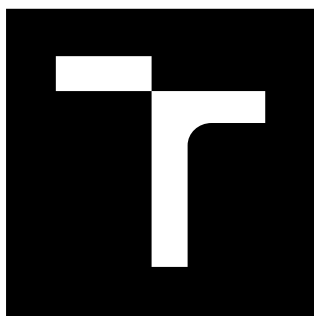


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**ANALÝZA GRAFENOVÝCH VRSTEV PŘIPRAVENÝCH
METODOU CVD POMOCÍ ROZPTYLU
NÍZKOENERGIOVÝCH IONTŮ**

LOW ENERGY IONS SCATTERING ANALYSIS OF GRAPHENE LAYERS PREPARED BY CVD TECHNOLOGY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavel Bábík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Pavel Bábík**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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:

Analýza grafenových vrstev připravených metodou CVD pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

CVD technologie růstu grafenu představuje perspektivní způsob přípravy velkých grafenových ploch pro průmyslové využití. Bohužel technologie sama je častým zdrojem defektů a kontaminace stejně jako následné způsoby přenosu grafenu na cílový substrát. Metoda rozptylu nízkoenergiových iontů (LEIS) poskytuje zajímavou kombinaci virtuálně nedestruktivní analýzy s extrémním hloubkovým rozlišením. Proto je výhodná k analýze podobných planárních systémů. Výsledky LEIS analýz budou použity pro optimalizaci technologie CVD růstu grafenu a jeho následného transportu.

Cíle bakalářské práce:

Hlavním cílem bakalářské práce je detekce, lokalizace a kvantifikace kontaminace grafenových vrstev pomocí LEIS metody a optimalizace jeho růstu a přenosu. Tento cíl lze rozdělit do následujících dílčích cílů:

- 1) Seznámit se s principy metody LEIS v dostatečné hloubce vzhledem k tématu.
- 2) Zvládnout samostatnou práci na LEIS spektrometru Qtac 100.
- 3) Seznámit se s přípravou CVD grafenu a jeho přenosem na křemíkový substrát.
- 4) Detekce defektů grafenových vrstev a kvantifikace jejich kontaminace kovy a dalšími elementy.
- 5) Komunikace s odborníky na technologii růstu CVD grafenu a na jeho přenos na cílový substrát.

Seznam literatury:

Prusa, S; Prochazka, P; Babor, P; Sikola, T; ter Veen, R; Fartmann, M; Grehl, T; Bruner, P; Roth, D; Bauer, P; Brongersma, H.H, Highly Sensitive Detection of Surface and Intercalated Impurities in Graphene by LEIS. ACS Langmuir 2015, 31, 9628-9635.

Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. Nature 2012, 490, 192-200.

Banhart, F; Kotakoski, J; Krashennnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. ACS Nano 2011, 5, 26-41.

Ambrosi, A.; Pumera, M. The CVD Graphene Transfer Procedure Introduces Metallic Impurities which Alter the Graphene Electrochemical Properties. Nanoscale 2014, 6, 472-476.

Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R. D.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-Area Synthesis of High Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. Science 2009, 324, 1312-1314.

Brongersma, H. H.; Buck, T. M. Neutralisation Behavior in Scattering of Low Energy Ions from Solid Surfaces. Nucl. Instr. Meth. 1976, 132, 559-564.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na analýzu vzorků grafenu rozptylem nízkoenergiiových iontů (LEIS). Výroba grafenových vrstev byla prováděna metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) na Ústavu fyzikálního inženýrství. Analýza vzorků probíhala ve Středoevropském technologickém institutu (CEITEC) na přístroji Qtac 100. Cílem této bakalářské práce byla optimalizace technologie výroby za účelem snížení kontaminací obsažených v grafenové vrstvě.

KLÍČOVÁ SLOVA

grafen, CVD metoda, LEIS, kontaminace, defekty

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the analysis of graphene samples by the Low Energy Ion Scattering (LEIS). The production of graphene layers is realized by the Chemical Vapor Deposition method (CVD) on the Institute of Physical Engineering. Analysis of the samples is taken place in the Central European Institute of Technology (CEITEC) by Qtac 100. The aim of this bachelor thesis is to optimize of technology in order to reduce contaminants in the graphene layer.

KEYWORDS

graphene, CVD method, LEIS, contaminations, defects

BÁBÍK, P.: *Analýza grafenových vrstev připravených metodou CVD pomocí rozptylu nízkoenergiiových iontů*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2016. 43 s. Vedoucí práce doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Analýza grafenových vrstev připravených metodou CVD pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů“ 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

Rád bych poděkoval především doc. Ing. Stanislavu Průšovi, Ph.D. za odborné vedení při analyzování vzorků, za trpělivost a za věcné rady při tvorbě této bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi za svědomitou přípravu vzorků.

Pavel Bábík

OBSAH

Úvod	1
1 Grafen	3
1.1 sp^2 hybridizace	3
1.2 Pásová struktura	4
1.3 Jedinečné vlastnosti grafenu	5
1.4 Metody výroby grafenu	6
1.4.1 Mechanická exfoliace	6
1.4.2 Chemická syntéza	6
2 Výroba grafenu metodou chemické depozice z plynné fáze	9
2.1 Reakční pec	9
2.2 Růst grafenu na měděné fólii	10
2.3 Přenos na křemíkový substrát	11
3 LEIS	13
3.1 Kinematický přístup	13
3.2 Dynamický přístup	14
3.2.1 Rozptylový úhel	15
3.2.2 Potenciál, stínící funkce	15
3.2.3 Diferenciální účinný průřez	16
3.3 Další faktory	18
4 Praktická část	19
4.1 Qtac 100	19
4.2 Základní vzorek grafenu na SiO_2/Si	20
4.2.1 Příprava a měření vzorku	20
4.2.2 Analýza vzorku	20
4.2.3 Vyhodnocení výsledků	22
4.3 Zdroje kontaminací v jednotlivých krocích technologie přípravy	22
4.3.1 Příprava a měření vzorků	22
4.3.2 Analýza vzorků	23
4.3.3 Vyhodnocení výsledků	25
4.4 Grafen na křemíku čištěný kyselinou HCl	25
4.4.1 Příprava a měření vzorků	25
4.4.2 Analýza vzorků	26
4.4.3 Vyhodnocení výsledků	28
4.5 Žíhaný grafen na nativním křemíku	29

4.5.1	Příprava a měření vzorků	29
4.5.2	Analýza vzorků	30
4.5.3	Vyhodnocení výsledků	30
4.6	Vzorek grafenu po optimalizaci technologie	30
4.6.1	Příprava a měření vzorků	30
4.6.2	Analýza vzorků	30
4.6.3	Vyhodnocení výsledků	32
4.7	Měření externích vzorků grafenu na křemíku	33
4.7.1	Příprava a měření vzorků	33
4.7.2	Analýza vzorků	34
4.7.3	Vyhodnocení výsledků	35
5	Závěr	37
	Literatura	39
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	43

ÚVOD

Grafen je v současné době jeden z nejvíce zkoumaných materiálů pro své jedinečné chemické a elektrické vlastnosti. Pro jeho strukturu a vlastnosti byl dlouho považován za nestabilní materiál. V roce 2004 se však vědcům na Manchester University podařilo vytvořit stabilní rovinnou síť pomocí metody mikromechanického štěpení [1]. Za svou práci dostali v roce 2010 Nobelovu cenu. O grafenu, jeho struktuře, vlastnostech a metodách výroby pojednává první kapitola.

V současnosti existuje mnoho dalších metod výroby grafenových vrstev. Druhá kapitola se zabývá především metodou CVD neboli chemickou depozicí z plynné fáze. Při této metodě výroby se dostávají do grafenové vrstvy kontaminace.

Výjimečné vlastnosti grafenu výrazně modifikuje množství kontaminací obsažených ve struktuře. V aplikacích, kde je vyžadován čistý grafen, pak tyto kontaminace mohou způsobit snížení účinností či dokonce nefunkčnost systémů.

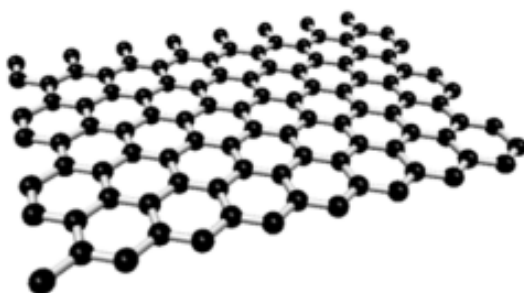
Efektivní možnost, jak analyzovat kvalitu grafenu je rozptyl nízkoenergiových iontů neboli LEIS. Význam a vysvětlení metody LEIS bude podán ve třetí kapitole a zakončí tak teoretickou část bakalářské práce. Tato metoda měření má vysokou povrchovou citlivost, což je dáno použitím iontů o nízkých energiích (v jednotkách keV). Pomocí této metody se dá měřit nejsvrchnější vrstva grafenu. Použitím těžších iontů o vyšší energii (typicky 5 keV Ne^+) lze odprašovat atomy uhlíku v grafenu a tím zjistit i kontaminace obsažené mezi grafenem a použitým substrátem. Tato metoda dává možnost určit i kvantitativně množství kontaminací obsažených v grafenové monovrstvě.

Je-li známa kontaminace v grafenu, je možné nakonec navrhnout změny ve výrobním procesu metody CVD a optimalizovat tak výrobu grafenu.

V praktické části bakalářské práce je práce zaměřena na objasnění výsledků z měření a na následnou optimalizaci výroby grafenu.

1 GRAFEN

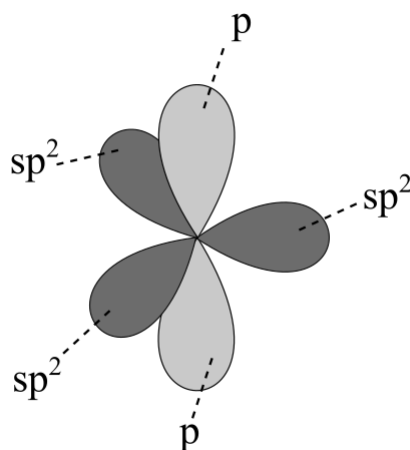
Grafen je dvoudimensionální (2D) atomový krystal, tvořený z monovrstvy uhlíku [2]. Uhlíky v krystalové struktuře jsou seskupeny do pravidelných šestiúhelníků a vázány k sobě vazbou sp^2 . Tato sp^2 hybridizace má za následek takové vlastnosti grafenu, díky kterým je v současnosti považován za materiál budoucnosti.



Obr. 1.1: Vyobrazení krystalové struktury grafenu. Převzato z [3].

1.1 sp^2 hybridizace

Obecně při hybridizaci dochází k energetickému sjednocení orbitalů, které byly původně nerovnocenné, za vzniku rovnocenných hybridních orbitalů sp . Příkladem atomu, u kterého může docházet k sp^2 hybridizaci je atom uhlíku v grafenu. Uhlík leží v periodické tabulce prvků ve IV. skupině. Elektronová konfigurace uhlíku je $1s^2 2s^2 2p^2$. Má tak ve své atomové struktuře 4 valenční elektrony, které se mohou účastnit vazeb. Po sp^2 hybridizaci vzniknou 3 energeticky rovnocenné hybridní orbitály a jeden p orbital viz obr. 1.2. Hybridní orbitály leží všechny v jedné rovině a úhel mezi nimi je 120° . Uhlík s takovým uspořádáním orbitalů se nazývá trigonálně planární [4]. Tyto hybridní orbitály tvoří kovalentní vazby s okolními atomy. Nehybridizovaný p orbital leží kolmo k rovině definované osami orbitalů sp^2 . Při překryvu dvou nehybridizovaných p orbitalů sousedních atomů vzniká vazba π . Tato vazba zesiluje vzájemné vazby mezi sousedními atomy. To má za následek pevnost samotné struktury [4].



Obr. 1.2: **Orbitaly**. Hybridní sp^2 orbitaly leží v rovině. Kolmo k nim je orientován poslední p orbital. Převzato a upraveno z [4].

1.2 Pásová struktura

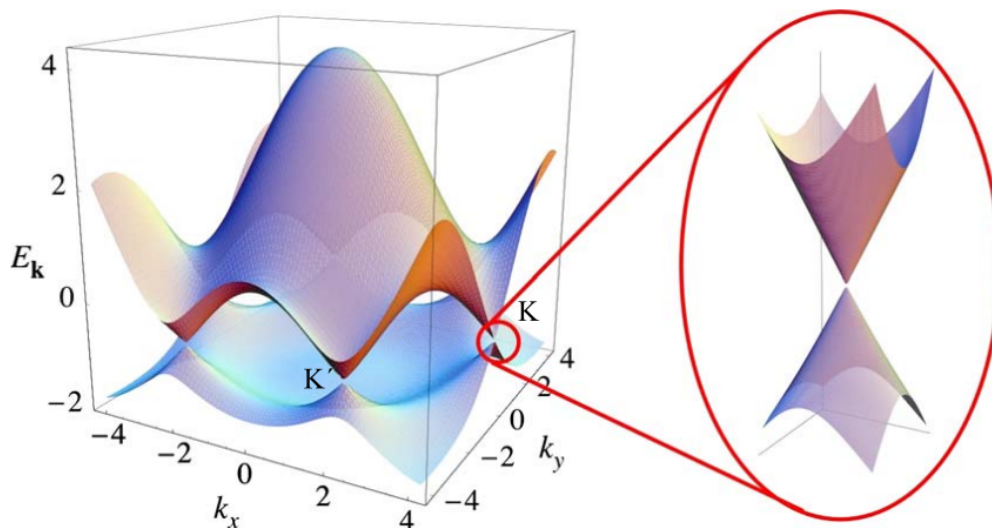
Z počátku vědci uvažovali o grafenu pouze jako o teoretické struktuře. Předpokládali, že grafen nemůže existovat ve stabilním stavu vlivem termálních fluktuací atomů uhlíku. Zjistilo se však, že existence takové 2D struktury může být v souladu s teorií. Grafen, který byl získán z 3D struktury grafitu, se rozloží v metastabilním stavu. Silné vazby uvnitř struktury spolu s malými vzdálenostmi mezi atomy zajistí, že nedojde ke vzniku dislokací či defektů vlivem termálních fluktuací. Mírné zvlnění povrchu grafenu zvětšuje vnitřní stabilitu 2D systému [2].

