

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Anorganická chemie



**Bc. Kateřina Jurková**

**Příprava a studium vrstev sulfidu molybdeničitého**  
**Preparation and study of molybdenum disulfide layers**

*Diplomová práce*

Školitel: RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph. D.

**Praha, 2017**

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne 30. 7. 2017

Kateřina Jurková

### **Abstrakt:**

Tato práce se zabývá přípravou a studiem sandwichových heterostruktur MoS<sub>2</sub> a grafenu. Vrstvy MoS<sub>2</sub> připravené mechanickou exfoliací byly detekovány pomocí optické mikroskopie a charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie a mikroskopie atomárních sil (AFM). Dále byly sestaveny spektroelektrochemické cely pro sandwichové heterostruktury MoS<sub>2</sub>/grafen a studována Ramanova a fotoluminiscenční spektra v závislosti na vloženém elektrickém napětí. Byla také provedena spektroelektrochemická měření na mono- až čtyřvrstvě MoS<sub>2</sub> v mikrokapce.

Byly pozorovány změny v parametrech pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) v Ramanových spektrech a pásů přímých i nepřímých fotoluminiscenčních přechodů ve fotoluminiscenčních spektrech MoS<sub>2</sub> v závislosti na vloženém napětí. Při spektroelektrochemickém měření v mikrokapce bylo pozorováno rozdělení nepřímého přechodu do dvou složek  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$ .

**Klíčová slova:** MoS<sub>2</sub>, grafen, Raman, spektroskopie, spektroelektrochemie

### **Abstract:**

This work deals with preparation and study of sandwich heterostructures of MoS<sub>2</sub> and graphene. MoS<sub>2</sub> layers prepared by mechanical exfoliation were detected by optical microscopy and characterized by Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). Spectroelectrochemical cells were created for sandwich heterostructures MoS<sub>2</sub>/graphene and Raman and photoluminescence spectra were studied in dependence on applied electrical potential. Also spectroelectrochemical measurements were performed on mono- to four-layer MoS<sub>2</sub> in microdroplet.

Changes in the parameters of  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) and  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) peaks in the Raman spectra and both direct and indirect photoluminescence transitions in the photoluminescence spectra of MoS<sub>2</sub> were observed in dependence on the applied voltage. Splitting of the indirect transition into two parts  $\Gamma^-$  and  $\Gamma^+$  was observed during the measurement in the microdroplet.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, graphene, Raman, spectroscopy, spectroelectrochemistry

## **Poděkování:**

V první řadě musím poděkovat svému školiteli RNDr. Ing. Martinu Kalbáčovi, Ph. D. za pomoc s interpretací výsledků a korekci textu. Za četné hodnotné diskuze ohledně získaných výsledků bych ráda poděkovala také Mgr. Otakaru Frankovi, Ph. D. Za pomoc se spektroeletrochemickým měřením v mikrokapce, motivaci a podnětné nápady k možnému vysvětlení naměřených dat děkuji Ing. Matěji Velickému, Ph. D. Děkuji doc. RNDr. Janě Kalbáčové Vejpravové, Ph.D. za připomínky k dané problematice z fyzikálního hlediska.

Ráda bych také poděkovala Mgr. Václavu Valešovi, Ph. D. za pomoc a konzultace ohledně iterační analýzy spekter a Dr. Eng. Karolině Anně Drogowske za pomoc s přípravou CVD grafenu.

Velký dík patří Mgr. Michaele Fridrichové, Ph. D. za obětavou revizi textu práce a morální podporu při jejím sepisování. Za stylistické korekce textu také děkuji doc. RNDr. Ivanu Němci, PhD., Ing. Adéle Hrdličkové a Jitce Zelenkové.

Díky za vytvoření přátelské atmosféry, ochotu poradit a pomoci patří všem kolegům a kolegyním v laboratoři.

Tato práce vznikla díky podpoře výzkumného úkolu GAČR č. 17-18702S „Hetero-  
struktury 2D a 3D materiálů pro přeměnu solární energie“.

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1. Sulfid molybdeničitý – MoS<sub>2</sub></b> .....	<b>9</b>
2.1.1. Krystalová struktura MoS <sub>2</sub> .....	9
2.1.2. Vazebné poměry a elektrická struktura MoS <sub>2</sub> .....	10
2.1.3. Ramanova spektroskopie MoS <sub>2</sub> .....	15
2.1.4. Příprava a detekce vrstev MoS <sub>2</sub> .....	17
<b>2.2. Grafen</b> .....	<b>19</b>
2.2.1. Krystalová a elektronová struktura grafenu .....	19
2.2.2. Ramanova spektroskopie grafenu .....	21
2.2.3. Příprava grafenu a jeho transfer .....	23
<b>2.3. Metody</b> .....	<b>25</b>
2.3.1. Princip lektrochemického dopování .....	25
2.3.2. Ramanova spektroskopie a spektroelektrochemie .....	27
2.3.3. Mikroskopie atomárních sil .....	29
<b>3. Experimentální část</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1. Příprava vzorků</b> .....	<b>30</b>
3.1.1. Příprava vrstev MoS <sub>2</sub> .....	30
3.1.2. Příprava grafenu .....	30
3.1.3. Příprava sandwichových heterostruktur MoS <sub>2</sub> /grafen .....	31
<b>3.2. Charakterizace vzorků</b> .....	<b>32</b>

<b>3.3. Spektroelektrochemie</b> .....	<b>33</b>
3.3.1. Příprava a spektroelektrochemická měření na sandwichových heterostrukturách MoS <sub>2</sub> /grafen .....	33
3.3.2. Spektroelektrochemické měření v mikrokapce .....	34
<b>3.4. Analýza dat získaných ze spektroelektrochemických měření</b> .....	<b>37</b>
<b>3.5. Seznam použitých chemikálií, přístrojů a softwaru</b> .....	<b>38</b>
3.5.1. Seznam použitých chemikálií .....	38
3.5.2. Seznam použitých přístrojů .....	39
3.5.3. Seznam použitého softwaru .....	39
<b>4. Výsledky a diskuze</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1. Charakteristika připravených vrstev MoS<sub>2</sub></b> .....	<b>40</b>
<b>4.2. Výsledky spektroelektrochemických měření na sandwichové heterostruktuře</b> <b>MoS<sub>2</sub>/grafen</b> .....	<b>43</b>
4.2.1. Interpretace Ramanových spekter .....	43
4.2.2. Interpretace fotoluminiscenčních spekter .....	47
<b>4.3. Výsledky spektroelektrochemických měření v mikrokapce</b> .....	<b>50</b>
4.3.1. Interpretace Ramanových spekter .....	51
4.3.2. Interpretace fotoluminiscenčních spekter .....	55
<b>5. Závěr</b> .....	<b>63</b>
<b>Seznam použité literatury</b> .....	<b>65</b>
<b>Seznam zkratk</b> .....	<b>69</b>

# 1. Úvod

Zvyšující se nároky na elektronická zařízení, jejich výkon, rychlost atp. si žádají nové materiály. V hledáčku výzkumu jsou jak různé vodivé polymery, plasty a další organické látky, tak anorganické nanomateriály [1].

Materiály v nanoměřítku se často chovají odlišně od svých běžnějších variant v makrosvětě. Objemové materiály (makromateriály) mají v porovnání s nanomateriály jen zanedbatelné množství atomů povrchu vystavených okolním podmínkám. Lze konstatovat, že vlastnosti makromateriálu jsou tak dány z největší míry právě chováním těchto vnitřních atomů. Oproti tomu u nanomateriálů dominuje vliv povrchových atomů, a proto mají odlišné fyzikální i chemické vlastnosti. Navíc tím, že je velká část atomů nanomateriálů v přímém kontaktu s okolím, jsou nanomateriály často citlivé i k nepatrné změně v okolních podmínkách. Chování nanomateriálů je navíc v porovnání s makromateriály poměrně málo probádané. To je způsobeno jednak často složitější metodikou přípravy a také nutností využití sofistikovaných metod při jejich výzkumu. Přestože jsou tedy mnohé nano-materiály aplikačně zajímavé (ať už pro elektroniku nebo jiné účely), je v tomto oboru ještě mnoho neznámého a pole působnosti je široké.

V posledním desetiletí je intenzivně studovaným materiálem s nadějným využitím v elektronice grafen – dvojrozměrný (2D) krystal, který představuje jedinou vrstvu trojrozměrné (3D) struktury grafitu [2]–[4]. Vykazuje řadu pozoruhodných vlastností – např. má vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, vykazuje balistický transport elektronů a má výborné mechanické vlastnosti [5]. Díky nulové šířce zakázaného pásu se však nehodí pro výrobu tranzistorů, kde je v klasických technologiích třeba použít polovodivý materiál [2]. Jednou z možností, jak vytvořit zakázaný pás v grafenu, je např. použití nanoproužků grafenu [6], použití dvojvrstvy grafenu [2], nebo jeho chemické modifikace [7].

Pro aplikace v tranzistorech je však možné využít jiné nanomateriály, jež mají polovodivé vlastnosti. Takovým materiálem může být například sulfid molybdeničitý MoS<sub>2</sub> [8].

Pro možné budoucí využití MoS<sub>2</sub> je nezbytné studovat fyzikální i chemické vlastnosti monovrstev, popřípadě malého počtu vrstev MoS<sub>2</sub>. Dále je třeba zjistit více o chování tohoto materiálu při vystavení různým vlivům, například zahřívání, mechanickému napětí atd. Pro využití v elektronice jsou nutné informace o tom, k jakým změnám v materiálu dochází v případě, že se v něm mění koncentrace nosičů náboje a poloha Fermiho meze, např. zda dojde k významnému ovlivnění pevnosti vazeb, vodivosti materiálu.

Mnoho vlastností lze odvodit ze změn v Ramanových a fotoluminiscenčních spektrech [8]. Proto byly v této práci tyto metody zvoleny jako klíčové pro studium vlastností MoS<sub>2</sub>.

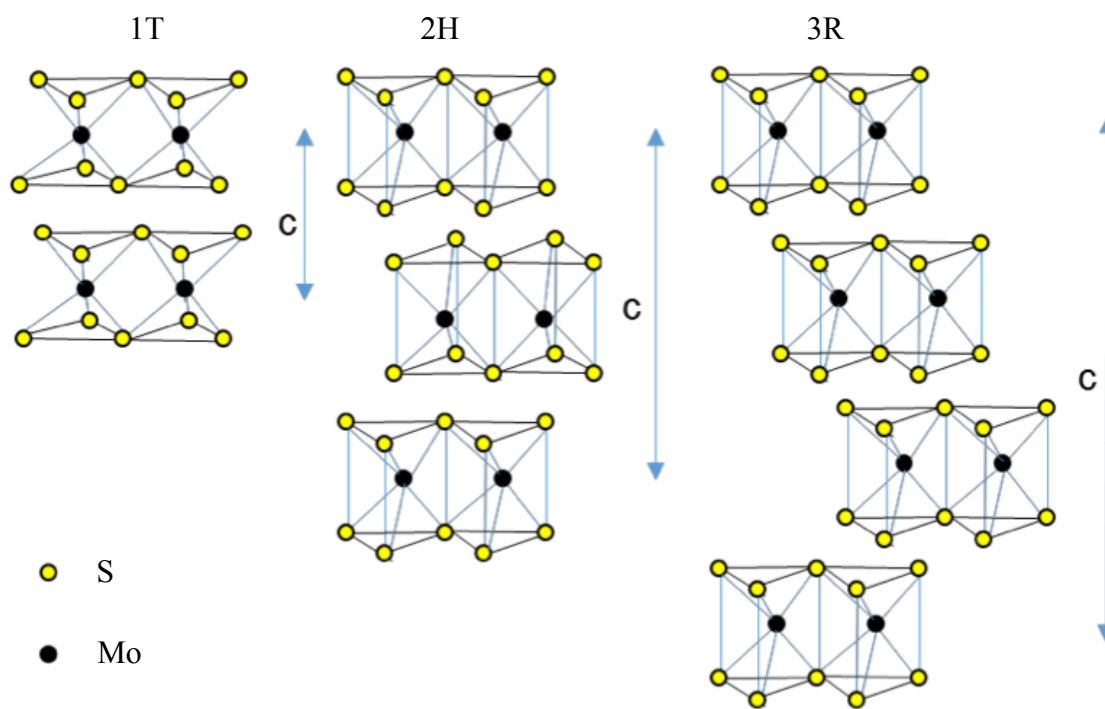
Cílem předkládané práce byla příprava monovrstev MoS<sub>2</sub> a sandwichových heterostruktur MoS<sub>2</sub>/grafen, jejich charakterizace pomocí optické mikroskopie, Ramanovy spektroskopie a mikroskopie atomárních sil (AFM, *atomic force microscopy*) a studium vývoje Ramanových a fotoluminiscenčních spekter v závislosti na vloženém elektrickém napětí.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Sulfid molybdeničitý – MoS<sub>2</sub>

#### 2.1.1. Krystalová struktura MoS<sub>2</sub>

MoS<sub>2</sub> má tři polymorfy, z nichž dva se vyskytují v přírodě [8], [9]. Přírodní polymorfy 2H a 3R (jejich základní buňky jsou zobrazeny na obr. 1) jsou vrstevnaté materiály s trigonálně prizmatickým koordinačním okolím molybdenového atomu. Jedna odštěpitelná vrstva je tvořena trojvrstvou atomů S-Mo-S. Polymorf 2H je hexagonální a jeho primitivní buňka obsahuje dvě jednotky S-Mo-S. Polymorf 3R je romboedrický s primitivní buňkou obsahující tři jednotky S-Mo-S. Polymorf 3R je méně stálý a v přírodě také méně běžný. Jeho zahříváním dochází k přechodu na polymorf 2H.



Obr. 1: Polymorfy 1T, 2H a 3R. Převzato z [9].

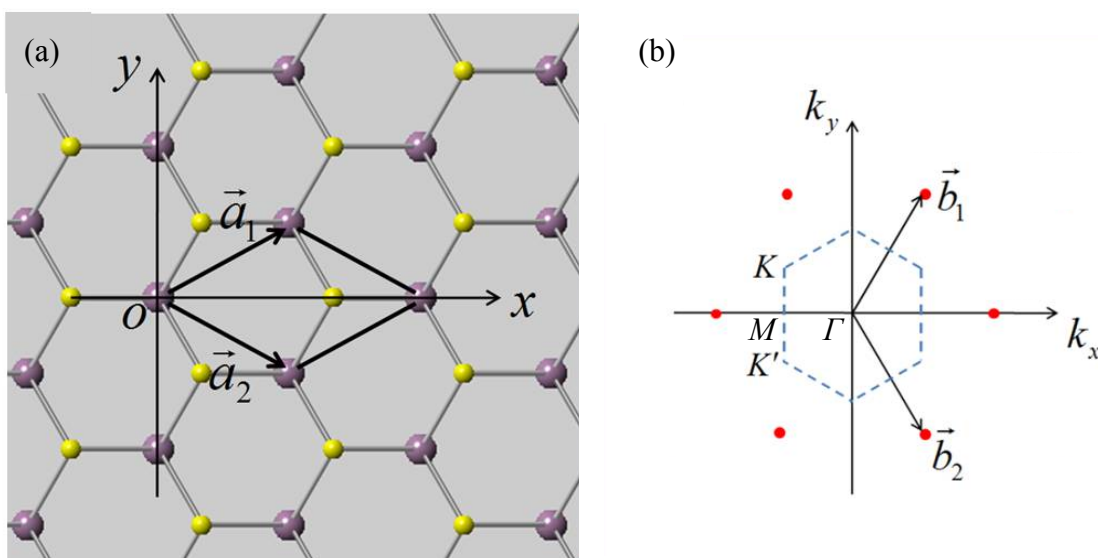
V 90. letech 20. století byl objeven ještě polymorf 1T (obr. 1), který krystalizuje v tetragonální soustavě [9]. Koordinační okolí atomu molybdenu je v něm oktaedrické a jeho primitivní buňka obsahuje jednu jednotku S-Mo-S.

Nejčastějším polymorfem je 2H, který je studován také v této práci. Makroskopický krystal polymorfu 2H je nepřímý polovodič s energií nepřímého přechodu v rozmezí 1,20 eV [10] až 1,29 eV [11]–[13].

### 2.1.2. Vazebné poměry a elektrická struktura MoS<sub>2</sub>

Trigonálně prismatický polymorf 2H má naplněný  $d_{z^2}$  valenční pás, který překrývá zaplněné orbitály  $sp$  atomu síry [9]. Vodivostní pás je odvozen z degenerovaných orbitalů  $d_{x^2-y^2}$  a  $d_{xy}$  orbitalů, které překrývají prázdné antivazebné  $sp$  orbitály atomů síry.

Sestrojením Wignerovy-Seitzovy buňky v recipročním prostoru se získá první Brillouinova zóna. Jelikož je MoS<sub>2</sub> dvoudimenzionální a má hexagonální symetrii, je také jeho reciproká mřížka (a Brillouinova zóna) dvoudimenzionální a má hexagonální symetrii [8], [11], [14]. V Brillouinově zóně MoS<sub>2</sub> jsou význačné body označované  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  a  $M$  (viz obr. 2).



**Obr. 2:** (a) Základní buňka monovrstvy MoS<sub>2</sub> s vektory  $\mathbf{a}_1$  a  $\mathbf{a}_2$  při pohledu ve směru osy  $z$ . Žluté jsou atomy síry, fialové jsou atomy molybdenu. (b) Reciproká mřížka s vektory reciproké mřížky  $\mathbf{b}_1$  a  $\mathbf{b}_2$  a Brillouinova zóna dvourozměrných hexagonálních materiálů s vyznačenými body  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  a  $M$ . Převzato z [14].

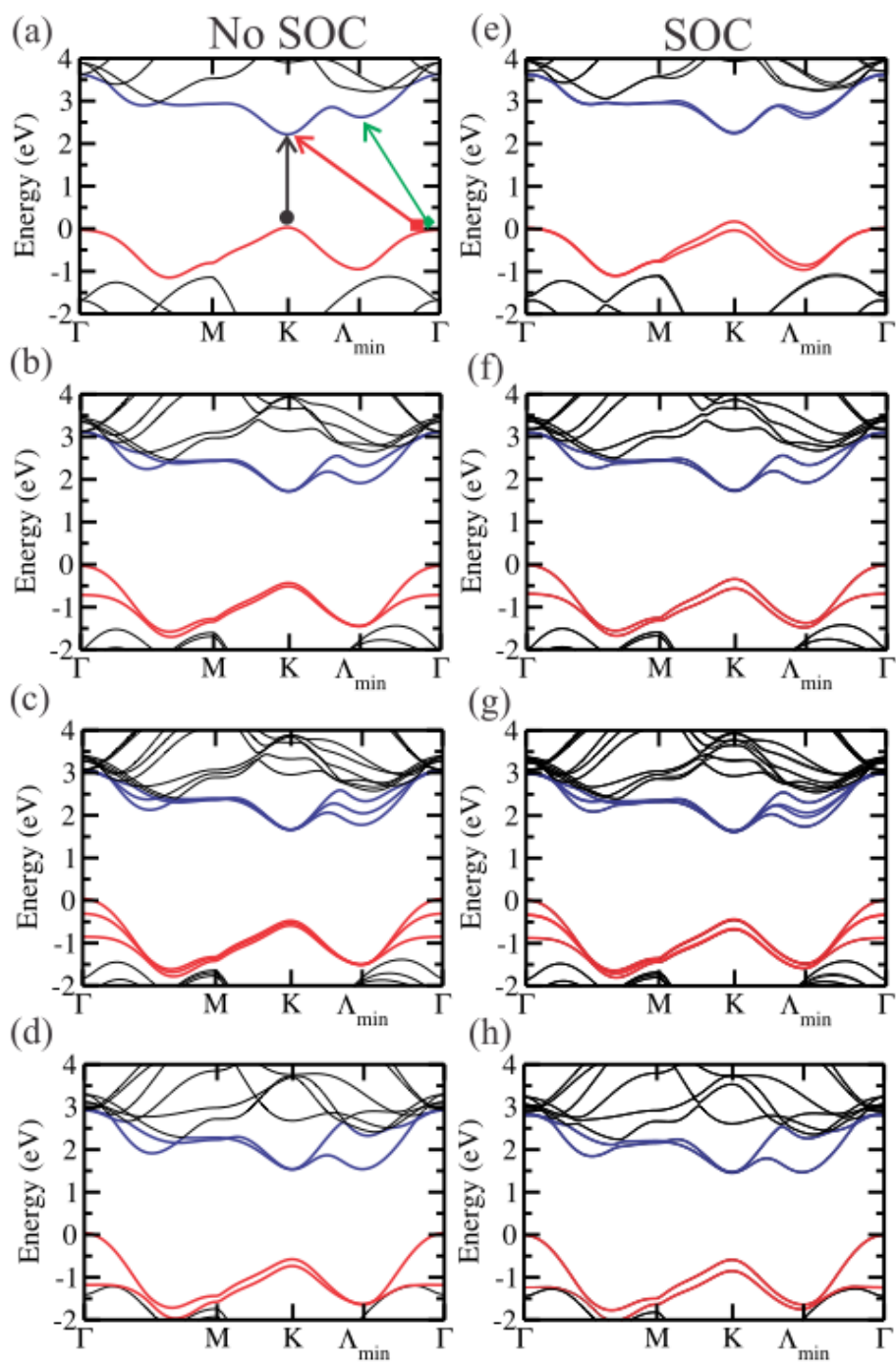
Bod  $\Gamma$  se nachází v prostředku Brillouinovy zóny. Body  $K$  a  $K'$  jsou dvěma vrcholy Brillouinovy zóny.  $K$  a  $K'$  nejsou ekvivalentní, neboť k jejich sestrojení vedou odlišné vektory  $\mathbf{b}_1$  a  $\mathbf{b}_2$ . Proto i jejich označení je různé. Bod  $M$  pólí vzdálenost mezi body  $K$  a  $K'$ .

Rozložení energií jednotlivých energetických větví je různé v různých částech Brillouinovy zóny. Zobrazuje se pomocí elektronové struktury, jíž tvoří trojúhelník  $\Gamma KM$ . Změny v elektronové struktuře jsou zobrazeny na obr. 3. Pro elektronovou strukturu  $\text{MoS}_2$  je dále důležitý bod, ve kterém se nachází minimum vodivostního orbitalu makroskopického krystalu. Tento bod bývá označován  $A$  nebo  $A_{\min}$  a nachází se zhruba v polovině vzdálenosti bodů  $\Gamma$  a  $K$  (popř.  $K'$ ).

Maximum valenčního pásu 2H polymorfu  $\text{MoS}_2$  se nachází v bodě  $\Gamma$  Brillouinovy zóny, zatímco minimum vodivostního pásu se nachází téměř v polovině spojnice bodů  $\Gamma$  a  $K$  (viz. obr. 3), což vede k nepřímému přechodu [12], [15]. Energie tohoto základního nepřímého přechodu je nepřímo závislá na počtu vrstev. S klesajícím počtem vrstev se nejnižší hladina vodivostního pásu posouvá vzhůru a zvětšuje se tak zakázaný pás. Stavý vodivostního pásu v bodě  $K$  pochází z největší části z  $d$  orbitalů atomů molybdenu nacházejících se uprostřed jednotky S-Mo-S a jsou relativně neovlivněny interakcemi mezi vrstvami. Energie přímého pásu v bodě  $K$  se zvětšuje jen o 0,05-0,1 eV. Stavý v okolí bodu  $\Gamma$  ve vodivostním pásu vznikají hybridizací mezi  $p_z$ -orbitaly atomů síry a  $d$  orbitaly atomů molybdenu. Vzhledem k tomu, že atomy síry jsou v kontaktu s okolními vrstvami, jsou tyto stavý více ovlivňovány interakcemi mezi vrstvami a změnami v počtu vrstev materiálu.

