

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM FOTOLUMINISCENCE TENKÝCH VRSTEV

MoS₂

PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF THIN LAYERS OF MoS₂

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Kuba

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Bartoš, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Jakub Kuba**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Bartoš, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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:

Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Studium tenkých vrstev dichalkogenidů přechodných kovů je v současnosti motivováno snahou rozšířit naše aktuální znalosti o fyzikálních vlastnostech těchto nových materiálů, a to i s ohledem na jejich potenciální využití v elektronice a/nebo optoelektronice. Cílem této diplomové práce bude studium optických vlastností sulfidu molybdeničitého (MoS₂), jednoho z nejnámějších zástupců dichalkogenidů, který je polovodičem s nepřímým pásem zakázaných energií. Je-li však tento materiál připraven v podobě monovrstvy, mění se zakázaný pás na přímý, což je doprovázeno výrazným navýšením pravděpodobnosti zářivé mezipásové rekombinace nosičů náboje (luminiscence). Student v rámci této diplomové práce metodou exfoliace připraví a charakterizuje tenké vrstvy MoS₂ a podrobí tyto vzorky detailnímu studiu pomocí fotoluminiscence. Speciální pozornost bude věnována optické odezvě vzorků s necelým počtem vrstev, zejména s přechodem mezi dvojrstvou a monovrstvou MoS₂.

Cíle diplomové práce:

1. Příprava tenkých vrstev MoS₂, ideálně monovrstev nebo dvojrstev
2. Charakterizace připravených vrstev (AFM, Raman,...)
3. Měření fotoluminiscence připravených vrstev

Seznam literatury:

Koperski M., Nogajewski K., Arora A., et al., Single photon emitters in exfoliated WS₂ structure, NNano, Vol 10, 2015

Zhang H., Wan Y., Ma Y., et al., Interference effect on optical signals of monolayer MoS₂, Appl. Phys. Lett., Vol. 107, Iss. 10, 2015

Steinhoff A., Kim J.-H., Jahnke F., et al., Efficient excitonic photoluminescence in direct and indirect band gap monolayer MoS₂, NanoLett, 15, 2015

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Práce se zabývá studiem tenkých vrstev dichalkogenidů přechodných kovů, především sulfidem molybdeničitým. Vytvořeny byly nanostruktury v dvojdimenzionálních krystalech MoS₂ a WSe₂, jež byly následně analyzovány. Sledovány byly především jejich fotoluminiscenční vlastnosti. Součástí práce je rešerše dichalkogenidů přechodných kovů a popis způsobu přípravy vrstev upravenou metodou mikromechanické exfoliace.

Summary

The thesis deals with study of thin layers of transition metal dichalcogenides, especially of molybdenum disulfide. Nanostructures were fabricated on two-dimensional crystals of MoS₂ and WSe₂. Within followed analysis attention was paid to the photoluminescence properties. In the thesis transition metal dichalcogenides are reviewed and description of the modified process of preparation by micromechanical exfoliation is given.

Klíčová slova

fotoluminiscence, dichalkogenidy přechodných kovů, TMD, sulfid molybdeničitý, MoS₂, selenid wolframčitý, WSe₂, dvojdimenzioální materiály, jednofotonové zdroje světla

Keywords

photoluminescence, transition metal dichalcogenides, TMD, molybdenum disulfide, MoS₂, tungsten diselenide, WSe₂, two-dimensional materials, single photon emitters

KUBA, Jakub. *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂*. Brno, 2016. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Miroslav BARTOŠ.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Miroslava Bartoše, Ph.D., s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Bc. Jakub Kuba

Děkuji Miroslavu Bartošovi za příkladné vedení diplomové práce. Za velmi zajímavý nápad a námět na práci děkuji Milanu Orlitovi a Markovi Potemskému. Za poskytnutí materiálu pro přípravu vzorků děkuji Karolu Nogajewskému. Za korektury textu a velkou pomoc při spektroskopických měřeních děkuji Martinu Konečnému. Za navržené úpravy textu děkuji Tomášovi Pikálkovi, Tomášovi Musálkovi a Vlastimilu Křápkovi. Tomášovi Šamořilovi a Ondřeji Vyroubalovi děkuji za pomoc při práci s elektronovým mikroskopem. Děkuji také Maciejovi Molasovi za provedení fotoluminiscenčních experimentů za nízkých teplot a Rostislavu Váňovi za uskutečněné měření na aparatuře společnosti TESCAN. Děkuji své rodině za bezmeznou podporu v průběhu mého života.

Bc. Jakub Kuba

Obsah

Úvod	1
I Teoretická a rešeršní část	3
1. Dvojdimenzionální materiály	5
1.1. Grafén	6
1.2. Dichalkogenidy přechodných kovů (TMD)	7
1.2.1. Sulfid molybdeničitý (MoS_2) a selenid wolframičitý (WSe_2)	8
1.2.2. Spin-orbitální interakce v TMD	11
2. Mikromechanická exfoliace a identifikace optickou mikroskopií	13
2.1. Mikromechanická exfoliace s využitím PDMS filmů	13
2.2. Charakterizace vloček pomocí optické mikroskopie	15
3. Ramanova spektroskopie	17
3.1. Ramanova spektroskopie MoS_2	18
3.2. Ramanova spektroskopie WSe_2	20
4. Fotoluminiscenční spektroskopie	21
4.1. Volné excitony	22
4.1.1. Luminiscence volných excitonů v polovodiči s přímým zakázaným pásem	23
4.1.2. Luminiscence volných excitonů v polovodiči s nepřímým zakázaným pásem	24
4.2. Vázané excitony	24
4.3. Biexcitony a triony	25
4.4. Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie	25
4.5. Fotoluminiscence MoS_2	26
4.6. Fotoluminiscence WSe_2	28
4.7. Fotoluminiscence v okolí defektů TMD vrstev	29
II Experimentální část	33
5. Příprava vloček	35
6. Charakterizace počtu vrstev	37
6.1. Mikroskopie atomárních sil	37
6.2. Ramanova spektroskopie	39

7. Fotoluminiscence modifikovaných TMD vrstev	41
7.1. Modifikace elektronovým svazkem	41
7.2. Modifikace iontovým svazkem	43
7.3. Modifikace laserovým svazkem	50
7.4. Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie	52
Závěr	55
Literatura	57
Seznam použitých zkratek	63

Úvod

V rámci vývoje v oblasti nanotechnologií se v nedávné době začaly zkoumat různé třídy nízkodimenzionálních systémů jako např. nuladimenzionální (0D) kvantové tečky, jednodimenzionální (1D) nanotrubky a nanovlákná a dvojdimenzionální (2D) materiály s tloušťkou jedné atomové vrstvy [1]. Tyto třídy materiálů mají alespoň jeden z rozměrů výrazně omezený a jejich fyzikální vlastnosti jsou ovlivněny kvantovými efekty.

Přestože se monovrstva uhlíku, dnes známá jako grafen, dlouho dobu považovala za ne-realizovatelnou strukturu [2], povedlo se jí v roce 2004 připravit a následně se stala prvním charakterizovaným atomárně tenkým materiálem [3]. Grafen má výjimečné vlastnosti jako např. vysokou propustnost světla ve viditelném spektru (97,7 %) a vysokou elektrickou vodivost za pokojové teploty. Tyto unikátní vlastnosti souvisí s pásovou strukturou grafenu, zejména s nulovou šířkou zakázaného pásu. To ale může být pro určité aplikace nevyhovující a je na místě směřovat pozornost k jiným 2D materiálům, které mají zakázaný pás, jenž je nezbytný pro polem řízený tranzistor, označovaný jako FET (Field Effect Transistors), nebo jiné optoelektronické aplikace [4]. Od objevení grafenu byla izolována řada dalších 2D materiálů [5] a díky jejich specifickým vlastnostem se 2D nanostruktury staly předmětem výzkumu mnoha vědeckých týmů.

Tato práce se zabývá studiem vrstev dichalkogenidů přechodných kovů, které bývají označovány zkratkou TMD (Transition Metal Dichalcogenides) a mají obecný chemický předpis MX_2 , kde M značí přechodný kov (Mo, W, atd.) a X označuje prvky 16. skupiny periodické tabulky tzv. chalkogeny (např. S, Se). TMD se začala věnovat pozornost kvůli jejich různorodým vlastnostem, relativně velkému přírodnímu výskytu a krystalové struktuře, která umožňuje z těchto materiálů připravit grafenu strukturou podobné vrstvy. Oproti grafenu mají tyto materiály přímý zakázaný pás šířky 1–2 eV, což je hodnota vhodná pro elektronické a optoelektronické aplikace [4].

Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů elektrického náboje a jejím studiem lze získat informace o elektronové struktuře a o fyzikálních procesech probíhajících v materiálu. Jednou z často využívaných metod pro studium TMD nanostruktur je fotoluminiscenční spektroskopie. V nedávné době byly publikovány práce [6, 7], které poukazují na neobvyklá fotoluminiscenční spektra TMD nanostruktur vznikající pravděpodobně i v důsledku defektů v krystalové mřížce. Tato práce se věnuje přípravě jednovrstevnatých a vícevrstevnatých vloček exfoliovaných z MoS_2 , na kterých byly definovaně vytvořeny defekty. Pro jejich charakterizaci bylo využito optické mikroskopie, mikroskopie atomárních sil (AFM, atomic force microscopy) a Ramanovy a fotoluminiscenční spektroskopie.

Protože byl v průběhu práce její rozsah rozšířen o studium vrstev WSe_2 , zabývají se některé kapitoly také tímto materiálem. I díky tomu, že WSe_2 patří stejně jako MoS_2 do skupiny TMD, jsou jejich fyzikální vlastnosti velmi podobné.

ÚVOD

Část I

Teoretická a řešeršní část

1. Dvojdimenzionální materiály

Rozměr je jeden ze základních parametrů materiálu, který může určovat fyzikální vlastnosti látek a stejný chemický prvek nebo sloučenina může vykazovat odlišné vlastnosti v závislosti na něm. Uhlíkové nanostruktury stojí v popředí výzkumu materiálů z hlediska jejich rozměrů. Po objevení fullerenů a uhlíkových nanotrubic, což jsou nula resp. jedno rozměrné materiály, byl izolován 2D uhlíkový materiál známý jako grafen, což je pouze jedna vrstva uhlíkových atomů uspořádaných do pravidelné šestiúhelníkové mřížky (obrázek 1.1a). Jeho objevení odhalilo potenciál 2D materiálů a další snahy o izolování jiných 2D struktur než uhlíkových se staly zanedlouho úspěšné. V následujících deseti letech po objevení grafenu byla izolována více než desítky dalších 2D materiálů, jejichž unikátnost spočívá v kvantových jevech, které se znatelně uplatňují díky redukovanému prostorovému rozměru a absenci vazebné interakce mezi jednotlivými vrstvami. Tyto kvantové jevy pak význačně mění elektrické a optické vlastnosti materiálů [5].

V tabulce 1.1 jsou uvedeny třídy a zástupci 2D materiálů a můžeme mezi nimi najít takové, které vykazují výborné elektrické [8], mechanické [9] a optické vlastnosti [10] a které by tak mohly v následujících letech nahradit křemík v elektronických, fotonických a nanoelektromechanických aplikacích.

V následujících podkapitolách budou popsány 2D materiály, které mají specifické postavení buď samy o sobě nebo v kontextu této práce.

Materiály grafenového typu	Grafen		<i>h</i> BN	Grafen-bor-nitridové kompozity	Fluorgrafen	Grafenoxid
2D chalkogenidy	Dichalkogenidy přechodných kovů: MoS ₂ , WSe ₂ , MoSe ₂ , WS ₂		Polovodičové dichalkogenidy: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ atd.		Kovové dichalkogenidy: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂	
					Vrstvené polovodiče: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃	
2D oxidy	Slída, Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{x+10}	MoO ₃ , WO ₂	Materiály perovskitového typu: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀		Hydroxidy: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂	
	Vrstvené Cu oxidy	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂			Ostatní	

Tabulka 1.1: Tabulka ukazující v současnosti známé 2D materiály. Monovrstvy modře podbarvených materiálů vykazují stabilitu za atmosferických podmínek, zeleně podbarvené jsou pravděpodobně stabilní za atmosferických podmínek, růžově podbarvené nejsou stabilní za atmosferických podmínek, ale mohou být stabilní v inertní atmosféře a žlutě podbarvené materiály již byly úspěšně exfoliovány a analytickými metodami (např. AFM) byla prokázána přítomnost monovrstvy, ale prozatím nebyly dostatečně prozkoumány. Převzato z [5] a upraveno.

1.1. Grafen

2D uhlíková struktura známá jako grafen vykazuje unikátní vlastnosti, mezi které patří vysoká propustnost světla ve viditelném spektru (97,7 %), vysoká tepelná vodivost za pokojové teploty ($3 \cdot 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a vysoká elektrická vodivost za pokojové teploty ($10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Tyto vlastnosti nabízí mnoho potenciálních aplikací pro vysokorychlostní elektroniku, optické přístroje, ukládání energie nebo chemické senzory [11]. Prerokvzitou pro tyto aplikace je schopnost vyrábět kvalitní grafen ve velkých produkčních objemech. Ukazuje se totiž, že počet vrstev a případné defekty v krystalové mřížce výrazně ovlivňují vlastnosti grafenu [1]. Existující metody výroby jako mechanická exfoliace, exfoliace pomocí kapaliny, chemická depozice z plynné fáze (CVD, Chemical Vapor Deposition) nebo molekulární svazková epitaxe (MBE, Molecular Beam Epitaxy) zatím nejsou schopné produkovat kvalitní grafen v množství dostatečném pro průmyslové aplikace.

V grafenu mezi jednotlivými atomy působí poměrně silné vazby. Elektronová konfigurace uhlíku je $1s^2 2s^2 2p^2$. Orbital s hlavním kvantovým číslem 1 obsahuje dva silně vázané elektrony, které se nepodílejí na tvorbě vazeb. Elektrony v orbitalech s hlavním kvantovým číslem 2 jsou valenční a liší se svou energií. Jejich energiový rozdíl je malý a proto spolu mohou hybridizovat a vytvářet nové sp^2 orbitaly a tím zvětšovat vazebnou energii uhlíkového atomu s jeho sousedními atomy. Každý uhlíkový atom má čtyři valenční elektrony a pravděpodobnost výskytu třech z nich je určena sp^2 orbitalem, který leží v jedné rovině a směřuje do vrcholů rovnostranného trojúhelníku. Tyto elektrony spolu s elektrony sousedních atomů dávají vzniknout silné kovalentní vazbě. Pravděpodobnost výskytu posledního elektronu je určena nehybridizovaným p orbitalem, který leží kolmo k rovině definované osami třech hybridizovaných orbitalů.

Výjimečné vlastnosti grafenu stojí za vysokou oblibou jeho výzkumu a snahou zavést grafen do průmyslových aplikací. Pro ně je velmi důležitá vysoká pohyblivost elektronů v grafenu ($15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) při pokojové teplotě, což je řádově více než u křemíku, který je dnes v elektronice primárně používán. Jedním z důvodů této vysoké hodnoty je nízká koncentrace rozptylových center. Silná kovalentní vazba zapříčiňuje jen malý počet defektů v krystalové mříži a právě defekty hrají z hlediska rozptylu důležitou roli. Druhý důvod vysoké pohyblivosti elektronů v grafenu souvisí s tím, že se chovají jako Diracovy fermiony. Disperzní relaci klasických hmotných částic, neboli vztah mezi energií částic E a jejich hybností p , můžeme popsat rovnicí [12]

$$E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m}, \quad (1.1)$$

což odpovídá kvadratické disperzní závislosti. Pro disperzní relaci ultrarelativistických částic předcházející vztah neplatí a je dán obecnější rovnicí

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4, \quad (1.2)$$

kde při zvolení klidové hmotnosti $m_0 = 0 \text{ kg}$ dostáváme vztah

$$E = c|p|, \quad (1.3)$$

který odpovídá lineární disperzní závislosti. Protože se elektrony v grafenu nechovají jako běžné hmotné částice a jejich disperzní relace je téměř lineární, tudíž se podobá té pro ultra-relativistické částice, mluvíme o vzniku nových kvazičástic, které nazýváme Diracovy fermiony a které považujeme za částice s nulovou efektivní hmotností. Ty se v materiálu pohybují Fermiho rychlostí, která je v případě grafenu $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$ [12].

1.2. DICHALKOGENIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ (TMD)

Další zvláštností grafenu je, že vodivostní a valenční pás není oddělen. Tyto dva pásy se dotýkají v K bodech reciprokého prostoru a tudíž zde nenajdeme zakázaný pás energií (obrázek 1.1b). Body dotyku nazýváme Diracovy body a když není grafen dopován, nachází se Fermiho hladina právě v Diracově bodě. To se mění při n nebo p dopování, kdy se Fermiho hladina posouvá do vodivostního resp. valenčního pásu, jak znázorňuje obrázek 1.1c).



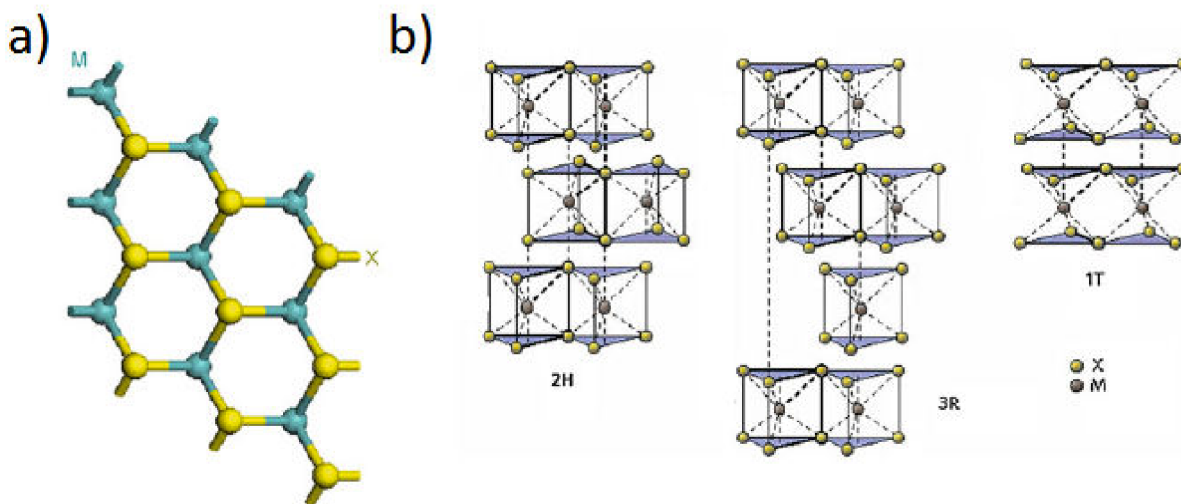
Obrázek 1.1: a) Krystalová struktura grafenu obsahující uhlíkové atomy v hexagonálním rozmístění. Modré (A) a červené (B) atomy nejsou krystalograficky ekvivalentní. Spojnice mezi atomy znázorňuje kovalentní vazbu. Kosočtverec představuje primitivní buňku. b) 3D model pásové struktury grafenu. Body K a K' jsou tzv. Diracovy body, ve kterých se dotýká valenční a vodivostní pás. c) Lineární disperzní relace grafenu. Zeleně a modře je zobrazen posun Fermiho hladiny při n a p dopování. Převzato z [13] a upraveno.

1.2. Dichalkogenidy přechodných kovů (TMD)

Grafen odstartoval revoluci v oboru 2D materiálů a má řadu specifických vlastností, nezdá se být ale vhodným materiálem pro mnoho aplikací v elektronice a optoelektronice z důvodu absence zakázaného pásu, který v současných logických obvodech hraje klíčovou roli. Dichalkogenidy přechodných kovů (TMD, Transition Metal Dichalcogenides), podobně jako grafit, mění svou pásovou strukturu se snižujícím se počtem vrstev. V tomto případě se ale z polovodičů s nepřímým zakázaným pásem (tzv. nepřímé polovodiče) stávají polovodiče s přímým zakázaným pásem (tzv. přímé polovodiče) a zvyšuje se také pohyblivost jejich elektronů [14]. Experimenty navíc ukazují, že velikost zakázaného pásu lze měnit vytvářením směsných krystalů TMD [15], aplikováním vhodného elektrického pole [16] nebo elastickou deformací připravených vrstev [17]. Tyto faktory způsobily zvýšení zájmu o tyto materiály a jejich výzkumem se nyní zabývá řada vědeckých týmů.

TMD mají obecný chemický předpis MX_2 , kde M značí přechodný kov z 4. (Ti, Zr, atd.), 5. (Nb, Ta, atd.) nebo 6. (Mo, W, atd.) skupiny a X označuje prvky 16. skupiny periodické tabulky, tzv. chalcogeny (S, Se, Te). Podobně jako u grafitu, ze kterého lze připravit grafen, jsou tyto sloučeniny vrstvené. Jednotlivé vrstvy mají tzv. sendvičové uspořádání X-M-X, neboli jedna vrstva MX_2 se skládá z vrstvy atomů M, kterou z obou stran obklopují vrstvy složené z atomů X. V rámci vrstvy na sebe atomy M i X působí relativně silnými kovalentními vazbami a tvoří podobné šestiúhelníkové struktury jako grafen (obrázek 1.2a). Mezi vrstvami se uplatňuje van der Waalsova vazba a vrstvy vůči sobě nabývají různých pozic, pomocí kterých je určena četnost opakování a typ krystalové mřížky (obrázek 1.2b).

1. DVOJDIMENZIONÁLNÍ MATERIÁLY



Obrázek 1.2: a) Pohled shora na monovrstvu TMD. Žlutě je naznačen chalkogenový atom, modře atom přechodného kovu. Převzato z [18]. b) Tři typy krystalové struktury TMD materiálů. 2H označuje hexagonální mřížku s opakováním vrstev po dvou, 3R značí romboickou mřížku s opakováním vrstev po třech a pomocí 1T je označena tetragonální mřížka, u které vůči sobě nejsou vrstvy posunuty. Převzato z [19] a upraveno.

1.2.1. Sulfid molybdeničitý (MoS_2) a selenid wolframičitý (WSe_2)

Přestože největší uplatnění v průmyslu nachází MoS_2 jako pevné mazadlo, je více než 40 let předmětem vědeckého výzkumu [20]. 2D struktura MoS_2 je složená z Mo a S atomů a tvoří S-Mo-S sendvič, ve kterém každý atom molybdeny vytváří koordinační vazbu se šesti atomy síry. Tloušťka takovéto vrstvy je přibližně 0,65 nm (v případě WSe_2 0,7 nm) [21]. 3D krystal je nejčastěji formován v hexagonálním uspořádání a základní buňka obsahuje šest atomů – dva atomy molybdeny a čtyři atomy síry. V literatuře lze najít odlišné hodnoty pro mřížkové konstanty, jak shrnuje tabulka 1.2. Díky velmi podobné krystalové struktuře platí další informace uvedené v této kapitole analogicky také pro WSe_2 .

3D krystal MoS_2 je polovodič s nepřímým zakázaným pásem, v případě monovrstvy se ale zakázaný pás stane přímým a změní se jeho velikost. To potvrzují ab initio výpočty i v minulosti provedené experimenty, nicméně konkrétní hodnoty se v publikacích liší (tabulka 1.3). Pásová struktura podél úseček spojujících symetrické body Brillouinovy zóny je zobrazena na obrázku 1.3. Modré křivky odpovídají nejvyšší hladině valenčního pásu a červené nejnižší vodivostního pásu. V případě 3D krystalu MoS_2 lze vidět, že maximum valenčního pásu se nachází v bodě Γ Brillouinovy zóny a minimum vodivostního pásu se nachází v bodě Q, jenž je mezi body K a Γ a jehož symetrie není v rámci k -prostoru nikterak výrazná.