Pásová struktura je znázorněna na obr. 1.2. Vodivostní pás a valenční pás se dotýkají v bodech, které vytváří rohy Brillouinovy zóny. Tvarem těchto energiových pásů v okolí bodů dotyku, jenž jsou nazývány Diracovými body (K, K'), jsou protilehlé kužele. U čistého grafenu je Fermiho mez přímo v bodě dotyku. Po přiložení napětí na vzorek se Fermiho mez posunuje nahoru či dolů v závislosti na orientaci tohoto napětí. Díky vlivu přiloženého napětí tak lze z grafenu vytvořit polovodič typu N či P [2].

Protože se vodivostní pás a valenční pás dotýkají v Diracově bodě, neexistuje u čistého grafenu zakázaný pás. O grafenu se potom z tohoto důvodu mluví, jako o struktuře s nulovým zakázaným pásem. Elektrony uvnitř grafenu se vyznačují vysokou pohyblivostí. Označují se jako Diracovy fermiony, nebo také elektrony s nulovou hmotností. Souvislost elektronů uvnitř grafenu s elektrony s nulovou hmotností, které se pohybují relativisticky, je dána podobností jejich disperzních relací.

U grafenu je disperzní závislost v okolí Diracova bodu lineární [5]:

$$E = \pm v_f p = \pm v_f \hbar k. \quad (1.1)$$



Obr. 1.3: **Pásová struktura grafenu.** Vodivostní pás a valenční pás je tvořen protilehlými kužely, které se dotýkají v tzv. Diracově bodě. Převzato a upraveno z [6].

1.3 Jedinečné vlastnosti grafenu

Grafen přitahuje pozornost svými netypickými vlastnostmi, které se liší od ostatních materiálů. Dosahuje mnoha teoretických limitů. Jako příklady lze uvést vysokou pohyblivost nosičů náboje až $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ při pokojové teplotě [7]. Grafen je také jeden z nejpevnějších materiálů díky své krystalové struktuře (sp^2 hybridizace). Vnitřní pevnost grafenu může dosáhnout hodnoty 130 GPa [8] a Youngův modul dosahuje až 1 TPa [8]. Je nepropustný pro plyny [9]. Co se týče optických vlastností, bylo zjištěno, že grafen absorbuje významný ($\pi\alpha = 2,3 \%$) podíl dopadajícího bílého světla v důsledku unikátní elektronové struktury grafenu [10]. Tepelná vodivost grafenu může narůst nad 3000 WmK^{-1} [11].

Všechny tyto jedinečné vlastnosti však silně závisí na kvalitě grafenu, především z hlediska kontaminací a dislokací uvnitř struktury. V některých případech je dodávání částic do grafenu účelové. V jiných případech však kontaminace zeslabují právě ty vlastnosti, díky nimž je grafen v současné době v takové oblibě.

1.4 Metody výroby grafenu

Vyrobít vzorek grafenu byl po dlouhá desetiletí problém. První metoda, jenž byla použita při výrobě prvních grafenových struktur fyziky Andre Geimem a Konstantinem Novoselovem v roce 2004, je **metoda mechanická exfoliace** (též také metoda lepících pásky) [1].

Další metodou je chemická syntéza grafenu, jenž využívá oxidu grafenu (ozn. GO), který vzniká v první fázi oxidací grafitu a pak následnou redukcí na oxid grafenu [12]. Samotný grafen se pak získá z GO více možnostmi. Například **UV zářením**, **termickou redukcí** či **elektrochemickou redukcí**.

Metodou CVD, jenž je jednou z významných metod výroby grafenu, se zabývá další kapitola.

1.4.1 Mechanická exfoliace

Principem mechanické exfoliace je použití adhezivní pásky k odtrhování jednotlivých grafenových vrstev z grafitového substrátu. Grafit je tvořen jednotlivými grafenovými vrstvami seskládanými nad sebou viz obr. 1.4. Mezi těmito vrstvami působí oproti pevným vazbám uvnitř struktury grafenu slabé van der Waalsové přitažlivé síly. Při působení vnějších sil lze tyto vazby překonat a tím oddělit grafenové vrstvy. Tato metoda není vhodná pro výrobu grafenu velkých rozměrů. Nicméně grafen touto metodou není náročný na výrobu a dosahuje se vysoké kvality téměř bez defektů [13].

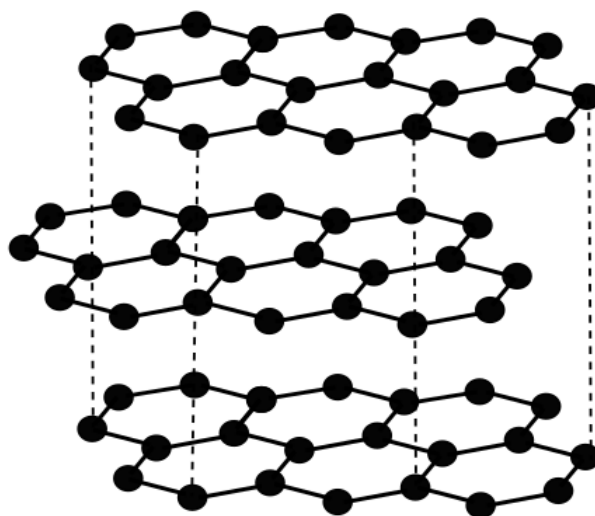
1.4.2 Chemická syntéza

V chemické syntéze grafenu je prvním krokem výroba oxidu grafenu. Tento oxid grafenu, jak již bylo zmíněno, vzniká oxidací grafitu. K tomuto účelu se používá silných oxidačních činidel v silně koncentrovaných kyselinách. Příkladem těchto kyselin jsou různé soli kyseliny draselné či kyselina sírová. Do vrstev grafenu uvnitř grafitu se působením kyselin při různých teplotách navážou OH a O skupiny, čímž se vzdálenost mezi vrstvami oxidu grafenu zvětšuje. Vzdálenost mezi vrstvami se mění volbou koncentrace kyselin [12].

Další fází je redukce GO na samotný grafen. Používají se opět různé postupy s různou kvalitou výsledného grafenu.

Redukce UV zářením

Redukce pomocí UV záření je velmi levnou a jednoduchou cestou, jak vytvořit monovrstvy grafenu. Příkladem takové redukce může být použití UV záření spolu s



Obr. 1.4: **Struktura grafitu.** Jednotlivé monovrstvy grafenu jsou seskupeny nad sebou a jsou navzájem vázány slabými van der Waalsovskými přitažlivými silami. Převzato a upraveno z [3].

vodným roztokem polyvinylpyrrolidonu (Y. H. Ding a spol.) [14], jenž se používá v široké škále produktů, např. v kosmetice.

Termická redukce

Při termické redukci se rozkládají kyslíkaté skupiny obsažené v GO za vzniku CO_2 , CO a H_2O při rapidním zvyšování teploty ($> 2000\text{ }^\circ\text{C/min}$) [15]. Tyto sloučeniny pak mezi vrstvami vytváří tlak, který v konečném stádiu vede k odloupení grafenových vrstev. Tato termická redukce se také provádí v kapalině či v prostředí s inertním plynem pro lepší výsledný efekt.

Elektrochemická redukce

Výhoda této metody spočívá v tom, že se nepoužívají nebezpečné sloučeniny oproti jiným chemickým metodám (např. hydrazín). Podstatou této metody je elektrochemické odstranění kyslíkatých skupin. Lze ji použít při pokojové teplotě a v této metodě nejsou potřeba složité přístroje [15].

2 VÝROBA GRAFENU METODOU CHEMICKÉ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

Výroba grafenu metodou chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD) je jedna z nejpoužívanějších metod pro výrobu grafenu. Jedná se o rozklad plynného prekursoru na rozehřátém substrátu. Při růstu grafenu dochází za zvýšené teploty na povrchu kovových katalyzátorů k rozkladu uhlovodíku, nejčastěji methanu, a k formování vrstvy grafenu. Po vytvoření této vrstvy je vzhledem k nepřístupnosti uhlovodíku ke katalyzátoru obvykle proces růstu ukončen. Jako substráty jsou nejčastěji používány měděné a niklové fólie [16].

Tato bakalářská práce je zaměřena pouze na charakterizaci grafenu vyrobeného na měděné fólii. Výběr této měděné fólie je dán tím, měď ve srovnání s niklovou fólií vykazuje mnohem menší rozpustnost uhlíku. Hodnota rozpustnosti měděné fólie je kolem 0,001 až 0,008 hmotnostního procenta při teplotě 1084 °C oproti rozpustnosti niklové fólie o hodnotě 0,6 hmotnostního procenta při teplotě 1326 °C viz [16]. V případě použití niklu dochází při zvýšených teplotách k difuzi uhlíkových atomů do vnitřních částí substrátu. Po zformování vrstvy grafenu a ukončení růstu může docházet při chlazení substrátu k precipitaci těchto atomů zpět k povrchu a formování více vrstev grafenu, což je obvykle nežádoucí.

2.1 Reakční pec

Pro výrobu grafenu jsou používány různé druhy pecí. Na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně je pro tyto účely sestavena pec Ing. Pavlem Procházkou v rámci jeho diplomové práce. Fotografie pece a její schéma je ukázáno na obr. 2.1. Pec lze rozdělit na tři části.

První část zahrnuje rozvod pracovních plynů pro vodík (H_2) a methan (CH_4). Tato část obsahuje také regulovací ventily pro ovládání průtoku plynů. Tyto ventily se ovládají elektronicky prostřednictvím počítače.

Druhou částí pece je reaktor, ve kterém probíhá samotná výroba CVD grafenu. Ohřívání reaktoru je zajištěno topným drátem. Teplota je měřena termočlánkem na povrchu reaktoru.

Poslední částí pece je čerpací systém. Systém obsahuje rotační olejovou vývěvu a turbomolekulární vývěvu. Škrticí ventil slouží pro nastavení požadovaného tlaku v reaktoru.

Kompletní popis pece s veškerým příslušenstvím je viz [17].

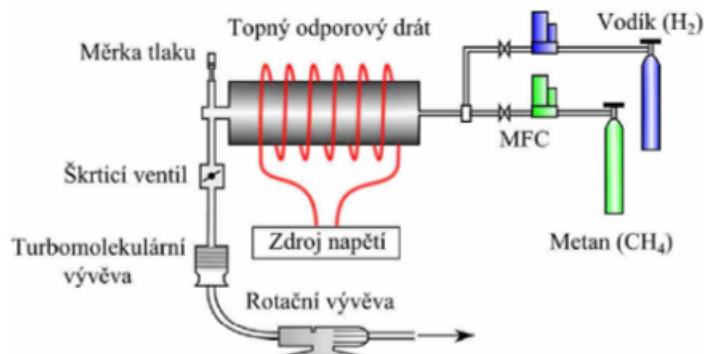
2.2 Růst grafenu na měděné fólii

Při výrobě vzorku grafenu bylo postupováno v několika krocích. Nejdříve byla fólie elektrochemicky čištěna. Pro tento účel byl připraven chemický roztok z 75 ml kyseliny fosforečné (H_3PO_4), 50 ml isopropylalkoholu (IPA) a 100 ml vody, do kterého byly vloženy dvě měděné fólie, ke kterým bylo po dobu 60 s připojeno napětí 0,9 V. Kationty mědi Cu^{2+} přecházely z kladně nabitě elektrody na zápornou, a tím se kladná elektroda čistila. Tento krok byl velmi důležitý pro odstranění nečistot usazených na povrchu měděné fólie, které vznikly při procesu jejich výroby.

Následně byla fólie vložena do reaktoru pece, který byl vyčerpán na základní tlak 10^{-3} Pa. Poté byl do reaktoru vpuštěn H_2 tokem 2 sccm (standardní centimetr kubický za minutu) a tlak byl udržován na hodnotě 7 Pa. Měděná fólie byla při zahřívání reaktoru na 1000°C žíhána, což je nezbytný krok k odstranění zbytkových nečistot a oxidů na povrchu mědi. Bezprostředně po vyžhání byl do reaktoru po dobu 30 minut vpuštěn methan tokem 35 sccm, a byl tak zahájen růst grafenu při tlaku 70 Pa. V posledním kroku byl reaktor zchlazen na pokojovou teplotu.



