



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Bc. Kateřina Tetalová

**Přepínání elektrické polarizace v moiré  
feroelektrikách pomocí expozice  
elektronovým svazkem**

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Klára Uhlířová, Ph.D.

Studijní program: Učitelství fyziky pro střední školy  
se sdruženým studiem Učitelství  
matematiky pro střední školy

Studijní obor: FMUPN

Praha 2024

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

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

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

Podpis autora

Na tomto místě bych chtěla poděkovat především vedoucí mé práce, RNDr. Kláře Uhlířové, Ph.D., nejen za možnost pokračovat ve spolupráci na jejích projektech, ze které opět vyplynulo i téma mé závěrečné práce, ale i za odborné vedení, cenné rady, připomínky a trpělivý přátelský přístup. Velice si vážím všech zkušeností a dovedností, jež mi v průběhu let a naší společné práce předala.

Chtěla bych také vyjádřit své poděkování RNDr. Jiřímu Volnému, za spolupráci, pomoc s přípravou vzorků, zejména růstem krystalů a elektronovou litografií, a celkově podporu během práce na společném projektu. Mé poděkování patří i Mgr. Cinthie A. Corree, Ph.D., za poskytnutí obrázků z transmisní elektronové mikroskopie.

Dále bych chtěla poděkovat Katedře fyziky kondenzovaných látek a laboratoři MGML za možnost využití jejich vybavení při přípravě vzorků i samotném měření dat pro moji diplomovou práci.

V neposlední řadě děkuji i své rodině a blízkým za podporu v průběhu celého mého studia.

Název práce: Přepínání elektrické polarizace v moiré feroelektrikách pomocí expozice elektronovým svazkem

Autor: Bc. Kateřina Tetalová

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Klára Uhlířová, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt:

Předmětem této diplomové práce je studium materiálů  $\text{VPbS}_3$  a  $\text{CrBiS}_3$ , vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou, s důrazem na  $\text{VPbS}_3$ . Jak se nám nedávno podařilo ukázat, tento materiál vykazuje známky skluzové feroelektricity, což je nový druh feroelektricity typický pro materiály s van der Waalsovou vazbou. Doménovou strukturu  $\text{VPbS}_3$  lze zobrazit pomocí mikroskopie atomárních sil i skenovací elektronové mikroskopie. Z našich testů vyplývá, že domény je možné přepolarizovat litografií elektronovým svazkem. U objemových krystalů je typicky možné domény přepolarizovat s nábojovými hustotami v řádu tisíců  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a s urychlovacím napětím od 20 kV. Exfoliované krystaly jsou na hodnoty nábojové hustoty řádově citlivější. Skluzovou feroelektricitu jsme potvrdili i u materiálu  $\text{CrBiS}_3$ . Jeho doménovou strukturu je také možné přepolarizovat pomocí litografie elektronovým svazkem, ale pravděpodobně díky vyššímu odporu lze používat nábojové hustoty již v řádu desítek  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dá se předpokládat, že i ostatní strukturně podobné vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou budou feroelektrické, což přináší široké možnosti kombinace feroelektricity a dalších materiálových vlastností.

Klíčová slova:

$\text{VPbS}_3$ , skluzová feroelektricitá, van der Waalsova vazba, nesouměřitelná krystalová struktura, AFM, EBL

Title: Electric polarization switching in moiré ferroelectrics with electron beams

Author: Bc. Kateřina Tetalová

Department: Department of condensed matter physics

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

Abstract:

The subject of this thesis is the study of materials VPbS<sub>3</sub> and CrBiS<sub>3</sub>, misfit layer compounds, with emphasis on VPbS<sub>3</sub>. As we have recently shown, this material shows evidence of sliding ferroelectricity, a new type of ferroelectricity typical of van der Waals bonded materials. The domain structure of VPbS<sub>3</sub> can be imaged by both atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Our tests show that the domains can be polarized by electron beam lithography. For bulk crystals, domains can typically be polarized with charge densities with order of thousands of  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and with accelerating voltages from 20 kV. Exfoliated crystals are orders of magnitude more sensitive to charge density values. We have also confirmed the sliding ferroelectricity in CrBiS<sub>3</sub> material. Its domain structure can also be polarized by electron beam lithography, but probably due to the higher resistivity, charge densities as low as the order of tens of  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  can be used. Other structurally similar misfit layered compounds can be expected to be ferroelectric as well, which brings a wide range of possibilities for combining ferroelectricity and other material properties.

Keywords:

VPbS<sub>3</sub>, sliding ferroelectricity, van der Waals bond, misfit layer compounds, AFM, EBL

# Obsah

<b>Motivační úvod</b>	<b>3</b>
<b>1 Teoretický úvod</b>	<b>4</b>
1.1 Polarizace dielektrika . . . . .	4
1.1.1 Makroskopický pohled na polarizaci dielektrika . . . . .	4
1.1.2 Mikroskopický pohled na polarizaci dielektrika . . . . .	5
1.2 Feroelektrika . . . . .	6
1.2.1 Krystalová struktura feroelektrik . . . . .	7
1.2.2 Podmínka vzniku spontánní polarizace . . . . .	7
1.2.3 Jednoduchý mikrofyzikální model . . . . .	8
1.2.4 Domény a přepolarizace . . . . .	10
1.3 Moiré efekt . . . . .	13
1.4 Skluzová feroelektricitá . . . . .	14
1.4.1 Moiré efekt ve 2D materiálech . . . . .	16
1.4.2 Dislokace a vrstevné chyby . . . . .	17
<b>2 Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou</b>	<b>20</b>
2.1 Materiál VPbS <sub>3</sub> . . . . .	22
2.2 Materiál CrBiS <sub>3</sub> . . . . .	23
<b>3 Experimentální metody</b>	<b>25</b>
3.1 Mikroskopie atomárních sil . . . . .	25
3.1.1 EFM - electrostatic force miscroscopy . . . . .	26
3.2 Skenovací elektronová mikroskopie . . . . .	28
3.2.1 Polarizace elektronovým svazkem . . . . .	29
3.2.2 Elektronová litografie . . . . .	30
<b>4 Výsledky a jejich diskuze</b>	<b>31</b>
4.1 Příprava vzorků . . . . .	31
4.1.1 Růst krystalů VPbS <sub>3</sub> . . . . .	31
4.1.2 Růst krystalů CrBiS <sub>3</sub> . . . . .	31
4.1.3 Příprava vzorků pro měření . . . . .	32
4.2 Moiré vzory u VPbS <sub>3</sub> . . . . .	33
4.3 Litografie elektronovým svazkem na vzorcích VPbS <sub>3</sub> . . . . .	37
4.3.1 Test nábojové hustoty . . . . .	38
4.3.2 Test litografie na exfoliovaných vzorcích . . . . .	42
4.3.3 Test urychlovacího napětí . . . . .	44
4.3.4 Diskuze nad litografickým zápisem . . . . .	46
4.3.5 Uhlíková kontaminace . . . . .	51
4.4 Moiré vzory a litografie elektronovým svazkem na vzorcích CrBiS <sub>3</sub>	51
<b>Závěr</b>	<b>55</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>56</b>

Seznam obrázků	59
Seznam tabulek	64

# Motivační úvod

Od objevu feroelektricity v roce 1920 [1] byly vydány desítky tisíc článků. Na přelomu 40. a 50. let, po objevu titaničititanů barnatého a olovnatého, bylo představeno mnoho praktických aplikací, z nichž lze připomenout piezoelektrické aktuátory, ultrazvukové převodníky, kondenzátory, nevolatilní paměti FRAM nebo elektro-optické aplikace. Feroelektrické materiály se tedy dodnes těší velkému zájmu řady vědců.

V nedávné době však začala být pozornost poutána namísto klasických feroelektrik především na dvoudimenzionální (2D) feroelektrické materiály. Skupina těchto materiálů se rapidně rozrostla díky teoretickým predikcím [2, 3, 4] a experimentálnímu potvrzení [5, 6, 7, 8, 9] skluzové feroelektricity vznikající manuálním skládáním 2D van der Waalových materiálů na sebe s přesně definovaným malým úhlem pootočení. Tím vznikají uspořádání dvou- nebo více-vrstvých 2D materiálů, která jsou necentrosymetrická a díky tomu se v materiálu indukuje spontánní polarizace, jejíž orientace může být převrácena vzájemným „skluzem“ vrstev.

Výroba zmíněných 2D feroelektrik je ale v mnoha ohledech složitá, protože depoziční metody i metody vrstvení materiálů jsou technologicky velmi náročné. V rámci naší předchozí práce [10] jsme studovali netradiční materiál, u něž jsme odhalili známky skluzové feroelektricity. Je jím  $\text{VPbS}_3$ , vrstevnatá sloučenina s nesouměřitelnou krystalovou strukturou. Jak jsme ukázali, skluzová feroelektricitata v tomto materiálu vzniká automaticky díky přítomnosti dvojčat v jeho objemové formě [11]. To je dosud jinde nepublikované pozorování, které do naší práce přineslo spoustu výzev. Nejen protože jsme neměli mnoho teoretických podkladů, o které bychom se v rámci popsání tohoto nového jevu mohli opřít, ale i protože naše experimenty musely být tomuto přizpůsobeny. Kromě popisu vzniku skluzové feroelektricity  $\text{VPbS}_3$  jsme se rozhodli věnovat i možnosti přepolarizace jeho doménové struktury, neboť možnost přepínání elektrické polarizace ve feroelektrických doménách skluzových feroelektrik má velký význam pro jejich uplatnění ve feroelektrických zařízeních a funkčních povrchích. Současná práce tedy především prezentuje naši snahu o přepnutí polarizace v doménách uvedené sloučeniny pomocí litografie elektronovým svazkem, jejíž princip je popsán v kapitole 3.

Vzhledem k podobnosti struktury materiálů ze skupiny vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou jsme vytvořili hypotézu, že by se skluzová feroelektricitata mohla vyskytovat u více/všech z nich. Proto jsme náhodně vybrali další strukturou podobný materiál,  $\text{CrBiS}_3$ , u něhož jsme také objevili skluzovou feroelektricitata a jehož doménovou strukturu jsme se opět pokusili přepolarizovat pomocí litografie elektronovým svazkem.

Práce je členěna následovně: V kapitole 1 se věnujeme teoretickému úvodu do problematiky klasických i skluzových feroelektrik. Kapitola 2 je věnována vrstevnatým sloučeninám  $\text{VPbS}_3$  a  $\text{CrBiS}_3$  s nesouměřitelnou krystalovou strukturou. V kapitole 3 se věnujeme používaným experimentálním metodám, mikroskopii atomárních sil a skenovací elektronové mikroskopii. Poslední kapitola 4 je pak celá věnována výsledkům a jejich diskuzi. Všechny dosažené výsledky jsou stručně shrnuty v závěru.



# 1. Teoretický úvod

## 1.1 Polarizace dielektrika

Polarizace dielektrika je děj, který nastává po vložení dielektrika do elektrického pole. Dielektrikum je látka, která nevede elektrický proud, protože neobsahuje volně pohyblivé elektrické náboje. Po vložení do elektrického pole je však schopna tvořit vlastní vnitřní elektrické pole, neboli polarizovat se.

Podle skupenství se dielektrika dělí na plynná, kapalná a pevná. Pro účely této práce nás zajímají krystalická pevná dielektrika. Na ta můžeme nahlížet jako na soubor mikroskopických útvarů, které se mohou pohybovat pouze v blízkosti svých rovnovážných poloh. Tyto útvary mohou být nabitě nebo neutrální a mohou mít také své nenulové elektrické momenty. Pevné dielektrikum si tedy můžeme představit jako soubor bodových nábojů a bodových dipólů s celkovým nábojem rovným nule. Po vložení dielektrika do elektrického pole však dojde k posunu nábojů a natočení dipólů a těleso získá jistý nenulový dipólový moment  $M$ . Právě tento proces se pak nazývá polarizace [12].

### 1.1.1 Makroskopický pohled na polarizaci dielektrika

Z makroskopického pohledu lze stav a vlastnosti zpolarizovaného dielektrika (považovaného za spojité prostředí) charakterizovat pomocí vektoru polarizace  $P$ , makroskopického elektrického pole  $E$  a permitivity  $\varepsilon$ .

#### Vektor polarizace

Všechny výše zmíněné veličiny lze připsat objemovému elementu látky s dostatečně velkým počtem atomů. Zvolený element by měl ale zároveň být dostatečně malý, aby v něm tyto veličiny zůstávaly neměnné.

Uvažujeme-li objemový element  $dV$  jistého dielektrického tělesa, můžeme mu připsat dipólový moment  $dM$ , který lze zapsat jako [12]

$$dM = P(r) \cdot dV. \quad (1.1)$$

Právě tímto vztahem je definován vektor polarizace  $P$ , který závisí na poloze  $r$  zvoleného objemového elementu  $dV$ . Vektor polarizace má tedy význam objemové hustoty dipólového momentu [13].

Přechod k mikroskopickému pohledu na polarizaci dielektrika je možný pomocí vyjádření vektoru polarizace ve tvaru

$$P(r)dV = \sum p_i + \sum q_j r_j, \quad (1.2)$$

kde  $p_i$  jsou dipólové momenty bodových dipólů obsažených v objemu  $dV$  a  $q_j$  jsou bodové náboje obsažené v objemu  $dV$ . Objem  $dV$  má polohu  $r$  a  $r_j$  jsou pak výchylky nábojů  $q_j$  z poloh odpovídajících nepolarizovanému stavu [12].

## Makroskopické pole a permitivita

Nejdůležitější charakteristikou dielektrika je údaj vyjadřující velikost polarizace, která v něm vznikne při působení vnějšího elektrického pole.

Makroskopickým polem  $E$  rozumíme prostorové průměrování hodnot lokálního pole  $F$ . Hodnoty lokálního pole  $F$  jsou různé v místech, kde se nacházejí různé atomy látky. V objemovém elementu  $dV$  je makroskopické pole  $E$  konstatní.

Vztah makroskopického pole  $E$  a polarizace  $P$  se dá pro izotropní dielektrikum vyjádřit jako  $P = \eta \cdot E$ , kde  $\eta$  je tzv. susceptibilita dielektrika. Susceptibilita je materiálovou vlastností dielektrika a pro většinu látek není závislá na  $E$ . Tyto látky nazýváme lineární dielektrika. V nelineárním dielektriku není polarizace  $P$  přímo úměrná makroskopickému poli  $E$  [12].

Je důležité brát v potaz, že makroskopické pole  $E$  se neshoduje s vnějším polem působícím na dielektrikum. Zpravidla je součtem právě vnějšího působícího pole a tzv. depolarizačního pole vzniklého díky tomu, že se dielektrikum vlivem působení vnějšího elektrického pole polarizuje.

Poměr vnějšího elektrického pole a pole makroskopického je roven veličině zvané permitivita dielektrika. Značí se  $\varepsilon$  a je stejně jako susceptibilita materiálovou vlastností. Pro nelineární dielektrika je silně závislá na hodnotě  $E$  a proto se pro ně zavádí diferenciální permitivita  $\varepsilon_d$ , která je ale charakterizuje mnohdy neúplně a nejednoznačně [12].

### 1.1.2 Mikroskopický pohled na polarizaci dielektrika

Jak jsme již zmiňovali, na dielektrikum se dá pohlížet jako na soubor bodových nábojů a bodových dipólů s celkovým nábojem rovným nule. Pokud tedy na dielektrický krystal nepůsobí vnější elektrické pole, má nulový dipólový moment. Z mikroskopického pohledu to znamená, že splývají těžiště všech kladných a záporných nábojů v krystalu a navíc jsou stále dipóly v krystalu natočeny tak, aby vektorový součet jejich dipólových momentů byl nulový.

V případě bodových nábojů probíhá proces polarizace vzájemným posunutím jedněch nábojů vůči opačně nabitým. Těžiště kladného a záporného náboje v krystalu tedy přestanou splývat a zaujmou rovnovážné polohy v určité vzájemné vzdálenosti. Tomuto procesu říkáme posuvná polarizace [12].

Posuvná polarizace je reprezentována dvěma mechanismy. Prvním z nich je polarizace elektronová. Při elektronové polarizaci se deformuje elektronový obal atomu nebo iontu a posouvá se vůči kladně nabitému atomovému jádru. Díky tomu získávají jednotlivé atomy (ionty) určitý dipólový moment. Tento polarizační mechanismus je pozorován ve všech látkách. Druhým mechanismem je polarizace iontová, která je však pozorována pouze u iontových krystalů. Při iontové polarizaci se vzájemně posunou opačně nabitě ionty tvořící krystalovou mříž. Vznikající dipólový moment pak nelze připsat jednotlivým iontům, ale náleží celé krystalové mříži [12].

V případě bodových dipólů probíhá tzv. polarizace orientační. Působením vnějšího elektrického pole se mohou přítomné dipóly do jisté míry otáčet. Tím se opět indukuje dipólový moment, který přispívá k celkovému dipólovému momentu krystalu [12].

Veličina, která charakterizuje polarizační jevy z mikroskopického hlediska, je tzv. polarizovatelnost atomu  $\alpha$ . Je definována pomocí lokálního elektrického pole  $F$ , které na daný atom působí a udává míru změny systému dielektrika při polarizaci. Narozdíl od permitivity  $\varepsilon$ , která závisí na způsobu, jak je krystal z atomů sestaven, je polarizovatelnost  $\alpha$  přímo vlastností atomů [13].

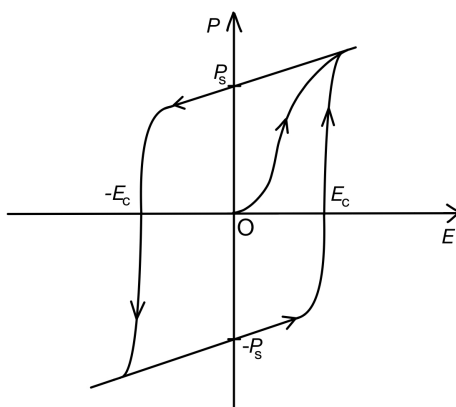
Doteď jsme mlčky předpokládali, že nenulová polarizace  $P$  může v dielektriku existovat pouze pokud se nachází ve vnějším elektrickém poli. To je ale vlastností pouze tzv. měkkých dielektrik. Existují i dielektrické látky, u nichž se dá nenulová polarizace  $P$  pozorovat, i když na ně nepůsobí žádné elektrické pole. Mezi tyto látky patří například elektrety, pyroelektrika nebo jejich podskupina feroelektrika.

## 1.2 Feroelektrika

Dielektrika, jež vykazují polarizaci, aniž by na ně působilo vnější elektrické pole, nazýváme pyroelektrika. Říkáme, že jsou spontánně polarizována. Pyroelektrické krystaly jsou spontánně polarizované, ale polarizace je u nich obvykle zastíněna povrchovými náboji. Pokud změňme teplotu krystalu, lze pozorovat změnu polarizace [14].

Speciálním případem pyroelektrik jsou pak právě feroelektrika. Ze skupiny pyroelektrik se vyčleňují tím, že je u nich možno měnit směr vektoru spontánní polarizace, a to pomocí působení vnějšího elektrického pole [12]. Zatímco pyroelektrické chování látky je možno předem předpovědět z krystalové struktury, feroelektrické rysy lze zjistit pouze vyšetřením dielektrických vlastností látky [14].

Pokud je při nějaké teplotě feroelektrikum spontánně polarizované, říkáme, že je ve feroelektrickém stavu. Hodnota polarizace ve feroelektrickém stavu závisí na vnějším elektrickém poli nelineárně a nejednoznačně. Závislost polarizace  $P$  na makroskopickém poli  $E$ , pro které nyní předpokládáme, že je rovno vnějšímu elektrickému poli, má tvar hysterezní smyčky, viz obr. 1.1.



Obrázek 1.1: Hysterezní smyčka feroelektrické látky, tj. závislost polarizace feroelektrické látky  $P$  na velikosti vnějšího elektrického pole  $E$  (podle [12]), hodnota  $P_s$  je hodnota spontánní polarizace,  $E_c$  udává velikost koercitivního pole

Před první aplikací elektrického pole je celková polarizace krystalu často nulová. Po aplikaci dostatečně velkého kladného elektrického pole a jeho následném

snížení na nulu se může realizovat stav znázorněný na obr. 1.1 jako  $P_s$ . Pokud vycházíme ze stavu  $P_s$ , pak pro rostoucí vnější elektrické pole narůstá polarizace krystalu lineárně a výsledná polarizace pro konkrétní hodnotu vnějšího pole je určena součtem velikosti spontánní polarizace  $P_s$  a lineárně indukované polarizace. Pokud naopak budeme hodnotu vnějšího elektrického pole zmenšovat, přejde lineární polarizační proces ve složitý dynamický proces převrácení polarizace a na jeho konci získá krystal převrácenou hodnotu polarizace, tj.  $-P_s$ . Analogicky je tomu pro prvotní aplikaci záporného elektrického pole a tedy výchozí stav  $-P_s$ . Doba, která je zapotřebí pro převrácení polarizace, je závislá na druhu krystalu, na jeho teplotě a na velikosti působícího pole. Pole potřebné k tomu, aby polarizace krystalu klesla na nulu se nazývá koercitivní pole  $E_c$  [12].

Jelikož feroelektrika jsou speciálním případem pyroelektrik, jejich polarizace je závislá na teplotě. Feroelektrický stav obvykle vymizí při překročení určité kritické teploty  $T_c$  označované jako Curieova teplota, Curieův bod nebo teplota feroelektrického fázového přechodu. Curieova teplota tedy odděluje feroelektrickou fázi krystalu od tzv. paraelektrické fáze, tj. od fáze, kdy už látka není a nemůže být spontánně polarizovaná. Obě tyto fáze se liší krystalografickou symetrií. Feroelektrická fáze existuje zpravidla při nižších teplotách než fáze paraelektrická [12].

### 1.2.1 Krystalová struktura feroelektrik

Rozdělíme-li krystaly do tříd na základě rotační symetrie, zjistíme, že existuje 21 tříd krystalů, které nemají střed symetrie. Z těchto 21 tříd je pak právě 20 tříd piezoelektrických. Piezoelektrické krystaly lze zpolarizovat vlivem vnějšího mechanického napětí. Deset z dvaceti piezoelektrických tříd je pyroelektrických, tj. krystaly patřící do těchto tříd mohou být spontánně polarizovány. Jak už bylo zmíněno, feroelektrické látky jsou speciálním případem látek pyroelektrických. Nutnou, ale ne postačující podmínkou feroelektrického chování látky tedy je, aby její struktura neměla střed symetrie [14].

Je-li látka ve feroelektrickém stavu, těžiště kladných a záporných nábojů nespĺývají. To má za následek, že ionty (atomy) v krystalu zaujmou nové, posunuté rovnovážné polohy.

### 1.2.2 Podmínka vzniku spontánní polarizace

Známe-li mikroskopickou polarizovatelnost  $\alpha$ , můžeme jednotně popisovat dielektrické chování krystalů různých typů a představovat si je jako soustavu lineárně polarizovatelných mikroskopických útvarů. Tento popis je cenný, ale má své nedostatky, např. nezahrnuje celou podstatu vzájemného působení útvarů a jejich tepelný chaotický pohyb [12].

Vzájemné ovlivňování polarizovatelných útvarů lze dobře popsat na základě určení velikosti lokálního pole  $F$  v závislosti na celkové polarizaci prostředí. Pokud je polarizace  $P$  konstantní v oblasti, která je mnohonásobně větší než elementární buňka, lze lokální pole vyjádřit vztahem

$$F = E + \beta P, [12] \tag{1.3}$$

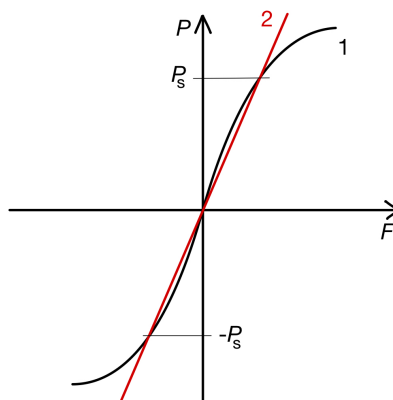
kde  $\beta$  je tzv. koeficient lokálního pole.

Předpokládejme nyní, že krystal o objemu  $V$  je tvořen  $N$  identickými polarizovatelnými útvary s mikroskopickou polarizovatelností  $\alpha$ . Pak platí

$$P = \frac{1}{V} N \alpha F = \alpha' F. [12] \quad (1.4)$$

Spojením vztahů 1.3 a 1.4 pak získáváme závislost popisující chování tzv. lineárního dielektrika, jehož susceptibilita je  $\frac{\alpha'}{1-\alpha'\beta}$ .

Nyní můžeme vyřešit otázku podmínek vzniku spontánní polarizace. Formálně je touto podmínkou existence nenulové spontánní polarizace při nulovém vnějším elektrickém poli. Ze vztahu 1.4 vidíme, že tomuto případu se můžeme přiblížit pouze tehdy, bude-li se hodnota  $\alpha'$  blížit hodnotě  $\frac{1}{\beta}$ . Pak susceptibilita poroste nade všechny meze a dojde k tzv. polarizační katastrofě, tj. ke stavu, kdy i nepatrná změna vnějšího elektrického pole vyvolá velkou polarizaci. Lineární vztah nám tedy neposkytne stabilní řešení. To můžeme získat pouze pokud budeme předpokládat nelineární závislost polarizace  $P$  na lokálním poli  $F$ , kterou ilustruje křivka 1 na obr. 1.2. Křivka 2 ilustruje závislost danou vztahem 1.3 pro  $E = 0$ . Velikost spontánní polarizace  $P_s$  je dána průsečíky křivek 1 a 2 [12].



Obrázek 1.2: Stabilní hodnota spontánní polarizace  $P_s$  určená průsečíky křivek 1 a 2 (podle [12]), křivka 1 je nelineární závislostí  $P(F)$ , červená křivka 2 odpovídá vztahu  $P = \frac{1}{\beta} F$  pro  $E = 0$

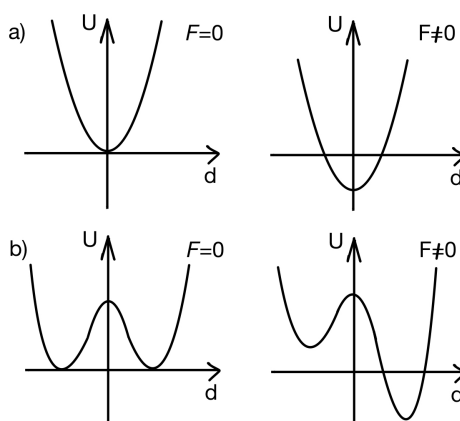
### 1.2.3 Jednoduchý mikrofyzikální model

Stejně jako pro odvození vztahu 1.4 u spontánní polarizace je i pro jednoduché mikrofyzikální modely výhodné předpokládat, že se krystal skládá z identických polarizovatelných útvarů. Podstatné je určit vzájemné působení kteréhokoliv z nich se svým okolím. Je vhodné rozdělit toto působení na dvě části. První částí vzájemného působení je tzv. dipól-dipólová interakce. Ta se dá popsat pomocí hodnoty lokálního pole v místě zkoumaného dipólu nebo iontu. Druhou částí je odpudivé působení s krátkým dosahem, které se dá popsat silovým polem.

Nejprve můžeme předpokládat, že lokální pole je nulové. Z toho vyplývá, že jsou nulové i vnější pole  $E$  a polarizace  $P$  a dipól-dipólové působení není přítomno. Energie zkoumaného útvaru je tedy dána pouze jeho potenciální energií v odpudivém silovém poli [12].

Budeme-li se bavit o iontovém krystalu, závislost potenciální energie iontu  $U$  na jeho výchylce  $d$  z rovnovážné polohy má tvar jednoduché symetrické potenciální jámy a rovnovážná poloha iontu při nulové polarizaci odpovídá minimu. Pro permanentní dipóly, jež mohou nabývat jen dvou opačných orientací jistého dipólového momentu, má závislost potenciální energie tvar dvojitě symetrické jámy.

Po započtení dipól-dipólového působení se v obou případech k potenciální energii připočítá energie dipólu s momentem  $p$  v lokálním poli  $F$ , jejíž velikost je  $-pF$ . To má za následek výslednou nesymetričnost potenciálních reliéfů a potenciální energie jednotlivých dipólů bude nabývat svých minim pro jiné hodnoty než tomu bylo v případě, kdy jsme předpokládali nulové lokální pole viz obr. 1.3 [12].