1.2. DICHALKOGENIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ (TMD)

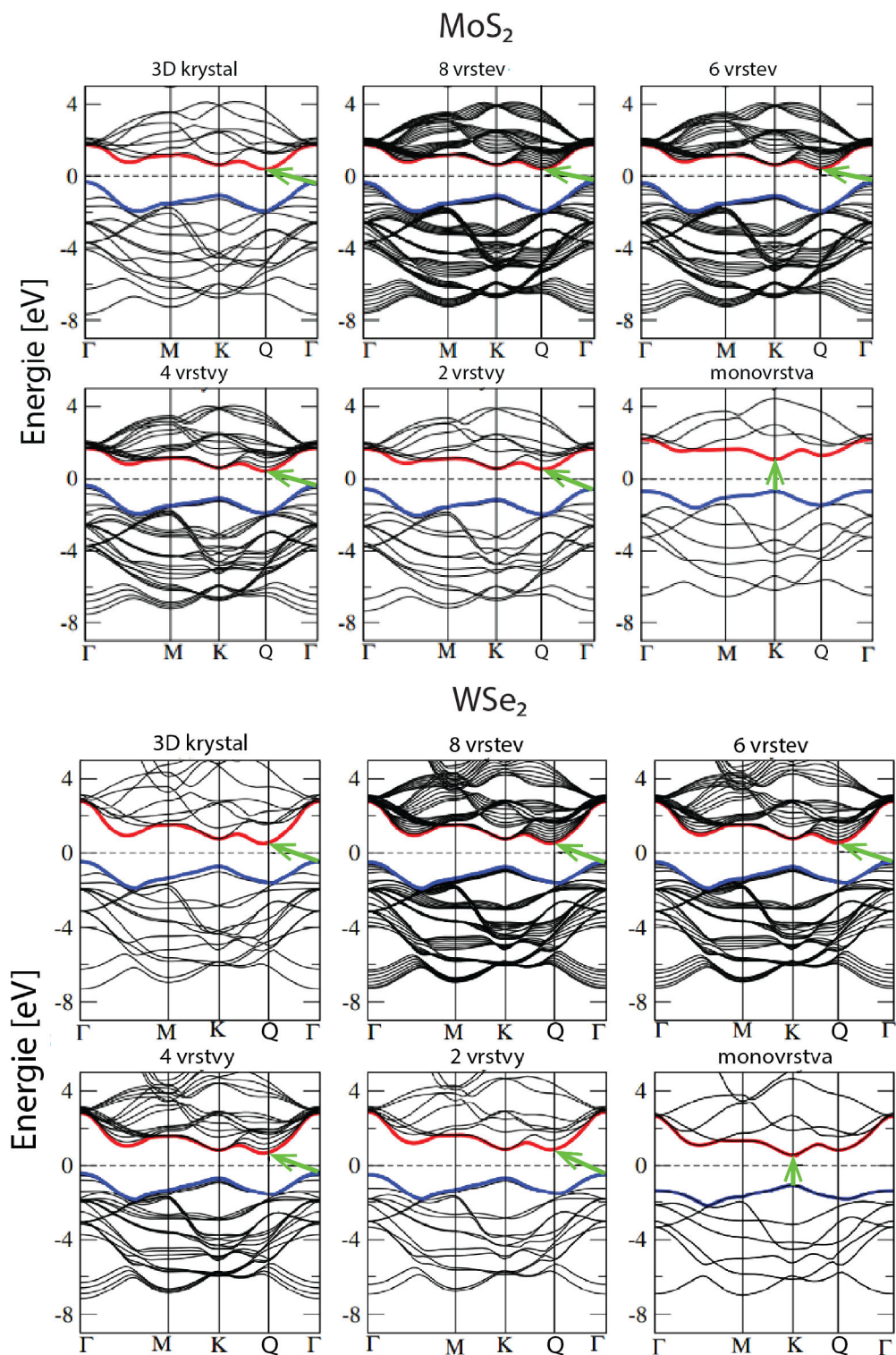
	3D krystal				Monovrstva
	Mříž. konst. a		Mříž. konst. c		Mříž. konst. a
	Sim. [Å]	Exp. [Å]	Sim. [Å]	Exp. [Å]	Sim. [Å]
MoS ₂	3,13 ^a	3,16 ^b	12,00 ^a	12,29 ^b	3,13 ^a
					3,11 ^e
					3,13 ^f
WSe ₂	3,31 ^a	3,28 ^c 3,26 ^d	12,90 ^a	13,45 ^c 12,85 ^d	3,31 ^a

Tabulka 1.2: Hodnoty mřížkových parametrů a a c 3D krystalu a monovrstvy MoS₂ a WSe₂. Hodnoty pro 3D krystal platí pro hexagonální mřížkové uspořádání 2H. V sloupci Sim. lze najít hodnoty získané výpočetní simulací, v sloupci Exp. experimentálně dosažené hodnoty. V publikacích se hodnoty o několik procent liší. ^a převzato z [22], ^b převzato z [23], ^c převzato z [24], ^d převzato z [25], ^e převzato z [26], ^f převzato z [27].

	3D krystal		Monovrstva
	Zak. pás		Zak. pás
	Sim. [eV]	Exp. [eV]	Sim. [eV]
MoS ₂	0,75 ^a	1,23 ^h	1,89 ^a
	0,70 ^b		1,70 ^e
	0,77 ^c		1,78 ^j
	1,15 ^d	1,29 ⁱ	1,87 ^k
	1,17 ^f		1,69 ^l
	1,06 ^e		1,80 ^m
WSe ₂	0,97 ^a	1,20 ^h	1,61 ^a
	1,20 ^b		

Tabulka 1.3: Vypočtené (sloupec Sim.) a experimentálně získané (sloupec Exp.) hodnoty zakázaného pásu 3D krystalu a monovrstvy MoS₂ a WSe₂. Hodnoty pro 3D krystal platí pro hexagonální mřížkové uspořádání 2H. V publikacích lze nalézt rozdílné hodnoty. ^a převzato z [22], ^b převzato z [24], ^c převzato z [28], ^d převzato z [29], ^e převzato z [30], ^f převzato z [31], ^h převzato z [32], ⁱ převzato z [33], ^j převzato z [34], ^k převzato z [26], ^l převzato z [27], ^m převzato z [35].

1. DVOJDIMENZIONÁLNÍ MATERIÁLY



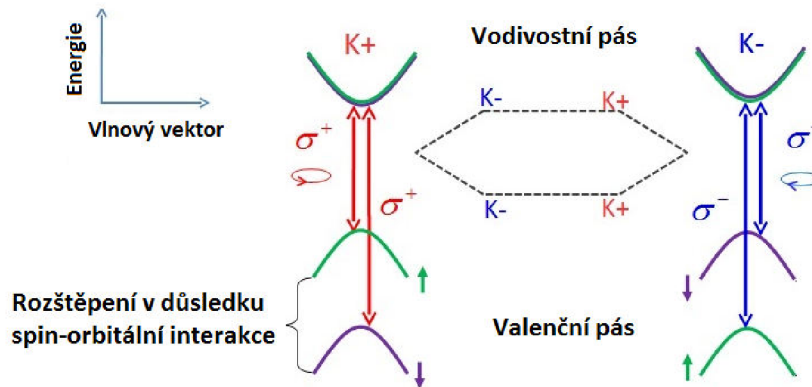
Obrázek 1.3: Pásová struktura MoS₂ a WSe₂. Modré a červené křivky zobrazují nejvyšší hladinu valenčního pásu a nejnižší hladinu vodivostního pásu. 3D krystal MoS₂ (WSe₂) je nepřímý polovodič s přechodem elektronů mezi Γ bodem valenčního pásu a Q bodem vodivostního pásu. Při snižování počtu vrstev se však díky změnám v pásové struktuře zvyšuje šířka nepřímého zakázaného pásu a monovrstva MoS₂ (WSe₂) se stává polovodičem s přímým zakázaným pásem. Přímé elektronové přechody nastávají v bodě K. Nejpravděpodobnější elektronové přechody v pásové struktuře jsou naznačeny zelenou šipkou mířící z valenčního do vodivostního pásu. Převzato z [22] a upraveno.

1.2. DICHALKOGENIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ (TMD)

Valenční pás v bodě Γ se skládá z d orbitalů molybdenu a p orbitalů síry, které mají antivazebný charakter a jejich zaplnění tedy způsobuje destabilizaci systému. V případě 3D krystalu jsou ale vlnové funkce elektronů nacházející se v těchto orbitalech ovlivněny vazebnou interakcí mezi jednotlivými vrstvami, což zapříčiňuje, že se MoS_2 ve 3D formě stává stabilní. Absence vazebné interakce mezi jednotlivými vrstvami u monovrstvy vede k přeuspořádání pásové struktury, což se výrazněji projeví právě v Γ bodě k -prostoru. Situace je jiná v K bodě k -prostoru, kde je valenční i vodivostní pás tvořen d orbitaly molybdenu a elektrony, které se zde vyskytují, nejsou příliš ovlivněny vazebnou interakcí mezi vrstvami. Případné snižování počtu vrstev MoS_2 se tak v K bodě projeví pouze zvýšením energie valenčního a vodivostního pásu. Výsledek celého procesu je zvýšení energie případného nepřímého přechodu elektronu mezi Γ valenčního pásu a Q bodem vodivostního pásu. Téměř úplné zachování stavu pásové struktury nastává v K bodě, kde je umožněn přímý přechod elektronu. Protože energie přímého přechodu elektronu je nyní menší než energie nepřímého přechodu, zvyšuje se pravděpodobnost jeho uskutečnění a z monovrstvy MoS_2 se stává polovodič s přímým zakázaným pásem [36].

1.2.2. Spin-orbitální interakce v TMD

Elektronové stavy charakterizované d orbitaly vykazují v případě TMD silnou spin-orbitální interakci, která je dána přítomností těžkých atomů. Ta způsobuje silné energetické štěpení stavů s rozdílným spinem, což se nejvíce projeví v K bodech k -prostoru (obrázek 1.4). V případě TMD monovrstev se nejnižší hladina vodivostního pásu štěpí na dvě nové hladiny, jejichž energetický rozdíl je v jednotkách meV, a nejvyšší hladina valenčního pásu je také rozštěpena na nové dvě hladiny, jejichž energetický rozdíl je řádově ve stovkách meV [37]. Je vhodné poznamenat, že spin-orbitální interakce nebyla započítána v simulacích, jejichž výsledkem jsou modely pásové struktury na obrázku 1.3. Hodnoty spin-orbitálního štěpení získané pomocí výpočtů jsou 0,15 eV pro monovrstvu MoS_2 a 0,46 eV pro monovrstvu WSe_2 [38].



Obrázek 1.4: Ilustrace znázorňující štěpení energetických hladin v K bodech v důsledku spin-orbitální interakce, která se objevuje v TMD. Štěpení existují dva typy (K+ a K-) a lze je pozorovat ve vodivostním i valenčním páso. Štěpení definuje nové stavy, kterých mohou částice nabývat. Podle stavu má pak částice díky výběrovým pravidlům možnost interagovat buď s pravotočivým σ^+ nebo levotočivým σ^- zářením. Převzato z [39] a upraveno.

1. DVOJDIMENZIONÁLNÍ MATERIÁLY

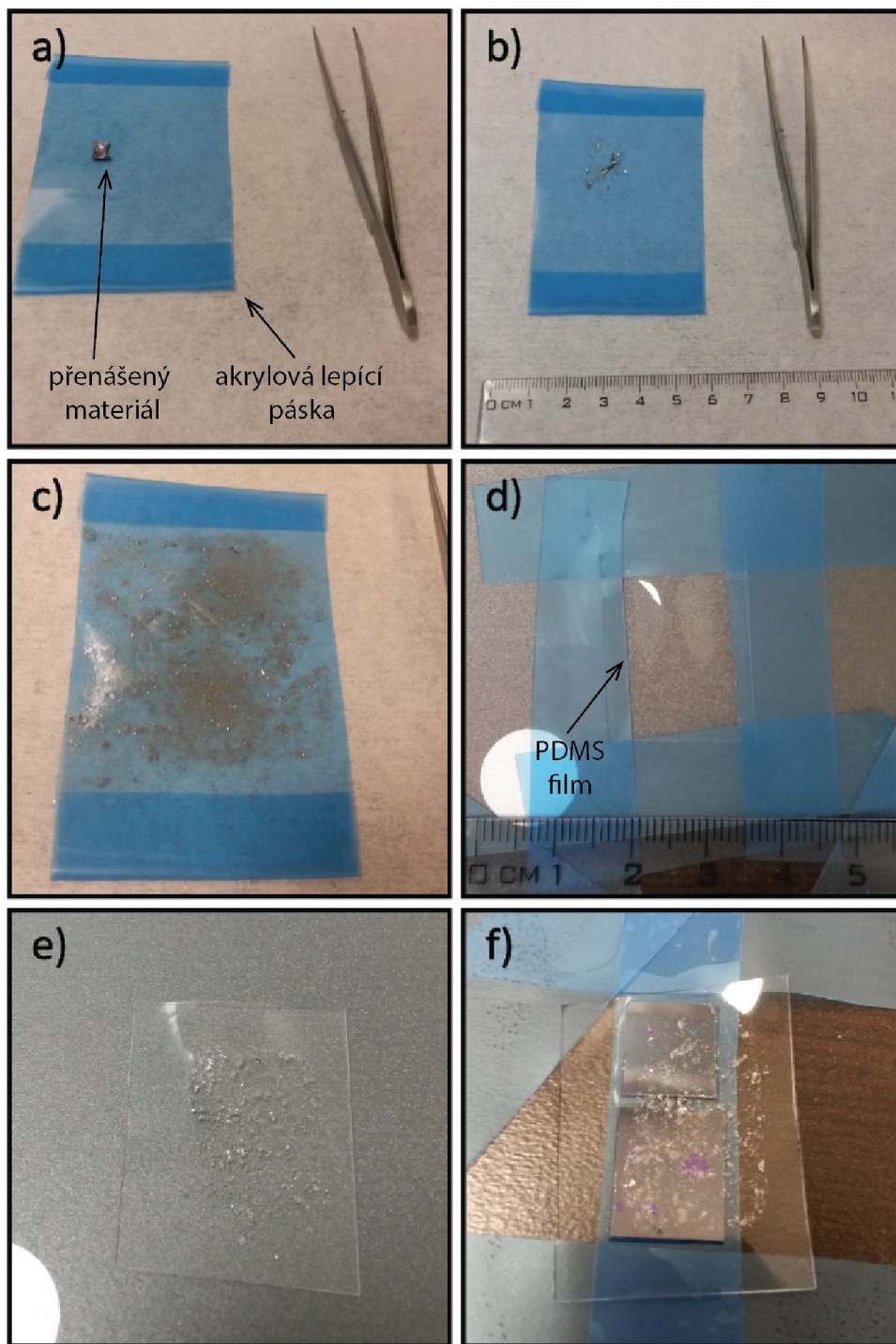
2. Mikromechanická exfoliace a identifikace optickou mikroskopií

2.1. Mikromechanická exfoliace s využitím PDMS filmů

Struktury atomární tloušťky zvané monovrstvy, případně struktury skládající se z více vrstev (dvojvrstvy, trojvrstvy atd.) mohou být připravovány pomocí metody mikromechanické exfoliace. První zmínka o použití této techniky se objevila v šedesátých letech dvacátého století, kdy byla připravena uhlíková vločka o tloušťce zhruba 5 nm, což je ekvivalentní přibližně patnácti monovrstvám [40]. I přes triviálnost této metody se však pomocí ní podařilo připravit a následně charakterizovat 2D krystal, grafen, až v roce 2004, kdy Novoselov a Geim nanесли množství grafitu na lepící pásku a následným opakovaným přilepováním a odtrháváním se jim povedlo izolovat vločku atomární tloušťky, kterou poté přilepením pásky a následným odlepením přenesli na cílový substrát. Technika je tedy prostá a nevyžaduje speciální experimentální vybavení. Připravené vločky navíc vykazují poměrně vysokou kvalitu. Mezi nevýhody této metody patří malá výtěžnost a nekontrolovatelnost produkce. Výsledné vločky navíc velikostí nepřesahují stovky mikrometrů a po přenosu na substrát mohou být často znehodnoceny lepidlem z pásky. Z hlediska masové produkce a průmyslového využití se tak nejedná o vhodnou metodu, ale pro základní výzkum jsou takto připravené struktury velmi účelné. Exfoliaci lze využít i pro izolaci dvojdimenzionálních krystalů jiných materiálů, které jsou vrstvené.

Problém přenosu klasického exfoliačního postupu do jisté míry řeší její modifikovaný druh využívající PDMS (polydimetylsiloxan) filmů [41]. Vločky se pak přenáší z pásky na tyto PDMS filmy a z nich pak na substrát. Tento postup, po krocích znázorněný na obrázku 2.1, přináší řadu výhod, např. nižší kontaminaci substrátu lepidlem z pásky. PDMS filmy jsou vyrobeny z viskoelastického materiálu, jehož adhezi lze kontrolovat rychlostí odtržení. Přiložení tohoto filmu k přenášeným objektům vede k vzniku nových adhezních sil, jimž obvykle dominuje van der Waalsova vazba [42]. Velikost adhezních sil závisí díky viskoelastické povaze filmu na době působení a přítlačné síle. Odtrhnutí od substrátu, na kterém se nachází požadované objekty, s dostatečnou rychlostí (přibližně 10 cm s^{-1}) vede k vytvoření dostatečně velkých sil a k přilnutí objektů na film. Další fáze spočívá v přiložení filmu na cílový substrát a v následném pomalém odtrháváním s rychlostí přibližně 1 mm s^{-1} . Protože adhezní síly působící mezi filmem a vločkami jsou nyní malé, mají rozhodující vliv adhezní síly mezi vločkami a cílovým substrátem.

2. MIKROMECHANICKÁ EXFOLIACE A IDENTIFIKACE OPTICKOU MIKROSKOPIÍ



Obrázek 2.1: Znázornění exfoliace využívající PDMS film v jednotlivých krocích. a) Použitá akrylová lepicí páska s kouskem přenášeného materiálu o velikosti asi $(5 \times 5 \times 1) \text{ mm}^3$, což je pro zvolenou velikost ústřížku pásky příliš. Proto je výhodné krystal pouze několikrát přilepit a odlepit a na pásku si tak nanést materiálu méně. b) Obrázek zobrazuje množství materiálu určené pro exfoliaci. c) Opakovaným přilepováním a odtrháváním byl materiál rozvrstven téměř po celé ploše. d) PDMS film přilepený k podložce. Na takto připravený film přiložíme vybranou oblast pásky s rozvrstveným materiálem a poté pásku rychlým pohybem strhneme. e) Vločky materiálu zachycené na PDMS filmu. f) Substráty, na kterých je přiložený PDMS film, jenž je nezbytné v další fázi přípravy velmi pomalu odlepovat. Substráty jsou pro fixaci ke stolu přichyceny lepicí páskou.

2.2. Charakterizace vloček pomocí optické mikroskopie

Přípravou pomocí mikromechanické exfoliace získáváme vločky o různých tloušťkách a je nezbytné odlišit ty nejtenčí. Techniky umožňující vysokou přesnost měření tloušťky jako řádkovací tunelová mikroskopie nebo mikroskopie atomárních sil, které se jednotně označují jako SPM (Scanning Probe Microscopy), se stávají díky malé rychlosti zobrazování nepoužitelné jako prvotní analytické metody aplikovatelné na všechny vločky na substrátu. Další metodou, pomocí níž lze charakterizovat výšku struktur, a která nabízí nesrovnatelně rychlejší zobrazování oproti SPM, je skenovací elektronová mikroskopie. Kromě toho, že tato technika nedosahuje takové přesnosti jako SPM, spočívá její hlavní nevýhoda ve vystavení vzorku elektronovému svazku. To může vést ke kontaminaci uhlíkem, který se většinou nachází ve zbytkové atmosféře komory elektronového mikroskopu, a jenž je ionizován elektronovým svazkem a stává se reaktivním. Ramanova spektroskopie může být také využívána pro stanovení počtu vrstev [43], její využití pro prvotní odhadnutí tloušťky všech vloček na substrátu by ale bylo časově náročné.

Díky možnosti pozorovat optický kontrast mezi vhodně zvoleným substrátem a vločkami se tak stává optická mikroskopie nejvhodnější metodou pro prvotní odhadnutí počtu vrstev vločky. Pro tento účel je nezbytné zvolit substrát s transparentní vrstvou na povrchu. K tomu se často využívají křemíkové desky s rozhraním Si–SiO₂. Vločky, které se vyskytují na tomto oxidu a jsou dostatečně tenké na to, aby byly transparentní, způsobují fázový posun světelných vln, které jimi prochází. Pro vhodné tloušťky oxidové vrstvy na substrátu umožňují i atomárně silné vločky pozorovat dostatečný kontrast, pomocí kterého je možné monovrstvy rozpoznat. Pro určení optického kontrastu lze využít Fresnelových zákonů pro odraz a lom [44]. Záření o vlnové délce λ , které projde vrstvou s indexem lomu n_i a tloušťkou d_i , změní svou fázi

$$\Phi_i = \frac{2\pi d_i n_i}{\lambda}, \quad (2.1)$$

a z Fresnelových vzorců pro amplitudové koeficienty pro záření kolmo dopadající na rozhraní vyplývá vztah

$$r_{ij} = -r_{ji} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}. \quad (2.2)$$

Koeficient odrazivosti vločky pak může být vyjádřen jako

$$R_v = \left| \frac{r_{01}e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}}{e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{01}r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}} \right|^2, \quad (2.3)$$

a pro koeficient odrazivosti substrátu lze ukázat

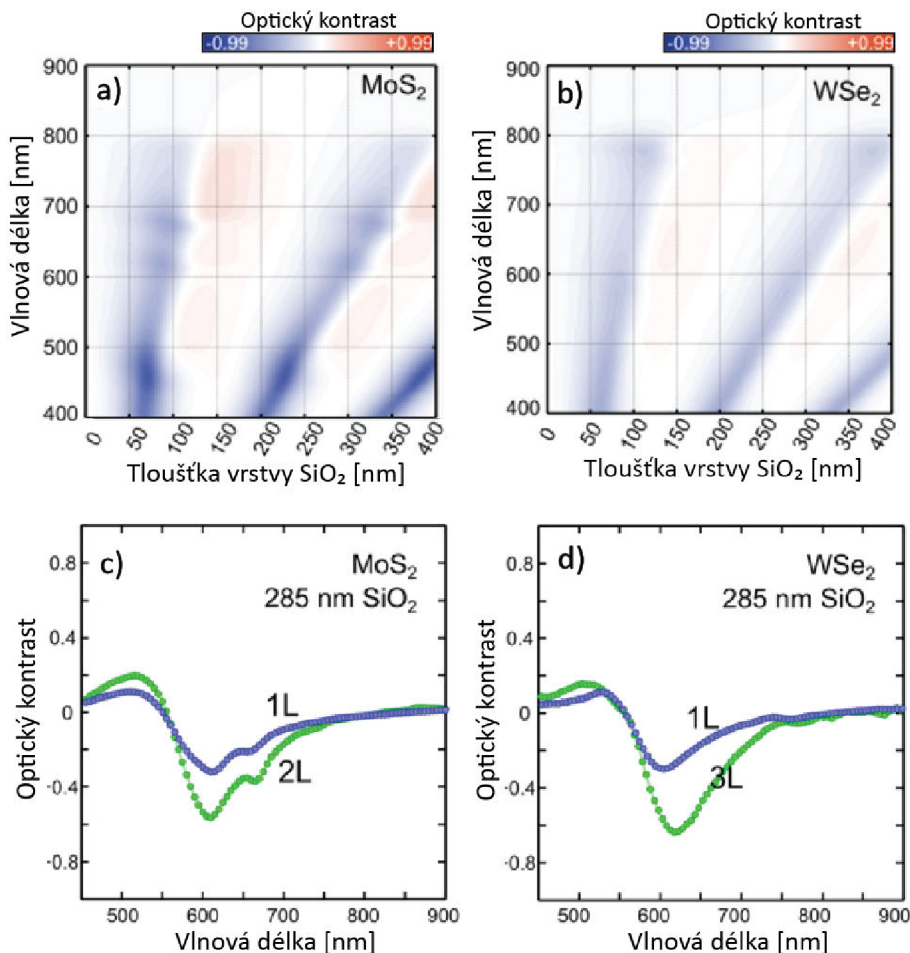
$$R_s = \left| \frac{r_{02} + r_{23}e^{-2i\Phi_2}}{1 + r_{02}r_{23}e^{-2i\Phi_2}} \right|^2, \quad (2.4)$$

kde indexy 0, 1, 2 a 3 odpovídají postupně vzduchu, vločce, vrstvě nanesené na substrátu (např. SiO₂) a substrátu (např. Si). Optický kontrast vločky pak je

$$C = \frac{R_v - R_s}{R_v + R_s}. \quad (2.5)$$

2. MIKROMECHANICKÁ EXFOLIACE A IDENTIFIKACE OPTICKOU MIKROSKOPIÍ

Pomocí předcházejících vztahů lze vykreslit velikost optického kontrastu jako funkci vlnové délky světla a tloušťky vrstvy pod vločkou, jak ukazuje obrázek 2.2a) pro monovrstvu MoS_2 a 2.2b) v případě monovrstvy WSe_2 . Pro výpočet byl zvolen jako substrát křemík s vrstvou oxidu SiO_2 . Na obrázcích 2.2c) a 2.2d) lze vidět velikost optického kontrastu jako funkci vlnové délky záření pro monovrstvu a dvojrvtvu (trojvrstvu). Z obrázku 2.2a) je patrné, že pro vločky MoS_2 dostáváme vyšší kontrast pro kratší vlnové délky (pod 500 nm) a tloušťky oxidů kolem 50 nm, 200 nm a 350 nm.

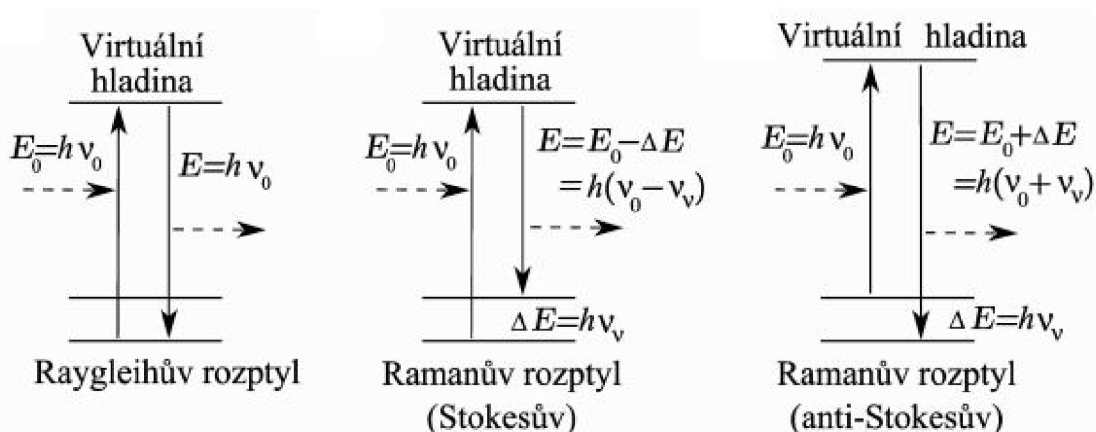


Obrázek 2.2: a) Barevná mapa zobrazující optický kontrast MoS_2 monovrstvy v závislosti na vlnové délce záření a tloušťce SiO_2 vrstvy substrátu. b) Barevná mapa zobrazující optický kontrast WSe_2 monovrstvy v závislosti na vlnové délce záření a tloušťce SiO_2 vrstvy substrátu. c) Optický kontrast monovrstvy a dvojrvtvy MoS_2 jako funkce vlnové délky záření. Dvojrvtva dosahuje většího optického kontrastu. d) Optický kontrast monovrstvy a trojvrstvy WSe_2 jako funkce vlnové délky záření. Trojvrstva dosahuje většího optického kontrastu. Převzato z [45] a upraveno.