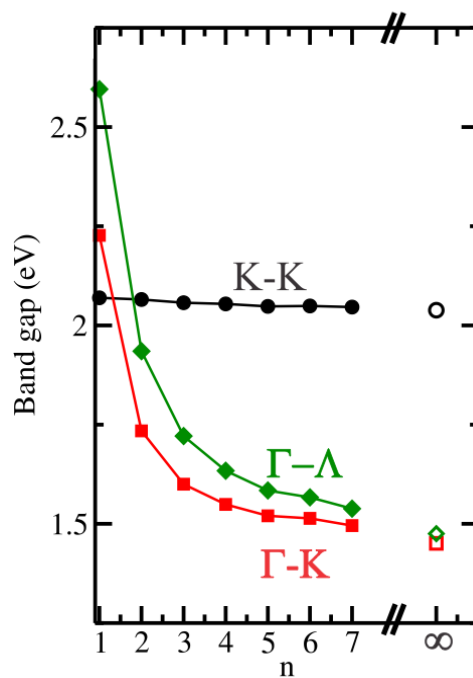
Energie nepřímého přechodu ve dvojvrstvě má energii blízkou přímému přechodu. V monovrstvě je již energie nepřímého přechodu vyšší než ve dvojvrstvě, proto přímý přechod převládá nad nepřímým.

Monovrstva vykazuje přímý zakázaný pás 2,06 eV, který se nachází v bodě  $K$  [15]. Maximum valenčního pásu v bodě  $K$  má energii o 158 meV vyšší než je lokální maximum v bodě  $A$ . Pro dvojvrstvu, trojvrstvu a makrokrytal je přechod nepřímý s maximem valenčního pásu v bodě  $A$  a minimem vodivostního pásu v bodě  $K$ .



**Obr. 3:** Elektronová struktura a) monovrstvy, b) dvojevrstvy, c) trojevrstvy a d) makrokristalu MoS<sub>2</sub> bez příspěvku spin-orbitální interakce (No SOC). Šipky představují přechody mezi body  $K$ - $K$  (černá šipka),  $\Gamma$ - $K$  (červená šipka) a  $\Gamma$ - $\Lambda$  (zelená šipka). Elektronové struktury pro e) monovrstvu, f) dvojevrstvu, g) trojevrstvu a h) makrokristal MoS<sub>2</sub> zahrnují příspěvek spinorbitální interakce (SOC). Převzato z [10].

Zatímco minimum v bodě  $A$  se snižuje s rostoucím počtem vrstev, toto lokální minimum vždy zůstává vyšší než minimum vodivostního pásu v bodě  $K$ , pro makrokrytal má energii o 24 meV vyšší než maximum valenčního pásu v bodě  $K$ . Vývoj energií jednotlivých možných přechodů je zobrazen na obr. 4.



**Obr. 4:** Graf energie přímého přechodu mezi body  $K$ - $K$  a nepřímých přechodů mezi body  $\Gamma$ - $A$  a  $\Gamma$ - $K$  v závislosti na počtu vrstev  $\text{MoS}_2$ . Převzato z [15].

Literatura [14], [16], [17] se rozchází v tom, zda se nachází minimum vodivostního pásu v bodě  $K$  nebo  $A$ . Vliv na energii jednotlivých větví elektronové struktury má však také mechanické napětí. Podle teoretické studie [15] je rozdíl mezi minimem v bodě  $K$  a  $A$  makrokrytalů jen 24 meV, rozdíly v údajích uvedených v literatuře mohou být tedy způsobeny vlivem různého mechanického napětí.

Vlivem spin-orbitální interakce dochází ke štěpení nejvyšší valenční větve v bodě  $K$  a nejnižší vodivostní větve v bodě  $A$ . Spin orbitální interakce neovlivňuje polohu maxim a minim jednotlivých větví, ovlivňuje však absolutní hodnotu zakázaného pásu jednotlivých vrstev. Rozdíl je významný jen pro monovrstvu, kde činí 120 meV. Dvoj- a vícevrstvy jsou nepřímé polovodiče a absolutní hodnota zakázaného pásu je pozměněna jen o hodnotu 19 meV.

Energie zakázaného pásu se s rostoucím počtem vrstev monotónně snižuje a rychle konverguje k hodnotě energie zakázaného pásu v makrokryystalu. Energie přechodu  $K-K$  pro 5 vrstev je jen o 10 meV vyšší než energie stejného přechodu v makrokryystalu a pro 7 vrstev je již hodnota stejná jako v makrokryystalu. Pro přechod  $A-K$  je rozdíl oproti hodnotě energie makrokryystalu 70 meV pro 5 vrstev a 44 meV pro 7 vrstev  $\text{MoS}_2$ .

Výsledkem vzniku přímého přechodu v monovrstvě  $\text{MoS}_2$  je možnost absorpce fotonu o vyšší energii, což má za následek změnu ve fotoluminiscenčních a absorpčních spektrech pro malý počet vrstev [14], [15]. Intenzita fotoluminiscenčních pásů v rozmezí mezi 600-700 nm roste se snižujícím se počtem vrstev.

Ze štěpení valenčního pásu v bodě  $K$  vlivem silné spin-orbitální interakce mezi sousedními vrstvami diskutované výše pochází dva excitonové přechody A a B [18]. Přechod A se může dále štěpit na rezonanci  $A^0$  způsobenou excitony (vázané stavy elektron-díra) a nízkoenergetickou rezonanci  $A^-$ . Původ rezonance  $A^-$  je spojen s tzv. triony, což jsou vázané stavy skládající se ze dvou elektronů a díry. Exciton tedy může být považován za ionizovaný trion. Frekvence absorpčních a fotoluminiscenčních pásů excitonů jsou závislé na dopování, zatímco frekvence trionů závislá na dopování není. Změna energie z 0 na 0,30 meV způsobuje modrý posun excitonu. Energie trionů se mění jen mírně na začátku směrem k nižším frekvencím. Fotoluminiscenční vlastnosti  $\text{MoS}_2$  se tedy mohou měnit v závislosti na dopování, ať už chemickém či elektrostatickém.

Při chemickém dopování z roztoku [19] intenzita fotoluminiscence ve spektrech roste, je-li povrch vrstvy pokryt dopanty typu  $p$ . V důsledku toho nad rekombinací negativního trionu převládá rekombinace neutrálního excitonu. Intenzita fotoluminiscence naopak klesá v případě, že je povrch  $\text{MoS}_2$  pokryt dopanty typu  $n$ . Potlačení excitonové složky fotoluminiscence může být způsobeno přítomností nadbytečných elektronů ve struktuře.

Na základě již publikovaných výsledků je možné usuzovat, že lze kontrolovat polohu Fermiho meze pomocí chemického dopování, a tím vhodně řídit i optické a elektrické vlastnosti tenkých vrstev  $\text{MoS}_2$ . Obdobný trend by měl být pozorovatelný i pro elektrochemické dopování.

### 2.1.3. Ramanova spektroskopie MoS<sub>2</sub>

Struktura objemového krystalu 2H-MoS<sub>2</sub> náleží do prostorové grupy P6<sub>3</sub>/mmc ( $D_{6h}^4$ ) a má symetrii bodové grupy 6/mmm ( $D_{6h}$ ) [20]. Monovrstva nebo několikavrstevnatý MoS<sub>2</sub> jsou považovány za kvazi-2D systémy ve směru osy  $z$ .

Symetrie malého počtu vrstev je redukována ze symetrie  $D_{6h}$  makrokrystalu na symetrii  $D_{3h}$  pro lichý počet vrstev a na symetrii  $D_{3d}$  pro sudý počet vrstev [20], [21]. Rozdíl v symetrii lichého a sudého počtu vrstev je dán tím, že systémy s lichým počtem vrstev, tj. včetně monovrstvy, postrádají střed symetrie, zatímco systémy se sudým počtem vrstev střed symetrie mají.

V Ramanově spektroskopii má MoS<sub>2</sub> čtyři aktivní módy –  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}^1$ ,  $A_{1g}$  a  $E_{2g}^2$ ; dva módy jsou aktivní v infračerveném spektru –  $A_{2u}$  a  $E_{1u}$  [11], [20]. Intenzivní a v Ramanově spektru dobře pozorovatelné jsou módy  $E_{2g}^1$  a  $A_{1g}$ . Jak již bylo zmíněno výše, při přechodu z makrokrystalu popř. sudého počtu vrstev MoS<sub>2</sub> na lichý počet vrstev dochází k redukcí symetrie. Proto je správné pro vibrační reprezentace lichého počtu vrstev  $E_{2g}^1$  a  $A_{1g}$  použít symboly  $E'$  a  $A'_1$  [20].

Mód  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) odpovídá vibraci v rovině vrstvy MoS<sub>2</sub> a vychází z vibrací atomů síry ve směru opačném ke směru vibrace atomu molybdenu. Mód  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) náleží vibraci pouze atomů síry mimo rovinu vrstvy MoS<sub>2</sub>. V makrokrystalu MoS<sub>2</sub> byly naměřeny módy  $E_{2g}^1$  a  $A_{1g}$  s vlnočty 379,4~381,2 cm<sup>-1</sup> a 404,7~406,5 cm<sup>-1</sup> a jejich pološířky byly 2,7 cm<sup>-1</sup> a 3,1 cm<sup>-1</sup> [8].

Vlnočty, intenzita a šířka obou pásů jsou závislé na počtu vrstev. S klesajícím počtem vrstev dochází k modrému posunu pásu  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a k červenému posunu pásu  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ). S přibývajícím počtem vrstev MoS<sub>2</sub> dochází k částečnému modrému posunu vibrace, protože slabé van der Waalsovy interakce zvyšují efektivní síly působící na atomy [22]. To má za následek snižování vlnočty módu  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) tvořeného vibracemi atomů síry mimo rovinu. Oproti tomu mód  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) je tvořen vibracemi atomů v rovině vrstvy MoS<sub>2</sub> a je jen málo ovlivněn slabými van der Waalsovými interakcemi. Na druhou stranu je silně ovlivňován silami dlouhého dosahu – Coulombickými interakcemi mezi atomy molybdenu v jednotlivých vrstvách, kterými téměř není ovlivněn mód  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) (atomy molybdenu se v tomto případě vibrace neúčastní). To vysvětluje odlišné chování pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) s rostoucím počtem vrstev.

Posun pásu  $E'$  činí pro monovrstvu cca  $2 \text{ cm}^{-1}$  a pro pás  $A'_1$  až cca  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  [22], [23]. Vzdálenost pásů  $E_{2g}^1 (E')$  a  $A_{1g} (A'_1)$ , resp. rozdíl jejich vlnočtů, lze tedy použít k určení počtu vrstev málovrstevnatých vloček [22]. Song-Lin Li a kol. [24] také popisují metodu určení počtu vrstev z poměru amplitud pásu  $A_{1g} (A'_1)$  a pásu křemíku  $F_{1g}$  o vlnočtu  $521 \text{ cm}^{-1}$ , jenž je, na rozdíl od spekter makrokryystalu  $\text{MoS}_2$  na křemíkovém substrátu, intenzivní ve spektru tenkých vrstev.

Kromě počtu vrstev Ramanova spektra  $2\text{H-MoS}_2$  ovlivňuje ještě mnoho dalších faktorů. Například zvýšení teploty, které obecně vede ke zvětšení elementární buňky z důvodu teplotní roztažnosti, vede k výraznému červenému posunu obou módů  $E_{2g}^1 (E')$  a  $A_{1g} (A'_1)$  [25] a jejich intenzity a pološířky obou pásů se zvyšující se teplotou roste.

Ramanovo spektrum, zejména pás  $E_{2g}^1 (E')$ , se mění také v závislosti na mechanickém napětí vrstvy [26]–[28]. Mód  $E_{2g}^1 (E')$  je tvořen vibracemi atomů síry i molybdenu v rovině vrstvy, a je tak citlivější k mechanickému napětí než mód  $A_{1g} (A'_1)$  tvořený vibracemi atomů síry mimo rovinu vrstvy  $\text{MoS}_2$ . Při nízkém mechanickém napětí vykazuje pás  $E_{2g}^1 (E')$  červený posun, zatímco vlnočty pásu  $A_{1g} (A'_1)$  se nemění [26], [27]. S rostoucí mírou mechanického napětí může dojít rozdělení pásu  $E_{2g}^1 (E')$  na dva pásy  $E^-$  a  $E^+$ , což je způsobeno porušením symetrie [26], [28].

Vlnočty módu  $A_{1g} (A'_1)$  je oproti tomu citlivý k adsorbantům na povrchu vrstvy, což je způsobeno tím, že se na jeho vzniku podílejí jen atomy síry, které jsou v přímém kontaktu s okolím. Mód  $A_{1g} (A'_1)$  je také více ovlivněn interakcí se substrátem.

Vlnočty pásů jsou také závislé na koncentraci nosičů náboje. Elektronové dopování monovrstvy  $\text{MoS}_2$  vede ke snížení vlnočtu zejména pásu  $A_{1g} (A'_1)$  doprovázenému zvýšením jeho šířky. V porovnání s ním je mód  $E_{2g}^1 (E')$  k dopování velmi málo citlivý. Tento efekt je způsoben silnějším fononovým párováním módu  $A_{1g} (A'_1)$  než  $E_{2g}^1 (E')$ . Při elektrostatickém dopování monovrstvy  $\text{MoS}_2$  ve studii [29] klesl vlnočty módu  $A'_1$  v monovrstvě  $\text{MoS}_2$  o  $4 \text{ cm}^{-1}$  pro koncentraci elektronů  $1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , zatímco frekvence módu  $E'$  pro stejnou koncentraci elektronů klesla jen o  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ . Pološířka pásu  $A'_1$  zároveň vzrostla o  $6 \text{ cm}^{-1}$  při maximální koncentraci elektronů ve vrstvě. Pološířka pásu  $E'$  nevykazovala s rostoucí mírou dopování žádnou výraznou změnu.

Změny v parametrech pásů  $A_{1g} (A'_1)$  a  $E_{2g}^1 (E')$  byly ověřeny i teoretickým výpočtem [29]. Mód  $A_{1g} (A'_1)$  interaguje s elektrony daleko silněji než  $E_{2g}^1 (E')$ .

K vysvětlení tohoto jevu může posloužit teoretická analýza symetrie obou pásů. Vibrace atomů síry módu  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) neporušují symetrii  $\text{MoS}_2$ , mód  $A_{1g}$  ( $A'_1$ ) tedy má symetrii mřížky. Výsledkem je, že pro všechny elektronové stavy mohou být předpokládány nenulové stavy pro narušení módu  $A_{1g}$ , což dává vzniknout silné elektron-fononové interakci. Elektronové dopování vede k zaplnění stavů v minimu vodivostního pásu v okolí bodu  $K$ , kde tento pás má charakter orbitalu molybdenu  $d_{z^2}$ . Změny v zaplnění těchto stavů elektronovým dopováním způsobují významnou změnu v elektronově-phononové interakci módu  $A_{1g}$ . Pás  $E^1_{2g}$  není příliš ovlivněn a jeho interakce s elektrony tedy není tak výrazně závislá na dopování.

#### 2.1.4. Příprava a detekce vrstev $\text{MoS}_2$

Tenké vrstvy  $\text{MoS}_2$  lze připravit rozličnými způsoby. Mezi nejčastěji využívané metody patří různé druhy exfoliace z přírodního monokrystalu molybdenitu, případně syntetických monokrystalů. Mechanická exfoliace je využívána i při přípravě tenkých vrstev z různých dalších materiálů, jako jsou grafit, BN,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  atp. [8], [30]. Tato metoda spočívá v sejmutí vrstvy krystalu pomocí lepicí pásky a jejím následném přenesení na substrát. Tímto způsobem je možné získat velmi čisté dvourozměrné materiály s nízkým počtem defektů. Některé z těchto materiálů jsou při laboratorních podmínkách i dlouhodobě stabilní. Substrát se může lišit v závislosti na předpokládaném použití. V našem případě byly vrstvy exfoliovány na křemíkový substrát s 300 nm vrstvou  $\text{SiO}_2$  (dále v práci pod zkratkou Si/ $\text{SiO}_2$ ) a na Si/ $\text{SiO}_2$  s tenkým filmem poly(methyl-methakrylátu) (PMMA).

Stále častěji se využívá metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD, *chemical vapor deposition*) [31]. Technika spočívá v depozici tenkého filmu pevné látky na substrátu z par pomocí chemické reakce. Jako reaktanty slouží typicky prášková síra a  $\text{MoO}_3$ . Depozice je prováděna přímo na Si/ $\text{SiO}_2$  substrát při 650 °C v atmosféře dusíku po dobu 15 min. Růst vrstvy závisí kromě jiného na ošetření substrátu před depozicí. Jako promotory růstu jsou používány redukováný grafen-oxid, dianhydrid perylen-3,4,9,10-tetrakarboxylové kyseliny, nebo draselná sůl perylen-3,4,9,10-tetrakarboxylové kyseliny, které tvoří grafenu podobný podklad podporující růst vrstvy  $\text{MoS}_2$ . Prostřednictvím této

metody lze získat mono- a dvojevrstevnaté vločky MoS<sub>2</sub> o velikosti až 2 mm.

Jako prekursor může kromě MoO<sub>3</sub> sloužit také tenká vrstva kovového molybdenu. Molybden reaguje se sírou, přičemž tloušťka vrstvy molybdenu určuje výsledný počet vrstev MoS<sub>2</sub>. Alternativou je též termální dekompozice (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> v prostředí sirných par. Pro průmyslovou výrobu monovrstev MoS<sub>2</sub> se prozatím jeví jako vhodné pouze CVD technologie [8].

Exfoliované nebo syntetizované vrstvy MoS<sub>2</sub> mohou být detekovány s využitím optické mikroskopie. Na Si/SiO<sub>2</sub> substrátu je dobře viditelná i monovrstva. Se zvyšujícím se počtem vrstev se mění barva vločky MoS<sub>2</sub>, a tak je možné určit počet vrstev [32].

Pro určení počtu vrstev MoS<sub>2</sub> je kromě hojně využívané Ramanovy spektroskopie vhodná i mikroskopie atomárních sil (AFM). Monovrstva MoS<sub>2</sub> má tloušťku ~0,7 nm [22] a počet vrstev lze určit z násobku této hodnoty.

## 2.2. Grafen

Následující část je věnována základním strukturním a elektronickým vlastnostem grafenu, zejména vysvětlení Ramanových spekter grafenu, jejich vzniku a změnám v závislosti na vloženém elektrickém napětí. Tato část je zařazena s ohledem na skutečnost, že grafen je využíván jako elektroda pro dopování vrstev  $\text{MoS}_2$  s tím, že ze změn ve spektru grafenu lze určit efektivní míru dopování.

Uhlík se vyskytuje volně v několika alotropických modifikacích. Nejznámějšími jsou grafit a diamant. Díky  $sp^2$  hybridizaci jsou uhlíkové atomy v grafitu uspořádány do hexagonálních sítí v planárních rovinách. Jednotlivé roviny tvořící vrstvy grafitu jsou drženy pohromadě slabými van der Waalsovými silami.

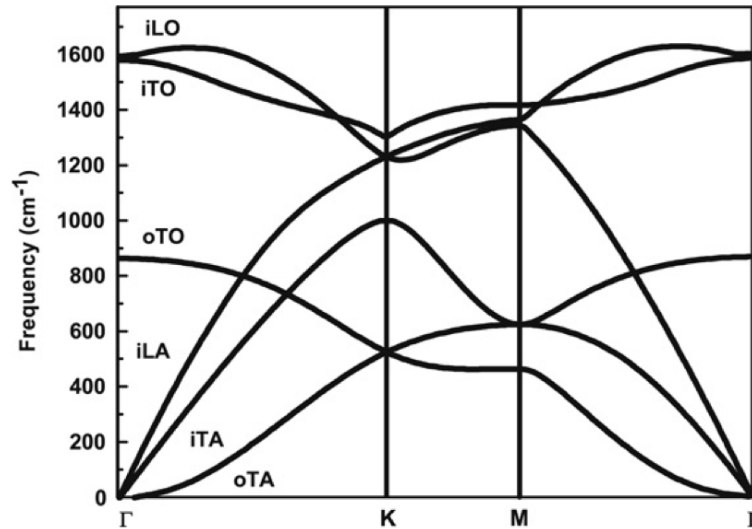
Jedna vrstva grafitu se nazývá grafen. Teoreticky byla jeho existence studována už od r. 1947 [33], větší pozornosti se mu však dostalo až po jeho „znovuobjevení“ v r. 2004 [34]. Tehdy bylo zjištěno, že vykazuje velmi zajímavé vlastnosti, ať už mechanické (vysoký Youngův modul, vysoká pevnost a odolnost v tahu), tak i elektrické – např. vysoká pohyblivost nosičů nábojů [35], tzv. balistický přenos náboje ve volných  $p_z$  orbitalech nebo kvantový Hallův jev [36].

### 2.2.1. Krystalová a elektronová struktura grafenu

Grafen náleží prostorové grupě  $P6/mmm$  ( $D_{6h}^1$ ) [2]. V bodě  $\Gamma$  Brillouinovy zóny je tedy skupina vlnových vektorů isomorfní s bodovou grupou  $D_{6h}$ .

Pro správnou interpretaci Ramanových spekter grafenu je nutné porozumět rozptylu fononů v grafenu. Základní buňka grafenu obsahuje dva uhlíkové atomy v neekvivalentních pozicích, díky čemuž je v elektrické struktuře šest disperzních větví, z nichž tři jsou optické (O) a tři akustické (A) [2]. Pro jednu optickou a jednu akustickou větev jsou vibrace atomů orientované kolmo k rovině grafenu a odpovídají fononovým módům mimo rovinu – tzv. „out-of-plane“ (o). Pro zbylé dvě optické i akustické větve jsou vibrace v rovině – tzv. „in-plane“ (i). Fononové módy jsou klasifikovány jako longitudinální (L)

nebo transversální (T) podle toho, zda je směr šíření vibrace paralelní nebo kolmý k výchylce atomů. V grafenu je pak směr vibrace vztažen ke spojnici nejbližší jednotky C-C. Křivky fononové disperze ve směrech  $\Gamma$ -M a  $\Gamma$ -K jsou tedy označovány jako fononové módy LO, iTO, oTO, LA, iTA a oTA (viz. obr. 3).



**Obr. 5:** Fononová disperze monovrstvy grafenu. Převzato z [2].

Interakce mezi elektrony a fonony je základem pro pochopení mnoha fyzikálních vlastností grafenu, jako jsou zejména elektrický transport, relaxace excitovaných elektronů a tepelná vodivost. Jelikož je grafen polovodič s nulovou hodnotou zakázaného pásu v tzv. Diracově bodě, mřížkové vibrace jsou částečně pokryty elektrony ve vodivostním pásu. V r. 1959 Kohn ukázal [37], že tato projekce se rychle mění jako funkce vlnového vektoru  $\mathbf{q}$  pro fonony se speciálními  $\mathbf{q}$ -vektory, což způsobuje změny ve fononové disperzi  $\omega(\mathbf{q})$  v těchto speciálních bodech. Tento efekt je znám jako Kohnova anomálie a projevuje se pro  $\mathbf{q}$  vektory řídící se podmínkou

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{b}, \quad (3)$$

kde  $\mathbf{k}_1$  a  $\mathbf{k}_2$  jsou vlnové vektory elektronových stavů na Fermiho mezi a  $\mathbf{b}$  je reciproký mřížkový vektor nutný k přenesení fononového vlnového vektoru  $\mathbf{q}$  do první Brillouinovy zóny.

V případě grafenu Fermiho vlnové vektory  $\mathbf{k}_1$  a  $\mathbf{k}_2$  odpovídají vrcholům první Brillouinovy zóny – bodům  $K$  a  $K'$ . Ke Kohnově anomálii tedy dochází v bodech  $\Gamma$  a  $K$  [38].

Fononové větve vykazující Kohnovu anomálii v bodech  $\Gamma$  a  $K$  jsou také ty, které mají spojitost se vznikem pásů  $G$  a  $G'$ . Směrnice fononové disperze v těchto bodech jsou úměrné síle elektron-fononové interakce.

Při Kohnově anomálii je nejprve excitován elektron z valenčního do vodivostního pásu absorbováním fotonu za vzniku páru elektron-díra. Poté elektron a díra rekombinují za emise fononu. Frekvence i doba života fononu jsou zásadně ovlivněny tímto procesem druhého řádu. Renormalizace fononové energie může být popsána pomocí poruchové teorie druhého řádu, ve které příspěvek k energii páru elektron-díra je negativní, což má za následek snížení fononové energie vzhledem k neodchýlenému fononu.

### 2.2.2. Ramanova spektroskopie grafenu

V Ramanově spektru grafenu můžeme běžně detekovat čtyři charakteristické pásy:  $G$ ,  $G'$ ,  $D$  a  $D'$  [2].

