

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

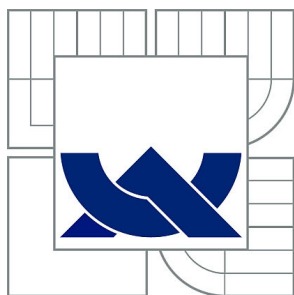
PŘÍPRAVA 2D HETEROSTRUKTUR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

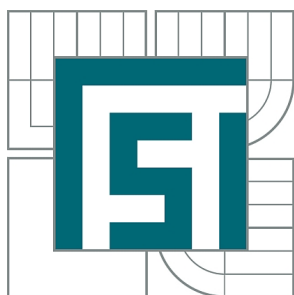
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DALIBOR ŘEDINA

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA 2D HETEROSTRUKTUR

PREPARATION OF 2D HETEROSTRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DALIBOR ŘEDINA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠ, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Dalibor Ředina

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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 heterostruktur

v anglickém jazyce:

Preparation of 2D heterostructures

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zvládnutí přenosu grafenu o rozměrech několika mikrometrů a jeho umístění na konkrétní místo je proces potřebný pro přípravu 2D heterostruktur. Cílem bakalářské práce bude na základě dostupné literatury najít vhodnou metodu přenosu, vyzkoušet ji a optimalizovat pro praktické využití na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedení rešerše, nalezení nejvhodnější metody pro přenos.
2. Experimentální provedení přenosu a jeho optimalizace.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o přípravě 2D heterostruktur na ÚFI VUT v Brně. V první pasáži se nachází teoretická část práce, která se zabývá vlastnostmi grafénu, sulfidu molybdeničitého a obecně 2D heterostruktur. Pro komplexní přehled o grafénu je uvedeno pár informací o uhlíku, jeho vlastnostech a alotropních modifikacích. V další části práce je provedena rešerše metod pro výrobu heterostruktur a výběr teoreticky nejlepší metody. Experimentální část práce se pak zabývá optimalizací této metody. Jednotlivé kroky metody jsou různými způsoby vylepšovány, pro co možná nejlepší úspěšnost výroby heterostruktur. Výsledek samotného přenosu je uveden v práci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Grafén, sulfid molybdeničitý, 2D heterostrukтуры, van der Waalsovské heterostrukтуры, heterostrukтуры, uhlík, molybden, alotropie uhlíku, výroba grafénu, výroba sulfidu molybdeničitého, transport grafénu

ABSTRACT

This bachelor's thesis refers about preparation of 2D heterostructures here at the IPE, BUT. The first theoretical part deals with properties of graphene, molybdenum disulfide and 2D heterostructures in general. Comprehensive overview is provided by basic facts about properties and allotropic modifications of carbon. Next part of this thesis outlines methods used in the fabrication of heterostructures and highlights presumably the best one. Experimental part deals with optimization of this method. Successive steps of this method are improved by various adjustments in order to achieve the highest success rate in the fabrication of these heterostructures. Result of this approach is stated in this thesis.

KEYWORDS

Graphene, molybdenum disulfide, 2D heterostructures, van der Waals heterostructures, heterostructures, carbon, molybdenum, allotropic modification of carbon, fabrication of graphene, fabrication of molybdenum disulfide, transport of graphene

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Příprava 2D heterostruktur“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....
(podpis autora)

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Miroslavu Bartošovi Ph.D. za odborné vedení a pomoc při tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Procházkovi za mnohé rady při experimentálním řešení této práce. Můj dík patří také spolužačce Renátě Tomkové za přípravu sulfidu molybdeničitého vhodného pro výrobu 2D heterostruktur. Děkuji i své rodině bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout. Všem uvedeným stejně tak i těm, kteří se na této práci jakkoli podíleli, bych tímto rád poděkoval.

Dalibor Ředina

OBSAH

Úvod	1
1 Uhlík	3
1.1 Uhlík - chemický prvek	3
1.2 Vlastnosti uhlíku a alotropní formy	3
1.2.1 Grafit	3
1.2.2 Diamant	4
1.2.3 Fullereny	4
1.2.4 Uhlíkové nanotrubičky a cibule	5
2 Grafén a jeho vlastnosti	7
2.1 Co je to grafén	7
2.1.1 Význam sp^2 hybridizace u grafénu	7
2.2 Vlastnosti grafénu	9
2.2.1 Vlastnosti a pásová struktura grafénu	9
2.2.2 První 2D krystal	9
2.3 Výroba grafénu	10
2.3.1 Exfoliace grafénu	10
2.3.2 Metody růstu grafénu	11
2.4 Možnosti uplatnění grafénu	12
3 Sulfid molybdeničitý	15
3.1 Obecné vlastnosti MoS_2	15
3.2 Způsoby přípravy monovrstvy MoS_2	16
3.2.1 Elektrochemická exfoliace	16
3.2.2 Elektrochemická lithiace	16
3.3 Využití MoS_2	18
4 2D heterostrukтуры	19
4.1 Co je to 2D heterostruktura	19
4.2 Využití heterostruktur	20
4.3 Výroba heterostruktur	20
4.3.1 Bezvodná transportní metoda č.1	20
4.3.2 Vodná transportní metoda č.2	20
4.3.3 Metoda č.3	21
4.3.4 Metoda č.4	22
4.3.5 Metoda č.5	23
4.4 Výběr teoreticky nejlepší metody	23
5 Transport grafénu	25
5.1 Vytvoření dvouvrstvy	25
5.2 Exfoliace grafénu	25
5.3 Hledání grafénu	27
5.4 Leptání spodní vrstvy	28
5.5 Rybaření vrstvy PMMA	29
5.6 Mikroposuv a zaměření optickým mikroskopem	29

5.7 Samotný přenos	31
6 Závěr	33
Reference	35
Seznam symbolů, veličin a zkratk	41
Dodatky	45

ÚVOD

Heterostrukтуры, neboli kombinace dvou či více polovodičových materiálů s odlišným zakázaným pásem [1], byly poprvé zkoumány již v polovině 20. století. Jak je zmíněno v článku [2], nejdůležitější experimentální výsledky u heterostruktur přišly až koncem šedesátých let, kdy byly vytvořeny první ideální AlGaAs heterostrukтуры, heterostrukturní LED diody, solární články a GaAs lasery. Důležitá je zde především skutečnost, že heterostrukтуры poprvé v historii umožnili řídit typ a hladinu vodivosti v p-n přechodu, což byl samotný základ rozvoje polovodičové elektroniky. [2]

V současnosti jsou heterostrukтуры masivně využívány v každodenním životě. Můžeme je nalézt například u laserově založených telekomunikačních systémů, heterostrukturních bipolárních tranzistorů či tranzistorů s vysokou pohyblivostí elektronů (HEMT). [2] Téměř v každé domácnosti lze vidět použití heterostrukturních laserů u CD přehrávačů. Heterostrukturní solární články se dále používají i pro vesmírné aplikace. [2]

Dvourozměrné heterostrukтуры jsou pak speciální typ heterostruktur, jež jsou složeny z monovrstev dvourozměrných materiálů. Tyto heterostrukтуры poskytují nové, velmi slibné možnosti budoucího uplatnění. Díky eventuality různých kombinací 2D materiálů lze vlastnosti dané heterostrukтуры částečně ovlivnit - toto je však ještě ve fázi výzkumu mnoha vědeckých týmů po celém světě.

Tato bakalářská práce se zabývá nalezením co možná nejlepší metody pro výrobu 2D heterostruktur a následně její optimalizací. Jelikož byly pro vytvoření heterostrukтуры použity materiály grafén a sulfid molybdeničitý, jsou uvedeny v úvodních kapitolách jejich vlastnosti, výroba a možnosti využití. Pro úplnost je zde uvedena i kapitola uhlík, která je dle mého názoru důležitá pro komplexní přehled o grafénu. Následuje kapitola 2D heterostrukтуры, jež obecně pojednává o heterostrukturách, jak se připravují a co nového od nich lze očekávat. V této kapitole je také provedena rešerše metod pro tvorbu 2D heterostruktur a výběr teoreticky nejlepší metody. Další kapitola nazvaná Transport grafénu zahrnuje podrobný popis vybrané metody, její jednotlivé kroky a modifikace pro co možná nejvyšší úspěšnost tvorby 2D heterostruktur.

Tato práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část, teoretickou část tvoří první čtyři kapitoly - Uhlík, Grafén, Sulfid molybdeničitý a 2D heterostrukтуры. Kapitola Transport grafénu je částí experimentální.

Cílem této práce je úspěšný přenos grafénu na sulfid molybdeničitý a tím vytvoření heterostrukтуры.

1 UHLÍK

1.1 Uhlík - chemický prvek

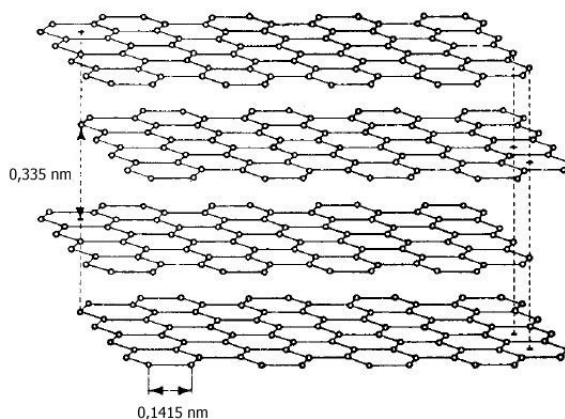
Uhlík latinsky carboneum (značka C), je chemický prvek patřící do IV. A skupiny. Název je odvozen z latinského carbo, v překladu dřevěné uhlí. Tento prvek je znám již od pravěku, používali ho také staří egyptané pro psaní na papyrus. Jako chemický prvek je však uhlík chápán až od druhé poloviny 18. století [3]. Uhlík má protonové číslo 6, čemuž odpovídá i 6 elektronů v obalu atomu s elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2 2p^2$. Nejčastěji vytváří s okolními atomy kovalentní vazby, pouze ve výjimečných případech může vytvořit vazby iontové (například Be_2C , Al_4C_3). Aby u něj mohlo dojít k vytvoření čtyř kovalentních vazeb, je zapotřebí excitovat atom do valenčního stavu $1s^2 2s^1 2p^3$. [4] Uhlík se vyskytuje v přírodě volně, ale i vázaně v anorganických a organických sloučeninách. Nejčastěji se v přírodě nachází ve formě ropy, zemního plynu a uhličitánů. Dále se vyskytuje v atmosféře ve formě oxidu uhličitého. Uhlík má celkem tři své izotopy ^{12}C , ^{13}C a jen stopově se vyskytující izotop ^{14}C . V procentuálním zastoupení se vyskytuje v přírodě z 98,89% ve formě izotopu ^{12}C , zbytek 1,11% tvoří izotop ^{13}C . ^{14}C vzniká ve vyšších vrstvách atmosféry pomocí atomů dusíku, jež zachycují pomalé neutrony - následně se rozpadá se zářením β . [5] Chemií uhlíku se zabývá celá samostatná oblast chemie tzv. organická chemie. [6]

1.2 Vlastnosti uhlíku a alotropní formy

Uhlík se v přírodě vyskytuje ve dvou základních alotropiích - grafit a diamant. Jeho vlastnosti se značně liší podle toho, o jakou alotropní formu se jedná. Existují i další alotropie jako fullereny viz podkapitola 1.2.3 nebo třeba uhlíkové nanotrubičky a uhlíkové cibule uvedené v podkapitola 1.2.4.

1.2.1 Grafit

Grafit je černošedý až černý, lesklý a dobře elektricky vodivý materiál. Je tvořen z jednotlivých vrstev (grafén), které jsou tvořeny uhlíky uspořádanými do šestiúhelníků viz obrázek 1.1.



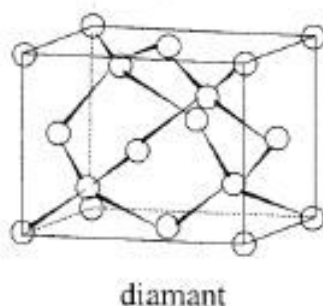
Obr. 1.1: Zobrazení jednotlivých vrstev, které dohromady tvoří grafit, převzato z [5]

Tyto vrstvy jsou od sebe vzdáleny 335 pm. Z obrázku 1.1 je také patrné, že na každý atom uhlíku se navazují další tři atomy uhlíku. Jednotlivé vrstvy uhlíku spolu pohromadě drží jen díky

slabým interakcím - van der Waalsovým silám. Jak lze vidět v obrázku 1.1 jednotlivé vrstvy neleží přímo nad sebou, ale jsou vůči sobě posunuty v uspořádání A-B-A-B, jedná se o tzv. α -grafit. Existuje také β -grafit, jehož uspořádání je A-B-C-A-B-C, což je posloupnost, v níž se opakuje každá třetí vrstva [5]. Díky snadnému pohybu jednotlivých vrstev lze grafitu připsat některé vlastnosti jako jsou například mazivost a měkkost. Dále je rozdělen na jednotlivé druhy - přírodní, umělý a skelný. Přírodní grafit se používá především jako žárovzdorný materiál, k výrobě tužek nebo k výrobě oceli. Umělý grafit slouží pro výrobu elektrod a dříve se používal i jako moderátor neutronů. Poslední typ grafitu - skelný, je vhodný pro výrobu speciálního laboratorního vybavení, pro výrobu elektrod srdečních stimulatorů nebo protéz vnitřního ucha. [7]

1.2.2 Diamant

Další alotropní modifikací uhlíku je diamant. Diamant je jedním z nejtvrdších materiálů na světě. Atomy uhlíku jsou k sobě vázány krátkými pevnými vazbami a každý atom uhlíku je středem tetraedru, v jehož rozích se nacházejí další atomy uhlíku. Konkrétní vzdálenost vazby C-C je 154 pm, přičemž vazebné úhly jsou stejné. Tyto pevné vazby mezi atomy uhlíku definují základní vlastnosti diamantu jako je tvrdost, vysoký bod tání a nízkou chemickou reaktivitu. U diamantů je typická kubická krystalová soustava. [4] Využití diamantů je zejména ve šperkařství jako drahokamy. Pro vyjádření hmotnosti drahokamů se používá specifická jednotka karát. Jeden metrický karát odpovídá 0,2 gramům. Diamanty se navíc i různě upravují - specificky vybroušený diamant se pak nazývá brilant. Celková kvalita těchto diamantů se pak určují podle 4C tříd: carat - váha, clarity - čistota, colour - barva, cut - brus. [8] Existují i diamanty uměle vyrobené, které se používají jako brusný materiál. Uměle vytvořené diamanty se vyrábí z grafitu, jenž je rozpuštěn v roztaveném kovu za vysokých teplot a tlaků. [4]



Obr. 1.2: Stereochemické uspořádání diamantu, převzato z [4]

1.2.3 Fullereny

Fullereny jsou další alotropní modifikací uhlíku. Na rozdíl od diamantu a grafitu jsou vytvořeny uměle a ve volné přírodě je nelze nalézt. Jako první fullerén připravila vědecká skupina vedená profesorem H. Krotem již počátkem 80. let 20. století. Tehdy při jednom ze svých experimentů náhodně zjistili, že při laserovém odpařování grafitu vznikají klastry tvořené sudým počtem atomů uhlíku. [9] Při dalším zkoumání bylo zjištěno, že tyto klastry vytvářejí uzavřené struktury tvořené

pěti a šestičtými uhlíkatými cykly připomínající tvarem fotbalový míč (viz.obr.1.3). [4] Název fullerén byl přiřazen této impozantní struktuře podle jména architekta R. B. Fullera, jenž navrhoval konstrukce připomínající právě tento tvar.

