorové rozložení intenzity na interferenční struktuře: a) bez vločky MoS₂, b) s vločkou MoS₂. V případě b) lze pozorovat snížení kontrastu mezi pozadím a interferenčním obrazcem, ale samotné rozložení intenzity se nemění. Světlá stopa v +pravé horní části struktury je artefakt způsobený pravděpodobně náklonem vzorku vůči rovině rastrování.



Obr. 8.4: a) Přehledový SNOM snímek s rozlišením 256×256 pixelů. b) Snímek SNOM při použití poškozeného hrotu. Vlivem poškození hrotu je optický signál sbírán ve větší oblasti a dochází k prolínání. c) Snímek SNOM při nedostatečném přiblížení hrotu k povrchu, kdy nedocházelo ke snímání blízkého pole.

v rozložení intenzity na interferenční strukturu, která má uvnitř vložku monovrstvy MoS_2 . Výsledky tohoto měření lze vidět na obrázku 8.3. Kontrast mezi pozadím (na obrázku 8.3 černá oblast uvnitř interferenční struktury) a interferenčním obrazem je větší v případě interferenční struktury bez přítomnosti monovrstvy (obrázek 8.3 a)) než v případě, kde je přítomna monovrstva MoS_2 (obrázek 8.3 b)). Z toho vyplývá, že i intenzita interferenčního obrazce bez přítomnosti monovrstvy je větší. Avšak prostorové rozložení intenzity zůstává stejné v obou případech, a proto nemá monovrstva MoS_2 zásadnější vliv na propagaci SPP uvnitř interferenční struktury. Důležitým výsledkem tohoto experimentu tedy je, že nedochází k zásadní změně v rozložení blízkého pole v přítomnosti 2D materiálu a tedy není nutné dále upravovat experiment.

Základní ideou experimentální části této práce je, že fotoluminiscence je vybuzena pomocí blízkého pole tvořeného interferencí plazmonů, a pokud by se toto blízké pole netvořilo, pak by pravděpodobně nemohlo docházet k fotoluminiscenci. Tímto měřením bylo zjištěno, že nejvhodnější podmínky pro vybuzení luminescence monovrstvy MoS_2 existují ve středu interferenční struktury (zesílení blízkého pole). Mohlo tedy být přistoupeno k samotnému měření luminescence v této středové oblasti.

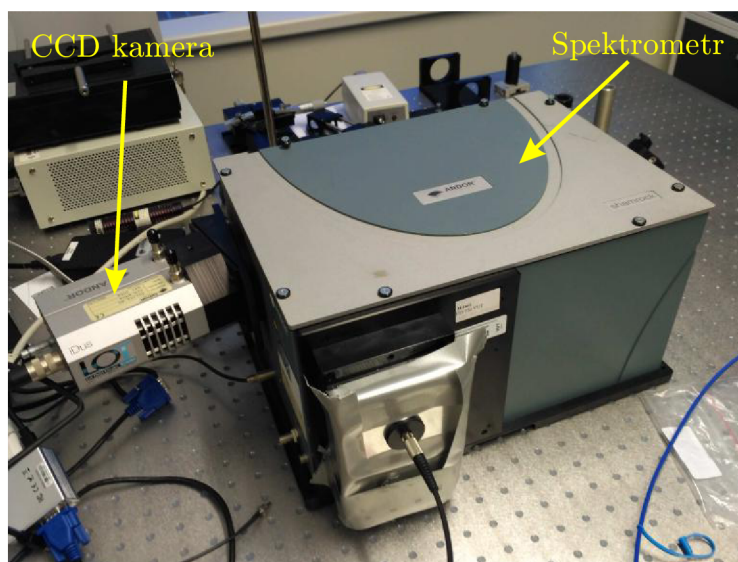


Obr. 8.5: a) SNOM snímek s rozlišením 512×512 pixelů, kde došlo vlivem nestability piezoelementů během delšího měření k přerušení kontaktu hrotu s povrchem vzorku a tedy ke ztrátě optického signálu v horní části snímku. b) Detail centrální části snímku s vyznačeným průběhem lineárního profilu. c) Graf lineárního profilu intenzity extrahovaného z obrázku.

