



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Kateřina Tetalová

### **Morfologie a fyzikální vlastnosti VPbS<sub>3</sub>, vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou**

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Klára Uhlířová, PhD.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FMUP

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Chtěla bych vyjádřit své poděkování především vedoucí mé bakalářské práce RNDr. Kláře Uhlířové, PhD., za to, že mi nabídla spolupráci na projektech, kterým se věnuje, trpělivě mě naučila se všemi potřebnými přístroji a předala mi cenné znalosti, jež jsem zužitkovala. Z naší spolupráce vyplynulo i téma bakalářské práce. Děkuji za její odborné vedení a všechny cenné rady a připomínky.

Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Jiřímu Volnému za pomoc při měření vlastností vzorků a Dr. Timotheu G. A. Verhagenovi za poskytnutí exfoliovaného vzorku VPbS<sub>3</sub> na substrát Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au.

V neposlední řadě bych také chtěla poděkovat Katedře fyziky kondenzovaných látek a laboratoři MGML za umožnění využívání veškerého jejich vybavení při měření podkladů pro mou bakalářskou práci.

Nesmí chybět ani poděkování mé rodině a blízkým za podporu nejen při psaní bakalářské práce, ale i v průběhu celého studia.

Název práce: Morfologie a fyzikální vlastnosti VPbS<sub>3</sub>, vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou

Autor: Kateřina Tetalová

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Klára Uhlířová, PhD.,  
Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt:

Předmětem této bakalářské práce je zkoumání základních vlastností vzorku VPbS<sub>3</sub>, vrstevnatého materiálu s nesouměřitelnou krystalovou strukturou. Hlavní částí práce bylo studium štípnutého povrchu vzorku. Věnovali jsme se chemické stabilitě, struktuře štípnutého povrchu, hloubkám vyšťipnutých artefaktů i vlivu struktury povrchu na exfoliaci tenkých vrstev. Exfoliace vzorků byla provedena na dva substráty - Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au a Si/300 nm SiO<sub>x</sub> - pro porovnání adheze. Rovněž byla proměřena závislost odporu materiálu VPbS<sub>3</sub> na teplotě. V rámci práce byly využity a srovnány tři mikroskopické metody - optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Okrajově jsme se věnovali růstu krystalů materiálu a ověření jejich složení. Vzorek VPbS<sub>3</sub> je z pohledu AFM chemicky stabilní. Na substrát Si/300 nm SiO<sub>x</sub> se podařilo exfoliovat vrstvy vzorku o tloušťce cca 1,9 nm, na substrát Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au se podařilo exfoliovat vrstvy o tloušťce cca 0,8 nm. V souladu s předchozím pozorováním měření elektrického odporu vykazuje známky polovodivého chování.

Klíčová slova:

VPbS<sub>3</sub>, van der Waalova vazba, nesouměřitelná krystalová struktura, AFM, exfoliace

Title: Morphology and physical properties of misfit layer compound VPbS<sub>3</sub>

Author: Kateřina Tetalová

Department: Department of condensed matter physics

Supervisor: RNDr. Klára Uhlířová, PhD.,  
Department of condensed matter physics

Abstract:

The subject of this bachelor thesis is the research on the morphology and physical properties of the misfit layer compound VPbS<sub>3</sub>. The main part of the work was the study of the sample cleaved surface. We focused on chemical stability, the topography of the cleaved surface, the depths of cleaved artefacts and the influence of the structure of the cleaved surface on the exfoliation of the thin layers. We exfoliated the sample to two substrates - Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au a Si/300 nm SiO<sub>x</sub> - to compare adhesion. We also measured the temperature dependence of the electrical resistance of the material VPbS<sub>3</sub>. Within the work were used and compared three microscope methods - optical microscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Marginally we also focused on the growth of the crystals VPbS<sub>3</sub> and verified their composition. From the perspective of the AFM, the sample VPbS<sub>3</sub> is chemically stable. We managed to exfoliate a layer with a thickness of 1,9 nm to the Si/300 nm SiO<sub>x</sub> substrate and with a thickness of 0,8 nm to the Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au substrate. Following the previous measurement, the electric resistivity measurement reports semiconducting behaviour.

Keywords:

VPbS<sub>3</sub>, van der Waals bond, misfit layer compound, AFM, exfoliation

# Obsah

Motivační úvod	2
<b>1 Krystalografie</b>	<b>4</b>
1.1 Popis krystalových struktur	4
1.1.1 Ideální krystal	4
1.1.2 Krystalová mříž	4
1.2 Chemické vazby	6
1.2.1 Iontová vazba	6
1.2.2 Kovová vazba	7
1.2.3 Kovalentní vazba	7
1.2.4 Vodíková vazba	7
1.2.5 Van der Waalsova vazba	7
<b>2 Teorie - 2D materiály</b>	<b>9</b>
2.1 Grafen	9
2.2 Další materiály s van der Waalsovou vazbou	10
2.3 Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou	11
2.3.1 Materiál VPbS <sub>3</sub>	12
2.4 Van der Waalsovy heterostrukтуры	13
<b>3 Experimentální metody</b>	<b>15</b>
3.1 Optická mikroskopie	15
3.2 Skenovací elektronová mikroskopie	15
3.2.1 Energiově disperzní spektroskopie	17
3.3 Mikroskopie atomárních sil	18
3.4 Měření odporu	20
<b>4 Výsledky a jejich diskuze</b>	<b>21</b>
4.1 Příprava vzorků VPbS <sub>3</sub>	21
4.1.1 Chemický transport	21
4.1.2 Určení složení vzorků	21
4.2 Povrch krystalů VPbS <sub>3</sub>	23
4.2.1 Chemická stabilita	23
4.2.2 Topografie vzorku VPbS <sub>3</sub>	25
4.3 Exfoliace vzorku VPbS <sub>3</sub>	35
4.3.1 Exfoliace na substrát Si/300 nm SiO <sub>x</sub>	36
4.3.2 Exfoliace na substrát Si/SiO <sub>x</sub> /5 nm Au	40
4.4 Elektrický odpor VPbS <sub>3</sub>	42
<b>Závěr</b>	<b>45</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>46</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>49</b>

# Motivační úvod

Když v roce 2004 A. Geim a K. Novoselov objevili grafen [1], nastavili zcela nový směr, jímž se bude v dalších desetiletích ubírat fyzika materiálů. Do té doby byl grafen považován za teoretický materiál, jenž nemůže existovat jinak, než ve 3D struktuře grafitu, který je jeho vrstvami tvořen. Stejná predikce byla pak vztažena i na ostatní 2D materiály [1]. Po objevu grafenu, a to ještě pomocí naprosto jednoduché metody přípravy, se ale začalo předpokládat, že se naleznou i další 2D materiály, jež budou stabilní i mimo 3D krystal. Objemové fyzikální vlastnosti a vlastnosti monovrstev se od sebe často výrazně liší. Mezi 2D materiály by se tedy mohly nalézt zástupci se zajímavými kombinacemi vlastností, např. zvláštní magnetické uspořádání či polovodivost. Takové materiály by pak v dnešní době mohly mít velký aplikační potenciál. Strhla se tedy lavina vědeckých prací zkoumajících nejen grafen, ale i materiály grafenu podobné.

Atomy v 2D materiálech drží pohromadě pevná kovalentní vazba. Mezi sebou jsou pak materiály ve 3D strukturách navzájem drženy pomocí van der Waalsových sil. Vzhledem k tomu, že se při skládání jednotlivých 2D materiálů na sebe neobjevují žádné hybridizace atomových orbitalů, je možné 2D materiály skládat na sebe v libovolném pořadí, aniž by hrozilo narušení jejich struktur. Právě takovým skládáním podobným skládání z kostek Lega je možné tvořit tzv. van der Waalsovy heterostruktury [2]. Díky těmto kombinacím vrstev s různými vlastnostmi můžeme získat nové funkční materiály, jež vykazují velmi zajímavé fyzikální vlastnosti, ale jejich výroba je z mnoha hledisek složitá.

Není ale nutné se zabírat pouze výrobou van der Waalsových heterostruktur, neboť je známá spousta dostupných vrstevnatých materiálů [3], jejichž vlastnosti stále nebyly prozkoumány. Skupinou takových materiálů jsou například vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou, mezi které se řadí i materiál  $\text{VPbS}_3$  (jehož studium je předmětem této práce). Krystaly některých vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou vykazují známky multiferoického chování či mnoha zajímavých elektrických i magnetických vlastností [4].

V této bakalářské práci se věnujeme studiu vrstevnatého materiálu  $\text{VPbS}_3$ . Základní vlastnosti materiálu  $\text{VPbS}_3$  byly zkoumány již v 90. letech, kdy byl určen jeho přesný chemický vzorec jako  $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$  a bylo referováno jeho polovodivé chování [5], blíže se mu ale zatím žádná vědecká skupina nevěnovala. Polovodivé či zajímavě magneticky uspořádané van der Waalsovy materiály jsou v dnešní době žádané a hledané. Z tohoto pohledu tedy v materiálu  $\text{VPbS}_3$  vidíme potenciál.

Práce je členěna následovně: V kapitole 1 se věnujeme stručné teorii krystalografie a chemických vazeb. Kapitola 2 je stručným úvodem do problematiky 2D materiálů. V kapitole 3 jsou popsány využitě experimentální metody. Kapitola 4 je pak celá věnována výsledkům měření a jejich diskuzi. V rámci bakalářské práce jsme se okrajově věnovali růstu vzorku  $\text{VPbS}_3$  pomocí metody chemického transportu, přičemž bylo ověřováno i jeho složení. Byla zkoumána také chemická stabilita vzorku, ale zaměřili jsme se především na topografii povrchu štípnutých vzorků  $\text{VPbS}_3$ , která je v porovnání s ostatními vrstevnatými materiály velmi zvláštní. Věnovali jsme se i exfoliaci vzorku  $\text{VPbS}_3$  na dva druhy substrátu a byla proměřena teplotní závislost odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$ , přičemž bylo potvrzeno již

dříve referované polovodivé chování [5]. Všechny dosažené výsledky jsou stručně shrnuty v závěru.

# 1. Krystalografie

## 1.1 Popis krystalových struktur

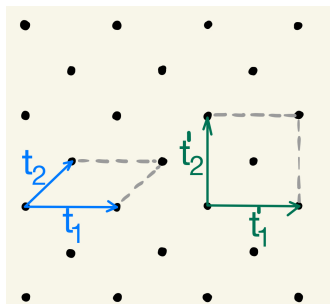
### 1.1.1 Ideální krystal

V krystalografii se při popisu základních krystalových struktur a symetrií pracuje s pojmem ideální krystal. Ideální krystal je nekonečný translačně symetrický objekt. Hmotná báze se v ideálním krystalu pravidelně periodicky opakuje ve třech směrech. Ve skutečnosti samozřejmě takový krystal neexistuje, neboť nejsme schopni nechat vyrůst nekonečný krystal a periodicitu reálných krystalů také vždy narušují defekty [6]. Přesto se ukazuje, že je ideální krystal vhodnou aproximací pro popis krystalových struktur.

Dalšími operacemi symetrie, kromě translace, jsou otáčení, zrcadlení, inverze (tj. středová souměrnost) nebo operace z nich složené. Z přítomnosti translační symetrie krystalů plyne, že v krystalu může být pouze  $n$ -četná osa otáčení pro  $n = 1, 2, 3, 4$  a  $6$ , rovina zrcadlení  $m$  či střed symetrie. Soubor prvků symetrie nazýváme prostorová grupa [6].

### 1.1.2 Krystalová mříž

Pro zjednodušení popisu struktury krystalů byl vytvořen koncept geometrické krystalové mříže. Při popisu krystalů nás zajímá zejména jejich translační symetrie určená třemi translačními vektory  $t_1, t_2, t_3$ . Tyto vektory jsou určeny tak, aby každý bod krystalové mříže odpovídal jejich lineární kombinaci. Můžeme je zvolit dvěma způsoby. Buď základní translační vektory zvolíme tak, že rovnoběžnostěn, který vytvořily, obsahuje pouze jeden mřížový bod, nebo vektory zvolíme tak, že jimi vytvořený rovnoběžnostěn bude obsahovat více mřížových bodů. V prvním případě bude pak rovnoběžnostěn označován jako primitivní buňka, v druhém případě jako centrovaná buňka. Důvodem proč zavádět i centrované buňky je požadavek, aby symetrie základní buňky byla shodná se symetrií celé mříže [6]. Oba případy jsou (pro jednoduchost ve 2D) zobrazeny na obr. 1.1. Z centrované buňky je patrná čtvercová symetrie.

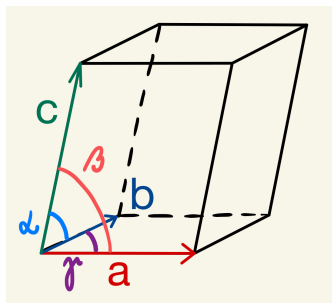


Obrázek 1.1: Vektory  $t_1, t_2$  tvoří primitivní buňku (jeden mřížový bod), vektory  $t'_1, t'_2$  tvoří centrovanou buňku (dva mřížové body)(podle [7])

Je nutné si uvědomit, že o typu základní buňky tedy nerozhoduje počet atomů, ale počet mřížových bodů. Struktura krystalů tedy není synonymem mříže. Za-

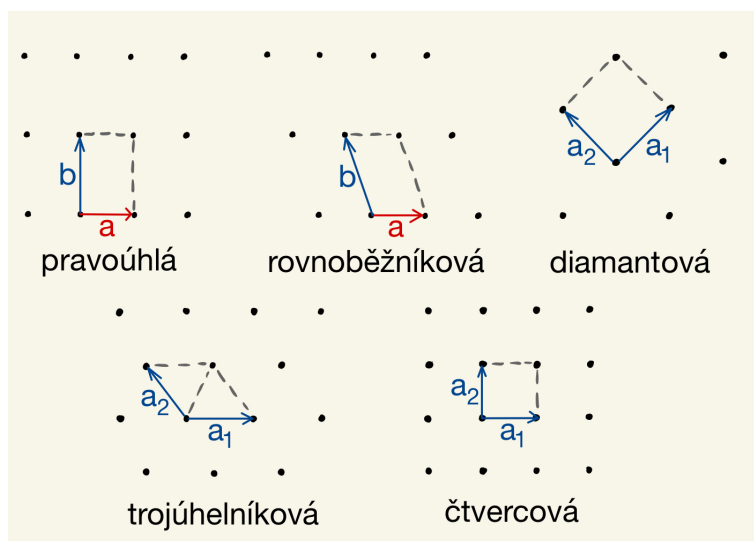
tímco struktura krystalů popisuje prostorové uspořádání atomů, mříž je pouze popisem periodicity tohoto uspořádání [6].

Translační vektory určující základní buňku nazýváme krystalografické osy a konvenčně se označují jako vektory  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Délky krystalografických os a úhly mezi nimi pak tvoří soubor mřížových parametrů, viz obr. 1.2.



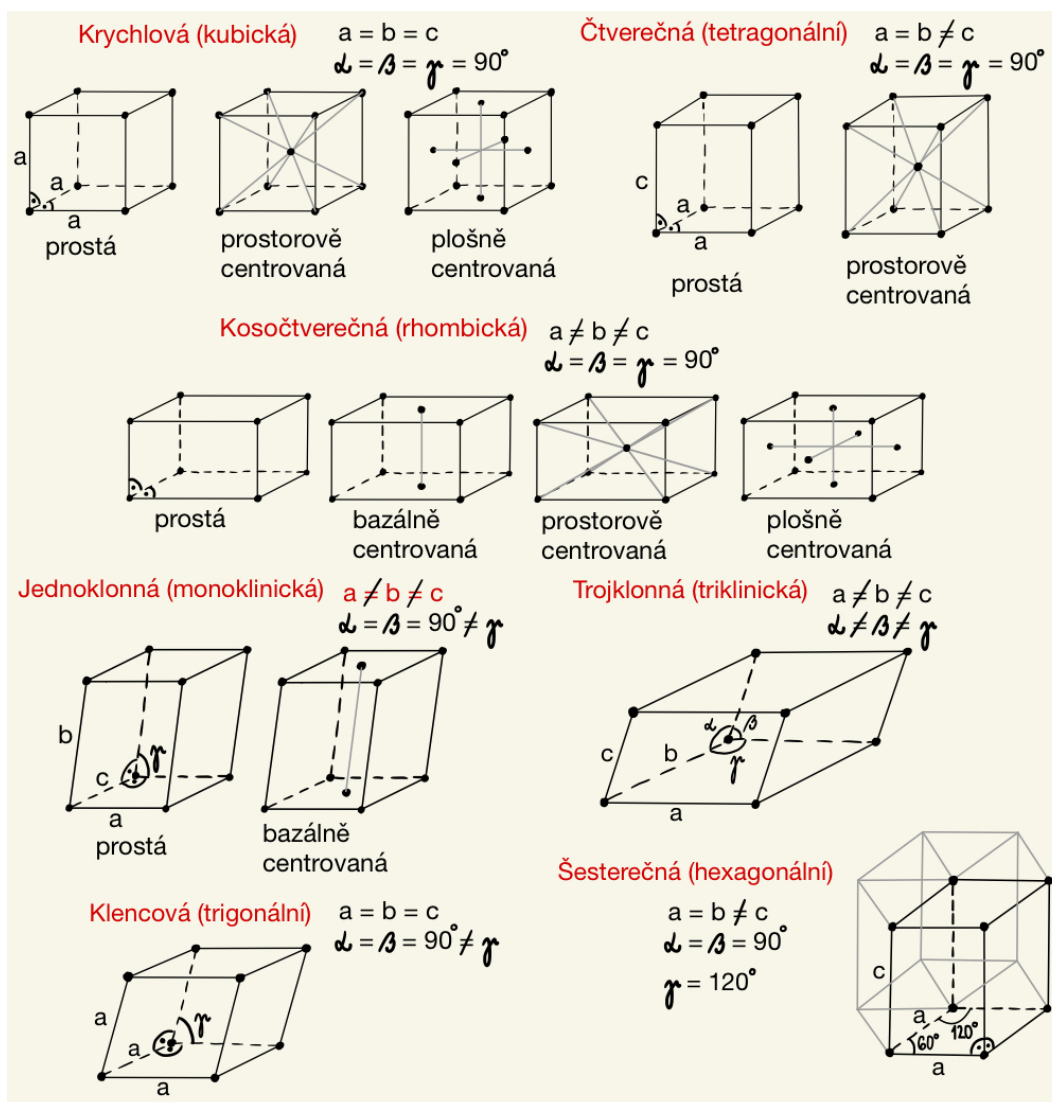
Obrázek 1.2: Základní buňka ve 3D s mřížovými parametry  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (podle [7])

Existuje pět typů rovinných mříží - rovnoběžníková, pravoúhlá, diamantová, trojúhelníková a čtvercová, viz obr. 1.3.



Obrázek 1.3: 5 typů rovinných mříží (podle [7])

Trojrozměrné mříže pak vytváříme vrstvením rovinných mříží nad sebe. Vrstvení můžeme provést několika způsoby a vyšetřováním těchto možných způsobů se dá matematicky dokázat, že existuje pouze 14 různých prostorových mříží. Jako první tento důkaz provedl v roce 1848 francouzský fyzik A. Bravais. Podle něj dostaly mříže přízvisko Bravaisovy [8]. Všech 14 Bravaisových mříží můžeme vidět na obr. 1.4.



Obrázek 1.4: 14 Bravaisových prostorových mříží (podle [6])

## 1.2 Chemické vazby

Obecně je chemická vazba jakýmsi souborem soudržných sil držících pospolu atomy či ionty v molekulách a krystalech. Jedná se o elektrostatické síly, které působí mezi elektricky nabitými částicemi, např. mezi dvěma elektrony, mezi elektronem a kationtem atd. Vazba vzniká pouze tehdy, sníží-li se při jejím vzniku energie soustavy. Vazbu zprostředkovávají valenční elektrony jednotlivých atomů, což jsou elektrony nejslaběji vázané v elektronovém obalu [9]. Vazby mezi atomy se na základě energie a charakteru interakcí rozdělují do pěti skupin - iontová, kovová, kovalentní, vodíková a van der Waalsova [6].

### 1.2.1 Iontová vazba

Iontová vazba vzniká mezi opačně nabitými ionty [10]. Jeden figurující atom má volný valenční elektron a jeho uvolněním se změní v kladně nabitý iont. Tento uvolněný elektron pak přijme druhý atom, čímž se z něj stane záporně nabitý iont. Mezi takto opačně nabitými ionty pak začne působit elektrostatická síla, která je

podstatou iontové vazby [9].

Iontová vazba se často vyskytuje v krystalech alkalických halogenidů (např. NaCl) nebo krystalů oxidů alkalických zemin.

