



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

OPTIMALIZACE ZDROJE ATOMŮ UHLÍKU PRO RŮST GRAFENOVÝCH VRSTEV METODOU MBE

OPTIMIZATION OF CARBON ATOMIC SOURCE FOR GRAPHENE LAYER GROWTH BY MBE METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Liška

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Petr Liška**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

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:

Optimalizace zdroje atomů uhlíku pro růst grafenových vrstev metodou MBE

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen se jeví jako velmi perspektivní materiál nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu. V posledních letech je snahou tento materiál připravovat a následně studovat v podmínkách UHV, kdy grafen není vystaven účinkům atmosféry. K tomu to účelu byly na ÚFI v Brně navrženy dva typy atomárních zdrojů uhlíku. Úkolem této bakalářské práce bude provedení optimalizace návrhu termálního zdroje atomů uhlíku umožňující depozici grafenu v podmínkách UHV. Dle studentova návrhu bude zdroj optimalizován a následně testován, kdy budou měřeny jeho základní fyzikální vlastnosti (teplotní charakteristiky, průměr svazku, intenzita svazku,).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provést rešeršní studii depozice grafenových vrstev v podmínkách UHV pomocí atomárních zdrojů.
- 2) Provést optimalizaci návrhu termálního zdroje atomů uhlíku umožňující depozici grafenu v podmínkách UHV.
- 3) Provést testování atomárního zdroje a následnou depozici atomů uhlíku na vhodný substrát.

Seznam doporučené literatury:

LIPPERT, G., DABROWSKI, J., SCHROEDER, T. et al., Graphene Grown on Ge (001) from Atomic Source, Carbon Volume 75, August 2014, Pages 104-112.

CHENA, L., FANA, L. L., WANGA, J., The optimization of a self-focusing e-beam evaporator for carbon evaporation and the application for graphene growth, Surface and Coatings Technology Volume 258, 15 November 2014, Pages 1196-1201.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vývojem a optimalizací zdroje atomárních svazků atomů uhlíku o termální energii ($0,1 \div 1$ eV). Tyto atomární svazky se jeví jako vhodné pro růst grafenových vrstev v podmínkách ultravysokého vakua, jelikož by bylo pomocí nich možné, díky vysoké čistotě prostředí, vytvářet grafenové struktury o vysoké kvalitě. První část práce obsahuje pojednání o grafenu a o metodě epitaxe z molekulárních svazků. Druhá část je věnována popisu sestavování a optimalizaci atomárního zdroje uhlíku, která je uzavřena shrnutím získaných výsledků při zkoumání deponovaných uhlíkových vrstev na různých substrátech (Cu, Ge, Al₂O₃, SiO₂).

Summary

This bachelor's thesis deals with the development and optimization of an atomic source of carbon atoms with the thermal energy ($0.1 \div 1$ eV). An atomic beam in the conditions of ultrahigh vacuum is considered to be a suitable source of superior graphene layers also due to the high purity of the method. The first part of this work describes graphene as a material and the method of molecular beam epitaxy. The second part is dedicated to the description of an assembly of the carbon source and its optimization which also concludes with experimental data obtained from measurement of the deposited carbon layers on various substrates (Cu, Ge, Al₂O₃, SiO₂).

Klíčová slova

grafen, epitaxe z molekulárních svazků, atomární zdroj, depozice

Keywords

graphene, molecular beam epitaxy, atomic source, deposition

LIŠKA, P. *Optimalizace zdroje atomů uhlíku pro růst grafenových vrstev metodou MBE*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 51 s. Vedoucí Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Optimalizace zdroje atomů uhlíku pro růst grafenových vrstev metodou MBE“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Petr Liška

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., Ing. Jakubu Piastkovi, Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D., a prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., za obětavou pomoc, cenné rady, morální podporu a připomínky k mé bakalářské práci. Rád bych také poděkoval Ing. Martinu Konečnému za pomoc při měření Ramanových spekter, Ing. Petru Hruběšovi za pomoc při úpravě grafické stránky práce a Ing. Jaroslavu Manišovi za pomoc při měření a zpracování údajů z rastrovacího elektronového mikroskopu. V poslední řadě bych chtěl poděkovat mým přátelům a mé rodině, bez kterých by tato práce nebyla možná.

