

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

**BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY** 

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## METODY PŘENOSU GRAFENU VEDOUCÍ K VYSOKÉ KVALITĚ GRAFENOVÝCH POLEM ŘÍZENÝCH TRANZISTORŮ

GRAPHENE TRANSFER METHODS FOR HIGH QUALITY GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Jan Tesař

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka

**BRNO 2018** 



## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Jan Tesař
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Pavel Procházka
Akademický rok:	2017/18

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:

## Metody přenosu grafenu vedoucí k vysoké kvalitě grafenových polem řízených tranzistorů

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Elektrické transportní vlastnosti grafenových vrstev vyráběných metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) jsou z velké části ovlivněny nejen poruchami v jejich ideální šestiúhelníkové struktuře, ale i nečistotami na povrchu. Hlavním zdrojem těchto nečistot jsou chemikálie použité při jejich přenosu na požadovaný substrát. Vzhledem k předpokládanému využití grafenu jako substrátu pro depozici magnetických molekul je jeho čistota zcela zásadní.

#### Cíle bakalářské práce:

Cílem této bakalářské práce bude optimalizace přenosu grafenu za účelem snížení množství nečistot na jeho povrchu a zvýšení pohyblivosti nosičů náboje v grafenu.

- 1) Rešeršní studie výroby a různých způsobů přenosu grafenu na nevodivé substráty.
- 2) Výroba grafenových polem řízených tranzistorů a měření jejich transportních vlastností.
- 3) Určení nejvhodnějšího způsobu přenosu grafenu.

#### Seznam doporučené literatury:

GAO, L., REN, W. et al., Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. Nat. Comm., Vol. 3, 699, (2012).

NGOC, H. V., QIAN, Y. et al., PMMA-etching-free transfer of wafer-scale chemical vapor deposition two-dimensional atomic crystal by a water soluble polyvinyl alcohol polymer method. Sci. Rep., Vol. 6, 33096, (2016).

CHEN, M., HADDON, R. C. et al., Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: a review. Materials horizons, DOI: 10.1039/C7MH00485K, (2017).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

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

### Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem různých metod přenosu grafenu na jeho kvalitu. Grafen byl vyroben pomocí metody chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD). Charakterizace kvality následně přeneseného grafenu je založena na měření pohyblivosti nosičů náboje, které probíhalo na polem řízených tranzistorech vyrobených přenesením grafenové vrstvy na křemíkový substrát s vrstvou SiO<sub>2</sub>. Metody přenosu, které jsou v této práci porovnávány, jsou chemické leptání a elektrolytická delaminace. Výsledky měření ukázaly, že grafenové vrstvy přenesené elektrolytickou delaminací vykazují přibližně čtyřikrát vyšší pohyblivost nosičů náboje, než ty, které byly přeneseny pomocí metody chemického leptání.

#### Summary

This bachelor thesis is focused on the influence of different graphene transfer methods on its quality. Graphene layers were grown by Chemical Vapour Deposition (CVD) method. The quality characterization of subsequently transfered graphene is based on the measurement of charge carrier mobility which has been performed on the field-effect transistors fabricated by transferring of graphene layers onto  $Si/SiO_2$  surface. Chemical etching and electrolytic delamination are the transfer methods that are being compared in this thesis. Results of the measurements showed that graphene layers transferred by electrolytic delamination exhibit approximately four times higher charge carrier mobility than those transferred by the chemical etching method.

### Klíčová slova

CVD grafen, pohyblivost nosičů náboje, elektrolytická delaminace, metoda chemického leptání, polem řízený tranzistor

### Keywords

CVD graphene, charge carrier mobility, electrolytic delamination, chemical etching method, field-effect transistors

TESAŘ J. Metody přenosu grafenu vedoucí k vysoké kvalitě grafenových polem řízených tranzistorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel PROCHÁZKA.

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci *Metody přenosu grafenu vedoucí k vysoké kvalitě grafenových polem řízených tranzistorů* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Pavla Procházky. Veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Jan Tesař

Velice rád bych zde poděkoval svému vedoucímu Ing. Pavlu Procházkovi za pečlivé vedení, odborné poznámky a cenné připomínky během celé tvorby této bakalářské práce.

Jan Tesař

## Obsah

Ú	vod	1				
1.	Uhlík, grafen a 2D materiály         1.1.       Uhlík         1.2.       Diamant         1.3.       Grafen         1.4.       Tuha         1.5.       Fullereny         1.6.       Uspořádané amorfní uhlíkové klastry         1.7.       Uhlíkové nanotrubice         1.8.       Další 2D materiály         1.8.1.       Nitrid boritý         1.8.2.       Dichalkogenidy přechodných kovů         1.8.3.       Silicen a germanen         1.8.4.       Kaolinit         1.8.5.       2D Oxidy a hydroxidy         1.8.6.       2D Binární sloučeniny prvků 13.         1.9.       Budoucnost 2D materiálů	$\begin{array}{c} 3 \\ 3 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 5 \\ 5 \\ 5 \\ 6 \\ 6 \\ 6 \\ 6 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 9 \\ 9 \\ 10 \end{array}$				
2.	Výroba grafenu         2.1. Mechanická exfoliace         2.2. Chemická depozice z plynné fáze         2.3. Termální dekompozice karbidu křemíku         2.4. Porovnání metod	<b>11</b> 11 12 13 14				
3.	Přenos grafenu         3.1. Chemické leptání substrátu         3.2. Elektrolytická delaminace grafenu         A polízza kuplitu grafenu	<b>15</b> 15 15				
4.	Analyza Kvality gratellu	11				
5.	Experimentální část         5.1. Růst grafenu         5.2. Přenos grafenu         5.2.1. Chemické leptání         5.2.2. Elektrolytická delaminace         5.3. Měření elektrické pohyblivosti         5.4. Výsledky	<ol> <li>19</li> <li>20</li> <li>20</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>25</li> </ol>				
<b>6</b> .	Závěr	29				
Li	teratura	31				
Se	Seznam použitých zkratek a symbolů					

## Úvod

V roce 2010 byla udělena Nobelova cena za fyziku za objev grafenu, a to díky experimentu, který proběhl v roce 2004 [1]. Pomocí lepící pásky a grafitu byl experimentálně získán materiál o jednoatomární tlouštce, který je tvořen atomy uhlíku uspořádaných do struktury pravidelných šestiúhelníků. Grafen upoutal pozornost mnoha výzkumných skupin i široké veřejnosti díky jeho jedinečným chemickým, elektrickým a mechanickým vlastnostem. Vzhledem ke svým charakteristikám by mohl grafen nalézt uplatnění v mnoha oborech jako je optika, uskladňování energie, nanokompozity nebo léčiva [2].

Grafen je někdy označován jako "otec 2D materiálů". Toto odvětví výzkumu se velice rozrostlo právě po jeho objevu. A i když je grafen stále nejstudovanějším 2D materiálem, zdaleka není jediným. Do této skupiny patří také struktury podobné grafenu tvořené dalšími prvky jako jsou silicen a germanen, 2D formy různých oxidů a hydroxidů nebo tenké vrstvy různých sloučenin a polymerů [3]. Vzhledem ke své 2D struktuře mají i tyto látky vlastnosti, které by se mohly uplatnit v mnoha oborech.

Širokému využití grafenu však stále brání problém efektivní produkce kvalitních vrstev v průmyslovém měřítku. Mezi dnes nejužívanější metody přípravy grafenových vrstev patří chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD). Touto metodou je možné získat velké plochy kvalitního grafenu na měděné fólii. Pro využití mechanických a elektrických vlastností grafenu je však nutné jej z Cu substrátu přenést. Během přenosu je však grafen vystaven vnějším negativním vlivům, které znehodnocují nejen 2D materiál samotný, ale také i jeho aplikace. Z tohoto důvodu je nutné nejen kvalitní výroba grafenových vrstev, ale i vhodná metoda přenosu. ÚVOD

## 1. Uhlík, grafen a 2D materiály

Prvek s označením C – uhlík, je pro život na této planetě nepostradatelný. Je možné na něj narazit v mnoha formách. Grafit, plasty nebo lidská DNA, všechny tyto látky obsahují uhlíkové atomy. I grafit samotný je tvořen další formou uhlíku o kterou se zajímá mnoho výzkumných skupin po celém světe. Jedná se o grafen. Materiál, který je jednoatomárně tenký a tvořený uhlíkovými atomy uspořádaných do pravidelných šestiúhelníků. Díky své 2D struktuře se v grafenu spojují takové chemické a fyzikální vlastnosti, že by mohl změnit mnoho oborů lidské činnosti.

Grafen, i když je momentálně nejvíce studovaným, zdaleka není jediným 2D materiálem. Dnes mnoho týmů pracuje s materiály tvořenými nízkodimenzionálními strukturami z prvků skrze celou periodickou tabulku. 2D materiály mohou být tvořeny jak anorganickými sloučeninami, jako oxidy nebo sloučeniny kovů, tak organickými polymery, které se dnes používají například pro výrobu keramiky. Podobně jako grafen, i 2D materiály mají mnoho zajímavých vlastností plynoucích z jejich struktury a tedy i potenciál uplatnit se mnoha aplikacích.

## 1.1. Uhlík

Uhlík je vzhledem k jeho elektronové konfiguraci, vazebnosti a vlastnosti řetězit se do složitějších struktur základním prvkem všech organismů a organických sloučenin. Modifikace uhlíku v podobě sazí nebo uhlí jsou známy již desetitisíce let. Odtud také plyne název toho nekovového prvku, který je odvozen z latinského slova "carbo", což znamená dřevěné uhlí. V současné době má však uhlík také nezastupitelný význam pro světovou ekonomiku, neboť je součástí také zemního plynu a ropy.

S uhlíkem je možné se setkat v mnoha podobách. Ve sloučeninách se může vyskytovat jako pevné uhlí, kapalná ropa nebo plynný oxid uhličitý, který vydechujeme. Uhlík jako prvek má mnoho alotropických podob. Pokud jsou atomy uhlíku uspořádány v krychlové krystalografické soustavě, jedná se o diamant, pokud v šesterečné soustavě, jed o tuhu.

## 1.2. Diamant

V této formě uhlíku jsou na každý atom navázány další čtyři uhlíkové atomy, jejichž valenční orbitaly hybridizují v sp<sup>3</sup> konfiguraci. Diamant je tak nejtvrdším přírodním nerostem, který je často využíván v brusných a řezných aplikacích.

#### 1. UHLÍK, GRAFEN A 2D MATERIÁLY

### 1.3. Grafen

Grafen je materiál tvořený jedinou vrstvou atomů uhlíku. Atomy jsou uspořádány do struktury pravidelných šestiúhelníků. Na každý atom uhlíku jsou vázány vždy další 3 atomy v hybridizaci sp<sup>2</sup>. Grafen je vzhledem ke své jednoduché struktuře základem mnoha dalších forem uhlíku, některé příklady jsou zobrazeny na obrázku 1.1. Grafen, jakožto 2D struktura uhlíku, byl teoreticky studován před více než šedesáti lety. Předpokládalo se však, že jednoatomárně tenká forma grafenu bude vzhledem k tepelným kmitům krystalické mřížky nestabilní. To však bylo vyvráceno v roce 2004, kdy se podařilo experimentálně získat a popsat právě tuto strukturu. Za tímto experimentem stojí profesor Andre Geim a tehdy ještě vědecký pracovník, dnes již profesor Konstantin Novoselov. Oba byli za objev grafenu v roce 2010 oceněni Nobelovou cenou za fyziku.