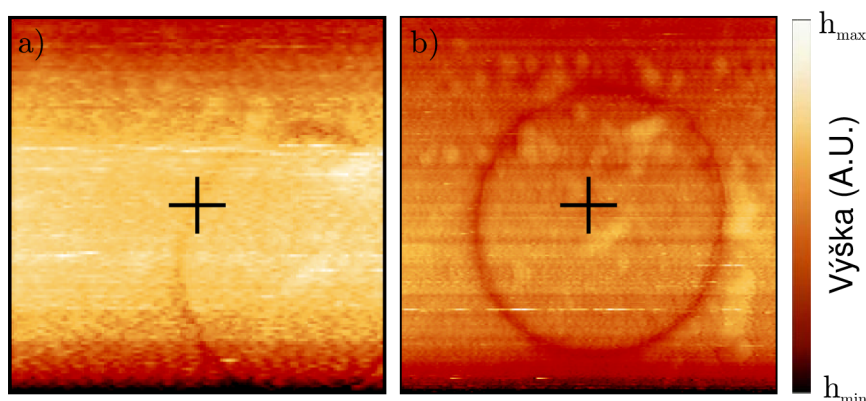
9 FOTOLUMINISCENCE MoS₂

Pro měření fotoluminiscence MoS₂ byl použit spektrofotometr Andor Shamrock SR-303i s CCD kamerou Andor iDus 420. Spektrofotometr i CCD kameru bylo možno ovládat pomocí dodaného softwaru SOLIS také od firmy ANDOR. Kamera byla v průběhu měření chlazená pomocí Peltierova článku na teplotu -70°C pro omezení elektronického šumu. Byla použita mřížka s hustotou 1200 čar/mm, kalibrovaná pro spektrální rozsah od 190 nm do 1200 nm. Vnitřní uspořádání tohoto spektrografu je zobrazeno na obrázku 5.13 a fotografie samotného spektrometru i s nainstalovanou CCD kamerou lze vidět na obrázku 9.1. Celkově bylo vyrobeno přibližně 20 monovrstev s interferenční strukturou, z toho se luminescence podařila naměřit pouze na 4 vzorcích. Přesné měření ve středu interferenční struktury, tedy tam kde je blízké pole nejvíc zesíleno, bylo velice obtížné, kvůli absenci přesného ovládní pohybu hrotu SNOM. Hlavním ukazatelem jeho polohy byl obraz snímáný CCD kamerou v optickém mikroskopu z horní části. Vzhledem k zahnutí hrotu byla však jeho špička v zákrytu za tělem hrotu, a proto bylo obtížné určit, kde přesně se hrot dotýká vzorku. Přesná poloha se dala určit rastrováním, kdy byla zjištěna topografie v okolí dotyku hrotu s tím, že hrot se dotýkal vzorku přesně ve středu rastrované oblasti, tak jak je znázorněno na obrázku 9.2.

Toto rastrování mohlo ovšem poškodit monovrstvu MoS₂. I přesto, že byla zjištěna přesná poloha a tedy i informace, zda se hrot nachází v naší oblasti zájmu (ve středu



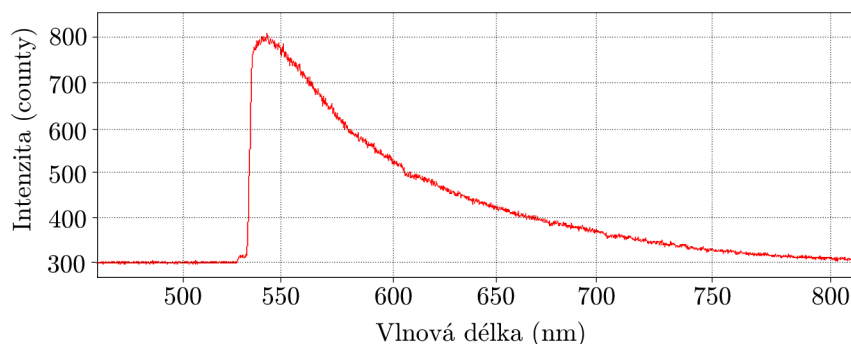
Obr. 9.1: Fotografie spektrofotometru Andor Shamrock SR-303i s CCD kamerou Andor iDus 420.



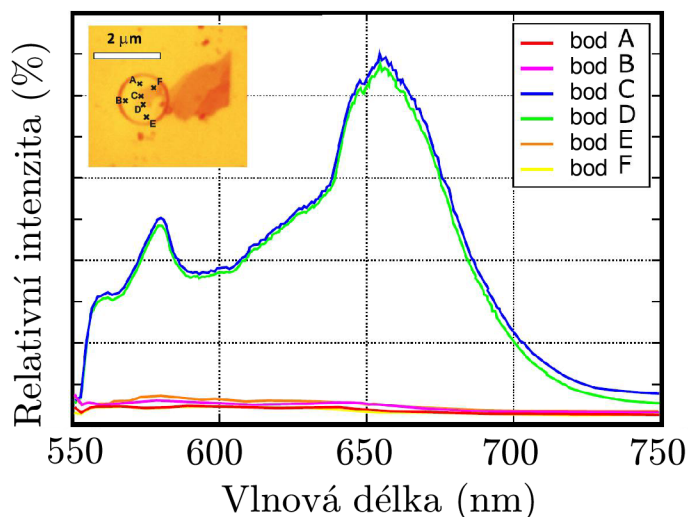
Obr. 9.2: Topografická data získaná pomocí SNOM měření. Černý kříž představuje polohu hrotu na povrchu vzorku. a) Hrot se nachází mimo střed struktury, takže je nutné jej přesunout do středu. b) Hrot se nachází téměř uprostřed interferenční struktury.

struktury), nebylo možné jednoduše přesunout hrot na požadovanou pozici.

Měření fotoluminiscence podle navrženého experimentálního postupu bylo velkou výzvou kvůli absenci kombinace skenování a souběžného měření spektra (tak jak tomu je v případě Ramanovy spektroskopie). Skenování tedy bylo provedeno manuálně a to pouze v několika bodech na monovrstvě a v jejím okolí. V těchto bodech bylo poté provedeno samotné měření spektrálních závislostí. Snímání spektra probíhalo při vypnutých zdrojích světla v laboratoři pro co největší snížení pravděpodobnosti ovlivnění výsledků parazitním světlem. Nejprve byl získán referenční optický signál z oblasti mimo interferenční strukturu s monovrstvou. V spektru tohoto referenčního signálu byla přítomna silná luminiscence zlata (v případech



Obr. 9.3: Graf intenzity fotoluminiscence v závislosti na vlnové délce. Průběh luminiscence je typickým průběhem luminiscence zlata.

