VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

IN-SITU MIKROSKOPIE V KOROZNÍM PROSTŘEDÍ

IN-SITU MICROSCOPY IN CORROSIVE ENVIRONMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Matěj Nedvěd**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2023

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**Bc. Matěj Nedvěd**
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok:	2022/23

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:

In–situ mikroskopie v korozním prostředí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

In–situ mikroskopie je moderním trendem v elektronové mikroskopii. Jejím cílem je pozorovat (a případně ovlivňovat) chemické reakce na povrchu vzorku v podmínkách, které se blíží reálným (vysoká teplota a tlak). Skupina působící na ÚFI má s těmito experimenty mnoho zkušeností. Tématem práce je rozšířit stávající experimenty o možnost pracovat v korozivním prostředí, což významně rozšíří aplikace in situ mikroskopie směrem k zajímavým industriálním procesům (např. zahrnujícím použití H2S). Student se seznámí se stávajícím instrumentálním řešením, bude zapojen do jeho testování a bude se věnovat experimentům. Práce bude realizována ve spolupráci s Thermo Fisher Scientific.

Cíle diplomové práce:

1. Seznamte se s experimentálním vybavením pro in–situ elektronovou mikroskopii, otestujte možnosti stávajícího řešení (např. analýza plynů metodou RGA)
2. Přeneste některý z 2D materiálů na bázi chalkogenidů (např. WSe2, SnSe) na ohřívací čip a charakterizujte jej vhodnými analytickými technikami.
3. Demonstrujte možnosti přístroje – např. prokázanou výměnou chalkogenidů na připraveném materiálu.

Seznam doporučené literatury:

KOLÍBAL, Miroslav, Libor NOVÁK, Toby SHANLEY, Milos TOTH a Tomáš ŠIKOLA. Silicon oxide nanowire growth mechanisms revealed by real-time electron microscopy. Nanoscale. 2016, 8(1), 266-275. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR05152E

ROTHMAN, Amnon et al., ACS Nano, 2022, submitted.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá *in-situ* elektronovou mikroskopií a jejím využitím při pozorování chemických reakcí na povrchu nanomateriálů. Jsou zde představeny možnosti, které tato technika nabízí, a je popsáno stávajícího řešení *in-situ* rastrovacího elektronového mikroskopu použitého k experimentům. V práci jsou představeny Janusovy dvoudimenzionální materiály na bázi dichalkogenidů přechodných kovů se zaměřením na jejich přípravu. Následuje podrobný popis přípravy tenkých vrstev materiálu WSe_2 pomocí mechanické exfoliace a experimentů provedených pomocí *in-situ* elektronového mikroskopu. Tyto experimenty, které zahrnovaly zahřívání materiálu WSe_2 za přítomnosti sulfanu (H_2S) a za současného pozorování elektronovým mikroskopem, měly za cíl výměnu chalkogenidů v tomto materiálu. Následovala analýza morfologie, složení a optických vlastností pomocí Ramanovy spektroskopie a fotoelektronové spektroskopie. Na závěr byl představen experiment, jehož výsledkem byla úspěšná výměna selenu ve WSe_2 za síru.

Summary

This diploma thesis focuses on *in-situ* electron microscopy and its application to monitoring the chemical reactions on the surfaces of nanomaterials. The possibilities offered by this technique are presented, and the existing solution of an *in-situ* scanning electron microscope used for experiments is described. The thesis introduces Janus two-dimensional materials based on transition metal dichalcogenides with a focus on their preparation. A detailed description follows regarding the preparation of thin layers of WSe_2 material using mechanical exfoliation and experiments conducted using an *in-situ* electron microscope. These experiments involved annealing of WSe_2 material in the presence of hydrogen sulfide (H_2S) while simultaneously observing it with an electron microscope, aimed to facilitate the chalcogenide exchange in this material. The morphology, composition, and optical properties of the material were subsequently analyzed using Raman spectroscopy and photoelectron spectroscopy. Finally, an experiment resulting in the successful exchange of selenium in WSe_2 for sulphur is presented.

Klíčová slova

In-situ elektronová mikroskopie, Janusovy materiály, dichalkogenidy přechodných kovů, WSe_2, mechanická exfoliace.

Keywords

In-situ electron microscopy, Janus materials, transition metal dichalcogenides, WSe_2, mechanical exfoliation.

NEDVĚD, M. *In-situ mikroskopie v korozním prostředí.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 87 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *In-situ mikroskopie v korozním prostředí* vypracoval samostatně pod odborným vedením doc. Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D. s použitím materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

Bc. Matěj Nedvěd

Chtěl bych tímto vyjádřit poděkování svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za odborné konzultace a za klidnou a přátelskou pomoc. Také je na místě poděkovat Mgr. Liboru Novákovi, Ph.D. za jeho cenné zkušenosti v oblasti *in-situ* elektronové mikroskopie a pomoci při experimentech, dále Ing. Martinu Konečnému, Ph.D. a Mgr. Jiřímu Liškovi, Ph.D. za rady při přípravě a analýze 2D materiálů a v neposlední řadě Ing. Kristýně Bukvišové za přípravu vzorku GaP. Práce byla realizována ve spolupráci se společností Thermo Fisher Scientific, Brno, které tímto děkuji za poskytnutí instrumentace. Děkuji své rodině, přátelům a manželce za mnohostrannou podporu a pochopení. Děkuji všem těm, kteří přispěli jakoukoliv formou ke vzniku této práce.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Děkuji Karlu Krylovi za složení písně Děkuji s trefným textem. Výňatek textu přikládám:

Stvořil Bůh, stvořil Bůh ratolest,
bych mohl věnce vázat,
děkuji, děkuji za bolest,
jež učí mne se tázat.
Děkuji, děkuji za nezdar,
jenž naučí mne píli,
bych mohl, bych mohl přinést dar,
byť nezbývalo síly.
Děkuji, děkuji, děkuji.
Děkuji, děkuji za slabost,
jež pokoře mne učí,
Pro sladkost, pro sladkost usnutí
děkuji za únavu,
děkuji, za ohně vzplanutí
i za šumění splavu.
Děkuji, děkuji, děkuji,
Děkuji, děkuji za žízeň,
jež slabost prozradila,
děkuji, děkuji za trýzeň,
jež zdokonalí díla.
Za to, že, za to, že miluji,
byť strach mi srdce svíral,
Beránku, děkuji,
marně jsi neumíral.
Děkuji, děkuji, děkuji, děkuji, děkuji.

Bc. Matěj Nedvěd

Obsah

Úvod **3**

1 *In-situ* elektronová mikroskopie **5**

1.1 Vývoj *in-situ* elektronové mikroskopie 5

1.2 Možnosti *in-situ* elektronové mikroskopie 7

1.3 *In-situ* mikroskop použitý pro experimentální část 12

2 Janusovy 2D materiály **17**

2.1 Příprava Janusových 2D materiálů na bázi dichalkogenidů přechodných kovů 21

2.2 Analýza 2D materiálů na bázi dichalkogenidů přechodných kovů 25

3 Metody přípravy 2D materiálů **29**

3.1 Mechanická exfoliace 29

3.1.1 Postup mechanické exfoliace 30

3.1.2 Postup přesného přenosu na ohřívací čip 33

3.1.3 Přímá metoda přesného přenosu 39

3.2 Další metody přípravy monovrstvy WSe_2 41

4 Praktická část **43**

4.1 Testování možností mikroskopu 43

4.2 Analýza 2D dichalkogenidů přechodných kovů 51

4.3 Výměna chalkogenidů 55

4.3.1 Teplotní odolnost WSe_2 56

4.3.2 Sulfurizace 64

Závěr **73**

Literatura **75**

Seznam zkratek **83**

Seznam obrázků **85**

Úvod

In-situ elektronová mikroskopie je jedním z trendů moderní elektronové mikroskopie. Tato metoda umožňuje pozorovat chemické reakce na povrchu vzorku za zvýšeného tlaku nebo teploty. Také je možné tyto reakce ovlivňovat právě změnou teploty vzorku nebo připouštěním vybraného reakčního plynu. Mnoho takových experimentů již bylo provedeno a je díky nim možné lépe porozumět mechanismům, které vedou ke vzniku nanostruktur nebo třeba k degradaci lithiových baterií [1–4]. K těmto účelům se může do komory připouštět vybraný plyn, který se buď přímo podílí na reakci nebo ji alespoň moderuje. Jedním z méně standardně používaných plynů je sulfan, pomocí kterého je možné přeměnit dráty z oxidu wolframového na sulfid wolframičitý [4]. Cílem této diplomové práce je rozšířit znalosti o možnostech *in-situ* elektronového mikroskopu, který umožňuje připouštět sulfan H_2S do reaktoru mikroskopu.

Jednou z motivací je například příprava Janusova dvoudimenzionálního (2D) materiálu na bázi přechodných kovů. Tyto materiály jsou v současnosti stále častěji předmětem zájmu, protože díky své narušené symetrii vykazují nové, zvláštní vlastnosti, jako je piezoelektrický jev, Rashbův spinový efekt nebo delší životnost excitonů [5–7]. Také by se potenciálně dal použít pro katalytické štěpení vody na vodík a kyslík [8]. V současné době se tyto materiály ve většině případů připravují v křemenné trubici pomocí vodíkového plazmatu, v této práci je ale popsán jiný přístup, který by k jejich přípravě také mohl vést.

V první kapitole této diplomové práce je popsána problematika *in-situ* elektronové mikroskopie s důrazem na její historický vývoj a možnosti, které nabízí. Také je zde popsáno zařízení pro *in-situ* elektronovou mikroskopii, které bylo použité v experimentální části práce. V další kapitole jsou představeny Janusovy materiály, zvláště pak 2D materiály na bázi dichalkogenidů přechodných kovů. Jsou zde uvedeny používané způsoby přípravy těchto materiálů a také metody používané k jejich analýze.

Třetí kapitola se věnuje přípravě tenkých 2D vrstev dichalkogenidů přechodných kovů, zejména je zde detailní postup mechanické exfoliace a také postup pro přenesení těchto materiálů na ohřívací čip používaný pro *in-situ* experimenty. Tato část může případně sloužit i jako návod pro další studenty pracující na podobném tématu.

V praktické části jsou testovány možnosti přístroje, především hmotnostního spektrometru, dále jsou zde provedeny experimenty zahrnující ohřev materiálu WSe_2 za nízkého tlaku a při natlakování reaktoru vodíkem nebo sulfanem za současného sledování elektronovým mikroskopem. Výsledná úplná výměna síry za selen je potvrzena pomocí Ramanovy spektroskopie a fotoelektronové spektroskopie, Janusův 2D materiál se však připravit nepodařilo.

1. *In-situ* elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je v dnešní době již poměrně standardním nástrojem, který umožňuje pozorovat struktury o velikosti mikrometrů, nanometrů či dokonce s atomárním rozlišením. Jak materiálové vědy, tak i přírodní vědy jsou dnes z velké části závislé na rastrovací a transmisní elektronové mikroskopii (anglicky Scanning/Transmission Electron Microscopy, SEM/TEM). Kromě toho, že tyto techniky mohou zobrazit krystalovou strukturu včetně jejích poruch nebo objasnit strukturu bílkovin, mohou také sledovat změny na vzorku způsobené okolím v čase. Tato technika se nazývá *in-situ* mikroskopie a umožňuje s obrovským zvětšením pozorovat a případně ovlivňovat dynamické děje, jako jsou třeba chemické reakce, na povrchu vzorku v podmínkách, které se nějakým způsobem blíží reálnému prostředí.

1.1 Vývoj *in-situ* elektronové mikroskopie

V šedesátých letech minulého století se objevila potřeba objasnit některé jevy v materiálových vědách. Vznikla tím poptávka po transmisních elektronových mikroskopech, které by měly velký prostor mezi pólovými nástavci a zároveň by pracovaly s velkým urychlovacím napětím (i přes 1 MV). Prostor mezi pólovými nástavci byl potřeba pro různé typy držáků vzorku. Některé mohly vzorek zahřívat, jiné například vzorek natahovat. Tímto způsobem se podařilo zobrazovat fázové změny tenkých kovových plátků, nebo posun dislokací při zkoušce pevnosti v tahu. Mikroskopy pracující na velmi vysokém urychlovacím napětí, které mají velký prostor mezi pólovými nástavci objektivu, jsou však dnes používány jen velmi výjimečně, a to sice pro studium interakcí vysokoenergetických elektronů s atomy vzorku. Postupně se totiž dařilo speciální držáky vzorků díky celkové miniaturizaci zmenšovat, a tak jsou dnes zcela běžně dostupné držáky, které se vejdou do úzkého prostoru mezi pólovými nástavci standardních transmis-

ních mikroskopů s velkým rozlišením. Tyto držáky mohou vzorek ohřívat, chladit, měřit jeho elektrické vlastnosti pomocí miniaturních sond, přivádět k němu různé plyny či kapaliny, nebo například provést zkoušku tahem, tlakem a podobně. Zároveň dochází k propojování různých mikroskopických technik, takže jsou do komory zaváděny sondy, které díky piezo mikromanipulátorům velmi přesně mapují vzorek. Může jít o metodu AFM (z anglického Atomic Force Microscopy, česky mikroskopie atomárních sil), nebo STM (z anglického Scanning Tunneling Microscopy, česky rastrovací tunelovací mikroskopie) [9, 10]. Díky tomu je možné provádět nejrůznější *in-situ* experimenty přímo v běžných mikroskopech [11].

Mnohé dynamické procesy byly samozřejmě pozorovány vědomě či nevědomě i při obvyklém zobrazování vzorku ve standardním držáku. Poprvé byl pohyb dislokace viděn v roce 1956 [12]. Pohyb atomů nebo jiné změny ve vzorku byly způsobeny buď tepelným pohybem samotných atomů nebo, a to především, již zmíněnou interakcí vysokoenergetických elektronů s atomy vzorku. Téma vlivu ozáření vzorku vysokoenergetickými elektrony, kterému se v elektronové mikroskopii nedá vyhnout, se proto stalo důležitou součástí *in-situ* mikroskopie, která tak může sloužit ke sledování poškození a obecně chování různých materiálů při ozařování elektrony. Kromě elektronů lze k bombardování vzorku použít i ionty nejrůznějších hmotností a energií. Využitím techniky iontové mikroskopie, mikroobráběním iontovým svazkem a litografií využívající elektronový či iontový svazek se zde však nebudu více zabývat.

Hlavní potřebou *in-situ* mikroskopie je jistě stabilita obrazu. Je potřeba, aby se vzorek nehýbal, tedy aby nedriftoval a nevibroval natolik, aby bylo možno pracovat s potřebným zvětšením bez zásadních deformací v obrazu. Zdrojem takovýchto pohybů mohou být kromě externích faktorů všechny pohyblivé části držáku, ať už to jsou mechanické či piezo manipulátory, a dále proměnná lokální magnetická či elektrická pole, která by ovlivnila dopadající elektrony, nebo elektrony vytvářející obraz. Další těžko odstranitelná potíž spočívá v teplotní roztažnosti, ke které dochází při ohřívání vzorku, protože kromě vzorku samotného se ohřívá i část držáku. Částečně tyto problémy řeší odstínění mikroskopu od všech vnějších vibrací a elektromagnetických polí, částečně manipulátory s minimálním driftem a vibracemi a speciální kompenzační systémy. Ve všech případech je nutné kvalitní uzemnění vzorku.

Časové rozlišení *in-situ* elektronové mikroskopie je obvykle omezeno minimální

dobou potřebnou pro expozici snímku. Experimenty na mnohem menších časových škálách jsou prováděny pomocí pulzních elektronových svazků. Jedním ze způsobů jak docílit takovýchto pulzů je využití fotokatod, které jsou osvětlovány pulzními laserovými paprsky. Spouštění záznamu obrazu stejnými impulsy umožňuje studovat dynamické procesy v časovém měřítku do řádu stovek femtosekund. Tyto experimenty však vyžadují speciálně navržený elektronový mikroskop nebo alespoň jeho částečné úpravy [13, 14].

Zároveň jsou k zaznamenávání tak rychlých jevů potřeba velmi dobré detektory. Velký vliv na vývoj nejen *in-situ* elektronové mikroskopie měl tedy jednoznačně přechod od fotografických filmů a televizních kamer, které poskytovaly obraz s velkým šumem, k CCD kamerám (z anglického Charge Coupled Device, česky zařízení s vázanými náboji). Ty mají mnohem lepší citlivost a zvláště ve spojení s Peltierovým článkem, který čip kamery chladí, mají i daleko menší šum. Je jasné, že citlivost CCD kamer a další jejich vlastnosti, jako je například čtecí rychlost, se od jejich zavedení v osmdesátých letech značně posunuly. Dnes jsou ale i CCD kamery postupně vytlačovány CMOS kamerami (z anglického Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, česky komplementární polovodiče na bázi oxidů kovů), protože jsou levnější, mají ještě větší čtecí rychlost, menší šum a nižší energetické nároky na provoz. Celkově byl přechod od analogového způsobu zaznamenání obrazu k digitálnímu způsobu velkým krokem, který umožnil rychlejší a jednodušší zpracování záznamu. Je to především díky použití stále se zlepšujících výpočetních kapacit počítačů a s tím souvisejícího softwaru, který velkou část ovládání mikroskopu i zpracování dat automatizuje.

1.2 Možnosti *in-situ* elektronové mikroskopie

Lze říci, že *in-situ* elektronová mikroskopie nám umožňuje sledovat změny vlastností vzorků, jmenovitě elektrický odpor, tepelnou odolnost, hustotu, tepelnou kapacitu, tvrdost, pružnost, krystalografii, defekty krystalové mřížky, chemické složení a případné nečistoty, lokální elektrické nebo magnetické pole, topografii a pohyb částic a to sice na základě nějakého vnějšího podnětu, kterým může být změna teploty, tedy jak ohřívání, tak chlazení, vnější elektrické či magnetické pole, elektrický proud, mechanická síla, elektromagnetické záření nebo nějaký plyn či kapalina. Právě posledně zmíněné

reakci vzorku s připouštěnými plyny se budeme dále věnovat podrobněji.

Pozorování chemických reakcí na površích pevných látek je zvláštní výzvou *in-situ* mikroskopie. Ne vždy je pro reakci nutné zavedení plynu či kapaliny, někdy stačí prosté zahřátí vzorku. Přeměny nanočástic nebo postupující reakci lze pozorovat až s atomárním rozlišením (v TEM) v reálném čase. O průběhu reakcí na nanočásticích neexistuje mnoho podrobných informací, které by byly získány nějakou z makroskopických analytických technik, proto pozorování reakcí pomocí *in-situ* elektronového mikroskopu slibuje zisk velmi cenných informací například v oblasti katalýzy pomocí nanočástic.

Transmisní nebo rastrovací elektronová mikroskopie v přirozeném prostředí (anglicky Environmental Transmission/Scanning Electron Microscopy, ETEM/ESEM), umožňuje studium reakcí různých materiálů s kapalinami nebo častěji s plyny k těmto materiálům připouštěnými. V praxi ovšem není možné, aby byl plyn jen tak napuštěn do prostoru komory, kde je vzorek. Jsou pro to dva hlavní důvody. Zaprvé, molekuly plynu by pronikly až ke zdroji elektronů a snížily jeho životnost, zadruhé by docházelo k rozptylu elektronů svazku na molekulách plynu a minimálně by to snížilo kontrast výsledného obrazu, pokud bychom vůbec byli schopni vzorek zobrazit.

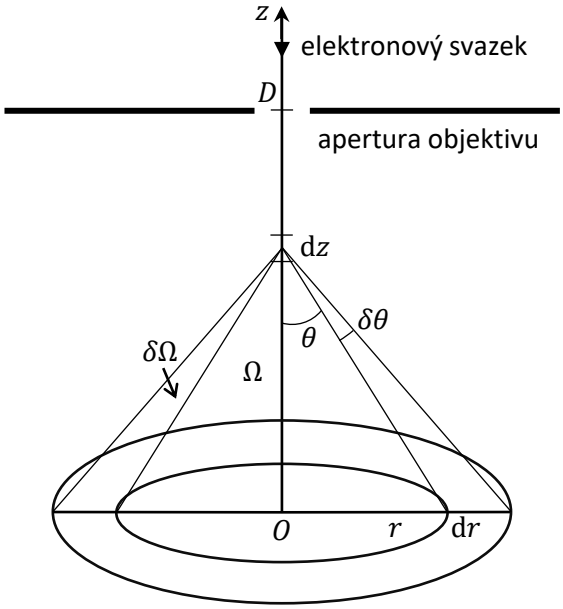
Řešení prvního problému, tedy ohrožení životnosti zdroje vysokým tlakem, se nabízí hned několik. Můžeme v rámci tubusu přidat více menších apertur a více vývěv tak, aby byl plyn z komory odčerpáván dříve, než by mohl poškodit zdroj elektronů, to je tzv. diferenční čerpání [15]. Druhou možností je zamezit vstupu plynu do tubusu úplně, což je možné udělat tenkým, pro elektrony dobře průhledným okénkem na konci pólového nástavce. Dokonce existují rastrovací elektronové mikroskopy, které nepotřebují žádné vakuum a dokáží zobrazit vzorek, který je přímo ve vzduchu [16].

Druhý problém je rozptyl elektronového svazku na molekulách plynu. Pro lepší představu o tomto rozptylu a o tom, jak vůbec tlak ovlivňuje pohyb elektronů, je vhodné zavést veličinu zvanou střední volná dráha λ. Ta může být vyjádřena tímto vztahem:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p \sigma^2}, \tag{1.1}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, σ je účinný průřez rozptylu a p je tlak [17, 18]. Energie elektronů je dána jejich urychlovacím napětím a pro typická urychlovací napětí platí, že čím je energie elektronů větší, tím je větší

i střední volná dráha elektronů [19].



Obrázek 1.1: Schéma vzniku elektronového oblaku při průchodu elektronového svazku oblastí s vyšším tlakem. Elektron tvořící elektronový svazek se po průchodu aperturou srazí s molekulou plynu v oblasti o velikosti dz, přičemž se změní směr jeho trajektorie a pod úhlem v oblasti $\delta\theta$ letí dál, dokud nenarazí na vzorek v oblasti dr. Úhlu θ odpovídá prostorový úhel Ω. Převzato z [20] a upraveno.

Kromě toho, že se střední volná dráha elektronů se zvyšujícím tlakem snižuje, srážky molekul plynu s elektrony vytváří kolem osy svazku tzv. elektronový oblak (anglicky Electron Skirt). Elektrony totiž srážka s molekulou plynu nezastaví, ale především je vychýlí z původní trajektorie. Na obrázku 1.1 je zobrazen tento rozptyl elektronu po průchodu aperturou objektivu, která je ve vzdálenosti D od povrchu vzorku. K srážce samotné dojde mezi polohou z a $z + \mathrm{d}z$, elektron je následně odražen pod úhlem θ až $\theta + \delta\theta$ a nakonec dopadne na vzorek v oblasti prstence vymezeného radiální vzdáleností r a $r + \mathrm{d}r$ od osy svazku. Úhlu θ odpovídá prostorový úhel Ω. Pravděpodobnost nalezení rozptýleného elektronu v oblasti tohoto prstence můžeme označit jako $V(r)2\pi r\delta r$, přičemž platí, že

$$V(r)2\pi r\delta r = \int_0^D \exp\left(-\sigma\rho z\right)\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\delta\Omega\rho\ \mathrm{d}z, \tag{1.2}$$

kde σ je již zmíněný účinný průřez rozptylu a ρ je hustota částic plynu. V [20] je podrobným způsobem kromě pravděpodobnosti dopadu odvozena i proudová hustota a následně i velikost stopy svazku. Různé vztahy zde závisí pouze na poměru r/D a jen

Tabulka 1.1: Tlak v pascalech potřebný pro rozptyl 10 %, 60 % a 90 % ze všech elektronů svazku pro energii elektronového svazku 10 a 25 keV. Měřeno v dusíkové atmosféře. Převzato z [15] a upraveno.

pracovní vzdálenost (mm)	10 keV			25 keV		
	10 %	60 %	90 %	10 %	60 %	90 %
0,05	1600	14400	36200	3700	32300	81400
0,1	820	7200	18100	1860	16200	40700
0,2	410	3600	9000	930	8100	20200
0,4	210	1800	4500	470	4000	10100
0,6	130	1200	3020	310	2660	6800
0,7	120	1060	2580	260	2260	5900
1	80	720	1810	190	1600	4100
2	40	360	900	90	800	2000
5	10	150	360	40	320	800
10	8	70	190	13	160	400
15	5	50	120	12	106	260

slabě na energii elektronového svazku, pokud jsou vyjádřeny v tomto redukovaném poloměru. Jednoduchý rozptyl, tedy rozptyl na jedné molekule plynu, a násobný rozptyl se od sebe ve výsledné stopě svazku zásadně neliší, nicméně v obou případech se snižuje rozlišovací schopnost mikroskopu. Znovu tedy hraje hlavní roli vzdálenost, kterou musí elektrony skrze plyn urazit.

Energie elektronového svazku je parametr, který můžeme snadno ovlivnit a má značný vliv na kvalitu obrazu. V [15] je kromě velmi detailní studie difúzního čerpání podrobně proměřena a popsána závislost tlaku, potřebného k 10%, 60% a 90% rozptylu, na pracovní vzdálenosti a urychlovacím napětí. Výsledky tohoto měření v dusíkové atmosféře jsou shrnuty v tabulce 1.1. Procenta zde znamenají úbytek elektronů dopadajících na daný bod oproti měření ve vysokém vakuu. Dopadající elektrony buď nebyly rozptýleny vůbec, nebo byly vícenásobným rozptylem svedeny právě zpátky na daný bod dopadu.

Co se týče zvolených hodnot urychlovacího napětí, při větších obvykle dochází k příliš velkému pronikání elektronového svazku do vzorku, což u SEM snižuje kontrast obrazu. Naopak menší urychlovací napětí má za následek ještě větší vliv rozptylu, a tak se obvykle pro ESEM nepoužívá. Pro rozptyl 90 % elektronů ve svazku je ještě stále možné vytvořit alespoň přijatelný obraz [15]. Z toho plyne již dříve uvedený závěr, a sice že nejdůležitějším parametrem je právě pracovní vzdálenost, respektive

vzdálenost, kterou musí elektrony urazit skrze plyn o daném tlaku, protože je s ním v nepřímé úměře.

Je jasné, že rozptylu na molekulách plynu úplně zabránit nelze, protože v oblasti vzorku je jednoduše vysoký tlak potřeba. Obvykle se v ESEM pracuje s tlakem v řádu desítek Pa až kPa, dokonce se dá použít i tlak atmosférický. Nicméně je vhodné snížit vzdálenost, kterou musí elektrony skrze plyn překonat, aby mohly interagovat se vzorkem, na minimum. Pracovní vzdálenost zmíněných atmosférických mikroskopů je maximálně 0,5 mm, což je na SEM poměrně málo a vyžaduje to zabudování detektorů přímo do objektivu. Zároveň se musí řešit nově vznikající problémy jako je distorze obrazu nebo halo efekt způsobený aperturou.

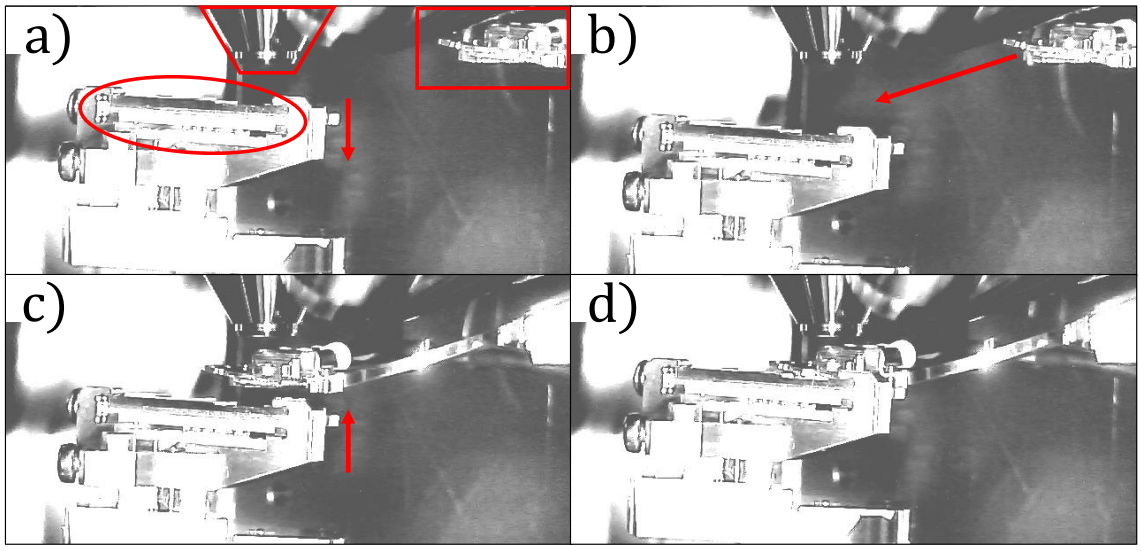
Velmi často se alespoň částečně oba problémy redukují tím, že je vzorek umístěn v tzv. cele, která odděluje oblast, kam je připouštěn plyn, od vakua v komoře a tubusu mikroskopu. Pro TEM je přirozeně potřeba, aby byl vzorek mezi dvěma pro elektrony průhlednými okénky, pro SEM obvykle stačí okénko horní. Takovým průhledným materiálem je například amorfní uhlík, amorfní křemík, oxid manganatý MnO nebo dnes asi nejčastěji používaný nitrid křemíku SiN. Vzorek je umístěn do držáku a uzavřen mezi okénka. Tenké trubičky, obvykle zabudované do tyče držáku, poté přivádí a odvádí procesní plyn nebo kapalinu. Velikost prostoru nad a pod vzorkem může být navíc upravena použitím různých distančních podložek a okénka jsou utěsněna z obou stran o-kroužky. Průtok přiváděného plynu je obvykle ovládán pomocí regulátorů hmotnostního průtoku přes počítač. I tak je ale nutné počítat jak s možností úniku plynu do tubusu mikroskopu, tak s rozptylem elektronů. K rozptylu na molekulách plynu se přidává i rozptyl při průchodu SiN, ale výrazné zkrácení trajektorie v prostoru s vysokým tlakem tento nedostatek úspěšně kompenzuje. Systémy s takto uzpůsobenými držáky jsou užitečné jak pro pozorování biologických vzorků, tak pro nejrůznější typy reakcí plynu se vzorkem. [21]

Pro déle trvající experimenty je stěžejní, aby nastavené reakční podmínky byly stabilní. Změny ve složení nebo tlaku plynu mohou vést ke změnám v chování vzorku, což ztěžuje vyvozování závěrů z výsledků. Pro řešení tohoto problému jsou environmentální cely často vybaveny zpětnovazebními řídícími systémy. Ty monitorují složení a tlak plynu pomocí různých senzorů nebo hmotnostní spektrometrie a podle toho upravují průtok plynů a tím i složení a tlak plynů v reálném čase.

1.3 *In-situ* mikroskop použitý pro experimentální část

Mikroskop, který sloužil k provádění experimentů, je speciálně upravený prototyp mikroskopu Scios od firmy Thermo Fisher Scientific Brno. Jedná se o skenovací elektronový mikroskop (SEM) vyrobený v roce 2015, který momentálně slouží v oddělení výzkumu a vývoje uvedené firmy.

Hlavní výhodou tohoto mikroskopu je tzv. mikro-reaktor. Sestává se z uzavíratelného horního víka a reaktoru. Víko lze pomocí pístu vsunout do prostoru mezi reaktor (držák vzorku) a pólový nástavec objektivu. Pohyb pístu je zajištěn stlačeným vzduchem, k ovládání slouží jednoduchý páčkový přepínač. Pro jednu polohu je reaktor zasunut pod pólový nástavec, pro druhou je vytažen mimo, aby nepřekážel dalším zařízením v komoře. Protože se víkem nedá po zasunutí již dále pohybovat, probíhá zavírání reaktoru pomocí pohybu stolku se vzorkem vzhůru tak, jak je znázorněno na obrázku 1.2.



Obrázek 1.2: Postup zavírání reaktoru zachycený CCD kamerou v komoře mikroskopu. a) Počáteční stav. Červenou elipsou je označena spodní část reaktoru, ve které je ohřívací čip, lichoběžníkem je ohraničen pólový nástavec objektivu a v obdélníku se nachází vytažené víko reaktoru. V této poloze je možné snímat pomocí SE, BSE i EDS detektoru. Červená šipka znázorňuje pohyb stolku nutný k tomu, aby bylo možné vsunout víko reaktoru. b) Fáze zavírání reaktoru, kdy je stolek dostatečně daleko od objektivu, aby bylo možné vsunout víko. Šipka tento pohyb znázorňuje. c) Víko je již vsunuto mezi stolek se spodní částí reaktoru a pólový nástavec objektivu. Šipka znázorňuje pohyb stolku, který povede k uzavření reaktoru. d) Uzavřený reaktor, v tomto okamžiku již není možné snímat pomocí EDS detektoru.

Víko má v sobě devět okének uspořádaných do tří řad a tří sloupců. Všechna kromě středního jsou vyplněna membránou z nitridu křemíku (SiN). Střední okénko je prázdné a slouží k průchodu elektronového svazku na vzorek, ostatní okénka jsou zde k zesílení signálu, protože elektrony vyletující ze vzorku tak mohou být sbírány z většího prostorového úhlu.