Vzhledem ke svým vlastnostem vzbudil grafen zájem mnoha vědeckých skupin. Díky charakteru vazeb mezi atomy a struktuře vykazuje grafen velmi dobrou elektrickou vodivost. Pohyblivost nosičů náboje může být až  $250\,000\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$  a to při pokojové teplotě. Ve srovnání s mědí, pohyblivost nosičů náboje Cu je  $44\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ , je tato pohyblivost o mnoho řádu vyšší. Tepelná vodivost grafenu dosahuje hodnoty  $5300\,\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$  [4]. Tepelná vodivost čisté mědi, klasického tepelného vodiče, je  $386\,\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ , tedy přibližně čtrnáctkrát menší, než u grafenu. Mezi další vlastnosti grafenu patří velká plocha povrchu ve srovnání s jeho hmotností ( $2630\,\mathrm{m^2g^{-1}}$  [5]) nebo modul pružnosti  $E = 1\,\mathrm{TPa}$  [6], který je ve srovnání s modulem pružnosti konstrukční oceli ( $E = 0,21\,\mathrm{TPa}$ ), přibližně pětkrát větší. Vzhledem ke kombinaci takových vlastností v jedné látce se grafen jeví jako velmi perspektivní materiál.



Obrázek 1.1: Schematické zobrazení dvojrozměrných uhlíkových struktur. V horní části obrázku je ukázána šestiúhelníková struktura samotného grafenu. Grafen je základem i dalších forem uhlíku. Jak je zobrazeno vlevo, pokud je zabalen do tvaru koule, je možné vytvořit tzv. fulleren. Uprostřed je ukázáno srolování grafenu, címž je možno vytvořit uhlíkovou nanotrubici. V pravé části obrázku je vidět uspořádání grafenu do mnoha vrstev, kterým se vytvoří grafit neboli tuha. Obrázek byl převzat z [7].

Mezi oblasti zájmu o grafen patří například kompozitní materiály, nanoelektromechanické systémy, biosenzory nebo senzory elektrického a magnetického pole, dále uskladňování energie, purifikace vody, tkáňové inženýrství nebo solární články. V současné době však průmyslovému využití tohoto materiálu brání zejména neschopnost výroby velkých a dostatečně kvalitních ploch grafenu.

### 1.4. Tuha

Jednou z nejrozšířenějších přírodních forem uhlíku je tuha. Tuha samotná je tvořena vrstvami grafenu, u kterých jsou na každý atom uhlíku navázány tři další v hybridizaci sp<sup>2</sup>. Vzniká tak systém volných elektronů, díky čemuž je tuha elektricky vodivá. Vrstvy grafenu jsou mezi sebou vázané slabými van der Waalsovými silami, čehož je možné využít například pro výrobu tužek, nebo při získávání samotného grafenu metodou mechanické exfoliace.

## 1.5. Fullereny

Fulleren, schematicky ukázán na obrázku 1.1, je sféricky uzavřená vrstva grafenu tvořená atomy uhlíku uspořádaných do pěti a šestiúhelníků, která je velmi odolná vůči vnějším fyzikálním a chemickým vlivům. Jednou z nejstabilnějších molekul, řadící se mezi fullereny, je fullerit C60 obsahující 60 atomů uhlíku, který je v krystalické formě tvrdší než diamant. Tyto molekuly jsou aktuálně studovány zejména pro jejich možnou aplikaci v oblasti supravodivosti nebo lékařství.

## 1.6. Uspořádané amorfní uhlíkové klastry

Jde o materiál tvořený navzájem propojenými molekulami fullerenů. Uspořádané amorfní uhlíkové klastry (Ordered Amorphous Carbon Clusters – OACC) vznikají za vysokých tlaků, řádově desítky GPa. OACC mají jak amorfní, tak krystalickou fázi a vyznačují se vysokou tvrdostí. OACC mohou být dokonce tvrdší než diamant. Oproti umělým diamantům má tento materiál výhodu v možnosti výroby za pokojové teploty. Umělé diamanty jsou totiž vyráběny při teplotách přibližně 1500 °C.

## 1.7. Uhlíkové nanotrubice

Uhlíkové nanotrubice jsou tvořeny jednou nebo několika vrstvami grafenu ve tvaru trubice s poloměrem v řádu jednotek až stovek nanometrů. Tato forma uhlíku je velmi pevná v tahu, ale křehká v lomu. V současnosti se pracuje na jejich využití v kompozitních materiálech s vysokou pevností. Jelikož je stěna uhlíkových nanotrubic tvořena grafenem, jsou také dobrým elektrickým vodičem.

### 1.8. Další 2D materiály

Od roku 2004 se zájem o výzkum v oblasti 2D materiálů výrazně zvýšil. Tyto materiály jsou charakterizovány makroskopickými rozměry ve dvou osách a "nanoskopickým" rozměrem v ose třetí. Klasicky jde o rozměr v řádu nanometrů, často i jednoatomární. Vlastnosti těchto dvojrozměrných struktur se výrazně liší od jejich trojrozměrných forem.

I když je grafenu v oblasti 2D materiálů stále věnována největší pozornost, bylo předpovězeno a objeveno mnoho jiných látek. Pro výrobu 2D materiálů je v současné době využíváno mnoho prvků. Jedná se o přechodné kovy, prvky uhlíkové skupiny, chalkogeny a další. Pro hledání dalších vhodných kandidátů na možné 2D materiály se také stále více uplatňuje počítačová simulace.

### 1.8.1. Nitrid boritý

Nitrid boritý BN, přesněji jeho šesterečná struktura (Hexagonal Boron Nitride – h-BN), schematicky znázorněna na obrázku 1.2, je strukturně podobná grafitu. Nitrid boritý je tvořen 2D vrstvami h-BN, podobně jako je grafit tvořen vrstvami grafenu. Hlavní rozdíl je v tom, že namísto uhlíkových atomů jsou přítomny atomy boru B a dusíku N. Stejně jako u grafitu jsou atomy v rámci jedné vrstvy h-BN vázány kovalentní vazbou v hybridizaci sp<sup>2</sup>. Jednotlivé vrstvy nitridu boritého jsou pak vázány van der Waalsovými silami. Z jedné vrstvy h-BN je možné vytvořit podobné struktury jako z grafenu, například nanotrubky nebo fullereny, které jsou ale tvořeny čtyř či osmistěny tak, aby nedošlo k vazbám B-B či N-N.

Nitrid boritý je bezbarvá látka, která je teplotně i chemicky stabilní, odolává široké škále kyselin, rozpouštědel a oxidačních činidel. Šesterečný nitrid boritý je srovnatelně dobrým tepelným vodičem jako grafen [8], jedná se ovšem o elektrický izolant. Charakteristika vazeb a podobné geometrické uskupení atomů h-BN a grafitu činí nitrid boritý výborným substrátem pro elektronická zařízení založená na grafenu [9].

Díky svým vlastnostem může být nitrid boritý použit pro polymerní nebo keramické kompozity jako elektrický izolant, tepelný zářič nebo zdroj elektromagnetického záření. Vzhledem k jeho chemické odolnosti je BN také vhodný pro nátěry v chemicky agresivním prostředí [10]. Velké množství výzkumu je v současné době, vzhledem ke strukturním podobnostem h-BN a grafenu, zaměřeno na možnou aplikaci těchto dvou materiálů v heterostrukturním uspořádání.

### 1.8.2. Dichalkogenidy přechodných kovů

Dichalkogenidy přechodných kovů (Transition Metal Dichalcogenides – TMD) jsou atomárně tenké polovodičové vrstvy tvořené opakujícím se uspořádáním dvou atomů chalkogenů (obvykle Se, Te nebo S [11–13], které budou dále označeny písmenem X) a jednoho atomu přechodného kovu (typicky Mo, Nb, W, Ni, V, nebo Re [14, 15], dále označených písmenem M). Jedná se tak o sloučeniny se vzorcem MX<sub>2</sub>. Aktuálně existuje přibližně čtyřicet různých typů kombinací TMD s různými prvky skupiny chalkogenů. Mezi nejčastěji využívané v současnosti patří disulfid molybdenu MoS<sub>2</sub>.

Vzhledem ke své vysoké pevnosti v tahu a polovodičovému charakteru je  $MoS_2$  vhodný materiál v oblasti nízkonapěťové elektroniky [3]. Výsledky výzkumů odhalily potenciální použití v zařízeních s  $MoS_2$  v oblasti optických senzorů, jelikož je vrstva  $MoS_2$  citlivá v oblasti viditelného záření [16]. Tato vrstva by tedy mohla být využita v oblasti op-

toelektrických obvodů, záznamu videa, biomedicínského snímání a spektroskopie.  $MoS_2$  vykazuje vysoký Youngův modul, který je srovnatelný s ocelí. Z tohoto důvodu by tento materiál mohl být využit i pro flexibilní elektroniku či optoelektroniku. Dále by mohl  $MoS_2$  najít využití v oblasti plynových senzorů [17], fotokatalýzy [18] nebo solárních článků [19].

#### 1.8.3. Silicen a germanen

Silicen a germanen jsou krystalické látky tvořené křemíkem nebo germaniem, jejichž struktura je podobná grafitu. Jak napovídají názvy, silicen je tvořen atomy křemíku a germanen atomy germania. Tyto materiály byly teoreticky zkoumány dříve, než byl poprvé exfoliován grafen samotný [20]. Protože je ale křemík na rozdíl od uhlíku stabilnější v hybridizaci sp<sup>3</sup> a experimenty s Si nanotrubkami v té době nedopadly dle očekávání, bylo předpokládáno, že nebude možno syntetizovat silicen přímo z atomů křemíku.

Předpoklad nemožnosti získat takové křemíkové struktury se však ukázal být mylný. Vědci nakonec silicenové nanotrubky, které měly i jednoatomárně tlusté stěny [21, 22] a silicenové vrstvy o tloušťce menší než 1 nm získali. Silicenové vrstvy byly vyrobeny metodou chemické exfoliace. Pro úspěšné získání těchto struktur však musely být dopovány hořčíkem. Výzkum těchto křemíkových struktur se však stále potýká s problémem jejich stability při vystavení atmosféře, reakce s kyslíkem totiž vede ke změně fyzikálních a chemických vlastností materiálu.

Struktury germanenu se podařilo získat metodou epitaxe z molekulárních svazků [23]. Takováto jednoatomárně tenká germanenová vrstva byla vyrobena na zlatém substrátu. Germanenu jsou teoreticky přisuzovány vlastnosti vhodné například pro použití pro vysoce výkonné polem řízené tranzistory.

Kromě silicenu a germanenu byly úspěšně vyrobeny i další struktury podobné grafenu jako je boren [24] a stanen [25], který jsou tvořeny atomu boru respektive cínu. Motivací dalšího výzkumu silicenu a germanenu je také fakt, že tyto dva prvky jsou klíčové pro dnešní polovodičový průmysl, a nabízí se tak potenciální možnost využití jejich 2D formy v dalších aplikacích.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění struktury a rozměrových podobností mezi grafitem a h-BN.

#### 1. UHLÍK, GRAFEN A 2D MATERIÁLY

### 1.8.4. Kaolinit

Kaolinit je jílovitý minerál, který je hlavní složkou průmyslově využívaného a známějšího kaolínu. Kaolinit  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  se skládá z vrstev o tlouštce 20-60 nm tvořených šestiúhelníkovými krystaly. Takovýto krystal je zobrazena na obrázku 1.3. Každá vrstva kaolinitu je tvořena vrstvou oxidu křemičitého a vrstvou oxidu hlinitého. Tyto vrstvy jsou navzájem propojeny přes hydroxidové skupiny a sdílené atomy kyslíku [26].