### 1.2.2 Kovová vazba

Jak již bylo zmíněno, valenční elektrony jsou v atomu, resp. elektronovém obalu, vázány velmi slabě, což má za následek, že se velmi snadno uvolňují. Jejich uvolněním, ke kterému v krystalech kovů dojde vlivem elektrostatického působení od okolních atomů, z původních elektricky neutrálních atomů vzniknou kladně nabitě kationty [9]. U kovů je typické, že se po uvolnění tyto elektrony už dále neváží a pohybují se mezi vzniklými kationty za vytvoření tzv. elektronového plynu. Svým pohybem pak vytváří elektrostatickou sílu působící mezi atomy [10].

Kovová vazba drží pohromadě krystaly kovů, např. měď, železo, rtuť a jiné.

### 1.2.3 Kovalentní vazba

Kvantová teorie vysvětluje kovalentní vazby na základě atomových (molekulových) orbitalů [6]. Kovalentní vazba vzniká překrytím atomových orbitalů s volnými valenčními elektrony za vzniku oblasti, kde nalezneme elektrony patřící jak k jednomu, tak k druhému atomu [10]. Vznikly vazebné elektronové páry. Je-li přítomen pouze jeden vazebný elektronový pár, jedná se o vazbu jednoduchou. Jsou-li přítomny dva vazebné elektronové páry, dostáváme dvojnou vazbu a při přítomnosti tří elektronových párů vzniká vazba trojná. Násobné kovalentní vazby jsou vždy pevnější, než jednoduché [9].

V přírodě je kovalentní vazba velmi rozšířená, neboť se jí váží atomy nekovových prvků a to buď samy se sebou (např.  $H_2$ ,  $Cl_2$ ..) nebo mezi sebou (např.  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,..). Kovalentní vazbou jsou vázány i diamant, křemík či atomy v grafenu.

### 1.2.4 Vodíková vazba

Vodíková vazba, stejně jako níže popsaná vazba van der Waalsova, patří do skupiny slabých vazebných interakcí [6]. Jsou to mezimolekulové síly, které jsou mnohonásobně slabší, než síly tvořící chemickou vazbu, ale přesto významně zpevňují prostorovou strukturu vybraných látek a také ovlivňují jejich fyzikální vlastnosti.

Síla vodíkové vazby je přibližně desetkrát menší, než síla chemické vazby a vyskytuje se převážně mezi vodíky vázanými ke kyslíku, dusíku či fluoru kovalentní vazbou [10]. Vodíkové vazby drží pohromadě např. molekuly vody v ledu, nacházejí se ale také v organických sloučeninách nebo nukleových kyselinách [6].

### 1.2.5 Van der Waalsova vazba

Van der Waalsova vazba je nejslabší ze slabých vazebných interakcí. Uvádí se, že je stokrát až tisíckrát slabší, než kovalentní vazba. Podstatou van der Waalsových vazeb mezi molekulami je vzájemné působení molekulových dipólů [10]. Vazba je tvořena kombinací třech typů elektrostatických sil. Coulombická síla je z nich nejsilnější a vyznačuje se přitahováním opačně nabitých pólů stálých

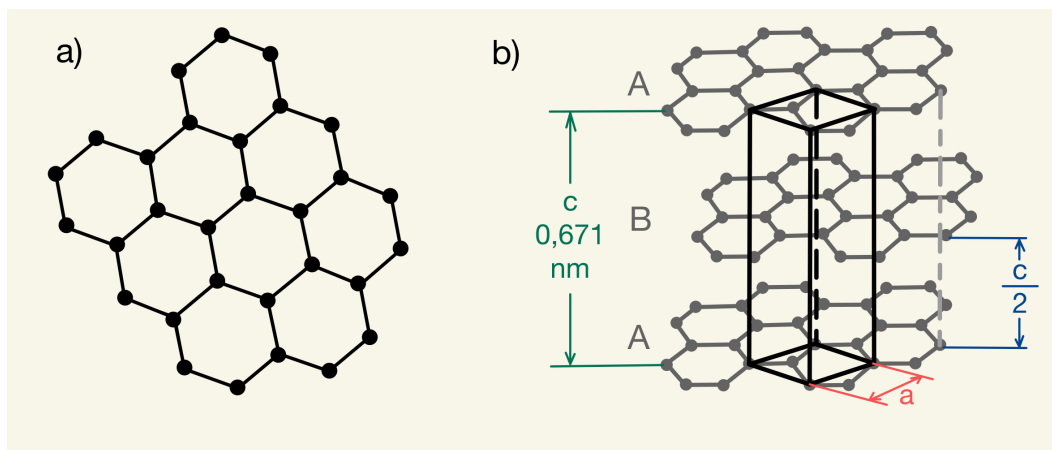
dipólů v molekulách. Indukční síly působí mezi polárními a nepolárními molekulami, přičemž se působením náboje polární molekuly indukuje opačný náboj v nepolární molekule. Nej slabšími silami jsou pak síly disperzní neboli Londonovy, které působí mezi nepolárními molekulami. Jejich principem je přeuspořádání elektronů v orbitalech molekul za vzniku dočasných dipólů [10].

Obecně se van der Waalsova vazba vyskytuje ve všech interakcích mezi atomy. Nejčastěji se s ní ale setkáváme u krystalů vzácných plynů či u molekulárních krystalů [6]. Typicky van der Waalsova vazba váže jednotlivé vrstvy krystalů jako např. u grafitu.

## 2. Teorie - 2D materiály

### 2.1 Grafen

Grafenem nazýváme monovrstvu uhlíkových atomů, které jsou pevně vázané do dvoudimenzionální mřížky připomínající včelí plástve, viz obr. 2.1 a. Navzájem posunutými grafenovými monovrstvami (A, B) vrstvenými na sebe (ABAB) je tvořen grafit, jehož strukturu můžeme vidět na obr. 2.1 b. Monovrstvy grafenu jsou v grafitu drženy pospolu působením van der Waalsových sil [11]. Ty mají za následek snadné otírání grafitu a možnost psát pomocí grafitových tužek.



Obrázek 2.1: a) struktura grafenu, b) struktura grafitu

Teoreticky byl grafen studován už v polovině 20. století a vysvětlovaly se pomocí něj fyzikální vlastnosti uhlíkových materiálů nebo dokonce některé z principů kvantové elektrodynamiky. Vědci s grafenem pracovali jako s teoretickým modelem, neboť se domnívali, že grafen, stejně jako ostatní 2D materiály, nemůže existovat samostatně, ale pouze jako součást 3D krystalů [1].

Tento předpoklad vyvrátili v roce 2004 A. Geim a K. Novoselov, když pomocí velice jednoduché metody exfoliovali na substrát Si/300 nm SiO<sub>2</sub> stabilní monovrstvu grafenu. Navíc při dalších experimentech zjistili, že grafen má bezkonkurenční množství fyzikálně významných vlastností. Právě díky tomu se grafen stal jedním z nejvíce studovaných materiálů na světě [1].

Kombinace vlastností grafenu značí jeho velký aplikační potenciál. Ačkoliv je jedním z nejtenčích doposud známých materiálů, je extrémně pevný, mnohokrát pevnější, než ocel. Zároveň je ale velmi ohebný. Dokáže vést teplo i elektřinu a je téměř průhledný [12]. Elektrony se grafenem pohybují stokrát rychleji, než křemíkem.

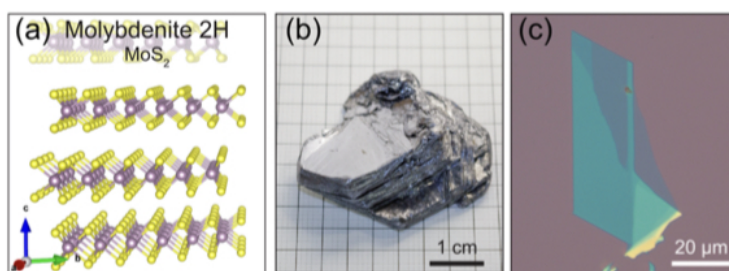
Grafen by díky svým vlastnostem mohl být využit v elektronice, v oblasti biomedicíny nebo při vývoji senzorů. Vznikla řada různých prototypů, málokterý ale fungoval a byl uveden v praxi. I kvůli tomu se začaly hledat další vrstevnaté materiály, které by mohly být praktičtější, než grafen, např. polovodiče.

## 2.2 Další materiály s van der Waalovou vazbou

Jednoduchá exfoliace grafitu, která vedla k objevu grafenu, byla následována intenzivním výzkumem jiných vrstevnatých materiálů s cílem objevit další stabilní 2D materiály s výjimečnými fyzikálními vlastnostmi. Motivací pro tyto výzkumy není jen nalezení materiálů, které by se pak díky možným zajímavým vlastnostem daly využívat k různým účelům, ale také by se mohlo stát, že se při procesu objevování narazí na zcela nový fyzikální úkaz či na novou metodu jak růstu, tak exfoliace krystalů. Následuje pár příkladů přírodních van der Waalových materiálů, které patří do různých skupin minerálů (jednoduché, sulfidy, oxidy, silikáty, fosfáty, karbonáty a další).

Mezi jednoduché van der Waalovy materiály patří kromě grafitu například i bismut, antimon, selen a tellur. Přestože se již objevila řada prací týkajících se výzkumů tenkých vrstev či monovrstev těchto materiálů, všechny byly, narušily od vrstev grafenu, získány synteticky. Tellurové nanovrstvy se využívají v tranzistorech či fotodetektorech, seleniové našly své využití ve fototranzistorech [3].

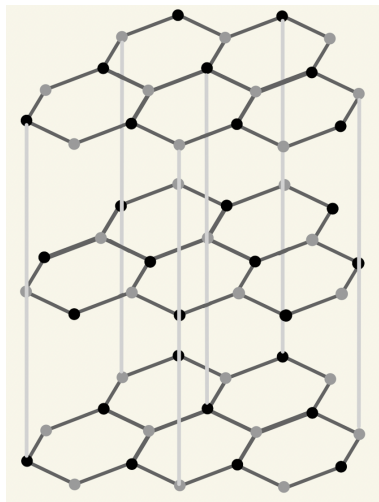
Stejně jako grafen se podařilo exfoliovat řadu van der Waalových sulfidů. Nejvýznamnějším z nich je molybdenit  $\text{MoS}_2$ . Molybdenit se v přírodě hojně vyskytuje v polytypu 2H, díky tomu jsou dobře dostupné vysoce kvalitní krystaly. Jeden z krystalů můžeme vidět na obr. 2.2 b. Krystalová struktura molybdenitu je velmi podobná struktuře grafitu. Navzájem posunuté molybdenové vrstvy jsou vrstveny v pořadí ABAB, jak je možno vidět na obr. 2.2 a. Na obr. 2.2 c je obrázek z optického mikroskopu, na němž vidíme tenkou vrstvu molybdenitu exfoliovanou na substrát  $\text{Si}/285 \text{ nm SiO}_2$ . Vznikla řada prototypů, v nichž se exfoliované vrstvy molybdenitu využívají k výrobě mnoha typů elektronických a fotoelektronických zařízení jako jsou např. unipolární tranzistory, fotodetektory, solární baterie či napětově nezávislá paměť [3].



Obrázek 2.2: a) krystalová struktura molybdenitu, b) krystal molybdenitu, c) obrázek exfoliované tenké vrstvy molybdenitu z optického mikroskopu (převzato z [3])

Dalším velmi zajímavým materiálem označovaným za van der Waalsův, je hexagonální nitrid boritý (hexagonal boron nitride) hBN. Jeho struktura je velmi podobná struktuře grafitu. Monovrstva je složena z atomů boru a dusíku vázaných kovalentními vazbami do šestiúhelníkové dvoudimenzionální mříže. Vrstvy jsou pak mezi sebou vázány van der Waalovými silami a jsou uspořádány tak, aby se nad sebou ve směru krystalové osy  $c$  střídaly B a N atomy. Krystalová struktura hexagonálního nitridu boritého je znázorněna na obr. 2.3. Nejenže je nitrid boritý prakticky žáruvzdorný, ale vyznačuje se i mnoha dalšími zajímavými vlastnostmi

jako např. velký elektrický odpor, netoxičnost, obrobitelnost jakýmkoliv nástrojem či netečnost vůči většině chemických sloučenin [13].



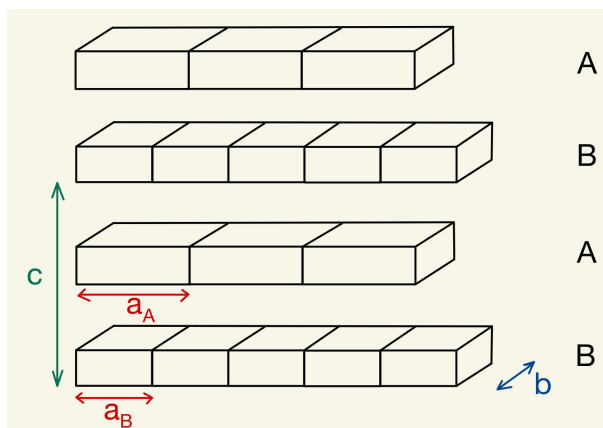
Obrázek 2.3: Krystalová struktura nitridu boritého, atomy dusíku a boru jsou odlišeny šedou a černou barvou, šedé čáry slouží pouze jako vodítko pro oči (pro zvýraznění, jak jsou atomy uspořádány nad sebou) (podle [13])

## 2.3 Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou

Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou strukturou (anglicky misfit layer compounds) se skládají ze dvou více či méně nezávislých vrstev, jejichž mřížové parametry se neshodují. Vrstvy jsou v materiálech navíc vázány van der Waalovou vazbou [4]. První z nich byly objeveny již v 80. letech mezi v přírodě běžně se vyskytujícími materiály a nejvýznamnější z nich pak popsali p. Makovicky a Hyde v jejich vědeckých člancích, např. v [14].

Velké množství materiálů s nesouměřitelnou strukturou pak bylo objeveno v 90. letech v rámci studia chalkogenidů. Strukturu těchto materiálů tvoří pravidelně se střídající vrstvy  $A = MX$  a  $B = TX_2$ . Tloušťka vrstvy  $A = MX$  odpovídá obvykle dvěma atomům a strukturou se podobá NaCl. Tloušťka vrstvy  $B = TX_2$  odpovídá třem atomům v "sendvičovém uspořádání", přičemž prvek  $T$  je buď v oktaedrálním nebo trigonálním uspořádání vzhledem k prvku  $X$ . Výsledkem je materiál, jehož chemický vzorec se dá zapsat jako  $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ , kde  $M = \text{Sn, Pb, Bi, Sb}$  nebo vzácné zeminy,  $T = \text{Ti, V, Cr, Nb, Ta}$  a  $X = \text{S}$  nebo  $\text{Se}$ , přičemž  $0,08 < x < 0,28$  a  $m = 1 - 3$  [4].

Složení vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou je dáno poměrem mřížových parametrů vrstev A a B, resp. přesněji poměrem obsahů elementárních buněk v  $ab$  rovině, což je v chemickém vzorci vyjádřeno proměnnou  $x$ . Proměnná  $m = 1 - 3$  pak vyjadřuje, jak se vrstvy střídají ve směru krystalografické osy  $c$ . Například pro  $m = 1$  se dá struktura zapsat jako pravidelně se střídající vrstvy ABAB a je schematicky znázorněna na obr. 2.4.

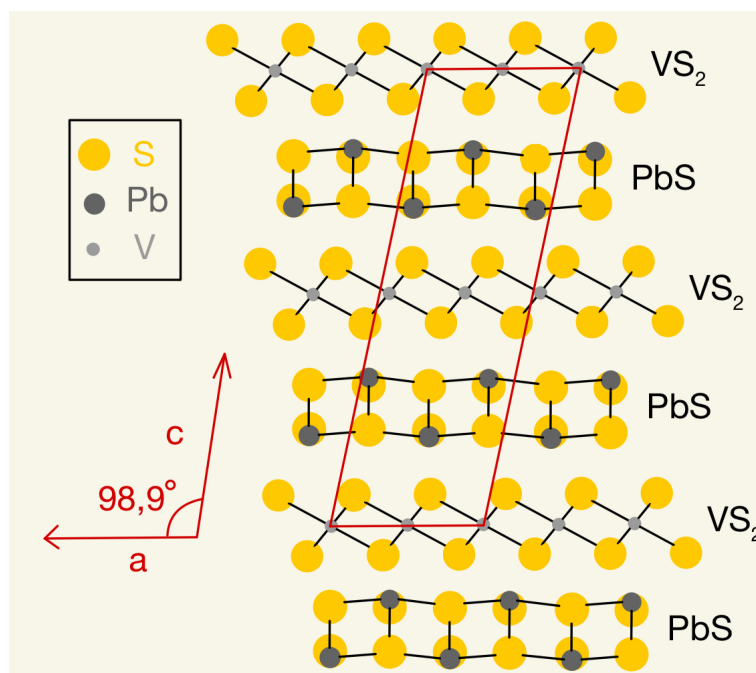


Obrázek 2.4: Krystalová struktura vrstevnatých materiálů s nesouměřitelnou krystalovou strukturou, s chemickým vzorcem  $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$  (podle [4])

Atraktivita vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou je dána především tím, že každá z vrstev, jíž jsou tvořeny, má jinou strukturu a specifické vlastnosti, které se v sloučenině zkombinují. Van der Waalovy materiály, jak je jim díky vazbě, kterou jsou vrstvy drženy pospolu, přezdíváno, vykazují známky různých významných elektrických i magnetických vlastností. Nalezneme mezi nimi například supravodiče, polovodiče či multiferoika [15].

### 2.3.1 Materiál $VPbS_3$

Předmětem studia této bakalářské práce je materiál  $VPbS_3$ , jež se také řadí mezi vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou. Je složen z pravidelně se střídajících vrstev  $PbS$  a  $VS_2$ , které jsou mezi sebou navzájem drženy van der Waalovými silami [5]. Sulfid olovnatý neboli  $PbS$ , se v přírodě vyskytuje v podobě minerálu galenitu s kubickou strukturou (strukturní typ  $NaCl$ ). Jeho vrstva je tetragonální. V objemové formě má  $PbS$  polovodičový charakter. Hexagonální vrstva sulfidu vanadičitého neboli  $VS_2$  má atomy v sendvičovém uspořádání, přičemž vanad je vůči síře uspořádán oktaedrálně [5]. Monovrstvy  $VS_2$  mohou pravděpodobně přecházet z kovu na izolant a vykazují také přítomnost vln nábojové hustoty. Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu  $VPbS_3$  je znázorněno na obr. 2.5.



Obrázek 2.5: Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu  $\text{VPbS}_3$  (krystalová osa  $b$  je kolmá k obrázku) (podle [5])

O materiálu  $\text{VPbS}_3$  zatím není mnoho známo. V roce 1990 byly ale studovány alespoň základní vlastnosti [5]. Byly zjištěny mřížové parametry materiálů  $\text{PbS}$  i  $\text{VS}_2$ , viz tabulka (dle [5], [16]). Přesný chemický vzorec materiálu  $\text{VPbS}_3$  byl určen jako  $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$ . Byla také změřena teplotní závislost elektrického odporu tohoto materiálu v rovině  $ab$ , která vykazovala známky polovodivého chování.

Materiál	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$\beta$ [°]
$\text{PbS}$	0,5728	0,5789	2,3939	98,95
$\text{VS}_2$	0,5730	0,3256	2,3948	98,97

Tabulka 2.1: Mřížové parametry materiálů  $\text{PbS}$  a  $\text{VS}_2$ , jejichž pravidelně střídající se vrstvy tvoří materiál  $\text{VPbS}_3$

## 2.4 Van der Waalsovy heterostruktury

Vědeckých výzkumů týkajících se grafenu či jemu podobných materiálů je nespočet a dá se říci, že ony materiály jsou hlavními tématy fyziky materiálů již skoro dvě desetiletí. Zatímco většina výzkumů je věnována přírodně se vyskytujícím vrstevnatým sloučeninám, objevují se i takové, které se zajímají o tvorbu zcela nových vrstevnatých materiálů [2].

Van der Waalsovy heterostruktury jsou uměle tvořeny skládáním monovrstev různých materiálů na sebe. V rovině monovrstev jsou atomy v materiálu drženy kovalentními vazbami, jednotlivé monovrstvy jsou pak navzájem přitahovány van der Waalsovými silami. Dá se říci, že s využitím správných materiálů je možné

vytvořit vrstevnaté sloučeniny s prakticky jakýmkoliv vlastnostmi. A opravdu se při výzkumech našly různé struktury s vlastnostmi velmi neobvyklými [2].

Ačkoliv princip metody je jednoduchý, její provedení je velmi složité. Vrstvení materiálů je technologicky velice náročné z hlediska udržení velikosti, kvality a čistoty jednotlivých vrstev. Při exfoliaci nejsme schopni zajistit absolutní čistotu povrchů či přesnou polohu materiálů vůči sobě. Také nejsme schopni znemožnit tvorbu vrásek. Depoziční metody "vrstva po vrstvě" mají své limity v kontrole růstu jednotlivých monovrstev - vznikají různě silné ostrůvky místo monovrstev nebo dochází k rozkladu již narostlých vrstev při růstu vrstev s jiným složením (rostou za jiných podmínek). Není nemožné van der Waalsovy heterostruktury vytvořit, nicméně je to extrémně namáhavé a velkou výzvou je nyní přijít na způsob, jak zefektivnit jejich výrobu.