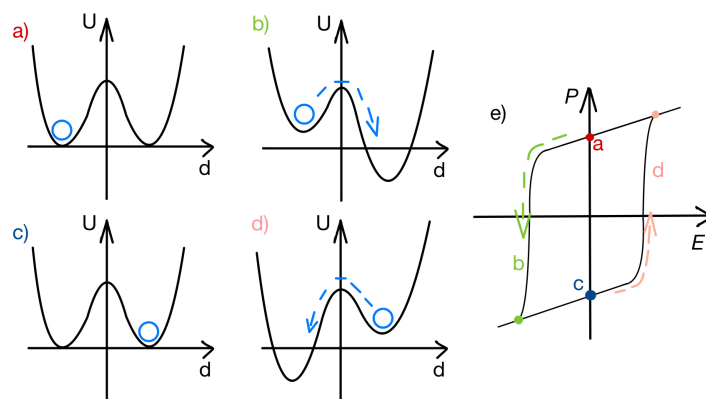


Obrázek 1.3: Jednorozměrná a) a dvojitá b) potenciální jáma pro energii dipólu v lokálním poli  $F$

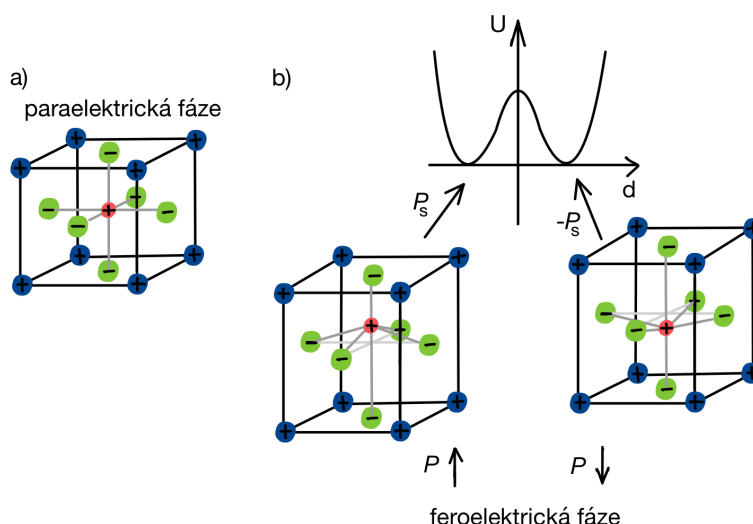
Feroelektrický krystal, na který nepůsobí vnější elektrické pole, tedy můžeme charakterizovat pomocí dvou rovnovážných stavů se stejnou hodnotou spontánní polarizace, ale opačně orientovanou. Každý z těchto rovnovážných stavů odpovídá jednomu z minim potenciální jámy. Působením vnějšího elektrického pole můžeme krystal mezi jednotlivými rovnovážnými stavy převádět a měnit tak orientaci jeho spontánní polarizace.

Proces je vyobrazen na obr. 1.4. Nechť se krystal nachází v rovnovážném stavu a), kdy má kladnou spontánní polarizaci  $P_s$ . Působení opačně orientovaného vnějšího elektrického pole způsobí nesymetričnost potenciální jámy a dojde k přepolarizaci krystalu na zápornou hodnotu spontánní polarizace  $-P_s$ , viz b), c). Hodnota elektrického pole, které je potřeba pro překonání energetické bariéry, je právě hodnota koercitivního pole  $E_c$ . Pokud necháme na krystal nyní opět působit opačně orientované vnější elektrické pole, dojde k analogickému procesu. Získáváme feroelektrickou hysterezní smyčku, viz e) [15].

Jak již bylo zmíněno, ve feroelektrickém a paraelektrickém stavu se liší krystalografická symetrie látky. Ve feroelektrickém stavu se navzájem posunou ionty v krystalu tak, aby těžiště kladných a záporných nábojů nesplývala, ale zároveň byla v rovnováze. Tomu, jak se ionty v krystalu posunou, se opět dají přiřadit minima potenciální energie, viz obr. 1.5.



Obrázek 1.4: Energetický model hysterezního cyklu feroelektrického krystalu (podle [15]), v případě a) a c) je vnější pole  $E = 0$ , v případě b) a d) vnější pole  $E$  nabývá opačně orientovaných hodnot než polarizace krystalu



Obrázek 1.5: a) krystalová buňka v paralelektrické fázi b) posunutí iontů v buňce ve feroelektrické fázi, krystalová struktura je inspirovaná sloučeninou PZT (olovo-zirkonát-titanát)

Feroelektrický krystal jsme doposud popisovali jako soubor polarizovatelných útvarů a na jeho spontánní polarizaci jsme nahlíželi jako na veličinu, která je stejná pro celý krystal. Ve skutečnosti je ale problém polarizace složitější a při přechodu krystalu mezi paralelektrickou a feroelektrickou fází dochází k rozpadu krystalu na tzv. feroelektrické domény.

### 1.2.4 Domény a přepolarizace

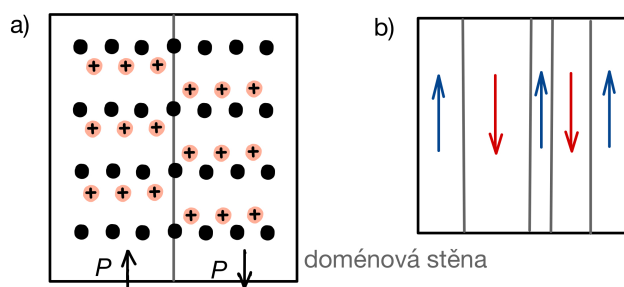
Feroelektrické domény jsou oblasti krystalu, v nichž je spontánní polarizace homogenní, tj. má stejný směr i velikost. Pro každé dvě sousední domény ale platí, že směr spontánní polarizace se v nich liší [13].

Domény lze rozlišovat podle úhlu, o který se liší orientace vektoru polarizace. Směry spontánní polarizace v jednotlivých doménách nejsou libovolné. Vektor  $P_s$  může být orientován pouze rovnoběžně s krystalograficky ekvivalentními směry

paraelektrické fáze. Základním rysem feroelektrik je, že lze převrátit orientaci spontánní polarizace. Proto musí vždy ke směru, v němž vznikla spontánní polarizace, existovat ekvivalentní směr opačný. Z toho vyplývá, že v každém feroelektriku jsou přítomny  $180^\circ$  domény, ty nazýváme antiparalelní. Je-li vektor spontánní polarizace rovnoběžný se zvláštním směrem paraelektrické fáze, v krystalu se mohou vytvářet pouze antiparalelní domény a vzniká tak feroelektricky jednoosý krystal. Pokud je ale rovnoběžný s některým z ekvivalentních směrů, jenž není zvláštní, vytvoří se feroelektricky víceosý krystal [12].

Rozhraní mezi doménami je z krystalografického hlediska rovinou dvojčatění a nazývá se doménová stěna. Aby byla ve stěně zachována kontinuita bez deformace, jsou přípustné jen dva způsoby, kterými se mohou buňky domén dotýkat. Buď se vázané náboje vektorů  $P_s$  na stěně kompenzují, nebo se stěna stává nabitou. O tom, které stěny z uvedených možností mohou skutečně vzniknout rozhoduje celková energetická bilance. Ve stěně dochází ke změně orientace spontánní polarizace. Tato změna probíhá postupným snižováním hodnoty  $+P_s$  k nule a opětovným růstem polarizace s opačnou orientací až k hodnotě  $-P_s$ . Délka přechodné oblasti mezi hodnotami  $+P_s$  a  $-P_s$  je chápána jako tloušťka stěny. Tloušťka stěny mezi antiparalelními doménami ( $180^\circ$ ) je menší, než mezi doménami, v nichž je vektor polarizace otočen o  $90^\circ$  [12].

Na obr. 1.6 je schematicky ilustrován vzhled antiparalelní doménové struktury.



Obrázek 1.6: a) Schematické znázornění atomových výchylek ve dvou opačně polarizovaných doménách ve feroelektrickém krystalu, b) schéma doménové struktury se  $180^\circ$  stěnami oddělujícími antiparalelní domény (podle [13])

Na konečnou doménovou strukturu krystalu má vliv řada faktorů. Uspořádání domén ale vždy bude mít tendenci dosáhnout minima energie. Pak mluvíme o rovnovážné doménové struktuře.

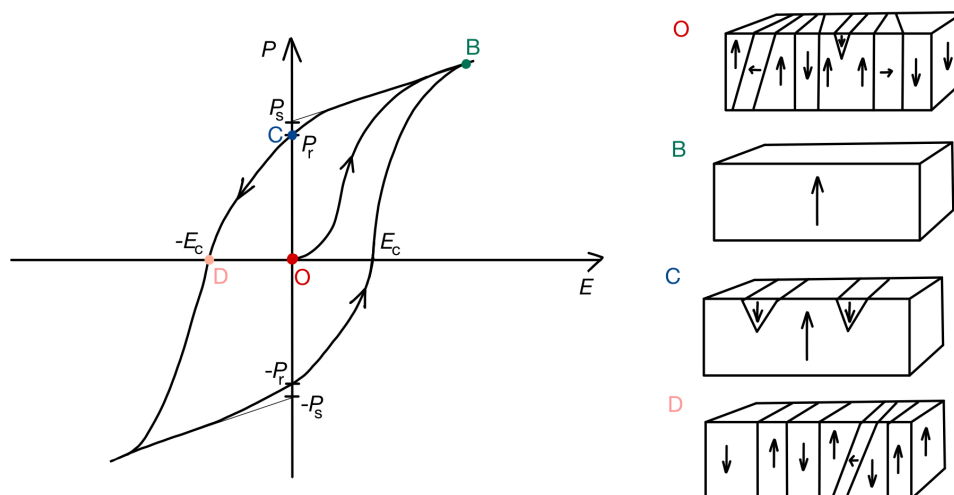
Doménové uspořádání feroelektrika lze samozřejmě ovlivnit vnějším elektrickým polem. Každá změna doménové struktury je spojena se změnou orientace vektoru spontánní polarizace alespoň v nějaké části krystalu. Jedná se o tzv. přepolarizační proces. Nejčastěji zkoumaný proces přepolarizace domén je spojen s inverzí  $P_s$ , tj. jde o převrácení antiparalelních vektorů spontánní polarizace. K převrácení nedochází homogenně v celém krystalu, ale tento složitý proces je úzce vázán k jednotlivým doménám. Na přepolarizaci se podílí např. zárodky s antiparalelním směrem polarizace vůči sousedním oblastem krystalu, růst domén či pohyb doménových stěn [12].

Připuštění doménové struktury feroelektrika trochu pozměňuje tvar jeho hysterezní smyčky, viz obr. 1.7. Definování jejího tvaru je možné pomocí hodnoty remanentní polarizace  $P_r$  a koercitivního pole  $E_k$  [12].



Uvažujme krystal, jenž má na začátku nulovou celkovou polarizaci, tj. je v obr. 1.7 je ve stavu O. To znamená, že součet vektorů dipólových momentů všech jednotlivých domén v krystalu je nulový vektor. Začne-li na něj působit vnější elektrické pole, domény ve směru pole porostou na úkor antiparalelních domén. Tím vzroste celková polarizace krystalu. S dále rostoucím vnějším elektrickým polem se všechny domény nakonec natočí do jeho směru, polarizace je nasycena a z krystalu se stává jediná doména (B). Pokud se nyní vnější pole začne zmenšovat, celková polarizace krystalu klesá a při nulovém poli nyní zůstává na hodnotě  $P_r$ , což je tzv. remanentní polarizace (C). K odstranění remanentní polarizace je potřeba změnit smysl polarizace asi v polovině domén působením opačného vnějšího elektrického pole (D). Pole potřebné k tomu, aby celková polarizace krystalu klesla na nulu, je koercitivní pole  $E_k$ . Dalším zmenšováním vnějšího elektrického pole dochází opět k přepolarizaci jednotlivých domén, nasycení celkové polarizace, tentokrát v opačném směru a z krystalu se stává antiparalelní doména. S následným růstem vnějšího pole dochází k analogickému procesu [14].

Hodnota spontánní polarizace  $P_s$  je rovna polarizaci, která existovala v každé doméně již v tzv. panenském stavu, tj. v počátku O, a je extrapolací lineární části hysterezní smyčky na nulové vnější pole. Pokud směr vnějšího elektrického pole nesplývá se směrem spontánní polarizace  $P_s$ , mohou se domény stáčet [14].



Obrázek 1.7: Hysterezní smyčka feroelektrického materiálu, připustíme-li jeho doménovou strukturu (podle [14], [15]),  $P_s$  je spontánní polarizace,  $P_r$  je remanentní polarizace,  $E_k$  je koercitivní pole, vpravo ilustrováno možné doménové uspořádání ve význačných bodech hysterezního cyklu

## 1.3 Moiré efekt

V matematice, fyzice i umění jsou moiré vzory chápány jako interferenční obrazce, které vznikají překrytím dvou pravidelných mřížek. Aby se moiré interferenční obrazec objevil, nesmí být obě mřížky na sebe položeny zcela totožně, ale musí být posunuté, pootočené nebo mít mírně odlišnou rozteč.

S moiré vzory se můžeme setkat v mnoha situacích - při tisku barevných obrazů, na obrazovce televize, na různých displejích nebo na digitálních fotografiích. Vždy ale nemusí být moiré vzory jen nežádoucím efektem. Jsou vytvářeny i záměrně, např. jako ochranný prvek na bankovkách nebo se využívají pro navigaci. V mikroskopii s vysokým rozlišením lze moiré vzory využít pro získání obrázků s rozlišením vyšším než je limit difrakce. Tato technika je známá jako mikroskopie strukturovaného osvětlení [16].

Ve fyzice pevných látek se jev moiré běžně diskutuje u dvourozměrných materiálů. Efekt nastává pokud existuje nesoulad mezi mřížkovými parametry nebo úhlem natočení 2D vrstvy a podložního substrátu nebo jiné 2D vrstvy. Tento jev je využíván k popisu změn elektronové struktury i optických vlastností 2D materiálů, které se někdy také nazývají moiré heterostrukтуры [17]. Jedním z nejznámějších příkladů je dvojvrstvý grafen, který díky vzájemnému natočení vrstev tvoří moiré vzory a při určitém magickém úhlu vykazuje známky supravodivosti a jiných zajímavých elektronických vlastností [18].

Typické pro moiré vzory je, že se periodicky opakují, což můžeme ostatně dobře vidět na obr. 1.8 a) a b). Periodicita moiré vzorů se dá jednoduše odvodit.

Mějme pro jednoduchost dvě sady rovnoběžných přímek, které jsou od sebe vzdáleny o konstantu  $a$  (v krystalu uvažujeme za  $a$  přímo mřížový parametr, viz 1.8 b)). Druhou sadu nyní pootočíme o malý úhel  $\alpha$ . Uvažujme tedy situaci podobnou obr. 1.8 a). Při pohledu na vzniklý moiré vzor vidíme tmavší a světlejší čáry. Světlé čáry odpovídají čarám uzlů, tedy čarám, které procházejí průsečíky obou vzorů. Vzdálenost mezi dvěma světlými čarami je  $a_m$  (v krystalu  $a_m$  odpovídá mřížkové konstantě moiré vzoru, viz 1.8 b)). Pokud bychom si situaci překreslili, dá se pomocí Pythagorovy věty a aproximace sinu malých úhlů odvodit jednoduchý vztah mezi zmíněnými hlavními parametry

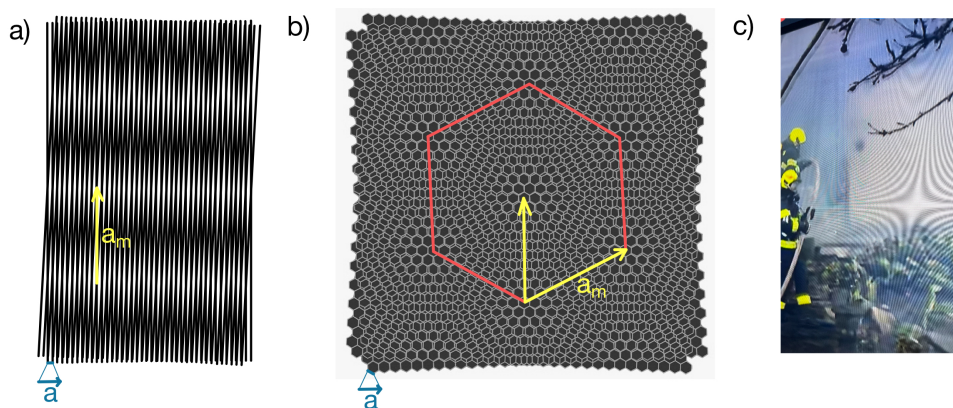
$$a_m \approx \frac{a}{\alpha}. \quad (1.5)$$

Ze vzorce vyplývá, že čím je úhel natočení  $\alpha$  menší, tím jsou od sebe světlé čáry více vzdálené. Jsou-li dva vzory rovnoběžné ( $\alpha=0$ ), vzdálenost mezi světlými čarami je nekonečná, tedy žádná neexistuje, což koresponduje s tím, že moiré vzor nevzniká.

Uvažujme-li krystal s hexagonální mřížkou a typickým mřížovým parametrem  $a = 0,35$  nm, pro natočení vrstev<sup>1</sup> o  $1^\circ$  dostáváme dle vzorce 1.5 moiré mřížkovou konstantu  $a_m \approx 20$  nm, pro  $0,01^\circ$  přibližně  $2 \mu\text{m}$  a pro  $0,001^\circ$  již přibližně  $20 \mu\text{m}$ .

---

<sup>1</sup>Pozor, při dosazování do vzorce je nutné místo stupňů použít radiány.



Obrázek 1.8: a) moiré vzor vzniklý vzájemným natočením identických svazků rovnoběžných přímk o  $13^\circ$ , b) moiré vzor vzniklý pootočením dvou identických pláství o malý úhel (inspirováno [18]), c) moiré vzor na televizi

## 1.4 Skluzová feroelektricitá

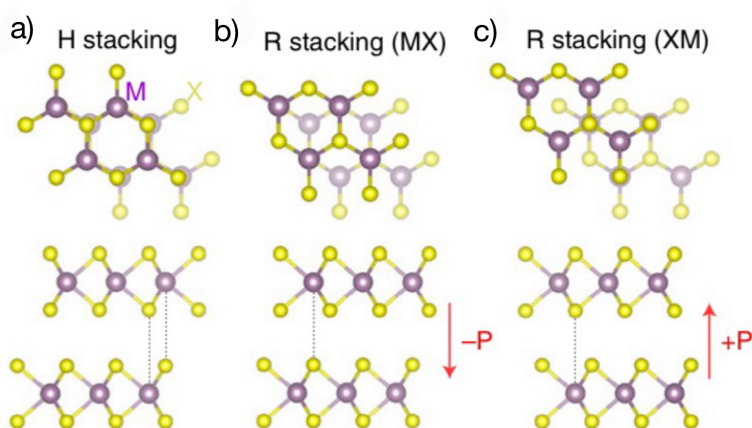
Oproti výše popsané „klasické“ feroelektricitě je skluzová feroelektricitá jevem zcela novým. Teoreticky byla popsána poprvé v roce 2017 v práci [2] (dále např. v práci [4]) a experimentálně potvrzena záhy poté na uměle vytvořených moiré heterostrukturách [5, 6].

Mechanismus vzniku feroelektricity je v porovnání s „klasickými“ feroelektriky pro 2D materiály, které jsou tvořeny z vrstev, jež drží pohromadě díky van der Waalovým silám, kompletně jiný. 2D materiály s van der Waalovou vazbou již byly diskutovány v naší předchozí práci [10]. Většina 2D materiálů jsou ve své nejstabilnější konfiguraci nepolární systémy se středem symetrie, např. grafit, hexagonální boron nitrid (h-BN) nebo dichalkogenidy přechodných kovů (anglicky transition metal dichalcogenides, zkratka TMD). Díky slabým vazbám mezi jednotlivými vrstvami těchto materiálů je ale možné vytvořit jejich metastabilní uspořádání bez středu symetrie, které nese rysy feroelektricity. Uspořádání bez středu symetrie, které vede ke vzniku feroelektrického dipólového momentu, v 2D materiálu vzniká posunutím nebo otočením celé, nebo velké části, jedné z vrstev vůči jiné.

Zkusme si skluzovou feroelektricitu vysvětlit na příkladu TMD, jež mají nejblíže k námi studovaným materiálům a daná problematika je pro ně již dobře popsána [7, 19, 20]. Uvažujme dichalkogenidy přechodných kovů  $MX_2$ , kde  $M = W$  nebo  $Mo$  a  $X = Se$  nebo  $S$ , tedy konkrétně  $WSe_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoS_2$ . Při exfoliaci monovrstvy  $MX_2$  je narušena prostorová inverzní symetrie. Ta může být dále modifikována kontrolovaným vrstvením monovrstev s různým posunutím či úhlem natočení.

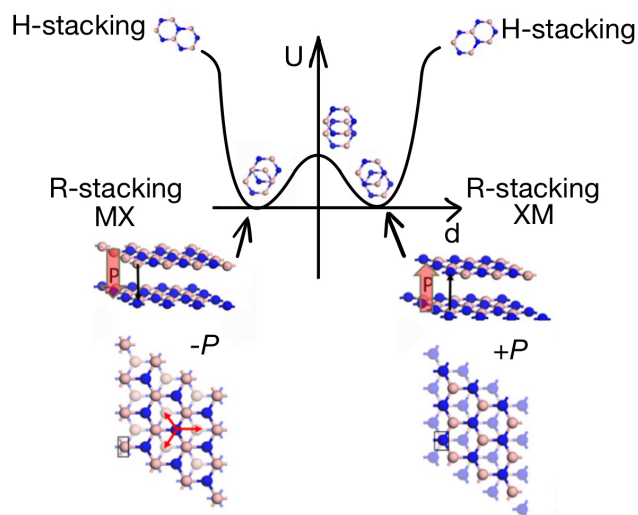
Pokud jsou nad sebou dvě monovrstvy v antiparalelním smyslu, vzniká hexagonálně uspořádaná (H-stacking) dvojvrstva, což obnoví prostorovou inverzní symetrii viz obr. 1.9 a). Naopak pokud jsou nad sebou dvě monovrstvy paralelně, vzniká romboedricky uspořádaná (R-stacking) dvojvrstva, jejíž prostorová symetrie se liší od té původní. Takto uspořádaná dvojvrstva může nabývat dvou podob, viz obr. 1.9 b), c). Nabývá-li podoby uspořádání MX, znamená to, že vrstvy jsou vůči sobě posunuty tak, že každý atom M horní vrstvy leží nad atomem

X spodní vrstvy. Nabývá-li dvojvrstva podoby uspořádání XM, vrstvy jsou vůči sobě posunuty tak, že každý atom X horní vrstvy leží nad atomem M spodní vrstvy. Porušení symetrie způsobuje přenos náboje mezi jednotlivými vrstvami prostřednictvím hybridizace mezi obsazenými stavy jedné vrstvy a neobsazenými stavy druhé vrstvy, čímž vzniká mimorovinný elektrický dipólový moment. Ten je stejně velký, ale opačně orientovaný pro obě možné podoby MX a XM. Jelikož obě podoby uspořádání MX a XM je mezi sebou možné zaměnit pouze vzájemným posunutím vrstev, orientace mimorovinné polarizace je tímto posunem převrácena. Možnost přepnutí orientace mimorovinné polarizace vzájemným „skluzem“ vrstev tak vede ke skluzové feroelektricitě [7].



Obrázek 1.9: a) hexagonálně uspořádaná dvojvrstva TMD  $MX_2$ , kde  $M = W$  nebo  $Mo$  a  $X = Se$  nebo  $S$ , b) romboedricky uspořádaná dvojvrstva v podobě uspořádání MX, c) romboedricky uspořádaná dvojvrstva v podobě uspořádání XM, v případech b), c) vzniká díky vertikálnímu uspořádání různých atomů mimorovinná polarizace  $-P$  (b) a  $+P$  (c) (převzato z [7])

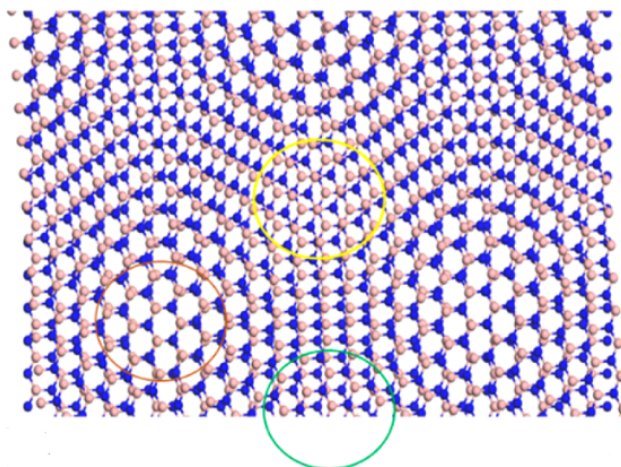
Obou možných podob uspořádání MX a XM dvojvrstva nabývá, protože právě v nich se nachází její energetická minima. Energie dvojvrstvy má podobně jako energie dipólu (obr. 1.3) tvar dvojitě symetrické potenciálové jámy, viz obr. 1.10. Ze závislosti energie dvojvrstvy na vzájemném posunu vrstev vidíme, že mezi jednotlivými energeticky výhodnými podobami uspořádání MX a XM se nachází poměrně malá energetická bariéra, jejíž hodnota např. pro h-BN, je pouze cca  $9 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ . Obdobně je tomu i u ostatních skluzových feroelektrik, což má za následek velmi nízké energetické náklady pro přepínání polarizace [3].



Obrázek 1.10: Závislost energie dvojvrstvy na vzájemném posunu vrstev a přiřazení píků jednotlivým podobám uspořádání dvojvrstvy, pro podoby MX a XM nabývá dvojvrstva uspořádání s energetickým minimem (inspirováno [3])

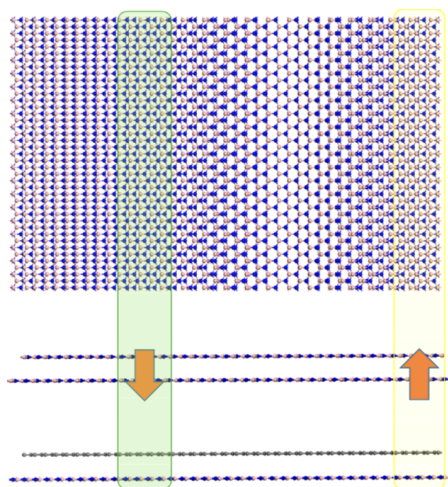
### 1.4.1 Moiré efekt ve 2D materiálech

Pokud jsou dvě vrstvy ve 2D materiálu vůči sobě natočeny o malý úhel, může to vést ke vzniku feroelektrické moiré supermřížky. Ve velkém měřítku tak může lokální uspořádání atomů generovat různé domény, jak je znázorněno na obr. 1.11. V červeném kruhu vidíme hexagonální uspořádání a v těchto doménách tedy mimorovinná polarizace nevznikla. Ve žlutém kruhu pak vidíme romboedrické uspořádání v podobě XM a v těchto doménách je mimorovinná polarizace  $+P$ , zatímco v zeleném kruhu je zakroužkováno romboedrické uspořádání MX a v těchto doménách je tedy mimorovinná polarizace  $-P$  [2].



Obrázek 1.11: Moiré supermřížka vzniklá vzájemným natočením dvou vrstev ve 2D materiálu o malý úhel (převzato z [2])

Domény ale nemusí ve 2D materiálu vznikat pouze natačením vrstev. Mírné rozdílné napětí mezi horní a spodní vrstvou může indukovat jiný typ moiré supermřížky s doménami ve tvaru periodicky se střídajících pruhů, jak je znázorněno na obrázku 1.12.



Obrázek 1.12: Moiré supermřížka vzniklá mírným rozdílem napětí mezi vrstvami (převzato z [2])

Výše popsaná situace je však o něco složitější a přechod mezi různým druhem vrstvení není spojitý. Jak je naznačeno na obr. 1.10, energie dvojvrstvy se se vzájemným posunem vrstev mění spojitě. Vzájemným natočením vrstev tedy vznikne moiré supermřížka, jak je prezentovaná v obr. 1.11 a 1.12, ale ta je ve skutečnosti energeticky nestabilní, neboť lokální uspořádání atomů zastává zároveň stabilní i méně stabilní konfigurace. Dochází tedy k její následné rekonstrukci. Při rekonstrukci pak vznikají domény s nejbližším energeticky stabilnějším uspořádáním. Pokud je energeticky nejbližší zmiňovaný R-stacking (v našem případě tedy pokud moiré supermřížka vznikne otočením o malý úhel  $\delta$  z původní hexagonální struktury), dostáváme domény feroelektrické.