Stěnou víka jsou vedeny dvě tenké trubičky. První slouží k přívodu plynů do prostoru reaktoru, druhá k odvodu plynů do hmotnostního spektrometru. Jedná se o přístroj pro analýzu zbytkových plynů (anglicky Residual Gas Analysis, RGA), což je analytická technika používaná jak ve fyzice, tak v chemii a slouží k identifikaci plynů a jejich množstevnímu stanovení. Takto je možné sledovat, jaké plyny jsou skutečně v reaktoru, případně v jakém jsou relativním množství. Do reaktoru je možné připouštět vodík H_2, dusík N_2 a především sulfan neboli sirovodík H_2S. Množství připouštěného sulfanu je regulováno pomocí regulátoru hmotnostního průtoku, který je ovládán laboratorním zdrojem napětí. Dusík je možno připouštět do prostoru přímo za tlakovou lahví se sulfanem, tudíž je jeho průtok následně ovládán stejným způsobem, jako je tomu u sulfanu. Je zde především proto, aby bylo možné po skončení experimentu vyčerpat sulfan z potrubí. Množství vodíku je potom ovládáno pomocí ručního jehlového ventilu. Obě větve – vodíková i sulfanová – jsou spojeny až těsně před vstupem do trubičky, která vede skrze stěnu komory do reaktoru, a obě mohou být uzavřeny těsně před tímto spojením jednoduchým kohoutem.

Mikroskop má tři typy detektorů, které byly v rámci této práce využity. Prvním z nich je tzv. Everhartův–Thornleyho detektor (ETD), což je detektor sekundárních elektronů (SE). To jsou elektrony, které jsou vyraženy z elektronového obalu atomu vzorku elektronem z primárního svazku. ETD se skládá ze scintilátoru umístěného za mřížkou, která je v komoře mikroskopu. Na mřížku je aplikováno nízké kladné napětí (50–300 V), aby přitahovalo sekundární elektrony s poměrně nízkou energií (desítky eV). Ostatní elektrony v komoře vzorku nejsou tímto nízkým napětím dostatečně přitahovány a dostanou se k detektoru pouze tehdy, pokud leží na jejich trajektorii. Na scintilátor je aplikováno velmi vysoké kladné napětí (kolem 10 kV), aby došlo k dalšímu urychlení elektronů. Ty po dopadu na povrch scintilátoru vybudí fotony, které jsou pomocí světlovodu vedeny do fotonásobiče, který pak převádí fotony zpět na elektronový signál, který je mnohonásobně zesílen a detekován jako proud. Ten se dále zpracovává a vizua-

lizuje se jako obraz [22]. Pomocí tohoto detektoru je možné získat informace především o topografii povrchu vzorku.

Druhým použitým detektorem je scintilační detektor zpětně odražených elektronů (anglicky Backscattered Electrons, BSE), který je umístěn přímo v objektivové čočce v dolní části tubusu mikroskopu a detekuje elasticky rozptýlené elektrony. Kontrast zpětně odražených elektronů závisí na atomovém čísle (Z) materiálu vzorku, energii primárního svazku elektronů a úhlu náklonu vzorku vůči primárnímu svazku. Materiály obsahující prvky s vyšším Z zpětně odrážejí více elektronů než prvky s nižším Z. Scintilační detektor funguje na stejném principu, jako ETD, jen zde není mřížka. Bývá však zvykem používat více nezávislých segmentů a jejich signál různě kombinovat. V mikroskopu Scios je detektor se dvěma segmenty, tedy dvě poloviny mezikruží umístěného okolo optické osy svazku. Pokud jejich signály sečteme, dostáváme materiálový kontrast, pokud odečteme, dostaneme spíše informaci o topografii. V této práci byl použit mód, který signály sčítá.

Třetím použitým detektorem je energiově disperzní spektrometr (anglicky Energy-Dispersive X-ray Spectroscope, EDS nebo EDX). Na rozdíl od prvních dvou detektorů jsou zde detekovány fotony rentgenového záření o energii jednotek eV až po energii odpovídající urychlovacímu napětí (až 30 keV). Elektron z elektronového svazku totiž vyrazí elektron z vnitřního obalu atomu, čímž zde vznikne neobsazený stav, který zaplní některý elektron z vnějšího obalu atomu za současného vyzáření fotonu s energií odpovídající tomuto přechodu. Protože každý prvek má jedinečný energetický rozdíl mezi hladinami v elektronovém obalu, lze podle detekovaného rentgenového záření určit prvkové složení vzorku. Detekce probíhá pomocí polovodičového detektoru (anglicky Solid State Detector, SSD). Principem detekce pomocí SSD je vytvoření mnoha párů elektron–díra při průchodu nabité částice nebo fotonu křemíkem, čímž se indukuje napětí mezi elektrodami detektoru, které měříme. Zde záleží především na energii detekovaného záření a výsledkem je energiové spektrum. Metoda tedy slouží hlavně k mapování prvkového složení [23, 24].

Kromě těchto detektorů je v komoře mikroskopu umístěna infračervená kamera, pomocí které je možné sledovat pohyb stolku s držákem vzorku a také víko reaktoru.

V rámci experimentů je potřeba vzorky zahřívat. K tomuto účelu slouží tzv. MEMS (z anglického Micro Electro Mechanical Systems) čipy, které byly vyvinuty pro současné

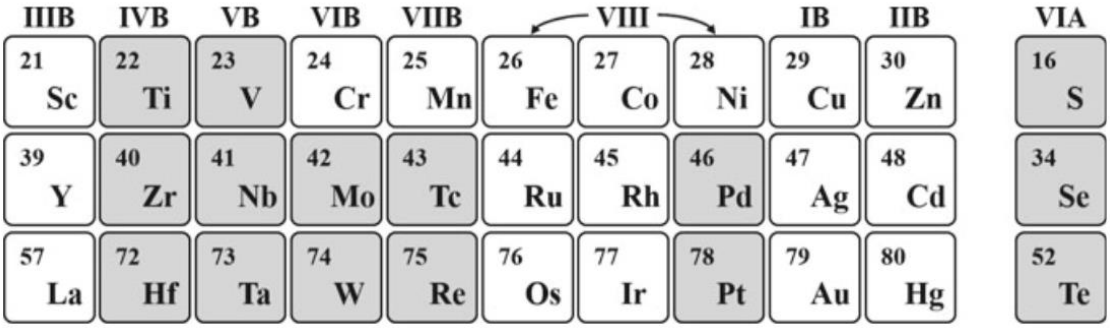
nastavení předpětí na vzorku a jeho zahřívání pro *in-situ* SEM a TEM [25]. Na ohřevné ploténce ve středu čipu je zkoumaný materiál a čip je vložen do držáku, který propojuje kontakty na čipu s kontakty na stolku v komoře mikroskopu [1]. Odtud vedou kabely do zdroje napětí a proudu, který je ovládán počítačem. Díky tomu, že známe odpor čipu při pokojové teplotě a jeho teplotní součinitel elektrického odporu, můžeme poměrně přesně ovládat teplotu ve středu čipu. Držák slouží zároveň jako spodní část reaktoru. Kolem otvoru, kterým je ozařován vzorek, je totiž gumové těsnění, které při zavírání dolehne na spodní stranu víka tak, aby co nejméně plynu mohlo unikat do prostoru mimo reaktor.

Testování a problematice použití jednotlivých součástí mikroskopu se podrobně věnuje experimentální část práce.

2. Janusovy 2D materiály

Od objevu grafenu v roce 2004 se značná část úsilí věnuje návrhům, výpočtům a syntéze dvourozměrných (2D) materiálů, jejichž elektrické, optické a další fyzikální vlastnosti můžou být značně odlišné od jejich objemových příbuzných. Dvourozměrné materiály bývají definovány jako krystalické materiály složené z atomů v jedné nebo několika rovnoběžných rovinách, které tvoří tzv. monovrstvu, ve které jsou meziatomové interakce mnohem silnější než interakce mezi jednotlivými vrstvami. To znamená, že jsou tvořené vrstvou kovalentně vázaných atomů, přičemž má tato vrstva výšku zpravidla do 1 nm. Kromě grafenu do této třídy materiálů patří například fosforen, oxid grafenu, hexagonální modifikace nitridu boritého (h-BN) a poté široká skupina dichalkogenidů přechodných kovů (anglicky Transit Metal Dichalcogenides (TMD)). To jsou takové materiály, které jsou tvořeny kombinací dvou prvků. Jak jejich název napovídá, je to jednak některý z chalkogenů, a jednak nějaký přechodný kov. Jejich chemické složení tak lze popsat vzorcem MX_2, kde M je některý z přechodných kovů označených na obrázku 2.1 šedě, tedy M = Nb, Ti, Ta, Mo, W, atp., a X značí chalkogen, kterým může být S, Se nebo Te. Spojením vznikají sloučeniny jako je například tellurid tantaličitý $TaTe_2$, selenid wolframičitý WSe_2, sulfid molybdeničitý MoS_2 a podobně. Všechny známé prvky, které tvoří 2D TMD jsou šedě zvýrazněny na obrázku 2.1. V závislosti na stavu zaplnění d orbitalu kovových prvků mohou být 2D TMD polovodiči s různou strukturou zakázaného pásu, polokovy, kovy i supravodiči [26]. Asi nejstudovanější skupinou TMD je tzv. VIB skupina, tedy TMD, kde ve vzorci MX_2 je M molybden Mo nebo wolfram W.

Většina těchto 2D TMD materiálů je symetrická, což zjednodušeně znamená, že mají stejnou strukturu při pohledu zespodu i svrchu monovrstvy. Například monovrstva dichalkogenidů přechodných kovů selenidu wolframičitého WSe_2, která je na obrázku 2.3a), se sestává ze tří vzájemně rovnoběžných vrstev. Tvoří jakýsi sendvič, kde

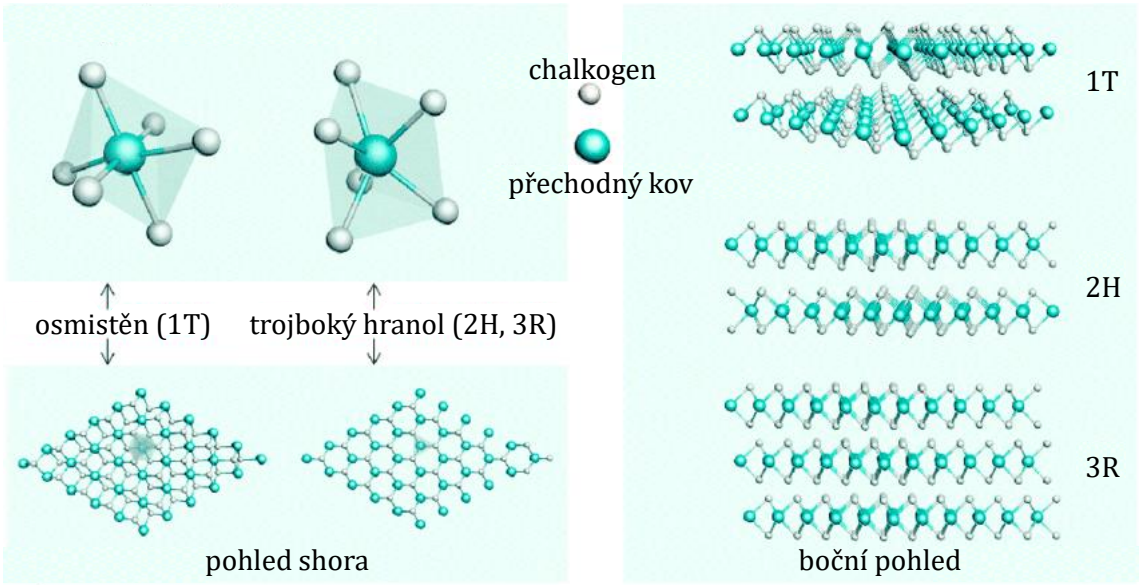


Obrázek 2.1: Část periodické tabulky prvků, ve které jsou šedě zvýrazněny prvky tvořící 2D TMD. Převzato z [26].

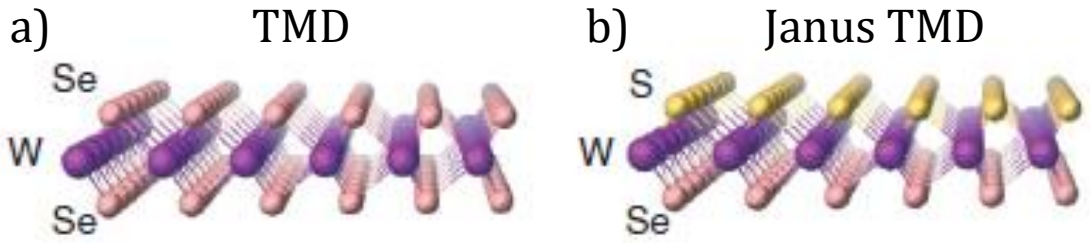
uprostřed je vrstva wolframu a z obou stran jsou na ni navázány vrstvy selenu. Monovrstvy drží pospolu pomocí van der Waalsovských (vdW) interakcí a mohou vytvářet tři různé modifikace, tzv. polytypy 1T, 2H a 3R (obrázek 2.2). Například MoS_2 můžeme v přírodě nalézt ve stabilním polytypu 2H, případně v metastabilním polytypu 3R, které jsou oba založeny na základní buňce ve tvaru trojbokého hranolu [28]. Rozdíl mezi polytypem 2H a 3R je v pozici a orientaci jednotlivých vrstev mezi sebou. Ve 3R jsou vždy mezi sebou vrstvy jen posunuty, jak je vidět na obrázku 2.2, čtvrtá vrstva se pak plně překrývá s první, zatímco v případě 2H jsou vedlejší vrstvy orotovány o 60° tak, že se už třetí vrstva nachází přesně nad první. Třetí polytyp byl připraven v roce 1992 a jedná se o polytyp 1T, který je metastabilní a vykazuje kovové vlastnosti, jako je záporný teplotní součinitel odporu [29]. Pokud by byly dvě vrstvy nad sebou, plně by se překrývaly.

Délka vazby mezi atomem kovu a atomem chalkogenu je mezi 3,15 Å a 4,03 Å a celá monovrstva má tloušťku 6–7 Å v závislosti na velikosti kovových a chalkogenových iontů [31]. Podobně jako grafen mají i 2D TMD vysokou hodnotu Youngova modulu. V VIB skupině TMD platí, že sulfidy a selenidy jsou polovodiče, zatímco teluridy mají vlastnosti polokovů. Obecně pak tyto symetrické 2D TMD vykazují dle teoretických modelů zvláštní vlastnosti v oblastech, jako je již zmíněná supravodivost nebo v poslední době hojně diskutovaných fenoménech, jako jsou vlny hustoty náboje, Weylovy fermiony, spintronika nebo valleytronika [5, 6, 32].

Narušením této strukturální symetrie lze výhodným způsobem docílit modulace jejich už tak poměrně zajímavých vlastností. Výměnou chalkogenu v jedné vrstvě dojde k narušení symetrie i mimo rovinu a tím vznikne napětí v materiálu, které vede



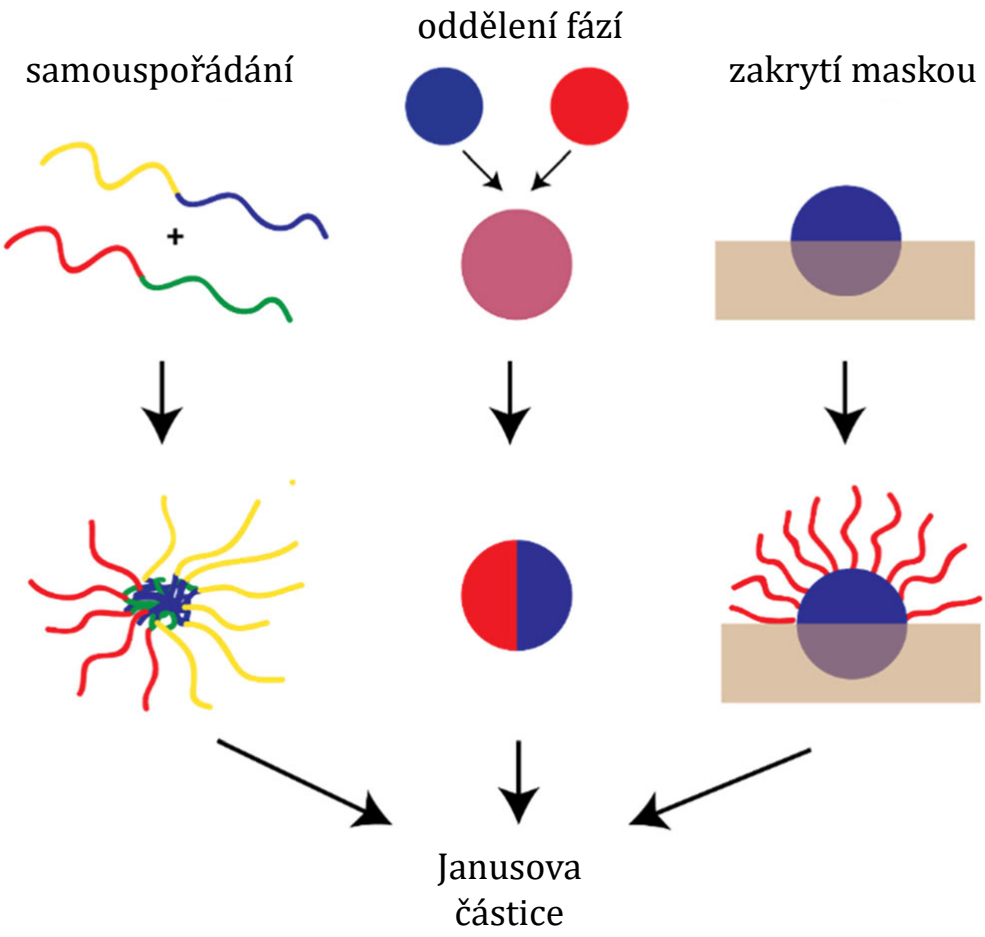
Obrázek 2.2: Znázornění tvarů dvou základních buněk krystalu TMD a z nich vycházející možné polytypy 1T, 2H a 3R. Převzato z [27] a upraveno.



Obrázek 2.3: Krystalová struktura monovrstvy a) dichalkogenidu WSe_2, b) Janusova 2D materiálu WSeS. Převzato z [30] a upraveno.

ke vzniku řady dalších, nových vlastností. Mezi ně patří např. piezoelektrický jev, Rashbův spinový efekt nebo delší životnost excitonů [5–7]. Ačkoli byly tyto vlastnosti teoreticky velmi dopodrobna prozkoumány, experimentálně se podařilo připravit tyto tzv. Janusovy 2D materiály jen několika málo způsoby. Obecně však mezi Janusovy materiály nepatří jen upravené 2D TMD.

Janus, římský bůh začátku a konce, minulosti a budoucnosti a stvoření a zničení, má dvě tváře, které hledí na opačné strany. Poprvé bylo toto označení pro materiál použito v roce 1988, kdy Ital Casagrande se svým týmem vyrobil skleněné korálky, které měly na jedné polovině hydrofobní a na druhé polovině hydrofilní vlastnosti [33]. Přesná definice je poměrně široká a zahrnuje původní makroskopické korálky, nanočástice, nanodráty i již zmíněné 2D vrstvy. Mezi Janusovy materiály by se tak daly počítat všechny materiály s vlastním magnetickým polem, sodné nebo draselné soli



Obrázek 2.4: Schématické znázornění tří hlavních způsobů přípravy Janusových částic. Převzato z [34] a upraveno.

vyšších karboxylových kyselin, polární molekuly obecně atp., ale bývá zvykem jménem Janus označovat pouze syntetické materiály, především nanočástice, které mají dvě nebo více částí lišících se chemickým složením nebo povrchovými vlastnostmi [33, 35]. Obecně lze Janusovy částice dělit podle složení na polymerní a anorganické. Můžou mít nejen symetrické tvary, jako je koule, disk nebo tyčinka, ale také rozmanité hybridní tvary, přičemž často záleží na chemickém složení nebo na výrobním procesu [33].

Způsob přípravy, potažmo výroby Janusových částic je z velké části závislý na kýženém složení, tvaru a velikosti. Existují tři základní způsoby přípravy, jejichž schématické znázornění je na obrázku 2.4. Zatímco možnost využití prvních dvou způsobů – samouspořádání a oddělení fází – je závislá na vlastnostech použitých reaktantů, použití masky má daleko méně omezení. Zakrytí části materiálu maskou umožňuje provést úpravu pouze obnažené části. Někdy se využívá prostorového uspořádání materiálu samotného a není tak nutné aplikovat masku [34]. Jedním z častých způsobů přípravy

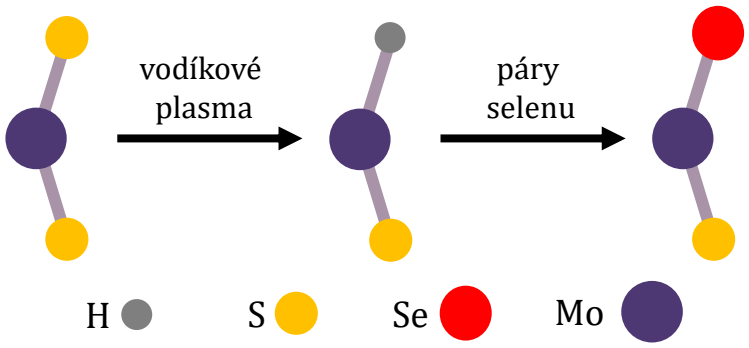
řádově větších Janusových struktur je využití koextruze. Vytlačování roztaveného granulátu v případě plastů nebo jiných materiálů současně ze dvou zásobníků má za výsledek vytvoření kuličky nebo tyčinky složené ze dvou polovin přičemž má každá polovina jiné vlastnosti. Teoreticky by se dalo uvažovat i o větším množstvím spojených zásobníků v jedné trysce, ale ani pro dvě není optimalizace správného dávkování při delším běhu trysky úplně jednoduchá [36].

Díky jedinečným anizotropním vlastnostem ve složení mají Janusovy materiály zajímavé povrchové, optické, elektronické, magnetické a katalytické vlastnosti, které umožňují aplikace v široké škále oblastí. Janusovy částice již nacházejí uplatnění, nebo se alespoň zkoumají jejich možnosti v oblasti biosenzoriky, detekce patogenů, cíleného podávání léčiv, řízeného uvolňování léčiv, značení buněk, bioseparace, elektronických čteček, barevných displejů, katalytickém štěpení vody na vodík a kyslík a podobně [8, 37, 38]. Právě poslední zmíněná aplikace je jednou z hlavních motivací studia 2D Janusových dichalkogenidů přechodných kovů pro průmyslové použití.

2.1 Příprava Janusových 2D materiálů na bázi dichalkogenidů přechodných kovů

Janusův 2D materiál na bázi dichalkogenidů přechodných kovů se označuje vzorcem MXY (X, Y = S, Se, Te, Y $\neq$ X) a je možné ho připravit nahrazením jedné vrstvy chalkogenu v MX_2 jiným chalkogenem, čímž dojde k narušení zrcadlové symetrie původní monovrstvy. Liší se tak atomární složení a tím i vlastnosti dvou stran tohoto materiálu. Jako konkrétní příklad můžeme uvést WSe_2, u kterého můžeme vrstvu selenu nahradit vrstvou síry, čímž vznikne WSeS. Tyto dva materiály jsou vedle sebe na obrázku 2.3. Janusovy 2D materiály na bázi dichalkogenidů přechodných kovů jsou vedle různých derivátů grafenu asi nejslibnější skupinou 2D Janusových materiálů a přestože jsou 2D dichalkogenidy přechodných kovů známy už 60 let [39], nebyla jim věnována větší pozornost, natož aby z nich byly připravovány Janusovy 2D materiály. Poprvé byly Janusovy 2D materiály na bázi TMD připraveny v roce 2017, a to sice nezávisle na sobě dvěma různými technikami.

První technika [40] přípravy Janusových 2D materiálů spočívá v nahrazení horní vrstvy síry v monovrstvě MoS_2 vodíkem pomocí vodíkové plazmy uvnitř křemenné tru-

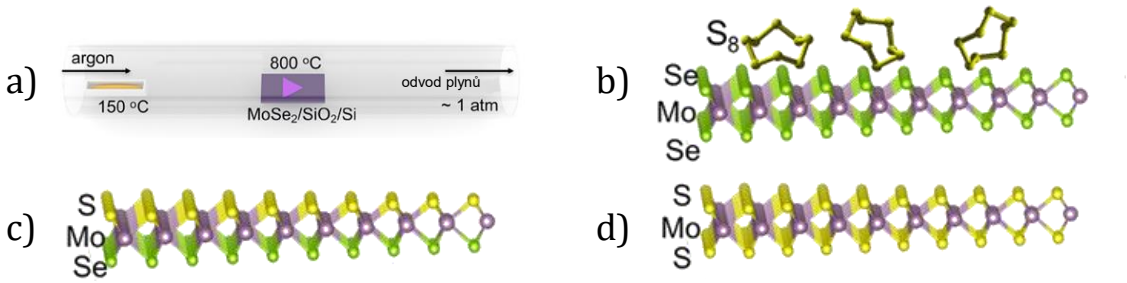


Obrázek 2.5: Schéma reakce přípravy Janusova 2D materiálu. Monovrstva MoS_2 je vystavena vodíkovému plazmatu a horní vrstva síry je nahrazena vodíkem. Následně se zahřívá práškový selen, jehož páry se dostávají nad MoSH, kde nahrazují vodík, čímž je syntéza Janusovy monovrstvy MoSeS dokončena.

bice. Schématické znázornění reakce je na obrázku 2.5. Monovrstva MoS_2 je vystavena vodíkovému plazmatu, aby se odstranila vrchní vrstva síry a byla nahrazena vodíkem, čímž vzniká materiál MoSH. Poté je plazma vypnuto a vedle vzorku je bez přerušení vakua přemístěna křemenná loďka s práškovým selenem. Ten je zahříván a odpařován a díky stálému proudění vodíku se dostane nad vzorek. Teplota vzorku musí být mezi 350 a 450 °C, aby došlo k nahrazení vodíku selenem a vytvoření monovrstvy MoSeS. Při teplotě vyšší se monovrstva stává méně stabilní a objevují se v ní vakance, nad teplotou 600 °C je potom úplně poničena a vzniká slitina MoSeS, kde je selen i na spodní straně monovrstvy.

Druhá technika [41] naopak využívá jako výchozí bod monovrstvu $MoSe_2$. Ta je umístěna do křemenné trubice, kterou proudí argon (obrázek 2.6a). Na jednom konci je kalíšek s práškovou sírou, která je ohřívána na 150 °C, na druhém konci je ohříván $MoSe_2$. Pro teploty menší než 750 °C nedochází ani po 30 minutách k žádným změnám ve složení této monovrstvy (obrázek 2.6b). Pro teplotu mezi 750 a 850 °C dochází za stejnou dobu k výměně selenu za síru pouze v horní vrstvě, jak je zamýšleno a očekáváno (obrázek 2.6c). Při ještě vyšší teplotě je ale difúze síry skrz vrstvu dostatečně rychlá a nahrazuje tedy selen i ve spodní vrstvě. Ten zase potom prodifunduje zpátky nad monovrstvu a je argonem odnesen pryč (obrázek 2.6d).

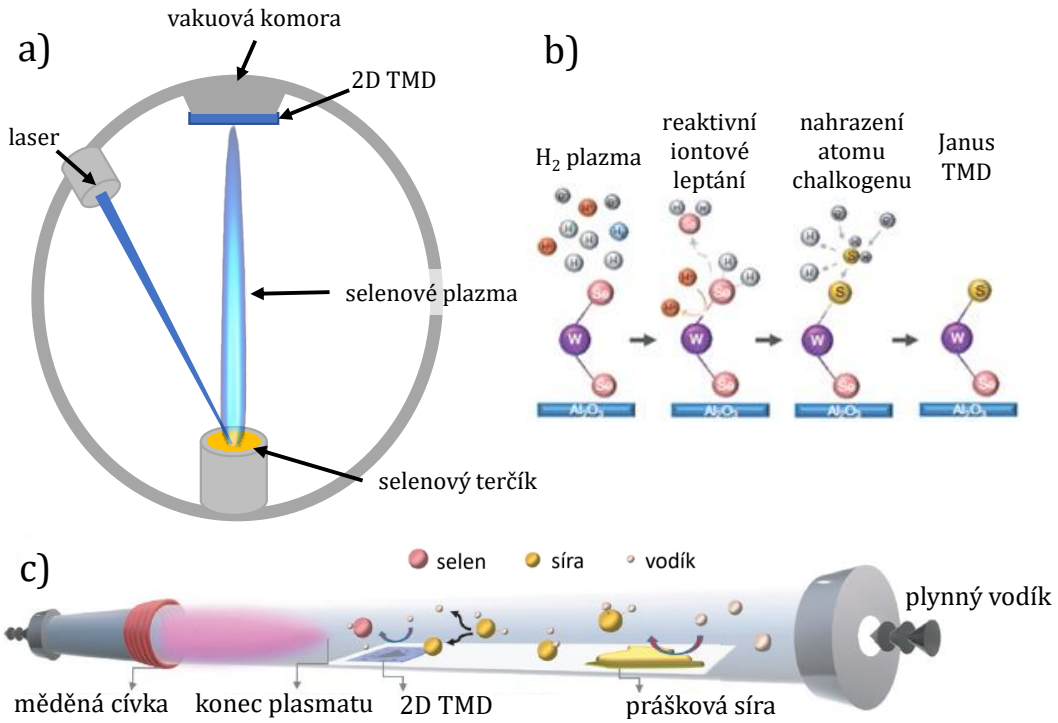
Jiný přístup k přípravě Janusových 2D materiálů je použití pulsního laserového nanášení (obrázek 2.7a). Již v roce 2015 [42] bylo použito pulsního laseru k odpaření síry ze sírové peletky. Síra s energií v desítkách eV následně nahradila selen v monovrstvě $MoSe_2$. Zde byl selen nahrazen jak v horní, tak spodní vrstvě, tudíž nešlo o přípravu



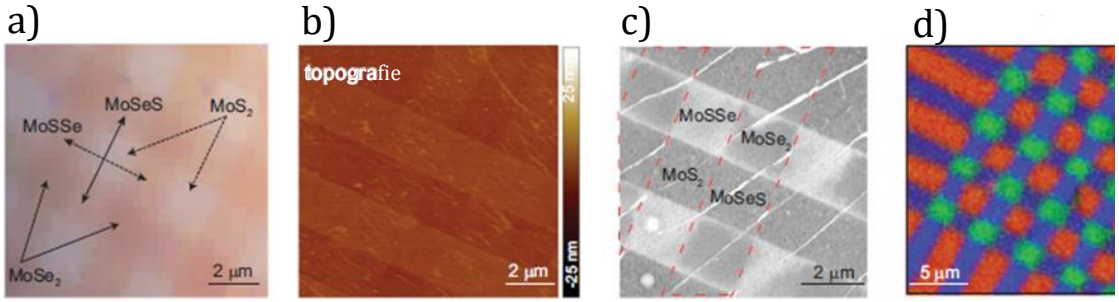
Obrázek 2.6: Schéma reakce přípravy Janusova 2D materiálu MoSeS v křemenné trubici. a) Monovrstva $MoSe_2$ je umístěna v křemenné trubici spolu s kalíškem, ve kterém je prášková síra. Trubicí proudí argon a nese tak s sebou molekuly síry odpařované z kalíšku až k monovrstvě $MoSe_2$. Záleží, na jakou teplotu je monovrstva zahřátá. b) Do 750 °C žádná reakce neproběhne. c) Mezi 750 a 850 °C dojde k výměně horní vrstvy selenu za síru. d) Nad 850 °C dojde k úplné sulfurizaci monovrstvy a žádný selen tu nezůstane. Převzato z [41] a upraveno.

Janusových 2D materiálů, ale pomocí litografie byla místa sulfurizace zvolena tak, aby vznikla heterostruktura $MoSe_2/MoS_2$. Využití pulsního laseru k přípravě Janusových 2D materiálů bylo použito v roce 2020 [43]. Zde byl laserem odpařován selen, který následně nahradí celou horní vrstvu síry v dichalkogenidu, konkrétně ve WS_2, který musí být zahřátý na teplotu 300 °C. Tímto způsobem vznikne WSeS s o něco vyšší kvalitou nahrazené horní vrstvy, než jaká byla u MoSeS připraveného prvními dvěma metodami, které obsahovaly i kvůli vysoké teplotě při růstu poměrně dost poruch.

Aby bylo dosaženo ještě lepší kvality nové vrstvy v Janusových 2D materiálech, byla vytvořena další metoda, která byla publikovaná v roce 2020 a která v zásadě spojuje první dvě uvedené metody. Znovu je použita křemenná trubice, na jednom konci je generováno vodíkové plazma (obrázek 2.7c), ve kterém je 2D $MoSe_2$ bez přímého ohřevu, mimo plazma je potom zahřívaný kalíšek se sírou. Z druhé strany trubice proudí vodík, který na sebe váže síru, čímž vzniká sulfan H_2S a ten je unášen až nad vzorek. Selen z horní vrstvy dichalkogenidu je mezitím ve vodíkovém plazmatu odštěpen a odchází pryč jako H_2Se, jeho místo poté zaujímá síra (obrázek 2.7b) [30]. Tento postup byl o rok později ještě zdokonalen a funguje podobně i pro nahrazení síry selenem, stejně jako pro dichalkogenidy na bázi wolframu [44]. Dokonce se zde podařilo nejprve změnit jednu vrstvu chalkogenu v MX_2, čímž byl vytvořen Janusův 2D materiál MXY, ten byl exfoliován, otočen a následně byl zaměněn i chalkogen na druhé straně, čímž se z Janusova 2D materiálu stal znovu obyčejný dichalkogenid MY_2, ovšem s jiným než původním chalkogenem. Ve spojení s litografií je potom možné skládat různé typy



Obrázek 2.7: a) Schéma experimentálního zařízení pro pulsní laserové nanášení. Laser ve velmi krátkých intervalech ozařuje terčík se selenem. Tím docílí toho, že se selen v podobě plazmatu rozptýlí do prostoru a nanese se na 2D dichalkogenid přechodného kovu, čímž dojde k výměně selenu za síru. b) Předpokládaný proces výměny chalkogenů při použití vodíkového plazmatu v křemenné trubici. Vodíkové plazma nejdříve naruší vazbu mezi selenem a přechodným kovem (wolframem). Selen zreaguje s okolními atomy vodíku a je ve formě H_2Se odnesen pryč. Zároveň se na jeho místo vlivem proudění vodíku dostane molekula H_2S, která se zde naopak rozloží a atom síry zaujme původní místo selenu, čímž dojde ke vzniku Janusova 2D materiálu. c) Schéma křemenné trubice, kde tato reakce probíhá. Převzato z [30] a upraveno.