Petr Liška

Obsah

Úvod	3
1 Grafen	5
1.1 Krystalová struktura	6
1.2 Elektrické vlastnosti	7
1.3 Aplikace	9
2 Výroba grafenu	11
2.1 Mechanická exfoliace	11
2.2 Epitaxe z molekulárních svazků	13
2.2.1 Epitaxní růst	15
2.3 Substrát vhodný pro růst grafenu	16
2.3.1 Germanium a křemík	16
2.3.2 Safír	18
2.3.3 Hexagonální nitrid boritý	20
3 Sestavení atomárního zdroje uhlíku	23
3.1 Zdroj atomů uhlíku	23
3.2 Evaporační systém	24
3.3 Kolimační systém	25
3.4 Chladicí systém	26
3.5 Elektrické zapojení	26
4 Testování a optimalizace zdroje atomů uhlíku	29
4.1 Instalace uhlíkového atomárního zdroje do UHV	29
4.2 Optimalizace výkonu atomárního zdroje	30
5 Depozice uhlíkových ultratenkých vrstev	33
5.1 Ohřev substrátu	33
5.2 Depozice grafenu na měděný substrát	34
5.3 Depozice grafenu na oxid křemičitý (SiO_2)	37
5.4 Depozice grafenu na safír (Al_2O_3)	38
5.5 Depozice grafenu na germanium	39
5.5.1 Ge(100) s hBN na povrchu	39
5.5.2 Ge(111)	40
6 Závěr	45
Literatura	47

Úvod

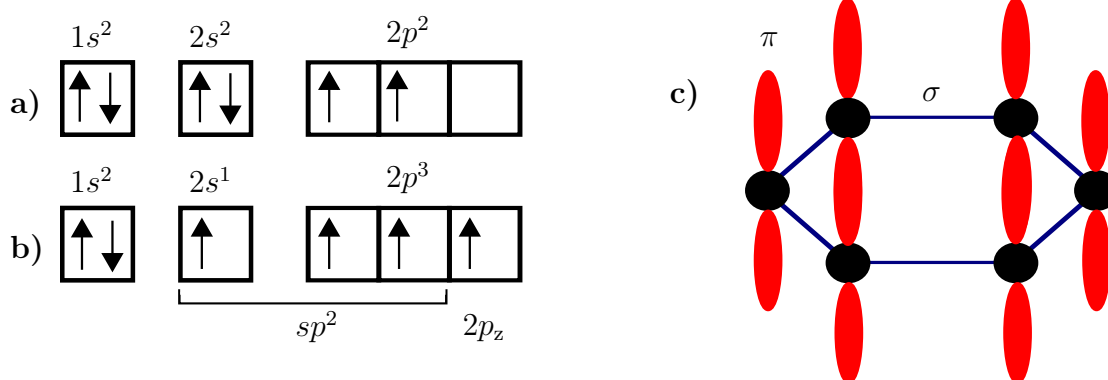
Když v roce 2004 A. Geim a K. Novoselov ve svém článku *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films* popsali dvoudimenzionální strukturu uhlíku s výjimečnými vodivostními vlastnostmi, pozornost médií na sebe nenechala dlouho čekat. S každým dalším článkem se postupně objevovaly další a další perspektivní vlastnosti tohoto materiálu a s tím se také objevily spekulace a občas také sci-fi scénáře o všech jeho možných aplikacích. Materiál byl nazván grafenem, odvozením od slova *grafit*. Uvedeme-li jenom několik z možných aplikací, grafen má potenciální uplatnění v elektronice, fotonických zařízeních, pokročilých kompozitních materiálech nebo v biosenzorice. Roku 2010 za jeho objevení dostala dvojice Geim, Novoselov Nobelovu cenu za fyziku. Výzkum grafenu se nevede pouze na poli fyziky nebo materiálového inženýrství, již dnes se uplatňuje v mnoha dalších odvětvích, ať už ve výše zmíněné elektronice nebo biosenzorice. Navíc jeho objev způsobil rozvoj výzkumu dalších možných 2D materiálů.