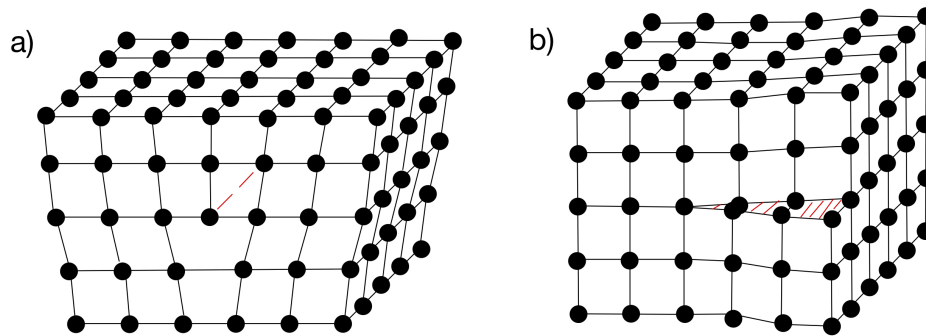
Protože při popisu skluzové feroelektricity hrajou významnou roli vrstevné chyby a dislokace, uvedeme nyní malé okénko do teorie dislokací.

## 1.4.2 Dislokace a vrstevné chyby

Dislokace jsou jedním z druhů poruch krystalové struktury. Vyjadřují porušení krystalové struktury podél určité čáry, a tak se někdy označují jako čárové poruchy. Délka dislokační čáry může být rovna i celému rozměru krystalu. Existuje několik základních typů dislokací, my si uvedeme dva - hranové a šroubové dislokace.

Vznik hranové dislokace si můžeme představit tak, že nařízneme krystal ve svislém směru a do tohoto řezu vložíme polorovinu, viz obr. 1.13 a). Atomy v okolí vložené poloroviny jsou jejím vlivem stlačeny. Hranová dislokace je určena okrajem vložené poloroviny [13].

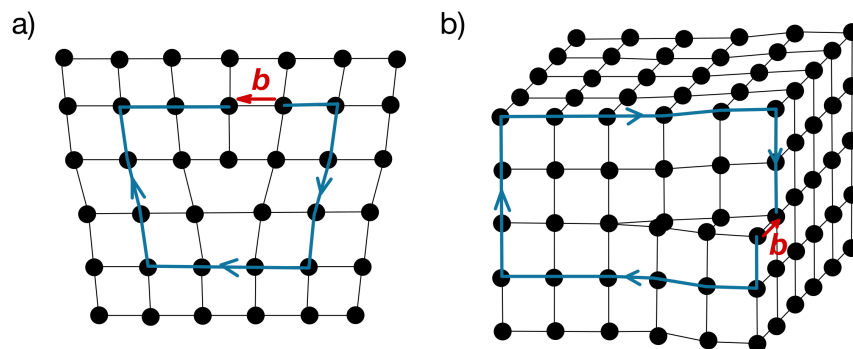
Vznik šroubové dislokace si můžeme představit opět pomocí částečného naříznutí krystalu. Nařízneme krystal ve vodorovné rovině a následně horní část naříznutého krystalu zatlačíme o jednu meziatomovou vzdálenost dozadu, viz



Obrázek 1.13: a) hranová dislokace vzniklá vložením nadbytečné poloroviny, b) šroubová dislokace vzniklá zasunutím nařízle části krystalu o jednu meziatomovou vzdálenost dozadu (podle [21])

obr. 1.13 b). Šroubová dislokace tvoří hranici mezi navzájem posunutými částmi krystalu [13].

Pro popis dislokací se zavádí soustava tzv.  $t$ -vektorů. Jsou to nejkratší možné vektory spojující středy atomů se stejným okolím. Z  $t$ -vektorů skládáme tzv. Burgersovu smyčku. V neporušené oblasti krystalu bude smyčka uzavřena, zatímco v porušené oblasti se při stejné posloupnosti  $t$ -vektorů neuzavře. Vektor potřebný k uzavření smyčky se nazývá Burgersův vektor  $\mathbf{b}$ . Jeho smysl určuje směr dislokační čáry, což je čára vedená přibližně středem porušené oblasti, a směrem oběhu Burgersovy smyčky. Každá dislokace je tak charakterizována dislokační čarou a Burgersovým vektorem  $\mathbf{b}$ . Burgersův vektor  $\mathbf{b}$  je pro hranové dislokace kolmý na dislokační čáru, pro šroubové dislokace je s ní rovnoběžný, viz obr. 1.14. Podél dislokační čáry je Burgersův vektor  $\mathbf{b}$  vždy konstantní.

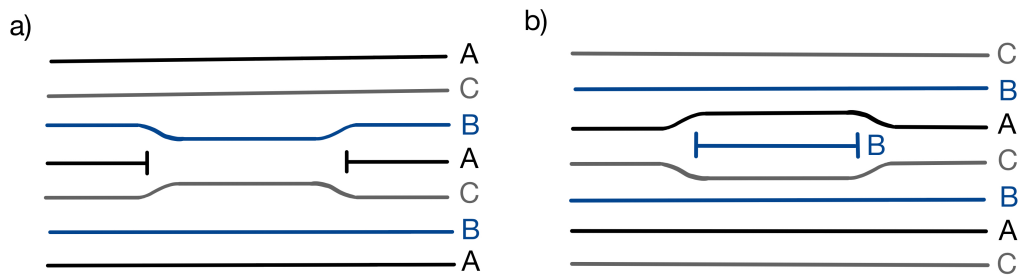


Obrázek 1.14: a) Burgersova smyčka a Burgersův vektor  $\mathbf{b}$  ve struktuře s primitivní mříží pro hranovou dislokaci, b) Burgersova smyčka a Burgersův vektor  $\mathbf{b}$  ve struktuře s primitivní mříží pro šroubovou dislokaci (podle [21])

Podle definice dislokace nemůže existovat čárová porucha, která by byla izolovaná a měla Burgersův vektor menší než střední meziatomovou vzdálenost v neporušené mříži. Může ale existovat čárová porucha neizolovaná, která se nachází na okraji plošné poruchy. Nazýváme ji neúplná dislokace.

Neúplné dislokace se vytváří na okrajích vrstevných chyb. Vrstevná chyba vzniká porušením pravidelného pořadí vrstev v krystalu. Uvažujme pro ilustraci

dokonalý krystal s kubickou plošně centrovanou mříží tvořenou vrstvením rovin s nejtěsnějším směstnáním atomů. Pořadí vrstev bude ABCABC. Vyjmeme-li část některé roviny, sblíží se okolní části krystalu a dojde k porušení pravidelného pořadí, viz obr. 1.15 a), kde jsme vyjmuli část roviny A a pořadí vrstev se lokálně změnilo na ABCBCA. Vznikla tak vrstevná chyba (místo vrstvy A následuje B), jejíž okraj je neúplná dislokace. Oddálíme-li dvě části krystalu a vložíme mezi ně část roviny, která tam nepatří, vznikne také vrstevná chyba, tentokrát tvořena dvojčetem dvojnásobné tloušťky. Na obr. 1.15 b) jsme oddálili roviny C a A a vložili mezi ně část roviny B (aby bylo zachováno nejtěsnější směstnání). Pořadí rovin se tak lokálně změnilo na ABCBABC. V obou výše zmíněných případech Burgersův vektor  $\mathbf{b}$  neleží v rovině vrstevné chyby a proto se tyto dva typy neúplných dislokací nazývají zakotvené. Jejich Burgersovy vektory jsou stejně velké, ale opačně orientované.



Obrázek 1.15: a) vznik zakotvené neúplné dislokace vyjmutím části roviny A, b) vznik zakotvené neúplné dislokace vložení části roviny B (podle [21])

Třetí typ neúplných dislokací vzniká v uvažované kubické plošně centrované mříži skluzem. Krystalem se přitom nepohybuje úplná dislokace, ale dvě neúplné dislokace spojené vrstevnou chybou, které se nazývají rozštěpená dislokace. Vrstevnou chybu tvoří čtyři roviny (např. CACA), jejichž pořadí odpovídá pořadí rovin s nejtěsnějším uspořádáním v hexagonální struktuře. Je tedy tvořena dvojčetem jednotkové tloušťky.

Dynamika dislokací byla dobře popsána pro grafit [22] a to je využíváno pro popis aspektů a důsledků přepínání polarizace v jiných van der Waalových feroelektrících. Stablním uspořádáním grafitu je centrosymetrické hexagonální uspořádání ABAB. Méně stabilním je pak uspořádání, ve kterém se objevují romboedrické vrstevné chyby, jež jsou feroelektrické a orientace polarizace je opačná pro podobu ABCB a ABAC [9]. Platí, že přepínání polarizace je spojeno se vzájemným posunem vrstev. Obecně ale přepínání polarizace ve skluzových feroelektrících není tak přímočarým úkolem. Jak již bylo vysvětleno v dřívějších studiích o grafitu [22] a nedávno také o natočené dvojrůstvě WSe<sub>2</sub> [19], podoba uspořádání a síť domén je topologicky chráněna. V jedné rovině nemůže částečný Burgersův vektor (pomocí kterého jsou dislokace popsány) anihilovat. Jeho anihilace je možná pouze v případě, že dislokační čára opustí okraj vzorku nebo hranici zrn [19]. Existují i studie využívající skenovací transmisní elektronovou mikroskopii, které ukazují, že vysoce energetický paprsek elektronů tvoří defekty ve vrstvách TMD a umožňuje tak měnit orientaci polarizace lokálně [23], [24].

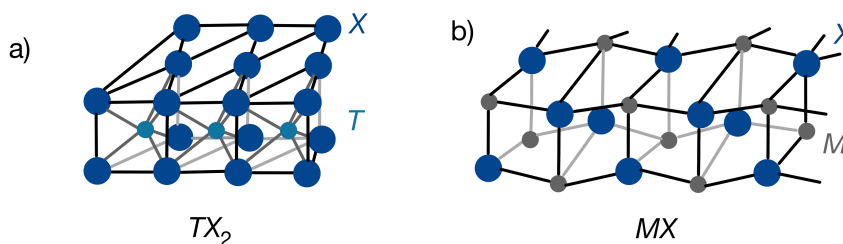


## 2. Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou

Nejznámějším příkladem vrstevnaté sloučeniny sestávající se z mnoha jednotlivých vrstev atomů je grafit. Příkladem vrstevnaté sloučeniny tvořené tříatomárními vrstvami jsou dichalkogenidy přechodných kovů  $TX_2$ .

Mezi dvě vrstvy  $TX_2$  je možné vmezeřit vrstvu jiného materiálu. Hostující struktury musí mít periodicitu v rovině založenou na periodicitě hostitele  $TX_2$ , což pramení z relativně slabé vzájemné interakce ve srovnání s vazbami uvnitř. Pokud hostující atomy vykazují silné odpudivé interakce v důsledku obsazení pravidelných míst s oktaedrickou nebo trigonální koordinací, nebo když se hostující struktura sestává z vrstvy se silnou kovalentní vazbou mezi atomy, periodicitu hostitele a hostující struktury se v jednom směru významně liší [25].

Taková situace nastává u tzv. vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou. Tyto sloučeniny se skládají ze dvou typů vrstev se silnou kovalentní vazbou uvnitř a slabou van der Waalsovou interakcí mezi nimi. Jednou z vrstev je právě vrstva dichalkogenidu přechodných kovů  $TX_2$ , viz obr. 2.1 a). Druhou vrstvou je pak  $MX$ , jejíž vyobrazení je na obr. 2.1 b) [25].

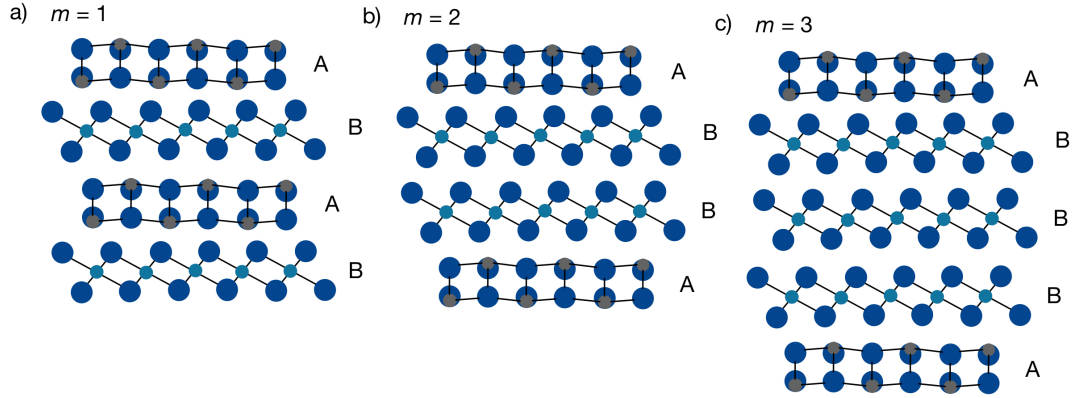


Obrázek 2.1: Perspektivní vyobrazení a) vrstvy dichalkogenidu přechodných kovů s prvkem  $T$  v trigonálním uspořádání vzhledem k prvku  $X$ , b) vrstvy  $MX$  (inspirováno [25])

Vrstva  $MX$  je strukturou podobná NaCl. Její roviná síť je pseudo-tetragonální, zatímco roviná síť sendviče  $TX_2$  je pseudo-hexagonální [25]. Tento mřížkový nesoulad je částečně kompenzován vytvořením sloučeniny sestavené z pravidelně se střídajících vrstev  $A = TX_2$  a  $B = MX$ , jejíž chemický vzorec se dá zapsat jako  $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ .

Vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou vznikají pro možné kombinace  $T = \text{Ti, V, Cr, Nb, Ta}$ ,  $M = \text{Sn, Pb, Sb, Bi}$  nebo vzácné zeminy a  $X = \text{S}$  nebo  $\text{Se}$  [25]. Proměnná  $x$  ve vzorci vyjadřuje poměr obsahů elementárních buněk vrstev  $A$  a  $B$  v  $ab$  rovině, přičemž nabývá hodnot z intervalu  $(0,08; 0,28)$ . Proměnná  $m$  nabývá hodnot  $1 - 3$  a vyjadřuje, jak se vrstvy střídají ve směru krystalografické osy  $c$ . Pro  $m = 1$  je možno strukturu sloučeniny zapsat jako pravidelně se střídající vrstvy ABAB, pro  $m = 2$  pak jako ABBA, pro  $m = 3$  dostáváme ABBBA, viz obr. 2.2 [26].<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pozor, v tomto případě mají písmena A, B jiný význam než v předchozí kapitole.



Obrázek 2.2: Krystalová struktura vrstevnatých materiálů s nesouměřitelnou krystalovou strukturou s chemickým vzorcem  $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$  pro různé hodnoty proměnné  $m$ , kde  $A = MX$  a  $B = TX_2$

Syntéza a popis struktury vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou byly započaty již v roce 1987 a zabývalo se jimi hned několik vědeckých skupin z Francie, Nizozemí a Japonska. Důležitým zjištěním bylo, že tyto sloučeniny je možné růst metodou chemického plynného transportu. Během let se také zjišťovalo, že tyto materiály vykazují známky mnoha zajímavých fyzikálních vlastností a proto se až dodnes těší velkému zájmu řady vědců [25].

Pro účely práce naší skupiny jsme z mnoha variant vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou vybrali ty, jejichž stavebními kameny jsou sulfidy. Pro zajímavost uvádíme přehledovou tabulku 2.1 některých z nich.

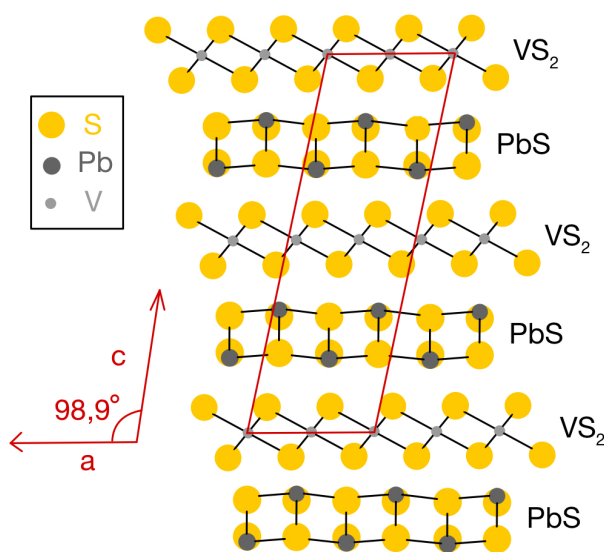
Sloučenina	Vrstvy	Sloučenina	Vrstvy
$(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$	SnS NbS <sub>2</sub>	$(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$	PbS TiS <sub>2</sub>
$(\text{PbS})_{1.14}\text{NbS}_2$	PbS NbS <sub>2</sub>	<b><math>(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2</math></b>	BiS CrS <sub>2</sub>
$(\text{PbS})_{1.13}\text{TaS}_2$	PbS TaS <sub>2</sub>	<b><math>(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2</math></b>	PbS VS <sub>2</sub>
$(\text{SnS})_{1.20}\text{TiS}_2$	SnS TiS <sub>2</sub>		

Tabulka 2.1: Přehledová tabulka některých sulfidových vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou s  $m = 1$  (data převzata z [25])

Konkrétními předměty našeho zkoumání byly materiály  $(\text{PbS})_{1.11}\text{VS}_2$ , zkráceně  $\text{VPbS}_3$  a  $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ , zkráceně  $\text{CrBiS}_3$ . Níže je sepsána jejich základní charakteristika.

## 2.1 Materiál VPbS<sub>3</sub>

Materiál VPbS<sub>3</sub> se skládá, jak přesný chemický vzorec (PbS)<sub>1.11</sub>VS<sub>2</sub> napovídá, z vrstev PbS a VS<sub>2</sub>. Tyto vrstvy se v materiálu pravidelně navzájem střídají a pospolu je drží van der Waalsovy vazby [27]. PbS se v přírodě vyskytuje v objemové formě v podobě minerálu galenitu s kubickou strukturou a má polovodičový charakter. Naopak krystaly VS<sub>2</sub> mají dle [28] hexagonální strukturu a protože jejich příprava je velmi náročná, není mnoho studií popisujících vlastnosti VS<sub>2</sub> v objemové formě ani v tenkých vrstvách. Dle dostupných zdrojů má VS<sub>2</sub> kovový charakter s vlnami nábojové hustoty [28]. Některé zdroje také uvádějí, že monovrstva by mohla být feromagnetická [29]. Celkově je krystalová struktura materiálu VPbS<sub>3</sub> monoklinická a její schéma je znázorněné na obr. 2.3.



Obrázek 2.3: Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu VPbS<sub>3</sub> (krystalová osa *b* je kolmá k obrázku) (převzato z [10])

Ačkoliv o materiálu VPbS<sub>3</sub> nebylo doposud mnoho známo, již v roce 1990 byly zjištěny mřížové parametry jednotlivých vrstev PbS a VS<sub>2</sub>, viz tabulka 2.2 dle [27, 30]. V těchto publikacích je zároveň uvedený chemický vzorec jako (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>.

Podle výsledků naší rentgenové analýzy, viz [11], vychází přesný chemický vzorec (PbS)<sub>1.11</sub>VS<sub>2</sub>. V tabulce 2.3 uvádíme zpřesněné mřížové parametry.

Materiál	<i>a</i> [nm]	<i>b</i> [nm]	<i>c</i> [nm]	$\beta$ [°]
PbS	0,5728	0,5789	2,3939	98,95
VS <sub>2</sub>	0,5730	0,3256	2,3948	98,97

Tabulka 2.2: Mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev PbS a VS<sub>2</sub> tvořících materiál VPbS<sub>3</sub> dle [27, 30]

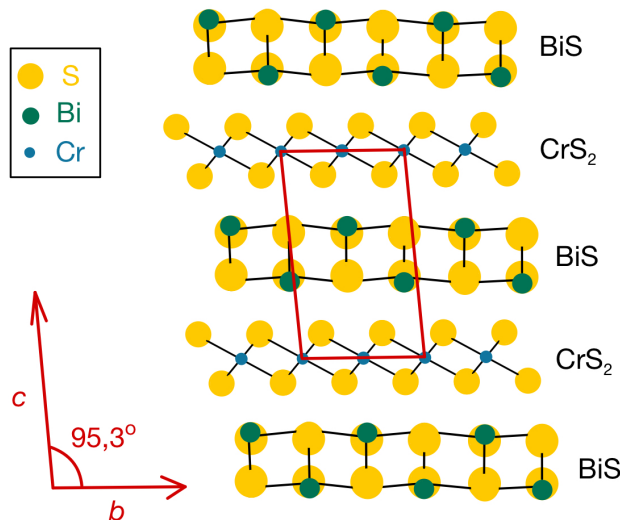
Materiál	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$\beta$ [°]
PbS	0,57062	0,57674	2,3691	94,878
VS <sub>2</sub>	0,57062	0,3204	2,3691	94,878

Tabulka 2.3: Zpřesněné mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev PbS a VS<sub>2</sub> tvořících materiál VPbS<sub>3</sub> dle [11]

V roce 1990 byla zároveň s mřížovými parametry proměřena i teplotní závislost elektrického odporu tohoto materiálu v rovině  $ab$  vykazující polovodičový charakter, který jsme experimentálně potvrdili v naší minulé práci [10], nicméně o klasický polovodič se nejedná [31]. V předchozí práci byl též zkoumán charakter povrchu štípnutých a exfoliovaných krystalů. Následně došlo k objevu skluzové (moiré) feroelektricity materiálu VPbS<sub>3</sub>, která, jak bylo ukázáno v [11], vzniká díky přítomnosti dvojčat v jeho objemové formě. Více si o této problematice můžete přečíst v podkapitole 4.2.

## 2.2 Materiál CrBiS<sub>3</sub>

Materiál CrBiS<sub>3</sub> je strukturou velmi podobný materiálu VPbS<sub>3</sub>. Je tvořen dvěma pravidelně se střídajícími vrstvami BiS a CrS<sub>2</sub>. Materiál BiS má kovový charakter a předpokládá se, že je supravodivý při  $\sim 10\text{K}$  pod tlakem 20 GPa [32]. Materiál CrS<sub>2</sub> má rozmanité elektrické i magnetické vlastnosti - antiferomagnetickou kovovou fázi, nemagnetickou polovodivou fázi a feromagnetickou polovodivou fázi s Curiovou teplotou  $\sim 1000\text{K}$  [33]. Vrstva CrS<sub>2</sub> je hexagonální a atomy chromu jsou v ní trigonálně uspořádány vůči atomům síry [34]. Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu CrBiS<sub>3</sub> je znázorněno na obr. 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu CrBiS<sub>3</sub> (krystalová osa  $a$  je kolmá k obrázku) (inspirováno [34])

Materiál  $\text{CrBiS}_3$  zatím nebyl předmětem žádného rozsáhlejšího zkoumání. V roce 1992 byla zkoumána pouze jeho krystalová struktura [34] a byly naměřeny mřížové parametry vrstev  $\text{BiS}$  a  $\text{CrS}_2$ , ze kterých se skládá. Jsou uvedeny v tabulce 2.4 (dle [34]). Z mřížových parametrů plyne jeho přesný chemický vzorec  $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ .

<b>Materiál</b>	<b><math>a</math> [nm]</b>	<b><math>b</math> [nm]</b>	<b><math>c</math> [nm]</b>	<b><math>\beta</math> [°]</b>
BiS	0,5582	0,5899	1,0975	95,31
$\text{CrS}_2$	3,4705	0,5904	1,0985	95,36

Tabulka 2.4: Mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev  $\text{BiS}$  a  $\text{CrS}_2$  tvořících materiálu  $\text{CrBiS}_3$

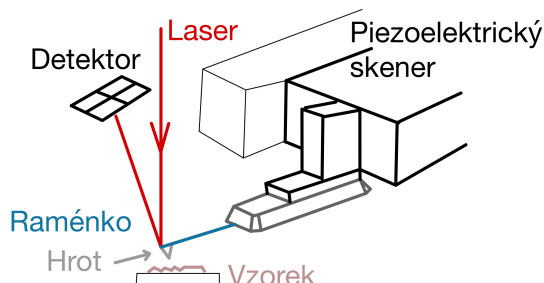
Bližší popis materiálu  $\text{CrBiS}_3$  je stále předmětem naší práce. Kromě zkoumání krystalové struktury či morfologie jsme stejně jako u materiálu  $\text{VPbS}_3$  proměřovali teplotní závislost elektrického odporu tohoto materiálu v rovině  $ab$ . Elektrický odpor se jevil řádově vyšší než tomu bylo právě u  $\text{VPbS}_3$ . Materiál  $\text{CrBiS}_3$  vykazuje známky izolačního chování. Nízkoteplotní chování bude předmětem dalšího měření.

# 3. Experimentální metody

Experimentální metody, které jsme používali při získávání dat pro tuto práci se víceméně moc neliší od těch, které již byly popsány v práci předchozí [10]. V té jsme se ale více zaměřili na historický kontext a princip fungování. Nyní se zaměříme spíše na konkrétní používané metody a přístroje.

## 3.1 Mikroskopie atomárních sil

Na začátek si dovolueme připomenout princip práce mikroskopu atomárních sil (anglicky atomic force microscope, zkratka AFM), viz obr. 3.1. Jádrem AFM je ostrý hrot připevněný na volném konci ohebného raménka. Druhý konec raménka je uchycen v piezoelektrickém skeneru. Při skenování se hrot pohybuje nad povrchem vzorku a vyvolává tak interakční atomární síly, jež mohou být buď odpudivé nebo přitažlivé. Závislost charakteru interakčních sil na vzdálenosti hrotu a vzorku se vyjadřuje Lennardovým-Jonesovým potenciálem [13], viz obr. 3.2. Interakční síly v případě odpudivého i přitažlivého působení způsobují ohyb raménka s hrotem a ten je pomocí laseru odraženého z raménka zaznamenáván detektorem, z něž jsou informace převáděny do připojeného počítače. Na základě zpětné vazby je upravována vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku, čímž získáváme informaci o topografii. Jak je popsáno níže, měřený signál lze využít i pro měření dalších vlastností povrchu. Dle charakteru interakčních sil se rozlišují tři AFM módy - kontaktní, bezkontaktní a příklepový neboli tapping.

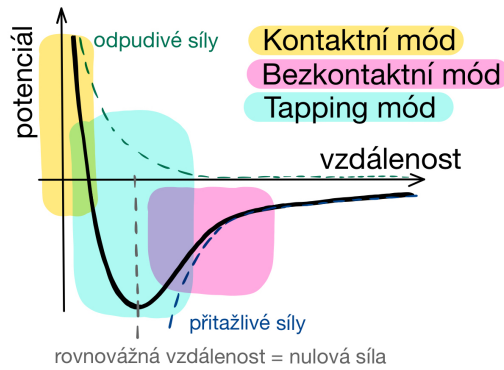


Obrázek 3.1: Schéma principu práce mikroskopu atomárních sil (inspirováno [35])

Kontaktní mód je prvotním a také nejjednodušším AFM módem. Hrot je při něm v přímém plynulém kontaktu se vzorkem v oblasti odpudivých sil. Parametrem zpětné vazby je prohnutí raménka s hrotem. To je nastaveno uživatelem a určuje, jak silně hrot tlačí na povrch. Změní-li se prohnutí vlivem odpudivých sil, skener jej upraví zpět do výchozího. Vzhledem k tomu, jak blízko se při kontaktním módu pohybuje hrot u povrchu vzorku, hrozí poškození obojího.

Naopak u bezkontaktního módu riziko poškození hrotu nebo vzorku nehrozí. Pracuje v oblasti přitažlivých sil a hrot je při něm držen v poměrně velké vzdálenosti od vzorku. Při měření je rozkmitán s frekvencí vyšší, než je jeho rezonanční frekvence. Přitažlivé síly tuto amplitudu ovlivňují a díky tomu je tvořen obraz.