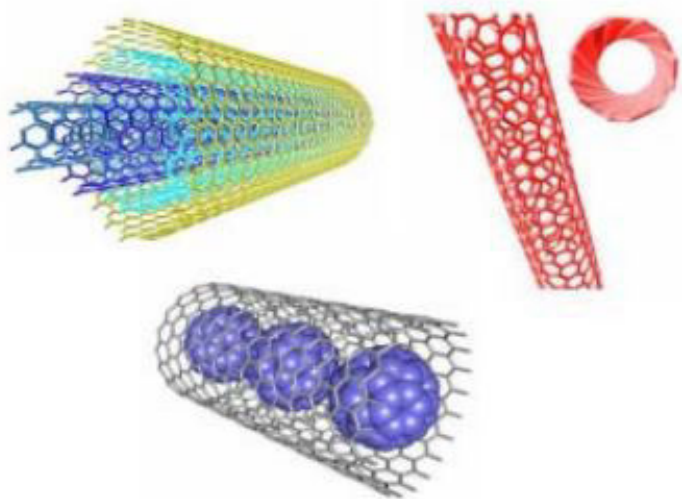


Obr. 1.3: a)molekula fullerenu b) budova navrhnutá R.B.Fullerem v Montrealu, převzato z [9]

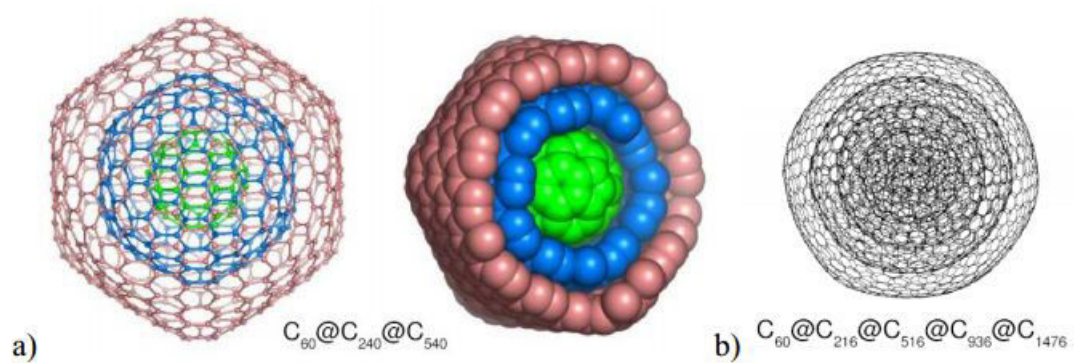
1.2.4 Uhlíkové nanotrubičky a cibule

Mezi další alotropní modifikace uhlíku, které jsou méně známé, patří uhlíkové nanotrubičky neboli CNT - carbon nanotubes. Vlastnosti CNT závisí především na kvalitě CNT a jejich typu. Lze je rozdělit do třech základních typů. Prvním typem jsou vícevrstvé nanotrubičky neboli MWCNT – multiwalled carbon nanotubes, druhý typ tvoří jednovrstvé nanotrubičky neboli SWCNT – single-walled carbon nanotubes a posledním třetím typem jsou trubičky tzv. peapod, plněné nějakými neuhlíkovými atomy viz obrázek 1.4. [10] Teoreticky si lze představit vznik jednovrstvé nanotrubičky jako srolování jediné vrstvy grafitu a konec takto vzniklé nanotrubičky může být otevřený nebo uzavřený. Pro uzavřený konec je nutná, z geometrického hlediska, přítomnost pětiúhelníků, díky nimž může dojít k uzavření (podoba u fullerenu C_{60}). Typické hodnoty vnitřního průměru SWCNT jsou 1,2 - 1,4 nm, délka nabývá hodnot v řádu mikrometrů. [9] Pro MWCNT jsou hodnoty vnitřního průměru okolo 1 - 3 nm, vnější průměr 2 - 20 nm, délka je v řádu mikrometrů. Výroba uhlíkových nanotrubiček probíhá nejčastěji pomocí elektrického oblouku grafitových elektrod (často přítomnost katalyzátorů Fe, Co, Ni). Další metoda výroby je například pomocí ablace uhlíkového povrchu v peci. [9] Uhlíkové nanotrubičky se v dnešní době slouží pro výrobu sensorů, sond, detektorů, ale také například pro výrobu kompozitních nanomateriálů. [11]

Mezi další alotropní modifikace uhlíku patří uhlíkové cibule (carbon onion). Kolem nejmenšího fullerenu vyrůstají další a další fullerény, které se na něj nabalují a výsledný útvar pak připomíná cibuli kvůli jeho vrstevnaté struktuře. [9] Některé typy lze vidět na obrázku 1.5.



Obr. 1.4: Druhy CNT (zleva): vícevrstvé MWCNT, jednovrstvé SWCNT a peapod; převzato z [10]



Obr. 1.5: Počítačové modely uhlíkových cibulí; převzato z [9]

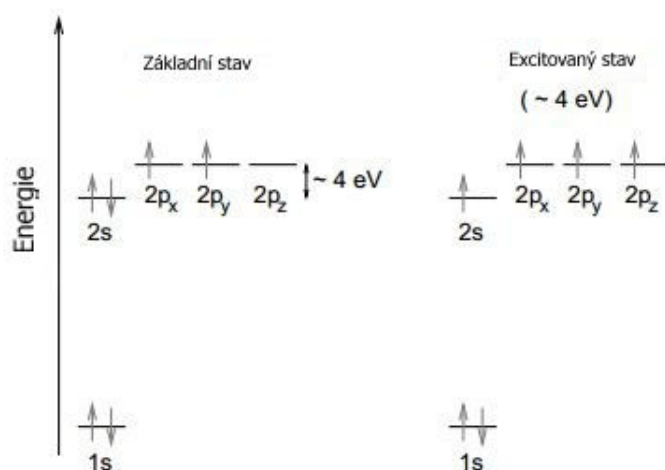
2 GRAFÉN A JEHO VLASTNOSTI

2.1 Co je to grafén

Grafén je jednovrstevný materiál tvořený atomy uhlíku uspořádaných do šestiúhelníků. První grafén byl vytvořen fyziky Geimem a Novoselovem, když kousky grafénu získali z grafitu pomocí obyčejné lepicí pásky. Tento postup se nazývá metoda mikromechanického štípání. V roce 2010 obdrželi tito fyzici za svůj výzkum Nobelovu cenu za fyziku. Díky této jednoduché a účinné metodě se grafénová věda rozšířila velmi rychle. Další důvod proč se stal grafén v krátkém čase velmi populární je skutečnost, že je to první příklad 2D atomových krystalů, jejichž vlastnosti se liší od vlastností objemových materiálů. Podrobnější pohled na vlastnosti grafénu odhaluje jeho superlativy. Grafén je nejtenčí, nejpevnější, extrémně tepelně a elektricky vodivý, ale také kompletně nepropustný. [12] Pro pochopení uspořádání atomů v grafénu je třeba vysvětlit pojem hybridizace viz podkapitola 2.1.1. V dnešní době jsou známy i další materiály jejichž jediná vrstva vytváří 2D atomové krystaly - mezi typické patří například monovrstva u sulfidu molybdeničitého nebo nitridu boritého. [12]

2.1.1 Význam sp^2 hybridizace u grafénu

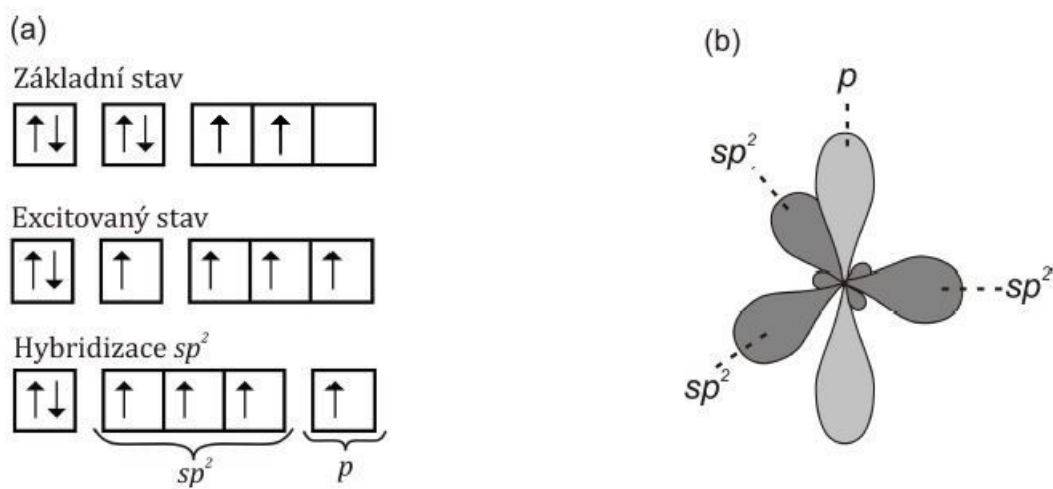
Obecná elektronová struktura uhlíku je $1s^2 2s^2 2p^2$, přičemž dva elektrony v orbitalu $1s^2$ jsou vázány k jádru pevně, elektrony se neúčastní tvorby okolních vazeb. Zbylé čtyři elektrony umístěné v orbitalech $2s^2$ a $2p^2$ jsou vázány k jádru slaběji - mohou vytvářet s okolními atomy vazby. Energiový rozdíl $2p$ orbitalů ($2p_x$, $2p_y$ a $2p_z$) a $2s$ orbitalu je zhruba 4 eV (viz obrázek 2.1). Tato energie je ve srovnání s vazebnou energií malá. Vlnové funkce těchto čtyř elektronů se mohou vzájemně mísit, čímž se mění obsazení jednoho $2s$ a tří $2p$ atomových orbitalů. Důvodem tohoto mísení je zvýšení vazebné energie atomu uhlíku s okolními atomy. Míchání a sjednocování atomových orbitalů $2s$ a $2p$ se nazývá hybridizace. [13]



Obr. 2.1: Elektronová konfigurace pro uhlík v základním (vlevo) a excitovaném stavu; převzato z [14]

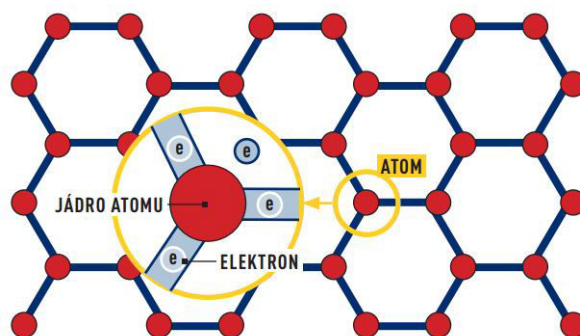
Pro grafén je typická tzv. sp^2 hybridizace, což je tedy hybridizace dvou orbitalů $2p$ a jednoho

orbitalu 2s. Postup této hybridizace je zobrazen na obrázku 2.2 (a). V prvním kroku dochází k excitaci elektronů v orbitalech 2s a 2p, přičemž elektrony se umísťují tak, aby byly od sebe co možná nejdále a tím jejich odpuzivé síly byly co nejmenší. Tři hybridizované orbitaly sp^2 leží v jedné rovině a úhel jdoucí od osy jednoho hybridizovaného orbitalu k ose druhého je přesně 120° . Jak lze vidět na obrázku 2.2 (b) nehybridizovaný orbital p leží v rovině kolmé na hybridizované orbitaly sp^2 . Jestliže pak dojde k překrytí dvou hybridizovaných orbitalů různých atomů, vzniká mezi těmito atomy vazba σ . Naopak při překrytí nehybridizovaných orbitalů p vzniká vazba π . Rozdíl mezi těmito vazbami je, že vazba σ je silnější a místo maximálního překryvu orbitalů leží na spojnici jader vázaných atomů, kdežto vazba π je slabší a poloha maximálního překryvu orbitalů neleží na spojnici jader vázaných atomů (obecně na dvou místech). [15]



Obr. 2.2: a) postup hybridizace b) prostorové uspořádání tří hybridizovaných sp^2 orbitalů a nehybridizovaného p orbitalu; převzato a upraveno z: [15]

Grafén s hybridizací sp^2 tedy vytváří pravidelné šestiúhelníky připomínající včelí plástve, jak je patrné na obrázku 2.3. Každý atom uhlíku je vázán k dalším třem atomům uhlíku silnou kovalentní vazbou a přitom vždy jeden elektron vytváří π vazbu. [16]

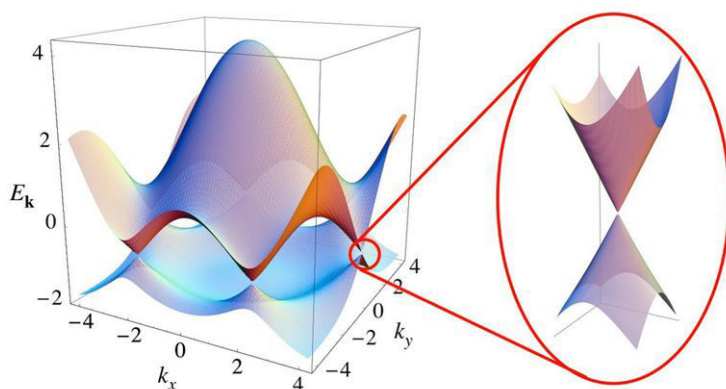


Obr. 2.3: Struktura grafénu - tři valenční elektrony jsou vázány k jiným atomům uhlíku, čtvrtý elektron vytváří slabou π vazbu; převzato z: [16]

2.2 Vlastnosti grafénu

2.2.1 Vlastnosti a pásová struktura grafénu

Grafén je výjimečný materiál. Jak je zmíněno v podkapitole 2.1, má výbornou termální vodivost ($5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$), je velice pevný - Youngův modul pružnosti $\approx 1 \text{ TPa}$, jeho teoretická pohyblivost elektronů dosahuje až $\approx 200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a má také vysokou optickou propustnost ≈ 97.7 [17]. Pásová struktura se značně liší od jiných materiálů viz obrázek 2.4. Grafén lze považovat za polokov, jehož specifikum je absence zakázaného pásu. Valenční a vodivostní pás se dotýkají ve dvou bodech Brillouinovy zóny (často v literatuře značeno jako body K a K', nazývány také Diracovy body), což vychází z hexagonální symetrie krystalové mřížky grafénu. V těchto bodech dochází k překryvu orbitalů p (viz 2.1.1) a následnému vytvoření vazeb π a π^* , což má za následek absenci zakázaného pásu. [12]



Obr. 2.4: Pásová struktura grafénu, vodivostní a valenční pás dotýkající se v Diracových bodech - výřez napravo ukazuje okolí jednoho Diracova bodu; převzato z: [18]

Další zajímavostí u grafénu je skutečnost, že v těchto bodech je disperzní závislost (závislost energie E na hybnosti p) téměř lineární neboli $E = \pm c|p|$, kde c je rychlost světla. Nosiče náboje zde můžeme považovat za relativistické nemotné částice. Přívlastek „nehmotný“ se užívá proto, že z Einsteinovy relativistické rovnice pro energii a hybnost tj. $E = c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2}$ se získá hodnota lineární disperzní závislosti tj. $E = \pm c|p|$ pro případ, kdy je klidová hmotnost m_0 nulová (ve skutečnosti však nulová není, pouze disperzní relace v blízkosti Diracových bodů tomu odpovídá). Tyto částice se v literatuře často označují také jako nemotné Diracovy fermiony. Rychlost částic dosahuje hodnot $10\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a nazývá se Fermiho rychlost, která je v grafénu cca 10x větší než střední rychlost u jiných polovodičů. Z tohoto důvodu je grafén předurčen k uplatnění v rychlých elektronických součástkách. [19]

2.2.2 První 2D krystal

Grafén překračuje hranice i v oblasti existence 2D krystalů. Dříve byl rozšířen názor, že 2D krystaly nemohou existovat. O tom svědčí i znění Merminova-Wágenerova teorému, který byl dříve považován za správný. Závěr tohoto teorému zní: „Neexistují jedno- a dvojdimenzionální krystaly při jakékoliv nenulové teplotě.“ [19] Grafén tento teorém prolomil. Princip vzniku grafénu spočívá v tom, že se fluktuace objevují nejen v rovině, ale i kolmo na ní. Jestliže jsou tyto fluktuace posuzovány zvlášť, pak by fluktuace v rovině měly způsobit rozdělení grafénu, zatímco fluktuace působící kolmo by

měly zapříčinit prohnutí a následné sbalení. Princip je tedy založen na tom, že obě fluktuace působí na grafén současně a tím je dosaženo částečné eliminace těchto jevů a následně možný vznik 2D krystalu. Cena za vznik 2D krystalu je drobné prostorové zvlnění grafénu, jež bylo experimentálně potvrzeno v roce 2007. Zvlnění má obvykle výšku okolo 1 nm a délku 10 nm. [19]

2.3 Výroba grafénu

Grafén lze připravit dvěma základními metodami - exfoliací, tedy získání grafénu z již existujícího grafitového krystalu nebo pomocí růstu na konkrétním substrátu (CVD a epitaxní růst).