Pokud ale uvážíme použití bílého světla, které je emitováno ze zdroje s charakteristickým světelným spektrem v závislosti na jeho typu a pokud také zvažíme odlišnou citlivost detektoru, v tomto případě lidského oka, pro různé vlnové délky záření, situace týkající se vnímaného kontrastu vloček na substrátu se komplikuje. Navíc kvůli odlišné změně intenzity záření pro různé vlnové délky lze očekávat změnu vnímané barvy vločky a substrátu.

3. Ramanova spektroskopie

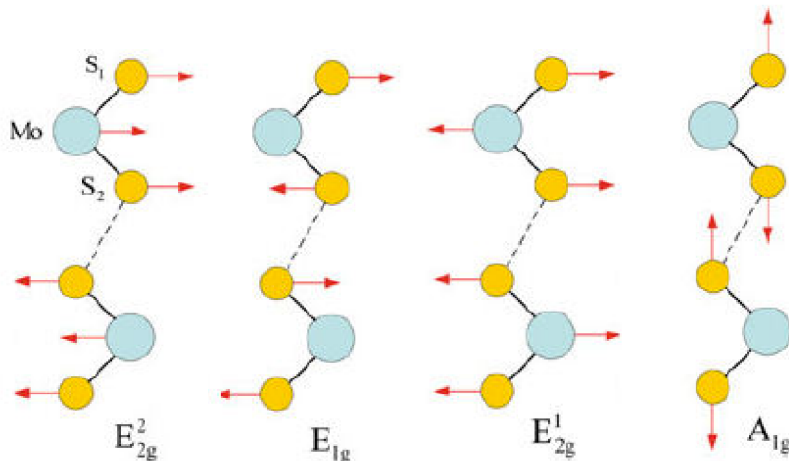
Ramanova spektroskopie je technika využívaná pro pozorování vibračních a rotačních stavů v systému. Je založena na fyzikálním jevu, který je známý jako Ramanův rozptyl. Jedná se o nepružný rozptyl monochromatického záření, jehož zdrojem je obvykle laser. Toto záření interaguje s vibračními módy molekul nebo s fonony, což může vést k posunu vlnové délky a jev pak nazýváme Ramanovým rozptylem. Ramanův rozptyl dále dělíme na Stokesův a anti-Stokesův podle toho, zda je energie rozptýleného záření menší nebo větší, než energie záření původního. Je vhodné poznamenat, že k nepružnému rozptylu dochází jen u velmi malé části rozptýleného záření (asi u jednoho z deseti milionů fotonů [46]). U zbytku rozptýlených fotonů dochází k tzv. pružnému rozptylu – záření má stejnou energii jako záření dopadající. Pružný rozptyl se nazývá také jako Rayleighův rozptyl. Typy rozptylů ilustruje obrázek 3.1.



Obrázek 3.1: Tři typy rozptylu záření. O Rayleighově rozptylu mluvíme, pokud je vlnová délka rozptýleného záření stejná jako vlnová délka záření dopadajícího. K Ramanovu rozptylu dochází pokud je vlnová délka rozptýleného záření větší (Stokesův rozptyl) nebo menší (anti-Stokesův rozptyl) než vlnová délka záření dopadajícího. Převzato z [46].

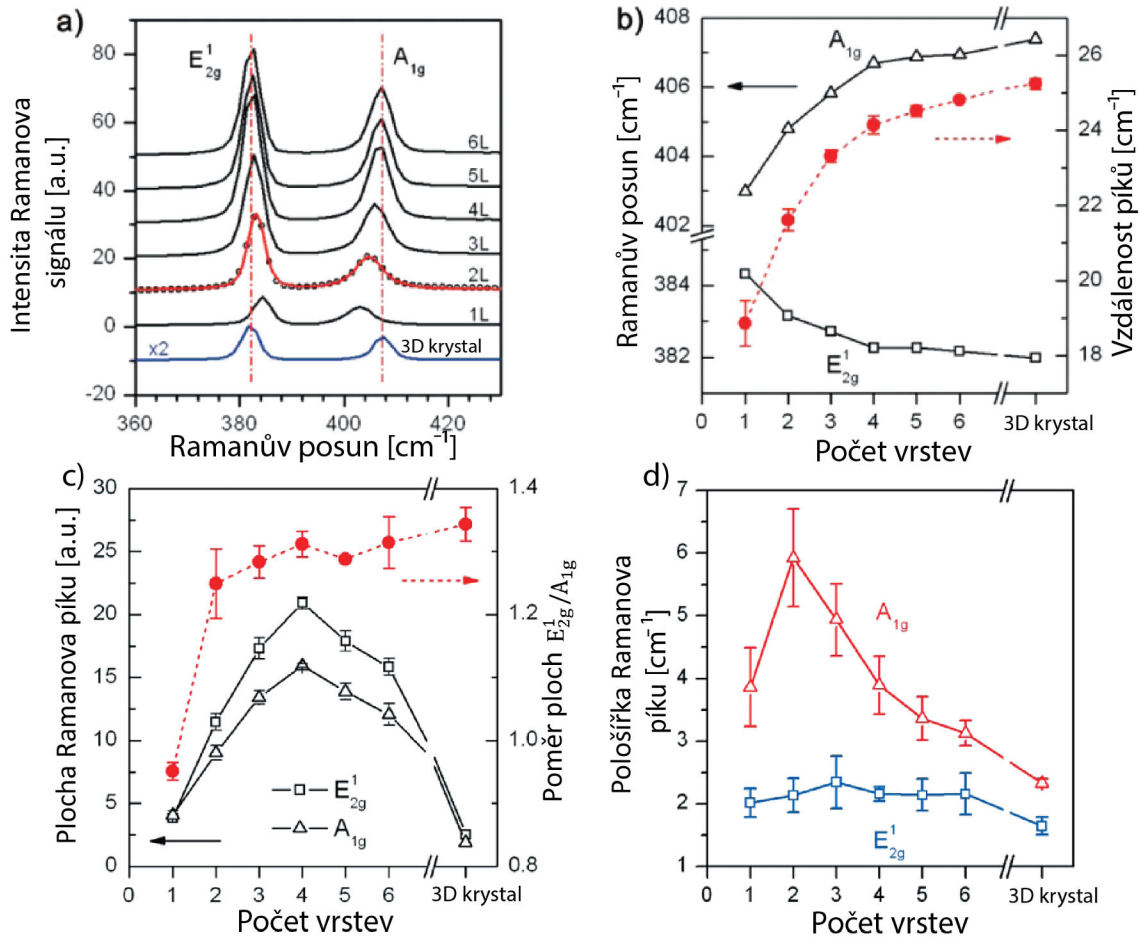
3.1. Ramanova spektroskopie MoS₂

V 3D krystalu MoS₂ jsou čtyři aktivní Ramanovy módy na vlnočtech 32 cm⁻¹ (E_{2g}²), 286 cm⁻¹ (E_{1g}), 383 cm⁻¹ (E_{2g}¹) a 408 cm⁻¹ (A_{1g}). Obrázek 3.2 tyto Ramanovy módy ilustruje. Vibrační mód E_{2g}² lze znázornit protichůdným pohybem sousedních S-Mo-S vrstev vůči sobě, mód E_{1g} vychází z protichůdného pohybu S atomů v rámci S-Mo-S vrstvy, nicméně jej není možné pozorovat v konfiguraci, při které je detekováno rozptýlené odražené záření. Mód E_{2g}¹ vychází z protichůdného pohybu Mo atomu vůči S atomům a A_{1g} z vibrace S atomů mimo S-Mo-S vrstvu [47].



Obrázek 3.2: Pohyby atomů pro Ramanovy módy E_{2g}², E_{1g}, E_{2g}¹ a A_{1g}. Převzato z [18].

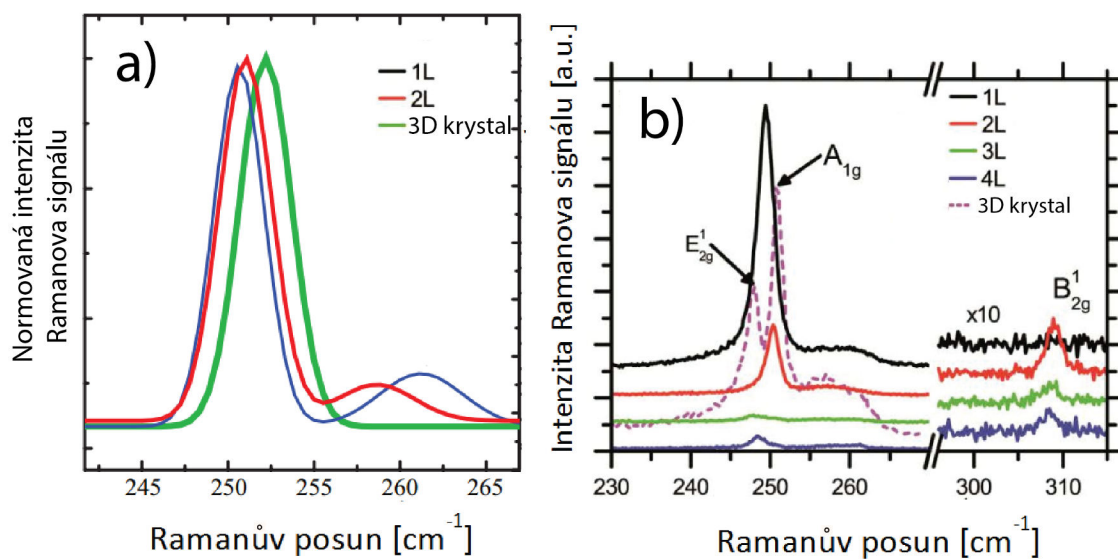
Obrázek 3.3a) ukazuje Ramanova spektra měřená za atmosferických podmínek pro excitační vlnovou délku 514 nm. Módy E_{2g}¹ a A_{1g} jsou přítomny jak v 3D krystalu, tak v monovrstvě MoS₂. V mnoha publikacích (např. [43, 48, 49]) bylo ukázáno, že s rostoucím počtem vrstev energie píku E_{2g}¹ klesá, zatímco energie píku A_{1g} roste. Tohoto jevu lze využít pro určení počtu vrstev MoS₂ (obrázek 3.3b). Posun píku A_{1g} k vyšším vlnočtům s rostoucím počtem vrstev lze vysvětlit potlačení vibrací van der Waalsovou vazbou působící mezi vrstvami, což vede k zvýšení hodnot silových konstant [50]. Jak je ale z obrázku 3.3 patrné, pík E_{2g}¹ se posouvá k nižším vlnočtům. Pravděpodobně je tedy tento mód ovlivněn dalším mechanismem, jehož podstata není dosud zcela objasněna [49]. Vzdálenost píků lze nicméně dobře použít pro určení počtu vrstev. Li *et al.* [48] hledali závislost mezi intenzitou Ramanových píků, případně jejich pološířkou, a počtem vrstev MoS₂. Identifikovat počet vrstev se autoři snažili pomocí poměru ploch píků E_{2g}¹ a A_{1g}. Relativní hodnotu použili, protože intenzita Ramanových píků se mění s výkonem použitého excitačního záření, což je pro determinaci tloušťky vrstev nežádoucí. Autoři dospěli k závěru, že identifikovat tloušťku pomocí tohoto poměru je velmi obtížné, protože dvě a více vrstev vykazují téměř stejné hodnoty (obrázek 3.3c). Závislost pološířky píků na počtu vrstev je ukázána na obrázku 3.3d). Pološířka píku E_{2g}¹ zůstává konstantní, pološířka A_{1g} je největší v případě dvou vrstev. Přesnější identifikace počtu vrstev pomocí této závislosti je také obtížná.



Obrázek 3.3: a) Ramanova spektra píkú E_{2g}^1 a A_{1g} naměřená na různém počtu vrstev MoS_2 . Čerchovanými čarami jsou vyznačeny pozice píkú v 3D krystalu. S rostoucím počtem vrstev energie píkú E_{2g}^1 klesá, zatímco energie píkú A_{1g} roste. Spektrum 3D krystalu je pro zřetelnost vynásobeno dvěma. Na spektru dvou vrstev jsou body vyznačeny naměřená data, plná čára je výsledek fitování pomocí Voigtovy funkce. Takto byla fitována všechna zobrazená spektra v obrázku. Měření probíhalo za atmosferických podmínek pro excitační vlnovou délku 514 nm. b) Ramanův posun píkú E_{2g}^1 a A_{1g} (levá osa) a jejich vzdálenost (pravá osa), která roste s počtem vrstev. c) Na levé ose je vynesena plocha Ramanových píkú v závislosti na počtu vrstev, na pravé ose je poměr ploch píkú. d) Pološířka píkú E_{2g}^1 a A_{1g} v závislosti na počtu vrstev. Převzato z [48].

3.2. Ramanova spektroskopie WSe₂

Přestože pro Ramanova spektra jiných TMD je typická existence dvou oddělených píků E_{2g}^1 a A_{1g} , v případě 3D krystalu WSe₂ tyto dva píky tvoří jeden pík, který lze nalézt na 252 cm^{-1} a jehož pozice se mění s počtem vrstev. Tento jeden signifikantní pík lze nalézt na obrázku 3.4 a) i b). Při snižování počtu vrstev se začínají objevovat v okolí zmiňovaného píku další píky, jejichž původ není zcela objasněn. Sahin *et al.* publikovali práci [51], která původ píku nalezeného na 260 cm^{-1} (obrázek 3.4 a) i b) vysvětluje pomocí modelu zohledňujícího silové napětí působící na exfoliované vločky materiálu. Napětí podle autorů vzniká v důsledku drsnosti substrátu, přičemž použili Si substrát s 90 nm oxidu SiO₂. Existenci píku nalezeného na 310 cm^{-1} (obrázek 3.4b) vysvětluje Tonndorf *et al.* [52] přítomností normálně neaktivního B_{2g}^1 módu.



Obrázek 3.4: Ramanova spektra WSe₂. Ve spektrech a) i b) je signifikantní pík na 252 cm^{-1} , který je složen z E_{2g}^1 a A_{1g} píků, a je také přítomen pík na 260 cm^{-1} , o kterém se Sahin *et al.* [51] domnívají, že souvisí se silovým napětím působícím na exfoliované vločky materiálu. Ve spektrech na obrázku b) lze najít, s výjimkou spektra příslušejícího monovrstvě, další pík na 310 cm^{-1} , který je výrazně intenzivnější v případě dvojvrstvy). Podstata tohoto píku pravděpodobně souvisí s přítomností B_{2g}^1 módu. Pro získání obou spekter byl použit laser s vlnovou délkou 532 nm. Obrázek a) je převzat z [51] a b) z publikace [52].

4. Fotoluminiscenční spektroskopie

V této kapitole bylo čerpáno z knihy [53]. Jsou zde věcně shrnuty poznatky, jejichž znalost je vhodná pro pochopení další části rešerše, ale i pro interpretaci výsledků z experimentální části práce.

Termínem luminiscenční záření pevných látek označujeme elektromagnetické vlnění, které látka vysílá nad zářením popsaným rovnovážným Planckovým vyzařovacím zákonem. Vzniklé záření navíc musí pocházet z excitovaných stavů, které mají dobu života mnohem větší, než je perioda světelných oscilací. Můžeme tak říci, že z termodynamického hlediska je luminiscence nerovnovážený proces. Pevné látce je nutné dodávat energii, která se transformuje na luminiscenční záření. Dodávaná energie se nazývá excitační a podle způsobu jejího dodávání lze rozdělit luminiscenci do několika kategorií:

- Fotoluminiscence je excitována světlem o vlnové délce λ_{ex} , která je obvykle menší než vlnová délka emitovaného záření λ_{em} .
- Elektroluminiscence nastává při excitaci elektrickým polem resp. elektrickým proudem tekoucím přes materiál.
- Chemiluminiscence může vzniknout při určitých typech exotermických reakcí.
- Katodoluminiscence vzniká, když elektronový svazek o energiích $10^2 \text{ eV} - 10^3 \text{ eV}$ dopadá na luminiscenční stínítko.
- Mechanoluminiscence je jev nastávající během určitých případů mechanické deformace pevné látky.

Přestože lze luminiscenční vlastnosti látky zkoumat více způsoby, v optické spektroskopii je nejvíce využívána fotoluminiscence, která byla využita i v této práci.

K luminiscenci může dojít při ztrátě excitační energie a přechodu luminiscenčního centra do základního stavu. Pokud je výsledkem takového procesu foton, mluvíme o zářivém přechodu a dobu života označíme τ_r . Může ale také dojít k nezářivému přechodu do základního stavu, kdy je uvolněná energie např. předána krystalu ve formě tepla. Takový přechod nazýváme nezářivý a jeho dobu rekombinace označujeme jako τ_{nr} . Převrácené hodnoty τ_r a τ_{nr} souvisí s frekvencí odpovídajícího přechodu. Celkovou rychlost přechodu do základního stavu můžeme vyjádřit součtem

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}, \quad (4.1)$$

a definovat kvantovou účinnost luminiscence vztahem

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{\text{nr}}} \leq 1. \quad (4.2)$$

4. FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Luminiscenci pevných látek můžeme rozdělit do dalších dvou základních typů – na vlastní a nevlastní. Vlastní luminiscence vzniká v ideální krystalové mřížce, která tedy neobsahuje defekty a nevlastní atomy. Naopak nevlastní luminiscence je spjata právě s těmito defekty a příměsmi.

V polovodiči bez příměsí a defektů krystalové mříže vzniká po excitaci volný elektron-děrový pár. K jeho vzniku je zapotřebí energie o velikosti minimálně E_g , která je rovna šířce zakázaného pásu. Elektron a díru si lze představit jako částice se záporným a kladným nábojem, z čehož vyplývá, že se tyto dvě částice přitahují Coulombovskou silou. Díky této interakci je vnitřní energie elektronu a díry, menší než E_g . Takto vytvořený pár tvoří novou kvazičástici, kterou nazýváme exciton. Rozlišujeme tři typy excitonů:

- Frenkelovy excitony mají malou vzdálenost mezi elektronem a dírou. Označují se také jako lokalizované excitony.
- Exciton s přenosem náboje je typ, jehož vznik předchází odtržení elektronu od mřížkového aniontu. Tento elektron se poté přemístí k nejbližším kationtům v okolí. Protože je zapotřebí aniontů a kationtů v mřížce, vykytují se nejčastěji tyto excitony v iontových krystalech.
- Wannierův exciton je znám také jako volný exciton, protože se může poměrně volně pohybovat krystalem. Jeho vlnová funkce je tak značně delokalizovaná a vzdálenost mezi elektronem a dírou může být mnoho elementárních buněk.

Každý z těchto excitonů je charakteristickým luminiscenčním projevem, který má původ ve vlastnostech daného excitonu. Je vhodné podotknout, že v luminiscenční spektroskopii jsou excitony často označovány písmenem X. Detailněji budou volné a vázané excitony popsány v následujících kapitolách.

4.1. Volné excitony

Volný exciton, někdy nazývaný Wannierův exciton, si lze představit jako elektron a díru, mezi nimiž působí Coulombovská interakce. Podobně si lze představit také vodíkový atom, pokud budeme nahlížet na díru jako na proton. Elektron a díru lze v prvním přiblížení aproximovat bodovými náboji s efektivní hmotností a aplikovat tzv. Bohrov model atomu vodíku. Takové zjednodušení je dostačující pro objasnění velké části charakteristických projevů volných excitonů ve fotoluminiscenčních spektrech. Při výpočtech hraje roli např. podstatně menší hmotnost díry než protonu, což se projeví změnou velikosti poloměru vzniklé částice. Místo konstanty Bohrova poloměru atomu vodíků $a_B = 5 \cdot 10^{-2}$ nm dostáváme pro poloměr Wannierova excitonu vztah

$$r_n = \frac{\varepsilon}{m_r/m_0} n^2 a_B, \quad (4.3)$$

kde

$$m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (4.4)$$

je redukovaná hmotnost excitonu, m_0 hmotnost volného elektronu, ε je dielektrická konstanta materiálu a $n = 1, 2, 3, \dots$ je hlavní kvantové číslo. Typická velikost Wannierova excitonu v polovodičích je přibližně $r_1 = 5$ nm. Vazebná energie excitonu je dána vztahem

$$E_{X(n)} = \frac{m_r/m_0}{\varepsilon^2} \frac{1}{n^2} Ry(H), \quad (4.5)$$

kde $Ry(H) = 13,6 \text{ eV}$ je Rydbergova energie. Vazebná energie volných excitonů nacházejících se v polovodičích tak dosahuje typicky desítek meV a to je za pokojových teplot nedostačující hodnota pro zabránění rozpadu excitonů při srážkách s fonony.

Pro vysvětlení dalších specifických projevů volných excitonů ve fotoluminiscenčních spektrech je nezbytné využít kvantovou mechaniku. Pak lze dostat pro Wannierův exciton s energií $E_n(\mathbf{K})$, který vykonává translační pohyb a kterému přísluší vlnový vektor \mathbf{K} vztah

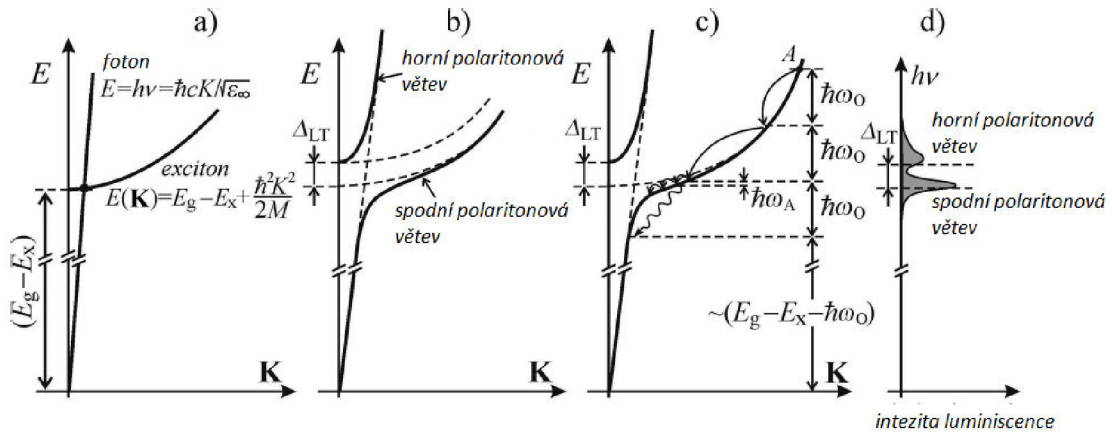
$$E_{(n)}(\mathbf{K}) = E_g - E_{X(n)} + E_{\text{kin}} = E_g - \frac{m_r/m_0}{\varepsilon^2} \frac{1}{n^2} Ry(H) + \frac{\hbar^2(\mathbf{K})^2}{2(m_e + m_h)}. \quad (4.6)$$

4.1.1. Luminiscence volných excitonů v polovodiči s přímým zakázaným pásem

Při zániku volného excitonu může dojít k rezonanční luminiscenci a vzniku elektronově-polarizační a optické vlny, která se nazývá excitonový polariton (dále jen polariton). Na obrázku 4.1a) můžeme vidět disperzní křivku volného excitonu v základním stavu, jež je popsána rovnicí 4.6, když $n = 1$, a disperzní křivku fotonu, která je dána rovnicí

$$E(\mathbf{K}) = \frac{\hbar c K}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}. \quad (4.7)$$

Protože se tyto křivky protínají, můžeme očekávat rozštěpení křivek v okolí tohoto průsečíku. Skutečně se tak děje a nově vzniká disperzní relace polaritonu, která se skládá z horní a spodní větve (obrázek 4.1b). Tato disperzní relace vykazuje rozštěpení energie



Obrázek 4.1: a) Disperzní křivky excitonu a fotonu. b) Disperzní křivka exciton-polaritonu, což je kvazičástice, která může vzniknout interakcí fotonu a excitonu. Disperzní křivka má dvě větve, které se označují jako horní a spodní větev. Zavádí se tzv. pás rozštěpení Δ_{LT} , který mimo jiné udává vzdálenost píků, které vznikají rekombinací excitonů na spodní nebo horní polaritonové větvi. c) Proces rezonanční reabsorbce (viz text). d) Znázornění intenzity luminiscenčního záření, které vzniká v důsledku rekombinace excitonů na horní a spodní polaritonové větvi. Převzato z [53] a upraveno.

stavů Δ_{LT} , což má za následek existenci smíšených exciton-fotonových stavů, které mají zásadní vliv na tvar vyzařovacího spektra polaritonů. Oblast zakřivení, která vzniká v místě, kde původně fotonová disperzní křivka přechází v excitonovou se nazývá hrdlem. Na obrázku 4.1c) je znázorněn proces rezonanční reabsorbce, který začíná v bodě A. Nejdříve

4. FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

dochází k emisi optických fononů o energii $\hbar\omega_O$, později ale začne docházet k emisi akustických fononů s menší energií $\hbar\omega_A$ a celý proces se zpomalí. Dojde ke zvýšení populace polaritonů v okolí hrdla a tím i ke zvýšení pravděpodobnosti rekombinace excitonů v této oblasti. K tomuto procesu dochází na horní i spodní větvi a ve fotoluminiscenčních spektrech se tato skutečnost projeví existencí dvou píků vzdálených $\approx \Delta_{LT}$, jak znázorňuje obrázek 4.1d). V literatuře [54] se objevuje i fyzikální model, který předpokládá, že excitony se hromadí pouze na spodní disperzní větvi. Autoři toho modelu vysvětlují existenci dvou píků na základě pružných srážek excitonů s donory v materiálu. Této teorii velmi dobře korespondují autory provedené experimenty.