(a)

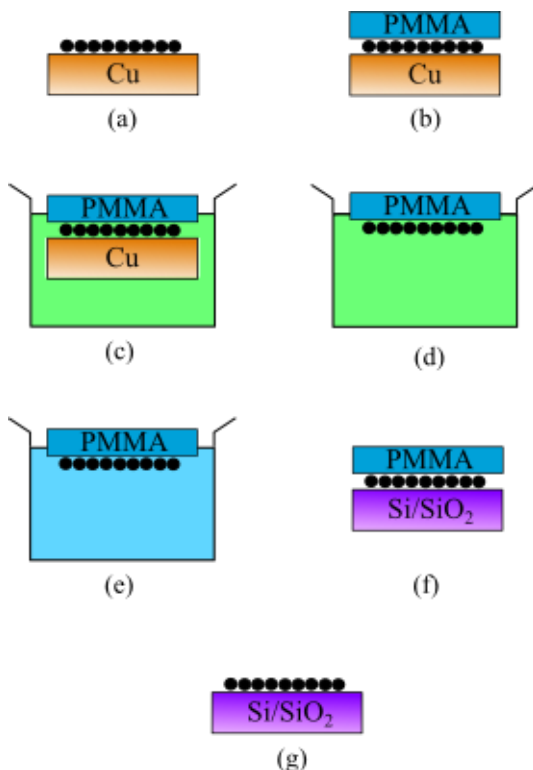


(b)

Obr. 2.1: **Pec.** (a) Fotografie pece pro přípravu CVD grafenu na Ústavu fyzikálního inženýrství. (b) Schéma pece a její jednotlivé části. Převzato se souhlasem Ing. P. Procházky z [17].

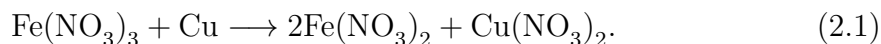
2.3 Přenos na křemíkový substrát

Schéma přenosu je zobrazeno na obr. 2.2.



Obr. 2.2: **Přenos grafenu z měděné fólie na křemíkový substrát.** (a) Grafen na měděné fólii. (b) PMMA nanesené na grafen. (c) Vzorek vložený do roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. (d) PMMA s grafenem po rozpuštění měděného substrátu. (e) PMMA s grafenem 5x přenesený na hladinu destilované vody. (f) PMMA s grafenem přenesený na křemíkový substrát po očištění vzorku v destilované vodě. (g) Grafen na křemíkovém substrátu po odstranění PMMA z povrchu acetonem. Převzato a upraveno z [17].

Před přenosem grafenu byla jedna strana měděné fólie s grafenem pokryta tenkou vrstvou polymethylmethakrylátu (PMMA), která během přenosu zabráňovala potrhání grafenové vrstvy. Druhá strana měděné fólie byla následně očištěna acetonem a vložena do plasmové pece, která byla použita pro odstranění grafenu z této strany fólie. V případě neodstranění tohoto grafenu by během přenosu byl tento grafen zdrojem nežádoucích uhlíkových nečistot. Vzorek byl poté rozstříhán na zvolený rozměr křemíkových substrátů a vložen do nonahydrátu dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Daný roztok reaguje s měděnou fólií podle reakčního schématu [17]:



Poté, co se měděná fólie celá rozpustila v roztoku, zůstal na hladině plavat grafen spolu s PMMA. Pro odstranění nečistot, které vznikly z reakce (2.1), byl vzorek 5x přenesen na hladinu destilované vody. PMMA s grafenem byl následně přenesen na požadovaný křemíkový substrát. Vrstva PMMA byla odstraněna acetonem a výsledný vzorek byl nakonec ošetřen isopropylalkoholem a vysušen na vzduchu.

3 LEIS

Rozptyl iontů o nízké energii (Low Energy Ion Scattering, LEIS) je metoda pro měření povrchů struktur. K detekci používá ionty o nízké energii (řádově 100 eV až 10 keV), které se elasticky odrážejí od povrchu. Metoda LEIS vyniká výjimečnou povrchovou citlivostí, díky níž lze měřit nejsvrchnější vrstvy povrchů v řádech nanometrů [22]. Je to tedy vhodná metoda pro zkoumání 2D struktur, jako je například grafen.

Pro popis rozptylu lze použít dva přístupy. Prvním přístupem, který je vhodný pro kvalitativní popis atomové struktury povrchu vzorku, je kinematický přístup, při němž se neuvažují silové interakce jader a elektronových obalů. Druhým přístupem je přístup dynamický, jenž zohledňuje i tyto interakce, a lze tak kvantifikovat množství prvků obsažené ve vzorku.

3.1 Kinematický přístup

V prvním přiblížení se lze na LEIS rozptyl dívat čistě jako na odraz iontového projektilu (používají se ionty vzácných plynů či ionty alkalických kovů) od atomů na povrchu vzorku, jenž dále budou označovány jako rozptylové centra. Neuvažuje se žádné působení od sousedních atomů z povrchu. Je-li znám projektil, který dopadá na povrch, tedy, o jaký iont se jedná, jaká je jeho energie a směr pohybu, a je-li známa energie a směr pohybu tohoto projektilu po odrazu od rozptylového centra, lze skrze zákony zachování určit hmotnost rozptylového centra, od které se dopadající projektil odrazil [23].

Pro rozsah energií dopadajících iontových projektilů, jenž jsou řádově 100 eV až 10 keV jsou dopadající ionty „pomalé“ a neuvažuje se proto relativistická rychlost.

Hmotnost dopadajícího iontového projektilu je označena m , počáteční vektor rychlosti $\vec{v}_1$ a energie E_1 . Hmotnost rozptylového centra je M , rychlost před rozptylem je rovna 0. Vektor rychlosti odraženého iontu je $\vec{v}_2$, energie pak E_2 . Vektor rychlosti rozptylového centra po rozptylu je označen $\vec{V}$. V tomto přiblížení je zanedbáno kmitání atomu uvnitř vzorku. Ze zákona zachování hybnosti vyplývají tyto rovnice [18]:

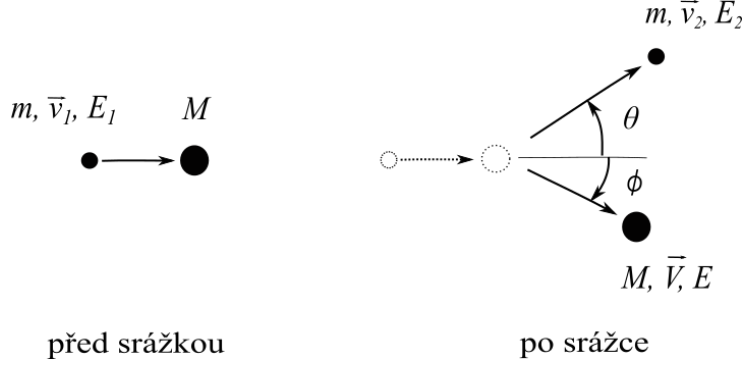
$$mv_1 = mv_2 \cos \theta + MV \cos \phi, \quad (3.1)$$

$$0 = mv_2 \sin \theta + MV \sin \phi, \quad (3.2)$$

kde úhel θ je úhel mezi vektorem rychlosti iontového projektilu před rozptylem a vektorem rychlosti tohoto projektilu po rozptylu na rozptylovém centru. Úhel ϕ je úhel rozptylu rozptylového centra.

Další rovnicí bude pro tento případ zákon zachování energie [18]:

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}MV^2. \quad (3.3)$$



Obr. 3.1: **Dvoučasticová srážka.** Schématické znázornění průběhu rozptylu iontu na atomu z povrchu vzorku, jenž představuje rozptylové centrum dopadajícího iontového projektilu. Jednotlivé veličiny jsou popsány výše.

Z výše uvedených rovnic (3.1), (3.2) a (3.3) lze odvodit tzv. kinematický faktor k , což je poměr energií iontového projektilu po a před rozptylu [18, 22, 23]. Energie rozptýleného iontu je pak rovna:

$$E_2 = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{M}{m}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{M}{m}} \right)^2 \cdot E_1 = k \cdot E_1. \quad (3.4)$$

Kinematický faktor v rovnici (3.4) závisí pouze na rozptylovém úhlu θ a na poměru hmotností M a m .

Jsou-li obě energie E_1 a E_2 , rozptylové úhly i hmotnost iontového projektilu z experimentu známy, dá se z rovnice (3.4) odvodit hmotnost rozptylového centra. Tedy:

$$M = m \frac{(\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2} \cos \theta)^2}{(E_1 - E_2) \cos^2 \phi}. \quad (3.5)$$

Na základě znalosti hmotností rozptylových center lze jednoznačně identifikovat prvkové složení povrchu.

3.2 Dynamický přístup

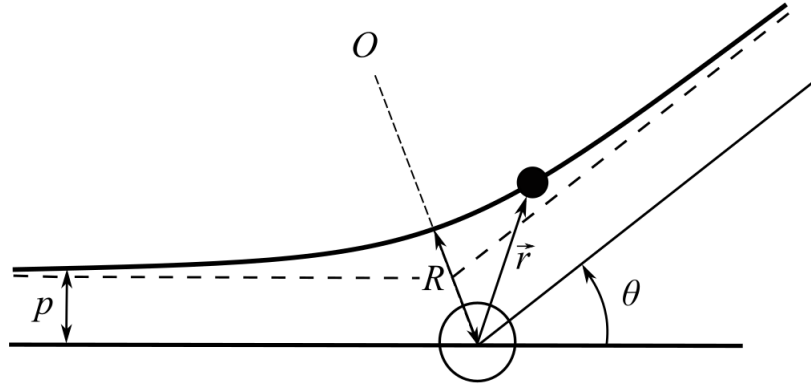
Dynamický přístup na rozdíl od kinematického přístupu zohledňuje také vliv odpuzujících účinků jader atomů i účinků elektronových obalů.

3.2.1 Rozptylový úhel

V blízkém okolí rozptylových center jsou srážky silně ovlivňovány účinky potenciálu, který kolem sebe vytváří atomy. Rozptylový úhel projektilu, na nějž působí silové účinky rozptylového centra, je dán vztahem [18, 20, 23]:

$$\theta = \pi - \int_R^\infty \frac{2pdr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_1} - \frac{p^2}{r^2}}}, \quad (3.6)$$

kde R je velikost největšího přiblížení částic, $V(r)$ je centrální potenciálové pole se středem v rozptylovém centru. E_1 je stejně jako v kinematickém přístupu dopadová energie iontu. Veličina p je dopadový parametr (v jiných literaturách bývá veličina p také označována jako záměrná vzdálenost [18]). Geometrický význam dopadového parametru p je dán v obr. 3.2.



Obr. 3.2: Průběh rozptylu iontu v potenciálovém poli rozptylového centra. O představuje osu symetrie rozptylu. Jedná se o spojnici středu rozptylového centra a místa největšího přiblížení (R) ke středu rozptylového centra. θ je rozptylový úhel. Vektor $\vec{r}$ je polohový vektor a p představuje dopadový parametr. Převzato a upraveno z [18].

3.2.2 Potenciál, stínící funkce

Na částici, která se pohybuje v blízkosti rozptylového centra, působí kromě jádra atomu také elektronový obal, který má v tomto okolí nezanedbatelný vliv. Potenciál $V(r)$ musí proto tuto situaci zohledňovat. Lze jej vyjádřit jako potenciál mezi dvěma kladně nabitými jádry násobený stínící funkcí $\Phi(r/a)$. Potenciál $V(r)$ se tedy definuje jako [18]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi(r/a), \quad (3.7)$$

kde Z_1 a Z_2 jsou protonové čísla atomů a a je tzv. stínící délka. Neexistuje jednoznačné analytické vyjádření stínící funkce, existuje pouze řada různých aproximací stínící funkce. Dvě nejvíce rozšířené jsou Molierova a ZBL (universální) stínící funkce.

Molierova stínící funkce se aplikuje na Thomas-Fermiho model atomu. Tvar Molierovy stínící funkce je [18, 23]:

$$\Phi(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,1e^{-6x}, \quad (3.8)$$

kde byla použita substituce $x = r/a$. Stínících délek a pro tuto aproximaci existuje mnoho. Příkladem může být stínící délka podle Firsova [18, 20, 23]:

$$a = 0,88534a_0 \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{-2/3}, \quad (3.9)$$

kde a_0 je Bohrov poloměr.

ZBL stínící funkce, označovaná jako universální stínící funkce, vytvořená Zieglerem, Biersackem a Littmarkem je ve tvaru [18, 23]:

$$\Phi(x) = 0,1818e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,2016x}, \quad (3.10)$$

kde x má stejný význam jako v předcházející aproximaci. Pro její stínící délku platí [18, 22, 23]:

$$a = 0,88534a_0 \left(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23} \right)^{-1}. \quad (3.11)$$

3.2.3 Diferenciální účinný průřez

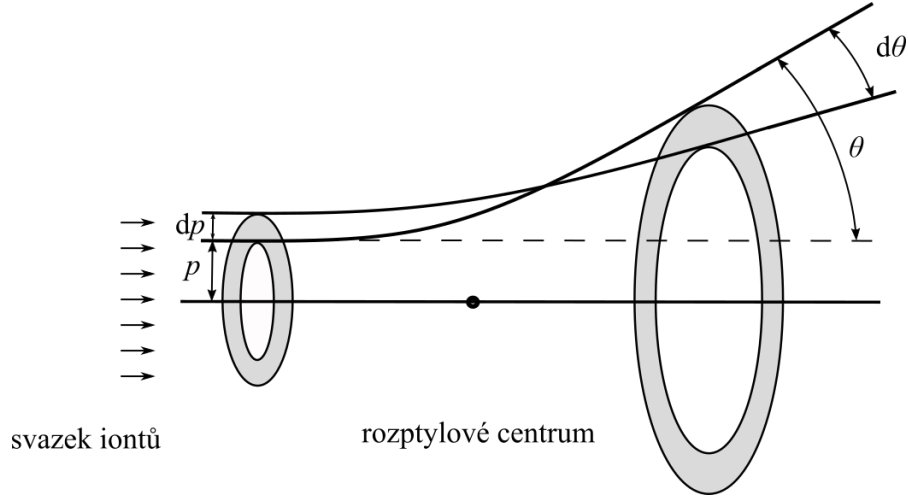
Ve výše uvedených přístupech se stále uvažovala interakce dvou částic. A to dopadajícího iontu a jeho rozptylového centra. V reálném experimentu se však používá celý svazek iontů o stejných hmotnostech a počátečních energiích. Pro popis se proto zavádí veličina diferenciální účinný průřez, charakterizující prostorové rozložení iontů po rozptylu od povrchu. Definuje se jako poměr počtu částic $dN_{d\Omega}$ rozptýlených do prostorového úhlu $d\Omega$ ku počtu částic N na jednotku plochy dopadající na rozptylové centrum [23]. Tedy:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN_{d\Omega}}{N}. \quad (3.12)$$

Všechny iontové projektily v rozmezí dopadového parametru p až $p+dp$ se rozptylují na rozptylovém centru v rozmezí rozptylového úhlu θ až $\theta+d\theta$. Celkový počet iontových projektilů $N_{p, p+dp}$ s dopadovým parametrem p v daném intervalu je roven celkovému počtu iontových projektilů $N_{\theta, \theta+d\theta}$ rozptýlených do daného intervalu

rozptylového úhlu θ . Pak z geometrie problému zobrazeném v obr. 3.3 vychází, že [23]:

$$dN_{p, p+dp} = dN_{\theta, \theta+d\theta} = N \cdot 2\pi p dp. \quad (3.13)$$



Obr. 3.3: **Průběh rozptylu svazku iontů v potenciálovém poli rozptylového centra.** Dopadající ionty s dopadovým parametrem v intervalu p až $p + dp$ se na rozptylovém centru rozptýlí do rozptylového úhlu v intervalu θ až $\theta + d\theta$. Převzato a upraveno z [23].