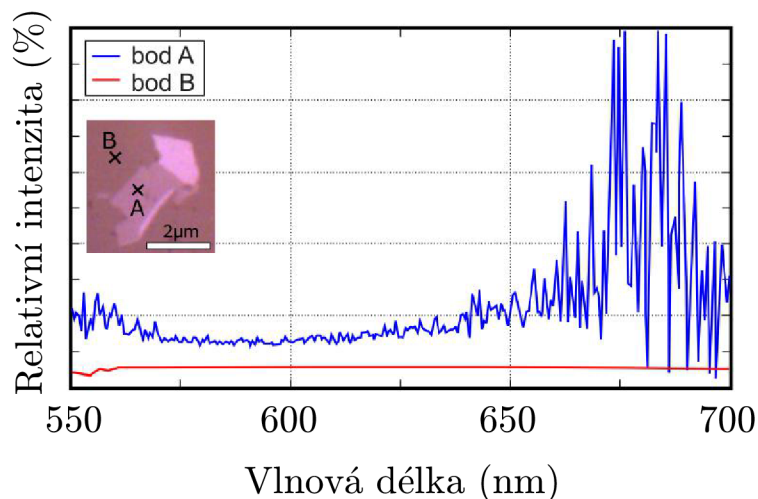


Obr. 9.4: Graf relativní intenzity fotoluminiscence v závislosti na vlnové délce pro buzení blízkým polem vzniklým pomocí interference plazmonů na interferenční struktuře detekované v blízkém poli pomocí SNOM. Měření v bodech C a D vykazovalo silnou fotoluminiscenci. Oproti tomu měření provedená v bodech A,B,E a F vykazovala téměř nulovou fotoluminiscenci.

kdy byla přítomna zlatá vrstva), tak jak lze vidět na obrázku 9.3. Změřený signál byl poté v každém případě podělen referenčním signálem. Získaný optický signál totiž mohl být ovlivněn SNOM hrotem, použitým optickým vláknem nebo detektorem, tedy pro každý jednotlivý SNOM hrot a vlákno by bylo nutné provést vlastní kalibraci. V případě dělení referenčním signálem byla ovšem získaná relativní hodnota intenzity pro jednotlivé spektra. Vybrané naměřené závislosti lze vidět na obrázku 9.4.

V obrázku jde vidět výrazný pík na vlnové délce 660 nm. Tento výsledek velmi dobře odpovídá výsledkům dosaženým v literatuře, která uvádí výskyt tohoto píku na vlnové délce 670 nm. Posuv k nižší vlnové délce může být způsoben použitím SNOM hrotu při detekci optického signálu [98], nebo kvůli buzení blízkým polem vzniklým interferencí plazmonů [99] a nebo kvůli přítomnosti zlaté vrstvy, která může ovlivňovat samotnou fotoluminiscenci [100]. Mechanismus vzniku druhého menšího píku, který je na vlnové délce 570 nm, je neznámý. Posledním zajímavým spektrálním efektem je změna směrnice píku v oblasti 610 až 640 nm, která dle odborné literatury odpovídá spin-orbitální interakci v materiálu MoS₂, tzv. exciton B [7, 8].

Fotoluminiscence na MoS₂ monovrstvách byla ověřena i dalšími způsoby a násled-



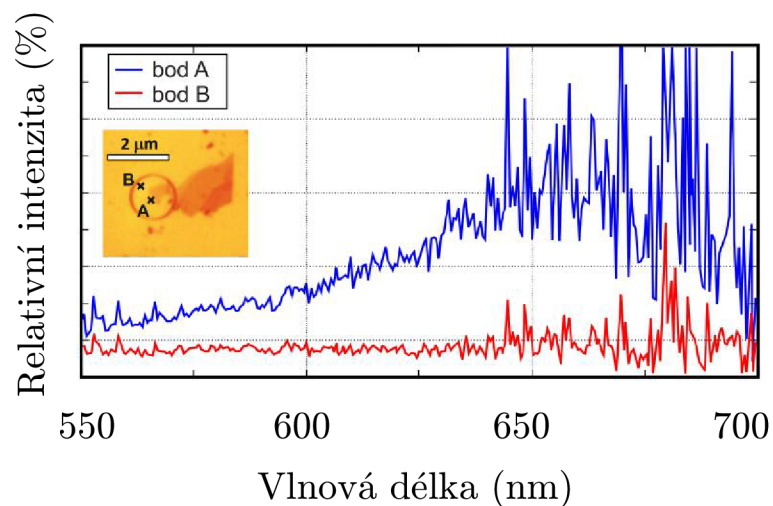
Obr. 9.5: Graf závislosti intenzity fotoluminiscence v závislosti na vlnové délce pro buzení dalekým polem přímým osvitom laseru detekované v blízkém poli pomocí SNOM.

ně srovnána. Nejprve bylo provedeno měření fotoluminiscence v blízkém poli, tedy pomocí SNOM sondy, ale v tomto případě byla fotoluminiscence excitována pomocí přímého dopadu svazku excitačního laseru (v dalekém poli). Použitý laser byl stejný jako v případě excitace blízkým polem, ale v tomto případě chyběla na substrátu zlatá vrstva. Výsledky tohoto měření lze vidět na obrázku 9.5.

Lze vidět náznak píku na vlnové délce 670 nm. Signál z tohoto měření byl značně ovlivněn šumem, takže bylo obtížné určit, kde přesně se nachází maximum tohoto píku.