Grafen však není stále v dnešní době možné vyrábět ve velkém množství, dostatečné kvalitě a za rozumný čas. Tato práce se zaměřuje právě na přípravu grafenu a to metodou epitaxe z molekulárních svazků (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) s pomocí zdroje atomů uhlíku. Tento zdroj atomů byl navržen v rámci jiné bakalářské práce na ÚFI FSI (Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství) [1]. V rámci této práce byl uhlíkový atomární zdroj sestaven, optimalizován a testován za účelem pochopení růstového procesu grafenu na různých substrátech.

1. Grafen

Představíme-li si dvoudimenzionální vrstvu grafitu s uhlíky uspořádanými v šestiúhelníkové formaci, dostaneme strukturu nazývanou grafen. Uhlíkové atomy jsou zde vázány v těsné formaci v hybridizované formě sp^2 . Rozdíl mezi elektronovou konfigurací základního stavu a hybridizací uhlíku je schématicky znázorněn na obrázku 1.1a) a 1.1b).

Hybridizace sp^2 má značnou výhodu pro vodivostní vlastnosti, neboť ve vazbě figurují dva elektrony z $2p$ orbitalu a jeden z orbitalu $2s$. Zbývající $2p_z$ elektron vytváří slabší π - π^* vazbu a je zodpovědný za vodivostní vlastnosti grafenu. Vazby mezi atomy uhlíku jsou zprostředkovány vazbou σ . Schématické uspořádání vazeb je zobrazeno na obrázku 1.1c).



Obrázek 1.1: Schéma elektronové konfigurace, kde se uhlík nachází v a) základním stavu a b) v hybridizaci sp^2 . c) Jeden elektron z orbitalu $2s$ a dva elektrony z orbitalu $2p$ zprostředkovávají vazbu na spojnici jader (modré úsečky) atomů uhlíku (černé kuličky). Třetí elektron $2p_z$ je vázán volně mimo spojnici jader (červené elipsy).

Grafen se projevuje neobyčejnými fyzikálními vlastnostmi. Jedná se o velmi pevnou planární strukturu s Youngovým modelem pružnosti mezi $0,5 \div 1$ TPa [2], což z něj činí jeden z nejpevnějších známých materiálů (pro srovnání, Youngův modul pružnosti oceli je okolo 200 GPa dle příměsí a obsahu uhlíku [3]).

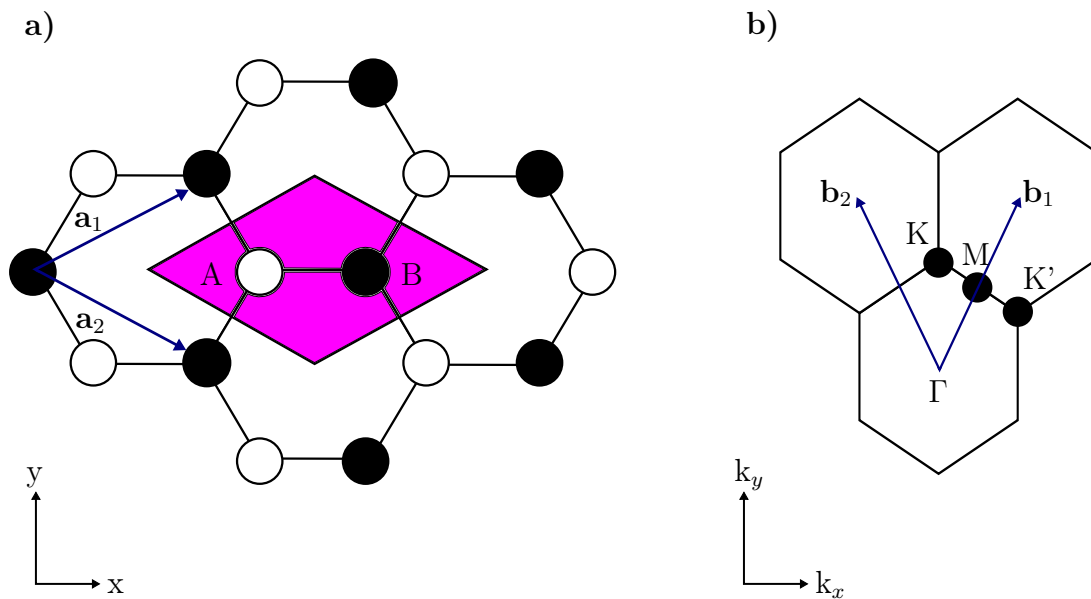
Unikátní je také díky své tepelné vodivosti $\sim 3000 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$ [4]. Navíc grafen vykazuje silně nelineární diamagnetické chování [5]. Díky těmto a dalším vlastnostem dnes existuje mnoho aplikací, ve kterých je grafen využíván, nebo se využít plánuje. Původcem výjimečnosti grafenu je však jeho krystalová struktura.