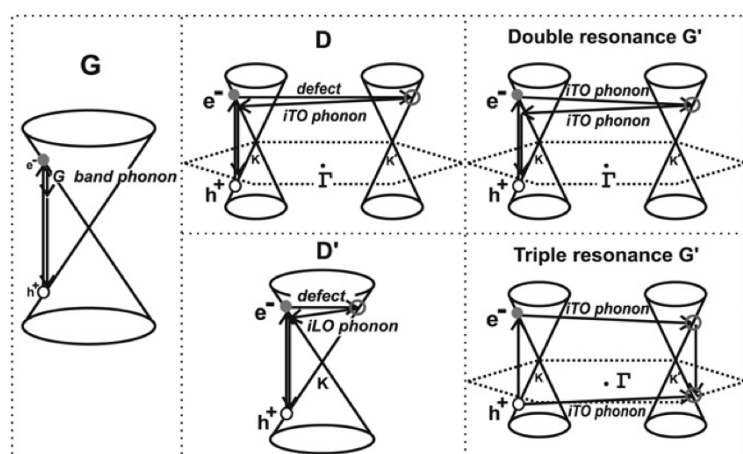
Vznik  $G$  módu má spojitost s fononovými módy  $iTO$  a  $LO$  a je jediný, který pochází z rezonančního Ramanova rozptylu prvního řádu (dále vysvětlen v kap. 2.3.2.).

Mód  $G'$  pochází z procesu dvojité rezonance (dále vysvětlen v kap. 2.3.2.) a zahrnuje dva  $iTO$  fonony v blízkosti bodu  $K$ . Vzniká procesem dvojité rezonance, kdy elektron o vlnovém vektoru  $\mathbf{k}$  v okolí bodu  $K$  Brillouinovy zóny absorbuje foton o energii excitujícího laseru. Následně je neelasticky rozptýlen druhým fononem s vlnovým vektorem  $\mathbf{q}$  do bodu v okolí bodu  $K'$  a s vlnovým vektorem  $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ . Nakonec je elektron elasticky rozptýlen zpět do okolí bodu  $K$  a rekombinuje s dírou za uvolnění fotonu. Vlnočet módu  $G'$  se lineárně zvyšuje jako funkce energie excitujícího laseru se směrnici cca  $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ .

Pokud jsou valenční a vodivostní pásy téměř zrcadlové k sobě navzájem vzhledem k Fermiho mezi, dochází k procesu tzv. trojitě rezonance. Tehdy je zpět z okolí bodu  $K'$  do okolí bodu  $K$  rozptýlena díra fononem s vlnovým vektorem  $+\mathbf{q}$  namísto rozptylu elektronu fononem s vlnovým vektorem  $-\mathbf{q}$ . Tím se všechny kroky tak stanou rezonančními. Tento jev se vyskytuje v monovrstvě grafenu a je jedním z důvodů, proč je mód  $G'$  v monovrstvě intenzivnější než mód  $G$ .

Původ módu  $D$  je podobný jako je tomu v případě módu  $G'$ , avšak neelastického rozptylu z bodu  $K$  do bodu  $K'$  se neúčastní fonon, ale strukturní defekt. Vlnočet  $G'$  módu je zhruba dvakrát vyšší než vlnočet  $D$  módu, a proto je někdy označován také jako  $2D$  mód. Toto označení však není zcela správné, neboť původ vzniku je odlišný a nejedná se tedy o tzv. overton. Podobně jako u  $G'$  se frekvence módu  $D$  lineárně zvyšuje jako funkce excitujícího laseru se směrnicí cca  $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ .

Původ módu  $D'$  v mnohém připomíná původ módu  $D$ . Podobně jako u módu  $D$  se na jeho vzniku také podílejí jeden iTO fonon a jeden defekt, probíhá však v okolí jen jednoho bodu  $K$ .



**Obr. 6:** Přechody v okolí bodu  $K$  Brillouinovy zóny vedoucí ke vzniku módů v 1L grafenu. Převzato z [2].

Vložení elektrického napětí na grafen dochází k posunu Fermiho meze. Posun Fermiho meze ovlivňuje transport náboje a také optické vlastnosti grafenu [39]. Jednotlivé parametry módů grafenu v Ramanově spektru jsou spjaty s touto změnou a odráží tak míru dopování.

Je-li grafen nedopovaný, Fermiho mez se nachází v bodě dotyku valenční a vodivostní větve v bodě  $K$  Brillouinovy zóny, kde je povolen jediný stav. Dopování má za následek také zvýšení vodivosti grafenu, protože díky posunu Fermiho meze se může do přechodů zapojit více stavů. V Ramanově spektru se toto projevuje změnou amplitudy, vlnočtu a pološířky módu  $G$  [4], [40].

Vlivem dopování dochází ke změně pevnosti vazby C-C. Vložením kladné hodnoty napětí jsou odebírány elektrony z protivazebných orbitalů grafenu. Tím se zvyšuje řád vazby, energie a frekvence módu  $G$  roste. Při záporném dopování jsou elektrony do protivazebných orbitalů naopak přidávány a řád vazby C-C a její energie klesá. Dopování má však v obou případech za následek posun módu  $G$  k vyšším frekvencím. Důvodem je, že na změnu vlnočtu a pološířky má vliv také Kohnova anomálie, která se vzrůstajícím dopováním vede k posunu pásu k vyšším frekvencím a k jeho zúžení [38].

V případě kladného dopování je posun pásu monotónní narušitel od záporného dopování, což může být vysvětleno asymetrickým rozložením hustoty stavů [40]. Teoreticky bylo ukázáno, že vlnočtu pásu  $G$  při nulovém dopování by měl být  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

V nedopovaném spektru grafenu by měl být intenzivnější mód  $G$  než mód  $G'$ , protože pravděpodobnost procesu prvního řádu je vyšší než pravděpodobnost procesu druhého řádu. V důsledku kvantové interference tomu tak však není [41]. Díky destruktivní interferenci rezonančních přechodů přispívají ke spektru pouze nerezonanční přechody. Díky tomu je intenzita  $G$  módu nižší. Je-li grafen dopován, je část rezonančních procesů zakázána a nedochází tedy k destruktivní interferenci. Z tohoto důvodu při silném dopování grafenu dochází k nárůstu amplitudy  $G$  módu.

Mód  $G'$  je rovněž ovlivněn dopováním, přestože je vůči němu méně citlivý než mód  $G$ . Se zvyšující se hodnotou vloženého kladného potenciálu dochází ke zvyšování jeho vlnočtu. Závislost vlnočtu pásu  $G$  na vložené záporné hodnotě potenciálu je velmi malá. Pro pás  $G'$  dále platí, že je citlivější k mechanickému napětí než k dopování [42].

### 2.2.3. Příprava grafenu a jeho transfer

Prvním způsobem přípravy grafenu je mechanická exfoliace [3]. Takto získané 2D krystaly grafenu jsou vysoce kvalitní co se struktury a optoelektronových vlastností týče. Tato metoda přípravy je však z důvodu malých rozměrů připravených vrstev zpravidla používána jen v základním výzkumu, pro aplikaci v průmyslu se příliš nehodí.

Grafen se dnes nejčastěji připravuje pomocí chemické depozice z plynné fáze (CVD) z  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$  [43], [44]. Jedná se zatím o jedinou průmyslově využitelnou metodu. Kvalita

připraveného grafenu je do značné míry ovlivněna reakčními podmínkami. Kontrolovat je třeba tlak, teplotu a dobu reakce.

Reakce je katalyzována substrátem, jímž bývá obvykle kov [45]. V některých kovech, jako např. v niklu, se může uhlík rozpouštět. S klesající teplotou se v důsledku snižování rozpustnosti uhlíku v kovu se původně rozpouštěný uhlík vylučuje na povrchu kovu jako grafen, vzniká obvykle více vrstev grafenu, přičemž počet vrstev lze ovlivnit rychlostí chlazení. V případě mědi je rozpustnost uhlíku zanedbatelná i při teplotě 1000 °C. Zdrojem uhlíku pro růst vrstvy grafenu jsou tedy pouze páry prekurzoru. Tento mechanismus umožňuje snazší kontrolu růstu, jelikož není třeba řídit teplotu chlazení. Nejvhodnější pro růst grafenu je měděná folie se zrny většími než 100 μm. Ta zaručuje rovnější povrch, a tím zlepšuje homogenitu narostlého grafenu. Při růstu grafenu na měděné folii je třeba zamezit oxidaci mědi, proto se reakce provádí v redukční atmosféře [46].

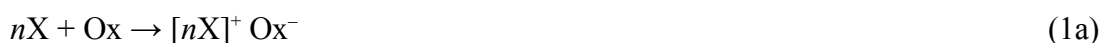
V případě, že je potřeba přenést CVD grafen na jiný substrát, je měděný substrát rozpouštěn přímo na novém substrátu nebo, a to častěji, přenesen pomocí media jako je např. termální páska, poly(methyl-methakrylát) (PMMA) [46] nebo nitrocelulosa [47]. Medium má v tomto případě především ochrannou funkci. Při přenosu pomocí PMMA nebo nitrocelulosity je nejprve nanesena kapka media v rozpouštědle na kovovou folii s grafenem a „spin-coaterem“ rozprostřena do tenkého filmu. Kov se poté rozpustí vhodným činidlem a vrstva grafen-PMMA (popř. nitrocelulosa) zůstává plavat na hladině. Po promytí deionizovanou vodou je grafen s mediem přenesen na SiO<sub>2</sub>/Si substrát a medium je svrchu odstraněno pomocí rozpouštědla. K odstranění PMMA se používají acetonové páry, popř. jiné organické rozpouštědlo, k odstranění nitrocelulosity lze využít např. methanol.

## 2.3. Metody

### 2.3.1. Princip elektrochemického dopování

Pro možné využití grafenu a MoS<sub>2</sub> v elektronice je vhodné studovat jejich chování s měnící se Fermiho mezí. Posunu Fermiho meze lze dosáhnout pomocí dopování. Dopováním je v oboru nanostruktur chápán proces, při němž dochází k přidávání děr či elektronů do struktury nikoliv pomocí příměsí, jak tomu je v polovodičových technologiích, nýbrž prostřednictvím chemických oxidačně-redukčních reakcí, tj. elektrostaticky či elektrochemicky. Poměr děr a elektronů je vyrovnáván nekovalentními interakcemi s ionty elektrolytu majícími opačný náboj. Změna koncentrace „dopantu“, – redoxního reaktantu, popřípadě změna potenciálu vloženého na vzorek, má za následek dopování děrami (*p*-dopování) nebo dopování elektrony (*n*-dopování), a tedy změnu polohy Fermiho meze.

Při chemickém dopování je náboj přinášěn do struktury pomocí redukčního, popř. oxidačního činidla [48]. Tato metoda je sice reaktivně jednoduchá a účinná, jejími nevýhodami jsou však horší kontrola míry dopování a relativní omezenost počtu látek využitelných k dopování. Jako redukční/oxidační činidlo může být použita jen taková látka, která nezpůsobuje ve struktuře materiálu trvalé chemické změny. Chemické redukčně-oxidační dopování lze popsat následujícími rovnicemi:



kde X je jednotka struktury účastnící se redukčně-oxidační reakce, *n* je počet jednotek struktury přijímajících elektron nebo díru a Ox a Red jsou oxidační a redukční činidlo.

Při elektrostatickém dopování je na vzorek vloženo elektrické napětí. Fermiho mez je tak zvyšována nebo snižována přímo a její úroveň je tak dobře kontrolovatelná, což lze považovat za hlavní výhodu uvedené metody. Nevýhodou elektrostatického dopování je však poměrně nízká účinnost této metody. Napětí vkládaná na vzorek musí být relativně vysoká (v řádu desítek V), aby bylo dosaženo pozorovatelné změny v koncentraci nosičů náboje. Míra dopování je mimo jiné závislá také na dielektrických vlastnostech

substrátu. Nejvhodnější metodou výzkumu chování grafenu a MoS<sub>2</sub> s měnící se Fermiho mezeí se zdá být elektrochemické dopování. Ve srovnání s chemickým dopováním je při užití elektrochemického dopování kontrola Fermiho meze snazší. Ve srovnání s elektrostatickým dopováním není třeba vkládat na vzorek tak vysoká napětí. K dostatečné změně Fermiho meze zde stačí zpravidla potenciály v rozmezí – 1,5 V a + 1,5 V.

Elektrochemický experiment je prováděn v tzv. elektrochemické cele, na niž je vkládáno napětí. Nejčastěji je používáno tříelektrodové uspořádání umožňující snazší kontrolu potenciálu vloženého na celu. Tříelektrodová cela obsahuje pracovní, referenční a pomocnou elektrodu. V průběhu měření je důležité udržet neměnný potenciál pracovní elektrody vzhledem k potenciálu elektrody referenční. Toto je zajišťováno potenciostatem. Typickou referenční elektrodou je elektroda druhého druhu, jako například standardní vodíková elektroda (SHE = 0 V), argentchloridová elektroda, nebo kalomelová elektroda. Jako pracovní elektroda slouží zkoumaný materiál.

Prochází-li celou elektrický proud, dochází k pohybu iontů obsažených v elektrolytu. Ten je kontrolován difúzí jak v roztoku elektrolytu, tak i ve zkoumaném materiálu. Na rozhraní pevné fáze materiálu elektrody a fáze elektrolytu pak probíhá elektrochemická reakce. U povrchu elektrody vzniká elektrochemická dvojvrstva. Míru dopování je možné snadno kontrolovat pomocí hodnoty vloženého potenciálu. Elektrochemické dopování probíhá podle následujících rovnic pro *p*- a *n*-dopování



kde X je jednotka struktury účastnící se redukčně-oxidační reakce, *n* je počet jednotek struktury přijímajících elektron nebo díru, Ox a Red jsou částice oxidantu a reduktantu.

Vložením záporné hodnoty napětí na vzorek dojde ke zvýšení polohy Fermiho meze, tedy ke zvýšení koncentrace elektronů ve vzorku, a k následnému přitažení kladně nabitých iontů elektrolytu k povrchu vzorku.

Měřená vrstva je v kontaktu se substrátem i s elektrolytem. Dochází tak ke kompenzaci elektrického náboje a k vytvoření elektrické dvojvrstvy. Při elektrochemickém dopování dochází v případě kladného znaménka elektrodového potenciálu k nabíjení vrstvy děrami, v případě znaménka záporného k nabíjení vrstvy elektrony.

### 2.3.2. Ramanova spektroskopie a spektroelektrochemie

Posun Fermiho meze má za následek změny v pevnosti vazeb a může ovlivňovat přechody v elektronové struktuře materiálu. Tyto změny mohou být zkoumány pomocí Ramanovy spektroelektrochemie, která vychází z kombinace elektrochemického měření a Ramanovy spektroskopie. Princip uvedené metody spočívá v naměření Ramanova spektra v průběhu elektrochemického dopování. Pro získání informací o systému v rovnovážném stavu je vhodné po zvolený čas měření spektra udržovat konstantní potenciál, a tím neměnicí se hodnotu Fermiho meze. V ideálním případě jsou všechny děje reversibilní, reversibilita je zpravidla ověřena opakováním měření.

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda založená na jevu objeveném C. V. Ramanem nazvaném Ramanův jev nebo také Ramanův rozptyl. K Ramanovu jevu dochází v případě, že se v průběhu rozptylu mění polarizovatelnost molekuly. To lze zapsat pomocí vztahu

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad , \quad (3)$$

kde  $\alpha$  je polarizovatelnost a  $Q$  je normální souřadnice.

Ozářením molekuly monochromatickým zářením dochází k interakci fotonu s elektronem, při této interakci vzniká pár elektron-díra. Většina záření je elasticky rozptýlena – tzn. že při následné relaxaci se elektron vrací na původní energetickou hladinu a je vyzářen foton o nezměněné energii. Tento jev se nazývá Rayleighův rozptyl. Malá část párů elektron-díra však ještě před relaxací interaguje s fononem (kvantem vibrační energie mřížky), což má za následek ztrátu nebo příjem energie. Následně vyzářený foton pak má odlišnou energii. Tento rozptyl je neelastický. Pokud je konečná energetická hladina vyšší, než byla hladina původní, výsledný foton ztratil během procesu energii a došlo k tzv. Stokesovu rozptylu. Pokud se naopak během procesu vyzářil foton s vyšší energií (elektron se nenacházel v základním stavu), jedná se o anti-Stokesův rozptyl.

Za běžných laboratorních podmínek je základní hladina více populovaná, a proto je intenzivnější Stokesův rozptyl. Anti-Stokesův rozptyl může být intenzivnější při měření za vyšších teplot.

Ramanova spektra mají oproti intenzitě excitačního laseru obecně velice nízkou intenzitu [48]. Při interakci excitujícího záření se zkoumaným materiálem však může dojít

k rezonančnímu jevu, v jehož důsledku se intenzita Ramanova spektra zvýší.

K rezonančnímu jevu dochází v případě splnění jedné ze dvou rezonančních podmínek optických přechodů. První podmínkou je, že energie excitujícího záření  $E_L$  odpovídá hodnotě energie přechodu mezi dvěma elektronovými stavy  $\Delta E$ . Tato podmínka se také nazývá podmínkou počáteční rezonance a je popsána rovnicí:

$$E_L = \Delta E \quad (4)$$

Druhou podmínkou – tzv. podmínkou rozptylové rezonance – je, že energie excitujícího záření  $E_L$  odpovídá hodnotě energie přechodu mezi dvěma elektronovými stavy  $\Delta E$  zvětšené (v případě Stokesova rozptylu) nebo zmenšené (v případě anti-Stokesova rozptylu) o energii fononu  $E_{\text{fon}}$ . Tuto podmínku je možné popsat vztahem:

$$E_L = \Delta E \pm E_{\text{fon}} \quad (5)$$

Rovnice (5) je platná pro rezonanční podmínku jednofononového rozptylu. V materiálu však může dojít i ke dvoufononovému rezonančnímu přechodu, kdy se procesu účastní dva fonony. Pro tento proces platí dvoufononová rozptylová rezonanční podmínka popsána rovnicí:

$$E_L = \Delta E \pm 2 E_{\text{fon}} \quad (6)$$

Ramanovy procesy jsou nazývány jednofononový, dvoufononový atd. v závislosti na počtu emitovaných fononů před relaxací mřížky.

Základní rezonanční Ramanovy rozptylové procesy jsou prvního řádu a zahrnují jednofononovou emisi. V případě Ramanova procesu prvního řádu se proces uskutečňuje pouze v blízkém okolí určitého bodu Brillouinovy zóny. V případě MoS<sub>2</sub> a grafenu je tímto bodem bod K.

Při Ramanově procesu druhého řádu dochází během rezonančního fononového procesu k přechodu elektronu mezi dvěma body Brillouinovy zóny. Takovým způsobem vzniká např. pás G' v Ramanově spektru grafenu diskutovaný v kap. 2.2.2. Tento proces se nazývá procesem dvojitě rezonance.

Jelikož Ramanova spektroskopie poskytuje informace o vibracích mřížky studovaného materiálu, je možné pomocí této metody zkoumat změny spojené s energií jednotlivých vibrací, jako je například změna pevnosti vazeb zapříčiněná např. posunem Fermiho meze.

### **2.3.3. Mikroskopie atomárních sil**

K ověření počtu a tloušťky vrstev se hojně využívá mikroskopie atomárních sil AFM. Její pomocí je možné změřit kromě tloušťky vrstev např. deformaci vzorku, adhezi vrstev atd., proto se často používá při analýze tenkých filmů.

Tato metoda je založena na interakci přitažlivých a odpudivých sil mezi povrchem vzorku a hrotem přístroje podle toho, zda AFM pracuje v kontaktním, bezkontaktním, či poklepovém režimu. Při kontaktním režimu je hrot mikroskopu přiblížen na vzdálenost menší než je vazebná vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku a na hrot tak působí odpudivá síla. Tímto způsobem je možné měřit např. třecí síly, nevýhodou je však možné poškození vzorku. V bezkontaktním režimu je hrot od povrchu vzdálený a působí na něj přitažlivé síly. Silová interakce je pak nízká a zamezí se tak možnému poničení vzorku. Kompromisem mezi kontaktním a bezkontaktním režimem je poklepový režim, během nějž je hrot přibližován a oddalován od povrchu vzorku. V tomto režimu je také možné efektivní měření výšky vrstev, mechanických vlastností či adheze.

## 3. Experimentální část

### 3.1. Příprava vzorků

#### 3.1.1. Příprava vrstev MoS<sub>2</sub>

K přípravě vzorku MoS<sub>2</sub> pro spektroeletrochemický experiment na sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen byly jako substrát použity křemíkové destičky s 300 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>. Substrát byl nejprve čištěn v propan-2-olu v ultrazvukové lázni po dobu 3 min. Následně byl osušen proudem čistého vzduchu. Možné zbytky nečistot a organického rozpouštědla byly odstraněny působením kyslíkové plasmy po dobu 5 min při tlaku kyslíku 50 Pa. Na čerstvě oplasmanovanou destičku byla přitisknuta exfoliační páska s exfoliovaným přírodním MoS<sub>2</sub>. Co nejkratší expozice na vzduchu je důležitá s ohledem na působení vzdušné vlhkosti snižující přilnavost vrstvy MoS<sub>2</sub> k Si/SiO<sub>2</sub> substrátu. Takto připravený vzorek byl zatížen závažím a nechán stát přes noc. Následujícího dne byla opatrně odlepena exfoliační páska a pod optickým mikroskopem detekovány monovrstvy MoS<sub>2</sub>.

Příprava vzorku pro spektroeletrochemická měření v mikrokapce byla provedena dle postupu uvedeného v literatuře [49]. Na křemíkový substrát s 300 nm SiO<sub>2</sub> byla pomocí „spin-coateru“ nanese vrstva PMMA o tloušťce 100 nm, na kterou byl následně exfoliován přírodní MoS<sub>2</sub>. Po odstranění exfoliační pásky byly pod optickým mikroskopem detekovány vrstvy MoS<sub>2</sub>.

### 3.1.2. Příprava grafenu

CVD grafen používaný v této práci byl připraven podle postupu uvedeném dříve ve studii [44]. Nejprve byla žhána měděná folie 20 min při teplotě 1000 °C v proudu H<sub>2</sub> o průtoku 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Po dvaceti minutách žhání byla folie vystavena proudu CH<sub>4</sub> o průtoku 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Tento proces probíhal po dobu 30 min při tlaku 0,133 Pa. Poté byl přítok CH<sub>4</sub> přerušen a vzorek byl vystaven jen toku H<sub>2</sub> po dobu 5 min. Následně byl vzorek pod stálým proudem H<sub>2</sub> zchlazen na laboratorní teplotu.

Transfer grafenu z mědi byl proveden pomocí filmu z nitrocelulosity [50]. Na měděnou folii pokrytou grafenem byl nanesen rovnoměrný film nitrocelulosity pomocí „spin-coateru“. K přípravě filmu byl použit 2% roztok nitrocelulosity v amylacetátu. Vzorek pokrytý roztokem byl odstředován na „spin-coateru“ po dobu 30 s při 2500 otáčkách za sekundu. Měď byla dále odleptána pomocí činidla Copper etchant type CE-100. Nosný nitrocelulosový film s grafenem byl přenesen do deionizované vody a tímto způsobem omyt tak, aby byly zcela odstraněny zbytky činidla. Promývání bylo provedeno pětkrát.

### 3.1.3. Příprava sandwichových heterostruktur MoS<sub>2</sub>/grafen

Těsně před nanesením grafenu na vzorek monovrstvy MoS<sub>2</sub> na Si/SiO<sub>2</sub> substrátu byl tento vzorek uchovávan ve vakuovaném exsikátoru po dobu alespoň tří hodin. Tím byly zpod vrstvy MoS<sub>2</sub> odstraněny možné bubliny plynu a zvýšila se tak přilnavost MoS<sub>2</sub> k substrátu. MoS<sub>2</sub> má vysokou afinitu k vodě a při následné aplikaci vrstvy grafenu s nitrocelulosou nanesením z deionizované vody by se vločka MoS<sub>2</sub> mohla uvolnit ze substrátu. Grafen s nitrocelulosou byl aplikován na vzorek MoS<sub>2</sub> na Si/SiO<sub>2</sub> substrátu do místa detekované a proměřené vrstvy MoS<sub>2</sub>, poté byla vrstva nitrocelulosity rozpuštěna kapkami methanolu z Pasteurovy pipety.