Fotoluminiscenční spektra přímého polovodiče často vykazují píky, jejichž podstata je spjata s luminiscencí volného excitonu za účasti optického fononu. Energii takového excitonu lze přibližně vyjádřit jako

$$h\nu_{X-mLO} \approx (E_g - E_X) - m\hbar\omega_0, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (4.8)$$

Tento jev je pro $m = 1$ schématicky znázorněn na obrázku 4.1c) vlnovkou. Potřeba fononu jako další kvazičástice by měla snižovat pravděpodobnost uskutečnění takového přechodu, přesto však lze pozorovat intenzivní fotoluminiscenční čáry, které mají původ právě v těchto procesech. Přechodů se zde totiž mohou účastnit všechny volné excitony na spodní polaritonové větvi, které předají svou kvazihybnost optickým fononům. Při rezonanční luminiscenci polaritonů, která byla popsána v minulém odstavci, k tomuto nedochází a rekombinují jen ty, které mají kvazihybnost blízkou nule. Z obrázku je také patrné, že energie čar bude jen o málo nižší než těch, jejichž původ lze vysvětlit rezonanční luminiscencí polaritonů. Jak již bylo zmíněno, u tohoto procesu participují nikoliv akustické ale optické fonony. Děje se tak, protože akustické fonony nemají pro malé hodnoty $|K|$ dostatečnou energii pro vyvážení fotonů z oblasti rezonanční absorpce. Další vlastností emisních čar $X-mLO$ je jejich lineárně rostoucí intenzita s excitačním výkonem, při které nedochází k saturaci.

4.1.2. Luminiscence volných excitonů v polovodiči s nepřímým zakázaným pásem

Disperzní křivky fotonu a excitonu v nepřímém polovodiči se neprotínají a nemůže tak docházet k polaritonovým efektům. Aby mohlo dojít k zářivé rekombinaci, je nezbytná účast fononů, jejichž typ závisí na konkrétním materiálu, mohou zde tedy participovat optické i akustické fonony. Pro píky vzniklé tímto procesem je typický nesymetrický tvar a to, že se jedno mikroskopické zářivé centrum může projevit několika emisními čarami podobné intenzity, které se nazývají fononové repliky. Pro identifikaci čar, jejichž původ souvisí s výskytem volných excitonů v nepřímém polovodiči, lze také využít toho, že jejich intenzita lineárně roste s intenzitou buzení.

4.2. Vázané excitony

Volný exciton pohybující se materiálem může narazit na poruchu mřížky nebo příměsový atom. Ty představují potenciálové jámy, kde volné excitony přichází o část své kinetické energie a stanou se tak z nich excitony vázané, které později mohou zářivě rekombinovat. Intenzita fotoluminiscenčních píků, jenž mají původ v těchto rekombinacích, závisí na

materiálu, ve kterém se děj odehrává. Střední dobu do zachycení volného excitonu lze odhadnout jako

$$\tau_z \approx \frac{1}{\sigma_X N \nu}, \quad (4.9)$$

kde σ_X je účinný průřez pro zachycení excitonu, N je koncentrace nečistot a ν je termální rychlost difuze excitonů mřížkou. Pro jejich typické hodnoty $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_X = 10^{-12} \text{ cm}^2$ a $\nu = 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ lze dostat $\tau_z \approx 10^{-9} \text{ s}$. Nyní je vhodné porovnat tuto dobu s hodnotou doby života zářivé rekombinace τ_r . V přímých polovodičích je τ_r srovnatelné s τ_z a lze tak očekávat podobnou intenzitu píku, jejichž původ je spojen s rekombinací volných a vázaných excitonů. V případě polovodiče s nepřímým zakázaným pásem platí, že $\tau_z \ll \tau_r$ a lze tak očekávat, že luminiscence volného excitonu nebude ve spektrech téměř pozorovatelná.

Dalším důvodem velké intenzity píků vázaných excitonů je jev „obří oscilační síly“, což ukázali Rashba a Gurgenishvili [55]. Díky tomuto jevu se několikanásobně zvýší pravděpodobnost zářivého přechodu.

Píky spojené s rekombinací vázaných excitonů jsou charakteristické velmi malou pološířkou, která dosahuje řádově desetin meV. Píky se navíc nerozšiřují s rostoucí teplotou, protože vázaný exciton postrádá kinetickou energii. Dalšími charakteristikami těchto píků je to, že s rostoucím výkonem excitačního záření dochází k saturaci a to, že poloha píků je posunuta k nižším energiím oproti píku, jenž je důsledkem rekombinace volných excitonů. Volný exciton totiž při lokalizaci ztratí část své energie a odevzdá ji okolí.

4.3. Biexcitony a triony

Biexciton, který je někdy také nazýván excitonovou molekulou a označován jako XX, je vázaný stav dvou excitonů a tvoří jej dva elektrony a dvě díry. Vazebná energie biexcitonů bývá zpravidla nižší než vazebná energie excitonů. Kromě biexcitonů existují také triony, tvořené jedním elektronem a dvěma děrami (označované jako ehh, popřípadě X^+) nebo dvěma elektrony a jednou dírou (eeh, X^-). Triony jsou tedy částice s nenulovým nábojem a na rozdíl od excitonu a biexcitonu přenáší náboj.

4.4. Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie

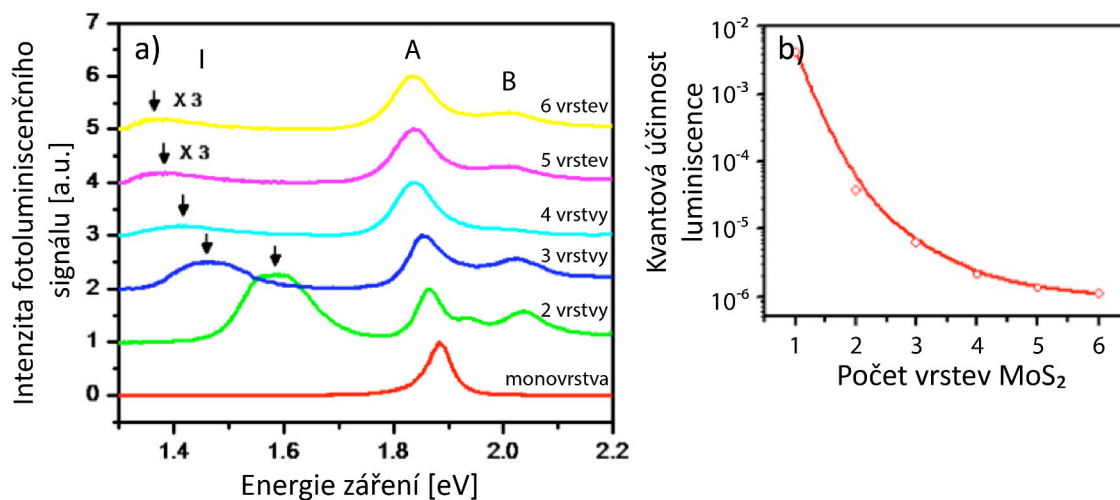
S klesající teplotou dochází k potlačení termální excitace nosičů elektrického náboje a nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie nám tak poskytuje další informace o studovaném materiálu. Také je potlačena termální excitace lokalizovaných excitonů, které nemají dostatečnou energii na to se stát volnými, a v neposlední řadě za nízkých teplot neexistují optické fononové módy a populace akustických fononů se blíží nule. Dále u polovodičů dochází k zvětšení hodnoty zakázaného pásu. Varshni našel pro tento jev, ke kterému dochází z důvodu tepelné roztažnosti krystalové mřížky, empirický vztah [56]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (4.10)$$

kde E_g je velikost zakázaného pásu, T je teplota a α a β jsou konstanty charakteristické pro daný materiál.

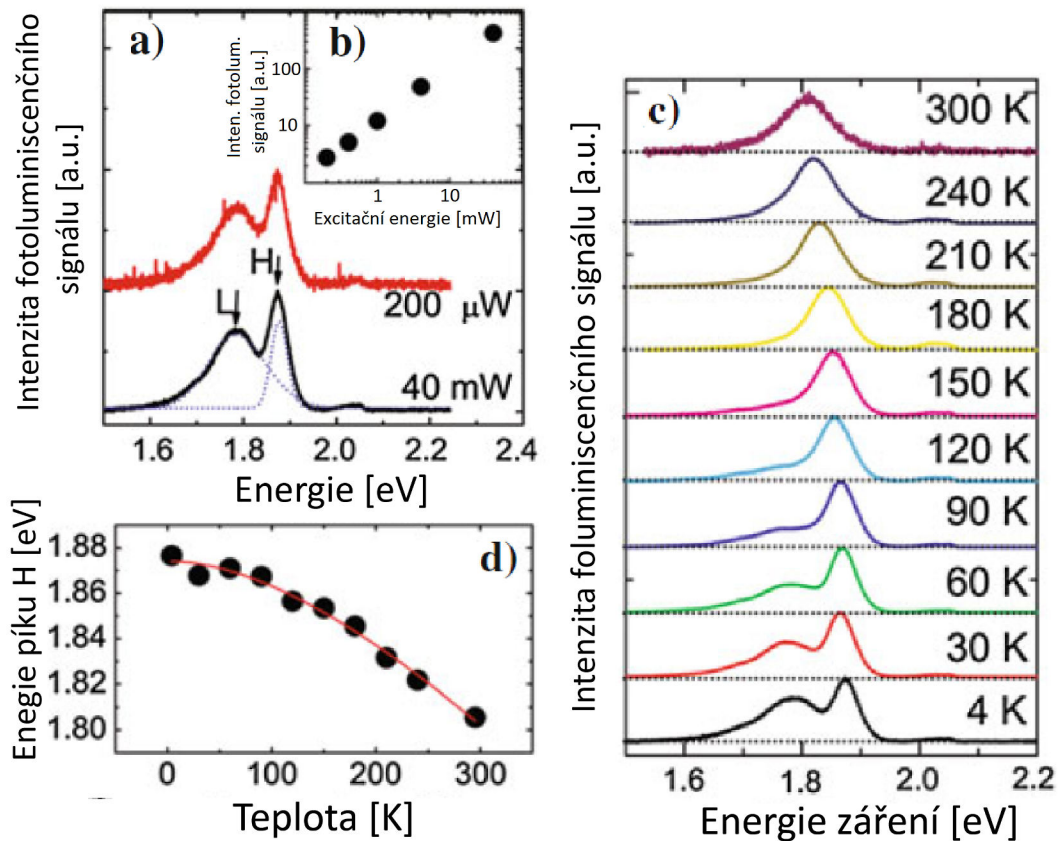
4.5. Fotoluminiscence MoS₂

Pásová struktura MoS₂ se mění s jeho tloušťkou, což se odráží také ve fotoluminiscenčních spektrech. 3D krystal vykazuje oproti monovrstvě zanedbatelnou fotoluminiscenci, což lze vyvodit z obrázku 4.2b), který zobrazuje závislost kvantové účinnosti luminiscence na počtu vrstev MoS₂. Fotoluminiscenční spektra měřená za pokojové teploty pro různě silné vrstvy a excitační vlnovou délku 532 nm jsou zobrazeny na obrázku 4.2a). Pro monovrstvu je patrná přítomnost pouze jednoho píku o energii $\approx 1,9$ eV (670 nm), jehož pološířka je asi 50 meV, a který je označen jako A. S rostoucím počtem vrstev se začínají ve spektrech objevovat další píky, které jsou na obrázku 4.2a) označeny jako I a B, a pík A se posouvá k nižším energiím, přičemž se zvětšuje jeho pološířka. Pík B má o asi 150 meV větší energii než pík A a je pravděpodobné, že jsou tyto dva píky důsledkem rekombinace excitonů v K bodech k -prostoru, protože jejich energie odpovídá vypočtené hodnotě přímého zakázaného pásu, která se pohybuje kolem 1,9 eV (viz tabulka 1.3). Píky jsou dva v důsledku štěpení energiových hladin, které zapříčiňuje spin-orbitální interakce, o které je pojednáváno v kapitole 1.2.2. Široký pík I je nejvýraznější v případě dvojvrstvy, s rostoucím počtem vrstev jeho intenzita klesá a posouvá se k nižším energiím. Jeho energie je v případě šesti vrstev pod 1,4 eV (vlnová délka fotoluminiscenčního záření píku je nad 886 nm) a jde tak pravděpodobně o pík, který odpovídá nepřímému přechodu elektronu do valenčního pásu (přechod mezi Q a Γ bodem reciprokého prostoru, viz obrázek 1.3). Energie píku I by se s rostoucím počtem vrstev dále pravděpodobně snižovala, až k experimentálně získaným hodnotám zakázaného pásu 3D krystalu 1,29 eV nebo 1,26 eV (viz Tabulka 1.3) [57].



Obrázek 4.2: a) Fotoluminiscenční spektra MoS₂ pro počet vrstev 1–6. Spektra jsou normována k intenzitě píku A a byla měřena za pokojové teploty. Pro excitaci byl použit laser s vlnovou délkou 532 nm. b) Závislost kvantové účinnosti luminiscence na počtu vrstev MoS₂. Převzato z [57].

Další informace o procesech odehrávajících se v pásové struktuře lze získat pomocí fotoluminiscenčního měření v závislosti na teplotě, popřípadě v závislosti na výkonu excitačního záření. Spektra monovrstvy MoS₂ měřená za teploty $T = 4$ K pro dvě vlnové délky excitačního záření jsou ukázána na obrázku 4.3a) a lze na nich pozorovat píky označené jako L a H vzdálené asi 90 meV. Je patrné, že jejich tvar nezávisí na výkonu excitačního záření. Na obrázku 4.3b) lze vidět závislost intenzity fotoluminiscenčního signálu na výkonu excitačního záření, která vykazuje lineární průběh. Fotoluminiscenční spektra mě-

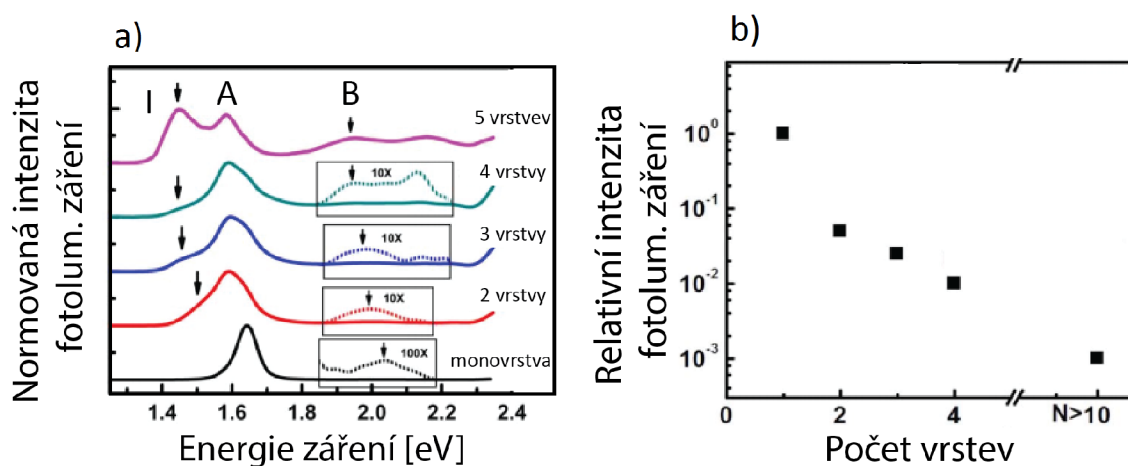


Obrázek 4.3: a) Normovaná fotoluminiscenční spektra monovrstvy MoS₂ měřená za teploty $T = 4$ K. Píky spektra získaného excitačním výkonem 40 mW jsou fitovány Gaussovskými funkcemi. b) Plocha fotoluminiscenčních píků v závislosti na výkonu excitačního záření. c) Normovaná fotoluminiscenční spektra měřená za různých teplot (4 K až 300 K). d) Poloha H píku v závislosti na teplotě. Data jsou fitována funkcí, která popisuje velikost zakázaného pásu polovodičů v závislosti na teplotě a kterou formuloval Varshni [56]. Převzato z [58].

řena za různých teplot jsou zobrazena na obrázku 4.3c). S rostoucí teplotou lze pozorovat snižování energie píku H a pokles intenzity píku L. Při teplotě $T = 120$ K pík L téměř vymizí. Korn *et al.* [58], kteří zobrazená spektra publikovali, se domnívají, že pík H je způsoben rekombinací volných excitonů, zatímco pík L má původ v rekombinaci vázaných excitonů. Toto tvrzení můžeme porovnat s informacemi o vázaných a volných excitonech, které jsou shrnuty v předcházejících podkapitolách. Pík L by mohl být způsoben vázanými excitony, tak jak autoři deklarují, protože jeho energie je menší než energie píku H a jeho poloha se nemění s rostoucí teplotou. Na druhou stranu má ale velkou pološířku a nesaturuje s rostoucím výkonem excitačního záření, přičemž pro píky vznikající rekombinací vázaných excitonů jsou typické opačné vlastnosti. Je ale možné, že záření o energii desítek mW, které maximálně autoři použili, nebylo pro saturační efekt dostačující a při použití záření o větší energii by nakonec k saturaci došlo. Větší pološířku píku, než je pro fotoluminiscenci způsobenou vázanými excitony běžné, autoři vysvětlují přítomností více typů defektů, které způsobují různou změnu vazebné energie excitonů. Je vhodné poznamenat, že diskutované píky L a H odpovídají píku A na obrázku 4.2a) a taktéž, že na obrázku 4.3a) i c), lze vidět náznak píku B, který lze najít na obrázku 4.2a).

4.6. Fotoluminiscence WSe₂

Protože se pásová struktura WSe₂ příliš neliší od MoS₂, můžeme najít podobné rysy také ve fotoluminiscenčních spektrech. Ta jsou pro různý počet vrstev WSe₂ ukázána na obrázku 4.4a) [59]. Pro jejich získání bylo použito excitačního záření o vlnové délce 532 nm a byla měřena za pokojové teploty. I zde platí, že 3D krystal vykazuje výrazně menší fotoluminiscenční výtěžek, což lze vyvodit z obrázku 4.4b). Podobně jako u MoS₂ i ve fotoluminiscenčních spektrech WSe₂ můžeme najít pík I odpovídající nepřímému přechodu mezi Q a Γ bodem reciprokého prostoru, který se posouvá s rostoucím počtem vrstev k nižším energiím. Dle výpočtů (tabulka 1.3) lze očekávat, že pík I bude mít menší energii než v případě MoS₂. To se děje, nicméně hodnota energie píku ($\approx 1,4$ eV) výpočtům neodpovídá. Píky A a B vznikají v důsledku přímého přechodu v K bodech. Energie píku A, která je $\approx 1,6$ eV, odpovídá výpočtům a taktéž je menší než v případě MoS₂. Pík B má o 0,4 eV větší energii než pík A, což odpovídá vypočtené hodnotě spin-orbitálního štěpení [38]. V případě MoS₂ tato hodnota dosahuje pouze 0,15 eV [38].

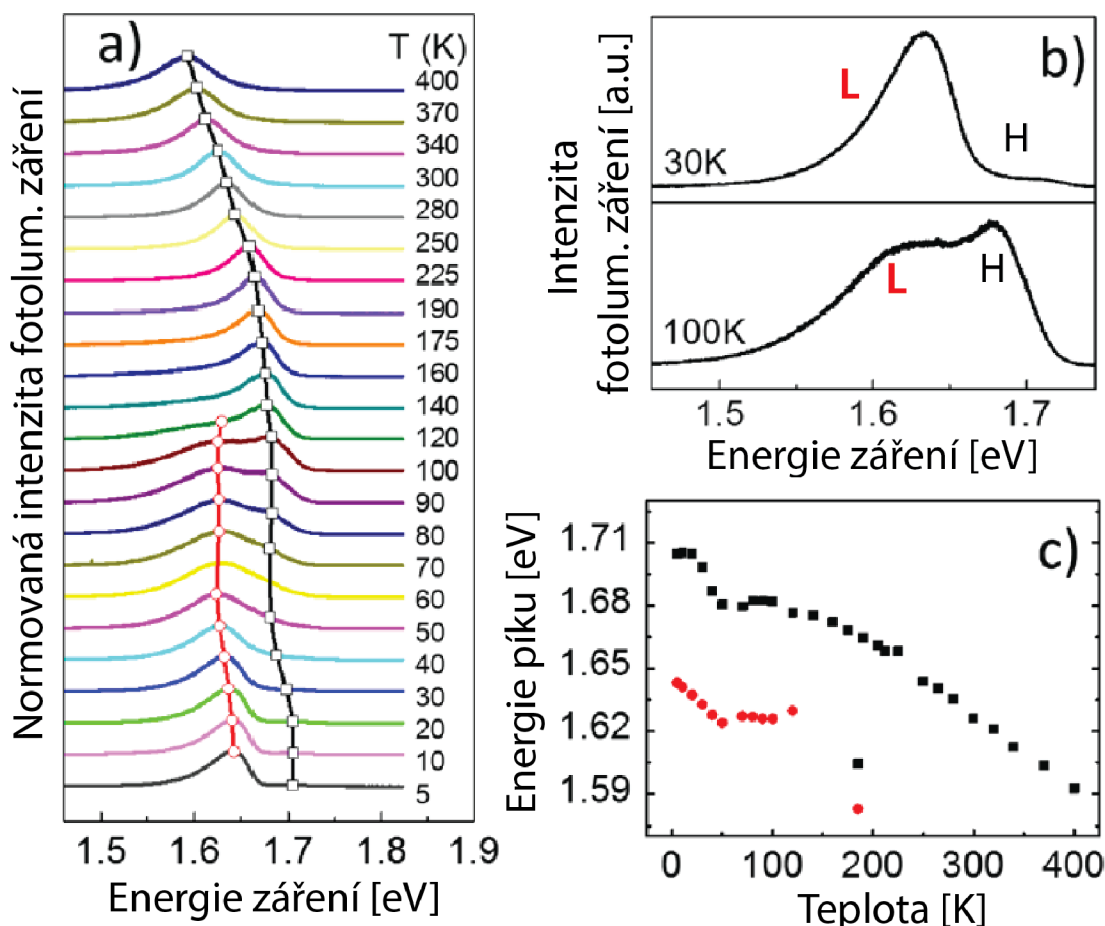


Obrázek 4.4: a) Fotoluminiscenční spektra různě tlustých WSe₂ vrstev. Spektra jsou normována vůči píku A. Pík I je důsledkem nepřímé rekombinace, píky A a B důsledkem přímé rekombinace a spin-orbitálního štěpení hladin valenčního a vodivostního pásu. Pík B dosahuje velmi malé intenzity ve srovnání s píkem A, pro přehlednost je proto v rámečcích jeho intenzita několikrát zvětšena. b) Relativní intenzita fotoluminiscenčního záření jako funkce počtu vrstev WSe₂. Relativní intenzita byla počítána vzhledem k monovrstvě. Převzato z [59].

Teplotně závislá fotoluminiscenční spektra pro monovrstvu WSe₂ lze vidět na obrázku 4.5a). Při teplotě $T = 120$ K a nižší lze ve spektrech rozlišit dva píky, které jsou pro názornost rozlišeny černou a červenou spojnicí. Spektra pro 30 K a 100 K jsou zobrazena na obrázku 4.5b) a zmíněné dva píky jsou označeny jako L a H. Aby autoři [60] zjistili původ obou píků, měřili fotoluminiscenční spektra v závislosti na výkonu excitačního záření laseru. Tato měření ukázala, že intenzita píku L saturuje, zatímco intenzita píku H lineárně roste s intenzitou excitačního záření. Podle předcházejících kapitol této práce (kap. 4.1 a 4.2) chování píku L odpovídá vázanému excitonu a chování píku H excitonu volnému. Takový závěr vyvodili také autoři práce, kteří dodávají, že pík H může být způsoben také rekombinací trionu. Bylo také zjištěno, že pík L se posouvá k větším energiím s rostoucím výkonem excitačního záření. Autoři předpokládají, že se zvyšujícím výkonem excitačního záření dochází k postupnému zaplňování vyšších energetických stavů a při následné re-

4.7. FOTOLUMINISCENCE V OKOLÍ DEFEKTŮ TMD VRSTEV

kombinaci excitonů dochází k postupnému posunu píku L k větším energiím. Z obrázku 4.5a) je také patrné, že se zvyšující se teplotou začne klesat intenzita L píku a postupně dochází k růstu H píku. K tomu pravděpodobně dochází, protože s rostoucí teplotou jsou vázané excitony excitovány a mohou tak získat dostatečnou energii pro vyvázání se z oblasti s nižším potenciálem, ve které se nachází. Tímto procesem se z vázaných excitonů mohou stát excitony volné.



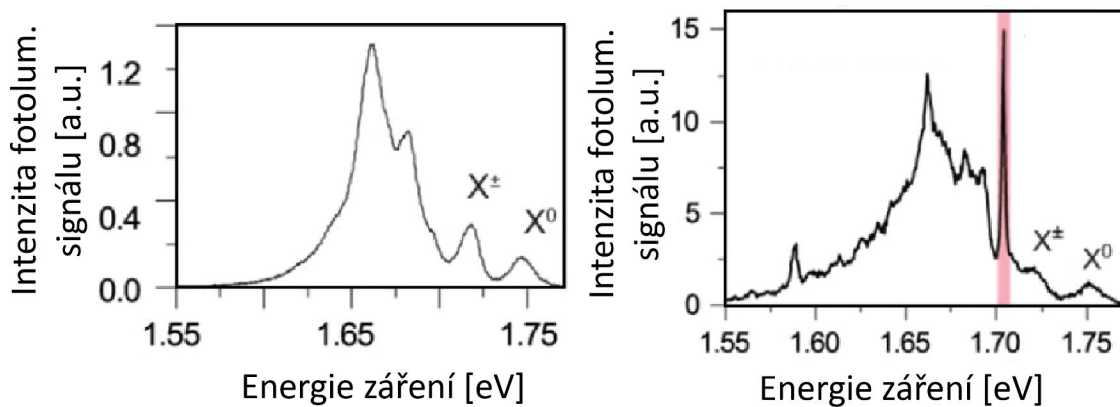
Obrázek 4.5: a) Fotoluminiscenční spektra monovrstvy WSe_2 . Při teplotě $T = 120 \text{ K}$ a nižší lze ve spektrech rozlišit dva píky, které jsou pro názornost rozlišeny černou a červenou spojnicí, a odpovídají rekombinaci volného (značen černě) a vázaného excitonu (značen červeně) excitonu. b) Fotoluminiscenční spektra monovrstvy WSe_2 měřené za teplot 30 K a 100 K. L označuje příspěvek pocházející z rekombinace vázaného excitonu, H označuje příspěvek pocházející z rekombinace volného excitonu. c) Poloha píku L a H v závislosti na teplotě. Převzato z [60].