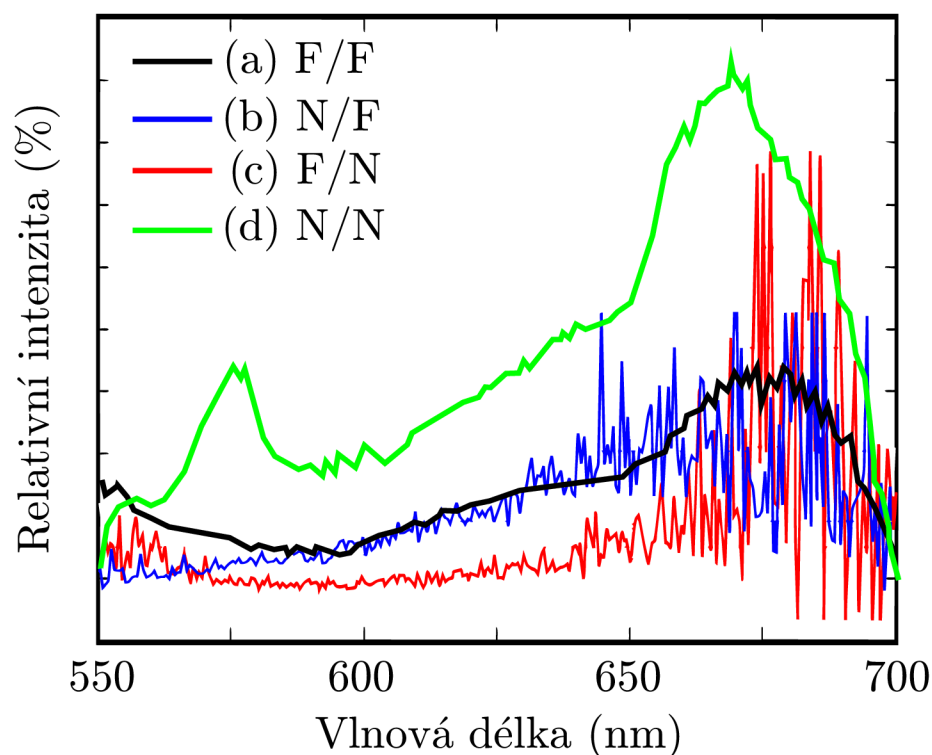
Dále bylo provedeno měření, při kterém byla použita excitace blízkým polem pomocí interferenčních struktur, ovšem optický signál byl snímán v dalekém poli objektivem. Toto měření bylo provedeno ve spolupráci Ing. Petrem Dvořákem. Výsledky tohoto experimentu jsou na obrázku 9.6 a stejně jako v případě předchozího experimentu je signál silně ovlivněn šumem, ale lze vidět pík na vlnové délce 670 nm. Rozdíl oproti předchozím měřením je ten, že pološířka tohoto píku je větší.

Výše popsané tři experimenty včetně výsledků získaných pomocí Ramanovy spektroskopie nám dávají kompletní a ucelený systém všech možných kombinací buzení a detekce signálu (blízké pole vs. daleké pole). Tyto výsledky jsou pro jednodušší srovnání zobrazeny společně na obrázku 9.7. Lze vidět, že ve všech případech se podařilo naměřit fotoluminiscenci okolo 670 nm, ovšem s rozdílnou velikostí intenzity, pološířky píku a poměru signál-šum. Pro buzení pomocí dalekého pole byl vznik fotoluminiscence předpokládatelný, ale v případě buzení pomocí blízkého pole

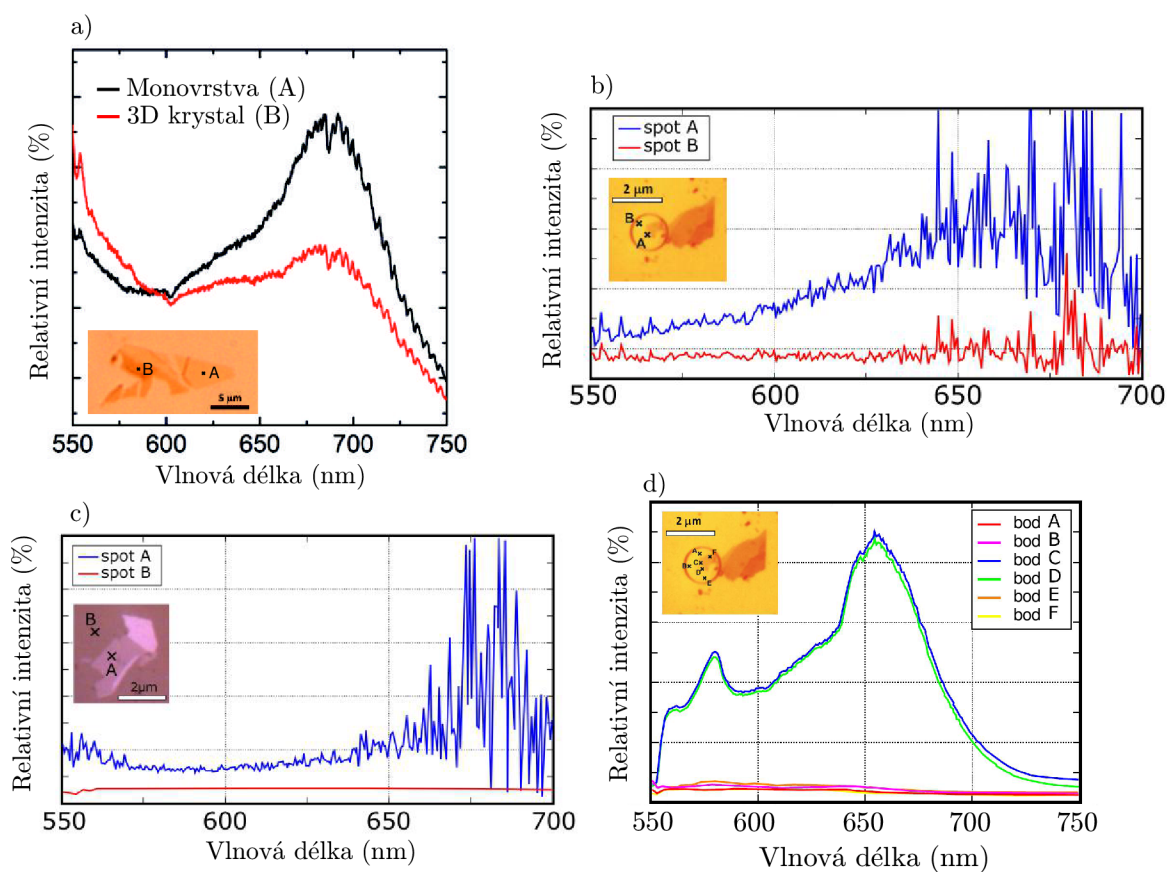


Obr. 9.6: Graf závislosti intenzity fotoluminiscence v závislosti na vlnové délce pro buzení blízkým polem vzniklým pomocí interference plazmonů na interferenční struktuře detekované v dalekém poli pomocí objektivu.

