VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA 2D MATERIÁLŮ V ULTRAVAKUOVÉM ELEKTRONOVÉM MIKROSKOPU

PREPARATION OF 2D MATERIALS IN AN ULTRAHIGH VACUUM ELECTRON MICROSCOPE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **MICHAL DYMÁČEK**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2022

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**Michal Dymáček**
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava 2D materiálů v ultravakuovém elektronovém mikroskopu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Dvourozměrné materiály jsou v posledních letech v centru zájmu materiálové vědecké komunity. Přes množství pozornosti, které je jim věnováno, není mechanismům jejich přípravy doposud plně porozumněno. In–situ mikroskopie se nabízí jako technika, kterou je možno využít k získání unikátních dat. Student bude provádět experimenty v ultravakuovém elektronovém mikroskopu, kde bude cíleně připravovat vícevrstvý grafén a také provádět první experimenty s přípravou hexagonálního nitridu bóru.

Cíle bakalářské práce:

1. Seznamte se s ultravakuovým elektronovým mikroskopem.
2. Navrhněte a proveďte experimenty, vedoucí k definované přípravě vícevrstvého grafénu.
3. Pokuste se připravit monovrstvu hexagonálního nitridu bóru.

Seznam doporučené literatury:

DONG, J., L. ZHANG, B. WU, F. DING a Y. LIU. Theoretical Study of Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene and Beyond: Challenges and Perspectives. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2021, 12(33), 7942-7963.

AUWÄRTER, W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. Surface Science Reports. 2019, 74(1), 1-95.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt
Tato práce je věnována přípravě vícevrstvého grafenu a h-BN pomocí metody CVD. V teoretické části této práce jsou představeny oba materiály, metoda CVD a SEM. V experimentální části je popsána aparatura a příprava vzorků, dále programy, které v rámci této práce vznikly, sloužící k analýze pořízených snímků, a provedené experimenty. Pro růst vícevrstvého grefenu byla pomocí in-situ analýzy v UHV-SEM hledána odpověď na otázku, jakým způsoben zrna vícevrstvého grafenu vznikají. Byly také provedeny první experimenty přípravy h-BN.

Summary
This thesis is devoted to preparation of multilayer graphene and h-BN by CVD method. In the theoretical part of this thesis, both materials are introduced, as well as the CVD method and SEM. In the experimental part, the equipment and samples are described, as well as the computer codes, that were made within this work and used for analysis of taken images, and experiments, that were carried out. Utilizing in-situ analysis in ultra-high vacuum scanning electron microscope, the goal was to answer a question how is the multilayer graphene formed on the surface. Also, the first experiments of preparation of h-BN in this aparature were carried out.

Klíčová slova
grafen, vícevrstvý grafen, hexagonální nitrid bóru, chemická depozice z plynné fáze, SEM

Keywords
graphene, multilayer graphene, hexagonal boron nitride, chemical vapor deposition, SEM

DYMÁČEK, M.*Příprava 2D materiálů v ultravakuovém elektronovém mikroskopu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 49 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem práci s názvem Příprava 2D materiálů v ultravakuovém elektronovém mikroskopu vypracoval samostatně s využitím zdrojů, které jsou řádně citovány a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Michal Dymáček

Rád bych poděkoval doc. Ing. Miroslavovi Kolíbalovi, Ph.D. za vedení v rámci této bakalářské práce, za jeho cenné rady a skvělý přístup. Dále bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Miroslavovi Druckmüllerovi, CSc. za cenné rady při tvorbě programů. Velké díky patří také mé rodině za obrovskou podporu po celou dobu studia.

Michal Dymáček

Obsah

Úvod **3**

1 Grafen **5**
1.1 Úvod . . . 5
1.2 Struktura . . . 5
1.3 Objev . . . 5
1.4 Vlastnosti a aplikace . . . 6
1.5 Metody přípravy . . . 7
1.6 Platina (Pt) jako substrát . . . 10

2 Hexagonální nitrid bóru (h-BN) **11**
2.1 Úvod . . . 11
2.2 Struktura . . . 11
2.3 Vlastnosti . . . 11
2.4 Metody přípravy . . . 12

3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) **14**
3.1 Úvod . . . 14
3.2 Stavba rastrovacího elektronového mikroskopu . . . 15
3.3 Interakce elektronů se vzorkem . . . 18

4 Experimentální část práce **21**
4.1 Úvod . . . 21
4.2 Aparatura . . . 21
4.3 Příprava vzorků . . . 22
4.4 Zpracování obrazu - výpočet plochy a rychlosti růstu struktur . . . 23
4.5 Příprava vícevrstvého grafenu za stálé teploty pomocí metody CVD . . . 28
4.6 Příprava vícevrstvého grafenu snižováním teploty a pomocí metody CVD . 33
4.7 Příprava h-BN pomocí metody CVD . . . 37

Závěr **41**

Seznam literatury **43**

Seznam použitých zkratek **47**

Seznam příloh **49**

Úvod

Dvourozměrným materiálům je v dnešní době věnována velká pozornost. Pro naplnění jejich potenciálu je ovšem nutné porozumět procesům jejich přípravy, což ji učiní efektivní a umožní to dosáhnout vysoké kvality těchto materiálů. Tato práce se věnuje přípravě dvou zástupců rodiny dvourozměrných materiálů, a to grafenu a hexagonálního nitridu bóru, pomocí metody chemické depozice z plynné fáze.

Grafen je dvourozměrný materiál skládající se z uhlíkových atomů. Jeho zajímavé mechanické a elektronické vlastnosti mu zajistily velkou přízeň vědecké komunity a široké pole uplatnění v nanoelektronice a optoelektronice. V nedopovaném stavu se jedná o polokov bez zakázaného pásu. Oproti tomu dvouvrstvý grafen má šířku zakázaného pásu regulovatelnou transverzálním elektrickým polem. Zakázaný pás lze také rozšířit např. růstem grafenu na hexagonálním nitridu bóru.

Právě proto, že vrstvení grafenu otevírá nové možnosti jeho aplikacím, se tato práce snaží rozluštit mechanismy růstu vícevrstvého grafenu pomocí *in-situ* analýzy prováděné rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Hexagonální nitrid bóru je dvourozměrný materiál, jehož stavebním prvkem jsou střídající se atomy bóru a dusíku. Svou strukturou velmi připomíná grafen. Mechanickými vlastnostmi jsou si oba materiály podobné, těmi elektronickými se ovšem liší. Hexagonální nitrid bóru je izolant s širokým zakázaným pásem. Své využití našel v elektronice nebo v optoelektronice jakožto zdroj nebo detektor ultrafialového záření.

Ultravysokovakuová aparatura s rastrovacím elektronovým mikroskopem společnosti TESCAN poskytuje vhodné prostředí k provádění *in-situ* analýzy procesů přípravy těchto materiálů pomocí metody chemické depozice z plynné fáze. Tato aparatura má nízký mezní tlak, umožňuje ohřev vzorků a připouštění různých plynů do svých komor.

V rámci této práce byly provedeny první experimenty s růstem hexagonálního nitridu bóru v této aparatuře pomocí metody chemické depozice z plynné fáze.

Výstupními daty *in-situ* analýzy elektronovým mikroskopem jsou snímky probíhajících procesů. Jejich manuální zpracování je časově velmi náročné. Proto v rámci této práce vznikly programy, které se snaží tuto analýzu ulehčit a provést ji automaticky. Pomocí těchto programů lze určit velikost plochy připravených struktur nebo jejich rychlost růstu.

1. Grafen

1.1. Úvod

S některými alotropickými modifikacemi uhlíku se lze v běžném životě setkat často. Uhlík ve formě grafitu nebo diamantu je všem dobře znám. Existují však i další, některé laboratorně připravené, alotropické modifikace, které si svými vlastnostmi získávají čím dál větší pozornost vědecké komunity. O grafenu nebo fullerenech dnes nemusí všichni vědět, za pár let se však mohou dostat do povědomí široké veřejnosti.

Tato kapitola je věnována grafenu. Je představena jeho struktura, sestávající z atomů uhlíku, dále jeho elektronické, optické a mechanické vlastnosti, které mu zajistily široké pole uplatnění v nanoelektronice, optoelektronice a bioaplikacích [1, 2]. Stručně je zmíněn také grafit, pomocí kterého lze grafen připravit [3].

1.2. Struktura

Grafenem je označována dvourozměrná (angl.: *Two dimensional* - 2D) vrstva uhlíkových atomů uspořádaných do hexagonální krystalografické mřížky, anglicky nazývané *Honeycomb lattice*. Jedná se o speciální typ hexagonální mřížky, která má ve své bázi dva atomy. Vzdálenost dvou nejbližších uhlíkových atomů je $d = 0{,}14\,\mathrm{nm}$ [4].

Jak již bylo zmíněno, hlavním stavebním prvkem grafenu jsou uhlíkové atomy. Elektronovou konfiguraci atomu uhlíku lze zapsat pomocí vzácných plynů jako

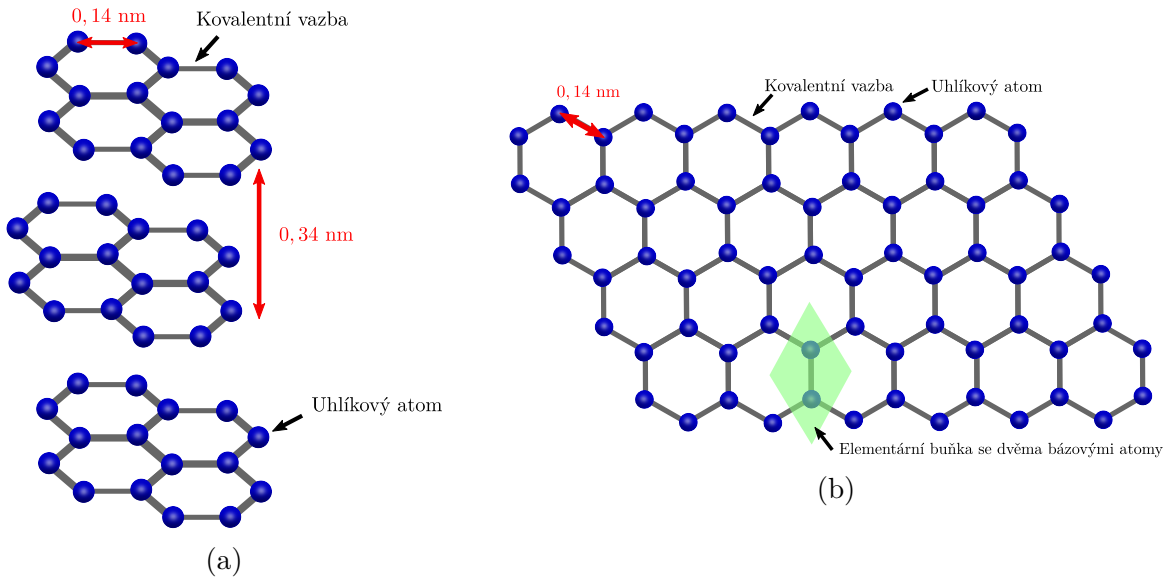
$$\mathrm{C} : [\mathrm{He}]\, 2s^2 2p^2.$$

Jeho čtyři valenční elektrony plně zaplňují orbital $2s$ a částečně zaplňují orbital $2p$. Pokud dojde u uhlíkového atomu k excitaci elektronu z orbitalu $2s$, může obsadit volný orbital $2p_z$ a uhlík se tak stane čtyřvazným. Dojde-li k energetickému sjednocení atomových orbitalů, mluví se o takzvané hybridizaci. Uhlíkové atomy tvořící grafen, podobně jako ty tvořící benzen, se nacházejí v hybridizačním stavu sp^2, který způsobuje jejich rovinné uspořádání. Tři sp^2 hybridizované orbitaly se podílí na σ-vazbách, zbylý orbital $2p_z$ tvoří π-valenční pás rozléhající se nad a pod rovinou grafenu [4].

1.3. Objev

Fyzikům Konstantinovi Novoselovi a Andremu Geimovi se podařilo v roce 2004 poprvé cíleně připravit grafen. Za tento objev jim byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku. Grafen izolovali z grafitu pomocí tzv. metody mechanické exfoliace, anglicky nazývané také *Scotch tape method* [3].

Grafit je tvořen planárními vrstvami uhlíkových atomů, grafenem. Atomy v grafenu jsou vázány kovalentními vazbami, vrstvy jsou mezi sebou vázány slabší van der Waalsovou silou. Tato vlastnost umožňuje používat grafit jako psací potřebu nebo využít metody mechanické exfoliace k izolaci grafenu. Vzdálenost mezi nejbližšími vrstvami v grafitu je $0{,}34\,\mathrm{nm}$ [5]. Struktura grafitu a grafenu je znázorněna na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Struktura (a) grafitu, (b) grafenu.

1.4. Vlastnosti a aplikace

1.4.1. Mechanické a optické vlastnosti

Experimenty provedené pomocí mikroskopu atomárních sil (angl.: *Atomic force microscopy* - AFM) na grafenových membránách odhalily jeho zajímavé mechanické vlastnosti. S hodnotou Youngova modulu $E = 1{,}0\,\mathrm{TPa}$ a meze pevnosti v tahu $\sigma = 130{,}0\,\mathrm{GPa}$ se jedná o doposud nejpevnější objevený materiál. Těchto výsledků bylo dosaženo u vysoce kvalitního grafenu připraveného mechanickou exfoliací. Připravit grafen bez různých defektů, např. hranic zrn, které jeho vlastnosti negativně ovlivňují, je ovšem velmi obtížné [2, 6]. I přes jeho vysokou pevnost grafen zůstává flexibilní a s jeho nízkou absorpcí optického záření, asi $2,3\,\%$, je vhodným kandidátem pro výrobu dotykových displejů, solárních článků a dalších pružných průhledných vodivých vrstev [2, 4].

1.4.2. Elektronické vlastnosti

Krystalická struktura a elektronová konfigurace uhlíku jsou hlavní parametry určující velmi zajímavé elektronické vlastnosti grafenu, díky kterým je dnes velmi populární. V nedopovaném stavu má grafen vlastnosti polokovu, tedy jeho vodivostní a valenční pás se mírně překrývají v rozmezí hodnot $4 - 20\,\mathrm{meV}$ [3, 4]. Mezi jeho nejpozoruhodnější vlastnosti patří velmi vysoká mobilita nosičů náboje, až $2,5 \cdot 10^5\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ a jejich koncentrace dosahující hodnot až $10^{13}\,\mathrm{cm^{-2}}$ při pokojové teplotě [2, 3]. Tyto vlastnosti jsou závislé na metodě přípravy, použitém substrátu, počtu vrstev grafenu a dalších parametrech ovlivňujících jeho kvalitu [2]. Nosiči náboje v grafenu mohou být jak elektrony, tak díry v závislosti na připojeném hradlovém napětí. Tento efekt je anglicky nazýván *Ambipolar electric field effect*. Zajímavé také je, že nosiče náboje se v grafenu pohybují jako nehmotné částice, označované jako Diracovy fermiony [3, 4].

Své využití může grafen nalézt při výrobě tranzistorů, dotykových displejů a fotodetektorů [2]. Další uplatnění nalezl grafen v bioaplikacích, ve kterých může sloužit jako detektor organických molekul nebo k transportu léčiv v těle [2, 7].

1.5. Metody přípravy

Volba metody přípravy grafenu se podepíše na jeho výsledných vlastnostech, jak bylo zmíněno v předchozí podkapitole. Metody lze dělit podle mnoha kriterií, např. podle mechanismu dodávání uhlíku na chemické a fyzikální.

V této kapitole je stručně popsána metoda mechanické exfoliace a poté podrobněji chemická depozice z plynné fáze (angl.: *Chemical vapor deposition* - CVD), pomocí které je grafen v praktické části této práce připravován.

1.5.1. Mechanická exfoliace

Pomocí této metody byl grafen připraven poprvé a dodnes je tato metoda používaná k izolaci nejkvalitnějších grafenových zrn. Principem této metody je odstraňování grafenových vrstev z grafitu pomocí lepicí pásky. Po prvním odlepení může být na pásce více vrstev grafenu, proto je nutné proces opakovat několikrát a lepit k sobě více vrstev lepicí pásky až do izolace samostatné vrstvy grafenu. Její hlavní využití se nachází v laboratořích, jelikož s její pomocí lze připravit pouze zrna grafenu omezené velikosti. Další nevýhodou je její časová náročnost [8].

Existují i další typy exfoliace, např. elektrochemická nebo exfoliace z tekuté fáze [8].

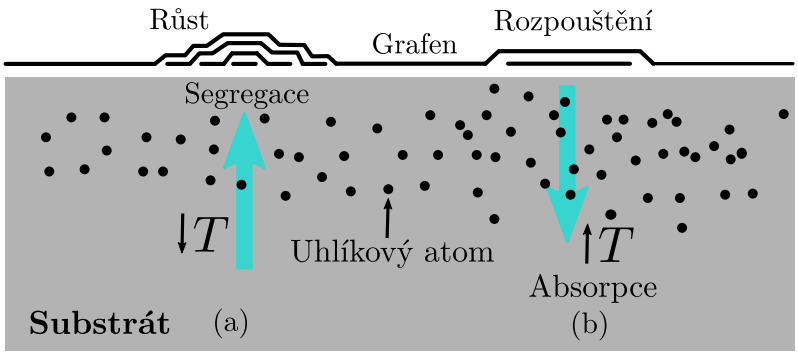
1.5.2. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Při této metodě dochází za vysokých teplot k rozkladu prekurzorů, které jsou zdrojem uhlíkových atomů, na povrchu přechodných kovů a karbidů kovů za vzniku grafitických vrstev. Nejčastěji se jako substrát používají právě přechodné kovy. Z uhlovodíků je jako prekurzor často používán methan (CH_4) a ethylen (C_2H_4) [9].

Přechodné kovy mohou působit jako katalyzátory reakce dekompozice prekurzorů na jejich povrchu vedoucí k rozpadu uhlovodíků. Volba substrátu ovlivňuje nejen energetickou bariéru reakce dekompozice, ale také mechanismus růstu grafenu. Největší dopad na mechanismus růstu má rozpustnost uhlíku v substrátu [9]. Přípravu grafenu lze také ovlivnit připouštěním dalších plynů, např. argonu (Ar) nebo vodíku (H_2), povrchovou úpravou substrátu a regulací toku prekurzoru. Vliv může mít také teplota tání substrátu, jelikož se proces přípravy grafenu odehrává i za teplot vyšších než 1000 °C. Měď (Cu), která má teplotu tání $T = 1084$ °C, může při procesu přípravy grafenu povrchově tát [4, 10].

U substrátů s vysokou rozpustností uhlíku, např. kobaltu (Co), palladia (Pd) a železa (Fe), je hlavním mechanismem růstu segregace uhlíku z objemu substrátu. Po rozkladu prekurzoru je vzniklý uhlík za vysoké teploty absorbován substrátem, ve kterém dochází k jeho objemové difuzi. Snížením teploty je dosaženo přesycení substrátu uhlíkem a následně dojde k segregaci uhlíku na povrchu substrátu, protože rozpustnost uhlíku v substrátu se snižující se teplotou klesá. Segregace je vhodnou metodou pro přípravu vícevrstvého grafenu a kontrolou rychlosti ochlazování substrátu lze ovlivnit počet vzniklých grafenových vrstev. Mechanismus segregace je znázorněn na obrázku 1.2 [4, 9].