Obrázek 2.8: Heterostruktura složená z monovrstvy $MoSe_2$, MoS_2 a MoSeS. a) Snímek z optického mikroskopu, b) AFM topografický snímek, c) SEM snímek a d) prostorově rozlišené mapování pomocí Ramanovy spektroskopie. Červená oblast představuje MoS_2, modrá oblast představuje Janusovu oblast a zelená oblast představuje oblast $MoSe_2$. Převzato z [44] a upraveno.

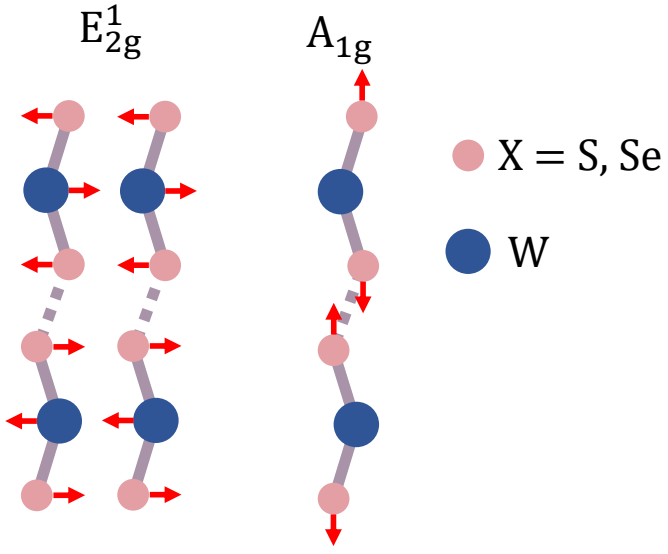
dichalkogenidů vedle sebe i přes sebe a tím vytvářet nepřeberné množství různých heterostruktur (obrázek 2.8).

2.2 Analýza 2D materiálů na bázi dichalkogenidů přechodných kovů

Jak je vidět na obrázku 2.8d), je možné od sebe odlišit dichalkogenidy přechodných kovů MX_2, MXY a MY_2 pomocí Ramanovy spektroskopie. Ta je oblíbenou nedestruktivní technikou chemické analýzy, protože může poskytovat informace nejen o chemickém složení vzorku, ale i o krystalinitě a interakcích mezi atomy v molekule obecně. Pokud je vzorek ozářen laserovým svazkem, většina světla má po průchodu nebo odrazu vlnovou délku nezměněnou, což je tzv. Rayleighův rozptyl. Velmi malá část světla je ale díky interakci se vzorkem rozptýlena na jiných vlnových délkách, které závisí na chemické struktuře vzorku. Tento rozptyl se nazývá Ramanův rozptyl. Molekuly vzorku vibrují tak, že se mění délka i úhel chemických vazeb, přičemž jsou tyto vibrace jednoznačně omezeny kvantováním, tedy mají povolenou jen určitou hodnotu energie, kterou mohou získat excitací a následnou deexcitací. Každý pík v naměřeném spektru tedy odpovídá energii vibrací určitých vazeb v molekule a toto spektrum je tak výrazným chemickým otiskem materiálu.

Tato práce se zabývá především dichalkogenidy na bázi wolframu WX_2, tedy selenidem wolframičitým WSe_2, sulfidem wolframičitým WS_2 a Janusovým selenidem

sulfidem wolframičitým WSeS. Také jejich spektra Ramanova rozptylu jsou natolik rozdílná, že je možné je od sebe jednoduše rozlišit. Podle [43–50] je poloha hlavního píku pro WSe_2, WSeS a WS_2 v tomto pořadí velmi blízko 250, 286 a 350 cm^{-1}. Kromě těchto hlavních píků jsou zde další s menší intenzitou, přičemž dva vibrační módy typické pro 2D TMD jsou na obrázku 2.9. Pro WSe_2 se už od roku 1977 přiřazuje k píku na 250 cm^{-1} vibrační mód E^1_{2g} a k píku na 253 cm^{-1} vibrační mód A_{1g} [48, 51]. Pro WSeS hlavní pík na 286 cm^{-1} náleží vibračnímu módu A_{1g}, další pík na 304 cm^{-1} potom vibračnímu módu druhého řádu, který bývá označován jako 2LA [43, 44]. Konečně pro WS_2 je hlavní pík při pokojové teplotě na 350 cm^{-1} také značen jako 2LA, ale hned vedle něj je na 355 cm^{-1} mód E^1_{2g} a na 418 cm^{-1} A_{1g}. Protože není literatura v označování ostatní píků příliš konzistentní a tato označení nejsou pro výsledky této práce podstatná, nebudou zde dále rozebírána. Jen pro určení monovrstvy je snad vhodné dodat, že některé další píky jsou přítomny pouze ve spektru dvou a více monovrstev, zároveň nemusí být ani ve spektru mnohovrstvého materiálu. Příkladem je pík na pozici 310 cm^{-1} u WSe_2, který ve spektru monovrstvy úplně chybí, nebo trojice maxim mezi 350 a 400 cm^{-1}, které bývají pro monovrstvu velmi slabá. Díky tomu je možné rozlišit monovrstvu od více vrstev [43–52].

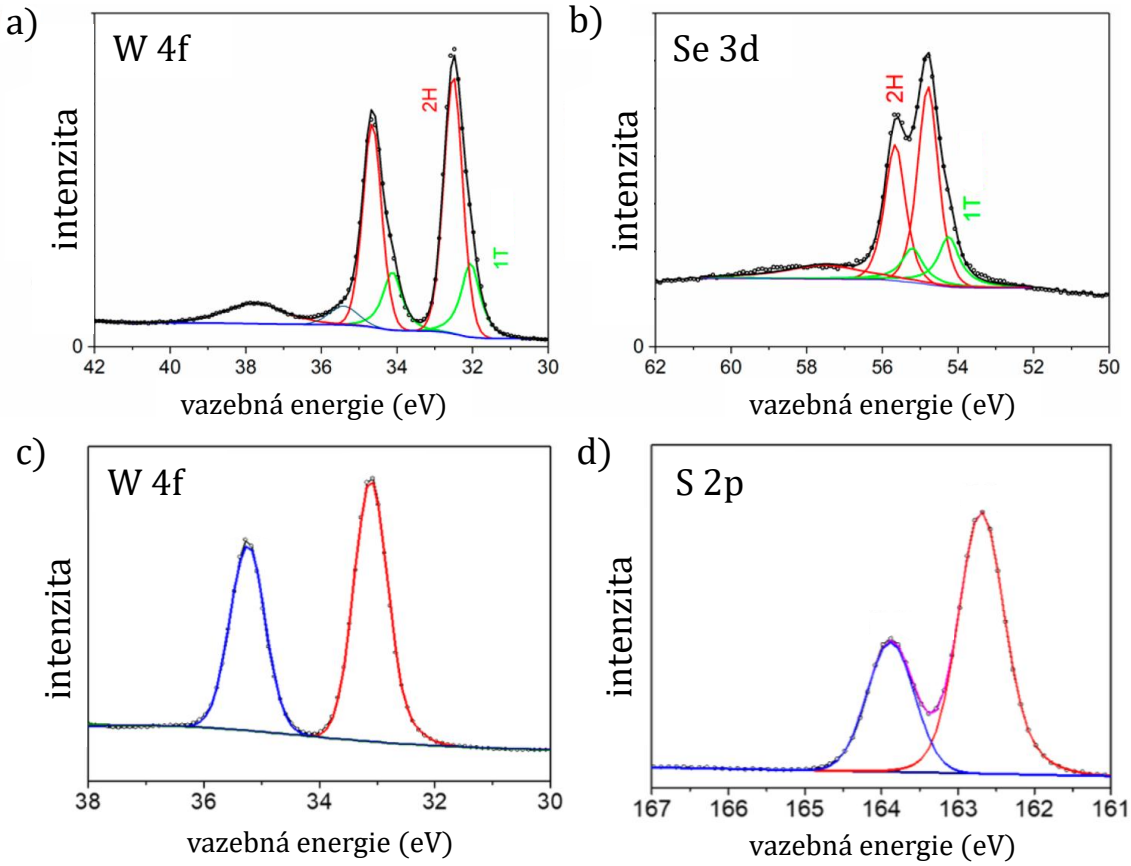


Obrázek 2.9: Typické vibrační módy pro 2D dichalkogenidy na bázi wolframu.

Fotoluminiscenční spektroskopie je další metoda, kterou lze TMD rozlišit. Spočívá v tom, že se měří energie fotonů, které tyto látky emitují po absorpci excitačního záření. Molekula absorbuje dopadající záření, čímž se excituje. Z excitovaného stavu se mole-

kula dostává zpátky do základního stavu, přičemž je emitován foton. Obecně má tento foton menší energii než foton, který způsobil excitaci, což je způsobeno například nezářivými přechody na nižší excitační hladiny. U dichalkogenidů na bázi wolframu WX_2 je fotoluminiscenci také možno sledovat, nicméně vlnová délka maxima fotoluminiscence závisí kromě teploty také na napětí v materiálu, a především na počtu monovrstev, což bez znalosti jejich počtu v měřené části vzorku znemožňuje vytvářet z takového spektra jasné závěry [53–56].

Poslední metoda použitá ke zjištění prvkového složení vzorků v této práci byla rentgenová fotoelektronová spektroskopie (anglicky X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, nebo Photoemission Spectroscopy, PES). Tato vysoce povrchově citlivá metoda spočívá v tom, že lze pomocí rentgenového záření, tedy fotonů s energií kolem 1500 eV, na základě fotoelektrického jevu uvolnit elektrony z různých orbitalů ozářených prvků. Tyto elektrony jsou následně sbírány a je měřena jejich intenzita v závislosti na jejich energii. Poté se od této energie odečte energie rentgenového záření a výstupní práce a tím se určí jejich vazebná energie, tedy hodnota energie, kterou je potřeba elektronu dodat, aby se dostal ze silového působení daného atomu. Každý prvek má charakteristické energiové hladiny jednotlivých orbitalů, tedy i vazebné energie, a tak je možné je díky tomu od sebe odlišit. Navíc vnější orbitaly bývají ovlivněny oxidačním stavem, respektive chemickou vazbou, tudíž je možné ze spektra vyčíst i typ vazeb v krystalu, případně jejich poměr. Měřené prvky jsou v případě WX_2 přirozeně wolfram, selen a síra, přičemž u nich bývají měřeny orbitaly W 4f, Se 3d a S 2p, který leží ve stejné oblasti jako orbital Se 3p. Nedávno naměřená spektra obou těchto materiálů jsou na obrázku 2.10.



Obrázek 2.10: XPS spektra a) orbital W 4f materiálu WSe_2 proložený křivkami, které odpovídají příspěvkům polytypů 2H (červená) a 1T (zelená), b) orbital Se 3d materiálu WSe_2, c) orbital W 4f proložený křivkami, které odpovídají příspěvkům orbitalů $4f_{5/2}$ (modrá) a $4f_{7/2}$ (červená) a d) orbital S 2p proložený křivkami, které odpovídají příspěvkům orbitalů $2p_{1/2}$ (modrá) a $2p_{3/2}$ (červená). Proložení křivkami v c) a d) dvěma různými barvami pro dvě části téhož orbitalu je minimálně nestandardní. Převzato z [49, 50] a upraveno.

3. Metody přípravy 2D materiálů

3.1 Mechanická exfoliace

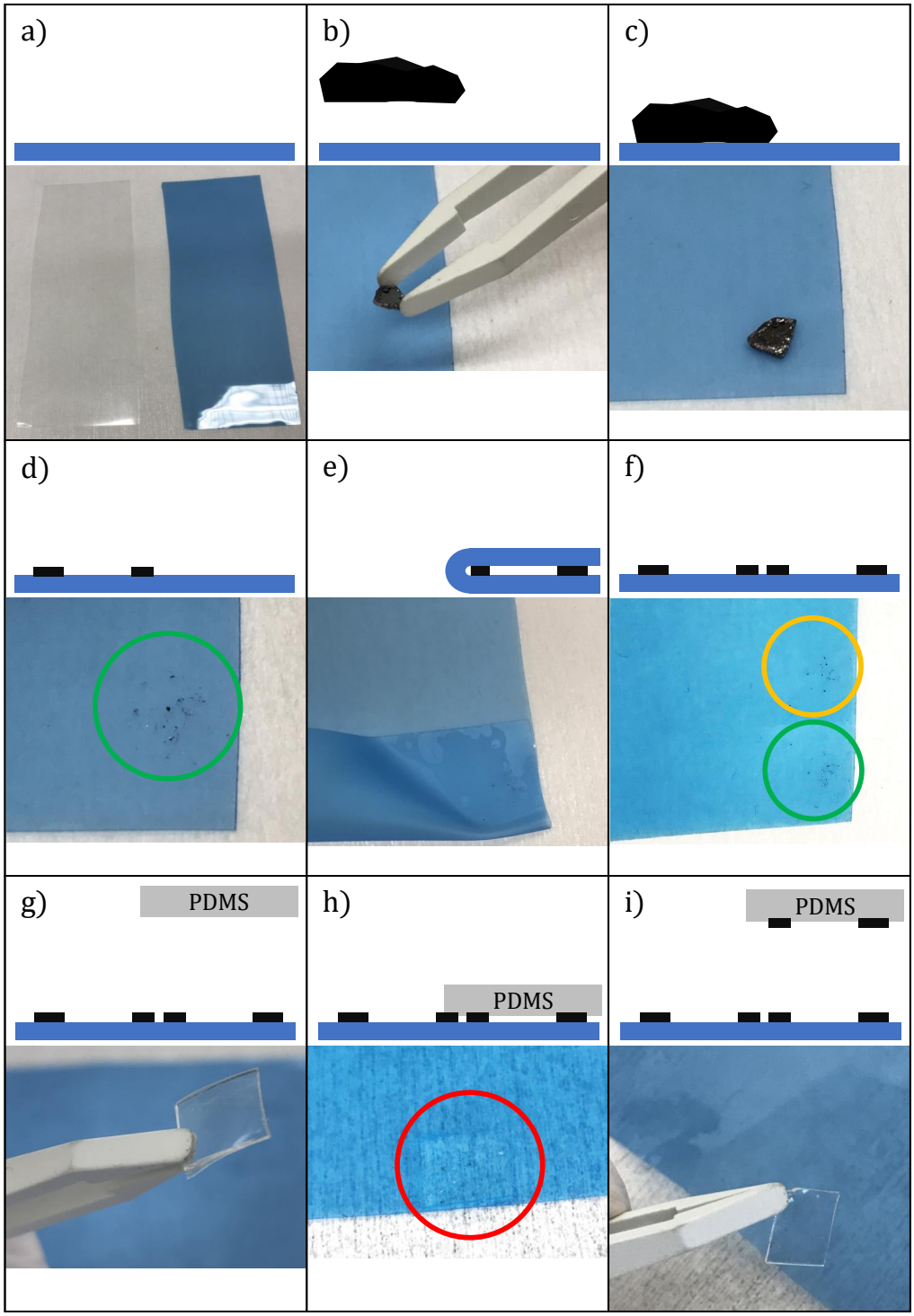
Pro studium dvourozměrných (2D) materiálů je přirozeně potřeba takové materiály připravit. Základní technikou používanou k výrobě dvourozměrných materiálů je mechanická exfoliace, která spočívá v odlupování tenkých vrstev z objemových materiálů pomocí mechanických sil. Tato technika způsobila revoluci v oblasti materiálových věd a vedla k objevu mnoha 2D materiálů, nejdříve grafenu, následně i dalších, jakož i v této práci studovaného selenidu wolframičitého (WSe_2). Grafen, jednoduchou vrstvu atomů uhlíku uspořádaných do hexagonální mřížky, poprvé izolovali v roce 2004 Andre Geim a Konstantin Novoselov na univerzitě v Manchesteru pomocí mechanické exfoliace. Pomocí lepicí pásky opakovaně odlupovali tenké vrstvy z kousku grafitu, dokud nezískali jedinou vrstvu grafenu [57]. Tato jednoduchá a elegantní technika jim v roce 2010 vynesla Nobelovu cenu za fyziku. Stejnou metodou připravili v roce 2005 i řadu dalších 2D materiálů, jedním z nich byl i zástupce dichalkogenidů přechodných kovů sulfid molybdeničitý MoS_2 [58]. Podobně byla pomocí mechanické exfoliace v roce 2013 připravena také monovrstva WSe_2. Zde autoři použili podobný přístup jako Geim a Novoselov, když pomocí lepicí pásky odlupovali tenké vrstvy WSe_2 z objemového, tzv. van der Waalsovského krystalu [59]. Van der Waalsovský (vdW) krystal je označení pro krystal, který sestává z mnoha monovrstev, které jsou k sobě vázány pouze slabými van der Waalsovskými interakcemi. Protože jsou v této práci použity tenké vrstvy WSe_2 připravené pomocí mechanické exfoliace, bude následující část věnována detailnímu popisu postupu při exfoliaci, který vychází z dlouhodobých zkušeností na Ústavu fyzikálního inženýrství, například [60, 61]

3.1.1 Postup mechanické exfoliace

K exfoliaci samotné jsou potřeba následující pomůcky: exfoliační fólie, vdW krystal, dvě pinzety (jedna plastová, druhá ostrá kovová), laboratorní rukavice, ubrousek do čistých prostor, isopropylalkohol, nůžky a fólie polydimethylsiloxanu (PDMS). Exfoliaci je vhodné provádět uvnitř čistých prostor, aby se zamezilo kontaminaci prachem. Z důvodu umístění výše uvedených pomůcek, především vdW krystalu, v místnosti 306 v budově A4 Fakulty strojního inženýrství VUT zde byla vždy provedena minimálně první část exfoliace, zbytek byl proveden v čistých prostorách Středoevropského technologického institutu (CEITEC). Proces exfoliace je znázorněn v devíti bodech na obrázku 3.1.

Nejprve je nutné připravit si všechny potřebné pomůcky. Po dobu exfoliace je dobré mít nasazeny laboratorní rukavice a na isopropylalkoholem očištěný stůl položit čistý ubrousek, aby nedošlo ke kontaminaci fólie a tím i materiálu. Z role exfoliační fólie je potřeba odstřihnout až 10 cm široký plát. Výrazně menší šířka znamená menší povrch a tím i menší počet možných přehybů a rozdělení vrstev od sebe. Větší šířka zase zhoršuje manipulaci. Samotná exfoliační fólie je modrá, ale její adhezivní strana je zakryta průhlednou fólií. Tu je samozřejmě potřeba před exfoliací odstranit odloupnutím. Na obrázku 3.1a) vpravo je vidět asi 8 cm široká ustřižená fólie modré barvy, vlevo pak z ní odstraněná průhledná krycí fólie, obě ležící na čistém ubrousku. V dalším kroku se připraví vdW krystal a následně se pinzetou přiloží na fólii (obrázek 3.1b), přičemž je možné na něj pinzetou lehce přitlačit, aby došlo k přenosu z jeho větší části. Krystal je vhodné umístit na okraj, nejlépe pak do rohu (obrázek 3.1c), hned ze dvou důvodů. Prvním je snazší následné odstranění krystalu z fólie, druhým je zjednodušení systematického překládání. Krystal tedy následně pinzetou odlepíme z fólie. Při sundávání krystalu můžeme využít právě jeho umístění v rohu fólie, protože stačí fólii lehce přitlačit v opačném rohu, aby se příliš nepohybovala, a poté krystal postupně odkutálet mimo fólii na čistý ubrousek. Druhou možností je fólii rukou v rukavici chytit a zdeformovat tak, aby bylo jednoduché pinzetou krystal odebrat, ale zde je větší pravděpodobnost zanesení exfoliační plochy nečistotami z rukavic. Na exfoliační fólii nám po odstranění krystalu zůstaly okem viditelné kousky krystalu, tzv. vločky (obrázek 3.1d).

Vločky WSe_2 jsou zatím s největší pravděpodobností složené z mnoha monovrstev.



Obrázek 3.1: Postup exfoliace. a) Příprava exfoliační fólie, b) příprava vdW krystalu WSe_2, c) přiložení vdW krystalu na fólii, d) odstranění vdW krystalu z fólie, část krystalu, tzv. vločky, na fólii zůstává, na fotografii označeno zelenou kružnicí e) přeložení fólie tak, aby vločky nebyly přeloženy na sebe, ale na volnou část fólie, f) rozložení fólie – zde je vidět obraz (zelená kružnice) a vzor (žlutá kružnice) podle osové souměrnosti v místě ohybu – opakování bodu e), dokud není pokryta celá fólie, g) příprava čtverečku PDMS, h) přiložení PDMS na fólii v místě, kde jsou vločky WSe_2 (označeno červenou kružnicí), i) rychlé odtrhnutí PDMS z fólie.

Začneme tedy s překládáním a rozkládáním fólie, aby se tyto vrstvy od sebe oddělily. První sérii překladů je vhodné uskutečnit podél kratší strany fólie. První překlad uděláme tak, aby byl ohyb co nejblíže ke klastru vloček, ale aby se žádná z vloček nemohla přehybem dostat na jinou. Zároveň je v zájmu využití povrchu fólie na maximum, aby byl přehyb veden kolmo k hraně fólie. Můžeme přehnuté místo lehce zmáčknout mezi prsty, abychom se zbavili části vzduchových bublin. Takto přeložená fólie je na obrázku 3.1e). Následuje krok rozkládání, kdy je potřeba od sebe oddělit spojené části a zároveň co nejméně zanést adhezivní stranu fólie. Použití pinzety k zachycení jedné strany překladu za současného přitlačení fólie na druhé straně ke stolu je asi nejčistší metodou. Výsledek prvního přeložení a rozložení je vidět na obrázku 3.1f). Tento postup je opakován, dokud nejsou vločky rozneseny podél celé kratší strany fólie. Stále platí všechny zmíněné principy, jen se klastr vloček exponenciálně zvětšuje. Následně se pokračuje s přehyby podél delší strany fólie, dokud není celá fólie pokryta vločkami.

Ve chvíli, kdy je celá fólie pokryta vločkami WSe_2, je možné, nikoli nutné, ji pomocí dalších kousků modré fólie přilepit po obvodu ke stolu, aby byla další manipulace snazší. Takto upevněná fólie může být využita k exfoliaci na polydimethylsiloxan (PDMS). Ten bývá pro tyto účely prodáván ve formě fólií z obou stran chráněných ochranou vrstvou. Jedna z těchto krycích vrstev má hrubší povrch a je na PDMS poměrně volně, druhá, hladká drží o poznání lépe. PDMS lze nastřihat na čtverečky o straně zhruba 7 mm, přičemž se však volná krycí vrstva uvolní, a je proto vhodné nastřihané čtverečky umístit například na podložní sklíčko, které potom funguje jako jakási zásobárna (obrázek 3.2d). Pomocí jedné pinzety vezmeme čtvereček PDMS z podložního sklíčka a druhou pinzetou odstraníme druhou krycí vrstvu. Obrázek 3.1g) ukazuje čtvereček PDMS s lehce odchlíplou krycí vrstvou, pod kterou je PDMS výborně čistý. Tuto čistou stranu PDMS přiložíme na vybrané místo na modré fólii (obrázek 3.1h), následně ho můžeme lehce prstem přitlačit, a poté ho pinzetou z fólie odstraníme (obrázek 3.1i). Zde bývá doporučováno provést odstranění PDMS z fólie co nejrychlejším pohybem, ale žádný rozdíl v kvalitě exfoliovaných vloček v závislosti na rychlosti odstranění nebyl pozorován. PDMS s vločkami WSe_2 si můžeme prohlédnout pod optickým mikroskopem, abychom viděli konkrétní výsledek exfoliace, tedy množství a přibližnou tloušťku přenesených vloček.

Výhodnou vlastností PDMS je jeho snížená adheze při vyšších teplotách, tudíž je

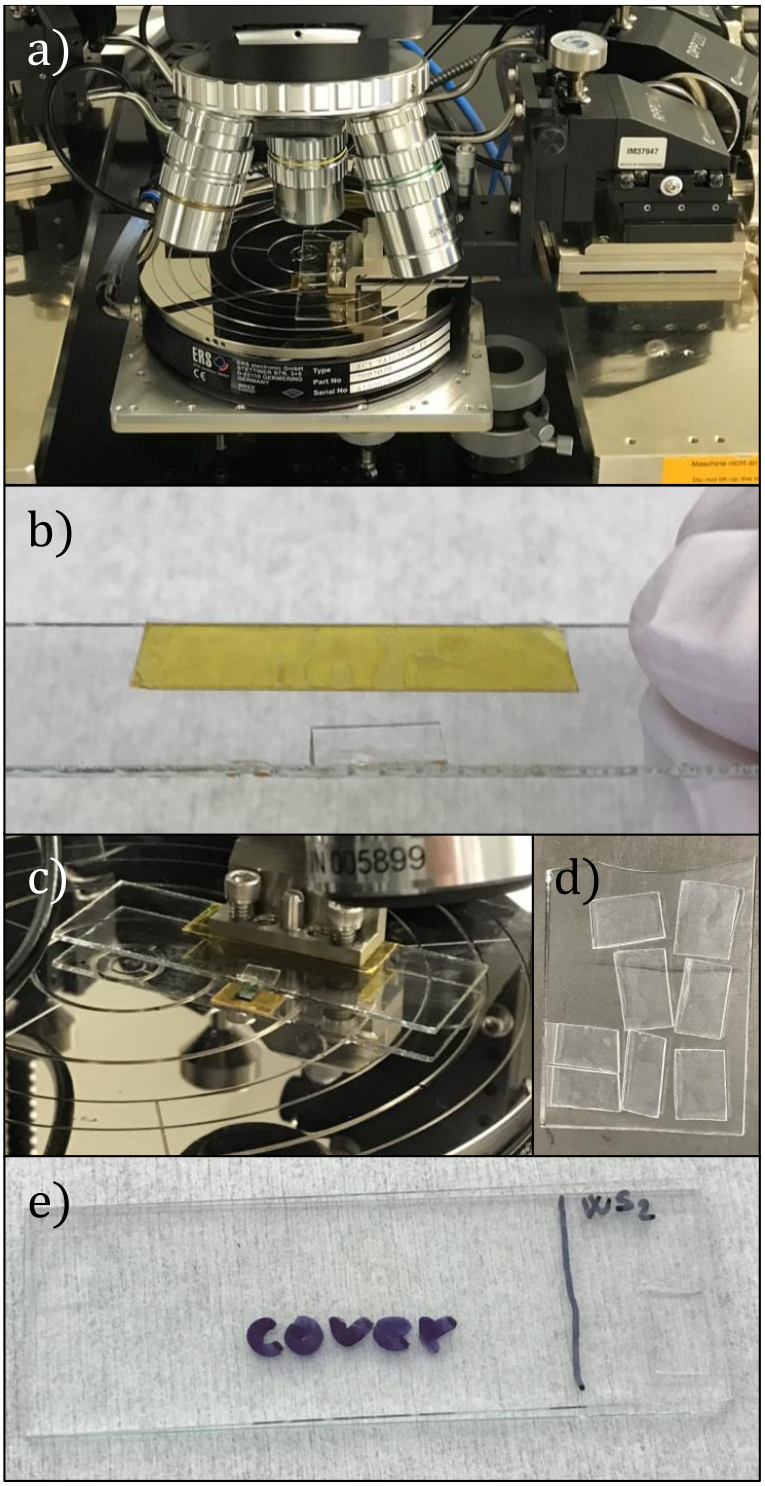
dále možné naexfoliované vločky přenést přiložením PDMS na substrát, jako je křemík nebo křemík s vrstvou oxidu křemičitého. Zahřátím substrátu, potažmo i přiloženého PDMS získáme větší procento přenesených vloček.

Pro přenos vloček WSe_2 s nízkým počtem monovrstev z fólie na substrát je možné použít i přímého přenosu. Postup by byl velmi podobný jako při exfoliaci na PDMS. Pomocí pinzety položíme na fólii čtvereček substrátu hladkou stranou dolů, můžeme ho lehce prstem přitlačit a poté ho pinzetou z fólie odstranit. Kvalita výsledků této přímé metody ale byla nepřesvědčivá. Lepších výsledků se dosáhne použitím PDMS, díky kterému si můžeme vločky k přenosu vybírat.

3.1.2 Postup přesného přenosu na ohřívací čip

Hlavní výhodou PDMS je kromě jeho vhodné adheze a čistoty povrchu také jeho průhlednost. Té se využívá při přesném přenosu 2D materiálu na ohřívací čipy. K tomuto přenosu je potřeba kromě čtverečku PDMS s vločkami WSe_2 podložní sklíčko, oboustranná kaptonová páska (případně jiná oboustranná lepicí páska, jejíž adhezivum lze snadno umýt) a především mikroskop s manipulátorem. V rámci této diplomové práce byl k přesnému přenosu používán přístroj určený k elektrickému čtyřbodovému testování čipů (4-probe station Cascade Microtech MPS 150) v čistých prostorách institutu CEITEC (obrázek 3.2a). Přestože k tomuto přenosu není přístroj určený, dá se k němu dobře využít především díky tomu, že se sestává z optického mikroskopu s objektivy se zvětšením 5×, 10× a 20×, přičemž celý mikroskop lze posouvat v ose x i y nezávisle na ostatních částech. Další důležitou součástí přístroje je stolek s nastavitelnou teplotou a (mikro)manipulátor. Jak stolek, tak konec manipulátoru lze stejně jako mikroskop posouvat v ose x i y, manipulátor má navíc i volnost v ose z. Díky těmto třem částem, které mají možnost na sobě nezávislého pohybu je poměrně snadné přenos provést, navíc je k mikroskopu připojená kamera, pomocí které lze proces i dokumentovat a obrazovka počítače, ke kterému je kamera připojená, usnadňuje orientaci při přeostřování.

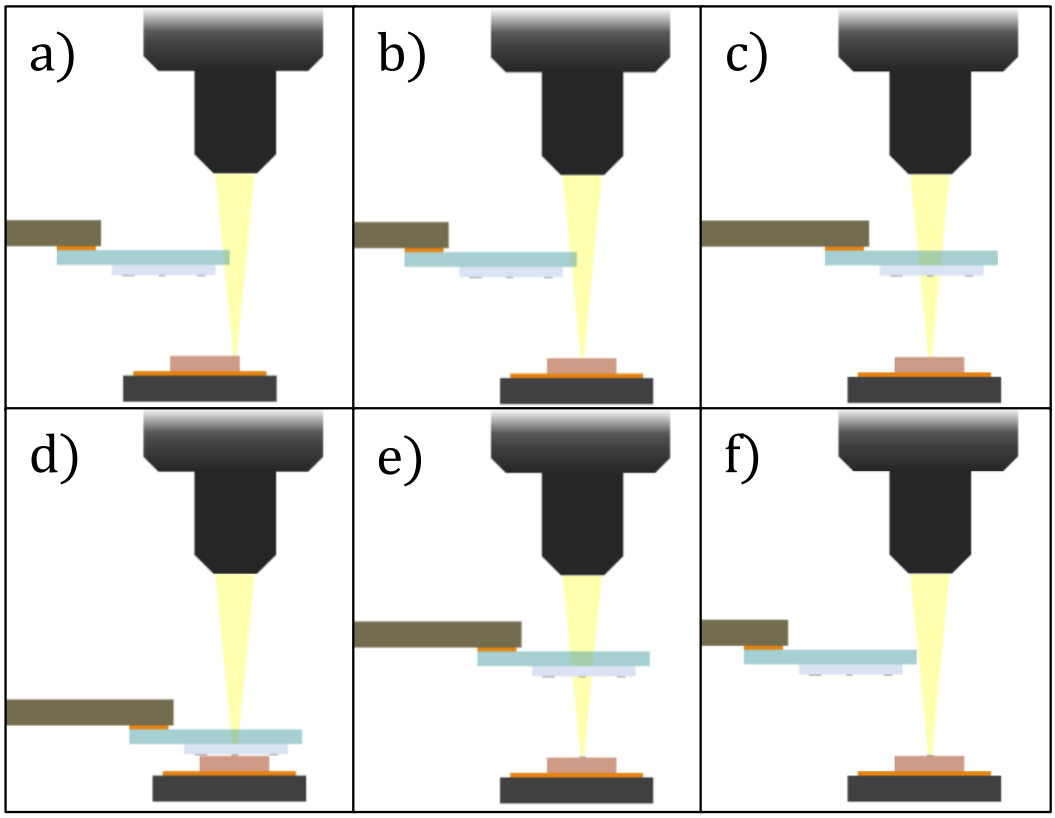
K přesnému přenosu je kromě přístroje MPS 150 potřeba čtvereček PDMS s naexfoliovanými vločkami, oboustranná kaptonová páska, podložní sklíčko, plastová pinzeta, izopropylalkohol a samozřejmě ohřívací čip či jiný cílový substrát. Postup přesného přenosu pomocí přístroje MPS 150 je následující. Nejprve kouskem oboustranné pásky



Obrázek 3.2: a) Fotografie přístroje MPS 150, vpravo je kolejnice, na které je umístěno tělo manipulátoru s mikrometrickými šrouby. b) Detail podložního sklíčka používaného při přesném přenosu. Na horní straně je nalepena kaptonová páska, na spodní je kousek PDMS s WSe_2 vločkami. c) Detail stolku přístroje, na kterém je kaptonovou páskou upevněn ohřívací čip, na konci manipulátoru je potom přilepeno podložní sklíčko. d) Nastříhané „čtverečky“ PDMS na kousku podložního sklíčka připravené k exfoliaci. e) Dvě podložní sklíčka, mezi kterými jsou čtverečky PDMS s naexfoliovanými vločkami WSe_2 v levé části a WS_2 v pravé, označené části.

upevníme ohřívací čip ke stolku. Dobře se k tomuto účelu hodí výše uvedená kaptonová páska, protože je odolná vůči vysokým teplotám a nezanechává po sobě příliš adheziva. Čip má ohřívací ploténku zhruba v jedné čtvrtině délky, a protože se chceme vyhnout jejímu poškození při sundávání čipu z pásky, stačí připevnit čip jen asi za polovinu jeho délky, k čemuž nám stačí i jen poměrně malý kousek pásky. Čip přesouváme pomocí plastové pinzety a na pásce ho můžeme urovnat lehkým přitlačením na část s kontakty (kovová pinzeta snadno poškodí čip a může poškrábat i stolek). Po upevnění čipu ke stolku je možné zapnout ohřev stolku a nastavit ho na 90 °C. Tato hodnota by měla být dostatečně vysoká, aby způsobila snížení adheze PDMS, ale zároveň je ještě případná manipulace s čipem relativně bezpečná a adhezivum z kaptonové pásky neznečistí stolek. Následuje příprava manipulátoru. Nejprve na izopropylalkoholem očištěné podložní sklíčko umístíme oboustrannou kaptonovou pásku. Zde je vhodné použít kus zhruba o rozměrech 4×1 cm a umístit ho na střed podél delší strany sklíčka (obrázek 3.2b). Následně přilepíme sklíčko zespodu konce manipulátoru. Na spodní stranu volné části sklíčka umístíme čtvereček PDMS s vločkami, které chceme přenést, a celý manipulátor pak dáme na kolejnici stranou od stolku tak, aby byl PDMS zhruba nad čipem. Komponenty připravené pro provedení přesného přenosu jsou na fotografiích na obrázku 3.2c).