V současné době se kaolinit využívá pro výrobu keramiky, papíru nebo porcelánu. To ovšem není jeho jediné využití, neboť kaolinit našel uplatnění i v oblasti kompozitních polymerních materiálů. Vzhledem k jeho charakteristické struktuře a vysoké krystalinitě (podílu krystalické části ve struktuře polymeru) je možné kaolinit použít také při zlepšení mechanických [27], tribologických [28] (procesy tření, opotřebení a mazání), termálních a optických vlastností kompozitů [29]. Kaolinit je také možné využít v termoplastech, termosetech, vodivých i izolačních polymerech. Nabízí se možnost zabudování různých monomerů nebo částic do struktury kaolinitu a vytvoření nanokompozitů [30]. Takovým příkladem může být zabudování 2,3-dimethylacetamid (2,3-DMA) monomeru do kaolinitu, který byl použit jako ochranný nátěr. Tato látka vykazuje dobrou odolnost vůči korozi a tepelnou stabilitu v 3,5% vodném roztoku soli [28], což je využitelné například pro lodní průmysl.

Dále je také možné pomocí správných činidel vytvořit kaolinitové nanolisty. Pomocí dalších úprav [31] lze takovou strukturu použít pro přípravu 1D objektů a meziporézních materiálů. Nanolisty kaolinitu mohou být také využity jako základ pro detektory magnetického pole, materiál pro superkondenzátory a také pro detekci iontů různých velikostí v podobě elektrochemických senzorů [32]. Výhodou kaolinitu je jeho dostupnost. Kaolinit patří mezi nejčastěji se vyskutující jíly v zemině a v České republice je jej možné nalézt například na Karlovarsku, Kadaňsku nebo Plzeňsku [33].



Obrázek 1.3: Schematické znázornění krystalu kaolinitu. Pro přehlednost jsou některé čáry šrafované. šestiúhelníkový charakter krystalu je vyznačen tučnou čarou.

### 1.8.5. 2D Oxidy a hydroxidy

Mezi další 2D materiály patří oxidy a hydroxidy. Pomocí exfoliace již byly získány tenké vrstvy oxidů a hydroxidů přechodných kovů a také kovů vzácných zemin.

Výzkum těchto materiálů se rozvíjí zejména pro jejich elektronické vlastnosti, a také pro velké množství rozmanitých struktur, které oxidy a hydroxidy tvoří. Nanodestičky oxidů a hydroxidů nacházejí uplatnění v katalýze, elektronice, optice a spinelektronových zařízeních [34, 35].

Oxidy a hydroxidy jsou obvykle získávány pomocí chemické exfoliace. Atomy oxidů kovů jsou uspořádány do osmistěnů tvořených molekulami  $MO_6$  (kde M může být Ti, Mn, Ta, W, N) a alkalických kationtů kovů K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> či Rb<sup>+</sup>. Kationty alkalických kovů činí celkový náboj molekuly neutrální. Tyto látky je možné získat ve formě nanodestiček. Exfoliací za vysokých teplot byly také vyrobeny nanodestičeky tvořené oxidy typu perovskit. Jedná se o molekuly ABX<sub>3</sub>, kde písmeny A a B jsou označeny kationty značně rozdílných velikostí a písmenem X je značen aniont, který je spojuje. Takovéto oxidy mohou obsahovat prvky z celé periodické tabulky jako např. Ca, Cs, Eu, K, La, Ln, Nb, Rb, Ta, Ti nebo W [3].

Další možností jsou dvouvrstevnaté hydroxidy se strukturou podobné minerálu hydrotalcit. V této struktuře tvoří hydroxidy kovů vrstvy osmistěnů, které jsou mezi sebou drženy anionty umístěnými mezi těmito vrstvami. Příprava struktur probíhá reakcí solí kovů v alkalickém rozpouštědle a vylučováním málo rozpustných látek z roztoku vysrážením.

Vysoký poměr plochy a tlouštky těchto vrstev je činí vhodné pro jednoduché skládání nanodestiček do požadovaných tvarů. 2D oxidy a hydroxidy tak mohou být použity v aplikacích založených na nanoarchitektuře. Tenké vrstvy o tlouštce menší než 10 nm byly získány vymrazováním, sušením a rozprašováním oxidu titanu získaného exfoliací v koloidním roztoku [36, 37]. Stále je však obtížné získat požadované struktury. Nanodestičky oxidů a hydroxidů mohou být umístěny na substrát díky metodám jako je například rotační nanášení. Kombinací destiček oxidů a hydroxidů byly získány vrstvy o tlouštce od 3 do 100 nm.

Využití nanovrstev oxidů a hydroxidů v oblasti elektroniky by mohlo být významné díky izolačním a polovodičovým vlastnostem těchto materiálů. 2D oxidy a hydroxidy mohou být také využity pro skladování energie, kondenzátory, paměti s náhodným přístupem a izolační součásti pro tranzistory [38]. Elektronická zařízení založená na 2D oxidech a hydroxidech by tak mohla držet aktuální trend zmenšování elektronických součástek. Další oblastí zájmu o tyto 2D materiály je katalýza a luminiscence. Nanovrstvy oxidů vykazují dobré emisní vlastnosti, které mohou být měněny orientací nanodestiček použitím magnetického pole [39].

#### 1.8.6. 2D Binární sloučeniny prvků 13. 14. a 15. skupinou

Úspěšné získání a vlastnosti silicenu a germanenu vzbudily také zájem o výrobu 2D materiálů z prvků 13. 14. a 15. skupiny [40–43].

Mnoho z těchto sloučenin bylo teoreticky studováno, doposud se je však stále nepodařilo experimentálně získat. Většina těchto sloučenin by podle teoretických výpočtů měla být stabilní v šestiúhelníkovém uspořádání, podobně jak tomu je u grafenu. Stabilní by měly být jak v omezeném měřítku, v podobně nanodestiček, tak i v neomezené ploše jako ideální 2D vrstva [3]. Mezi již úspěšně vyrobené struktury patří například boren [24] a stanen [25], tvořený atomy boru nebo atomy cínu.

### 1. UHLÍK, GRAFEN A 2D MATERIÁLY

Teoretické studie předpovídají pro karbidy prvků 14. skupiny možnost manipulace se šířkou zakázaného pásu [44]. Metoda je založena na změně délky chemických vazeb. Materiály s takovou vlastností by mohly najít svoje uplatnění ve fotokatalýze, nanoelektronice nebo při rozkladu vody [44, 45].

## 1.9. Budoucnost 2D materiálů

Nízkodimenzionální materiály mají velký potenciál se prosadit v mnoha odvětvích vědy i průmyslu. Pro tvorbu 2D materiálu může být použito mnoho různých materiálu, jako jsou například kovy, polokovy, organické sloučeniny, polymery nebo jíly. Mnoho 2D sloučenin má odlišné vlastnosti od svých 3D forem a jejich charakteristiky mohou být upravovány pomocí deformace, dopováním nebo elektromagnetickým polem. Díky možnosti manipulace s jejich vlastnostmi se oblast využití 2D materiálů ještě rozšiřuje. 2D materiály mohou být užitečné pro mikro a nanoelektromechanické systémy, různé senzory, zařízení uskladňující elektrickou energii, solární články nebo katalyzátory. Mnoho dalších vlastností a využití těchto materiálu však ještě jistě bude objeveno, neboť tato oblast výzkumu je stále v počátcích.

Grafen je stále tím nejstudovanějším z výše zmíněných 2D materiálů. Aplikaci grafenu však stále brání efektivní produkce kvalitních vrstev v průmyslovém měřítku. Mnoho výzkumných skupin se také zajímá o strukturu a elektrické vlastnostmi silicenu a germanenu. V tomto odvětví však bylo provedeno velké množství výzkumu pouze teoreticky a doposud se nepodařilo vytvořit šestiúhelníkové struktury křemíku a germania na nekovových nebo izolačních substrátech ve větších rozměrech.

Naopak nanodestičky oxidů a hydroxidů byly již úspěšně získány pomocí exfoliace a uspořádány do nanostrukturních vrstev díky jejich struktuře a rozložení elektrického náboje. Vzhledem ke svým elektrickým, a především izolačním vlastnostem, jsou 2D oxidy a hydroxidy zajímavé pro moderní elektroniku, ve které je aktuální trend zmenšování elektrických součástek. Dalším uplatněním těchto materiálů je magnetooptika nebo spintronická zařízení.

Kaolinit umožňuje vzhledem ke své struktuře interkalaci ostatních polymerních materiálů do jeho vnitřních částí. Tím mohou být vytvořeny kaolinitické nanokompozity. Struktury na základě kaolinitu jsou zajímavé například pro techniku senzorů. V jiných oblastech se kaolinit může uplatnit vzhledem ke své tepelné stabilitě a ochraně před korozí.

Pro další výzkum nízkodimenzionálních materiálů se v budoucnosti jistě bude ještě více než dnes využívat počítačů a simulací, které usnadňují další výzkum a aplikace. Z výše uvedeného výčtu možností aplikací 2D materiálů je zřejmé, že by tyto materiály mohly v budoucnu změnit či vylepšit aplikace v mnoha oborech, nebo dokonce nahradit i křemík v elektronických zařízení.

## 2. Výroba grafenu

Prvním, kdo nepřímo strukturně popsal grafen, ale studoval grafit, byl v roce 1924 profesor J. Desmond Bernal, který popisoval strukturu grafitu ve formě Bernalova uspořádání [46], tedy struktury grafitu složené ze dvou vrstev grafenu. V roce 1947 se přímo jednoatomární vrstvou grafitu teoreticky zabýval profesor P. R. Wallace [47]. Jednalo se o popis vlastností grafitu na základě fyziky pevných látek. První obrázky několikavrstevnatého grafitu byly pomocí transmisní elektronové mikroskopie získány již v roce 1948 v Německu [48].

Pomocí různých metod byly v minulosti získány grafitové vrstvy tenké i několik nanometrů. Mezi první metody patřil epitaxní růst a později také odlupování pomocí mikroskopu atomárních sil. V 90. letech minulého století tak byly získány vrstvy grafitu o tlouštkách jednotek až desítek nanometrů. Další metodou bylo například transformování nanokrystalů diamantu za vysokých teplot na grafen, nebo později chemická depozice z plynné fáze. V roce 1990 se k metodám získání tenkých vrstev grafitu přidala také mechanická exfoliace. Obyčejně však vrstvy získané touto metodou měly tloušťku 50 až 100 vrstev grafenu.

### 2.1. Mechanická exfoliace

Pomocí právě této metody získali v roce 2004 v Manchesteru profesoři ruského původu A. Geim a K. Novoselov jednoatomární vrstvu uhlíku – grafen. Mechanická exfoliace je technicky nenáročná. K provedení stačí grafit a obyčejná lepicí páska. Získání kvalitních vzorků však není jednoduché

Pří získání grafenu touto metodou je lepicí páska nejprve nalepena na grafitové zrno. Po odtržení na jejím povrchu zůstává velké množství mnohem menších a tenčích zrn. Tato grafitová zrna jsou i s lepicí páskou následně přiložena na požadovaný substrát, kterým je obvykle oxid křemičitý, nebo čistý křemík. Při tomto kontaktu dojde mezi poslední grafitovou vrstvou a substrátem k vytvoření van der Waalsových sil, díky kterým tato vrstva grafenu ulpí na substrátu.

Jako substrát je nejčastěji používán oxid křemičitý  $SiO_2$  o tloušťce 285 nm, který je vytvořen na čistém křemíku. Tloušťka oxidu umožňuje snadnější optickou kontrolu kvality získaného grafitu. Tloušťka  $SiO_2$  totiž odpovídá polovině vlnové délky zeleného světla, a tím dochází k interferenci světelných vln. Části pokryté grafenem tak mohou být snadněji pozorovány v optickém mikroskopu.