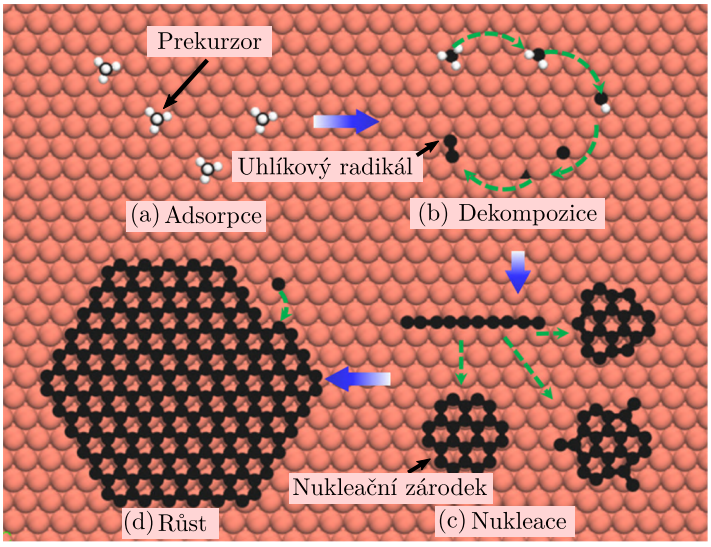
U substrátů s nízkou rozpustností uhlíku, např. mědi (Cu) a germania (Ge), je mechanismem růstu povrchová depozice. Růst započne adsorpcí molekul prekurzoru na povrch substrátu, na kterém dochází k jejich termální katalytické dekompozici, při které vznikají radikály uhlíku. Ty mohou z povrchu desorbovat, nebo se po něm mohou pohybovat a interagovat s dalšími radikály. Pokud se spolu spojí dostatečné množství atomů uhlíku



Obrázek 1.2: Mechanismus segregace. Modrá šipka znázorňuje směr pohybu uhlíkových atomů. (a) Je-li v substrátu rozpuštěn uhlík, dojde po ochlazení substrátu k jeho přesycení uhlíkem a následné segregaci uhlíkových atomů na povrchu substrátu. To způsobí růst grafenových vrstev. (b) Zvýšením teploty substrátu dojde ke zvýšení rozpustnosti uhlíku v substrátu, což vede k rozpouštění grafenových vrstev. Převzato a upraveno z [11].

k tomu, aby překročily nukleační velikost, vznikne nukleační zárodek, který dál roste. V opačném případě se nukleační zárodek rozloží zpět na radikály [1].

Růst zárodků pokračuje připojením dalších atomů na jejich hranách. Lze jej ovlivnit připouštěním dalších plynů do aparatury, např. vodíku (H_2), který pasivuje hrany vzniklých zrn a omezuje tak růst [1].



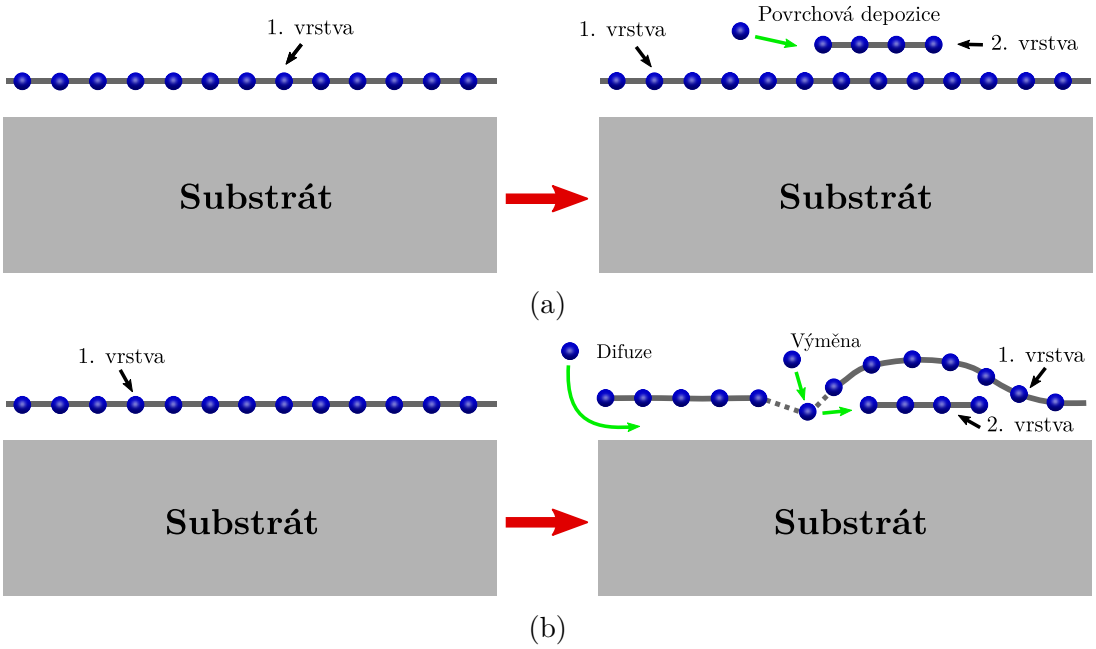
Obrázek 1.3: Mechanismus povrchové depozice. (a) Adsorpce molekul prekurzoru na povrch substrátu. (b) Dekompozice molekul prekurzoru a vznik uhlíkových radikálů. (c) Spojením dostatečného množství uhlíkových atomů dojde ke vzniku nukleačních zárodků. (d) Růst zrna grafenu připojováním atomů uhlíků na jeho hrany. Převzato a upraveno z [1].

Grafenové domény se spolu v dalším kroku začnou spojovat a vytvoří tak kontinuální film na povrchu substrátu, který může být monokrystalický nebo polykrystalický v závislosti na jednotlivých orientacích spojujících se domén. V důsledku růstu grafenových domén se zmenšuje velikost povrchu substrátu, který reakci dekompozice uhlovodíků katalyzuje. Se zvětšující se plochou grafenových domén tedy dochází ke zpomalování de-

kompozice uhlovodíků a také samotného růstu. Vzniklé vrstvy jsou k substrátu vázány van der Waalsovými silami. Jednotlivé kroky růstu jsou znázorněny na obrázku 1.3 [1, 9].

U platiny (Pt) a niklu (Ni) je možné díky jejich specifické rozpustnosti uhlíku pozorovat růst pomocí obou výše zmíněných mechanismů [9].

Růst může pokračovat také vertikálně vrstvením grafenových vrstev. Pokud další vrstva vznikne na povrchu již připravené vrstvy, je tato konfigurace označována anglicky *Wedding cake* a je znázorněna na obrázku 1.4a. Při jiných podmínkách může další vrstva vzniknout pod vrstvou původní. Uhlík pod původní vrstvu může difundovat okolo jejích hranic, je-li přítomen vodík. Může také docházet k výměně atomů, při které původní atom nacházející se ve vrstvě difunduje pod vrstvu a je nahrazen atomem novým. Lze využít také segregace rozpuštěného uhlíku. Tato konfigurace je anglicky označována *Inverted wedding cake* a je znázorněna na obrázku 1.4b. Je časté, že nukleace více vrstev započne na stejném místě [1].



Obrázek 1.4: Vznik vícevrstvého grafenu podle (a) *Wedding cake* konfigurace, při které další vrstvy vznikají na vrstvách již narostlých. (b) *Inverted wedding cake* konfigurace, při které další vrstvy vznikají pod již existujícími vrstvami.

Dalším cílem, který se před vědci nachází, je příprava grafenu s kontrolovaným vrstvením a uhlem natočení mezi jednotlivými vrstvami. U grafenu dochází k vrstvení AB s různým úhlem mezi vrstvami v závislosti na volbě substrátu a dalších laboratorních podmínek [1].

Dvouvrstvý grafen je jediným známým materiálem, jehož zakázaný pás lze zcela ovládat připojeným transverzálním elektrickým polem. Další zajímavou vlastností dvouvrstvého grafenu je velmi vysoká hodnota, až $6 \cdot 10^5\ \mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$, mobility nosičů náboje za velmi nízkých teplot [3]. Tyto vlastnosti jsou pro výrobu tranzistorů a laserů velmi atraktivní a proto snaha o jeho kontrolovanou a co nejefektivnější izolaci roste. Je tedy nutné porozumět kinetice vrstvení grafenu a s ní spojeným procesům [2, 12].

1.6. Platina (Pt) jako substrát

Platina je díky svým vlastnostem zajímavým substrátem pro přípravu grafenu. Díky její vysoké teplotě tání, 1768 °C, nehrozí, že by při procesu přípravy grafenu začal substrát tát, jak je to možné např. u mědi [11].

Rozpustnost uhlíku v platině je 1,76 at.% při 1000 °C [9]. U platiny tak může růst probíhat jak pomocí segregace, tak povrchové depozice v závislosti na teplotě, rychlosti ochlazování a dalších parametrech zvolených při růstu. Oproti mědi platina silněji katalyzuje reakci dekompozice uhlovodíků, což má za následek vyšší hustotu nukleace zárodků. Pro zvýšení kvality grafenové vrstvy je nutné snížit nukleační hustotu a zabránit segregaci uhlíku z platiny, čehož lze docílit pomocí připouštění vodíku (H_2) do aparatury [9, 11].

Při růstu grafenu pomocí segregace na platinovém substrátu lze pozorovat vznik tzv. vrásek (angl.: *Wrinkles*). Vráskami je označována silně zvlněná oblast povrchu grafenu vzniklá při ochlazení substrátu. Toto extrémní zvlnění vzniklo díky rozdílu teplotních roztažností grafenu a platiny. K nukleaci dalších vrstev dochází často právě na těchto vráskách nebo na hranicích zrn platiny [11].

Platinové substráty je možné použít vícekrát, jelikož lze grafen z povrchu elektrochemicky odstranit a přenést pro další charakterizaci či aplikace [11].

Další vlastnost platiny zvyšující zájem o její využití jako substrátu je velmi nízká interakce mezi grafenem a platinovým substrátem. Vzdálenost mezi povrchem platiny a grafenovou vrstvou je několik desetin nanometru a platina tak téměř neovlivňuje vlastnosti vzniklé grafenové vrstvy [13].

Navzdory výše zmíněným vlastnostem nebyla platině jako substrátu věnována dostatečná pozornost a stále není zcela objasněn mechanismus růstu a vrstvení grafenových vrstev [11, 13].

2. Hexagonální nitrid bóru (h-BN)

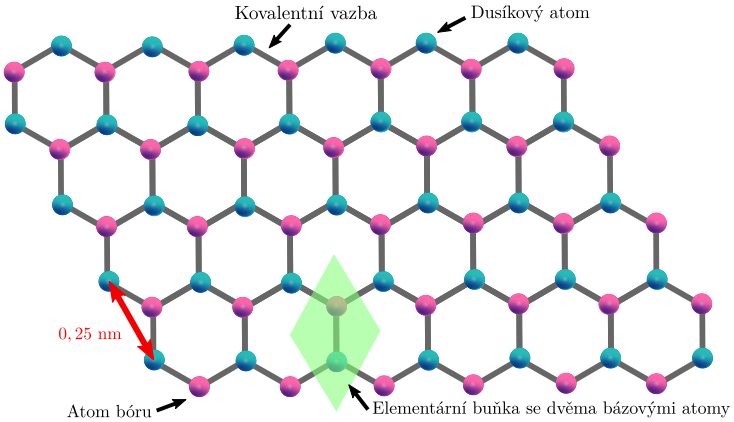
2.1. Úvod

Dalším zástupcem rodiny 2D materiálů, kterému je tato práce věnována, je hexagonální nitrid bóru (angl.: *Hexagonal boron nitride* - h-BN). Podobně jako uhlík se nitrid bóru vyskytuje v několika dalších alotropických modifikacích s různou krystalografickou strukturou. Kromě mřížky hexagonální mohou společně atomy dusíku (N) a bóru (B) tvořit kubickou mřížku, mřížku wurtzitu nebo být amorfní [14].

V této kapitole je představen h-BN, jeho struktura, metody přípravy a vlastnosti, jež z něj činí atraktivní materiál s využitím v nanoelektronice a optoelektronice.

2.2. Struktura

Dvouatomová báze tvořící *Honeycomb lattice*, speciální druh hexagonální mřížky, sestává z sp^2 hybridizovaných atomů N a B. Ty díky silným kovalentním vazbám, mezi N a B atomy, a prostorové geometrii sp^2 hybridizace vytváří planární vrstvu podobnou grafenu (obrázek 2.1) [14, 15]. Mřížkové parametry h-BN jsou $a = 0{,}25\,\mathrm{nm}$, $c = 0{,}67\,\mathrm{nm}$ a vzdálenost dvou vrstev je $l = \frac{c}{2} = 0{,}33\,\mathrm{nm}$ [15]. Vrstvy mezi sebou váže van der Waalsova síla. Právě díky své podobnosti s grafenem bývá h-BN také označován jako bílý grafen (angl.: *White graphene*) [16].



Obrázek 2.1: Struktura h-BN.

2.3. Vlastnosti

2.3.1. Mechanické a tepelné vlastnosti

Kombinace planární struktury a zajímavých mechanických a elektronických vlastností činí z h-BN velmi atraktivní materiál pro různé aplikace v elektronickém průmyslu. Disponuje díky kovalentním vazbám vysokou pevností a tvrdostí. Pro vícevrstvý h-BN je Youngův modul roven 1,16 TPa [15]. Je jak tepelně, tak chemicky stabilní a poskytuje dobré tepelné vodivostní vlastnosti. Své využití proto nachází např. jako pasivační a ochranná vrstva [14, 15].

2.3.2. Elektronické a optické vlastnosti

U h-BN nedochází k téměř žádné absorpci elektromagnetického záření v intervalu 250 – 900 nm. Jinak je tomu ovšem pro hluboké ultrafialové záření v intervalu 200 – 220 nm, ve kterém se nachází ostré absorpční maximum. Energie tohoto záření, o velikosti $\sim 6\,\mathrm{eV}$, odpovídá šířce zakázaného pásu h-BN [15]. O velikosti a typu zakázaného pásu nepanuje jednotný názor. Není zcela jasné, jestli se jedná o přímý nebo nepřímý zakázaný pás. Různé zdroje prezentují různé výsledky v závislosti na kvalitě připravené vrstvy h-BN, zvoleného typu charakterizační metody nebo výpočetního modelu [15, 17].

I když není zakázanému pásu h-BN zcela porozuměno, je díky jeho šířce a skutečnosti, že h-BN produkuje ultrafialové (angl.: *Ultraviolet* - UV) luminiscenční záření, vhodným kandidátem pro detekci a emisi UV záření [15]. Bylo také odhaleno, že defekty h-BN mohou sloužit jako jednofotonové zdroje, které by měly uplatnění ve kvantových technologiích [16].

Další zajímavou vlastností spojenou s šířkou zakázaného pásu h-BN je, že se jedná o dobrý elektrický izolant. Díky podobné struktuře a dobré shodě mřížkových parametrů h-BN a grafenu lze grafen připravit epitaxně na h-BN, čímž lze docílit otevření zakázaného pásu grafenu. Tyto dva materiály spolu mohou tvořit heterostruktury s možným využitím pro tvorbu grafenových tranzistorů [14].

2.4. Metody přípravy

Obdobně jako u grafenu, kvalitu a vlastnosti h-BN ovlivňuje volba metody jeho přípravy. K těm nejpoužívanějším metodám patří mechanická exfoliace, exfoliace z tekuté fáze a chemická depozice z plynné fáze [15].

2.4.1. Mechanická exfoliace

Princip mechanické exfoliace je vysvětlen pro případ přípravy grafenu v kapitole 1.5.1. Exfoliaci umožňují slabé van der Waalsovy vazby mezi jednotlivými vrstvami v objemovém krystalu h-BN. Zdrojem vrstev bývají krystaly h-BN ve formě prášku nebo monokrystalu. Tato metoda má převážně laboratorní využití, jelikož velikost získaných vrstev h-BN je závislá na velikosti původních krystalů, která u prášku dosahuje několika µm, u monokrystalů může velikost dosahovat hodnot větších než 100 µm [15].

V následující podkapitole je přiblížena příprava h-BN pomocí metody CVD, která byla použita v experimentální části.

2.4.2. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

CVD se jeví jako velmi dobrý kandidát pro přípravu h-BN, jelikož s její pomocí lze dosáhnout růstu velkých zrn a umožňuje také kontrolovat počet připravených vrstev [15].

Jakožto prekurzory se používají např. borazin ($B_3H_6N_3$), borazan (BNH_6), nebo trichlorborazin ($B_3Cl_3H_3N_3$). Aplikace borazinu je obtížná, jelikož se jedná o toxickou bezbarvou kapalinu, což experimenty značně komplikuje [15].

Přechodné kovy, např. Pt, Ni, Cu, slouží jako substráty. Lze použít jak monokrystaly, tak polykrystalické drátky či fólie. Výhodou použití přechodných kovů je jejich schopnost

katalyzovat reakci dekompozice prekurzorů. Příprava h-BN je ovšem možná i na jiných substrátech, např. grafenu nebo oxidu křemičitém [15].

Proces růstu h-BN povrchovou depozicí je velmi podobný růstu grafenu a sestává z několika kroků. Po adsorpci molekul prekurzoru na povrch substrátu dochází k jejich dekompozici [15]. Ta vyžaduje vysokých teplot, pro přechodné kovy, které dekompozici katalyzují, je potřebná teplota vyšší než 700 °C [14]. Po dekompozici následuje proces difuze atomů po povrchu, vznik nukleačních zárodků a jejich následný růst vedoucí k spojování jednotlivých domén v souvislou vrstvu [15]. Růst povrchovou depozicí pro případ grafenu znázorňuje obrázek 1.3.

Kvalitu vrstvy h-BN ovlivňuje mnoho parametrů. Lze pozorovat různé vlastnosti h-BN pro rozdílné substráty a také různé teploty, při kterých je h-BN připravován. Při růstu na přechodných kovech za velmi nízkých tlaků dochází k samolimitujícímu růstu převážně monovrstev [14]. Důležitou roli hraje také volba prekurzoru a jeho parciální tlak v aparatuře. Kontrolou toku prekurzoru lze ovlivnit velikost a tvar zrn h-BN. Jelikož jsou prekurzory pro přípravu h-BN v kapalné či pevné fázi, jejich tok je ovlivněn rychlostí jejich vypařování/sublimace. Při sublimaci borazanu za různých teplot mohou vznikat různé produkty, což ovlivňuje tok prekurzorů do aparatury a jejich následný rozklad na povrchu substrátu. Při pozorování růstu h-BN na mědi byly pozorovány rozdílné tvary zrn v závislosti na teplotě sublimace borazanu v rozmezí $75 - 90$ °C. Největších zrn h-BN bylo dosaženo při teplotě 80 °C. Tok prekurzoru ovlivňuje také počet připravených vrstev h-BN [16]. Zlepšení kvality již připravené vrstvy h-BN lze docílit pomocí žíhání za vysokých teplot [14].

Růst h-BN byl pozorován také pomocí segregace [18, 19]. Její princip je znázorněn pro případ přípravy grafenu obrázkem 1.2. a stručně popsán v kapitole 1.5.2.

3. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

3.1. Úvod

Informace potřebné k vytvoření této kapitoly byly převážně čerpány z knihy [20]. Doplňující informace z jiných zdrojů jsou řádně citovány.

Pouhým okem lze pozorovat předměty do velikosti $\sim 0{,}1\,\mathrm{mm}$. Pro zobrazení menších objektů je nutné použít např. lupu, je-li potřeba malého zvětšení, nebo mikroskop pro zvětšení větší. Rozlišovací schopnost systému lze zapsat pomocí Abbeho vztahu

$$d = \frac{0,612 \cdot \lambda}{\mathrm{NA}},$$

kde λ je vlnová délka použitého záření a NA je numerická apertura, veličina závisející na indexu lomu prostředí a vstupním úhlu objektivu. Závislost rozlišovací schopnosti na vlnové délce je lineární. Pro vlnové délky elektromagnetického záření ve viditelném spektru je rozlišovací schopnost d rovna asi $200\,\mathrm{nm}$. Lepší rozlišovací schopnosti u optických zařízení nelze dosáhnout z důvodu působení difrakce a interference.