Schéma, které zobrazuje jednotlivé kroky přesného přenosu, je na obrázku 3.3. Nahoře je vždy zobrazen objektiv mikroskopu, dole pak stolek s ohřívacím čipem, na který chceme přenést vločky WSe_2 z PDMS. Po levé straně je na schématu manipulátor s podložním sklíčkem a právě s PDMS s vločkami WSe_2. Prvním krokem je najít v mikroskopu střed čipu, ideálně do středu obrazu, který ukazuje počítač. Fotografie středu čipu v jednotlivých fázích přenosu, které byly získané právě pomocí kamery připojené k počítači, jsou na obrázku 3.4, konkrétně počáteční stav přenosu na obrázku 3.4a). Správné pozice pro snímání kamerou se může docílit jak pohybem mikroskopu, tak pohybem stolku, ale je asi lepší použít pouze pohyb mikroskopu a stolek mít již v tuto chvíli zaaretovaný. Po zaostření na ohřevnou ploténku je potřeba zaaretovat i mikroskop (obrázek 3.3b). Pomocí manipulátoru vsuneme podložní sklíčko s PDMS do prostoru mezi objektivem a čipem a dalším pohybem manipulátoru v osách x a y a přeostřováním mikroskopu se snažíme vyhledat vhodnou vločku, respektive alespoň rovinu ostrosti, kde jsou vločky (obrázek 3.3c). To může být někdy obtížné, protože vločky jsou na PDMS

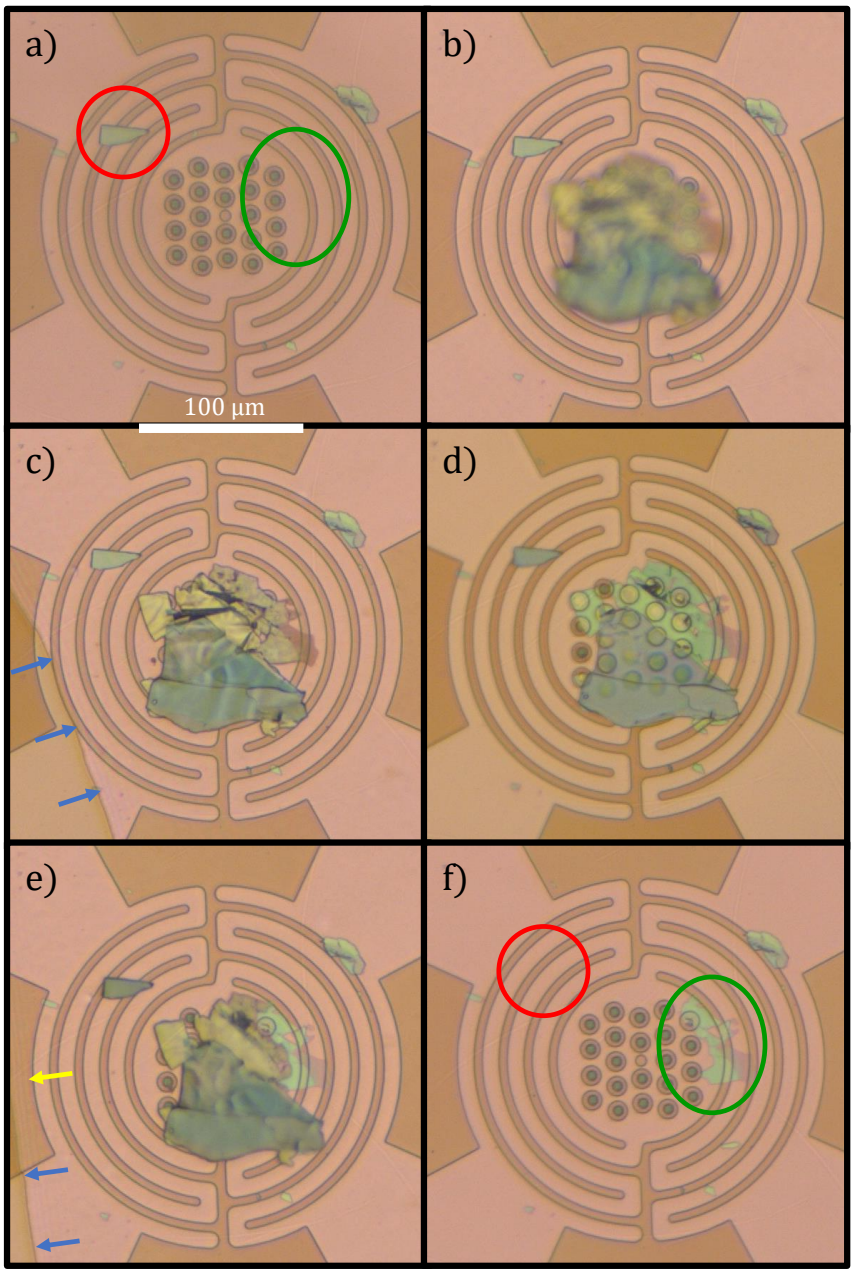


Obrázek 3.3: Schéma jednotlivých kroků přesného přenosu. Nahoře je objektiv mikroskopu, dole pohyblivý stolek nahřátý na 90 °C, na kterém je oboustrannou kaptonovou páskou přilepen ohřívací čip. Zleva jde manipulátor, na kterém je kaptonovou páskou přilepené podložní sklíčko s PDMS s naexfoliovanými vločkami WSe_2. a) Počáteční obecná konfigurace, kde není mikroskop zaostřen ani namířen na střed čipu ani na manipulátor. b) Mikroskop je zaostřen a namířen na střed čipu; jak poloha mikroskopu, tak stolku by se již neměla měnit, takže jsou zaaretovány. c) Podložní sklíčko je zasunuto do prostoru mezi objektiv a čip. Přeostřením mikroskopu na spodní stranu PDMS a pohybem manipulátoru v osách x a y jsou nalezeny vločky WSe_2 vhodné k přenosu. d) Pohybem manipulátoru v ose z směrem dolů dochází k přiblížení PDMS s vločkou k čipu a následně i k jejich kontaktu. e) Oddálení PDMS od čipu, na kterém zůstala vločka WSe_2. f) Pro lepší viditelnost výsledků přesného přenosu je někdy kromě dostatečného oddálení manipulátoru od čipu potřeba odjet manipulátorem mimo světelný kužel, aby nedocházelo k tak vysokému rozptylu. Proces je na reálných fotografiích zdokumentován na obrázku 3.4.

většinou roztroušeny docela řídce a na první pohled jsou zaměnitelné s různými nečistotami, které se i přes práci v čistých prostorách mohou objevit na rozhraní mezi PDMS a podložním sklíčkem, tedy v jiné rovině ostrosti. I proto je dobré si vločky na PDMS vždy lupou či mikroskopem prohlédnout ještě před umístěním na podložní sklíčko, aby bylo následné ostření a hledání vloček snazší.

Po nalezení vločky vhodné k přenosu ji posuneme do vhodné polohy nad střed čipu například tak, jako vidíme na obrázku 3.4b). Poté pomocí pohybu manipulátoru v ose z začneme se sestupem, čímž se nám bude vločka postupně dostávat do roviny ostrosti. Při tomto pohybu je vhodné přeostřováním kontrolovat, že je vzájemná poloha vločky a středu čipu správná a nedošlo k nějakému nechtěnému posunu mimo. To, že je PDMS v kontaktu s čipem, poznáme podle šířící se změny barvy čipu, která je způsobena právě kontaktem PDMS a čipu. Na obrázku 3.4c) je v levém dolním rohu vidět hranu kontaktu, která se šíří směrem do pravého horního rohu každým pohybem manipulátoru dolů. Ve chvíli, kdy se tato hrana dostane i přes střed čipu, dojde ke kontaktu vločky s čipem. To způsobí i změnu barvy tenčích částí vločky. Na obrázku 3.4d) je zachycena vločka, která je v kontaktu s čipem. Horní část vločky po kontaktu změnila barvu. V této chvíli je tedy manipulátor ve své spodní poloze (obrázek 3.3d), ve které je v kontaktu celý čip s PDMS. V této poloze chvíli můžeme zůstat, aby se od čipu mohl PDMS ohřát, a snáze se tak od něho vločka odlepila. Následuje pohyb manipulátorem zpátky vzhůru (obrázek 3.3e). Znovu se změní kontrast čipu, jak přes něj přechází hrana kontaktu (obrázek 3.4e), rovnoběžně s ní je možno vidět interferenční proužky vznikající na vzduchovém klínu. Tyto proužky jsou o něco lépe vidět na obrázku 3.4e), než byly na 3.4c). I kvůli rozostření částí vločky, které zůstaly na PDMS, může být přenesená vločka zakrytá, a proto je vhodné manipulátorem odjet vysoko a lehce mimo zorné pole (obrázek 3.3f), aby byl lépe vidět výsledek přenosu.

Na obrázku 3.4a) a f) je zelená elipsa a červená kružnice. Zelená elipsa označuje místo, kam se podařilo přenést vločku WSe_2, červená kružnice naopak označuje místo, ze kterého byla přenosem jiná vločka odstraněna. Je tedy jasné, že je možné kromě přenesení vločky z PDMS na čip i proces opačný. Pro zvýšení pravděpodobnosti odstranění vločky z čipu je možné využít toho, že vrstvy WSe_2 často lépe drží jedna na druhé než na PDMS nebo čipu. Lze tedy s jistou úspěšností cíleně přenést vybrané vločky z čipu (např. za účelem následné analýzy), ale v rámci této diplomové práce



Obrázek 3.4: Fotografie z optického mikroskopu pořízené při přesném přenosu zachycující ohřevnou ploténku čipu v několika fázích přenosu. a) Počáteční stav, v červené kružnici je jedna z dříve přenesených vloček WSe_2; zelená elipsa označuje místo, kam bude přenesena jiná vločka. b) Nad středem čipu je vidět velká, zatím rozostřená vločka. c) Vločka je již tak blízko čipu, že je v obrazové rovině, je tedy zaostřená a skládá se z více částí, které mají různý počet monovrstev. Z levého spodního rohu přichází hrana kontaktu značená modrými šipkami; část čipu, která je tmavší, již je v kontaktu s PDMS. d) V kontaktu s PDMS je již celá viditelná část čipu, kterého se dotýká i velká vločka, jejíž horní část v důsledku toho zesvětlala. e) Hrana kontaktu, znovu označena modrými šipkami, se v důsledku malého pohybu manipulátoru nahoru vrátila do levého spodního rohu, rovnoběžně s ní je především v místě označeném žlutou šipkou možné zahlédnout interferenční proužky; většina velké vločky má opět původní barvu, ale část vpravo nahoře zůstala světle olivově zelená. f) Konečný stav, červená kružnice označuje místo, kde původně byla vločka, ale byla přenosem odstraněna; zelená elipsa označuje nově nanesenou vločku. Části této vločky s větším počtem monovrstev na sobě má světle olivovou barvu, část s menším počtem má nevýraznou bronzovou barvu.

nebude tato problematika podrobněji rozebírána.

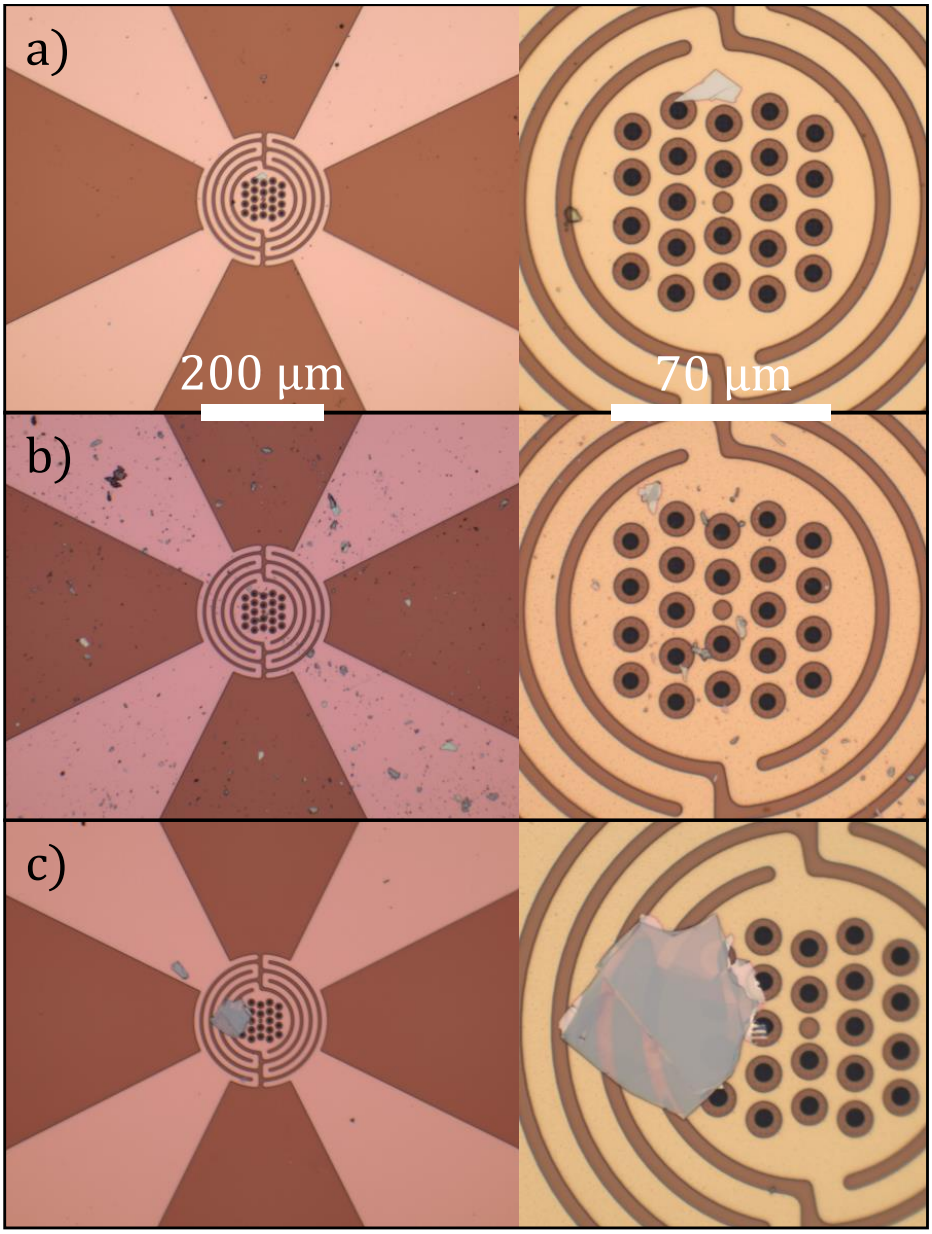
Nejúspěšnější pokus o přenos vločky je vždy ten první, málokdy se podaří vločku přenést napodruhé. Není proto výjimkou, že se pro uspokojivé přenesení dichalkogenidu na ohřívací čip musí použít i několik naexfoliovaných čtverečků PDMS. V případě monovrstev, které mají značně nižší kontrast, než je vidět u vločky na obrázku 3.4, je proces přesného přenosu ještě náročnější. Nevýhodou přenosu na tento typ čipu je to, že střed čipu s ohřívací ploténkou je kvůli použití těchto čipů i v transmisní elektronové mikroskopii vlastně jen velmi tenká membrána. Ta se při kontaktu s vločkou na PDMS prohýbá, a vločka tak pořádně nepřilne k povrchu čipu a pravděpodobně na něm v tomto žádoucím místě nezůstane.

Po skončení přenosu je samozřejmě nutné pinzetou sundat nahřívací čip a následně i kaptonovou pásku ze stolku a ten po schlazení očistit pomocí ubrousku s izopropylalkoholem. Také manipulátor opatrně sundáme z kolejnice, a poté z něj odstraníme podložní sklíčko s PDMS. Pokud jsme na PDMS nevyužili všechny místa s vločkami, je možné PDMS zachovat. Dobře se k tomu osvědčila další podložní sklíčka, jedno je vždy v kontaktu pouze se stranou PDMS, která na sobě nemá vločky dichalkogenidu, druhé, označené fixou, je potom v kontaktu se stranou s vločkami (obrázek 3.2e). Pro účely experimentů byl kromě selenidu wolframičitého WSe_2 přenesen i sulfid wolframičitý WS_2. Ten byl na PDMS zachováván separovaně od selenidu v pravé části sklíček.

3.1.3 Přímá metoda přesného přenosu

Kromě přesného přenosu pomocí PDMS byla ozkoušena ještě druhá metoda. Ta spočívá v tom, že se ohřívací čip dostane do kontaktu přímo s modrou exfoliační fólií. Veškerý postup je velmi podobný, jen je potřeba fólii přilepit dospodu podložního sklíčka pomocí kaptonové pásky, protože exfoliační fólie má adhezivní pouze jednu stanu, a hůře se určuje poloha vloček, protože je jen velmi málo průhledná. Nejlepších výsledků pomocí této metody bylo dosaženo tak, že byl nůžkami z fólie vystřižen ostroúhlý, zhruba rovnoramenný trojúhelník, v jehož horním rohu byla velká, okem viditelná vločka WSe_2. Pro navigaci tak při přenosu sloužil tento roh, při kontaktu pak bylo vidět i obrysy vločky. Metoda má své výhody, především se značně zvyšuje pravděpodobnost přenosu a tím i množství přenesených vloček. V zásadě se dá říci, že hned na první pokus je možné střed čipu pokrýt malými vločkami tak, jak je vidět na obrázku 3.5b). Některé

nevýhody jsou již zřejmé: těžší orientace, nemožnost výběru exfoliovaných vloček a také jejich malá velikost. Největší nevýhodou ale je to, že kaptonová páska, která drží fólii zespodu podložního sklíčka, má větší adhezi, takže může v případě kontaktu snadno poškodit membránu čipu. Zároveň na zbytku čipu nechává adhezivum. I přesto ale může mít pro některé účely smysl tuto přímou metodu upřednostnit. Porovnání nejlepších výsledků obou metod přesného přenosu je na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Porovnání výsledků přesného přenosu na ohřívací čip. Vlevo obrázek focený pomocí objektivu se zvětšením 10, vpravo se zvětšením 50. a) Standardní výsledek při použití metody s PDMS, b) standardní výsledek při použití přímé metody, c) největší vločka WSe_2 přenesená metodou s PDMS.

3.2 Další metody přípravy monovrstvy WSe_2

Pro přípravu jedné monovrstvy 2D materiálů je možné kromě metody exfoliace použít i metodu depozice z plynné fáze [62]. U grafenu je rozšířena chemická depozice z plynné fáze, která využívá rozklad molekuly methanu na uhlík a vodík, přičemž uhlík zůstává na substrátu a tvoří monovrstvu grafenu. U chalkogenidů přechodných kovů stačí k přípravě monovrstvy fyzikální depozice, která spočívá v zahřátí a zplynění materiálu, ze kterého chceme připravit monovrstvu, a následného růstu monovrstvy na chladnějším substrátu. Konkrétně monovrstva WSe_2 byla poprvé touto metodou připravena v roce 2014 [63]. Zde byla použita pro tyto účely běžně používaná křemenná trubice, kterou proudí směs argonu a vodíku. Ve středu, kde je během depozice nejvyšší teplota, byl umístěn žáruvzdorný kelímek s WSe_2 v práškové podobě, protože prášek snáze sublimuje než velký krystal. Na konci trubice, kde byla teplota v rozmezí 750 až 850 °C, byl substrát, v tomto případě SiO_2. Postupným ohřevem až na 940 °C při současném proudění argonu a vodíku trubicí, pěti minutovým udržením této teploty a opětovným schlazením na pokojovou teplotu Clark a kol. připravili monovrstvy WSe_2 ve tvaru trojúhelníku o délce hrany až 30 µm. Takto připravené monovrstvy měly podobnou kvalitu optické odezvy, a tedy i malý počet defektů v krystalové mřížce, jako obvykle mají exfoliované monovrstvy.

Chemickou depozici z plynné fáze lze ovšem také použít k přípravě monovrstvy WSe_2. Poprvé se tak stalo také v roce 2014, znovu za použití křemenné trubice. Ve středu byl ohřívaný substrát a trubicí proudil vodík. Jako prekurzor pro wolfram byl použit uhelnan wolframový $W(CO)_6$, pro selen dimethylselenid $(CH_3)_2Se$. Výsledkem byly trojúhelníkové monovrstvy o délce hrany asi 8 µm [64]. O něco snazší přístup byl použit asi o půl roku později, kde byly jako prekurzory použity oxid wolframový WO_3 a elementární selen Se, který během depozice nahradil kyslík. Pro různě dlouhé depozice byla připravena monovrstva tvaru trojúhelníku s hranou až 20 µm nebo multivrstva tvaru šestiúhelníku o velikosti až 40 µm [65]. Různé další metody přípravy nejen 2D vrstev dichalkogenidů přechodných kovů jsou uvedeny například v [62].

Problémem těchto metod je kromě obtížné kontroly defektů především to, že jejich pomocí nelze deponovat WSe_2 na přesně definované místo. Hledat podmínky, za kterých by bylo možné připravit monovrstvu ve středu ohřívacího čipu, by jistě bylo náročné.

Použití *in-situ* elektronové mikroskopie ke zkoumání mechanismů růstu 2D TMD není předmětem této práce, proto bylo využito jen techniky mechanické exfoliace.

4. Praktická část

Cílem této diplomové práce bylo otestovat možnosti *in-situ* elektronového mikroskopu Scios v oddělení výzkumu a vývoje firmy Thermo Fisher Scientific Brno a následně demonstrovat jeho možnosti, v ideálním případě sledovat výměnu chalkogenidů nějakého dichalkogenidu přechodných kovů. Podobné experimenty již na *in-situ* mikroskopech ve firmě Thermo Fisher Scientific Brno proběhly a jejich výsledkem bylo mimo jiné lepší porozumění mechanismům, které vedou ke vzniku nanostruktur. V [2] je například studován vliv vodní páry při přípravě nanodrátů oxidu křemičitého na křemíkovém substrátu pomocí kapiček gallia. Díky *in-situ* mikroskopu, ve kterém příprava nanodrátů probíhala, bylo možné pozorovat a následně vysvětlit vznik široké škály morfologií. Podobně byl v [3] pozorován růst nanodrátů selenidu zinečnatého, což umožnilo odpovědět na základní otázky týkající se různých jevů, jako je například změna směru růstu z roviny substrátu mimo ni. Obecně se tedy dá říct, že *in-situ* mikroskopie může pomoci lépe pochopit některé chemické reakce či další procesy.

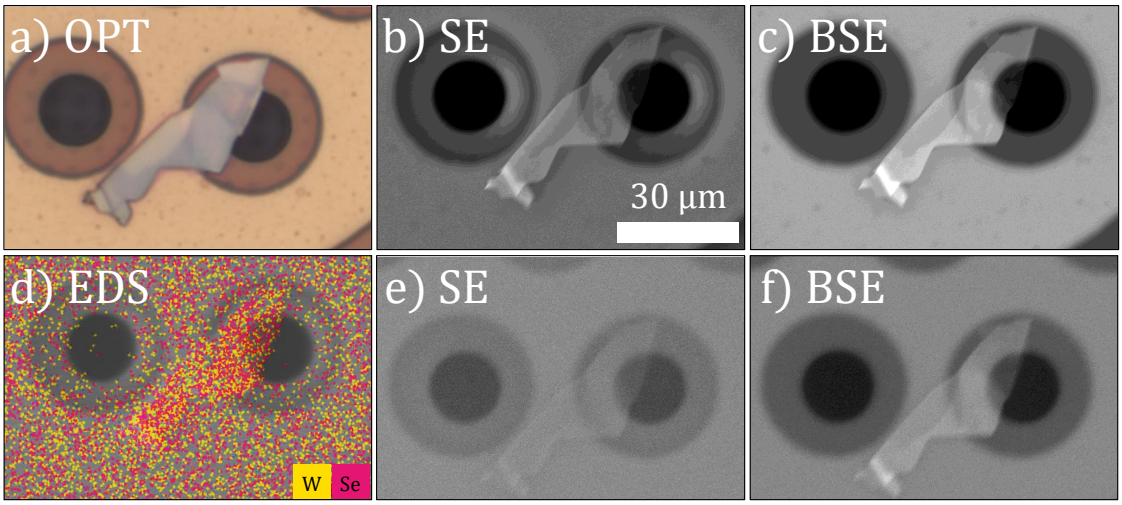
V [4] byla využita možnost připouštění sulfanu H_2S do reaktoru s ohřívacím čipem a dosáhlo se tak přeměny drátů oxidu wolframového na dráty sulfidu wolframičitého. Podobně i v této práci je využit sulfan, aby bylo možné sledovat změny dichalkogenidů přechodných kovů vyvolané tímto korozivním prostředím. To by mohlo rozšířit aplikace *in-situ* mikroskopie směrem k zajímavým industriálním procesům, které by zahrnovaly použití právě H_2S.

4.1 Testování možností mikroskopu

Předtím, než je možné začít s experimenty, které by měly za cíl výměnu chalkogenidů, je potřeba se seznámit s možnostmi experimentálního zařízení, které k tomu bude použito. *In-situ* elektronový mikroskop byl popsán v kapitole 1.3. V této části práce se zaměříme

na možnosti, které detektory mikroskopu nabízí.

Mikroskop je vybaven dvěma detektory elektronů, které mohou snímat současně. Jeden sbírá sekundární elektrony (SE), druhý zpětně odražené elektrony (BSE). Na obrázku 4.1 je srovnání snímků pořízených různými detektory za různých podmínek. Obrázek 4.1a) ukazuje snímek vločky WSe_2 z optického mikroskopu s využitím objektivu se stonásobným zvětšením (Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic 100× / 0.9). Stejná vločka je potom i na ostatních obrázcích. Na obrázku 4.1b) a e) jsou snímky z SE detektoru, na c) a f) snímky z BSE detektoru. Rozdíl mezi nimi je ten, že b) a c) byly zachyceny při vysokém vakuu, když byl reaktor otevřen a elektronům tak nic nebránilo v cestě, zatímco v případě e) a f) byl reaktor uzavřen a dovnitř byl připouštěn sulfan, a tak detektory zachytily mnohem méně elektronů. Kvalita obrazu je tak v případě obou detektorů snížena, nicméně BSE detektor má obraz stále plně dostačující a více se tak hodí pro pozorování reakcí v sulfanem napuštěném reaktoru. Vodík tak výrazné snížení kvality obrazu nezpůsobuje.



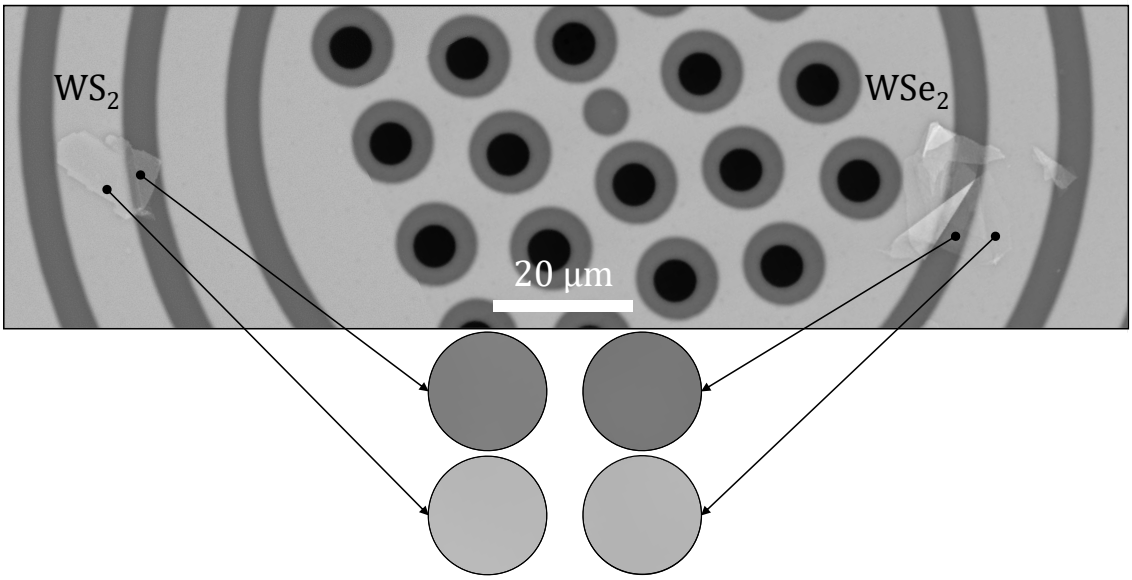
Obrázek 4.1: Snímky vločky WSe_2 na ohřívacím čipu. a) Snímek z optického mikroskopu, b) snímek z SE detektoru pořízený při vysokém vakuu a otevřeném reaktoru. c) snímek z BSE detektoru pořízený za stejných podmínek jako v b). d) SEM snímek s překryvem mapy, která byla získána pomocí detektoru EDS a která znázorňuje pravděpodobný výskyt wolframu (žlutá) a selenu (růžová). e) Snímek z SE detektoru pořízený, když byl reaktor uzavřený a natlakovaný H_2S na cca 10 Pa. f) Snímek z BSE detektoru pořízený za stejných podmínek jako v e). Kontrast se po zavření a natlakování zhoršil u obou signálů, více však u SE. Snímky ze SEMu byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

Pro zajímavost je na obrázku 4.1d) mapa prvkového složení pro wolfram a selen získaná desetiminutovou akvizicí EDS detektorem. Ačkoli je potřeba brát data získaná

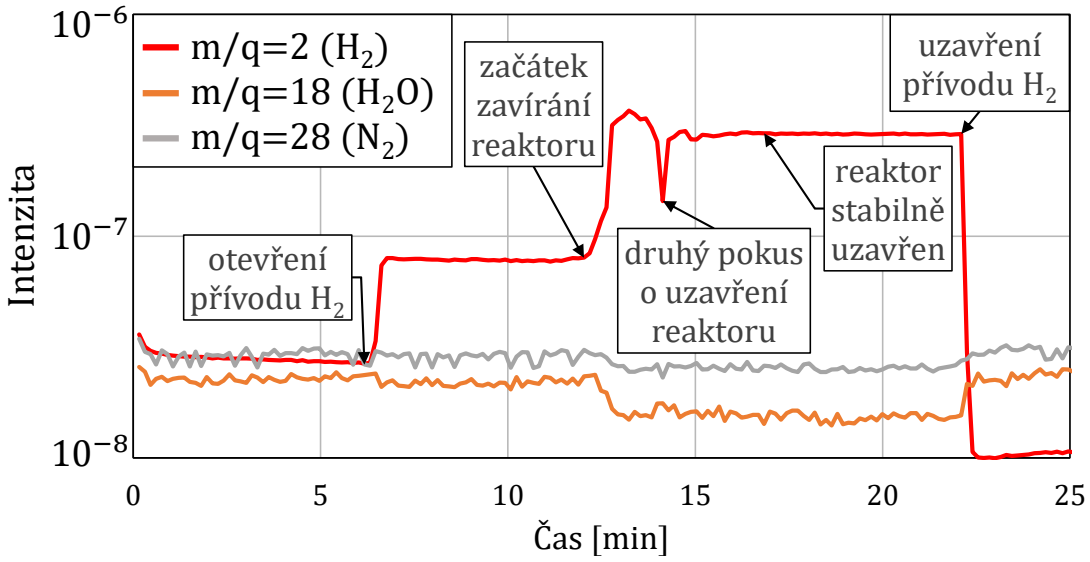
tímto způsobem se značnou rezervou, lze vidět, že zvýšená pravděpodobnost výskytu wolframu a selenu koreluje s vločkou na SEM obrázku, přes který je mapa vykreslena. Zároveň je zřejmé, že *in-situ* analýza výměny dichalkogenidů pomocí EDS detektoru by byla poměrně obtížná, protože má značnou nevýhodu v podobě velké prostorové nepřesnosti a dlouhého akvizičního času, který je při analýze tenké vrstvy potřeba. Také platí ještě další dvě omezení. Prvním je nemožnost použití detektoru, pokud je reaktor zavřený, protože by zde byl signál pocházející především od hliníku, ze kterého jsou kovové části víka reaktoru. Druhé omezení spočívá v tom, že detektor nemá dostatečné energiové rozlišení pro odlišení síry, která by byla obsažena v WS_2, a molybdenu, ze kterého jsou vyrobeny kontakty na ohřívacím čipu. Záření emitované sírou má energii 2,307 eV, molybdenem 2,293 eV. Síru je proto možné detekovat na ploténce pouze v místech, kde nejsou kontakty.