## 3.2. Charakterizace vzorků

Vrstvy MoS<sub>2</sub> byly detekovány pod optickým mikroskopem Olympus BX 51M (Olympus). K detekci byly použity objektivy s 10, 50 a 100 násobným zvětšením.

Ramanova a fotoluminiscenční spektra byla naměřena pomocí Ramanova spektrometru LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) s použitím Ar-Kr laseru o excitační vlnové délce 514,5 nm a výkonu 0,3 mW. Ramanova spektra byla měřena v rozmezí 300-900 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 0,6 cm<sup>-1</sup> a dobou akumulace 20 s. Fotoluminiscenční spektrum bylo měřeno v rozmezí 2500–7000 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 1,4 cm<sup>-1</sup> a dobou akumulace 2 s.

AFM měření bylo provedeno na přístroji AFM Dimension Icon (Bruker). Bylo měřeno v poklepovém režimu. Vzdálenost hrotu byla 7 μm a síla přitlaku 500 pN.

## 3.3. Spektroelektrochemie

### 3.3.1. Příprava a spektroelektrochemická měření na sandwichových heterostrukturách MoS<sub>2</sub>/grafen

Do blízkosti (cca 50-100 μm) sandwichové heterostruktury MoS<sub>2</sub>/grafen byl napařen zlatý kontakt pomocí napařovačky PVD Pico sphere, (Oxford Vacuum Science). Tímto způsobem byl realizován kontakt vrstvy MoS<sub>2</sub>/grafen s potenciostatem. Ve spektroelektrochemickém experimentu grafen sloužil jako pracovní elektroda. Na vzorek byl přichycen také stříbrný a platinový drátek, které sloužily jako referenční a pomocná elektroda.

Těsně před začátkem spektroelektrochemického měření, byla na vzorek nanесena tenká vrstva elektrolytu LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol l<sup>-1</sup> v PMMA/propylenkarbonátu v poměru 1:1 tak, aby došlo k propojení všech tří elektrod (Ag, Pt, grafen). Vrstva elektrolytu byla optimalizována tak, aby příliš nesnižovala intenzitu spektra a zároveň nezaschla během měření.

Nejprve byla optimalizována procedura spektroelektrochemického měření. Ramanova spektra struktury MoS<sub>2</sub>/grafen mají nižší intenzitu než fotoluminiscenční spektra, z tohoto důvodu bylo třeba měřit delší dobu, kromě toho je také potřeba Ramanova spektra měřit s větší přesností. Sledovaná oblast Ramanova spektra je dostatečně krátká na to, aby ji bylo možné zaznamenat do jediného „okna“, aniž by bylo nutné pootočit mřížku spektrometru. Každé Ramanovo spektrum tak bylo měřeno v rozmezí 300–3000 cm<sup>-1</sup> dvakrát po dobu deseti sekund. Oproti tomu fotoluminiscenční spektra mají vyšší intenzitu a i šířka pásů je vyšší, proto mohl být čas měření jednotlivých úseků fotoluminiscenčních spekter zkrácen na 2 s. Každé fotoluminiscenční spektrum bylo měřeno dvakrát. Jak Ramanova, tak fotoluminiscenční spektra byla při spektroelektrochemických experimentech měřena s rozlišením 1,4 cm<sup>-1</sup>.

Jako výhodné se ukázalo oddělit měření Ramanových spekter a fotoluminiscenčních spekter. V prvním cyklu byla proměřena fotoluminiscenční spektra při vloženém napětí 0,0 V, -0,3 V, +0,3 V, -0,6 V, +0,6 V a opět 0,0 V. Druhé spektrum měřené při vloženém napětí 0,0 V sloužilo pro kontrolu. Ve druhém cyklu byla proměřena fotoluminiscenční spektra pro menší kroky potenciálů. Vkládané hodnoty napětí byly 0,0 V, -0,1 V, +0,1 V,

-0,2 V, +0,2 V, -0,3 V, +0,3 V, -0,4 V, +0,4 V, -0,5 V, +0,5 V, -0,6 V, +0,6 V a 0,0 V, kde poslední měřené spektrum cyklu (při 0,0 V) bylo spektrem kontrolním. Ve třetím cyklu byla proměřena Ramanova spektra MoS<sub>2</sub> a grafenu s napětím 0,0 V, -0,3 V, +0,3 V, -0,6 V, +0,6 V a opět 0,0 V. Ve čtvrtém cyklu byla proměřena Ramanova spektra MoS<sub>2</sub> a grafenu s napětím 0,0 V, -0,1 V, +0,1 V, -0,2 V, +0,2 V, -0,3 V, +0,3 V, -0,4 V, +0,4 V, -0,5 V, +0,5 V, -0,6 V, +0,6 V a 0,0 V.

Spektra byla měřena vždy až po 5 s od změny napětí z důvodu stabilizace, tj. aby byla ustavena rovnováha elektrochemického děje. Po dokončení měření byla spektra vyhodnocena pomocí programu Igor Pro 6 a analyzována pomocí programů PeakFit v.4.12 a MatLab R2013b.

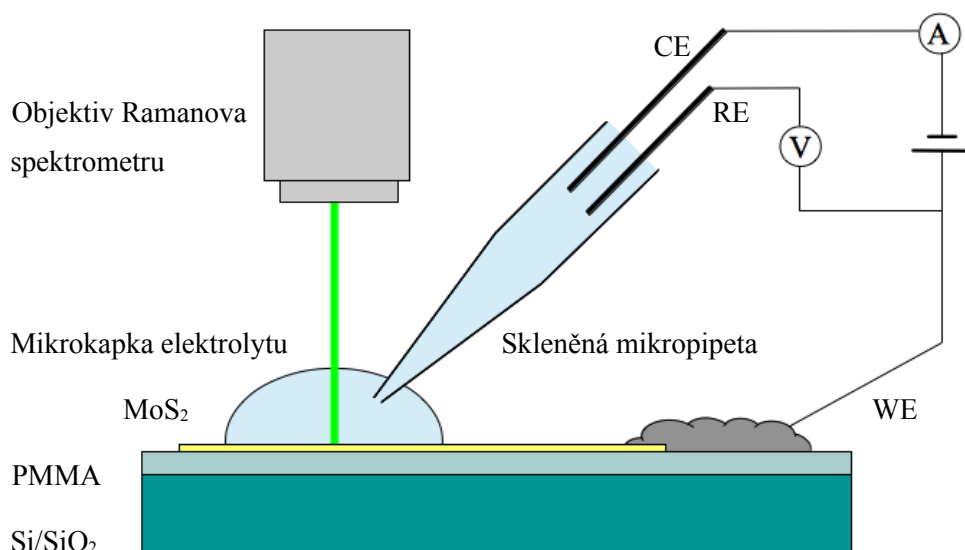
### 3.3.2. Spektroelektrochemické měření v mikrokapce

K měření byly použity mono- až čtyřvrstvy MoS<sub>2</sub> v přímém kontaktu s makrokrytalickou vložkou MoS<sub>2</sub>, na které byl realizován kontakt pomocí stříbrné pasty. Na takto vytvořený kontakt byla připojena svorka. Mono- až čtyřvrstva MoS<sub>2</sub> sloužila jako pracovní elektroda.

Pomocí picopumpy byla tenkou skleněnou mikropipetou vytlačena mikrokapička elektrolytu 6M vodného roztoku LiClO<sub>4</sub>. Takto koncentrovaný roztok byl použit z důvodu omezení odpařování elektrolytu z kapky. Roztok v kapičce byl stále propojen s roztokem ve skleněném hrotu a zásobníkem, v důsledku čehož i v kapce probíhaly elektrochemické děje. V hrotu se nacházely také stříbrná referenční a platinová pomocná elektroda. Schema experimentálního uspořádání je uvedeno na obr. 7.

Zhruba ve středu kapky a současně mimo skleněný hrot mikropipety byla měřena Ramanova spektra. Střed kapky je nejvhodnějším místem k měření Ramanových spekter z důvodu menšího zakřivení povrchu kapky a tím i menšího rozptylu snímaného záření do stran na rozhraní fází.

Těsně před měřením každého spektra byla zkontrolována velikost, tvar a poloha kapky. Pro následnou analýzu dat bylo důležité, aby uvedené parametry byly během celého experimentu pokud možno konstantní.



**Obr. 7:** Schema experimentálního uspořádání pro měření spektroelektrochemie v kapce. Si/SiO<sub>2</sub> je křemíkový substrát s 300 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>, PMMA je CE je pomocná platinová elektroda, RE je stříbrná referenční elektroda a WE je pracovní elektroda.

Spektra byla měřena postupně na mono-, dvoj-, troj- a čtyřvrstvě MoS<sub>2</sub>. První spektrum monovrstvy MoS<sub>2</sub> bylo změřeno v elektrolytu bez jakéhokoliv vloženého potenciálu. Poté byla na vrstvu vkládána napětí od 0,00 V s krokem 0,05 V a to 0,00 V, +0,05 V, +0,10 V, +0,15 V, +0,20 V, +0,25 V, +0,30 V, +0,35 V, +0,40 V, +0,45 V, +0,50 V, +0,55 V, +0,60 V a 0,00 V. Následoval záporný cyklus s vloženými hodnotami napětí 0,00 V, -0,05 V, -0,10 V, -0,15 V, -0,20 V, -0,25 V, -0,30 V, -0,35 V, -0,40 V, -0,50 V, -0,60 V a 0,00 V.

Podobně jako v experimentu s vrstvou MoS<sub>2</sub> s grafenem sloužilo spektrum měřené při 0,00 V po každém cyklu pro kontrolu. Tato kontrolní spektra souhlasila s původními spektry a pro přehlednost nejsou dále v práci zobrazena.

Na dvojrstvě MoS<sub>2</sub> bylo změřeno nejprve spektrum v elektrolytu bez vloženého napětí. Poté byla na dvojrstvu postupně vkládána napětí 0,00 V, +0,05 V, +0,10 V, +0,20 V, +0,30 V, +0,40 V, +0,50 V, +0,60 V a 0,00 V. Pro následující záporný cyklus bylo třeba vytvořit novou kapku (podmínky se tedy mírně změnily). Na vzorek byly vloženy potenciály 0,00 V, -0,05 V, -0,10 V, -0,20 V, -0,30 V, -0,40 V, -0,50 V, -0,60 V a 0,00 V.

Postup pro měření spekter trojvrstvy a čtyřvrstvy byl obdobný jako v předchozích případech. Při měření na trojvrstvě byla na vzorek postupně vkládána napětí 0,00 V,

+0,10 V, +0,20 V, +0,30 V, +0,40 V, +0,50 V, +0,60 V a 0,00 V. Pro následující záporný cyklus bylo třeba upravit kapku a podmínky měření spektra se tím mírně změnily. Následně na vzorek byly vloženy potenciály 0,00 V, -0,10 V, -0,20 V, -0,30 V, -0,40 V, -0,50 V, -0,60 V, -0,70 V, -0,80 V, -0,90 V, -1,00 V a 0,00 V. V rozmezí potenciálů -0,10 V až -0,30 V bylo zaznamenáno nepatrné zvětšení kapky, které se může projevit ve spektrech. Kapka se následně stabilizovala.

Čtyřvrstva byla proměřována při vložených potenciálech 0,00 V, +0,20 V, +0,40 V, +0,60 V a 0,00 V, v dalším cyklu pak při 0,00 V, -0,20 V, -0,40 V, -0,60 V, a 0,00 V. Větší počet vrstev je méně citlivý k dopování, a proto není opodstatněné provádět měření s jemnějším krokem.

Po dokončení měření byla spektra vyhodnocena pomocí programu Igor Pro 6 a analyzována pomocí programů PeakFit v.4.12 a MatLab R2013b.

### 3.4. Analýza dat získaných ze spektroeletrochemických měření

Naměřená Ramanova a fotoluminiscenční spektra byla nejprve analyzována v programu PeakFit v.4.12. Ten se však záhy ukázal jako nedostačující, neboť neumožňuje dostatečně flexibilní kontrolu fitu. Pro fitování složitějších systémů, jako jsou například fotoluminiscenční spektra MoS<sub>2</sub>, kde je potřeba analyzovat až pět vzájemně se překrývajících pásů, není vhodný. Z literatury [12], [15], [16] jsou známy některé údaje pro přechody týkající se jejich energií popř. vzájemného poměru intenzity přechodů. Tyto parametry musí výsledný fit respektovat. Ramanova a fotoluminiscenční spektra proto byly v těchto případech vyhodnocena s využitím rutiny v programu Matlab R2013b.

Ramanova a fotoluminiscenční spektra byla fitována pomocí pseudo-Voigtových funkcí (což je vážený průměr Lorentzovy a Gaussovy funkce), přestože předpokládaný průběh všech důležitých pásů je Lorentzovský. Stopa laseru má průměr cca 1 μm, v jejím rámci získaná spektra nejsou homogenní. Tato „nehomogenita“ se chová podle Gaussova rozdělení. Pseudo-Voightova funkce je tedy vhodnější než Lorentzova, jelikož zahrnuje i příspěvek Gaussovy funkce a odpovídá tedy lépe reálnému chování. Vyhodnocovanými parametry byly vlnočty Ramanových a energie fotoluminiscenčních pásů, intenzity (plochy pod křivkami) a pološířky pásů.

Měření AFM byla analyzována pomocí programu NanoScope Analysis 1.40 (Bruker). Vyhodnocovaným parametrem byl výškový profil.

## 3.5. Seznam použitých chemikálií, přístrojů a softwaru

### 3.5.1. Seznam použitých chemikálií

Aceton,  $\geq 99,9$  %, Chromasolv, Sigma-Aldrich, U.S.A.

Ag drát, průměr 0,25 mm, 99,99 %, GoodFellow, Velká Británie

Ag kontaktní pasta, RS Components Ltd., Velká Británie

Araldite 2014-1, Huntsman, U.S.A.

Au, 99,99 %, Kurt J. Lesker, Německo

Copper etchant type CE-100, Transene Company Inc., U.S.A.

methanol pro HPLC,  $\geq 99,9$  %, Chromasolv, Sigma-Aldrich, Francie

monokrystal MoS<sub>2</sub>, SPI-supplies, U.S.A.

PMMA, MicroChem Corp, MA, U.S.A.

PMMA/propylenkarbonát v poměru 1:1, 99,7 %, Sigma-Aldrich, U.S.A.

propan-2-ol, LC-MC, Chromasolv, Honeywell, Německo

Pt drát, průměr 0,20 mm, 99,99 %, GoodFellow, Velká Británie

LiClO<sub>4</sub>, 99,99 %, Sigma-Aldrich, U.S.A.

LiCl, 99 %, Sigma-Aldrich, U.S.A.

substrát Si/SiO<sub>2</sub>, 300 nm SiO<sub>2</sub>,  $>99,999999$  %, SQI, U.S.A.

2% roztok nitrocelulosity v amylacetátu, Sigma, U.S.A.

### **3.5.2. Seznam použitých přístrojů**

AFM Dimension Icon (Bruker), U.S.A.

Napařovačka PVD Pico sphere, (Oxford Vacuum Science), Velká Británie

Mikromanipulátor MX7630, (Siskiyou), U.S.A.

Spin-coater KW-4A 220 Volts, (SPI Supplies), U.S.A.

Optický mikroskop Olympus BX 51M (Olympus), Japonsko

Picopumpa, PV820 Pneumatic PicoPump, (WPI), U.S.A.

Plasma, (Diener Electronic), Německo

Potenciostat  $\mu$ AUTOLAB Type III (Metrohm Autolab), Nizozemí

Ramanův spektroskop LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon), Japonsko

– 514 nm, 488 nm, Ar-Kr laser, Coherent Innova 70C Spectrum, USA

### **3.5.3. Seznam použitého softwaru**

Igor Pro 6, (WaveMetrics), U.S.A.

NanoScope Analysis 1.40, (Bruker), U.S.A.

PeakFit v.4.12, (Sigmaplot), U.S.A.

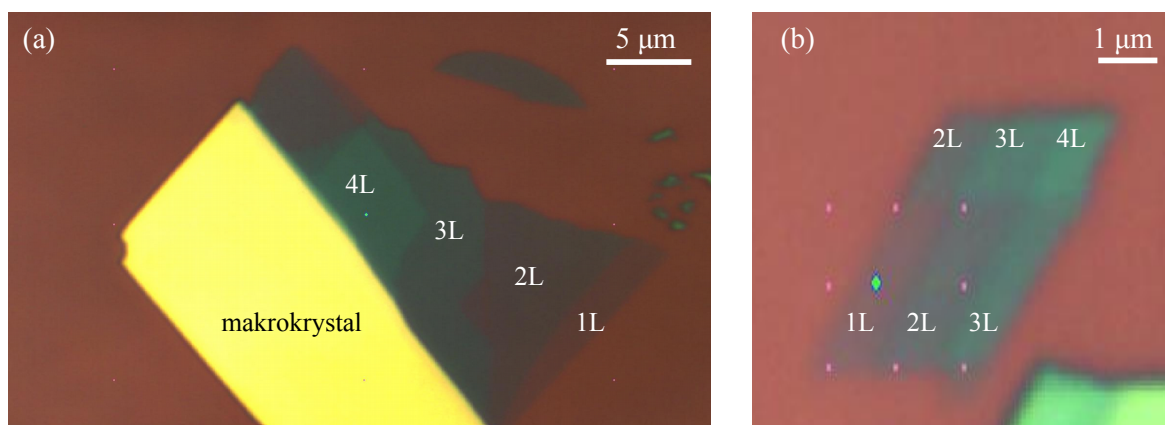
MatLab R2013b, (MathWorks), U.S.A.

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Charakteristika připravených vrstev MoS<sub>2</sub>

Vrstvy MoS<sub>2</sub> připravené mechanickou exfoliací (ať už na PMMA nebo přímo na Si/SiO<sub>2</sub> substrát) byly nejprve detekovány pod optickým mikroskopem. Na obr. 8 jsou snímky z optického mikroskopu s objektivem se stonásobným zvětšením.

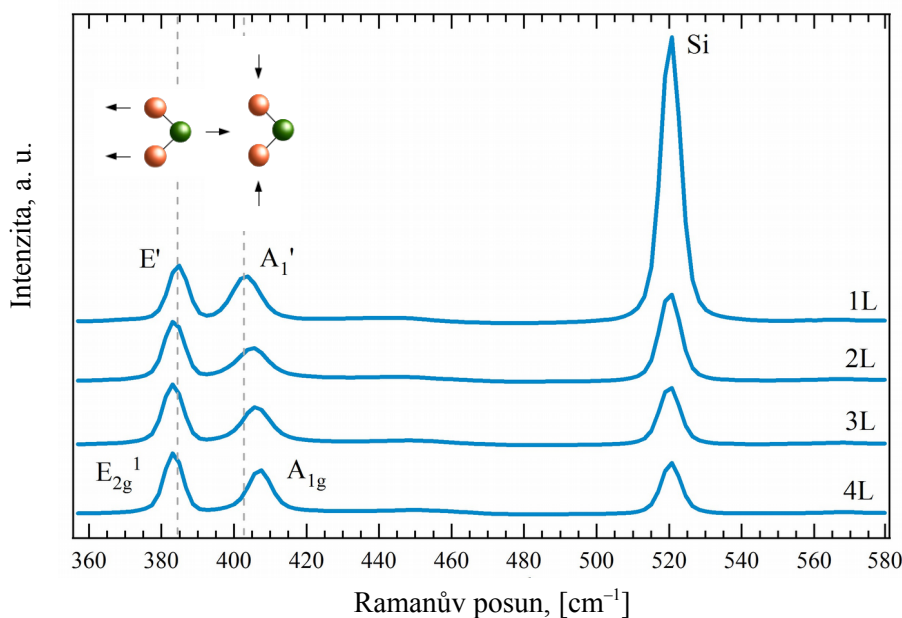
Na optických snímcích je patrné, že se s měnícím počtem vrstev MoS<sub>2</sub> barva vložky mění. Tmavé odstíny zelené odpovídají jedné až čtyřem vrstvám MoS<sub>2</sub>, žlutá část vložky odpovídá makrokristalu. Monovrstvy MoS<sub>2</sub> se často nacházejí v těsném sousedství s vícevrstvami, popř. makrokristalem. V některých případech může být monovrstva i izolovaná. Takové monovrstvy je obtížné nalézt, navíc roste nebezpečí jejich ztráty při aplikaci vrstvy grafenu.



**Obr. 8:** Snímky vrstev MoS<sub>2</sub> na křemíkovém substrátu s 300nm vrstvou SiO<sub>2</sub> (hnědá) získané pomocí optického mikroskopu. Různé odstíny zelené odpovídají různému počtu vrstev, resp. monovrstvě (1L), dvojevrstvě (2L), trojevrstvě (3L) a čtyřvrstvě (4L). Žlutá barva odpovídá makrokristalu.

Počet vrstev MoS<sub>2</sub> byl určen pomocí Ramanovy spektroskopie. Na obr. 9 je reprezentativní spektrum jedné až čtyř vrstev MoS<sub>2</sub>. Počet vrstev MoS<sub>2</sub> byl určen ze vzdálenosti maxim pásů

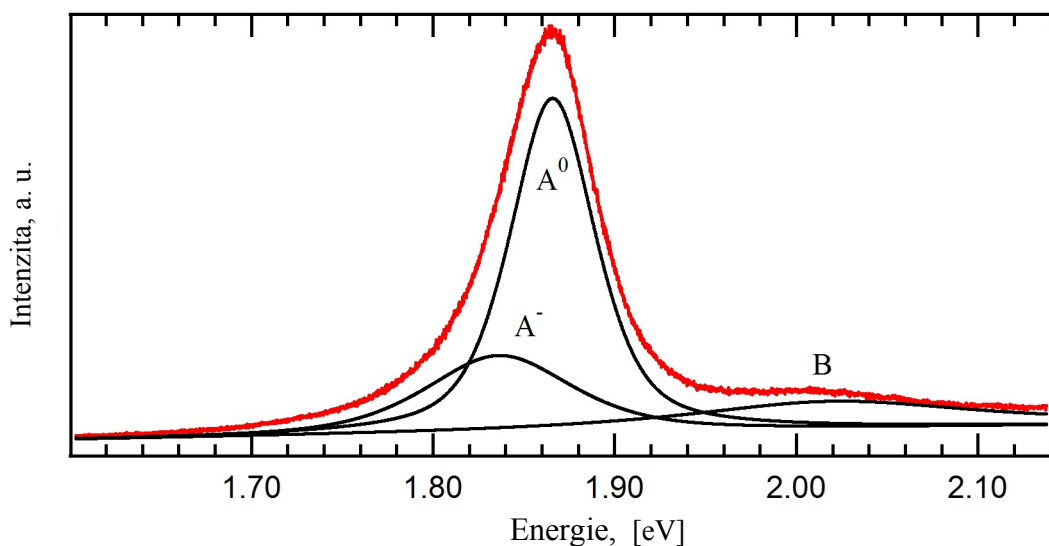
$E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ). S klesajícím počtem vrstev  $\text{MoS}_2$  dochází k modrému posunu pásu  $E_{2g}^1$  a k červenému posunu pásu  $A_{1g}$ . V makrokristalu jsou maxima pásů od sebe vzdálené  $25 \text{ cm}^{-1}$ , v monovrstvě se rozdíl vlnočtů pásů  $E'$  a  $A_1'$  pohyboval mezi  $18 \text{ cm}^{-1}$  a  $19 \text{ cm}^{-1}$ . Rozptyl vzdáleností maxim pásů v jednotlivých vzorcích může být způsoben různým mechanickým napětím ve vrstvách nebo rozdílným počátečním dopováním vrstev  $\text{MoS}_2$ . Mechanické napětí má za následek mírný posun pásu  $E'$ . Dopování se projevuje zejména ve změně frekvence pásu  $A_1'$ . Ve spektru monovrstvy  $\text{MoS}_2$  je vlnočt maxima pásu  $E'$   $385 \text{ cm}^{-1}$  a vlnočt maxima pásu  $A_1'$  je při  $403 \text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 9:** Ramanovo spektrum jedné (1L) až čtyř (4L) vrstev  $\text{MoS}_2$  na substrátu  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  se znázorněnými vibracemi pro pás  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ). Pro přehlednost byla jednotlivá spektra posunuta ve směru osy y.