1.1 Krystalová struktura

Krystalická mřížka grafenu se skládá z atomů uhlíku v šestiúhelníkovém uspořádání podobnému medové plástvi, viz obrázek 1.2, přičemž bázové vektory popisující reálnou $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ a reciprokou $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ krystalickou mřížku nabývají tvaru:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$



Obrázek 1.2: a) Reálná hexagonální krystalová mřížka grafenu. b) Reciproká mřížka a její první Brillouinova zóna. Body K a K' jsou nazývány Diracovými body, tzv. body vysoké symetrie. To jsou body, ve kterých dochází k přechodu mezi valenčním a vodičným pásem.

kde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ je vzdálenost uhlíkových atomů. Na obrázku 1.2a) značí nachová oblast primitivní buňku, ta obsahuje dva uhlíkové atomy A a B. Vzorec opakující se v planární grafenové struktuře tedy může být zapsán jako ABAB.

Existence a stabilita grafenu i jiných 2D materiálů, jako je třeba hexagonální nitrid boritý (hBN – *hexagonal Boron Nitride*), nebo určitá skupina komplexních oxidů, je z fyzikálního hlediska velmi pozoruhodná [6]. Dle Merminova-Wagnerova teoremu by totiž za konečných teplot neměla existovat jakákoli planární struktura s dalekohodosahovým uspořádáním a to z toho důvodu, že by tyto 2D struktury neměly být termodynamicky stabilní a měly by obsahovat velké množství dislokací [7]. Klasický popis pohybu atomů v krystalických mřížkách předpokládá, že amplitudy vibrací atomů okolo rovnovážné polohy jsou mnohem menší než meziatomové vzdálenosti. Díky tomuto předpokladu lze pevnou látku uvažovat jako ideální fononový plyn [8]. Výchyly atomů lze tedy získat užitím harmonické aproximace. U klasických 3D struktur jsou tyto výchyly velmi

malé, alespoň za nízkých teplot. Problém nastává u 2D materiálů, kdy dochází při výpočtu amplitud za pomoci harmonické aproximace k jejich divergenci. Ukázalo se však, že tyto fluktuace mohou být potlačeny anharmonickým párováním mezi módy stlačení a natažení [9]. Existence 2D struktury je tedy umožněna, avšak vzniká zvlnění atomárních rovin [10]. Toto zvlnění je v grafenu přítomné a má velký vliv na jeho elektrické vlastnosti [11].