nebylo dopředu ani z odborné literatury jasné, jestli bude fotoluminiscence vznikat a jestli bude signál dostatečně silný, abychom jej byli schopni změřit. Z obrázku 9.7 je však patrné, že se nám podařilo změřit fotoluminiscenci excitovanou v blízkém poli pomocí dalekého pole a dokonce i fotoluminiscenci detekovanou v blízkém poli pomocí SNOM.



Obr. 9.7: Srovnání výsledků pro jednotlivé kombinace excitace a detekce. a) Excitace v dalekém poli, detekce v dalekém poli. b) Excitace v blízkém poli, detekce v dalekém poli. c) Excitace v dalekém poli, detekce v blízkém poli. d) Excitace v blízkém poli, detekce v blízkém poli. Luminiscence jsou relativní vůči pozadí, kterým je pro případ excitace v dalekém poli sklo a pro případ excitace v blízkém poli zlato. Proto můžeme přímo srovnat pouze případ (a) s (c) a (b) s (d).



Obr. 9.8: Srovnání výsledků pro jednotlivé kombinace excitace a detekce. a) Excitace v dalekém poli, detekce v dalekém poli. b) Excitace v blízkém poli, detekce v dalekém poli. c) Excitace v dalekém poli, detekce v blízkém poli. d) Excitace v blízkém poli, detekce v blízkém poli.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá výrobou a charakterizací monovrstev MoS₂, výrobou kruhových interferenčních struktur okolo těchto monovrstev a následným zkoumáním fotoluminiscence.

Po úvodní rešeršní a teoretické studii následuje první část experimentu věnovaná přípravě tenkých vloček MoS₂ metodou mikromechanické exfoliace za použití PDMS (polydimethylsiloxane) filmu a následnému přenesení těchto vloček na cílový substrát ze skla BK7 s nanosenou zlatou vrstvou o tloušťce 200 nm. Sledováním optického kontrastu na optickém mikroskopu byl učiněn první odhad počtu jejich vrstev. Dále byly vybrány vločky, u kterých byl předpoklad, že by jejich část mohla být tvořena monovrstvou, podrobeny charakterizaci pomocí metody AFM a Ramanovy spektroskopie. Provedené AFM měření neumožnilo přesně stanovit výšku struktur, a proto byly pro určování počtu vrstev používány výsledky Ramanovy spektroskopie. Okolo vloček s monovrstvou byly poté následně vytvořeny kruhové interferenční struktury (drážky) pomocí metody FIB. Tyto struktury měly sloužit k buzení plazmonů, které měly za úkol další interakcí s monovrstvou MoS₂ vybudit fotoluminiscenci.

Další část experimentu se věnovala měření rozložení intenzity na kruhových interferenčních strukturách pomocí metody SNOM. Excitační laser o vlnové délce $\lambda = 532\text{ nm}$ dopadal zespodu na vzorek a vytvářel vhodné podmínky pro vznik plazmonů na horní straně vzorku. Tyto plazmony vytvářely svou interferencí blízké elektromagnetické pole, jehož intenzita byla měřena za absence monovrstvy MoS₂, tedy pouze na čisté interferenční struktuře, ale také na struktuře obsahující monovrstvu MoS₂. Toto bylo nutné provést pro ověření možnosti buzení fotoluminiscence MoS₂ pomocí blízkého pole. Rozložení blízkého pole se i v přítomnosti monovrstvy nemění, ale byl zjištěn pokles intenzity tohoto pole.

Hlavní část této práce spočívala v měření fotoluminiscence polovodivých chalkogenidů přechodných kovů, konkrétně MoS₂, buzené pomocí blízkého pole. Detekce optického signálu včetně fotoluminiscence byla provedena v blízkém poli pomocí metody SNOM a v dalekém poli pomocí konfokální optické mikroskopie. Optický signál byl dále zpracován pomocí spektrometru pro získání spektra fotoluminiscence. Experimentální výsledky byly poté srovnány se způsoby, kdy buzení probíhalo v dalekém poli a detekce v dalekém poli (Ramanova spektroskopie), buzení v blízkém poli (pomocí interferenční struktury) a detekce v dalekém poli a buzení v dalekém poli a detekce v blízkém poli.

Ve všech čtyřech případech byla objevena fotoluminiscence monovrstev MoS₂

na vlnové délce 670 nm, která se ovšem lišila velikostí intenzity, pološířkou píku a poměrem signál-šum. Lze však konstatovat, že nejlepších výsledků bylo kvalitativně i kvantitativně dosaženo pro buzení i detekci v blízkém poli. Závěrem můžeme poznamenat, že veškeré zadané cíle této diplomové práce byly splněny, avšak do budoucna by bylo pro lepší charakterizaci fotoluminiscence monovrstev vhodné zajistit možnost mapování spekter v každém bodě během rastrování SNOM hrotu po povrchu vzorku podobně, jak je tomu v případě Ramanovy spektroskopie.