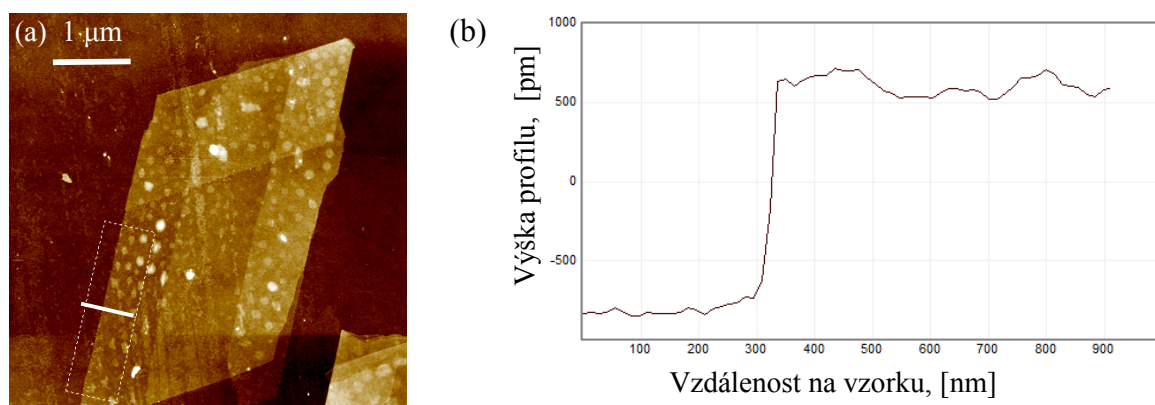
V závislosti na počtu vrstev  $\text{MoS}_2$  se také mění poměr intenzity pásů  $\text{MoS}_2$  a pásu  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  substrátu  $F_{1g}$ . S narůstajícím počtem vrstev  $\text{MoS}_2$  na  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  substrátu postupně klesá relativní intenzita pásu  $F_{1g}$  křemíku. Tento pokles je nejlépe identifikovatelný při přechodu z monovrstvy na dvojvrstvu. Ve spektru makrokristalu je intenzita pásu  $F_{1g}$  křemíku nulová.

Na obr. 10 je zobrazeno fotoluminiscenční spektrum monovrstvy  $\text{MoS}_2$ . Fotoluminiscenční spektrum se skládá ze tří příspěvků: pásu trionového přechodu  $A^-$  a dvou excitonových pásů  $A^0$  a  $B$ . Ve spektru více vrstev  $\text{MoS}_2$  se může objevit i pás nepřímých přechodů I.



**Obr. 10:** Fotoluminiscenční spektrum monovrstvy MoS<sub>2</sub> s přechody A<sup>-</sup>, A<sup>0</sup> a B.

Počet vrstev MoS<sub>2</sub> byl dále ověřen pomocí AFM. Příklad vyhodnocení je na obr. 11. Monovrstva MoS<sub>2</sub> má tloušťku 0,7 nm a počet vrstev je možné určit z násobku této hodnoty. Uvedené hodnoty nemusí vždy přesně odpovídat násobku teoretické hodnoty 0,7 nm. Příčinou tohoto jevu může být různá interakce vrstvy se substrátem. Nedostatečná interakce vrstvy se substrátem může způsobovat posun k vyšším hodnotám. Přesnost dále ovlivňuje i způsob vyhodnocení. Uvedený profil byl získán integrací po oskenování větší plochy vzorku. Jsou-li na vrstvě nebo pod vrstvou cizí částice, jsou do výpočtu profilu zahrnuty i tyto nerovnosti a hodnota průměrného výškového profilu vzroste. Vyhodnocování profilu získaného z větší plochy se snáze provádí, neboť takový profil je hladší.



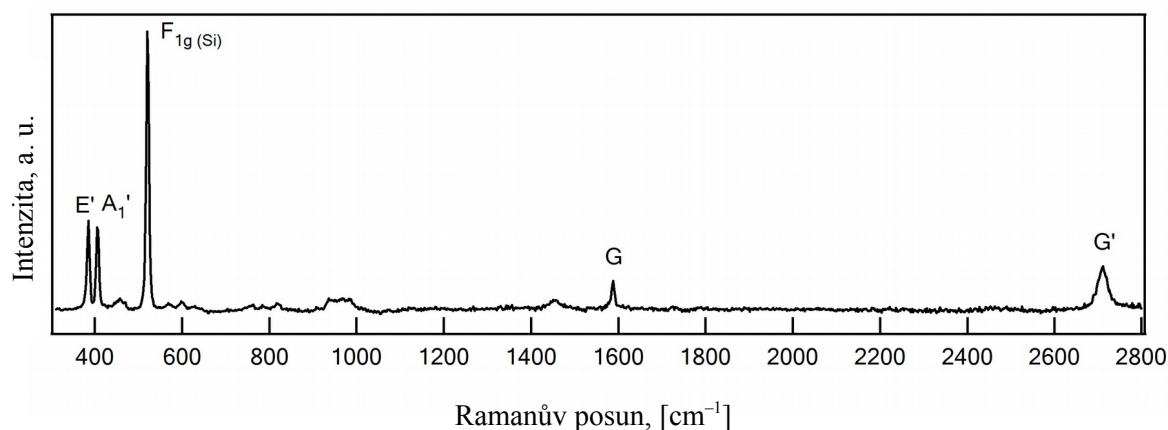
**Obr. 11:** (a) Příklad snímku z AFM a (b) výškového profil (podél bílé čáry na AFM snímku) získaný integrováním oblasti vyznačené bílou tečkovanou čarou.

## 4.2. Výsledky spektroelektrochemických měření na sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen

Spektroelektrochemické měření bylo provedeno na sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen, kde byla monovrstva MoS<sub>2</sub> překryta vrstvou grafenu a na takovémto vzorku sestavena spektroelektrochemická cela. Vodivý grafen tak přiváděl napětí na monovrstvu MoS<sub>2</sub> a byl zároveň v přímém kontaktu s elektrolytem.

### 4.2.1 Interpretace Ramanových spekter

Na obr. 12 je reprezentativní Ramanovo spektrum sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen bez vloženého napětí. V závislosti na vloženém elektrodovém napětí dochází ke změnám v intenzitách, pološířkách a vlnočtech maxim pásů MoS<sub>2</sub> *E'*, *A*<sub>1</sub>' a pásů grafenu *G* a *G'*.

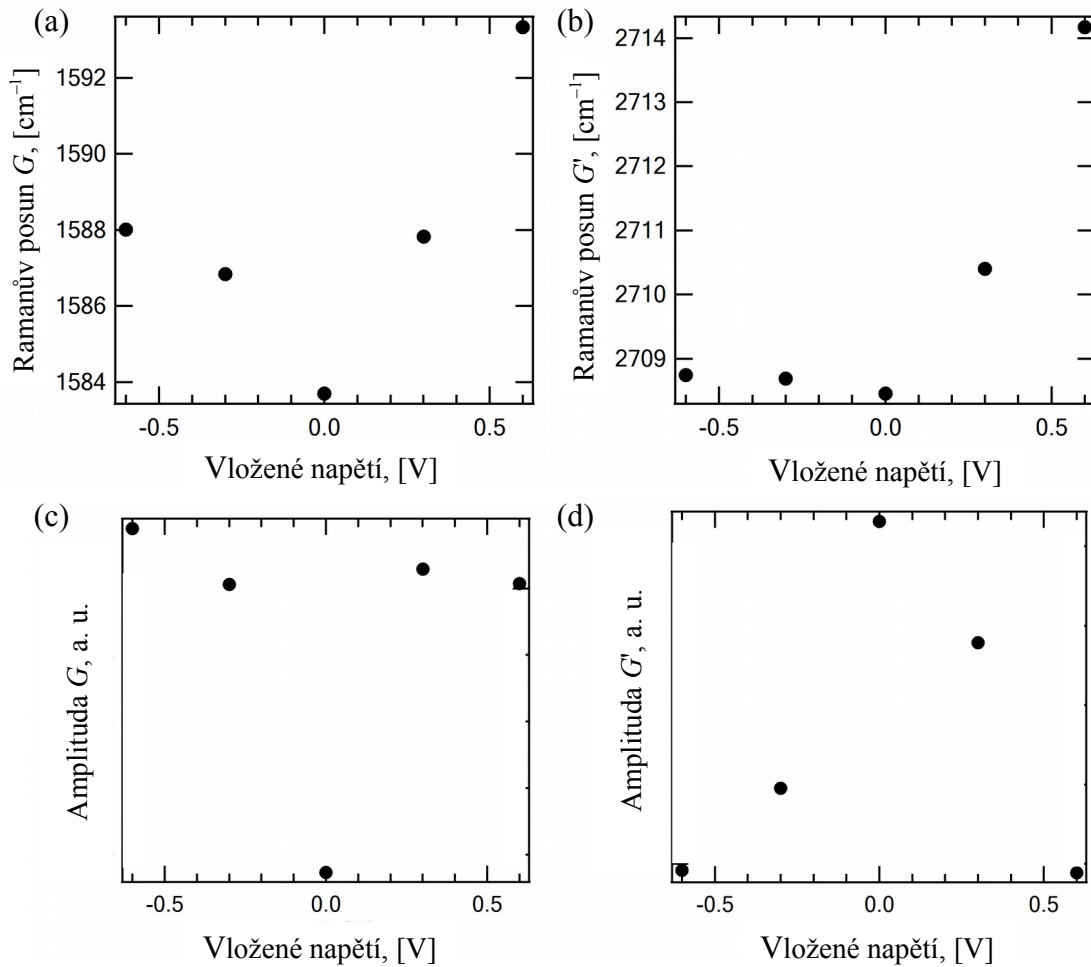


**Obr. 12:** Reprezentativní spektrum sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen.

Ramanova spektra sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen byla proložena pěti pseudo-Voitovými funkcemi. Byly proloženy dva pásy MoS<sub>2</sub> *E'*, *A*<sub>1</sub>', pás *F*<sub>1g</sub> křemíku a dva pásy grafenu *G* a *G'*. Vlnočty maxima pásu *F*<sub>1g</sub> křemíku sloužil jako vnitřní standard, neboť je na vloženém napětí nezávislý. Spektroelektrochemický experiment trvá poměrně dlouho a během měření může docházet k nepatrným změnám v kalibraci spektrometru a k posunu

maxim jednotlivých pásů. Získaná spektra byla proto posléze korigována tak, aby vlnočety maxima pásu  $F_{1g}$  křemíku odpovídala literaturou udávané hodnotě  $521 \text{ cm}^{-1}$  [24].

Grafen měl na vzorcích kromě funkce vodiče umožňující elektrochemické dopování monovrstvy  $\text{MoS}_2$  i funkci vnitřního standardu. Z literatury (např. [39], [40]) jsou známy změny v intenzitách a vlnočtech maxim pásů  $G$  a  $G'$  grafenu v závislosti na dopování. Na obr. 13 (a)-(d) jsou do grafů vyneseny získané experimentální hodnoty pro posuny pásů  $G$  a  $G'$  a jejich amplitudy.



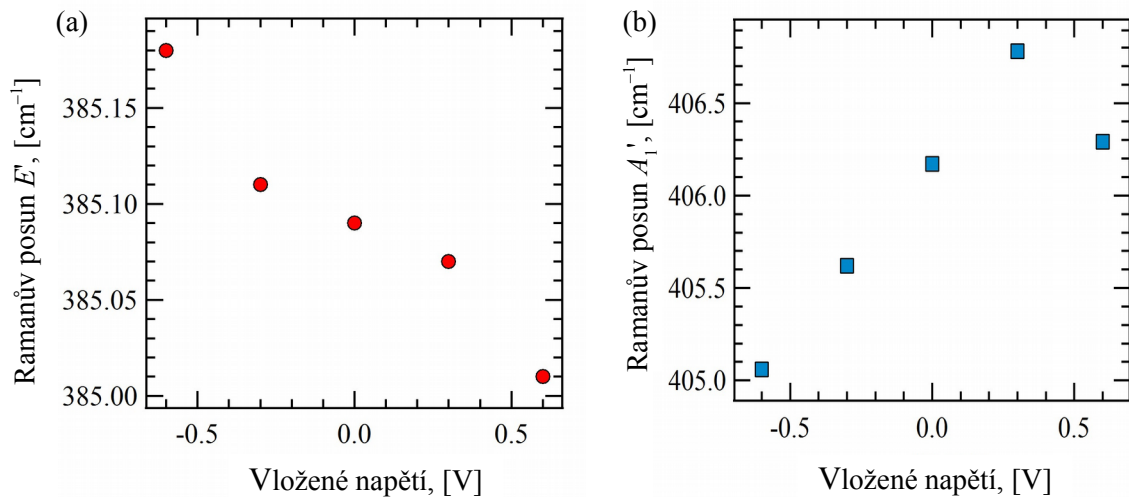
**Obr. 13:** Závislosti vlnočtů maxim pásů (a)  $G$  a (b)  $G'$  a amplitud pásů (c)  $G$  a (d)  $G'$  na vloženém napětí.

Vlnočty maxim pásu  $G$  se pohybují v rozmezí  $1583 \text{ cm}^{-1}$  až  $1594 \text{ cm}^{-1}$ , a vlnočty maxim pásu  $G'$  se pohybují v rozmezí  $2708 \text{ cm}^{-1}$  až  $2715 \text{ cm}^{-1}$ . Vlnočety maxima i intenzita pásu  $G$  se s rostoucí mírou dopování zvyšuje při dopování elektrony o  $4 \text{ cm}^{-1}$  a o  $8 \text{ cm}^{-1}$  při dopování děrami. Vlnočety maxima pásu  $G'$  při elektronovém dopování nevykazuje

tak výraznou změnu jako vlnčet maxima pásu  $G$ . Při zvyšování koncentrace děr dochází k posunu vlnčtu maxima pásu  $G'$  až o  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Amplitudy Ramanových pásů grafenu jsou v porovnání s amplitudami Ramanových pásů  $\text{MoS}_2$  nízké. Malá intenzita pásů grafenu je částečně způsobena nízkým výkonem excitačního laseru. Nízký výkon laseru byl použit proto, aby se zabránilo přílišnému zahřívání vzorku, sníží se tak pravděpodobnost poškození vzorku. Intenzitu spektra dále snižuje částečné překrytí spektra pozadím elektrolytu. Amplituda pásu  $G$  s rostoucí mírou dopování roste na rozdíl od amplitudy pásu  $G'$ , která s rostoucí mírou dopování klesá. Tyto závislosti jsou ve shodě s dříve publikovanými výsledky [39].

Změna dopování sandwichové heterostrukтуры  $\text{MoS}_2/\text{grafen}$  se projeví i ve změnách vlnčtů maxim pásů  $E'$  a  $A_1'$   $\text{MoS}_2$  vynesných do grafů na obr. 14 (a) a (b). Pás  $E'$  je díky slabé elektron-fononové interakci k elektrickému dopování jen velmi málo citlivý. Vlnčet jeho maxima klesá s klesající Fermiho mezí (tzn. při odčerpávání elektronů). Mezi  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,6 \text{ V}$  jeho vlnčet však klesne jen o  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ .



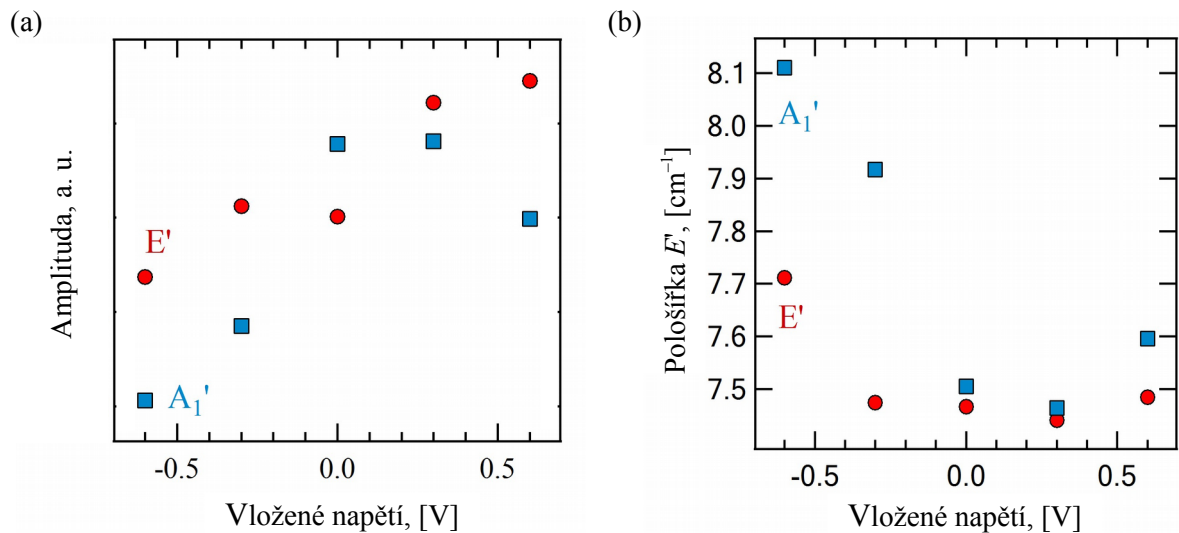
**Obr. 14:** Posun pásů (a)  $E'$  a (b)  $A_1'$  v závislosti na vloženém napětí.

Oproti tomu pás  $A_1'$  je k elektrickému dopování citlivější, což je způsobeno silnější elektron-fononovou interakcí v případě tohoto módu [29]. Se změnou napětí od  $-0.6 \text{ V}$  do  $0.3 \text{ V}$  dochází k monotónnímu posunu vlnčtu pásu  $A_1'$  k vyšším hodnotám a to o cca  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  při změně potenciálu o  $0,3 \text{ V}$ . Mezi potenciálem  $+0,3 \text{ V}$  a  $+0,6 \text{ V}$  byl pozorován nepatrný posunu k nižším vlnčtům. Experimentální výsledky lze vysvětlit

postupným zaplňováním antivazebných orbitalů elektrony a tím oslabení vazeb, což vede ke snížení frekvence vibrace.

Amplitudy (maxima při centru pásu) pásů byly vyneseny do grafu na obr. 15 a). Intenzita pásu  $E'$  roste s rostoucím vloženým napětím. Jedinou odchylkou je hodnota intenzity měřená při 0,0 V. Chování intenzity pásu  $A_1'$  je odlišné, nejvyšší intenzitu má pás při 0,0 V a dále jeho intenzita při vkládání kladných i záporných potenciálů klesá. Pokles intenzity je strmější v případě vkládání záporných potenciálů, což je způsobeno dedopováním vlivem substrátu.

Pološířky vykazují stejný trend pro oba pásy  $\text{MoS}_2$ . Při vkládání záporného napětí záporném dochází k nárůstu pološířek obou pásů. Tento trend je zvláště patrný pro pás  $A_1'$ , kdy z původní hodnoty  $7,5 \text{ cm}^{-1}$  při 0 V pološířka vzrostla max. o  $0,6 \text{ cm}^{-1}$  při  $-0,6 \text{ V}$ . Při vložení kladného napětí na vzorek se pološířka pásu  $A_1'$  nemění. Pro pás  $E'$  došlo k nárůstu. Při vkládání kladných potenciálů se pološířka pásu  $E'$  se s měnícím se vkládaným napětím neměnila. Změna pološířky souvisí s elektron-fononovou interakcí, která roste s rostoucím dopováním elektrony. Díky obecně silnější elektron-fononové interakci v případě  $A_1'$  módu je pro tento mod rozšíření pásu výraznější.

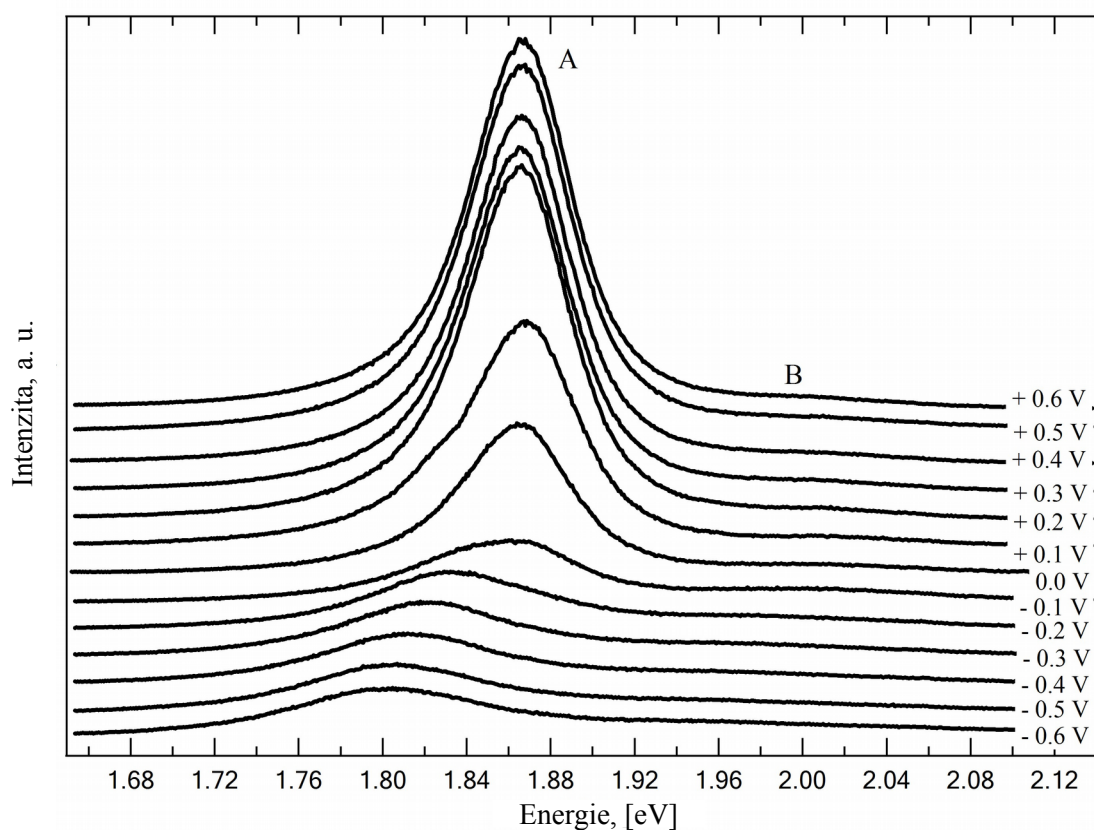


**Obr. 15:** Závislost (a) amplitudy (maxima při centru pásu) a (b) pološířek pásů  $A_1'$  a  $E'$  na vloženém elektrodovém potenciálu.