4.7. Fotoluminiscence v okolí defektů TMD vrstev

Bodové defekty v polovodičích mohou fungovat jako účinné pastě volných excitonů a tím je lokalizovat. V případě WSe_2 byly objeveny anomální píky ve fotoluminiscenčních spektrech, které byly měřeny na hranách vloček připravených exfoliací [7, 61]. Takový pík je červeně vyznačen ve spektru na obrázku 4.6b), které bylo změřeno na hraně mezi monovrstvou a více vrstvami WSe_2 . Na obrázku 4.6a) je spektrum měřené čistě na monovrstvě

4. FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

WSe₂. Spektra byla měřena za teploty 10 K. Přítomnost píku X⁰ na obrázku 4.6a) autoři [61] vysvětlují rekombinací neutrálního excitonu, pík X[±] pak přítomností trionů obou typů (eeh, eh). Pík nacházející se mezi 1,6 eV a 1,7 eV je přisuzován vázaným excitonům. Spektrum na obrázku 4.6b) měřené blízko hrany se od toho z obrázku 4.6a) liší, protože se zde objevuje mnoho ostrých emisních čar. Ta nejvýznamnější z nich se nachází na energii 1,707 eV. Kromě toho je zde téměř úplně potlačena emise píků X⁰ a X[±]. Přítomnost anomálních ostrých píků pravděpodobně souvisí s rekombinací vázaných excitonů, které mohou na hranách vloček nabývat jen přesně definovaných stavů. Pomocí dalších měření autoři práce zjistili, že tyto píky souvisí s emisí právě jednoho fotonu v jednom časovém okamžiku. Pro tuto vlastnost se v anglické literatuře využívá termínu „antibunching“ (bunching znamená shlukování). Světelné zdroje disponující takovou schopností se nazývají jednofotonové zdroje světla (v anglické literatuře známé jako „Single Photon Emitters“). Výroba jednofotonových zdrojů světla je klíčová pro rozvoj nových oborů jako kvantová výpočetní technika a kvantová optika.



Obrázek 4.6: Spektra WSe₂ měřena za teploty $T = 10$ K. a) Spektrum monovrstvy. Přítomnost píku X⁰ autoři [61] vysvětlují rekombinací neutrálního excitonu, pík X[±] pak přítomností trionů obou typů (eeh, eh). Pík nacházející se mezi 1,6 eV a 1,7 eV je přisuzován vázaným excitonům. b) Spektrum měřené blízko rozhraní mezi monovrstvou a více vrstvami WSe₂. Ve spektru se objevuje mnoho ostrých emisních čar. Ta nejvýznamnější z nich se nachází na energii 1,7 eV a je vyznačena červeně. Emise píků X⁰ a X[±] je potlačena. Přítomnost ostrých píků pravděpodobně souvisí s rekombinací vázaných excitonů, které mohou na hranách vloček nabývat jen přesně definovaných stavů. Převzato z [61].

Jednofotonové zdroje světla mají potenciální využití např. jako náhodný generátor čísel, který se využívá při Monte Carlo simulacích nebo v kryptografii. Obecně existují dva typy náhodných generátorů čísel. Prvním je pseudonáhodný generátor čísel, který generuje čísla na základě počítačové programu. Druhým typem je generátor náhodných čísel využívající fyzikálního jevu, který je velmi těžko předpověditelný (až limitně nepředpověditelný, např. šum signálu). Oba tyto přístupy nicméně vykazují chyby a mnohdy nefungují jako skutečný generátor náhodných čísel. Opravdový generátor náhodných čísel lze získat s využitím poznatků z kvantové mechaniky. Představme si foton dopadající na dělič světelného svazku, který jej rozděluje v poměru 50 : 50. Z principů kvantové teorie vyplývá, že pravděpodobnost průchodu i odrazu takového fotonu je jedna polovina a to bez ohledu na předcházející skutečnosti. Dále si představme, že bychom za obě větve děliče svazku umístili fotodetektory. Dopad fotonu na jeden z nich by reprezentoval logickou jedničku a dopad na druhý logickou nulu. Vytvořili bychom tak zařízení využívající zcela náhodného jevu pro generování logických hodnot. Přístroj využívající tohoto principu

4.7. FOTOLUMINISCENCE V OKOLÍ DEFEKTŮ TMD VRSTEV

ale není možné sestavit bez světelného zdroje, který by umožňoval emitovat jednotlivé fotony.

Další možné využití jednofotonových zdrojů světla spočívá v jejich uplatnění v kvantové výpočetní technice. Kvantová mechanika nabízí účinné cesty pro zpracovávání a ukládání informací prostřednictvím kvantových stavů částic. Možnost posílat a uchovávat informace pomocí kvantových stavů jednotlivých fotonů by mohlo být výhledově velmi užitečné.

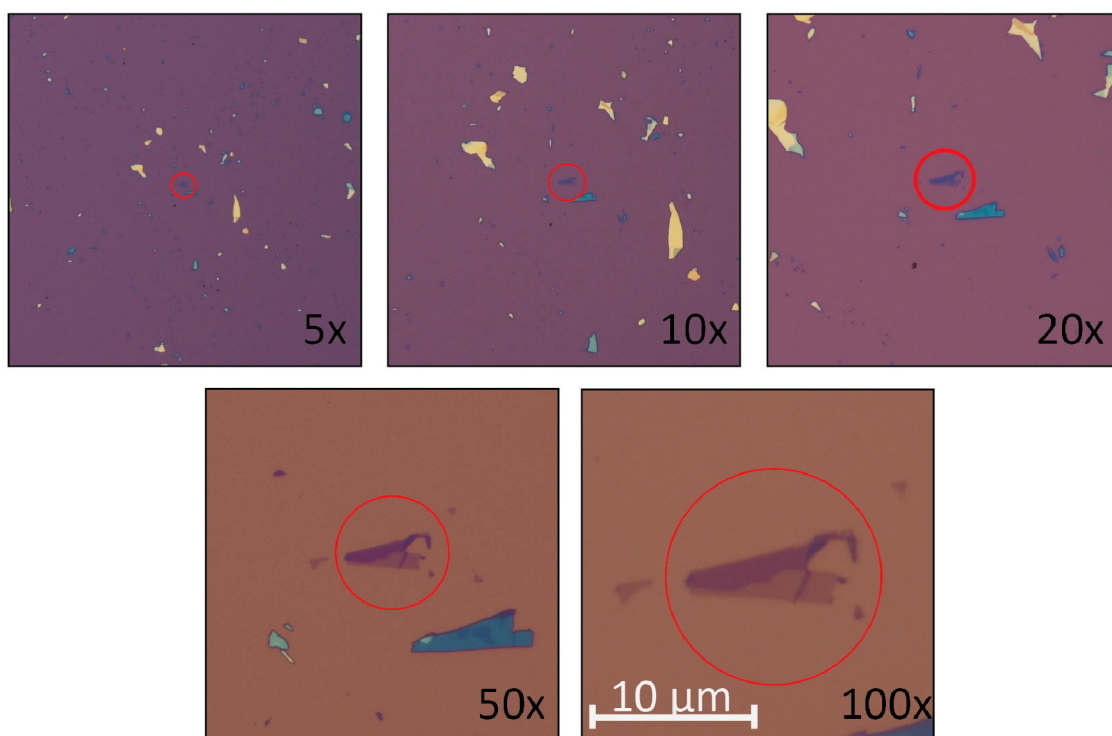
Praktická část této diplomové práce je zčásti věnována tvorbě a následnému zkoumání vlastností nanostruktur v TMD vrstvách, konkrétně ve vrstvách MoS_2 a WSe_2 . Cíleně vytvořená nanostruktura, která by vykazovala obdobné fyzikální chování jako jednofotonové zdroje nalezené na hranách TMD vloček, by mohla být velkým pomocníkem při dalším vývoji např. v oblasti kvantové výpočetní techniky.

4. FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Část II
Experimentální část

5. Příprava vloček

V prvním kroku práce bylo zapotřebí zvládnout techniku mikromechanické exfoliace. Exfoliovány byly vrstvy MoS_2 a WSe_2 z 3D krystalů v krystalové konfiguraci 2H. Jako cílový substrát byl použit křemík s orientací (100) s vrstvou SiO_2 280 nm. Případné použití jiného substrátu bude v textu uvedeno. Tloušťka požadovaných vloček byla jedna až tři vrstvy a velikost alespoň v jednom 2D rozměru $10\ \mu\text{m}$ a více. Pokud by byly rozměry menší, bylo by obtížné provádět další měření a experimenty. Vločka, která má alespoň $10\ \mu\text{m}$, lze navíc poměrně snadno najít na použitém optickém mikroskopu Olympus MX51, ke kterému byly k dispozici objektivy se zvětšením $5\times$, $10\times$, $20\times$, $50\times$ a $100\times$. Snímky vybrané vločky WSe_2 pořízené všemi dostupnými objektivy jsou na obrázku 5.1.

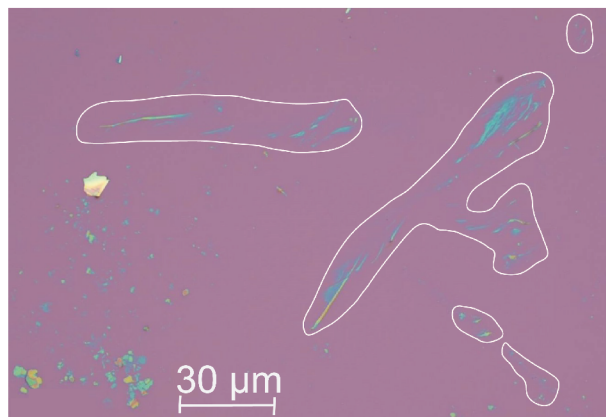


Obrázek 5.1: Snímky vločky WSe_2 pořízené pomocí objektivů se zvětšením $5\times$, $10\times$, $20\times$, $50\times$ a $100\times$.

Zprvu byla prováděna exfoliace bez využití viskoelastických PDMS (polydimetylsiloxan) filmů, přičemž výtěžnost monovrstev, případně dvoj nebo trojvrstev, byla nízká. Důvodem nízké výtěžnosti může být velikost adhezních sil, které vznikají mezi vločkou a substrátem a jsou v drtivé většině případů menší než velikost adhezních sil působících mezi akrylovou páskou a vločkou. Navíc často docházelo ke kontaminaci substrátů lepidlem pocházejícím z akrylové pásky (obrázek 5.2). Kontaminace lepidlem je silně ne-

5. PŘÍPRAVA VLOČEK

žádoucí, protože může ovlivnit další experimenty. Většinou ji lze odlišit od exfoliovaných vloček pomocí hran, které v případě kontaminace lepidlem nejsou tak ostré.



Obrázek 5.2: Vzorek kontaminovaný lepidlem pocházejícím z akrylové pásky. Kontaminace lepidlem může být obtížně rozeznatelná a pro zřetelnost je obtažena bílými křivkami. Nejlépe ji lze rozeznat pomocí hran, jenž nejsou tak ostré v porovnání s vločkami požadovaného materiálu. V tomto případě se jedná o vločky MoS₂. Jako substrát byl použit křemík s vrstvou SiO₂ (280 nm).

Kvůli problémům s malou výtěžností vloček a kontaminaci lepidlem byl vyzkoušen exfoliační postup, který zahrnoval využití PDMS filmů [41] a který je podrobněji popsán v kapitole 2.1. O exfoliaci využívající PDMS filmy jsme obdrželi dobré reference od Karola Nogajewského z výzkumného střediska LNCMI (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, Laboratoř vysokých magnetických polí), které se nachází v Grenoblu. Vločky požadovaného materiálu byly přenášeny z akrylové pásky na substrát pomocí PDMS filmů tlustých 37,5 μm a 425 μm , nicméně manipulace s tenčími PDMS filmy byla velmi obtížná, protože se během exfoliace často trhaly. Bylo od nich tedy úplně upuštěno a využívány byly jen PDMS filmy 425 μm silné, které se pro přenos vloček osvědčily, protože pomocí nich připravené vzorky nevykazovaly kontaminaci lepidlem. Přestože nebyla vedena přesná statistika, můžeme říci, že i výtěžnost vloček se podstatně zlepšila. Odhadujeme, že před použitím PDMS filmů bylo možné nalézt na vzorku (vzorky byly přibližně 1 cm \times 1 cm velké) průměrně žádnou až jednu vločku požadovaných rozměrů. S využitím PDMS filmů bylo možné najít na vzorku průměrně tři až pět takových vloček.

Na substrátu adsorbované molekuly atmosféry mohou snížit velikost adhezních sil, které vznikají mezi ním a vločkou během exfoliace. Pro odstranění těchto molekul bylo pět křemíkových substrátů ošetřeno pomocí acetonu a následně isopropylalkoholu. V obou kapalinách byly vzorky ponořeny pět minut a bylo využito také ultrazvuku. Subjektivně po ošetření nedošlo ke zvýšení výtěžnosti. Dále byly substráty před exfoliací ošetřeny pomocí směsi kyslíkové (80 %) a argonové (20 %) plasmy po dobu tří minut (byl použit přístroj Diener NANO Plasma cleaner). Kromě toho, že by radikály těchto plynů měly velmi účinně odstraňovat z povrchu substrátu uhlíkové nečistoty i další možnou kontaminaci [62], mění také terminaci skupin substrátu a z jeho hydrofobního povrchu se stává povrch hydrofilní. Po ošetření plasmou bylo zaznamenáno zlepšení výtěžnosti vloček všech tloušťek, a proto jsme se rozhodli využívat čištění plasmou před každou provedenou exfoliací.

V průběhu práce bylo odhadem s využitím PDMS filmů připraveno padesát vzorků, z toho přibližně dvě třetiny tvořily vzorky s vločkami MoS₂ a jednu třetinu vzorky s vločkami WSe₂.

6. Charakterizace počtu vrstev

Určení počtu vrstev vločky, případně její části, je důležitý krok pro navazující experimenty. Po exfoliaci byla jako první metoda sloužící k identifikaci počtu vrstev využívána optická mikroskopie. Protože jsme požadovali vločky jednu až tři vrstvy silné, byly hledány ty s co nejmenším optickým kontrastem. Charakterizací pomocí optické mikroskopie se podrobněji zabývá kapitola 2.2. Postup identifikace počtu vrstev lze ukázat na případě vločky MoS₂.

Na obrázku 6.1a) je snímek vločky MoS₂ pořízený pomocí optického mikroskopu. V tomto případě byl jako substrát použit křemík s vrstvou SiO₂ (280 nm) a Al₂O₃ (5 nm). Oblasti s rozdílným optickým kontrastem, které jsou označeny jako 1L, 2L a 3L, jsou tvořeny rozdílným počtem vrstev, jež bylo nutné pro další práci se vzorky určit.

6.1. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM, Atomic Force Microscopy) se řadí mezi další metody, které byly využity pro charakterizaci vloček. AFM měření probíhalo na mikroskopu NT-MDT NTegra Prima v kontaktním módu a byly použity hroty s označením CSG 10.

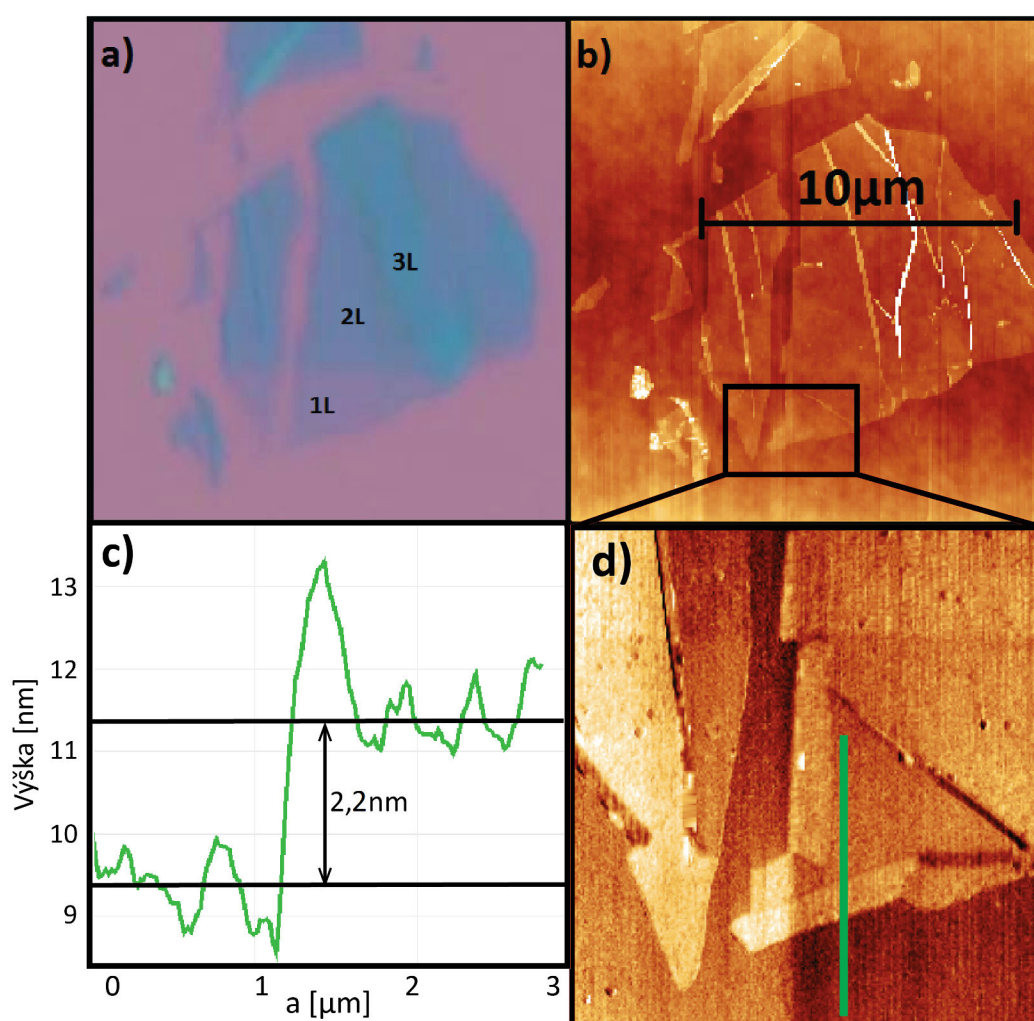
Laterální rozlišení, které nám AFM poskytovalo, bylo pro určení velikosti vloček naprosto dostačující. Pomocí AFM lze získat také informace o povrchové struktuře, což ukazuje obrázek 6.1b). Na něm lze vidět AFM snímek MoS₂ vločky, jež vykazuje nehomogenity, které mohou být způsobeny lokálním zvlněním povrchu. AFM nám dává také informace o tloušťce vločky, resp. jejích částí. Ve srovnání s laterálními rozměry je ale tloušťka vloček o několik řádů menší a nároky na absolutní přesnost měření jsou řádově vyšší. Při určování tloušťky vrstvy je vhodné provádět měření s větší precizností, tzn. menší řádkovací frekvencí hrotu a větším počtem bodů obrazu. Díky menší rychlosti skenování pak hrot dokáže lépe reagovat na změny povrchu. Detailní AFM scan části vločky lze vidět na obrázku 6.1d). Zelená čára odpovídá lokalizaci výškového profilu, který je na obrázku 6.1c). Z něj byla určena výška této části vločky na 2,2 nm. Okraj vločky (oblast profilu přibližně mezi 1,2 μm a 1,7 μm) je ještě přibližně o 2 nm vyšší. Pokud uvážíme, že v literatuře uváděná tloušťka monovrstvy MoS₂ je přibližně 0,65 nm [21] (0,70 nm pro WSe₂ [63]), odpovídala by námi naměřená výška vločky 2,2 nm přibližně trojvrstvě. Domníváme se ale, že tato hodnota není příliš směrodatná a diskutovaná část vločky odpovídá monovrstvě, jak bude vysvětleno dále.

Protože mnoho výzkumných skupin (např. [64] a [65]) ve svých publikacích uvádělo odlišnou výšku (0,35 nm–1 nm) grafenových vrstev naměřenou pomocí AFM, Nemes-Incze *et al.* [66] se začali tímto problémem zabývat podrobněji a z jejich práce lze vyvodit několik závěrů: 1) Nejistoty měření výšky vrstev dosahují v kontaktním i semi-kontaktním módu až jednoho nanometru, přesto však lze většinou od sebe jednotlivé vrstvy rozeznat (AFM změnu výšky zaznamená, ale naměřená hodnota není správná). 2) Rozhraní sub-

6. CHARAKTERIZACE POČTU VRSTEV

strát (SiO_2)–monovrstva vykazuje větší výšku než rozhraní monovrstva–dvojvrstva. To může být způsobeno adsorbovanými molekulami nacházejícími se na substrátu pod grafenem. 3) Identifikaci počtu vrstev pomocí AFM je vhodné doplnit o další charakterizační metodu. Autoři dále uvádějí, že mnohdy dochází k zvlnění grafenových vrstev na substrátu, což může mít za důsledek větší naměřenou tloušťku. Přestože se v této práci zabýváme vrstvami TMD, je vhodné vzít tyto závěry v úvahu pro další vyhodnocování naměřených dat.

Na závěr této podkapitoly je potřeba poznamenat, že všechny vzorky nebyly podrobeny AFM měření, nicméně vločky které byly na AFM měřeny, a poté byly pomocí Ramanovy spektroskopie určeny jako monovrstvy, vykazovaly na AFM tloušťky od 1,3 nm do 2,2 nm. Pomocí AFM nebyly naměřeny výškové rozdíly mezi monovrstvami MoS_2 a WSe_2 .



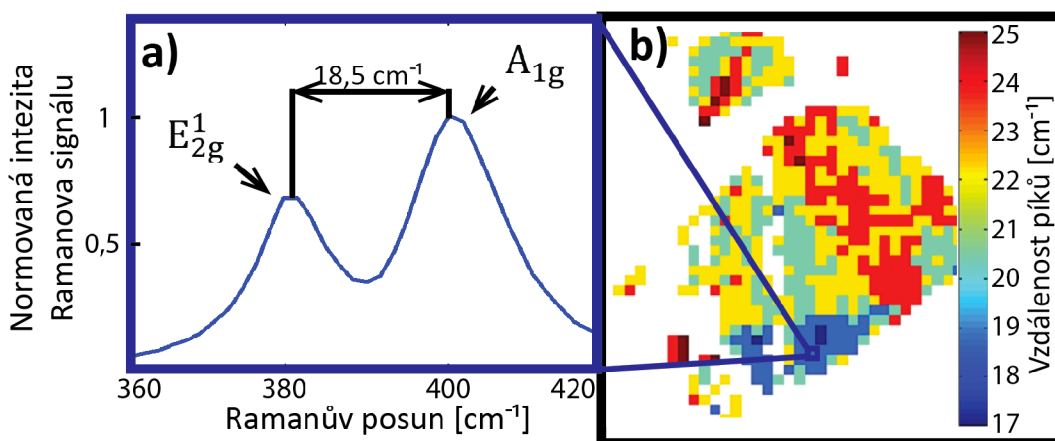
Obrázek 6.1: a) Snímek vločky MoS_2 pořízený pomocí optického mikroskopu. Oblasti s rozdílným optickým kontrastem označené jako 1L, 2L a 3L byly identifikovány jako monovrstva, dvojvrstva a trojvrstva. b) AFM snímek vločky MoS_2 . Bylo měřeno v kontaktním módu. c) Výškový profil pořízený z místa, které je na obrázku d) vyznačeno zelenou čarou. Okraj vločky je v tomto místě tvořen více vrstvami. d) AFM detail části vločky.

6.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla prováděna na přístroji NTEGRA Spectra za atmosférických podmínek. Sestava byla vybavena objektivem se zvětšením $100\times$, pro excitaci byl používán laser s vlnovou délkou $\lambda = 532\text{nm}$ výkon laserového svazku byl 5mW a detektor byl chlazen na $-92,9\text{ }^\circ\text{C}$. Stopa laseru měla Gaussovský profil a průměr přibližně $1\text{ }\mu\text{m}$.

Na obrázku 6.2a) je Ramanovo spektrum vložky MoS_2 měřené v místě vyznačeném na obrázku 6.2b). Ve spektru jsou zřetelné dva píky (vibrační módy E_{2g}^1 a A_{1g} [49]), jejichž vzdálenost je $18,5\text{ cm}^{-1}$, což dobře odpovídá monovrstvě [48]. Obrázek 6.2b) mapuje vzdálenost píků pro body vložky, které odpovídají rozlišení s jakým byla prováděna Ramanova spektroskopie. Téměř celá oblast na obrázku 6.1d), která byla detailněji skenována pomocí AFM, vykazuje vzdálenost píků, která odpovídá monovrstvě. Na kraji oblasti se objevují body, které ukazují na vzdálenost píků příslušející dvojevrstvě. Větší výšku okraje oblasti lze spatřit také na AFM profilu z obrázku 6.1c). Pokud zohledníme relativně nepřesné vertikální rozlišení AFM mikroskopu, je přesnější primárně identifikovat počet vrstev MoS_2 pomocí Ramanovy spektroskopie a AFM používat jako doplňkovou charakterizační metodu. Oblasti 1L, 2L a 3L, které vykazují stejný barevný kontrast na 6.1a), nevykazují na obrázku 6.2b) ve všech bodech stejnou vzdálenost Ramanových píků. To může být způsobeno chybami měření, protože v rozsahu spektra, kde se píky E_{2g}^1 a A_{1g} nachází, bylo dosahováno spektrálního rozlišení 1 cm^{-1} , které nemusí být pro přesné určení polohy píků dostačující. Poloha píků byla určena v místech, kde dosahovaly největší intenzity. Dalším důvodem rozdílné vzdálenosti píků v jednotlivých oblastech (1L, 2L a 3L) mohou být místy se objevující silnější části, podobně jako v případě diskutovaného okraje oblasti 1L.