Ze symetrie dopadajícího svazku okolo osy lze definovat element prostorového úhlu takto [23]:

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (3.14)$$

Dosazením rovnic (3.13) a (3.14) do definičního vztahu diferenciálního účinného průřezu (3.12) vznikne konečný vztah udávající účinný průřez:

$$d\sigma = \frac{N_{\theta, \theta+d\theta}}{N} = 2\pi p dp = 2\pi p \left| \frac{dp}{d\theta} \right| d\theta = p \left| \frac{dp}{d\theta} \right| \frac{d\Omega}{\sin \theta}. \quad (3.15)$$

Diferenciální účinný průřez je pak z rovnice (3.15) [23]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{p}{\sin \theta} \left| \frac{dp}{d\theta} \right|. \quad (3.16)$$

Je-li znám dopadový parametr p a rozptylový úhel θ , pak z rovnice (3.16) lze určit kvantitativní složení struktury povrchu vzorku.

3.3 Další faktory

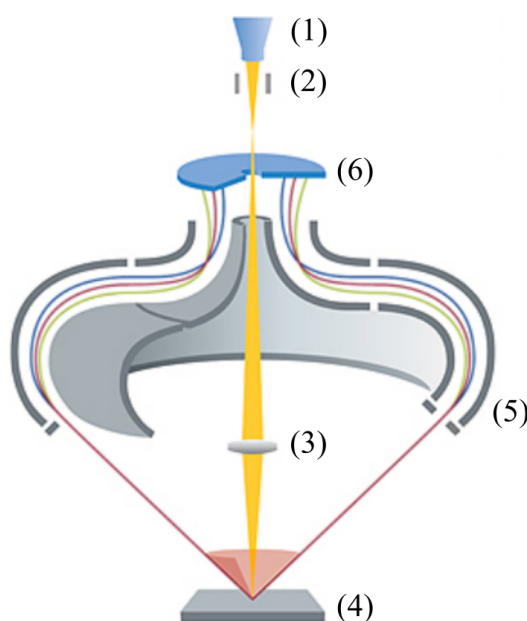
Na závěr této kapitoly je vhodné dodat, že rozptyl nízkoenergiových iontů na povrchu je komplexní problém a náš náhled do problematiky je pouze okrajový a slouží pro porozumění základních principů metody. Nezmínili jsme se například o vícenásobných rozptylech či o stínových a blokovacích kuželech [21–23]. Všechny tyto faktory mají více či méně vliv na veškeré měření a výpočty.

4 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této bakalářské práce je zaměřena na analýzu měření vzorků grafe-nových vrstev na měděném substrátu a na křemíkovém substrátu. Z výsledků měření se poté vyvozují závěry a optimalizuje se postup výroby grafenu. Cílem je eliminace kontaminací obsažených v konečném produktu.

4.1 Qtac 100

Proměřováním vzorků metodou LEIS, kterou se tato bakalářská práce zabývá, se provádí na přístroji Qtac 100 od německé firmy ION-TOF. Přístroj je umístěn v la-boratořích Středoevropského technologického institutu (CEITEC). Jádrem přístroje je patentované uspořádání analyzátoru a detektoru, které je schématicky znázorněno na obrázku obr. 4.1.



Obr. 4.1: **Schéma detekčního systému spektrometru Qtac 100.** (1) Iontový zdroj. (2) Pulzní systém. (3) Fokusující optika. (4) Vzorek. (5) Analyzátor. (6) Detektor. Převzato a upraveno z [25].

Celý proces měření je řízen prostřednictvím počítačového softwaru. Zkoumaný vzorek je umístěn na manipulátor uvnitř vakuové komory. Nastaví se pracovní plyn v iontovém zdroji. Typicky jsou používány ionty He, Ne a Ar. Svazek iontů dopadá na

vzorek, kde dochází k jeho rozptylu. Teorie rozptylu je popsána v kapitole 3. Pouze ionty o určité energii a rozptylovém úhlu projdou skrze analyzátor až na detektor. Software tímto způsobem určí množství iontů o určité energii. Pro nedestruktivní analýzu jsou používány převážně ionty helia o energii 3 keV. Tato kombinace hmotnosti a energie iontů zaručuje minimální odprašování povrchu vzorku. V případě, kdy je potřeba proměřovat i vrstvy pod povrchem vzorku, lze iontový zdroj použít i pro odprašování. V takovém případě jsou používány buď ionty neonu typicky o energii 5 keV, či ionty argonu typicky o energii 1,5 keV. Ionty těchto těžších prvků (Ne, Ar) dobře odprašují lehké atomy uhlíku a kyslíku. Kombinací obou těchto kroků (analýza/odprašování) lze postupně mapovat jednotlivé vrstvy vzorku. V praktické části je využíváno právě tyto tři dané plyny. Ve výsledných spektrech jsou poté vynášeny závislosti množství iontů prošlých až na detektor na jejich energii po rozptylu.

4.2 Základní vzorek grafenu na SiO_2/Si

4.2.1 Příprava a měření vzorku

Základní vzorek, který byl proměřen a použit jako referenční vzorek, byl vzorek grafenu na křemíkovém substrátu SiO_2/Si . Vzorek byl vyroben metodou CVD v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Konkrétní postup výroby tohoto vzorku odpovídá postupu popsaném v kapitole 2. Měděná fólie, používaná v laboratoři, byla zakoupena od firmy Alfa Aesar [26]. Čistota této měděné fólie byla 99,99 %. Vzorek byl umístěn do hlavní komory přístroje Qtac 100 a proměřován ionty helia o energii 3 keV. Po analýze ionty helia byl v iontovém zdroji vyměněn plyn za argon o energii 1,5 keV, který v tomto měření sloužil pro odprašování povrchu. Vzorek pro měření nebyl žíhán.

4.2.2 Analýza vzorku

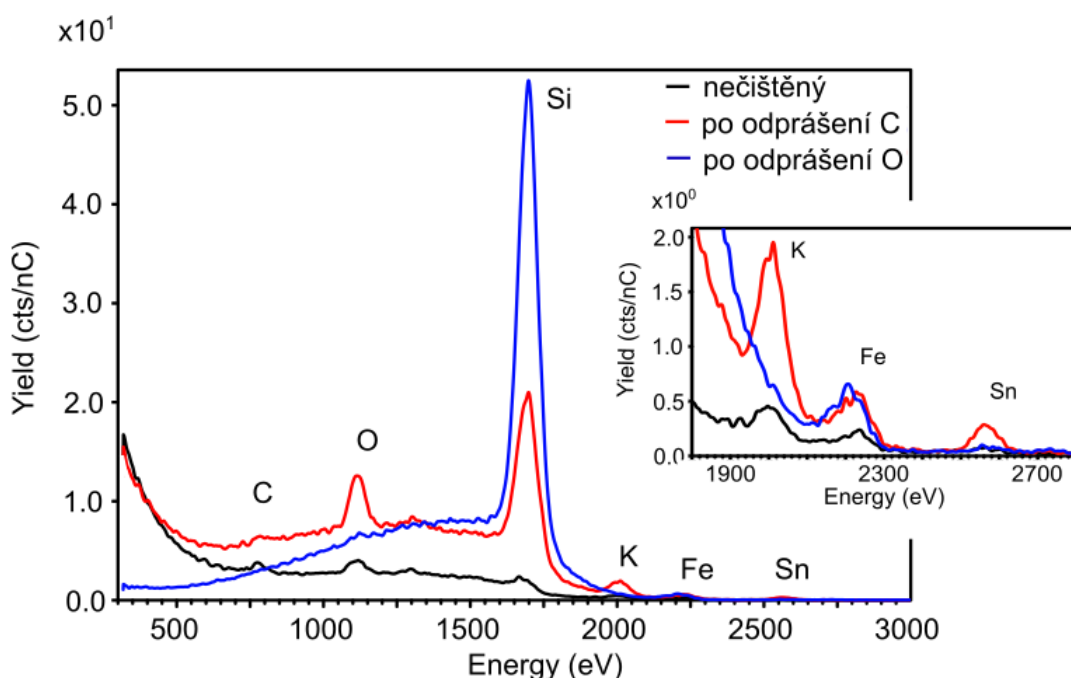
Úkolem měření tohoto vzorku byla postupná hloubková analýza vrstev vzorku. Výsledky měření daného vzorku jsou zobrazeny na obr. 4.2. Spektra byly získány při rozptylu iontů helia. Píky, které se ve spektrech objevily, představují signál iontů helia, které se rozptýlily na atomu určitého prvku. Při analýze se pak popis píků zjednodušuje a píky se označují názvem prvku, který byl rozptylovým centrem daných iontů.

Jednotlivé spektra v obr. 4.2 představují důležité změny ve struktuře vzorku při postupném odprašování vrstev. Protože se jedná o první spektra v této práci

a protože pochopení principů těchto spekter a dalších podobných je zásadní při analýze vzorků, bude tato analýza podrobnější.

U prvního spektra označeného v obr. 4.2 jako nečistěný lze spatřit náznaky píků jednotlivých prvků. Vysoké hodnoty při nízkých energiích (0 až 500) eV souvisejí se znečištěním povrchu vzorku. Jedná se o vyražené atomy, které tvořily kontaminaci povrchu, nebo ionty helia, které na vzorku ztratili většinu energie. Nedošlo u nich pouze k odrazu iontů od atomů z povrchu, ale ionty se buď dostaly pod povrch, či se vícekrát odrážely. Data z tohoto intervalu jsou pro další analýzu grafenu většinou neužitečná.

Z daného spektra lze usuzovat, že grafen nepokrýval celou plochu měřené oblasti ($1 \times 1 \text{ mm}^2$), neboť byly detekovány nejen píky od atomů uhlíku a kyslíku, ale i píky od křemíku a dokonce i od kontaminací draslíku, železa a cínu ve výřezu grafu.



Obr. 4.2: **Analýza referenčního vzorku.** Rozptyl iontů helia o energii 3 keV. Analyzovaným vzorkem byl nežíhaný grafen na nativním křemíkovém substrátu. Černé spektrum zobrazuje analýzu svrchní vrstvy vzorku. Červené spektrum je analýza povrchu po odprášení grafenu ionty argonu s energií 1,5 keV o dávce $6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Spektrum modré je následně analýza povrchu po odprášení kyslíku v substrátu. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $5,3 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Výřez grafu je zaměřen na kontaminace v jednotlivých spektrech.

Po postupném odprašování grafenu argonovými ionty se měření dostalo do stádia, kdy byl všečen grafen odprašen a měřen byl již samotný substrát. Dávka iontů argonu, která byla k odprašení grafenu použita, byla $6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Kompletním odrášením grafenové vrstvy byla získána především informace o tom, jaké a kolik kontaminací bylo obsaženo pod grafenem (v oblasti, kde grafen náležal na křemíkový substrát). Spektrum, které odpovídá této situaci, je červené spektrum v obr. 4.2. Výrazné jsou signály od atomů kyslíku a křemíku. Atomy uhlíku ze struktury grafenu jsou téměř všechny odprašeny. To, že spektrum obsahuje ještě malé množství uhlíku, již téměř neovlivní množství kontaminace ve spektru.

Dalším odprašováním argonem o energii 1,5 keV bylo již odprašováno ve vrstvě SiO_2 . Poslední modré spektrum v obr. 4.2 bylo měřeno po odprašení kyslíku ze vzorku. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $5,3 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Kyslík byl odprašen, zůstal pouze pík od atomů křemíku a samozřejmě píky kontaminací.

4.2.3 Vyhodnocení výsledků

Obr. 4.2 mapuje celkový průřez vzorkem a také měnící se množství kontaminací. Především červené spektrum dává představu o množství kontaminací v podobě atomů draslíku, železa a cínu, které byly obsaženy ve vrstvě grafenu. Na následujících stránkách se objeví výsledky podobné analýzy grafenových vrstev jako v obr. 4.2, připravovaných modifikovanou technologií, které vedou ke snížení či dokonce eliminaci kontaminací. Nejprve se však proměří vzorky jednotlivých kroků výrobního procesu a z jejich výsledků se určí, odkud kontaminace pochází.