Hybridem mezi kontaktním a bezkontaktním módem je pak námi využívaný tapping mód (zkratka TM-AFM) kombinující jejich výhody. Hrot je rozkmitán s



Obrázek 3.2: Průběh Lennard-Jonesova potenciálu s vyznačenými oblastmi různých módů AFM v závislosti na vzdálenosti hrotu a vzorku (převzato z [10])

frekvencí blízkou jeho rezonanční frekvenci. Amplituda rozkmitu je ovlivňována proměnlivými elektrostatickými, magnetickými či van der Waalsovými silami. Její změny jsou opět zaznamenávány a převáděny v obraz [13].

Velkou výhodou AFM mikroskopů je, že povrch pozorovaného vzorku zobrazují trojrozměrně. Narozdíl od ostatních mikroskopických metod tedy poskytují i informaci o výšce útvarů na povrchu vzorku.

Trojrozměrné zobrazování ale není jedinou výhodou AFM mikroskopie. V kombinaci se speciálními hroty totiž umožňuje i jiná než topografická měření vzorků. Příkladem je analýza rozložení magnetických domén (MFM - magnetic force microscopy), analýza rozložení elektrostatického pole (EFM - electrostatic force microscopy) nebo kvantitativní analýza povrchového potenciálu (SP-AFM - surface potential microscopy, Kelvin probe). My jsme pro účely naší práce využívali měření pomocí lift-módu EFM a proto tuto metodu v následující podkapitole přiblížíme.

### 3.1.1 EFM - electrostatic force microscopy

EFM je elektrický mód mikroskopie atomárních sil. Mapuje změny elektrického pole vzorku a odhaluje informace o povrchovém napětí a rozložení náboje na povrchu vzorku. Pomocí kontrastu souvisejícího s elektrickými vlastnostmi vzorku poskytuje užitečné kvalitativní informace o gradientech elektrického pole na jeho povrchu [35].

Tento režim funguje stejně jako tapping mód. Speciální hrot pokrytý tenkou elektricky vodivou vrstvou je rozkmitán v blízkosti své rezonanční frekvence. Přítomnost elektrostatických sil během skenování povrchu vzorku vede ke změně amplitudy a fáze kmitání v signálu vertikální výchylky. Proto výsledné EFM amplitudové a fázové obrázky obsahují informace o elektrických vlastnostech povrchu vzorku včetně povrchového potenciálu a/nebo rozložení náboje na povrchu vzorku. Pro EFM je tedy relevantní interakční silou pro zobrazení elektrických vlastností vzorku elektrostatická síla mezi hrotem a vzorkem. Tu je možno ovlivňovat pomocí napětí přiváděného na hrot. Protože ale měříme v tapping módu, kromě elektrostatické síly s velkým dosahem, působí mezi hrotem a povrchem vzorku také van der Waalsovy síly, jejichž dosah je velmi krátký. Van der Waalsovy síly se používají k současnému měření topografie povrchu vzorku. Využívají

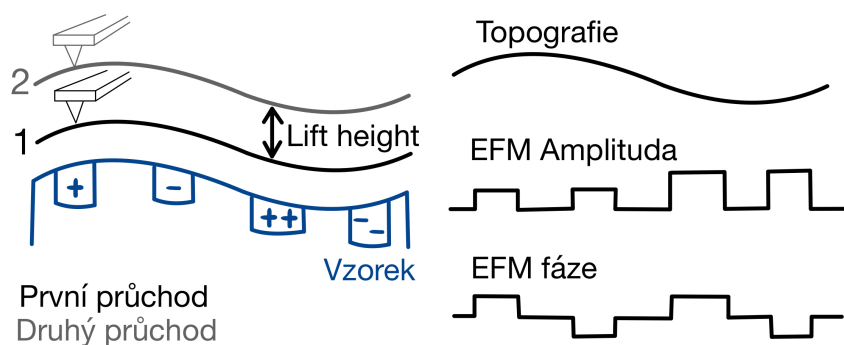
se dva hlavní způsoby měření pro odlišení topografického a EFM signálu.

Prvním z nich je přístup, který využívá rozdílnou závislost elektrostatických a van der Waalsových sil na vzdálenosti od povrchu vzorku (anglicky lift-mode EFM). Druhý přístup používá pro detekci elektrostatické síly jinou frekvenci než pro topografické zobrazování (anglicky dual frequency EFM) [36].

## Lift-mód EFM

Princip lift-módu EFM je založený na tom, že van der Waalsovy a elektrostatické síly mají různý dosah a tedy různou závislost na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku. Zatímco van der Waalsovy síly mají dosah působení mezi 1-10 nm, síly elektrostatické dosahují až do vzdálenosti 1  $\mu\text{m}$ . Van der Waalsovy síly jsou tedy dominantní, je-li hrot blízko u povrchu vzorku. Vzdálí-li se, začnou převládat síly elektrostatické [36].

Proto lift-mód využívá dva průchody. Při prvním mapuje topografii vzorku v klasickém tapping módu. Při druhém průchodu je hrot vyzvednut do nastavené vzdálenosti (lift height) a probíhá další skenování, které sleduje topografický sken prvního průchodu, aby se dosáhlo konstantní vzdálenosti hrotu a vzorku a byla detekována pouze elektrostatická síla pro zobrazování EFM. I při druhém průchodu je ale hrot rozkmitán se stejnou frekvencí jako při prvním. Pro zvýšení elektrostatické interakce se dá na hrot přivést napětí (bias). Aby se předešlo nechtěným efektům posunu mezi topografií a skenováním EFM, provádějí se oba průchody postupně na každé skenovací lince. To u některých typů mikroskopů výrazně prodlužuje dobu skenování, neboť mikroskop vlastně stejnou oblast skenuje dvakrát. Na obr. 3.3 je znázorněno schéma skenování v lift módu EFM.



Obrázek 3.3: Schematické znázornění skenování vzorku s různě nabitými doménami v EFM módu a průběh topografického a EFM signálu (EFM amplituda a fáze), 1 - první průchod = měření topografie, 2 - druhý průchod = měření EFM (podle [36])

Při měření jsme využívali dva AFM mikroskopy, a to Bruker Multimode a Bruker Dimension Edge. Oba umožňují měření v lift-módu EFM. Používali jsme dva typy hrotů. Pro skenování v klasickém tapping módu jsme využívali model NCHV-A s přibližnou rezonanční frekvencí udávanou výrobcem 320 kHz. Pro skenování EFM jsme pak využívali model SCM-PIT, jehož povrch je pokrytý tenkou vrstvou PtIr. Přibližná rezonanční frekvence tohoto hrotu udávaná výrobcem je 75 kHz.



## 3.2 Skenovací elektronová mikroskopie

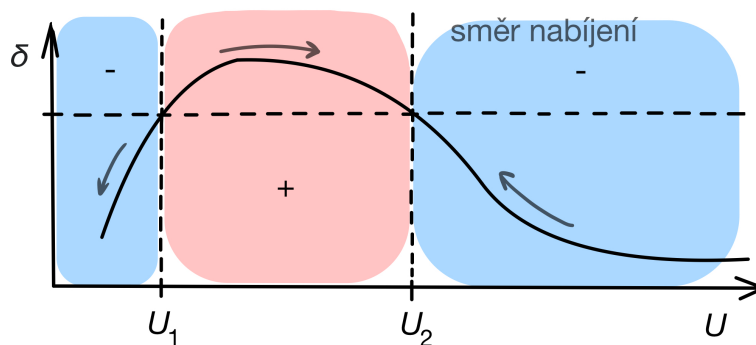
Další mikroskopickou metodou, již jsme při naší práci využívali, byla skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Tato metoda tvoří zvětšené obrazy povrchu vzorků pomocí úzce fokusovaného svazku elektronů. Elektrony interagují s atomy vzorku a produkují tak různé signály obsahující informace jak o topografii vzorku, tak například i o jeho chemickém složení, jak jsme již pojednávali v [10].

Při naší práci jsme využívali elektronový mikroskop Tescan MIRA I LMH a jeho novější verzi Tescan MIRA III LMH. Oba tyto mikroskopy jsou podobné konstrukce, ale umožňují jiná měření. Novější Tescan MIRA III LMH je vybaven nejen detektorem pro velmi přesnou energiově disperzní spektroskopii (EDS), ale také je pomocí něj možné provádět elektronovou litografii. Oba mikroskopy umožňují využívat urychlovací napětí v rozmezí 100 V – 30 kV se zvětšením 3,5x – 1000000x.

Ukázalo se, že SEM je vhodná, flexibilní technika pro zobrazování feroelektrických domén. Mezi ostatními mikroskopickými metodami vyniká hlavně díky pozoruhodně velkému rozsahu zvětšení, se kterými dokáže zobrazovat. Spojitě pokrývá celé spektrum nano- až makroskopických délek. Feroelektrické domény jsou pomocí SEM možné zobrazovat díky tzv. channeling efektu [23].

Při zobrazování feroelektrických domén pomocí SEM vyvstává specifická výzva. Feroelektrické vzorky většinou vykazují známky izolačního či polovodivého chování. Ozáření nabitými částicemi tak může generovat významný povrchový náboj, který může ovlivňovat podmínky zobrazení. Poměr mezi emitovanými sekundárními elektrony a dopadajícími primárními elektrony se nazývá výtěžek elektronů a značí se  $\delta$ . Je značně závislý na druhu materiálu a mění se také s urychlovacím napětím  $U$ . Závislost výtěžku elektronů  $\delta$  na urychlovacím napětí  $U$  pro izolanty je vynesena na obrázku 3.4. Z obrázku je patrné, že pokud  $\delta$  není rovno jedné, vzorek se vždy nabije. Pro  $\delta > 1$ , resp.  $U_1 < U < U_2$  se nabíjí kladně, pro  $\delta < 1$ , resp.  $U < U_1$  a  $U > U_2$  se nabíjí záporně. Výsledkem je, že primární elektrony jsou na cestě ke vzorku buď znovu urychleny nebo naopak zpomaleny, zatímco emitované sekundární elektrony jsou přitahovány nebo odpuzovány od povrchu, čímž dynamicky mění podmínky zobrazování. Nabíjení vzorku pokračuje dokud nedosáhne rovnovážného stavu, kdy  $\delta = 1$ . Pro zobrazení doménového kontrastu je vhodné pracovat s urychlovacím napětím blízkým rovnovážným stavům  $U_1$  nebo  $U_2$ , protože jinak může deponovaný náboj stínit polarizačním nábojům odpovídajícím za doménový kontrast [23].

Kromě úpravy urychlovacího napětí se pro dobrý doménový kontrast pracuje ještě s dalšími parametry jako proud elektronovým svazkem (beam current) nebo doba setrvání v exponovaném bodě (dwell time). Obecně platí, že zvýšení proudu snižuje šum a zlepšuje kontrast a platí to i pro zobrazování doménových struktur, ale proud také výrazně zvětšuje velikost stopy, takže se nehodí pro zobrazování s vysokým rozlišením. Proudová hustota může být nastavena od typických 100 pA až po jednotky nA, čemuž odpovídá velikost stopy až 300 nm pro nejvyšší proudové hustoty. Se zvýšeným proudem mohou být navíc výraznější efekty nabíjení. Kromě toho se zvyšuje riziko kontaminace uhlíkem a přepólování feroelektrického vzorku [23]. Oba tyto efekty jsou zesíleny delší dobou setrvání v exponovaném bodě, tj. pomalejším skenováním.



Obrázek 3.4: Závislost výtěžku sekundárních elektronů  $\delta$  na urychlovacím napětí  $U$  pro izolanty, v bodech rovnováhy  $U_1$  a  $U_2$  se povrch nenabíjí (převzato z[23])

### 3.2.1 Polarizace elektronovým svazkem

Jak již bylo zmíněno v podkapitole 1.2.4, při přepínání elektrické polarizace ve feroelektrických doménách většinou mluvíme o působení vnějšího elektrického pole, koercitivním poli  $E_k$  a hysterezní smyčce. Typické hodnoty koercitivního pole prezentované pro jiné van der Waalsovy materiály jako  $\text{WTe}_2$  [37] a  $\text{WeSe}_2$  [19] byly řádově několik desetin V/nm. Typická tloušťka našich vzorků je přibližně  $30 \mu\text{m}$ . Pro přepnutí polarizace bychom tedy museli působit napětím o přibližné hodnotě 3 kV, což je velmi obtížné aplikovat.

V této práci popisujeme naši snahu o přepnutí orientace elektrické polarizace ve skluzových feroelektrikách pomocí elektronové litografie. Podobné experimenty již byly provedeny s jinými materiály, například s tenkou vrstvou titaničitanu zirkoničitého olovnatého (PZT) [24] nebo  $\text{BaTiO}_3$  [23]. Jednalo se nicméně o izolanty. Náš vzorek  $\text{VPbS}_3$  má při pokojové teplotě relativně vysokou vodivost.

Bylo prokázáno, že zaostřením elektronového svazku s vysokým proudem na malou oblast feroelektrického vzorku se lokálně vytvoří dostatečně velké elektrické pole, které dokáže v konkrétním místě změnit směr polarizace [23]. Zatímco podpovrchová struktura domény zůstává neznámá, což je omezení SEM a technik povrchové analýzy obecně, povrch může být modifikován s vysokou prostorovou přesností, i když je třeba dávat pozor, aby nedošlo k záměně přepínání domén s efekty nabíjení. Dalším faktorem, který je potřeba brát v potaz při vyhodnocování výsledků, je depozice uhlíku, které se stručně věnujeme v kapitole 4.3.5.



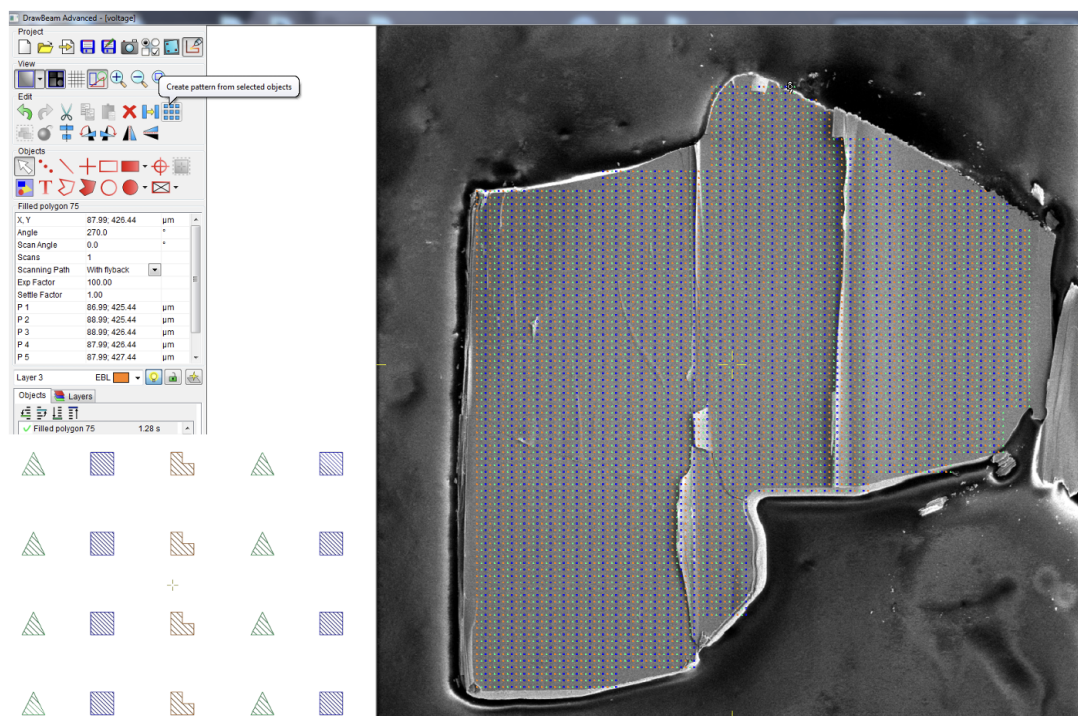
Obrázek 3.5: Schéma zachycující princip přepínání polarizace pomocí expozice elektronovým svazkem, v 1.kroku je vzorek s feroelektrickými doménami v jednom místě ozářen elektronovým svazkem, v 2. kroku je vidět změna orientace polarizace v ozářené doméně

### 3.2.2 Elektronová litografie

Litografie představuje proces vytváření předem definovaných struktur na substrátu. V dnešní době se využívá mnoho litografických technik. Nejznámější z nich je nejspíše optická UV-litografie, která se hojně využívá v průmyslu pro výrobu integrovaných obvodů.

Elektronová litografie (anglicky electron beam lithography, zkratka EBL), která k vytváření struktur využívá fokusovaný elektronový svazek, je sice pomalejší, ale nevyžaduje fyzickou masku. Navíc je možné ji provádět i na přizpůsobeném elektronovém mikroskopu a není tedy nutno kvůli ní pořizovat speciální litograf. Stačí do elektronového mikroskopu přidat clonu, která slouží k vychylování elektronového svazku a zakoupit litografický software.

Námi využívaný elektronový mikroskop Tescan MIRA III LMH je vybaven clonou a softwarem Draw Beam od Tescanu. Tento software umožňuje kontrolovat a přesně definovat ozáření vzorku. Před samotnou expozicí uživatel dopředu nastaví schéma, podle kterého má ozáření proběhnout. Do schématu je možné umístit jednoduché geometrické obrazce, ale i libovolné předem vytvořené obrazce ve formě bitmap. Pro každý obrazec je potřeba zadat požadovanou dávku ozáření a změřenou velikost proudu. Zároveň je nutno nastavit oblast na vzorku, která má být daným schématem ozářena. Doba ozařování se liší v závislosti na nastavených parametrech v schématu. Na obr. 3.6 ukazujeme prostředí softwaru Draw Beam.



Obrázek 3.6: Screenshot obrazovky při nastavování parametrů ozařovaného schématu v prostředí softwaru Draw Beam, v levém dolním rohu detail na schéma expozice, obrázek vpravo zobrazuje krystal s připravenou maskou

## 4. Výsledky a jejich diskuze

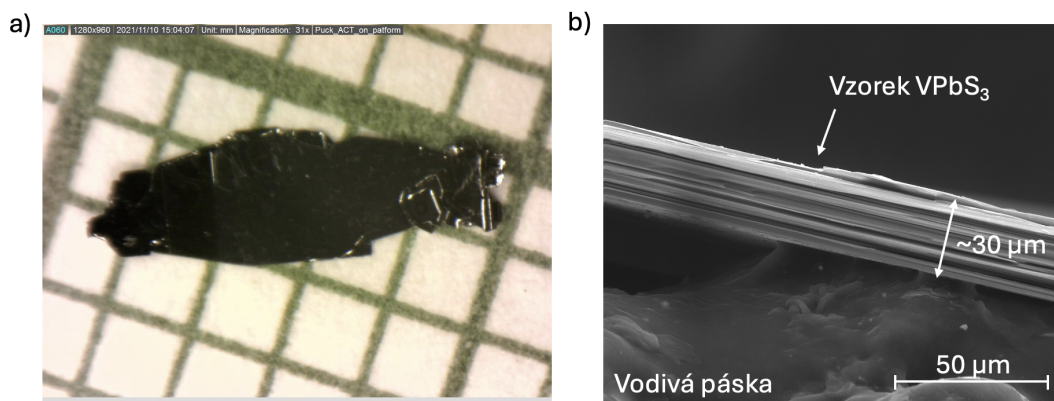
### 4.1 Příprava vzorků

#### 4.1.1 Růst krystalů VPbS<sub>3</sub>

Vzorky byly připraveny metodou chemického plynného transportu (anglicky chemical vapour transport, zkratka CVT). Více o této metodě již bylo popsáno v naší předchozí práci [10]. Stochiometrické množství vanadu, olova a síry bylo uzavřeno do evakuované trubice z křemenného skla, jež byla následně po dobu dvou až tří týdnů udržována v peci ve stálém teplotním gradientu mezi 650°C a 720°C (teploty na koncích trubice).

Následovalo ověření složení vzorku metodou energiově disperzní spektroskopie (zkratka EDS). I problematiku určování složení vzorků VPbS<sub>3</sub> jsme rozebrali v práci [10].

Krystaly VPbS<sub>3</sub> jsou ploché, lesklé a poměrně velké, ale zároveň jsou velmi tenké. Na délku mohou mít řádově až několik milimetrů. Tloušťka krystalů se nejčastěji pohybuje okolo 30 μm.



Obrázek 4.1: a) obrázek krystalu VPbS<sub>3</sub> na milimetrovém papíře z optického mikroskopu, b) SEM obrázek zlomeného krystalu VPbS<sub>3</sub>, na obrázku je dobře vidět vrstvení krystalu

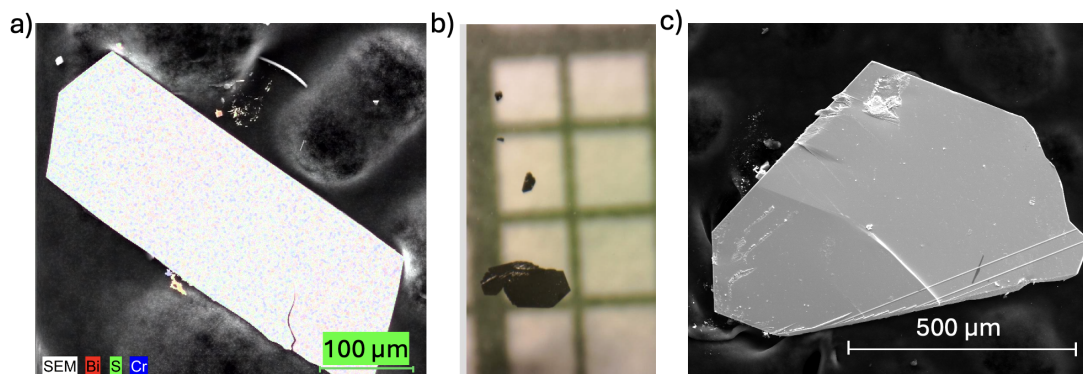
#### 4.1.2 Růst krystalů CrBiS<sub>3</sub>

Stejně jako krystaly VPbS<sub>3</sub> byly i krystaly CrBiS<sub>3</sub> připravovány metodou CVT. Všechny tři prvky, chrom, bismut i síra, byly ve formě prášku smíchány a zataveny do evakuované trubice z křemenného skla (tlak pod 10-5 mbar). Krystaly rostly v teplotním gradientu mezi 680°C a 750°C. Stejně jako v předchozím případě také následovalo ověření složení vzorků metodou energiově disperzní spektroskopie.

EDS analýzou bylo vyhodnoceno, že se ve vzorku nachází 59,2 at.% (atomárních procent) síry, 23,02 at.% bismutu a 17,78 at.% chromu.

Chemickému vzorci (BiS)<sub>1,24</sub>CrS<sub>2</sub> by dle našich výpočtů odpovídalo složení krystalu 59,2 at.% síry, 22,6 at.% bismutu a 18,2 at.% chromu. Přesnost bezstandardové metody EDS se uvádí přibližně 1%.

Přihlédneme-li tedy k přesnosti metody, můžeme konstatovat, že složení připravených vzorků bylo potvrzeno. Narozdíl od vzorků  $\text{VPbS}_3$ , diskutovaných v [10], u těchto vzorků nedochází k překryvu píků rentgenového signálu jednotlivých prvků a dostali jsme tedy přesnější výsledky. Na obr. 4.2 a) je vidět obrázek vzorku  $\text{CrBiS}_3$ , na kterém byla prováděna EDS analýza, z elektronového mikroskopu. Je vidět, že chrom, bismut a síra jsou rozmístěny rovnoměrně po celém vzorku. Na tomto obrázku se tedy nachází skutečně  $\text{CrBiS}_3$ .



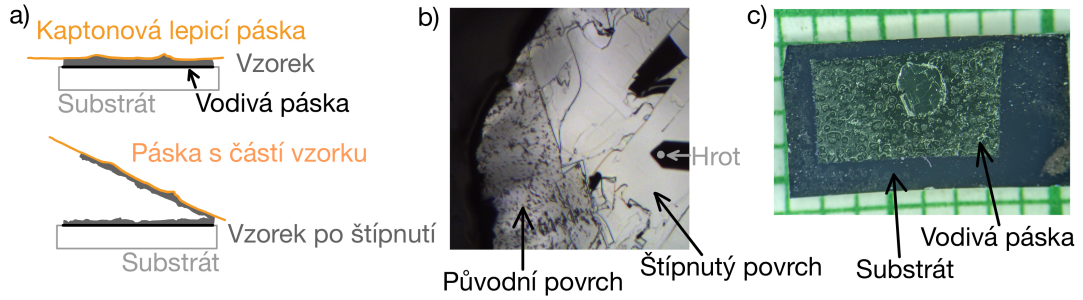
Obrázek 4.2: a) obrázek z EDS analýzy krystalu  $\text{CrBiS}_3$  z elektronového mikroskopu, b) obrázek krystalu  $\text{CrBiS}_3$  na milimetrovém papíře z optického mikroskopu, c) SEM obrázek krystalu  $\text{CrBiS}_3$

Krystaly  $\text{CrBiS}_3$  jsou vzhledově podobné krystalům  $\text{VPbS}_3$ . Jsou také lesklé, ploché a velmi tenké. Jejich velikost je ale několikanásobně menší. Největší z narostlých krystalů  $\text{CrBiS}_3$  mají délku okolo 1 mm.

### 4.1.3 Příprava vzorků pro měření

Měření vzorků probíhalo zpravidla ve třech krocích. Nejprve byl čerstvě štípnutý povrch vzorku prozkoumán pomocí AFM. Následně byla na tomto štípnutém povrchu provedena v SEM litografie elektronovým svazkem. Po litografii byl povrch vzorku opět změřen AFM. Později, po získání zkušeností s povrchem vzorku, byl první krok z časových důvodů často vynecháván. Na čerstvě štípnutém vzorku byla tedy rovnou provedena litografie bez předchozího prozkoumání pomocí AFM.

Aby mohlo měření proběhnout ve výše uvedené posloupnosti, byl vzorek rovnou nalepen na substrát  $\text{Si}/300 \text{ nm SiO}_x$  pomocí vodivé pásky. Vzorek byl následně shora přelepen kaptonovou lepicí páskou. Těsně před prvním měřením v AFM mikroskopu (později těsně před vložením do SEM, kde byla provedena litografie) byla kaptonová lepicí páska stržena a tím byl štípnut povrch vzorku. Schéma štípnutí je znázorněno na obr. 4.3 a). Na obr. 4.3 b) je zároveň ukázán obrázek povrchu štípnutého vzorku z optického mikroskopu u AFM, na kterém je vidět, že se povrch vzorku nemusí vždy štípnout celý.