2.3.1 Exfoliace grafénu

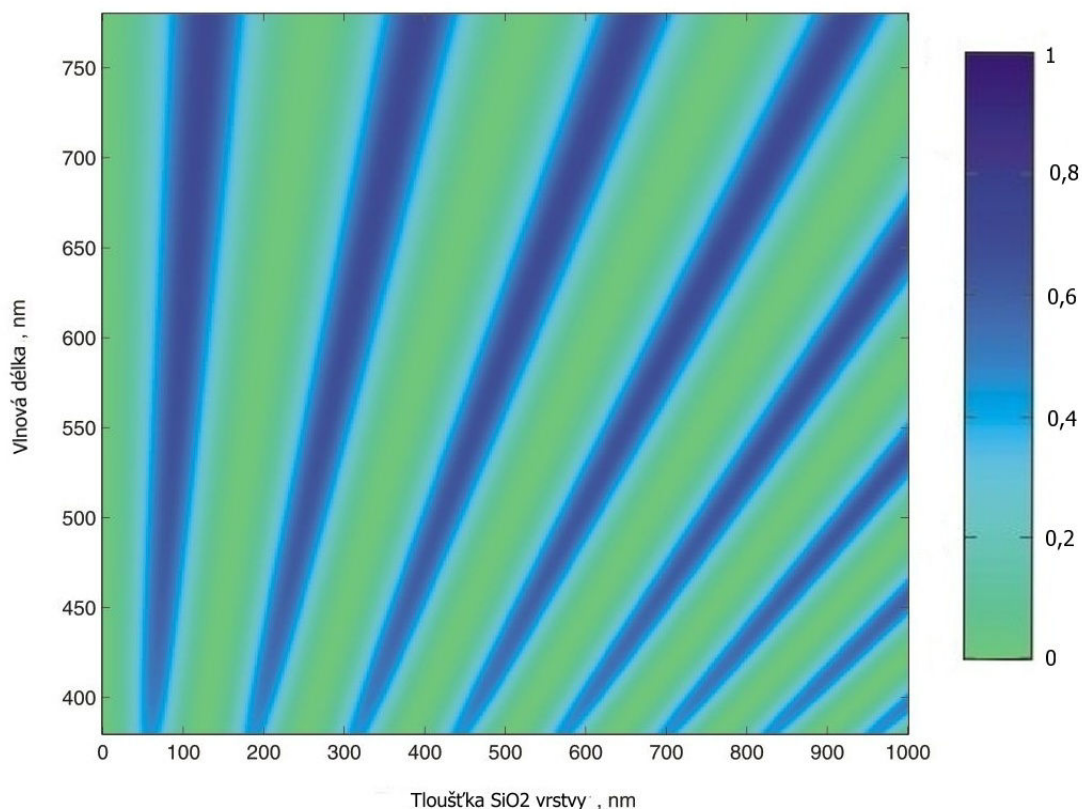
Metoda mikromechanického štípání

Exfoliace grafénu, známá také pod názvem „The Scotch Tape Method“ je metoda, při které se získávají různě tlusté vrstvy z grafitového krystalu pomocí adhezivní pásky a Novoselov ji popisuje ve své nobelovské přednášce [12] takto: „Vrchní vrstva vysoce kvalitního krystalu grafitu se odstraní kouskem lepicí pásky, která – s grafitickými krystalitami – je pak přitlačena k zvolenému substrátu. Jestliže je adheze spodní grafénové vrstvy k substrátu silnější než adheze mezi vrstvami grafénu, lze grafénovou vrstvu přenést na substrát a vyrobit tak tímto překvapivě jednoduchým postupem vysoce kvalitní grafénové krystality. Tato metoda funguje prakticky s každým povrchem, který má vůči grafénu rozumně vysokou adhezi.“ [12]

Pro detekci takto vytvořené grafénové vrstvy se nejčastěji aplikuje optická mikroskopie. Jako substrát se často používá křemík s 280 nm tlustou vrstvou oxidu křemičitého. Tato tloušťka je volena záměrně, jelikož při ní lze vytvořit až 15% kontrast mezi vrstvou a substrátem (pro určitou vlnovou délku). Jak lze vidět na obrázku 2.5, pro žluté světlo ($\lambda = 565 - 590$ nm) používané v optické mikroskopii, je kontrast největší pro tloušťku SiO_2 cca pro 90 nm a 280 nm. [20] [21]

Exfoliace pomocí roztoků

Další metoda možnosti přípravy grafénu je exfoliace grafitu pomocí roztoku, jak ji uvádí Jelínek ve své práci [22]. Postup této metody lze popsat ve třech základních krocích. V prvním kroku se grafit vloží do vhodně zvoleného rozpouštědla. V druhém kroku se využívá ultrazvuku pro vykonání samotné exfoliace grafitu. Poslední krok zahrnuje použití různých čistících metod, jelikož se obvykle nepodaří vyrobit dostatečně tenké vrstvy. Asi nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím úspěšnost této metody je vhodná volba rozpouštědla. Správně zvolené rozpouštědlo má nízké napětí na rozhraní grafit-rozpouštědlo, protože při příliš vysokém napětí dochází ke shlukování grafitových kousků dohromady. Nejlepší rozpouštědla vhodná pro tuto exfoliaci by měla mít povrchovou energii okolo $\gamma = 40 \text{ mN/m}$. Většina těchto rozpouštědel je však toxických. Z praktického hlediska by byla nejvhodnějším rozpouštědlem voda, ta má však vysoké povrchové napětí ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$), takže u ní dochází ke shlukování grafitových kousků dohromady. Tento problém vyřešili autoři M. Lotya a Y. Hernandez v článku [23], když pomocí vhodného tenzidu zabránili shlukování kousků grafitu. Metoda exfoliace grafitu v roztoku je levná a dobře upravovatelná metoda. Grafén získaný touto metodou sice není tak kvalitní, ale je dostačující pro některá průmyslová odvětví jako například výroba barev či kompozitních materiálů. [22]

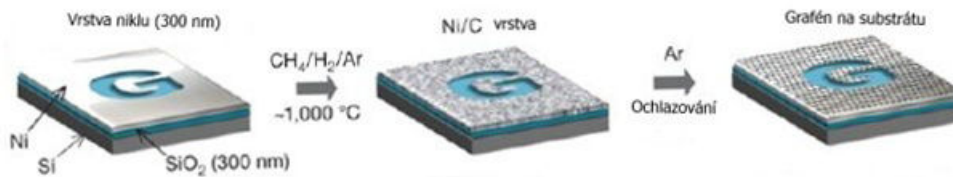


Obr. 2.5: Kontrast grafénu jako funkce vlnové délky světla a tloušťky SiO_2 a na pravé straně měřítko kontrastu; s laskavým dovolením Karola Nogajewskiho z LNCMI-CNRS-Grenoble

2.3.2 Metody růstu grafénu

CVD

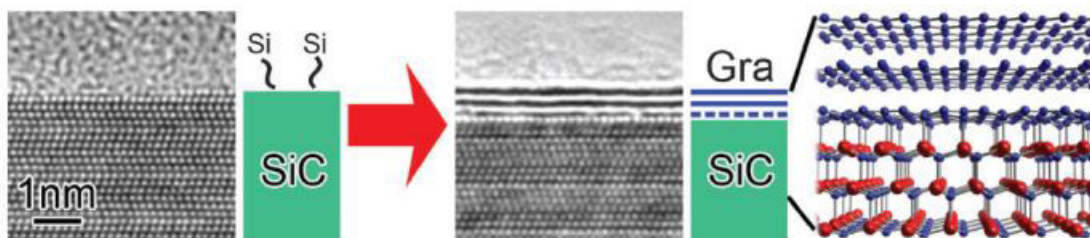
Grafén lze připravit i metodou chemické depozice z plynné fáze neboli CVD - chemical vapour deposition. Při CVD je substrát vystaven plynným sloučeninám, které se rozkládají na povrchu a vytvářejí tenkou vrstvu, zatímco vedlejší produkty se vypařují. Existuje mnoho různých způsobů jak toho dosáhnout např. ohřevem substrátu pomocí vlákna či plazmatu. Grafén může být pomocí této metody vytvořen například tak, že vystavíme substrát s vrstvou niklu směsi plynů H_2 , CH_4 a Ar za vysoké teploty - okolo 1000°C (v uzavřené komoře). V dalším kroku se metan rozkládá na povrchu substrátu na uhlík a vodík. Uhlík difunduje do vrstvy niklu a vodík odchází pryč. Následkem ochlazení substrátu pomocí argonové atmosféry precipituje uhlík zpět na povrch, kde vytváří jednu či více vrstev. Průměrný počet vrstev uhlíku závisí na tloušťce vrstvy niklu a může být určitým způsobem kontrolován. Po úpravě tvaru vrstvy niklu se změní i tvar uhlíkové vrstvy. Nevýhodou při použití niklu je velmi obtížné vytvoření optimálních podmínek pro výrobu jediné atomární vrstvy uhlíku - tedy grafénu. Pro výrobu grafénu se namísto niklu častěji používá měď, protože se v ní uhlík méně rozpouští. Atomy uhlíku v mědi tolik nedifundují a grafén je tvořen především uhlíkem adsorbovaným na povrchu. [20] Schéma přípravy pomocí metody CVD je zobrazeno na obrázku 2.6.



Obr. 2.6: schéma přípravy grafénu pomocí metody CVD popsané v sekci 2.3.2 ; převzato a upraveno z: [20]

Epitaxní růst

Další metoda přípravy grafénu je pomocí epitaxního růstu na karbidu křemíku neboli SiC. Jak uvádí Jelínek v [22], vzorek SiC je umístěn například ve vakuu či argonové atmosféře a zahřívá se na velmi vysokou teplotu asi 1000-1500 °C, což vede k odpařování atomů křemíku z jeho povrchu. V další fázi dochází k hromadění atomů uhlíku na povrchu vzorku, které spolu vytvářejí hexagonální strukturu (princip hybridizace sp^2). Experimentálně bylo zjištěno, že při této metodě taktéž záleží na tom, zda je substrát SiC zakončen atomy uhlíku či křemíku - pro lepší ovladatelnost procesu výroby grafénu je lépe volit substrát zakončený atomy křemíku. Mezi výhody této metody patří například vysoká kvalita připraveného grafénu, možnost pomocí vnějších podmínek určit počet vrstev grafénu nebo třeba vytvářet i větší grafénové vzorky. [22] Typické schéma přípravy je zobrazeno na obrázku 2.7.



Obr. 2.7: schéma růstu grafénu na SiC; převzato z: [22]

2.4 Možnosti uplatnění grafénu

Jak je uvádí Novoselov a kol. v článku *A roadmap for graphene* [24], existuje mnoho různých možností budoucího uplatnění grafénu. Asi největší potenciál grafénu je použití v elektronice. Díky dobrým optickým a elektrickým vlastnostem by grafén mohl být používán například v dotykových obrazovkách, kde by nahradil drahý cínem dopovaný oxid inditý (ITO). Grafén má také vynikající mechanickou pružnost a chemickou odolnost tedy vlastnosti důležité pro flexibilní elektronické zařízení, ve kterých ITO obvykle selhává. Další uplatnění grafénu je například u fotodetektorů. V současné době jsou grafénové fotodetektory jedny z nejvíce studovaných fotonických zařízení. Narozdíl od polovodičových fotodetektorů, které mohou detekovat signály jen pro určité spektrální

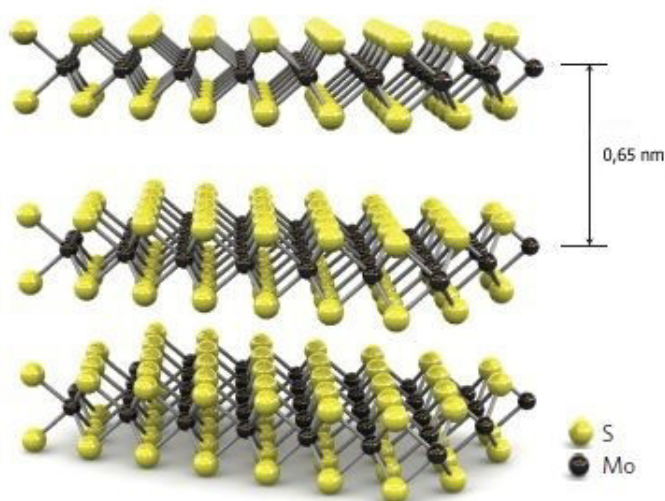
šířky, by grafén mohl detekovat široký spektrální rozsah od ultrafialového po infračervené záření. Další výhodou využití grafénu jakožto fotodetektoru je ta, že má vysokou i provozní šířku pásma, což je vhodné pro vysokorychlostní datové komunikace. Grafén by se mohl uplatnit i jako velmi slibný materiál pro bioaplikace, například podávání léků, zobrazování biomolekul v TEM (transmission electron microscopy) nebo třeba detekce biomolekul jako například glukóza, cholesterol či DNA. V energetice by se grafén mohl používat především pro uskladňování vodíku nebo i u solárních článků. Další možnosti uplatnění grafénu je například u sensorů, metrologie, kompozitních materiálů, nátěrů nebo vysokofrekvenčních tranzistorů. [24]

3 SULFID MOLYBDENIČITÝ

3.1 Obecné vlastnosti MoS₂

Sulfid molybdeničitý je šedá až stříbrná pevná látka, vlastnostmi velmi podobná grafitu. V přírodě se vyskytuje jako tzv. molybdenit. Stejně jako grafit je tvořen na sobě vertikálně naskládanými vrstvami, přičemž jednotlivé vrstvy jsou pohromadě drženy díky van der Waalovým silám. Vazby mezi atomy (síra - molybden - síra) jsou naopak relativně silné kovalentní vazby. Tloušťka jednotlivé vrstvy je 0,65 nm jak lze vidět na obrázku 3.1. Na obrázku je také zobrazena základní struktura monovrstvy MoS₂ neboli tzv. „sendviče“, ve kterých je jedna planární hexagonální vrstva atomů molybdenu umístěna mezi dvěma vrstvami atomů síry. [25] Sulfid molybdeničitý je považován za typického zástupce tzv. dichalkogenidů přechodných kovů, které zahrnují disulfidy, diselenidy a ditelluridy prvků: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo a W.

Sulfid molybdeničitý patří mezi materiály s nenulovým zakázaným pásem. Hodnota velikosti pásu pro vícevrstvý MoS₂ je $\approx 1,29$ eV. V tomto případě se jedná o tzv. nepřímý zakázaný pás, jež se vyznačuje rozdílnou hodnotou hybnosti (respektive vlnového vektoru $\vec{k}$) pro maximální energii valenčního pásu a minimální energii vodivostního pásu. Naopak pro případ monovrstvy MoS₂, je zakázaný pás přímý tj. maximální energie valenčního pásu a minimální energie vodivostního pásu nastává pro stejnou hodnotu hybnosti. [26] Velikost zakázaného pásu pro monovrstvu MoS₂ je $\approx 1,75$ eV. [27] Díky tomu, že šířka zakázaného pásu je u MoS₂ nenulová, lze určitým způsobem ovládat vodivost. Tato vlastnost je výhodou oproti grafénu, u něhož je třeba zakázaný pás vytvářet například pomocí působení silného elektrického pole, což vede ke zhoršení vlastností grafénu. [28] MoS₂ se vyznačuje také vysokou tepelnou stabilitou, která dosahuje až 1100°C. [29]



Obr. 3.1: struktura MoS₂; převzato z: [25]

3.2 Způsoby přípravy monovrstvy MoS₂

Sulfid molybdeničitý je velmi podobný grafitu, proto se některé z metod přípravy monovrstvy MoS₂ shodují s metodami příprav grafénu. Využívá se například mikromechanické štípání, CVD či exfoliace pomocí roztoků. [30] Tyto metody byly již popsány v podkapitolách 2.3.1 a 2.3.2. Další možnosti přípravy jsou pomocí elektrochemické exfoliace a elektrochemické lithiace, jež jsou vylíčeny v podkapitolách 3.2.1 a 3.2.2.

3.2.1 Elektrochemická exfoliace

Jak je uvedeno v článku [30] panem Liuem, elektrochemická exfoliace krystalu MoS₂ je metoda umožňující přípravu monovrstev MoS₂ až o velikosti 50 μm .