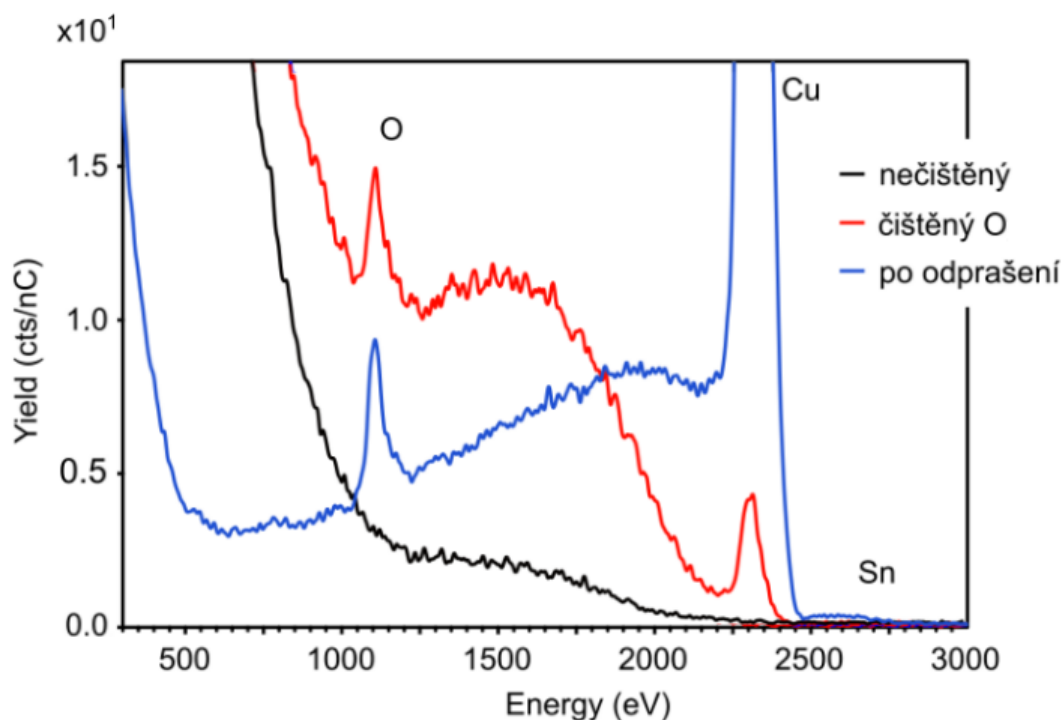
4.3 Zdroje kontaminací v jednotlivých krocích technologie přípravy

4.3.1 Příprava a měření vzorků

V prvním měření byla proměřována měděná fólie, používaná na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně, zakoupená od firmy Alfa Aesar [26]. Čistota dané fólie byla 99,99 %. V dalším se proměřoval již vyrobený vzorek grafenu na měděné fólii. Pro možnost porovnání kvality byl proměřen ještě vzorek grafenu na měděné fólii o vyšší čistotě, a to 99,999 %, zakoupený taktéž od firmy Alfa Aesar [26], a vzorek grafenu na měděné fólii od firmy Sigma Aldrich [27]. Pro analýzu vzorků se použily ionty helia o energii 3 keV. Pro odprašování byly použity ionty neonu o energii 5 keV. Vzorky nebyly žíhané.

4.3.2 Analýza vzorků

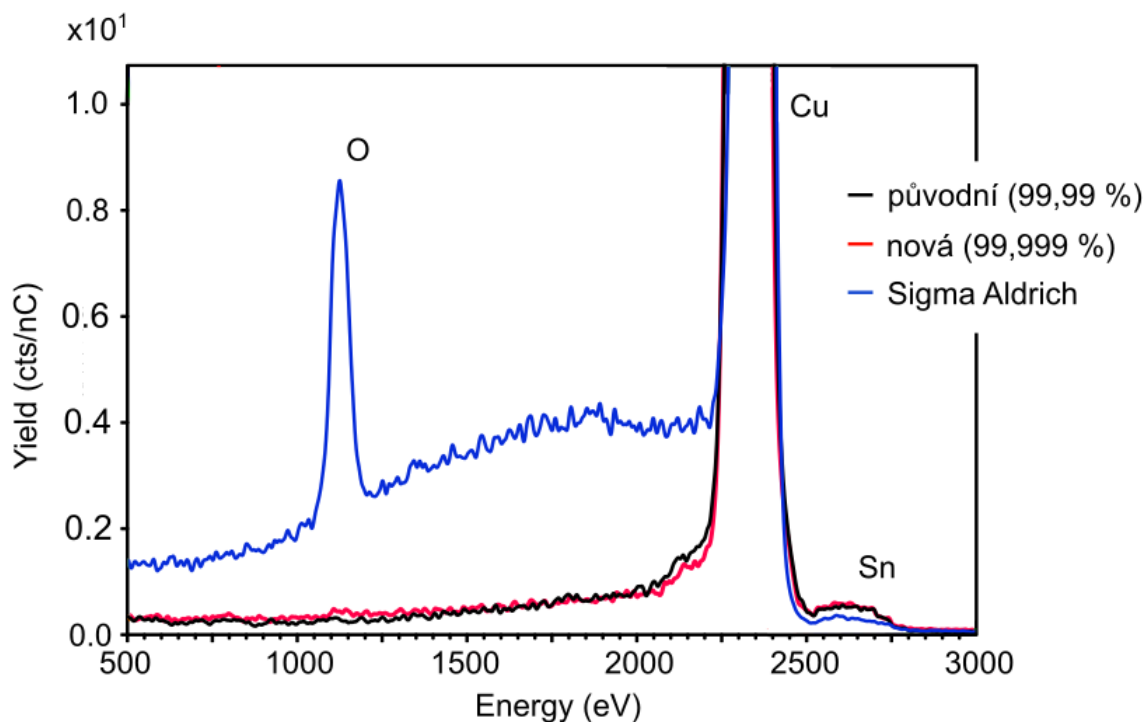
V obr. 4.3 je zobrazen výsledek analýzy měděné fólie, používané na Ústavu fyzikálního inženýrství, ionty helia o energii 3 keV. Černé spektrum popisuje první proměření povrchu vzorku. Z daného spektra vyplývá, že povrch byl silně znečištěn, neboť byl ve spektru detekován výrazný nárůst v nižších energiích. Tvzení o znečištění vzorku potvrzuje i fakt, že ve spektru není vidět žádný pík od atomů kyslíku a mědi, které by byly na měděném vzorku očekávány. Červené spektrum je změřeno po čištění vzorku atomárním kyslíkem po dobu 10 minut. Spektrum již obsahuje píky od atomů kyslíku a mědi. Poslední modré spektrum je spektrum po několika odprašení povrchu ionty neonu o celkové dávce $8 \cdot 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, kdy už je množství kontaminace dále neměnné pro další odprašování. Kontaminace obsažená ve spektru byla identifikována jako rozptyl helia na atomech cínu.



Obr. 4.3: **Analýza měděné fólie.** Rozptyl iontů helia o energii 3 keV. Analyzovaným vzorkem byla měděná fólie o čistotě 99,99 %. Odprašování povrchu bylo ionty neonu o energii 5 keV. Černé spektrum je počáteční proměření vzorku. Červené spektrum je analýza povrchu po čištění atomárním kyslíkem po dobu 10 minut. Modré spektrum je po několika odprašení ionty neonu o dávce $8 \cdot 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$.

Následující text se věnuje analýze tří vzorků grafenu na měděné fólii. Obr. 4.4 jsou zobrazeny tři spektra již po odprašení grafenu z povrchu vzorku pomocí svazku

iontů neonu o energii 5 keV a celkové dávce $2,6 \cdot 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ pro jednotlivé vzorky. Spektrum označené jako původní představuje vzorek grafenu na měděné fólii používané na Ústavu o čistotě 99,99 %. Spektrum označené ve spektrech jako nová je analýza grafenu připraveného stejným postupem jako předcházející vzorek, ovšem na čistější měděné fólii (99,999 %). Spektrum označené jako Sigma Aldrich je analyzovaný vzorek grafenu na měděné fólii, zakoupený od firmy Sigma Aldrich. Velmi neočekávaný výsledek dávají první dvě spektra, jejichž průběh je naprosto stejný. Především se jednalo o stejné množství kontaminace cínu, i když čistota použitých fólií byla různá. Zcela jiný je pak poslední vzorek od Sigmy Aldrich, který podle spektra v obr. 4.4 obsahuje kromě měděného píku i kyslíkový pík. Z daného složení spektra vyplývá, že pod grafenem byla silně zoxidovaná vrstva mědi. Co se však týče kontaminace, množství cínu v grafenu bylo přibližně dvakrát nižší než u předchozích dvou vzorků.



Obr. 4.4: **Analýza grafenu na měděné fólii.** Rozptyl iontů helia o energii 3 keV. Analyzovanými vzorky byly grafeny na měděných fóliích po odprášení grafenové vrstvy ionty neonu všechny s dávkou $2,6 \cdot 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$. Černé spektrum označené jako původní je analýza vzorku s měděnou fólií o čistotě 99,99 %. Červené spektrum je analýza vzorku s měděnou fólií o vyšší čistotě (99,999 %). Poslední modré spektrum zobrazuje analýzu vzorku zakoupeného od firmy Sigma Aldrich.

4.3.3 Vyhodnocení výsledků

Ze spekter v obr. 4.3 a v obr. 4.4 lze usuzovat, že kontaminace cínu obsažená v referenčním vzorku v obr. 4.2 pocházela právě z použité měděné fólie. Navíc nečekaně vyšlo, že množství kontaminace čistější verze měděné fólie je srovnatelné s kontaminací původní fólie. Nejnižší kontaminace cínu se objevila v komerčním vzorku od firmy Sigma Aldrich, u kterého není znám bohužel postup výroby vzorku. Při analýze vytvořeného grafenu na měděné fólii v obr. 4.4 nebyla detekována další kontaminace kromě cínu. To znamená, že zbývající kontaminace (Fe a K) v obr. 4.2 byla do referenčního vzorku zanesena při následujících krocích ve výrobním procesu.

Z předešlých spekter a ze znalosti technologie výroby grafenového vzorku lze usoudit, že kontaminace atomů železa obsažená v obr. 4.2 byla do vzorku reference zanesena s největší pravděpodobností použitím roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ při rozpouštění měděného substrátu.

Původ kontaminace v podobě atomů draslíku se zatím nepodařilo objasnit.

4.4 Grafen na křemíku čištěný kyselinou HCl

V článku [24] se autoři zabývají čištěním grafenu pro zkvalitnění grafenové vrstvy. Je zde popsána výroba jejich vzorků s užitím kyseliny HCl pro odstranění kovových kontaminací. Proto byla kyselina HCl vyzkoušena i v našich experimentech.

4.4.1 Příprava a měření vzorků

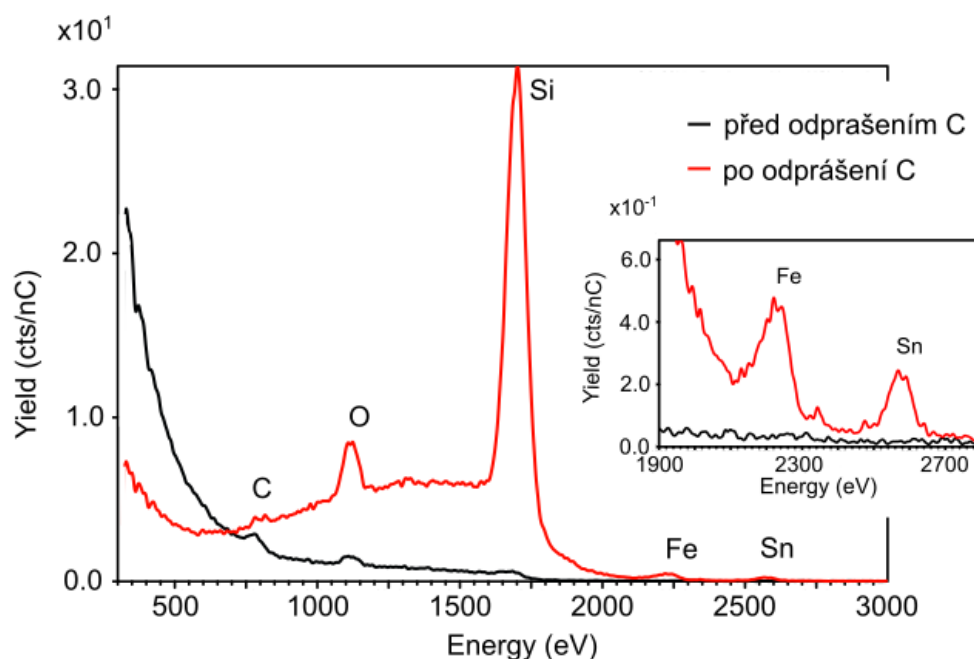
Pro měření byly použity 4 vzorky grafenu na křemíkovém substrátu SiO_2/Si . Použit byl nativní křemíkový substrát. Výroba grafenu byla shodná s výrobním postupem základního vzorku grafenu na křemíkovém substrátu. Byly použity stejné chemikálie a stejná měděná fólie čistoty 99,99 %.

Jeden ze vzorků byl ponechán bez čištění kyselinou HCl. Ostatní tři vzorky grafenu na křemíkovém substrátu byly ponořeny do 18% roztoku kyseliny HCl po dobu 20 minut, 40 minut a 120 minut. Po vytažení byly ošetřeny isopropylalkoholem a dusíkem.