Další otázkou bylo, zda je možné materiály WSe_2 a WS_2 rozlišit přímo na základě kontrastu. Na jeden ohřívací čip byly proto přeneseny oba tyto materiály. Poté byly vyzkoušeny různé kombinace urychlovacího napětí a proudu primárního svazku elektronů pro oba detektory, přičemž se hledala kombinace s největším rozdílem v kontrastu. Jedna z kombinací, zde konkrétně 20 kV a 3,2 nA, je na obrázku 4.2, který byl pořízen BSE detektorem. Porovnání kontrastů obou materiálů na dvou reprezentativních místech, tedy na mezeře mezi přívodními kontakty ohřívací ploténky a přímo na těchto kontaktech, ukázalo, že rozlišit oba materiály takto nejspíš možné nebude a bude potřeba sledovat vývoj kontrastu, ne jen porovnávat. Světlejší místa na vločce WSe_2 vznikla přehnutím vločky a je zde tím pádem větší množství monovrstev přes sebe.

Posledním možným prostředkem ke sledování průběhu reakce je hmotnostní spektrometr, který byl k mikroskopu připojený teprve nedávno. Bylo ho proto potřeba otestovat, především jeho citlivost na případné produkty reakcí. Nejprve však byla otestována citlivost na plyny, které jsou do reaktoru připouštěny. Po spuštění ionizačního vlákna je vždy potřeba nechat hodnoty ustálit, což trvá maximálně třicet minut. Poté je již možné spustit samotné měření. Na obrázku 4.3 je graf znázorňující průběh tohoto testu. Červená křivka odpovídá poměru hmotnosti a náboje pro jednou ionizovanou molekulu vodíku H_2, oranžová odpovídá molekule vody H_2O a šedá dusíku N_2, případně oxidu uhelnatému CO. U křivky vodíku jsou popisky odpovídající jednotli-

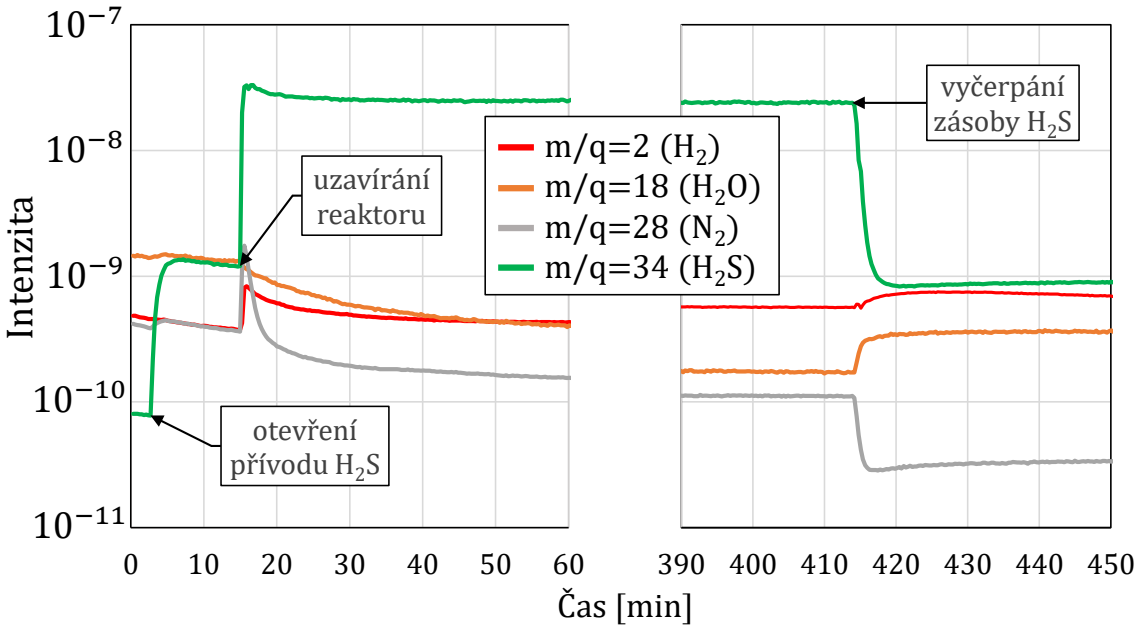


Obrázek 4.2: Snímek z BSE detektoru s porovnáním kontrastů vločky WS_2 a WSe_2. Ze dvou typických míst na každé vločce byly vyňaty a zvětšeny odpovídající části. Výrazný rozdíl v kontrastu mezi vločkami není. Světlejší části WSe_2 vločky jsou místa s větším množstvím monovrstev přes sebe. Snímek byl pořízen při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 3,2 nA.



Obrázek 4.3: Hmotnostní spektrum vybraných plynů v reaktoru získané při testování citlivosti spektrometru na připouštěný vodík. U křivky vodíku jsou popisky odpovídající jednotlivým událostem, které se v daném čase udály. Po šesti minutách byl otevřen přívod vodíku do reaktoru, což se projevilo zvýšením intenzity pro hodnotu odpovídající vodíku. Podobné zvýšení intenzity nastalo i při zavírání reaktoru. Reaktor nebyl na první pokus uspokojivě uzavřen, proto byl znovu otevřen, což se projevilo na znatelném propadu ve čtrnácté minutě. V sedmnácté minutě již byl reaktor uzavřen stabilně, hodnota intenzity se ustálila. Po dvacáté druhé minutě byl přívod vodíku uzavřen, což mělo za následek prudký propad intenzity pro hodnotu odpovídající vodíku. Zbylé dvě zde zobrazené křivky, které jsou tvořeny především příspěvky od vodní páry a dusíku, mají přesně opačnou tendenci než křivka vodíku.

vým událostem, které křivku ovlivnily. Nejprve byl otevřen přívod vodíku, což mělo okamžitou odezvu v podobě zvýšení měřené intenzity vodíku. Po ustálení na této nové hodnotě se začal zavírat reaktor. Jak již bylo zmíněno, ne vždy se uzavření povede na první pokus a pootevření reaktoru se projevilo poklesem intenzity H_2. Na druhý pokus se již úspěšně podařilo reaktor zavřít. Následně byl uzavřen přívod vodíku, a proto intenzita vodíku velmi prudce klesla. Naopak intenzity vodní páry a dusíku v tento moment mírně vystoupaly. To je způsobeno větší pravděpodobností ionizace molekul H_2O a N_2 při absenci vodíku. Sken jednoho spektra trvá spektrometru necelých 18 vteřin a časové zpoždění způsobené cestou plynu z reaktoru do spektrometru tak nemá podstatný vliv.



Obrázek 4.4: Hmotnostní spektrum vybraných plynů v reaktoru získané při experimentu se sulfanem. U křivky sulfanu jsou popisky odpovídající jednotlivým událostem, které se v daném čase udály.

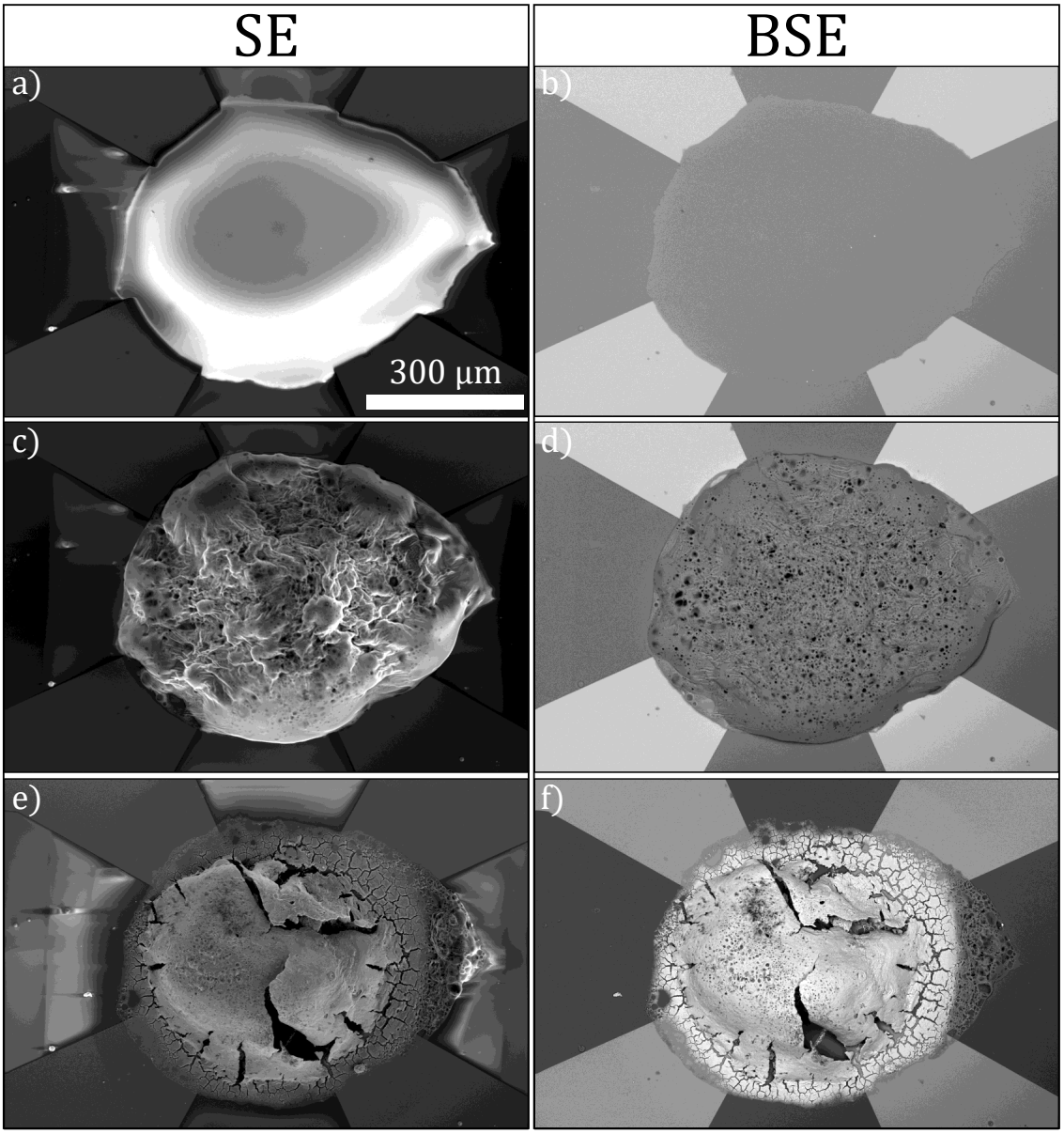
Podobně byla testována i odezva na sulfan. Graf na obrázku 4.4 znázorňuje průběh testu, který měl za úkol zjistit, jak dlouho vydrží zásoba sulfanu v plynovém potrubí při uzavřené lahvi se sulfanem při jeho konstantním průtoku do reaktoru. Je zde kvůli názornosti jen první a poslední hodina tohoto měření. Po třech minutách byl otevřen přívod sulfanu, což se samozřejmě projevilo zvýšením intenzity jemu odpovídající. Po ustálení se začalo se zavíráním reaktoru, což bylo opět provázeno zvýšením intenzity. Kromě intenzity odpovídající sulfanu se zvýšily i intenzity odpovídající vodíku a dusíku, které jsou v potrubí přítomné. Vodní pára se do komory dostává především

při jejím otevírání, postupně se její množství ustálilo. Po vyčerpání zásoby sulfanu se zvýšila citlivost na vodík i na vodní páru podobně jako tomu bylo při uzavření přívodu vodíku na obrázku 4.3. Intenzita dusíku, který je připouštěn spolu se sulfanem, se snižuje spolu s intenzitou sulfanu. Pro další experimenty je zjevné, že je nejprve potřeba potrubí propláchnout a zbavit se tak reziduálních plynů v potrubí a v reaktoru samotném.

Po těchto uspokojivých měřeních bylo potřeba vyzkoušet citlivost hmotnostního spektrometru na menší objemy plynu, které by vznikaly přímo na ohřívacím čipu. Nejprve bylo navrženo zahřátí kousku fosfidu gallitého GaP, který se tepelně rozkládá na kovové gallium a plynný fosfor. Ten by mělo být možné detekovat pomocí hmotnostního spektrometru. První pokus proběhl jen s malými částečkami GaP, které byly na ohřívací čip naneseny pomocí pipety spolu s malým množstvím isopropylalkoholu, ve kterém byly uchovány. Ohřívacím čipem v reaktoru byla následně prudce zvýšena teplota až na 900 °C. I přes to, že objem GaP se rapidně snížil, výsledné spektrum neobsahovalo ani náznak zvýšení intenzit, které by odpovídaly atomárnímu fosforu P nebo jeho molekulám P_2 a P_3. Pro fosfor typická molekula P_4 nemohla být detekována, protože je její molární hmotnost 124 g/mol, přičemž používaný hmotnostní spektrometr má rozsah pouze do hmotnosti 100 g/mol. Protože zahřátého GaP bylo poměrně málo, vyzkoušeli jsme totéž s větším množstvím. Pro druhý pokus proto připravila Ing. Kristýna Bukvišová pomocí iontového svazku kvádr GaP o rozměrech cca $25\times20\times10$ µm^3 a ten připojila na ohřívací čip. Znovu byla prudce zvýšena teplota GaP, objektivně došlo k odpaření fosforu, ale ani takto velký objem nebyl dostatečný.

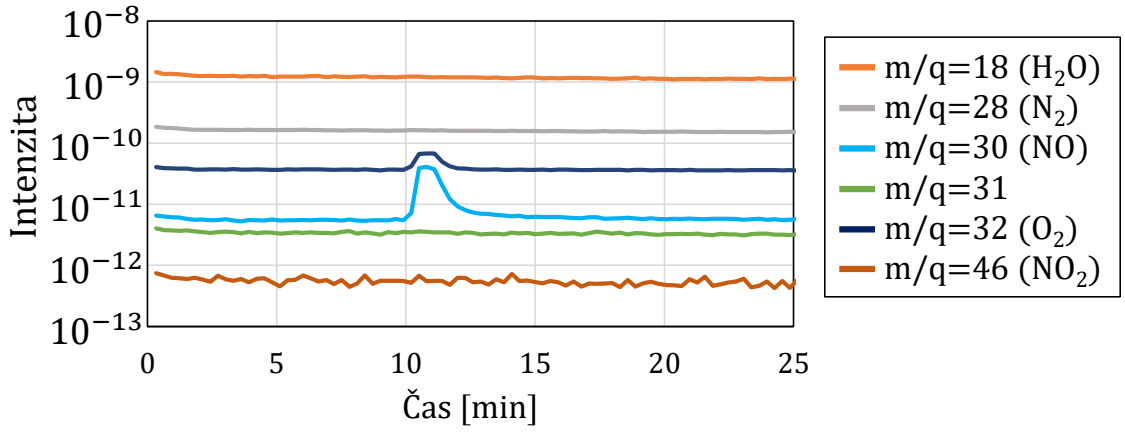
Druhý materiál, který byl použit za stejným účelem, byl hexahydrát dusičnanu nikelnatého, který je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, tedy například v isopropylalkoholu. Díky tomu bylo snadné nanést na ohřívací čip dostatek tohoto materiálu, protože stačilo kápnout roztok na střed čipu a nechat isopropylalkohol, aby se vypařil. Výsledná ztuhlá kapka je vidět na obrázku 4.5a) a b). Po umístění ohřívacího čipu do komory mikroskopu, po jejím zčerpání a po dosažení teploty 100 °C začala z krystalové mřížky hexahydrátu unikat voda, což způsobilo deformaci kapky (obrázek 4.5c) a d).

Graf hmotnostního spektra plynů, které bylo během tohoto experimentu měřeno, je na obrázku 4.6. Po deseti minutách od začátku měření byl reaktor uzavřen a ohří-



Obrázek 4.5: Snímky z SE (vlevo) i BSE (vpravo) detektoru zaznamenávající tři fáze procesu degradace hexahydrátu dusičnanu nikelnatého umístěného přes ohřívací ploténku čipu. a), b) Nedegradovaný materiál ihned po vložení do komory mikroskopu. c), d) Degradace materiálu způsobená vyvázáním vody z krystalové struktury dusičnanu, což bylo způsobeno nízkým tlakem a ohřátím materiálu na 100 °C. Následovalo uzavření reaktoru a rychlé zvýšení teploty ohřívacího čipu až na 1000 °C, během kterého se materiál rozložil mimo jiné na kyslík O_2 a oxid dusnatý NO, jak ukazuje graf na obrázku 4.6. e), f) Stav po otevření reaktoru. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

vací čip zvýšil teplotu materiálu až na 1000 °C. V naměřeném spektru jsou v tomto čase jediné dvě změny. První, na logaritmickém měřítku výraznější změna je zvýšení intenzity pro hmotnost 30 g/mol, která odpovídá oxidu dusnatému NO. Druhá, řádově stejná změna je pro hmotnost 32 g/mol, která odpovídá kyslíku O_2. Obě tyto molekuly jsou možným produktem tepelného rozpadu dusičnanu nikelnatého. Dalším možným produktem je například oxid dusičitý NO_2, jemuž odpovídající hmotnost 46 g/mol se po celou dobu drží na velmi nízkých hodnotách a je, nepočítáme-li vysoký šum, po celou dobu konstantní. Potvrdil se tak předpoklad možnosti měření produktů reakce pomocí hmotnostního spektrometru, nicméně jen u opravdu velmi prudké reakce ve velkém objemu. Nízká citlivost spektrometru může být mimo jiné způsobena velkou délkou vlnovce, který propojuje reaktor a samotný spektrometr, protože plyny musí skrze vlnovec urazit velkou vzdálenost, a objem vlnovce tak může zapříčinit značné snížení koncentrace produktů reakce.



Obrázek 4.6: Hmotnostní spektrum plynů v reaktoru získané při prudkém zahřátí ze 100 °C na 1000 °C (v čase 10 min) velkého množství hexahydrátu dusičnanu nikelnatého. Ten se rozložil na oxid dusnatý NO a kyslík O_2, jimž odpovídající křivky zaznamenávají lehké zvýšení intenzity. Pro další možný produkt tepelné dekompozice – oxid dusičitý NO_2 – není zaznamenáno žádné zvýšení intenzity. Stejně tak zůstává beze změny vodní pára H_2O, která se z krystalové struktury postupně vyvázala už po snížení tlaku v komoře mikroskopu po vložení vzorku. SEM snímky degradace dusičnanu jsou zaznamenány na obrázku 4.5.

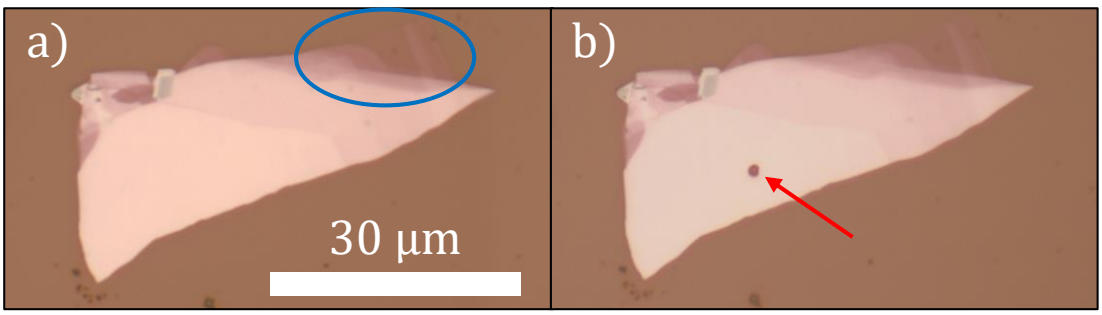
Po otevření reaktoru bylo možné zachytit celkový stav materiálu po prudkém ohřevu (obrázek 4.5e), f). Kromě zřetelně popraskané slupky původní kapky zde stojí za to zmínit výraznou změnu kontrastu na obrázku 4.5f), která je způsobena velkou koncentrací atomů niklu, které zvýšily signál zpětně odražených elektronů.

4.2 Analýza 2D dichalkogenidů přechodných kovů

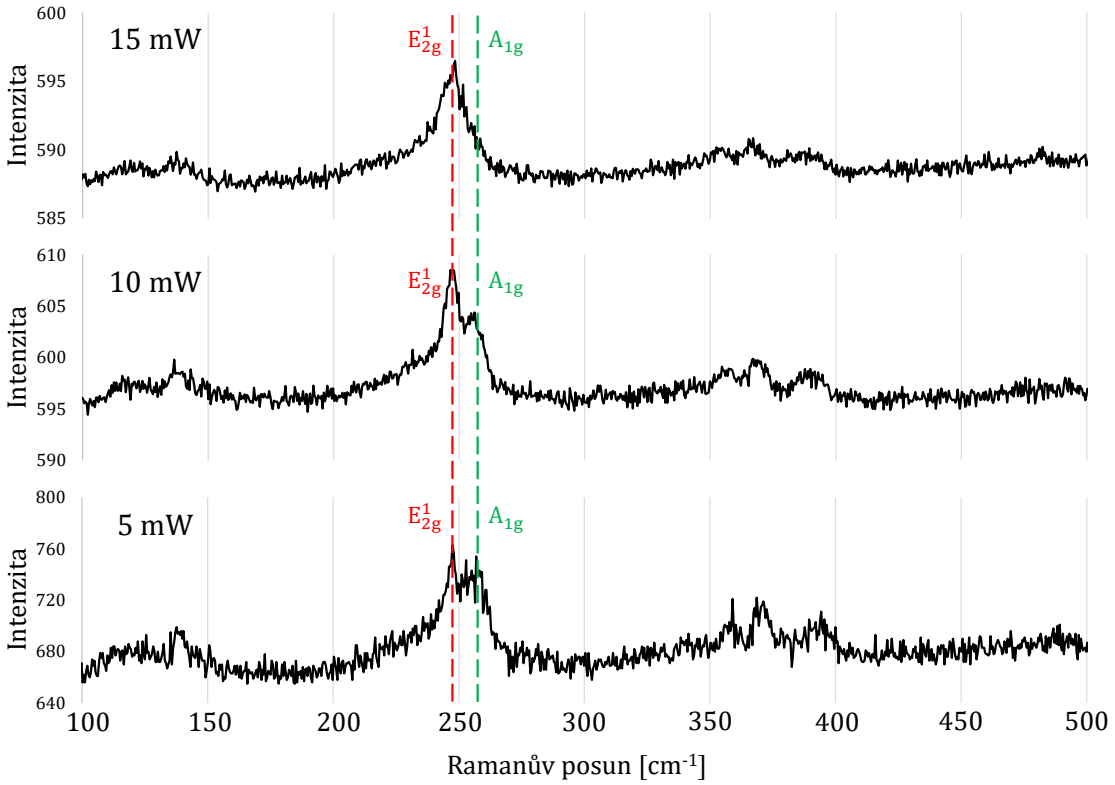
Materiál, od kterého očekáváme, že reakcí změní své vlastnosti, je potřeba podrobně zanalyzovat, aby bylo možné změny popsat. Pro selenid wolframičitý se pro tyto účely hodí analytické techniky rozebírané v podkapitole 2.2.

Pokaždé, když byl proveden přesný přenos na ohřívací čip tak, jak bylo popsáno v podkapitole 3.1.2, byl tento čip optickým mikroskopem vyfocen a zároveň bylo změřeno Ramanovo spektrum přeneseného materiálu pomocí laseru s vlnovou délkou 532 nm. Přenesené vločky lze ovšem snadno excitačním laserem propálit, jak je vidět na obrázku 4.7, a proto byl hledán kompromis mezi úplně slabým signálem na jedné straně a zničenou vločkou na straně druhé. Srovnání tří spekter pro tři různé hodnoty výkonu laseru je na obrázku 4.8. Protože k rozlišení různých dichalkogenidů wolframu nám stačí znát pouze polohu maxima v oblasti zhruba od 100 cm^{-1} do 500 cm^{-1}, byla zvolena typická hodnota výkonu laseru na 5 mW. Pro výkon 15 mW vždy došlo k viditelnému poškození materiálu, což mělo za následek i vymizení maxima odpovídajícího vibračnímu módu A_{1g}. Výkon 10 mW také nebyl bezpečný, přestože viditelně materiál nepoškodil pokaždé. Pro maximalizaci signálu byla délka měření jednoho spektra nastavena na 25 sekund, což je v ovládacím softwaru maximální nastavitelná hodnota pro skenování, které bylo několikrát použito k automatickému změření různých částí vloček. Většinou šlo o skeny čtvercové plochy o rozměrech cca 25×25 μm^2, přičemž bylo skenováno 25×25 bodů.

Právě pomocí skenování byla proměřena část vločky, která je na obrázku 4.9. Vpravo je možné vidět dorůžova zabarvenou mnohovrstvou část vločky. Vlevo od ní



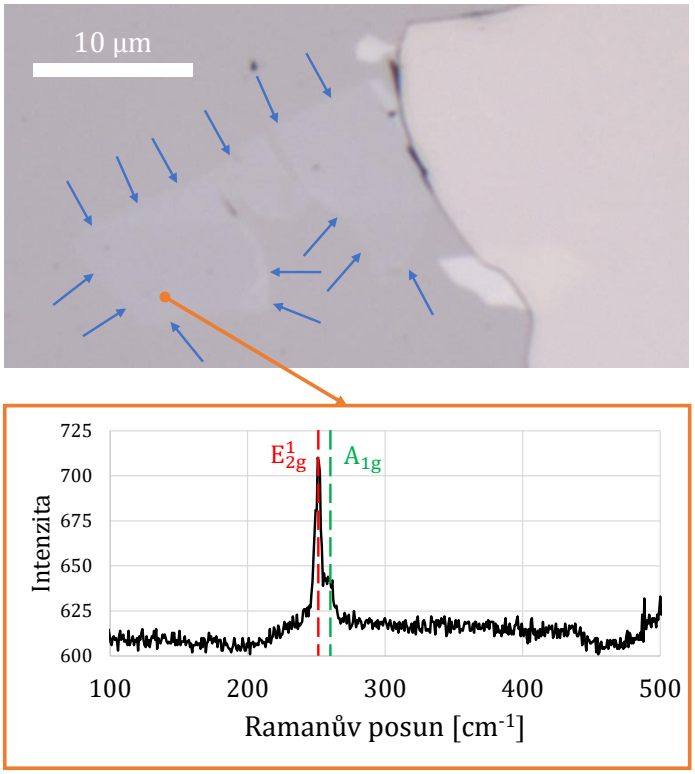
Obrázek 4.7: Snímky vločky WSe_2 a) před měřením a b) po měření laserem s příliš velkým výkonem. Spálená část je označena šipkou. V modré elipse je potom část vločky s nízkým počtem monovrstev.



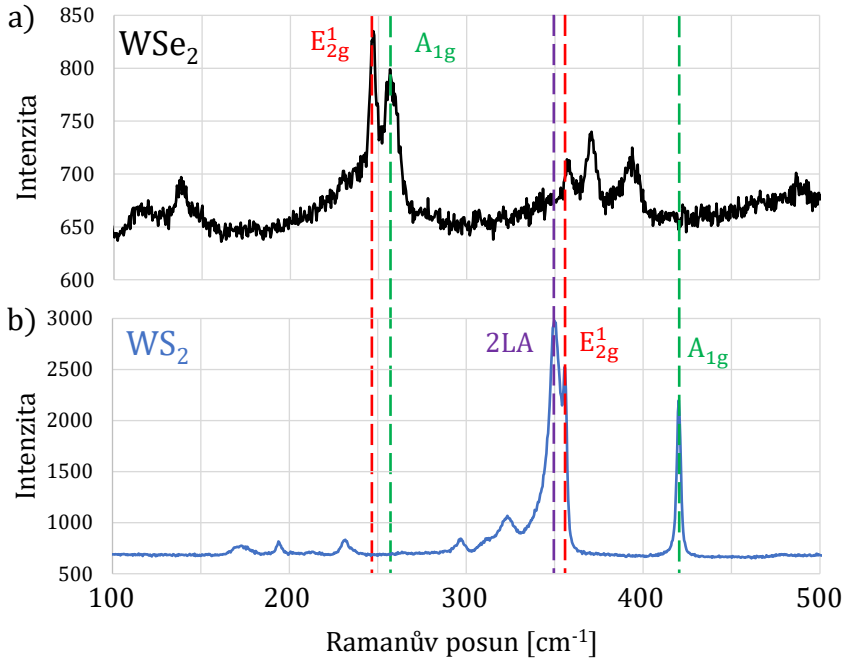
Obrázek 4.8: Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených při třech různých výkonech excitačního laseru – 5, 10 a 15 mW. Ve spektrech je červenou přerušovanou úsečkou naznačen posun odpovídající vibračnímu módu E^1_{2g} a zelenou přerušovanou úsečkou posun odpovídající vibračnímu módu A_{1g}. U nejvyššího výkonu chybí pík A_{1g}. Trojice maxim v intervalu 350 – 400 cm^{-1} odpovídá různým vibračním módům druhého řádu, která jsou výrazná v objemovém materiálu a chybí ve spektru jediné monovrstvy na obrázku 4.9. Spektra pro výkon 15 mW a 10 mW byla pořízena pomocí zprůměrování třiceti jednosekundových akvizic, poslední pro výkon 5 mW bylo pořízeno pomocí jedné 25s akvizice, což lehce ovlivnilo hodnoty intenzity.

je potom modrými šipkami označená oblast, kde je jen jedna monovrstva. V této oblasti, zhruba v místě označeném šipkou, bylo naměřeno Ramanovo spektrum, ve kterém chybí některá maxima, která jsou přítomna jen v případě většího množství monovrstev. Konkrétně jde především o absenci maxima na hodnotě Ramanova posunu 310 cm^{-1} a trojice píků v intervalu 350 – 400 cm^{-1}, které byly na obrázku 4.8 zřetelné. Na základě toho můžeme potvrdit i přenesení pouze jedné monovrstvy. Protože se ale výrazně častěji než monovrstvy přenesly celé velké vločky, byly další experimenty prováděny na nich.

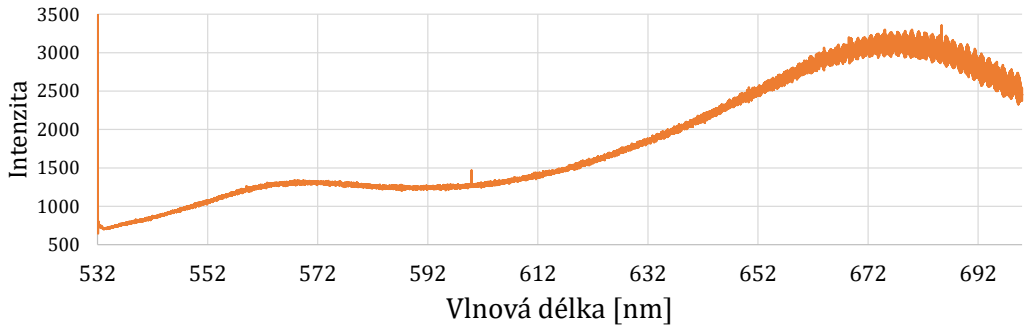
Pro potvrzení toho, že jsme schopni pomocí Ramanovy spektroskopie rozlišit různé dichalkogenidy wolframu, byla změřena i naexfoliovaná vločka sulfidu wolframičitého WS_2. Srovnání spekter je na obrázku 4.10, kde jsou barevně označeny jednotlivé vib-



Obrázek 4.9: Snímek části vločky WSe_2 s monovrstvou, na které bylo naměřeno Ramanovo spektrum, podle kterého byla monovrstva rozpoznána. Monovrstva, která je ohraničená modrými šipkami, byla přesena pomocí přesného přenosu spolu s velkou vločkou, jejíž část je na pravé straně obrázku.