# 3. Experimentální metody

## 3.1 Optická mikroskopie

Celá staletí se lidstvo snažilo zobrazit věci, jež nebyly pozorovatelné pouhým okem a v historii se setkáme s mnoha pokusy o sestrojení přístroje, který by to dokázal. Konvexní čočka, jež je nepostradatelnou součástí optického mikroskopu, byla hojně využívána již v antice, to ale zatím pouze k podpalování. Kvalitnější čočky se pak začaly vybrušovat až počátkem 13. století, kdy také začalo být populární používat je v brýlích [17].

Na konci 16. století byly konvexní čočka a konkávní čočka poprvé použity v dvojčočkovém mikroskopu, jenž sestrojili dánští výrobci brýlí Hans Janssen a jeho syn Zacharias. Robert Hooke si pak v polovině 17. století povšiml, že přidáním více čoček dosáhne většího zvětšení a vynalezl tzv. složený mikroskop. Pozůstatky struktury složeného mikroskopu bychom našli i v dnešních mikroskopech. Mezi vědci se ale jeho vynález neujal, hlavně protože maximální zvětšení bylo pouze 150x. O to více obliby však získal ve stejné době vynalezený jednoduchý jednočočkový mikroskop A. van Leeuwenhoeka se zvětšením více než 200x, který byl překonán až v roce 1857, kdy byl C. Zeissem a O. Schottem sestrojen mikroskop takový, jaký známe dnes [17].

Teoretický fyzik E. Abbe již v 19. století na základě vzniku Airyho kruhů zjistil, že rozlišovací schopnost mikroskopu je ovlivňována počtem a kvalitou použitých čoček, ale i vlnovou délkou použitého světla [17]. Matematicky pak dokázal, že optický mikroskop klasické konstrukce nemůže mít lepší rozlišení, než je polovina vlnové délky světla, jímž je osvětlován pozorovaný objekt. Právě vlnová délka světla tedy určuje maximální parametry optického mikroskopu, které již nelze nijak vylepšit - zvětšení 2000x a rozlišovací schopnost  $0,2 \mu\text{m}$ .

Optický mikroskop se skládá ze třech částí - osvětlovací, mechanické a optické. Nejdůležitější optická část se skládá z čoček objektivu a okuláru. K zobrazování optickým mikroskopem se využívá viditelná část světla.

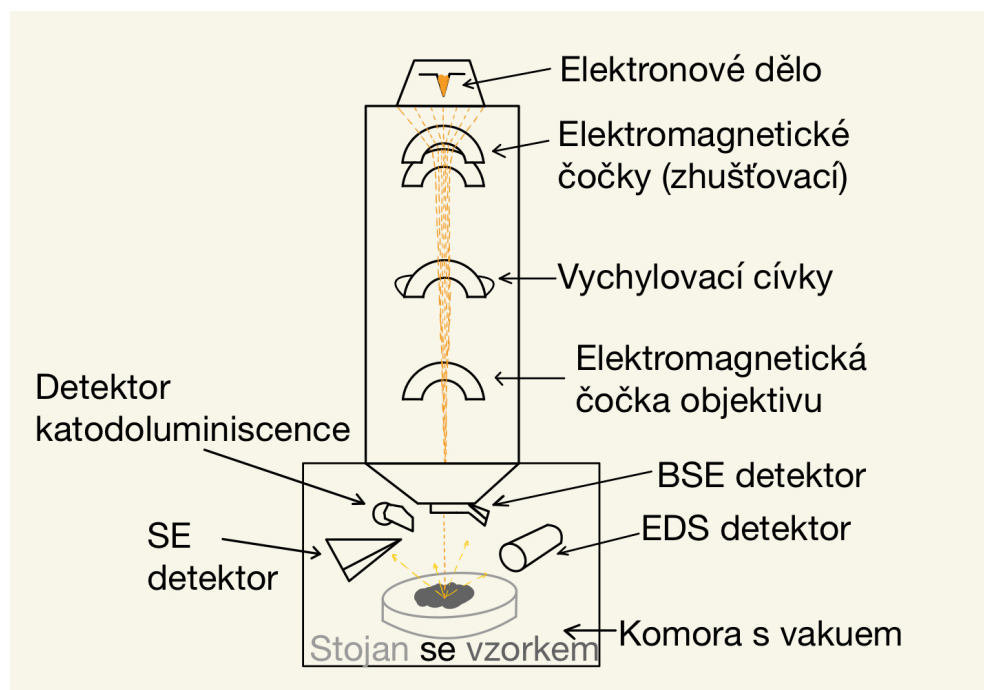
Moderní optické mikroskopy jsou vybaveny kamerou, díky které lze vzorek sledovat rovnou na obrazovce počítače. Často jsou také doplněny o polarizační filtry a umožňují měřit ve dvou kontrastních polích - světlém a tmavém.

## 3.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Nemožnost zobrazit pomocí optického mikroskopu objekty o velikosti menší, než 200 nm, vedla vědce k sestrojení jiného typu mikroskopu. Došli k závěru, že je třeba využít záření s vlnovou délkou mnohem kratší, než má viditelné světlo. Sestrojení předcházelo několik významných objevů, např. objev elektronu J. J. Thomsonem na konci 19. století nebo potvrzení teorie o korpuskulárně-vlnovém charakteru světla na začátku 20. století. V roce 1926 H. Busch vydal práci zabývající se vychylováním paprsku elektronů pomocí magnetického pole solenoidů v analogii s vychylováním paprsku světla při průchodu skleněnou čočkou [18]. Na základě jeho pozorování se pak na počátku 30. let podařilo zkonstruovat elektromagnetickou čočku a také první prozařovací elektronový mikroskop (TEM), jenž se ještě na konci desetiletí dokonce začal vyrábět komerčně [19].

K setrojení samotného skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) vedla o něco trnitější cesta. Ve 30. letech zkoumali M. Knoll a M. von Ardenne teoreticky i experimentálně princip rastrování povrchu vzorku. První SEM byl sestaven až v roce 1942 americkými vědci Zworikynem, Hilierem a Snyderem, díky Zworikynovu vynálezu fotonásobiče, jež využili k detekci sekundárních elektronů [18]. V konstrukci tohoto mikroskopu muselo však dojít k výrazným vylepšením (byl drahý, pomalý..). Práci na vylepšení SEMu se po dvě desetiletí zabývalo hned několik významných vědeckých skupin. Výsledky skupiny vedené C. W. Oatleyem byly pak konečně v roce 1965 využity při výrobě první komerčně prodávané verze SEMu [20].

SEM je v hojně využíván k zobrazování povrchů. Zvětšený obraz je vytvářen pomocí svazku elektronů, jehož vlnová délka je závislá na urychlovacím napětí. My jsme typicky využívali urychlovací napětí 20 kV, jemuž odpovídá vlnová délka 8,7 pm či urychlovací napětí 30 kV, jemuž odpovídá vlnová délka 7,08 pm [21]. Tento svazek je ostře fokusován soustavou elektromagnetických čoček. Díky vychylovacím cívkám se svazek pohybuje po zobrazovaném povrchu ve dvou směrech a bod po bodu (řádek po řádku) jej skenuje. Elektronové ze svazku pronikají do povrchu vzorku a po chvíli jsou buď odraženy zpět, nebo interagují s volnými elektrony povrchu vzorku, jež se následně excitují. Zpět tedy získáváme dva signály, zpětně odražené elektrony BSE nebo sekundární elektrony SE, které jsou následně zachytávány detektory. Na základě signálu zachyceného detektory je pak tvořen obraz [18]. Na obr. 3.1 je zobrazeno schéma elektronového mikroskopu.



Obrázek 3.1: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu s detektory SE, BSE, EDS a katodoluminiscence (dle [18])

Rozlišení SEM je určeno velikostí stopy primárního svazku a vždy závisí na nastavení mikroskopu (urychlovací napětí, pracovní vzdálenost..). Elektromagnetické čočky, pomocí kterých je fokusován svazek, mají, stejně jako čočky optické, vady, např. vadu sférickou či chromatickou, velkým problémem je také osový

astigmatismus, jenž se musí při používání SEMu často několikrát korigovat magnetickým polem stigmátoru. Běžně se rozlišovací schopnost SEMu pohybuje v řádu desítek až jednotek nanometrů [18].

Nevýhodou zobrazování povrchu vzorků v SEMu je, že z důvodu využití vysokoenergetických elektronů může docházet k jeho poškození. Často také (kvůli ne úplně dokonalému vakuu v komoře mikroskopu) dochází k depozici uhlíku na povrch vzorku.

### 3.2.1 Energiově disperzní spektroskopie

Kromě výše zmíněných signálů SE a BSE elektronů vzniká při interakci urychlených elektronů s povrchem vzorku řada dalších záření, např. rentgenové záření, Augerovy elektrony či katodoluminiscence [18]. Díky vzniklému rentgenovému záření je možné určit prvkové složení pozorovaných vzorků. Rentgenové záření má dvě složky - brzdnou a charakteristickou [22].

Charakteristické rentgenové záření vzniká excitací elektronů z K, L a M (u těžších prvků) hladin atomu materiálu vzorku. Excitací vznikne neobsazené místo, které se okamžitě zaplní elektronem z vyšší elektronové slupky za vyzáření fotonu rentgenového záření. Vzniklá díra v této slupce se pak opět zaplní elektronem z vyšší slupky (pokud existuje) atd. Charakteristické záření tvoří diskrétní spektrum, jež je pro každý prvek unikátní [22].

Čáry diskrétního spektra jsou pojmenovány na základě kvantového mechanického modelu atomu. Ve spektroskopii se slupky (energetické hladiny) neoznačují pomocí hlavního kvantového čísla, ale písmeny K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ) atd. Energetické slupky se dělí na podslupky běžně značené vedlejším kvantovým číslem  $l$ . Ve spektroskopii se podslupky značí písmeny s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ ) atd. Spektrální čáry jsou označovány indexy pro snadnou identifikaci přechodů elektronů mezi slupkami a podslupkami. Excituje-li například primární elektron elektron z K-slupky a díra po něm se zaplní elektronem ze slupky L, dostává čára index  $\alpha$ , pokud se zaplní elektronem ze slupky M, dostává index  $\beta$  atd. Protože vyšší slupky obsahují podslupky, jsou spektrální čáry dále štěpeny na  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  atd. Podobně jsou indexovány i L a M čáry [22].

Při EDS analýze porovnáváme námi naměřené charakteristické spektrum se známými spektry prvků a můžeme takto jednoduše určit, které prvky se ve vzorku nacházejí. Intenzita spektra daného prvku je navíc (s uvažováním korekcí) úměrná koncentraci tohoto prvku ve vzorku. [22]

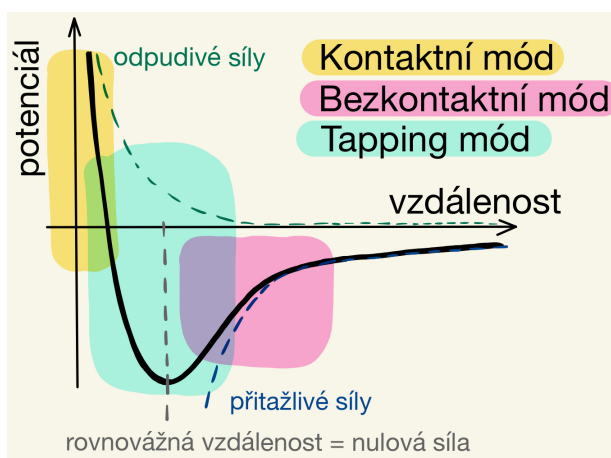
My jsme pro zobrazování vzorku VPbS<sub>3</sub> využívali skenovací elektronový mikroskop SEM MIRA FEG českého výrobce TESCAN, jenž je vybavený EDS detektorem od firmy Bruker. Pro analýzu dat jsme využili doplňkový software Esprit. Maximální rozlišení tohoto mikroskopu je přibližně 4 nm.

### 3.3 Mikroskopie atomárních sil

V roce 1986 G. Binning a C. Quate ze Stanfordské univerzity poprvé sestrojili mikroskop atomárních sil (anglicky atomic force microscope, zkratka AFM). Toto zcela nové zařízení skenovalo povrch materiálu pomocí diamantového hrotu zavěšeného na pružném výkyvném raménku ze zlata. Hrot byl v přímém kontaktu se vzorkem a k zobrazování se využívalo vyvolaných sil rozložených na povrchu vzorku. Detekce pohybu raménka s hrotem po vzorku zatím probíhala pomocí rádkovacího tunelového mikroskopu (STM) [23].

Dnes AFM mikroskopy pracují následovně. Ostrý hrot se nachází na volném konci ohebného raménka, jež je připevněno v piezoelektrickém skeneru. Hrot se při skenování pohybuje nad povrchem vzorku a přiblížením se k povrchu vzorku vyvolává interakční atomární síly. Vyvolané síly mohou být buď odpuzivé nebo přitažlivé, což závisí na rovnovážné vzdálenosti hrotu a vzorku, která se vyjadřuje Lennardovým - Jonesovým potenciálem [10]. Průběh potenciálu je zobrazen na obr. 3.2. V obou případech způsobují síly ohyb raménka s hrotem, jenž je pomocí laseru zaznamenáván detektorem s fotodiodami. Zaznamenané informace jsou pak posílány do připojeného počítače, kde jsou pomocí vhodného softwaru převáděny v obraz [24].

V závislosti na charakteru interakčních sil se rozlišují 3 módy, kterými se dá pomocí AFM mikroskopu měřit povrch vzorku, kontaktní, bezkontaktní a tappingový (příklepový).



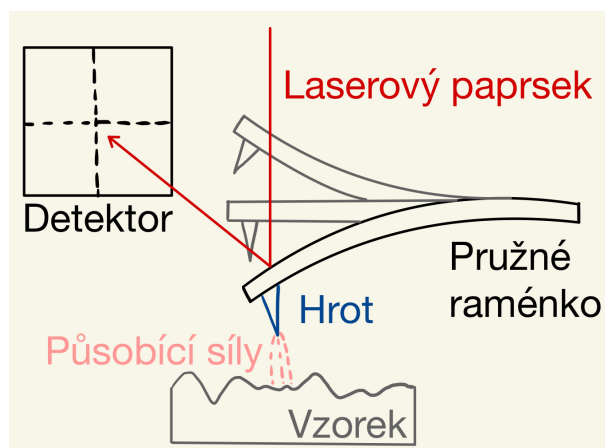
Obrázek 3.2: Průběh Lennard-Jonesova potenciálu s vyznačenými oblastmi různých módů AFM (dle [24])

Při kontaktním módu je hrot držen v těsné blízkosti povrchu vzorku, tedy v oblasti odpuzivých sil. V tomto módu je udržováno konstantní prohnutí raménka. Když se hrot setká s nějakým topografickým artefaktem, prohnutí raménka se vlivem odpuzivých sil změní a skener pak upraví polohu hrotu, aby se opět dosáhlo výchozí polohy. Informace o poloze skeneru se pak využívá k tvorbě topografického obrázku [24]. Při měření v tomto módu vzhledem k blízkosti hrotu a povrchu vzorku hrozí poškození obojího.

Bezkontaktní mód se vyznačuje tím, že pracuje v oblasti přitažlivých sil. Hrot je držen v poměrně velké vzdálenosti od vzorku a je rozkmitán s frekvencí, která je o něco málo větší, než jeho rezonanční frekvence. Tento mód je nejbezpečnější

a nejvíce se využívá pro měření vzorků s náchylným povrchem [24].

My jsme při měření používali tappingový mód, jenž je hybridem mezi módy kontaktním a bezkontaktním. Raménko s hrotem je při měření rozkmitáváno v okolí své rezonanční frekvence s rozkmitem v desítkách nanometrů. Při měření na sebe hrot a vzorek navzájem působí proměnlivými elektrostatickými, magnetickými či van der Waalsovými silami, jež ovlivňují amplitudu, se kterou je hrot rozkmitán [10]. Změny amplitudy jsou zaznamenávány a pomocí nich je tvořen obraz [24]. Schéma měření AFM v tappingovém módu je na obr. 3.3.



Obrázek 3.3: Schéma měření mikroskopu atomárních sil v tappingovém módu

AFM obrázky jsou tvořeny bod po bodu, což znamená, že metoda má až atomární rozlišení [25]. Z tohoto důvodu také tvorba obrazu trvá velmi dlouho. Na rozlišení mikroskopu má ale velký vliv kontaminace povrchu vzorků, atmosféra, stav elektroniky či vibrace. Atomy se tedy dají zobrazovat pouze velmi kvalitními přístroji, které umožňují měřit vzorky v ultravysokém vakuu. My jsme měřili AFM mikroskopem Bruker Multimode při pokojových podmínkách. Takovým přístrojem je běžně možné dosáhnout laterálního rozlišení (tj. rozlišení v rovině xy) až 5 nm a vertikálního rozlišení (tj. rozlišení ve směru osy z) v řádu až desetin nanometrů [25].

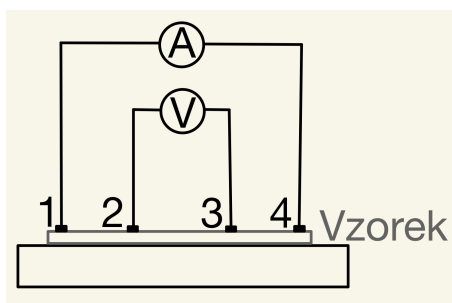
Pomocí tappingového módu, který byl poprvé použit v roce 1994, dosáhli vědci na německé univerzitě v Augsburgu v roce 2004 zatím největšího rozlišení - 77 pikometrů [26].

AFM mikroskop je hojně využíván k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Narozdíl od „SEM“ zaznamenává obraz nejen v rovině xy, ale i ve směru osy z. To znamená, že poskytuje informaci i o výšce útvarů na povrchu vzorku.

Nevýhodou AFM mikroskopu je malý rozsah měření a doba, po kterou jsou tvořeny obrázky. Pro představu: tvorba obrázku s rozsahem 10  $\mu\text{m}$  a s rozlišením 512 pixelů nám trvala přibližně 8 minut. Maximální rozsah AFM mikroskopu, se kterým jsme měřili, je 160  $\mu\text{m}$ . Takto velké oblasti je navíc možno měřit s maximálním rozlišením 512 pixelů a ztrácíme tedy kvalitu obrázků.

### 3.4 Měření odporu

K měření odporu vzorků se často využívá velmi jednoduchá čtyřbodová metoda, jejíž schéma je na obr. 3.4. Na kontakty 1 a 4 je přiveden elektrický proud a na kontaktech 2 a 3 je pak měřeno napětí. Výhodou této metody je, že se při ní neuplatňují odpory přívodních kontaktů, což je dáno např. tím, že voltmetr má vyšší odpor, než přívody, a protéká jím tedy mnohem menší proud, než vzorkem [27].



Obrázek 3.4: Schéma čtyřbodové metody měření odporu vzorku

K měření odporu vzorků a jeho závislosti na teplotě jsme využili zařízení zvané Closed Cycle Refrigerator (zkratka CCR). Aparatury s uzavřeným cyklem (v našem případě s uzavřeným heliovým cyklem), jak se CCR říká v češtině, jsou navrženy tak, aby byly schopné dosáhnout velmi nízkých teplot.

My jsme k proměření odporu využili CCR s rozsahem teplot od 4 K do 320 K. V přístroji je umístěn i permanentní magnet, jenž je možné v případě nutnosti použít. Největší magnetické pole, jehož pak lze dosáhnout je 0,1 T.

## 4. Výsledky a jejich diskuze

### 4.1 Příprava vzorků VPbS<sub>3</sub>

#### 4.1.1 Chemický transport

Vzorky VPbS<sub>3</sub> byly připraveny metodou chemického plynného transportu (anglicky chemical vapour transport, zkratka CVT) v uzavřené trubici z křemenného skla. CVT metoda probíhá ve třech fázích - fáze sublimace, fáze transportu a fáze usazování. V jednom konci horizontálně umístěné trubice je přítomna pevná látka a mineralizátor. Zahřátím trubice přejde v teplejším konci mineralizátor do plynné fáze, zreaguje s pevnou látkou a vytvoří plynný meziprodukt. Ten se díky teplotnímu gradientu transportuje do studenějšího konce trubice, kde dochází k usazování a vzniku krystalů za uvolnění molekul mineralizátoru. Uvolněné molekuly se transportují nazpět do teplejší části trubice, kde dochází k další reakci a celý proces se opakuje. Velmi důležitými faktory této reakce jsou velikost teplotního gradientu, volná energie reakce a teplota růstu krystalů [28]. [17]

Pro přípravu vzorku VPbS<sub>3</sub> byla pevnou látkou směs vanadu, olova a síry, přičemž síra byla v nadbytku a byla zároveň i mineralizátorem. Trubice, v níž byl vzorek připravován, byla udržována v peci při stálém teplotním gradientu mezi 720°C a 650°C. Krystaly rostly zhruba dva až tři týdny.