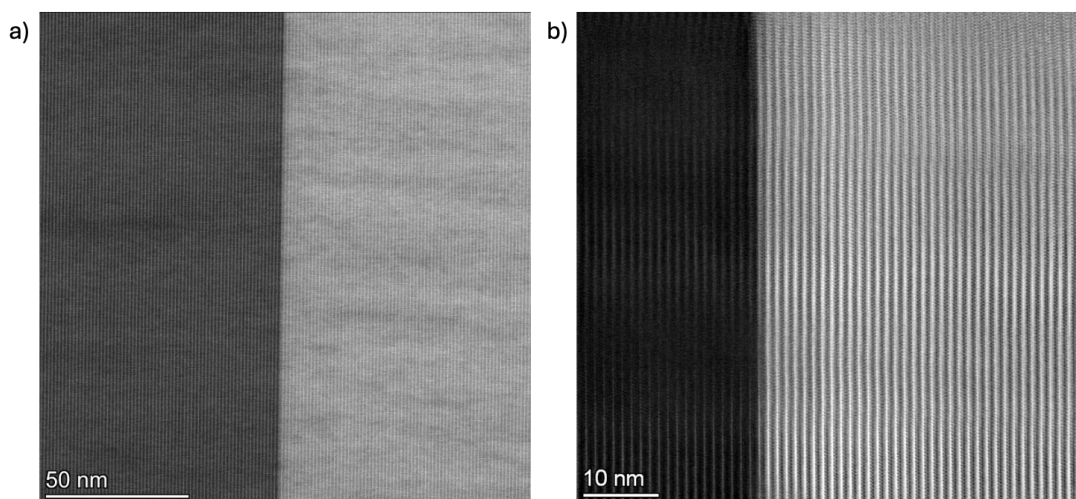
Obrázek 4.3: a) schéma štípnutí krystalu b) obrázek štípnutého povrchu krystalu  $\text{VPbS}_3$  z optického mikroskopu u AFM, kde v levé části vidíme původní neštípnutý povrch vzorku a v pravé části správně štípnutý povrch krystalu, c) obrázek z optického mikroskopu krystalu  $\text{VPbS}_3$  připraveného na měření

## 4.2 Moiré vzory u $\text{VPbS}_3$

Během zkoumání povrchu štípnutých krystalů  $\text{VPbS}_3$  jsme narazili na širokou škálu specifických struktur, o nichž jsme si původně mysleli, že jsou dané topografií po specifickém štípnutí vrstev [10]. Později se ale ukázalo, že dané struktury jsou na povrchu vzorku přítomné díky jeho feroelektricitě. Použitím kombinace fyzikálních technik jako rentgenová difrakční analýza (XRD), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), fotoemisní elektronová mikroskopie (PEEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) bylo ukázáno [11], že v krystalu  $\text{VPbS}_3$  jsou přítomna dvojčata s velmi malým úhlem vzájemného natočení, která vykazují charakteristické vlastnosti skluzových feroelektrik.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2, krystal  $\text{VPbS}_3$  je tvořen pravidelně se střídajícími vrstvami materiálů  $\text{PbS}$  a  $\text{VS}_2$ . Přestože v této kapitole také uvádíme, že  $\text{VPbS}_3$  má monoklinickou krystalovou strukturu, díváme se na systém vzhledem k hexagonální vrstvě  $\text{VS}_2$  v hexagonálním přiblížení. Z krystalografického hlediska bychom mohli očekávat různé úhly dvojčat  $\text{PbS}$ , ale dominantní úhly natočení jsou vzhledem k dvojčeti s nejvyšší indexací  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Tato dvojčata mají navíc vzájemnou mozaicitu  $\pm\delta$ ,  $\delta < 1$ , ze které právě vzniká rekonstruovaná moiré supermřížka. Pro dvojčata  $0^\circ \pm \delta$  vzniká feroelektrické romboedrické uspořádání (3R) vrstvy  $\text{VS}_2$ . Pro dvojčata  $60^\circ \pm \delta$  nebo  $180^\circ \pm \delta$  pak vzniká centrosymetrické hexagonální uspořádání (2H) vrstvy  $\text{VS}_2$ . Proto část vzorku nemusí být vůbec feroelektrická, ale vznikají například i feroelastické domény.

Přítomnost dvojčat v pravidelné krystalové struktuře způsobuje narušení symetrie krystalu. Lokálně se tedy změní uspořádání vrstev nad sebou a vznikají tak vrstevné chyby. Přítomnost vrstevných chyb v našem vzorku můžeme dokázat obrázkem 4.4 z transmisního elektronového mikroskopu (TEM). Obrázek vznikl vyříznutím tenké lamelky vzorku a jejím následným zobrazením ve směru rovin. Přítomnost dvojčat na obrázku poznáme díky změně kontrastu. Ten je způsoben vzájemným natočením dvojčat. Zobrazujeme-li lamelku ve směru rovin, v momentě odlišného natočení dvojčete ztratíme kontrast kvůli pohledu z jiného úhlu.



Obrázek 4.4: a) obrázek dvojčat z TEM, b) přiblížení hranice mezi dvojčaty, obrázek má atomární rozlišení a my vidíme atomy v zákrytu (vlastně tedy řetízky atomů, v jejichž směru se díváme) - publikujeme se svolením C. Antunes Correa

Komplexní doménová struktura vznikající na čerstvě štípnutém povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  výše zmíněnou moiré rekonstrukcí, byla pozorována jak pomocí AFM, tak pomocí SEM.

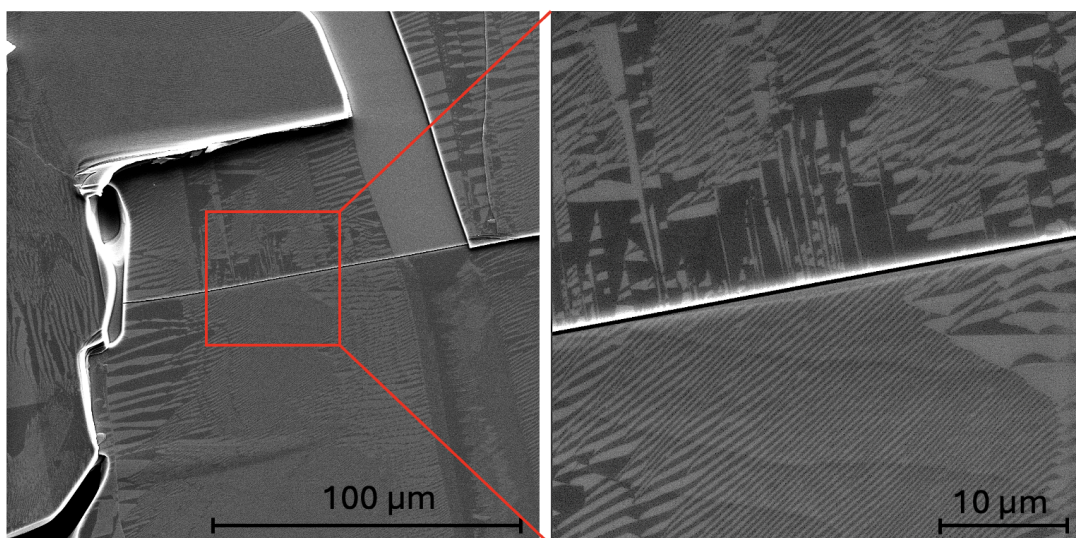
Při zobrazování velkých částí povrchu vzorku se osvědčilo využití elektronové mikroskopie. U vzorků  $\text{VPbS}_3$  získáváme signál od feroelektrických domén bez speciálního úsilí pro různé hodnoty urychlovacího napětí (5-30kV). Na obr. 4.5 vidíme SEM pohled na čerstvě štípnutý povrch vzorku  $\text{VPbS}_3$ . Na povrchu vidíme rozmanitou doménovou strukturu, ve které jsou převážně zřetelně rozpoznatelné různé typy domén. Nejčastěji se na povrchu vzorku vyskytují domény trojúhelníkové, pruhové či „ploché“. Na obr. 4.5 vlevo je zobrazena oblast vzorku o ploše cca  $170 \times 170 \mu\text{m}^2$ . V některých částech této oblasti je doménová struktura velmi hustá a jednotlivé domény jsou takto prakticky nerozlišitelné. Proto jsme udělali i přiblížení oblasti v červeném rámečku. Přiblížená oblast (vpravo) má plochu přibližně  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ . Díky přiblížení můžeme částečně rozpoznat jemnou doménovou strukturu. Pro nejmenší domény je však k jejich zobrazování vhodnější využít AFM, viz obr. 4.6.

Na štípnutém povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  můžeme tedy pozorovat domény s velkou škálou velikostí, od největších s délkou stovek mikrometrů až po nejmenší, jejichž délky jsou v řádu desítek až stovek nanometrů.

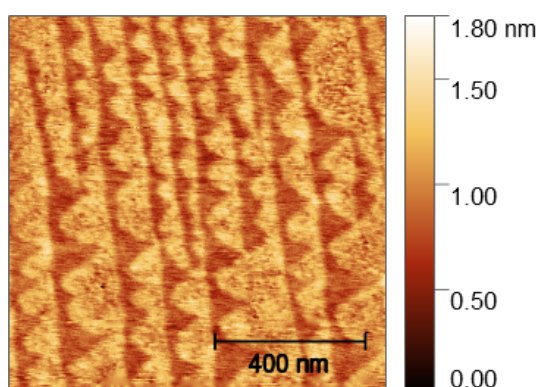
Velikost i charakter domén souvisí s úhlem natočení vrstev. Ukázalo se, že domény s trojúhelníkovým tvarem jsou feroelektrické. Indikují tedy, že v těchto místech je přítomné 3R uspořádání vrstev. Pruhové domény vznikají nejspíše v důsledku pnutí, které ve vzorku vzniká štípnutím povrchu, jež představuje poměrně velký mechanický nápor [2, 11, 20].

Trojúhelníkové moiré je indukováno pootočenou hexagonální vrstvou  $\text{VS}_2$ . Jelikož největší trojúhelníkové domény, které jsme pozorovali, měly rozměry okolo  $30 \mu\text{m}$ , nejmenší úhly natočení mezi hexagonálními vrstvami  $\text{VS}_2$  odpovídají přibližně  $10^{-4}$  rad.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Při výpočtu jsme vycházeli ze vzorce 1.5 uvedeného v podkapitole 1.3.



Obrázek 4.5: Obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  získaný pomocí SEM, vlevo plocha cca  $170 \times 170 \mu\text{m}^2$ , na níž je červeným čtvercem vyznačena oblast, již jsme přiblížili na obrázku vpravo, v šedé škále pozorujeme kontrast mezi doménami různých tvarů, přsvícené linie jsou hranice podél „makroskopických“ zlomů v krystalu



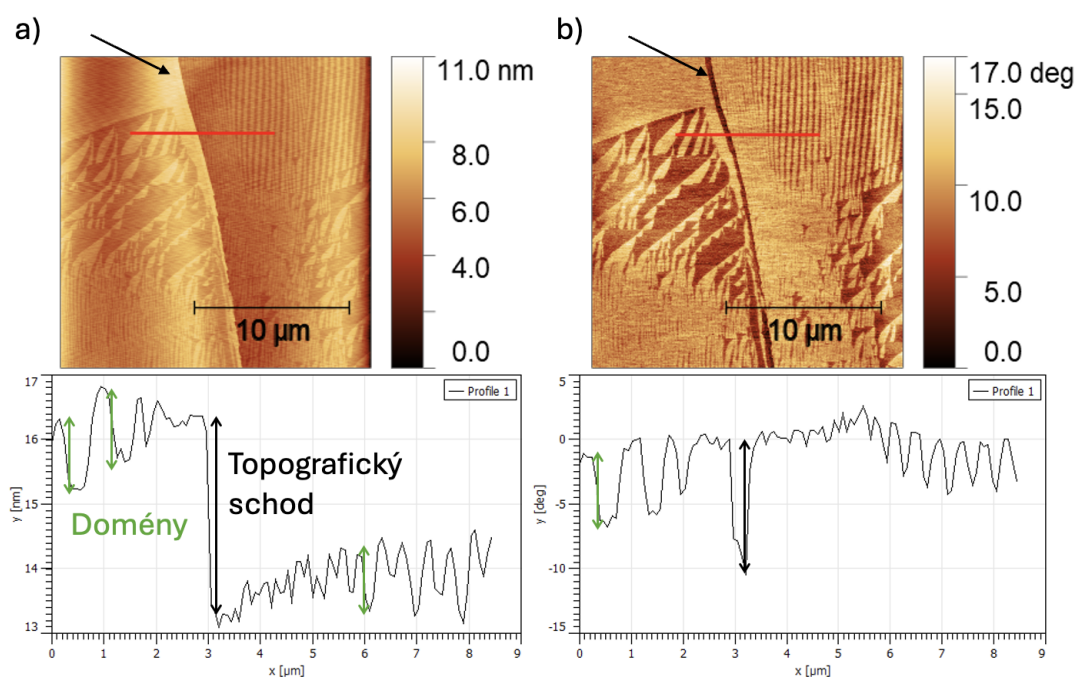
Obrázek 4.6: Obrázek jedné z nejmenších trojúhelníkových domén z povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  získaný pomocí AFM

Kromě SEM jsme k zobrazování domén využívali i AFM. Jak bylo nedávno ukázáno např. v [8], feroelektrické domény mohou být zobrazovány pomocí EFM. Doménová struktura na štípnutém povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$  je ale viditelná i při měření v tapping módu (TM-AFM), a to většinou jak v topografii, tak ve fázi. Stejně jako pomocí SEM, i pomocí AFM se nám daří zobrazovat různé typy domén různých velikostí. Měříme topografické obrázky, do kterých se proznačují jak domény, tak skutečná topografie neboli schody mezi atomárními vrstvami. V SEM ale skutečná topografie není pozorovatelná. Moiré otisk v AFM topografických obrázcích se přisuzuje přítomnosti hranových dislokací ve vrstvě PbS [11]. Ve fázovém obrazu domény vyvolávají kontrastní fázový posun v důsledku rozdílného rozptylu energie při modulaci van der Waalsovými silami [11].

AFM mikroskop má navíc tu výhodu, že zobrazuje povrch trojrozměrně. Z dat AFM tedy získáváme i informaci o výšce povrchových útvarů, díky čemuž jsme

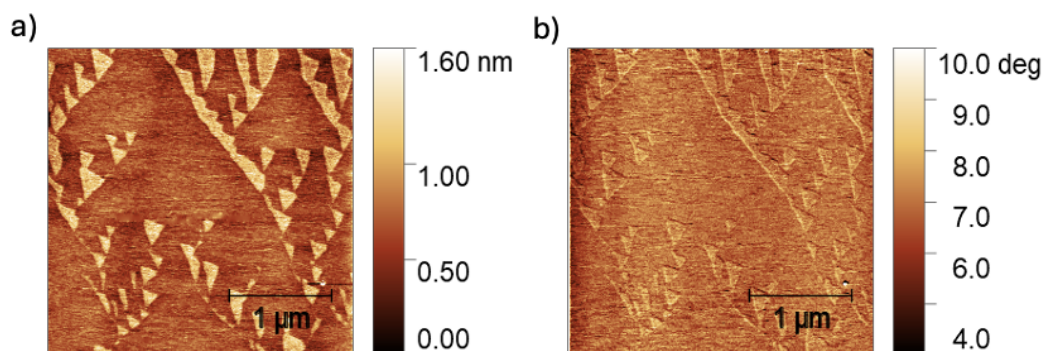


také schopni rozlišit mezi topografickými schody a ferroelektrickými doménami. Příklad uvádíme na obrázku 4.7. Data byla získaná pomocí tapping módu AFM (TM-AFM). Červená čára označuje místo, ve kterém jsme zkoumali výšku povrchových útvarů. Černá šipka ukazuje na topografický schod jdoucí skoro svisle přes celou zobrazenou oblast. Na obr. 4.7 a) vidíme pohled na TM-Topografii. Na přiloženém grafu je ukázáno, že domény se v topografickém obrázku zobrazují jako přibližně 1 nm vysoké schody. Oproti tomu topografický schod má výšku přibližně 3 nm, což odpovídá cca 5-6 vrstvám. Na obr. 4.7 b) vidíme pohled na TM-Fázi. Ve fázovém obrázku se topografický schod zobrazuje pouze jako defektní linie, zatímco doménový kontrast je plošný.



Obrázek 4.7: Rozlišení mezi doménami a topografií, a) TM-AFM topografický obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku VPbS<sub>3</sub>, b) TM-AFM fázový obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku VPbS<sub>3</sub>, červená čára vyznačuje místo, kde probíhala analýza výšky povrchových útvarů, již vidíme na grafech, černá šipka v obrázcích ukazuje na topografický schod

Domény jsme ovšem nezobrazovali jen pomocí tapping módu AFM, často jsme využívali i mód EFM. Na obr. 4.8 a) je vidět topografický obrázek oblasti o velikosti  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  na štípnutém povrchu vzorku VPbS<sub>3</sub>. V oblasti jsou zřetelně rozpoznatelné trojúhelníkové domény. Nejmenší z nich mají rozměry jen několik stovek nanometrů. Na obr. 4.8 b) je pak obrázek EFM fáze. EFM bylo při pořízení tohoto obrázku provedeno s liftem 15 nm a s nulovým napětím na hrotu. Domény v EFM fázi vykazují dobrý kontrast stejně jako při měření pouze pomocí tapping módu. Při přivedení určitého napětí na hrot se doménový kontrast vylepšuje. Kontrast také může být změněn na opačný, pokud se na hrot přivede stejně velké napětí opačné polarity, což v této práci ale neukazujeme.



Obrázek 4.8: a) topografický obrázek oblasti  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  na štípnutém povrchu vzorku  $\text{VPbS}_3$ , b) fázový obrázek EFM

Přestože je feroelektrický doménový kontrast pozorovaný i u ostatních van der Waalsových materiálů, v našem vzorku  $\text{VPbS}_3$  je moiré supermřížka mnohem více prospáná do topografických obrázků. Tento efekt je nejspíše daný charakterem krystalů a kvalitou štípnutého povrchu oproti uměle vytvářeným vzorkům.

### 4.3 Litografie elektronovým svazkem na vzorcích $\text{VPbS}_3$

Mluvíme-li o feroelektrických vzorcích, je přirozené zabývat se možností přepolarizace domén. Zatímco u klasických feroelektrik se dá využít změn vnějšího elektrického pole, u našich vzorků, jak jsme již zmiňovali v kapitole 3.2.1, je ale aplikace vnějšího pole velmi obtížná. Rozhodli jsme se proto využít metodu litografie elektronovým svazkem.

U izolantů se může na povrchu vzorku při jeho ozáření svazkem elektronů akumulovat záporný i kladný náboj. Díky tomu tedy může být, s vhodnou kombinací parametrů, elektronovým svazkem přepnuta polarizace v obou směrech její orientace. Pro vzorky vykazující známky polovodivého chování, jako je náš vzorek  $\text{VPbS}_3$ , je ale změna polarizace možná jen v jednom směru, neboť díky dobré vodivosti neumožňují akumulaci náboje na povrchu.

Při prověřování možnosti přepolarizace feroelektrických domén pomocí litografie elektronovým svazkem je nutno uvažovat různé možnosti nastavení exponovaného schématu. Základním parametrem, který je potřeba uvažovat, je nábojová hustota, neboli dávka, anglicky dose. Dalšími parametry ovlivňujícími litografický zápis jsou pak urychlovací napětí svazku elektronů nebo proudová hustota, jež závisí na nábojové hustotě a čase ozáření.

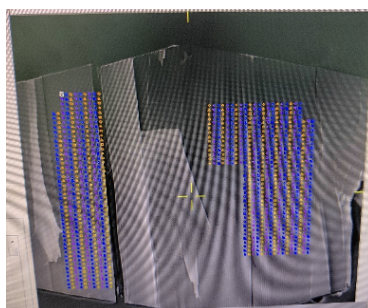
Jak jsme viděli v předchozí kapitole (4.2), doménová struktura na čerstvě štípnutém povrchu vzorku je hodně nepravidelná. Abychom tedy získali data z různých tvarů domén, exponovali jsme co největší část vzorku pravidelným schématem obrazců s různými parametry. Testovali jsme i různé tvary a jejich reprodukovatelnost. Různost tvarů nám pomáhala při orientaci na povrchu vzorku i mezi jednotlivými parametry.

V tomto místě si dovolíme přidat krátkou poznámku ohledně označení vzorků. Protože vzorků bylo hodně (více než 20), používali jsme kódování, které nám pomáhalo orientovat se ve vzorcích a měření. Toto kódování nyní zachováváme pro pozdější reference či použití dat. V této práci nemají kódy žádný speciální účel, je pouze nutné brát v potaz, že co jiný kód, to jiný vzorek, stále se však jedná o krystaly VPbS<sub>3</sub>.

### 4.3.1 Test nábojové hustoty

Nábojová hustota se dá považovat za klíčový parametr při litografii elektronovým svazkem. Proto jsme při naší práci nejprve testovali právě různé hodnoty nábojové hustoty a až poté další parametry. Na začátku jsme předpokládali, že čím vyšší bude mít obrazec nábojovou hustotu, tím lépe se propíše do doménové struktury.

Čerstvě štípnutý povrch vzorku TGA09\_BC18 byl exponován opakujícím se pravidelným schématem s 3x3 obrazci různých tvarů. Schéma bylo exponované při urychlovacím napětí 20 kV, proudu elektronovým svazkem 1,806 nA a s velikostí stopy 89 nm. Obrazce měly velikost 5  $\mu\text{m}$  a vzdálenost mezi nimi byla nastavena na 10  $\mu\text{m}$ . Každému tvaru byla předepsána nábojová hustota 10 000, 25 000 nebo 50 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Schéma exponované na povrch vzorku TGA09\_BC18 je na obr. 4.10 a). Na obr. 4.9 je pak vidět pohled na vybrané exponované oblasti. Právě v těchto oblastech probíhalo následné zkoumání exponovaných tvarů pomocí AFM. Kdybychom neměli obrázek zobrazující exponované oblasti vzorku, orientace při měření AFM by byla obtížná. Největší oblasti, které můžeme AFM zobrazit mají plochu 100x100  $\mu\text{m}^2$ . K orientaci po vzorku navíc slouží optický mikroskop, ve kterém nejsou domény vidět. Snadno by se tedy mohlo stát, že bychom se netrefili do exponované oblasti a nalezení exponovaných vzorů by tak bylo velice časově náročné. Někdy se také stává, že povrch vzorku se neštípne celý, případně se štípne špatně a některé jeho části se odchlípují. V tomto případě je pak zbytečné exponovat celý povrch, neboť na špatně štípnutém povrchu stejně nemůžeme provést AFM analýzu a výrazně bychom tak zbytečně prodlužovali dobu, po kterou probíhá expozice elektronovým svazkem.



Obrázek 4.9: Pohled na vybrané exponované oblasti (barevně) čerstvě štípnutého povrchu vzorku TGA09\_BC18

Jak jsme již zmínili, po provedení litografie elektronovým svazkem byl exponovaný povrch vzorku TGA09\_BC18 zkoumán pomocí AFM. K zobrazování jsme používali tapping mód. Zobrazili jsme několik oblastí na exponovaném povrchu, abychom viděli, jak dopadla polarizace pro různé typy domén.

Exponované obrazce jsou zpravidla vidět jak v TM-topografii, tak v TM-fázi. Příklad uvádíme na obr. 4.10 b), c), kde b) je právě obrázek TM-topografie a c) obrázek TM-fáze. Vidíme, že se na povrch vzorku, a tedy do přítomných domén, vepsaly všechny obrazce z výše uvedeného schématu. Nábojová hustota v rozsahu 10 000 - 50 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  při urychlovacím napětí 20 kV je tedy pro přepolarizaci domén dostatečná.

Po tomto zjištění jsme exponovali další vzorky s různými nábojovými hustotami. Jednak abychom potvrdili výše pozorované, ale také abychom určili, zda je možné do domén vepsat i obrazce exponované s nižší nábojovou hustotou.

Jako příklad tohoto postupu uvádíme vzorek Jiv072\_s3. Na čerstvě štípnutý povrch tohoto vzorku bylo exponováno pravidelně se opakující schéma s 1x4 obrazci různých tvarů. Schéma je zobrazeno na obr. 4.11 a). Bylo exponováno s urychlovacím napětím 20 kV, proudem elektronovým svazkem 4.5 nA a s velikostí stopy 110 nm. Nejmenší předepsanou nábojovou hustotou bylo 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , následovalo 3500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 35 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a také zatím největší předepsaná nábojová hustota 100 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Tentokrát jsme uvedeným schématem exponovali celou plochu štípnutého povrchu vzorku.

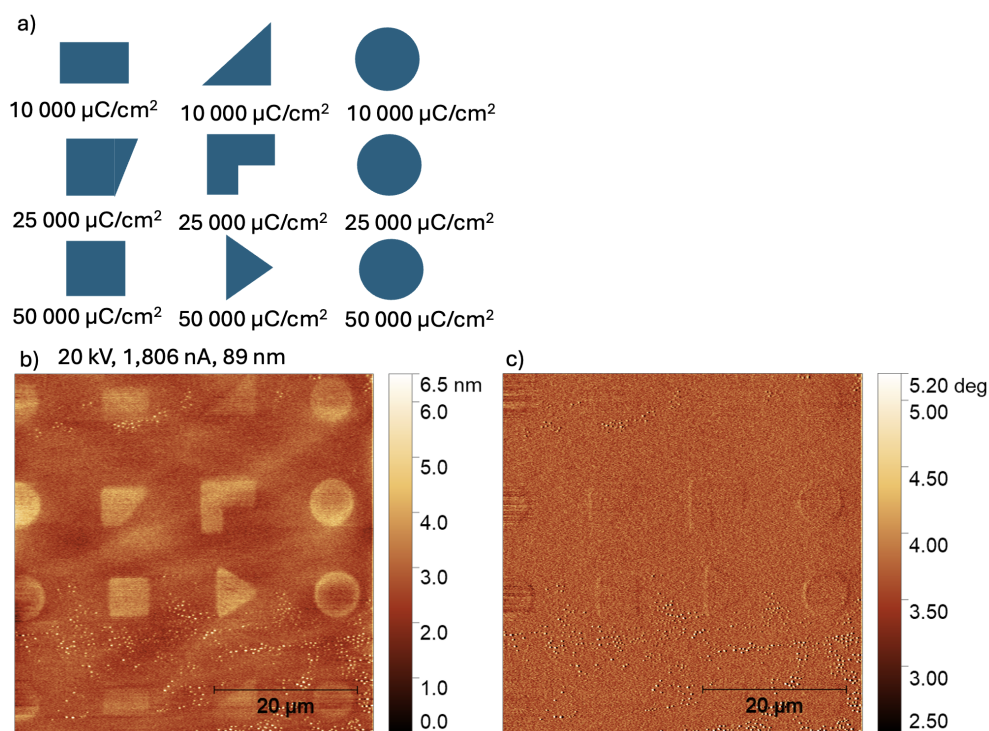
Exponovaný povrch vzorku Jiv072\_s3 jsme rovněž zkoumali pomocí tapping módu AFM. I v tomto případě jsme zobrazili mnoho oblastí. Příklad uvádíme na obr. 4.11 b), c), kde b) je opět obrázek TM-topografie<sup>2</sup> a c) obrázek TM-fáze. Vidíme, že v tomto případě se na povrch vzorku vepsaly pouze obrazce s dvěma nejvyššími hodnotami nábojové hustoty, a to 35 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a 100 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Nábojové hustoty 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a 3500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  v tomto případě pro vepsání obrazců na povrch vzorku nestačily.

Vzorek Jiv072\_s3 však nebyl jediným vzorkem, na kterém jsme testovali nižší hodnoty nábojové hustoty než 10 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dalším takovým vzorkem byl například vzorek TGA09\_BC20. Na povrch tohoto vzorku bylo exponováno opakující se pravidelné schéma s 3x3 obrazci různých tvarů. Je zobrazené na obr. 4.12 a). Schéma bylo exponované při urychlovacím napětí 20 kV, proudu elektronovým svazkem 9,993 nA a s velikostí stopy 240 nm. Obrazce měly velikost 5  $\mu\text{m}$  a vzdálenost mezi nimi byla nastavena na 10  $\mu\text{m}$ . Každému tvaru byla předepsána nábojová hustota 350, 2500, 3500, 10 000 nebo 50 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . I v tomto případě bylo pravidelně opakující se schéma exponované na celou plochu čerstvě štípnutého povrchu vzorku.

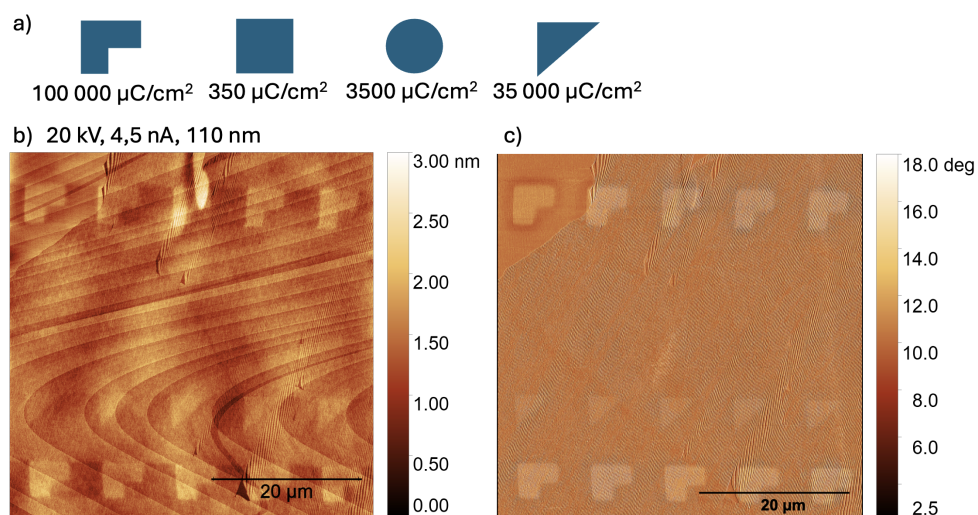
Exponovaný povrch vzorku TGA09\_BC20 jsme opět zkoumali tapping módem AFM. Jak ukazujeme na obr.4.12 b), c), na povrch tohoto vzorku se v některých částech vepsaly i obrazce exponované s nábojovou hustotou 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a 2500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Exponovaný povrch tohoto vzorku jsme navíc po prozkoumání AFM mikroskopem zobrazili i pomocí SEM, viz kap. 4.3.4, obr. 4.19.