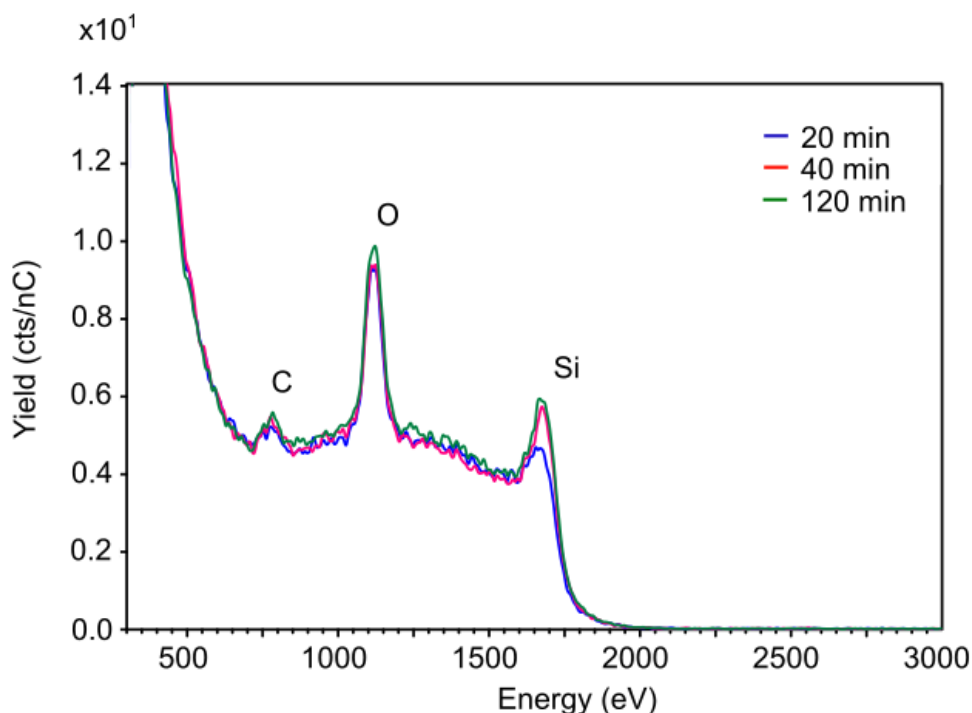
Analýza vzorku byla prováděna ionty helia o energii 3 keV, odprašování povrchu proběhlo ionty argonu o energii 1,5 keV. Naměřená spektra jsou zobrazena na obr. 4.5, obr. 4.6 a obr. 4.7.

4.4.2 Analýza vzorků

Na obr. 4.5 jsou zobrazena dvě spektra, jež vykreslují analýzu povrchu vzorku před odprašováním grafenové vrstvy a po odprašení grafenové vrstvy ze vzorku, který nebyl čištěn kyselinou HCl. Tato analýza je důležitá pro srovnávání kontaminací ve vzorcích čištěných kyselinou HCl. Ve spektech lze vidět, že grafen na začátku byl velmi kvalitní, neboť obsahuje nepatrný křemíkový pík a navíc žádnou kontaminaci těžkými kovy na povrchu. Patrné jsou pouze signály od atomů uhlíku a kyslíku. Po několika opakování odprašování argonem byla vrstva grafenu pryč. Celkovou dávkou, kterou byl grafen odprašen ionty argonu, byla $1,08 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Na povrchu odprašeného místa je patrný oxid křemíku reprezentovaný píky kyslíku a křemíku s minimálním signálem od atomů uhlíku. Spektra obsahují i kontaminaci v podobě železného a cínového píku, na kterou byl zaměřen výřez grafu.



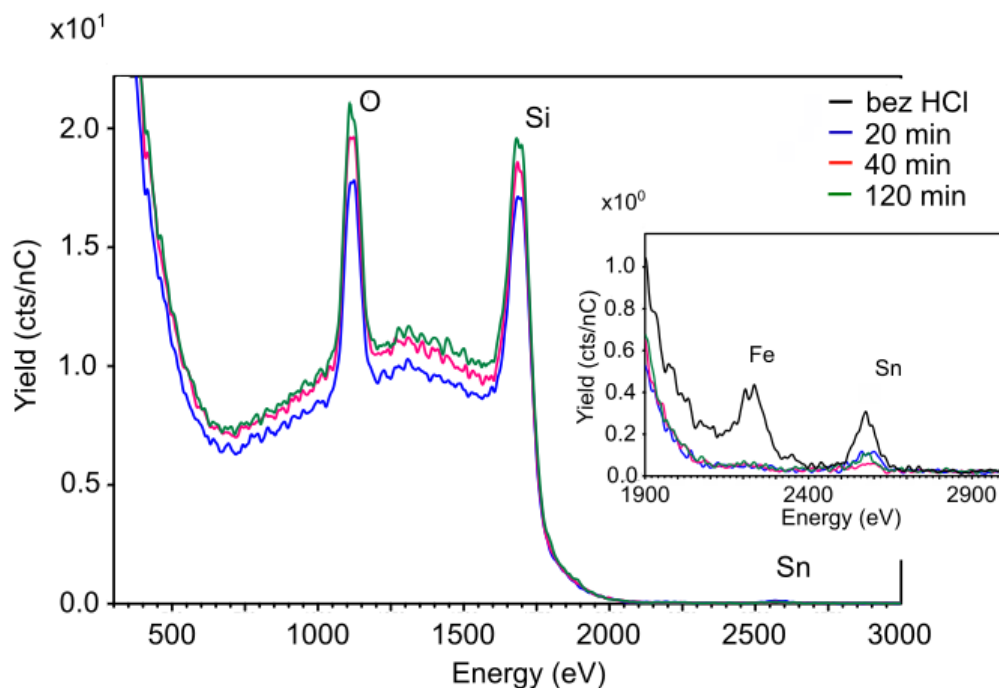
Obr. 4.5: **Analýza grafenu na nativním křemíku bez čištění HCl.** Rozptyl iontů helia o energii 3 keV. Černé spektrum vystihuje počáteční analýzu povrchu před odprašováním grafenu. Červené spektrum je výsledná analýza povrchu po následném odprašení grafenu. Výřez grafu se zaměřuje na kontaminace před a po odprašení grafenu. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $1,08 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$.



Obr. 4.6: **Analýza grafenu na křemíku čištěném HCl - před odprášením grafenu.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. Analyzovanými vzorky byly grafeny na nativním křemíkovém substrátu čištěné 18% kyselinou HCl po dobu 20, 40 a 120 minut. Působením kyselinou HCl se ve vzorcích objevují signály od atomů křemíku zvyšující se s dobou čištění vzorku v kyselině.

Obr. 4.6 popisuje počáteční spektra před odprašování jednotlivých tří vzorků čištěných kyselinou HCl po různou dobu aplikace kyseliny. V grafech kromě uhlíkových a kyslíkových píků jsou detekovány i silné signály od atomů křemíku. Z daných spektrech vyplývá, že působení kyseliny HCl na vzorky způsobilo poničení grafenové vrstvy. Vznikly tak ve vrstvě grafenu díry, díky kterým byly ve spektrech manifestovány prvky ležící pod grafenovou vrstvou. Míra poškození grafenové vrstvy se zvyšovala v závislosti na době ponoření vzorku do kyseliny HCl, což lze vyvozovat ze vzrůstajících píků křemíku v obr. 4.6. Nicméně žádná kontaminace v podobě železných a cínových píků nebyla na povrchu vzorku prokázána.

V analýze daných tří vzorků bylo dále pokračováno až do doby, kdy byl grafen odprášen pomocí iontů argonu. K tomu bylo použito dávky $2,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Obr. 4.7 vystihuje konečnou analýzu povrchu po odprášení atomů uhlíku. Signály od kyslíku a křemíku byly očekávány. Zajímavější část spekter je však část v rozmezí energií (1900 až 3000) eV. Do výřezu grafu, který byl zaměřen na kontaminace



Obr. 4.7: **Analýza grafenu na křemíku čištěném HCl - po odprášení grafenu.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. Analyzované vzorky byly po odprášení grafenu z povrchu vzorku pro jednotlivé varianty čištění kyselinou HCl. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $2,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ pro všechny tři čištěné vzorky. Ve výřezu grafu jsou zobrazeny intenzity kontaminací jednotlivých čištěných variant s porovnáním kontaminací nečištěného vzorku.

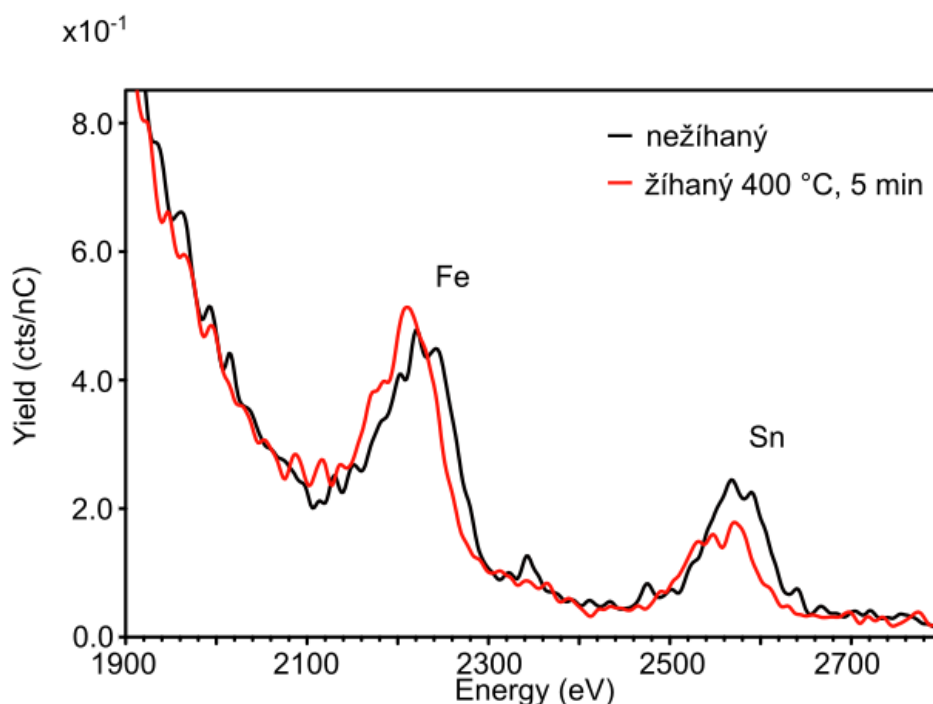
vzorku, byly přidány i data z referenčního vzorku z obr. 4.5 pro porovnání výsledků. Ve výřezu grafu je patrné úplné odstranění železného píku pro všechny vzorky čištěné pomocí kyseliny HCl, oproti nečištěnému vzorku. Výrazný pokles je pak zjištěn u cínového píku.

4.4.3 Vyhodnocení výsledků

Čištění vzorků grafenu na křemíkovém substrátu pomocí kyseliny HCl je možnou variantou pro odstranění či snížení množství atomů železa a cínu v grafenové vrstvě, což potvrdila výše uvedená analýza metodou LEIS v obr. 4.7. Negativním výstupem při použití tohoto postupu s danými složkami nastane v částečné destrukci grafenové vrstvy na křemíkovém substrátu, což je patrné v obr. 4.6.

4.5 Žíhaný grafen na nativním křemíku

Další možností, jak snížit množství kontaminací ve vzorku, bylo žíhání vzorku. Konkrétněji se jednalo o žíhání grafenu na nativním křemíkovém substrátu. Výběr nativního křemíku o tloušťce oxidované části asi 1 až 2 nm byl zásadní. V experimentu se předpokládalo, že zahříváním vzorku právě na nativním křemíkovém substrátu dojde k difundování kontaminací skrze tenkou vrstvu oxidu křemíku do objemu křemíku. Tím by vrstva grafenu byla očištěna od kontaminací.



Obr. 4.8: **Vliv žíhání grafenu na nativním křemíku.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. Vzorek byl žíhán na 400 °C po dobu 5 minut. Obě spektra černé i červené představují analýzu nežíhaného a žíhaného vzorku po odprašení grafenu. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $1,08 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ shodně pro obě místa na vzorku.

4.5.1 Příprava a měření vzorků

Pro analýzu výše uvedeného předpokladu se použil nejprve nežíhaný vzorek grafenu na nativním křemíkovém substrátu. Byl to stejný vzorek jako v případě předcházející sekce. Pro analýzu v této sekci se stejný vzorek nechal žíhat na teplotě 400 °C po dobu 5 minut. Následná analýza byla provedena opět na přístroji skrze ionty

helium a energie 3 keV. Pro odprašování byly použity ionty argonu o energii 1,5 keV. Proměřované místo bylo vybráno co nejdále od místa předchozího měření z důvodu eliminace přesunu kontaminací na povrch skrze již předchozí proměřované místo při zahřívání vzorku.

4.5.2 Analýza vzorků

V grafu obr. 4.8 jsou zobrazeny 2 spektra. Tyto dvě spektra zobrazují analýzu žíhaného a nežíhaného vzorku již po odprašení povrchu grafenu až na křemíkový substrát. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $1,08 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ shodně pro oba vzorky. Důležité části spekter jsou části obsahující kontaminace. Při porovnání spekter byl detekován minimální úbytek píku od železa a mírný úbytek píku od atomů cínu. Ve spektrech byl zaznamenán také vzájemný posun spekter. Nejsme schopni říct, co způsobilo tento posun. Jedním z možných vysvětlení je výměna vláknů v iontovém zdroji.