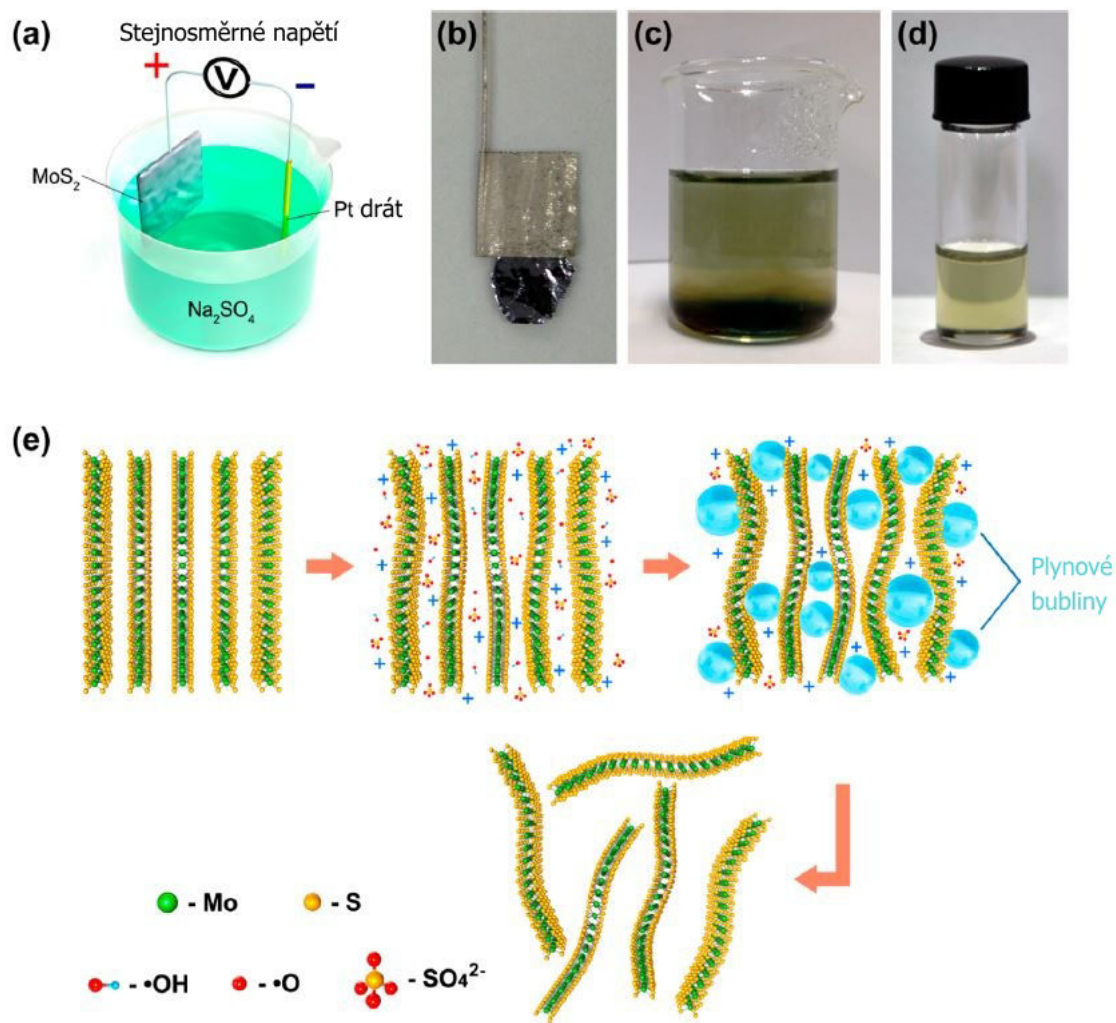
Princip metody je zobrazen na obrázku 3.2. Nejprve byl vložen platinový drát a krystal MoS₂ do roztoku Na₂SO₄ viz obrázek 3.2 (a). Po přivedení stejnosměrného napětí o velikosti 2 V mezi krystal MoS₂ (pracující elektroda) a platinový drát (protielektroda) došlo k namočení krystalu MoS₂. Následně bylo napětí zvýšeno na hodnotu 10 V po dobu 0,5-2 h pro dosažení samotné exfoliace MoS₂. Při tomto kroku nastala disociace vloček MoS₂ z krystalu, které se poté rozptýlily do elektrolytu (přesný popis příčiny je uveden dále). V další části byly exfoliované vločky MoS₂ shromážděny pomocí vakuové filtrace a následně znovu rozptýleny v N-metyl-2-pyrrolidonu (NMP). Tímto způsobem se získaly rovnoměrně rozložené vločky MoS₂ viz obrázek 3.2 (d). [30]

Na obrázku 3.2 (e) lze vidět samotný mechanismus elektrochemické exfoliace. Působením napětí na pracující elektrodu dochází k oxidaci vody, což způsobí produkci OH a H radikálů. Radikály se následně shromažďují okolo krystalu MoS₂ a vmezeřují se mezi jednotlivé vrstvy MoS₂. V dalším kroku dochází k oxidaci radikálů a/nebo aniontů (SO₄²⁻), které způsobí, že jednotlivé vrstvy expandují. V posledním kroku jsou monovrstvy MoS₂ z krystalu odrthávány díky bublajícímu plynu (reakce na katodě) a jsou poté rozptýlovány v roztoku. [30]

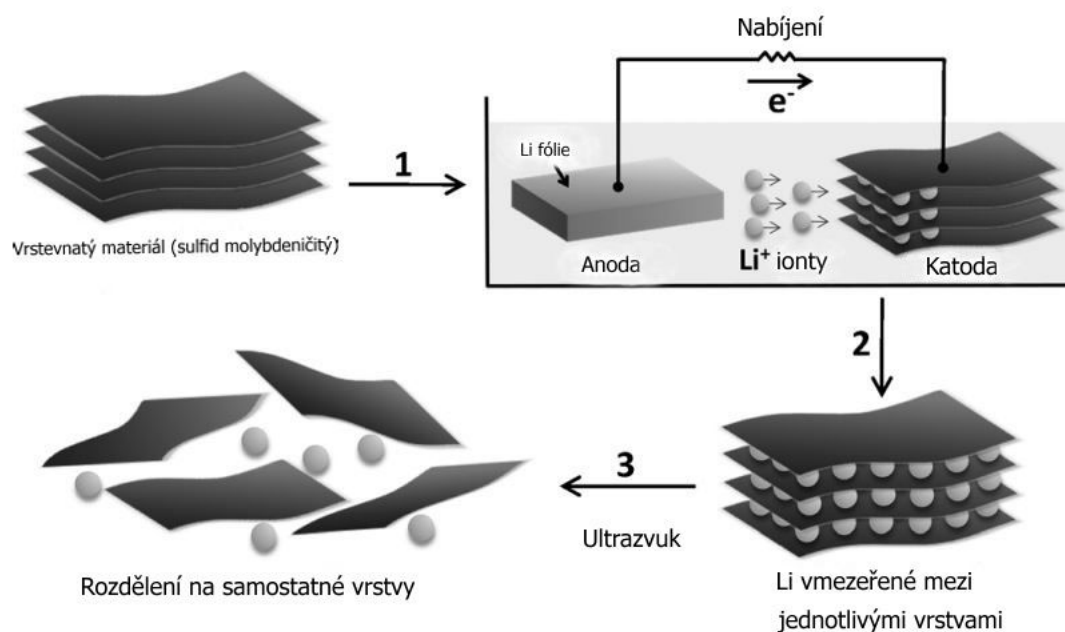
Monovrstva MoS₂ připravená elektrochemickou exfoliací vykazuje vysokou kvalitu, vnitřní strukturu a nízkou míru oxidace.

3.2.2 Elektrochemická lithiace

Princip této metody je podobný jako ten, jenž je uvedený v podkapitole 3.2.1. Jak uvádí Zeng a kol. v článku *Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication* [31], byla tato metoda použita v bateriovém testovacím systému. Vrstevnaté materiály jako MoS₂, WS₂, TiS₂, TaS₂, ZrS₂ nebo grafit jsou při metodě použity jako katoda. Do role anody je použita lithiová fólie, která zároveň slouží i jako zdroj lithiových iontů. Po galvanostatickém vybíjení (s proudovou hustotou $\approx 0.05 \text{ mA}$) dochází k lithiové interkalaci, v našem případě mezi vrstvy MoS₂ viz obrázek 3.3 krok 2). Po dokončení lithiové interkalace byly interkalované komponenty (v našem případě Li_xMoS₂) vyčištěny pomocí acetonu. Toto čištění je prováděno z důvodu odstranění zbytkového elektrolytu (např. LiPF₆). V posledním kroku se používá ultrazvuk ve vodě či etanolu, aby mohlo dojít k samotné exfoliaci a izolaci jednotlivých vrstev MoS₂ viz obrázek 3.3 krok 3). [31] Litium použité při této metodě má dva zásadní významy. První je ten, že po vmezeření lithiových iontů mezi vrstevnatý materiál dochází k oddálení jednotlivých vrstev. To způsobí, že van der Waalsovy interakce (přítomny mezi vrstvy) se zeslabí. Druhým významem je, že kovové litium, vytvořené redukcí Li⁺ iontů při vybíjecím procesu v reakci s elektrony, reaguje s vodou za vzniku Li(OH) a H₂, jež posouvají jednotlivé vrstvy MoS₂ ještě dále od sebe. Po vložení do ultrazvuku je pak jednoduché oddělit jednotlivé vrstvy od sebe. [31] Schéma celé této metody je zobrazeno na obrázku 3.3.



Obr. 3.2: (a) schématické znázornění elektrochemické exfoliace MoS₂ (b) fotografie krystalu MoS₂ uchyceného na platině (c) exfoliované vločky MoS₂ rozptýlené v roztoku Na₂SO₄ (d) MoS₂ vrstvy dispergovány v NMP roztoku (e) schématická ilustrace principu elektrochemické exfoliace; převzato z: [30]



Obr. 3.3: Schéma metody elektrochemické lithiace; převzato a upraveno z [31]

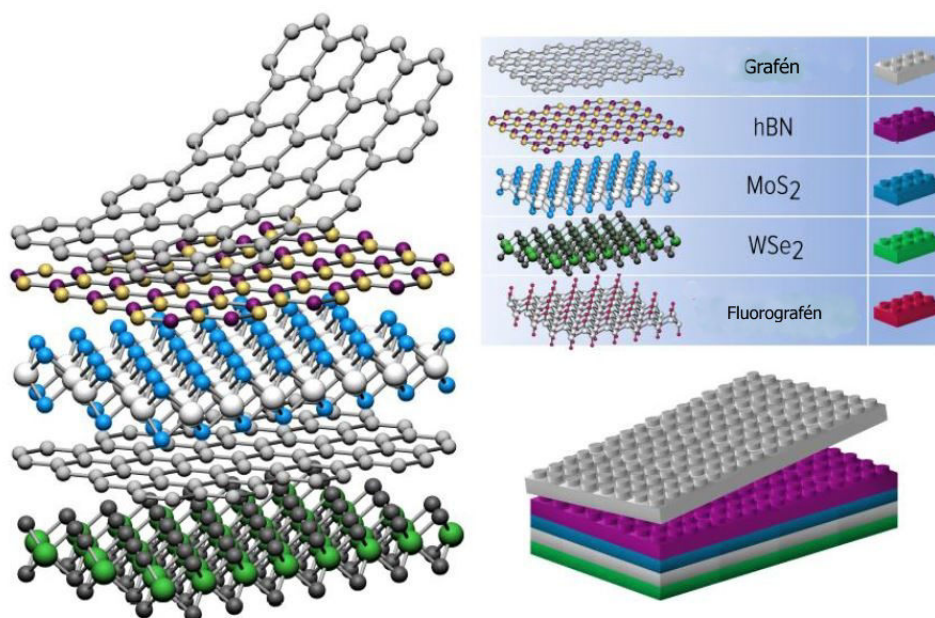
3.3 Využití MoS₂

MoS₂ se využívá v široké škále různých aplikací, ve velkém množství případů jako přísada do suchých mazadel. [29] Takovéto mazadla jsou nejčastěji používána v různých průmyslových a těžebních konstrukcích, v zemědělství či armádě. MoS₂ se aplikuje i jako fotokatalyzátor, k fotovoltaické výrobě energie nebo tvorbě lithium-iontových baterií. [27] Díky nenulové hodnotě zakázaného pásu je MoS₂ taktéž předurčen pro použití v polovodičových součástkách pro výpočetní techniku. Hojné uplatnění nachází i monovrstva MoS₂, jejíž prominentní elektro- a fotoluminiscenční vlastnosti jí předurčují k využití ve fotodetektorech a světelně emisních zařízeních ve viditelné oblasti. [27] Další možnost uplatnění monovrstvy MoS₂ je například pro výrobu tranzistorů či senzorů. [30]

4 2D HETEROSTRUKTURY

4.1 Co je to 2D heterostruktura

Pojem heterostruktura je nejčastěji chápán jako kombinace dvou polovodičových materiálů s odlišným zakázaným pásem. [1] Přívlastek 2D je zde uveden proto, že jsou pro jejich výrobu používány monovrstvy materiálů, které mohou existovat v 2D formě. Princip vytvoření heterostruktury je jednoduchý - vezme se například monovrstva 2D krystalu a umístí se na povrch jiného jednovrstevnatého nebo vícevrstevnatého 2D krystalu. Tím, že se mohou kombinovat různé 2D materiály (dichalkogenidy, grafén ap.) viz obrázek 4.1, lze získat specifické vlastnosti, typické pro danou heterostrukturu. Výsledná heterostruktura je tedy uměle připravený materiál, jehož jednotlivé monovrstvy jsou v rovině stabilní díky silným kovalentním vazbám a zároveň mezi jednotlivými vrstvami vznikají relativně slabé van der Waalsovy síly. [32] Proto se často heterostrukturám v literatuře říká van der Waalsovy. Počet jednotlivých vrstev tvořící heterostrukturu není nikterak omezen. Lze tedy vyrobit strukturu obsahující pouze dvě vrstvy stejně tak jako strukturu obsahující vrstev deset. Je zřejmé, že příprava heterostrutury obsahující deset vrstev by byla náročnější než příprava heterostruktury zahrnující pouze vrstvy dvě, ale jedná se o stále stejný postup opakující se na další a další vrstvu. Princip budování těchto struktur je zobrazen na obrázku 4.1, kde lze vidět i analogii se skládáním lega - vrstva přesně pasující na vrstvu předcházející, vytváří dohromady kompaktní celek.



Obr. 4.1: Skládání jednotlivých 2D materiálů na sebe, vpravo dole jejich analogie z lega a vpravo nahoře pak seznam použitých 2D materiálů; převzato z [32]

4.2 Využití heterostruktur

Využití heterostruktur vychází z jejich nově objevených specifických vlastností lišících se dle konkrétního druhu heterostruktury. Mezi takové využití patří například výroba nových účinných LED diod popsaných v článku [33]. Diody mají snížený přechodový odpor a vyšší proudovou hustotu umožňující jasnější záření LED diod. [33] Další využití heterostruktur jsou aplikace v ultratenkých a flexibilních elektronických zařízeních nebo pro výrobu extrémně účinných fotovoltaických zařízení. [34] Další aplikace heterostruktur jsou laditelné velikosti zakázaných pásů [35] nebo třeba použití vysoké absorpce světla (heterostruktura MoS_2/WS_2) u solárních článků, fotodetektorů, modulátorů či fotokatalyzátorů. [36]

4.3 Výroba heterostruktur

Obecná výroba heterostruktur spočívá v přenesení jedné monovrstvy například grafénu na již vytvořenou vrstvu 2D krystalu. V této sekci uvedu jednotlivé metody přenosu, jejich výhody či nevýhody. Teoreticky nejlepší metoda (pro použití na ÚFI VUT v Brně) poté bude podrobně rozebrána v další kapitole 5, ve které se bude řešit i její optimalizace.

4.3.1 Bezvodná transportní metoda č.1

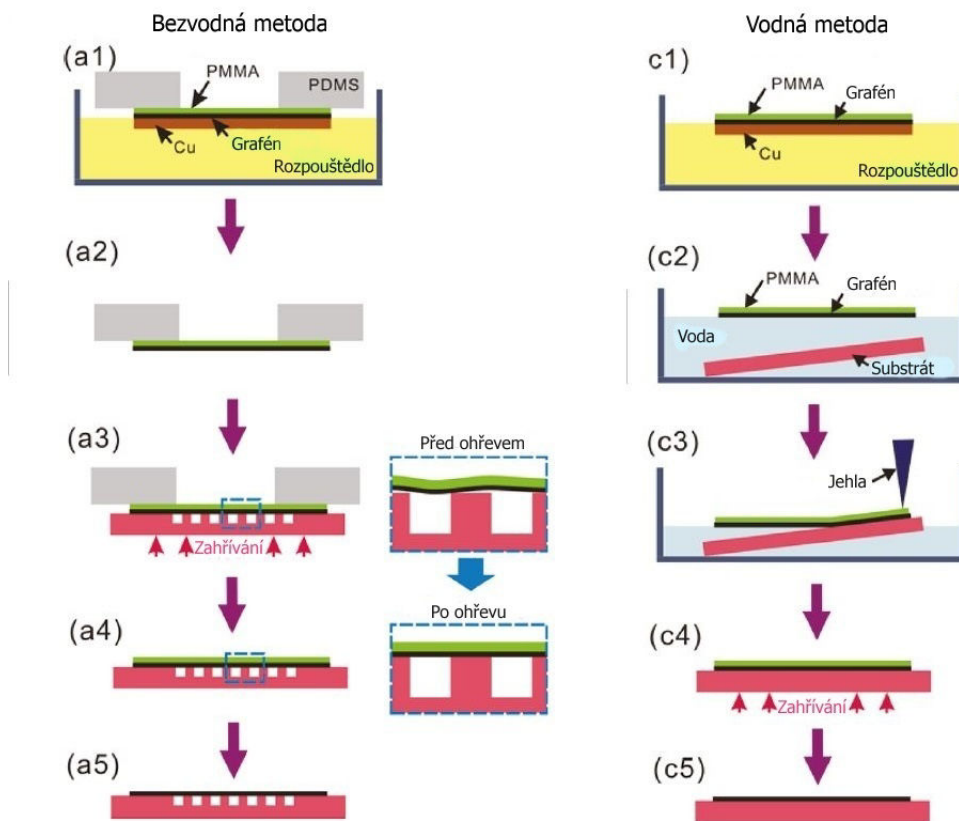
Bezvodná transportní metoda, jak je uvedeno v článku [37] se používá pro přenos grafénové vrstvy vytvořené pomocí metody CVD (viz 2.3.2) a to zejména pro přenos na vodou citlivé substráty. Obecně lze tuto metodu použít pro libovolné cílové substráty (děrované, ploché ap.), na kterých může být přítomna monovrstva jiného 2D krystalu.