#### 4.2.2. Interpretace fotoluminiscenčních spekter

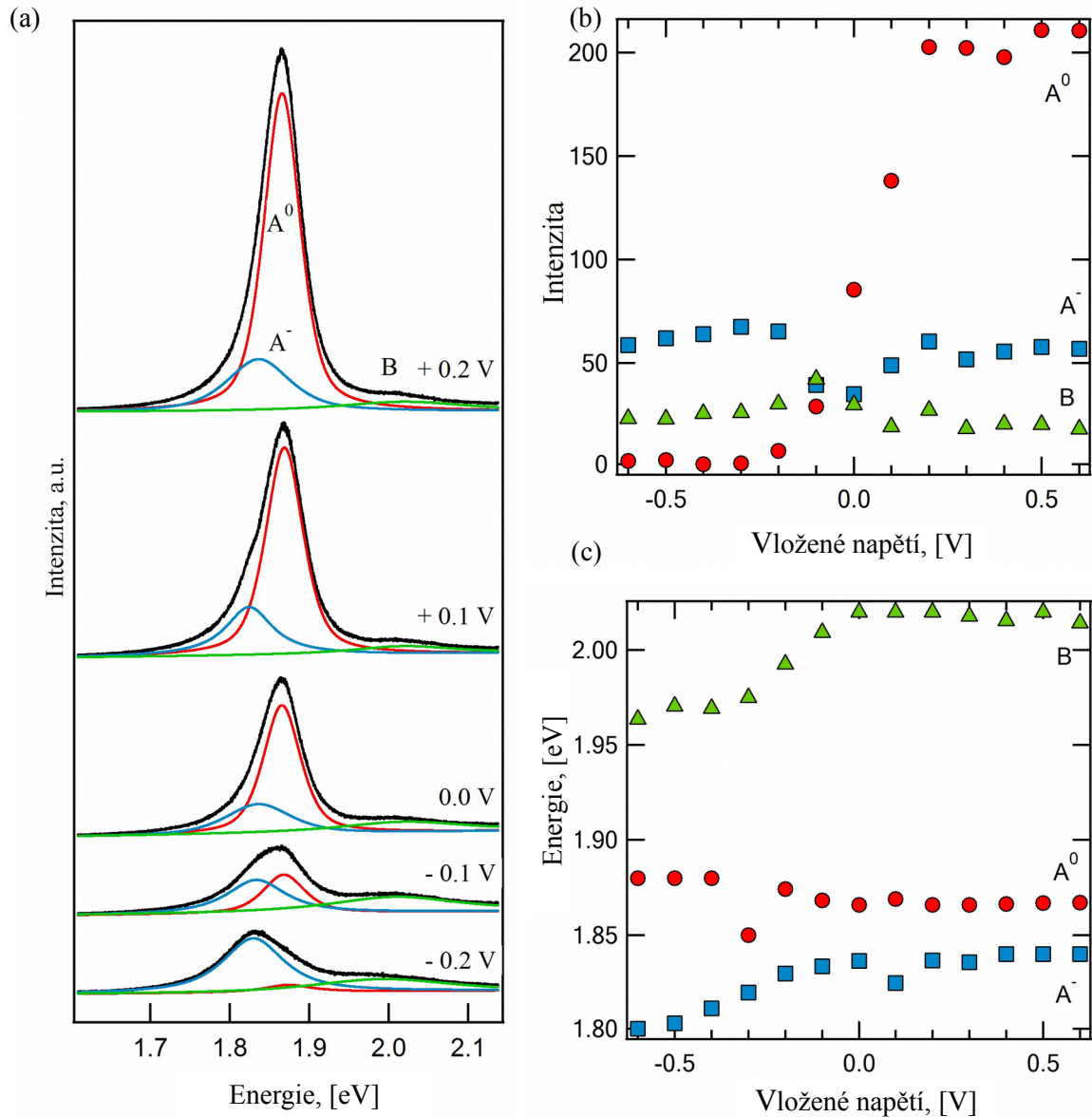
Ve fotoluminiscenčním spektru MoS<sub>2</sub> se vyskytují široké pásy A a B, které náleží dvěma přímým přechodům v bodě K. Pás A lze navíc rozdělit na příspěvek trionu A<sup>-</sup> a neutrálního excitonu A<sup>0</sup>. Do spekter tedy přispívají tři vzájemně se překrývající pásy MoS<sub>2</sub> – trionový pás A<sup>-</sup> a excitonové pásy A<sup>0</sup> a B.

Vývoj fotoluminiscenčních spekter MoS<sub>2</sub> v závislosti na vloženém napětí s krokem 0,1 V je zobrazen na obr. 16. Experimentální uspořádání bylo shodné jako v případě měření Ramanových spekter. Maximum pásu A se v záporném potenciálu posouvá k vyšším vlnovým délkám (a tedy nižším energiím) a jeho amplituda mírně klesá. Při vkládání kladných potenciálů se energie maxima pásu A nemění, v rozmezí mezi potenciály 0,0 V a +0,2 V pak dochází k výraznému nárůstu amplitudy. Při potenciálech nad 0,2 V se již intenzita dále nemění. Ve spektrech je také patrné raménko přímého excitonového přechodu B. Pás nepřímých přechodů I není ve spektru patrný, což je vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o monovrstvu, pochopitelné.



**Obr. 16:** Změny ve fotoluminiscenčním spektru v závislosti na vloženém potenciálu. A a B jsou hlavní fotoluminiscenční pásy.

Pro podrobnější analýzu závislosti fotoluminiscenčních spekter na vloženém potenciálu byla spektra proložena třemi pseudo-Voightovými funkcemi pro dva pásy excitonových přechodů  $A^0$  a B a pás trionu  $A^-$ . Obr. 17 a) zobrazuje příklady proložení fotoluminiscenčních spekter monovrstvy  $\text{MoS}_2$  měřených při napětí  $-0,2$  V až  $+0,2$  V. Ve spektru měřeném při  $0,0$  V je nejintenzivnější pás odpovídající přechodu excitonu:  $A^0$  naopak při potenciálu  $-0.2$  V dominuje pás odpovídající přechodu trionu  $A^-$ .



**Obr. 17:** (a) Fotoluminiscenční spektra monovrstvy  $\text{MoS}_2$  měřená při napětí  $-0,2$  V až  $+0,2$  V.. Modrá linka odpovídá trionovému příspěvku  $A^-$ , červená excitonovému příspěvku  $A^0$  a zelená příspěvku excitonu B. Jednotlivá spektra byla pro usnadnění čtení posunuta na ose y. Závislost (b) intenzity a (c) energie přechodů na vloženém napětí.

Do grafu na obr. 17 (b) jsou vyneseny intenzity pásů přechodů  $A^-$ ,  $A^0$  a B získané iterační analýzou spekter měřených při napětích od  $-0,6$  V do  $+0,6$  V pseudo-Voigtovými funkcemi. V rozmezí potenciálů  $-0,6$  V až  $-0,2$  V je intenzita excitonového pásu  $A^0$  nízká a téměř se nemění. V rozmezí  $-0,2$  V až  $+0,2$  V dochází k prudkému nárůstu intenzity excitonového pásu  $A^0$ . Při hodnotách potenciálu vyšších než  $+0,2$  V dále intenzita tohoto pásu neroste. Intenzita trionového pásu  $A^-$  zůstává v rozmezí potenciálů  $-0,6$  V až  $-0,2$  V a v rozmezí  $+0,2$  V až  $+0,6$  V téměř konstantní. V rozmezí  $-0,2$  V až  $0,0$  V intenzita tohoto pásu klesá a v rozmezí  $0,0$  V až  $+0,2$  V opět roste. Lze konstatovat, že chování trionového pásu  $A^-$  je v obou směrech potenciálu zrcadlové vůči  $0,0$  V. Intenzita pásu B je nízká a v závislosti na vloženém napětí se nemění. Četnost excitonového přechodu B je tedy nejméně – pokud vůbec – závislá na elektrickém dopování.

Vzorky  $\text{MoS}_2$  na substrátu jsou přirozeně dopovány elektrony. Toto dopování pochází buď od samotného substrátu nebo od defektů v  $\text{MoS}_2$ . V případě kladných potenciálů jsou tyto elektrony odčerpávány, což se projevuje nárůstem intenzity pásu  $A^0$ . Při napětí  $0,2$  V již pravděpodobně došlo k odčerpání veškerých elektronů a intenzita pásu se proto již nemění. Při dopování vzorku elektrony se tak zvyšuje pravděpodobnost vzniku trionu  $A^-$ . Z toho důvodu pak dochází i ke zvýšení pravděpodobnosti trionového přechodu na úkor excitonového přechodu. Důsledkem tohoto efektu pak klesá intenzita pásu  $A^0$  a roste intenzita pásu  $A^-$  [18].

Obr. 17 (c) znázorňuje změny energií jednotlivých přechodů. V závislosti na vloženém napětí se mění i energie jednotlivých přechodů ve spektru. Tento trend je zvláště patrný v záporné oblasti potenciálů, kde se energie trionového přechodu  $A^-$  při  $0,6$  V snižuje o  $0,04$  eV oproti hodnotě při  $0,0$  V. Při vloženém kladném napětí zůstává energie přechodu nezměněna. Energie excitonu B v rozmezí  $-0,6$  V až  $0,0$  V klesá z hodnoty  $2,02$  eV při  $0,0$  V na  $1,96$  eV při  $-0,6$  V. V kladné oblasti potenciálu se jeho energie téměř nemění.

Energie pásu  $A^0$  při kladném napětí nemění. V oblasti záporného napětí dochází k mírnému nárůstu energie  $0,01$  eV. Tento efekt byl pozorován i při elektrostatickém dopování [18].

### 4.3. Výsledky spektroelektrochemických měření v mikrokapce

V předchozí části zabývající se spektroelektrochemickým měřením na dvojvrstvě MoS<sub>2</sub>/grafen byly shrnuty poznatky pro chování Ramanových a fotoluminiscenčních spekter při vložení napětí na vrstvu MoS<sub>2</sub>/grafen. Tyto poznatky jsou dále využity v této části věnované spektroelektrochemickým měřením na různém počtu vrstev MoS<sub>2</sub>.

Uspořádání tohoto experimentu se může zdát na první pohled podobné měření prováděnému na sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen. Je si třeba však uvědomit, že v tomto případě dochází k přenosu náboje jiným způsobem. V experimentu prováděném na sandwichové heterostruktuře MoS<sub>2</sub>/grafen není monovrstva MoS<sub>2</sub> součástí elektrického obvodu, je však v kontaktu s grafenem (vodičem), který elektrické napětí na vrstvu přivádí. Excitony na rozhraní MoS<sub>2</sub> a grafenu proto mohou ihned rekombinovat. Navíc vrstva MoS<sub>2</sub> není v přímém kontaktu s elektrolytem a neovlivňují ji změny odehrávající se v elektrické dvojvrstvě.

V případě měření v mikrokapce je však situace jiná. MoS<sub>2</sub> je přímo kontaktován a je součástí elektrického obvodu. Sledovaná vrstva MoS<sub>2</sub> je v přímém kontaktu s elektrolytem, a proto může být ovlivňována elektrochemickými ději, které během měření probíhají v elektrické dvojvrstvě. Oblast vrstvy pod kapkou a okolí, které není kapkou kryto, se také mohou vzájemně ovlivňovat. Elektronová struktura se mění na rozhraní malého počtu vrstev a makrokristalu. Konečně makrokristal je kontaktován vodivou stříbrnou pastou. V místě kontaktu tak vzniká Schottkyho bariéra. Nosiče náboje tedy procházejí přes čtyři různá rozhraní. Poslední přechod však není třeba uvažovat, protože excitony v MoS<sub>2</sub> rekombinují do vzdálenosti cca 3 μm [51].

### 4.3.1. Interpretace Ramanových spekter

Spektra měřená při různém elektrodovém napětí byla proložena třemi pseudo-Voightovými funkcemi pro pásy  $\text{MoS}_2$   $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ), a pás  $F_{1g}$  křemíku. Pozornost je věnována změnám ve vlnočtech těchto pásů, poměru jejich intenzit a změnám v pološířkách v závislosti na vloženém elektrickém napětí.

Vlnočet maxima pásu  $F_{1g}$  křemíku se s vloženým napětím nemění, a proto sloužil jako vnitřní standard, ke kterému byly vztaženy vlnočty pásů  $\text{MoS}_2$   $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ). Naměřená spektra byla posléze korigována tak, aby vlnočet maxima pásu  $F_{1g}$  křemíku odpovídal literaturou udávané hodnotě  $521 \text{ cm}^{-1}$  [24].

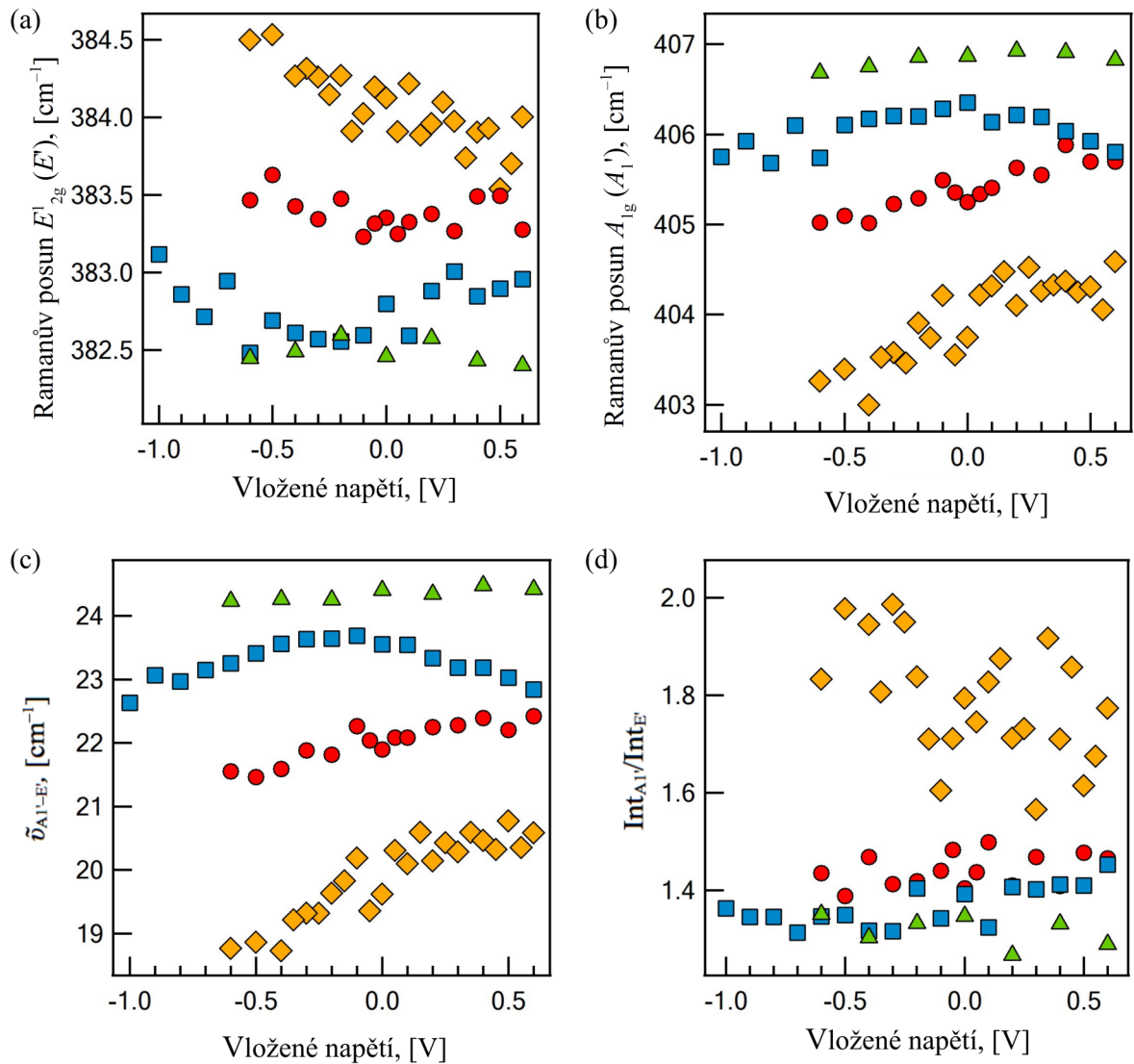
Na obr. 18 (a) jsou do grafu vyneseny závislosti vlnočtů pásu  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a na obr. 18 (b) pásu  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) v závislosti na vloženém elektrodovém potenciálu. Obecně lze říci, že změny ve vlnočtech pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) jsou menší s rostoucím počtem vrstev. Jinými slovy, spektra většího počtu vrstev jsou méně citlivá ke změnám v pozici Fermiho meze vlivem elektrochemického dopování.

Hodnoty vlnočtu pásu  $E'$  v monovrstvě, viz obr. 18 (a), se s klesající Fermiho mezí snižují z hodnoty  $384,5 \text{ cm}^{-1}$  o cca  $1 \text{ cm}^{-1}$  v kladném elektrodovém potenciálu. Nepatrná závislost frekvence tohoto módu pro monovrstvu je v souladu s výsledky měření struktury  $\text{MoS}_2$ -grafen. Vliv dopování na vícevrstevný  $\text{MoS}_2$  je menší, takže změny posunu  $E$  módu v těchto materiálech jsou téměř nepozorovatelné.

Jak již bylo diskutováno,  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) pás by měl být k dopování citlivější, protože vibrační mód  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) vykazuje výrazně silnější elektron-fononovou interakci než mód  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ), a je tedy citlivější k měnící se poloze Fermiho meze. Vlnočet pásu  $A_1'$  se v monovrstvě s klesající Fermiho mezí posouval k vyšším hodnotám. Celkově došlo o změnu o  $1,6 \text{ cm}^{-1}$ . Nárůst vlnočtu pásu  $A_{1g}$  ve dvojevrstvě byl již pod úrovní rozlišení. Stejně tak tomu bylo i pro vlnočet pásu  $A'$  ve trojevrstvě vlnočet pásu  $A_{1g}$  ve čtyřvrstvě  $\text{MoS}_2$  [29].

Rozdíl vlnočtů pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) byl vynesena do grafu na obr. 18 (c). Tento rozdíl vlnočtů pásů ve spektru se často používá k určení počtu vrstev  $\text{MoS}_2$ , neboť absolutní vlnočty maxim pásů jsou závislé na mnoha faktorech, jako je např. zahřívání vzorku [25] nebo mechanické napětí [10]. Pro monovrstvu se rozdíl vlnočtů pásů  $E'$  a  $A_1'$

pohyboval mezi  $18,7 \text{ cm}^{-1}$  a  $20,8 \text{ cm}^{-1}$ . Větší změny ve vzdálenosti pásů byly pozorovány při vloženém záporném potenciálu. Vzdálenost pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A'$ ) ve dvojrstvě, trojrstvě a čtyřrstvě se s měnící se koncentrací nosičů náboje neměnila.



**Obr. 18:** Závislost vlnočtu pásů (a)  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a (b)  $A_{1g}$  ( $A'$ ) na vloženém napětí. (c) Vzdálenost pásů  $A_{1g}$  ( $A'$ ) a  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ). (d) Poměr intenzit pásů  $A_{1g}$  ( $A'$ ) a  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ). Žlutě jsou značena data pro monovrstvu, červeně pro dvojrstvu, modře pro trojrstvu a zeleně pro čtyřrstvu.

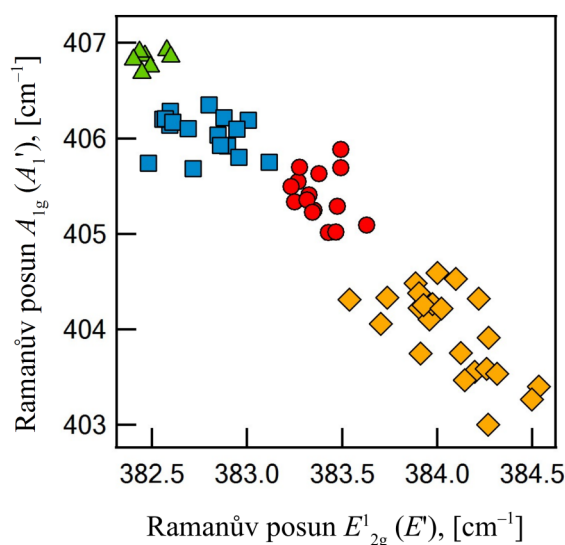
Z těchto výsledků je patrné, že závislost rozdílu vlnočtů pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A'$ ) na dopování je pro monovrstvu relativně malá a v případě vícevrstev MoS<sub>2</sub> žádná. Přestože tedy čerstvě připravené vzorky mohou být dopovány defekty či subtrátem, lze vlnočtů pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A'$ ) použít k určení počtu vrstev MoS<sub>2</sub>.

Na obr. 18 (d) jsou do grafu vyneseny poměry intenzit pásu  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) ku intenzitám pásu  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ). Pro spektra monovrstvy se intenzita pásu  $A_1'$  pohybuje mezi 1,57-2,00 násobkem intenzity pásu  $E'$ , zatímco poměr pásů  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) a  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) ve dvojrvtvě, trojvrstvě a čtyřvrstvě se pohybuje shodně okolo 1,4.

S rostoucím počtem vrstev poměr intenzity pásu  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) ku  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ) klesá a s měnící se polohou Fermiho meze nedochází k výrazným změnám. Intenzita pásu  $A_{1g}$  se ve dvojrvtvě pohybuje v rozmezí 1,38-1,48 násobku intenzity pásu  $E_{2g}^1$ , v trojvrstvě se pohybuje v rozmezí 1,33-1,44 násobku a ve čtyřvrstvě v rozmezí 1,31-1,37 násobku  $E_{2g}^1$ .

Na Ramanova spektra  $\text{MoS}_2$  má kromě dopování vliv i několik dalších faktorů, mimo jiné mechanické napětí. Na dvouosé mechanické napětí je citlivý zejména pás  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ). Z předchozích publikovaných výsledků plyne, že změna vlnočtu pásu  $E'$  o  $1 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá změně mechanického napětí v monovrstvě o 0,15 % [51].

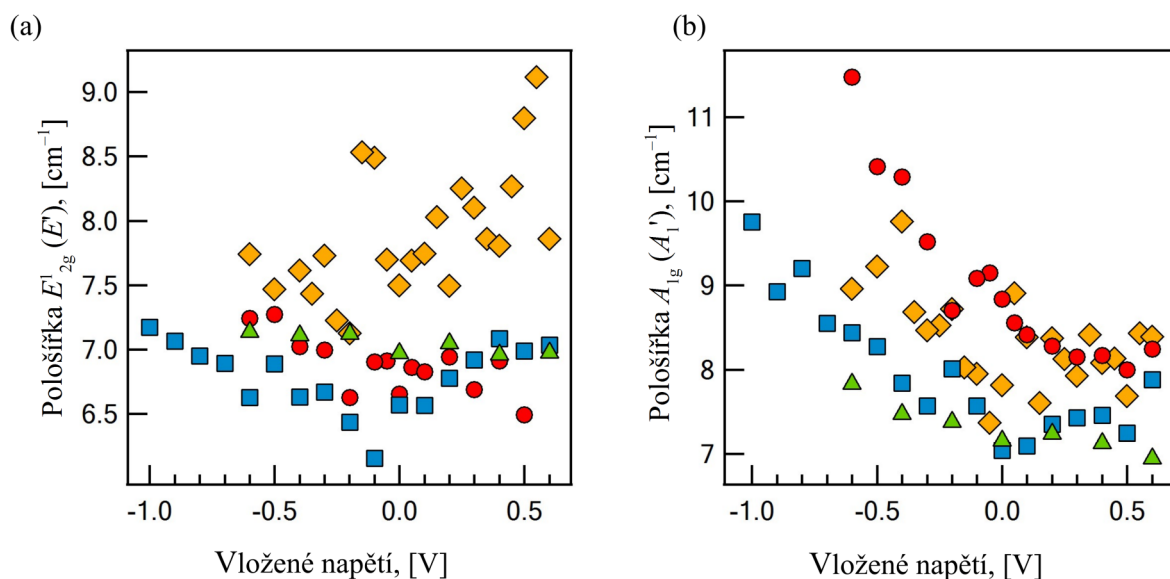
V této práci byl pro určení mechanického napětí ve vzorcích  $\text{MoS}_2$  sestrojen graf závislosti vlnočtu modu  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) a  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ), a to pro data získaná měřením Ramanových spekter mono- až čtyřvrstvy při elektrochemickém dopování v kapce. Tento graf je zobrazen na obr. 19. Cílem bylo ověřit, zda jsou změny v Ramanových spektrech způsobeny změnou Fermiho meze a zda docházelo ke změně mechanického napětí ve vzorku. Z grafu je patrné, že změna vlnočtu pásu  $E'$  o  $1 \text{ cm}^{-1}$  v monovrstvě odpovídá změně mechanického napětí o 0,15 %, neboť došlo o posun tohoto pásu o max  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 19:** Vlnočty maxima pásu  $A_{1g}$  ( $A_1'$ ) v závislosti na vlnočtu maxima pásu  $E_{2g}^1$  ( $E'$ ). Žlutě jsou data pro monovrstvu, červeně pro dvojrvtvu, modře pro trojvrstvu a zeleně pro čtyřvrstvu.

Při elektrochemickém dopování děrami nebo elektrony dochází také ke změně pološířek Ramanových pásů  $E_{2g}^1 (E')$  a  $A_{1g} (A_1')$ . Závislosti jsou zobrazeny na obr. 20 (a) a (b). V monovrstvě dochází k nárůstu pološířky pásu  $E'$  s klesající Fermiho mezí. Ve dvojrvtvě, trojvrstvě a čtyřvrstvě se pološířky pásu  $E_{2g}^1 (E')$  nemění.

Pološířka pásu  $A_{1g} (A_1')$  se v monovrstvě, dvojrvtvě, trojvrstvě i čtyřvrstvě v závislosti na Fermiho mezi mění výrazněji než je tomu u modu  $E_{2g}^1 (E')$ . S klesající polohou Fermiho meze dochází k poklesu pološířky pásu  $A_{1g} (A_1')$  a změna v pološířce pásů se snižuje s rostoucím počtem vrstev  $\text{MoS}_2$ . Ve dvojrvtvě se pološířka pásu  $A_{1g}$  v kladné větvi potenciálu snižuje ze  $8,8 \text{ cm}^{-1}$  na  $8,0 \text{ cm}^{-1}$ , zatímco v záporném potenciálu narůstá z původních  $8,8 \text{ cm}^{-1}$  na  $11,4 \text{ cm}^{-1}$ . Ve trojvrstvě se pološířka pásu  $A_1'$  v kladném potenciálu téměř nemění, zatímco při vložení záporného potenciálu se tento pás rozšiřuje. Pološířka pásu  $A_{1g}$  klesá s klesající polohou Fermiho meze.