K získání jedné vrstvy grafenu touto metodou je obvykle potřeba několika pokusů, obyčejně je z pásky uvolněno více vrstev. Zkušeným provedením je možno získat zrna grafenu o ploše i stovek  $\mu$ m<sup>2</sup>. Mechanická exfoliace je bohužel časově náročná a její výtěžky nejsou velké. Je nepravděpodobné, že by v budoucnu mohlo dojít k průmyslové aplikaci této metody. Její význam zůstává převážně v kvalitě získaného grafenu. Grafen vyrobený mechanikou exfoliací vykazuje velmi dobré mechanické a elektrické vlastnosti. Hlavním

#### 2. VÝROBA GRAFENU

důvodem je to, že vhodně připravená vrstva obsahuje minimální množství strukturních defektů. Navíc tato vrstva, až do chvíle jejího přilnutí na požadovaný substrát, nepřichází do kontaktu s žádným jiným materiálem než grafenem.

## 2.2. Chemická depozice z plynné fáze

Metoda chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) byla pro růst grafenu poprvé publikována na přelomu let 2008 a 2009 [49]. Jako první substráty pro růst grafenu touto metodou byly použity nikl a měď. Později byly přidány i další kovové materiály jako Ru [50], Ir [51], Pt [52], Pd [53] nebo Re [54]. Vzhledem k nízké rozpustnosti uhlíku v objemu mědi za vysokých teplot však patří v současnosti tento kov mezi nejpoužívanější substráty pro růst grafenu metodou CVD. Grafen získán metodou CVD obvykle nemá tak dobré vlastnosti jako mechanicky exfoliovaný, je však možné touto metodou snadněji získat větší plochy, což je pro jeho průmyslové využití zcela zásadní.

Princip růstu grafenu metodou CVD na kovovém substrátu je tepelně aktivovaná dekompozice uhlovodíku, obvykle metanu  $CH_4$ , na povrchu kovu. Kov slouží jako substrát grafenu, ale také jako katalyzátor chemické dekompozice uhlovodíku. Uhlíkové atomy poté na povrchu vytvářejí grafenovou vrstvu. Po vytvoření první vrstvy se rozklad uhlovodíku na povrchu ukončí, a je tak vytvořena pouze jedna grafenová vrstva.

Nečistoty na povrchu kovového substrátu a jeho povrchové nedokonalosti silně ovlivňují vlastnosti deponovaného grafenu. Před samotným deponováním je tak povrch substrátu žíhán v toku vodíku. Při tomto procesu dochází za vysokých teplot k odstraňování adsorbovaných nečistot. V ideálním případě je jako substrát použit monokrystalický kov. Hranice mezi zrny kovu a nečistoty na povrchu negativně ovlivňují vlastnosti grafenu. Mezi další faktory, které ovlivňují kvalitu grafenu při této metodě patří tlak při depozici, čas deponování, podíl inertního a uhlík obsahujícího plynu nebo teplota procesu. Významný vliv na kvalitu vyráběného grafenu má také druh materiálu použitého jako substrát.

Depozice grafenu na niklu probíhá jiným způsobem než v případě mědi. Rozpustnost uhlíku v niklu je za vysokých teplot větší než v mědi. Pokud je při teplotě přibližně 1000 °C vystaven niklový substrát směsi metanu a vodíku, dochází na jeho povrchu k dekompozici CH<sub>4</sub>. Uhlíkové atomy formují vrstvy grafenu, dochází však také k jejich difuzi do substrátu, kde vytvářejí slitinu C-Ni. Ve vzorku, poté co je zchlazen, dojde k narušení rovnováhy v této slitině. S klesající teplotou atomy uhlíku precipitují na povrch substrátu, kde vytváří další nežádoucí vrstvy pod již zformovanou grafenovou vrstvou. Na niklu tak obvykle dochází k formování několikavrstevnatého grafenu. Výhodou nikelnatých sustrátů je jejich krystalická struktura, která je podobná grafenu. Na růst grafenu na niklu má vznačný vliv také jeho povrchová struktura [55]. Hlavními místy nukleace růstu grafenu jsou hranice mezi zrny substrátu a další defekty na jeho povrchu. Dosaženo bylo i růstu grafenu na definovaných pozicích díky předem připravenému Ni substrátu s danou geometrií, která byla zachována i po transportu grafenu na další substrát [56].

V součastnosti nejčastěji používaným substrátem je již výše zmíněná měď. Výhodou použití Cu substrátu je možnost vytvářet grafenové vrstvy s přesně definovanou tloušťkou a nízká cena mědi. Stejně jako u Ni je i Cu substrát vystaven ohřáté směsi vodíku a uhlovodíku jak je schmeticky zobrazeno na obrázku 2.1a. Rozpustnost uhlíku v mědi je ve srovnání s niklem mnohem menší. Hlavním zdrojem uhlíku pro růst grafenu bývá opět metan, který se na povrchu mědi, jak je zobrazeno na obrázku 2.1b, katalyticky rozkládá. Poté, co se na povrchu měděného substrátu vytvoří souvislá vrstva grafenu schematicky zobrazená na 2.1c, již není pro metan dostupný žádný další kov, na kterém by štěpení molekul mohlo probíhat. Růst grafenu je tak po zformování první vrstvy ukončen [57]. I v tomto případě má na kvalitu grafenu značný vliv kvalita povrchu substrátu [58] a další parametry metody, podobně jako při růstu grafenu na niklu. Určitými změnami parametrů CVD metody bylo dosaženo kromě šestiúhelníkového i jiných tvarů monokrystalických zrn grafenu jako čtverce [59] nebo tvar květu [60].

Společnou nevýhodou použití všech kovových substrátů je nemožnost měření elektrických vlastností grafenových vrstev. Z tohoto důvodu je nutný přenos grafenové vrstvy na nevodivý substrát. Během přenosu jsou však grafenové vrstvy velmi často vystaveny vnějším fyzikálním vlivům, které negativně ovlivňují jejich vlastnosti a komplikují tvorbu grafenových aplikací. Řešením by mohl být růst grafenu metodou CVD přímo na nevodivém substrátu jako je například již dříve zmíněný hexagonální nitrid boritý h-BN [61]. Výhodou tohoto substrátu je grafenu velmi podobná krystalická struktura a nízký počet nabitých defektů ve srovnání například s SiO<sub>2</sub>. Růstu grafenu metodou CVD na tomto substrátu však i přes různé modifikace této metody zatím dosaženo nebylo.



Obrázek 2.1: Schematické zobrazení průběhu chemické depozice z plynné fáze. a) Na měděný substrát je přiveden plyn obsahující uhlík, obvykle metan  $CH_4$ . b) Na kovovém substrátu dochází k rozpadu metanu na uhlík, který zůstává na povrchu kovu. Vodík je odveden. c) Atomy uhlíku na povrchu měděného substrátu utváří grafen.

## 2.3. Termální dekompozice karbidu křemíku

Termální dekompozice povrchu karbidu křemíku SiC je poměrně dlouho známá metoda, která byla poprvé uskutečněna již v roce 1965. Při tomto experimentu byl krystal karbidu křemíku žíhán ve vakuu při teplotách vyšších než 2200 °C tak, aby na jeho povrchu došlo k formování jedné vrstvy uhlíku [62]. Termální dekompozicí povrchu krystalu SiC je možné získat kvalitní grafen na velkých plochách. Výhodou metody je typ užitého substrátu. Grafen je již vytvořen na nevodivém substrátu, a není tak nutný jeho dodatečný přenos.

Při procesu výroby grafenu na povrchu krystalu SiC je substrát nejprve žíhán při teplotě okolo 1400 °C, a to buď ve vakuu, nebo při atmosférickém tlaku v toku vodíku jak je znázorněno na obrázku 2.2a. Při následném růstu grafenu ve vakuu dochází k odpařování křemíkových atomů z povrchových vrstev substrátu, což je možné vidět na obrázku 2.2b. Zbylé uhlíkové atomy formují grafenové vrstvy, jak je zobrazeno na 2.2b. Jednotlivá zrna grafenu získaná touto metodou mívají obvykle různou tlouštku s rozměry do 200 nm [63]. Velikost zrn je způsobena proměnnou morfologií povrchu substrátu při vysokoteplotní desublimaci křemíkových atomů. Tento negativní efekt lze omezit použitím argonu. Přítomnost inertního plynu omezuje odpařování křemíkových atomů. Na povrchu existuje nenulová pravděpodobnost srážky Si atomu s Ar atomem následované návratem atomu křemíku na povrch substrátu. Tímto vylepšením je možné získat monokrystalická zrna

#### 2. VÝROBA GRAFENU

o rozměrech až  $50 \times 50 \,\mu\text{m}$  [64]. Při dalších změnách je možné získat i kvalitní monovrstvu grafenu při nižších teplotách za použití toku dusíku a křemíku [65]. Užitím laseru je možné získat grafen na SiC i za pokojové teploty [66].

I v tomto případě hraje významnou roli kvalita substrátu a jeho krystalografická orientace. Nukleace růstu grafenových zrn začíná přednostně na povrchových nerovnostech a schodech, kde jsou Si atomy slaběji vázány, a snadněji tak desublimují. Nevýhodou termální dekompozice SiC je vysoká cena substrátu. Ideálním řešením by byla metoda, která by zajišťovala efektivní růst SiC vrstvy přímo na křemíku. Tak by bylo možné pracovat s levnějšími, až 12palcovými wafery, a využít tak již dobře zavedených technologií a infrastruktury integrovaných obvodů na křemíku. V tomto ohledu se zdá být nejvhodnější termální dekompozice kubického karbidu křemíku 3C-SiC na Si substrátu [67–69]



Obrázek 2.2: Schematické zobrazení průběhu termální dekompozice karbidu křemíku. a) Substrát SiC je žíhán v toku vodíku při teplotách přibližně 1400 °C. b) Atomy křemíku sublimují z povrchových vrstev substrátu. c) Přebytečné atomy uhlíku na povrchu SiC vytvářejí grafen.

## 2.4. Porovnání metod

Každá z výše uvedených metod má své výhody i nevýhody. Pro zvolení správné metody je nutné vědět, pro jaké účely bude grafen použit. Pokud je cílem ten nejkvalitnější grafen, u kterého jsou dostačující malé plochy, je vhodné zvolit metodu mechanické exfoliace. Právě touto metodou byl získán grafen, na kterém jsou měřeny charakteristiky uváděné v mnoha publikacích. Jedná se o technicky nenáročnou metodu, která je ovšem pro získání kvalitních zrn velmi časově náročná. S největší pravděpodobností se však mechanická exfoliace nedočká průmyslového využití.

Pokud je jako substrát požadován izolant a to bez nutnosti přenosu grafenové vrstvy, je vhodnou metodou termální dekompozice karbidu křemíku. Touto metodou je možné získat velké plochy poměrně kvalitních grafenových vrstev. Kvalita však nedosahuje té, kterou vykazují grafenové vrstvy vyrobené metodou chemické depozice z plynné fáze. Ne-popiratelnou výhodou je však možnost růstu grafenu přímo na komerčně dostupných kře-míkových substrátech a potenciální využití v průmyslu integrovaných obvodů založených na křemíkových substrátech.

V současnosti nejčastěji využívanou metodou pro růst grafenu je chemická depozice z plynné fáze. Metodou zatím nebyl získán grafen takových kvalit jako při mechanické exfoliaci. Je ovšem možné dosáhnout, v porovnání s ostatními metodami, velkých zrn velmi dobré kvality až na plochách stovek cm<sup>2</sup>. Nevýhodou této metody je použitý substrát, kterým je nejčastěji měď. Pro aplikaci grafenových vrstev v elektronických zařízení je nutné vrstvu z kovového substrátu nejdříve přenést, čímž však dochází k vystavení grafenu negativním vnějším vlivům. Tento nedostatek je možné zmírnit použitím vhodné metody přenosu, jakou může být například elektrolytická delaminace grafenu.

## 3. Přenos grafenu

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2, grafen vyrobený metodou chemické depozice z plynné fáze je nutné pro měření jeho vodivostních charakteristik přenést na nevodivý substrát. V této kapitole jsou popsány dvě nejpoužívanější metody.