1.2 Elektrické vlastnosti

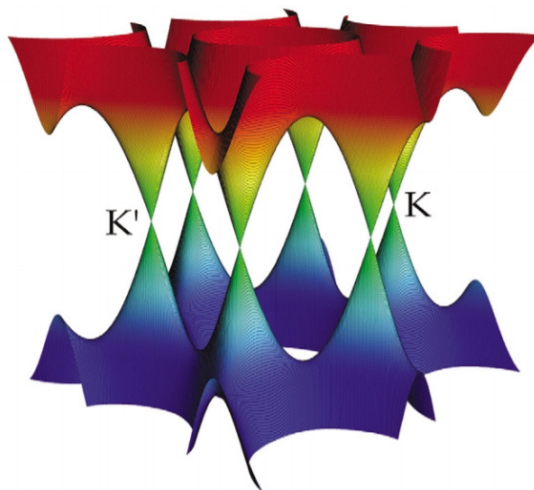
Grafen je označován jako polokov, který nedisponuje pásem zakázaných energií a jehož nosiče náboje jsou popisovány jako relativistické Diracovy fermiony s nulovou hmotností. Pohyb těchto kvazičástic popisuje Diracova rovnice [12]. Elektronová pohyblivost může tak při pokojové teplotě dosáhnout až $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [13], navíc je transport elektronů v grafenu balistický v makroskopickém měřítku. To znamená, že během transportu nedochází ke srážkám a střední volná dráha elektronu je větší než rozměry systému. Proto je maximální hustota proudu, která grafenem může procházet, například několik milionkrát větší než u mědi [14].

Velmi zajímavá je také disperzní závislost grafenu. Ta je na rozdíl od polovodičových materiálů, kde se dá aproximovat parabolickým disperzním vztahem, v okolí Diracova bodu lineární

$$E = \hbar v_F |\mathbf{k}|. \quad (1.3)$$

Tato lineární disperzní závislost pro kvazičástice přítomné v grafenu vyjadřuje ekvivalenci mezi energií E a součinem redukované Planckovy konstanty \hbar , velikosti vlnového vektoru $|\mathbf{k}|$ a Fermiho rychlosti v_F [10]. Pásová struktura grafenu je zobrazena na obrázku 1.3.

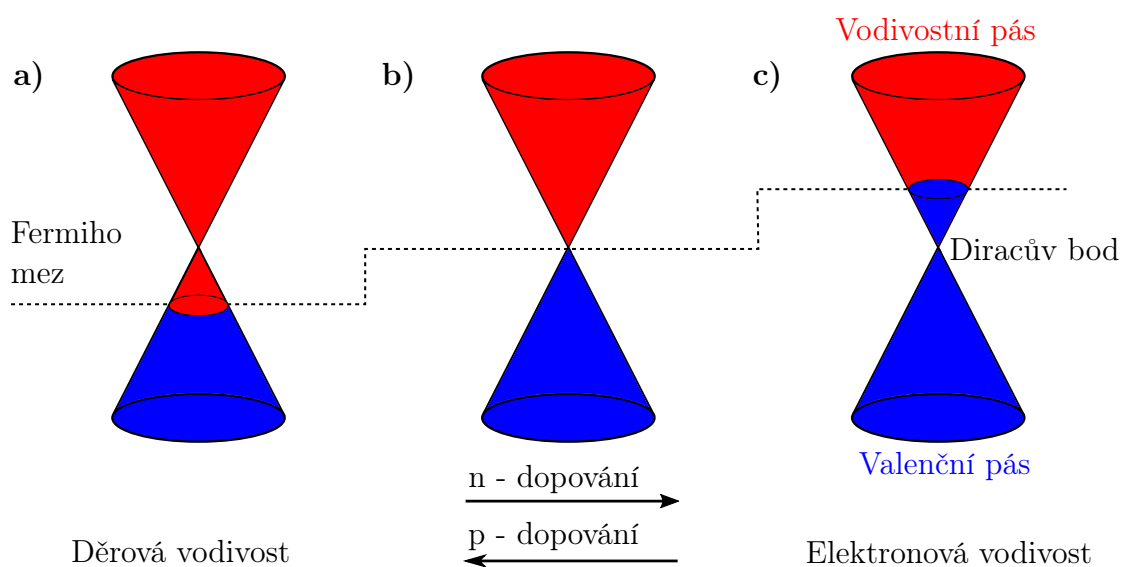
Jelikož na jednu primitivní buňku grafenu připadají dva atomy (A a B), na každou Brillouinovu zónu tak připadají dva kuželové body, kde se stýkají vodivostní a valenční pás, které označujeme jako K a K'.