Možné řešení nabídla hypotéza Louise de Broglieho, podle které lze i hmotným částicím přiřadit vlnovou délku pomocí vztahu

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}},$$

kde h je Planckova konstanta, p je hybnost částice, m je její hmotnost a E_k kinetická energie. λ určená tímto vztahem je označována jako de Broglieho vlnová délka částice.

Je-li za částici vybrán elektron a nachází-li se v prostoru s elektrickým polem, začne se pohybovat do míst s vyšším elektrickým potenciálem a je rozdílem potenciálů, tedy napětím, urychlován. Jeho kinetickou energii po přesunu z bodu A do bodu B lze zapsat pomocí vztahu

$$E_k = e \cdot (\varphi_B - \varphi_A) = eU, \tag{3.1}$$

kde e je elektrický náboj elektronu a U je urychlovací napětí. Jelikož je náboj elektronu poměrně malý, zavádí se pro zjednodušení zápisu jednotka elektronvolt značená eV. Pokud jsou právě elektrony urychlovány napětím $0,1 - 30\,\mathrm{kV}$, jejich vlnová délka je dostatečně malá, aby bylo dosaženo rozlišovací schopnosti v řádech $1 - 100\,\mathrm{nm}$.

Pohybuje-li se elektron v elektromagnetickém poli, lze silové působení pole na částici vyjádřit pomocí vztahu

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{F}_E + \mathbf{F}_B = e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \tag{3.2}$$

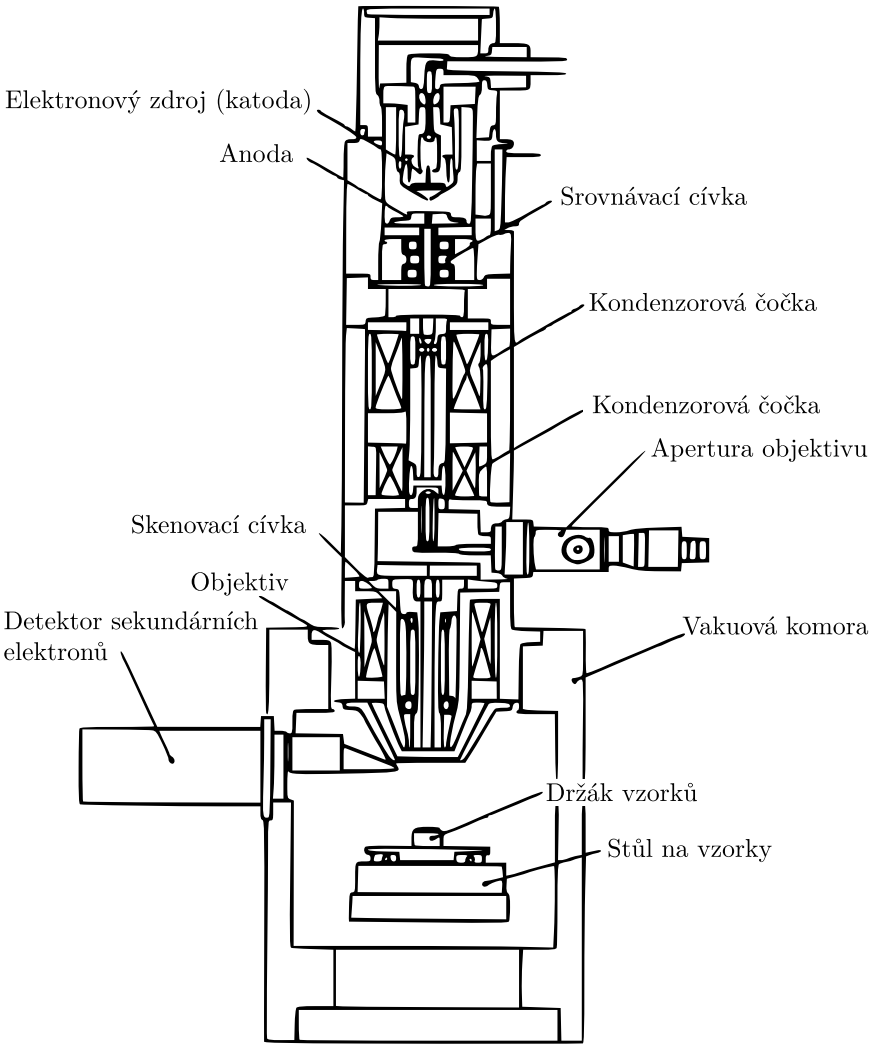
kde $\mathbf{F}_E$ je elektrická složka síly, $\mathbf{F}_B$ je magnetická složka síly, e je náboj elektronu, $\mathbf{E}$ je vektor intenzity elektrického pole, $\mathbf{v}$ je vektor rychlosti částice a $\mathbf{B}$ je vektor magnetické indukce. Síla $\mathbf{F}_L$ se nazývá Lorentzova.

Jsou to právě elektronové mikroskopy, ve kterých se využívá těchto fyzikálních jevů. Jejich vznik je datován do 30. let 20. století, kdy jako první vznikl transmisní elektronový mikroskop (angl.: *Transmission electron microscope* - TEM) a krátce po něm rastrovací elektronový mikroskop (angl.: *Scanning electron miscroscope* - SEM).

SEM má oproti optickým mikroskopům velkou výhodu, protože s jeho pomocí lze sledovat nejen topografii povrchu vzorku, ale umožňuje také analyzovat krystalickou strukturu, chemické složení a elektronické vlastnosti vzorku do hloubky až 1 µm, využijí-li se přídavné analyzátory a detektory. Umožňuje také provádět *in-situ* analýzu, při které lze pozorovat změny chování substrátu v závislosti na vnějších vlivech, kterými mohou být teplota, přiložení elektrického nebo magnetické pole, složení zbytkového vakua nebo mechanické napětí. Jednou z dalších výhod je větší hloubka ostrosti oproti optickým mikroskopům [21].

Následující části této kapitoly jsou věnovány stavbě elektronové mikroskopu, interakci elektronů se vzorkem a velmi stručně detekci vzniklých signálů.

3.2. Stavba rastrovacího elektronového mikroskopu



Obrázek 3.1: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato a upraveno z [20].

V této části jsou popsány nejdůležitější komponenty elektronových mikroskopů. Celý proces zobrazování začíná u elektronového zdroje. Ten vytváří elektronový svazek, který je ovšem pro zobrazování příliš široký. Je nutné jej fokusovat pomocí elektromagnetic-

kých čoček, clonek a cívek. Pomocí elektromagnetických čoček je také prováděno samotné rastrování svazkem po vzorku.

Při interakci elektronu se vzorkem mohou vznikat různé signály, proto je důležitá volba vhodného detektoru. Signál získaný detektorem je následně zesílen a převeden na výstupní data.

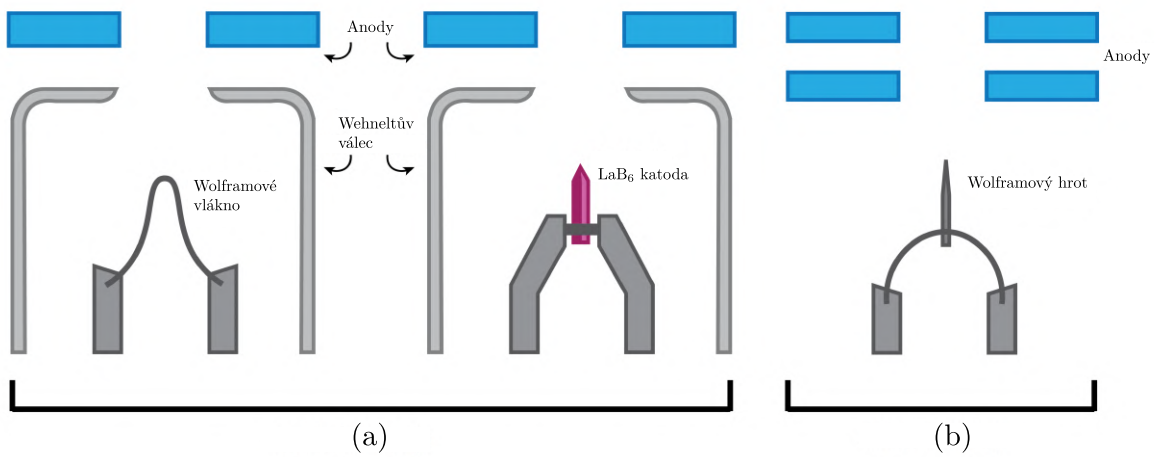
Vakuová technika je také nedílnou součástí elektronových mikroskopů. Právě díky vakuu nedochází k rozptylu elektronů na částicích atmosféry při cestě mezi zdrojem a vzorkem. Nedochází tak ke zhoršení rozlišovací schopnosti ani ztrátě jasu výsledného obrazu.

Schéma elektronového mikroskopu je znázorněno na obrázku 3.1.

3.2.1. Elektronové zdroje

Termoemisní elektronové zdroje využívají k vyzařování elektronů termoemisi. Vysoké teploty k tomu potřebné je dosaženo proudem, který zdrojem, označovaným také jako katoda, protéká. Na katodu je přivedeno záporné napětí $0,1-30$ kV a anoda bývá zpravidla uzemněná. Vzniklé elektrické pole urychluje elektrony z katody směrem k anodě a dodává jim potřebnou energii, kterou lze určit pomocí vztahu (3.1).

Jako katoda se používá např. wolframové vlákno, které má průměr přibližně 100 µm a tvar písmene V. Alternativou může být hexaborid lanthanu (LaB_6), který má nižší výstupní práci než wolfram (W), což vede k vyšší emisivitě elektronů za stejných teplot. Využívá se také proto, že emitované elektrony mají menší energiový rozptyl, což zmenšuje chromatickou vadu, a emitovaný svazek má menší efektivní průřez. Nevýhodou katod tohoto typu je jejich snadná oxidace za vysokých teplot. V prostoru katody je tedy nutné udržovat velmi vysoké vakuum.



Obrázek 3.2: Schéma a) termoemisních zdrojů, b) autoemisního zdroje. Převzato a upraveno z [22].

Při termoemisi dochází k vyzařování elektronů všemi směry. Je tedy nutné vyzařování v určitých směrech omezit. K tomu se používá Wehneltův válec (angl.: *Wehnelt cylinder*). Malé napětí mezi katodou a válcem, označované angl. *bias*, slouží k fokusaci elektronů směrem k anodě.

Jiné zdroje využívají k emisi elektronů silného elektrického pole. Tyto zdroje se nazývají **autoemisní** (angl.: *Field emision guns* - FEG). Jsou velmi dobrou alternativou

termoemisních elektronových zdrojů, jelikož mohou poskytnout delší provozní dobu, vyšší jas a menší energiový rozptyl elektronů.

Jako katoda se využívá monokrystalické wolframové vlákno, na kterém je elektrolytickým leptáním připravena ostrá špička. Ze špičky jsou pomocí silného elektrického pole emitovány elektrony. Obrázek 3.2 schématicky zobrazuje oba typy elektronových zdrojů. FEG se dále dělí podle jejich provozní teploty na *Cold field emission sources* - CFE, které fungují za pokojové teploty a k překonání výstupní práce je využíváno čistě elektrické pole. Za vyšších teplot pracují angl. *Thermal field emission sources* - TFE.

Alternativou výše zmíněných zdrojů jsou **Schottkyho emitory** (angl.: *Schottky emitors*). Ty využívají kombinace zvýšené teploty a silného elektrického pole k překonání výstupní práce a následné emisi elektronů.

3.2.2. Optická soustava

Elektrony urychlené anodou jsou prostorově značně rozptýlené a pro dosažení co nejlepšího rozlišení je tedy nutné elektronový svazek fokusovat a zmenšit jeho efektivní průřez. K tomu se využívá soustava elektromagnetických čoček a clonek. Používají se převážně cívky protékané proudem, pomocí kterého lze ovlivnit velikost vzniklého magnetického pole působícího na elektrony. S pomocí magnetického pole lze trajektorie elektronů ovládat s menšími odchylkami než s využitím pole elektrického. Elektromagnetické čočky se používají také pro změny průměru elektronového svazku ovlivňující jeho ohniskovou vzdálenost a výsledné rozlišení. Silové působení elektromagnetického pole na nabitou částici, v tomto případě elektrony, popisuje Lorentzova síla (3.2).

Jednou z nejdůležitějších čoček je **kondenzorová čočka**, tzv. kondenzor. S jeho pomocí je z rozcházejícího se elektronového svazku za anodou vytvořen svazek téměř rovnoběžný. V moderních elektronových mikroskopech se pro zlepšení vlastností svazku používají dva kondenzory.

Pod kondenzory se svazek opět rozchází. K jeho opětovnému zúžení tentokrát slouží **objektivová čočka**. Ta svazek fokusuje do co nejmenší plochy.

Trajektorii elektronů svazku lze řídit pomocí magnetického pole **skenovacích cívek**. Lze tak rastrovat elektronovým svazkem po povrchu celého vzorku.

Elektronový svazek může vlivem nepřesností a asymetrie elektromagnetických čoček či kontaminace na clonkách měnit tvar svého efektivního průřezu z kruhového, který je pro zobrazování nejlepší, na obecně eliptický. Tato vada se nazývá astigmatická a vyvážit se ji snaží řada cívek, označovaných jako **stigmátory**, které pomocí magnetického pole optimalizují tvar efektivního průřezu svazku a zlepšují tak výsledné rozlišení mikroskopu.

K zachycení silně rozptýlených elektronů slouží **clonky**. Díky nim je zmenšen vliv sférické vady a lze s jejich pomocí ovlivňovat také hloubku ostrosti a intenzitu elektronového svazku. Hloubku ostrosti ovlivňuje mimo jiné také vzdálenost poslední clonky od vzorku. Tato vzdálenost je označována jako pracovní vzdálenost (angl.: *Working distance* - WD).

3.2.3. Vakuové systémy

Pojem vakuum označuje dle definice Americké Vakuové Společnosti (angl.: *American Vacuum Society*) z roku 1958 prostor, v němž je menší tlak než tlak atmosférický. To souvisí i s hustotou částic v tomto prostoru, která je nižší než $2,5 \cdot 10^{19}$ molekul/cm^3. Je také

zavedeno rozdělení vakua dle dosažené kvality [23]. Jednotlivé vakuové stupně a jejich tlaková rozmezí jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Rozdělení vakua [23].

Stupeň vakua	Rozsah tlaků (Pa)
Nízký - Střední	$10^5 - 10^0$
Vysoký	$10^{-1} - 10^{-5}$
Velmi vysoký	$10^{-4} - 10^{-7}$
Ultravysoký	$10^{-7} - 10^{-10}$
Extrémně vysoký	10^{-10} a menší

Právě díky tomu, že je ve vakuových aparaturách méně částic, vakuum zvyšuje kvalitu zobrazování elektronových mikroskopů. Snížený počet částic v atmosféře vakuové aparatury snižuje počet rozptýlených elektronů.

Vakuum umožňuje vystavit vzorek atmosféře určitého složení, které může být kritické pro pozorované experimenty při *in-situ* analýze. Vakuum vyžaduje i použití některých elektronových zdrojů.

K vytvoření vakua slouží vakuové vývěvy. Existuje velké množství vakuových vývěv lišících se principem čerpání, rychlostí čerpání, mezním tlakem či kompresním poměrem.

Principy vakuových vývěv ani vakuové systémy nejsou obsahem této práce, přesto by měly být alespoň některé stručně zmíněny. V následujících pár odstavcích je pozornost věnována vakuovým vývěvám, které slouží k udržování vakua v experimentální aparatuře.

Mechanické rotační vývěvy slouží převážně k předčerpávání a jejich výfuk může vést do prostor s atmosférickým tlakem. K čerpání se využívá pohybující se rotor, který stlačuje vyčerpávaný plyn a vytlačuje jej do venkovních prostor.

Pro dosažení vyššího vakua je ovšem nutné využít vývěvy s nižším mezním tlakem. **Turbomolekulární vývěvy** se skládají z rotujících lopatek natočených právě takovým směrem, aby částice, které dopadly na lopatky, odlétaly s největší pravděpodobností k lopatce další, tedy pryč z aparatury.

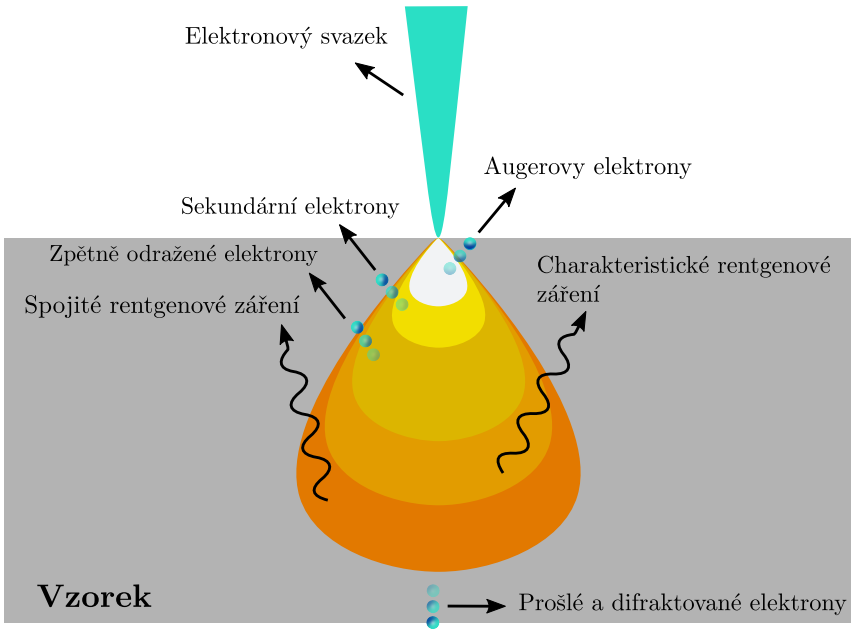
Nejkvalitnějšího vakua lze dosáhnout pomocí **iontových vývěv**. Atmosféra aparatury je ionizovaná elektrony a vzniklé ionty jsou urychlovány ke katodě a absorbovány reaktivním kovem tvořícím její povrch.

Další typy vývěv jsou např. difuzní a kryogenické [20, 23].

3.3. Interakce elektronů se vzorkem

Po průchodu zobrazovací aparaturou mikroskopu jsou elektrony fokusovány na povrch vzorku, se kterým následně interagují za vzniku různých signálů. Je to právě různorodost signálů, která při této interakci vzniká, jež činí pozorování elektronovým mikroskopem velmi přínosným a poskytuje o vzorku zajímavé informace. Dle volby detekovaného signálu lze pozorovat topografii povrchu vzorku, jeho chemické složení a z dalších vlastností např. krystalografickou strukturu. Důležitá je proto také volba vhodného detektoru.

Při interakci elektronu se vzorkem elektron proniká i pod povrch vzorku, ve kterém dochází k jeho elastickému či neelastickému rozptylu na atomech vzorku za vzniku určitého druhu signálu. Objem vzorku, ve kterém vzniká tento signál, se nazývá interakční objem. Ten se liší pro různé detekovatelné signály a je pro některé z nich znázorněn na obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Schéma interakčního objemu.

Ovlivňuje jej také atomové číslo atomů vzorku a zvolené urychlovací napětí. S rostoucím atomovým číslem se interakční objem zmenšuje a s rostoucím urychlovacím napětím se interakční objem zvětšuje.