#### 4.1.2 Určení složení vzorků

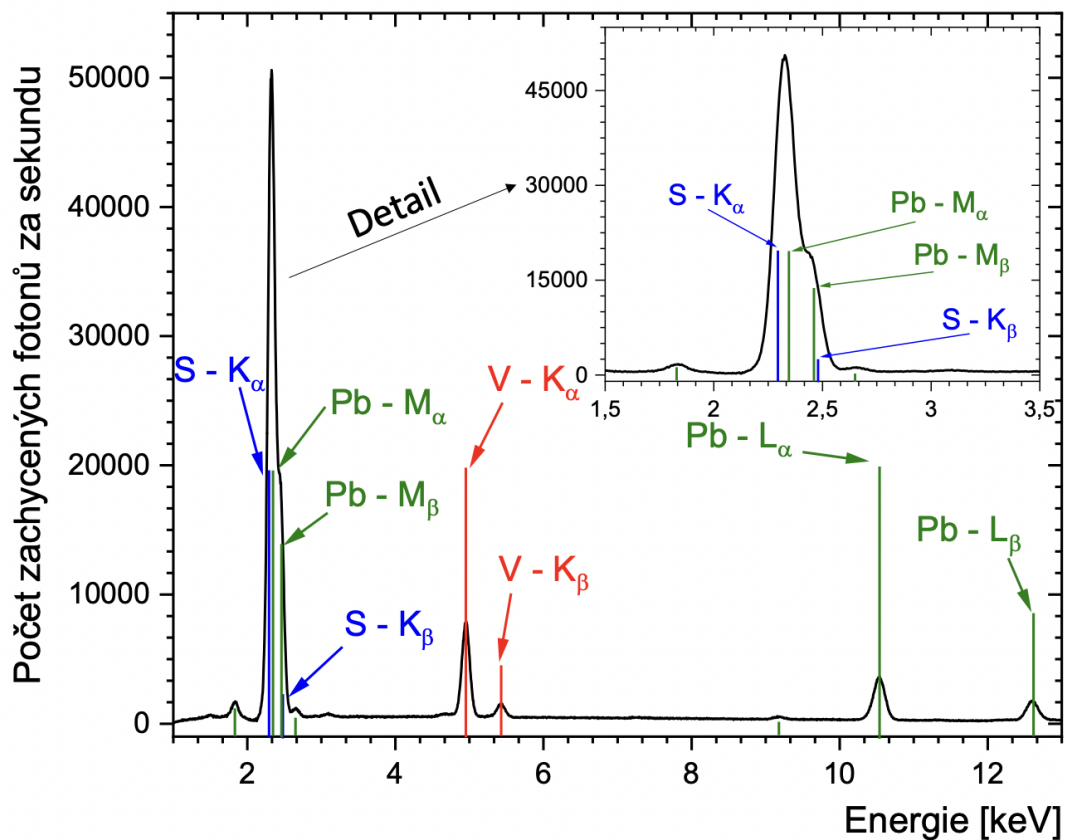
Před samotným studiem vlastností krystalů bylo nutným krokem ověření jejich složení pomocí EDS analýzy. Charakteristické rentgenové spektrum vzorku VPbS<sub>3</sub>, jenž vidíme v grafu na obr. 4.1, bylo načteno na hladkém homogenním povrchu čerstvě štípnutého vzorku při urychlovacím napětí 30kV.

EDS analýzou bylo vyhodnoceno, že se ve vzorku nachází 20,39 at.% (atomárních procent) vanadu, 21,10 at.% olova a 58,51 at.% síry. Již v kapitole 3.2 bylo zmíněno, že se jedná o bezstandardovou metodu, jejíž přesnost se uvádí jako přibližně 1%.

Jak bylo popsáno v kapitole 2.3, přesný chemický vzorec studovaných krystalů je (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>. Dle tohoto vzorce jsme chemickými výpočty dostali přesné složení krystalu jako 19,08 at.% vanadu, 21,37 at.% olova a 59,55 at.% síry.

V grafu na obr. 4.1 je vidět, že K-píky síry a M-píky olova se překrývají. Z tohoto překryvu plyne nepřesnost integrálních intenzit daných píků, která vnáší chybu do vyhodnocování výsledků.

S přihlédnutím k přesnosti metody a chybě vnesené do měření překryvem, se výsledek námi provedené EDS analýzy shoduje s přesným chemickým složením. Složení připravených vzorků bylo tedy EDS analýzou potvrzeno.

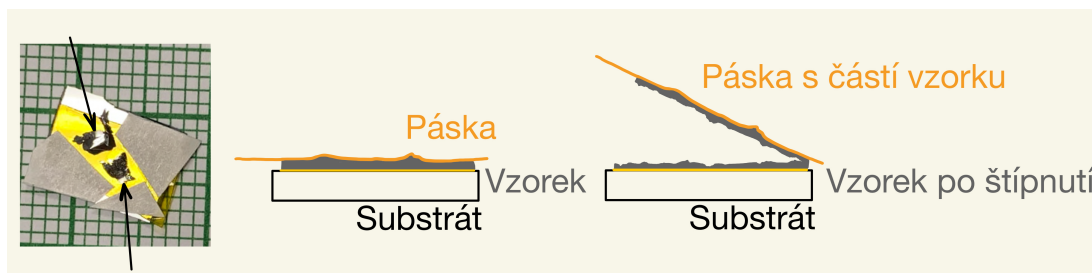


Obrázek 4.1: Charakteristické spektrum vzorku VPbS<sub>3</sub> naměřené pomocí EDS detektoru při urychlovacím napětí 30 kV, detail: oblast překryvu K píků síry s M píky olova

## 4.2 Povrch krystalů VPbS<sub>3</sub>

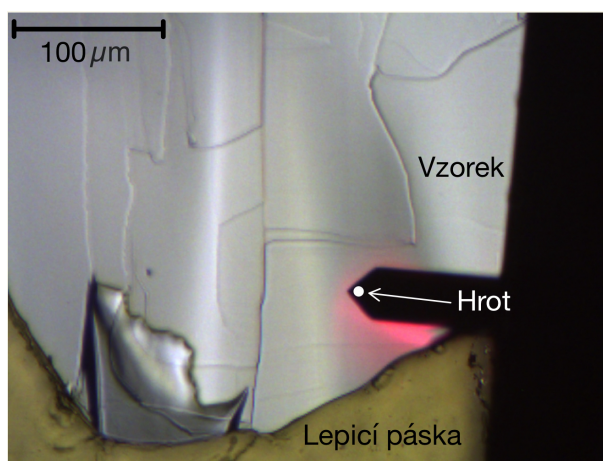
### 4.2.1 Chemická stabilita

Vzorky VPbS<sub>3</sub> se zdají být z makroskopického hlediska stabilní na vzduchu, nicméně jsme jejich stabilitu studovali podrobněji. Stabilita byla ověřena měřením čerstvě štípnutých vzorků. Schéma štípnutí je znázorněno na obr. 4.2, kde také můžeme vidět fotografii vzorku připraveného pro měření degradace a přilepeného na substrát oboustrannou lepenkou. Štípnutí vzorku se provádělo pomocí kaptonové lepicí pásky, která na něj byla přiložena a poté stržena. Měření bylo provedeno dvakrát AFM mikroskopem s různými časovými rozestupy.



Obrázek 4.2: Fotografie vzorku VPbS<sub>3</sub> (vyznačen černými šipkami) připraveného pro měření degradace, schéma štípnutí vzorku

Štípnutý vzorek je nutno před samotným měřením AFM mikroskopem zmapovat pomocí optického mikroskopu, kterým je AFM mikroskop vybaven. Aby nedošlo k poškození hrotu, vybírá se vždy co nejhladší část vzorku. Na obr. 4.3 je fotografie z optického mikroskopu u AFM pořízená před začátkem měření prvního vzorku. Kromě části povrchu čerstvě štípnutého vzorku na ní vidíme i pohled shora na část čipu a raménko s AFM hrotem. Samotná vybraná měřená oblast se pak nachází přímo pod hrotem.



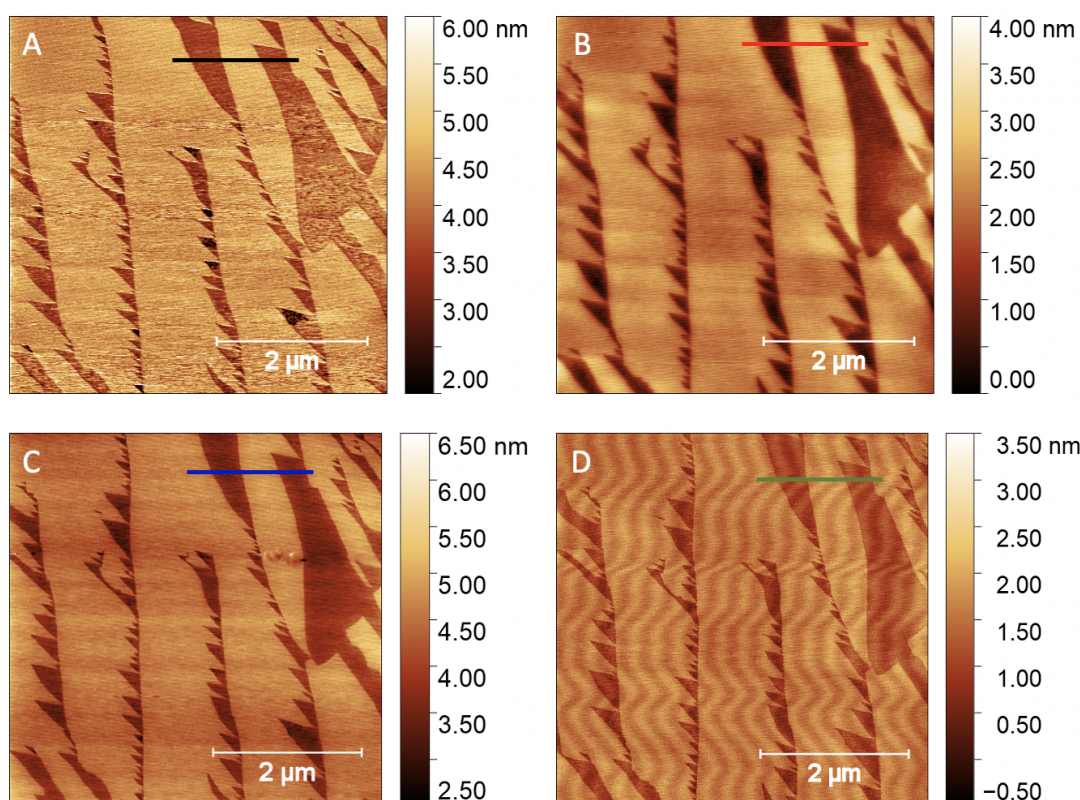
Obrázek 4.3: Fotografie z optického mikroskopu u AFM - pohled shora na raménko s AFM hrotem a na část povrchu čerstvě štípnutého vzorku

Poprvé se stejná oblast štípnutého vzorku (s různými zvětšeními) měřila v den štípnutí a pak po 1, 5 a 20 dnech. Na obr. 4.4 níže vidíme pozorovanou oblast

štípnutého povrchu vzorku (o ploše  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) měřenou pomocí AFM mikroskopu v různých dnech.

Pozorovaný povrch vzorku má trojúhelníkovou strukturu. Tmavé trojúhelníky na pozorovaném povrchu jsou prohlubněmi, které se vyštípily ze světlejší hladké vrchní vrstvy. Podle barevné škály obrázků v jednotkách nanometrů už teď vidíme, že hloubka trojúhelníků je jen několik málo vrstev. Podrobnému rozboru výšky schodů mezi vrstvami je věnována kapitola 4.2.2.

Pokud by vrchní vrstva vzorku na vzduchu degradovala, trojúhelníky by se zvětšovaly nebo by se povrch zcela změnil, například zdrsnil. K degradaci vždy dochází od krajů a defektů. My ale i po 20 dnech pozorujeme na povrchu vzorku (identická oblast) stejnou strukturu. Vzorek je tedy na vzduchu chemicky velmi stabilní.

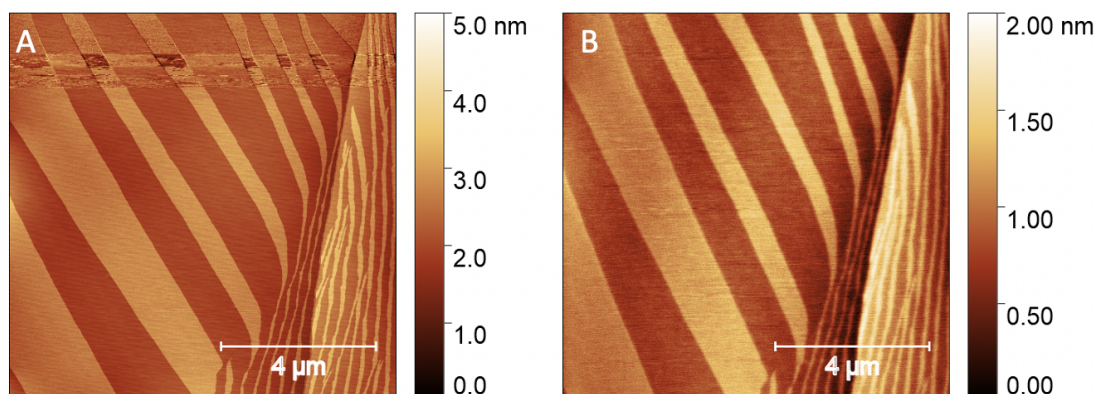


Obrázek 4.4: AFM obrázek povrchu vzorku (skenovací rozsah  $5 \mu\text{m}$ ) z 4.11.2021 (A) - čerstvě štípnutý, 5.11.2021 (B) - 1 den starý, 8.11.2021 (C) - 5 dnů starý a 23.11.2021 (D) - 20 dnů starý, „vlnky“ jsou způsobeny vibracemi, které narušovaly měření

Pro potvrzení stability vzorků  $\text{VPbS}_3$  na vzduchu jsme degradaci proměřili ještě podruhé. Tentokrát byla stejná oblast nově štípnutého vzorku měřena v den štípnutí a pak až po 29 dnech.

Na obr. 4.5 opět vidíme AFM obrázky pozorované oblasti vzorku měřené v různých dnech. Stejně jako v případě prvního měření se jedná o AFM pohled na štípnutý povrch vzorku (o ploše  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) v různých dnech. Tentokrát ale na povrchu nepozorujeme trojúhelníkovou strukturu, nýbrž strukturu pruhovou. Barevná škála obrázků je opět v jednotkách nanometrů, i nyní je hloubka vyštípnutých pruhů jen několik málo vrstev.

Ani na tomto vzorku po 29 dnech nepozorujeme žádné narušení povrchové vrstvy, pruhová struktura identické oblasti je stejná. Chemická stabilita vzorku na vzduchu byla tedy druhým měřením potvrzena.



Obrázek 4.5: AFM obrázek povrchu vzorku (skenovací rozsah  $10\mu\text{m}$ ) A z 21. 12. 2021 - čerstvě štípnutý a B z 19. 1. 2022 - 29 dní starý

## 4.2.2 Topografie vzorku $\text{VPbS}_3$

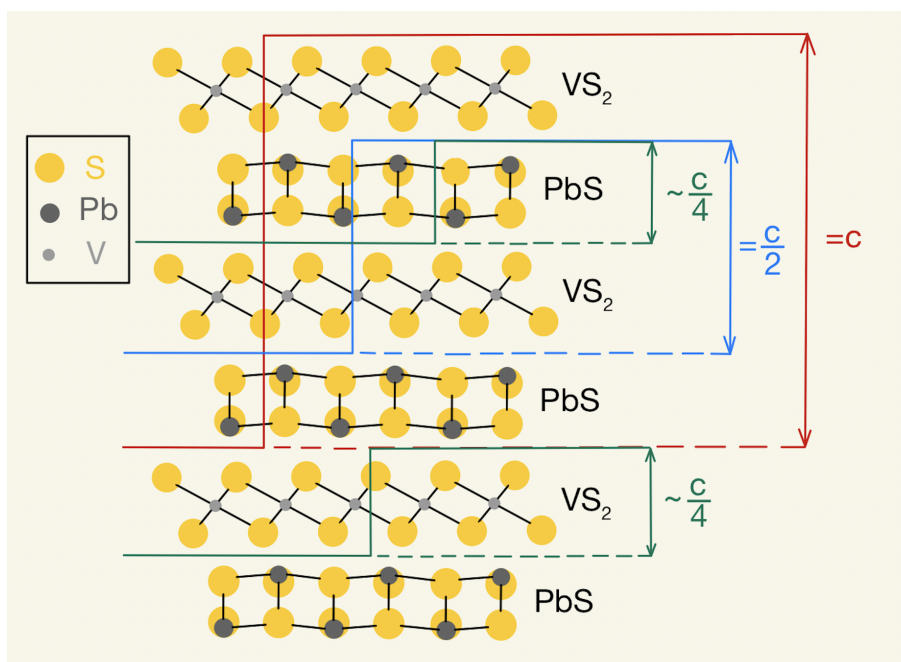
### Výška povrchových schodů

Po ověření chemické stability vzorku jsme u stejných dat z AFM mikroskopu zjišťovali hloubku povrchových útvarů, abychom zjistili o kolik vrstev vysoké schody se jedná.

Van der Waalsovy materiály se typicky velmi snadno štípu podél krystalových rovin, jež jsou vázány van der Waalsovou vazbou. V případě vzorku  $\text{VPbS}_3$  podél osy  $c$ . Proto je povrch krystalu obvykle velmi hladký a vyskytují se na něm typické schody o výškách představujících násobky vzdáleností mezi rovinami.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.1,  $\text{VPbS}_3$  krystalizuje v monoklinické krystalové struktuře s mřížovými parametry  $a = 5,728 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,789 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,939 \text{ \AA}$  a  $\beta = 98,95^\circ$ [5]. Krystal  $\text{VPbS}_3$  je tvořen pravidelně se střídajícími monovrstvami dvou materiálů -  $\text{PbS}$  a  $\text{VS}_2$ . Právě díky znalosti mřížového parametru  $c$  můžeme přibližně určit vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami materiálu a výšky schodů vyskytujících se na povrchu štípnutých vzorků.

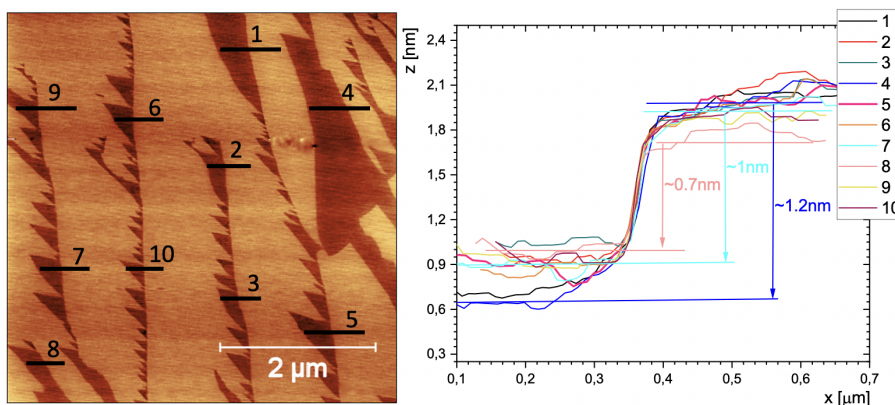
Na obr. 4.6 je schematicky zobrazena krystalová struktura materiálu  $\text{VPbS}_3$  a jsou tam také vyznačeny vzdálenosti nejbližších vrstev krystalu v porovnání s mřížovým parametrem  $c$ . Mřížový parametr  $c$  je v obrázku vyznačen červeně a odpovídá čtyřem vrstvám ( $\text{PbS-VS}_2\text{-PbS-VS}_2$ ). Modře je vyznačena polovina mřížového parametru  $c$ , jež odpovídá dvěma vrstvám ( $\text{VS}_2\text{-PbS}$ ). Zeleně vyznačená čtvrtina mřížového parametru  $c$  pak odpovídá přibližně jedné monovrstvě ( $\text{PbS}$  či  $\text{VS}_2$ ).



Obrázek 4.6: Schéma krystalové struktury materiálu  $VPbS_3$ , barevně jsou vyznačeny vzdálenosti nejbližších vrstev v porovnání s mřížovým parametrem  $c \approx 2,4$  nm [5]

Analýzou výšky schodů jsme se nejprve zabývali u skenované oblasti prvního vzorku, která má trojúhelníkovou strukturu.