**Obr. 20:** Pološířky Ramanových pásů (a)  $E_{2g}^1 (E')$  a (b)  $A_{1g} (A_1')$   $\text{MoS}_2$  v závislosti na vloženém napětí. Žlutě jsou data pro mono-vrstvu, červeně pro dvojrvtvu, modře pro trojvrstvu a zeleně pro čtyřvrstvu.

Závislost pološířky pásů  $E_{2g}^1 (E')$  a  $A_{1g} (A_1')$  monovrstvy  $\text{MoS}_2$  na koncentraci elektronů byla dříve studována pomocí elektrostatického dopování [29]. Poznatky ze spektroeletrochemického měření v kapce diskutované výše jsou v souladu s těmito dříve publikovanými výsledky.

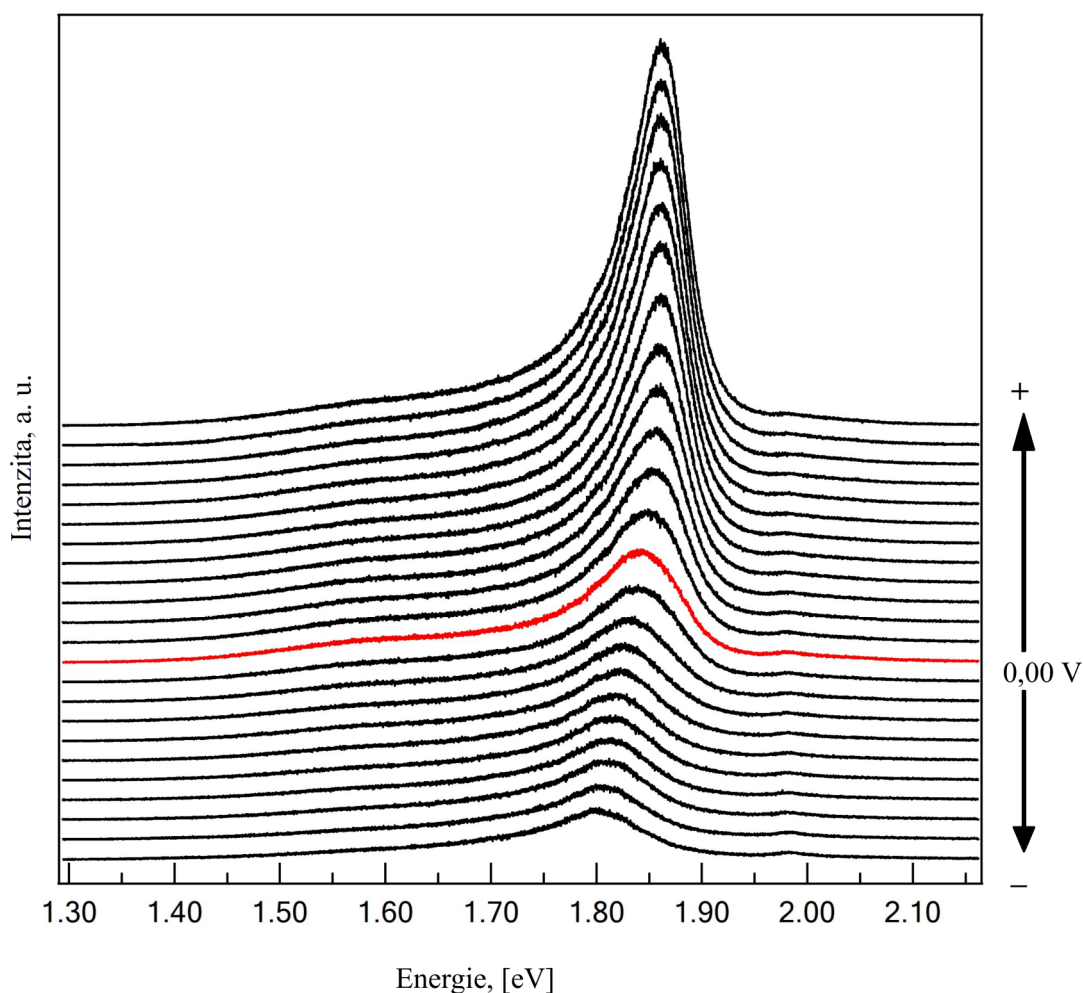
### 4.3.2. Interpretace fotoluminiscenčních spekter

Ve fotoluminiscenčních spektrech vrstev MoS<sub>2</sub> měřených pod mikrokapkou se vyskytují pásy A a B, které náleží dvěma přímým přechodům v bodě K. V případě pásu A navíc uvažujeme příspěvek excitonu A<sup>0</sup> a trionu A<sup>-</sup>. Ve spektrech dvou-, troj- a čtyřvrstev se objevuje také pás I odpovídající nepřímým přechodům. Pás I lze rozdělit na dvě složky. Jedná se o přechody z bodu  $\Gamma$ , z nichž jeden míří do bodu A a druhý do bodu K Brillouinovy zóny. V této práci jsou pro orientaci označovány  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$ . Tyto přechody jsou zvláště patrné ve spektrech trojvrstvy. K celkovému spektru tedy může přispívat až pět vzájemně se překrývajících pásů MoS<sub>2</sub>: trionový pás A<sup>-</sup>, excitonové pásy A<sup>0</sup> a B, a pásy nepřímých přechodů  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$ .

Při tomto měření byl použit jako elektrolyt vodný roztok LiClO<sub>4</sub>. Proto je ve spektrech možné rozlišit ještě málo intenzivní Ramanův pás vody (cca při 1,99 eV).

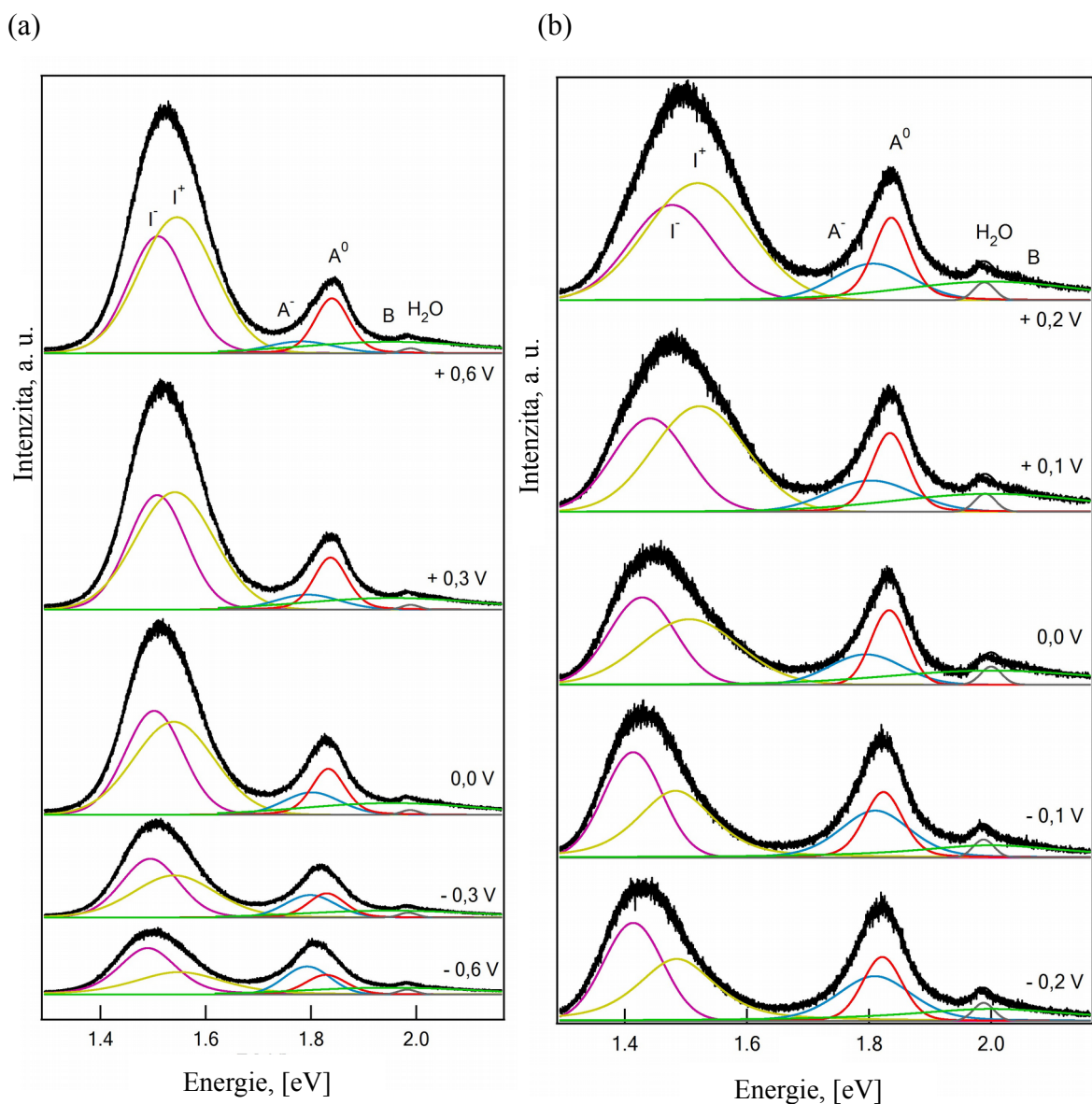
Podrobnější analýza spekter ukázala, že ve spektrech monovrstvy je kromě pásu B a pásu A možné rozlišit široký pás s centrem u cca 1,6 eV. Nejedná se o pás nepřímého přechodu, protože energie nepřímého přechodu je v monovrstvě vyšší než energie přímého přechodu [12], [15]. Energie tohoto pásu je také příliš nízká na to, aby šlo o excitonový přechod A<sup>0</sup> nebo trionový přechod A<sup>-</sup>. Tyto přechody mají pro nedopovaný stav monovrstvy podle dostupné literatury při laboratorní teplotě energie cca 1,82 eV (trion A<sup>-</sup>) a 1,84 eV (exciton A<sup>0</sup>) [46]. Tento pás také nenáleží spektru Si/SiO<sub>2</sub> substrátu, ani vrstvě PMMA. Mohlo by jít o pás vzniklý interakcí vrstvy MoS<sub>2</sub> se zbytky PMMA, neboť se tento pás vyskytoval i ve spektru bez elektrolytu na dalších vzorcích. Původ tohoto pásu se zatím však nepodařilo zcela objasnit a bude předmětem dalšího výzkumu.

Fotoluminiscenční spektra monovrstvy MoS<sub>2</sub> měřená při různých hodnotách elektrodového potenciálu s krokem 0,05 V jsou zobrazena na obr. 21. O spektrech monovrstvy lze bez podrobnější analýzy říci, že se v nich vyskytují zaznamatelné pásy A a málo intenzivní B. Pás A se skládá z příspěvků pásů A<sup>-</sup> a A<sup>0</sup>. Intenzita celkového pásu A v kladném potenciálu roste a nemění svou pozici. Oproti tomu v záporném potenciálu jeho intenzita klesá a jeho vlnově se pohybuje směrem k nižším hodnotám energie.



**Obr. 21:** Fotoluminiscenční spektra monovrstvy MoS<sub>2</sub> měřená při napětích s krokem 0,05 V. Červeně je zvýrazněno spektrum pro nedopovaný stav.

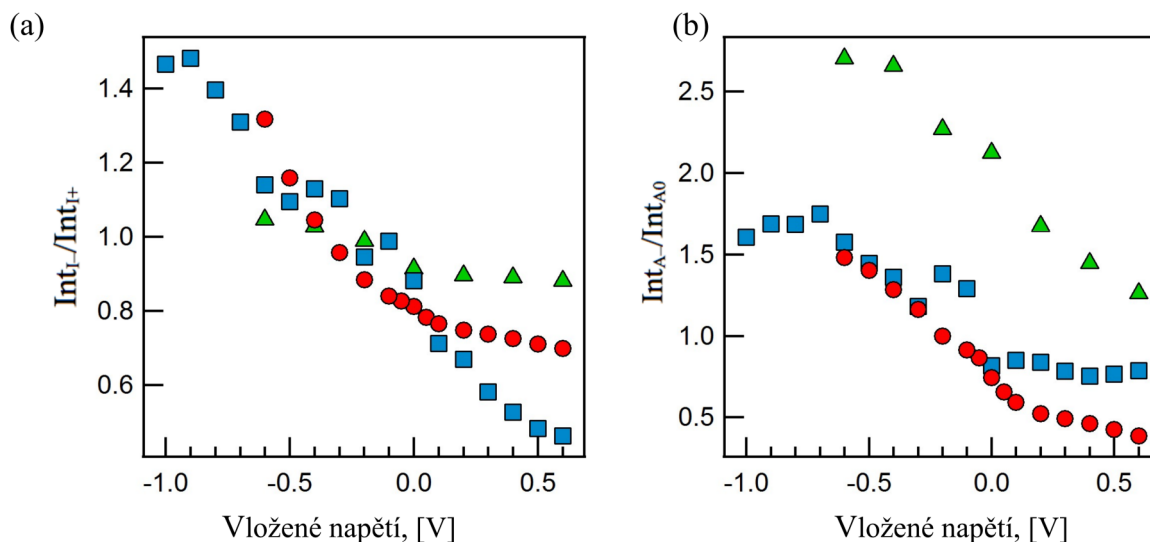
Na obr. 22 jsou vybraná reprezentativní spektra dvojevrstvy a trojevrstvy MoS<sub>2</sub> se znázorněnými pseudo-Voightovými křivkami odpovídajícími pásům  $I^-$ ,  $I^+$ ,  $A^-$ ,  $A^0$ , B a Ramanovu pásu vody. Spektra čtyřvrstvy jsou obdobná. Ve spektrech dvojevrstvy a trojevrstvy jsou dobře patrné pásy nepřímých přechodů I, celkový pás A, Ramanův pás vody a málo intenzivní ramínko přímého excitonového přechodu B. Pás I je nesymetrický, z čehož lze usuzovat, že se tento pás skládá ze dvou nepřímých přechodů  $I^-$  a  $I^+$ . Energie těchto přechodů odpovídají teoreticky vypočteným energiím nepřímých zakázaných pásů mezi body  $\Gamma$  a  $K$  a body  $\Gamma$  a  $A$  viz. [15].



**Obr. 22:** Fotoluminiscenční spektra (a) dvojrstvy a (b) trojrstvy MoS<sub>2</sub> pro vybrané potenciály se znázorněnými pseudo-Voightovými křivkami odpovídajícími pásům  $\Gamma^-$ ,  $\Gamma^+$ ,  $A^-$ ,  $A^0$ , B a Ramanovu pásu vody.

Poměry intenzit pásů nepřímých přechodů  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$  jsou znázorněny na obr. 23 (a). S klesající polohou Fermiho meze dochází k poklesu poměru intenzity  $\Gamma^-/\Gamma^+$ . Při snižování polohy Fermiho meze (tedy v oblasti kladného elektrodového potenciálu) dochází k rychlejšímu vyhasínání pásu  $\Gamma^-$ .

Obr. 23 (b) znázorňuje poměr intenzit pásů trionu  $A^-$  a excitonu  $A^0$ . S klesající polohou Fermiho meze dochází k poklesu poměru intenzit  $A^-/A^0$ .



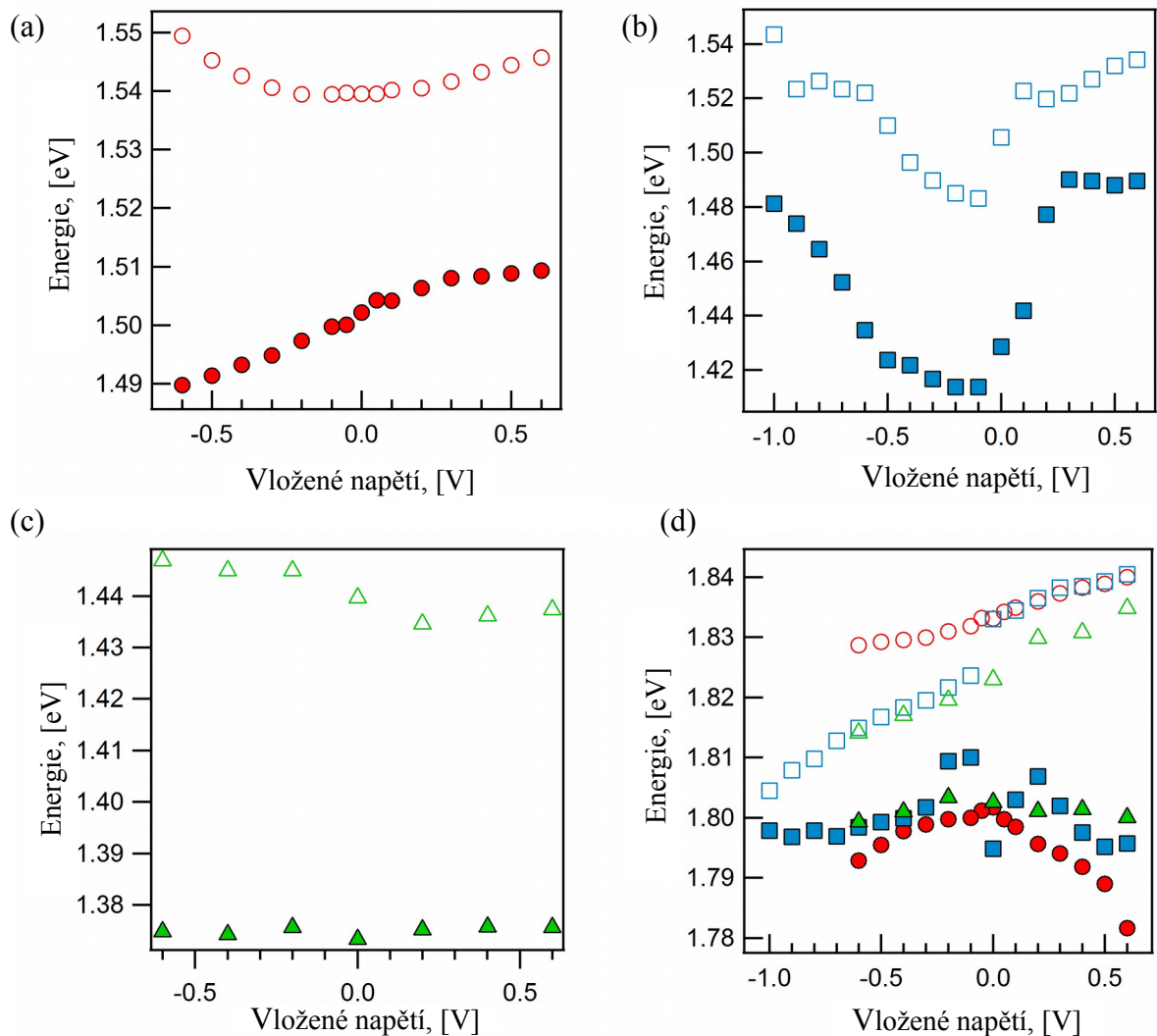
**Obr. 23:** Poměr intenzit (a) pásů nepřímých přechodů  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$  a (b) pásů trionu  $A^-$  a excitonu  $A^0$  ve fotoluminiscenčních spektrech. Červeně jsou data pro dvojvrstvu, modře pro trojvrstvu a zeleně pro čtyřvrstvu.

V závislosti na vloženém elektrodovém potenciálu dochází ke změnám energií nepřímých přechodů  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$  i trionového přechodu  $A^-$  a přímého excitonového přechodu  $A^0$ . Obr. 24 (a)-(c) znázorňují vývoj energií pásů nepřímých přechodů pro dvojvrstvu (a), trojvrstvu (b) a čtyřvrstvu (c)  $\text{MoS}_2$ .

Hodnoty energií přechodu  $\Gamma^-$  ve dvojvrstvě na obr. 24 (a) rostou se snižující se polohou Fermiho meze v rozmezí 1,49 eV až 1,51 eV. Nárůst je výrazný v rozmezí hodnot elektrodového potenciálu od  $-0,6$  V do  $+0,3$  V, v rozmezí  $+0,3$  V až  $+0,6$  V se dále energie tohoto přechodu zvyšuje jen mírně.

Pro pás nepřímého přechodu  $\Gamma^+$  dvojvrstvy na obr. 24 (a) je závislost energie přechodu na vloženém elektrodovém potenciálu odlišná. Při vložených hodnotách elektrodového potenciálu v rozmezí cca od  $-0,2$  do  $+0,2$  V je energie přechodu 1,54 eV. Při napětích v rozmezí  $-0,3$  V až  $-0,6$  V a  $+0,3$  V až  $+0,6$  V dochází k postupnému nárůstu energie přechodu až na hodnotu 1,550 eV pro  $-0,6$  V a 1,545 eV pro  $+0,6$  V.

Energie nepřímých přechodů  $\Gamma^-$  a  $\Gamma^+$  trojvrstvy na obr. 24 (b) oproti tomu vykazovaly podobné chování. Jejich energie klesaly s klesající Fermiho mezí v rozmezí elektrodového potenciálu  $-0,6$  V až  $-0,1$  V. Pro nepřímý přechod  $\Gamma^-$  energie klesá z 1,48 eV na 1,42 eV, pro nepřímý přechod  $\Gamma^+$  energie klesá z 1,54 eV na 1,48 eV.



**Obr. 24:** Závislost energie nepřímých fotoluminiscenčních přechodů  $I^-$  a  $I^+$  ve (a) dvojrůstvě, (b) trojvrůstvě a (c) čtyřvrůstvě  $\text{MoS}_2$  na vloženém elektrodovém potenciálu. (d) Závislost energie přechodu trionu  $A^-$  (plné znaky) a excitonu  $A^0$  (prázdné znaky) vrstev  $\text{MoS}_2$  na vloženém elektrodovém potenciálu. Červeně jsou data pro dvojrůstvu, modře pro trojvrůstvu a zeleně pro čtyřvrůstvu.

Energie pásu nepřímého přechodu  $I^-$  následně roste v rozmezí vloženého elektrodového potenciálu od  $-0,1$  V do  $+0,3$  V z  $1,42$  eV na  $1,49$  eV, v rozmezí elektrodového potenciálu  $+0,3$  V až  $+0,6$  V dále se téměř nemění.

Energie nepřímého pásu  $I^+$  oproti tomu roste výrazně v rozmezí  $-0,1$  V až  $+0,1$  V. Poté dochází k poklesu energie tohoto pásu při vloženém elektrodovém potenciálu  $+0,2$  V a dále k nárůstu energie až do hodnoty vloženého elektrodového potenciálu  $+0,6$  V.

Změny v energiích nepřímých pásů  $I^-$  a  $I^+$  čtyřvrstvy zobrazené na obr. 24 (c) nejsou tak výrazné, jako tomu bylo v případě dvoj- a trojvrstvy, což lze očekávat vzhledem k faktu, že čtyřvrstva je silnější, víc se blíží makrokystalu a mezi čtyřmi vrstvami může docházet k rozsáhlejší redistribuci náboje.