Princip bezvodné transportní metody je zobrazen na obrázku 4.2. Po vytvoření grafénové monovrstvy na měděné fólii, je na povrch grafénu nanесena vrstva polymethylmetakrylátu (dále PMMA). Na vrstvu PMMA se umístí rám z polydimetylsiloxanu (dále PDMS), který je relativně pevně připojen k vrstvě PMMA díky přirozené adhezi. V dalším kroku je vložena měděná fólie s vrstvou PDMS/PMMA/grafén do leptadla, v němž dochází k rozpuštění mědi. Vrstva PDMS/PMMA/grafén poté plave na hladině rozpouštědla a díky vhodně umístěnému rámu z PDMS lze s vrstvou dobře manipulovat. Kompozit se poté vytáhne, opláchne a usuší z důvodu odstranění zbytkového leptadla. Následuje krok, při němž se kompozit přenesе a umístí na cílový substrát libovolného tvaru (na obrázku cílový substrát obsahuje jamky). Substrát se pak zahřívá nad tranzitní teplotu PMMA, čímž dochází k lepšímu kontaktu mezi kompozitem a substrátem. Po zahřátí je přilnavost grafénu k substrátu dostatečně silná, takže může být odlepen rám PDMS bez porušení vrstvy PMMA/grafén. Finální krok transportu zahrnuje odstranění vrstvy PMMA v peci zahřáté na 350°C s H_2 a Ar. [37]

4.3.2 Vodná transportní metoda č.2

Vodná transportní metoda je založena, jak napovídá název, na použití vody. Schéma této metody je zobrazeno na obrázku 4.2. Stejně jako u metody bezvodné, se zde používá grafén vytvořený metodou CVD - je tedy umístěn na měděné fólii. V první části se aplikuje vrstva PMMA na grafén, ale narozdíl od metody bezvodné se již neaplikuje rám tvořený PDMS. Vrstva PMMA/grafén se s měděnou fólií vloží do rozpouštědla, ve kterém se měď úplně rozpustí. Rozpouštědlo je poté zředěno a postupným promýváním je nahrazeno deionizovanou vodou. Vrstva PMMA/grafén stále plave na hladině vody, přičemž na spodek nádoby je umístěn cílový substrát, který je nakloněn pod nějakým úhlem. Naklonění substrátu je záměrné, aby poté mohlo dojít k lepšímu rozprostření vrstvy na substrát. Samotný transport vrstvy PMMA/grafén je proveden tak, že pomocí injekční stříkačky

je voda odsávána z nádoby až do doby, kdy vrstva přilne k substrátu. Ke správnému umístění vrstvy se používá jehla viz obrázek 4.2 (c3). Po přilnutí vrstvy na cílový substrát je provedeno žíhání pro lepší přilnutí a narovnání grafénové vrstvy na substrátu. Poslední krok zahrnuje odstranění vrstvy PMMA pomocí acetonu. [37]

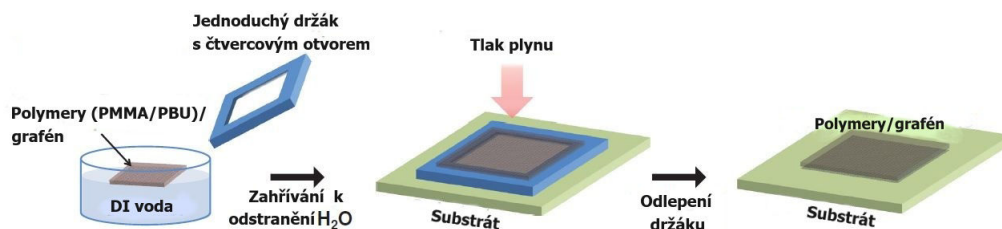


Obr. 4.2: Schéma bezvodné transportní metody (a) a vodné transportní metody (c) ; převzato z [37]

4.3.3 Metoda č.3

Tato metoda je určena pro přenos grafénové monovrstvy, vytvořené pomocí CVD na měděné fólii. Schéma metody je zobrazeno na obrázku 4.3. V první části se na grafén nanese vrstva polymerů polybutadienu (dále PBU) a na něj vrstva PMMA. Oproti bezvodné metodě, uvedené v 4.3.1, se zde přidává vrstva PBU z důvodu, že zabraňuje při přenosu změně Fermiho hladiny [38] a navíc snižuje počet nabitých nečistot nebo zbytků jako je např. PMMA. [39] Po nanesení vrstvy polymerů je kompozit vložen do rozpouštědla, kde dochází k odleptání měděné fólie. Následně je rozpouštědlo nahrazeno opakovaným promýváním deionizovanou vodou za současného plování vrstvy PMMA/PBU/grafén na hladině. V další části je vytvořen jednoduchý držák viz obrázek 4.3, kterým lze vrstvu z vody vytáhnout. Držák i s vrstvou je umístěn do vakuové komory, kde je vrstva zahřívána na 60°C po dobu jedné hodiny, z důvodu vysušení vzorku. Držák je po vytažení z komory umístěn na cílový substrát, kde je pomocí dusíku vrstva přitlačena k substrátu. Při tomto kroku se současně zahřívá cílový substrát, což zvyšuje rovnoměrné rozdělení vrstvy PMMA/PBU/grafén

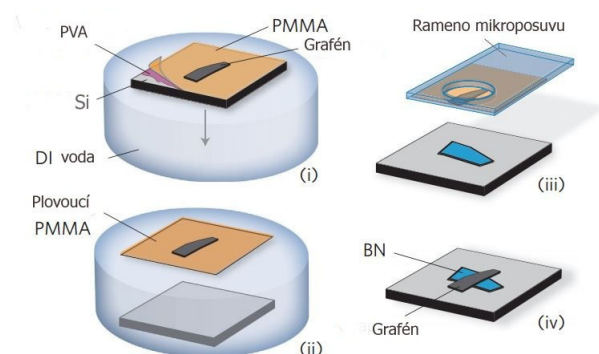
na substrát a taktéž dochází k lepší adhezi grafénu. V poslední části se odstraní vrstvy polymerů vhodnými rozpouštědly (aceton, toluen). [40]



Obr. 4.3: Schéma metody č.3 ; převzato a upraveno z [40]

4.3.4 Metoda č.4

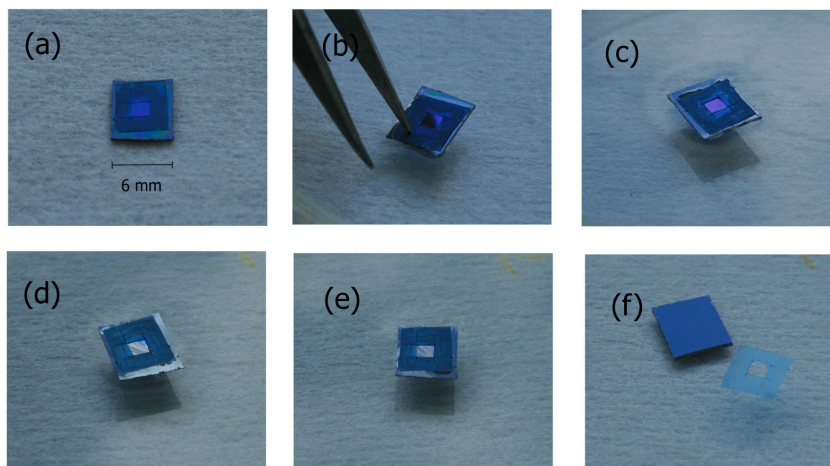
Metoda č. 4 je schématicky zobrazena na obrázku 4.4. Nejprve se na substrát křemíku nanese ve vodě rozpustný polymer např. polyvinylalkohol (PVA) a na něj ve vodě nerozpustný polymer např. PMMA. Na substrát s vrstvou PVA/PMMA s pomocí metody mikromechanického štípání (popsané v 2.3.1) je vytvořena vložka grafénu. Substrát s PVA/PMMA/grafén se vloží do vody, kde dochází k rozpuštění vrstvy PVA. Vrstva PMMA/grafén poté plave na hladině a je vyrybařena pomocí čtvercového okna z lepicí pásky. Okno s vrstvou PMMA/grafén je dále umístěno k mikroposuvu pod optický mikroskop, díky němuž lze umístit vložku grafénu na konkrétní místo na cílovém substrátu. Pomalým přibližováním a zaměřováním pomocí mikroskopu dojde k přilnutí vrstvy PMMA/grafén na cílový substrát. Substrát je potom vypékán na teplotu okolo 100°C a opláchnut pomocí acetonu pro odstranění vrstvy PMMA. [41]



Obr. 4.4: Schéma metody č. 4; (i) substrát Si s vrstvou PVA/PMMA/grafén je vložen do vody (ii) po rozpuštění vrstvy PVA dochází k poklesu substrátu a vrstva PMMA/grafén plave na hladině (iii) na rameno mikroposuvu je umístěno okno z lepicí pásky obsahující vrstvu PMMA/grafén, přičemž ve spodní části je umístěn cílový substrát s vrstvou např. MoS₂ (iv) vytvoření heterostruktury; převzato a upraveno z [41]

4.3.5 Metoda č.5

Tato metoda je podobná metodě č. 4. V prvním kroku se na křemíkový substrát opět nanese vrstva PVA, na kterou se pomocí mikromechanického štípání nanáší vločky grafénu. Následuje nanesení vrstvy PMMA - čímž se vytvoří výsledná vrstva PVA/grafén/PMMA odlišná od vrstvy v metodě č.4. Další rozdíl oproti metodě č.4 je, že okno z lepicí pásky se přilepí na vzorek s vrstvou ještě před vložením do vody. Po odleptání spodní vrstvy PVA vyplave na hladinu vody okno s membránou PMMA a vločkou grafénu. Následuje vytažení pomocí pinzety a další postup je již stejný jako u metody č. 4. Schéma odleptání spodní vrstvy PVA u metody č.5 je zobrazeno na obrázku 4.5.



Obr. 4.5: (a) křemíkový substrát s vrstvou PVA/grafén/PMMA s nalepeným rámem z lepicí pásky (b) vložení substrátu s vrstvou a rámem do vody (c) počátek leptání vrstvy PVA (d) z půlky odleptaná vrstva PVA (e) téměř odleptaná vrstva PVA (f) odtržení rámu s vrstvou grafén/PMMA od křemíkového substrátu

4.4 Výběr teoreticky nejlepší metody

Jako nejlepší metodu, kterou se budu posléze zabývat v kapitole 5 jsem určil metodu č. 4. Hlavní výhoda této metody spočívá v použití grafénu vytvořeného mikromechanickým štípáním. U grafénu vytvořeného metodou CVD může často dojít ke kontaminaci kovovými ionty (ať už zbytky neodleptané mědi nebo například ionty železa, které se často používá jako součást leptadla).

Výhoda oproti metodě č. 3 je, že není potřeba používat tlak plynu dusíku pro vytlačení vrstvy z držáku. Při tomto kroku může totiž dojít k mechanickému poškození vrstvy. Metoda č. 2 je těžko použitelná k výrobě heterostruktur, jelikož cílový substrát je i s 2D vrstvou ponořen do vody a při doléhání vrstvy PMMA/grafénu nemusí dojít k úplně těsnému kontaktu. Navíc zde není možné kontrolovat umístění grafénové vrstvy na cílový substrát.

Nevýhody metody č. 1 jsou v tom, že se jedná o grafén vytvořený metodou CVD a také zde bude pravděpodobně problém s odlepením rámu PDMS bez jakéhokoliv mechanického poškození vrstvy PMMA/grafén. Oproti metodě 4. a 5. je však i časově náročnější.

Jestliže se porovnají metody č. 4 a č. 5, lze říci, že grafén vytvořený metodou č. 4 má jistou výhodu díky tomu, že je v kontaktu s polymerem jen z jedné strany. Naopak u metody č. 5 hrozí výskyt reziduí polymerů u grafénu z obou stran. Další nevýhoda u metody č. 5 je ta, že při spincoatingu

(nanášení polymerů viz dále) se může stát, že se nalezený grafén zničí. Na druhou stranu je u metody č. 4 navíc krok rybaření, což se u metody č. 5 vůbec řešit nemusí. Metoda č. 5 je tedy jednodušší, ale jako teoreticky nejlepší metodu jsem zvolil metodu č. 4 a to hlavně kvůli čistotě vytvořeného grafénu.

V dalších kapitolách se tedy budu zabývat metodou č. 4 a její optimalizací.

5 TRANSPORT GRAFÉNU

5.1 Vytvoření dvouvrstvy

Celá transportní metoda začíná vytvořením dvouvrstvy na substrát křemíku pomocí spincoatingu¹. Jako ve vodě rozpustný polymer byl použit 4,7% roztok polyvinylalkoholu (dále jen jako PVA) a ve vodě nerozpustný 5,5% roztok polymethylmetakrylátu rozpuštěného v anisolu (dále používáno zkráceně jen jako PMMA). V dodatku A jsou uvedeny jejich základní vlastnosti a využití.

Tloušťka dvouvrstvy by měla být cca 490 nm a to z důvodu vysokého kontrastu pro viditelnost grafénové vločky. Tato skutečnost lze zdůvodnit díky obrázku 2.5, jež ukazuje závislost kontrastu grafénu jako funkce vlnové délky světla a tloušťky SiO_2 . Jelikož je index lomu SiO_2 srovnatelný jak s PVA tak i s PMMA ($n_{\text{PVA}} = 1,52$, $n_{\text{PMMA}} = 1,49$, $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$) lze data z obrázku považovat za použitelná i pro dvouvrstvu PVA/PMMA. Pro žluté světlo ($\lambda = 570 - 590 \text{ nm}$) aplikované v optickém mikroskopu, nastává největší kontrast viditelnosti grafénu pro tloušťky vrstvy SiO_2 - 280, 490 a 680 nm (viz 2.5). Experimentálně bylo zjištěno, že nelze připravit dvouvrstvu tloušťky 280 nm pro použité koncentrace polymerů a zatímco tloušťka 680 nm sice dosažitelná je, ale dvouvrstva je nevyhovující, protože díky malým použitým rychlostem jsou vrstvy tloušťkově nehomogenní. Ideální tloušťka byla tedy stanovena jako $\simeq 490 \text{ nm}$.

Postup výroby dvouvrstvy byl následující - nejprve bylo pomocí pipety nabráno určité množství PVA (v závislosti na velikosti plochy substrátu) a rozprostřeno na uchyceném křemíkovém substrátu na spincoateru. Následně byl použit mód spincoateru s parametry - 2800 ot/min po dobu jedné minuty. Pomocí reflektometru Nanocalc 2000² byla získána informace, že takto vytvořená vrstva PVA má tloušťku $\simeq 120 \text{ nm}$. Následovalo vytvoření vrstvy PMMA, který se nabral opět pomocí pipety a umístil na křemíkový substrát s vrstvou $\simeq 120 \text{ nm}$ PVA. Experimentálním zkoušením bylo docíleno toho, že pro hledanou vrstvu PMMA tloušťky $\simeq 370 \text{ nm}$, je třeba nastavit mód spincoateru s parametry 3000 ot/min po dobu 1 minuty. Pro lepší doléhavost vrstev byly jednotlivé vrstvy vždy vypečeny po dobu dvou minut na 80° C. Výsledkem je tedy vrstva s tloušťkou $\simeq 490 \text{ nm}$ - ideální pro hledání grafénových vloček pod optickým mikroskopem.

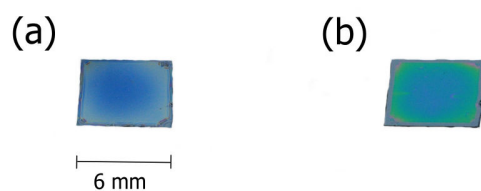
Fotka křemíkového substrátu s vrstvou PVA je na obrázku 5.1 (a), fotka křemíkového substrátu s vrstvou PVA/PMMA je na obrázku 5.1 (b).

5.2 Exfoliace grafénu

Po vytvoření dvouvrstvy PVA/PMMA na křemíkový substrát nastává krok, kdy je třeba vytvořit grafénovou vločku na vrstvu. Pro vytvoření vločky je použita metoda mikromechanického štípání

¹Spincoating je proces nanášení tenkých vrstev na rovinné substráty. Proces je prováděn pomocí spincoateru, kdy na pevně uchycený substrát je prostřednictvím nanášení určitý objem kapaliny, kterou je třeba rozprostřít po substrátu. Otáčením substrátu je dosaženo rozmístění tenké vrstvy po celém substrátu popř. i mimo něj. Změnou rychlosti či zrychlením otáček lze poté korigovat tloušťku nanášené vrstvy.