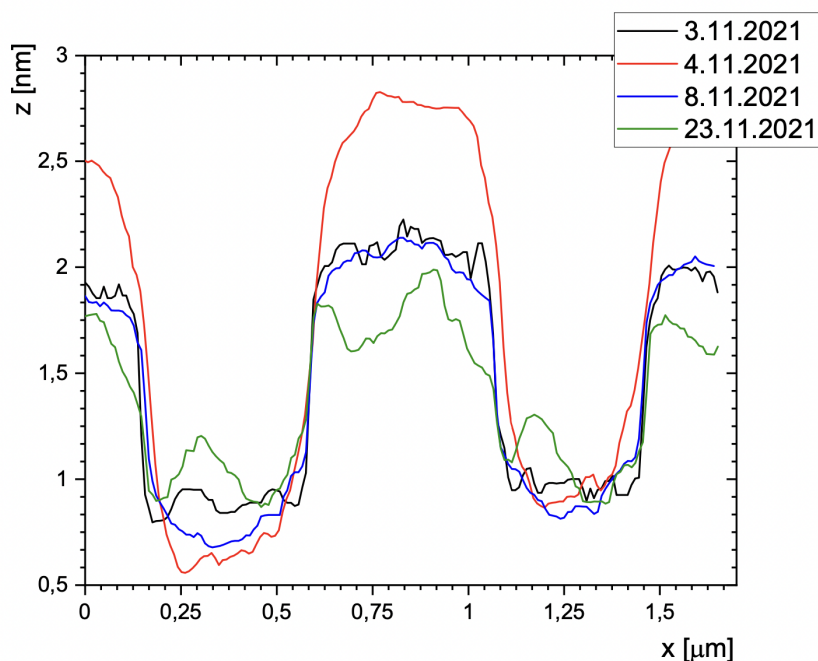
Jak je vidět na obr. 4.7, bylo vybráno deset úsečků a vykresleno jejich deset výškových profilů. Kromě dvou měření fluktuuje výška schodu okolo 1 nm. Je možné, že některé trojúhelníky jsou trochu hlubší, než jiné. Proto je u různých obrázků stejné oblasti důležité vždy porovnávat výškové profily ve stejných místech.



Obrázek 4.7: AFM obrázek povrchu vzorku z 8.11.2021 (vlevo) s vyznačenými úsečkami 1-10, podél kterých byly měřeny výšky schodů, v grafu analýza výšky schodů z různých míst vzorku

Vzhledem k přesnosti měření AFM mikroskopu odpovídá naměřená výška schodu přibližně jedné polovině, nebo jedné čtvrtině mřížového parametru  $c$ . To znamená, že se pravděpodobně jedná o schod vysoký jako dvě vrstvy (v obr. 4.6 vyznačeno modře) nebo jedna monovrstva (v obr. 4.6 vyznačeno zeleně).

Následovalo porovnání výšek schodů měřených v různé dny. V kapitole 4.2.1 je v obr. 4.4 vždy vyznačena barevná úsečka, podél které byl měřen výškový profil. Na grafu v obr. 4.8 vidíme, že výška schodu mezi vrstvami je v rámci chyby shodná u všech měření z různých dnů kromě jednoho, a to měření z 4. 11. 2021. Stejný problém se pak opakuje u všech velikostí skenované plochy. Možné důvody jsou s dalšími výsledky diskutovány níže.

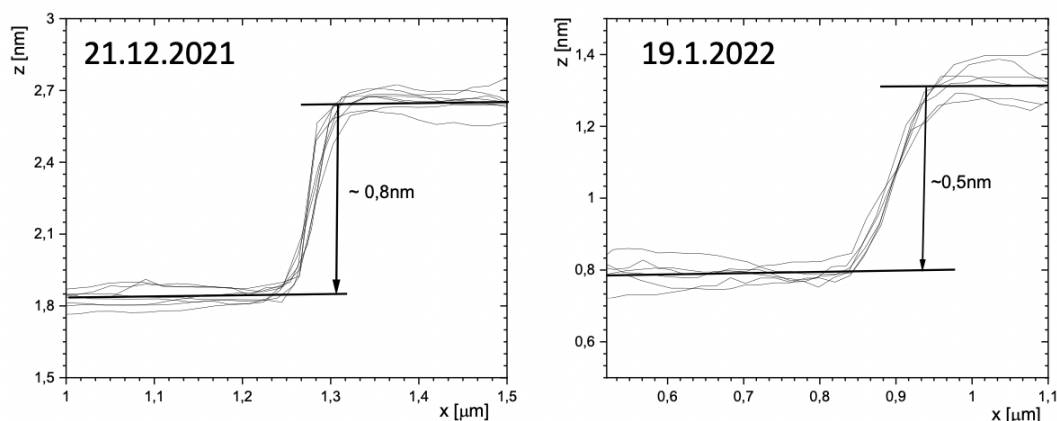


Obrázek 4.8: Analýza výšky schodů podle profilů vyznačených v obr. 4.4 v kapitole 4.2.1

Rovněž jsme se zabývali i studiem výškových profilů druhého vzorku (obr. 4.5).

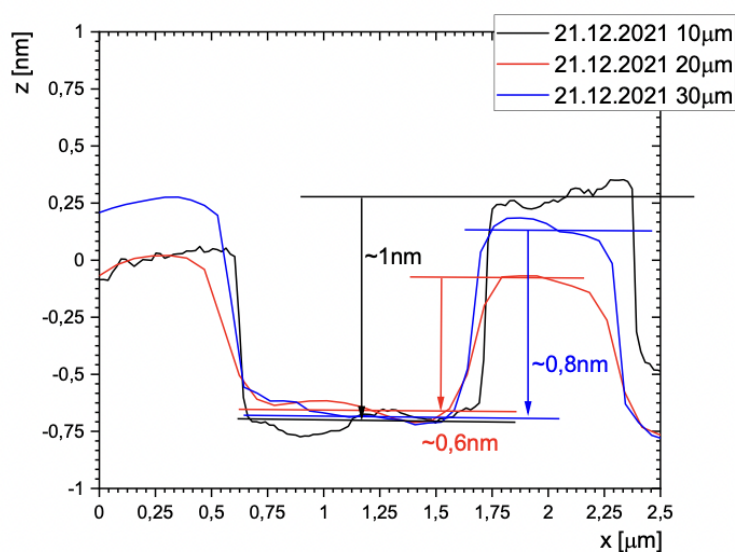
Na povrchu tohoto vzorku pozorujeme pruhy, jež mají v rámci jednoho měření stejnou výšku. Při porovnání výšek schodů na obrázcích měřených v různé dny jsme ale dostali různé výsledky. Zatímco u měření z 21. 12. 2021 je průměrná výška schodu 0,8 nm, u měření z 19. 1. 2021 je pouze 0,5 nm, viz graf na obr. 4.9. U obou měření byla výška schodu změřena v několika místech vzorku a pak zprůměrována.

Porovnáme-li opět naměřené výšky schodů s mřížovým parametrem  $c$ , dostaneme, že i v tomto případě vzhledem k přesnosti měření AFM mikroskopu odpovídají přibližně jedné polovině, nebo jedné čtvrtině mřížového parametru  $c$ . I u druhého vzorku se tedy z hladké povrchové vrstvy vyštíply schody, jejichž výška zhruba odpovídá dvěma vrstvám (v obr. 4.6 vyznačeno modře) nebo jedné monovrstvě (v obr. 4.6 vyznačeno zeleně).

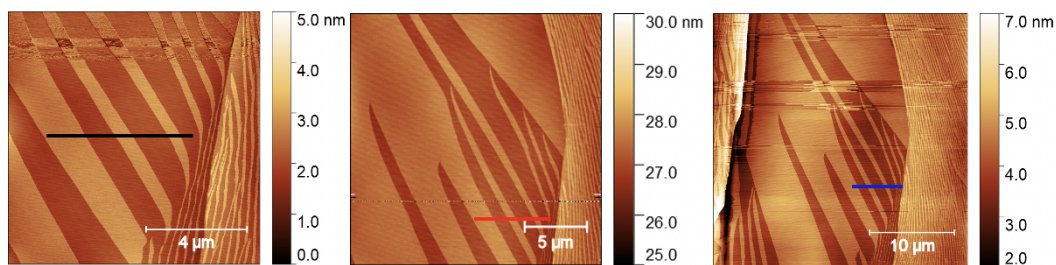


Obrázek 4.9: Analýza výšky schodů z 21.12.2021 a 19.1.2021, skenovací rozsah  $10\mu\text{m}$

Pro studium povrchu vzorku je podstatné určit, co způsobuje nejednotnost výsledků výšky schodů. Postupně byla vyšetřena všechna dosud naměřená data a bylo zjištěno, že se výšky schodů liší i u měření stejných oblastí s různou velikostí skenovací plochy uskutečněných v ten samý den. Srovnání výšek schodů z 21.12.2021 je vidět v grafu na obr. 4.10, přičemž místo, ve kterém byla výška schodu porovnávána, je vždy barevně vyznačeno v obr. 4.11.



Obrázek 4.10: Analýza výšky schodů obrázků měřených 21.12.2021

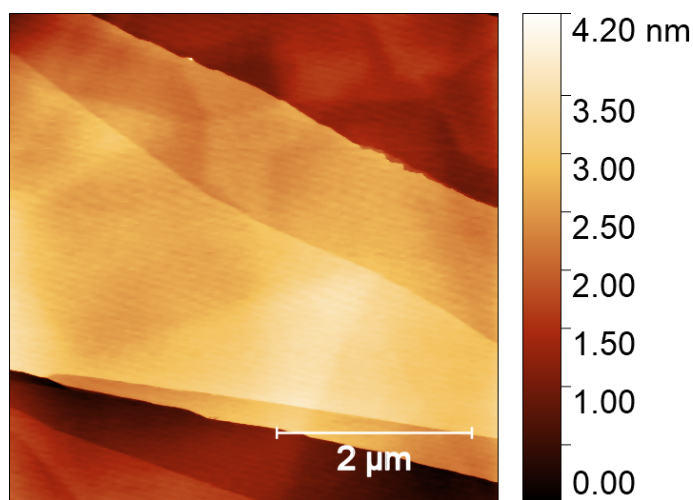


Obrázek 4.11: AFM obrázky povrchu vzorku z 21.12.2021, stejná oblast, různé velikosti skenované plochy (10x10, 20x20, 30x30  $\mu\text{m}^2$ )

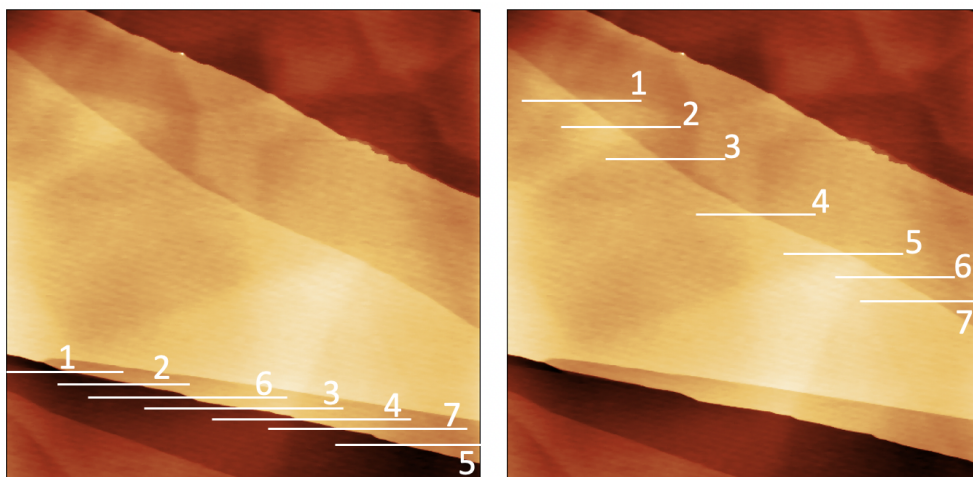
Abychom objasnili nesrovnalosti ohledně výšek schodů, provedli jsme analýzu schodů ještě u dalšího specifického měření. V jednom dni byl měřen čerstvě štípnutý vzorek  $\text{VPbS}_3$  a zároveň s ním i (rovněž čerstvě štípnutý) vzorek grafitu.

Povrch štípnutého grafitu je velmi dobře proměřen a prostudován. Změřením povrchu štípnutého grafitu si tedy můžeme ověřit správnost kalibrace našeho AFM mikroskopu. Mřížový parametr  $c$  grafitu je dle [11] roven 0,671 nm. Na štípnutém grafitu vždy nacházíme schody odpovídající nízkým násobkům poloviny mřížového parametru  $c$ , tedy vzdálenosti jednotlivých vrstev (viz struktura grafitu v kapitole 2.1).

Na obr. 4.12 vidíme AFM obrázek pozorované oblasti čerstvě štípnutého vzorku grafitu. Štípnutý povrch má terasovitý charakter. V obr. 4.13, v němž pro přehlednost chybí škály, je pak vyznačeno několik úseček, podél kterých byly měřeny profily schodů. Dle kontrastu v AFM obrázku a barevné škály v jednotkách nanometrů jsme zvolili dva schody, jejichž výška se výrazně liší.

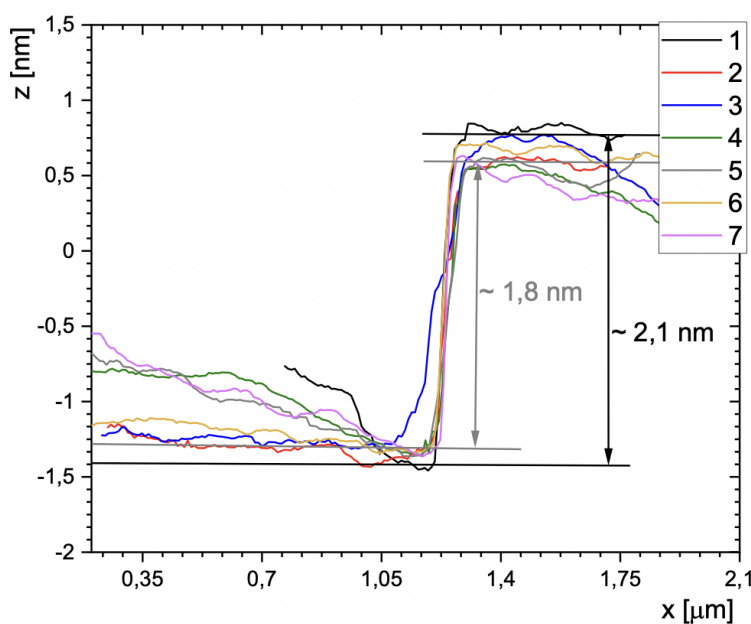


Obrázek 4.12: AFM obrázek povrchu čerstvě štípnutého grafitu



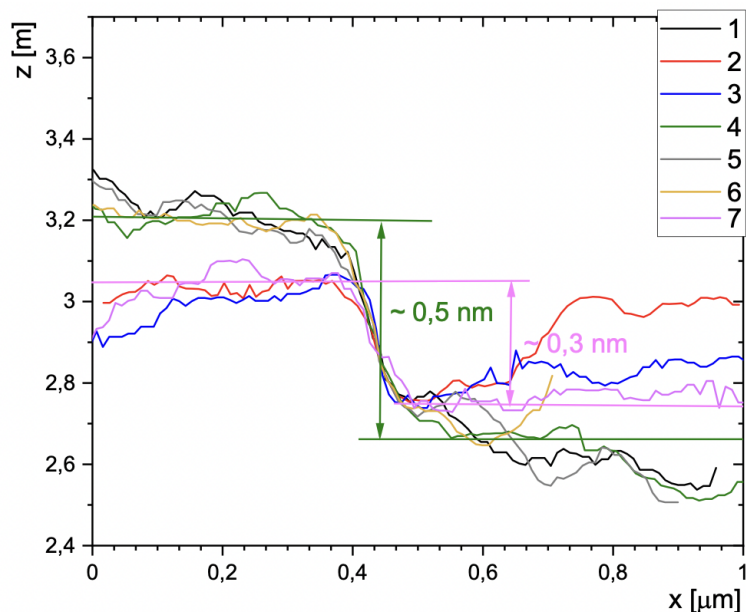
Obrázek 4.13: AFM obrázek povrchu čerstvě štípnutého grafitu bez škál s vyznačenými úsečkami, podél kterých byly měřeny profily schodů, vlevo pro vysoký schod, vpravo pro nízký schod

V grafu na obr. 4.14 je vynesena profil schodu, jenž se nám dle škály zdál největší. Výška schodu se pohybuje mezi 1,8 nm a 2,1 nm. Odpovídá tedy přibližně trojnásobku mřížového parametru  $c$  grafitu, tj. zhruba 6 vrstvám.



Obrázek 4.14: Analýza výšky největšího schodu na čerstvě štípnutém povrchu grafitu

V grafu na obr. 4.15 je pak vynesena profil schodu, jenž se nám dle škály zdál nejmenší. Jeho výšku bylo v porovnání s předchozím podstatně složitější určit. Nejvíce fluktovala mezi 0,5 nm a 0,3 nm. Odpovídá tedy přibližně polovině mřížového parametru  $c$ , tj. vzdálenosti dvou sousedních vrstev.



Obrázek 4.15: Analýza výšky nejmenšího schodu na čerstvě štípnutém povrchu grafitu

Na povrchu čerstvě štípnutého grafitu jsme naměřili schody očekávaných výšek. Používaný AFM mikroskop je tedy zkalibrován správně.

Je nutné si uvědomit, že měříme výškové rozdíly mezi jednotlivými atomárními vrstvami. Nacházíme se tedy na samotné hranici rozlišení skeneru AFM mikroskopu. Chyba měření je více než 10%. Z kvalitativního hlediska jsou tedy naměřené výsledky velmi uspokojivé.

Přesto se ale objevují rozdíly v měřeních, které hodně vybočují. Domníváme se, že nepřesnosti je vzhledem k různorodosti možné připsat instrumentálnímu faktoru. Většina AFM obrázků také není dokonalá, neboť měření narušovaly vibrace.

### Štípnutý povrch

V předchozích kapitolách jsme se setkali s různými strukturami povrchu štípnutých vzorků  $\text{VPbS}_3$ . Mohlo by to vypadat, že se povrch vzorku štípe vždy celý stejně, ale není tomu tak.

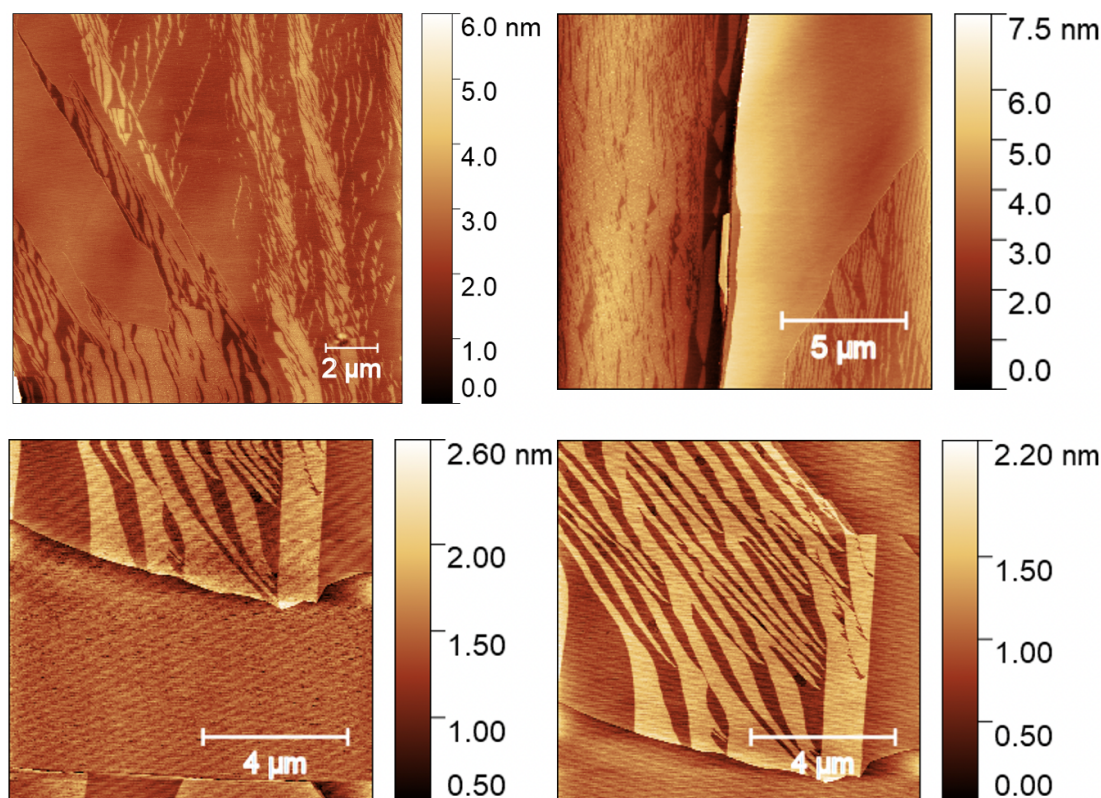
Štípnutí povrchu vzorku souvisí s pevností vazeb a vlastnostmi materiálů jednotlivých vrstev. Výše jsme analyzovali pouze povrchové schody, jejichž výšku jsme přibližně určili jako jednu nebo dvě vrstvy. Na povrchu vzorku můžeme však nalézt oblasti se schody libovolné výšky. Na štípnutém povrchu jednoho vzorku se typicky nacházejí různé oblasti s různou strukturou, jak se ostatně můžeme přesvědčit na obr. 4.16 níže.