V dalších částech této podkapitoly jsou představeny některé pozorovatelné signály.

3.3.1. Sekundární elektrony

Neelastickými srážkami elektronů svazku s atomy vzorku vznikají nízkoenergetické elektrony, tzv. sekundární elektrony (angl.: *Secondary electrons* - SE). Jejich energie je podle ustanovené konvence menší než 50 eV. Původní elektrony ztrácí energii a předávají ji atomům vzorku. Dochází k změně elektronové struktury, excitaci elektronů a ionizaci atomů vzorku. Tyto excitované elektrony jsou právě SE. Jelikož mají SE malé energie, mohou uniknout z malé hloubky, několika nm, od povrchu vzorku. Dobře lze s jejich pomocí zobrazit drsnost a texturu povrchu. Interakční objem je závislý na natočení vzorku vůči detektoru a ovlivňují jej také defekty povrchu, ať už hrany či díry, což má vliv na intenzitu detekovaného signálu. Tento jev bývá označován jako hranový efekt a právě díky němu sekundární elektrony poskytují topografické informace o povrchu vzorku.

K detekci těchto elektronů se používá Everhartův-Thornleyův detektor. Ten využívá k detekci SE Faradayovu klec (angl.: *Faraday cage*) s přiloženým kladným napětím, které přitahuje SE. Ty jsou poté pomocí scintilátoru přeměněny na fotony, které po přenosu a interakci s fotonásobičem generují opět elektrony. Ty tvoří proud, který je následně zesílen a formuje výsledný obraz. Tyto detektory se mohou nacházet v komoře i uvnitř objektivu.

3.3.2. Zpětně odražené elektrony

Za zpětně odražené elektrony (angl.: *Backscattered electrons* - BSE) jsou považovány elektrony, které se rozptýlily na atomech vzorku důsledkem elastických srážek a byly roz-

ptýleny o úhel menší než 90°. Dochází k menším energetickým ztrátám elektronů svazku než je tomu u SE a proto mají BSE energie vyšší než 50 eV.

Oproti SE poskytují BSE informace nejen o topografii povrchu vzorku, ale také o jeho složení a krystalografické struktuře. V závislosti na atomovém čísle roste velikost pozitivního náboje jádra atomů, a tak na atomech s větším atomovým číslem dochází častěji k rozptylu elektronů.

Pro detekci BSE se používají detektory, které se od těch pro detekci SE liší tím, že na Faradayovu klec není přiloženo žádné napětí nebo je přiloženo napětí záporné, které odstíní přilétající SE.

3.3.3. Augerovy elektrony

Pokud elektrony svazku způsobí emisi elektronu z vnitřních atomových orbitalů atomů vzorku, elektrony z vyšších energiových hladin pro snížení celkové energie atomu spadnou z vyšší hladiny a zaplní toto volné místo, přičemž přebytečná energie může být předána jinému elektronu ve formě kinetické energie. Ten je pak schopný díky získané energii opustit atom a je označován jako Augerův elektron (angl.: *Auger electron*). Energie Augerových elektronů jsou určeny konkrétními energiovými hladinami, jež se podílely na emisi elektronu, a poskytují tak informace o složení povrchu vzorku.

3.3.4. Charakteristické rentgenové záření

Dalším možným detekovatelným signálem je rentgenové záření, které pro různé prvky nabývá pouze charakteristických (diskrétních) hodnot a poskytuje tak informace o složení vzorku. Toto záření vzniká při excitaci elektronů z vnitřních atomových orbitalů, obdobně jako v případě Augerových elektronů, tentokrát je ovšem uvolněná energie vyzářena ve formě fotonu. Interakcí elektronů svazku s atomy vzorku vzniká díky zpomalování původních elektronů spojité rentgenové záření, které tvoří pozadí charakteristického rentgenového záření.

Jako další lze detekovat např. prošlé elektrony u velmi tenkých vzorků nebo katodoluminiscenci.

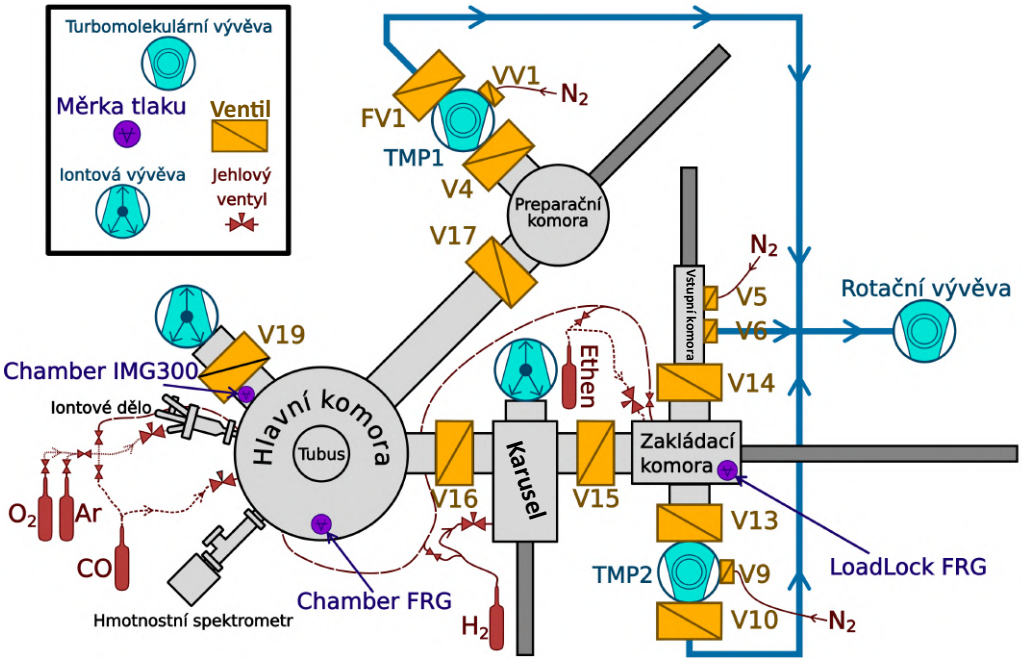
4. Experimentální část práce

4.1. Úvod

Experimenty provedené v rámci této práce se snaží pomocí *in-situ* analýzy rozluštit mechanismy růstu vícevrstvého grafenu, který byl připravován s využitím metody CVD. Po rozšíření aparatury o část nezbytnou pro přípravu h-BN byly provedeny první experimenty přípravy h-BN pomocí metody CVD. V rámci této práce byly také vytvořeny programy, které slouží k rozpoznávání struktur z pořízených snímků a jsou schopné určit pokrytí povrchu substrátu strukturami pro jednotlivé snímky nebo vypočítat rychlost růstu struktur z pořízených videí. Pomocí těchto programů byly analyzovány snímky růstu grafenu.

4.2. Aparatura

Experimenty byly prováděny v ultravysokovakuové (angl.: *Ultrahigh-vacuum* - UHV) aparatuře s rastrovacím elektronovým mikroskopem společnosti TESCAN. Aparatura bývá označována také jako UHV-SEM (angl.: *Ultrahigh-vacuum scanning electron microscope*). Díky nízkému meznímu tlaku, možnosti připouštět různé plyny do aparatury a také zahřívat vzorek poskytuje tato aparatura vhodné prostředí pro využití metody CVD k přípravě grafenu i h-BN. Pomocí této aparatury lze také provádět *in-situ* analýzu mechanismů růstu těchto materiálů. Na obrázku 4.1 je znázorněno schéma celé aparatury.



Obrázek 4.1: Schéma aparatury. Šedou barvou jsou znázorněny vakuové komory, tmavě šedou barvou čtyři manipulátory sloužící k přepravě vzorků. Modrou čárou s šipkami je zobrazeno čerpací potrubí vakuových komor, červenou barvou jsou vykresleny přívody připustitelných plynů a jejich tlakové láhve. Fialovou barvou jsou znázorněny tlakové měrky. Převzato a upraveno z [24].

Aparatura se skládá z několika komor, které jsou na obrázku 4.1 znázorněny šedou barvou. Manipulátory, sloužící k přepravě vzorku napříč komorami, jsou znázorněny tmavě šedou barvou. Cesta vzorku aparaturou začíná ve vstupní komoře, která slouží jako zakládací prostor, ze které je vzorek přesunut do zakládací komory. V ní je vzorek přesunut do druhého manipulátoru, pomocí kterého lze vzorek zavést do karuselu nebo hlavní komory. V hlavní komoře jsou prováděny všechny pozorování a experimenty, jelikož se zde nachází tubus elektronového mikroskopu. Karusel slouží jako úschovna vzorků, které jsou již vyčištěné a není vhodné jejich vytažení mimo prostředí vakua. Lze v něm také vzorky čistit a zahřívat na vysoké teploty, nelze je ovšem pozorovat pomocí SEM. Preparační komora v rámci této práce využita nebyla.

Pneumatické ventily, které oddělují vakuové vývěvy od komor a komory mezi sebou, jsou na schématu znázorněny žlutými obdélníky. Kromě ventilu V19, který odděluje iontovou vývěvu a hlavní komoru, lze všechny pneumatické ventily ovládat přes internetové rozhraní. Jehlové ventily, které slouží k regulovatelnému připouštění plynů, je třeba ovládat ručně a jsou na obrázku znázorněny červenými trojúhelníky. V průběhu experimentů se hlavní komora uzavírá a odděluje pomocí ventilů V19 a V16 nebo V15 od iontové vývěvy a karuselu nebo zakládací komory.

Fialovými značkami jsou znázorněny tlakové měrky. Dvě se nachází v hlavní komoře a jedna v komoře zakládací. Dvě další nejsou na schématu zobrazeny. Jedna z nich měří tlak v tubusu mikroskopu, druhá v prostoru katody.

Červené přerušované křivky znázorňují přívody plynů a jejich tlakové láhve. Při přípravě grafenu byl využíván ethen (ethylen), H_2 a O_2. Pro přípravu h-BN byla k aparatuře připojena další část sloužící k přívodu prekurzoru borazanu.

Velmi nízký mezní tlak, dosahující hodnot $10^{-7} - 10^{-8}$ Pa, udržují v aparatuře čtyři vývěvy, dvě turbomolekulární (TMP1 a TMP2), jedna iontová a jedna rotační. Iontová vývěva připojená ke karuselu nebyla využívána. Modrými křivkami s šipkami je znázorněno čerpací potrubí.

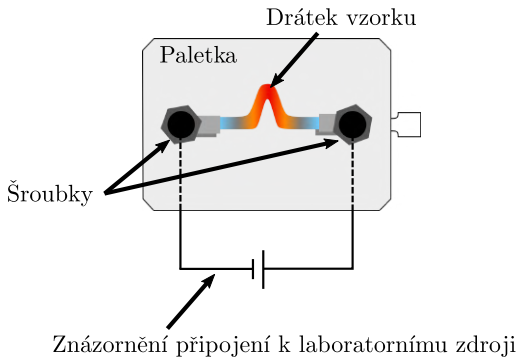
Na stolku v hlavní komoře, který slouží k uchycení paletky se vzorkem, jsou vytvořeny vodivé kontakty, které jsou připojeny k laboratornímu zdroji. Ten je schopný poskytnout napětí až 72 V a maximální hodnotu proudu 10 A. Maximální hodnota proudu, kterou je možné použít, aniž by došlo k poničení kontaktů stolku a vodičů uvnitř aparatury, je 5 A. S pomocí laboratorního zdroje je možné vzorky zahřívat. Disipace energie ve vzorku závislá na protékajícím proudu vede k jeho ohřevu.

Teplota vzorku je měřena pomocí pyrometru, který se nachází vně aparatury a je připevněn k přírubě s okénkem. Rozsah teplot měřitelných pyrometrem je $170 - 1000$ °C.

4.3. Příprava vzorků

Na obrázku 4.2 je schématicky znázorněn vzorek. Paletka slouží k uchycení vzorku ke stolku v hlavní komoře. K paletce je vzorek připevněn pomocí dvou šroubků. Ty slouží také jako vodivé spoje mezi vzorkem a kontakty, které se nachází na stolku a dotýkají se šroubků na spodní straně paletky. Jako vzorky byly použity drátky různých materiálů a rozměrů. Pro růst grafenu i h-BN byly použity drátky Pt zakoupené od společností Agar Scientific o čistotě $99,99$ % a průměru 0,2 mm.

Ještě před jeho upevněním k paletce musí být drátek v několika krocích upraven. Po jeho zkrácení je drátek vytvarován do tvaru písmene U. Tato úprava minimalizuje



Obrázek 4.2: Schématické znázornění vzorku. Paletka slouží k uchycení vzorku ke stolku. Na šroubky je namotán a připevněn vzorek (drátek). Ten je možné s využitím laboratorního zdroje zahřívat (znázorněno červenou barvou na hrotu vzorku). Převzato a upraveno z [24].

teplotní drift vzorku, který negativně ovlivňuje pozorování. Dále je drátek pomocí malého lisu v oblasti U zploštěn. Těmito úpravami je na hrotu U vytvořena vhodná oblast pro pozorování experimentů. Tato část vzorku je plochá, je jen velmi málo ovlivněna teplotním driftem a díky tomu, že se jedná o nejvzdálenější bod od šroubků, je zde vzorek nejméně ovlivněn odvodem tepla do šroubků, které jsou chladnější než samotný vzorek.

Měly proběhnout také experimenty se substráty ze zlatých (Au) drátků průměrů 0,05 mm a 0,2 mm. Ty ovšem nebylo možné zahřát na požadované teploty, aniž by nedošlo k jejich roztržení vlivem teplotní roztažnosti.

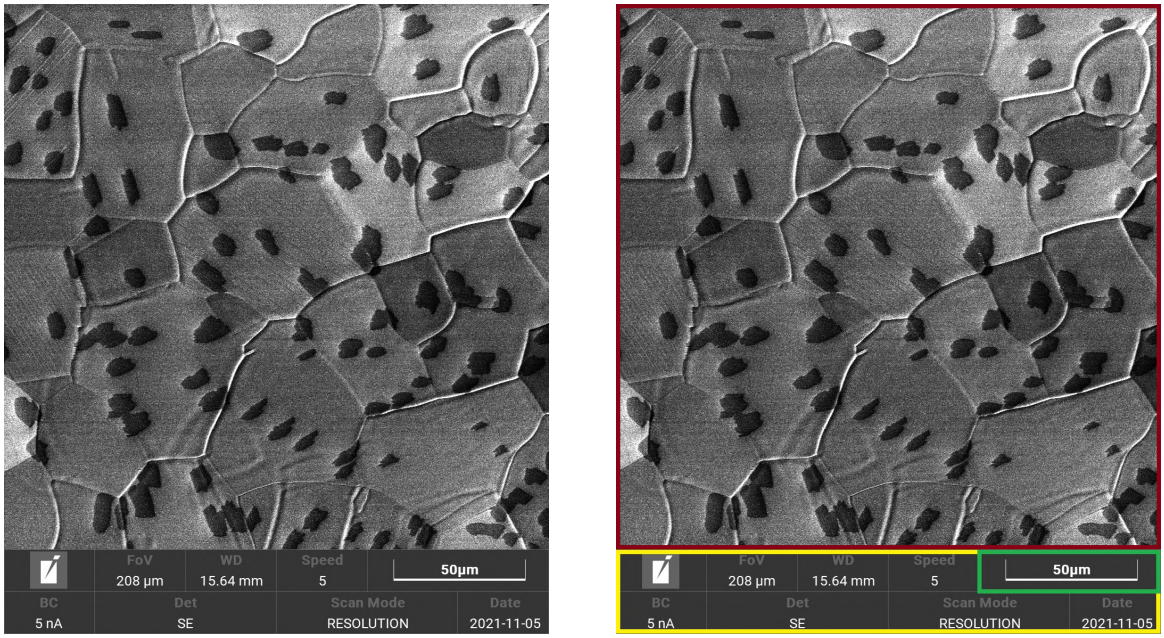
4.4. Zpracování obrazu - výpočet plochy a rychlosti růstu struktur

Výstupními daty *in-situ* analýzy provedených experimentů jsou sekvence snímků ze SEM. Jejich zpracování je časově velmi náročné a pro jejich velké počty manuálně téměř neproveditelné. Pro ulehčení práce s analýzou dat byly v rámci této práce vytvořeny programy, které tuto analýzu provedou automaticky. Původním cílem bylo vytvořit program, který bude schopný vypočítat plochu pokrytí substrátu grafenem pro jeden snímek. Tento program byl následně vylepšen a s jeho využitím lze zpracovat celou sekvenci snímků růstu struktur, ze které lze vypočítat rychlost růstu. Program bude možné obohatit také částí, která by byla schopná analyzovat vlastnosti připravených struktur a určit např. jejich počet, průměrnou velikost a odstín zrn. Program byl vytvořen tak, aby jej bylo možné využít i pro další aplikace, např. zpracování dat z jiných mikroskopů nebo pro výpočet ploch či rychlostí růstu různých struktur. Pro tyto aplikace bude nutné program lehce poupravit.

Jelikož se jedná o poměrně komplexní úlohu, vznikly programy tři, *min.py*, *min_bg_red.py* a *otsu_bg_red.py*. Většina kroků programů je stejná, liší se pouze v redukci vlivu pozadí a použitém algoritmu rozpoznávání struktur. Programy jsou psané v programovacím jazyce Python s využitím vývojového prostředí Spyder.

V následují části práce jsou vysvětleny kroky, které programy provádí před samotnou charakterizací struktur, následná charakterizace a výpočet plochy a rychlosti růstu. Budou také představeny některé výsledky, kterých bylo pomocí programů dosaženo.

4.4.1. Vstupní data a jejich následné zpracování

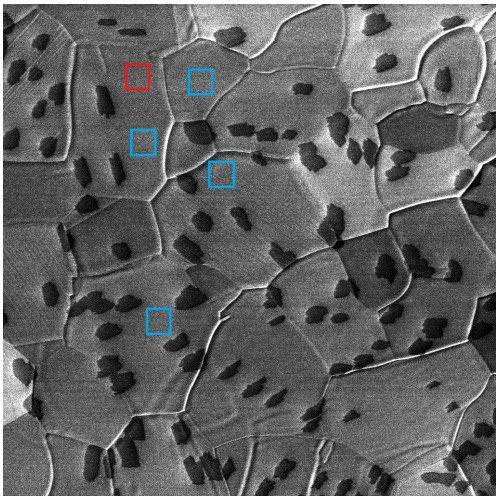


(a) (b)

Obrázek 4.3: (a) Snímek ze SEM společnosti TESCAN. Pozadí tvoří zrna platinového substrátu, připravená grafenová zrna jsou na obrázku černá. (b) Schématické znázornění, jak je programy snímek rozdělen do tří částí. Červený čtverec znázorňuje samotný obraz, žlutý obdélník legendu a zelený část legendy s měřítkem

Na obrázku 4.3a je zobrazen typický snímek, který je nutné zpracovat. Jedná se o snímek ze SEM společnosti TESCAN. Sestává z legendy a samotného obrazu. Po jeho nahrání je rozdělen do tří částí, které jsou znázorněny na obrázku 4.3b. Červený čtverec znázorňuje obraz, žlutý obdélník legendu a zelený měřítko. Červený čtverec je nejdůležitější a je na něm prováděna charakterizace, ze žlutého obdélníku je vybráno pouze měřítko (zelený obdélník), pro které je vypočtena délka referenční křivky a pomocí knihoven *re* a *pytesseract* určena číselná hodnota měřítka. Knihovna *pytesseract* slouží k rozpoznávání symbolů z obrázků, knihovna *re* k vyhledávání a práci se symboly v textových polích. Délka referenční křivky je určena pomocí *for* a *if* cyklů, které se řídí podmínkou nalezení čtyř řádků pod sebou ve dvou sousedících sloupcích, jejichž pixely mají bílou barvu. Pro jednotlivé řádky je počet pixelů splňujících tuto podmínku sečten a maximální hodnota ze všech řádků odpovídá výsledné délce referenční křivky.