V Ramanových spektrech WSe_2 splývají píky E_{2g}^1 a A_{1g} v jeden a nelze tak použít jejich vzdálenost jako parametr určující počet vrstev. Počet vrstev lze ale určit pomocí módu B_{2g}^1 , který je v případě monovrstvy neaktivní, v případě dvou vrstev má největší intenzitu a s dalšími vrstvami jeho intenzita klesá [52]. Příklad námi naměřených Ramanových spekter WSe_2 lze vidět na obrázku 7.5.



Obrázek 6.2: a) Ramanovo spektrum MoS_2 , na kterém se nacházejí píky příslušející vibračním módům E_{2g}^1 a A_{1g} . b) Mapa zobrazující vzdálenost píků E_{2g}^1 a A_{1g} . Domníváme se, že modrá oblast odpovídá monovrstvě, zelenožlutá dvojevrstvě a červenožlutá trojevrstvě.

6. CHARAKTERIZACE POČTU VRSTEV

7. Fotoluminiscence modifikovaných TMD vrstev

Fotoluminiscenční experimenty byly prováděny na vločkách, které byly modifikovány různými způsoby za účelem vytvoření nanostruktur, jejichž fotoluminiscenční spektra by vykazovala obdobné anomální píky, jenž byly v minulosti naměřeny na hranách vloček TMD. Protože Koperski *et al.* [7] i Tonndorf *et al.* [61] objevili tyto anomální píky nejčastěji ve fotoluminiscenčních spektrech měřených poblíž rozhraní mezi monovrstvou a dvojevrstvou (někdy i více vrstvami) WSe_2 , snažili jsme se vytvořit nanostruktury, které by představovaly přechody mezi vrstvami. Pro tvorbu takovýchto nanostruktur bylo vyzkoušeno více modifikačních metod. Přestože jsme si vědomi, že zmíněné neobvyklé píky byly nalezeny ve fotoluminiscenčních spektrech měřených za nízkých teplot (pod 10 K), rozhodli jsme se provést fotoluminiscenční měření i za pokojové teploty.

7.1. Modifikace elektronovým svazkem

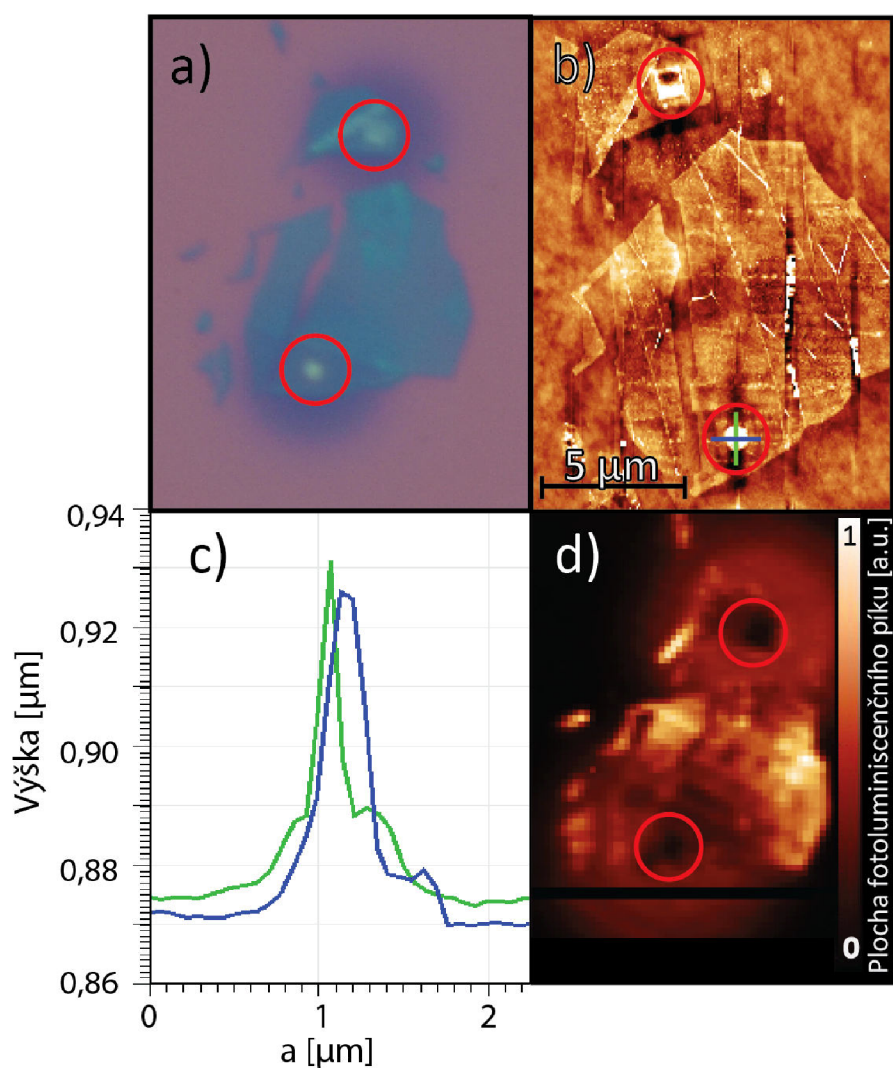
První idea byla připravit nanostruktury ve vločkách MoS_2 a WSe_2 pomocí elektronového svazku, který běžně využívá skenovací elektronový mikroskop pro zobrazování. Konkrétně byl využit elektronový mikroskop Tescan LYRA3. Elektronový svazek byl zafokusován na místo vločky, jehož rozměry byly $(350 \times 350) \text{ nm}^2$ až $(1,5 \times 1,5) \mu\text{m}^2$ a jenž bylo ozařováno svazkem po dobu 20 minut. Bylo použito urychlovací napětí 30 kV a proud svazkem činil 4,6 nA. Tímto způsobem jsme chtěli dosáhnout porušení vazeb TMD vrstev v místě expozice. Jak totiž reportuje Teweldebrhan *et al.* [67], pokud elektronovému svazku vystavíme grafenové vrstvy, může k porušení vazeb mezi uhlíkovými atomy grafenu dojít.

Na obrázku 7.1a) je optický snímek modifikované vločky MoS_2 , která je před modifikací zobrazena na obrázcích 6.1a)–d). Místa přibližně odpovídající dopadu elektronového svazku jsou světle modré oblasti, které jsou pro zřetelnost uvnitř červených kružnic. Na obrázku 7.1b) je AFM snímek téže modifikované vločky, ze kterého je patrné, že místa dopadu svazku vykazují velkou výšku. To ukazuje také obrázek 7.1c), na kterém jsou vynešeny výškové profily jednoho z míst dopadu el. svazku. Místa, ze kterých jsou sejmuty výškové profily, představuje na obrázku 7.1b) zelená (svislá) a modrá (vodorovná) čára, vedoucí přes spodní místo dopadu svazku. Obrázek 7.1d) zobrazuje mapu intenzity fotoluminiscenčního píku (resp. jeho plochy), která se v místech vystavení svazku blíží nule. Tyto výsledky nás přivedly k závěru, že během ozařování svazkem docházelo k ionizaci zbytkové atmosféry nacházející se v komoře elektronového mikroskopu. Molekuly a atomy zbytkové atmosféry se pak stávají reaktivními a vážou se na povrch vzorku. Menší intenzitu fotoluminiscence, kterou můžeme pozorovat v širším okolí ozařovaného místa, lze vysvětlit depozicí zapříčiněnou sekundárními elektrony, které vyletují z materiálu i z oblas-

7. FOTOLUMINISCENCE MODIFIKOVANÝCH TMD VRSTVEV

ti kolem místa exponovaného el. svazkem. Černý vodorovný pruh vedoucí přes celý snímek pod spodním místem dopadu svazku (obrázek 7.1d) je způsoben chybou AFM měření.

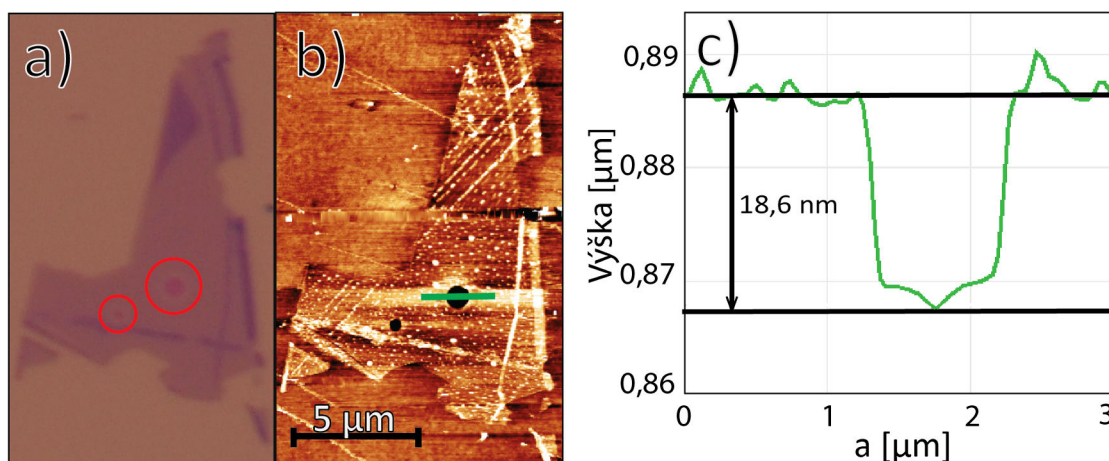
Tento experiment byl s obdobným výsledkem opakován na další vložce MoS₂ a třech vložkách WSe₂. Problém depozice nečistot zbytkové atmosféry je zřejmě možné částečně vyřešit dosažením menšího tlaku v komoře el. mikroskopu, který v našem případě byl přibližně 10⁻⁴ Pa a nebylo jej možné znatelněji snížit. Kvůli problémům s kontaminací a nejasným výsledkem poškození TMD vrstev bylo od tvorby nanostruktur prostřednictvím elektronového svazku upuštěno.



Obrázek 7.1: Vložka MoS₂ modifikovaná elektronovým svazkem. a) Optický snímek. Světlejší místa uprostřed červených kružnic byly exponovány elektronovým svazkem. b) AFM snímek. Exponovaná místa vykazují větší výšku. c) Výškové profily spodního místa dopadu svazku měřené ve dvou na sebe kolmých směrech. d) Obrázek mapuje plochu fotoluminiscenčního píku v místech vložky. Místa, která byla vystavena svazku, vykazují téměř nulovou fotoluminiscenční intenzitu.

7.2. Modifikace iontovým svazkem

Další snahy byly směřovány na vytváření požadovaných nanostruktur pomocí iontového svazku. Opět byl použit elektronový mikroskop Tescan LYRA3 vybavený fokusovaným svazkem galiových iontů Ga^+ . Díky větší pravděpodobnosti srážky iontu svazku s atomem povrchu a také díky větší hybnosti galiových iontů, je odprašování iontovým svazkem účinnější než elektronovým svazkem. Mezi nevýhody odprašování iontovým svazkem může patřit implementace iontů do materiálu nebo promíchání jeho složek. To může ovlivnit následné experimenty nebo poškodit vytvořené nanostruktury. V softwaru pro ovládání mikroskopu je možné nastavit hloubku odprašení iontovým svazkem. Jejím nastavením software v závislosti na používaném proudu svazku a odprašovaném materiálu (jako odprašovaný materiál bylo zvoleno SiO_2 , žádný z TMD nebylo možno v softwaru zvolit) spočítal expoziční dobu místa, kde mělo být odprašování provedeno. Zvolená hloubka odprašování ale nemusí odpovídat reálnému výsledku a při velmi malých dávkách svazku k poškození nemusí dojít vůbec. Bylo nutné zjistit, jakou nejmenší dávkou svazku dokáže použitý mikroskop vzorek exponovat a jak malá dávka už je za technickým limitem zařízení. Za účelem kalibrace hloubení byly některé struktury vytvořené iontovým svazkem zkoumány pomocí AFM. Pro vytvoření rozhraní mezi monovrstvou a více vrstvami, bylo nutné najít vhodnou dávku iontového svazku (hloubku odprašování zadávanou do softwaru mikroskopu), která by odpovídala hloubce odprašení, jenž by nepoškodila první vrstvu vločky (vrstvu vločky, která je v kontaktu se substrátem).

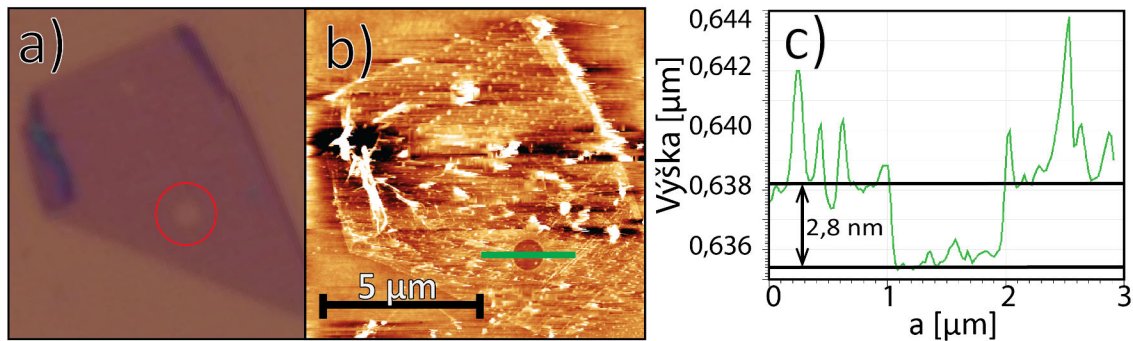


Obrázek 7.2: a) Optický snímek WSe_2 vločky tvořené z větší části monovrstvou. Červenými kružnicemi jsou vyznačeny nanostruktury, vyhloubené pomocí fokusovaného iontového svazku. Hodnota hloubení byla nastavena na 15 nm. b) AFM snímek. Zelenou čarou je vyznačena trasa výškového profilu, který je zobrazen na obrázku c).

V první fázi byla hledána nejmenší dávka svazku, která by byla schopná poškodit právě jednu vrstvu vločky. Na obrázku 7.2a) je optický snímek vločky WSe_2 , která je z větší části tvořena monovrstvou. Uvnitř červených kružnic lze najít struktury vytvořené pomocí iontového svazku, jenž byl urychlován napětím $U = 30 \text{ kV}$ a jeho proud činil $I = 13 \text{ pA}$. Struktury mají tvar kružnic, průměr větší (pravé) je $1 \mu\text{m}$ a menší (levé) $0,5 \mu\text{m}$. Menší struktura byla na vločkách vytvářena z důvodu testování fokusace svazku a na dalších obrázcích již nebude vyznačena. Pro vyhloubení těchto struktur byla v softwaru mikroskopu nastavena hloubka odprašování na 15 nm. Jedná se o hodnotu mnohonásobně větší než je tloušťka monovrstvy WSe_2 , ale je nutné si uvědomit, že v softwaru mikroskopu bylo jako

7. FOTOLUMINISCENCE MODIFIKOVANÝCH TMD VRSTVEV

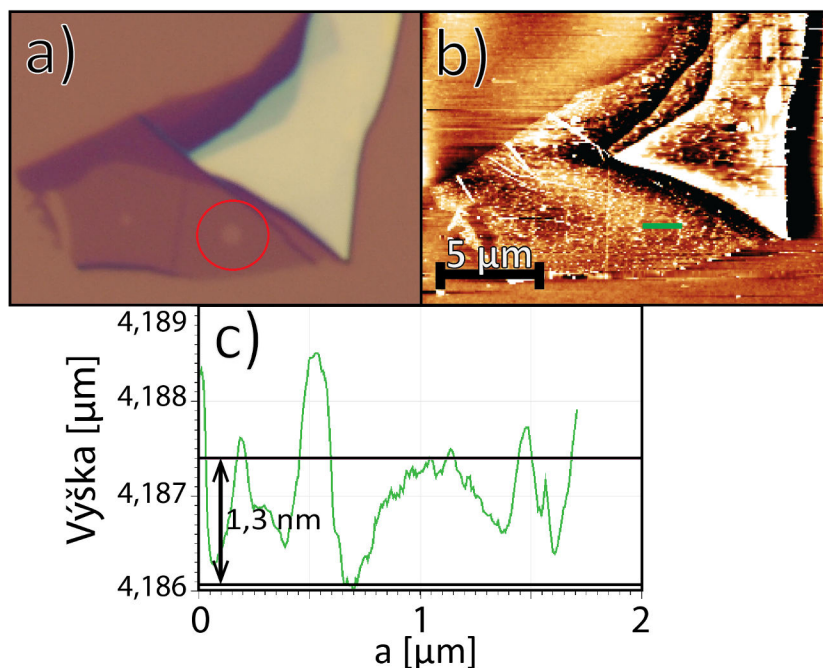
odprašovaný materiál voleno SiO_2 a navíc nebylo dosud prozkoumáno, zda mikroskop bude schopný odpovídající dávkou vzorek exponovat nebo to už bude hodnota za technickým limitem zařízení. Na obrázku 7.2b) je AFM scan, zelenou čarou je vyznačena trasa výškového profilu, který je zobrazen na obrázku 7.2c). Hloubka struktury dosahuje 18,6 nm, což se od zadané hodnoty hloubení liší o 3,6 nm, což je o 24 % více než bylo zvoleno. Můžeme nicméně bezpečně říci, že struktura vložky je poškozena. Při zachování parametrů svazku ($U = 30 \text{ kV}$, $I = 13 \text{ pA}$) a zvolení hodnoty hloubení 1 nm, dosahovala hloubka struktury změřená pomocí AFM 2,8 nm (obrázek 7.3), což je o 180 % větší hodnota, než byla v softwaru nastavena. Pokud bychom tedy chtěli odstraňovat pouze vrchní vrstvu z vložky tvořené dvojrstvou, byla by tato hodnota hloubení příliš velká. Na vložce na obrázku 7.4 lze vidět nanostruktury, k jejichž vytvoření byla zadána hodnota hloubení na 0,5 nm. Dle výškového profilu (obrázek 7.4c) se hloubka struktury v různých místech liší, přičemž u okraje je větší a dosahuje tam až 1,3 nm, tedy o 160 % více, než bylo zvoleno. Můžeme říci, že při hodnotách hloubky odprašování kolem 1 nm narážíme na technické možnosti mikroskopu a parametr hloubení zadaný do systému je ryze orientační údaj. Protože nebylo jasné, nakolik je vložka v místech expozice iontovým svazkem poškozená, bylo přistoupeno k analýze dalšími metodami.



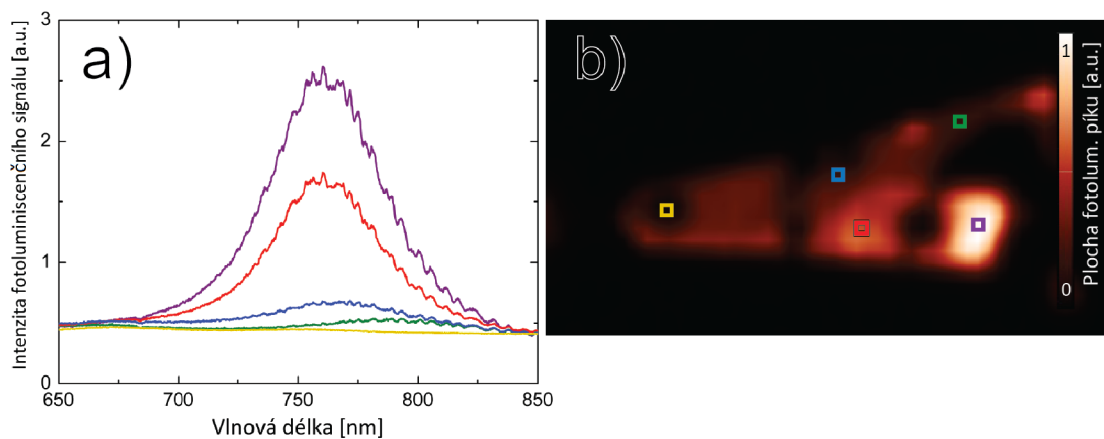
Obrázek 7.3: a) Optický snímek WSe_2 vložky tvořené z větší části monovrstvou. Červenou kružnicí je vyznačena nanostruktura vytvořená fokusovaným iontovým svazkem. Hodnota hloubení byla nastavena na 1 nm. b) AFM snímek. Zelenou čarou je vyznačena trasa výškového profilu, který je zobrazen na obrázku c).

Na obrázku 7.5a) jsou zobrazeny Ramanova spektra měřená v různých místech vložky WSe_2 z obrázku 7.4. Tyto místa jsou specifikována obrázkem 7.5b), který zároveň mapuje intenzitu Ramanova signálu WSe_2 (plochu píku $E_{2g}^1 + A_{1g}$). Z této mapy je také zřejmé, že místa, kde monovrstva WSe_2 nebyla nikterak modifikovaná, vykazují větší intenzitu píku $E_{2g}^1 + A_{1g}$, než větší počet vrstev. To odpovídá výsledkům, které publikoval Tonndorf *et al.* (obrázek 3.4b), [52]). Rozdíl intenzity červeného a fialového spektra (obě měřeny na nemodifikované monovrstvě) může být způsoben silovým napětím působícím v rámci vložky [51] nebo chybami měření (např. ničením povrchu laserovým svazkem během samotného měření, které bude podrobněji diskutováno v kapitole 7.3). Dále se zaměříme na modré spektrum, které vykazuje přítomnost módu B_{2g}^1 , jenž prokazuje dvojrstvou WSe_2 v daném měřeném místě [52]. Žluté spektrum je měřeno v místě modifikace iontovým svazkem a intenzita píku $E_{2g}^1 + A_{1g}$ je zde několikanásobně nižší než v místech, kde monovrstva nebyla modifikována. Je tedy zřejmé, že vrstva zde byla poškozena. Pokud uvažíme velikost stopy laserového svazku (1 μm), jenž byl k měření používán, a velikost nanostruktury (taktéž 1 μm), je možné, že intenzita signálu v místě poškození pochází také z okolní nemodifikované monovrstvy. Zelené spektrum bylo měřeno pod místem, kde mono-

vrstva modifikována z důvodu fokusace iontového svazku. Intenzita píku $E_{2g}^1 + A_{1g}$ je nízká, protože došlo k nežádoucímu poškození laserovým svazkem.



Obrázek 7.4: a) Modifikovaná vločka WSe₂. Červenou kružnicí je vyznačena nanostruktura, vytvořená fokusovaným iontovým svazkem. Hodnota hloubení byla nastavena na 0,5 nm. b) AFM snímek. Zelenou čarou je vyznačena trasa výškového profilu, který je zobrazen na obrázku 7.2c). Z něj je patrné, se hloubka struktury v různých místech liší.

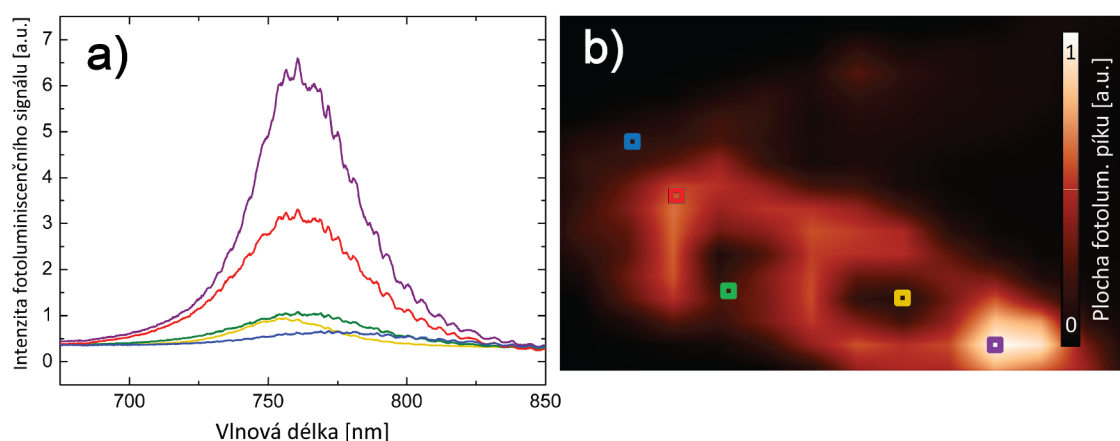


Obrázek 7.5: a) Ramanova spektra měřená v místech vločky WSe₂, která jsou vyznačena na obrázku b). b) Mapa intenzity Ramanova signálu (plochy píku $E_{2g}^1 + A_{1g}$).