---

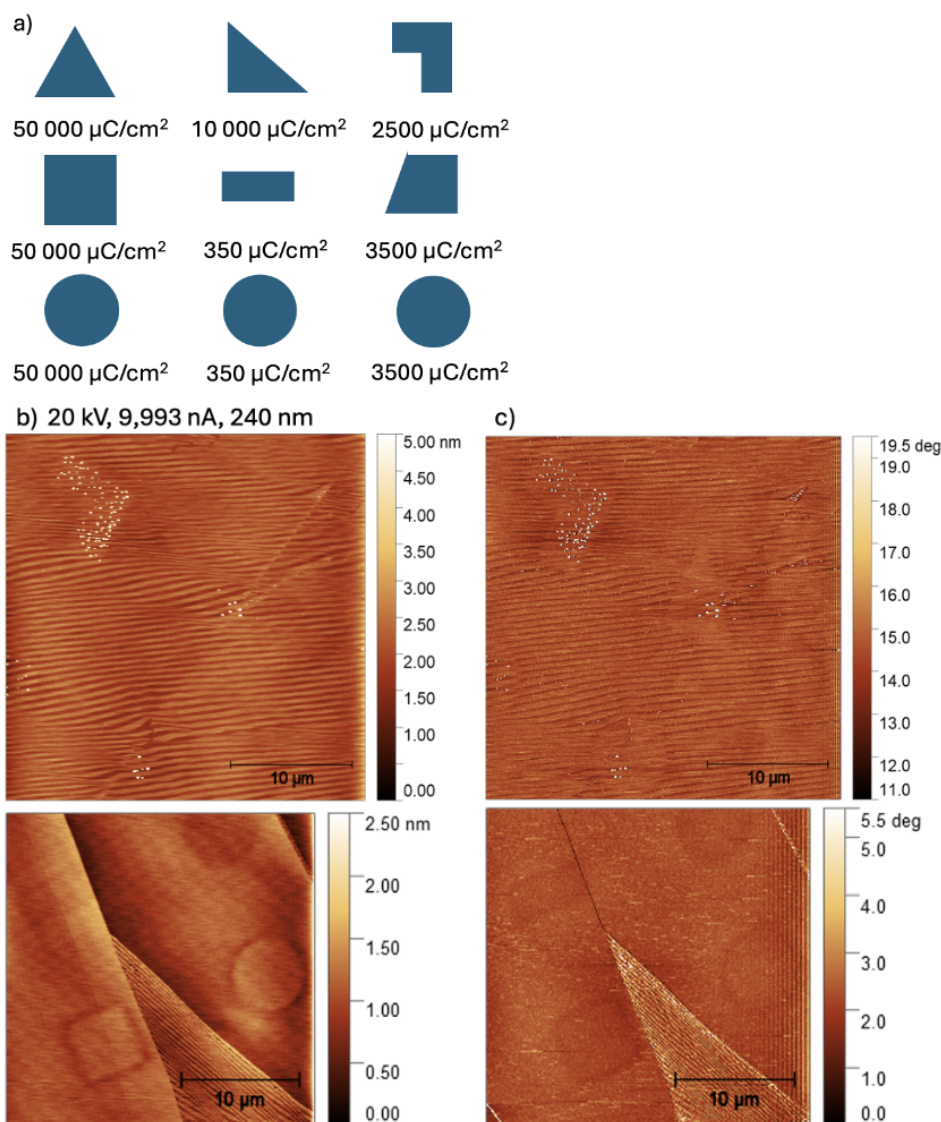
<sup>2</sup>Na obr.4.11 b) jsou vidět pruhy/vlnky, které nejsou dány topografií ani doménami, ale jsou artefaktem měření, jenž nám v momentě měření nešel odstranit. Při jiných měřeních se neobjevoval. Tento obrázek jsme nicméně znovu nenačítali. Ve fázovém obr. 4.11 c) se tento parazitní signál již nevyskytuje.



Obrázek 4.10: a) Schéma obrazců exponovaných s urychlovacím napětím 20kV na štípnutý povrch vzorku TGA09\_BC18 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek exponované oblasti povrchu vzorku TGA09\_BC18, c) TM-fázový obrázek exponované oblasti povrchu vzorku TGA09\_BC18, v obou případech vidíme vepsané tvary s nábojovou hustotou 10 000, 25 000 nebo 50 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



Obrázek 4.11: a) Schéma obrazců exponovaných s urychlovacím napětím 20 kV na čerstvě štípnutý povrch vzorku Jiv072\_s3 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek exponované oblasti povrchu vzorku Jiv072\_s3, c) TM-fázový obrázek exponované oblasti povrchu vzorku Jiv072\_s3, v obou případech vidíme tvary vepsané s nábojovou hustotou 35 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a 100 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



Obrázek 4.12: a) Schéma obrazců exponovaných při urychlovacím napětí 20kV na čerstvě štípnutý povrch vzorku TGA09\_BC20 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09\_BC20, b) TM-fázový obrázek dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09\_BC20

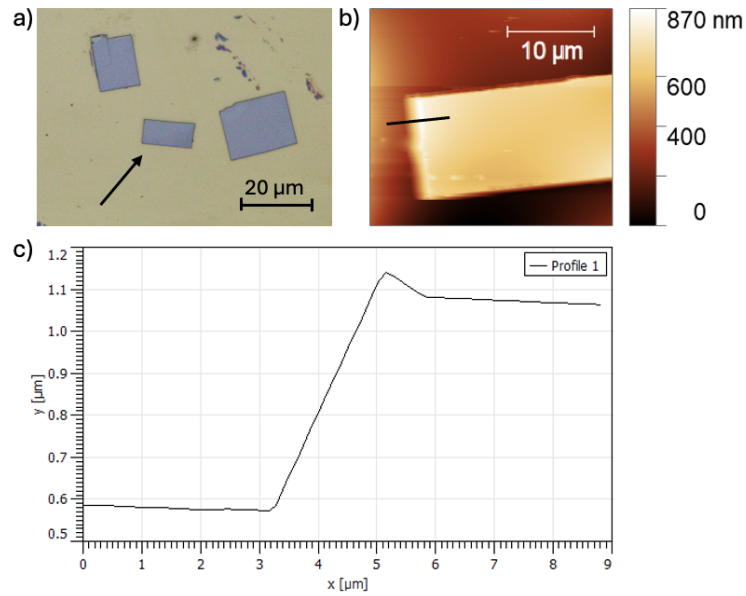
U některých vzorků tedy pro vepsání obrazců stačí nábojové hustoty i v řádu stovek  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , u některých je potřeba nábojových hustot vyšších než 10 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Důvod tohoto pozorování je nejspíše v druhu lokálního uspořádání vrstev a tedy domén, do kterých jsou obrazce vpisovány. Více tuto problematiku rozebereme v kapitole 4.3.4. Dalším možným vysvětlením by mohla být tloušťka štípnutého vzorku, se kterou souvisí spád napětí. Ukázalo se, že na exfoliovaných vzorcích s typickou tloušťkou několik stovek nanometrů jsou nábojové hustoty o velikosti stovek  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  zcela dostačující. Příklad elektronové litografie na exfoliovaném krystalu VPbS<sub>3</sub> uvádíme v následující kapitole.

### 4.3.2 Test litografie na exfoliovaných vzorcích

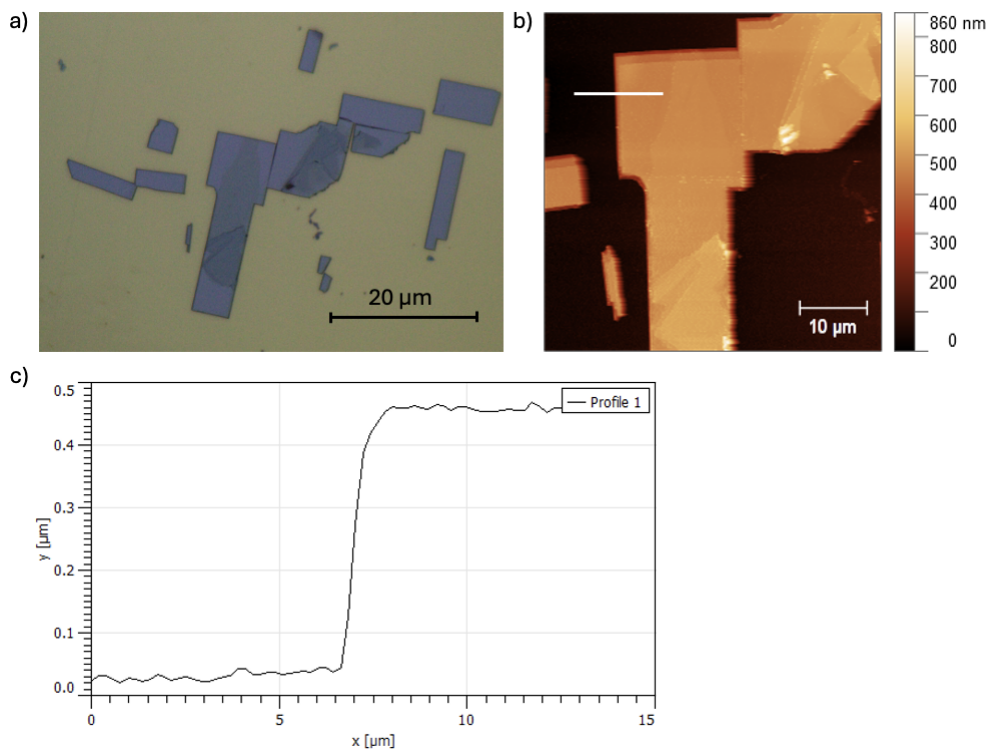
Exfoliaci krystalů VPbS<sub>3</sub> jsme se již věnovali v naší minulé práci [10]. Tehdy nás ale zajímala přilnavost k různým substrátům i nejlepší technika dosažení exfoliace monovrstev. Nyní jsme na substrátu s exfoliovaným vzorkem vyhledávali tenké krystaly s co největší plochou a rovným povrchem. Exfoliaci jsme prováděli metodou lepicí pásky, jejíž postup jsme podrobně diskutovali v [10]. Vzorky jsme exfoliovali na zlatem čerstvě naprášený substrát Si/SiO<sub>x</sub>/50 nm Au. Podarilo se nám exfoliovat hned několik vhodných krystalů. Jedním z nich byl krystal JiV060\_E2\_A3, jehož tloušťka byla z dat AFM vyhodnocena jako cca 500 nm. K tomuto výsledku jsme dospěli analýzou výšky schodu mezi substrátem a povrchem exfoliovaného krystalu, viz 4.13 b), c). Dalším exfoliovaným krystalem byl například JiV060\_E2\_A5. Tloušťka tohoto krystalu byla z dat AFM vyhodnocena přibližně jako 450 nm, viz obr.4.14 b), c).

Exfoliované krystaly bylo nutno na substrátu najít pomocí optického mikroskopu. Na obr. 4.13 a), 4.14 a) jsou obrázky krystalů JiV060\_E2\_A3, resp. JiV060\_E2\_A5 právě z optického mikroskopu. Následně jsme jejich povrch zmapovali podrobně pomocí AFM. V porovnání se štípnutými krystaly nebyly na povrchu exfoliovaných krystalů pozorovány klasické feroelektrické domény. Po tomto zmapování jsme na krystalech provedli litografii elektronovým svazkem. Na oba krystaly jsme exponovali pole čtverečků se stranou 1 μm. Všechny čtverečky byly exponované při urychlovacím napětí 20 kV, proudu elektronovým svazkem 4.5 nA a s velikostí stopy 110 nm. Nábojová hustota připsaná všem čtverečkům byla 3500 μC/cm<sup>2</sup>. Po litografii jsme exponovaný povrch znovu zmapovali pomocí AFM. Na obr. 4.15 a) je TM-AFM topografický obrázek exponovaného povrchu vzorku JiV060\_E2\_A3, na obr. 4.15 b) je TM-AFM fázový obrázek. Na obr. 4.16 a) ukazujeme TM-AFM topografii z exponovaného povrchu vzorku JiV060\_E2\_A5, na obr. 4.16 b) pak EFM fázi. EFM bylo měřeno s liftem 30 nm s nulovým napětím na hrotu. Vidíme, že i na exfoliovaných vzorcích jsou exponované obrazce vidět jak v topografii, tak ve fázi a lze je také zobrazovat i pomocí EFM.

Na exfoliovaných vzorcích jsme prováděli test nábojových hustot od 350 do 10 000 μC/cm<sup>2</sup>. Již nejmenší hodnota se ukázala být pro polarizaci domén dostatečná. Můžeme tedy konstatovat, že tenčí krystaly jsou více citlivé na hodnotu nábojové hustoty. Na tuto skutečnost může mít vliv řada faktorů. Jeden z nich je větší spád napětí skrz vzorek. Dalším ovlivňujícím faktorem může být velikost vzorku. Zatímco krystaly v jejich objemové formě mají rozměry v řádu milimetrů, u exfoliovaných krystalů se bavíme o desítkách mikrometrů. V exfoliovaných krystalech se také může nacházet mnohem více defektů, které mají za následek jednodušší přepolarizaci domén exponovaných vysokoenergetickým elektronovým svazkem.

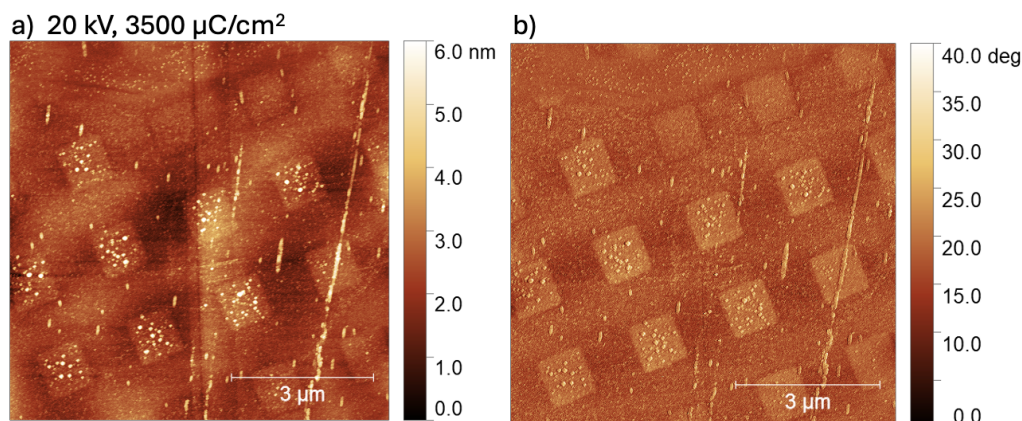


Obrázek 4.13: a) Obrázek z optického mikroskopu, šipka ukazuje na krystal JiV060\_E2\_A3, b) TM-topografický obrázek části krystalu JiV060\_E2\_A3, dle černé úsečky byla vyhodnocena výška krystalu jako cca 500 nm c) graf znázorňující schod mezi substrátem a povrchem krystalu

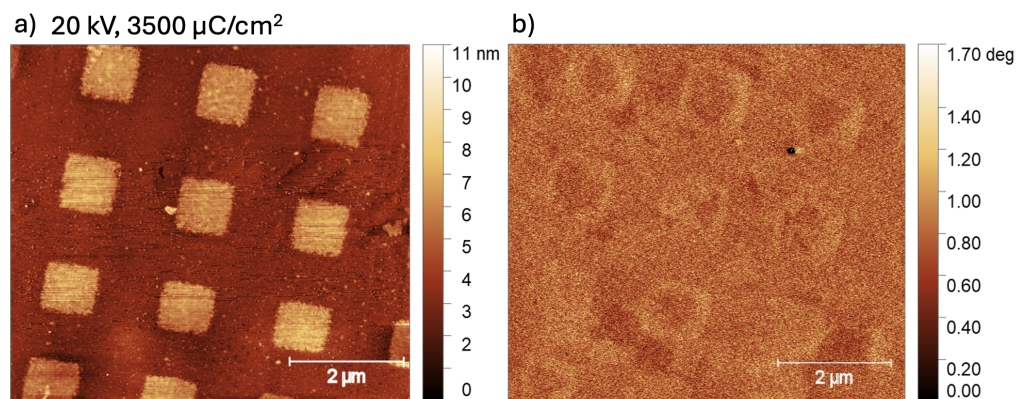


Obrázek 4.14: a) Obrázek krystalu JiV060\_E2\_A5 z optického mikroskopu b) TM-topografický obrázek části krystalu JiV060\_E2\_A5, dle bílé úsečky byla vyhodnocena výška krystalu jako cca 450 nm c) graf znázorňující schod mezi substrátem a povrchem krystalu





Obrázek 4.15: a) TM-topografický obrázek z exponovaného povrchu krystalu JiV060\_E2\_A3, b) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu JiV060\_E2\_A3, na obou obrázcích vidíme čtverečky exponované s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou  $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$



Obrázek 4.16: a) TM-topografický obrázek exponovaného povrchu krystalu JiV060\_E2\_A5, b) EFM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu JiV060\_E2\_A5 s liftem 30 nm, na obou obrázcích vidíme čtverečky exponované s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou  $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

### 4.3.3 Test urychlovacího napětí

U objemových krystalů jsme po testu nábojových hustot přistoupili k testu dalšího parametru nastavitelného při litografii elektronovým svazkem. Bylo jím urychlovací napětí. Předpokládali jsme, že obrazce s vyšším urychlovacím napětím se pravděpodobně lépe propíší do doménové struktury. Nejprve jsme začali testovat běžná napětí, se kterými jsme zobrazovali povrch vzorků VPbS<sub>3</sub>. Hodnoty nastavené pro různé obrazce ve schématu se tedy pohybovaly mezi 5-20 kV.

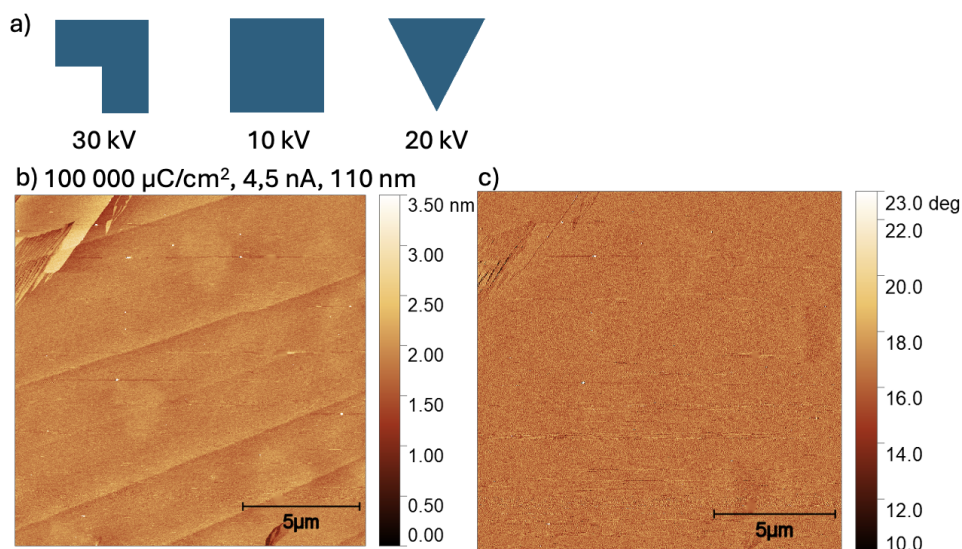
Čerstvě štípnutý povrch vzorku TGA09\_exposed1 byl exponován pravidelným opakujícím se schématem s 1x4 obrazci různých tvarů. Všechny obrazce byly na povrch vzorku exponovány se stejnou nábojovou hustotou  $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , při proudu elektronovým svazkem 256 pA. Každému obrazci bylo přiřazeno jiné urychlovací napětí v rozmezí 5-20 kV, viz obr. 4.18 a). Obrazce měly velikost  $5 \mu\text{m}$  a rozestup také  $5 \mu\text{m}$ . Po expozici elektronovým svazkem byl povrch vzorku

prozkoumán pomocí AFM. Hledali jsme opět místa, ve kterých se exponované obrazce propsaly do doménové struktury. Na obr. 4.18 b), c) jsou data získaná pomocí tapping módu AFM. Společně se vzorkem TGA09\_exposed1 byl připraven stejným postupem a se stejným exponovaným schématem i vzorek TGA09\_exposed2. I povrch tohoto vzorku jsme následně zkoumali pomocí tapping módu AFM. Příklad získaných obrázků je na obr. 4.18 d), e).

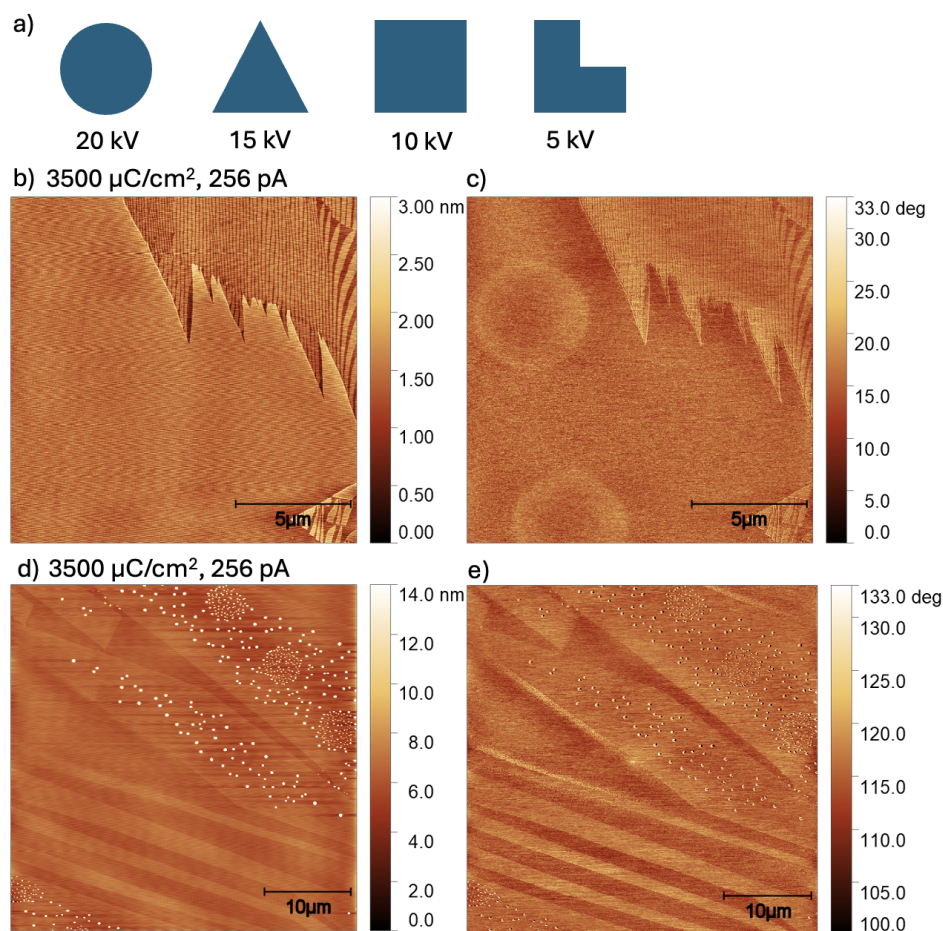
Na povrch obou vzorků TGA09\_exposed1 a TGA09\_exposed2 se propsala pouze kolečka, jimž bylo přiřazeno urychlovací napětí 20kV. U prvního zmiňovaného vzorku navíc pozorujeme, že vepsané obrazce jsou vidět pouze ve fázových obrázcích. Důvod tohoto pozorování budeme diskutovat v následující kapitole 4.3.4.

Dalším vzorkem, na kterém jsme testovali různé hodnoty urychlovacího napětí, byl vzorek Jiv072\_s11. Schéma, které se opakovalo při expozici na čerstvě štípnutý povrch vzorku, mělo 1x3 obrazce. Na povrch vzorku byly exponovány s nábojovou hustotou  $100\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , při proudu elektronovým svazkem 4.5 nA a s velikostí stopy 110 nm. Po předchozí zkušenosti s testováním hodnot urychlovacího napětí jsme zvolili hodnoty 10, 20 a 30 kV. Mnoho oblastí exponovaného povrchu vzorku jsme opět zobrazili pomocí AFM. Na obr. 4.17 b), c) ukazujeme příklad získaných dat.

Na povrch vzorku Jiv072\_s11 se vepsaly pouze obrazce exponované s urychlovacím napětím 20 a 30kV. Čtverce, které byly exponované s urychlovacím napětím 10 kV, jsme pomocí AFM v žádné ze zobrazených oblastí nepozorovali. Narozdíl od vzorku TGA09\_exposed1, u něhož jsme vepsané obrazce viděli ve fázových obrázcích, ale ne v topografických, u vzorku Jiv072\_s11 jsme u některých obrazců měli problém vidět je v obrázcích fázových.



Obrázek 4.17: a) Schéma obrazců exponovaných s nábojovou hustotou  $100\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  na čerstvě štípnutý povrch vzorku Jiv072\_s11 s přiřazenými urychlovacími napětími, b) TM-topografický obrázek exponovaného povrchu vzorku Jiv072\_s11, c) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu vzorku Jiv072\_s11



Obrázek 4.18: a) Schéma obrazců exponovaných s nábojovou hustotou  $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  na čerstvě štípnutý povrch vzorků TGA09\_exposed1 a TGA09\_exposed2 s přiřazenými urychlovacími napětími, b) TM-topografický obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09\_exposed1, c) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09\_exposed1, d) TM-topografický obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09\_exposed2, e) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09\_exposed2

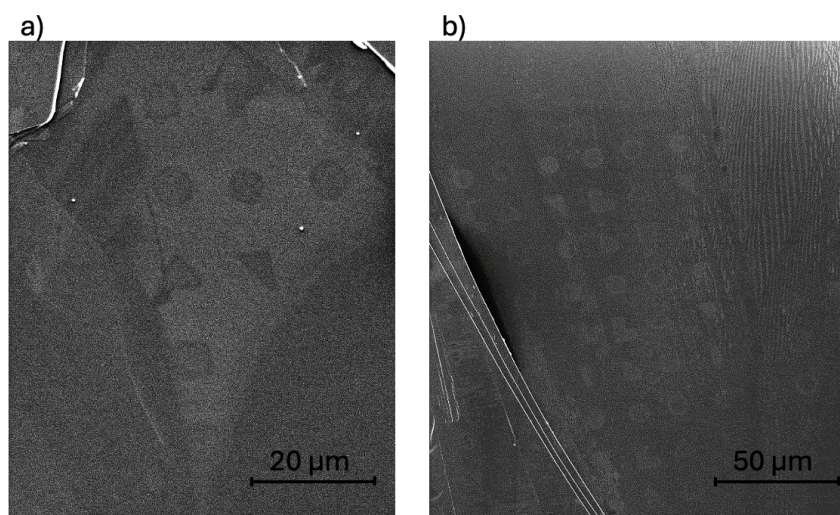
#### 4.3.4 Diskuze nad litografickým zápisem

Přestože štípnutý povrch vzorků byl vždy pro daný vzorek exponován stejným opakujícím se schématem, v průběhu měření exponovaného povrchu jsme naráželi na místa, u kterých se litografický zápis projevoval různě, jak ukazují obr. 4.19, 4.20. V předchozích kapitolách jsme také zmiňovali, že občas se exponované tvary zobrazily jen v topografických TM-AFM obrázcích, jindy jen ve fázových.

Na obr. 4.20 jsou ve všech případech ukázány TM-AFM obrázky z povrchu nějakého vzorku, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový. Na obr. 4.20 a) jsou TM-AFM obrázky z exponovaného povrchu vzorku TGA09\_exposed1. Vepsaná kolečka byla exponovaná s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou  $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Vepsala se pouze do velké ploché domény. Do pruhové doménové struktury vedle už ne. Na obr. 4.20 b) vidíme část exponovaného povrchu vzorku Jiv072\_s11. Obrázek vepsaný s urychlovacím napětím 30 kV a nábojovou hustotou  $100\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  se propsal skrz obě sousedící domény. Na obr.