4.5.3 Vyhodnocení výsledků

Při analýze spekter se ukázalo, jak ovlivňuje zahřívání vzorku množství kontaminace obsažené v grafenové vrstvě. Ze spekter lze vyvodit závěr, že kontaminace železem nebyla snížena žíháním vzorku, podařilo se však snížit kontaminaci cínu ve vzorku. Snížení kontaminace není však tak výrazné, jak bylo očekávané.

4.6 Vzorek grafenu po optimalizaci technologie

4.6.1 Příprava a měření vzorků

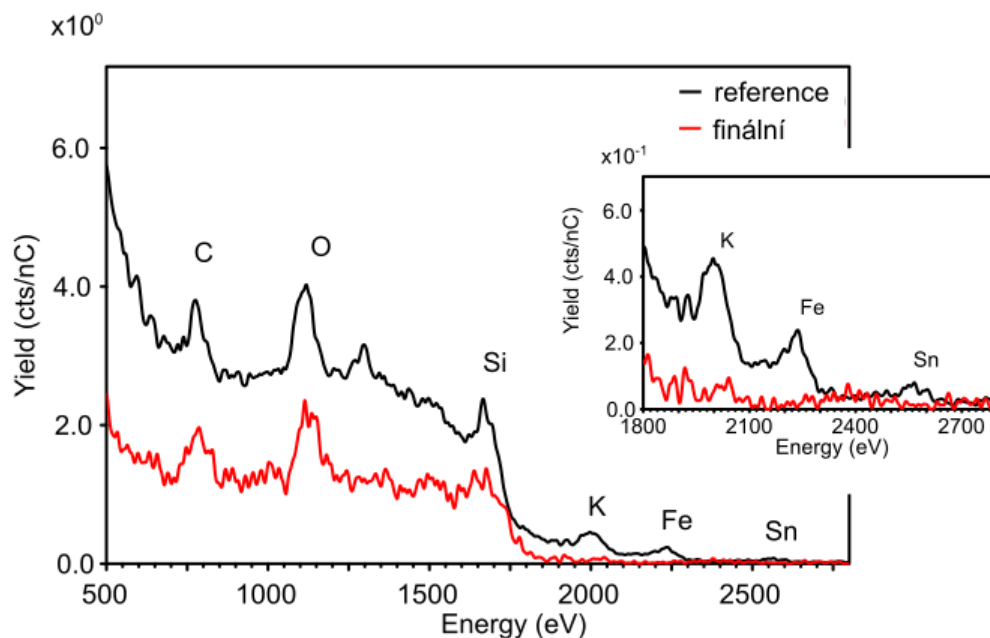
Pro snížení kontaminací bylo vyzkoušeno několik variant přípravy vzorků. Finální vzorek grafenu, který byl nakonec použit pro porovnání s referenčním vzorkem, byl připraven na původní měděné fólii čistoty 99,99 % a ve stejné peci jako referenční vzorek. Před přenesením grafenu s PMMA na nativní křemíkový substrát se nechal vzorek plavat na hladině 18% roztoku kyseliny HCl po dobu 40 minut. Zbýlý postup výroby byl poté stejný. Finální vzorek byl oproti referenčnímu navíc žíhán na 350 °C po dobu 5 minut v komoře spektrometru.

4.6.2 Analýza vzorků

Obr. 4.9 popisuje počáteční měření referenčního vzorku (černé spektrum) a finálního vzorku (červené spektrum) před odprašením grafenové vrstvy. Ze spekter vytvořených pomocí iontů helia o energii 3 keV lze vidět, že u finálního vzorku nedošlo téměř k

poškození grafenové vrstvy. To indikuje absence píku od atomů křemíku.

Výsledky analýzy pomocí iontů helia o energii 3 keV po odprášení grafenové vrstvy jsou vykresleny na obr. 4.10. Celkový počet iontů argonu, použitý k odprášení grafenové vrstvy, byl u obou měření shodný, a to $6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Opět černé spektrum označuje analýzu referenčního vzorku po odprášení grafenové vrstvy z obr. 4.2. Červené spektrum je pak spektrum finálního vzorku po odprášení grafenové vrstvy. Zjištěné kontaminace ve výřezu z obr. 4.10 obou spekter lze následně porovnat mezi sebou. Kontaminace ve finálním vzorku byla silně zredukována. Pík od atomů železa je zredukován. Cínový pík téměř zmizel a výrazně byl snížen i pík od draslíku.

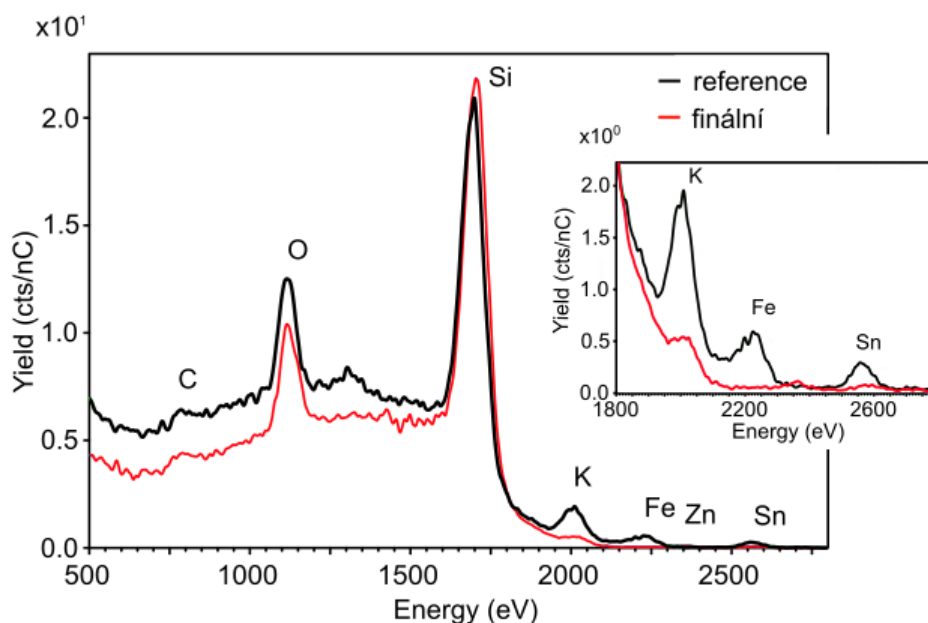


Obr. 4.9: **Analýza finálního vzorku - před odprášením grafenu.** Rozptyl iontů helia o energii 3 keV. Finálním vzorkem byl grafen na nativním křemíkovém substrátu čištěný kyselinou HCl a žíhán na 350 °C po dobu 5 minut. Jako spektra byly použity referenční spektrum z obr. 4.2 a naměřené spektrum finálního vzorku.

Při použití kyseliny HCl při čištění finálního vzorku se nestalo to, co u vzorků čištěných kyselinou HCl v předcházející sekci. Hlavní rozdíl v přípravě vzorku s použitím kyseliny HCl byl způsob čištění. Při prvním použití kyseliny HCl se vzorek grafenu na nativním křemíkovém substrátu ponořil celý do roztoku. V druhém případě byl ponechán samotný vzorek grafenu s PMMA, tedy bez křemíkového substrátu, volně na hladině roztoku kyseliny HCl po dobu 40 minut. Při výrobě

tohoto finálního vzorku jsme předpokládali, že kyselina díky absenci křemíkového substrátu efektivněji odstraní kontaminace ze spodní vrstvy grafenu, aniž by ho výrazně poničila. Výsledné spektra v obr. 4.9 a obr. 4.10 toto tvrzení potvrzují.

Vliv na snížení kontaminací mělo jistě i žíhání finálního vzorku, i když podle analýzy v obr. 4.8 tento vliv není majoritní.



Obr. 4.10: **Analýza finálního vzorku - po odprášení grafenu.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. Černé spektrum je spektrum reference z obr. 4.2 po odprášení grafenu. Červené spektrum je spektrum finálního vzorku také po odprášení grafenu z povrchu. Celková dávka odprašovaných iontů argonu byla $6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ pro oba vzorky. Ve výřezu grafu jsou zobrazeny intenzity kontaminací jednotlivých spekter.

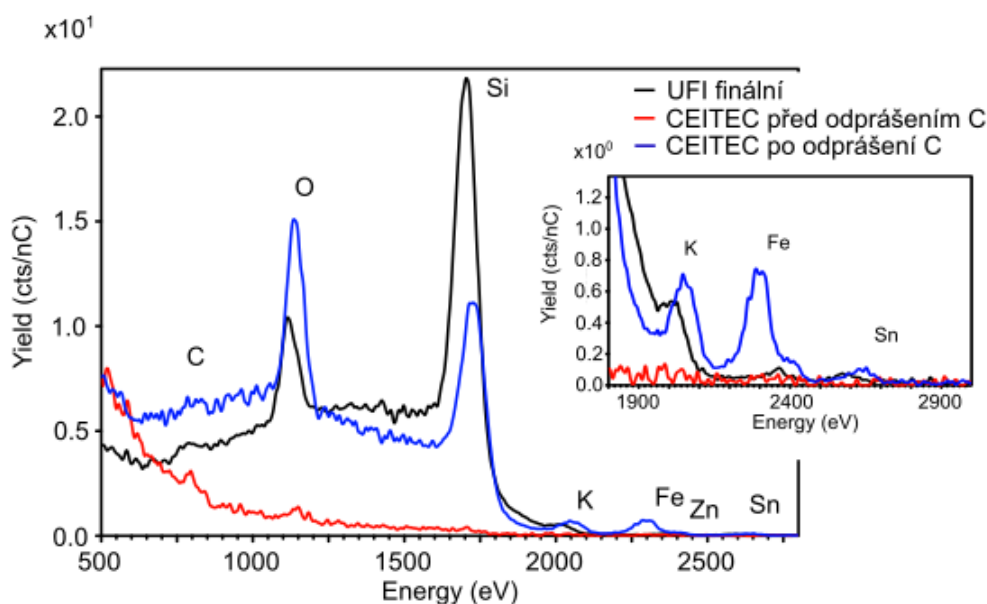
4.6.3 Vyhodnocení výsledků

Z obr. 4.9 a obr. 4.10 je zřejmé, že došlo ke zlepšení výrobního procesu při výrobě grafenu na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Byla výrazně snížena kontaminace obsažená v grafenové vrstvě. Optimalizovaný výrobní proces se použitím kyseliny HCl mírně komplikuje. Výrobní proces se stává navíc výrazně nebezpečný pro zdraví lidí. Výrobce při použití takto upraveného výrobního procesu musí s nebezpečím, jenž může způsobit kyselina HCl, počítat.

4.7 Měření externích vzorků grafenu na křemíku

4.7.1 Příprava a měření vzorků

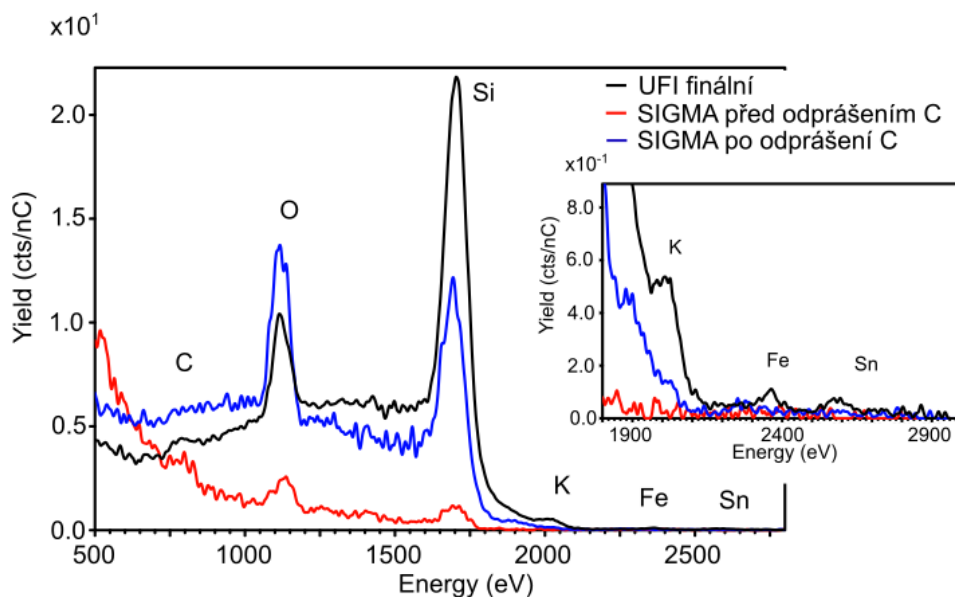
V průběhu měření vzorků byly k dispozici také vzorky, které nebyly vyrobeny na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Jednalo se o vzorek grafenu na křemíkovém substrátu vyrobeným ve Středoevropském technologickém institutu (CEITEC) a o vzorek grafenu na křemíkovém substrátu zakoupený od firmy Sigma Aldrich [27].



Obr. 4.11: **Analýza CEITEC grafenu.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. V grafu je grafen ze CEITECu porovnáván s finálním vzorkem z Ústavu fyzikálního inženýrství. Černé spektrum je spektrum finálního vzorku po odprášení grafenové vrstvy. Spektra červené a modré jsou spektra před a po odprášení grafenové vrstvy ionty argonu 1,5 keV o $5,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Ve výřezu jsou zobrazeny kontaminace.

V případě vzorku grafenu ze CEITECu byla grafenová vrstva na nativním křemíkovém substrátu vyrobena stejným postupem se stejnými materiály a látkami, jako referenční vzorek grafenu z Ústavu fyzikálního inženýrství. Pro výrobu grafenové vrstvy byla použita pec přímo v CEITECu.