²Zařízení, jež je používáno k určení tloušťky tenkých vrstev či k určení indexu lomu neznámého materiálu (ne však obou dohromady). Vzorek je osvětlen kolmo světlem a je měřena intenzita dopadajícího, prošlého a odraženého světla. Jestliže je znám index lomu vrstvy, lze ze získaného spektra transmitance (poměr intenzit světla prošlého ku světlu vstupujícímu) extrapolací dat obdržet přibližnou hodnotu tloušťky vrstvy. Samotné měření spekter bylo prováděno pomocí programu Overture od společnosti Oceanoptics a extrapolace dat probíhala pomocí programu Spektra3, v němž se nastavují parametry fitování jako například koeficienty fitovací funkce specifické pro daný materiál či přibližná tloušťka vrstvy. Koeficienty fitovací funkce byly nastaveny stejně jako pro oxid křemičitý, protože má velmi podobný index lomu materiálu jako oba použité polymery. Podrobnější popis určování tloušťky či indexu lomu pomocí reflektometru je uveden například v [45].



Obr. 5.1: (a) křemíkový substrát s vrstvou PVA (b) křemíkový substrát s vrstvou PVA/PMMA

popsána v sekci 2.3.1. Experimentálně bylo zjištěno, že nejvíce grafénových vloček vzniká při pomalém překlápění pásky s grafitovými zrny na místa pásky kde dosud není žádné zrno. Dále je páska po přiložení k dvouvrstvě pomalu odtrhována pro možná co největší zisk grafénových vloček. Nanesení grafénu na vzorek je zobrazeno na obrázku 5.2.

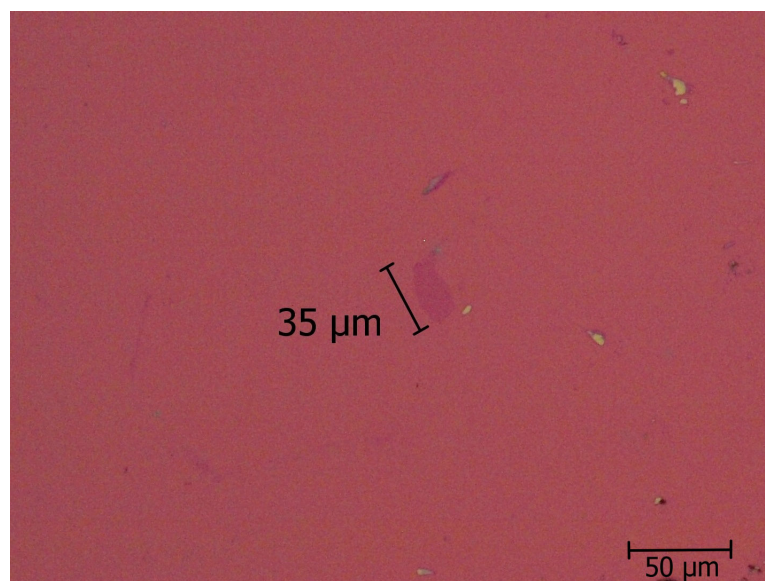


Obr. 5.2: (1) Přiložení adhezivní pásky ke vzorku a následné přitlačení tupým koncem pinzety na pásku, pro lepší přilnavost pásky ke vzorku (2) pomalé odtržení pásky od vzorku

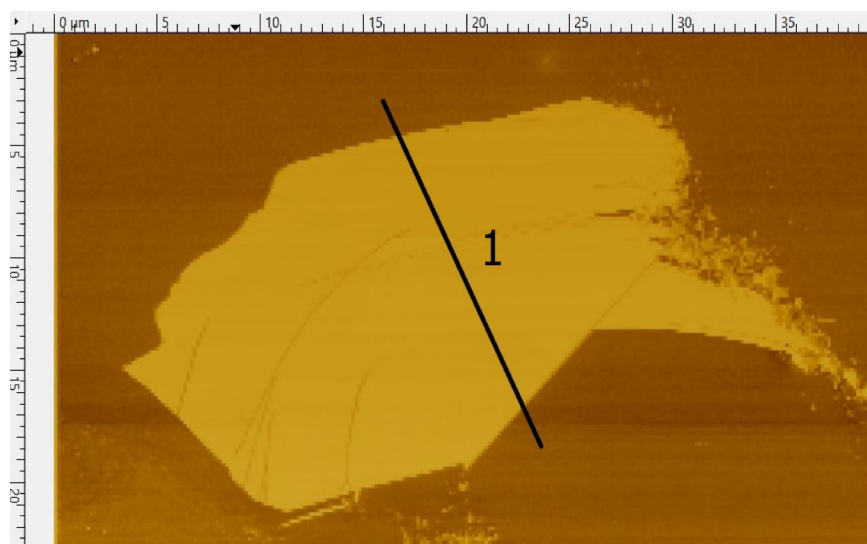
5.3 Hledání grafénu

Hledání grafénové vločky probíhalo nejprve pomocí optického mikroskopu, kde vločky připomínající grafén byly vždy zapsány a vyfotografovány. Jedna vločka je vidět na obrázku 5.3.

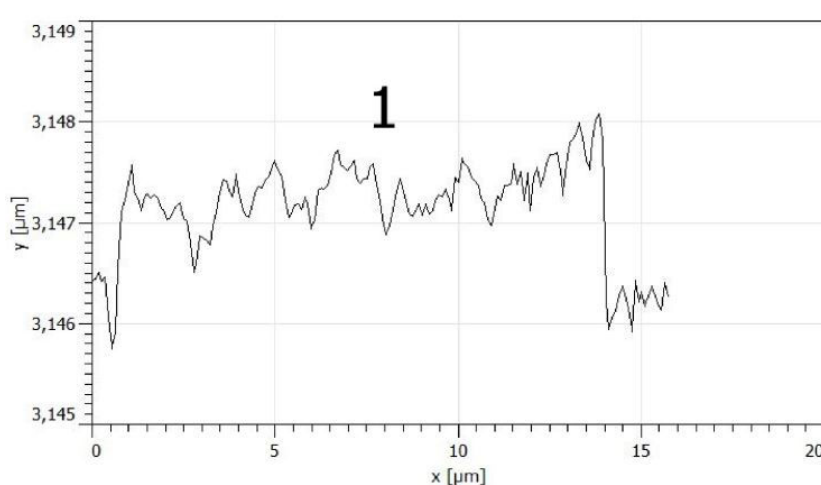
Po vyfotografování na optickém mikroskopu následuje charakterizace dané vločky pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM). Záznam z měření na AFM grafénové vločky vyfocené na obrázku 5.3, je vidět na obrázku 5.4. Na tomto obrázku je možné pozorovat i řez pro stanovení výškového profilu, jež je zobrazen na obrázku 5.5. Profil odhaluje, že grafénová vločka má tloušťku $\simeq 2$ nm. O mikroskopii atomárních sil je pojednáváno v dodatku B.



Obr. 5.3: Grafénová vločka, viditelná pod optickým mikroskopem



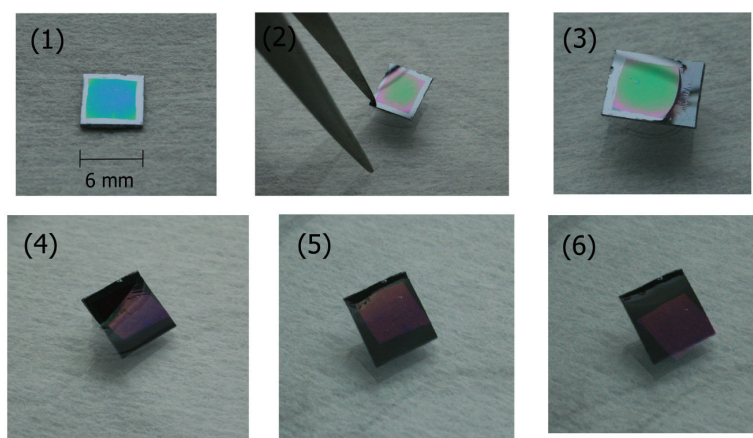
Obr. 5.4: Grafénová vločka z obrázku 5.3 pomocí AFM



Obr. 5.5: Výškový profil grafénové vložky; tento profil je zaznačen na obrázku 5.4

5.4 Leptání spodní vrstvy

Další krok transportu grafénové vložky zahrnuje odleptání spodní vrstvy PVA ve vodě. Během experimentů se opakovaně stávalo, že byla membrána PMMA/grafén zcela podleptána, ale neoddělila se od substrátu a zůstala k němu připojená v místech, kde se ho vrstva PMMA přímo dotýkala. Problém byl vyřešen díky mechanickému odstranění polymerů na krajích substrátu pomocí skalpelu. U takto upraveného vzorku již k problému s leptáním nedochází a vrstva PMMA/grafén se bezpečně oddělí od křemíkového substrátu. Postup leptání je zobrazen na obrázku 5.6.



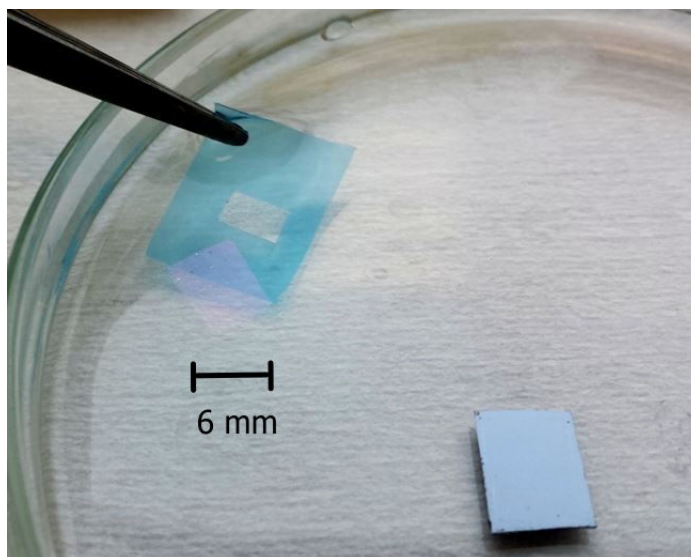
Obr. 5.6: Postup odleptání spodní vrstvy PVA, (1) pohled na mechanicky upravený vzorek před vložením do vody (2) vložení vzorku do vody a ponoření kraje vzorku pinzetou (3)(4)(5) postup leptání vrstvy PVA (6) odtržení vrstvy PMMA/grafén od křemíkového substrátu

5.5 Rybaření vrstvy PMMA

U tohoto kroku bylo zkoumáno, jak co nejbezpečněji vytáhnout plovoucí vrstvu PMMA/grafén z vody. Asi nejvhodnější metoda se zde jeví metoda pomocí lepicí pásky (popsáno níže).

Druhá uvažovaná metoda byla založena na využití speciálně upravené nádoby, ze které by bylo možné vypustit vodu po odleptání vrstvy PMMA/grafén. Vrstva postupně klesá s hladinou až do okamžiku, kdy se dotkne substrátu položeného na dno. V našem případě by se jednalo o rámec se čtvercovým otvorem. Z praktických důvodů ale nebyla tato metoda využita. Bylo by třeba vymyslet nějaké omezení pohybu vrstvy po hladině tak, aby vrstva dosedla na připravený substrát a přitom nehrozilo její poškození.

Rybaření pomocí lepicí pásky začíná tím, že se nejprve vystřihne z lepicí pásky rámec s čtvercovým otvorem uvnitř. Po odstranění ochranné fólie se páska uchytí na pinzetu a vloží do vody. Následuje krok, při němž je páska pomalu vsunuta pomocí pinzety pod vrstvu PMMA/grafén. Jelikož je páska lehčí než voda, začne ve vodě stoupat směrem k hladině, kde se nachází vrstva a přirozeně dojde k uchycení vrstvy na pásku. Směr stoupání lepicí pásky lze ovlivnit pinzetou. Páska je při stoupání v téměř rovinné poloze, což zajišťuje malou pravděpodobnost mechanického poškození vrstvy. Po vytažení z vody je třeba membránu nechat osušit - pro odstranění zbytkové vody. Vložení rámce z lepicí pásky pod plovoucí membránu PMMA/grafén je zobrazeno na obrázku 5.7.



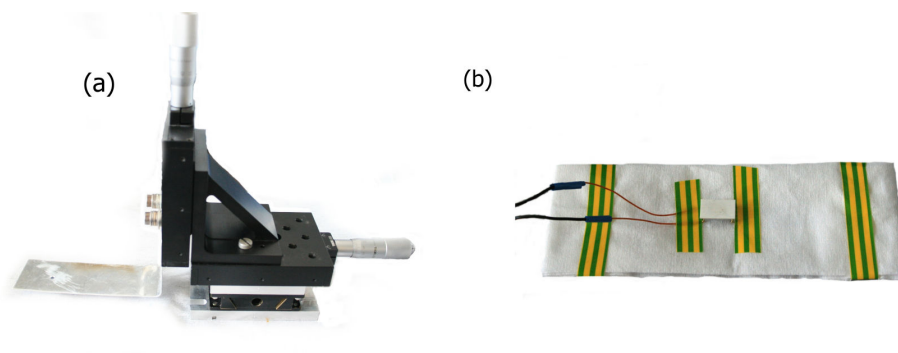
Obr. 5.7: Vložení rámce z lepicí pásky pod plovoucí membránu PMMA/grafén

5.6 Mikroposuv a zaměření optickým mikroskopem

Následuje část, při níž je třeba vytaženou vrstvu PMMA/grafén, umístit na konkrétní místo na jiném substrátu (v tomto případě monovrstva MoS_2). K tomuto kroku byl vytvořen provizorní mikroposuv viz obrázek 5.8 (a), jež se skládá z mikroposuvu ve směrech x,y a z a tenkého hliněného plechu ve tvaru L. Do plechu je vyvrtána na kraji díra o průměru 5,5 mm. Na spodní straně plechu kolem vyvrtaného otvoru je umístěna oboustranná lepicí páska, na níž se připevňuje rám z lepicí pásky s vrstvou. Tvar plechu L nebyl volen náhodně, nýbrž z důvodu vhodné manipulace u optického mikroskopu. Mikroposuv je totiž umístěn na plochu vedle mikroskopu viz obrázek 5.9

a jak lze vidět, je třeba s ním manipulovat velmi obezřetně, aby nedošlo k poškození objektivů mikroskopu. Pod plech s vrstvou PMMA/grafén se umístí cílový substrát s vrstvou MoS₂. Pomocí zaostření na optickém mikroskopu a díky korekci polohy pomocí mikroposuvu lze (v řádech μm) umístit grafénovou vložku nad vrstvu MoS₂. Mikroposuvem ve směru z je postupně zmenšována vzdálenost mezi vrstvou a cílovým substrátem za nestálých korekcí v rovině x a y až do okamžiku, kdy se vrstva substrátu dotkne a přilne k němu.

Při zmenšování z-tové vzdálenosti však nastává problém. Mikroposuv není v současnosti pevně uchycen k optickému mikroskopu a jakýkoliv posun mikroposuvem může vést k posunu celého zařízení a tedy i vrstvy vůči cílovému substrátu. Proto je umístění grafénové vložky na konkrétní místo problematické. Další problém bylo samotné přiložení plechu s vrstvou na substrát, což nezaručuje uchycení membrány na substrát. Vrstvu je třeba mechanicky vyříznout např. pomocí skalpelu či žiletky. Tento krok je však pochybný. Často dochází ke skrčení vrstvy PMMA/grafén nebo jejímu úplnému poškození. Problém byl vyřešen pomocí proudového ohřevu spodního cílového substrátu viz obrázek 5.8 (b). Po přiložení plechu k zahřívávanému substrátu, se vrstva přichytí na cílový substrát již při samotném dotyku plech - substrát. Celá aparatura potřebná pro přenos je zobrazena na obrázku 5.9.