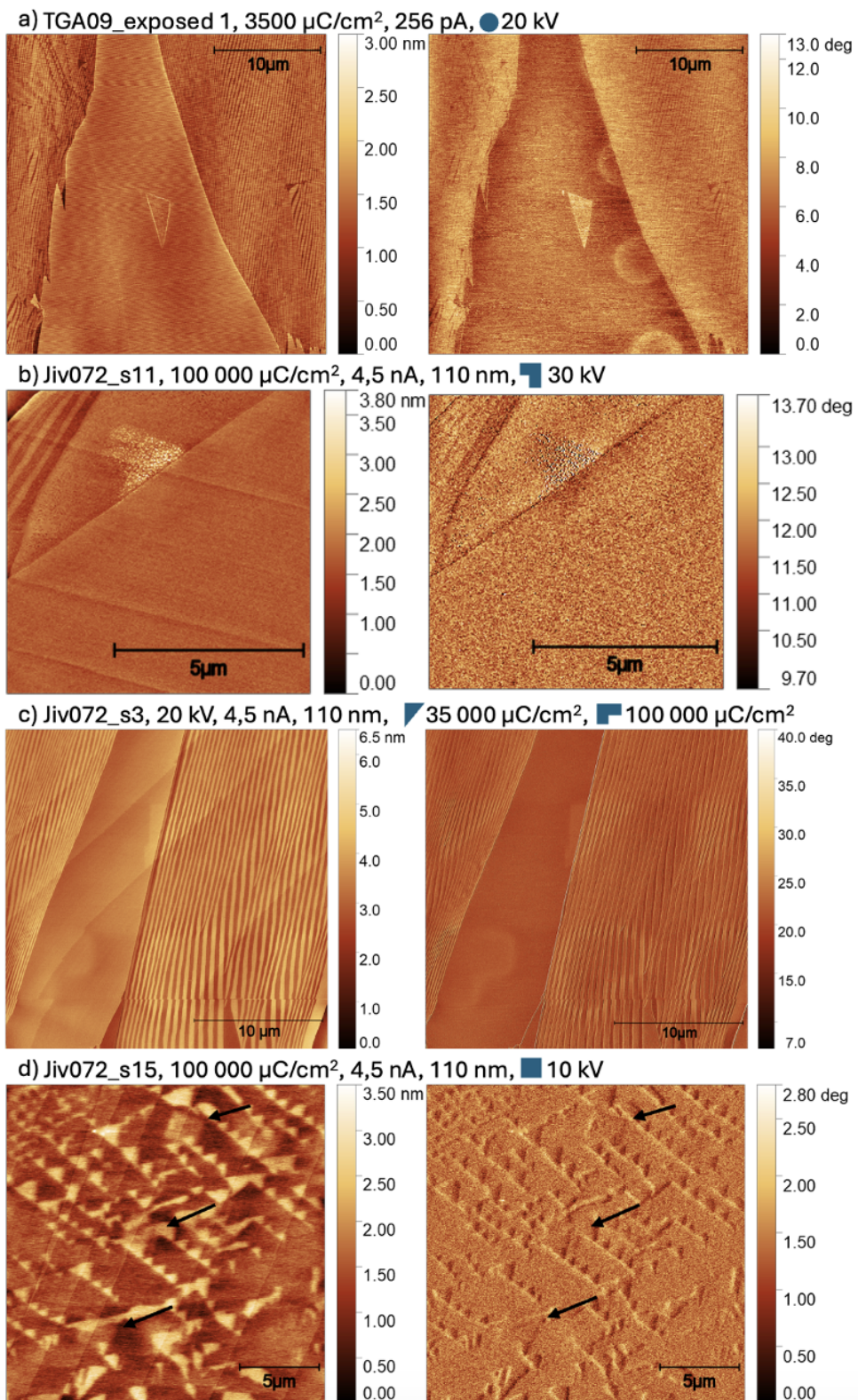
4.20 c) vidíme oblast z exponovaného povrch vzorku Jiv072\_s3, na jehož povrch se při urychlovacím napětí 20 kV vepsaly obrazce s dvěma hodnotami nábojové hustoty, trojúhelník s nábojovou hustotou  $35\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a druhý obrazec s  $100\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . V této oblasti se oba tvary propsaly jak do ploché domény, tak do vedlejší pruhové doménové struktury. Na obr. 4.20 d) vidíme část exponovaného povrchu vzorku Jiv072\_s15. Na tento vzorek byly exponovány obrazce s různým napětím a nábojovou hustotou  $100\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Na povrch vzorku se vepsaly především čtverce exponované s urychlovacím napětím 10 kV. Na obrázcích vidíme, že čtverce se tentokrát vepsaly i do trojúhelníkové doménové struktury. Pro lepší přehlednost jsme do obrázku umístili černé šipky, jež ukazují vždy na pravý horní roh vepsaného čtverce.

Na obr. 4.19 ukazujeme obrázky exponovaného povrchu vzorku TGA09\_BC20 získané pomocí SEM. Na obou z nich můžeme vidět, že se exponované tvary ne vepsaly po celé exponované ploše, ale pouze v některých místech. Můžeme si také všimnout, že některé z nich mají různý kontrast. Různého kontrastu vepsaných obrazců si můžeme povšimnout i na TM-AFM topografickém obr. 4.12 b) (dole) z povrchu vzorku TGA09\_BC20 v kapitole 4.3.1. Zatímco obrazce vepsané s nábojovou hustotou  $350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  se zobrazují jako tmavé, obrazce vepsané s nábojovou hustotou  $50\,000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  se zobrazují jako světlé.

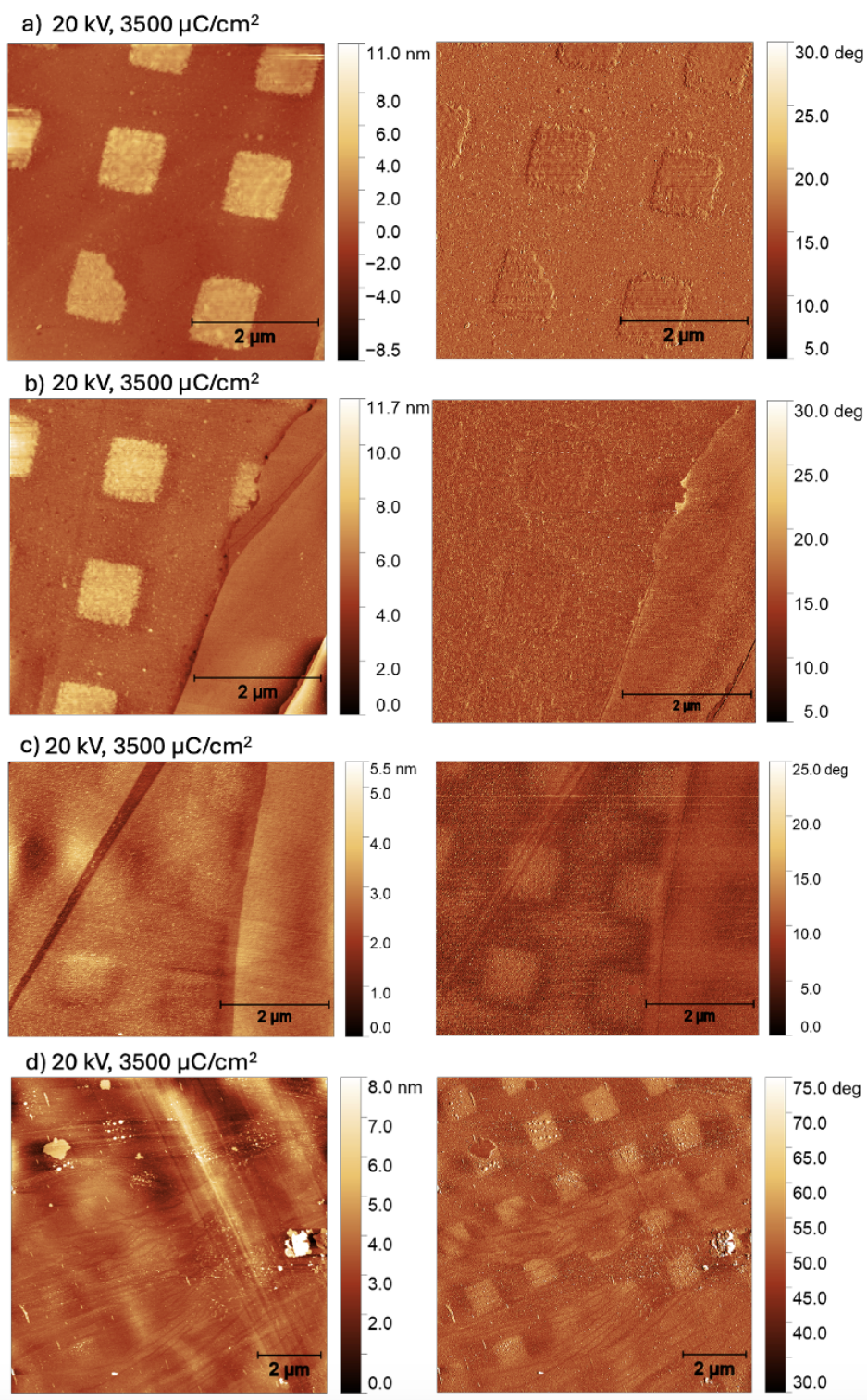


Obrázek 4.19: Obrázky dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09\_BC20 z elektronového mikroskopu

Všechny výše zmíněné jevy jsme pozorovali i u exfoliovaných krystalů, jak ukazují obr. 4.21. Ve všech případech jsou na obr. 4.21 TM-AFM obrázky z nějaké části exfoliovaného krystalu, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový. Na obr. 4.21 a), b) a c) jsou ukázány TM-AFM obrázky z různých oblastí exfoliovaného krystalu Jiv060\_E2\_A5. Na obr. 4.21 d) jsou pak obrázky z exponovaného povrchu krystalu Jiv060\_E2\_A3. Vepsané čtverečky byly na povrch exponovány s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou  $3500\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Jak můžeme vidět, stejně jako u objemových krystalů i u těch exfoliovaných jsou někdy do doménové struktury exponované obrazce vepsané celé, jindy jen jejich část. Někdy se propíší i přes dvě domény, jindy ne. Na obr. c) vidíme, že i na povrch exfoliovaných vzorků se obrazce vepsaly s různým kontrastem.



Obrázek 4.20: TM-AFM obrázky z různých oblastí povrchu vzorků a) TGA09\_exposed1 b) Jiv072\_s11 c) Jiv072\_s3 d) Jiv072\_s15, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový, na obrázcích pozorujeme různost zápisu litografie elektronovým svazkem na štípnutý povrch krystalů VPbS<sub>3</sub>, černé šipky v obr. d) ukazují vždy na pravý horní roh vepsaného čtverce



Obrázek 4.21: TM-AFM obrázky z různých oblastí povrchu krystalů a), b), c) Jiv060\_E2\_A5 d) Jiv060\_E2\_A3, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový, na obrázcích pozorujeme různost zápisu litografie elektronovým svazkem na povrch exfoliovaných krystalů VPbS<sub>3</sub>

Důvod výše popsaného pozorování pramení nejspíše z druhu lokálního uspořádání vrstev, tedy typu domén a způsobu posunu vrstev vůči sobě. V závislosti na různé orientaci dvojčat ve vzorcích VPbS<sub>3</sub>, nám rekonstrukcí vznikají různé moiré supermřížky. Některé vzniklé domény tedy nemusí být feroelektrické a tím pádem nejsou polarizovatelné. Například u pruhových domén předpokládáme, že jsou ferroelastické [11]. To by mohl být důvod, proč jsme u některých vzorků pozorovali, že se exponované obrazce vepsaly jen v některých oblastech jejich štípnutého povrchu. S růzností moiré supermřížek ale nejspíše může souviset i různý kontrast vepsaných obrazců, a tím pádem možnost je zobrazovat pomocí AFM. Námi používanými metodami se nedozvíme v jaké hloubce krystalu se nachází vrstevné chyby. Je možné, že při zobrazování štípnutého povrchu pozorujeme zároveň několik signálů přicházejících z různých hloubek vzorku.

Jak je vidět z TEM obrázku 4.4, vrstevné chyby se v krystalu nacházejí po mnoha desítkách pravidelných vrstev. Jejich hustotu ale můžeme ovlivnit mechanickým namáháním krystalu, k němuž dochází během štípání. Jak plyne z vlastností dislokací, a jak bylo demonstrováno např. na doménové struktuře dvojvrstvy WSe<sub>2</sub> [19], dislokace nelze vytvářet libovolně. Dislokační čára (tedy doménová stěna) musí být vždy buď uzavřená smyčka, končit na hranici zrna/vzorku nebo se větvit, přičemž součet Burgersových vektorů v uzlu musí být roven nule. Burgersovy vektory dislokací ve 2D nemohou anihilovat, z čehož plyne, že nemůže libovolně vzniknout ani zaniknout doména. Dislokace jsou tedy topologicky chráněné. V případě, že dislokační čára končí na hranici zrna nebo vzorku, lze ji ze zrna/vzorku vytlačit, případně vytvořit na hranici dislokaci novou - v našem případě zpolarizovat oblast. Polarizovatelnost vzorku tak silně závisí na počtu defektů v materiálu. Jak je již patrné z obr. 4.5, doménová struktura našich vzorků je značně nehomogenní a proto polarizovatelnost nezávisí jen na parametrech expozice, ale i na lokální struktuře a vlastnostech vzorku. Vliv polohy dislokací v rámci vzorku na polarizovatelnost krystalu byla zároveň ukázána metodou „piezoresponse force microscopy (PFM)“ v rámci naší práce [11], kde jsme ukázali, že feroelektrické smyčky mají odlišný tvar v závislosti na poloze na povrchu vzorku a v některých případech se o smyčku vůbec nejedná.

Zatím nemáme k dispozici žádný mikroskopický mechanismus, pomocí kterého bychom zjistili, jak vypadá uspořádání vrstev pro konkrétní oblasti. A tedy zatím nejsme schopni popsat konkrétní mechanismy, které se při polarizaci doménové struktury našich vzorků uplatňují. Pro vysvětlení plánujeme vyzkoušet použití nízkenergievé elektronové difrakce (anglicky low energy electron diffraction, zkratka LEED), díky které bychom pro konkrétní místo mohli poznat lokální typ uspořádání a tím tedy určit typ domén, které se zobrazují na povrchu vzorku.

Porovnáme-li hodnoty nábojové hustoty dostatečné pro vepsání obrazců do doménové struktury objemových krystalů o typické tloušťce 20-30  $\mu\text{m}$  a exfoliovaných krystalů o tloušťce cca 500 nm, vidíme, že pro exfoliované krystaly stačí nábojové hustoty řádově desetkrát menší. To nejspíše souvisí se spádem napětí skrz vzorek neboť u tenkých vzorků jimi logicky prochází větší elektrické pole. Nicméně toto pozorování ještě plánujeme doplnit o další testování, například test litografie na exfoliovaných vzorcích při různých urychlovacích napětích, a potvrdit ho tedy na širší sadě dat.

### 4.3.5 Uhlíková kontaminace

Typickým jevem diskutovaným při elektronové mikroskopii je uhlíková kontaminace. Ke kontaminaci dochází přímo v elektronovém mikroskopu. Vzorčky jsou vkládány do vakuové komory, jejíž prostor ale nikdy nejsme schopni vyčerpávat do ideálního vakua. Jsou v ní tedy vždy přítomné zbytkové organické molekuly, prach či zbytky materiálů používaných při přípravě vzorku. Při skenování dochází k jejich rozkladu a uvolní-li uhlík, může dojít k jeho depozici na exponované části vzorku. Tato kontaminace by mohla zkreslit interpretaci výsledků a proto se jí nyní budeme krátce zabývat a vysvětlíme si, co by znamenala pro naše vzorčky.

Při kontaminaci uhlíkem se typicky na exponovaném povrchu vzorku vytvoří uhlíková vrstva. Tu jsme schopni vidět při skenování s menším zvětšením, kdy se prve exponovaná část zobrazuje s odlišným kontrastem. K depozici uhlíku ale dochází rovnoměrně ve všech částech exponované oblasti. Stejně tak se uhlík deponuje na všechna ozařovaná místa vzorku.

U našich vzorků docházelo při litografii elektronovým svazkem k ozařování povrchu podle nastaveného schématu obrazců. Expozice probíhala pouze v místech obrazců, mezi nimi povrch exponován nebyl. Pokud by námi pozorované vepsané obrazce měly být pouze uhlíkovou kontaminací a ne přepolarizací doménové struktury, předpokládáme, že by se na obrazce se stejnými parametry deponovalo stejné množství uhlíku. Toto množství by se pak deponovalo na každý takový obrazec na povrchu vzorku.

Jak jsme ale již viděli v předchozích kapitolách, obrazce se do doménové struktury propisují různě. Není pravdou, že by obrazce se stejnými parametry byly propsány po celém exponovaném povrchu vzorku, viz obr. 4.20 a), 4.21 a), b), d). Na obr. 4.12 b) (dole), 4.19 či 4.21 c) navíc vidíme, že se propisují i s různými kontrasty. Vylučujeme tedy, že by zobrazované exponované obrazce byly způsobeny pouze uhlíkovou kontaminací.

## 4.4 Moiré vzory a litografie elektronovým svazkem na vzorcích $\text{CrBiS}_3$

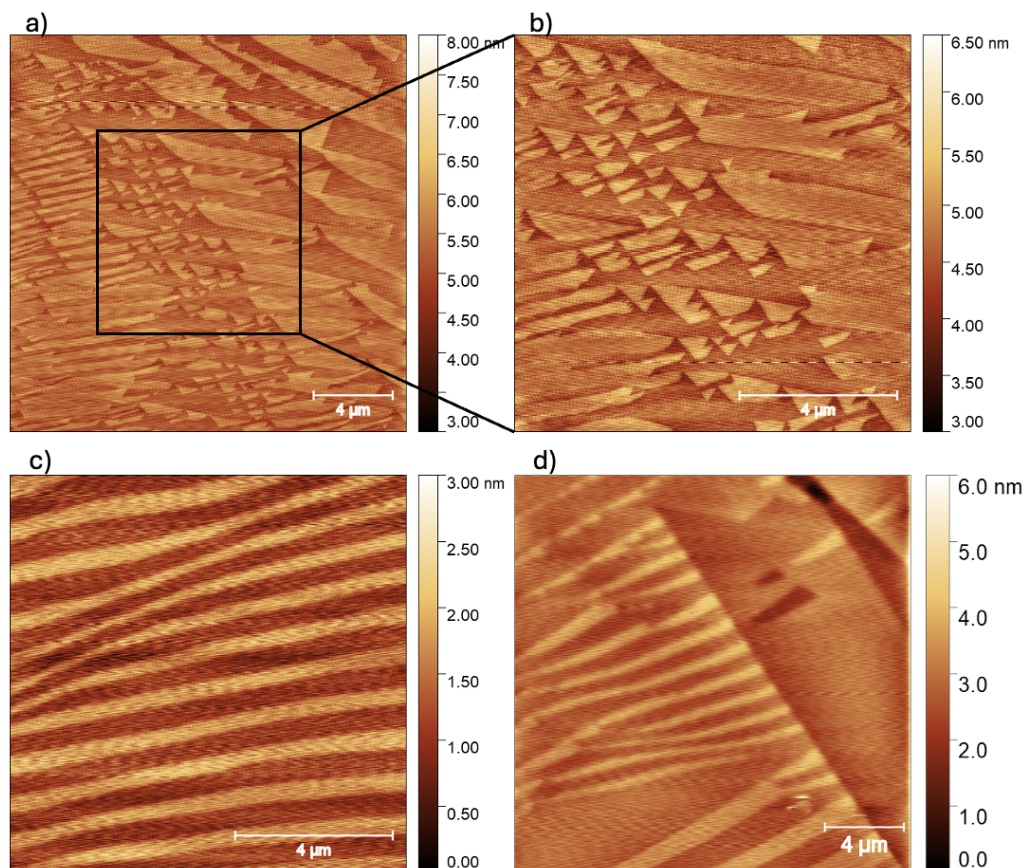
Po zjištění feroelektrických vlastností materiálu  $\text{VPbS}_3$  jsme vytvořili hypotézu, že by všechny vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou danou vztahem  $(MX)_{1+x}TX_2$  mohly nést rysy skluzové feroelektricity. Proto jsme zkusili připravit a charakterizovat další, víceméně náhodně vybraný, materiál, jímž bylo právě  $\text{CrBiS}_3$ .

Jednotlivé navzájem střídající se vrstvy v krystalech  $\text{CrBiS}_3$  jsou mezi sebou spojeny jen van der Waalovou vazbou a tak se tyto krystaly stejně jako ostatní van der Waalovy heterostrukтуры velmi ochotně štípou. Štípnutí vzorků jsme opět prováděli metodou lepicí pásky. Stejně jako u vzorků  $\text{VPbS}_3$  jsme se podrobněji věnovali stabilitě štípnutého povrchu vzorků na vzduchu a došli jsme ke stejnému výsledku. Štípnutý povrch vzorků  $\text{CrBiS}_3$  je na vzduchu stabilní.

Při šetření stability štípnutého povrchu pomocí TM-AFM jsme i u vzorků  $\text{CrBiS}_3$  narazili na domény různých tvarů a velikostí, které jsou viditelné jak v topografických, tak ve fázových obrázcích. Pozorujeme opět různé kontrastní trojúhelníky, pruhy i ploché domény. Všechny zmíněné tvary můžeme vidět na

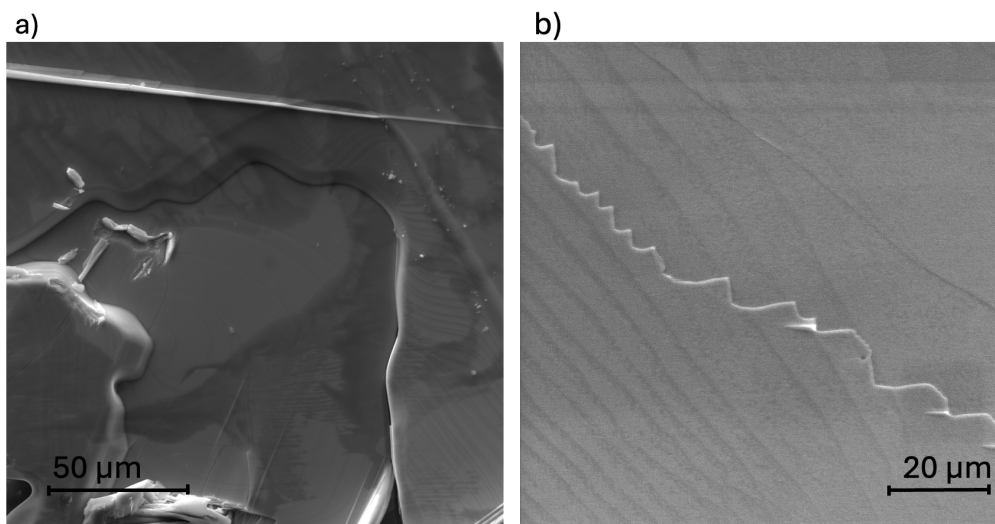


obr. 4.22. Na obr. 4.22 a) vidíme oblast o ploše  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , v níž je černým čtvercem vyznačena oblast o ploše  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , jež je přiblížena na obr. 4.22 b).



Obrázek 4.22: TM-AFM topografické obrázky z různých oblastí čerstvě štípnutého povrchu krystalů  $\text{CrBiS}_3$ , pozorujeme opět různé tvary domén, trojúhelníky, pruhy i ploché domény

Štípnutý povrch vzorků  $\text{CrBiS}_3$  byl také zobrazován pomocí elektronového mikroskopu. Najít kontrast pro zobrazení doménové struktury u vzorků  $\text{CrBiS}_3$  je o něco náročnější úkol než u vzorků  $\text{VPbS}_3$ , kdy se zobrazuje vždy bez větší námahy. To může být způsobeno tím, že vzorek  $\text{CrBiS}_3$  má řádově vyšší odpor než  $\text{VPbS}_3$  a vykazuje známky izolačního chování. Nicméně se nám podařilo i u čerstvě štípnutých krystalů  $\text{CrBiS}_3$  zobrazit v SEM doménovou strukturu, jak ukazujeme na obr. 4.23. Popis hledání kontrastu pro izolanty byl diskutován v kap. 3.2.

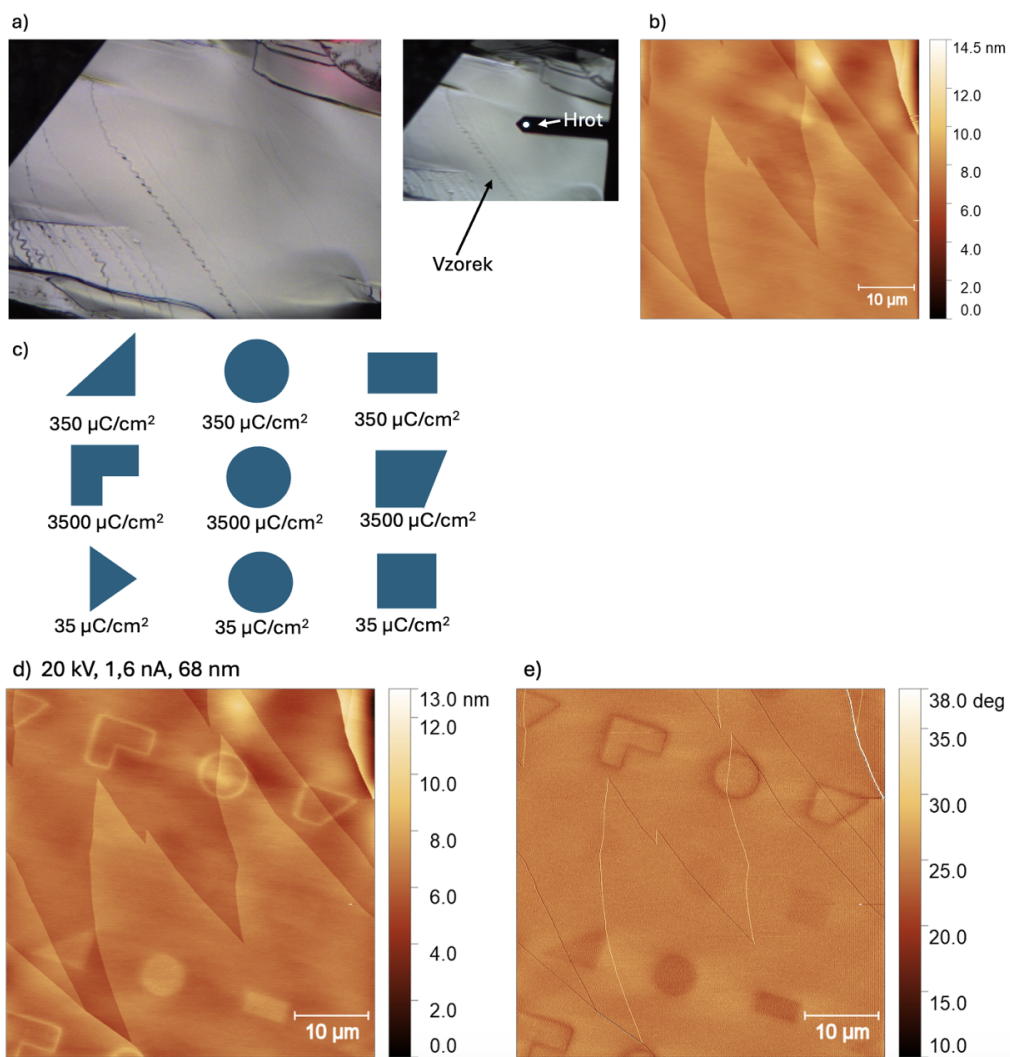


Obrázek 4.23: Obrázky z různých oblastí čerstvě štípnutého povrchu krystalů  $\text{CrBiS}_3$  z elektronového mikroskopu

Stejně jako u vzorků  $\text{VPbS}_3$  jsme při litografii elektronovým svazkem začali s testem nábojové hustoty. Na základě dříve pozorované citlivosti na elektronový svazek při zobrazování povrchu v SEM a také známek izolačního chování jsme předpokládali, že pro polarizaci doménové struktury na štípnutém povrchu vzorků  $\text{CrBiS}_3$  budou potřeba mnohem nižší nábojové hustoty než tomu bylo pro vzorky  $\text{VPbS}_3$ . Začali jsme tedy testovat nábojové hustoty již od  $35 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ .