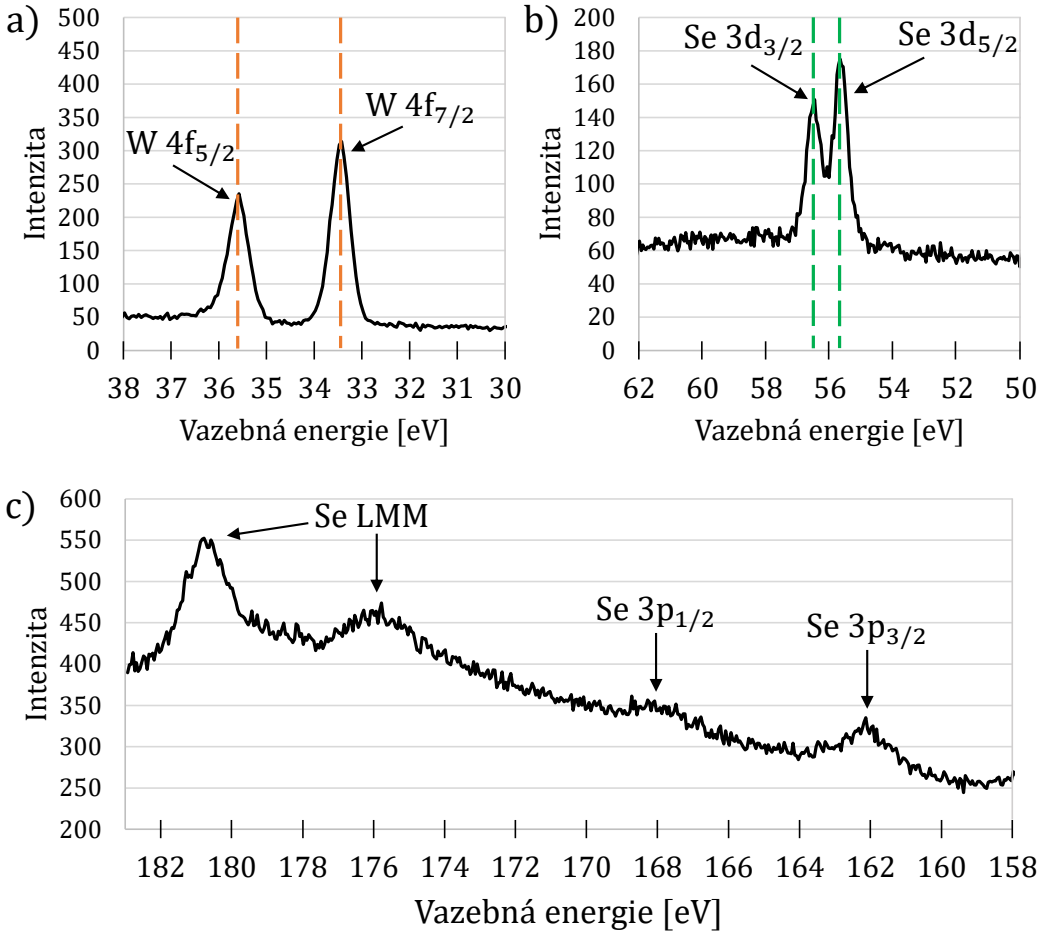
Obrázek 4.10: Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených na naexfoliovaných vločkách a) WSe_2 černě a b) WS_2 modře. Znovu jsou barevnými přerušovanými čarami označeny hodnoty posunu odpovídající vibračním módům E^1_{2g} (červeně), A_{1g} (zeleně) a 2LA (fialově). WS_2 má výrazně vyšší intenzitu maxim.



Obrázek 4.11: Optická odezva samotného ohřívacího čipu na laser s vlnovou délkou 532 nm. Tato fotoluminiscence může být v pozadí dalších měření.

rační módy, jejichž poloha dobře odpovídá hodnotám z literatury. Spektra byla naměřena se stejným výkonem budícího svazku i délkou akvizice, intenzita spektra selenidu je ale podstatně nižší.

Kromě typických hodnot Ramanova posunu je možné u dichalkogenidů přechodných kovů měřit i polohu maxima fotoluminiscence, která ale, jak již bylo řečeno v kapitole 2.2, závisí mimo jiné na počtu monovrstev. V rámci jedné vločky se tak může spektrum fotoluminiscence měnit, jak se mění i počty monovrstev. Navíc se na fotoluminiscenci částečně podílel i samotný ohřívací čip, jehož optická odezva je na obrázku 4.11. Protože měla analýza za cíl sledovat případné změny ve složení materiálu, nebyla dále fotoluminiscence měřena. Naopak o prvkovém složení může lecos vypovědět rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS. Aby bylo možné změřit spektrum XPS na nějaké vločce přenesené na čip, musela být tato vločka poměrně velká. I pro největší přenesenou vločku (obrázek 3.5c) trvalo dobře nastavené měření s uspokojivou kvalitou kolem pěti hodin, protože intenzita jinak nebyla dostatečná. Navíc se vzorek i přes maximální snahu o uzemnění nabíjel, a proto musel být při měření použit neutralizátor a následně spektrum posunout podle referenčního píku uhlíku C 1s, jehož poloha se pro vzorky vystavené atmosferickým podmínkám normuje na vazebnou energii 285 eV. Tímto způsobem tedy byly změřeny oblasti vazebné energie, ve kterých leží orbitaly wolframu W 4f (30 – 38 eV) a selenu Se 3d (50 – 62 eV), které jsou na obrázku 4.12a) a b). Navíc k těmto dvěma byla přidána i oblast mezi 158 a 183 eV (obrázek 4.12c), ve které leží 3p orbital selenu a 2p orbital síry, abychom mohli výskyt síry po reakci potvrdit i touto metodou. Rozdělení dubletu W 4f je asi 2,15 eV, což odpovídá literatuře, nicméně je celé spektrum lehce posunuto oproti hodnotám v literatuře doleva, což může být důsledek měření s neutralizátorem.



Obrázek 4.12: Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2, která byla přenesena na ohřívací čip (obrázek 3.5c). V každé oblasti jsou označeny maxima intenzity, tedy pro a) orbital W 4f, pro b) orbital Se 3d a pro c) kromě orbitalu Se 3p ještě maxima odpovídající LMM Augerovým elektronům selenu [66]. Poloha obou zde naměřených píků dubletu W 4f je označena oranžovými přerušovanými čarami stejně, jako na později naměřených spektrech na obrázcích 4.20, 4.26 a 4.30. Podobně je označena poloha dubletu Se 3d zelenou. Měřeno s neutralizátorem a posunuto podle referenčního píku C 1s.

Byla tedy provedena detailní analýza materiálu WSe_2, který máme v plánu podrobit reakcím s cílem jeho změny. Primárně bude k analýze změn používána Ramanova spektrometrie a pouze pro lepší pochopení proběhlých reakcí bude využita i metoda XPS. Zde je potřeba poznamenat, že pro analýzu je vždy nutné vystavit ohřívací čip s materiálem atmosféře, což může mít za následek další změny.

4.3 Výměna chalkogenidů

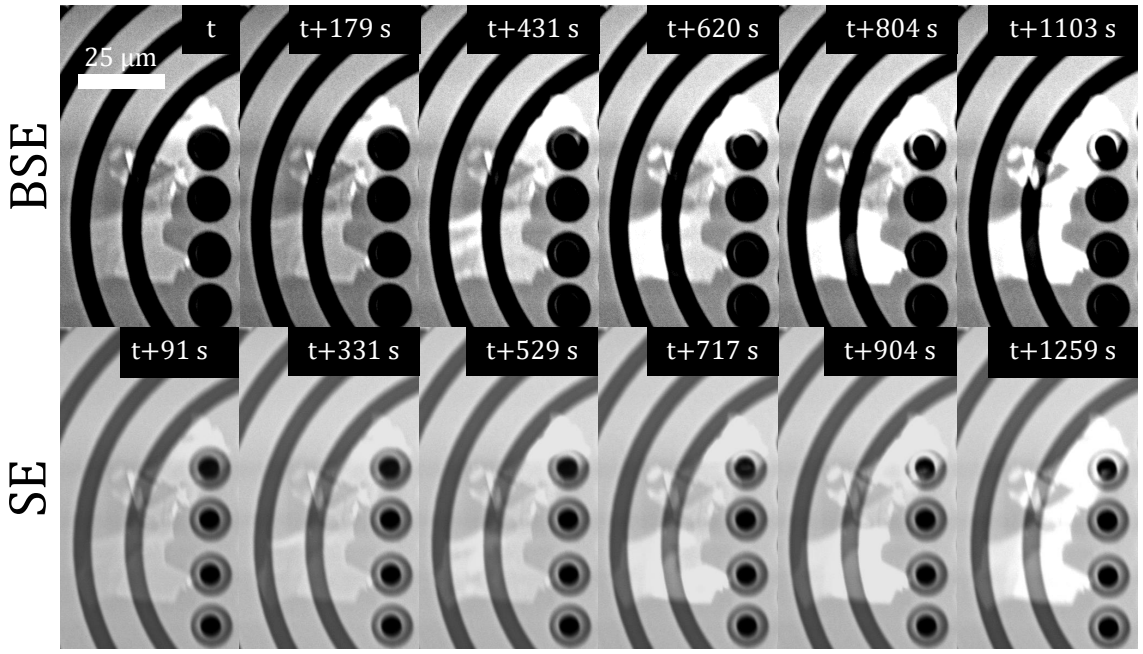
Příprava hlavní části experimentů probíhala následovně. Ohřívací čip s vločkou WSe_2 byl vložen do spodní části reaktoru a zespodu upevněn šroubem. Zároveň jsme se pře-

svědčili o tom, že kontakty čipu doléhají na ovládací kontakty reaktoru. Ten mohl být následně vložen do držáku na stolku mikroskopu a znovu byly zkontrolovány kontakty, tentokrát mezi reaktorem a držákem, potažmo zdrojem napětí, který čip ovládá. Poté již mohla být komora mikroskopu vyčerpána, tudíž mohlo začít rastrování elektronovým svazkem. Na ohřívací ploténce byla nalezena vločka materiálu a mohlo proběhnout i měření EDS detektorem. Následně bylo zvykem ohřát čip na 100 °C a otevřít přívod vodíku. Pomocí poměru mezi výkonem čipu ve vakuu a výkonem čipu ve vodíkové atmosféře je totiž možné odhadnout tlak v reaktoru. Čím vyšší je tlak, tím větší počet molekul plynu dopadá na ohřívací čip a tím více tepla s sebou odnáší. Čip se tuto ztrátu, která se projeví poklesem teploty, respektive poklesem odporu, snaží pomocí zpětné vazby doplnit zvýšením výkonu. Po zapsání výkonu čipu při teplotě 100 °C bylo vsunuto víko reaktoru, ten byl uzavřen a poloha i rotace držáku byla zvolena tak, aby byl výkon na ohřívacím čipu co nejvyšší, což by odpovídalo nejlepšímu těsnění reaktoru a tím i nejvyššímu tlaku. V rámci zde prováděných pokusů to byly až vyšší desítky pascalů. Zároveň musela být vločka materiálu umístěna v zorném poli, které bylo víkem značně omezeno, tedy musela být v prostoru pod prostředním okénkem ve víku. Uzavírání reaktoru tak obvykle probíhalo opakovaně, aby se dosáhlo ideální kombinace. Pokud se podařilo takto nastavit experimentální zařízení, bylo možné začít experimenty samotné.

4.3.1 Teplotní odolnost WSe_2

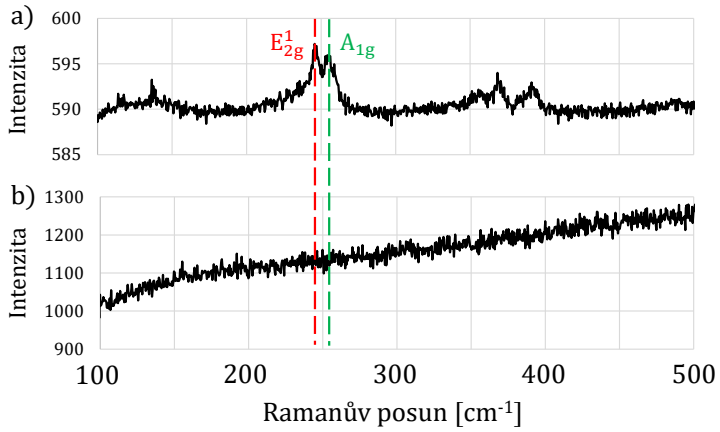
První série experimentů měla za cíl otestovat teplotní odolnost materiálu WSe_2 v různých podmínkách, tedy ve vakuu, poté ve vodíku a nakonec v sulfanu. Proto byl nejprve materiál zahříván bez připouštění jakéhokoli plynu, tlak v reaktoru byl tím pádem v řádu 10^{-4} Pa. Při ohřevu byl plyn vycházející z reaktoru analyzován hmotnostním spektrometrem, ale ve spektru nebyla patrná žádná změna. Postupně bylo posouváno maximum teploty, na které byl materiál držen po dobu jedné hodiny. Viditelné změny se však pro teploty do 900 °C neobjevily, stejně tak následná analýza Ramanovou spektroskopií neobjevila zásadní změny ve spektru. Posléze bylo dosaženo teploty 1000 °C. Zhruba po pěti minutách po dosažení této teploty byl pořízen první snímek na obrázku 4.13 označený časovou značkou t. Následnou změnu v kontrastu se podařilo zachytit oběma detektory, tedy znatelně se zvýšil jas vločky, přičemž celá změna trvala

přibližně dvacet minut. Po dokončení experimentu byl opět změřen Ramanův posun. Obrázek 4.14 ukazuje porovnání spekter naměřených na této vločce hned po přenosu na čip a po zahřátí na 1000 °C ve vakuu. Je zde patrná jednoznačná změna, a sice vymizení všech maxim typických pro selenid wolframičitý. Ani mimo interval 100 – 500 cm^{-1} žádný pík objeven nebyl, jen fotoluminiscence, jejíž náběh je ostatně vidět už na obrázku 4.14b) a která odpovídá pozadí čipu (obrázek 4.11).

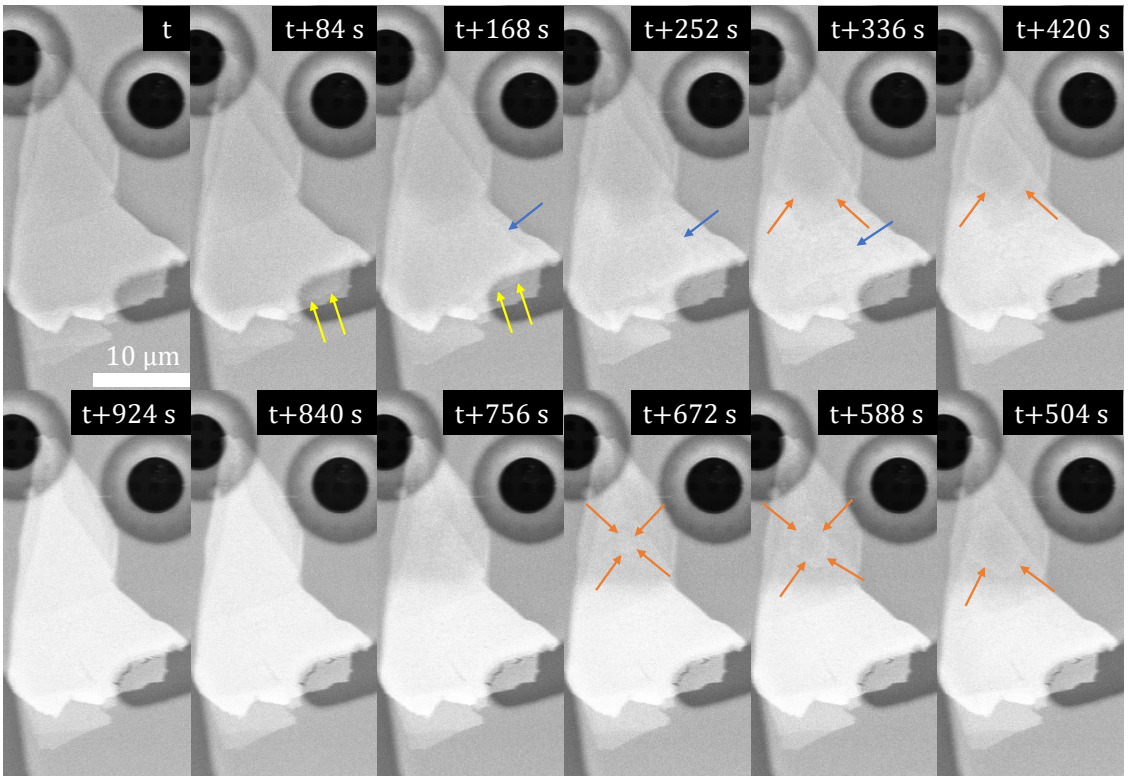


Obrázek 4.13: Sekvence snímků z BSE (nahoře) a SE (dole) detektoru zachycující vločku WSe_2 v různých časech. První snímek je zachycen asi pět minut po dosažení teploty 1000 °C. Postupem času má vločka vyšší a vyšší jas, což je patrné na obou detektorech. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

Druhá série experimentů byla velmi podobná té první. Znovu byl ohříván čip na různé teploty, v tomto případě byl ale reaktor napuštěn vodíkem na tlak cca 10 Pa. Velmi podobný je i výsledek. Na obrázku 4.15 je sekvence snímků zachycených při teplotě 1000 °C, tedy první, který je označen časovou značkou t, je pořízen zhruba dvě minuty po dosažení této teploty. Poslední zde ukázaný snímek s časovou značkou t+924 s je pro snazší porovnání umístěn pod první snímek. Je zřetelně vidět výrazná změna jasu vločky. Na některých dalších snímcích jsou barevnými šipkami označeny hrany, které značí místa probíhajících změn v materiálu. Celá změna trvala v tomto případě o něco kratší dobu, tedy asi patnáct minut, což je pravděpodobně způsobeno i tím, že tato vločka byla o něco menší. Výsledek následného měření Ramanova posunu



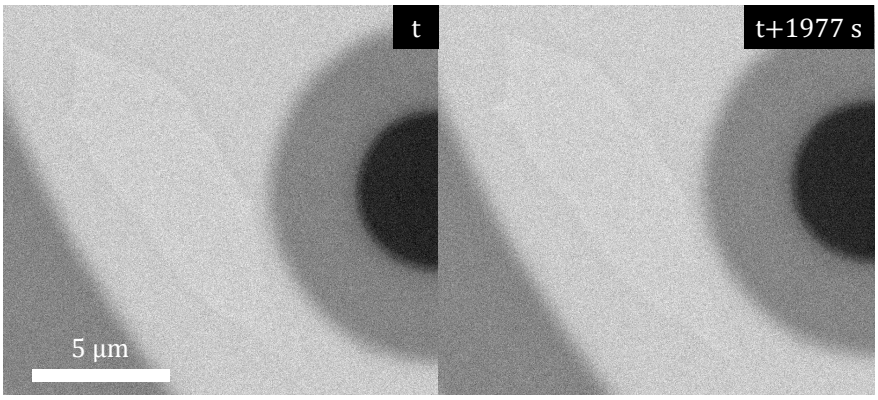
Obrázek 4.14: Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených a) pro naexfoliovanou vločku přenesenou na čip a b) pro tuto vločku po zahřátí na teplotu 1000 °C za tlaku cca 10^{-4} Pa. a) Typické spektrum pro materiál WSe_2, b) spektrum bez charakteristických píků, pouze šum s postupně rostoucí tendencí kvůli fotoluminiscenci pozadí čipu, která je na obrázku 4.11.



Obrázek 4.15: Sekvence snímků z SE detektoru zachycující vločku WSe_2 o teplotě 1000 °C za přítomnosti vodíku v reaktoru (tlak cca 10 Pa) v různých časových okamžicích, přičemž první snímek je zachycen dvě minuty po dosažení této teploty. Doba akvizice jednoho snímku je 84 sekund a rastrování probíhalo zleva doprava. Barevné šipky ukazují na postupující hrany kontrastu, konkrétně modré a oranžové šipky ukazují na dvě různé postupující hrany a žluté šipky na posupující hranu v části vločky, která je mezi kontakty ohřívacího čipu a ve které se následně objeví trhlina. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 0,8 nA.

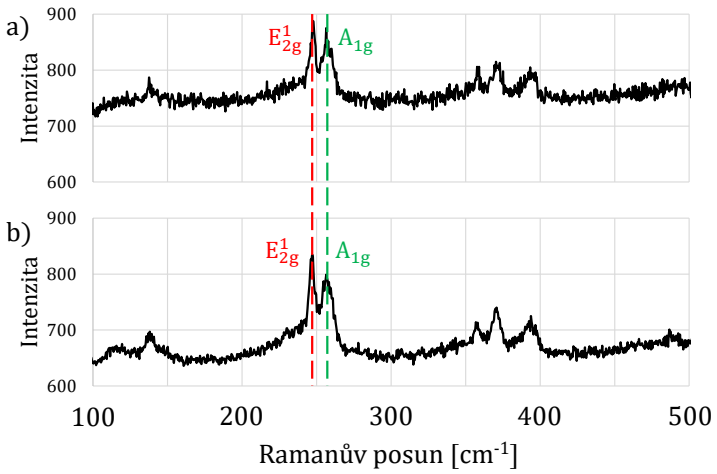
dopadl totožně jako na obrázku 4.14b), tedy bez charakteristických píků pro WSe_2.

Třetí série se zaměřila místo vodíku na sulfan. Byl tedy znovu ohříván selenid wolframičitý, tentokrát však za současného připouštění sulfanu do komory. Na 800 ani 900 °C se s materiálem opět nic znatelného nestalo. Podle výše uvedených výsledků ohřívání ve vakuu a ve vodíku by se ale dalo očekávat, že na 1000 °C projde materiál znovu změnou. Nestalo se tak však ani při prodloužení ohřevu a zvýšení teploty až na 1100 °C. Kontrast vločky se ani v jednom z detektorů nijak nezměnil (obrázek 4.16) a především následně naměřené Ramanovo spektrum (obrázek 4.17) nevykazuje jakoukoli změnu. Dá se tedy předpokládat, že sulfan chrání materiál před výše pozorovanými změnami a s materiálem přímo nereaguje, tedy není pravda, že by byl selen nahrazen sírou, jak by se dalo očekávat.

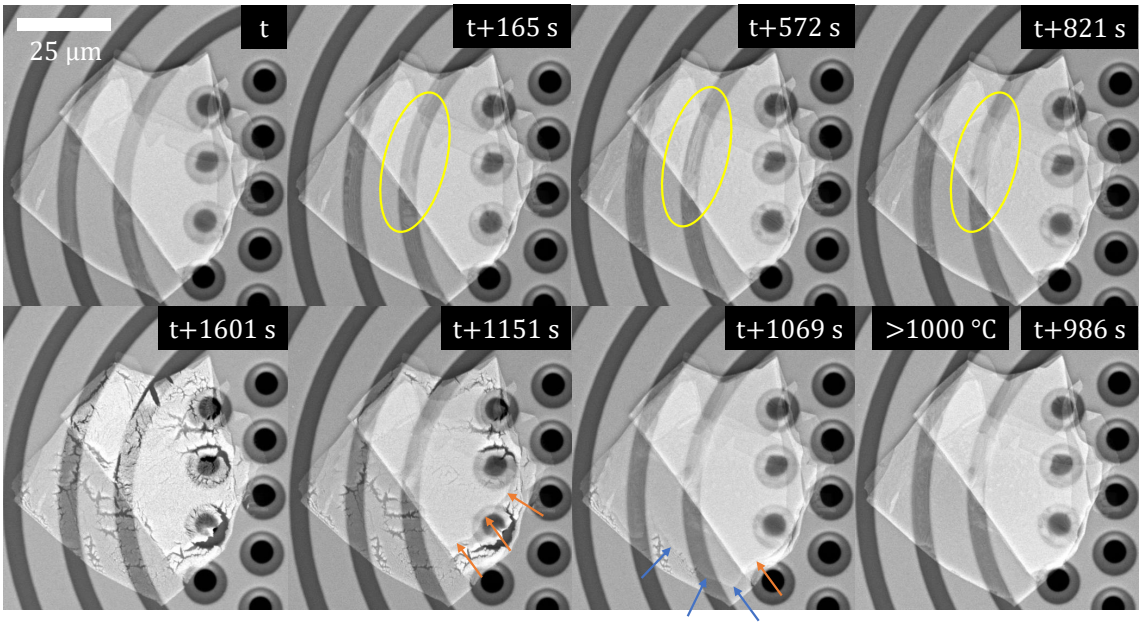


Obrázek 4.16: Dva snímky z BSE detektoru zachycující vločku WSe_2 zahřátou na 1100 °C za přítomnosti sulfanu ve dvou různých časech. Nejsou vidět jakékoli změny v kontrastu ani trhliny. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

Abychom lépe pochopili, jaké změny v materiálu při zahřátí ve vakuu a vodíku probíhají, byla těmto podmínkám vystavena vločka, která byla dostatečně velká pro měření XPS (obrázek 4.12). Sekvence snímků, které zachycují vločku WSe_2 při ohřevu až na 1100 °C, je na obrázku 4.18. V čase t začala teplota stoupat ze 100 °C na 1100 °C rychlostí 1 °C/s. Ohřívání čipu i vločky mělo za následek drobné změny v místech, kde vločka leží nad mezerou mezi kontakty ohřívacího čipu. Nejpatrnější změny jsou v místě označeném žlutou elipsou. Na snímku pořízeném v čase t+986 s již byla teplota na 1000 °C. Na dalším snímku se již objevily hrany, které značí místa probíhajících změn v materiálu. Modré šipky ukazují na hranu ve spodní části vločky, oranžové potom na hranu ve střední, o něco vyšší části vločky. Její další pohyb se nepodařilo zachytit

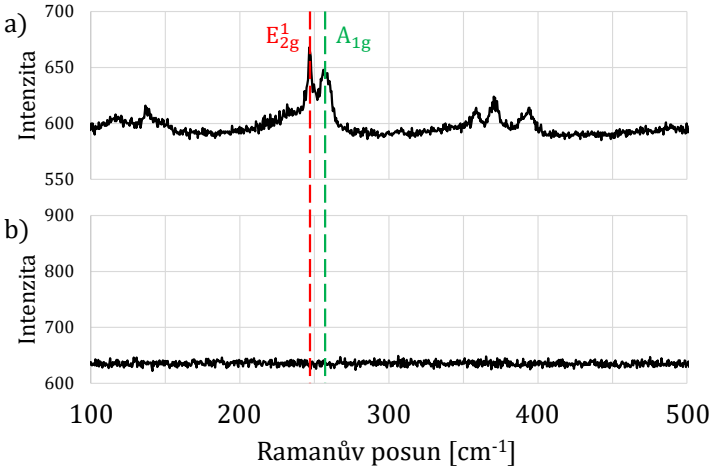


Obrázek 4.17: Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených a) pro naexfoliovanou vločku přenesenou na čip a b) pro tuto vločku po zahřátí na teplotu 1100 °C za přítomnosti sulfanu. Obě spektra jsou typická pro selenid wolframičitý.



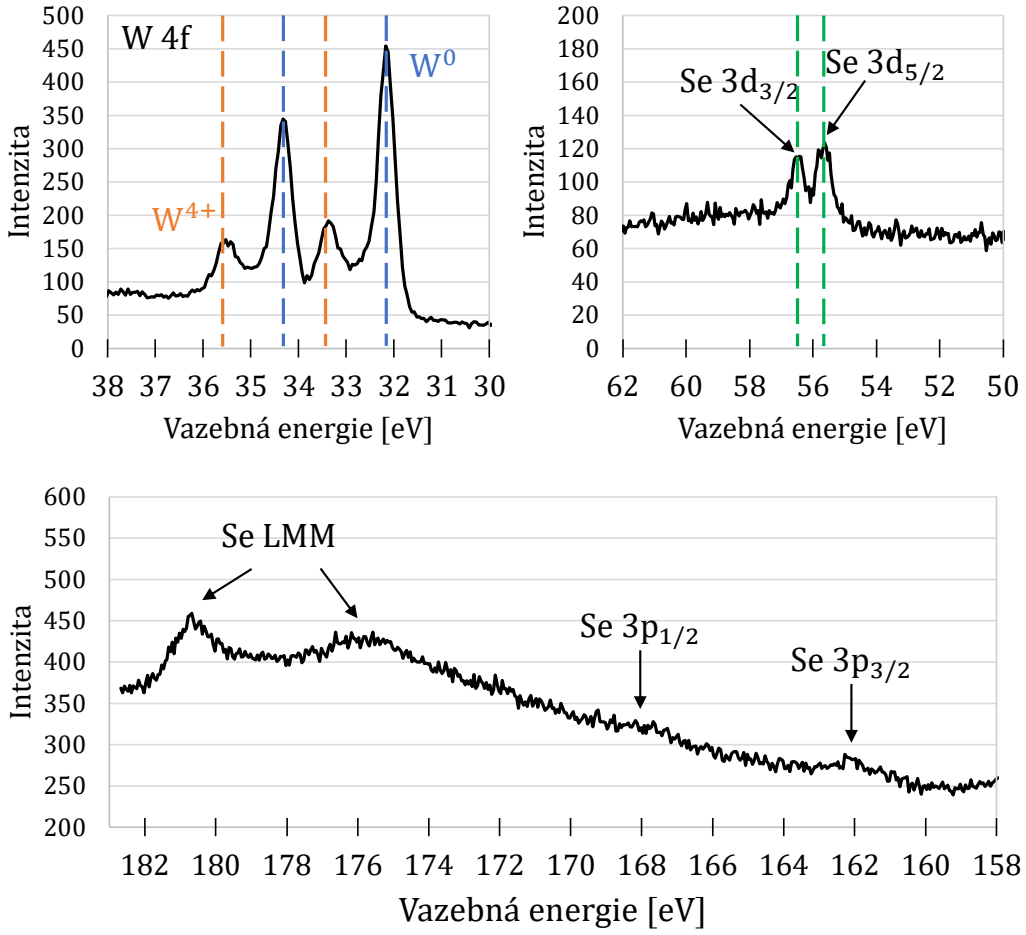
Obrázek 4.18: Sekvence snímků z SE detektoru zachycující vločku WSe_2 v různých časech a při různých teplotách za tlaku cca 10^{-4} Pa. V čase t začalo ohřívání čipu rychlostí 1 °C/s ze 100 °C na 1100 °C. Se stoupající teplotou jsou vidět drobné změny v místech označených žlutou elipsou. V čase t+986 s tak již teplota dosáhla přes 1000 °C a na dalších snímcích jsou vidět hrany postupujících změn v materiálu (zde označeno modrými šipkami ve spodní části a oranžovými šipkami ve střední části vločky). Mezi časy t+1151 s a t+1601 s se žel nepodařilo pořídit vyhovující snímek vločky, protože obraz nebyl pro rastrování dostatečně stabilní. Na posledním snímku je již vidět konečný stav, zde je vločka s lehce vyšším jasem a především s velkým množstvím trhlin. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

z důvodu nestability obrazu mikroskopu, a proto je na dalším snímku už konečný stav. Vločka zde má vyšší jas a především velké množství trhlin.



Obrázek 4.19: Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených a) pro velkou vločku přenesenou na čip a b) pro tuto vločku po zahřátí na teplotu 1100 °C za tlaku cca 10^{-4} Pa. a) Typické spektrum pro materiál WSe_2, b) pouze šum.

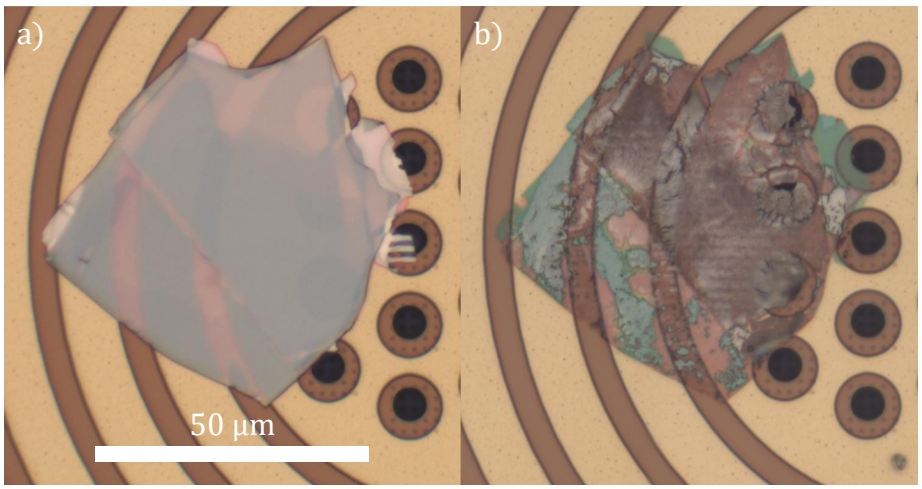
Výsledky analýzy Ramanovou spektroskopií (obrázek 4.19b) znovu ukazují, že typické píky ve spektru vymizely. To, že se zde neprojevuje fotoluminiscence pozadí, se dá přisoudit tloušťce této vločky. Zajímavější je ale spektrum naměřené pomocí XPS (obrázek 4.20). Všechny maxima příslušející selenu mají oproti předchozímu měření menší intenzitu. To jasně poukazuje na to, že došlo k úbytku selenu. Především se ale rozdvojila maxima odpovídající orbitalu W 4f. V grafu jsou oranžovými čarami naznačeny polohy původně naměřených hodnot, na kterých jsou i zde přítomna maxima, ačkoli mají nižší intenzitu. To jsou tedy píky odpovídající hodnotám wolframu v oxidačním stavu W^{4+} pro selenid. Druhá dvě maxima, jejichž poloha je označena modře, by se nejspíš dala přiřadit kovovému wolframu, určitě to ale nejsou maxima oxidačního stavu W^{6+}, jak bylo původně očekáváno, protože ta by byla posunuta naopak na vyšší hodnoty vazebné energie [67–69]. Přítomnost oxidu wolframového WO_3 tak můžeme vyloučit i z toho důvodu, že WO_3 má typické spektrum Ramanova rozptylu s maximem mimo jiné na hodnotě 270 cm^{-1} [69]. WSe_2 se tedy za vysoké teploty a za přítomnosti vodíku, případně i za velmi nízkého tlaku redukuje na kovový wolfram nebo případně na nestochiometrický materiál WSe_x [70]. Posun mezi oxidačním stavem W^{4+} v selenidu a W^0 je zde 1,2 eV, což odpovídá rozdílu hodnot v literatuře. Poloha pravého, modře označeného píku sice není pod hodnotou vazebné energie 32 eV, kde by podle



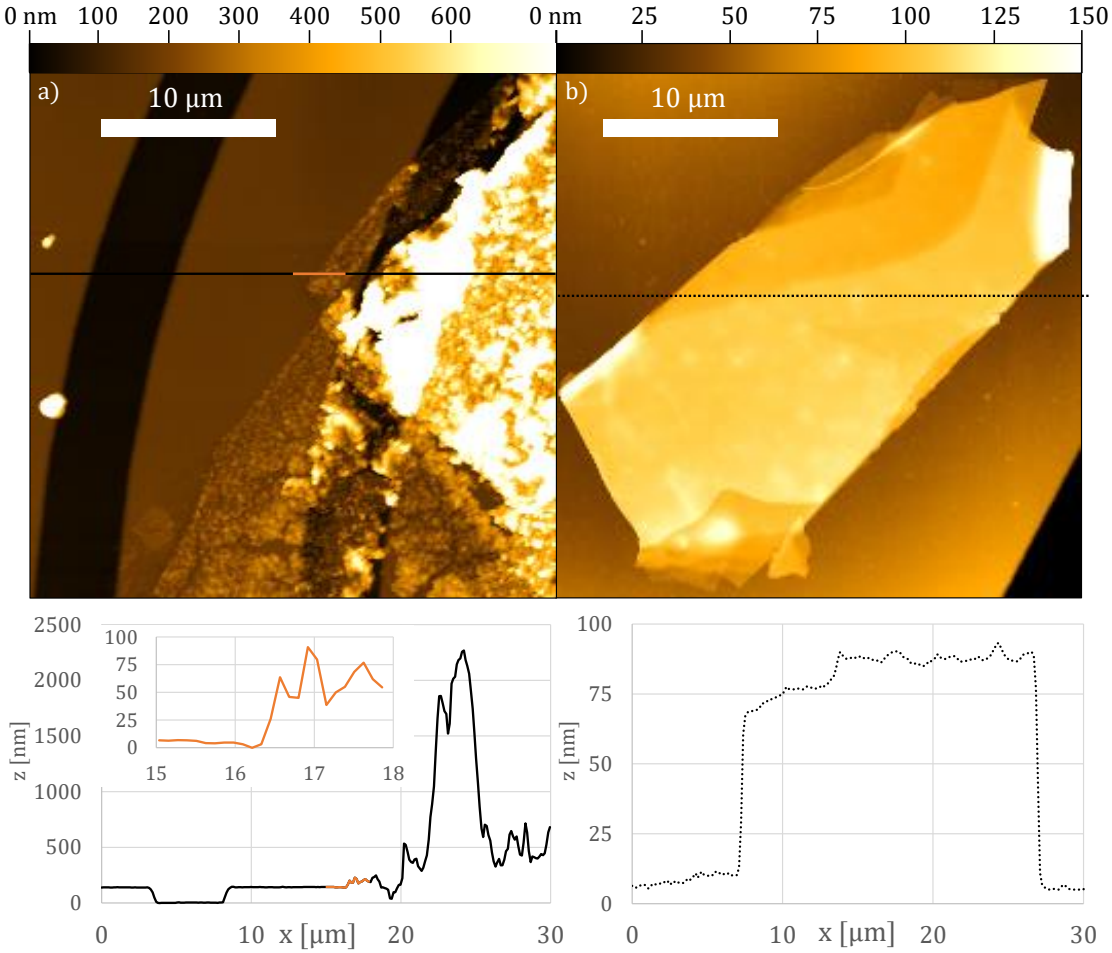
Obrázek 4.20: Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2 poté, co byla ohřáta na 1100 °C za tlaku cca 10^{-4} Pa. Oproti původnímu měření (obrázek 4.12) vykazuje každý z píků dubletu W 4f novou komponentu, což je způsobeno novým oxidačním stavem wolframu. Nižší, oranžově označená maxima odpovídají energii wolframu v oxidačním stavu W^{4+} v selenidu wolframičitém. Nově se zde objevila modře označená vyšší maxima, která zhruba odpovídají wolframu v kovovém stavu, tedy W^0. Intenzita selenu poklesla jak v rámci orbitalu Se 3d, tak i Se 3p. Stejně tak se snížila intenzita LMM Augerových elektronů. Poloha dubletu Se 3d se oproti původnímu měření, jehož poloha je naznačena zelenou čarou, nezměnila. Srovnání výsledků měření XPS v jednotlivých fázích výměny chalkogenidů je na obrázku 4.30. Měřeno s neutralizátorem a posunuto podle referenčního píku C 1s.