Pro reprezentaci daného jevu byly vybrány vhodné AFM obrázky měřené v různé dny na površích různých čerstvě štípnutých vzorků  $\text{VPbS}_3$ . Na všech AFM obrázcích můžeme pozorovat zcela hladkou část, ale i část s trojúhelníkovou nebo pruhovou strukturou.

V obr. 4.16 si také můžeme povšimnout, že ne vždy se na povrchu vzorku nacházejí jen trojúhelníkové, resp. pruhové prohlubně (tmavé) vyštípnuté z hladké vrchní vrstvy, jimiž jsme se zabývali při analýze schodů. V některých částech

povrchu štípnutého vzorku můžeme pozorovat také trojúhelníkové, resp. pruhové výstupky (světlé) stojící na hladké vrstvě, jež se při štípnutí vzorku vyštípily ze stržené vrstvy (ta zůstala na lepicí pásce).

Porovnáme-li pak povrch čerstvě štípnutých vzorků  $\text{VPbS}_3$  s čerstvě štípnutým vzorkem grafitu, jehož AFM obrázek je na obr. 4.12 v kapitole 4.2.2 věnující se výšce povrchových schodů, vidíme, že se povrchy výrazně liší. Zatímco na povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  se setkáváme s různými oblastmi, které mají různé struktury, na povrchu grafitu vždy najdeme charakteristické terasy.

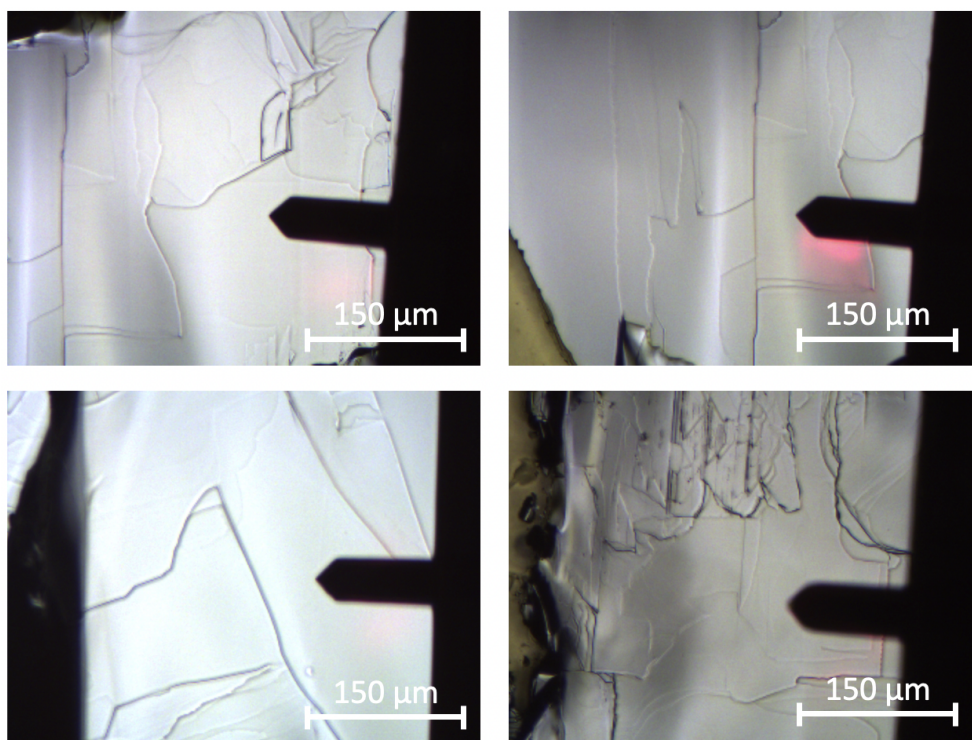


Obrázek 4.16: AFM obrázky povrchu čerstvě štípnutých vzorků  $\text{VPbS}_3$ , měřené v různé dny, ukázka oblastí s různými strukturami na jednom vzorku

Nutno podotknout, že výběr oblastí na povrchu štípnutého vzorku  $\text{VPbS}_3$  před samotným měřením AFM mikroskopem, je spíše dílem náhody. My jsme pomocí optického mikroskopu, jenž je součástí AFM mikroskopu a slouží k orientaci na vzorku, schopni rozeznat pouze velké povrchové útvary. Jemná povrchová struktura vzorku optickým mikroskopem vidět není, viz obr. 4.17. Jediné, co pomocí optického mikroskopu rozeznáme a také vybíráme, abychom nezničili AFM hrot, je dostatečně hladký povrch. Jemná struktura povrchu vzorku se nám odhalí až po začátku měření AFM mikroskopem, a tak prakticky není možné měřit na vzorku oblast, kterou bychom si zvolili předem.

O povrchu vzorku chceme získat co nejvíce informací. V ideálním případě bychom potřebovali proměřit co největší oblast štípnutého povrchu vzorku, to ale pomocí AFM mikroskopu nelze. Vytvořit jeden AFM obrázek s rozsahem  $10 \mu\text{m}$  a s rozlišením 512 pixelů trvá přibližně 8 minut. Měření oblasti s rozsahem  $100 \mu\text{m}$  je tedy z hlediska času velmi náročné. Maximální rozsah AFM mikroskopu je navíc jen  $160 \mu\text{m}$  s maximálním rozlišením 512 pixelů. Při měření takto velkých

oblastí tedy výrazně ztrácíme kvalitu AFM obrázků. Pokud bychom chtěli zachovat kvalitu a proměřit takto velkou oblast, případně celý vzorek, museli bychom skenovat po menších částech a obraz pak poslepovat, což je vzhledem k časovým možnostem nereálné.



Obrázek 4.17: Obrázek povrchu různých čerstvě štípnutých vzorků VPbS<sub>3</sub> z optického mikroskopu u AFM, na všech fotografiích je kromě pohledu na povrch vzorku vidět také pohled shora na čip a raménko s AFM hrotem, stopa červeného laseru

Pro mapování větších ploch vzorku jsme využili předchozího pozorování, tj. že sekundární elektrony SEM poskytují povrchový kontrast, jenž odpovídá objektům pozorovaným pomocí AFM.<sup>1</sup>

Na obr. 4.18 vidíme SEM pohled na čerstvě štípnutý povrch VPbS<sub>3</sub>. Na obrázku A je zobrazena oblast povrchu vzorku o ploše cca 175x175 μm<sup>2</sup>, na níž se nachází hned několik typů struktur. Kromě zcela hladké části se v této oblasti na povrchu vzorku vyštípaly i velké a malé trojúhelníky či úzké a široké pruhy. Vidíme, že vyskytující se útvary jsou na povrchu zcela náhodně rozloženy. Některé oblasti jsou útvary pokryty velmi hustě a v takto malém přiblížení prakticky nelze rozeznat jejich tvar, naopak některé oblasti jsou pokryty velmi řídko a útvary jsou velmi snadno rozpoznatelné.

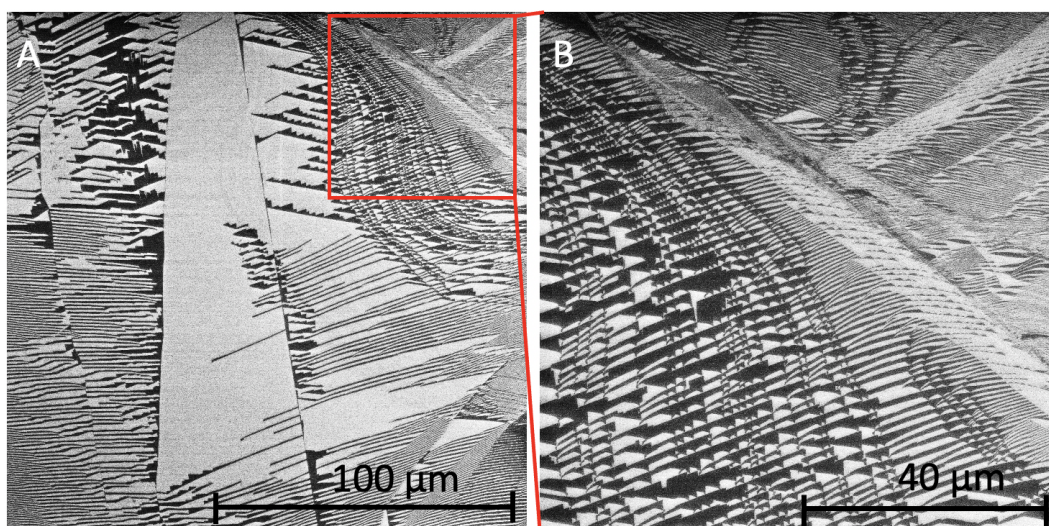
Červeným čtvercem je v obrázku A vyznačena nejvíce členitá oblast o ploše cca 85x85 μm<sup>2</sup>, jejíž přiblížení je vidět na obrázku B. Přiblížením oblasti trochu

<sup>1</sup>Není typické, že v elektronovém mikroskopu vidíme jemnou strukturu povrchu vzorku ve smyslu teras v nanometrovém měřítku. Jako podobný příklad můžeme uvést pozorování monovrstev (i multivrstev) grafenu narostlých na substrátu mědi [29]. Kontrast není dán topografií, ale výrazně jinou elektronovou strukturou grafenu a mědi. Jednou z možných interpretací pozorovaného kontrastu u štípnutého vzorku VPbS<sub>3</sub> je tedy rozdílná terminace povrchu vrstvou PbS nebo VS<sub>2</sub>.

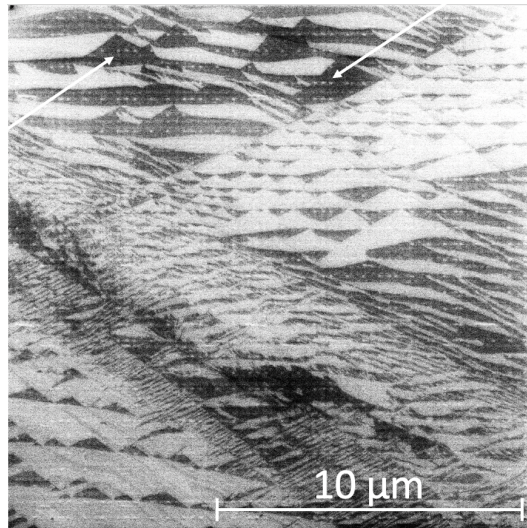
více vynikla její jemná struktura. Opět rozpoznáváme trojúhelníky a pruhy různých velikostí. Povrchové útvary jsou ale v některých částech této oblasti povrchu vzorku tak malé, že i po přiblížení obrázek působí „zašuměně“.

Vzhledem k popisu obrázků výše je opět na místě zmínit nemožnost výběru skenované oblasti před měřením AFM mikroskopem. Různě štípnuté oblasti jsou na povrchu vzorku rozmístěny náhodně, předem tedy nelze odhadnout, jaká oblast se kde bude nacházet. Pokud bychom povrch ještě před měřením AFM mikroskopem zmapovali pomocí SEMu, došlo by k jeho nevratnému poškození (viz obr. 4.19 níže). Zobrazení povrchu pouze pomocí SEMu nám pak nestačí, neboť SEM neumí měřit ve směru osy z, tj. výšku povrchových útvarů.

Ačkoliv se nám na obr. 4.18 podařilo zobrazit velkou oblast povrchu čerstvě štípnutého vzorku, nevíme, jak vysoké povrchové schody se na ní nacházejí. Přesto je ale viditelnost jemné povrchové struktury v SEM obrázcích velmi přínosná, neboť jsme díky ní schopni zobrazit velké oblasti štípnutého povrchu vzorku a doložit, jak atypicky se (v porovnání s grafitem) vzorek  $\text{VPbS}_3$  štípe.



Obrázek 4.18: Obrázky čerstvě štípnutého povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  ze SEMu, vlevo obrázek A - malé zvětšení, plocha cca  $175 \times 175 \mu\text{m}^2$ , v něm červeným čtvercem vyznačena oblast, jejíž přiblížení je na obrázku B



Obrázek 4.19: Obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  ze SEMu, zobrazení malé části (cca  $17 \times 17 \mu\text{m}^2$ ) z předchozího obr. xy pro ukázkou vlivu měření SEM na povrch vzorku - vysoce energetické elektrony SE „vypálily“ do vzorku mřížkovou strukturu, na kterou poukazují bílé šipky

### 4.3 Exfoliace vzorku $\text{VPbS}_3$

Jak bylo již zmíněno v úvodu, vrstevnaté materiály se začaly blíže studovat až po objevu grafenu A. Geimem a K. S. Novoselovem. Výjimečné vlastnosti grafenu, jakožto prvního známého 2D krystalu, se významně liší od vlastností 3D krystalu grafitu, jenž je souborem grafenových vrstev. Předpokládá se, že i ostatní 2D materiály budou mít od 3D struktur, které tvoří, odlišné vlastnosti. Grafen byl exfoliován pomocí velmi jednoduché „metody izolepy“ (scotch tape method). [1] My jsme principů této metody využili i při exfoliaci vzorků  $\text{VPbS}_3$ .

V předchozí kapitole 4.2.2 jsme již diskutovali velkou odlišnost štípnutého povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  od štípnutého povrchu vzorku grafitu. Zatímco štípnutý grafitový povrch tvoří vždy hladké terasy s poměrně velkou plochou, vrstvy vzorku  $\text{VPbS}_3$  tvoří v různých místech vzorku různé struktury. V některých oblastech se nacházejí velké hladké části, jiné oblasti jsou ale hodně potrháné, viz obr. 4.16, 4.18 v kapitole 4.2.2. Tato skutečnost má velký vliv na exfoliaci vzorků  $\text{VPbS}_3$ .

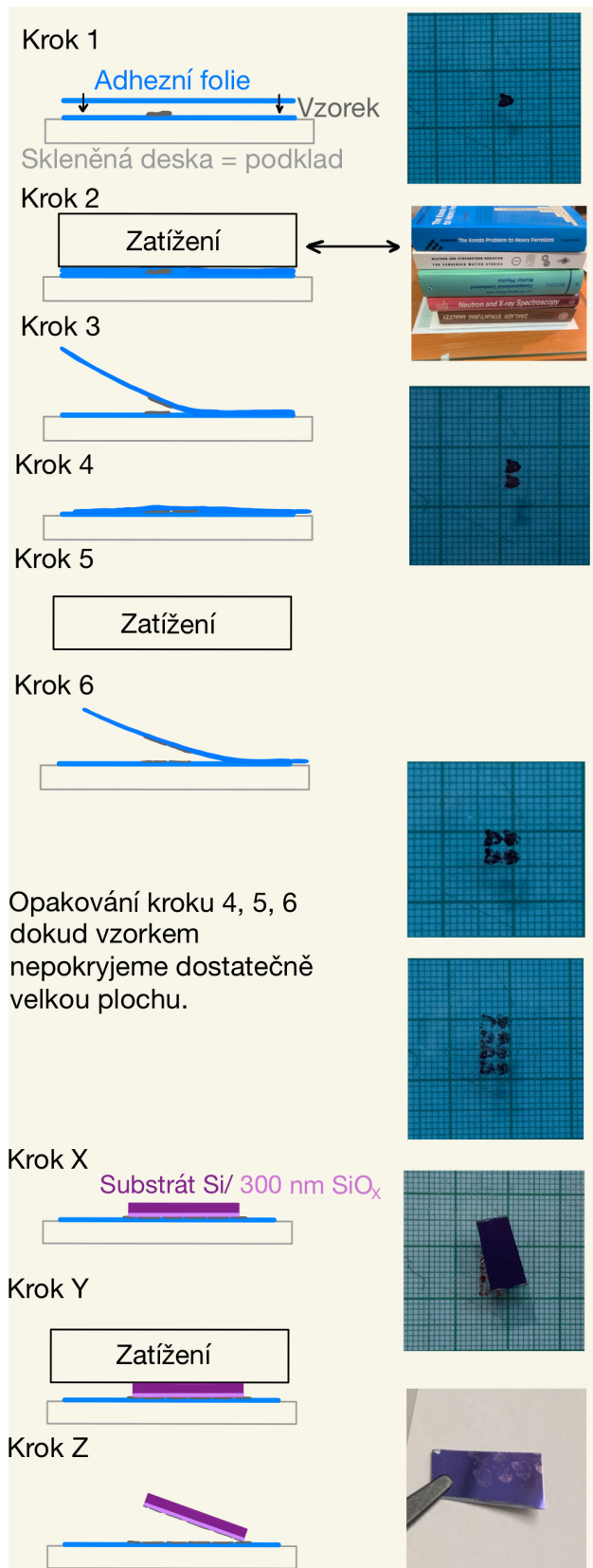
Cílem celého procesu exfoliace je vytvořit co největší mono-/dvoj-vrstvu daného materiálu. Exfoliovaná vrstva může být maximálně tak velká, jak velký je největší povrchový útvar štípnuté vrstvy, kterou budeme přikládat na substrát. Ideálně bychom tedy potřebovali na substrát přikládat velkou hladkou část štípnutého povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$ , např. přiložením oblasti z obr. 4.18 B bychom dobrých výsledků nedosáhli. Při exfoliaci ale nedokážeme ovlivnit, jak se vzorek izolepou štípe, ani jakou část jeho povrchu přikládáme na substrát.

Důležitá je také adheze vzorku k různým substrátům. Pokud má vzorek k substrátu špatnou adhezi, nakonec potrháme i hladké části povrchu vzorku a kýženého výsledku stejně nedosáhneme. U některých dichalkogenidů tranzitivních kovů byla ukázána výrazná adheze k substrátu s čerstvě deponovanou vrstvou zlata. Mechanismus je vysvětlen v práci [30].

### 4.3.1 Exfoliace na substrát Si/300 nm SiO<sub>x</sub>

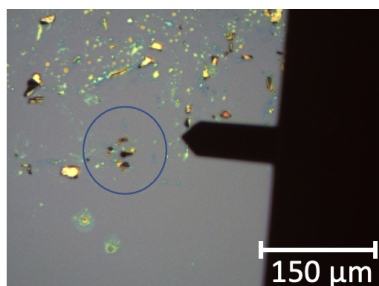
Věnovali jsme se především exfoliaci vzorků VPbS<sub>3</sub> na substrát Si/300 nm SiO<sub>x</sub>. Substrát jsme museli nejprve vhodnou metodou vyčistit. Čištění jsme prováděli ve třech krocích. Po nalámání jsme substrát vložili do kádinky s acetonem, následně jsme jej přendali ještě do kádinky s isopropanolem. Obě kádinky byly vždy se vzorkem na pár minut umístěny do ultrazvukové čističky. Posledním krokem bylo vypečení substrátu na plotýnkovém vařiči, abychom ho dostatečně dobře vysušili. Výsledek čištění jsme ověřili změřením povrchu vyčištěného substrátu pomocí AFM mikroskopu.

Schéma exfoliace vzorků je zobrazeno na obr. 4.20. Je doplněno o odpovídající fotografie pořízené v průběhu exfoliace. K exfoliaci vzorku VPbS<sub>3</sub> jsme místo klasické izolepy využili modrou adhezní folii, což je běžná praxe. Připravili jsme dva stejné kusy adhezní folie, přičemž jeden z nich jsme připevnili ke skleněné desce. Na tuto připevněnou folii jsme položili krystal VPbS<sub>3</sub> a překryli jej druhým kusem folie (krok 1). Pro dobré přilnutí vzorku k folii jsme folie na jeden den zatížili (krok 2). Dalším krokem bylo stržení vrchního kusu folie (krok 3). Jak na připevněném, tak na strženém kusu folie se nyní nacházel vzorek VPbS<sub>3</sub>. Poté jsme strženou folii znovu přiložili na připevněný kus folie, a to tak, aby se vzorky nepřekrývaly (krok 4). Opět jsme folie zatížili (krok 5). Takto jsme postupovali ještě dvakrát, abychom dostali co nejtěsnější vrstvy vzorku a také, abychom vzorkem pokryli přibližně stejnou plochu, jakou měl námi připravený substrát. Následně jsme vyčištěný substrát přiložili na vzorek na přilepeném kusu folie (krok X) a zatížili ho (krok Y). Posledním krokem exfoliace bylo stržení substrátu (krok Z).