### 3.1. Chemické leptání substrátu

Při této metodě je nejdříve na měděnou fólii s grafenem rotačním nanášením aplikována podpůrná vrstva polymethylmetakrylátu (PMMA). Následně je vrstva PMMA/grafen/měď položena na hladinu rozpouštědla mědi, jak je zobrazeno na obrázku 3.1a, které měděnou fólii odleptá, což je zobrazeno na obrázku 3.1b. Obvykle se jedná o vodný roztok dusičitanu železitého (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O). Následně je vrstva několikrát přenesena na hladinu destilované vody a poté na požadovaný substrát.

Výhodou této metody je její technická nenáročnost. Nevýhodou chemického leptání jsou však právě kovová residua z rozpouštědla, která omezují a negativně ovlivňují vlastnosti grafenu a z něho vyrobených aplikací. Navíc je odleptáním substrát nenávratně odstraněn a zničen, postup se tak stává finančně náročnějším.



Obrázek 3.1: Schematické zobrazení průběhu chemického leptání. a) Měděný substrát s mědí, grafenem a vrstvou PMMA je umístěn na hladinu měděného rozpouštědla, například dusičitanu železitého. b) Po určité době dojde ke kompletnímu odleptání substrátu. Na hladině tak zůstává pouze vrstva PMMA/grafen, se kterou je dále možné pracovat.

## 3.2. Elektrolytická delaminace grafenu

Elektrolytická delaminace grafenových vrstev je alternativní způsob přenosu grafenu. Přenos je založen na postupném elektrolytickém oddělování grafenové vrstvy od substrátu ve vodném roztoku činidla usnadňující elektrolýzu vody, například vodný roztok hydroxidu sodného (NaOH). Toto prostředí je pro grafenovou vrstvu ve srovnání s chemickým odleptáváním méně agresivní. Použitý substrát je navíc možné opakovaně použít. Grafen

#### 3. PŘENOS GRAFENU

přenesen touto metodou by měl mít lepší vlastnosti než grafen přenesený chemickým odleptáním. Elektrolytická delaminace je také časově méně náročná, jelikož k elektrolytické delaminaci dochází v řádu desítek sekund.

Před uskutečněním samotné delaminace je stejně jako v případě chemického odleptávání na substrát s grafenem aplikována rotačním nanášením tenká podpůrná vrstva PMMA. Polymer chrání grafen před mechanickým poškozením či srolováním a usnadňuje následnou manipulaci se vzorkem. Bohužel je však i samotný polymer zdrojem nežádoucích residuí. Po nanesení PMMA je grafenový vzorek vložen do vodného roztoku NaOH jako katoda, tedy jako elektroda se záporným potenciálem. Jako anoda může sloužit platina nebo další plátek mědi. Elektrolytem tedy bývá vodný roztok hydroxidu sodného, nebo jiná látka, která usnadní po průchodu stejnosměrného proudu elektrolýzu vody. Na záporné elektrodě se uvolňuje vodík, což zapříčiní pomalé odloupnutí grafenu společně s PMMA od měděného substrátu, tento děj je zobrazen na obrázku 3.2. Grafen s polymerem poté vyplave na hladinu a je možné jej dále přenést a aplikovat.

Tato metoda umožňuje až stovky cyklů pro měděnou fólii o typické tloušťce  $25 \,\mu$ m. I přes to, že zde také probíhá koroze mědi, jedná se oproti klasickému leptání o velmi efektivní metodu získávání grafenu. Navíc s každým dalším cyklem použití mědi klesá hustota povrchových nedokonalostí, a může tak růst kvalita dále vyráběného grafenu.



Obrázek 3.2: Schematické znázornění probíhající elektrolytické delaminace. Vrstva PMMA/grafen/Cu je v elektrolytickém článku zapojena jako katoda a další měděná fólie jako anoda. Díky procházejícímu stejnosměrnému proudu dochází ve vodném roztoku NaOH k elektrolýze vody. Na anodě se uvolňuje kyslík, na katodě vodík, který odlupuje vrstvu PMMA/grafen od měděné fólie. Po kompletním oddělení od mědi je možné vrstvu PMMA/grafen dále aplikovat.

## 4. Analýza kvality grafenu

Orientační kontrolu kvality, a především celistvosti grafenové vrstvy, je možné provést optickou mikroskopií. Pokud je grafen umístěn na Si substrát s narostlou vrstvou  $SiO_2$  o tlouštce 285 nm, je možné díky interferenci světla grafenovou vrstvu pozorovat. V tomto případě je možné určit celistvost grafenové vrstvy, její znečištění viditelnými částicemi, popřípadě pozorovat zbytky PMMA, který byl použit při přenosu grafenu.

Jednou z nejdůležitějších elektrických vlastností a charakteristik kvality grafenové vrstvy je pohyblivost nosičů náboje. Tuto charakteristiku je možné měřit v uspořádání grafenového polem řízeného tranzistoru (Graphene Field-Effect Transistor – GFET), který je z grafenu vyrobeného metodou CVD možné vytvořit. Grafenová vrstva je obvykle umístěna na křemíkový substrát s vrstvou SiO<sub>2</sub>. Po přiložení elektrického napětí mezi grafenovou vrstvu a křemíkový substrát dochází v grafenové vrstvě k hromadění náboje podobně jako na deskách rovinného kondenzátoru. Náboj v grafenu Q je poté možné vypočítat jako

$$Q = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S V_G}{d},\tag{4.1}$$

kde  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \,\mathrm{Fm}^{-1}$  je permitivita vakua,  $\varepsilon_r = 3,9$  je relativní permitivita oxidu křemičitého, S je plocha elektrod,  $d = 285 \,\mathrm{nm}$  je tloušťka izolační vrstvy oxidu křemičitého a  $V_G$  je hradlové napětí. Schematický nákres GFET je znázorněn na obrázku 4.1. Protože je celkový náboj v grafenu Q je dán součinem počtu nosičů náboje N a elementárního náboje e podle Q = Ne, je možné definovat plošnou koncentraci nosičů náboje n jako

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r V_G}{ed} = c V_G. \tag{4.2}$$

Vztah je možné zjednodušit na tvar s jedinou konstantou  $c \approx 7.7 \cdot 10^{15} \,\mathrm{V}^{-1} \mathrm{m}^{-2}$ , jelikož během měření zůstávají charakteristické členy neměnné.

Pohyblivost nosičů náboje je následně možné určit z Drudeho modelu

$$\sigma = n e \mu, \tag{4.3}$$

ve kterém je měrná vodivost  $\sigma$  rovna součinu koncentrace nosičů náboje n, elementárního náboje e a pohyblivosti nosičů náboje  $\mu$ . Naměřená vodivost grafenové vrstvy by tedy měla být lineární v závislosti na koncentraci nosičů náboje, a z rovnice (4.1) tedy i na hradlovém napětí. Ze směrnice této závislosti, tedy součinu  $e\mu$ , je již možné pohyblivost nosičů náboje vypočítat. Měrná vodivost  $\sigma$  je dána převrácenou hodnotou měrného odporu  $\sigma = 1/\rho$ , který může být vypočítán z naměřeného odporu grafenové vrstvy  $R_G$ jako

$$\varrho = R_G \frac{W}{L},\tag{4.4}$$

kde W je, jak ukazuje obrázek 4.2, šířka měřené grafenové struktury a L její délka.

### 4. ANALÝZA KVALITY GRAFENU

Cílem této práce je porovnání pohyblivosti nosičů náboje grafenových vrstev vyrobených metodou CVD a přenesených různými metodami na nevodivý substrát. Přesněji zda-li je pohyblivost nosičů náboje větší pro grafen přenesený elektrolytickou delaminací nebo chemickým odleptáváním.



Obrázek 4.1: Schematické zobrazení grafenového polem řízeného tranzistoru (GFET), který se skládám z Si substrátu s vrstvou SiO<sub>2</sub> o tlouštce d s relativní permitivitou  $\varepsilon_r$  a grafenové vrstvě o ploše S. Na Si substrát a grafen je přivedeno hradlové napětí  $V_G$ , v takovémto uspořádání GFET je možné měřit pohyblivost nosičů náboje grafenu.



Obrázek 4.2: Znázornění geometrických parametrů grafenové vrstvy potřebné pro určení jejího měrného odporu. Vrstva SiO<sub>2</sub> se zlatými elektrodami je překryta částečně potrhaným grafenem. Ve schématu jsou šipkami značeny parametry měřené grafenové vrstvy. Při úplném překrytí elektrod grafenem se jedná o šířku elektrod W a délku mezi nimi L.

## 5. Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce je zaměřena na studium vlivu různých metod přenosu grafenových vrstev vyrobených metodou CVD na jejich kvalitu. Tyto vrstvy byly vyrobeny ve vysokoteplotním reaktoru uzpůsobeném pro výrobu tenkých vrstev metodou CVD, který se nachází na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Vyrobené grafenové vrstvy byly následně přenášeny různými způsoby. První metodou bylo chemické leptání a druhou elektrolytická delaminace. Zkoumání kvality přenášených vrstev bylo založeno na porovnání pohyblivosti nosičů náboje, které se uskutečnilo na grafenových polem řízených tranzistorech.

## 5.1. Růst grafenu

Grafenové vrstvy, které byly použity v rámci měření pro tuto bakalářskou práci, byly vyrobeny na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně ve vysokoteplotním reaktoru uzpůsobeném k chemické depozici z plynné fáze, který je ukázán na obrázku 5.1. Před vložením do reaktoru byl substrát, měděná fólie o tlouštce  $25 \,\mu m$ , nejprve očištěn pomocí isopropylalkoholu (IPA). Tento krok je nutný k prvotnímu očištění povrchu fólie od nečistot, které pocházejí z procesu výroby. Následně byla fólie vložena do reaktoru. V prvním kroku výroby grafenu byl rotační a turbomolekulární vývěvou vyčerpán vzduch na základní tlak  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa. Poté byl do reaktoru tokem 4 sccm vpuštěn vodík a škrticím ventilem nastaven tlak 10 Pa. V těchto podmínkách byla měděná fólie zahřáta na teplotu 1040 °C. Ohřev reaktoru byl zajištěn topným odporovým drátem, kterým při napětí 36 V procházel proud 28 A. Teplota byla měřena termočlánkem umístěným na vnější straně reaktoru. Tímto způsobem byla měděná fólie žíhána po dobu 75 minut. Při tomto procesu dochází k zarovnání povrchu fólie a odstraňování zbytkových nečistot, které by mohly negativně ovlivnit růst grafenu. V druhém kroku výroby grafenu byl do reaktoru k vodíku připuštěn i metan tokem 10 sccm. Tlak v reaktoru byl nastaven na hodnotu 100 Pa. V této části výroby dochází na povrchu měděné fólie, která slouží jako katalyzátor chemické reakce, k rozkladu metanu. Uhlíkové atomy poté vytvářejí grafenovou vrstvu. Posledním krokem výroby grafenu bylo vypnutí ohřevu reaktoru a pomalé ochlazení vzorku na pokojovou teplotu.

V průběhu růstu grafenu dochází k tvorbě grafenových vrstev z obou stran měděné fólie. Z tohoto důvodu byl grafen z jedné strany odstraněn kyslíkovou plasmou. Na druhé straně fólie byla rotačním nanášením vytvořena podpůrná vrstva polymethylmethakrylátu (PMMA) o tlouštce 0,9  $\mu$ m. Výsledkem byla měděná fólie o rozměrech přibližně 3 × 6 cm s narostlým grafenem a vrstvou PMMA na jedné straně.

### 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 5.1: Vysokoteplotní reaktor určený pro růst ultratenkých grafenových vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně.