Na vločce bylo provedeno také fotoluminiscenční měření, jehož výsledek je zobrazen na obrázku 7.6. Je vhodné podotknout, že tomuto měření předcházela Ramanova spektroskopie, jejíž výsledky byly diskutovány v minulém odstavci a při které, jak bylo později zjištěno, docházelo k poškozování vloček laserovým svazkem. Fialové a červené spektra byla měřena v místech monovrstvy, které nebyly modifikovány iontovým svazkem, přičemž fotoluminiscenční intenzita fialového spektra je přibližně dvojnásobná. Vysvětlením

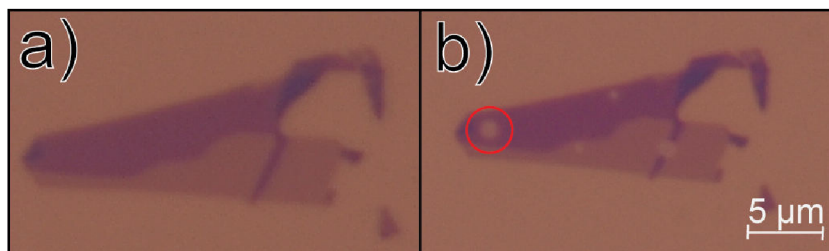
7. FOTOLUMINISCENCE MODIFIKOVANÝCH TMD VRSTVEV

může být částečné poškození monovrstvy laserovým svazkem v místě, kde bylo měřeno červené spektrum. Jak totiž bude později ukázáno, laserový svazek nepoškozuje vrstvy homogenně. Oba píky jsou nejintenzivnější na ≈ 760 nm, což odpovídá energii $\approx 1,63$ eV, jenž odpovídá přímé rekombinaci, jejímž důsledkem je pík A (obrázek 4.4a). Zeng *et al.* [59] naměřili ve fotoluminiscenčním spektru monovrstvy WSe₂ také pík označovaný jako B, který vzniká v důsledku spin-orbitálního štěpení. Jeho energie je $\approx 2,05$ eV (≈ 605 nm) a má mnohonásobně menší intezitu než pík A. V námi naměřených spektrech nebyl tento pík objeven. Důvodem může být menší citlivost používaného detektoru. Modré spektrum bylo měřeno na dvojvrstvě. Má malou intenzitu a oproti fotoluminiscenčním píkům monovrstvy je posunuto k větším vlnovým délkám (jeho energie odpovídá $\approx 1,59$ eV). To koresponduje s výsledky, které publikoval Zeng *et al.* Žluté spektrum bylo měřeno v místě poškození iontovým svazkem a vykazuje mnohonásobně menší intenzitu fotoluminiscenčního píku než nemodifikovaná monovrstva. Stejně jako v případě Ramanových spekter, i zde může část naměřené intenzity pocházet z okolí nanostruktury. Fotoluminiscenční pík zeleného spektra má nízkou intenzitu z důvodu neúmyslného poškození laserovým svazkem.

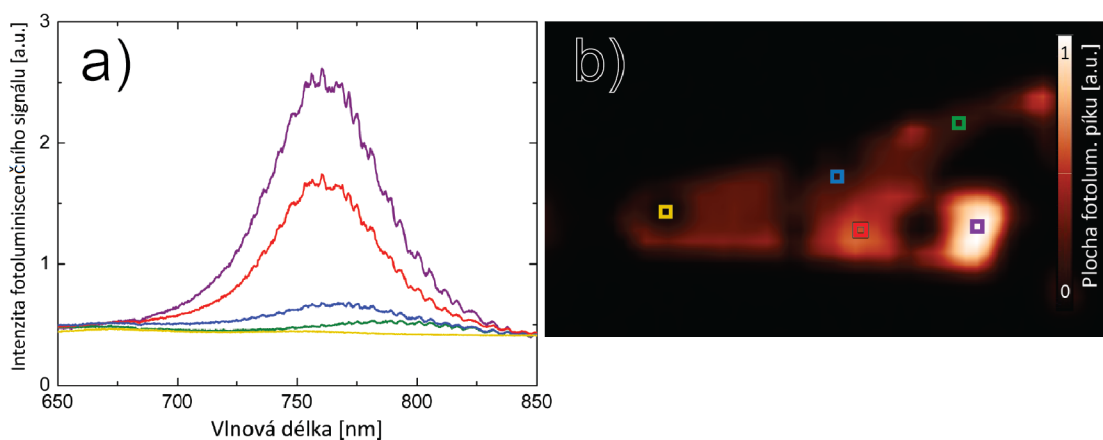


Obrázek 7.6: Fotoluminiscenční spektra měřená v místech vločky WSe₂, která jsou vyznačena na obrázku b). b) Obrázek mapující intenzitu fotoluminiscenčního signálu (plochu fotoluminiscenčního píku).

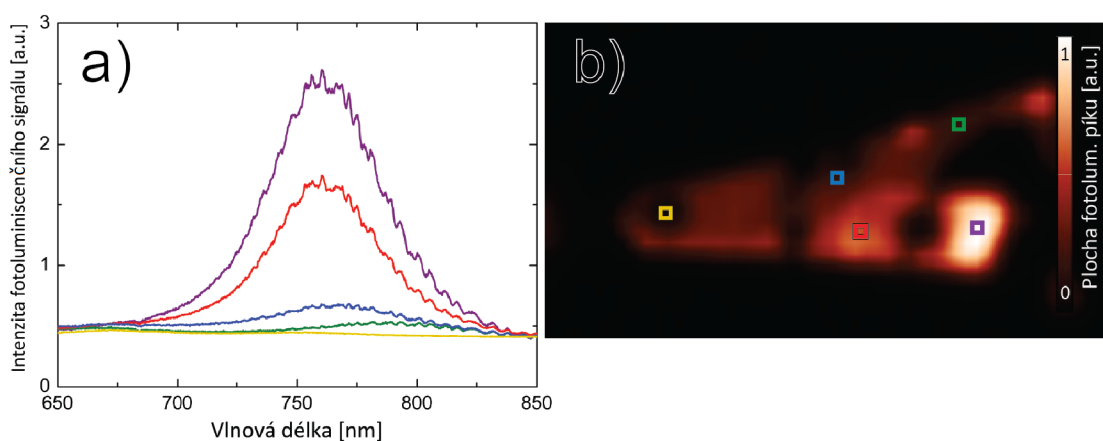
Efekt odprašování iontovým svazkem při zvolení hodnoty hloubení 0,5 nm byl zkoumán také na dvojvrstvě WSe₂. Vločka před a po modifikaci je zobrazena na obrázku 7.7. Červenou kružnicí je vyznačena struktura hloubená na dvojvrstvě. Výsledky Ramanovy spektroskopie jsou na obrázku 7.8. Modré spektrum poukazuje na přítomnost dvojvrstvy, protože se zde objevuje pík B_{2g}¹, jehož intenzita je větší než v zeleném spektru, které bylo měřeno v místě více vrstev WSe₂ [52]. V místě hloubení iontovým svazkem (žluté spektrum) došlo k porušení obou přítomných vrstev, protože intenzita píku E_{2g}¹+A_{1g} je několikanásobně menší, než v červeném a fialovém spektru, která byla měřena v místě monovrstvy. Výsledky fotoluminiscenčního měření jsou na obrázku 7.9. V místě expozice svazkem (žluté spektrum) se fotoluminiscenční pík vůbec nenachází, což prokazuje porušení obou vrstev. Dále můžeme porovnat píky modrých spekter z obrázku 7.6 a z obrázku 7.9, které byly měřeny v místech dvojvrstvy. Lze vidět, že pík modrého spektra nacházející se na obrázku 7.9 je posunut oproti píku na obrázku 7.6 k vyšším energiím (nižším vlnovým délkám) a jeho intenzita je větší. To může být důsledek nežádoucího porušení laserovým svazkem, které může být také příčinou rozdílné intenzity píků červeného a fialového spektra, jenž byly měřeny v místech monovrstvy.



Obrázek 7.7: Optické snímky vločky WSe₂ před a) a po b) modifikaci iontovým svazkem. Vytvořená nanostruktura je vyznačena červenou kružnicí.



Obrázek 7.8: a) Ramanova spektra měřená v různých místech vločky WSe₂, jenž jsou specifikovány na b). V místě expozice svazkem (žluté spektrum), kde se původně nacházela dvojvrstva, byly poškozeny obě vrstvy. Hloubka odprašování byla nastavena na 0,5 nm.

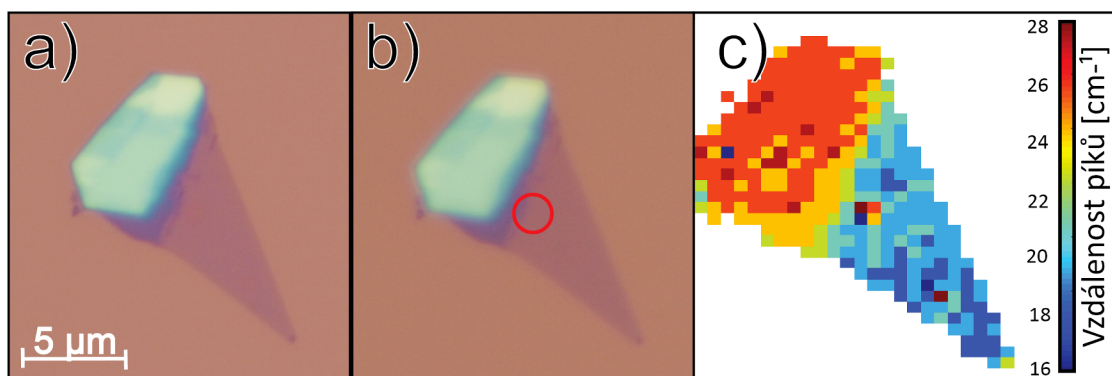


Obrázek 7.9: a) Fotoluminiscenční spektra měřená v různých místech vločky WSe₂, jenž jsou specifikovány na b). Ve žlutém spektru měřeném v místě poškození se neobjevuje fotoluminiscenční pík.

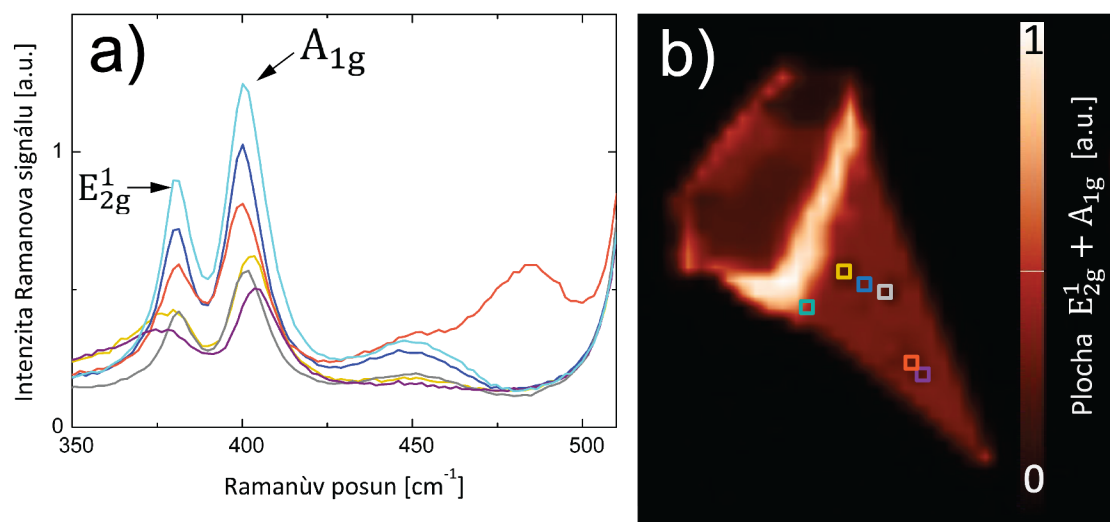
7. FOTOLUMINISCENCE MODIFIKOVANÝCH TMD VRSTVEV

Modifikovány byly také vločky MoS₂. S parametry iontového svazku, které byly zvoleny při poškozování vloček WSe₂, nebylo dosaženo poškození pouze vrchních vrstev, ale poškodila se vždy také vrstva, která byla v kontaktu se substrátem. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto při poškozování vloček MoS₂ parametry svazku změnit – urychlovací napětí bylo změněno na 10 kV a proud svazku nově činil 10 pA. Hodnota hloubky odprašování byla nastavena na 0,01 nm. Pokud tuto hodnotu srovnáme s atomovými poloměry molybdenu (0,190 nm) a síry (0,088 nm), je zřejmé, že z hlediska hloubky odprašení nemá žádnou vypovídací hodnotu a je potřeba se na ni dívat pouze jako na parametr velikosti dávky, kterou byl exponován vzorek. Z důvodu eliminace příspěvku signálu z okolí modifikovaného místa během spektroskopických měření, byl průměr nanostruktury zvětšen z 1 μm na 2 μm. Na optických snímcích pořízených před a po modifikaci iontovým svazkem (obrázek 7.10a) a b) způsobené poškození nelze vidět. Ramanova spektroskopie ukázala, že vzdálenosti píků E_{2g}¹ a A_{1g} (obrázek 7.10c) jsou v exponovaném místě větší než v okolí. Žlutě zobrazené fotoluminiscenční spektrum (obrázek 7.12a) ukazuje, že vrstva v exponovaném místě byla porušena, protože intenzita je zde mnohonásobně menší než v ostatních místech vločky. Fialová spektra byla měřena v místě testování fokusace svazku a vykazují podobné rysy jako spektra žlutá. Při porovnání obrázku 7.10c) a obrázku 7.11b), lze vidět, že největší intenzitu Ramanova signálu vykazuje oblast tvořená několika vrstvami MoS₂ (vzdálenost píků ≈ 24 cm⁻¹). V části vločky tvořené 3D krystalem (vzdálenost píků ≈ 26 cm⁻¹) a v části tvořené monovrstvou (vzdálenost píků ≈ 19 cm⁻¹), je intenzita Ramanova signálu nižší, což koresponduje s výsledky, které publikoval Lee *et al.* [48] (obrázek 3.3c). Červené, modré, zelené a růžové fotoluminiscenční spektra byla měřena v oblasti monovrstvy a mají rozmanitou intenzitu. Růžové spektrum má intenzitu menší než spektrum modré, jenž bylo v měřeno v oblasti více vrstev, což neodpovídalo předchozím naměřeným výsledkům ani výsledkům, které se objevují v literatuře [57]. Proměnnou intenzitu vykazují taky Ramanova spektra měřená v místech oblasti monovrstvy. Z důvodu těchto rozmanitých intenzit píků, které byly měřeny v oblasti jedné tloušťky a výsledkům, které neodpovídaly literatuře, byla provedena po spektroskopických měřeních analýza vzorků, která ukázala poškození vrstev i mimo místa, jenž byla modifikována iontovým svazkem. Poškození vznikalo během spektroskopických měření a způsoboval jej laserový svazek, čemuž se podrobněji věnuje další kapitola. Za zmínku stojí pík, jenž se nachází na ≈ 480 cm⁻¹ v Ramanově spektru, jenž je vyneseno oranžově (obrázek 7.11a), a jehož původ se nepodařilo objasnit. Dodáváme, že dávkou odpovídající hodnotě odprašování 0,01 nm byla exponována také dvojvrstva MoS₂. Následně provedená Ramanova a fotoluminiscenční spektroskopie prokázala poškození obou vrstev dvojvrstvy.

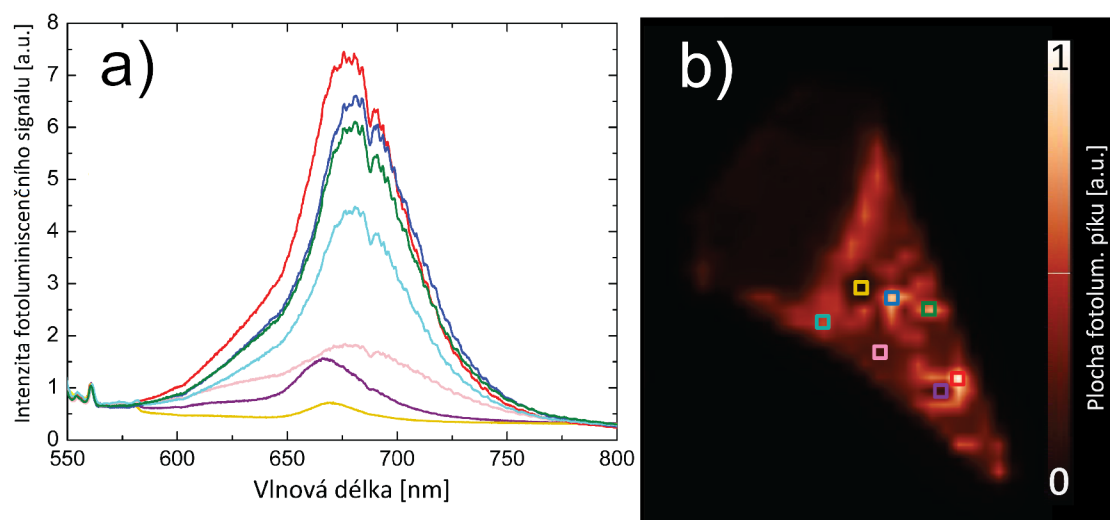
Přestože se nám nepodařilo vytvořit požadované nanostruktury, existují zde další možnosti jak iontový svazek pro tento účel optimalizovat (např. změna odprašovaného materiálu v softwaru mikroskopu) a v budoucnu se stane tato problematika předmětem výzkumu.



Obrázek 7.10: Na optických snímcích vločky MoS₂ pořízených před a) a po b) modifikaci iontovým svazkem není patrná žádná změna. c) Vzdálenost Ramanových píků E_{2g}¹ a A_{1g} určuje počet vrstev. V místě exponované iontovým svazkem došlo ke změně vzdáleností píků.



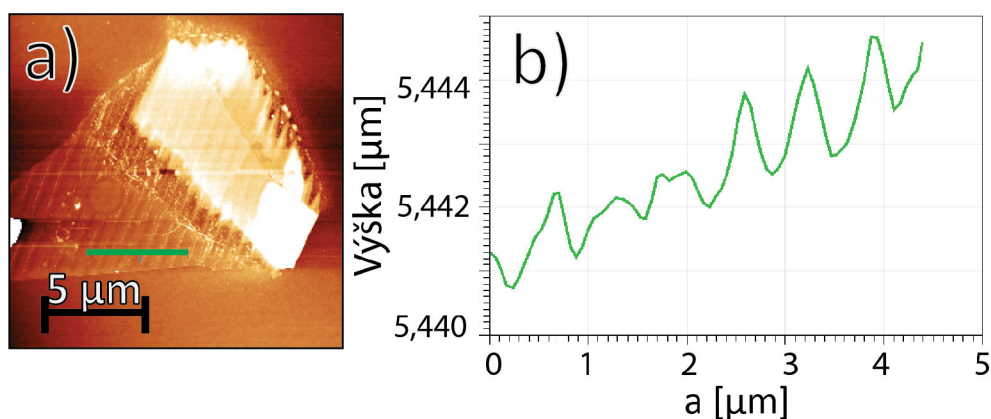
Obrázek 7.11: a) Ramanova spektra měřená v různých místech vločky MoS₂, jenž jsou specifikovány na b). Hloubka odprašování byla nastavena na 0,01 nm.



Obrázek 7.12: a) Fotoluminiscenční spektra měřená v různých místech vločky MoS₂, jenž jsou specifikovány na obrázku b).

7.3. Modifikace laserovým svazkem

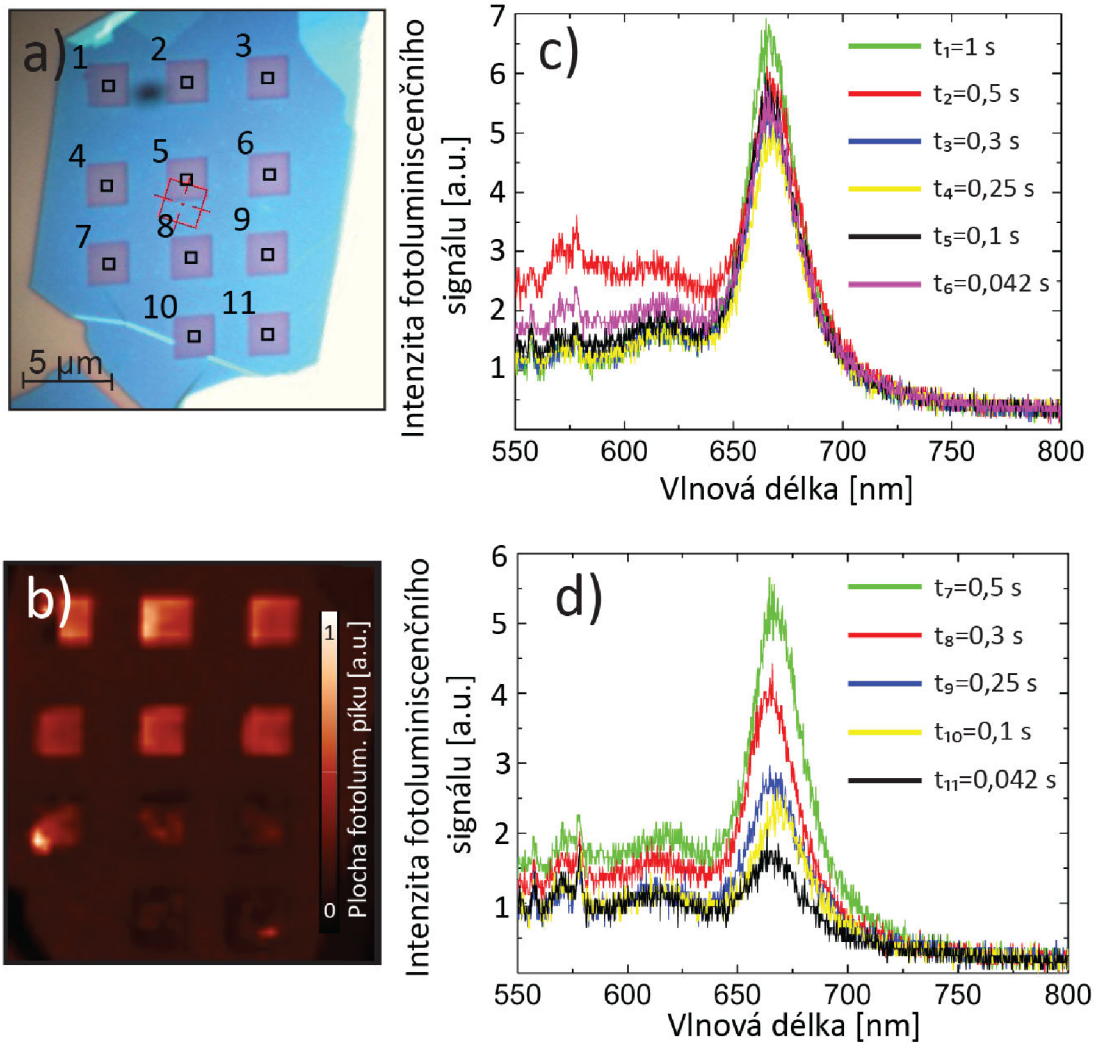
Na AFM snímku (obrázek 7.13b) vločky MoS₂ lze vidět poškození, která vznikla během spektroskopických měření. Na vločce jsou patrné brázdy ve směru, jímž bylo skenováno laserovým svazkem. Podobná poškození vykazovala také ostatní vzorky, na nichž byla uskutečněna spektroskopická měření, která byla provedena s použitím laserového svazku o výkonu 5 mW. Čas sbírání signálu z jednoho místa vločky činil 1 s (parametr „dwell time“).



Obrázek 7.13: a) AFM snímek vločky MoS₂, která byla poškozena laserovým svazkem během spektroskopických měření. Zelenou čarou je znázorněna trasa výškového profilu, jenž je na b).

Jevu poškozování vrstev laserem bylo využito pro cílené ztenčování. Optický snímek vytvořených struktur na vločce MoS₂ je na obrázku 7.14a). Strany vytvořených čtverců jsou 3 μm a pro ztenčování byl použit laser s vlnovou délkou 532 nm o výkonu 5 mW, který se taktéž využíval pro spektroskopická měření. Pro vytvoření struktur 1–6 bylo použito skenování laserem s řádkováním 15 (15 řádků na 3 μm), pro struktury 7–11 skenování s řádkováním 30. Dále byla měněna doba expozice svazkem v jednom místě. Velikost stopy svazku činila 1 μm. Následná spektroskopická měření probíhala s filtrem snižujícím intenzitu svazku označeným jako ND 1. Bylo otestováno, že při použití filtru expozice jednoho místa vločky laserovým svazkem trvajícím 30 s nezpůsobí poškození.

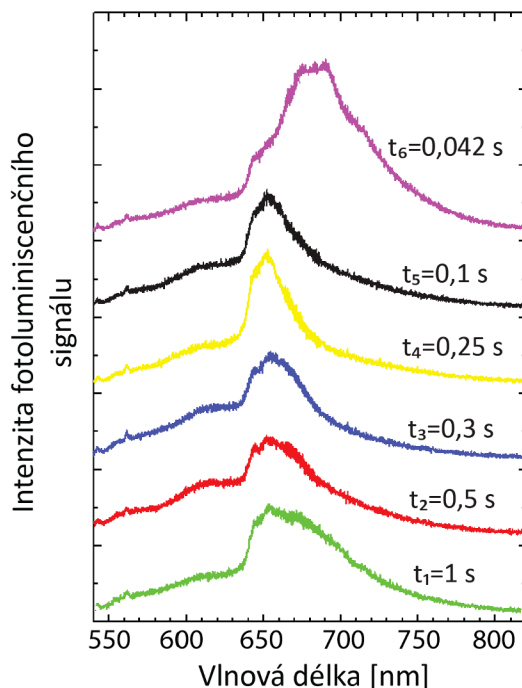
Jak lze vidět z obrázku 7.14b), intenzita fotoluminiscence v rámci jedné struktury nedosahuje stejných hodnot, z čehož lze usoudit, že vzniklé poškození vrstev není homogenní. Na obrázcích 7.14c) a d) jsou vynesena fotoluminiscenční spektra měřená v místech, jenž vyznačují černé čtverce na obrázku 7.14a). Struktury vzniklé řádkováním 30 (obrázek 7.14c) vykazují s měnícím se časem expozice jednoho místa, který byl použit během jejich vytváření a je uveden ve spektrech jako parametr t , málo lišící se fotoluminiscenční intenzitu. Ta se naopak značně mění v případě struktur vzniklých řádkováním 15 (obrázek 7.14d) a s delší dobou expozice jednoho místa roste. Nabízí se tedy možnost kontrolovat intenzitu fotoluminiscenčního záření nanostruktur při jejich výrobě. Na vzorku nebyla z časových důvodů provedena Ramanova spektroskopie a AFM měření, jenž by umožňovaly určení počtu vrstev vytvořených struktur. Bylo nicméně ukázáno, že pomocí laserového svazku lze vytvářet nanostruktury ve vrstvách MoS₂ a v budoucnu bude směřováno úsilí na optimalizaci této metody. Také by bylo vhodné otestovat tuto metodu pro vytváření struktur ve vrstvách WSe₂.