V případě vzorku grafenu, zakoupený od firmy Sigma Aldrich, se jednalo o vzorek grafenu na křemíkovém substrátu s tloušťkou oxidované vrstvy 280 nm. Přesná příprava vzorku není známá. Vzorek byl před měřením v přístroji Qtac 100 žíhán na 320 °C po dobu 5 minut.



Obr. 4.12: **Analýza Sigma Aldrich grafenu.** Rozptyl ionty helia o energii 3 keV. Analýza vzorku, zakoupeného od firmy Sigma Aldrich byla porovnáována s analýzou finálního vzorku z Ústavu fyzikálního inženýrství. Černé spektrum představuje spektrum finálního vzorku po odprášení grafenové vrstvy s dávkou $5,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Spektra červené a modré jsou spektra vzorku od Sigmy Aldrich před a po odprášení grafenové vrstvy ionty argonu o energii 1,5 keV. Dávka byla stanovena na $6,3 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Ve výřezu grafu jsou zobrazeny výsledné intenzity kontaminací.

4.7.2 Analýza vzorků

V obr. 4.11 jsou zobrazeny naměřené spektra grafenu ze CEITECu s porovnáním finálního spektra z Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Spektra jsou mírně posunutá. Opět se jedná pravděpodobně o vliv výměny vlákna mezi měřeními. Intenzity píků kontaminací jsou zobrazeny ve výřezu grafu. Finální vzorek má oproti vzorku ze CEITECu nižší kontaminace v grafenové vrstvě. Ve spektru těsně vedle píku od atomů železa se objevuje malé množství kontaminace, které nebylo identifikováno.

V obr. 4.12 se jedná o analýzu grafenu na křemíkovém substrátu zakoupeného od firmy Sigma Aldrich. Pro porovnání spekter bylo do obr. 4.12 přidáno také spektrum (černé) finálního grafenu z Ústavu fyzikálního inženýrství. Červené a modré spektrum představují analýzu grafenu od firmy Sigma Aldrich před a po odprášení grafenové vrstvy dávkou argonu $5,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ o energii 1,5 keV. Ve spektru před odprášením grafenu z povrchu lze detekovat již silný signál od atomů křemíku, což indikuje poškození grafenové vrstvy. Toto poškození bylo s největší pravděpodobností způsobeno uložením vzorku v transportní krabici. Ve výřezu lze identifikovat opět

posun spekter. Vzorek od Sigmy Aldrich byl v porovnání s grafenem z Ústavu fyzikálního inženýrství čistější, což potvrzuje výřez grafu v obr. 4.12.

V obr. 4.11 a obr. 4.12 jsou zajímavé intenzity píků od atomů kyslíku a křemíku již při odprášení grafenové vrstvy s porovnáním s finálním vzorkem. Grafen ze CEITECu a od Sigmy Aldrich byl odprášen nižší dávkou ($5,4 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$) než finální vzorek z Ústavu fyzikálního inženýrství ($6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$). Nicméně je otázkou, zda tento rozdíl v dávce způsobuje takto rozdílný poměr intenzit jednotlivých píků kyslíku a křemíku.

4.7.3 Vyhodnocení výsledků

Při porovnání intenzit píků kontaminací ve spektrech grafenu ze CEITECu a finálního vzorku z Ústavu fyzikálního inženýrství v obr. 4.11 lze konstatovat lepší výsledky u finálního vzorku. To je dáno především tím, že vzorek ze CEITECu nebyl čistěn kyselinou HCl ani žíhán jako finální vzorek. Lepší výsledky finálního vzorku proto byly očekávány. Objevení neznámé kontaminace těsně vedle píku od atomů železa je neobjasněno.

Naopak vzorek grafenu od firmy Sigma Aldrich dopadl při analýze oproti finálnímu vzorku z Ústavu fyzikálního inženýrství lépe. Kontaminace jsou oproti finálnímu vzorku mírně nižší. Bohužel není znám konkrétní postup výroby vzorků firmou Sigma Aldrich, ale z výřezu z obr. 4.12 lze usoudit, že finální vzorek je kvalitou téměř srovnatelný se komerčním vzorkem.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na analýzu grafenových vrstev připravovaných metodou chemické depozice z plynné fáze pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů.

První kapitola se věnuje základům teorie grafenu. Zabývá se pásovou strukturou grafenu, jeho vlastnostmi vyplývající z této struktury a různými metodami výroby, jako například mechanickou exfoliací.

Druhá kapitola konkrétně popisuje jednu ze základních metod výroby grafenu. Jedná se o chemickou depozici z plynné fáze. V kapitole je popsán konkrétní postup výroby grafenu, kterým se vyrábí grafen na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Spolu s popisem výroby je popsána i reakční pec pro výrobu grafenových vrstev a vysvětlen přenos grafenu z měděného na křemíkový substrát.

Třetí kapitola popisuje teoreticky rozptyl nízkoenergiových iontů na povrchu vzorků za účelem jejich analýzy. Jedná se o letmý náhled do velmi složité problematiky rozptylu. V kapitole jsou vysvětleny základní pojmy, základní procesy rozptylu a aproximace pro kvalitativní a kvantitativní popis povrchu vzorků.

Poslední kapitola se zabývá analýzou naměřených vzorků a jejich následným vyhodnocením. Zajímá nás především množství kontaminací obsažených v grafenové vrstvě. Nejprve bylo provedeno základní měření referenčního vzorku. Kontaminace obsažené ve spektrech byly draslík, železo a cín. Po následné analýze jednotlivých kroků technologie přípravy vzorků byly určeny zdroje, ze kterých se do výrobního procesu dostávaly kontaminace. Železo se do grafenu dostalo skrze použití rozpouštědla měděné fólie. Cín byl obsažen již v použité měděné fólii. Zdroj kontaminace draslíku nebyl dosud objasněn. Příprava vzorků grafenu byla modifikována oproti standardní přípravě takovým způsobem, aby kontaminace vzorků byla snížena či eliminována. Modifikace byla provedena pomocí kombinace působení 18% roztoku kyseliny HCl a žíhání vzorků. Výsledný finální vzorek vykazoval výrazné snížení kontaminací oproti referenčnímu vzorku. Tento finální výsledek byl nakonec porovnán s naměřenými spektry dvou vzorků, které nebyly připraveny na Ústavu fyzikálního inženýrství. Prvním byl vzorek grafenu ze CEITECu a druhým byl zakoupený vzorek od firmy Sigma Aldrich. Oproti grafenu ze CEITECu vykazoval finální vzorek vyšší kvalitu. Naopak oproti vzorku od Sigmy Aldrich finální vzorek měl vyšší množství kontaminací.

Metoda rozptylu nízkoenergiových iontů aplikovaná v analytickém zařízení Qtac 100 prokázala svůj potenciál v citlivé analýze grafenu.

LITERATURA

- [1] NOVOSELOV, K. S., et al.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 16.5.2016]. ISSN 00368075. Dostupné z: Academic Search Complete.
- [2] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, **6**(3), 183-191 [cit. 5.4.2016]. ISSN 1476-1122. Dostupné z doi: 10.1038/nmat1849.
- [3] KUMAR, A., LEE, CH. H.: Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and future trends. *Nanotechnology and Nanomaterials* [online]. 2013, Chapter 3 [cit. 1.5.2016]. ISBN 978-953-51-1182-5. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/44628.pdf>.
- [4] SVOBODA, J.: *Organická chemie I*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. 67-69 [cit. 20.5.2016]. ISBN 80-7080-561-7. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/067.html.
- [5] NOVOSELOV, K. S., et al.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* [online]. 2005, **438**(7065), 197-200 [cit. 9.5.2016]. ISSN 00280836. Dostupné z doi: 10.1038/nature04233.
- [6] CASTRO NETO, et al.: The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, **81**(1), 109-162 [cit. 9.5.2016]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP_2009.pdf.
- [7] NOVOSELOV, K. S., et al.: A roadmap for graphene. *Nature* [online]. 2012, **490**(7419), 192-200 [cit. 16.5.2016]. ISSN 00280836. Dostupné z doi: 10.1038/nature11458.
- [8] LEE, CH., et al.: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, **321**(5887), 385-388 [cit. 20.5.2016]. Dostupné z: https://www.physics.purdue.edu/quantum/files/CarbonNano/Elastic-property_Changgu.pdf.
- [9] BUNCH, J. S., et al.: Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters* [online]. 2008, **8**(8), 2458-2462 [cit. 20.5.2016]. ISSN 1530-6984. Dostupné z doi: 10.1021/nl801457b.

- [10] NAIR, R. R., et al.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* [online]. 2008, **320**(5881), 1308 [cit. 20.5.2016]. Dostupné z doi: 10.1126/science.1156965.
- [11] BALANDIN, A. A.: Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials* [online]. 2011, **10**(8), 569-581 [cit. 20.5.2016]. ISSN 1476-1122. Dostupné z doi: 10.1038/nmat3064.
- [12] SUNGJIN, P., RUOFF, R. S.: Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* [online]. 2009, **4**(4), 217-224 [cit. 20.5.2016]. ISSN 17483387. Dostupné z doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [13] KRANE, N.: Preparation of graphene. *Physics of Nanoscale Carbon*. [cit. 16.5.2016]. Dostupné z http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils_Krane-Handout.pdf.
- [14] DING, Y. H., et al.: A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. *Nanotechnology* [online]. 2011, **22**(21) [cit. 20.5.2016]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1088/0957-4484/22/21/215601/pdf>.
- [15] PEI, S., CHENG, H-M.: The reduction of graphene oxide. *Carbon* [online]. 2012, **50**(9), 3210-3228 [cit. 10.5.2016]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [16] MATTEVI, C., KIM, H., CHHOWALLA, M.: A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* [online]. 2011, **21**(10), 3324-3334 [cit. 24.4.2016]. ISSN 0959-9428. Dostupné z doi: 10.1039/c0jm02126a.
- [17] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [18] PRŮŠA, S.: *Rozptyl nízkoenergiových iontů LEIS - nástroj pro zkoumání povrchů pevných látek*. Brno, 2011. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. ISBN 978-80-214-4278-8.
- [19] WALLS, J. M.: Methods of surface analysis. *Cambridge University Press*. 1992. ISBN 0-521-38690-X.
- [20] BLANCHARD, J. P., GHONIEM, N. M., CHOU, S. P.: An approximate solution to the scattering integral for general interatomic potentials. *Journal of Applied Physics* [online]. 1987,

- 61**(8), 3120-3123 [cit. 19.5.2016]. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=92d1ee2c-3427-45f7-b833-6ec77a718dbf%40sessionmgr104&vid=1&hid=106>.
- [21] OEN, O. S.: Universal shadow cone expressions for an atom in an ion beam. *Surface Science Letters* [online]. 1983, **131**(2–3), 407-411 [cit. 19.5.2016], ISSN 0167-2584. Dostupné z doi:10.1016/0167-2584(83)90325-0.
- [22] SAMAVAT, F., KING, B. V., O'CONNOR, D. J.: Low Energy Ion Scattering. *Surface Review* [online]. 2007, **14**(1), 31-41 [cit. 5.5.2016]. ISSN 0218625X. Dostupné z: <http://web.a.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=b802123b-5db0-4d48-a394-05fd3182cd6d%40sessionmgr4002&vid=1&hid=4207>.
- [23] RABALAIS, J. W.: *Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry - Surface Chemical and Structural Analysis*. Wiley-Interscience, 2003, 306. ISBN 0-471-20277-0.
- [24] KIM, S. M.: The Effect of Copper Pre-cleaning of Graphene Synthesis. *Nanotechnology* [online]. 2013, **24**(36) [cit. 13.5.2016]. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1088/0957-4484/24/36/365602/meta>
- [25] *Iontof* [online]. [cit. 20.5.2016]. Dostupné z: <https://www.iontof.com/energy-analyser-qtac-leis.html>.
- [26] *Alfa Aesar* [online]. [cit. 24.5.2016]. Dostupné z <https://www.alfa.com/en/catalog/>.
- [27] *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 24.5.2016]. Dostupné z <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

E	- Energie částice (<i>Energy of Particle</i>).
$\hbar$	- Redukovaná Planckova konstanta (<i>Reduced Planck's Constant</i>).
v	- Rychlost částice (<i>Velocity of Particle</i>).
m, M	- Hmotnosti částic (<i>Mass of Particles</i>).
θ	- Rozptylový úhel (<i>Scattering Angle</i>).
$V(r)$	- Centrální potenciálové pole (<i>Central Potential Field</i>).
p	- Dopadový parametr (<i>Impact Parametr</i>).
R	- Největší přiblížení (<i>The Closest Approach</i>).
Φ	- Stínící funkce (<i>Screening Function</i>).
a	- Stínící délka (<i>Screening Length</i>).
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	- Diferenciální účinný průřez (<i>Differential Scattering Cross Section</i>).
GO	- Oxid grafenu (<i>Graphene Oxide</i>).
CVD	- Chemická depozice z plynné fáze (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).
PMMA	- Polymethylmethakrylát (<i>Polymethylmethacrylate</i>).
IPA	- Isopropylalkohol (<i>Isopropyl Alcohol</i>).
H₃PO₄	- Kyselina fosforečná (<i>Phosphoric Acid</i>).
HCl	- Kyselina chlorovodíková (<i>Hydrochloric Acid</i>).
LEIS	- Rozptyl nízkenergiových iontů (<i>Low Energy Ion Scattering</i>).
CEITEC	- Středoevropský technologický institut (<i>Central European Institute of Technology</i>).