Následující kroky pracují s červeným obdelníkem z obrázku 4.3b. Obraz je nejdříve nutné zbavit šumu, který je u snímků ze SEM často přítomný. K jeho nejefektivnějšímu odfiltrování došlo použitím metody *Block matching and 3D filtering* (BM3D) knihovny *bm3d*. Obraz je rozdělen do částí (bloků), které jsou podle podmínek podobnosti, např. v barvě nebo šumu, seskupeny do skupin (grup). Vznik jedné takové skupiny popisuje obrázek 4.4. Tyto skupiny 2D obrázků jsou převedeny na 3D vektory, na kterých je provedeno filtrování, po kterém jsou tyto vektory převedeny zpět do 2D. Důležitou vlastností skupin je, že nemusí být disjunktní a mohou se překrývat. Výsledný obraz vzniká zprůměrováním překrývajících se skupin. Přesný popis fungování této metody je nad rámec této práce a je vysvětlen ve článku [25].



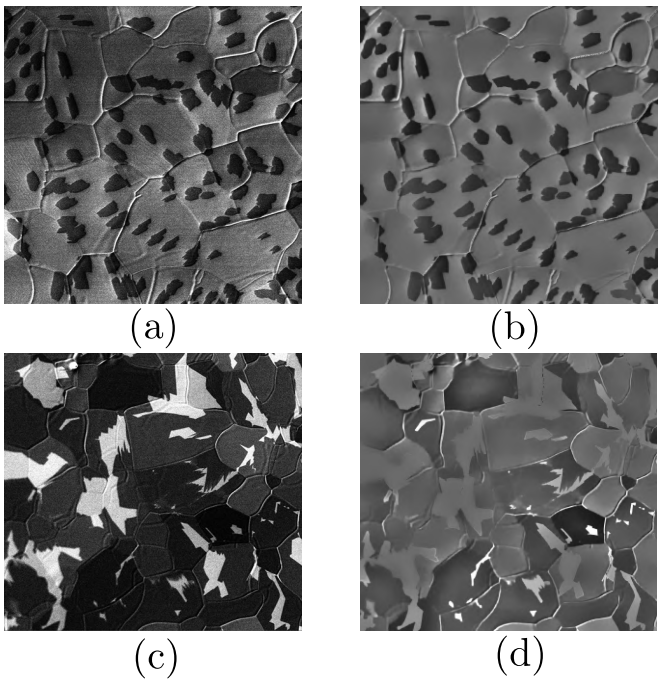
Obrázek 4.4: Mechanismus seskupování bloků metody *bm3d*. Červený čtverec znázorňuje referenční blok, modré čtverce znázorňují ostatní bloky náležící do stejné skupiny.

Následující proces zpracování obrazu je asi nejproblematičtější. U některých snímků je nutné minimalizovat negativní vliv pozadí, který zhoršuje rozpoznávací schopnost automatických segmentačních metod. Negativní vliv má např. velmi tmavé pozadí způsobené topografií povrchu substrátu nebo hranicemi zrn. Další negativní vliv může mít nabíjení substrátu vedoucí ke změně kontrastu nebo tepelný drift. Ne všechny vady lze odstranit a pro co nejlepší fungování programů je vhodné používat co nejméně negativně ovlivněné snímky.

Jelikož se jedná o nejproblematičtější část programů, právě zde dochází k jejich rozdílnému přístupu k řešení tohoto problému. Pokud byl ke snímku nebo sekvenci pořízen referenční snímek, tedy snímek čistého povrchu substrátu, lze využít programů *min_bg_red.py* nebo *otsu_bg_red.py*. Ty dělí každý pixel původního snímku odpovídajícím pixelem snímku referenčního a je tak minimalizován vliv pozadí, které je neměnné. Na takto upraveném snímku jsou zvýrazněny nově připravené struktury. Tyto dva programy se liší zvoleným algoritmem následné segmentace.

Druhý přístup využívá program *min.py*, který funguje i pro snímky, u kterých nebyl pořízen referenční snímek. Program *min.py* vytvoří pro každý snímek pomocí jeho rozmazaní umělé pozadí, kterým následně původní snímek dělí.

Na obrázku 4.5 je znázorněna největší potíž, se kterou se program *min.py* potýká. Pro snímky, na kterých je pozadí tvořeno povrchem substrátu, funguje tvorba umělého pozadí dobře. U snímků, které pozadí téměř nemají a povrch substrátu je skoro celý pokryt připravenou vrstvou, dochází ke ztrátě informací a automatické segmentační metody přestávají fungovat. S tímto problémem se programy využívající referenční snímek nepotýkají, s jejich pomocí ovšem nelze zpracovat snímky bez referenčního snímku nebo dojde-li v průběhu experimentů ke změně jasu, kontrastu nebo posunutí celého vzorku vlivem driftu. U programu *min.py* lze funkce tvorby umělého pozadí vypnout, bez ní ovšem funguje pouze pro snímky s homogenním pozadím a velmi dobrým kontrastem mezi pozadím a připravenými strukturami.



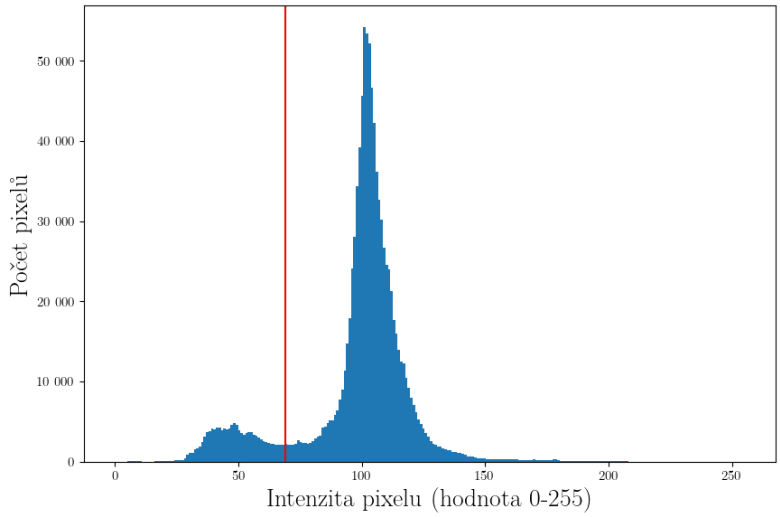
Obrázek 4.5: Ukázka řešení problému s vlivem pozadí pro různé snímky pomocí programu *min.py*. (a) Původní snímek, který má velmi tmavé pozadí v levém horním rohu a je zde špatný kontrast mezi grafenem a Pt substrátem. (b) Upravený snímek, na kterém došlo ke zlepšení kontrastu a malé ztrátě informací. (c) Snímek, na kterém je povrch substrátu téměř celý pokryt jednou vrstvou grafenu. (d) Upravený snímek, na kterém došlo k velké ztrátě informací, jelikož je zde malý poměr plochy pozadí ku ploše pokryté grafenem.

4.4.2. Charakterizace struktur

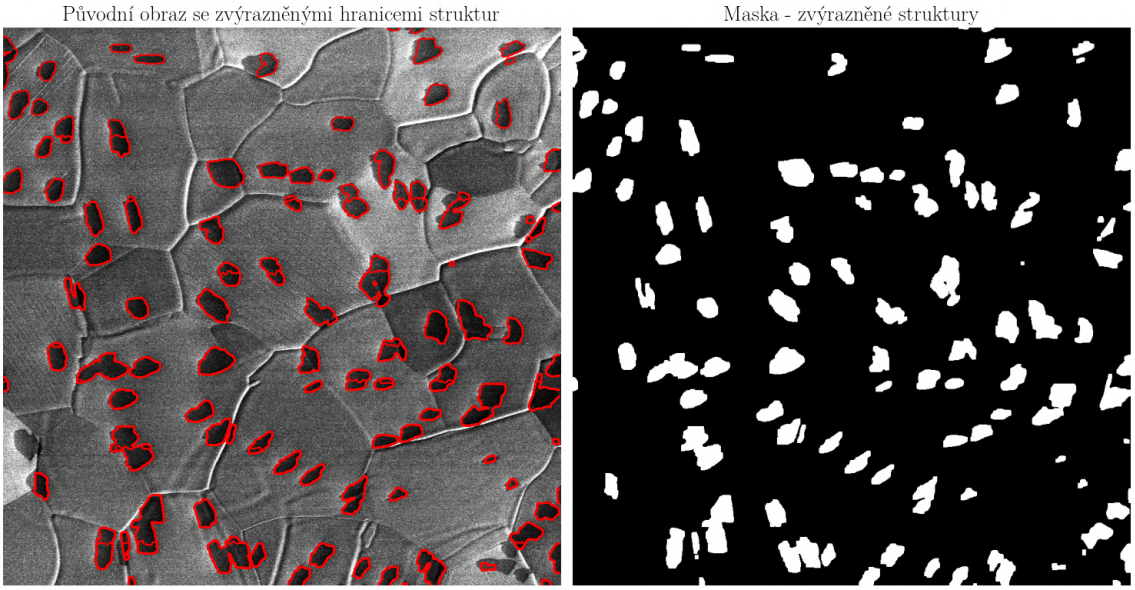
Takto upravené snímky už lze segmentovat s využitím automatických segmentačních metod. Pro dosažení co nejlepších výsledků bylo nutné po zpracování snímků, které vedlo ke snížení vlivu pozadí, najít co nejefektivnější segmentační metodu. Programy *min.py* a *min_bg_red.py* využívají prahové hodnoty určené funkcí *threshold_minimum* knihovny *skimage*. Tato metoda pracuje s histogramem snímku, který linearizuje a vyhlazuje, dokud nenajde dvě maxima a jedno minimum (obrázek 4.6). Toto minimum prohlásí za mezní (prahovou) hodnotu.

Program *otsu_bg_red.py* využívá k rozpoznávání struktur metody otsu (funkce *threshold* se vstupním parametrem $THRESH_OTSU$) knihovny *cv*2. Tato metoda je vysvětlena ve článku [26].

Výsledek získaný pro snímek z obrázku 4.3a pomocí programu *min.py* je zobrazen na obrázku 4.7. Levý obrázek pouze propojuje masku s původním snímkem pro ověření správného fungování programu, ale jeho celková funkce je pouze ilustrativní. Červené křivky znázorňují hranice grafenu určeného z pravého obrázku. Pravý obrázek je maska vytvořena segmentační metodou, která se dále využívá k výpočtu plochy či rychlosti růstu. Bílou barvou je zvýrazněn grafen, černá plocha znázorňuje pozadí. Vypočtená plocha grafenu připraveného na obrázku 4.3a je $S = 1{,}7 \cdot 10^6\,\mu m^2$, což odpovídá 11% pokrytí povrchu substrátu grafenem. Tato hodnota byla ověřena manuálně pomocí programu *ImageJ*. Manuálně určené procentuální pokrytí substrátu grafenem je 13 %. Délky křivek na obrázcích v následujících podkapitolách byly určeny také pomocí programu *ImageJ*.



Obrázek 4.6: Histogram obrázku 4.3a. Červená vertikální čára znázorňuje prahovou hodnotu určenou funkcí *threshold_minimum*.



Obrázek 4.7: Výsledek získaný pomocí programu *min.py* pro vstupní snímek (4.3a). Levý obrázek se zvýrazněnými hranicemi grafenu (červené křivky) je pouze ilustrativní. Pravý obrázek je maska vytvořená segmentační metodou, která dále slouží k výpočtu plochy nebo rychlosti růstu. Bílou barvou je zvýrazněn grafen.

Další výsledky získané pomocí těchto programů jsou uvedeny v kapitolách o přípravě vícevrstvého grafenu.

4.5. Příprava vícevrstvého grafenu za stálé teploty pomocí metody CVD

Cílem těchto experimentů bylo ověřit hypotézu, zda je možné připravit vícevrstvý grafen pomocí povrchové depozice. Příprava probíhala za stálé teploty, díky čemuž nedocházelo k segregaci uhlíkových atomů z objemu substrátu.

4.5.1. Popis experimentu

Experimenty k ověření této hypotézy byly provedeny za teplot $T \in \{604, 700, 805, 900, 1000\}$ °C a byly definovány následovně. Po zahřátí vzorku na předem určenou teplotu byl do aparatury připouštěn ethylen. Jeho tlak byl kontinuálně zvyšován do vzniku zrn první vrstvy grafenu. Poté nastalo časové okno dlouhé 3 minuty, ve kterém byl růst pozorován. Po uplynutí této doby byl tlak zvýšen o jeden řád a vzorek byl opět pozorován po dobu 3 minut. Tyto kroky se opakovaly do dosažení maximálního dosažitelného tlaku $P_{krit} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ Pa, při kterém dojde k vypnutí svazku mikroskopu. Po dosažení nejvyššího možného tlaku byla pozorovací doba prodloužena na 15 minut. Po uplynutí této doby byl substrát čištěn v atmosféře O_2 ($P_{O_2} \approx 10^{-3}$ Pa) a v průběhu čištění byla teplota zvýšena na hodnoty vyšší než 1000 °C. Substrát (Pt drátek) byl před provedením experimentů čištěn za teplot vyšších než 1000 °C v atmosféře O_2 po dobu 40 minut.

Pro měření teploty byl použit pyrometr, emisivita byla nastavena na hodnotu $\varepsilon = 0,1$. Mezní tlak dosažený v aparatuře před začátkem experimentů byl $P_{mez} = 9{,}86 \cdot 10^{-6}$ Pa.

4.5.2. Výsledky experimentů

Tabulka 4.1: Tabulka shrnující výsledky experimentů.

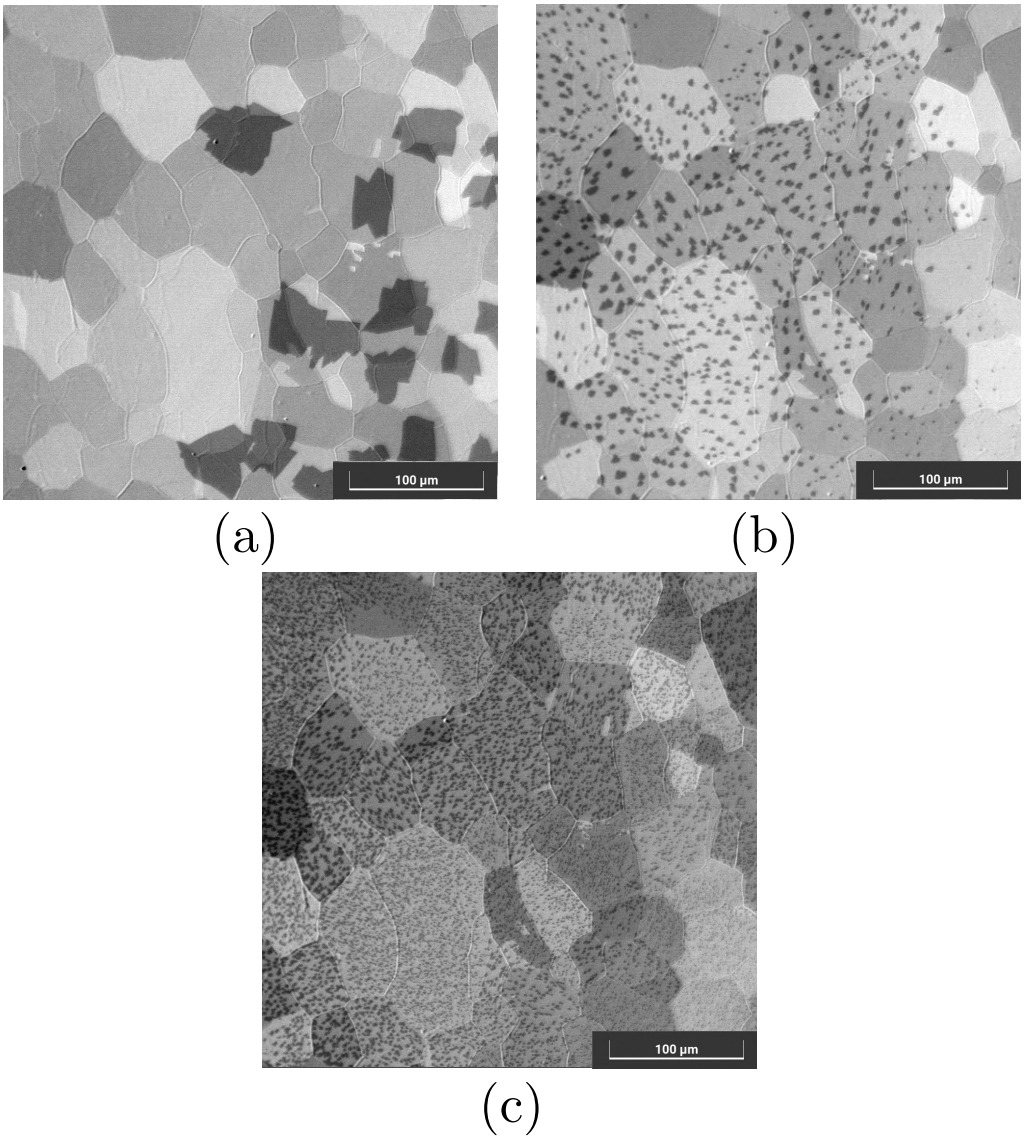
T (°C)	P (W)	$P_{1.vrstva}$ (Pa)	Vícevrstvý grafen
1000	11,52	$4,04 \cdot 10^{-5}$	vznik malých nestabilních zárodků dvojvrstvého grafenu
900	8,61	$3,50 \cdot 10^{-5}$	vznik malých stabilních zárodků vícevrstvého grafenu
805	7,14	$1,82 \cdot 10^{-5}$	nevznikl
700	5,51	-	nevznikl
604	4,65	-	nevznikl

V tabulce 4.1 jsou shrnuty výsledky získané v rámci experimentů přípravy grafenu za stálé teploty. Druhý sloupec poskytuje informaci o tom, jakého elektrického výkonu P bylo nutné využít k ohřátí substrátu na požadovanou teplotu. Je také vidět, že tlak, při kterém vznikla 1. vrstva, klesal se snižováním teploty substrátu.

Při růstu za teploty 1000 °C byla nukleační hustota zárodků 1. vrstvy nejmenší a velikost zrn největší, což zachycuje obrázek 4.8a. Došlo také ke vzniku malých zárodků dvojvrstvého grafenu, které ovšem do 2 minut zmizely. Je velmi těžké ověřit, jak k jejich vzniku došlo. Mohly vzniknout pod již narostlou vrstvou a následně mohlo dojít k jejich rozpuštění do objemu substrátu. Mohly také vzniknout na povrchu již narostlé vrstvy a následně desorbovat. Díky tomu, že vzniklé dvojvrstvy nebyly stabilní, nemohla proběhnout

analýza principu jejich vzniku a lze o něm pouze spekulovat. U těchto experimentů mohlo dojít ke vzniku vícevrstvého grafenu ve *wedding cake* konfiguraci (obrázek 1.4a).

Vznik velké oblasti vícevrstvého grafenu ve *wedding cake* konfiguraci byl při předchozích experimentech pozorován možná pouze jednou. Experiment byl bohužel proveden za špatně definovaných podmínek a nepodařilo se jej reprodukovat.



Obrázek 4.8: Snímky růstu 1. vrstvy grafenu pro (a) 1000 °C, (b) 900 °C, (c) 805 °C. Tmavé oblasti jsou zrna grafenu, pozadí tvoří zrna Pt. Z obrázku je zřejmé, že velikost zrn s klesající teplotou také klesá, ale nukleační hustota zárodků s klesající teplotou roste.