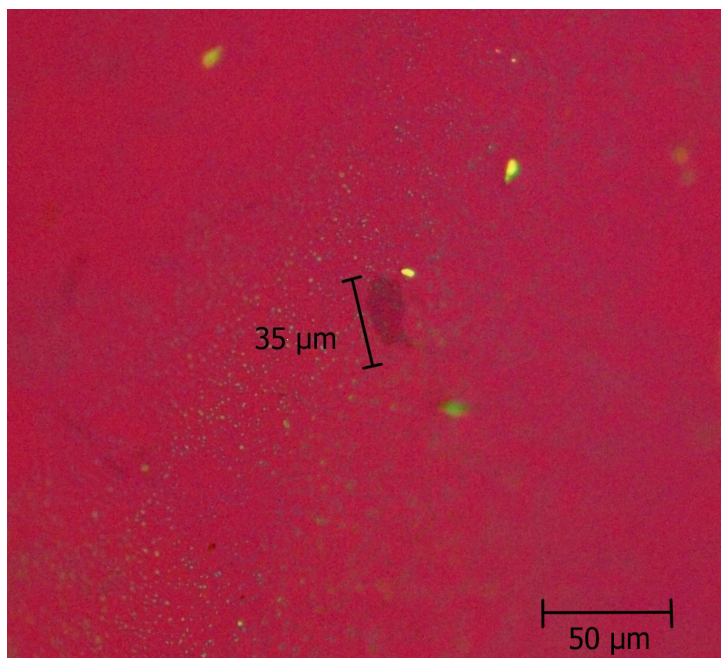
Obr. 5.8: (a) mikroposuv s hliněným plechem (b) podložka pro ohřívání substrátu



Obr. 5.9: (a) zdroj napětí (b) optický mikroskop (c) podložka pro ohřívání substrátu (d) mikroposuv

5.7 Samotný přenos

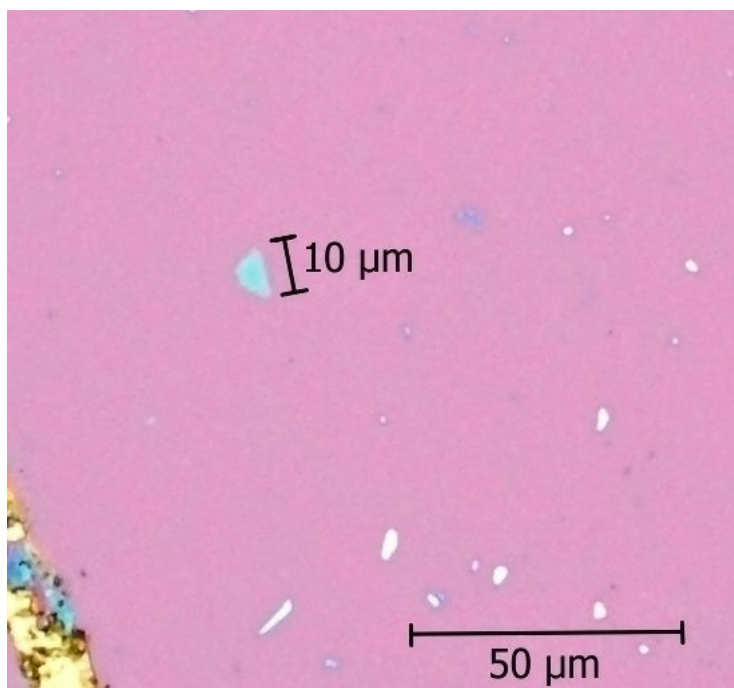
Po vyrybaření membrány pomocí lepicí pásky je okno s vrstvou PMMA/grafén upevněno ze spodní strany na hliněný plech. Fotka takto uchycené membrány je na obrázku 5.10. Jak je možné pozorovat na obrázku 5.10 jedná se o stejnou grafénovou vložku jako na obrázku 5.3.



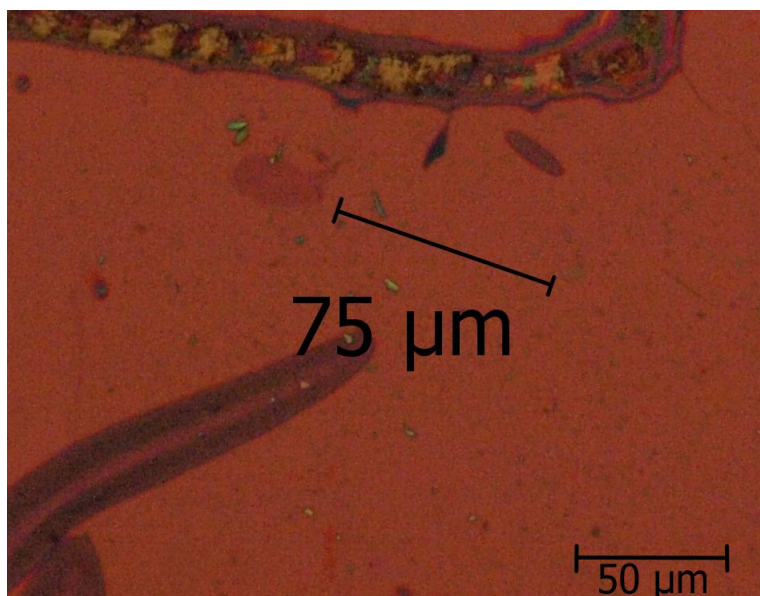
Obr. 5.10: Grafénová vložka umístěná jen na vrstvě PMMA

Jako cílový substrát byla použita křemíková deska s 280 nm SiO_2 . Na tento substrát se pomocí mikromechanického štípání nanasly vložky MoS_2 . Cílová vložka, na kterou by měl být transport proveden, je zobrazena na obrázku 5.11. Nejlepší uskutečněný přenos, který byl proveden, je na obrázku 5.12. Grafénová vložka byla umístěna asi 75 μm vedle zamýšleného místa.

Další krok - tedy rozpuštění vrstvy PMMA pomocí acetonu již dělán nebyl, protože vrstvy neležely přímo na sobě a k vytvoření heterostruktury by tudíž nedošlo.



Obr. 5.11: Vložka MoS₂ na cílovém substrátu



Obr. 5.12: Umístění grafénové vložky na cílový substrát, fialové rýhy vyznačují vrstvu PMMA

6 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla řešena příprava 2D heterostruktur. V první části - byla provedena rešerše a výběr teoreticky nejlepší metody pro použití na ÚFI VUT v Brně. V další části se tato metoda optimalizovala pro co možná nejvyšší úspěšnost samotné výroby. I přes veškerou snahu a více jak deset pokusů samotného přenosu, se však heterostrukturu nyní nepodařilo vytvořit. Postup výroby byl však značně optimalizován - v prvním kroku nanesení přesně stanovené tloušťky pro kvalitní kontrast v optické mikroskopii, dále pak mechanické odstranění krajů vrstvy polymerů pro úspěšné leptání spodní vrstvy PVA, způsob rybaření či samotný způsob umístění na cílový substrát (proudový ohřev, mikroposuv). Výroba heterostruktur je tak na velmi dobré cestě, jelikož chybí optimalizovat již jen mikroposuv a umístění grafénové vločky na cílový substrát.

Dle mého názoru by prospělo upevnění celého mikroposuvu k optickému mikroskopu. Další věc, kterou bych změnil, by bylo kvalitnější umístění podložky - podložka určená pro proudový ohřev se často naklání či pohybuje. To je zapříčiněno tím, že dráty vedoucí k podložce se často zachytávají o části mikroskopu (objektiv apod.). Další ovlivňující faktor bych určil i rázy z vedlejší aparatury Kaufman - které způsobují to, že membrána se při umístění na mikroposuv nepřiměřeně vlní. Tato okolnost by se vyřešila umístěním optického mikroskopu mimo místnost s aparaturou Kaufman.

REFERENCE

- [1] WANG, Xiaomu a Fengnian XIA. Van der Waals heterostructures: Stacked 2D materials shed light. *Nature Materials*. 2015-2-2, vol. 14, issue 3, s. 264-265. DOI: 10.1038/nmat4218. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4218>
- [2] ALFEROV, Zhores. Heterostructures for Optoelectronics: History and Modern Trends. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2013, vol. 101, issue 10, s. 2176-2182 [cit. 2015-05-26]. DOI: 10.1109/JPROC.2013.2274912. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6587474>
- [3] CÍDLOVÁ, H., B. KOHOUTKOVÁ, K. ŠTĚPÁNEK a B. VALOVÁ. UHLÍK. *Historie chemie* [online]. 2011 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/chemlat/uhlik.html>
- [4] KAMENÍČEK, Jiří. *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009, 316 s. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [5] COTTON, F a Geoffrey WILKINSON. *Anorganická chemie: souborné zpracování pro pokročilé*. 1. vyd. Překlad Jiří Mašek, Lubor Jenšovský. Praha: Academia, 1973, 1104 s.
- [6] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II: (chemie prvků)*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007, 151 s. ISBN 978-80-248-1322-6.
- [7] HRAZDÍRA, Matěj. *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití*. Brno, 2010. Bakalářská práce. FSI VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Lenka Klakurková Ph.D.
- [8] Diamanty. *BUN design - zlato a šperky* [online]. 2013 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.zlatoasperky.cz/diamanty.html>
- [9] LHOTÁK, Pavel. CHEMIE FULLERENŮ. In: *Ústav Organické Chemie, VŠCHT Praha* [online]. 2004 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf
- [10] DULEBA, Branislav, František GREŠKOVIČ a Volodymyr KRASINSKIY. UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE- MATERIÁL PRE BUDÚCNOST. In: *Transfer inovácií 21/2011* [online]. 2011 [cit. 2015-04-10].
- [11] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. Uhlíkové nanotrubičky - vlastnosti a uplatnění. *Technická univerzita v Liberci* [online]. 2009 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/4.prednaska%20TNA_kombinovane%20studium%20LS%20%C5%A1k.rok%202009-10_Eva%20Kostakova,%20KNT,%20FT,%20TUL.pdf
- [12] NOVOSELOV, Konstantin S. Nobelovská přednáška. In: *GRAPHENE: MATERIALS IN THE FLATLAND* [online]. 2010 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/novoselov_lecture.pdf
- [13] SAITO, R, G DRESSELHAUS a M DRESSELHAUS. *Physical properties of carbon nanotubes*. London: Imperial college press, c1998, xii, 259 s. ISBN 18-609-4093-5.
- [14] FUCHS, Jean-Nöel a Mark Oliver GOERBIG. Laboratoire de Physique des Solides. In: *Introduction to the Physical Properties of Graphene: Lecture Notes* [online]. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <https://www.equipes.lps.u-psud.fr/GOERBIG/CoursGraphene2008.pdf>

- [15] KURFÜRSTOVÁ, Markéta. *Grafenové struktury vhodné pro plem řízené tranzistory*. Brno, 2014. Bakalářská práce. FSI VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Jindřich MACH, Ph.D.
- [16] MANDAU, Markus. Zázračný materiál GRAFÉN. In: *Časopis ČIP* [online]. 2013 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.chip.cz/soubory/dokumenty/08-13-042-zazracny-grafen.pdf>
- [17] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Weiwei CAI, Xuesong LI, Ji Won SUK, Jeffrey R. POTTS a Rodney S. RUOFF. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, issue 35, s. 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [18] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, vol. 81, issue 1, s. 109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [19] FUCHS, Jean-Noël, Mark Oliver GOERBIG a Bernard PLAÇAIS. Le graphène. *Reflets de la physique*. Přel. I. a M. Orlitovi. 2011, issue 25, s. 4-9. DOI: 10.1051/refdp/2011254.
- [20] KRANE, Nils. Preparation of graphene: From scotch tapes and pencils to chemical vapor deposition (CVD). In: *Preparation of Graphene: Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon* [online]. 2011 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils_Krane-Handout.pdf
- [21] BLAKE, P., E. W. HILL, A. H. CASTRO NETO, K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, R. YANG, T. J. BOOTH a A. K. GEIM. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*. 2007, vol. 91, issue 6, s. 063124-. DOI: 10.1063/1.2768624. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/6/10.1063/1.2768624>
- [22] JELÍNEK, Petr. *Příprava a vlastnosti grafénu* [online]. Brno, 2014 [cit. 2015-04-10]. 84 l. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/324198/prif_m/jelinek.pdf. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta MU. Vedoucí práce Mgr. Ondřej Jašek, Ph.D.
- [23] LOTYA, Mustafa, Yenny HERNANDEZ, Paul J. KING, Ronan J. SMITH, Valeria NICOLOSI, Lisa S. KARLSSON, Fiona M. BLIGHE, Sukanta DE, Zhiming WANG, I. T. MCGOVERN, Georg S. DUESBERG a Jonathan N. COLEMAN. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, vol. 131, issue 10, s. 3611-3620. DOI: 10.1021/ja807449u.
- [24] NOVOSELOV, K. S., V. I. FAL'KO, L. COLOMBO, P. R. GELLERT, M. G. SCHWAB a K. KIM. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, vol. 490, issue 7419, s. 192-200. DOI: 10.1038/nature11458.
- [25] RADISAVLJEVIC, B., A. RADENOVIC, J. BRIVIO, V. GIACOMETTI a A. KIS. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*. 2011-1-30, vol. 6, issue 3, s. 147-150. DOI: 10.1038/nnano.2010.279. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.279>
- [26] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS): Direct and Indirect Band Gap Semiconductors. *University of Cambridge* [online]. [cit. 2015-04-09]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>

- [27] ROBINSON, Benjamin J, Cristina E GIUSCA, Yurema Teijeiro GONZALEZ, Nicholas D KAY, Olga KAZAKOVA a Oleg V KOLOSOV. Structural, optical and electrostatic properties of single and few-layers MoS₂: effect of substrate. *2D Materials*. 2015-03-01, vol. 2, issue 1, s. 015005-. DOI: 10.1088/2053-1583/2/1/015005. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=1/a=015005?key=crossref.3a8e0e3b217c22ce748965358a8a28b2>
- [28] LI, Hai, Jumiati WU, Zongyou YIN a Hua ZHANG. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets. *Accounts of Chemical Research*. 2014-04-15, vol. 47, issue 4, s. 1067-1075. DOI: 10.1021/ar4002312. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar4002312>
- [29] EPSHTEYN, Yakov a Thomas J. RISDON. *MOLYBDENUM DISULFIDE IN LUBRICANT APPLICATIONS – A REVIEW* [online]. Goa, India, 2010 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://nlg-india.org/images/PDF/Yakov%20Ephsteyn.pdf>
- [30] LIU, Na, Paul KIM, Ji Heon KIM, Jun Ho YE, Sunkook KIM a Cheol Jin LEE. Large-Area Atomically Thin MoS₂ Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*. 2014-07-22, vol. 8, issue 7, s. 6902-6910. DOI: 10.1021/nn5016242. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn5016242>
- [31] ZENG, Zhiyuan, Zongyou YIN, Xiao HUANG, Hai LI, Qiyuan HE, Gang LU, Freddy BOEY a Hua ZHANG. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011-11-18, vol. 50, issue 47, s. 11093-11097. DOI: 10.1002/anie.201106004. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201106004>
- [32] GEIM, A. K. a I. V. GRIGORIEVA. Van der Waals heterostructures. *Nature*. 2013-7-24, vol. 499, issue 7459, s. 419-425. DOI: 10.1038/nature12385. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nature12385>
- [33] WITHERS, F., O. DEL POZO-ZAMUDIO, A. MISHCHENKO, A. P. ROONEY, A. GHOLINIA, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, S. J. HAIGH, A. K. GEIM, A. I. TARTAKOVSKII a K. S. NOVOSELOV. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nature Materials*. 2015-2-2, vol. 14, issue 3, s. 301-306. DOI: 10.1038/nmat4205. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nmat4205>
- [34] BRITNELL, L., R. M. RIBEIRO, A. ECKMANN, R. JALIL, B. D. BELLE, A. MISHCHENKO, Y.-J. KIM, R. V. GORBACHEV, T. GEORGIOU, S. V. MOROZOV, A. N. GRIGORENKO, A. K. GEIM, C. CASIRAGHI, A. H. C. NETO a K. S. NOVOSELOV. Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films. *Science*. 2013-06-13, vol. 340, issue 6138, s. 1311-1314. DOI: 10.1126/science.1235547. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1235547>
- [35] HUANG, Le, Qu YUE, Jun KANG, Yan LI a Jingbo LI. Tunable band gaps in graphene/GaN van der Waals heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2014-07-23, vol. 26, issue 29, s. 295304-. DOI: 10.1088/0953-8984/26/29/295304. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0953-8984/26/i=29/a=295304?key=crossref.280862edaec31b114628282abad1d2f4>
- [36] YU, Yifei, Shi HU, Liqin SU, Lujun HUANG, Yi LIU, Zhenghe JIN, Alexander A. PU-REZKY, David B. GEOHEGAN, Ki Wook KIM, Yong ZHANG a Linyou CAO. Equally