LITERATURA

- [1] Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; aj.: Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, ročník 7, č. 11, 2012: s. 699–712.
- [2] Lieth, R.; Terhell, J.: Transition metal dichalcogenides. In *Preparation and crystal growth of materials with layered structures*, Springer, 1977, s. 141–223.
- [3] Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; aj.: Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, ročník 8, č. 2, 2014: s. 1102–1120.
- [4] Pospischil, A.; Mueller, T.: Optoelectronic devices based on atomically thin transition metal dichalcogenides. *Applied Sciences*, ročník 6, č. 3, 2016: str. 78.
- [5] Wilson, J.; Yoffe, A.: The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, ročník 18, č. 73, 1969: s. 193–335.
- [6] Wang, H.; Feng, H.; Li, J.: Graphene and Graphene-like Layered Transition Metal Dichalcogenides in Energy Conversion and Storage. *Small*, ročník 10, č. 11, 2014: s. 2165–2181.
- [7] Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; aj.: Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters*, ročník 10, č. 4, 2010: s. 1271–1275.
- [8] Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; aj.: From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*, ročník 22, č. 7, 2012: s. 1385–1390.
- [9] Saigal, N.; Ghosh, S.: Evidence for two distinct defect related luminescence features in monolayer MoS₂. *Applied Physics Letters*, ročník 109, č. 12, 2016: s. 105–122.
- [10] Singh, N.; Jabbour, G.; Schwingenschlögl, U.: Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS₂. *The European Physical Journal B*, ročník 85, č. 11, 2012: str. 392.
- [11] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N.: A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, ročník 88, č. 6, 2011: s. 731–738.

- [12] Blasse, G.; Grabmaier, B.: *Luminescent materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [13] Zhang, X.; Qiao, X.; Shi, W.; aj.: Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*, ročník 44, č. 9, 2015: s. 2757–2785.
- [14] Hill, H. M.; Rigosi, A. F.; Roquelet, C.; aj.: Observation of excitonic Rydberg states in monolayer MoS₂ and WS₂ by photoluminescence excitation spectroscopy. *Nano letters*, ročník 15, č. 5, 2015: s. 2992–2997.
- [15] Shah, J.: Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, ročník 24, č. 2, 1988: s. 276–288.
- [16] Pimenta, M. A.; del Corro, E.; Carvalho, B. R.; aj.: Comparative study of Raman spectroscopy in graphene and MoS₂-type transition metal dichalcogenides. *Accounts of chemical research*, ročník 48, č. 1, 2014: s. 41–47.
- [17] Dereux, A.; Vigneron, J.-P.; Lambin, P.; aj.: Theory of near-field optics with applications to SNOM and optical binding. *Physica B: Condensed Matter*, ročník 175, č. 1-3, 1991: s. 65–67.
- [18] Rasmussen, A.; Deckert, V.: New dimension in nano-imaging: breaking through the diffraction limit with scanning near-field optical microscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, ročník 381, č. 1, 2005: s. 165–172.
- [19] Stratton, J. A.: *Teorie elektromagnetického pole*. Státní nakl. technické literatury, 1961.
- [20] Griffiths, D. J.: *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1962.
- [21] Maier, S. A.: *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [22] Komrská, J.: *Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze*. VUTIUM, 2001.
- [23] Bohren, C. F.; Huffman, D. R.: *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [24] Neuman, T.: *Studium vlastností povrchových plazmonových polaritonů pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli*. B.S. thesis, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2012.

- [25] Drude, P.: Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, ročník 306, č. 3, 1900: s. 566–613.
- [26] Sommerfeld, A.; Bethe, H.: Elektronentheorie der metalle. In *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Springer, 1933, s. 333–622.
- [27] Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W.: Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, ročník 424, č. 6950, 2003: s. 824–830.
- [28] Norton, K.: The physical reality of space and surface waves in the radiation field of radio antennas. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, ročník 25, č. 9, 1937: s. 1192–1202.
- [29] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; aj.: Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, ročník 306, č. 5696, 2004: s. 666–669.
- [30] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; aj.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, ročník 321, č. 5887, 2008: s. 385–388.
- [31] Bao, Q.; Loh, K. P.: Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS nano*, ročník 6, č. 5, 2012: s. 3677–3694.
- [32] Eliseeva, N.; Kuzubov, A.; Ovchinnikov, S.; aj.: Theoretical study of the magnetic properties of ordered vacancies in 2D hexagonal structures: Graphene, 2D-SiC, and h-BN. *Jetp Letters*, ročník 95, č. 11, 2012: s. 555–559.
- [33] Geim, A. K.; Grigorieva, I. V.: Van der Waals heterostructures. *Nature*, ročník 499, č. 7459, 2013: s. 419–425.
- [34] Miró, P.; Audiffred, M.; Heine, T.: An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, ročník 43, č. 18, 2014: s. 6537–6554.
- [35] Wang, Z. M.: *MoS2: materials, physics, and devices*, ročník 21. Springer Science & Business Media, 2013.
- [36] Huang, H.; Tu, J.; Zou, T.; aj.: Friction and wear properties of IF–MoS2 as additive in paraffin oil. *Tribology Letters*, ročník 20, č. 3-4, 2005: s. 247–250.
- [37] Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; aj.: MoS2 nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, ročník 133, č. 19, 2011: s. 7296–7299.