Obrázek 4.20: Jednotlivé kroky exfoliace vzorku VPbS<sub>3</sub> na substrát Si/300 nm SiO<sub>x</sub>, v pravém sloupci odpovídající fotografie z průběhu exfoliace, milimetrový papír byl umístěn pod skleněnou deskou s modrou adhezní folií

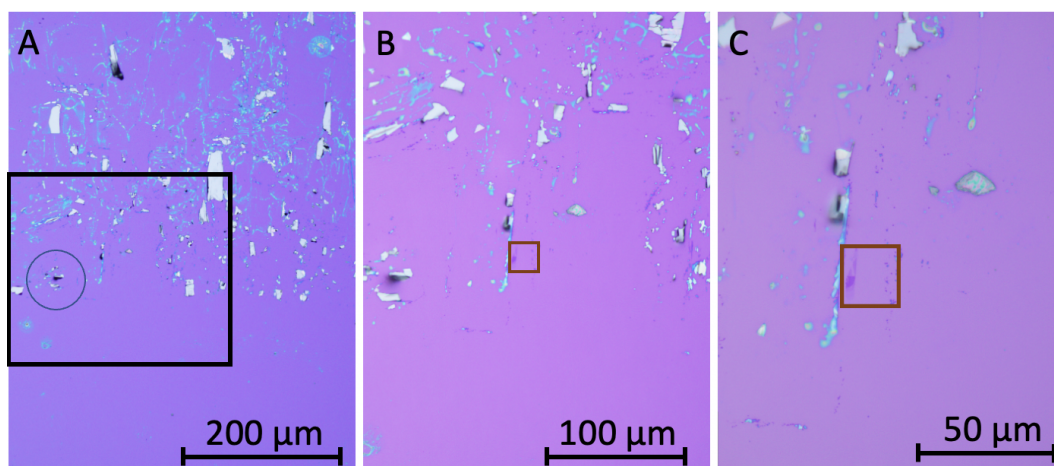
Poté, co byl vzorek exfoliován, následovalo mapování jeho povrchu optickým mikroskopem. Vzorek mapujeme, abychom před měřením AFM mikroskopem měli již nalezené zajímavé oblasti. Jak se můžeme přesvědčit na obr. 4.21, pohled optickým mikroskopem u AFM na povrch vzorku je velmi omezený (horší kvalita, jen jedno zvětšení) a bez předchozího zmapování exfoliovaného vzorku by bylo velmi obtížné hledat tenké části.



Obrázek 4.21: Obrázek exfoliovaného povrchu vzorku na substrátu Si/300 nm  $\text{SiO}_x$  z optického mikroskopu u AFM, pohled shora na čip a raménko s hrotem, v modrém kolečku vyznačena stejná oblast jako v obr. 4.22 A, podle níž jsme se na vzorku orientovali

Na obr. 4.22 vidíme obrázky exfoliovaného vzorku z optického mikroskopu se třemi různými zvětšeními. Světle fialově je na obrázcích vidět povrch substrátu, tj.  $\text{SiO}_x$ . Podobně jako ostatní vdW materiály [3] má vzorek  $\text{VPbS}_3$  na obrázcích nejčastěji stříbrnou barvu, jeho tenké části ale přecházejí přes modrou v odstíny tmavě fialové. Nejtenčí vrstvy vzorku jsou pak jen slabě tmavší, než substrát. Kromě vzorku  $\text{VPbS}_3$  vidíme na obrázcích světle modré amorfnní útvary, jež na povrchu substrátu zanechala adhezní folie.

Vidíme, že vzorek  $\text{VPbS}_3$  k substrátu moc dobře nepřilnul. Exfoliovaný vzorek je hodně potrhaný a bylo velmi obtížné nalézt tenké části, či vrstvy. Přesto jsme při mapování narazili na poměrně velkou tenkou část, jíž jsme následně měřili pomocí AFM mikroskopu. V obr. 4.22 B, C je ohraničena hnědým čtvercem.

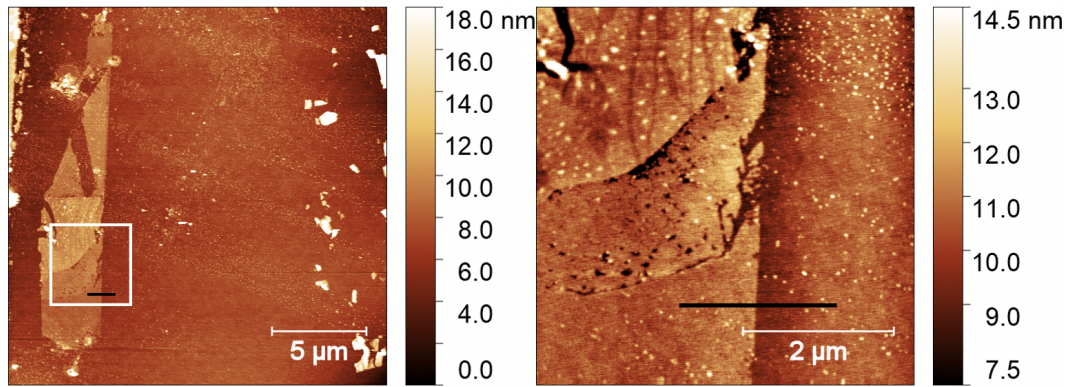


Obrázek 4.22: Obrázky exfoliovaného vzorku  $\text{VPbS}_3$  na substrát  $\text{Si}/300 \text{ nm SiO}_x$  z optického mikroskopu s různými zvětšeními, v černém obdélníku na obr. A vyznačena oblast, jež odpovídá zornému poli optického mikroskopu u AFM, tj. obr. 4.21 (orientovali jsme se podle oblasti vyznačené v modrém kolečku), v hnědých čtvercích na obr. B, C vyznačena oblast měřená AFM (viz obr. 4.23)

Obrázky nalezené tenké části vzorku  $\text{VPbS}_3$  z AFM mikroskopu jsou na obr. 4.23. Nalezený úlomek je přibližně  $4 \mu\text{m}$  široký a  $20 \mu\text{m}$  dlouhý. V jeho nejtenčí části jsme naměřili schod vysoký cca  $1,9 \text{ nm}$  (v obr. 4.23 vyznačena černá úsečka, podél které byl měřen profil).

Ze zkušeností s exfoliací grafenu víme, že vzdálenost dvou vrstev materiálu je typicky menší, než vzdálenost exfoliované vrstvy od substrátu. My ale hodnotu rovnovážné vzdálenosti mezi substrátem a exfoliovanou vrstvou materiálu  $\text{VPbS}_3$  neznáme. Bez předchozích zkušeností s daným materiálem a referenčních měření (u grafenu typicky Ramanova spektroskopie [31]) je tedy obtížné pouze ze znalosti výšky schodu měřené AFM určit přesný odpovídající počet vrstev materiálu. Je také nutné uvážit nepřesnosti měřených výšek schodů rozebrané v kap. 4.2.2.

Nicméně můžeme říci, že námi naměřený schod odpovídá nízkým jednotkám vrstev a pravděpodobně (s přihlédnutím ke krystalové struktuře materiálu viz obr. 4.6 v kap. 4.2.2 a za předpokladu, že se exfoliovaný vzorek  $\text{VPbS}_3$  chová podobně jako grafen) se nám na substrát  $\text{Si}/300 \text{ nm SiO}_x$  podařilo exfoliovat dvojvrstvu materiálu  $\text{VPbS}_3$ .

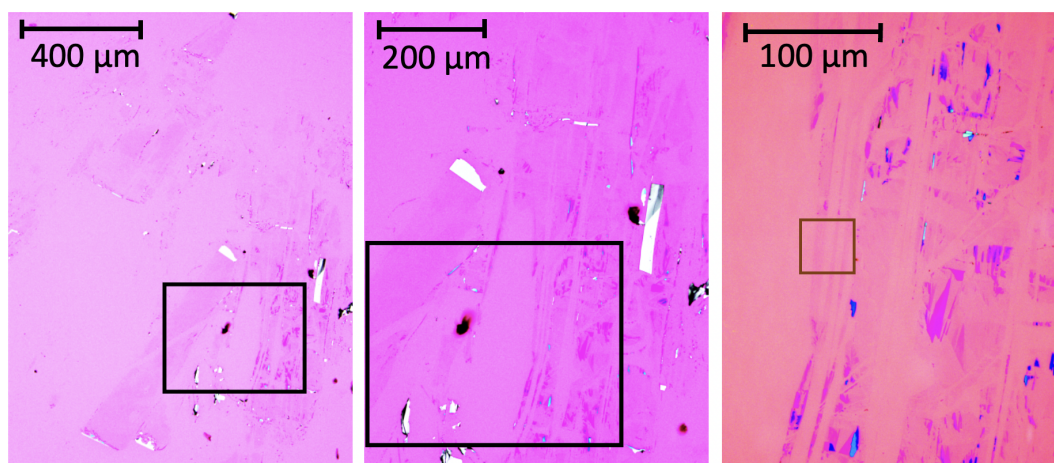


Obrázek 4.23: AFM obrázky exfoliované tenké části vzorku  $\text{VPbS}_3$  na substrát  $\text{Si}/300 \text{ nm SiO}_x$ , obrázek s větším zvětšením (vpravo) odpovídá oblasti vyznačené bílým čtvercem v obrázku vlevo, podél vyznačené černé úsečky byla měřena výška schodu

#### 4.3.2 Exfoliace na substrát $\text{Si}/\text{SiO}_x/5 \text{ nm Au}$

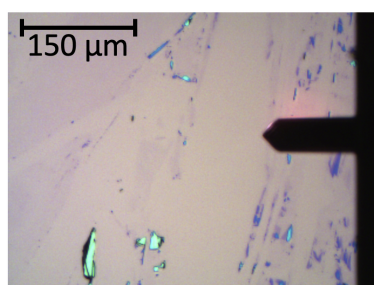
Exfoliaci na substrát  $\text{Si}/\text{SiO}_x/5 \text{ nm Au}$  jsme neprováděli. Vzorek jsme obdrželi již exfoliovaný, nicméně jeho exfoliace probíhala podobným způsobem jako námi provedená exfoliace vzorku popsaná v předchozí kapitole 4.3.1. Exfoliace byla provedena na čerstvě deponované vrstvě zlata v souladu s [30].

Stejně jako vzorek exfoliovaný na substrát  $\text{Si}/300 \text{ nm SiO}_x$ , i tento exfoliovaný vzorek jsme nejprve mapovali pomocí optického mikroskopu. Na obr. 4.24 hned na první pohled vidíme, že vzorek  $\text{VPbS}_3$  má k substrátu  $\text{Si}/\text{SiO}_x/5 \text{ nm Au}$  mnohem lepší přilnavost. Vrchní vrstva substrátu, tj. Au, má na obrázcích z optického mikroskopu světle růžovou barvu. Vzorek  $\text{VPbS}_3$  je i v tomto případě na obrázcích stříbrný, nicméně jeho tenké části přecházejí s klesající výškou od fialové k světle růžové, jen málo odlišné od barvy substrátu. Takto světle růžových ploch vidíme i na obrázku s největším zvětšením (vpravo) nespočet. To je velký rozdíl v porovnání s obr. 4.22 v kapitole 4.3.1, kde jsme na obrázku s dvakrát větším zvětšením našli pouze jednu větší exfoliovanou tenkou část. Černým obdélníkem je v obrázcích vyznačena oblast, jež byla měřena AFM mikroskopem.



Obrázek 4.24: Obrázky exfoliovaného vzorku  $\text{VPbS}_3$  na substrát  $\text{Si/SiO}_x/5 \text{ nm Au}$  z optického mikroskopu s různými zvětšeními, v černých obdélnících na obr. A, B vyznačena oblast odpovídající zornému poli optického mikroskopu u AFM, tj. obr. 4.25 níže, v hnědém čtverci v obr. C vyznačena oblast měřená AFM (viz obr. 4.26)

Jak můžeme vidět na obr. 4.25 orientace na vzorku pomocí optického mikroskopu u AFM byla v případě exfoliovaného vzorku na substrátu  $\text{Si/SiO}_x/5 \text{ nm Au}$  o poznání snazší. Narozdíl od obr. 4.21 v kapitole 4.3.1, jsme při pohledu na vzorek dobře viděli i tenké části.



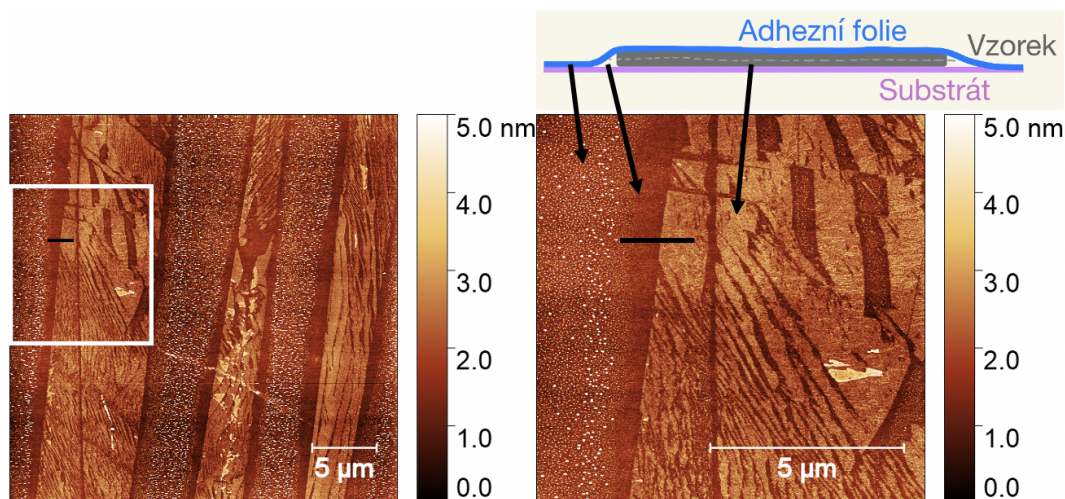
Obrázek 4.25: Obrázek exfoliovaného povrchu vzorku na substrátu  $\text{Si/SiO}_x/5 \text{ nm Au}$  z optického mikroskopu u AFM, pohled shora na čip a raménko s hrotem

Na obr. 4.26 vidíme vybranou exfoliovanou vrstvu vzorku  $\text{VPbS}_3$  zobrazenou AFM mikroskopem. Nad AFM obrázkem vlevo je schematicky a pomocí šipek znázorněno, jaké části na skenovaném povrchu pozorujeme. Oblast s bílými útvary zanechala na povrchu adhezivní páska. Naprosto hladká část vznikla nedokonalým přilnutím pásky v oblasti okraje vzorku  $\text{VPbS}_3$ . Samotnou exfoliovanou vrstvu vzorku  $\text{VPbS}_3$  je možné dobře rozpoznat díky struktuře, která se velmi podobá strukturám, jež jsme pozorovali při analýze štípaní vzorků v kapitole 4.2.2. Vidíme, že vzorek se exfolioval v podobě širokých pruhů, jež mají dále v různých svých částech různé struktury, ať už jsou hladké, nebo se na nich dají pozorovat menší či větší trojúhelníky či pruhy.

V AFM obrázcích je černě vyznačena úsečka, podél které jsme naměřili profil schodu vysoký 0,8 nm. Jak jsme již zmiňovali v předchozí kapitole 4.3.1, vzdálenost dvou vrstev materiálu je typicky menší, než rovnovážná vzdálenost exfo-

liované vrstvy od substrátu. Jen podle měření AFM ale neumíme přesně určit, kolika vrstvám námi naměřený schod odpovídá.

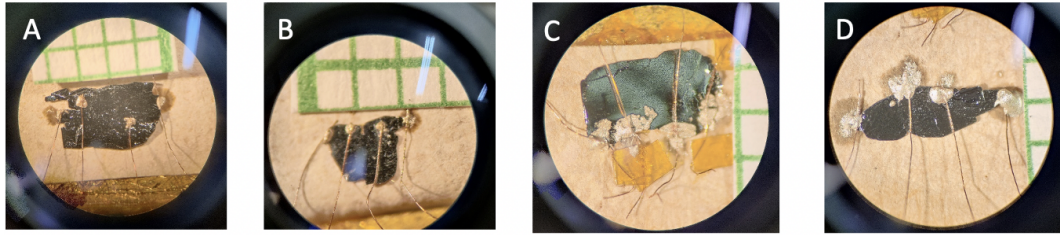
S uvážením nepřesnosti měřených výšek schodů a nabytých znalostí o vzorku z předchozích měření (vrstva má podobnou strukturu jako vrstvy měřené na štípnutém povrchu AFM, jež pravděpodobně odpovídaly dvojvrstvám) si ale dovoluujeme říci, že se nám na substrát Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au pravděpodobně podařilo exfoliovat maximálně dvojvrstvu, spíše však monovrstvu materiálu VPbS<sub>3</sub>.



Obrázek 4.26: AFM obrázky exfoliované tenké vrstvy vzorku VPbS<sub>3</sub> na substrát Si/SiO<sub>x</sub>/5 nm Au, obrázek vpravo s větším zvětšením odpovídá oblasti, jež je na obrázku vlevo vyznačena bílým čtvercem, na obrázku vpravo je také pomocí schématu a z něj vedoucích šipek naznačeno, jaké stopy zanechala na substrátu exfoliace, černá úsečka vyznačuje profil, podél kterého byla měřena výška schodu

## 4.4 Elektrický odpor VPbS<sub>3</sub>

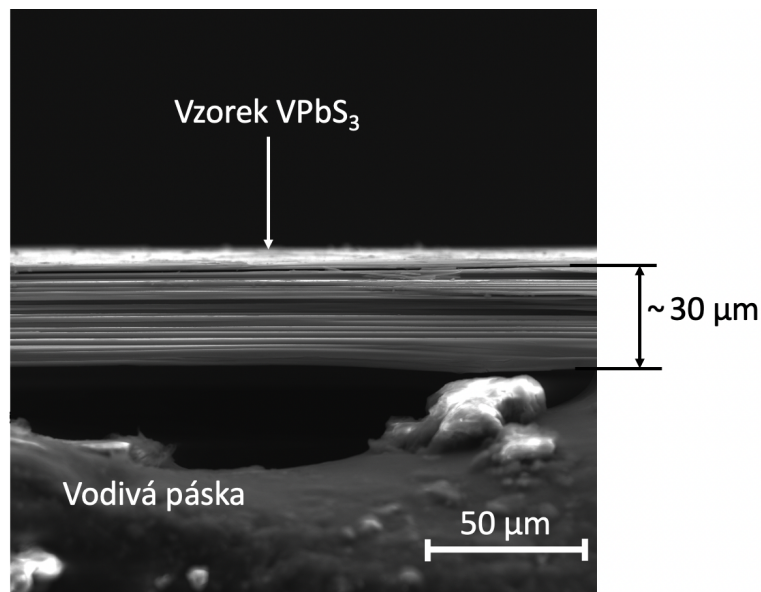
Elektrický odpor vzorku VPbS<sub>3</sub> a jeho teplotní závislost byly měřeny čtyřbodovou metodou, jež je popsána v kap. 3.4. Byly vybrány co největší a nejrovnější krystaly, které byly přilepeny na držák s čipem. Následně byly na držák připájeny tenké vodiče (měděné drátky o průměru 50 μm), jež se se vzorkem spojily ve vhodných místech vodivou stříbrnou pastou. Fotografie vzorků připravených na měření v CCR jsou na obr. 4.27.



Obrázek 4.27: Fotografie čtyř vzorků  $\text{VPbS}_3$  označených velkými písmeny A, B, C, D připravených k měření v CCR, na každém vzorku jsou vidět 4 kontakty přilepené stříbrnou pastou, milimetrový papír je na fotografiích umístěn pro informaci o velikosti vzorku

Již v kap. 2.3.1 bylo zmíněno, že v roce 1990 byl u vzorku  $\text{VPbS}_3$  zjištěn polovodičový charakter. V publikaci [5] byl zveřejněn graf teplotní závislosti odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$ , který můžeme vidět na obr. 4.29 A.

Abychom mohli zpracovat data naměřená v CCR, potřebovali jsme zjistit rozměry vzorku. Po proměření teplotní závislosti jsme tedy vzorky odlepili z držáku, vyčistili od lepidla, podélně přelomili a následně je pomocí vodivé pásky přilepili na kovový hranol. Jejich rozměry jsme pak změřili ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Jeden z rozlomených vzorků můžeme vidět na obr. 4.28 ze SEMu.