Obrázek 7.14: a) Optický snímek struktur vytvořených laserovým svazkem na vložce MoS₂. b) Mapa fotoluminiscenční intenzity (plochy fotoluminiscenčního píku). c) a d) Fotoluminiscenční spektra měřená na strukturách při jejichž výrobě byl měněn čas expozice svazku na jednom místě t . Při výrobě struktur bylo použito řádkování laseru 30 (čtverce 1–6) a 15 (čtverce 7–11).

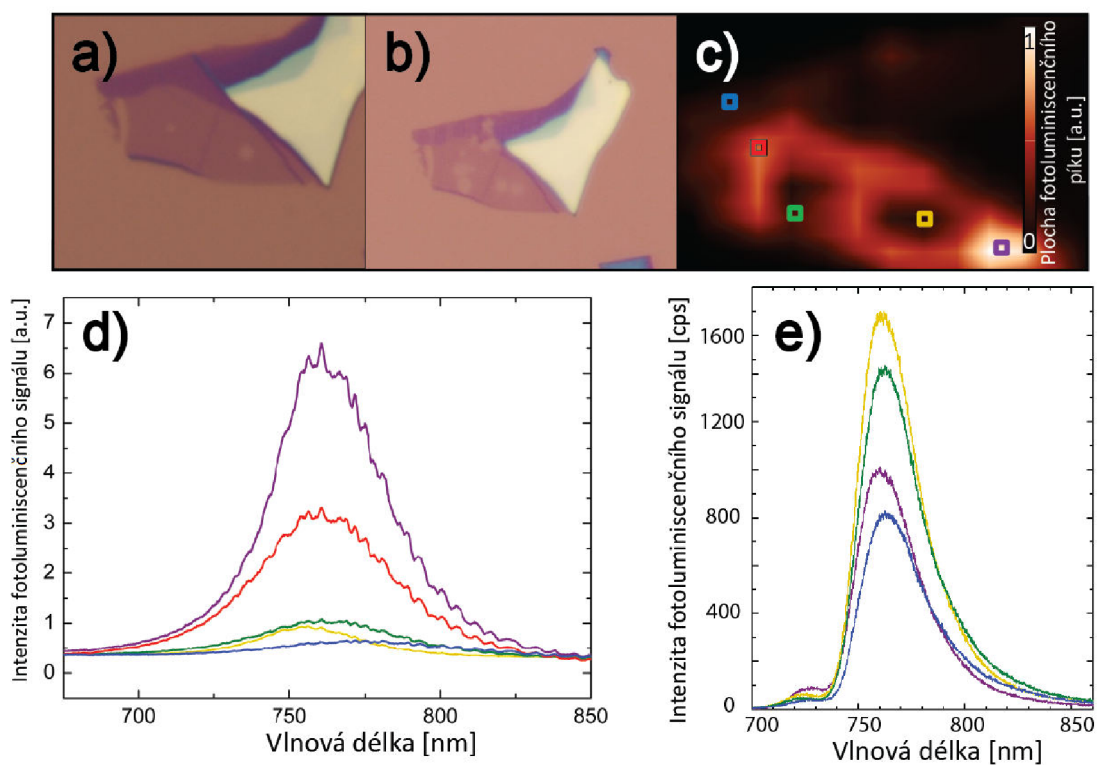
7.4. Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie

Měření byla prováděna za teploty 4,2 K, použit byl laser o vlnové délce 514 nm s výkonem $50 \mu\text{W}$. Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektra, která byla měřena v místech 1–6 vložky z obrázku 7.14, jsou na obrázku 7.15. Spektra jsou zde pro lepší orientaci od sebe odsazeny. Experimentátor (Maciej Molas), jenž měření prováděl, konstatuje, že bylo obtížné zaměřit pozice 1–6, a proto jsou výsledky ryze orientační. Jakákoliv interpretace je v tuto chvíli obtížná a je vhodné počkat na další výsledky z měření, jenž bude mapovat fotoluminiscenční spektra v jednotlivých místech vložky.



Obrázek 7.15: Fotoluminiscenční spektra MoS_2 měřená za teploty 4,2 K. Spektra byla měřena na strukturách 1–6 z obrázku 7.14a). Pro přehlednost jsou spektra vůči sobě odsazeny.

Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopií byla analyzována také vložka na obrázku 7.16 b). Na obrázku 7.16a) lze vidět optický snímek vložky, jenž byl pořízen po modifikaci iontovým svazkem. Na obrázku 7.16b) je optický snímek pořízený po spektroskopii za pokojových teplot, ze kterého je patrné, že vložka během ní byla neúmyslně poškozena laserovým svazkem. Výsledky fotoluminiscenční spektroskopie za pokojových teplot již byly prezentovány a diskutovány v kapitole 7.2) a zde jsou pro lepší orientaci opět ukázány na obrázcích 7.16c) a d). Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektra jsou ukázány na obrázku 7.16e). Výsledky z měření za pokojových a nízkých teplot jsou nekonzistentní. Důvodem může být neúmyslné poškození laserovým svazkem nebo měření z různých míst vložky, protože v rámci fotoluminiscenčního měření za nízkých teplot bylo opět obtížné zaměřit místa vyznačená na obrázku 7.16c). Lepší interpretace bude možná až po změření fotoluminiscenční mapy celé vložky, jenž proběhne v nejbližší době. Prozatím ale můžeme porovnat naše výsledky a ty, které publikoval Yan et al. [60] (obrázek 4.3). Zjistíme, že poloha a tvar píků spekter z obrázku 7.16e) se shodují s publikovanými výsledky, přičemž autoři tento pík přisuzují rekombinaci lokalizovaných excitonů.



Obrázek 7.16: a) Optický snímek vločky WSe_2 po modifikaci pomocí iontového svazku. b) Optický snímek po spektroskopickém měření. c) Mapa intenzity fotoluminiscenčního signálu, měření probíhalo za pokojových teplot. d) Fotoluminiscenční spektra měřená za pokojové teploty. e) Fotoluminiscenční spektra měřená za heliové teploty.

7. FOTOLUMINISCENCE MODIFIKOVANÝCH TMD VRSTVEV

Závěr

Tato diplomová práce se zabývá charakterizací dvojdimenzionálních krystalů MoS₂ a WSe₂ a možnostmi přípravy nanostruktur, jež představují definovaně vytvořené rozhraní mezi různým počtem vrstev. Na takovýchto rozhraních se mohou vyskytovat jednofotonové zdroje světla s charakteristickými fotoluminiscenčními vlastnostmi a z toho důvodu jim byla věnována speciální pozornost. Součástí práce je popis přípravy dvojdimenzionálních krystalů metodou exfoliace a rešeršní studie zabývající se především dichalkogenidy přechodných kovů, což jsou vrstvené polovodičové materiály označované zkratkou TMD (Transition Metal Dichalkogenides).

První fází experimentální části byla příprava tenkých vrstev MoS₂ a WSe₂ metodou mikromechanické exfoliace. Byl použit její modifikovaný druh využívající viskoelastické PDMS (polydimethylsiloxane) filmy, díky nimž byla rapidně redukována kontaminace lepidlem a zvýšena výtěžnost. Vločky byly nanášeny na křemíkový substrát s vrstvou 280 nm SiO₂ a sledováním optického kontrastu byl učiněn první odhad počtu jejich vrstev.

Pro další charakterizaci byla využita AFM a Ramanova spektroskopie. Přestože je v literatuře uváděná výška monovrstev MoS₂ a WSe₂ $\approx 0,65$ nm resp. $\approx 0,7$ nm ([21, 63]), námi provedené AFM měření vykazovaly výšku od 1,3 nm do 2,2 nm. K podobné jevu nicméně dochází také při měření výšky grafenových vrstev [66] a může být způsoben např. jejich zvlněním. Z těchto důvodů byly pro určování počtu vrstev používány výsledky Ramanovy spektroskopie korespondující s literaturou stejně tak dobře, jako provedená fotoluminiscenční měření.

Další část experimentu spočívala ve vytvoření nanostruktur v připravených vločkách. Tyto nanostruktury představující rozhraní mezi různým počtem vrstev byly s odlišnou úspěšností připravovány pomocí elektronového, iontového a laserového svazku.

Elektronovým svazkem, jež byl urychlován na energii 30 keV a jeho proud činil 4,6 nA, byla exponována místa vločky po dobu 20 minut. Vysokoenergetické elektrony svazku způsobovaly ionizaci zbytkové atmosféry v komoře mikroskopu a vytvářely reaktivní atomy a molekuly, které se poté vázaly na povrch vzorku a tím jej kontaminovaly. Místa dopadu svazku vykazovala sníženou intenzitu fotoluminiscenčního záření a požadované nanostruktury se nepodařilo vytvořit.

Další snahy byly směřovány na výrobu nanostruktur využitím svazku galiových iontů Ga⁺. I velmi malé expoziční dávky svazku však poškodily více než jednu vrstvu vločky a příprava požadovaných nanostruktur nebyla úspěšná. Možnosti optimalizace iontového svazku pro tento účel ale nebyly zcela prozkoumány a budou předmětem dalšího výzkumu navazujícího na tuto práci.

Bylo zjištěno, že laserový svazek používaný během měření Ramanovy a fotoluminiscenční spektroskopie způsobuje poškozování připravených vloček. Využitím tohoto jevu se následně povedlo vyrobit nanostruktury, které představují rozhraní mezi různým počtem vrstev MoS₂. Navíc bylo ukázáno, že intenzitu fotoluminiscenčního záření připravených struktur lze do značné míry kontrolovat při jejich výrobě. Optimalizace tohoto způso-

ZÁVĚR

bu výroby nanostruktur MoS_2 bude předmětem dalšího zkoumání, stejně jako testování možného použití pro další TMD.

Některé z připravených vzorků byly odeslány do výzkumného střediska LNCMI v Grenoblu, kde proběhlo první předběžné fotoluminiscenční měření za nízkých teplot. Pro interpretaci naměřených výsledků je však nutné provést pečlivější charakterizaci vzorků, která proběhne v nejbližší době.

Literatura

- [1] TIWARI, J. N., R. N. TIWARI a K. S. KIM. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*. 2012, vol. 57, no. 4, s. 724–803.
- [2] MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*. 1968, vol. 176, no. 1, s. 250.
- [3] NOVOSELOV, K. S. A., A. K. GEIM, S. MOROZOV, D. JIANG, M. KATSNELSON, I. GRIGORIEVA, S. DUBONOS a A. FIRSOV. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005, vol. 438, no. 7065, s. 197–200.
- [4] WANG, Q. H., K. KALANTAR ZADEH, A. KIS, J. N. COLEMAN a M. S. STRANO. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*. 2012, vol. 7, no. 11, s. 699–712.
- [5] GEIM, A. K. a I. V. GRIGORIEVA. Van der Waals heterostructures. *Nature*. 2013, vol. 499, no. 7459, s. 419–425.
- [6] TONGAY, S., J. SUH, C. ATACA, W. FAN, A. LUCE, J. S. KANG, J. LIU, C. KO, R. RAGHUNATHANAN a J. ZHOU. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons. *Scientific reports*. 2013, vol. 3.
- [7] KOPERSKI, M., K. NOGAJEWSKI, A. ARORA, V. CHERKEZ, P. MALLET, J. Y. VEUILLEN, J. MARCUS, P. KOSSACKI a M. POTEMSKI. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nature nanotechnology*. 2015, vol. 10, no. 6, s. 503–506.
- [8] EDA, G., T. FUJITA, H. YAMAGUCHI, D. VOIRY, M. CHEN a M. CHHOWALLA. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. *Acs Nano*. 2012, vol. 6, no. 8, s. 7311–7317.
- [9] LI, Hai, Gang LU, Yanlong WANG, Zongyou YIN, Chunxiao CONG, Qiyuan HE, Lu WANG, Feng DING, Ting YU a Hua ZHANG. Mechanical Exfoliation and Characterization of Single-and Few-Layer Nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂. *Small*. 2013, vol. 9, no. 11, s. 1974–1981.
- [10] LI, H., G. LU, Z. YIN, Q. HE, H. LI, Q. ZHANG a H. ZHANG. Optical Identification of Single-and Few-Layer MoS₂ Sheets. *Small*. 2012, vol. 8, no. 5, s. 682–686.
- [11] GEIM, A. K. a K. S. A. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature materials*. 2007, vol. 6, no. 3, s. 183–191.
- [12] FUCHS, J. N., M. O. GOERBIG a B. PLAÇAIS. Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2011, roč. 56, č. 4, s. 265–275.

LITERATURA

- [13] YAO, J., Y. SUN, M. YANG a Y. DUAN. Chemistry, physics and biology of graphene-based nanomaterials: new horizons for sensing, imaging and medicine. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, no. 29, s. 14313–14329.
- [14] BAO, W., X. CAI, D. KIM, K. SRIDHARA a M. S. FUHRER. High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: Substrate and dielectric effects. *Applied Physics Letters*. 2013, vol. 102, no. 4, s. 042104.
- [15] CHEN, Y., J. XI, D. O. DUMCENCO, Z. LIU, K. SUENAGA, D. WANG, Z. SHUAI, Y. S. HUANG a L. XIE. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *Acs Nano*. 2013, vol. 7, no. 5, s. 4610–4616.
- [16] RAMASUBRAMANIAM, A., D. NAVEH a E. TOWE. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*. 2011, vol. 84, no. 20, s. 205325.
- [17] CONLEY, H. J., B. KIRILL, J. I. ZIEGLER, R. F. HAGLUND JR a S. T. PANTELIDES. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano letters*. 2013, vol. 13, no. 8, s. 3626–3630.
- [18] WANG, Z. M. MoS₂: Materials, Physics, and Devices. 2013, vol. 21.
- [19] WANG, Q. H., K. KALANTAR-ZADEH, A. KIS, J. N. COLEMAN a M. S. STRANO. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*. 2012, vol. 7, no. 11, s. 699–712.
- [20] MATTHEISS, L. F. Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds. *Phys. Rev. B*. 1973, vol. 8, s. 3719–3740.
- [21] RADISAVLJEVIC, B., A. RADENOVIC, J. BRIVIO, V. GIACOMETTI a A. KIS. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*. 2011, vol. 6, no. 3, s. 147–150.
- [22] KUMAR, A. a P. K. AHLUWALIA. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*. 2012, vol. 85, no. 6, s. 1–7.
- [23] WILSON, J. A. a A. D. YOFFE. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*. 1969, vol. 18, no. 73, s. 193–335.
- [24] RESHAK, A. H. a S. AULUCK. Electronic and optical properties of 2 H- WSe₂ intercalated with copper. *Physical Review B*. 2003, vol. 68, no. 19, s. 195107.
- [25] BOSCHER, N. D., C. J. CARMALT a I. P. PARKIN. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of WSe₂ thin films on glass—highly hydrophobic sticky surfaces. *Journal of Materials Chemistry*. 2006, vol. 16, no. 1, s. 122–127.
- [26] ATACA, C. a S. CIRACI. Functionalization of single-layer MoS₂ honeycomb structures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, no. 27, s. 13303–13311.
- [27] LI, Y., Z. ZHOU, S. ZHANG a Z. CHEN. MoS₂ nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, vol. 130, no. 49, s. 16739–16744.
- [28] KOBAYASHI, K. a J. YAMAUCHI. Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces. *Physical Review B*. 1995, vol. 51, no. 23, s. 17085.

- [29] MATTHEISS, L. F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Physical Review B*. 1973, vol. 8, no. 8, s. 3719.
- [30] RAMAKRISHNA MATTE, H. S. S., A. GOMATHI, A. K. MANNA, D. J. LATE, R. DATTA, S. K. PATI a C. N. R. RAO. MoS₂ and WS₂ analogues of graphene. *Angewandte Chemie*. 2010, vol. 122, no. 24, s. 4153–4156.
- [31] IVANOVSKAYA, V. V., A. ZOBELLI, A. GLOTER, N. BRUN, V. SERIN a C. COLLIEX. Ab initio study of bilateral doping within the MoS₂-NbS₂ system. *Physical Review B*. 2008, vol. 78, no. 13, s. 134104.
- [32] KAM, K. K. a B. A. PARKINSON. Detailed photocurrent spectroscopy of the semi-conducting group VIB transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1982, vol. 86, no. 4, s. 463–467.
- [33] BÖKER, T., R. SEVERIN, A. MÜLLER, C. JANOWITZ, R. MANZKE, D. VOß, P. KRÜGER, A. MAZUR a J. POLLMANN. Band structure of MoS₂, MoSe₂, and α -MoTe₂: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Physical Review B*. 2001, vol. 64, no. 23, s. 235305.
- [34] LEBEGUE, S. a O. ERIKSSON. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*. 2009, vol. 79, no. 11, s. 115409.
- [35] ENYASHIN, A., S. GEMMING a G. SEIFERT. Nanosized allotropes of molybdenum disulfide. *The European Physical Journal Special Topics*. 2007, vol. 149, no. 1, s. 103–125.
- [36] KADANTSEV, E. S. a P. HAWRYLAK. Electronic structure of a single MoS₂ monolayer. *Solid State Communications*. 2012, vol. 152, no. 10, s. 909–913.
- [37] MAK, K. F., K. HE, J. SHAN a T. F. HEINZ. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nature nanotechnology*. 2012, vol. 7, no. 8, s. 494–498.
- [38] XIAO, D., G. B. LIU, W. FENG, X. XU a W. YAO. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*. 2012, vol. 108, no. 19, s. 196802.
- [39] LIU, G. B., W. Y. SHAN, Y. YAO, W. YAO a D. XIAO. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*. 2013, vol. 88, no. 8, s. 085433.
- [40] SOLDANO, C., A. MAHMOOD a E. DUJARDIN. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. 2010, vol. 48, no. 8, s. 2127–2150.
- [41] MEITL, M. A., Z. ZHU, V. KUMAR, K. J. LEE, X. FENG, Y. Y. HUANG, I. ADESIDA, R. G. NUZZO a J. A. ROGERS. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nature materials*. 2006, vol. 5, no. 1, s. 33–38.
- [42] HSIA, K. J., Y. HUANG, E. MENARD, J. U. PARK, W. ZHOU, J. ROGERS a J. M. FULTON. Collapse of stamps for soft lithography due to interfacial adhesion. *Applied Physics Letters*. 2005, vol. 86, no. 15, s. 154106.
- [43] ZHANG, X., X. QIAO, W. SHI, J. WU, D. S. JIANG a P. TAN. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*. 2015, vol. 44, no. 9, s. 2757–2785.

LITERATURA

- [44] BLAKE, P., E. W. HILL, A. H. C. NMODIFIEDO, K. S. A. NOVOSELOV, D. JIANG, R. YANG, T. J. BOOTH a A. K. GEIM. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*. 2007, vol. 91, no. 6, s. 063124.
- [45] RUBIO BOLLINGER, G., R. GUERRERO, D. P. de LARA, J. QUEREDA, L. VAQUERO-GARZON, N. AGRAÏT, R. BRATSCHEITSCH a A. CASTELLANOS-GOMEZ. Enhanced Visibility of MoS₂, MoSe₂, WSe₂ and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier. *Electronics*. 2015, vol. 4, no. 4, s. 847–856.
- [46] PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
- [47] BERTRAND, P. A. Surface-phonon dispersion of MoS₂. *Physical Review B*. 1991, vol. 44, no. 11, s. 5745.
- [48] LEE, C., H. YAN, L. E. BRUS, T. F. HEINZ, J. HONE a S. RYU. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂. *ACS nano*. 2010, vol. 4, no. 5, s. 2695–2700.
- [49] LI, H., Q. ZHANG, C. C. R. YAP, B. K. TAY, T. H. T. EDWIN, A. OLIVIER a D. BAILLARGEAT. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*. 2012, vol. 22, no. 7, s. 1385–1390.
- [50] BAGNALL, A. G., W. Y. LIANG, E. A. MARSEGLIA a B. WELBER. Raman studies of MoS₂ at high pressure. *Physica B+ C*. 1980, vol. 99, no. 1, s. 343–346.
- [51] SAHIN, H., S. TONGAY, S. HORZUM, W. FAN, J. ZHOU, J. LI, J. WU a F. M. PEETERS. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂. *Physical Review B*. 2013, vol. 87, no. 16, s. 165409.
- [52] TONNDORF, P., R. SCHMIDT, P. BÖTTGER, X. ZHANG, J. BÖRNER, A. LIEBIG, M. ALBRECHT, Christian KLOC, Ovidiu GORDAN a Dietrich R. T. ZAHN. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics express*. 2013, vol. 21, no. 4, s. 4908–4916.
- [53] PELANT, I. a J. VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie: Objemové krystalické polovodiče. I*. Academia, 2006.
- [54] KOTELES, E. S., J. LEE, J. P. SALERNO a M. O. VASSELL. Elastic scattering of exciton polaritons by neutral impurities. *Physical review letters*. 1985, vol. 55, no. 8, s. 867.
- [55] RASHBA, E. I. a G. E. GURGENISHVILI. Edge absorption theory in semiconductors. *Soviet Physics-Solid State*. 1962, vol. 4, no. 4, s. 759–760.
- [56] VARSHNI, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*. 1967, vol. 34, no. 1, s. 149–154.
- [57] MAK, K. F., C. LEE, J. HONE, J. SHAN a T. F. HEINZ. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*. 2010, vol. 105, no. 13, s. 136805.
- [58] KORN, T., S. HEYDRICH, M. HIRMER, J. SCHMUTZLER a C. SCHÜLLER. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂. *Applied Physics Letters*. 2011, vol. 99, no. 10, s. 102109.

- [59] ZENG, H., G. B. LIU, J. DAI, Y. YAN, B. ZHU, R. HE, L. XIE, S. XU, X. CHEN, W. YAO, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific reports*. 2013, vol. 3.
- [60] YAN, T., X. QIAO, X. LIU, P. TAN a X. ZHANG. Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe₂. *Applied Physics Letters*. 2014, vol. 105, no. 10, s. 101901.
- [61] TONNDORF, P., R. SCHMIDT, R. SCHNEIDER, J. KERN, M. BUSCEMA, G. A. STEELE, A.s CASTELLANOS-GOMEZ, H. S. J. van der ZANT, S. M. de VASCONCELLOS a R. BRATSCHITSCH. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor. *Optica*. 2015, vol. 2, no. 4, s. 347–352.
- [62] COBURN, J. W. a H. F. WINTERS. Ion-and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching. *Journal of Applied physics*. 1979, vol. 50, no. 5, s. 3189–3196.
- [63] FANG, H., S. CHUANG, T. C. CHANG, K. TAKEI, T. TAKAHASHI a A. JAVEY. High-performance single layered WSe₂ p-FETs with chemically doped contacts. *Nano letters*. 2012, vol. 12, no. 7, s. 3788–3792.
- [64] CASIRAGHI, C., A. HARTSCHUH, E. LIDORIKIS, H. QIAN, H. HARUTYUNYAN, T. GOKUS, K. S. A. NOVOSELOV a A. C. FERRARI. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano letters*. 2007, vol. 7, no. 9, s. 2711–2717.
- [65] SIDOROV, A. N., M. M. YAZDANPANA, R. JALILIAN, P. J. OUSEPH, R. W. COHN a G. U. SUMANASEKERA. Electrostatic deposition of graphene. *Nanotechnology*. 2007, vol. 18, no. 13, s. 135301.
- [66] NEMES-INCZE, P., Z. OSVÁTH, K. KAMARÁS a L. P. BIRÓ. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon*. 2008, vol. 46, no. 11, s. 1435–1442.
- [67] TEWELDEBRHAN, D. a A. A. BALANDIN. Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters*. 2009, vol. 94, no. 1, s. 013101.
- [68] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Miniaturization*(*HD Gilbert, ed.*) Reinhold, New York. 1961.
- [69] TANIGUCHI, N. On the basic concept of nano-technology Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering. 1974.
- [70] BINNIG, G., H. FUCHS, C. GERBER, H. ROHRER, E. STOLL a E. TOSATTI. Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy. *EPL (Europhysics Letters)*. 1986, vol. 1, no. 1, s. 31.
- [71] SPLENDIANI, A., L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C. Y. CHIM, G.a GALLI a F. WANG. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters*. 2010, vol. 10, no. 4, s. 1271–1275.
- [72] LI, T. a G. GALLI. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, vol. 111, no. 44, s. 16192–16196.
- [73] EDA, G., H. YAMAGUCHI, D. VOIRY, T. FUJITA, M. CHEN a M. CHHOWALLA. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano letters*. 2011, vol. 11, no. 12, s. 5111–5116.

LITERATURA

- [74] BEAL, A. R. a H. P. HUGHES. Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1979, vol. 12, no. 5, s. 881.

Seznam použitých zkratek

SPM	Scanning Probe Microscopy (mikroskopie skenující sondou)
AFM	Atomic Force Microscopy (mikroskopie atomárních sil)
TMD	Transition Metal Dichalcogenides (dichalkogenidy přechodných kovů)
FET	Field Effect Transistors (polem řízený tranzistor)
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemická depozice z plynné fáze)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (molekulární svazková epitaxe)
PDMS	polydimetylsiloxan
LNCMI	Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (Laboratoř vysokých magnetických polí)