Naše měření započalo vzorkem TGA04\_L1. Povrch čerstvě štípnutého vzorku byl nejprve podrobně zmapován pomocí AFM. Na obr. 4.24 a) vidíme pohled na čerstvě štípnutý povrch vzorku TGA04\_L1 z optického mikroskopu u AFM. Na menším obrázku vedle je pak zachyceno raménko s hrotem přímo nad skenovanou oblastí zachycenou TM-AFM na obr. 4.24 b). Po prvotním prozkoumání povrchu pomocí AFM byl vzorek exponován opakujícím se pravidelným schématem s  $3 \times 3$  obrazci různých tvarů. Schéma bylo exponované při urychlovacím napětí 20 kV, proudu elektronovým svazkem 1,6 nA a s velikostí stopy 68 nm. Každému tvaru byla přiřazena nábojová hustota 35, 350 nebo  $3500 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ . Schéma exponované na povrch vzorku TGA04\_L1 je na obr. 4.24 c). Uvedeným schématem byla exponována celá plocha štípnutého povrchu vzorku.

Exponovaný povrch vzorku TGA04\_L1 jsme následně znovu zkoumali pomocí AFM a pozorovali jsme polarizaci doménové struktury. Exponované obrazce byly stejně jako u vzorků  $\text{VPbS}_3$  možné pozorovat jak v TM-topografii, tak v TM-fázi. Příklad uvádíme na obr. 4.24 d), e), kde d) je právě obrázek TM-topografie a e) obrázek TM-fáze. Vidíme, že se na povrch vzorku, a tedy do přítomných domén, vepsaly všechny obrazce z výše popsaného schématu. Nábojová hustota v rozmezí  $35\text{-}3500 \mu\text{m}/\text{cm}^2$  se tedy jeví být dostatečná pro přepolarizaci doménové struktury vzorků  $\text{CrBiS}_3$ .



Obrázek 4.24: a) obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku TGA04\_L1 z optického mikroskopu u AFM, na zmenšené fotografii vedle je zachyceno raménko s hrotem přímo nad místem, kde probíhalo skenování obrázku b), b) TM-AFM topografický obrázek oblasti vzorku TGA04\_L1, na které byla následně pozorována litografie elektronovým svazkem, c) schéma obrazců, podle kterého proběhla litografie elektronovým svazkem na vzorku TGA04\_L1 při urychlovacím napětí 20kV s přiřazenými nábojovými hustotami, d) TM-AFM topografický obrázek exponovaného povrchu vzorku TGA04\_L1 v místě zobrazeném na obrázku b), e) TM-AFM fázový obrázek exponovaného povrchu vzorku TGA04\_L1 v místě zobrazeném na obrázku b), do doménové struktury vzorku TGA04\_L1 se vepsaly obrazce s nábojovými hustotami 35, 350 i 3500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

# Závěr

V návaznosti na naši předchozí práci [10] byla zjištěna skluzová feroelektricitu u materiálu VPbS<sub>3</sub>, která vzniká přítomností dvojčat v jeho objemové formě. Přítomnost dvojčat byla ukázána pomocí obrázku z TEM. Pro dvojčata  $0^\circ \pm \delta$  vzniká feroelektrické romboedrické uspořádání (3R) vrstvy VS<sub>2</sub>, zatímco pro dvojčata  $60^\circ \pm \delta$  nebo  $180^\circ \pm \delta$  vzniká centrosymetrické hexagonální uspořádání (2H) vrstvy VS<sub>2</sub>. Ze vzájemné mozaicity dvojčat  $\pm \delta$ ,  $\delta < 1$  vzniká rekonstruovaná moiré supermřížka, která, jak bylo ukázáno, je pozorovatelná při zobrazování štípnutého povrchu krystalu jak pomocí SEM, tak pomocí AFM [11]. Na štípnutém povrchu vzorku byly pozorovány různé typy domén, trojúhelníkové, pruhové či „ploché“, různých velikostí. V důsledku kombinace pnutí a mozaicity však tvary ideálně neodpovídají tvarům prezentovaným v [5, 6, 7, 8, 19, 20].

Doménová struktura na štípnutém povrchu vzorků VPbS<sub>3</sub> lze přepolarizovat pomocí litografie elektronovým svazkem. Pro objemové krystaly tloušťky typicky 20-30  $\mu\text{m}$  jsou při urychlovacím napětí 20 kV pro přepolarizaci dostatečné hodnoty nábojové hustoty v řádu tisíců  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , typicky dostatečná hodnota urychlovacího napětí je 20 kV. Naproti tomu doménová struktura exfoliovaných krystalů VPbS<sub>3</sub> o tloušťce přibližně 500 nm lze polarizovat řádově desetkrát menšími nábojovými hustotami než je tomu u objemových krystalů. Toto pozorování souvisí nejspíše se spádem napětí skrz vzorek. Bylo by tedy zajímavé proměřit u exfoliovaných vzorků i závislost na urychlovacím napětí. Nejzajímavější se nám však zdá pozorování různých výchylek litografického zápisu jak u objemových, tak u exfoliovaných krystalů. Někdy se obrazce do doménové struktury vepsaly celé, jindy jen částečně, někdy i s odlišným kontrastem. V rámci vzorků se vepsání obrazců s různými nábojovými hustotami lišilo i o jeden řád. Vyvozujeme, že možnost přepolarizace nejspíše úzce souvisí jak s lokálním uspořádáním vrstev a tedy typem doménové struktury, tak s lokálními poruchami krystalů a vytvářením vrstevných chyb s ohledem na vlastnosti dislokací nebo s tloušťkou vzorku, která ovlivňuje spád napětí a velikostí vzorku, s nímž souvisí množství defektů.

Abychom v budoucnu mohli závěry ze studia VPbS<sub>3</sub> zobecnit na širší skupinu materiálů  $(MX)_{1+x}TX_2$ , ukázali jsme, že i další náhodně vybraný materiál z této skupiny, CrBiS<sub>3</sub>, vykazuje známky skluzové feroelektricity a na povrchu jeho štípnutých krystalů je také pomocí SEM a AFM pozorovatelná doménová struktura s různými typy domén. Z našich testů vyplývá, že do doménové struktury vzorků CrBiS<sub>3</sub> je možné při urychlovacím napětí 20 kV vepsat obrazce s nábojovou hustotou již v řádu desítek  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , což jsou hodnoty i stokrát menší než u VPbS<sub>3</sub>. Je to nejspíše způsobeno řádově vyšším odporem materiálu CrBiS<sub>3</sub>. Domníváme se, že díky vyššímu odporu vzniká na vzorku větší potenciálový spád.

Z našich prvotních testů tedy vyplývá, že lépe se při stejném napětí polarizují buď tenčí vzorky (exfoliované oproti objemovým VPbS<sub>3</sub>) nebo méně vodivé vzorky (CrBiS<sub>3</sub> oproti VPbS<sub>3</sub>). Existence skluzové feroelektricity ve dvou náhodně vybraných materiálech typu  $(MX)_{1+x}TX_2$  nám tedy umožňuje vyslovit hypotézu, že to bude obecně vlastnost všech sloučenin z této skupiny, což vzhledem k rozmanitosti materiálů typu  $(MX)_{1+x}TX_2$  (a bylo by vhodné otestovat i materiály typu  $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$  pro další zobecnění) přináší široké možnosti kombinace feroelektricity a dalších materiálových vlastností.

# Seznam použité literatury

- [1] J. Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.*, 17:475–481, Apr 1921.
- [2] Lei Li and Menghao Wu. Binary compound bilayer and multilayer with vertical polarizations: Two-dimensional ferroelectrics, multiferroics, and nanogenerators. *ACS Nano*, 11(6):6382–6388, June 2017.
- [3] Menghao Wu and Ju Li. Sliding ferroelectricity in 2D van der waals materials: Related physics and future opportunities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(50):e2115703118, 2021.
- [4] Liu Yang and Menghao Wu. Across-layer sliding ferroelectricity in 2D heterolayers. *Advanced Functional Materials*, 33, 7 2023.
- [5] M. Vizner Stern et al. Interfacial ferroelectricity by van der Waals sliding. *Science*, 372(6549):1462–1466, 2021.
- [6] Kenji Yasuda and Xirui Wang et al. Stacking-engineered ferroelectricity in bilayer boron nitride. *Science*, 372(6549):1458–1462, 2021.
- [7] Xirui Wang and Kenji Yasuda et al. Interfacial ferroelectricity in rhombohedral-stacked bilayer transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 17(4):367–371, January 2022.
- [8] C. R. Woods, P. Ares, H. Nevison-Andrews, M. J. Holwill, R. Fabregas, F. Guinea, A. K. Geim, K. S. Novoselov, N. R. Walet, and L. Fumagalli. Charge-polarized interfacial superlattices in marginally twisted hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 12, 12 2021.
- [9] Aitor Garcia-Ruiz, Vladimir Enaldiev, Andrew McEllistim, and Vladimir I. Fal’ko. Mixed-stacking few-layer graphene as an elemental weak ferroelectric material. *Nano Letters*, 23(10):4120–4125, May 2023.
- [10] Kateřina Tetalová. Morfologie a fyzikální vlastnosti VPbS<sub>3</sub>, vrstevnaté sloučeniny s nesouměřitelnou krystalovou strukturou, 2022.
- [11] Cinthia A. Corrêa, J. Volný, K. Tetalová, K. Uhlířová, V. Petříček, M. Vondráček, J. Honolka, and Tim Verhagen. Sliding ferroelectricity in a bulk misfit layer compound (PbS)<sub>1.11</sub>VS<sub>2</sub>. <http://arxiv.org/abs/2306.14446>, June 2023.
- [12] Petr Březina, Bohuslav a Glogar. *Feroelektrika*. 1. vydání. Academia, Praha, 1973.
- [13] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Eighth edition. John Wiley & Sons, Inc, United States of America, 2005.
- [14] Adrianus J. Dekker. *Fyzika pevných látek*. 1. vydání. Academia, Praha, 1966.
- [15] L. Pardo. Piezoelectric ceramic materials for power ultrasonic transducers. *Power Ultrasonics*, pages 101–125, 2015.

- [16] M. G. L. Gustafsson. Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy. *Journal of Microscopy*, 198:82–87, 2000.
- [17] M. Le Ster, T. Maerkl, P. J. Kowalczyk, and S. A. Brown. Moiré patterns in van der Waals heterostructures. *Physical Review B*, 99, 2 2019.
- [18] Allan H. Macdonald. Bilayer graphene’s wicked, twisted road. *Physics*, 12(12), 2019.
- [19] Kahyun Ko et al. Operando electron microscopy investigation of polar domain dynamics in twisted van der Waals homobilayers. *Nature Materials*, 22:992–998, 8 2023.
- [20] Matthew R. Rosenberger et al. Twist angle-dependent atomic reconstruction and moiré patterns in transition metal dichalcogenide heterostructures. *ACS Nano*, 14:4550–4558, 4 2020.
- [21] Valvoda Václav, Polcarová Milena, and Lukáč Pavel. *Základy strukturní analýzy*. 1. vydání. Univerzita Karlova, Praha, 1992.
- [22] P. Delavignette and S. Amelinckx. Dislocation patterns in graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 5(1):17–66, 1962.
- [23] K. A. Hunnestad, E. D. Roede, A. T. J. Van Helvoort, and D. Meier. Characterization of ferroelectric domain walls by scanning electron microscopy, 11 2020.
- [24] D. B. Li, D. R. Strachan, J. H. Ferris, and D. A. Bonnell. Polarization reorientation in ferroelectric lead zirconate titanate thin films with electron beams. *Journal of Materials Research*, 21:935–940, 4 2006.
- [25] G.A Wieggers. Misfit layer compounds: Structures and physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 24(1):1–139, 1996.
- [26] Alain Meerschaut. Misfit layer compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(2):250–259, 1996.
- [27] Y. et al. Gotoh. Preparation and characterization of a new composite-layered sulfide  $\text{PbS}_{1.12}\text{VS}_2$ , "PbVS<sub>3</sub>". *Mat. Res. Bull*, 25:307–314, 1990.
- [28] Hyuk Jin Kim et al. Electronic structure and charge-density wave transition in monolayer  $\text{VS}_2$ . *Current Applied Physics*, 30:8–13, 2021.
- [29] Daqiang et al. Gao. Ferromagnetism in ultrathin  $\text{VS}_2$  nanosheets. *J. Mater. Chem. C*, 1:5909–5916, 2013.
- [30] M. Onoda and K. Kato. Structure of the incommensurate composite crystal  $\text{PbS}_{1.12}\text{VS}_2$ . *International Union of Crystallography (IUCr)*, 46(4):487–492, aug 1990.
- [31] Jiří Volný et. al. v přípravě, soukromá komunikace, 2024.

- [32] Guangtao Liu et al. Unexpected stable stoichiometries of bismuth sulfide under high pressure and high temperature, 2018.
- [33] Kaiyun Chen et al. Diverse electronic and magnetic properties of CrS<sub>2</sub> enabling strain-controlled 2D lateral heterostructure spintronic devices. *npj Computational Materials*, 7, 12 2021.
- [34] A Lafond, P Fragnaud, M Evain, and A Meerschaut. X-ray structure determination of a new misfit layer compound: Bismuth chromium sulfide. *Mat. Res. Bull.*, 27:705–713, 1992.
- [35] Nanosurf AG. How afm works. <https://www.nanosurf.com/en/support/history-and-background-of-afm>, 2024. [Online; accessed 21-March-2024].
- [36] Park Systems. Electrostatic force microscopy (efm). <https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/228-electric-force-microscopy-efm>, 2024. [Online; accessed 21-March-2024].
- [37] Zaiyao Fei et al. Ferroelectric switching of a two-dimensional metal. *Nature*, 560(7718):336–339, 2018.

# Seznam obrázků

1.1	Hysterezní smyčka ferroelektrické látky, tj. závilost polarizace ferroelektrické látky $P$ na velikosti vnějšího elektrického pole $E$ (podle [12]), hodnota $P_s$ je hodnota spontánní polarizace, $E_c$ udává velikost koercitivního pole . . . . .	6
1.2	Stabilní hodnota spontánní polarizace $P_s$ určená průsečíky křivek 1 a 2 (podle [12]), křivka 1 je nelineární závislostí $P(F)$ , červená křivka 2 odpovídá vztahu $P = \frac{1}{\beta}F$ pro $E = 0$ . . . . .	8
1.3	Jednorozměrná a) a dvojitá b) potenciální jáma pro energii dipólu v lokálním poli $F$ . . . . .	9
1.4	Energetický model hysterezního cyklu ferroelektrického krystalu, v případě a) a c) je vnější pole $E = 0$ , v případě b) a d) vnější pole $E$ nabývá opačně orientovaných hodnot než polarizace krystalu . .	10
1.5	a) krystalová buňka v paraelektrické fázi b) posunutí iontů v buňce ve ferroelektrické fázi, krystalová struktura je inspirována sloučeninou PZT (olovo-zirkonát-titanát) . . . . .	10
1.6	a) Schematické znázornění atomových výchylek ve dvou opačně polarizovaných doménách ve ferroelektrickém krystalu, b) schéma doménové struktury se $180^\circ$ stěnami oddělujícími antiparalelní domény (podle [13]) . . . . .	11
1.7	Hysterezní smyčka ferroelektrického materiálu, připustíme-li jeho doménovou strukturu (podle [14], [15]), $P_s$ je spontánní polarizace, $P_r$ je remanentní polarizace, $E_k$ je koercitivní pole, vpravo ilustrováno možné doménové uspořádání ve význačných bodech hysterezního cyklu . . . . .	12
1.8	a) moiré vzor vzniklý vzájemným natočením identických svazků rovnoběžných přímek o $13^\circ$ , b) moiré vzor vzniklý pootočením dvou identických pláství o malý úhel (inspirováno [18]), c) moiré vzor na televizi . . . . .	14
1.9	a) hexagonálně uspořádaná dvojvrstva TMD $MX_2$ , kde $M = W$ nebo $Mo$ a $X = Se$ nebo $S$ , b) romboedricky uspořádaná dvojvrstva v podobě uspořádání $MX$ , c) romboedricky uspořádaná dvojvrstva v podobě uspořádání $XM$ , v případech b), c) vzniká díky vertikálnímu uspořádání různých atomů mimorovinná polarizace $-P$ (b) a $+P$ (c) (převzato z [7]) . . . . .	15
1.10	Závislost energie dvojvrstvy na vzájemném posunu vrstev a přiřazení píků jednotlivým podobám uspořádání dvojvrstvy, pro podoby $MX$ a $XM$ nabývá dvojvrstva uspořádání s energetickým minimem (inspirováno [3]) . . . . .	16
1.11	Moiré supermřížka vzniklá vzájemným natočením dvou vrstev ve 2D materiálu o malý úhel (převzato z [2]) . . . . .	16
1.12	Moiré supermřížka vzniklá mírným rozdílem napětí mezi vrstvami (převzato z [2]) . . . . .	17
1.13	a) hranová dislokace vzniklá vložením nadbytečné poloroviny, b) šroubová dislokace vzniklá zasunutím nařízlé části krystalu o jednu meziatomovou vzdálenost dozadu (podle [21]) . . . . .	18



1.14 a) Burgersova smyčka a Burgersův vektor $\mathbf{b}$ ve struktuře s primitivní mříží pro hranovou dislokaci, b) Burgersova smyčka a Burgersův vektor $\mathbf{b}$ ve struktuře s primitivní mříží pro šroubovou dislokaci (podle [21]) . . . . .	18
1.15 a) vznik zakotvené neúplné dislokace vyjmutím části roviny A, b) vznik zakotvené neúplné dislokace vložením části roviny B (podle [21]) . . . . .	19
2.1 Perspektivní vyobrazení a) vrstvy dichalkogenidu přechodných kovů s prvkem $T$ v trigonálním uspořádání vzhledem k prvku $X$ , b) vrstvy $MX$ (inspirováno [25]) . . . . .	20
2.2 Krystalová struktura vrstevnatých materiálů s nesouměřitelnou krystalovou strukturou s chemickým vzorcem $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ pro různé hodnoty proměnné $m$ , kde $A = MX$ a $B = TX_2$ . . . . .	21
2.3 Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu $VPbS_3$ (krystalová osa $b$ je kolmá k obrázku) (převzato z [10]) . . . . .	22
2.4 Schéma monoklinické krystalové struktury materiálu $CrBiS_3$ (krystalová osa $a$ je kolmá k obrázku) (inspirováno [34]) . . . . .	23
3.1 Schéma principu práce mikroskopu atomárních sil (inspirováno [35])	25
3.2 Průběh Lennard-Jonesova potenciálu s vyznačenými oblastmi různých módů AFM v závislosti na vzdálenosti hrotu a vzorku (převzato z [10]) . . . . .	26
3.3 Schematické znázornění skenování vzorku s různě nabitými doménami v EFM módu a průběh topografického a EFM signálu (EFM amplituda a fáze), 1 - první průchod = měření topografie, 2 - druhý průchod = měření EFM (podle [36]) . . . . .	27
3.4 Závislost výtěžku sekundárních elektronů $\delta$ na urychlovacím napětí $U$ pro izolanty, v bodech rovnováhy $U_1$ a $U_2$ se povrch nenabíjí (převzato z[23]) . . . . .	29
3.5 Schéma zachycující princip přepínání polarizace pomocí expozice elektronovým svazkem, v 1.kroku je vzorek s feroelektrickými doménami v jednom místě ozářen elektronovým svazkem, v 2. kroku je vidět změna orientace polarizace v ozářené doméně . . . . .	29
3.6 Screenshot obrazovky při nastavování parametrů ozařovaného schématu v prostředí softwaru Draw Beam, v levém dolním rohu detail na schéma expozice, obrázek vpravo zobrazuje krystal s připravenou maskou . . . . .	30
4.1 a) obrázek krystalu $VPbS_3$ na milimetrovém papíře z optického mikroskopu, b) SEM obrázek zlomeného krystalu $VPbS_3$ , na obrázku je dobře vidět vrstvení krystalu . . . . .	31
4.2 a) obrázek z EDS analýzy krystalu $CrBiS_3$ z elektronového mikroskopu, b) obrázek krystalu $CrBiS_3$ na milimetrovém papíře z optického mikroskopu, c) SEM obrázek krystalu $CrBiS_3$ . . . . .	32

4.3	a) schéma štípnutí krystalu b) obrázek štípnutého povrchu krystalu VPbS <sub>3</sub> z optického mikroskopu u AFM, kde v levé části vidíme původní neštípnutý povrch vzorku a v pravé části správně štípnutý povrch krystalu, c) obrázek z optického mikroskopu krystalu VPbS <sub>3</sub> připraveného na měření . . . . .	33
4.4	a) obrázek dvojčat z TEM, b) přiblížení hranice mezi dvojčaty, obrázek má atomární rozlišení a my vidíme atomy v zákrytu (vlastně tedy řetízky atomů, v jejichž směru se díváme) - publikujeme se svolením C. Antunes Correa . . . . .	34
4.5	Obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku VPbS <sub>3</sub> získaný pomocí SEM, vlevo plocha cca 170x170 μm <sup>2</sup> , na níž je červeným čtvercem vyznačena oblast, již jsme přiblížili na obrázku vpravo, v šedé škále pozorujeme kontrast mezi doménami různých tvarů, přsvícené linie jsou hranice podél „makroskopických“ zlomů v krystalu . . . . .	35
4.6	Obrázek jedněch z nejmenších trojúhelníkových domén z povrchu vzorku VPbS <sub>3</sub> získaný pomocí AFM . . . . .	35
4.7	Rozlišení mezi doménami a topografií, a) TM-AFM topografický obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku VPbS <sub>3</sub> , b) TM-AFM fázový obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku VPbS <sub>3</sub> , červená čára vyznačuje místo, kde probíhala analýza výšky povrchových útvarů, již vidíme na grafech, černá šipka v obrázcích ukazuje na topografický schod . . . . .	36
4.8	a) topografický obrázek oblasti 3x3 μm <sup>2</sup> na štípnutém povrchu vzorku VPbS <sub>3</sub> , b) fázový obrázek EFM . . . . .	37
4.9	Pohled na vybrané exponované oblasti (barevně) čerstvě štípnutého povrchu vzorku TGA09_BC18 . . . . .	38
4.10	a) Schéma obrazců exponovaných s urychlovacím napětím 20kV na štípnutý povrch vzorku TGA09_BC18 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek exponované oblasti povrchu vzorku TGA09_BC18, c) TM-fázový obrázek exponované oblasti povrchu vzorku TGA09_BC18, v obou případech vidíme vepsané tvary s nábojovou hustotou 10 000, 25 000 nebo 50 000 μC/cm <sup>2</sup> . . . . .	40
4.11	a) Schéma obrazců exponovaných s urychlovacím napětím 20 kV na čerstvě štípnutý povrch vzorku Jiv072_s3 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek exponované oblasti povrchu vzorku Jiv072_s3, c) TM-fázový obrázek exponované oblasti povrchu vzorku Jiv072_s3, v obou případech vidíme tvary vepsané s nábojovou hustotou 35 000 μC/cm <sup>2</sup> a 100 000 μC/cm <sup>2</sup> . . . . .	40
4.12	a) Schéma obrazců exponovaných při urychlovacím napětí 20kV na čerstvě štípnutý povrch vzorku TGA09_BC20 s přiřazenými nábojovými hustotami, b) TM-topografický obrázek dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09_BC20, b) TM-fázový obrázek dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09_BC20 . . . . .	41
4.13	a) Obrázek krystalu JiV060_E2_A3 z optického mikroskopu, b) TM-topografický obrázek části krystalu JiV060_E2_A3, dle černé úsečky byla vyhodnocena výška krystalu jako cca 500 nm c) graf znázorňující schod mezi substrátem a povrchem krystalu . . . . .	43

4.14	a) Obrázek krystalu JiV060_E2_A5 z optického mikroskopu b) TM-topografický obrázek části krystalu JiV060_E2_A5, dle bílé úsečky byla vyhodnocena výška krystalu jako cca 450 nm c) graf znázorňující schod mezi substrátem a povrchem krystalu . . . . .	43
4.15	a) TM-topografický obrázek b) TM-fázový obrázek z exponovaného povrchu krystalu JiV060_E2_A3, na obou obrázcích vidíme čtverečky exponované s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . . . . .	44
4.16	a) TM-topografický obrázek b) EFM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu JiV060_E2_A5, na obou obrázcích vidíme čtverečky exponované s urychlovacím napětím 20 kV a nábojovou hustotou $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . . . . .	44
4.17	a) Schéma obrazců exponovaných s nábojovou hustotou $100\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na čerstvě štípnutý povrch vzorku Jiv072_s11 s přiřazenými urychlovacími napětími, b) TM-topografický obrázek exponovaného povrchu vzorku Jiv072_s11, c) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu vzorku Jiv072_s11 . . . . .	45
4.18	a) Schéma obrazců exponovaných s nábojovou hustotou $3500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na čerstvě štípnutý povrch vzorků TGA09_exposed1 a TGA09_exposed2 s přiřazenými urychlovacími napětími, b) TM-topografický obrázek c) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09_exposed1, d) TM-topografický obrázek e) TM-fázový obrázek exponovaného povrchu krystalu TGA09_exposed2 . . . . .	46
4.19	Obrázky dvou částí exponované oblasti povrchu vzorku TGA09_BC20 z elektronového mikroskopu . . . . .	47
4.20	TM-AFM obrázky z různých oblastí povrchu vzorků a) TGA09_exposed1 b) Jiv072_s11 c) Jiv072_s3 d) Jiv072_s15, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový, na obrázcích pozorujeme různost zápisu litografie elektronovým svazkem na štípnutý povrch krystalů VPbS <sub>3</sub> , černé šipky v obr. d) ukazují vždy na pravý horní roh vepsaného čtverce . . . . .	48
4.21	TM-AFM obrázky z různých oblastí povrchu krystalů a), b), c) Jiv060_E2_A5 d) Jiv060_E2_A3, vlevo je vždy topografický obrázek, vpravo fázový, na obrázcích pozorujeme různost zápisu litografie elektronovým svazkem na povrch exfoliovaných krystalů VPbS <sub>3</sub> . . . . .	49
4.22	TM-AFM topografické obrázky z různých oblastí čerstvě štípnutého povrchu krystalů CrBiS <sub>3</sub> , pozorujeme opět různé tvary domén, trojúhelníky, pruhy i ploché domény . . . . .	52
4.23	Obrázky z různých oblastí čerstvě štípnutého povrchu krystalů CrBiS <sub>3</sub> z elektronového mikroskopu . . . . .	53

4.24 a) obrázek čerstvě štípnutého povrchu vzorku TGA04\_L1 z optického mikroskopu u AFM, na zmenšené fotografii vedle je zachyceno raménko s hrotem přímo nad místem, kde probíhalo skenování obrázku b), b) TM-AFM topografický obrázek oblasti vzorku TGA04\_L1, na které byla následně pozorována litografie elektronovým svazkem, c) schéma obrazců, podle kterého proběhla litografie elektronovým svazkem na vzorku TGA04\_L1 při urychlovacím napětí 20kV s přiřazenými nábojovými hustotami, d) TM-AFM topografický obrázek exponovaného povrchu vzorku TGA04\_L1 v místě zobrazeném na obrázku b), e) TM-AFM fázový obrázek exponovaného povrchu vzorku TGA04\_L1 v místě zobrazeném na obrázku b), do doménové struktury vzorku TGA04\_L1 se vepsaly obrazce s nábojovými hustotami 35, 350 i 3500  $\mu\text{m}/\text{cm}^2$  . . . . . 54

# Seznam tabulek

2.1	Přehledová tabulka některých sulfidových vrstevnatých sloučenin s nesouměřitelnou krystalovou strukturou s $m = 1$ (data převzata z [25]) . . . . .	21
2.2	Mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev PbS a VS <sub>2</sub> tvořících materiál VPbS <sub>3</sub> dle [27, 30] . . . . .	22
2.3	Zpřesněné mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev PbS a VS <sub>2</sub> tvořících materiál VPbS <sub>3</sub> dle [11] . . . . .	23
2.4	Mřížové parametry pravidelně se střídajících vrstev BiS a CrS <sub>2</sub> tvořících materiál CrBiS <sub>3</sub> . . . . .	24