- [38] Tsai, M.-L.; Su, S.-H.; Chang, J.-K.; aj.: Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells. *ACS nano*, ročník 8, č. 8, 2014: s. 8317–8322.
- [39] Zong, X.; Yan, H.; Wu, G.; aj.: Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, ročník 130, č. 23, 2008: s. 7176–7177.
- [40] Chang, K.; Chen, W.: L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *ACS nano*, ročník 5, č. 6, 2011: s. 4720–4728.
- [41] Mattheiss, L.: Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Physical Review B*, ročník 8, č. 8, 1973: str. 3719.
- [42] Kumar, A.; Ahluwalia, P.: Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, ročník 85, č. 6, 2012: str. 186.
- [43] Boscher, N. D.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P.: Atmospheric pressure chemical vapor deposition of WSe₂ thin films on glass—highly hydrophobic sticky surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, ročník 16, č. 1, 2006: s. 122–127.
- [44] Kobayashi, K.; Yamauchi, J.: Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces. *Physical Review B*, ročník 51, č. 23, 1995: str. 17085.
- [45] Ivanovskaya, V. V.; Zobelli, A.; Gloter, A.; aj.: Ab initio study of bilateral doping within the MoS₂-NbS₂ system. *Physical Review B*, ročník 78, č. 13, 2008: str. 134104.
- [46] Ramakrishna Matte, H.; Gomathi, A.; Manna, A. K.; aj.: MoS₂ and WS₂ analogues of graphene. *Angewandte Chemie*, ročník 122, č. 24, 2010: s. 4153–4156.
- [47] Britnell, L.; Ribeiro, R.; Eckmann, A.; aj.: Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, ročník 340, č. 6138, 2013: s. 1311–1314.
- [48] Böker, T.; Severin, R.; Müller, A.; aj.: Band structure of MoS₂, MoSe₂, and α -MoTe₂: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Physical Review B*, ročník 64, č. 23, 2001: str. 235305.

- [49] Ataca, C.; Ciraci, S.: Functionalization of Single Layer MoS₂ Honeycomb Structures. *arXiv preprint arXiv:1009.5527*, 2010.
- [50] Li, Y.; Zhou, Z.; Zhang, S.; aj.: MoS₂ nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, ročník 130, č. 49, 2008: s. 16739–16744.
- [51] Lebegue, S.; Eriksson, O.: Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, ročník 79, č. 11, 2009: str. 115409.
- [52] Enyashin, A.; Gemming, S.; Seifert, G.: Nanosized allotropes of molybdenum disulfide. *The European Physical Journal-Special Topics*, ročník 149, č. 1, 2007: s. 103–125.
- [53] Tributsch, H.; Bennett, J.: Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals. I. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, ročník 81, č. 1, 1977: s. 97–111.
- [54] Kadantsev, E. S.; Hawrylak, P.: Electronic structure of a single MoS₂ monolayer. *Solid State Communications*, ročník 152, č. 10, 2012: s. 909–913.
- [55] Xiao, D.; Liu, G.-B.; Feng, W.; aj.: Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*, ročník 108, č. 19, 2012: str. 196802.
- [56] Fox, M.: *Optical properties of solids*. Oxford University Press, 2001.
- [57] Pelant, I.; Valenta, J.: *Luminiscenční spektroskopie: Objemové krystalické polovodiče. I*. Academia, 2006.
- [58] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; aj.: Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, ročník 105, č. 13, 2010: str. 136805.
- [59] Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; aj.: Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano letters*, ročník 11, č. 12, 2011: s. 5111–5116.
- [60] Ensinger, W.; Schröer, A.; Wolf, G.: A comparison of IBAAD films for wear and corrosion protection with other PVD coatings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, ročník 80, 1993: s. 445–454.
- [61] Kuba, J.: *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2016.

- [62] Rubio-Bollinger, G.; Guerrero, R.; de Lara, D. P.; aj.: Enhanced visibility of MoS₂, MoSe₂, WSe₂ and black-phosphorus: making optical identification of 2D semiconductors easier. *Electronics*, ročník 4, č. 4, 2015: s. 847–856.
- [63] Born, M.; Wolf, E.: *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 1980.
- [64] Rostron, P.; Gaber, S.; Gaber, D.: Raman Spectroscopy, Review. *laser*, ročník 21, 2016: str. 24.
- [65] Bowley, H. J.; Gerrard, D. L.; Loudon, J. D.; aj.: *Practical raman spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [66] Procházka, P.; MACH, J.: Příprava grafenu metodou cvd. *Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně*, 2012.
- [67] Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; aj.: Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS₂. *arXiv preprint arXiv:1005.2509*, 2010.
- [68] Korn, T.; Plechinger, G.; Heydrich, S.; aj.: Optical characterization, low-temperature photoluminescence, and photocarrier dynamics in MoS₂. *MoS₂ Materials, Physics, and Devices*, 2014: s. 217–236.
- [69] Hörber, J.; Miles, M.: Scanning probe evolution in biology. *Science*, ročník 302, č. 5647, 2003: s. 1002–1005.
- [70] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.: Atomic force microscope. *Physical review letters*, ročník 56, č. 9, 1986: str. 930.
- [71] Mironov, V. L.: Fundamentals of scanning probe microscopy. *Moscow: Technosfera*, 2004: str. 144.
- [72] Bubert, H.; Jenett, H.: Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation, Applications. 2002.
- [73] Requicha, A.; Meltzer, S.; Arce, F. T.; aj.: Manipulation of nanoscale components with the AFM: principles and applications. In *Nanotechnology, 2001. IEEE-NANO 2001. Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on*, IEEE, 2001, s. 81–86.
- [74] *Silicon AFM probes* [online]. Bruker Nano Inc, ©2017, [cit. 2017-04-28]. URL <http://www.brukerafmprobes.com/t-new-rtesp-silicon-AFM-probes.aspx>