## 5.2. Přenos grafenu

Přenos grafenu byl proveden dvěma způsoby, jednalo se o chemické leptáním a elektrolytickou delaminací. Grafen získán těmito metodami byl následně přenesen na Si substráty s vrstvou SiO<sub>2</sub> o tlouštce 285 nm, ze kterých byly vytvořeny polem řízené tranzistory.

## 5.2.1. Chemické leptání

Metoda chemického leptání je založena na postupném odleptání Cu substrátu pomocí rozpouštědla mědi. Při tomto experimentu byl použit jednomolární roztok dusičnanu železitého (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O). Vrstva PMMA/Grafen/Cu o rozměrech přibližně 3 × 3 mm byla položena na hladinu tohoto leptadla tak, jak je zobrazeno na obrázku 5.2a. Přibližně po 60 minutách byla měď viditelně odleptána. Výsledek chemického leptání je ukázán na obrázku 5.2b. Po kompletním odleptání mědi na hladině zůstala pouze vrstva PMMA s grafenem.



Obrázek 5.2: a) Měděná fólie s vrstvou grafenu a PMMA na hladině vodného roztoku  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . b) Zcela odleptaná měděná fólie. Na hladině zůstává pouze vrstva grafenu s PMMA, která je označena šipkou.

Plovoucí grafen s vrstvou PMMA byl přenesen z hladiny roztoku dusičnanu železitého, za použití křemíkového waferu a plastové pinzety, na hladinu destilované vody. Takto byl grafen částečně zbaven zbytkových nečistot leptadla a nečistot pocházejících z měděného substrátu. Přenesení bylo pro minimalizování možné přítomnosti nechtěných nečistot třikrát zopakováno. Následně byla vrstva PMMA/grafen přenesena na křemíkový substrát s vrstvou oxidu křemičitého o tloušťce 285 nm a předem připravenými zlatými elektrodami. Grafenová vrstva byla umístěna tak, aby překrývala všechny zlaté kontakty, ale nepřesahovala přes hrany tohoto vzorku tak, jak je ukázáno na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3: Křemíkové substráty s vrstvou  $SiO_2$  o tlouštce 285 nm a předem připravenými zlatými elektrodami, na které byly naneseny vrstvy PMMA/grafen.

### 5.2.2. Elektrolytická delaminace

Přenos grafenu elektrolytickou delaminací byl proveden za použití vodného roztoku hydroxidu sodného (NaOH). Tento roztok byl připraven přidáním 4 g granulovaného NaOH do 100 ml destilované vody. Vznikl tak jednomolární roztok NaOH. Roztok byl řádně promíchán až do úplného rozpuštění všech granulí NaOH.

Měděná fólie s grafenem a PMMA vrstvou byla nastříhána na proužky o rozměrech  $3 \times 30 \,\mathrm{mm}$ . Do fólie byly udělány jemné zářezy pomocí skalpelu, jak je zobrazeno na obrázku 5.4a. Tyto zářezy slouží k tomu, aby po elektrolytické delaminaci došlo k rozdělení odloupnuté se vrstvy PMMA/grafen na menší čtverce, které je možné snadněji aplikovat při výrobě grafenových polem řízených tranzistorů. V opačném případě dochází k separaci velkých ploch, které jsou navíc přichyceny v místě upevnění měděného proužku k elektrodě.

Proužek měděné fólie s grafenem, vrstvou PMMA a zářezy byl do elektrolytického článku zapojen jako záporná elektroda, tedy jako katoda. Jako anoda byla použita čistá měděná fólie. Na obrázku 5.4b je ukázáno zapojení těchto elektrod ve vodném roztoku NaOH.

#### 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Během experimentu bylo na napěťovém zdroji nastaveno napětí 3V, přičemž roztokem procházel proud 0,2 A. Při průchodu stejnosměrného proudu probíhala v roztoku elektrolýza vody dle rovnic

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-,$$
 (5.1)

$$4OH^- \to O_2 + 2H_2O + 2e^-,$$
 (5.2)

$$4e^{-} + 4H_2O \rightarrow 2OH^{-} + 4H_2.$$
 (5.3)

Hydroxid sodný se v roztoku vody rozpadne na kationt Na<sup>+</sup> a aniont OH<sup>-</sup> dle rovnice označené (5.1). Děj probíhající na kladné elektrodě je označen rovnicí (5.2). Záporné nabité ionty OH<sup>-</sup> na kladné elektrodě odevzdají náboj, při tomto ději vzniká voda a kyslík. Reakce probíhající na záporné katodě je označen rovnicí (5.3). Náboj zde interaguje s vodou, vznikají hydroxidové anionty OH<sup>-</sup> a vodík. Právě vznikající vodík hraje při elektrolytické delaminaci důležitou roli.

Vodík tedy vzniká na okrajích rozhraní měděné fólie a vrstvy grafenu, a tím dochází k delaminaci vrstvy PMMA/grafen při elektrolytickém rozkladu vody. Po krátké době, řádově desítky sekund, vyplave grafen s vrstvou PMMA na hladinu. Vizuální průběh elektrolýzy a elektrolytické delaminace je ukázán na obrázku 5.5.

Získané vzorky vrstvy grafenu s PMMA, plovoucí na hladině roztoku NaOH, byly následně přeneseny na požadovaný substrát  $Si/SiO_2$  s předem připravenými zlatými elektrodami podobným způsoben, který byl popsán v kapitole 5.2.1 při chemickém leptání. Důvodem byl opět požadavek na minimalizování množství nečistot z elektrolytu ve vyráběných grafenových polem řízených tranzistorech.



Obrázek 5.4: a) Proužek měděné fólie s grafenem a vrstvou PMMA, ve kterém je několik jemných zářezů sloužících ke snadnému oddělení jednotlivých čtverců grafenu s PMMA během elektrolytické delaminace. b) Zapojení elektrolytického článku. Měděné fólie jsou uchyceny v držácích. Měděné elektroda s vrstvou grafenu a PMMA je připojena k zápornému pólu zdroje napětí. Polarita elektrod je v obrázku vyznačena znaménky.

## 5.3. Měření elektrické pohyblivosti

Pro odstranění vrstvy PMMA byl vzorek vložen po dobu 60 minut do acetonu. Následně byl vzorek opláchnut isopropylalkoholem a vysušen v toku dusíku. Důvod použití isopropylalkoholu po vytažení vzorku z acetonu je ten, že se aceton rychle odpařuje, a tím může zanechávat zbytkové nečistoty na povrchu grafenu.

V této fázi je již grafen na křemíkovém substrátu s vrstvou  $SiO_2$  a zlatými elektrodami těžko pozorovatelný pouhým okem. V tomto experimentu byla uplatněna optická



Obrázek 5.5: Průběh elektrolytické delaminace. a) Začátek uvolňování vodíku. Bubliny je možné pozorovat nejen na okrajích, ale i v řezech ve vrstvě grafen/PMMA. b) Vývoj vodíku v pokročilejším stádiu elektrolýzy. Zde je možné pozorovat větší bubliny vodíku, a na některých místech také již delaminované vrstvy grafenu s PMMA. c) Kompletně delaminovaná vrstva grafenu/PMMA. Na hladině plavou vzorky připravené pro následný přenos, které jsou zvýrazněny červenou šipkou.

mikroskopie. Ideální jednoatomárně tenká vrstva grafenu se vyznačuje vysokou propustností světla (97,4% pro zelené světlo a 97,7% pro červené světlo) a pro lidské oko je tedy průhledná. Při zvolené tlouštce vrstvy SiO<sub>2</sub> však dochází k interferenci světla a i malé změny v propustnosti materiálu mají velký vliv na výsledný pozorovaný kontrast. Během optické kontroly byl na každém vzorku vybrán vždy jeden nejkvalitnější kontakt grafenové vrstvy, který byl později použit pro měření pohyblivosti nosičů náboje. Na obrázku 5.6 jsou ukázány snímky zlatých elektrod na povrchu substrátu Si/SiO<sub>2</sub>, na který byla umístěna vrstva grafenu. Kontakt vhodný pro měření je zobrazen na obrázku 5.6a. V případě kontaktu na obrázku 5.6b došlo během přenosu k potrhání grafenové vrstvy. V rámci této bakalářské práce bylo provedeno několik různých způsobů přenosu za účelem snížení počtu makroskopických defektů v grafenové vrstvě. Není však možné jednoznačně určit zdroj této degradace. Příčina potrhání tak není v současné době známa a bude muset být v budoucnu studována. Přenos grafenových vrstev bez potrhání se v současné době daří přibližně v polovině případů.



Obrázek 5.6: Porovnání kontaktů grafenu. a) Dobrý kontakt tvořený souvislou grafenovou vrstvou, která zcela překrývá zlaté elektrody. b) Nevhodný kontakt. Grafen je viditelně potrhaný a zlaté elektrody nejsou kompletně překryty. Snímky pořízeny na optickém mikroskopu.

Grafen na křemíkovém substrátu s vrstvou oxidu křemičitého a zlatými elektrodami byl přilepen pomocí kaptonové pásky na tzv. expander, který je i s křemíkovými substráty ukázán na obrázku 5.7a. Expander je nástavec složený z keramické destičky, deseti konektorů a odporového obvodu. Expander usnadňuje zapojení grafenu do obvodů a následné měření dat. Odporová destička, která se nachází pod vzorkem, umožňuje vzorek zahřát. Při tomto měření však nebyla využita. Po nalepení grafenu s křemíkovým substrátem byly pomocí stříbrné vodivé pasty s označením SCP03B nakontaktovány ty části grafenové



Obrázek 5.7: a) Fotografie expanderu s přilepeným polem řízeným tranzistorem. Žlutá fólie je nevodivá kaptonová páska, která slouží jako upevnění vzorku na expanderu a jako podložka pro vytvoření vodivých cest ke zlatým elektrodám vzorku. b) Schéma zapojení grafenového tranzistoru pro měření odporu grafenu, který je značen jako  $R_G$ . V obvodu je také rezistor s odporem  $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$ . c) Schématické znázornění zapojení pro měření hradlového napětí grafenového tranzistoru  $V_G$ , v obvodu je opět zapojen rezistor s odporem  $R_2$ .

vrstvy, které při optické kontrole měly nejlepší překrytí zlatých elektrod. Na elektrodách, které byly nakontaktovány, byl podle schématu zobrazeném na obrázku 5.7b měřen odpor grafenu  $R_G$ . Na straně vzorku byl dále nakontaktován křemíkový substrát. Tak byl ze vzorku vytvořen grafenový polem řízený tranzistor. Tímto kontaktem je měřeno hradlové napětí tranzistoru  $V_G$  v zapojení, které je schématicky ukázáno na obrázku 5.7c.

Jako zdroj napětí pro měření odporu grafenu byl použit Lock-in zesilovač SR830. Tento zdroj byl podle obrázku 5.7b připojen k rezistoru s velikostí odporu  $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$  a dále ke grafenovému vzorku s odporem  $R_G$ . Obvodem tedy při připojení střídavého napětí V o frekvenci f prochází střídavý proud  $I_1$ , jehož velikost je z Ohmova zákona rovna

$$I_1 = \frac{V_Z}{R + R_G}.\tag{5.4}$$

Vzhledem k tomu, že je  $R_1 \gg R_G$ , je možné odpor grafenu při výpočtu velikosti proudu  $I_1$  procházejícího obvodem zanedbat. Při obvyklé hodnotě napětí zdroje V = 1 V tak grafenem prochází proud  $I_1 = V/R_1 = 100$  nA. V obvodu byla dále měřena závislost napětí  $V_M$ , ze kterého lze určit odpor grafenové vrstvy  $R_G$  jako

$$R_G = \frac{V_M}{I_1}.\tag{5.5}$$

Z naměřené hodnoty odporu grafenové vrstvy je pro výpočet pohyblivosti nosičů náboje nutné ještě vypočítat hodnotu měrného odporu  $\rho_{xx}$  definovaného rovnicí (4.4), ve které vystupují geometrické parametry měřené struktury. Při kompletním překrytí elektrod použitých při tomto experimentu grafenovou vrstvou je možné hodnotu měrného odporu určit jako  $\rho_{xx} = 4 \cdot R_G$ .