[67] měla být, ale žádné maximum pro jiný oxidační stav na takto nízkých energiích není.

Mohutný vznik prasklin ve velké vločce jistě souvisí s tím, že je tato vločka díky své velké výšce v podstatě objemový materiálu, v žádném případě to není tenká vrstva. Na obrázku 4.21 jsou snímky z optického mikroskopu, které ukazují, jak se změnil materiál zahřátím. Snímky pořízené pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) ukazují, že má vločka po zahřátí maximální výšku kolem 2 µm (obrázek 4.22a). Na obrázku 4.22b)



Obrázek 4.21: Snímky z optického mikroskopu a) před zahřátím na 1100 °C, b) po zahřátí. Jasně je vidět zahřátím způsobené poškození.



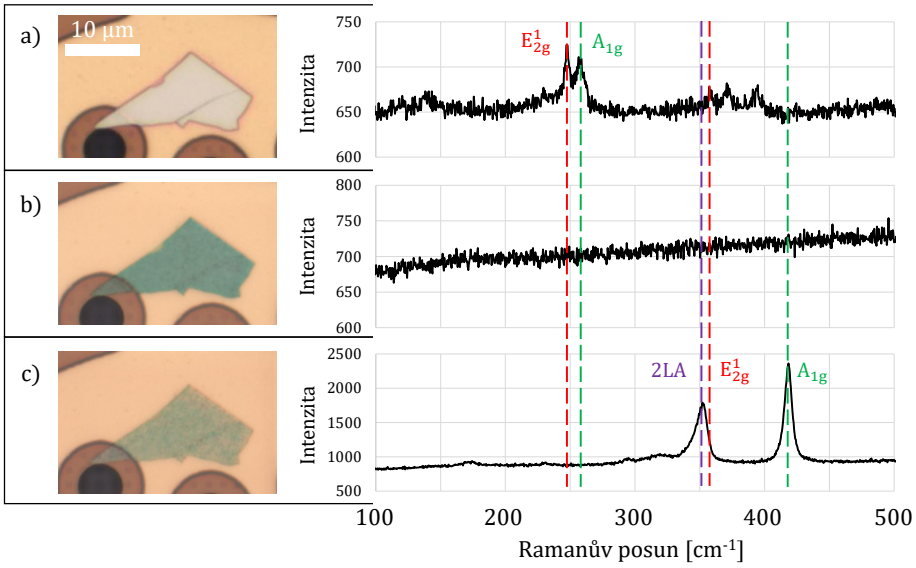
Obrázek 4.22: AFM snímky a) pravé horní části velké vločky WSe_2 po ohřátí a b) typické vločky přenesené na ohřívací čip. Na grafech, které znázorňují výškové profily podél čar na snímcích je vidět, že velká vločka má v nejvyšším místě přes 2 µm a výška typické vločky je kolem 80 nm. Této výšce zhruba odpovídá i okraj velké vločky na detailním oranžovém profilu. Při porovnání hrubosti povrchu je na první pohled zřejmé, že ohřátím povrch vločky výrazně zhrubl, jak se na něm objevily trhliny. Měřeno Ing. Martinem Konečným, Ph.D.

je potom snímek vločky, která nebyla vystavena tak vysokým teplotám a která je znatelně nižší. I tak ale má výšku kolem 80 nm, což je podobné, jako v případě okraje velké vločky, který je označený oranžovou úsečkou. Na obrázku 4.22b) je navíc vidět terasovité uspořádání vrstev vločky. Toto měření potvrzuje, že většina přenesených vloček je dost vysoká, nejde tedy o monovrstvy, které však lze přenést na čip také. Na relativně tenké vrstvě, která byla zahřívána ve vodíkové atmosféře, se jediná prasklina objevila na místě, kde vrstva přečnívala přes okraj kontaktu na ohřívacím čipu, jak je vidět na obrázku 4.15. Tato část tak jistě byla tepelnou roztažností nejvíce namáhaným místem na vločce.

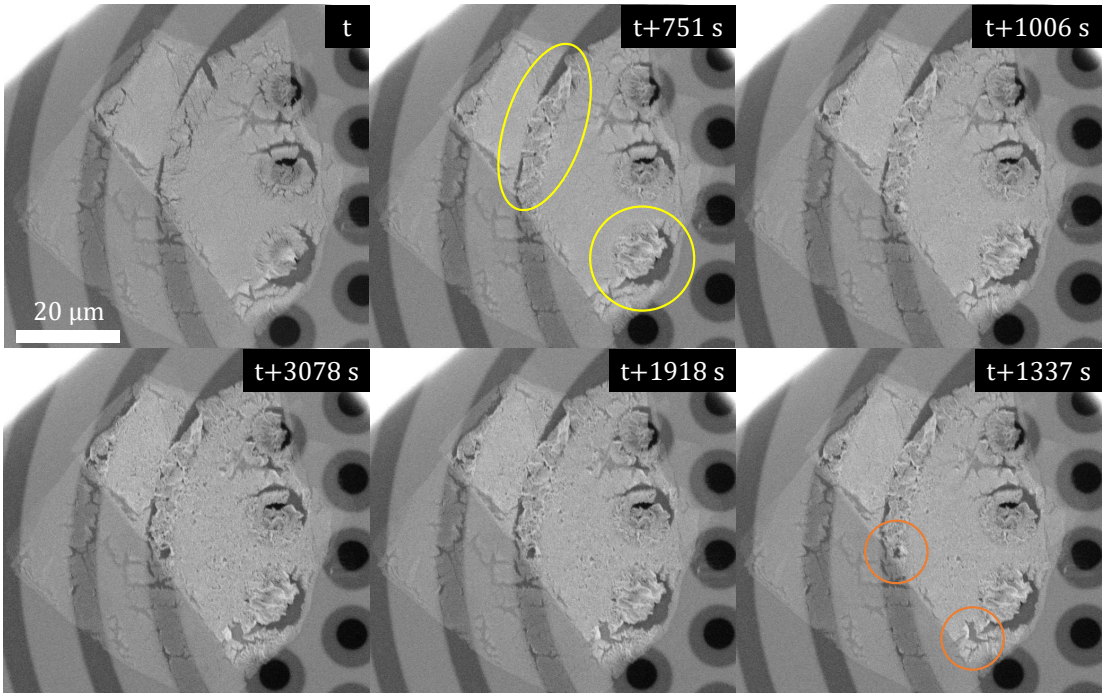
4.3.2 Sulfurizace

Oxidy wolframu je podle [4] možné za přítomnosti sulfanu přeměnit na sulfid. Nic však nebrání tomu, aby byl vystaven sulfanu i materiál po první přeměně. Znovu byl tedy ohřívací čip umístěn do reaktoru a byl k němu připouštěn sulfan, tedy byl zde tlak cca 10 Pa. Potom byla teplota nastavena na 840 °C podle [4] a za těchto podmínek byl materiál vystaven sulfanu až 6,5 hodiny, přičemž bylo složení atmosféry v reaktoru sledováno pomocí přístroje pro analýzu zbytkových plynů (RGA). Na prvním takovémto vzorku nebyla během pozorování elektronovým mikroskopem spatřena v zásadě žádná změna. Následná analýza Ramanovou spektroskopií nicméně ukázala změnu výraznou. Na obrázku 4.23 jsou pro tři stádia zachyceny snímky z optického mikroskopu a k nim příslušející Ramanova spektra. Původní maxima charakteristická pro selenid wolframičitý po zahřátí zmizela a po sulfurizaci se objevila jiná. Ta polohou odpovídají sulfidu wolframičitému.

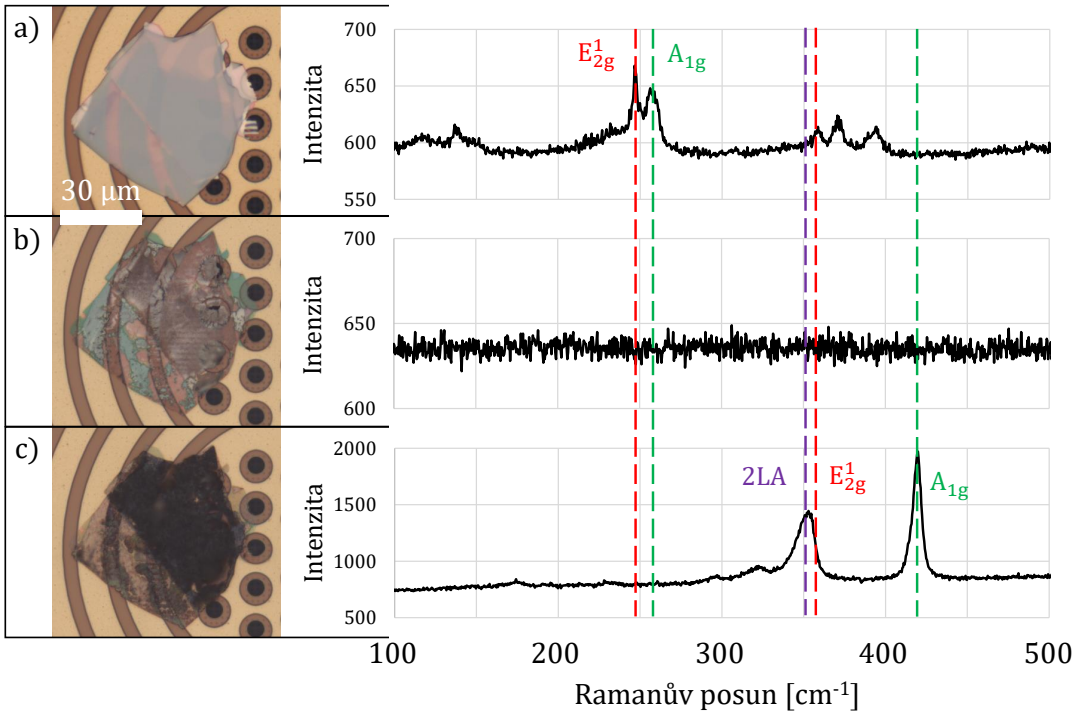
Stejný proces byl proveden i s velkou vločkou. Na rozdíl od předchozí, relativně malé vločky, zde byly pomocí elektronového mikroskopu pozorovány během sulfurizace drobné změny. Snímky z BSE detektoru jsou na obrázku 4.24. Čip byl samozřejmě sledován už při ohřevu, který měl v tomto případě rychlost 2 °C/s, a během pořizování snímku s časovou značkou t byla teplota čipu kolem 600 °C. Ihned po dosažení cílové teploty 840 °C se částečně zkroutily části vločky na druhém snímku označené žlutou elipsou a kružnicí. Tento snímek s časovou značkou t+751 s byl sice pořízen až deset minut po dosažení 840 °C, ale je zde zařazen z důvodu snížené kvality předchozích snímků a především díky tomu, že mezitím jiné změny nenastaly. Na snímku s časovou



Obrázek 4.23: Snímky vločky WSe_2 z optického mikroskopu a k nim příslušející výsledky měření Ramanova posunu ve třech různých stádiích: a) před zahřátím na 1100 °C, b) po zahřátí na 1100 °C, c) po dodatečné sulfurizaci při 840 °C. Mezi grafy jsou jednoznačné rozdíly, konkrétně na třetím se objevila maxima, která polohou odpovídají sulfidu wolframičitému.



Obrázek 4.24: Sekvence snímků z BSE detektoru, která zachycuje změny vločky WSe_2 během vystavení sulfanu za vysoké teploty. V čase t byla teplota čipu zhruba 600 °C a čip se dále ohříval rychlostí 2 °C/s. Po dosažení cílové teploty 840 °C se částečně zkroutily části vločky, které jsou na druhém snímku označeny žlutě. Další drobné změny probíhaly na místech označených oranžovými kružnicemi a na středu vločky se objevily díry. V levém horním rohu každého snímku možné vidět hranu okénka ve víku, které má výrazně vyšší jas. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 1,6 nA.

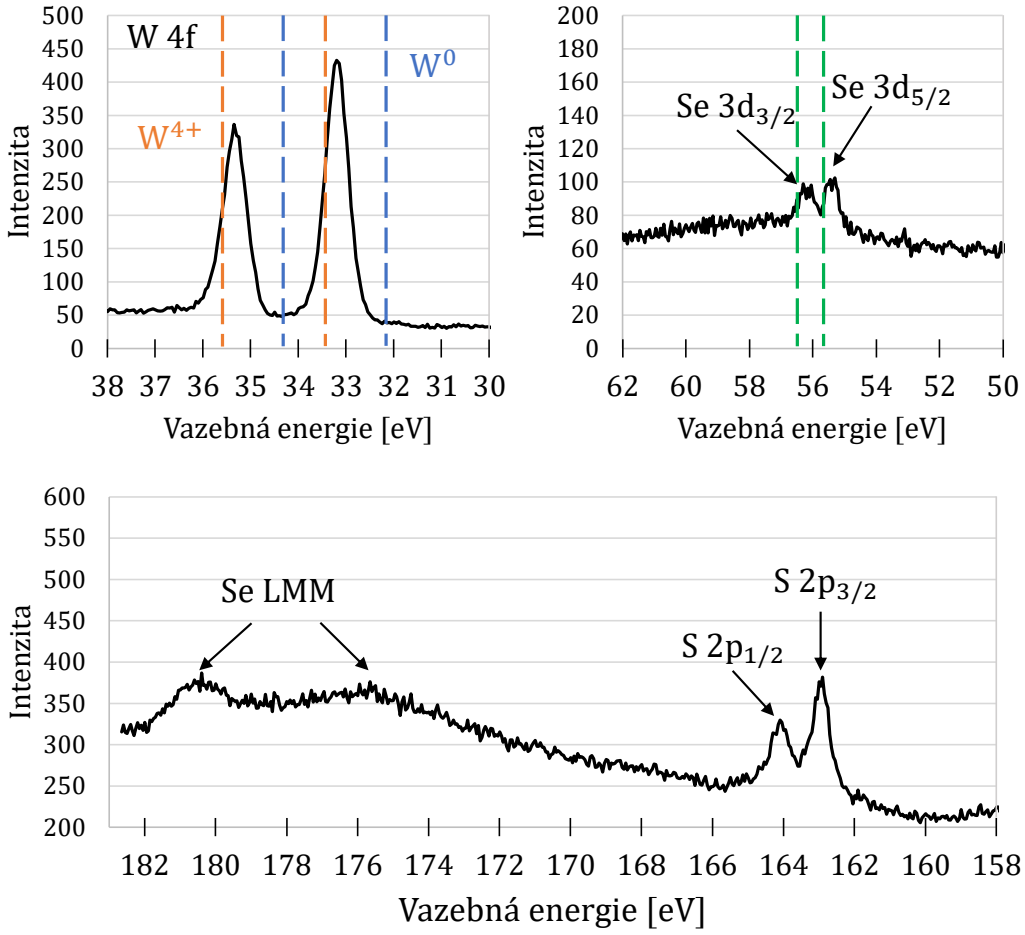


Obrázek 4.25: Snímky velké vločky, pořízené optickým mikroskopem, a k nim příslušející výsledky měření Ramanova posunu ve třech různých stádiích: a) před zahřátím na 1100 °C, b) po zahřátí na 1100 °C, c) po dodatečné sulfurizaci při 840 °C. Mezi grafy jsou stejné rozdíly, jako byly na obrázku 4.23.

značkou t+1337 s jsou oranžovými kružnicemi vyznačena místa, kde se materiál zkroutil ještě později. Mimo to se objevily drobné díry ve střední části vločky.

Změřené Ramanovo spektrum odhalilo znovu podobné změny a je uvedeno spolu s dříve naměřenými spektry na obrázku 4.25. Znovu se zde objevila silná maxima odpovídající sulfidu wolframičitému. Kromě Ramanova rozptylu bylo změřeno i XPS. Výsledek tohoto měření je na obrázku 4.26. Rozdvojení každého z píků dubletu W 4f zmizelo a znovu zde dominuje dublet odpovídající wolframu v oxidačním stavu W^{4+}. Jeho maxima sice neleží přesně na původně naměřených hodnotách, ale stejný posun (asi 0,3 eV) je i u dubletu Se 3d, a je tak pravděpodobné, že se jedná o posun celého spektra, který může být způsobený neutralizátorem a následným nepřesným posunem podle referenčního píku uhlíku C 1s. Intenzita maxim selenu Se 3d se ještě snížila a pík odpovídající Se 3p již není rozpoznatelný vůbec, protože se na jeho místě objevil jasný dublet orbitalu síry 2p. Toto potvrzuje, že síra je ve vzorku přítomna a navíc můžeme říct, že pravděpodobně došlo k vytvoření WS_2.

Pokud se zaměříme na barevné změny zachycené optickým mikroskopem na ob-



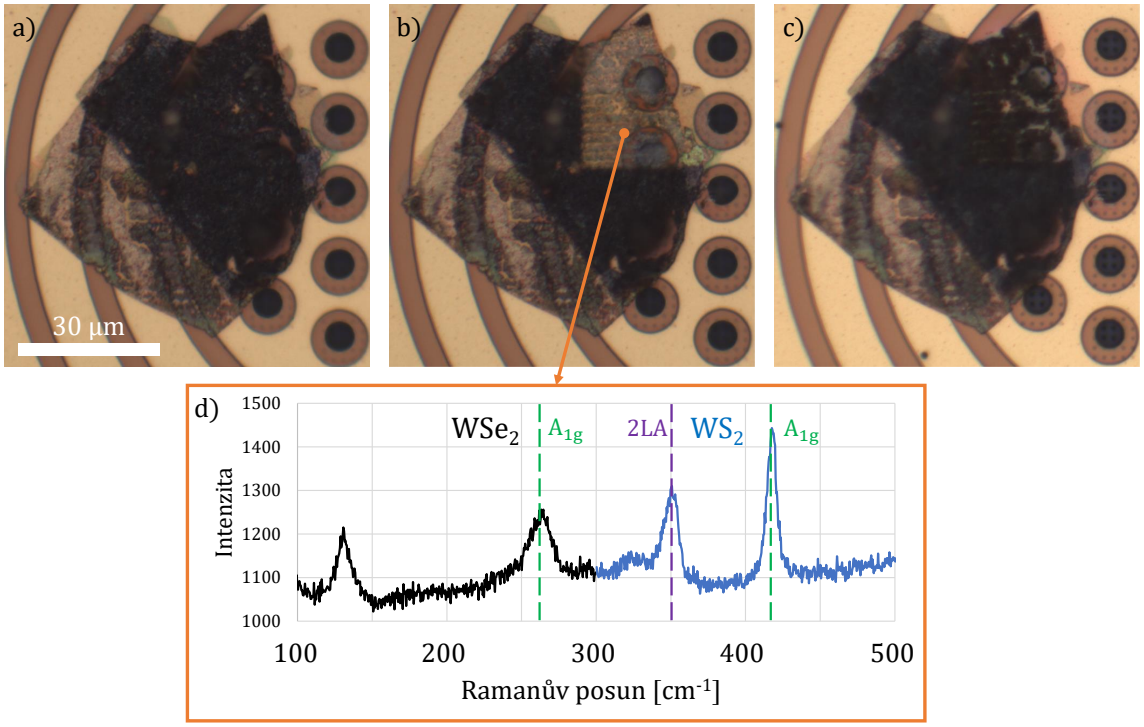
Obrázek 4.26: Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2 poté, co byla zahřáta na 840 °C za přítomnosti sulfanu. Orbital W 4f ukazuje, že wolfram ve vločce má opět oxidační číslo W^{4+}, ačkoli došlo k malému posunu píků k nižším energiím. To samé se ale stalo i s dubletem Se 3d, tudíž je možné předpokládat celkový posun spektra způsobený neutralizátorem. Orbitaly selenu jsou ještě nižší než byly na obrázku 4.20. Nově se zde objevila maxima, která odpovídají orbitalu síry S 2p. Srovnání výsledků měření XPS v jednotlivých fázích výměny chalkogenidů je na obrázku 4.30. Měřeno s neutralizátorem a posunuto podle referenčního píku C 1s.

rázku 4.23, z typické růžové barvy se po zahřátí stala zelená, která sulfurizací částečně zesvětlala. U větší vločky zachycené na obrázku 4.25 je první změnou také na několika místech zezelenání, na jiných zhnědnutí až zešedivění a to především na vyšší části vločky. Po sulfurizaci došlo ke zčernání této vyšší části stejně jako na místech, která nebyla po prvním kroku zelená. Zelená místa mají většinou společné to, že to jsou části s nižším počtem monovrstev, podobně jako tomu je u celé menší vločky, a tedy po sulfurizaci výrazně zesvětlala. Vysoké teploty mají na objemový materiál výraznější vliv, jak by se ostatně dalo předpokládat. Pro zjištění, zda jsou nějaké rozdíly mezi světlými a tmavými částmi bylo provedeno skenování laserem za současného měření Ramanova

rozptylu.

Skenování bylo jako standardně provedeno laserem o výkonu 5 mW, což se pro toto měření ale naneštěstí ukázalo jako příliš. Na obrázku 4.27b) je v pravém horním rohu vločky zřetelně vidět vypálená část. Tím, jak se laser propaloval skrze vločku se ale podařilo získat spektrum (obrázek 4.27d), ve kterém jsou vidět maxima typická jak pro WSe_2 (černá část), tak pro WS_2 (modrá část), což napovídá tomu, že nějaký selenid ve vločce zůstal. Oběma chalkogenidům ale ve spektru chybí maximum odpovídající vibračnímu módu E^1_{2g}. Dříve pozorované vymizení jednoho z maxim, když byl použit příliš velký výkon laseru a materiál jím byl poškozen, odpovídalo naopak poloze maxima módu A_{1g}. Posun zde pozorovaného maxima tak byl nejspíš vyvolán trochu jiným mechanismem. Laserem spálená část vločky vykazovala při dalším skenování laserem o výkonu 0,1 mW výrazně nižší intenzitu než zbytek vločky a již se zde nepodařilo naměřit maxima odpovídající selenidu. Spálená vločka byla proto ještě podruhé vystavena sulfanu, opět za stejných podmínek. Současné pozorování elektronovým mikroskopem neodhalilo žádné viditelné změny ve vzorku. Na obrázku 4.27c) z optického mikroskopu je nicméně vidět, že spálená část opět zčernala.

Výše zmíněným skenováním lze změřit spektrum v každém jednotlivém bodě. To bylo provedeno pro velkou vločku jak po přenosu na čip, tak po první i druhé sulfurizaci. Vznikly tak mapy s rozlišením 35×35 bodů zachycující čtvercovou oblast 70×70 μm^2. Srovnání součtů intenzit ve dvou intervalech (230 – 260 a 330 – 360 cm^{-1}) pro tyto tři fáze je na obrázku 4.28. Mapování sice proběhlo i po prvním kroku, kterým je zahřátí materiálu, ale nebylo zde nic než šum a nástup fotoluminiscence pozadí, a proto tuto mapu neukazuji. Ze zobrazených map je tedy vidět, že v oblasti 230 – 260 cm^{-1}, ve které leží maximum Ramanova posunu pro WSe_2, opisuje zvýšená intenzita tvar vločky pouze pro měření, které proběhlo přímo po přenosu na čip. Naopak pro interval 330 – 360 cm^{-1}, ve kterém leží maximum Ramanova posunu pro WS_2, je v místě, kde je vločka, jen menší šum, nikoli vyšší intenzita. Také je v této oblasti zřetelně vidět tvar vločky se zvýšenou intenzitou u obou dalších fází, u kterých pro interval 230 – 260 cm^{-1} nebylo nic než šum. Zároveň je vidět na obrázku 4.28e) spálenou část vločky s výrazně nižší intenzitou. Po druhé sulfurizaci ale intenzita maxim Ramanova rozptylu v této části vzrostla, jak je patrné při porovnání obrázků 4.28e) a f). Stejně tak se po druhé sulfurizaci zvýšila i intenzita spodní části vločky. Výrazný kvalitativní rozdíl mezi místy,

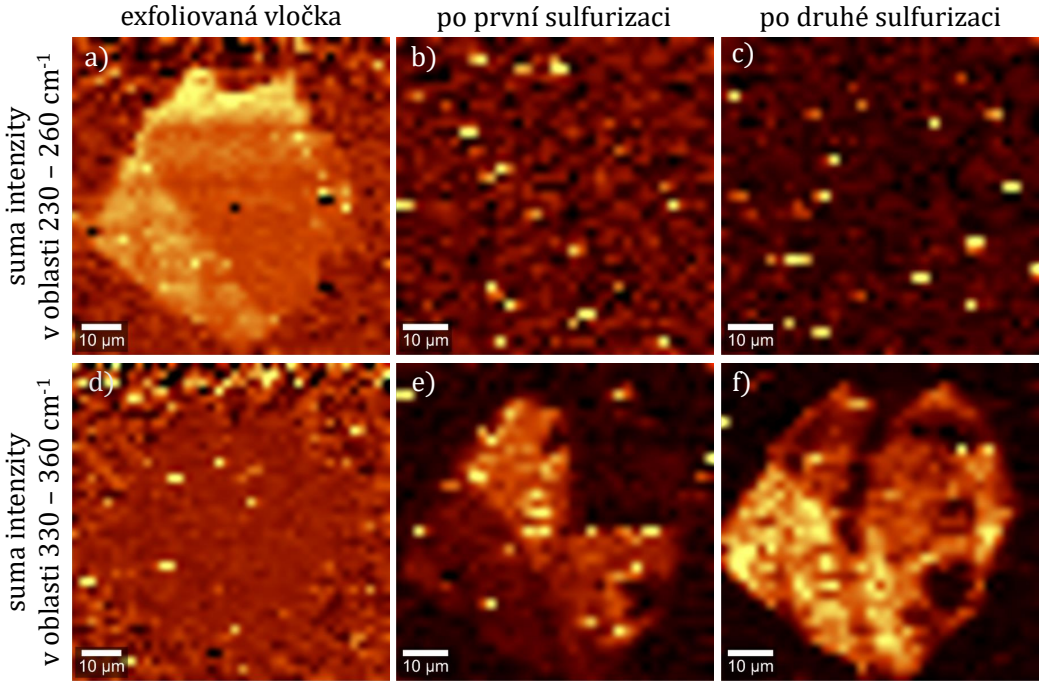


Obrázek 4.27: Snímky velké vločky pořízené optickým mikroskopem a) po první sulfurizaci, b) po skenování laserem o výkonu 5 mW a c) po druhé sulfurizaci; d) Ramanovo spektrum pořízené při destruktivním skenování s vyznačenými vibračními módy, která maximům odpovídají. Spektrum je barevně rozděleno na dvě poloviny. Černá část je pro WSe_2, modrá pro WS_2. V pravém horním rohu b) je vidět část spálená laserem, která po druhé sulfurizaci znovu zčernala.

kde byl menší počet monovrstev, a mezi tlustou částí vločky nebyl pozorován.

Porovnáme-li znovu spektra Ramanova posunu pro přenesené vločky se spektry získanými po sulfurizaci, jak jsou na obrázku 4.29, vidíme, že dvoufázový postup sulfurizace, tedy nejprve zahřátí na vysokou teplotu a následná sulfurizace připouštěným sulfanem, má za výsledek spektrum odpovídající sulfidu wolframičitému, ačkoli nemá tak dobré optické vlastnosti. Maxima jsou celkově širší, tudíž splývají maxima pro vibrační módy 2LA a E^1_{2g}. Navíc má maximum pro mód A_{1g} dokonce vyšší intenzitu než mód 2LA. To je jistě způsobeno velkým množství vakancí, které za použitých teplot a reakcí vznikly. Zajímavé spektrum je na obrázku 4.29d), které bylo naměřeno použitím příliš silného laseru, který materiál lokálně zahříval, což mělo za následek jeho částečné odprášení. Díky tomu se podařilo naměřit i maximum charakteristické pro WSe_2, které se jinde po prvním zahřátí neobjevilo.