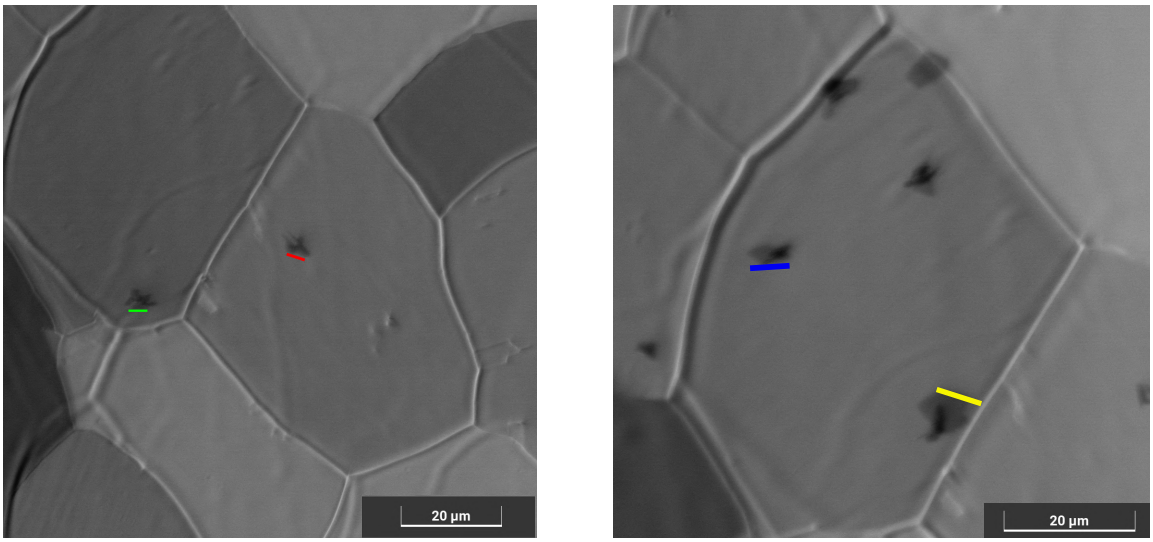
Růst na teplotě 900 °C byl ze zvolených teplot nejzajímavější. Obrázek 4.8b zachycuje růst 1. vrstvy grafenu. Souběžně s růstem 1. vrstvy vznikly nukleační zárodky vícevrstvého grafenu, které byly malé a jejich růst po vzniku celé 1. vrstvy pokračoval velmi pomalu. Tomuto experimentu je věnována celá následující podkapitola, ve které budou podrobněji představeny získané výsledky a jejich možné vysvětlení.

Pro 805 °C začal být růst 1. vrstvy se zvoleným zorným polem těžce pozorovatelný. Snímek 4.8c byl pořízen několik sekund po začátku růstu 1. vrstvy. Růst vícevrstvého

grafenu pozorován nebyl. Na obrázku 4.8 je dobře znázorněno, jak nukleační hustota zárodků se snižující se teplotou roste a velikost zrn klesá.

Pro teploty 700 °C a 604 °C v tabulce nejsou uvedeny hodnoty tlaků, při kterých došlo k růstu 1. vrstvy, protože se zvoleným zorným polem, které bylo poměrně velké (369 µm), nebyl růst dobře pozorovatelný. Nukleační zárodky byly velmi malé a vznik 1. vrstvy byl postřehnutelný pouze snížením jasu celého obrazu. Vznik 1. vrstvy potvrdilo následné čištění substrátu O_2, při kterém došlo k leptání grafenové vrstvy. Růst vícevrstvého grafenu pozorován nebyl.

4.5.3. Objasnění výsledků pro experiment provedený za $T = 900\,°C$



(a) (b)

Obrázek 4.9: (a) Snímek nukleačních zárodků vícevrstvého grafenu při experimentu za 900 °C. Délka zelené křivky je 5,5 µm, červené 4,5 µm. (b) Snímek nukleačních zárodků vícevrstvého grafenu při experimentu ověřujícím reprodukovatelnost. Délka zluté křivky je 7,6 µm, modré 5,9 µm.

Při experimentu za teploty 900 °C došlo ke vzniku zárodků vícevrstvého grafenu, které jsou zobrazeny na obrázku 4.9a. Ty vznikly souběžně s růstem 1. vrstvy a jejich růst po vzniku celé 1. vrstvy výrazně zpomalil. Tato skutečnost podporuje hypotézu, že k vzniku těchto zárodků došlo pod již narostlou 1. vrstvou, tedy v konfiguraci *inverted wedding cake* (obrázek 1.4b). Růst mohl pokračovat i po dokončení 1. vrstvy procesem, při kterém dochází k výměně atomů 1. vrstvy a atomů na ní adsorbovaných. Proces růstu zárodků mohl probíhat také díky uhlíkovým atomům, které dříve difundovaly pod již narostlou vrstvu. Tyto děje jsou znázorněny na obrázku 1.4b.

Další skutečnost, která tuto hypotézu podporuje, odhalilo leptání O_2. Zárodky se začaly leptat až souběžně s 1. vrstvou, což může znamenat, že zárodky byly 1. vrstvou chráněny.

Tento experiment byl proveden znovu za stejných podmínek a dospěl k velmi podobným výsledkům. Vzniklé zárodky vícevrstvého grafenu jsou zachyceny na obrázku 4.9b.

Jedná se o stejné zrno, došlo ovšem k nukleaci ve větší míře. Také velikost zárodků je větší.

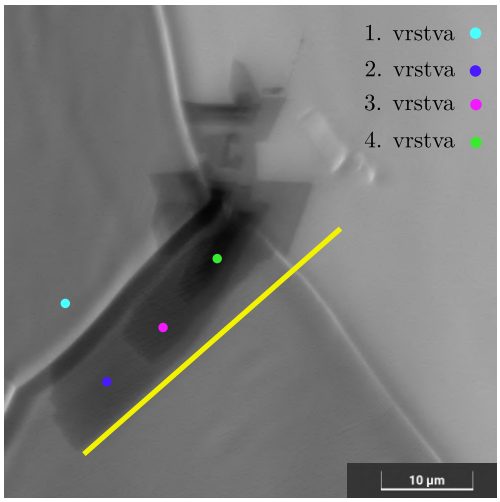
Byly provedeny další dva experimenty za stejné teploty, které se snaží odhalit, jakým způsobem ke vzniku zárodků došlo.

Při prvním experimentu nebyl parciální tlak ethylenu v hlavní komoře zvedán kontinuálně, ale skokově skoro k mezní hodnotě na tlak $\sim 10^{-3}$ Pa. 1. vrstva vznikla velmi rychle. Při tomto experimentu nedošlo ke vzniku nukleačních zárodků vícevrstvého grafenu. Tento výsledek opět naznačuje správnost hypotézy o vzniku zárodků pod již narostlou vrstvou. Atomy uhlíku neměly dost času k difuzi okolo hranic 1. vrstvy.

Poslední experiment, který se snažil objasnit vznik zárodků, byl proveden v přítomnosti H_2. Ten se dle [27] váže na hranice grafenové vrstvy a odpoutává je od povrchu substrátu, což otevírá difuzní cestu pod povrch 1. vrstvy. Bez působení H_2 by měly hranice zrn grafenu silněji interagovat s povrchem substrátu. Uvedený článek popisuje tento jev pro Cu substrát. Tento experiment byl proveden pro dvě teploty, 900 °C a 1000 °C.

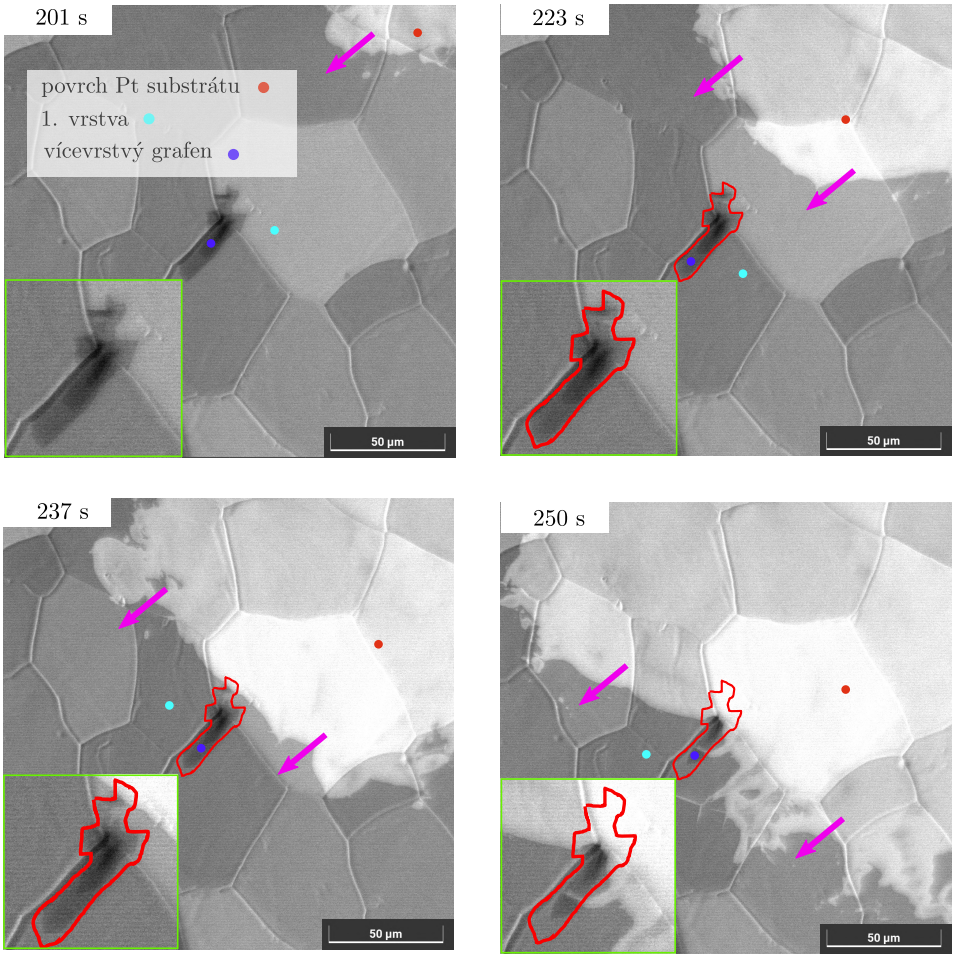
Pro experiment při 900 °C nedošlo k pozorovatelné změně průběhu experimentu. Tlak v aparatuře s přítomností H_2 byl $P_{H_2} = 1{,}02 \cdot 10^{-4}$ Pa. Poté byl do aparatury připouštěn ethylen. Před dokončením růstu 1. vrstvy vznikly zárodky vícevrstvého grafenu, opět na stejných zrnech, které pomalu rostly i po vzniku celistvé 1. vrstvy. Leptání začalo opět až souběžně s leptáním 1. vrstvy.

Oproti tomu experiment za 1000 °C přinesl zajímavé výsledky. Vznikly stabilní zárodky vícevrstvého grafenu, k čemuž bez přítomnosti H_2 nedošlo. Tlak v aparatuře s přítomností H_2 byl $P_{H_2} = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$ Pa. Poté byl do aparatury připouštěn ethylen. Jeden zárodek dokonce dorostl do poměrně velké velikosti. Toto zrno je zachyceno na obrázku 4.10. Jeho délka je více než 38 µm. Lze si také všimnout, že se jedná o zrno, které má více než 3 vrstvy. Vzniklo obdobně jako ty při 900 °C, tedy před dokončením 1. vrstvy a následně rostlo i po jejím zacelení.



Obrázek 4.10: Snímek zrna vícevrstvého grafenu, které bylo připraveno za 1000 °C a přítomnosti H_2 ($P_{H_2} = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$ Pa) a ethylenu. Délka žluté křivky je 38 µm. Barevnými puntíky jsou znázorněny jednotlivé vrstvy.

Jelikož je zrno velké, bylo dobře pozorovatelné i jeho leptání O_2. Snímky vykreslující průběh leptání zachycuje obrázek 4.11. Je na něm zobrazen průběh leptání zrna po dobu 49 sekund. Leptání začalo až po 201 s vystavení atmosféře O_2 a probíhalo souběžně



Obrázek 4.11: Snímky zachycují leptání vícevrstvého grafenu O_2 ($P_{O_2} = 4{,}25 \cdot 10^{-3}$ Pa) po dobu 49 s. Zrno bylo připraveno pomocí povrchové depozice s přítomností H_2 a ethylenu. Červená křivka znázorňuje původní hranice zrna. Barevné puntíky označují jednotlivé vrstvy. Fialové šipky znázorňují pohyb hranice 1. vrstvy. V zeleném rámečku je přiblíženo zrno vícevrstvého grafenu.

s leptáním 1. vrstvy. K úplnému odleptání došlo po 263 s. Na obrázku 4.11 si lze všimnout, že leptání zrna začalo, ještě než k němu dorazila hranice odleptávající se 1. vrstvy, ale nezačalo samovolně bez probíhajícího leptání 1. vrstvy. Tato skutečnost opět podporuje hypotézu růstu vícevrstvého grafenu pod již narostlou 1. vrstvou. Podobných výsledků bylo dosaženo při leptání grafenu na iridiovém (Ir) substrátu [28]. Bylo pozorováno, že O_2 může difundovat pod již připravenou vrstvu grafenu. Dvouvrstvý grafen, který byl na Ir substrátu připraven ve *wedding cake* konfiguraci, se leptal v atmosféře O_2 podobně, tedy obě vrstvy současně, jako v případě výše zmíněných experimentů.

Další možností, jak by bylo možné ověřit konfiguraci vrstvení, by mohlo být zahřívání substrátu. U *wedding cake* konfigurace by mohlo dojít k rozpuštění 1. vrstvy a další vrstvy by zůstaly celistvé. Kdežto u *inverted wedding cake* konfigurace by nejdříve došlo k rozpuštění vícevrstvých oblastí. Takový experiment bohužel proveden nebyl.

4.6. Příprava vícevrstvého grafenu snižováním teploty a pomocí metody CVD

V této části práce jsou popsány experimenty, při kterých byl pomocí snížení teploty substrátu připraven vícevrstvý grafen. Proces segregace vede k vrstvení v *inverted wedding cake* konfiguraci, při které další vrstvy grafenu vznikají pod těmi již narostlými. Příprava vícevrstvého grafenu pomocí této metody je poměrně snadná, lze ovšem jen velmi obtížně kontrolovat počet a velikost vzniklých multivrstev.

4.6.1. Popis experimentu

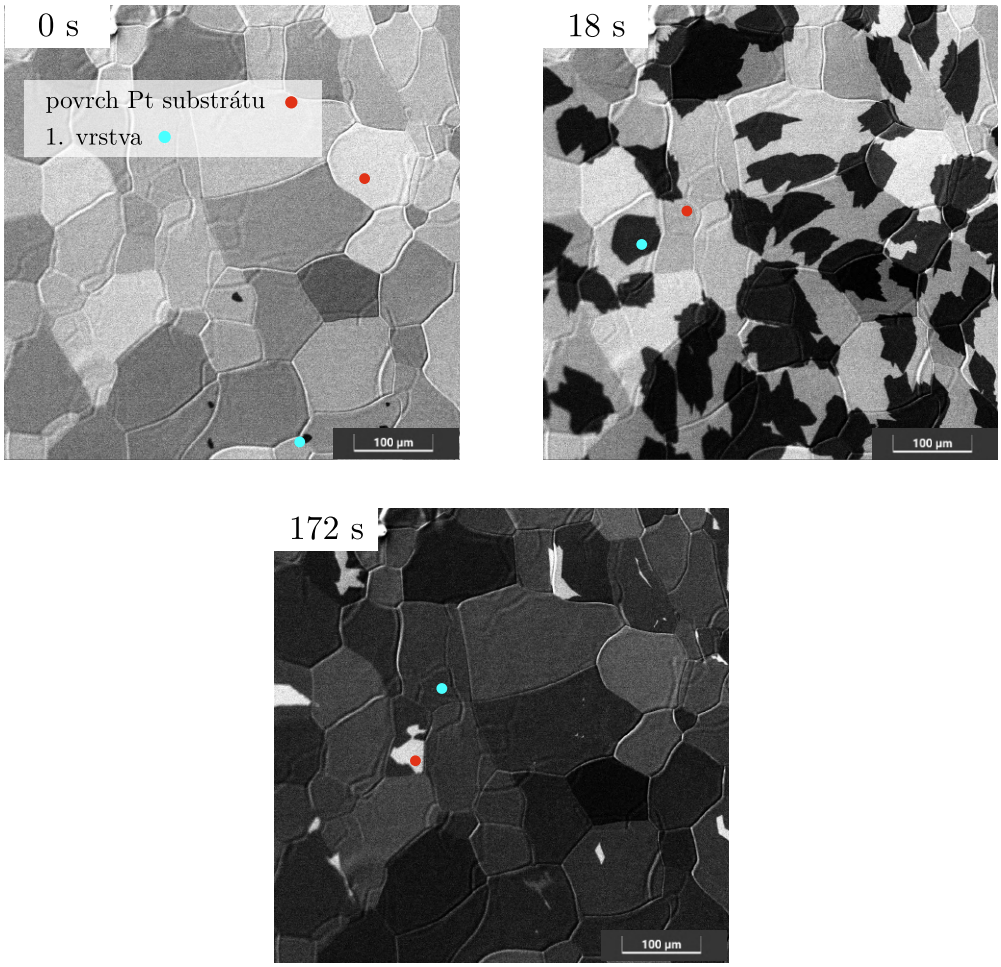
Růst první vrstvy probíhal za stále teploty. Experimenty byly provedeny pro $T_{1.vrst} \in \{950, 980, 1000\}$ °C. Po kompletním růstu 1. vrstvy byl substrát ochlazen, což způsobilo segregaci rozpuštěného uhlíku a vedlo k růstu vícevrstvého grafenu. Pokud v substrátu nebylo rozpuštěno dostatečné množství uhlíkových atomů, stačilo proces zvýšení teploty a následného ochlazení opakovat. Experimenty byly provedeny pro různé tlaky ethylenu i různé finální teploty, na které byl substrát ochlazen. Vždy ovšem došlo ke vzniku zrn vícevrstvého grafenu. V následující části bude blíže popsán experiment, ve kterém se povedlo připravit vícevrstvý grafen při ochlazení z 1000 °C na 959 °C a pořízené snímky byly dostatečně kvalitní, aby je bylo možné zpracovat pomocí programů popsaných v části 4.4.

Teplota byla měřena pomocí pyrometru, emisivita byla nastavena na hodnotu $\varepsilon = 0,1$. Teploty 1000 °C bylo dosaženo elektrickým výkonem $P = 9{,}68$ W. Mezní tlak v aparatuře před experimenty byl $P_{mez} = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ Pa.