Hradlové napětí  $V_G$  bylo ke křemíkovému substrátu přikládáno za použití proudového zdroje připojeného k rezistoru o velikosti odporu  $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$ . Pro nastavení hradlového napětí o velikosti například 1 V byl nastaven proud na zdroji o hodnotě  $I_2 = 1 \mu \text{A}$ . Napětí na rezistoru  $V_G = R_2 I_2 = 1 \text{ V}$  bylo přiloženo ke kontaktu vedoucímu na křemíkový substrát.

Hodnota, která byla měřena, byla změna odporu grafenu  $R_G$  v závislosti na přiloženém hradlovém napětí  $V_G$ . Velikost přiloženého napětí byla nejprve v intervalu  $\langle -10; +10 \rangle$  V s krokem 1 V a postupně byla zvyšována tak, aby přiložením příliš velkého hradlového napětí nedošlo k proražení dielektrika tranzistoru – SiO<sub>2</sub>. Maximální hodnoty hradlového napětí byly –100 a +100 V, obvykle však měření probíhalo na nižších hodnotách. Měřený odpor grafenu se pohyboval řádově ve stovkách ohmů. Proces měření byl zautomatizován pomocí počítače a programového rozhraní Labview. V programu byl nastaven interval změn hradlového napětí a časový interval mezi jednotlivými body měřením, který byl vždy 0,75 s.

Naměřené hradlové napětí bylo dle rovnic (4.1) a (4.2) přepočteno na koncentraci nosičů náboje *n*. Odpor grafenu, respektive jeho měrný odpor, byl dle rovnice  $\sigma = 1/\rho$ přepočten na měrnou vodivost  $\sigma$ . Závislost měrné vodivosti na koncentraci nosičů náboje, tedy i na hradlovém napětí, by podle Drudeho modelu popsaného rovnicí

$$\sigma(n) = n e \mu, \tag{5.6}$$

měly být lineární. Směrnice této závislosti poté udává hodnotu pohyblivosti nosičů náboje. Na obrázku 5.8 je pro ilustraci ukázána závislost měrného odporu  $\rho_{xx}$  na hradlovém napětí  $V_G$  grafenového vzorku G6, která byla v následující kapitole 5.4 použita pro výpočet pohyblivosti nosičů náboje. Maximální hodnota měrného odporu, na hodnotě hradlového napětí  $V_G = 45 \text{ V}$ , značí Diracův bod, tedy stav, ve kterém se v grafenové vrstvě nachází minimální počet nosičů náboje. Při nižších hodnotách hradlového napětí jsou majoritními nosiči náboje díry, při vyšších elektrony. Následně byly hodnoty měřeného odporu přepočteny na měrnou vodivost  $\sigma$  a hradlové napětí podle rovnice (4.2) na koncentraci nosičů náboje n. Tato závislost je ukázána na obrázku 5.9. Je zřejmé, že lineární vývoj této závislosti platí pouze v určitém rozsahu koncentrací nosičů náboje, v okolí Diracova bodu, které jsou v grafu označeny modrými body. Při vyšší děrové koncentraci přechází závislost v nelineární, což může být způsobeno rozptylem na nečistotách nebo nabitých defektech v grafenové vrstvě. Výpočet pohyblivosti nosičů náboje v následují kapitole tak byl proveden vždy pro takové koncentrace, ve kterých byla závislost měrné vodivosti na koncentraci nosičů náboje lineární. Proložení bodů přímkou bylo provedeno metodou nejmenších čtverců.

### 5.4. Výsledky

Pro měření byly připraveny tři fólie s grafenem narostlým metodou CVD a různou tloušťkou naneseného PMMA. Experiment a měření byly provedeno na vzorcích ze dvou sérií.

První vzorky pocházely ze stejného měděného substrátu, který byl ale rozdělen na dva díly a na každý byla nanesena jiná tloušťka PMMA. Série těchto vzorků sloužila k optimalizaci metody elektrolytické delaminace, měření pohyblivosti nosičů náboje a určení optimální tloušťky nanášené vrstvy PMMA. Všechny tyto vzorky byly přeneseny metodou elektrolytické delaminace (ELD). Celkem bylo na křemíkový substrát s vrstvou SiO<sub>2</sub> úspěšně přeneseno 20 vzorků vrstvy PMMA/grafen. Z této série vzorků bylo vyrobeno 15 GFET. Měření pohyblivosti nosičů náboje úspěšně proběhlo na 6 z nich. Na několika vzorcích došlo k proražení dielektrické vrstvy SiO<sub>2</sub>. Výsledky pohyblivosti nosičů náboje měřených na funkčních vzorcích jsou shrnuty v tabulce 5.1.

Z výsledků měření na této sérii vzorků je zřejmé, že výsledná pohyblivost nosičů náboje GFET je také ovlivněna tlouštkou aplikovaného PMMA. Měření Zk1 až Zk4 byla prove-

### 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 5.8: Naměřené hodnoty měrného odporu grafenového polem řízeného tranzistoru  $\rho_{xx}$  v závislosti na hradlovém napětí V<sub>G</sub>. Maximální hodnota odporu značí Diracův bod. Jeho posun do kladných hodnot hradlového napětí odpovídá p-dopovanému grafenu.



Obrázek 5.9: Měrná vodivost grafenového polem Řízeného tranzistoru v závislosti na koncentraci nosičů náboje. Hodnoty byly vypočteny z dat zobrazených na obrázku 5.8. Interval hodnot, které byly použity k proložení lineární závislostí a následnému výpočtu pohyblivosti nosičů náboje, jsou označeny modrou barvou.

Měření	$\mu  [\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}]$
Zk1	12
Zk2	71
Zk3	74
Zk4	77
Zk5	253
Zk6	423

Tabulka 5.1: Shrnutí měření pohyblivosti nosičů náboje  $\mu$  z první zkušební série vzorků. Všechny vzorky pro toto měření byly přeneseny metodou ELD.

dena na grafenu přeneseném pomocí tenčí vrstvy PMMA o tloušťce 0,9  $\mu$ m. Na vzorcích použitých při měření Zk5 a Zk6 byla použita vrstva PMMA o tloušťce 1,5  $\mu$ m. Protože vzorky s tlustší vrstvou PMMA vykazovaly vyšší kvalitu, byla na měděnou fólii určenou pro druhé měření nanášena právě tato vrstva PMMA.

V následných experimentech byla metodou CVD vyrobena nová grafenová vrstva, na které byla rotačním nanášením vytvořena vrstva PMMA o tloušťce  $1,5 \,\mu\text{m}$ . Pro měření bylo přeneseno 5 vzorků metodou CHL a 5 vzorků ELD. Měření úspěšně proběhlo na dvou vzorcích přenesených metodou CHL a dvou vzorcích ELD. Výsledky pohyblivosti nosičů náboje na těchto vzorcích jsou shrnuty v tabulce 5.2.

Tabulka 5.2: Pohyblivosti nosičů náboje  $\mu$  pro grafenovou vrstvu, na které byla vrstva PMMA o tlouštce 1,5  $\mu$ m. Vzorky byly přeneseny metodou chemického leptání (CHL) nebo elektrolytickou delaminací (ELD).

č. měření	Met. přenosu	$\mu  [\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}]$
G1	CHL	309
G2	$\operatorname{CHL}$	467
G3	ELD	1640
G4	ELD	1749

Z naměřených hodnot pohyblivostí nosičů náboje je zřejmý rozdíl v metodě použité k přenosu grafenové vrstvy. Vzorky G3 a G4 přenesené ELD měly přibližně čtyřikrát vyšší pohyblivost nosičů náboje než ji měly vzorky G1 a G2 přenesené CHL. Pro přenos grafenových vrstev vyrobených metodou CVD je tedy vhodnější použít metodu elektrolytické delaminace.

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 6. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem různých metod přenosu grafenových vrstev na jejich výslednou kvalitu, která byla charakterizována pohyblivostí nosičů náboje. Tato charakteristika byla měřena v uspořádání polem řízených tranzistorů.

Teoretická část této práce je nejprve věnována uhlíku, jeho formám a grafenu, pro který jsou uvedeny jeho elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti. Následuje kapitola popisující ostatní 2D materiály, mezi které patří například nitrid boritý, silicen nebo kaolinit. Na konci kapitoly o nízkodimenzionálních materiálech jsou shrnuty dříve zmíněné poznatky, a je také nastíněno možné použití těchto struktur. Další část se věnuje výrobě grafenu. První zmíněnou metodou je mechanická exfoliace. Následuje metoda chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD), u které je podrobně popsán její princip. Poslední metodou je termální dekompozice karbidu křemíku. V této části je shrnut princip této metody a její potenciál pro získání grafenu na komerčních substrátech. U metod jsou uvedeny parametry, které ovlivňují kvalitu vyrobeného grafenu. Kapitola je zakončena zhodnocením metod, jejich vzájemným porovnáním a nastíněním problému s použitím kovových substrátů při metodě CVD, které vedou k nutnosti přenosu grafenových vrstev. Právě na přenos grafenu metodou Chemického Leptání (CHL) a metodou Elektrolytické Delaminace (ELD) je zaměřena třetí kapitola. Poslední kapitolou teoretické část je analýza kvality grafenu a měření pohyblivosti nosičů náboje na grafenových polem řízených tranzistorech (Graphene Field-Effect Transistor – GFET).

Pátou kapitolou této bakalářské práce je experimentální část, ve které je uveden postup experimentu a výsledky měření. Grafen, se kterým se v průběhu této části pracovalo, byl vyroben pomocí metody CVD ve vysokoteplotním reaktoru na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Získaná fólie s vrstvou grafenu byla rozdělena na dvě části, na které byla nanesena vrstva polymethylmetakrylátu (PMMA) o tloušťce  $0.9 \,\mu\text{m}$  a  $1.5 \,\mu\text{m}$ . Tyto části měly sloužit k optimalizaci metod, měření a určení vhodné tloušťky PMMA.

Z těchto částí měděné fólie bylo metodou ELD přeneseno celkem 20 vzorků, ze kterých bylo vyrobeno celkem 15 GFET. Úspěšně proběhlo šest měření pohyblivosti nosičů náboje, jejichž výsledky jsou shrnuty v tabulce 5.1. Pro vzorky s tenčí vrstvou PMMA se pohyblivost nosičů náboje pohybovala v rozmezí 10 až  $80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Pro vzorky s tlustší vrstvou byla tato hodnota přibližně  $\mu = 250$  a  $420 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Protože vzorky s tlustší vrstvou PMMA, vykazovaly lepší hodnoty pohyblivosti, byl připraven nový měděný substrát s vrstvou grafenu a vrstvou PMMA o tloušťce 1,5  $\mu$ m.

Z druhé fólie bylo přeneseno celkem 10 vzorků, pět metodou CHL a pět metodou ELD. Ze všech přenesených vzorků byly vytvořeny GFET a úspěšně byly provedeny čtyři měření, které jsou uvedeny v tabulce 5.2. Ve výsledcích je jasný rozdíl v hodnotě pohyblivosti nosičů náboje. Vzorky přenesené metodou ELD mají pohyblivost přibližně čtyřikrát vyšší než vzorky přenesené metodou CHL. Nejvyšší pohyblivost nosičů náboje  $\mu = 1749 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ byla naměřena na vzorku G4, který byl přenesen metodou ELD. Z naměřených hodnot je možné usoudit, že přenos grafenových vrstev metodou elektrolytické delaminace je vhodnější než přenos chemickým leptáním.