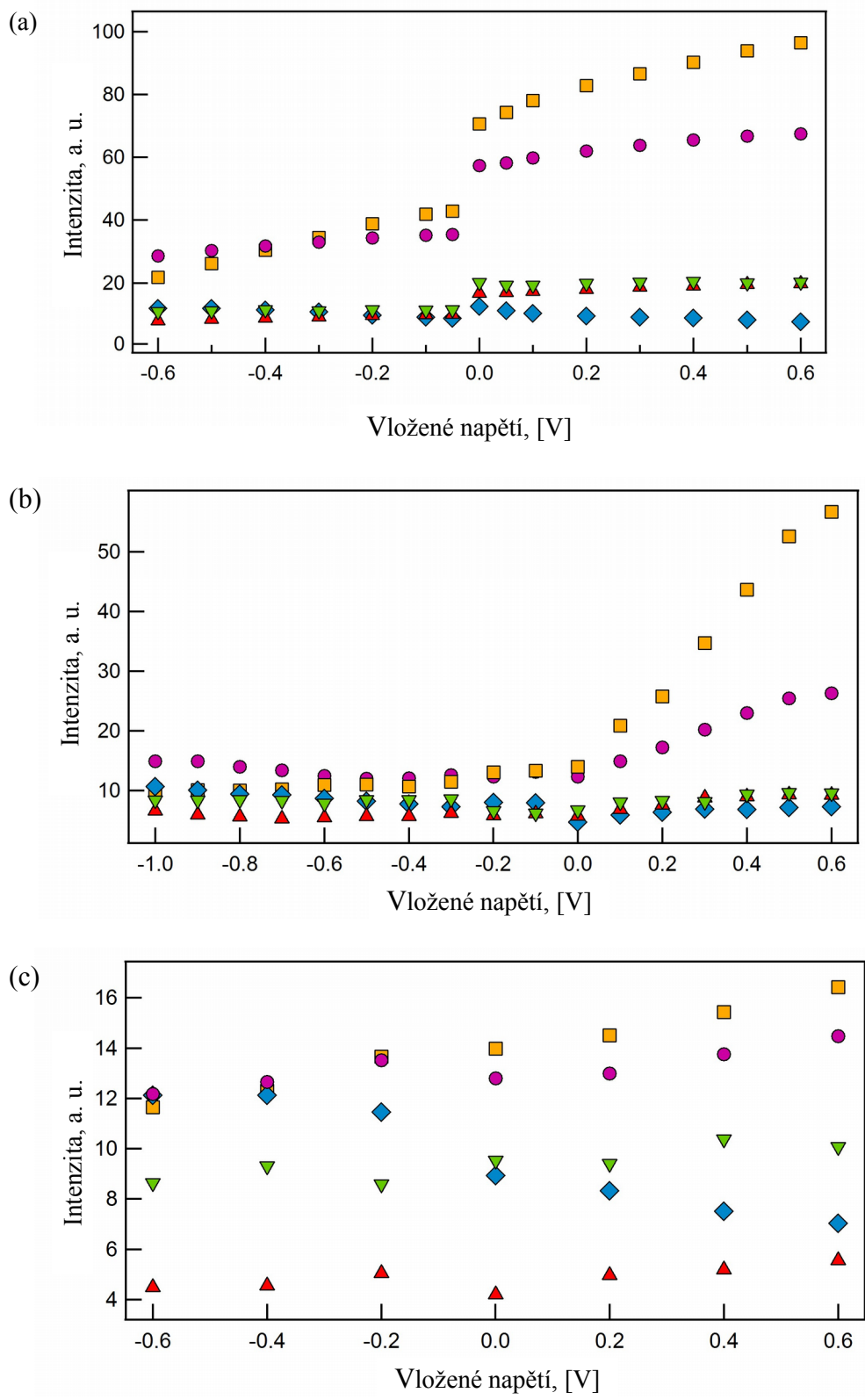
Zatímco energie pásu nepřímého přechodu  $I^-$  zůstává víceméně konstantní s hodnotou 1,38 eV, pás nepřímého přechodu  $I^+$  má při nulovém vloženém potenciálu energii 1,44 eV a při vložení záporného elektrodového potenciálu dochází k nárůstu energie na 1,45 eV. Naopak vložení kladného elektrodového potenciálu vede ke snížení energie na 1,43 eV.

Stojí za zmínku, že energie nepřímých přechodů klesají s rostoucím počtem vrstev. To je zapříčiněno změnami v elektronové struktuře a změnami energie zejména poslední valenční a první vodivostní větve, přičemž tyto změny jsou závislé na počtu vrstev materiálu.

Do grafu na obr. 24 (d) byly vyneseny energie trionového přechodu  $A^-$  a excitonového přechodu  $A^0$  pro dvoj-, troj- a čtyřvrstvy  $\text{MoS}_2$  v závislosti na vloženém elektrodovém napětí. Energie trionového pásu  $A^-$  ve dvojrůstvě s rostoucí mírou dopování klesá. Při nulovém elektrodovém potenciálu je energie tohoto přechodu 1,80 eV, zatímco pro vložený elektrodový potenciál  $-0,6$  V dosahuje jen hodnoty 1,79 eV a pro vložený elektrodový potenciál  $+0,6$  V jen 1,78 eV. Pokles hodnot energie s rostoucí mírou dopování je patrný i pro trojvrstvy a čtyřvrstvy, změna se snižuje s rostoucím počtem vrstev.

Energie pásu excitonu  $A^0$  rostla s klesající polohou Fermiho meze pro dvoj-, troj- i čtyřvrstvy se srovnatelnou směrnici. S rostoucím počtem vrstev energie excitonového přechodu  $A^0$  mírně klesá. Energie excitonového přechodu  $A^0$  se pro rozmezí elektrodového potenciálu  $-0,6$  V až  $+0,6$  V ve dvojrůstvě pohybovala od 1,83 eV do 1,84 eV, ve trojvrstvě 1,81 eV až 1,84 eV a ve čtyřvrstvě v rozmezí 1,81 eV až 1,83 eV.

Na obr. 25 (a)–(c) jsou vyneseny intenzity pásů nepřímých přechodů  $I^-$  a  $I^+$ , trionového přechodu  $A^-$  a excitonových přechodů  $A^0$  a B pro fotoluminiscenční spektra dvojrůstvy (a), trojvrstvy (b) a čtyřvrstvy (c). Hodnoty mezi měřeními dvojrůstvy na obr. 25 (a) v kladném a záporném elektrodovém potencipotenciálu jsou odsazeny, protože bylo třeba vytvořit na místě měření novou kapku, což ovlivnilo intenzitu spekter.



**Obr. 25:** Intenzity jednotlivých fotoluminiscenčních páسů pro (a) dvojrstvu, (b) trojvrstvu a (c) čtyřvrstvu. Fialově jsou vyznačeny hodnoty pro pás  $I^-$ , žlutě pro pás  $I^+$ , modře pro pás  $A^-$ , červeně pro pás  $A^0$  a zeleně pro pás B.

Intenzita přechodů  $I^-$  a  $I^+$  se mění s posunem Fermiho hladiny. S rostoucí koncentrací děr dochází k nárůstu intenzity obou nepřímých přechodů. Nárůst je rychlejší pro pás  $I^+$ . S nárůstem polohy Fermiho meze dochází k obsazování stavů nejvyšší valenční větve, a tak k omezení počtu stavů, ze kterých může dojít k fotoluminiscenčnímu přechodu. Dochází tak k vyhasínání fotoluminiscence. Obdobný trend by mohl být očekáván i při zvyšování koncentrace děr, k čemuž však nedošlo. Zajímavé také je, že rychleji vyhasíná pás  $I^+$ , který má vyšší energii.

Intenzita excitonových přechodů  $A^0$  a B se s rostoucím počtem vrstev téměř nemění. Ve dvojvrstvě, trojvrstvě i čtyřvrstvě dochází k nárůstu intenzity trionového pásu  $A^-$  se zvyšující se polohou Fermiho meze. Intenzita excitonových pásů  $A^0$  a B se s měnící se Fermiho hladinou oproti tomu téměř nemění.

## 5. Závěr

Hlavním cílem práce byla příprava polovodivé fáze MoS<sub>2</sub> (2H) a studium spektroeletrochemické odezvy v závislosti na počtu vrstev a dopování. Metodou mechanické exfoliace byly připraveny monovrstvy MoS<sub>2</sub>, které byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie, Ramanovy spektroskopie a mikroskopie atomárních sil. Přes počáteční komplikace se podařilo najít nejvhodnější způsob přípravy sandwichových heterostruktur MoS<sub>2</sub>/grafen, na kterých byly následně připraveny elektrochemické cely pro spektroeletrochemická měření. Procedura spektroeletrochemického měření byla optimalizována a mohl tak být studován vývoj Ramanových a fotoluminiscenčních spekter v závislosti na vloženém elektrickém napětí. Získaná Ramanova i fotoluminiscenční spektra byla zanalyzována proložením pseudo-Voigtovými funkcemi. Výsledky analýzy měření Ramanových a fotoluminiscenčních spekter jsou v souladu s předchozími studiemi zabývajícími se vlivem chemického [19] a elektrostatického [18], [29] dopování MoS<sub>2</sub>. Výsledky získané v rámci této práce však představují výrazné rozšíření poznatků uvedených v literatuře.

Práce Chakrabortyho a kol. [29] se zabývala jen změnami v Ramanových spektrech při kladném elektrostatickém dopování monovrstvy MoS<sub>2</sub>, kdežto v této práci jsou uvedeny výsledky pro obě potenciálové větve.

Dále byla provedena komparativní spektroeletrochemická měření v mikrokapce na monovrstvě, dvojvrstvě, trojvrstvě a čtyřvrstvě MoS<sub>2</sub>. Naměřená Ramanova spektra byla analyzována a byly pozorovány závislosti jednotlivých parametrů pásů na vloženém napětí. Dále se podařilo zanalyzovat naměřená fotoluminiscenční spektra dvojvrstvy, trojvrstvy a čtyřvrstvy MoS<sub>2</sub> a rozlišit jednotlivé příspěvky ke spektru.

V této práci byl pravděpodobně zaznamenán nepřímý přechod mezi body  $\Gamma$  a  $K$  Brillouinovy zóny ve 2H-MoS<sub>2</sub>. Tento přechod dosud nebyl jinde pozorován, neboť jej dostupné experimentální studie nezmiňují. V teoretické práci J. E. Padilhy a kol. [15] jsou diskutovány nepřímé přechody mezi body  $\Gamma$  a  $K$  i mezi body  $\Gamma$  a  $A$ . Dostupná literatura se však rozchází v závěrech, kde se nachází minimum vodivostního pásu dvoj-

a vícevrstev MoS<sub>2</sub>. Pás I je nesymetrický, z čehož lze usuzovat, že se tento pás skládá ze dvou příspěvků. Energie těchto příspěvků odpovídají teoreticky určeným energiím nepřímých zakázaných pásů mezi body  $\Gamma$  a  $K$  a body  $\Gamma$  a  $A$  ze studie [15], což podporuje hypotézu, že by v 2H-MoS<sub>2</sub> mohlo docházet k nepřímým přechodům jak do bodu  $K$ , tak do bodu  $A$ .

Byly rovněž zjištěny změny v parametrech fotoluminiscenčních spekter, tj. energiích a intenzitách obou pásů odpovídajícím nepřímým přechodům v závislosti na vloženém napětí. Méně výrazné změny byly pozorovány v chování trionového pásu  $A^-$  a excitonového pásu  $A^0$ .

Jelikož byla měření na mono- až čtyřvrstvách provedena společně, vývoj parametrů Ramanských i fotoluminiscenčních spekter mohly být mezi sebou srovnány i v závislosti na počtu vrstev.

Cíle diplomové práce byly tedy splněny a získané výsledky přispěly k objasnění vlivu dopování na elektronovu strukturu aplikačně nadějně polovodivé fáze MoS<sub>2</sub>. Prokázaná stabilita sandwichové heterostruktury MoS<sub>2</sub>/grafen v širokém oboru aplikovaného elektrického napětí pak otevírá možnosti využití těchto 2D heterostruktur jako elektrochemické senzory s optickou detekcí.

Výsledky získané v rámci této práce zároveň otevřely nové otázky v oblasti pásové struktury a souvisejících optických přechodů pro MoS<sub>2</sub> s různým počtem vrstev, například rozdělení pásu nepřímého přechodu na dvě složky. Hypotézu o jejich původu bude třeba v budoucnosti ověřit.

# Seznam použité literatury

- [1] Shanshan Yao a Yong Zhu, „Nanomaterial-Enabled Stretchable Conductors: Strategies, Materials and Devices“, *Adv. Mater.*, roč. 27, č. 9, s. 1480–1511, 2015.
- [2] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, a M. S. Dresselhaus, „Raman Spectroscopy in Graphene“, *Phys. Rep.*, roč. 473, s. 51–87, 2009.
- [3] A. K. Geim, „Graphene: Status and Prospects“, *Science*, roč. 324, s. 1530–1534, 2009.
- [4] M. Kalbáč, H. Farhat, J. Kong, P. Janda, L. Kavan, a M. S. Dresselhaus, „Raman Spectroscopy and In-Situ Raman Spectroelectrochemistry of Bilayer  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  Graphene“, *Nano Lett.*, roč. 11, s. 1957–1963, 2011.
- [5] Lee C., Wei X., Kysar J., a Hone J., „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.“, *Science*, roč. 321, č. 5887, s. 385–388, 2008.
- [6] Juan Pablo Llinas *et al.*, „Short-Channel Field Effect Transistors with 9-Atom and 13-Atom Wide Graphene Nanoribbons“, *arXiv:1605.06730v3*, 2017.
- [7] Hang Zhang *et al.*, „Aryl Functionalization as a Route to Band Gap Engineering in Single Layer Graphene Devices“, *Nano. Lett.*, roč. 11, č. 10, s. 4047–4051, 2011.
- [8] Xiao Huang, Zhiyuan Zeng, a Hua Zhang, „Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties and Applications“, *Chem. Soc. Rev.*, roč. 42, s. 1934–1946, 2013.
- [9] Mingxiao Ye, Dustin Winslow, Dongyan Zhang, Ravindra Pandey, a Yoke Khin Yap, „Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) Thin Films“, *Photonics*, roč. 2, s. 288–307, 2015.
- [10] Andrea Splendiani *et al.*, „Emerging Photoluminescence in Monolayer  $\text{MoS}_2$ “, *Nano Lett.*, roč. 10, s. 1271–1275, 2010.
- [11] Rudren Ganatra a Qing Zhang, „Few-Layer  $\text{MoS}_2$ : A Promising Layered Semiconductor“, *AcsNano*, roč. 8, č. 5, s. 4074–4099, 2014.
- [12] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, a Tony F. Heinz, „Atomically Thin  $\text{MoS}_2$ : A New Direct-Gap Semiconductor“, *Phys. Rev. Lett.*, roč. 105, č. 136805, s. 1-4, 2010.

- [13] Nils Scheuschner, Oliver Ochedowski, Anne-Marie Kaulitz, Roland Gillen, Marika Schleberger, a Janina Maultzsch, „Photoluminescence of Freestanding Single- and Few-layer MoS<sub>2</sub>“, *arxiv:1311.5824v2*.
- [14] Eugene S. Kadantsev a Pawel Hawrylak, „Electronic Structure of a Single MoS<sub>2</sub> Monolayer“, *Solid State Commun.*, roč. 152, s. 909–913, 2012.
- [15] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, a C. G. Van de Walle, „Nature and Evolution of the Band-Edge States in MoS<sub>2</sub>: From Monolayer to Bulk“, *Phys. Rev. B*, roč. 90, č. 205420, s. 1–5, 2014.
- [16] Jiangang He, Kerstin Hummer, a Cesare Franchini, „Stacking Effects on the Electronic and Optical Properties of Bilayer Transition Metal Dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>“, *Phys. Rev. B*, roč. 89, č. 075409, s. 1–11, 2014.
- [17] A. Kuc, N. Zibouche, a T. Heine, „Influence of Quantum Confinement on the Electronic Structure of the Transition Metal Sulfide TS<sub>2</sub>“, *Phys. Rev. B*, roč. 83, č. 245213, s. 1–4, 2011.
- [18] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, James Hone, Tony F. Heinz, a Jie Shan, „Tightly Bound Trions in Monolayer MoS<sub>2</sub>“, *Nat. Mater.*, roč. 12, č. 3, s. 207–211, 2013.
- [19] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, a Kazunari Matsuda, „Tunable Photo-luminescence of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Chemical Doping“, *Nano Lett.*, roč. 13, s. 5944–5948, 2013.
- [20] H. Terrones *et al.*, „New First Order Raman-Active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides“, *Sci. Rep.*, roč. 4, č. 4215, s. 1–9, 2014.
- [21] A. Molina-Sánchez a L. Wirtz, „Phonons in Single-Layer and Few-Layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>“, *Phys. Rev. B*, roč. 84, č. 155413, s. 1–8, 2011.
- [22] Changgu Lee, Huguen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, a Sunmin Ryu, „Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>“, *AcsNano*, roč. 4, č. 5, s. 2695–2700, 2010.
- [23] Biswanath Chakraborty, H. S. S. Ramakrishna Matte, A. K. Sooda, a C. N. R. Rao, „Layer-Dependent Resonant Raman Scattering of a Few Layer MoS<sub>2</sub>“, *J. Raman Spectrosc.*, roč. 44, s. 92–96, 2013.
- [24] Song-Lin Li, Hisao Miyazaki, Haisheng Song, Hiromi Kuramochi, Shu Nakaharai, a Kazuhito Tsukagoshi, „Quantitative Raman Spectrum and Reliable Thickness Identification for Atomic Layers on Insulating Substrates“, *AcsNano*, roč. 6, č. 8, s. 7381–7388, 2012.
- [25] Nicholas A. Lanzillo *et al.*, „Temperature-Dependent Phonon Shifts in Monolayer MoS<sub>2</sub>“, *Appl. Phys. Lett.*, roč. 103, č. 093102, s. 1–4, 2013.

- [26] Yanlong Wang, Chunxiao Cong, Caiyu Qiu, a Ting Yu, „Raman Spectroscopy Study of Lattice Vibration and Crystallographic Orientation of Monolayer MoS<sub>2</sub> under Uniaxial Strain“, *Small*, roč. 9, s. 2857–2861, 2013.
- [27] C. Rice *et al.*, „Raman-Scattering Measurements and First-Principles Calculations of Strain-Induced Phonon Shifts in Monolayer MoS<sub>2</sub>“, *Phys Rev B*, roč. 87, č. 081307, s. 1–5, 2013.
- [28] Hiram J. Conley, Bin Wang, Jed I. Ziegler, Richard F. Haglund, Jr., Sokrates T. Pantelides, a Kirill I. Bolotin, „Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS<sub>2</sub>“, *Nano Lett.*, roč. 13, s. 3626–3630, 2013.
- [29] Biswanath Chakraborty, Achintya Bera, D. V. S. Muthu, Somnath Bhowmick, U. V. Waghmare, a A. K. Sood, „Symmetry-Dependent Phonon Renormalization in Monolayer MoS<sub>2</sub> Transistor“, *Phys. Rev. B*, roč. 85, č. 161403(R), 2012.
- [30] Pere Miro, Martha Audiffred, a Thomas Heine, „An Atlas of Two-Dimensional Materials“, *Chem. Soc. Rev.*, roč. 43, s. 6537–6554, 2014.
- [31] Yi-Hsien Lee *et al.*, „Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition“, *Adv. Mater.*, roč. 24, s. 2320–2325, 2012.
- [32] Hai Li *et al.*, „Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub> Sheets“, *Small*, roč. 8, č. 5, s. 682–686, 2012.
- [33] P. Wallace, „The Band Theory of Graphite“, *Phys. Rev.*, roč. 71, s. 622–634, 1947.
- [34] K. S. Novoselov *et al.*, „Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films“, *Science*, roč. 306, s. 666–669, 2004.
- [35] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, a I. V. Grigorieva *et al.*, „Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene“, *Nature*, roč. 438, s. 197–200, 2005.
- [36] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, a Philip Kim, „Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry’s Phase in Graphene“, *Nature*, roč. 438, s. 201–204, 2005.
- [37] W. Kohn, „Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal“, *Phys. Rev. B*, roč. 2, č. 9, s. 393–394, 1959.
- [38] S. Piscanec, M. Lazzeri, M. Mauri, A.C. Ferrari, a J. Robertson, „Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite“, *Phys. Rev. Lett.*, roč. 93, č. 185503, 2004.

- [39] M. Kalbáč, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, a M. S. Dresselhaus, „The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene“, *AcsNano*, roč. 4, č. 10, s. 6055–6063, 2010.
- [40] A. Das *et al.*, „Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor“, *Nat. Nanotechnol.*, roč. 3, s. 210–215, 2008.
- [41] Chi-Fan Chen *et al.*, „Controlling Inelastic Light Scattering Quantum Pathways in graphene“, *Nature*, roč. 471, s. 617–620, 2011.
- [42] Ji Eun Lee, Gwanghyun Ahn, Jihye Shim, Young Sik Lee, a Sunmin Ryu, „Optical Separation of Mechanical Strain from Charge Doping in Graphene“, *Nat. Commun.*, roč. 3, č. 1024, s. 1–8, 2012.
- [43] A. Reina *et al.*, „Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition“, *Nano Lett.*, roč. 9, č. 1, s. 30–35, 2009.
- [44] Libo Gao, Wencai Ren, Jinping Zhao, Lai-Peng Ma, Zongping Chen, a Hui-Ming Cheng, „Efficient Growth of High-Quality Graphene Films on Cu Foils by Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition“, *Appl. Phys. Lett.*, roč. 97, č. 183109, s. 1–3, 2010.
- [45] Yi Zhang, Luyao Zhang, a Chongwu Zhou, „Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications“, *Acc. Chem. Res.*, roč. 46, č. 10, s. 2329–2339, 2013.
- [46] Congqin Miao, Churan Zheng, Owen Liang, a Ya-Hong Xie, „Chemical Vapor Deposition of Graphene“, s. 37–54.
- [47] Toby Hallam, Nina C. Berner, Chanyoung Yim, a Georg S. Duesberg, „Strain, Bubbles, Dirt, and Folds: A Study of Graphene Polymer-Assisted Transfer“, *Adv. Mater. Interfaces*, roč. 1, č. 1400115, s. 1–7, 2014.
- [48] Zuzana Melníková, „Uhlíkové nanostruktury, spektroskopie a in-situ spektroeletrochemie“, Disertační práce, vedoucí práce Martin Kalbáč, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie, Olomouc, 2016.
- [49] Matěj Velický *et al.*, „Photoelectrochemistry of Pristine Mono- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>“, *Nano Lett.*, roč. 16, s. 2023–2032, 2016.
- [50] Ji Feng, Xiaofeng Qian, Cheng-Wei Huang, a Ju Li, „Strain-Engineered Artificial Atom as a Broad-Spectrum Solar Energy Funnel“, roč. 6, s. 866–872, 2012.
- [51] A. Michail, N. Delikoukos, J. Parthenios, C. Galiotis, a K. Papagelis, „Optical Detection of Strain and Doping Inhomogeneities in Single Layer MoS<sub>2</sub>“, roč. 108, č. 173102, s. 1–5, 2016.

# Seznam zkratek

AFM .....	mikroskopie atomárních sil, ( <i>atomic force microscopy</i> )
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ .....	vektory základní buňky monovrstvy MoS <sub>2</sub>
$\mathbf{b}$ .....	reciproký mřížkový vektor
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ .....	vektory reciproké buňky monovrstvy MoS <sub>2</sub>
CE .....	pomocná elektroda, ( <i>counting electrode</i> )
CVD .....	chemická depozice z plynné fáze, ( <i>chemical vapor deposition</i> )
$E_L$ .....	energie laseru
$\Delta E$ .....	energie přechodu mezi dvěma elektronovými stavy
$E_{\text{fon}}$ .....	energie fononu
$\mathbf{k}$ .....	vlnový vektor v okolí bodu $K$ Brillouinovy zóny
LA .....	longitudinální akustická větev
LO .....	longitudinální optická větev
$n$ .....	počet jednotek struktury přijímající elektron nebo díru
No SOC .....	bez spin-orbitálního párování ( <i>no spin-orbital coupling</i> )
Ox .....	oxidační činidlo
PMMA.....	poly(methylmethakrylát)
$\mathbf{q}$ .....	vlnový vektor fononu
$Q$ .....	normální souřadnice
RE .....	referenční elektroda ( <i>reference electrode</i> )
Red .....	redukční činidlo
Si/SiO <sub>2</sub> .....	křemíkový substrát s 300 nm srstvou SiO <sub>2</sub>
SOC .....	spin-orbitální párování ( <i>spin-orbital coupling</i> )
TA .....	transversální akustická větev

TO..... transversální optická větev  
WE ..... pracovní elektroda, (*working electrode*)  
X ..... jednotka struktury účastnící se oxidačně-redukční reakce  
 $\alpha$  ..... polarizovatelnost  
 $\tilde{\nu}$  ..... vlnčet, [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
1L ..... monovrstva  
2D ..... dvourozměrný  
2L ..... dvojvrstva  
3D ..... trojrozměrný  
3L ..... trojvrstva  
4L ..... čtyřvrstva