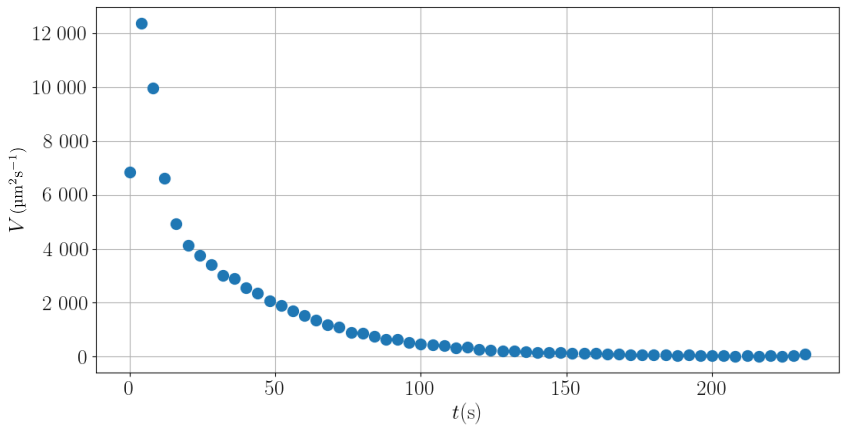
4.6.2. Výsledky experimentu pro růst za $T_{1.vrst} = 1000$ °C a následné ochlazení na $T_f = 959$ °C

1. vrstva grafenu byla připravena za tlaku $P_{C_2H_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Pa. V rámci tohoto experimentu byla pořízena kvalitní sekvence snímků, kterou bylo možné zpracovat pomocí programu *otsu_bg_red.py* popsaného v části 4.4. Tři vybrané snímky z procesu růstu 1. vrstvy zachycuje obrázek 4.12. Závislost rychlosti růstu je vykreslena na obrázku 4.13. Ze získané závislosti je dobře viditelné, jak růst zpomaluje, a že se jedná o děj samolimitující. Se zmenšující se plochou Pt substrátu, která katalyzuje reakci dekompozice prekurzoru, dochází ke snížení produkce uhlíkových radikálů a zpomalení růstu.

Substrát byl vystaven prostředí ethylenu po dobu 300 s. Růst ovšem od asi 200 s pokračoval jen velmi pomalu a k úplnému dokončení 1. vrstvy nedošlo. Po další minutě byl substrát ochlazen na $T_f = 959$ °C, což vedlo k segregaci uhlíkových atomů a vzniku zrn vícevrstvého grafenu (obrázek 4.14). Tento děj se opět podařilo zachytit a zpracovat, tentokrát pomocí programu *min.py*. V tomto případě nebylo možné použít programy využívající referenčního snímku, jelikož v důsledku ochlazení substrátu došlo k jeho posunu. Tři vybrané snímky růstu 2. vrstvy jsou zachyceny na obrázku 4.15. Jejich následné zpracování a vypočtené rychlosti růstu jsou vyneseny na obrázku 4.16. Je zde opět vidět zpomalovaní rychlosti růstu, tentokrát ovšem zapříčiněné jinými vlivy. Rozpustnost uhlíku v Pt je poměrně malá a vrstvy vícevrstvého grafenu připravené pomocí segregace dosahují omezených velikostí. Je tedy možné, že při rychlém zchlazení většina uhlíkových



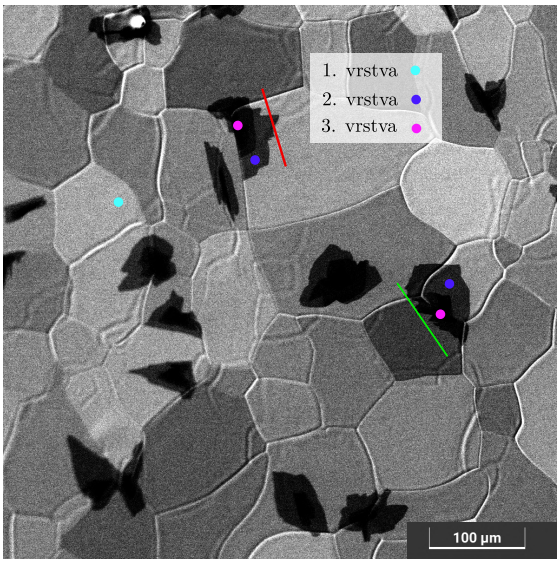
Obrázek 4.12: Vybrané snímky růstu 1. vrstvy za $P_{C_2H_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Pa a $T_{1.vrst} = 1000\,°\mathrm{C}$. Puntíky jsou označeny jednotlivé vrstvy.



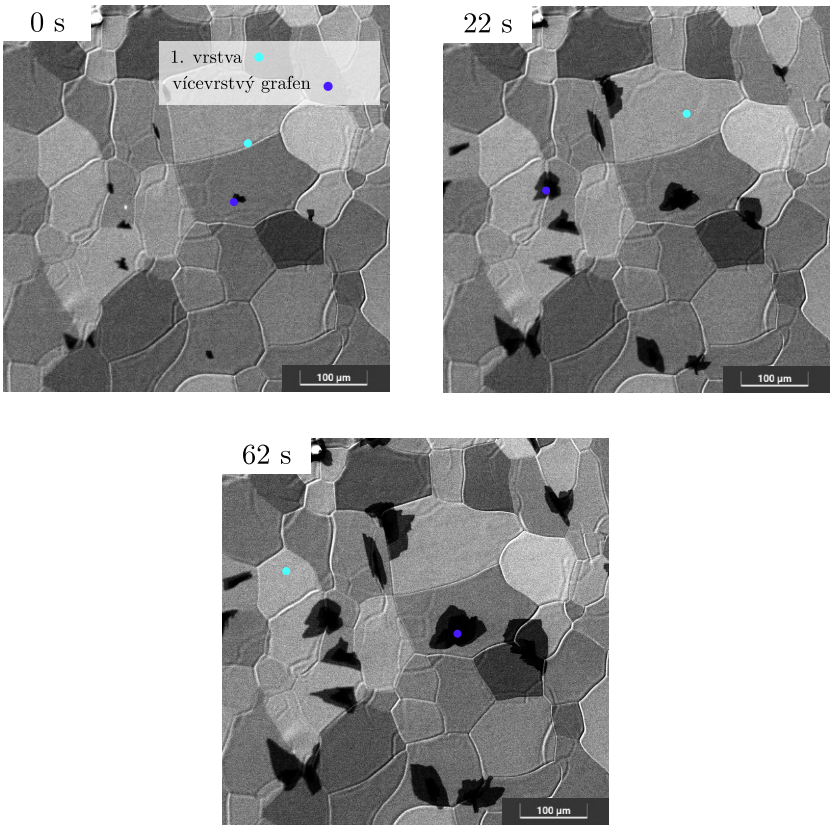
Obrázek 4.13: Získaná závislost rychlosti růstu 1. vrstvy grafenu za $T_{1.vrst} = 1000\,°\mathrm{C}$ pomocí programu *otsu_bg_red.py*.

atomů velmi rychle segregovala, což by odpovídalo maximu rychlosti růstu, a zbytkový uhlík segregoval pomaleji a také v menším množství. Z grafu je také patrné, že jsou data mnohem více zatížena výpočetní chybou. Ta je způsobena menší přesností programu *min.py*, který nevyužívá referenčního snímku, a také tím, že zrna nejsou pouze dvou-

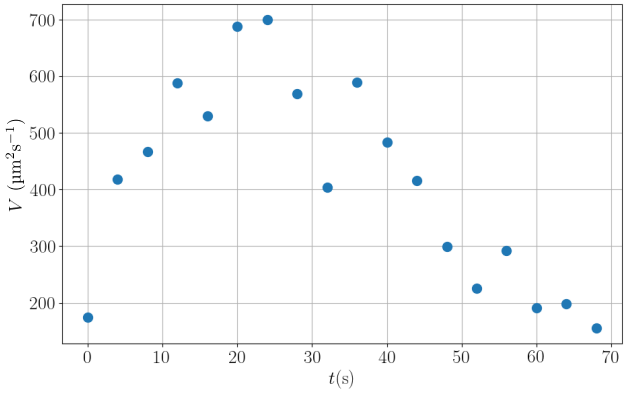
vrstvá, takže segmentační algoritmus u některých snímků zachytil pouze tmavší části zrn odpovídající třem a více vrstvám.



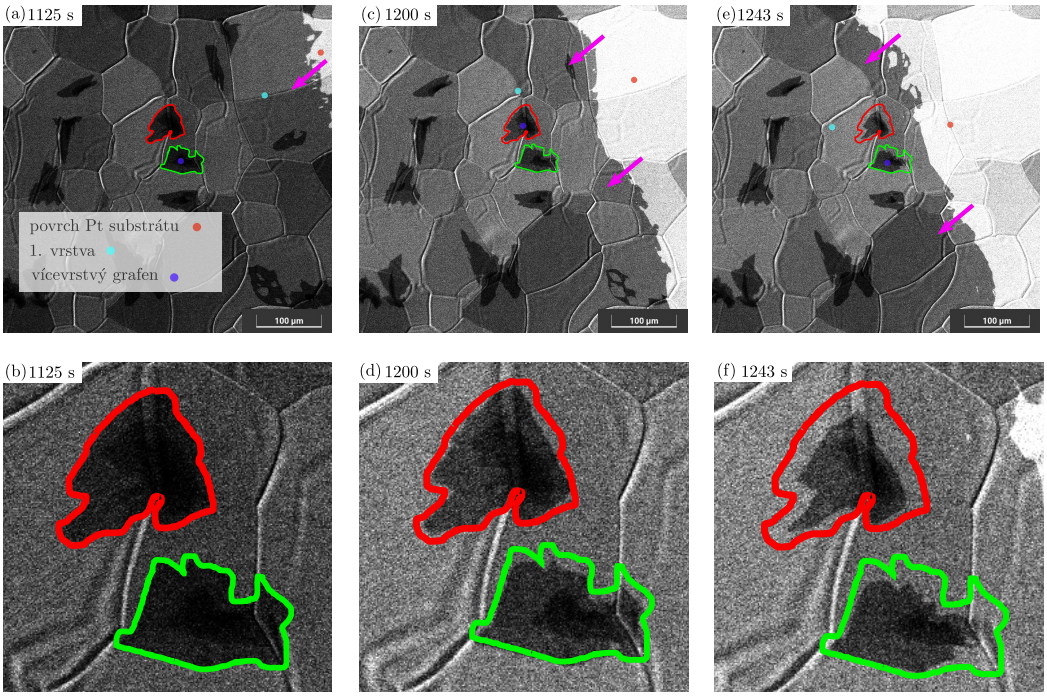
Obrázek 4.14: Zrna vícevrstvého grafenu vzniklá segregací uhlíkových atomů při ochlazení substrátu z $T_{1.vrst} = 1000\,°\mathrm{C}$ na $T_f = 959\,°\mathrm{C}$. Barevné puntíky označují jednotlivé vrstvy. Délka červené křivky je 85 µm, zelené 94 µm.



Obrázek 4.15: Vybrané snímky růstu 2. vrstvy při ochlazení substrátu z $T_{1.vrst} = 1000\,°\mathrm{C}$ na $T_f = 959\,°\mathrm{C}$. Barevné puntíky označují jednotlivé vrstvy.



Obrázek 4.16: Získaná závislost rychlosti růstu 2. vrstvy grafenu při ochlazení substrátu z $T_{1.vrst} = 1000\,°C$ na $T_f = 959\,°C$. Zpracováno pomocí programu *min.py*.



Obrázek 4.17: Snímky (a), (c), (e) zachycují leptání vícevrstvého grafenu O_2 ($P_{O_2} = 4{,}25 \cdot 10^{-3}\,Pa$) po dobu 118 s. Zrna byla připravena s využitím segregace. Červená a zelená křivka znázorňují původní hranice zrn. Barevné puntíky označují jednotlivé vrstvy. Fialové šipky znázorňuje pohyb hranice 1. vrstvy. Na snímcích (b), (d), (f) je zachycen detail leptání vícevrstvého grafenu.

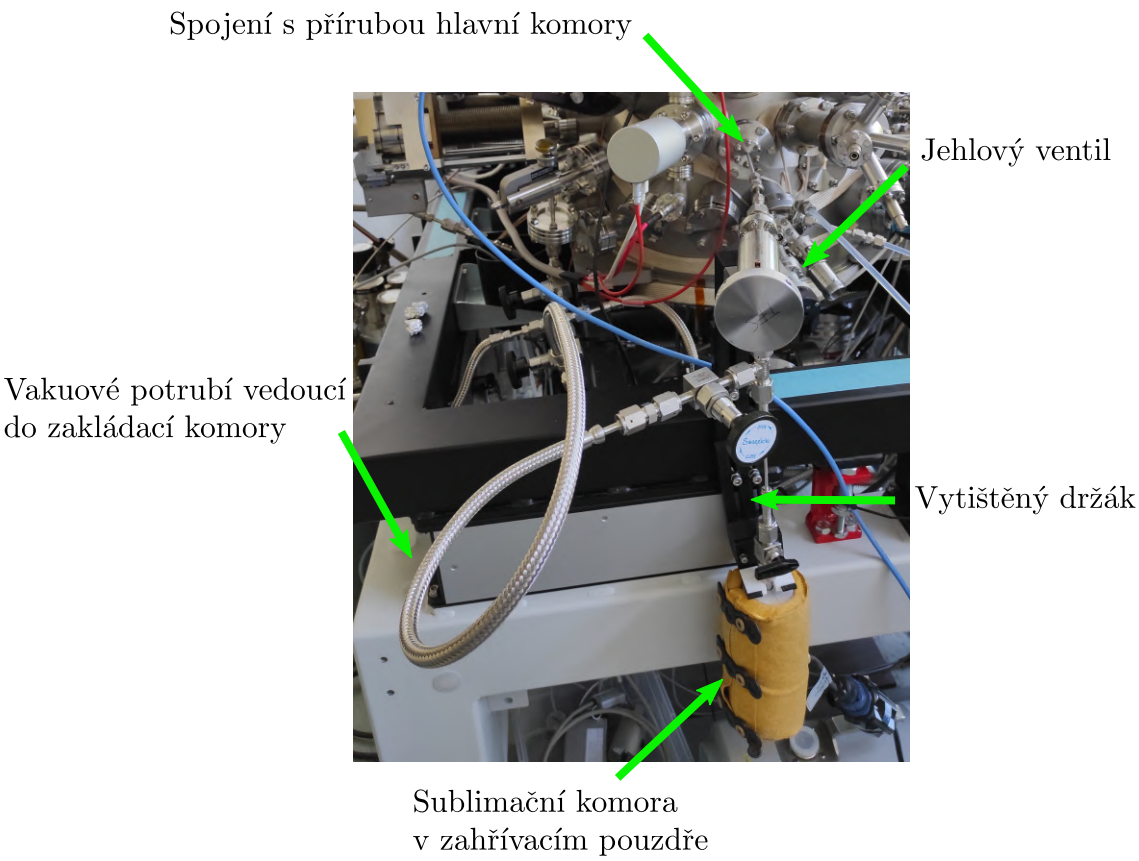
Jelikož u přípravy grafenu pomocí segregace dochází k vrstvení v *inverted wedding cake* konfiguraci, byl pro porovnání sledován proces leptání O_2. Ten byl následně porovnán s leptáním zrn vícevrstvého grafenu připravených pomocí povrchové depozice (obrázek 4.11). Leptání probíhalo za přítomnosti O_2 a tlaku $P_{O_2} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\,Pa$. K leptání 1. vrstvy došlo až po 16 minutách. Následné leptání zrn vícevrstvého grafenu je znázorněno obrázkem 4.17, který zachycuje 3 vybrané snímky tohoto procesu. Opět došlo k leptání zrn vícevrstvého grafenu až po začátku leptání 1. vrstvy. O_2 také difundoval pod již narostlou vrstvu a leptání vícevrstvých zrn začalo dříve, než k němu odleptávající se 1. vrstva dorazila. To lze poznat díky zvýrazněným hranicím původních zrn, které jsou

znázorněny červenou a zelenou barvou. Proces leptání tedy probíhal podobně jak pro zrna připravená segregací, tak povrchovou depozicí. To nasvědčuje, že v obou případech zrna vznikla v *inverted wedding cake* konfiguraci.

4.7. Příprava h-BN pomocí metody CVD

V poslední části této práce jsou představeny první experimenty provedené v UHV-SEM aparatuře, které měly za cíl připravit pomocí metody CVD hexagonální nitrid bóru.

4.7.1. Část aparatury potřebná pro přívod prekurzoru (borazanu)



Obrázek 4.18: Sestavená část aparatury potřebná k přípravě prekurzoru borazanu. Součástí aparatury je spojení s přírubou hlavní komory, vytištěný držák pro jehlový ventil a sublimační komoru. Celá tato část je připojena k vakuovému potrubí vedoucímu do zakládací komory.

Pro potřeby přípravy h-BN bylo nutné sestavit vakuové potrubí s jehlovým ventilem, na který byla připojena sublimační komora v zahřívacím pouzdře. Tato část aparatury slouží k přípravě prekurzoru, jako který se využíval borazan, a jeho následnému přivedení do hlavní komory. Jelikož je borazan za pokojové teploty krystalický, nebylo možné využít již dříve připravených přívodů vedoucích k plynovým láhvím.

Díky velké hmotnosti jehlového ventilu a sublimační komory bylo nutné vymyslet, jak tyto části uchytit k aparatuře, čímž bude zabráněno ohybům vakuového potrubí. Na ob-

rázku 4.18 je vyfocena sestavená část aparatury. Pro potřeby uchycení jehlového ventilu a sublimační komory byly vytištěny držáky pomocí 3D tiskárny, které navrhl a vytiskl Ing. Tomáš Musálek. Tato část byla také připojena na vakuové potrubí vedoucí do zakládací komory, což umožňuje sublimační komoru a vakuové potrubí borazanu efektivněji čerpat.

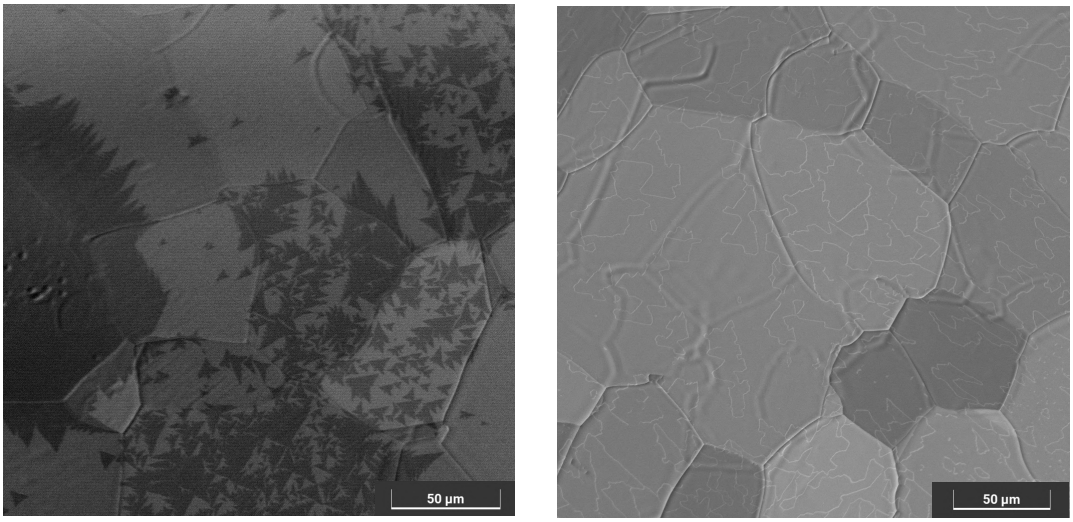
Zahřívací pouzdro lze ovládat pomocí tabletu. Je tedy možné upravovat teplotu, za které k sublimaci borazanu dochází. To ovlivňuje, jaké produkty při sublimaci borazanu vznikají. Vznik produktů je také časově závislý [29]. Teplota sublimace je tedy velmi důležitým parametrem, který má vliv na přípravu h-BN. Ovlivňuje tvar, velikost zrn a také nukleační hustotu zrn h-BN [14, 29].