### 6. ZÁVĚR

## Literatura

- 1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004) (cit. na s. 1).
- Tiwari, A. & Syva, M. Advanced 2D Materials (John Wiley & Sons, 2016) (cit. na s. 1).
- 3. Gupta, A., Sakthivel, T. & Seal, S. Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science* **73**, 44–126 (2015) (cit. na s. 1, 6, 9).
- Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters* 8, 902–907 (2008) (cit. na s. 4).
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. & Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials* 22, 3906–3924 (2010) (cit. na s. 4).
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008) (cit. na s. 4).
- Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. Nature Materials 6, 183 (2007) (cit. na s. 4).
- Song, W. L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Meziani, M. J., Farr, A. J. & Sun, Y.-P. Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance. *Angewandte Chemie International Edition* 51, 6498–6501 (2012) (cit. na s. 6).
- 9. Bhimanapati, G. R. *et al.* Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* **9**, 11509–11539 (2015) (cit. na s. 6).
- 10. Francesca, I., John, B. & Chennupati, J. 2D Materials (Elsevier, 2016) (cit. na s. 6).
- Lukowski, M. A., Daniel, A. S., English, C. R., Meng, F., Forticaux, A., Hamers, R. J. & Jin, S. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS<sub>2</sub> nanosheets. Energy & Environmental Science 7, 2608–2613 (2014) (cit. na s. 6).
- 12. Andriotis, A. N. & Menon, M. Tunable magnetic properties of transition metal doped MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B* **90**, 125304 (2014) (cit. na s. 6).
- He, J., Hummer, K. & Franchini, C. Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B* 89, 075409 (2014) (cit. na s. 6).
- 14. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010) (cit. na s. 6).

- Canadell, E., LeBeuze, A., El Khalifa, M. A., Chevrel, R. & Whangbo, M. H. Origin of metal clustering in transition-metal chalcogenide layers MX<sub>2</sub> (M=Nb, Ta, Mo, Re; X=S, Se). JACS 111, 3778–3782 (1989) (cit. na s. 6).
- Lopez, O. S., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A. & Kis, A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology* 8, 497 (2013) (cit. na s. 6).
- 17. Li, H. *et al.* Fabrication of single-and multilayer MoS<sub>2</sub> film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small* 8, 63–67 (2012) (cit. na s. 7).
- Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. Synergetic effect of MoS<sub>2</sub> and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *JACS* 134, 6575–6578 (2012) (cit. na s. 7).
- Jäger-Waldau, A., Lux-Steiner, M. C. & Bucher, E. MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> thin films for photovoltaics in Solid State Phenomena **37** (1994), 479–484 (cit. na s. 7).
- 20. Takeda, K. & Shiraishi, K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B* **50**, 14916 (1994) (cit. na s. 7).
- 21. Yamada, S. & Fujiki, H. Experimental evidence for nanostructural tube formation of silicon atoms. *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, L837 (2006) (cit. na s. 7).
- Kara, A., Enriquez, H., Seitsonen, A. P., Voon, L. C., Vizzini, S., Aufray, B. & Oughaddou, H. A review on silicene-new candidate for electronics. *Surface Science Reports* 67, 1–18 (2012) (cit. na s. 7).
- Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A. & Le Lay, G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics* 16, 095002 (2014) (cit. na s. 7).
- 24. Guisinger, N., Kiraly, B., Zhang, Z., Mannix, A., Hersam, M. C. & Yakobson, B. I. Borophene synthesis on Au(111) in APS Meeting Abstracts (2017) (cit. na s. 7, 9).
- 25. Zhu, F. F. *et al.* Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature Materials* **14**, 1020 (2015) (cit. na s. 7, 9).
- Gupta, V. & Miller, J. D. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 344, 362–371 (2010) (cit. na s. 8).
- Walther, A., Bjurhager, I., Malho, J. M., Pere, J., Ruokolainen, J., Berglund, L. A. & Ikkala, O. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways. *Nano Letters* 10, 2742–2748 (2010) (cit. na s. 8).
- 28. Yin, H. *et al.* Preparation and properties of poly (2,3-dimethylaniline)/organickaolinite nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Composites Science and Technology* **94**, 139–146 (2014) (cit. na s. 8).
- Turhan, Y., Dogan, M. & Alkan, M. Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 1503–1513 (2010) (cit. na s. 8).
- Duran, N. G., Karakışla, M., Aksu, L. & Saçak, M. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties. *Materials Chemistry and Physics* 118, 93–98 (2009) (cit. na s. 8).

- Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K. & Kuroda, K. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27, 2028–2035 (2011) (cit. na s. 8).
- 32. Dedzo, G. K., Letaief, S. & Detellier, C. Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 20593–20601 (2012) (cit. na s. 8).
- Jaromír, S., Ivo, S., Dalibor, M., Tereza, H., Mirko, V. & Pavel, K. Surovinové zdroje České republiky: nerostné suroviny (Česká geologická služba, 2017) (cit. na s. 8).
- 34. Osada, M. & Sasaki, T. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics. Journal of Materials Chemistry 19, 2503–2511 (2009) (cit. na s. 9).
- Ma, R. & Sasaki, T. Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites. *Advanced Materials* 22, 5082–5104 (2010) (cit. na s. 9).
- Sasaki, T., Nakano, S., Yamauchi, S. & Watanabe, M. Fabrication of titanium dioxide thin flakes and their porous aggregate. *Chemistry of Materials* 9, 602–608 (1997) (cit. na s. 9).
- 37. Iida, M., Sasaki, T. & Watanabe, M. Titanium dioxide hollow microspheres with an extremely thin shell. *Chemistry of Materials* **10**, 3780–3782 (1998) (cit. na s. 9).
- Osada, M. & Sasaki, T. Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. *Advanced Materials* 24, 210–228 (2012) (cit. na s. 9).
- Ida, S., Ogata, C., Unal, U., Izawa, K., Inoue, T., Altuntasoglu, O. & Matsumoto, Y. Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. JACS **129**, 8956–8957 (2007) (cit. na s. 9).
- Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R. T. & Ciraci, S. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B* 80, 155453 (2009) (cit. na s. 9).
- Ahmed, R., Hashemifar, J. S. & Akbarzadeh, H. First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides. *Physica B: Condensed Matter* 403, 1876–1881 (2008) (cit. na s. 9).
- 42. Pan, L., Liu, H. J., Wen, Y. W., Tan, X. J., Lv, H. Y., Shi, J. & Tang, X. F. Firstprinciples study of monolayer and bilayer honeycomb structures of group-IV elements and their binary compounds. *Physics Letters A* **375**, 614–619 (2011) (cit. na s. 9).
- Qteish, A., Al-Sharif, A. I., Fuchs, M., Scheffler, M., Boeck, S. & Neugebauer, J. Exact-exchange calculations of the electronic structure of AlN, GaN and InN. Computer physics communications 169, 28–31 (2005) (cit. na s. 9).
- 44. Lü, T. Y., Liao, X. X., Wang, H. Q. & Zheng, J. C. Tuning the indirect-direct band gap transition of SiC, GeC and SnC monolayer in a graphene-like honeycomb structure by strain engineering: a quasiparticle GW study. *Journal of Materials Chemistry* 22, 10062–10068 (2012) (cit. na s. 10).
- Tong, C. J., Zhang, H., Zhang, Y. N., Liu, H. & Liu, L. M. New manifold twodimensional single-layer structures of zinc-blende compounds. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 17971–17978 (2014) (cit. na s. 10).

- 46. Daintith, J. et al. Oxford dictionary of scientists 586 (Oxford University Press, 1999) (cit. na s. 11).
- Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review* 71, 622 (1947) (cit. na s. 11).
- Ruess, G. & Vogt, F. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 78, 222–242 (1948) (cit. na s. 11).
- Zhang, Y. I., Zhang, L. & Zhou, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research* 46, 2329–2339 (2013) (cit. na s. 12).
- 50. Sutter, P. W., Flege, J. I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* **7**, 406 (2008) (cit. na s. 12).
- 51. Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C. & Michely, T. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters* 8, 565–570 (2008) (cit. na s. 12).
- 52. Sutter, P., Sadowski, J. T. & Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B* 80, 245411 (2009) (cit. na s. 12).
- Kwon, S. Y. *et al.* Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Letters* 9, 3985–3990 (2009) (cit. na s. 12).
- 54. Miniussi, E. *et al.* Thermal stability of corrugated epitaxial graphene grown on Re(0001). *Physical Review Letters* **106**, 216101 (2011) (cit. na s. 12).
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P. & Pei, S. S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters* 93, 113103 (2008) (cit. na s. 12).
- 56. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010) (cit. na s. 12).
- 57. Li, X., Cai, W., Colombo, L. & Ruoff, R. S. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Letters* **9**, 4268–4272 (2009) (cit. na s. 13).
- 58. Zhao, L. *et al.* Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. **151**, 509–513 (2011) (cit. na s. **13**).
- Wang, H., Wang, G., Bao, P., Yang, S., Zhu, W., Xie, X. & Zhang, W. J. Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation. *JACS* 134, 3627–3630 (2012) (cit. na s. 13).
- Zhang, Y., Zhang, L., Kim, P., Ge, M., Li, Z. & Zhou, C. Vapor trapping growth of single-crystalline graphene flowers: synthesis, morphology, and electronic properties. *Nano Letters* 12, 2810–2816 (2012) (cit. na s. 13).
- Wang, M. et al. A Platform for large-lcale graphene electronics-CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride. Advanced Materials 25, 2746-2752 (2013) (cit. na s. 13).
- Badami, D. V. X-ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide. Carbon 3, 53–57 (1965) (cit. na s. 13).
- 63. Hass, J. *et al.* Highly ordered graphene for two dimensional electronics. *Applied Physics Letters* **89**, 143106 (2006) (cit. na s. 13).

- Yazdi, G. R., Vasiliauskas, R., Iakimov, T., Zakharov, A., Syväjärvi, M. & Yakimova, R. Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and a comparison with other SiC polytypes. *Carbon* 57, 477–484 (2013) (cit. na s. 14).
- 65. Ouerghi, A. *et al.* Large-area and high-quality epitaxial graphene on off-axis SiC wafers. *Acs Nano* **6**, 6075–6082 (2012) (cit. na s. 14).
- Lee, S. et al. Laser-synthesized epitaxial graphene. ACS Nano 4, 7524–7530 (2010) (cit. na s. 14).
- 67. Gupta, B., Notarianni, M., Mishra, N., Shafiei, M., Iacopi, F. & Motta, N. Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si(111) as a function of annealing temperature in UHV. *Carbon* 68, 563–572 (2014) (cit. na s. 14).
- Gupta, B., Placidi, E., Hogan, C., Mishra, N., Iacopi, F. & Motta, N. The transition from 3C SiC(111) to graphene captured by ultra high vacuum scanning tunneling microscopy. *Carbon* **91**, 378–385 (2015) (cit. na s. 14).
- Mishra, N., Hold, L., Iacopi, A., Gupta, B., Motta, N. & Iacopi, F. Controlling the surface roughness of epitaxial SiC on silicon. *Journal of Applied Physics* 115, 203501 (2014) (cit. na s. 14).

### LITERATURA

## Seznam použitých zkratek a symbolů

CVD	Chemical	Vapor	Deposition,	Chemická	depozice z	plynné	fáze
-----	----------	-------	-------------	----------	------------	--------	------

- OACC Ordered Amorphous Carbon Clusters, Uspořádané amorfní uhlíkové klastry
- TMD Transition Metal Dichalcogenides, Dichalkogenidy přechodných kovů
- PMMA Polymethylmetakrylát
- GFET Graphene Field-Effect Transistor, Grafenové polem řízeného tranzistor
- IPA Isopropylalkohol
- ELD Elektrolytická delaminace
- CHL Chemické leptání