Obrázek 4.28: Zlomený vzorek  $\text{VPbS}_3$  zobrazený pomocí SEM pro zjištění rozměrů potřebných pro zpracování naměřených dat z CCR, na obrázku je dobře vidět vrstvení vzorku

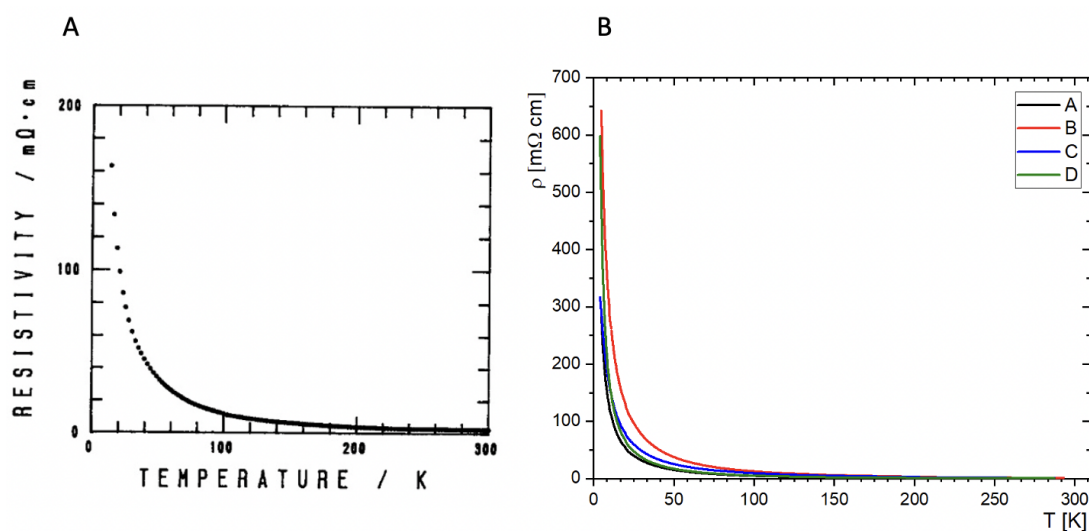
Z CCR jsme získali hodnoty odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$  při různých teplotách a dále jsme je přepočítali na měrný elektrický odpor dle vzorce

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l},$$

kde  $R$  je naměřený odpor,  $S$  je obsah kolmého průřezu vzorku a  $l$  je vzdálenost napěťových kontaktů [32]. Hodnota měrného elektrického odporu je zatížena velkou chybou měření, kterou zanašší hlavně geometrický faktor  $\frac{S}{l}$ . Průřez vzorku

byl aproximován jako obdélník. Jeho rozměry jsme měřili pomocí funkce měření délky v SEMu v různých místech a následně je průměrovali. Vzdálenost napěťových kontaktů byla odečítána porovnáním s milimetrovým papírem z fotografie vzorku. Chybu, kterou do měření vnáší geometrický faktor, odhadujeme na zhruba 20%. Hodnoty měrného elektrického odporu jsme v závislosti na teplotě vynesli do grafu na obr. 4.29 B.

Námi naměřená závislost odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$  na teplotě se s výše uvedenou referenční závislostí shoduje. Měřením jsme tedy potvrdili již dříve referovaný [5] polovodičový charakter. Přesnější měření a vyhodnocení odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$  jsou předmětem dalšího studia.



Obrázek 4.29: A - graf závislosti měrného odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$  na teplotě z publikace [5], B - graf závislosti měrného odporu čtyř vzorků  $\text{VPbS}_3$  na teplotě vytvořený z naměřených dat v CCR

# Závěr

CVT metodou byly připraveny vzorky, jejichž složení bylo EDS analýzou vyhodnoceno jako  $20(\pm 1)$  at.% (atomárních procent) vanadu,  $21(\pm 1)$  at.% olova a  $59(\pm 1)$  at.% síry. V rámci přesnosti měření naměřené hodnoty odpovídají teoreticky vypočítaným hodnotám a bylo tedy potvrzeno, že narostly krystaly materiálu  $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$ .

Krystaly vzorku  $\text{VPbS}_3$  se velmi dobře štípou. Štípnutý povrch vzorku  $\text{VPbS}_3$  vypadá na obrázcích z AFM i po více než 30 dnech stejně, vzorek je tedy na vzduchu velmi stabilní. Vzorek se v různých místech štípe různě. Na štípnutém povrchu nalezneme vždy hladké části, ale také části s trojúhelníkovou nebo pruhovou strukturou. Někdy se na povrchu nacházejí prohlubně, jindy výstupky.

Veliká různorodost ve štípání je nejspíše dána charakterem terminální vrstvy (zda je  $\text{PbS}$  nebo  $\text{VS}_2$ ). Mikroskopy, pomocí kterých jsme vzorek v rámci bakalářské práce proměřovali, ale neumí určit její chemické složení. Měření povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  chemicky citlivými metodami je plánováno v budoucnu.

Různorodost štípnutého povrchu má také velký vliv na exfoliaci vzorku  $\text{VPbS}_3$  na substráty. Je těžké dosáhnout dobrých výsledků exfoliace, pokud povrch, jež na substrát exfoliujeme bude mít hodně hustou až roztrhanou strukturu, jak je tomu často v mnoha místech vzorku. Ideálně bychom potřebovali exfoliovat hladké části štípnutého povrchu, což ale nelze předem ovlivnit. Během experimentování s exfoliací jsme zjistili, že vzorek  $\text{VPbS}_3$  má výrazně lepší adhezi k substrátu  $\text{Si}/\text{SiO}_x/5$  nm Au, než k substrátu  $\text{Si}/300$  nm  $\text{SiO}_x$ .

S přihlédnutím ke krystalové struktuře vzorku  $\text{VPbS}_3$  je možné přibližně určit výšky/hloubky útvarů vyštípnutých na/do povrchu vzorku. Věnovali jsme se jejich podrobné analýze, přičemž jsme často nedostávali úplně ideální výsledky. Vzhledem k tomu, že měříme skoky mezi atomárními vrstvami, tak se pohybujeme na hranici rozlišení AFM mikroskopu. Z kvalitativního hlediska jsou ale naměřená data uspokojivá a zjistili jsme, že se do povrchu často vyštípují schody o výšce cca dvojrstev či monovrstev. Na substrátu  $\text{Si}/300$  nm  $\text{SiO}_x$  jsme naměřili schod mezi substrátem a vrstvou vzorku vysoký cca 1,9 nm. Na substrátu  $\text{Si}/\text{SiO}_x/5$  nm Au jsme naměřili schod mezi substrátem a vrstvou vzorku vysoký cca 0,8 nm a nejspíše se nám tedy na tento substrát podařilo exfoliovat monovrstvu vzorku  $\text{VPbS}_3$ .

Proměřením teplotní závislosti odporu krystalu  $\text{VPbS}_3$  byl potvrzen již dříve referovaný polovodičový charakter [5]. Přesnější měření odporu vzorku  $\text{VPbS}_3$  jsou předmětem dalšího studia.

# Seznam použité literatury

- [1] GEIM, A. K. a NOVOSELOV, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature*, **6**(3), 183–191. URL [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials).
- [2] GEIM, A. K. a GRIGORIEVA, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, **499**(7459), 419–425. ISSN 00280836. doi: 10.1038/nature12385.
- [3] FRIENDA, R., E. A. (2020). Naturally occurring van der Waals materials. *Nature Research*, **4**(1). ISSN 23977132. doi: 10.1038/s41699-020-00172-2.
- [4] MEERSCHAUT, A. (1996). Misfit layer compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**(2), 250–259.
- [5] GOTOH, Y., E. A. (1990). Preparation and characterization of a new composite-layered sulfide (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>, "PbVS<sub>3</sub>". *Mat. Res. Bull*, **25**, 307–314.
- [6] KŘÍŽ, D. (2000). Úvod do krystalografie a strukturní analýzy. URL <https://www.xray.cz/krystalografie/>.
- [7] VALVODA, V. (1992). *Základy strukturní analýzy*. První vydání. Karolinum, Praha. ISBN 80-200-0280-4.
- [8] HAMMOND, C. (2009). *The basics of crystallography and diffraction*. Third edition. Oxford university press, New York. ISBN 978-0-19-954644-2.
- [9] REICHL, J. A VŠETIČKA, M. (2006-2022). Encyklopedie fyziky. URL <http://fyzika.jreichl.com/main.information/about-project/>.
- [10] KITTEL, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. Eighth edition. John Wiley & Sons, Inc, United States of America. ISBN 0-471-41526-X.
- [11] GRAY, D., E. A. (2009). Crystal structure of graphite, graphene and silicon. *Physics for Solid State Applications*, **6**, 730.
- [12] MEYER, J. C., E. A. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, **446**, 60–63. ISSN 00280836. doi: 10.1038/nature05545.
- [13] PEREVISLOV, S. N. (2019). Structure, properties, and applications of graphite-like hexagonal boron nitride. *Refractories and Industrial Ceramics*, **60**(3), 291–295. ISSN 15739139. doi: 10.1007/s11148-019-00355-5.
- [14] MAKOVICKY, E. a HYDE, B. (1992). Incommensurate, two-layer structures with complex crystal chemistry: minerals and related synthetics. In *Materials Science Forum*, volume 100, pages 1–100. Trans Tech Publ.
- [15] LERICHE, R. T., E. A. (2021). Misfit layer compounds: A platform for heavily doped 2d transition metal dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, **31**. ISSN 16163028. doi: 10.1002/adfm.202007706.

- [16] ONODA, M. a KATO, K. (1990). Structure of the incommensurate composite crystal PbS<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>. *International Union of Crystallography (IUCr)*, **46**(4), 487–492. doi: 10.1107/s0108768190003950.
- [17] ARAKI, T. (2017). The history of optical microscope. *Mechanical Engineering Reviews*, **4**(1), 16–00242–16–00242. doi: 10.1299/mer.16-00242.
- [18] NEBESÁŘOVÁ, J. (2001). Elektronová mikroskopie pro biology. URL <http://lembook.paru.cas.cz/Podkap/literatura.html>.
- [19] OATLEY, C. W. (1982). The early history of the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, **53**, R1–R13. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.331666.
- [20] WELLS, O. C. a JOY, D. C. (2006). The early history and future of the SEM. *Surface and Interface Analysis*, **38**, 1738–1742. ISSN 01422421. doi: 10.1002/sia.2431.
- [21] ŽIDEK ONDŘEJ (2011). Elektronová mikroskopie na biologických vzorcích. URL <https://is.muni.cz/th/j9h8y/Bakalarka1.pdf>.
- [22] BELK, J. A. (1979). *Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials*. Applied Science Publishers, London. ISBN 08-533-4816-2.
- [23] BINNIG, G., E. A. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, **56**(9), 930–933. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [24] BABICZ-KIEWLICZ, S. (2015). Analysis of atomic force microscopy surface images by means of higher harmonic tip vibrations modes. URL [https://pbc.gda.pl/Content/55658/phd\\_babicz-kiewlicz\\_sylwia.pdf](https://pbc.gda.pl/Content/55658/phd_babicz-kiewlicz_sylwia.pdf).
- [25] GEISSE, N. A. (2009). AFM and combined optical techniques. *Materials Today*, **12**, 40–45. ISSN 13697021. doi: 10.1016/S1369-7021(09)70201-9.
- [26] BŘEŇ, D. A KULHÁNEK, P. (2004). Pikoškály aneb jak uvidět atom. *Aldebaran Bulletin*, (27). ISSN 1214-1674. URL [https://www.aldebaran.cz/bulletin/2004\\_27\\_pic.php](https://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_27_pic.php).
- [27] BROŽ, J. A. K. (1983). *Základy fyzikálních měření*. SPN, Praha.
- [28] WANG, D., E. A. (2019). Chemical vapor transport reactions for synthesizing layered materials and their 2D counterparts. *Small*, **15**. ISSN 16136829. doi: 10.1002/smll.201804404.
- [29] LI, X. E. A. (2016). Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, **28**, 6247–6252. ISSN 15214095. doi: 10.1002/adma.201504760.
- [30] VELICKÝ, M. E. A. (2018). Mechanism of gold-assisted exfoliation of centimeter-sized transition-metal dichalcogenide monolayers. **12**.
- [31] FERRARI, A. C., E. A. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, **97**. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

- [32] HALLIDAY, D., RESNICK, R. a WALKER, J. (2006). *Fyzika: Elektřina a magnetismus*. Vutium, Brno. ISBN 80-214-1868-0.

# Seznam obrázků

1.1	Vektory $t_1, t_2$ tvoří primitivní buňku (jeden mřížový bod), vektory $t'_1, t'_2$ tvoří centrovanou buňku (dva mřížové body)(podle [7]) . . . . .	4
1.2	Základní buňka ve 3D s mřížovými parametry $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (podle [7]) . . . . .	5
1.3	5 typů rovinných mříží (podle [7]) . . . . .	5
1.4	14 Bravaisových prostorových mříží (podle [6]) . . . . .	6
2.1	a) struktura grafenu, b) struktura grafitu . . . . .	9
2.2	a) krystalová struktura molybdenitu, b) krystal molybdenitu, c) obrázek exfoliované tenké vrstvy molybdenitu z optického mikroskopu (převzato z [3]) . . . . .	10
2.3	Krystalová struktura nitridu boritého, atomy dusíku a boru jsou odlišeny šedou a černou barvou, šedé čáry slouží pouze jako vodítko pro oči (pro zvýraznění, jak jsou atomy uspořádány nad sebou) (podle [13]) . . . . .	11
2.4	Krystalová struktura vrstevnatých materiálů s nesouměřitelnou krystalovou strukturou, s chemickým vzorcem $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ (podle [4]) . . . . .	12
2.5	Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu VPbS <sub>3</sub> (krystalová osa $b$ je kolmá k obrázku) (podle [5]) . . . . .	13
3.1	Schéma skenovacího elektronového mikroskopu s detektory SE, BSE, EDS a katodoluminiscence (dle [18]) . . . . .	16
3.2	Průběh Lennard-Jonesova potenciálu s vyznačenými oblastmi různých módů AFM (dle [24]) . . . . .	18
3.3	Schéma měření mikroskopu atomárních sil v tappingovém módu . . . . .	19
3.4	Schéma čtyřbodové metody měření odporu vzorku . . . . .	20
4.1	Charakteristické spektrum vzorku VPbS <sub>3</sub> naměřené pomocí EDS detektoru při urychlovacím napětí 30 kV, detail: oblast překryvu K píků síry s M píky olova . . . . .	22
4.2	Fotografie vzorku VPbS <sub>3</sub> (vyznačen černými šipkami) připraveného pro měření degradace, schéma štípnutí vzorku . . . . .	23
4.3	Fotografie z optického mikroskopu u AFM - pohled shora na raménko s AFM hrotem a na část povrchu čerstvě štípnutého vzorku . . . . .	23
4.4	AFM obrázek povrchu vzorku (skenovací rozsah $5\mu\text{m}$ ) z 4.11.2021 (A) - čerstvě štípnutý, 5.11.2021 (B) - 1 den starý, 8.11.2021 (C) - 5 dnů starý a 23.11.2021 (D) - 20 dnů starý, „vlnky“ jsou způsobeny vibracemi, které narušovaly měření . . . . .	24
4.5	AFM obrázek povrchu vzorku (skenovací rozsah $10\mu\text{m}$ ) A z 21. 12. 2021 - čerstvě štípnutý a B z 19. 1. 2022 - 29 dní starý . . . . .	25
4.6	Schéma krystalové struktury materiálu VPbS <sub>3</sub> , barevně jsou vyznačeny vzdálenosti nejbližších vrstev v porovnání s mřížovým parametrem $c \approx 2,4 \text{ nm}$ [5] . . . . .	26

4.7	AFM obrázek povrchu vzorku z 8.11.2021 (vlevo) s vyznačenými úsečkami 1-10, podél kterých byly měřeny výšky schodů, v grafu analýza výšky schodů z různých míst vzorku . . . . .	26
4.8	Analýza výšky schodů podle profilů vyznačených v obr. 4.4 v kapitole 4.2.1 . . . . .	27
4.9	Analýza výšky schodů z 21.12.2021 a 19.1.2021, skenovací rozsah $10\mu\text{m}$ . . . . .	28
4.10	Analýza výšky schodů obrázků měřených 21.12.2021 . . . . .	28
4.11	AFM obrázky povrchu vzorku z 21.12.2021, stejná oblast, různé velikosti skenované plochy ( $10\times 10$ , $20\times 20$ , $30\times 30\ \mu\text{m}^2$ ) . . . . .	29
4.12	AFM obrázek povrchu čerstvě štípnutého grafitu . . . . .	29
4.13	AFM obrázek povrchu čerstvě štípnutého grafitu bez škál s vyznačenými úsečkami, podél kterých byly měřeny profily schodů, vlevo pro vysoký schod, vpravo pro nízký schod . . . . .	30
4.14	Analýza výšky největšího schodu na čerstvě štípnutém povrchu grafitu . . . . .	30
4.15	Analýza výšky nejmenšího schodu na čerstvě štípnutém povrchu grafitu . . . . .	31
4.16	AFM obrázky povrchu čerstvě štípnutých vzorků $\text{VPbS}_3$ , měřené v různé dny, ukázka oblastí s různými strukturami na jednom vzorku	32
4.17	Obrázek povrchu různých čerstvě štípnutých vzorků $\text{VPbS}_3$ z optického mikroskopu u AFM, na všech fotografiích je kromě pohledu na povrch vzorku vidět také pohled shora na čip a raménko s AFM hrotem, stopa červeného laseru . . . . .	33
4.18	Obrázky čerstvě štípnutého povrchu vzorku $\text{VPbS}_3$ ze SEMu, vlevo obrázek A - malé zvětšení, plocha cca $175\times 175\ \mu\text{m}^2$ , v něm červeným čtvercem vyznačena oblast, jejíž přiblížení je na obrázku B . . . . .	34
4.19	Obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku $\text{VPbS}_3$ ze SEMu, zobrazení malé části (cca $17\times 17\ \mu\text{m}^2$ ) z předchozího obr. xy pro ukázkou vlivu měření SEM na povrch vzorku - vysoce energetické elektrony SE „vypálily“ do vzorku mřížkovou strukturu, na kterou poukazují bílé šipky . . . . .	35
4.20	Jednotlivé kroky exfoliace vzorku $\text{VPbS}_3$ na substrát $\text{Si}/300\ \text{nm}\ \text{SiO}_x$ , v pravém sloupci odpovídající fotografie z průběhu exfoliace, milimetrový papír byl umístěn pod skleněnou deskou s modrou adhezní folií . . . . .	37
4.21	Obrázek exfoliovaného povrchu vzorku na substrátu $\text{Si}/300\ \text{nm}\ \text{SiO}_x$ z optického mikroskopu u AFM, pohled shora na čip a raménko s hrotem, v modrém kolečku vyznačena stejná oblast jako v obr. 4.22 A, podle níž jsme se na vzorku orientovali . . . . .	38
4.22	Obrázky exfoliovaného vzorku $\text{VPbS}_3$ na substrát $\text{Si}/300\ \text{nm}\ \text{SiO}_x$ z optického mikroskopu s různými zvětšeními, v černém obdélníku na obr. A vyznačena oblast, jež odpovídá zornému poli optického mikroskopu u AFM, tj. obr. 4.21 (orientovali jsme se podle oblasti vyznačené v modrém kolečku), v hnědých čtvercích na obr. B, C vyznačena oblast měřená AFM (viz obr. 4.23) . . . . .	39

4.23	AFM obrázky exfoliované tenké části vzorku VPbS <sub>3</sub> na substrát Si/300 nm SiO <sub>x</sub> , obrázek s větším zvětšením (vpravo) odpovídá oblasti vyznačené bílým čtvercem v obrázku vlevo, podél vyznačené černé úsečky byla měřena výška schodu . . . . .	40
4.24	Obrázky exfoliovaného vzorku VPbS <sub>3</sub> na substrát Si/SiO <sub>x</sub> /5 nm Au z optického mikroskopu s různými zvětšeními, v černých obdélnících na obr. A, B vyznačena oblast odpovídající zornému poli optického mikroskopu u AFM, tj. obr. 4.25 níže, v hnědém čtverci v obr. C vyznačena oblast měřená AFM (viz obr. 4.26) . . . . .	41
4.25	Obrázek exfoliovaného povrchu vzorku na substrátu Si/SiO <sub>x</sub> /5 nm Au z optického mikroskopu u AFM, pohled shora na čip a raménko s hrotem . . . . .	41
4.26	AFM obrázky exfoliované tenké vrstvy vzorku VPbS <sub>3</sub> na substrát Si/SiO <sub>x</sub> /5 nm Au, obrázek vpravo s větším zvětšením odpovídá oblasti, jež je na obrázku vlevo vyznačena bílým čtvercem, na obrázku vpravo je také pomocí schématu a z něj vedoucích šipek naznačeno, jaké stopy zanechala na substrátu exfoliace, černá úsečka vyznačuje profil, podél kterého byla měřena výška schodu . . . . .	42
4.27	Fotografie čtyř vzorků VPbS <sub>3</sub> označených velkými písmeny A, B, C, D připravených k měření v CCR, na každém vzorku jsou vidět 4 kontakty přilepené stříbrnou pastou, milimetrový papír je na fotografiích umístěn pro informaci o velikosti vzorku . . . . .	43
4.28	Zlomený vzorek VPbS <sub>3</sub> zobrazený pomocí SEM pro zjištění rozměrů potřebných pro zpracování naměřených dat z CCR, na obrázku je dobře vidět vrstvení vzorku . . . . .	43
4.29	A - graf závislosti měrného odporu vzorku VPbS <sub>3</sub> na teplotě z publikace [5], B - graf závislosti měrného odporu čtyř vzorků VPbS <sub>3</sub> na teplotě vytvořený z naměřených dat v CCR . . . . .	44