- Efficient Interlayer Exciton Relaxation and Improved Absorption in Epitaxial and Nonepitaxial MoS₂/WS₂ Heterostructures. *Nano Letters*. 2015-01-14, vol. 15, issue 1, s. 486-491. DOI: 10.1021/nl5038177. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl5038177>
- [37] SUK, Ji Won, Alexander KITT, Carl W. MAGNUSON, Yufeng HAO, Samir AHMED, Jinho AN, Anna K. SWAN, Bennett B. GOLDBERG a Rodney S. RUOFF. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano*. 2011-09-27, vol. 5, issue 9, s. 6916-6924. DOI: 10.1021/nn201207c. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201207c>
- [38] LEE, Wi Hyoung, Jaesung PARK, Sung Hyun SIM, Soojin LIM, Kwang S. KIM, Byung Hee HONG a Kilwon CHO. Surface-Directed Molecular Assembly of Pentacene on Monolayer Graphene for High-Performance Organic Transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2011-03-30, vol. 133, issue 12, s. 4447-4454. DOI: 10.1021/ja1097463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja1097463>
- [39] CHEN, J.-H., C. JANG, S. ADAM, M. S. FUHRER, E. D. WILLIAMS a M. ISHIGAMI. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*. 2008-4-13, vol. 4, issue 5, s. 377-381. DOI: 10.1038/nphys935. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nphys935>
- [40] KIM, Hyun Ho, Yoonyoung CHUNG, Eunho LEE, Seong Kyu LEE a Kilwon CHO. Water-Free Transfer Method for CVD-Grown Graphene and Its Application to Flexible Air-Stable Graphene Transistors. *Advanced Materials*. 2014, vol. 26, issue 20, s. 3213-3217. DOI: 10.1002/adma.201305940. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201305940>
- [41] DEAN, C. R., A. F. YOUNG, I. MERIC, C. LEE, L. WANG, S. SORGENFREI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM, K. L. SHEPARD a J. HONE. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*. 2010-8-22, vol. 5, issue 10, s. 722-726. DOI: 10.1038/nnano.2010.172. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nnano.2010.172>
- [42] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [43] PMMA – polymethylmetakrylát. *Resinex - Distribution of plastics & elastomers* [online]. © 2015 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/pmma.html>
- [44] VEJRAŽKOVÁ, Ivana. Plasty pro stavebnictví a architekturu 2: Polymethylmetakrylát. In: *Happy Materials* [online]. © 2009- [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-2_2_PMMA.pdf
- [45] *Měření optických spekter tenkých vrstev a vyhodnocení jejich tloušťky a indexu lomu* [online]. Praha, 2012 [cit. 2015-05-07]. Dostupné z: <http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RS.pdf>
- [46] SEDLÁČKOVÁ, Tereza. *Techniky zobrazování biomolekul, bakterií a buněk v subnanometrickém měřítku mikroskopem AFM*. Brno, 2011. 40 l. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav biochemie. Vedoucí práce Mgr. Jan Příbyl, Ph.D.
- [47] KUSÁK, Ivo. *AFM mikroskop* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf

- [48] Tutorials - Atomic Force Microscopy (AFM). *JPK Instruments AG* [online]. © 2015 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://usa.jpk.com/introduction-to-imaging-modes.433.us.html>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

2D	dvou-dimenzionální
CNT	uhlíková nanotrubice
CD	kompaktní disk
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DNA	deoxyribonukleová kyselina
HEMT	tranzistor s vysokou pohyblivostí elektronů
ITO	cínem dopovaný oxid inditý
LED	dioda emitující světlo
LiPF ₆	lithium-hexafluorofosfát
MWCNT	vícevrstvé nanotrubice
NMP	N-metyl-2-pyrrolidon
n_{PVA}	index lomu polymetylmetakrylátu
n_{PVA}	index lomu polyvinylalkoholu
n_{SiO_2}	index lomu oxidu křemičitého
PBU	polybutadien
PDMS	polydimetylsiloxan
PMMA	polymetylmetakrylát
PVA	polyvinylalkohol
SWCNT	jednovrstvé nanotrubice
TEM	transmisní elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Zobrazení jednotlivých vrstev, které dohromady tvoří grafit, převzato z [5]	3
1.2	Stereochemické uspořádání diamantu, převzato z [4]	4
1.3	a)molekula fullerenu b) budova navrhnutá R.B.Fullerem v Montrealu, převzato z [9]	5
1.4	Druhy CNT (zleva): vícevrstvé MWCNT, jednovrstvé SWCNT a peapod; převzato z [10]	6
1.5	Počítačové modely uhlíkových cibulí; převzato z [9]	6
2.1	Elektronová konfigurace pro uhlík v základním (vlevo) a excitovaném stavu; převzato z [14]	7
2.2	a) postup hybridizace b) prostorové uspořádání tří hybridizovaných sp^2 orbitalů a nehybridizovaného p orbitalu; převzato a upraveno z: [15]	8
2.3	Struktura grafénu - tři valenční elektrony jsou vázány k jiným atomům uhlíku, čtvrtý elektron vytváří slabou π vazbu; převzato z: [16]	8
2.4	Pásová struktura grafénu, vodivostní a valenční pás dotýkající se v Diracových bodech - výřez napravo ukazuje okolí jednoho Diracova bodu; převzato z: [18]	9
2.5	Kontrast grafénu jako funkce vlnové délky světla a tloušťky SiO_2 a na pravé straně měřítko kontrastu; s laskavým dovolením Karola Nogajewskiho z LNCMI-CNRS-Grenoble	11
2.6	schéma přípravy grafénu pomocí metody CVD popsané v sekci 2.3.2 ; převzato a upraveno z: [20]	12
2.7	schéma růstu grafénu na SiC; převzato z: [22]	12
3.1	struktura MoS_2 ; převzato z: [25]	15
3.2	(a)schématické znázornění elektrochemické exfoliace MoS_2 (b) fotografie krystalu MoS_2 uchyceného na platině (c) exfoliované vločky MoS_2 rozptýlené v roztoku Na_2SO_4 (d) MoS_2 vrstvy dispergovány v NMP roztoku (e) schématická ilustrace principu elektrochemické exfoliace; převzato z: [30]	17
3.3	Schéma metody elektrochemické lithiace; převzato a upraveno z [31]	18
4.1	Skládání jednotlivých 2D materiálů na sebe, vpravo dole jejich analogie z lega a vpravo nahoře pak seznam použitých 2D materiálů; převzato z [32]	19
4.2	Schéma bezvodné transportní metody (a) a vodné transportní metody (c) ; převzato z [37]	21
4.3	Schéma metody č.3 ; převzato a upraveno z [40]	22
4.4	Schéma metody č. 4; (i) substrát Si s vrstvou PVA/PMMA/grafén je vložen do vody (ii) po rozpuštění vrstvy PVA dochází k poklesu substrátu a vrstva PMMA/grafén plave na hladině (iii) na rameno mikroposuvu je umístěno okno z lepící pásky obsahující vrstvu PMMA/grafén, přičemž ve spodní části je umístěn cílový substrát s vrstvou např. MoS_2 (iv) vytvoření heterostruktury; převzato a upraveno z [41]	22
4.5	(a) křemíkový substrát s vrstvou PVA/grafén/PMMA s nalepeným rámem z lepící pásky (b) vložení substrátu s vrstvou a rámem do vody (c) počátek leptání vrstvy PVA (d) z půlky odleptaná vrstva PVA (e) téměř odleptaná vrstva PVA (f) odtržení rámu s vrstvou grafén/PMMA od křemíkového substrátu	23
5.1	(a) křemíkový substrát s vrstvou PVA (b) křemíkový substrát s vrstvou PVA/PMMA	26
5.2	(1) Přiložení adhezivní pásky ke vzorku a následné přitlačení tupým koncem pinzety na pásku, pro lepší přilnavost pásky ke vzorku (2) pomalé odtržení pásky od vzorku	26
5.3	Grafénová vločka, viditelná pod optickým mikroskopem	27
5.4	Grafénová vločka z obrázku 5.3 pomocí AFM	27

5.5	Výškový profil grafénové vločky; tento profil je zaznačen na obrázku 5.4	28
5.6	Postup odleptání spodní vrstvy PVA, (1) pohled na mechanicky upravený vzorek před vložením do vody (2) vložení vzorku do vody a ponoření kraje vzorku pinzetou (3)(4)(5) postup leptání vrstvy PVA (6) odtržení vrstvy PMMA/grafén od křemíkového substrátu	28
5.7	Vložení rámce z lepící pásky pod plovoucí membránu PMMA/grafén	29
5.8	(a) mikroposuv s hliněným plechem (b) podložka pro ohřívání substrátu	30
5.9	(a) zdroj napětí (b) optický mikroskop (c) podložka pro ohřívání substrátu (d) mikroposuv	30
5.10	Grafénová vločka umístěná jen na vrstvě PMMA	31
5.11	Vločka MoS ₂ na cílovém substrátu	32
5.12	Umístění grafénové vločky na cílový substrát, fialové rýhy vyznačují vrstvu PMMA	32
6.1	Zdroj: [42]	45
6.2	Princip měření AFM; převzato z [46]	46
6.3	schéma kontaktního, bezkontaktního a příklepového režimu; převzato z [48]	47

DODATKY

Dodatek A

Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol je bílý prášek, zřetelně krystalického charakteru. Vyskytuje se pouze v polymerní formě, jelikož samotný monomer (jediná jednotka polymeru) vinylalkohol je velmi nestabilní. Tato nestabilita je způsobena tím, že vinylalkohol se snadno mění přesmykem ve stavu svého zrodu na aldehyd. Tato reakce je zobrazena na obrázku 6.1.

Příprava charakteristická pro výrobu polymerů tj. získání polymeru polymerací monomeru zde tudíž nelze aplikovat. Namísto toho se pro výrobu využívá jiného postupu a to hydrolýza polyvinylacetátu. Z tohoto důvodu obsahuje polyvinylalkohol určité množství polyvinylacetátových skupin.

Mezi jeho zajímavé vlastnosti patří jeho rozpustnost, která obecně závisí na procentuálním zastoupení polyvinylacetátových jednotek. Například pro více než pěti procentní obsah vinylacetátových jednotek se již rozpouští ve vodě jen při teplotách nad 65°C. Čím vyšší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. Obecně jej lze použít za teplot od -50°C do 130°C, nad 200°C se rozkládá. Polyvinylalkohol má relativně velké využití jako například ochranný koloid pro suspenzní polymerace, dále jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel (v kombinaci se škrobem) a impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. [42]



Obr. 6.1: Zdroj: [42]

Polymethylmetakrylát

Další použitou látkou je roztok polymethylmetakrylátu zkráceně PMMA. PMMA je termoplastický polymer běžně známý jako plexisklo či akrylové sklo, který se získává jako většina ostatních polymerů polymerací vlastního monomeru-methylmetakrylátu. [43] Mezi typické vlastnosti PMMA patří průhlednost a lesklý povrch, tvrdost, odolnost proti poškrábání a odolnost vůči slunečnímu záření. Akrylát je také možné poměrně snadno tvarovat za teplot od 140°C do 185°C, avšak při teplotách větších než 210°C dochází k depolymerizaci akrylátu. [44]

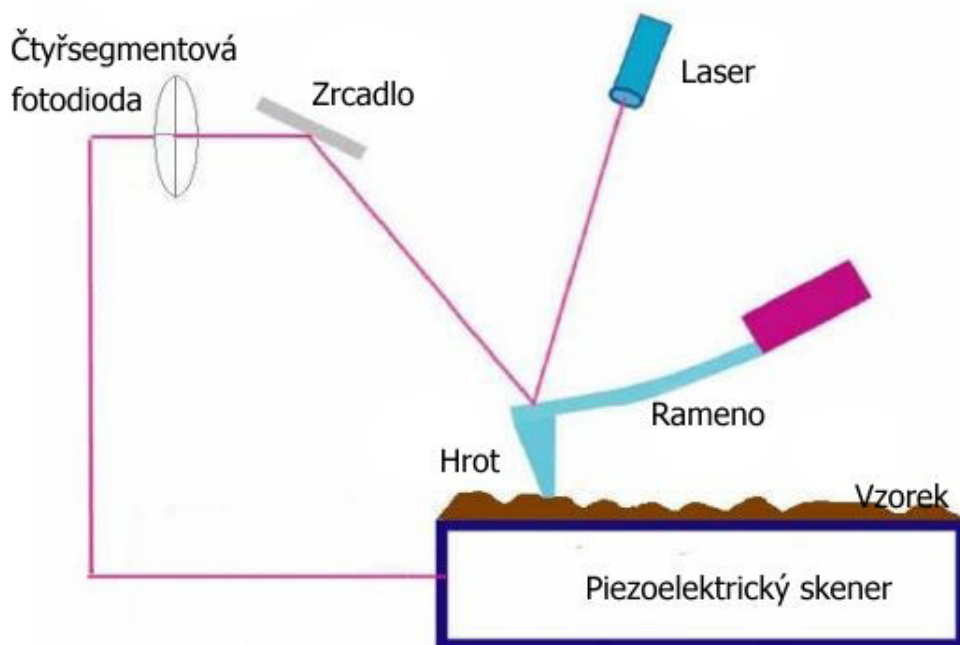
Propustnost viditelného spektra slunečního záření je pro akrylát tlustý 3 mm > 92%, což je dokonce vyšší hodnota než pro anorganické sklo (91%). Navíc časem akrylát svou světelnou propustnost nemění, což je oproti jiným plastům značná výhoda. Ostatní plasty totiž po určité době zežloutnou a jejich světelná propustnost klesá. [44]

Dodatek B

Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil zkráceně AFM (z angl. Atomic Force Microscopy) je mikroskopická metoda, která se používá pro trojrozměrné zobrazování povrchů. Princip metody je založen na detekci hrotu umístěného nad vzorkem. Hrot je upevněn na pružném ramínku (angl. cantilever) a vlivem atomárních sil (van der Waalsovy, elektrostatické, kapilární...) mezi hrotem a povrchem vzorku dochází k vychýlení hrotu. Detekci této výchylky lze získat dostatek informací o povrchu vzorku. [46] Princip této metody je zobrazen na obrázku 6.2. Hrot snímá povrch vzorku a vlivem atomárních sil je v každém místě jinak vychýlován - to způsobí jiné vychýlení laseru, který dopadá na hrot a následně je zachycován pomocí fotodiody. Zachycený odražený laserový paprsek umožňuje počítačové zobrazení vzorku.

Přesnost této metody závisí na přesnosti udržení polohy hrotu a schopnosti detekce ohnutí ramínka (neboli detekce polohy hrotu od povrchu). Často se v praxi používají tzv. piezoelektrické skenery, které jsou schopny posouvat vzorek v řádech desetin nanometru. Další opatření pro kvalitní měření, je umístění mikroskopu AFM na antivibračních stolech. Toto opatření zajistí přesné udržení polohy hrotu. [47] Existují celkem tři režimy měření - kontaktní, bezkontaktní a příklepový režim.



Obr. 6.2: Princip měření AFM; převzato z [46]

Kontaktní režim

Kontaktní režim měření využívá velmi malých vzdáleností mezi hrotem a povrchem a vlivem odpuzivých sil poté dochází k ohnutí ramena. Jestliže jsou nerovnosti povrchu příliš velké, může snadno dojít k poškození hrotu. Z tohoto důvodu se v tomto režimu často využívá tzv. režimu s konstantním ohnutím. V každém bodě měření se porovnává hodnota přednastaveného ohnutí ramínka s aktuálním ohnutím, jež je poté vyrovnáváno do přednastavené polohy. Rozdíl mezi přednastavenou hodnotou a aktuální naměřenou hodnotou v každém bodě měření poté slouží k sestavení obrazu vzorku. [46]

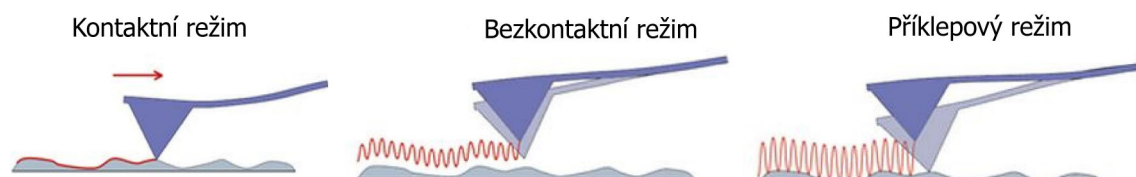
Další kontaktní režim je tzv. režim s konstantní výškou - při tomto režimu se hrot pohybuje po povrchu vzorku tak, že výška druhého konce ramínka je konstantní. Dojde-li k detekci nerovnosti na vzorku, nastane poté jiné ohnutí ramene v daném místě. Ze závislosti ohnutí ramene v každém místě, lze poté sestavit zvětšený obraz vzorku. [47] Nevýhodou kontaktního režimu může být poškození vzorku vlivem třecích sil při pohybu hrotu po povrchu vzorku.

Bezkontaktní režim

Tento režim zajišťuje odstranění možnosti poškození vzorku vlivem třecích sil a to z prostého důvodu - hrot se vzorku vůbec nedotýká. Princip bezkontaktního režimu je následující - nejprve je rozkmitán pružný nosník, na kterém je umístěn hrot. Hrot je ve vzdálenosti cca 1 - 10 nm od vzorku. Vlivem atomárních sil (především van der Waalových) je v každém místě rastrování hrot jinak vychýlen - dochází ke změně amplitudy kmitání. Pozorováním závislosti amplitudy v daném místě rastrování lze poté sestavit zvětšený obraz vzorku. [46]

Příklepový režim

Příklepový režim využívá obou předcházejících režimů současně. Při tomto režimu se využívá kmitání ramene s takovou amplitudou, že na chvíli dojde ke kontaktu hrotu s povrchem vzorku. Povrch je při tomto režimu mapován pomocí změny rezonanční frekvence. Příklepový režim je vhodný například pro měření citlivých vzorků - biologické vzorky ap. Nevýhoda tohoto režimu spočívá v mnohem pomalejší skenovací rychlosti oproti kontaktnímu režimu. [46] Schéma všech tří režimů lze vidět na obrázku 6.3



Obr. 6.3: schéma kontaktního, bezkontaktního a příklepového režimu; převzato z [48]