4.7.2. Popis experimentu

Samotným experimentům předchází poměrně dlouhá příprava, která trvá až několik hodin. Před každým experimentem je nutné sublimační komoru odpojit od vakuového potrubí a nasypat do ní prekurzor. Poté je sublimační komora opět připojena k vakuovému potrubí a musí být opatrně čerpána, aniž by došlo k odčerpání samotného prekurzoru. Jelikož je objem sublimační komory velký, právě její čerpání je poměrně časově náročné. Před začátkem experimentu byl Pt substrát čištěn v prostředí O_2 za teplot vyšších než 1000 °C.

Pro měření teploty byl použit pyrometr, emisivita byla nastavena na hodnotu $\varepsilon = 0,1$.

4.7.3. 1. experiment



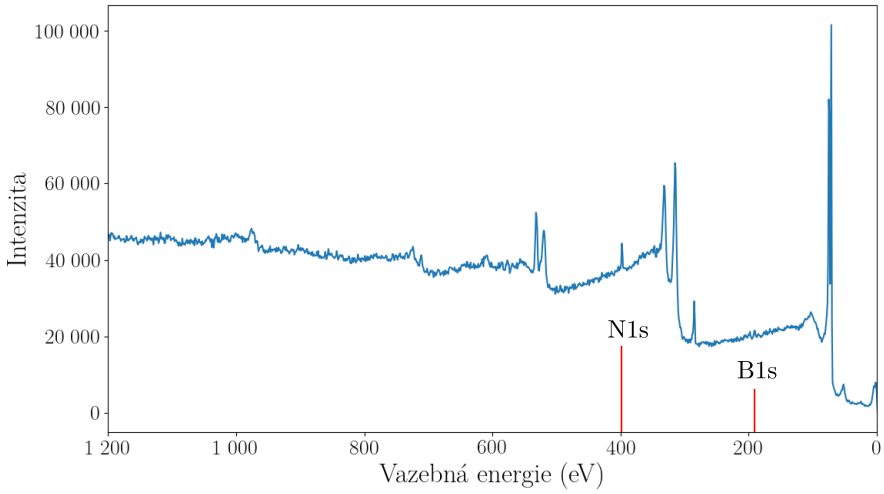
(a) (b)

Obrázek 4.19: Snímky pořízené v průběhu růstu h-BN za teploty $T = 1000\,°C$ a teploty sublimace prekurzoru $T_b = 100\,°C$. (a) Růst zrn trojúhelníkových tvarů. (b) Snímek kompletní 1. vrstvy h-BN.

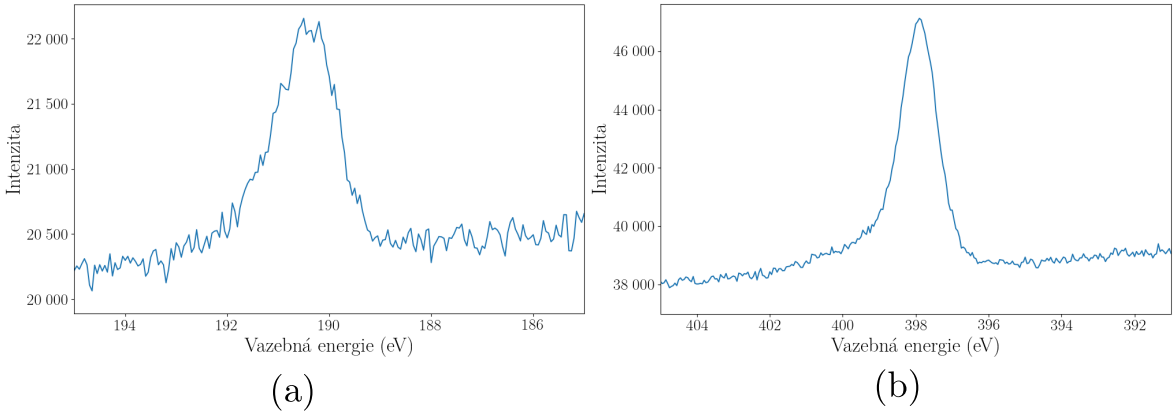
První experiment byl proveden pro teplotu 1000 °C. Pro dosažení této teploty bylo nutné použít elektrického výkonu $P = 10{,}78\,W$. Mezní tlak v aparatuře před začátkem experimentů byl $P_{mez} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}\,Pa$. Mezní tlak byl negativně ovlivněn tím, že aparatura byla v několika předešlých dnech dvakrát otevřena. Poprvé z důvodu instalace

části potřebné k přípravě prekurzoru potřebného k růstu h-BN, podruhé z důvodu opravy vodivých kontaktů stolku.

K růstu 1. vrstvy h-BN došlo za tlaku $P_b = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Pa a teplotě sublimace borazanu $T_b = 100\,°\mathrm{C}$. Dva snímky růstu 1. vrstvy h-BN zachycuje obrázek 4.19. Na obrázku 4.19a lze vidět růst zrn h-BN trojúhelníkových tvarů. Na obrázku 4.19b je vidět kompletní 1. vrstva h-BN pokrývající povrch Pt substrátu. Tento vzorek byl následně charakterizován pomocí metody fotoelektronové spektrospie (angl.: *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS). Měření XPS potvrdila, že se jedná o vrstvu h-BN. Tato měření provedl doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D. Získané široké spektrum je na obrázku 4.20. Detailněji naměřená spektra pro maxima bóru (B1s) a dusíku (N1s) jsou znázorněna na obrázku 4.21.



Obrázek 4.20: Široké spektrum naměřené na vzorku z 1. experimentu pomocí metody XPS. Červené úsečky znázorňují pozici maxim B1s a N1s.

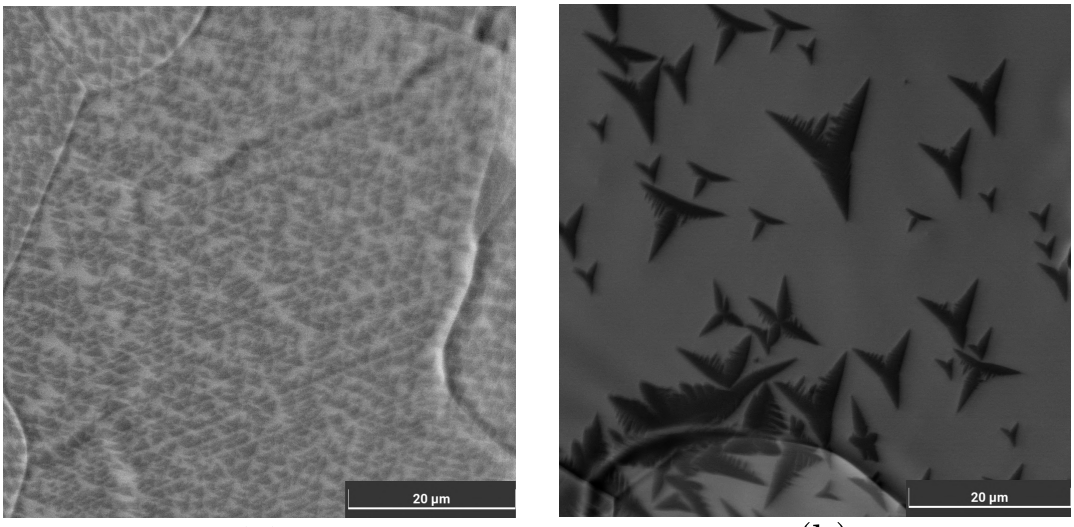


Obrázek 4.21: Detailní XPS měření (a) B1s maxima, (b) N1s maxima.

Problém, který se v průběhu experimentu objevil, je neustálé zvyšování tlaku v hlavní komoře způsobené časovou závislostí sublimační rychlosti. Další negativní vliv působící na sublimaci bylo nestabilní zahřívání sublimační komory, které kolísalo okolo určené hodnoty v rozmezí $\pm 5\,°\mathrm{C}$.

4.7.4. 2. experiment

Druhý experiment byl proveden za podobných podmínek. Substrát byl před experimenty čištěn v O_2 atmosféře. Teplota, na kterou byl substrát přiveden, byla $T = 1000\,°C$. Byly ovšem vyzkoušeny dvě sublimační teploty prekurzoru, a to $T_{b1} = 90\,°C$ a $T_{b2} = 100\,°C$. Mezní tlak v aparatuře před začátkem experimentů byl $P_{mez} = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Mezi jednotlivými experimenty byl substrát čištěn v atmosféře O_2 za teploty vyšší než 1000 °C. Při těchto experimentech opět docházelo k neustálému zvyšování tlaku v aparatuře a nepřesnému ohřevu sublimační komory. Pro teplotu T_{b2} byl růst předčasně zastaven, aby byl získán substrát, který je pouze částečně pokryt vrstvou h-BN a mohlo dojít k následné charakterizaci struktur pomocí metody XPS. Snímky pořízené při těchto experimentech jsou zobrazeny na obrázku 4.22. Tyto snímky lze jen velmi těžce porovnávat, jelikož byly oba pořízeny na různých místech substrátu, což mohlo mít vliv na vznik zrn. Tvar vzniklých zrn z obrázku 4.22b lze objasnit působením vodíku a vodních par [30]. Tyto plyny byly v atmosféře aparatuřy přítomny, jelikož v předchozích dnech došlo k jejímu otevření. Tomu nasvědčuje také poměrně vysoký mezní tlak.



(a) (b)

Obrázek 4.22: Snímky pořízené v průběhu růstu h-BN za teploty $T = 1000\,°C$ a teploty sublimace (a) $T_{b1} = 90\,°C$, (b) $T_{b2} = 100\,°C$.

Závěr

Hlavním cílem této práce bylo objasnit mechanismus růstu a vrstvení vícevrstvého grafenu. Z provedených experimentů vyplývá, že pro dosažitelné tlaky v UHV-SEM aparatuře a pro měřené teploty při přípravě vícevrstvého grafenu s využitím metody CVD nedochází k vrstevní grafenu ve *wedding cake* konfiguraci.

Experimenty provedené za stálých teplot, které využívají pouze povrchové depozice, sice vedly k přípravě zrn vícevrstvého grafenu, bylo ovšem velmi obtížné určit, jakou konfigurací se vrstvení řídí. V této práci byla odpověď na tuto otázku hledána s využitím pozorování leptání multivrstev pomocí O_2. Pro teplotu 900 °C se podařilo připravit zrna vícevrstvého grafenu o velikosti několika 10 µm^2. Ta vznikla i při experimentu za stejné teploty v prostředí H_2. Experiment provedený za teploty 1000 °C a přítomnosti H_2 vedl k přípravě zrna vícevrstvého grafenu o velikosti až několik 100 µm^2. Právě pozorování leptání těchto zrn v prostředí O_2 a porovnání s dalšími provedenými experimenty naznačuje, že s velkou pravděpodobností dochází k růstu vícevrstvého grafenu za stálé teploty, tedy pomocí povrchové depozice, v *inverted wedding cake* konfiguraci.

Pro porovnání byly provedeny experimenty, při kterých byla snižována teplota substrátu, což vede k růstu pomocí segregace. Metoda segregace vede k vrstvení řídícímu se *inverted wedding cake* konfigurací. Zrna vícevrstvého grafenu připravená segregací dosahovala větších rozměrů než ta připravená povrchovou depozicí. Jejich příprava byla také jednodušší. Následně bylo pozorováno jejich leptání. Právě pozorování leptání zrn vícevrstvého grafenu, u kterých je znám jejich princip vrstvení, posloužilo jako porovnání pro leptání zrn vzniklých pomocí povrchové depozice.

Pro přípravu h-BN byla zdárně sestavena a implementována část aparatury s jehlovým ventilem a sublimační komorou. Provedené experimenty vedly k přípravě monovrstvy h-BN pomocí metody CVD. Experimenty byly ovlivněny otevřením aparatury potřebným k instalaci sestavené části a opravě kontaktů, i přesto se podařilo potvrdit, že je s využitím této aparatury h-BN možné připravit. To, že se skutečně jedná o vrstvu h-BN, se podařilo potvrdit pomocí metody XPS.

Podařilo se také vytvořit trojici programů, které dokáží z pořízených snímků vypočíst plochu a rychlost růstu struktur. Ty byly využity k analýze snímků přípravy grafenu. S jejich pomocí bude možné analyzovat růst 1. vrstvy grafenu za různých teplot a tlaků, popřípadě v prostředí dalších plynů. Bude také možné implementovat část, která bude schopna spočítat zrna a určit např. jejich průměrnou velikost. Primárním cílem je ovšem tyto tři programy spojit a vytvořit jeden sofistikovanější.

Seznam literatury

[1] DONG, Jichen et al. Theoretical Study of Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene and Beyond: Challenges and Perspectives. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021, roč. 12, s. 7942–7963. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c02316.

[2] NOVOSELOV, Konstantin S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, roč. 490, s. 192–200. Dostupné z DOI: 10.1038/nature11458.

[3] NOVOSELOV, Konstantin S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, roč. 306, s. 666–669. Dostupné z DOI: 10.1126/science.1102896.

[4] DEDKOV, Yuriy, VOLOSHINA, Elena. Graphene growth and properties on metal substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015, roč. 27, s. 1–30. Dostupné z DOI: 10.1088/0953-8984/27/30/303002.

[5] KHAN, Zaheen U., KAUSAR, Ayesha, ULLAH, Hidayat. A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. 2016, roč. 55, s. 559–581. Dostupné z DOI: 10.1080/03602559.2015.1098693.

[6] LEE, Changgu et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008, roč. 321, s. 385–388. Dostupné z DOI: 10.1126/SCIENCE.1157996.

[7] BARTOŠÍK, Miroslav et al. Mechanism and Suppression of Physisorbed-Water--Caused Hysteresis in Graphene FET Sensors. *ACS Sensors*. 2020, roč. 5, s. 2940–2949. Dostupné z DOI: 10.1021/ACSSENSORS.0C01441.

[8] PAPAGEORGIOU, Dimitrios G., KINLOCH, Ian A., YOUNG, Robert J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*. 2017, roč. 90, s. 75–127. Dostupné z DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.

[9] CHEN, Xiangping, ZHANG, Lili, CHEN, Shanshan. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*. 2015, roč. 210, s. 95–108. Dostupné z DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.07.005.

[10] NAM, Jungtae et al. Chemical vapor deposition of graphene on platinum: Growth and substrate interaction. *Carbon*. 2017, roč. 111, s. 733–740. Dostupné z DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.048.

[11] SUN, Jie et al. Growth mechanism of graphene on platinum: Surface catalysis and carbon segregation. *Applied Physics Letters*. 2014, roč. 104, s. 152107. Dostupné z DOI: 10.1063/1.4871978.

[12] NILSSON, Johan et al. Electronic properties of bilayer and multilayer graphene. *Phys. Rev. B*. 2008, roč. 78, s. 045405. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.78.045405.

[13] GAO, Min et al. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111). *Applied Physics Letters*. 2011, roč. 98, s. 033101. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3543624.

[14] SHI, Yumeng et al. Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 2010, roč. 10, s. 4134–4139. Dostupné z DOI: 10.1021/nl1023707.

[15] ZHANG, Kailiang et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*. 2017, roč. 5, s. 11992–12022. Dostupné z DOI: 10.1039/C7TC04300G.

[16] LIU, Hongwei et al. Structure evolution of hBN grown on molten Cu by regulating precursor flux during chemical vapor deposition. *2D Materials*. 2021, roč. 9, s. 015004. Dostupné z DOI: 10.1088/2053-1583/ac2e59.

[17] CASSABOIS, Guillaume, VALVIN, Pierre, GIL, Bernard. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*. 2016, roč. 10, s. 262–266. Dostupné z DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.

[18] ZHANG, Chaohua et al. Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nature Communications 2015 6:1*. 2015, roč. 6, s. 1–8. Dostupné z DOI: 10.1038/ncomms7519.

[19] LEE, K. S. et al. Mechanical properties of hexagonal boron nitride synthesized from film of Cu/BN mixture by surface segregation. *Applied Surface Science*. 2001, roč. 169-170, s. 420–424. Dostupné z DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00696-6.

[20] ZHOU, Weilie et al. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. New York, NY: Springer New York, 2007, s. 1–40. ISBN 978-0-387-39620-0. Dostupné z DOI: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.

[21] VERNON-PARRY, Karen D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*. 2000, roč. 13, s. 40–44. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X.

[22] ILITCHEV, Alex. How Do You Make an Electron Beam? In: *Thermofisher.com* [online]. 2019 [cit. 2022-03-22]. Dostupné z: https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/electron-source-fundamentals/.

[23] ROTH, Alexander. *Vacuum Technology (Third Edition)*. Amsterdam: Eselvier, 1990. ISBN 9780444880109.

[24] JAROŠ, Antonín. *Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí UHV-SEM*. 2021. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Peter BÁBOR.

[25] DABOV, Kostadin et al. Image denoising with block-matching and 3D filtering. *Image Processing: Algorithms and Systems, Neural Networks, and Machine Learning*. 2006, roč. 6064, s. 606414. Dostupné z DOI: 10.1117/12.643267.

[26] HUANG, Mengxing, YU, Wenjiao, ZHU, Donghai. An improved image segmentation algorithm based on the Otsu method. *Proceedings - 13th ACIS International Conference on Software Engineering, Artificial Intelligence, Networking, and Parallel/Distributed Computing, SNPD 2012*. 2012, s. 135–139. Dostupné z DOI: 10.1109/SNPD.2012.26.

[27] ZHANG, Xiuyun et al. Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, roč. 136, s. 3040–3047. Dostupné z DOI: 10.1021/ja405499x.

[28] STARODUB, Elena, BARTELT, Norman C., MCCARTY, Kevin F. Oxidation of graphene on metals. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010, roč. 114, s. 5134–5140. Dostupné z DOI: 10.1021/jp912139e.

[29] BABENKO, Vitaliy et al. Time dependent decomposition of ammonia borane for the controlled production of 2D hexagonal boron nitride. *Scientific Reports*. 2017, roč. 7, s. 1–12. Dostupné z DOI: 10.1038/s41598-017-14663-8.

[30] WANG, Lifeng et al. Water-assisted growth of large-sized single crystal hexagonal boron nitride grains. *Materials Chemistry Frontiers*. 2017, roč. 1, s. 1836–1840. Dostupné z DOI: 10.1039/c7qm00100b.

Seznam použitých zkratek

2D	*Two dimensional* – Dvourozměrná
AFM	*Atomic force microscopy* – Mikroskopie atomárních sil
CVD	*Chemical vapor deposition* – Chemická depozice z plynné fáze
CH_4	*Methane* – Methan
C_2H_4	*Ethylene* – Ethylen
h-BN	*Hexagonal boron nitride* – Hexagonální nitrid bóru
UV	*Ultraviolet* – Ultrafialové
TEM	*Transmission electron microscope* – Transmisní elektronový mikroskop
SEM	*Scanning electron microscope* – Rastrovací elektronový mikroskop
LaB_6	*Lanthanum hexaboride* – Hexaborid lanthanu
FEG	*Field emission guns* – Autoemisní zdroj
WD	*Working distance* – Pracovní vzdálenost
SE	*Secondary electrons* – Sekundární elektrony
BSE	*Backscattered electrons* – Zpětně odražené elektrony
UHV	*Ultra-high vacuum* – Ultravysoké vakuum
UHV-SEM	*Ultra-high vacuum scanning electron microscope* – Ultravysokovakuový rastrovací elektronový mikroskop
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy* – Fotoelektronová spektroskopie

Seznam příloh

min.py	Program sloužící k rozpoznávání připravených struktur. Využívá metody *threshold_minimum* knihovny *skimage*.
min_bg_red.py	Program sloužící k rozpoznávání připravených struktur. Využívá metody *threshold_minimum* knihovny *skimage* a redukce vlivu pozadí pomocí referenčního snímku.
otsu_bg_red.py	Program sloužící k rozpoznávání připravených struktur. Využívá otsu metody knihovny *cv*2 a redukce vlivu pozadí pomocí referenčního snímku.