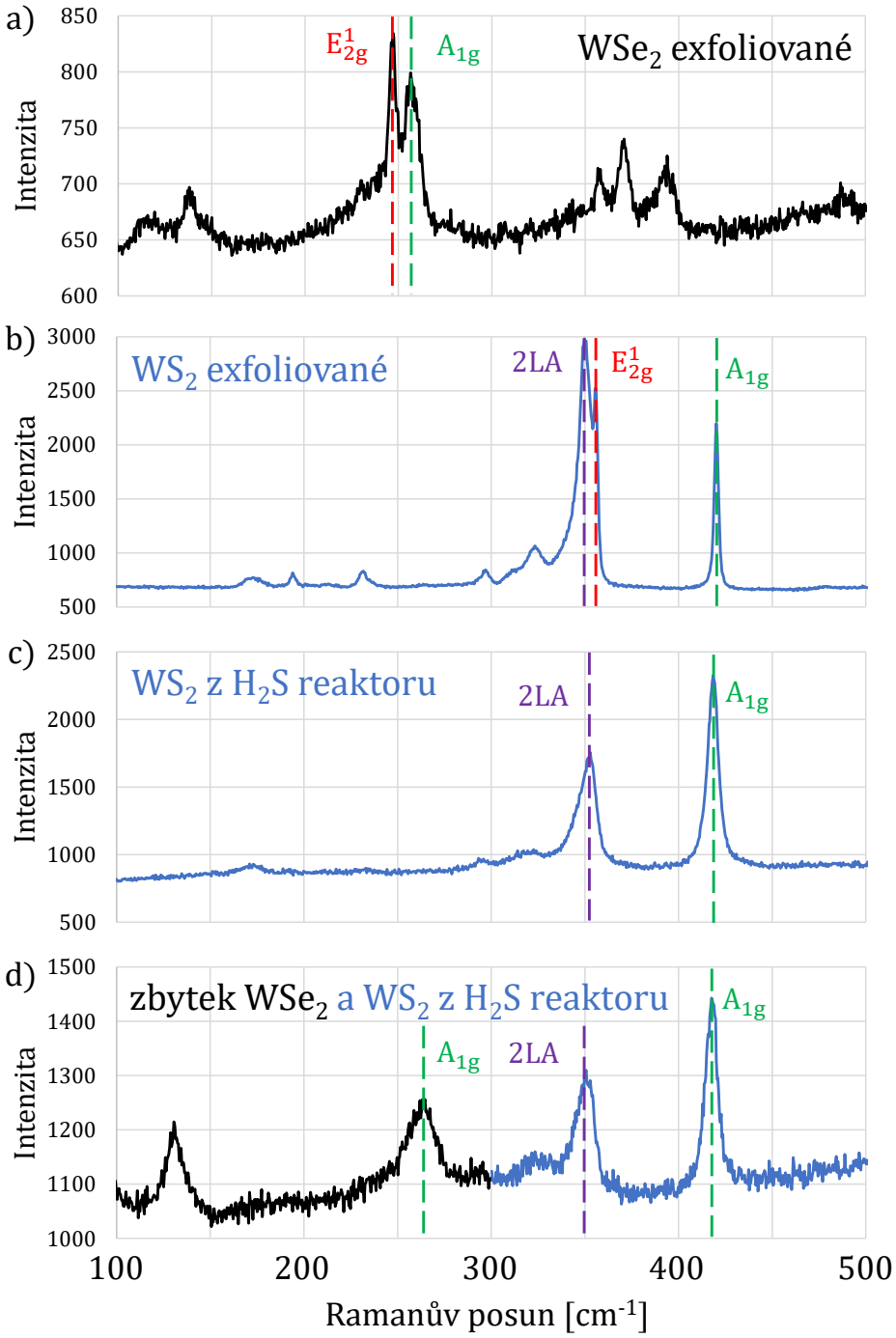
Druhou použitou analytickou technikou bylo XPS. S pomocí XPS bylo odhaleno, že při zahřátí selenidu wolframičitého ve vakuu (tlak 10^{-4} Pa) se část selenu odpaří



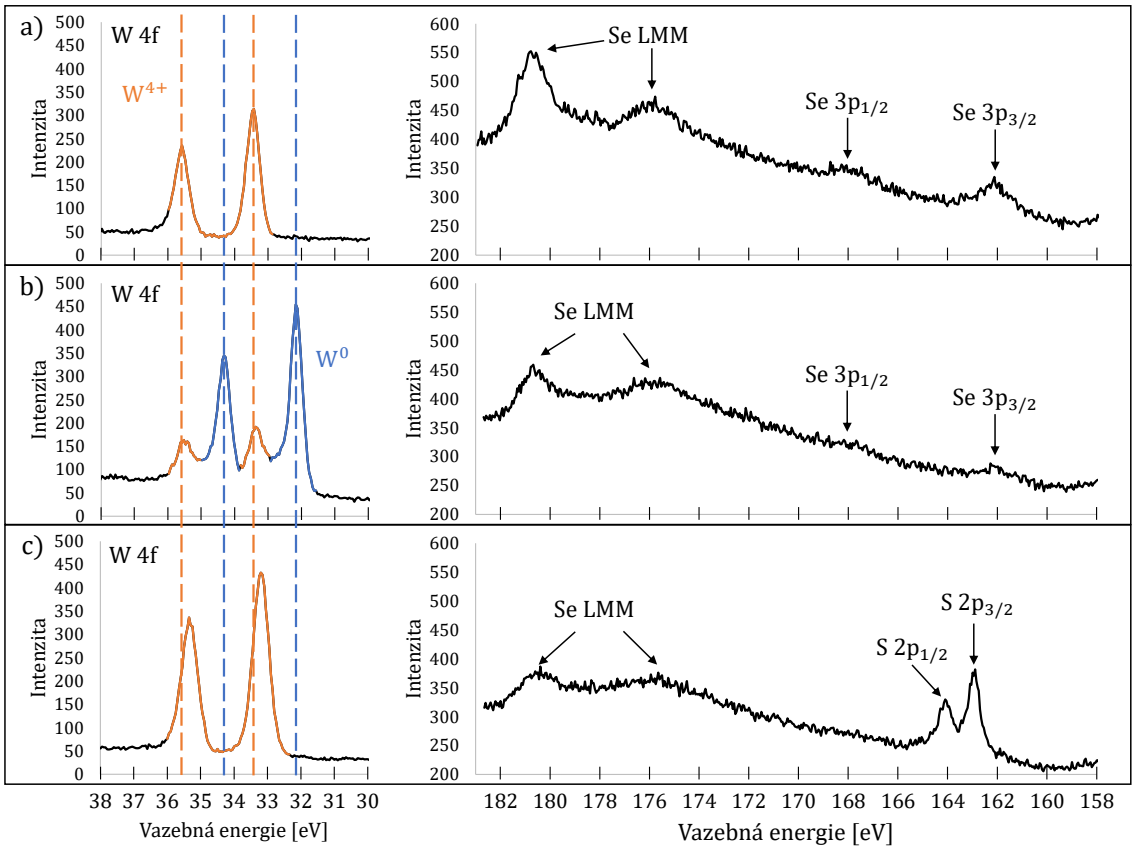
Obrázek 4.28: Srovnání map součtů intenzit ve dvou oblastech Ramanova posunu pro vločku ve třech různých fázích. Viditelná vločka je v oblasti 230 – 260 cm^{-1} jen na obrázku a), pro druhou oblast, tedy 330 – 360 cm^{-1} jsou naopak zřetelné vločky až po sulfurizaci. a) a d) měřeno laserem o výkonu 5 mW, zbytek laserem o výkonu 0,1 mW. Obrázek e) ukazuje sníženou intenzitu v oblasti, kde byla vločka spálená 5mW laserem.

a wolfram se zredukuje na nižší oxidační číslo, pravděpodobně až na kovový wolfram. Následně je působením sulfanu při 840 °C wolfram zoxidován zpátky na oxidační číslo W^{4+}, a vytvoří se tak sulfid wolframičitý. Porovnání naměřených dat pro oblasti orbitalů W 4f a Se 3p je na obrázku 4.30, kde jsou označena maxima oxidačního stavu W^{4+} oranžově a W^0 modře.

Ačkoli se nepodařilo připravit Janusův materiál WSeS, byla pomocí *in-situ* elektronového mikroskopu provedena výměna chalkogenidů, tedy byl přeměněn 2D materiál selenid wolframičitý WSe_2 na sulfid wolframičitý WS_2. Tato přeměna byla potvrzena pomocí Ramanovy spektroskopie a navíc byl díky analýze XPS v jednotlivých fázích přeměny navržen možný mechanismus přeměny. Díky tomu se během těchto experimentů objevily nové možné směry následujícího výzkumu. Jistě by například bylo zajímavé sledovat proces, při kterém se při zahřátí redukuje materiál WSe_2 pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Toto by nevyžadovalo kromě zdroje ovládajícího teplotu ohřívacího čipu žádné další speciální vybavení, protože pomocí přesného přenosu lze docílit nanesení vločky WSe_2 přes některý z otvorů na ohřívací ploténce, které jsou zde právě pro transmisní mikroskopii. Další slibný směr můžeme předpokládat ve využití



Obrázek 4.29: Porovnání spekter Ramanova posunu pro a) vločku WSe_2 přenesenou na ohřívací čip, b) vločku WS_2 přenesenou na ohřívací čip, c) vločku WSe_2, která prošla oběma fázemi sulfurizace, což mělo za následek její proměnu na WS_2, a d) sulfurizovanou velkou vločku měřenou příliš výkonným laserem, což mělo za následek částečné odprášení horní vrstvy WS_2 a odkrytí nepřeměněného WSe_2. U všech spekter jsou označeny odpovídající módy.



Obrázek 4.30: Srovnání výsledků měření XPS v oblastech orbitalů W 4f a Se 3p a) pro naexfoliovanou vločku WSe_2 přenesenou na čip (obrázek 4.12), b) pro vločku po zahřátí na 1100 °C ve vakuu (obrázek 4.20) a c) pro tuto vločku po provedení sulfurizace sulfanem za teploty 840 °C (obrázek 4.26). Maxima odpovídající wolframu v oxidačním stavu W^{4+} jsou označena oranžově, modře jsou pak maxima pro stav W^0. Měřeno s neutralizátorem a posunuto podle referenčního píku C 1s.

samoomezující se oxidace nejsvrchnější vrstvy WSe_2 ozonem [70–72]. Pokud by se podařilo nahradit horní vrstvu selenu kyslíkem, neměl by být problém nahradit pomocí sulfanu tuto vrstvu oxidu sírou tak, aby vznikl kýžený Janusův WSeS. Přestože byly provedeny první pokusy, které měly za cíl tohoto docílit, pravděpodobně se nepodařilo správným způsobem provést ozonizaci, jak vyplynulo z následných měření Ramanova posunu, a je proto potřeba tyto experimenty zopakovat. Naopak dílčím úspěchem se zdá být provedení testů funkčnosti a citlivosti hmotnostního spektrometru a na jejich základě navržených konstrukčních úprav, které by měly vylepšit jeho citlivost.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala *in-situ* elektronovou mikroskopií a její aplikací pro přeměnu dvoudimenzionálních (2D) materiálů, konkrétně selenidu wolframičitého WSe_2 na Janusův materiál selenid sulfid wolframičitý WSeS. Jedním z cílů práce bylo testování stávajícího řešení experimentálního vybavení pro *in-situ* elektronovou mikroskopii. To umožňuje pozorovaný vzorek zahřát a připouštět k němu vodík nebo sulfan. V práci proto byly srovnány výsledky ohřevu materiálu za různých podmínek, jednak za nízkého tlaku, ale i při natlakování reaktoru mikroskopu vodíkem nebo sulfanem.

Teoretická část se zabývala problematikou *in-situ* mikroskopie, jejím vývojem a možnostmi. Následoval popis experimentálního zařízení, které bylo použito při provádění experimentů. Dále byly představeny Janusovy 2D materiály, které mají široké potenciální využití, například v oblasti biosenzoriky nebo katalytickém štěpení vody na vodík a kyslík. Hlavní důraz byl v této části kladen na dichalkogenidy přechodných kovů, ze kterých lze Janusovy 2D vrstvy připravit. Byly popsány používané způsoby přípravy a analytické metody, které se obvykle využívají k analýze těchto materiálů.

Ve třetí kapitole byl podrobně popsán způsob přípravy 2D vrstev z van der Waalsovských krystalů pomocí mechanické exfoliace, přičemž byla tato technika demonstrována na WSe_2. Dále byla popsána možnost přesného přenosu na ohřívací čip. Touto metodou lze přenést 2D materiál na přesné místo na ohřívacím čipu. Čipy s takto přenesenými vločkami WSe_2 byly posléze použity v rámci experimentů. Nakonec byly krátce zmíněny i přípravy tohoto materiálu pomocí depozice z plynné fáze a to jak fyzikální, tak chemické.

Praktická část se nejprve zabývala testováním možností elektronového mikroskopu a k němu připojenému hmotnostnímu spektrometru. Bylo ukázáno, že za vyšších tlaků v reaktoru je užitečnější detektor zpětně odražených elektronů než detektor sekundárních elektronů. Několika experimenty byla otestována odezva a citlivost hmotnostního

spektrometru. Bylo potvrzeno, že spektrometr je schopen zachytit produkty reakcí, které probíhají v reaktoru, nicméně je jeho citlivost za současné konfigurace naprosto nedostatečná k určování produktů reakcí, které jsou standardně mikroskopem sledovány. Poté byly provedeny experimenty, které měly za cíl odhalit tepelnou odolnost materiálu WSe_2, a to sice za nízkého tlaku, ve vodíku a v sulfanu za tlaku kolem 10 Pa. V prvních dvou případech byla kritická teplota 1000 °C, při které došlo k strukturální změně materiálu, kterou bylo možné sledovat elektronovým mikroskopem. Výsledkem ale byla degradace materiálu WSe_2, což bylo doprovázeno například ztrátou jeho optických vlastností. V případě žíhání v atmosféře sulfanu nedošlo k tomuto poškození ani při dlouhém žíhání na teplotě 1100 °C. Žíháním ve vakuu poškozený materiál byl následně vystaven sulfanu za teploty 840 °C. Výsledkem tohoto experimentu byla přeměna na sulfid wolframičitý WS_2, potvrzená pomocí Ramanovy spektroskopie.

Kvůli lepšímu pochopení mechanismu byl stejný experiment proveden i pro vločku o průměru 55 µm, kterou bylo možné zanalyzovat pomocí fotoelektronové spektroskopie. Výsledky ukázaly, že nejprve se wolfram za nízkého tlaku redukuje, pravděpodobně až na kovový wolfram s oxidačním číslem 0. Následné vystavení sulfanu za vysoké teploty způsobí navýšení oxidačního čísla zpět na +4, zároveň je přítomna síra, tudíž výsledný materiál je pravděpodobně sulfid wolframičitý, což potvrzuje i výše zmíněné měření Ramanova spektra.

Na závěr jsou krátce představeny experimenty, které by mohly pomoci tuto problematiku ještě lépe pochopit.

Literatura

[1] NOVÁK, L., P. GLAJC a O. KLVAČ. Battery in situ Electrical Testing in FIB-SEM. *Microscopy and Microanalysis*. 2022, 28(S1), 834–835. Dostupné z: doi:10.1017/s1431927622003737

[2] KOLÍBAL, M. *et al.* Silicon oxide nanowire growth mechanisms revealed by real-time electron microscopy. *Nanoscale*. 2016, 8(1), 266–275. Dostupné z: doi:10.1039/c5nr05152e

[3] ROTHMAN, A. *et al.* Real-Time Study of Surface-Guided Nanowire Growth by In Situ Scanning Electron Microscopy. *ACS Nano*. 2022, 16(11), 18757–18766. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.2c07480

[4] KUNDRAT, V. *et al.* Synthesis and characterization of WS2/SiO2 microfibers. *Journal of Materials Science*. 2021, 56(18), 10834–10846. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-021-05979-y

[5] TANG, X. a L. KOU. 2D Janus Transition Metal Dichalcogenides: Properties and Applications. *physica status solidi (b)*. 2022, 259(4), 2100562. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.202100562

[6] ZHANG, L. *et al.* Janus two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics*. 2022, 131(23), 230902. Dostupné z: doi:10.1063/5.0095203

[7] YAGMURCUKARDES, M. *et al.* Quantum properties and applications of 2D Janus crystals and their superlattices. *Applied Physics Reviews*. 2020, 7(1), 011311. Dostupné z: doi:10.1063/1.5135306

[8] FENG, Shiquan *et al.* Study on the electronic and optical properties of van der Waals heterostructures of blue phosphorene and Janus-WSeS monolayers for

photocatalytic water splitting. *Materials Advances*. 2022, 3(24), 9063–9070. Dostupné z: doi:10.1039/d2ma00893a

[9] TAKAYANAGI, K., Y. KONDO a H. OHNISHI. Suspended Gold Nanowires: Ballistic Transport of Electrons. *Japan Society of Applied Physics International*. 2001, 3(1) Dostupné z: jsap.or.jp/jsapi/Pdf/Number03/CuttingEdge1.pdf

[10] FUKUI, K., Y. NAMAI a Y. IWASAWA. Imaging of surface oxygen atoms and their defect structures on CeO2(1 1 1) by noncontact atomic force microscopy. *Applied Surface Science*. 2002, 188(3-4): 252-256. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(01)00917-5.

[11] BANHART, F. INTRODUCTION TO IN-SITU ELECTRON MICROSCOPY. In: BANHART, Florian. *In-Situ Electron Microscopy at High Resolution*. WORLD SCIENTIFIC, 2008, s. 1-14. Dostupné z: doi:10.1142/9789812797346_0001

[12] HIRSCH, P. B., R. W. HORNE a M. J. WHELAN. Direct Observations of the Arrangement and Motion of Dislocations in Aluminium. *Philosophical Magazine*. 2006, 86(29-31), 4553–4572. Dostupné z: doi:10.1080/14786430600844674

[13] YANG, Jinfeng, Yoichi YOSHIDA a Hiromi SHIBATA. Femtosecond Time-Resolved Electron Microscopy. *Electronics and Communications in Japan*. 2015, 98(11), 50–57. Dostupné z: doi:10.1002/ecj.11763

[14] YANG, Jinfeng. Ultrafast Electron Microscopy with Relativistic Femtosecond Electron Pulses. In: [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.81405

[15] DANILATOS, G. D. a V. N. E. ROBINSON. Principles of scanning electron microscopy at high specimen chamber pressures. *Scanning*. 1979, 2(2) 72-82. Dostupné z: doi:10.1002/sca.4950020202

[16] DANILATOS, G. D. An atmospheric scanning electron microscope (ASEM). *Scanning*. 1980, 3(3), 215–217. Dostupné z: doi:10.1002/sca.4950030314

[17] DANILATOS, G. D. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. *Microchimica Acta*. 1994, 114-115(1), 143-155. Dostupné z: doi:10.1007/bf01244538

[18] EDELMANN C. *Vakuumphysik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998.

[19] MAXWELL, L. R. The Mean Free Path of Electrons in Mercury Vapor. *Proceedings of the National Academy of Science*. 1926, 12(8), 509–514. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.12.8.509

[20] DANILATOS, G. D. Equations of charge distribution in the environmental scanning electron microscope (ESEM). *Scanning Microscopy*. 1990, 4(4), 1. Dostupné z: digitalcommons.usu.edu/microscopy/vol4/iss4/1

[21] HUGENSCHMIDT, M., E. MÜLLER a D. GERTHSEN. Electron beam broadening in electron-transparent samples at low electron energies. *Journal of Microscopy*. 2019, 274(3), 150–157. Dostupné z: doi:10.1111/jmi.12793

[22] EVERHART, T. E. a R. F. M. THORNLEY. Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*. 1960, 37(7), 246 Dostupné z: doi:10.1088/0950-7671/37/7/307

[23] LUTZ, G. a R. KLANNER. Solid State Detectors. Particle Physics Reference Library, Volume 2: Detectors for Particles and Radiation. 2020, s. 137–200. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-35318-6_5

[24] SHINDO, D. a T. OIKAWA. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. In: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Tokyo: Springer Japan, 2002. Dostupné z: doi:10.1007/978-4-431-66988-3

[25] MELE, L. *et al.* a MEMS-based heating holder for the direct imaging of simultaneous *in-situ* heating and biasing experiments in scanning/transmission electron microscopes. *Microscopy Research and Technique*. 2016, 79(4), 239–250. Dostupné z: doi:10.1002/jemt.22623

[26] LIANG, T. *et al.* Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: An Overview. In: *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides Synthesis, Properties, and Applications*. 2019, s. 1–27. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-9045-6_1

[27] ZHU, C. *et al.* TMD-based highly efficient electrocatalysts developed by combined computational and experimental approaches. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47(12), 4332–4356. Dostupné z: doi:10.1039/c7cs00705a

[28] MARTINCOVÁ, J. *Teoretické studium strukturních vlastností a reaktivity dichalkogenidů přechodných kovů*. Olomouc, 2018. Dostupné z: https://theses.cz/id/7ewvpa/. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Petr Lazar.

[29] WYPYCH, F. a R. SCHÖLLHORN. 1T-MoS2, a new metallic modification of molybdenum disulfide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1992, (19), 1386–1388. Dostupné z: doi:10.1039/c39920001386

[30] TRIVEDI, D. B. *et al.* Room-Temperature Synthesis of 2D Janus Crystals and their Heterostructures. *Advanced Materials*. 2020, 32(50), 2006320. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202006320

[31] HAN, S. A., R. BHATIA a S. KIM. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*. 2015, 2(1). Dostupné z: doi:10.1186/s40580-015-0048-4

[32] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005, 102(30), 10451–10453. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0502848102

[33] CASAGRANDE, C. *et al.* "Janus Beads": Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces. *Europhysics Letters*. 1989, 9(3), 251–255. Dostupné z: doi:10.1209/0295-5075/9/3/011

[34] POGGI, E. a J. GOHY. Janus particles: from synthesis to application. *Colloid and Polymer Science*. 2017, 295(11), 2083–2108. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-017-4192-8

[35] GRANICK, S., S. JIANG a Q. CHEN. Janus particles. *Physics Today*. 2009, 62(7), 68–69. Dostupné z: doi:10.1063/1.3177238

[36] GARCÍA DEL CASTILLO, J. L. *et al.* Janus Printing. In: *Proceedings of the 30th Annual Conference of the Association for Computer Aided Design in*

Architecture (ACADIA). B.m.: Proceedings of the 30th Annual Conference of the Association for Computer Aided Design in Architecture (ACADIA), 2019. Dostupné z: doi:10.52842/conf.acadia.2019.576

[37] ZHANG, Y. *et al.* Janus nanoparticles in cancer diagnosis, therapy and theranostics. *Biomaterials Science*. 2019, 7(4), 1262–1275. Dostupné z: doi:10.1039/c8bm01523f

[38] WALTHER, A. a A. H. E. MÜLLER. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications. *Chemical Reviews*. 2013, 113(7), 5194–5261. Dostupné z: doi:10.1021/cr300089t

[39] FRINDT, R. F. a A. D. YOFFE. Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London A*. 1963, 273:69–83. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.1963.0075

[40] LU, A. *et al.* Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*. 2017, 12(8), 744–749. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2017.100

[41] ZHANG, J. *et al.* Janus Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano*. 2017, 11(8), 8192–8198. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b03186

[42] MAHJOURI-SAMANI, M. *et al.* Patterned arrays of lateral heterojunctions within monolayer two-dimensional semiconductors. *Nature Communications*. 2015, 6(1), 7749. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms8749

[43] LIN, Y. *et al.* Low Energy Implantation into Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers to Form Janus Structures. *ACS Nano*. 2020, 14(4), 3896–3906. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.9b10196

[44] GUO, Y. *et al.* Designing artificial two-dimensional landscapes via atomic-layer substitution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2021, 118(32), e2106124118. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.2106124118

[45] SAHIN, H. *et al.* Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe2. *Physical Review B*. 2013, 87(16). Dostupné z: doi:10.1103/physrevb.87.165409

[46] YANG, J., J. LEE a H. CHEONG. Excitation energy dependence of Raman spectra of few-layer WS2. *FlatChem*. 2017, 3, 64–70. Dostupné z: doi:10.1016/j.flatc.2017.06.001

[47] ZOBEIRI, H. *et al.* Effect of temperature on Raman intensity of nm-thick WS2: combined effects of resonance Raman, optical properties, and interface optical interference. *Nanoscale*. 2020, 12(10), 6064–6078. Dostupné z: doi:10.1039/c9nr10186a

[48] MITIOGLU, A. A. *et al.* Second-order resonant Raman scattering in single-layer tungsten disulfideWS2. *Physical Review B*. 2014, 89(24). Dostupné z: doi:10.1103/physrevb.89.245442

[49] SIERRA-CASTILLO, A. *et al.* Synthesis and Characterization of Highly Crystalline Vertically Aligned WSe2 Nanosheets. *Applied Sciences*. 2020, 10(3), 874. Dostupné z: doi:10.3390/app10030874

[50] SHIN, Y. *et al.* Vertically-Oriented WS2 Nanosheets with a Few Layers and Its Raman Enhancements. *Nanomaterials*. 2020, 10(9), 1847. Dostupné z: doi:10.3390/nano10091847

[51] MEAD D. G. a J. C. IRWIN. Long wavelength optic phonons in WSe2. *Canadian Journal of Physics*. 2011, 55(5): 379-382. Dostupné z: doi:10.1139/p77-052

[52] LI, Hai *et al.* Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS2 and WSe2 Nanosheets. *Accounts of Chemical Research*. 2014, 47(4), 1067–1075. Dostupné z: doi:10.1021/ar4002312

[53] YAN, T. *et al.* Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe2. *Applied Physics Letters*. 2014; 105(10): 101901. Dostupné z: doi:10.1063/1.4895471

[54] ARORA, A. *et al.* Excitonic resonances in thin films of WSe2: from monolayer to bulk material. *Nanoscale*. 2015, 7(23), 10421–10429. Dostupné z: doi:10.1039/c5nr01536g

[55] DESAI, Sujay B., Gyungseon SEOL, Jeong Seuk KANG, Hui FANG, Corsin BATTAGLIA, Rehan KAPADIA, Joel W. AGER, Jing GUO a Ali JAVEY.

Strain-Induced Indirect to Direct Bandgap Transition in Multilayer WSe2. *Nano Letters*. 2014, 14(8), 4592–4597. Dostupné z: doi:10.1021/nl501638a

[56] ZHAO, W. *et al.* Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS2 and WSe2. *ACS Nano*. 2013, 7(1), 791–797. Dostupné z: doi:10.1021/nn305275h

[57] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, 306(5696), 666–669. Dostupné z: doi:10.1126/science.1102896

[58] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005, 102(30), 10451–10453. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0502848102

[59] BENAMEUR, M. M. *et al.* Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*. 2011, 22(12), 125706. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/22/12/125706

[60] MAJEROVÁ, Irena. *Příprava a charakterizace dvourozměrných heterostruktur*. Brno, 2019. Dostupné z: http://hdl.handle.net/11012/179409. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Procházka.

[61] TESAŘ, Jan. *Příprava a charakterizace atomárně tenkých vrstev*. Brno, 2020. Dostupné z: http://hdl.handle.net/11012/192372. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Procházka.

[62] DINARA, M. a C. S. ROUT. Preparation Methods of Transition Metal Dichalcogenides. In: *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*. 2019, s. 29–68. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-9045-6_2

[63] CLARK, G. *et al.* Vapor-transport growth of high optical quality WSe2 monolayers. *APL Materials*. 2014; 2(10), 101101.Dostupné z: doi:10.1063/1.4896591

[64] EICHFELD, S. M. *et al.* Highly Scalable, Atomically Thin WSe2 Grown via Metal–Organic Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*. 2015, 9(2), 2080–2087. Dostupné z: doi:10.1021/nn5073286

[65] LIU, B. *et al.* Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe2 with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study. *ACS Nano*. 2015, 9(6), 6119–6127. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b01301

[66] BAHL, M. K., R. L. WATSON a K. J. IRGOLIC. LMM Auger spectra of selenium and some of its compounds. *The Journal of Chemical Physics*. 1980, 72(7), 4069–4077. Dostupné z: doi:10.1063/1.439634

[67] ALOV, N. V. Determination of the States of Oxidation of Metals in Thin Oxide Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*. 2005, 60(5), 431–435. Dostupné z: doi:10.1007/s10809-005-0114-x

[68] BOUVARD, O., A. KRAMMER a A. SCHÜLER. In situ core-level and valence-band photoelectron spectroscopy of reactively sputtered tungsten oxide films. *Surface and Interface Analysis*. 2016, 48(7), 660–663. Dostupné z: doi:10.1002/sia.5927

[69] CHEN, S. *et al.* Facile Strategy for Synthesizing Non-Stoichiometric Monoclinic Structured Tungsten Trioxide (WO3–x) with Plasma Resonance Absorption and Enhanced Photocatalytic Activity. *Nanomaterials*. 2018, 8(7), 553. Dostupné z: doi:10.3390/nano8070553

[70] YAMAMOTO, M. *et al.* Self-Limiting Layer-by-Layer Oxidation of Atomically Thin WSe2. *Nano Letters*. 2015, 15(3), 2067–2073. Dostupné z: doi:10.1021/nl5049753

[71] NIPANE, A. *et al.* Damage-Free Atomic Layer Etch of WSe2: A Platform for Fabricating Clean Two-Dimensional Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, 13(1), 1930–1942. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c18390

[72] LI, Z. *et al.* Layer Control of WSe2 via Selective Surface Layer Oxidation. *ACS Nano*. 2016, 10(7), 6836–6842. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.6b02488

Seznam zkratek

2D ..... dvoudimenzionální

AFM ..... Atomic Force Microscope

BSE ..... Back-scattered Electron

CCD ..... Charge Coupled Device

CEITEC ..... Central European Institute of Technology

CMOS ..... Complementary Metal-Oxide-Semiconductor

EDS/EDX ... Energy-dispersive X-ray spectroscopy

ETD ..... Everhart–Thornley Detector

MEMS ..... Micro Electro Mechanical Systems

PES ..... Photoemission Spectroscopy

PDMS ..... polydimethylsiloxan

RGA ..... Residual Gas Analysis

SE ..... Secondary Electron

(E)SEM ..... (Environmental) Scanning Electron Microscopy

SSD ..... Solid State Detector

STM ..... Scanning Tunneling Microscopy

(E)TEM ..... (Environmental) Transmission Electron Microscope

TMD ..... Transit Metal Dichalcogenide

vdW ..... van der Waals

VUT ..... Vysoké učení technické

XPS ..... X-ray Photoelectron Spectroscopy

Seznam obrázků

1.1 Schéma vzniku elektronového oblaku při průchodu elektronového svazku oblastí s vyšším tlakem 9
1.2 Postup zavírání reaktoru zachycený CCD kamerou v komoře mikroskopu 12

2.1 Část periodické tabulky prvků, ve které jsou šedě zvýrazněny prvky tvořící 2D TMD 18
2.2 Znázornění tvarů dvou základních buněk krystalu TMD a z nich vycházející možné polytypy 1T, 2H a 3R 19
2.3 Krystalová struktura monovrstvy dichalkogenidu WSe_2 a Janusova 2D materiálu WSeS 19
2.4 Schématické znázornění tří hlavních způsobů přípravy Janusových částic 20
2.5 Schéma reakce přípravy Janusova 2D materiálu 22
2.6 Schéma reakce přípravy Janusova 2D materiálu MoSeS v křemenné trubici 23
2.7 Schéma experimentálního zařízení pro pulsní laserové nanášení a schéma křemenné trubice 24
2.8 Heterostruktura složená z monovrstvy $MoSe_2$, MoS_2 a MoSeS 25
2.9 Typické vibrační módy pro 2D dichalkogenidy na bázi wolframu. 26
2.10 Převzatá XPS spektra orbitalů W 4f, Se 3d a S 2p 28

3.1 Postup exfoliace 2D materiálů použitím exfoliační fólie 31
3.2 Fotografie přístroje použitého pro přesný přenos a s ním souvisejících pomůcek 34
3.3 Schéma jednotlivých kroků přesného přenosu 36
3.4 Fotografie ohřevné ploténky čipu v několika fázích přenosu 38
3.5 Porovnání výsledků přesného přenosu na ohřívací čip 40

4.1 Srovnání snímků vločky WSe_2 na ohřívacím čipu pro různé detektory a podmínky 44
4.2 Porovnání kontrastů vločky WS_2 a WSe_2 při použití BSE detektoru . . 46
4.3 Hmotnostní spektrum vybraných plynů v reaktoru získané při testování citlivosti spektrometru na připouštěný vodík 46

4.4 Hmotnostní spektrum vybraných plynů v reaktoru získané při experimentu se sulfanem . . . 47
4.5 Snímky z SE i BSE detektoru zaznamenávající proces degradace hexahydrátu dusičnanu nikelnatého . . . 49
4.6 Hmotnostní spektrum plynů v reaktoru získané při prudkém zahřátí hexahydrátu dusičnanu nikelnatého . . . 50
4.7 Snímky vločky WSe_2 před měřením a po měření laserem s příliš velkým výkonem . . . 51
4.8 Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených při třech různých výkonech excitačního laseru – 5, 10 a 15 mW . . . 52
4.9 Snímek části vločky WSe_2 s monovrstvou a na ní naměřené Ramanovo spektrum . . . 53
4.10 Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených na naexfoliovaných vločkách WSe_2 a WS_2 . . . 53
4.11 Optická odezva ohřívacího čipu . . . 54
4.12 Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2 po přenesení na ohřívací čip . 55
4.13 Sekvence snímků z SE i BSE detektoru zachycující vločku WSe_2 při zahřátí na teplotu 1000 °C za nízkého tlaku . . . 57
4.14 Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených pro naexfoliovanou vločku přenesenou na čip a pro vločku po zahřátí na teplotu 1000 °C za nízkého tlaku . . . 58
4.15 Sekvence snímků z SE detektoru zachycující vločku WSe_2 při zahřátí na teplotu 1000 °C za přítomnosti vodíku . . . 58
4.16 Dva snímky z BSE detektoru zachycující vločku WSe_2 zahřátou na 1100 °C za přítomnosti sulfanu . . . 59
4.17 Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených pro naexfoliovanou vločku přenesenou na čip a pro vločku po zahřátí na teplotu 1100 °C za přítomnosti sulfanu . . . 60
4.18 Sekvence snímků z SE detektoru zachycující velkou vločku WSe_2 při zahřátí na teplotu 1000 °C za nízkého tlaku . . . 60
4.19 Srovnání spekter Ramanova posunu naměřených pro velkou vločku a pro tuto vločku po zahřátí na teplotu 1000 °C za nízkého tlaku . . . 61
4.20 Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2 poté, co byla ohřáta na 1100 °C za nízkého tlaku . . . 62
4.21 Snímky z optického mikroskopu velké vločky před zahřátím na 1100 °C a po zahřátí . . . 63
4.22 Snímky AFM pravé horní části velké vločky a celé jedné typické vločky na ohřívacím čipu . . . 63

4.23 Srovnání snímků vločky WSe_2 a spekter Ramanova posunu ve třech různých stádiích výměny chalkogenidů 65
4.24 Sekvence snímků z BSE detektoru, která zachycuje změny morfologie vločky WSe_2 během vystavení sulfanu za vysoké teploty. 65
4.25 Srovnání snímků velké vločky WSe_2 a spekter Ramanova posunu ve třech různých stádiích výměny chalkogenidů 66
4.26 Výsledky měření XPS velké vločky WSe_2 poté, co byla na 840 °C za přítomnosti sulfanu 67
4.27 Snímky velké vločky srovnávající škody na vločce vzniklé použitím laseru s příliš velkým výkonem a při tom změřené spektrum Ramanova rozptylu 69
4.28 Srovnání map součtů intenzit ve dvou oblastech Ramanova posunu pro vločku po přenosu na čip, po spálení laserem a po druhé sulfurizaci . . 70
4.29 Porovnání naměřených spekter Ramanova posunu pro naexfoliované vločky WSe_2 a WS_2 přenesené na čip a pro sulfurizací získaný materiál 71
4.30 Srovnání výsledků měření XPS velké vločky WSe_2 v jednotlivých fázích procesu výměny chalkogenidů 72