- [75] Lennard-Jones, J. E.: Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, ročník 43, č. 5, 1931: str. 461.
- [76] Balthazar, J. M.; Tusset, A. M.; Bueno, A. M.; aj.: *On an overview of nonlinear and chaotic behavior and their controls of an atomic force microscopy (afm) vibrating problem*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [77] Hartmann, U.: Magnetic force microscopy. *Annual Review of Materials Science*, ročník 29, č. 1, 1999: s. 53–87.
- [78] Heinzelmann, H.; Pohl, D.: Scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, ročník 59, č. 2, 1994: s. 89–101.
- [79] Xu, S.; Arnsdorf, M. F.: Electrostatic force microscope for probing surface charges in aqueous solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, ročník 92, č. 22, 1995: s. 10384–10388.
- [80] Wiesendanger, R.: *Scanning probe microscopy: analytical Methods*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [81] Novotny, L.; Hecht, B.: *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [82] Yao, N.; Wang, Z. L.: *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Springer, 2005.
- [83] ŠKODA, D.: Charakterizace 1-D nanostruktur metodami SPM. 2010, dizertační práce.
- [84] Palonpon, A. F.; Ando, J.; Yamakoshi, H.; aj.: Raman and SERS microscopy for molecular imaging of live cells. *Nature protocols*, ročník 8, č. 4, 2013: s. 677–692.
- [85] Kumar, N.; Mignuzzi, S.; Su, W.; aj.: Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles and applications. *EPJ Techniques and Instrumentation*, ročník 2, č. 1, 2015: str. 9.
- [86] Durkan, C.; Shvets, I.: An aperture-type reflection-mode SNOM. In *Optics at the Nanometer Scale*, Springer, 1996, s. 257–261.
- [87] *Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM or NSOM) - Different Methods of Operation* [online]. AZoNano, ©2017, [cit. 2017-05-05].
URL <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1205>

- [88] Ali, M. Y.; Hung, W.; Yongqi, F.: A review of focused ion beam sputtering. *International journal of precision engineering and manufacturing*, ročník 11, č. 1, 2010: s. 157–170.
- [89] Tseng, A. A.: Recent developments in nanofabrication using focused ion beams. *Small*, ročník 1, č. 10, 2005: s. 924–939.
- [90] Miller, M. K.; Russell, K. F.; Thompson, K.; aj.: Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods. *Microscopy and Microanalysis*, ročník 13, č. 06, 2007: s. 428–436.
- [91] *Spectrograph Properties* [online]. ANDOR an Oxford Instruments company, ©2017, [cit. 2017-05-12].
URL <http://www.andor.com/learning-academy/spectrograph-properties-basic-principles-of-a-spectrograph>
- [92] *Spectrometer Introduction* [online]. B & W Tek., ©2017, [cit. 2017-05-15].
URL <http://bwtek.com/spectrometer-introduction/>
- [93] Newton, I.: *Opticks, or, a treatise of the reflections, refractions, inflections & colours of light*. Courier Corporation, 1979.
- [94] *Diffraction Gratings – The Crucial Dispersive Component* [online]. Richardson Gratings, ©2017, [cit. 2017-05-10].
URL http://www.gratinglab.com/Information/Technical_Publications/Gratings.aspx
- [95] Johnson, P. B.; Christy, R.-W.: Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, ročník 6, č. 12, 1972: str. 4370.
- [96] Frindt, R.: Single crystals of MoS₂ several molecular layers thick. *Journal of Applied Physics*, ročník 37, č. 4, 1966: s. 1928–1929.
- [97] Dvořák, P.; Neuman, T.; Břínek, L.; aj.: Control and near-field detection of surface plasmon interference patterns. *Nano letters*, ročník 13, č. 6, 2013: s. 2558–2563.
- [98] Bouillard, J.-S.; Vilain, S.; Dickson, W.; aj.: Hyperspectral imaging with scanning near-field optical microscopy: applications in plasmonics. *Optics express*, ročník 18, č. 16, 2010: s. 16513–16519.

- [99] Menzel, C.; Hebestreit, E.; Mühlig, S.; aj.: The spectral shift between near-and far-field resonances of optical nano-antennas. *Optics express*, ročník 22, č. 8, 2014: s. 9971–9982.
- [100] Mooradian, A.: Photoluminescence of metals. *Physical Review Letters*, ročník 22, č. 5, 1969: str. 185.

SEZNAM ZKRATEK

- AFM** mikroskopie atomárních sil – Atomic Force Microscopy
- EFM** mikroskopie elektrostatických sil – Electrostatic Force Microscopy
- FIB** metoda fokusovaného iontového svazku – Focused Ion Beam
- IBAD** metoda naprašování za použití asistujícího iontového svazku – Ion Beam Assisted Deposition
- IBS** metoda naprašování iontovým svazkem – Ion Beam Sputtering
- LMIS** iontový zdroj na bázi tekutého kovu – Liquid Metal Ion Source
- MFM** mikroskopie magnetických sil – Magnetic Force Microscopy
- PDMS** polydimetylsiloxan
- PL** fotoluminiscence – Photoluminescence
- SEM** rastrovací elektronová mikroskopie – Scanning Electron Microscopy
- SERS** povrchem zesílená Ramanova spektroskopie – Surface-enhanced Raman Spectroscopy
- SNOM** rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli – Scanning Near-field Optical Microscopy
- SPM** mikroskopie rastrující sondou – Scanning Probe Microscopy
- SPP** povrchový plazmový polariton – Surface Plasmon Polariton
- STM** rastrovací tunelová mikroskopie – Scanning Tunelling Microscopy
- TE** transverzálně elektricky polarizovaná vlna
- TERS** hrotem zesílená Ramanova spektroskopie – Tip-enhanced Raman Spectroscopy
- TM** transverzálně magneticky polarizovaná vlna
- TMD** chalkogenidy přechodných kovů – Transition Metal Dichalcogenides