Obrázek 1.3: Pásová struktura grafenu. Převzato z [10].

Díky svým vodivostním vlastnostem je více než vhodné, aby grafen působil jako komponenta elektronických zařízení. Nabízí se samozřejmě příležitost pro uplatnění i v polovodičovém průmyslu. Pásová struktura grafenu však neumožňuje, aby grafen samostatně fungoval jako tranzistor¹. Tento problém by mohl být vyřešen „otevřením“ zakázaného pásu energií, ke kterému dochází například překryvem několika grafenových vrstev nebo modifikací krystalické mřížky grafenu [15].

Pomocí energiového spektra můžeme též vyjádřit dopování grafenu, viz obrázek 1.4, jež lze docílit například za přítomnosti vodní páry (p - dopování), nebo NH₃ (n - dopování) [16]. Dopování materiálu ovlivňuje následně pozici Fermiho meze, jak je vidět na obrázku 1.4, která ovlivňuje typ vodivosti v materiálu.



Obrázek 1.4: a) Převažuje děrová vodivost, Fermiho mez je pod Diracovým bodem. b) Fermiho mez se nachází přímo v místě Diracova bodu, grafen je nedopovaný. c) V případě n - dopování grafenu, kde se nachází Fermiho mez nad Diracovým bodem, hovoříme o elektronové vodivosti.

Jak je patrné z informací uvedených výše, krystalická struktura a elektrické vlastnosti grafenu ve spojení s jeho elastickými a teplotně vodivostními vlastnostmi tvoří z grafenu materiál, jež je možno uplatnit v mnoha aplikacích.

¹V důsledku absence pásu zakázaných energií totiž u něj neexistuje závěrný směr.

1.3 Aplikace

Objev grafenu mohl zůstat ještě na dlouhá léta skryt, nebýt jeho optických vlastností. Pokud je grafen umístěn na vrstvě SiO_2 vhodné tloušťky (280 nm), lze jej pozorovat i pouhým optickým mikroskopem [17].

Díky svým optickým a optoelektronickým vlastnostem je studován grafen jako transparentní vrstva u solárních článků sloužící jako světlosběrný materiál, vrstva pro transport elektronů nebo jako elektroda [18]. Vzhledem ke svým elektrickým vlastnostem se uvažuje o grafenu jako možné komponentě nové generace tranzistorů řízených elektrickým polem (FET – *Field-Effect Transistor*) [19], elektrochemických senzorů a biosenzorů [20] nebo baterií. Neobyčejné elastické vlastnosti grafenu z něj činí zase vhodné aditivum do kompozitních materiálů, které by mohlo obohatit jejich strukturní a pevnostní parametry.

Jeho elektronové spektrum je tak unikátní, že vedlo k výzkumu v oblasti relativistické teorie pevných látek a je tak možné u něj pozorovat relativistické kvantově mechanické efekty, které jsme byli v minulosti schopni pozorovat pouze u vysokoenergetických částic v masivních urychlovačích [17].

Velmi zajímavá je však také jeho výroba, která nám umožňuje dopodrobna studovat oblasti fyziky pevných látek a fyziky povrchů dosud neprozkoumané.

2. Výroba grafenu

V této kapitole se seznámíme se dvěma metodami výroby grafenu a popíšeme jejich výhody i nevýhody. Jsou jimi epitaxe z molekulárních svazků (metoda MBE) a mechanická exfoliace. Tato práce se zabývá primárně výrobou grafenu metodou MBE, avšak mechanická exfoliace je metoda pro přípravu grafenu tak důležitá, že je třeba ji zmínit. Navíc touto metodou připravujeme struktury hBN.

2.1 Mechanická exfoliace

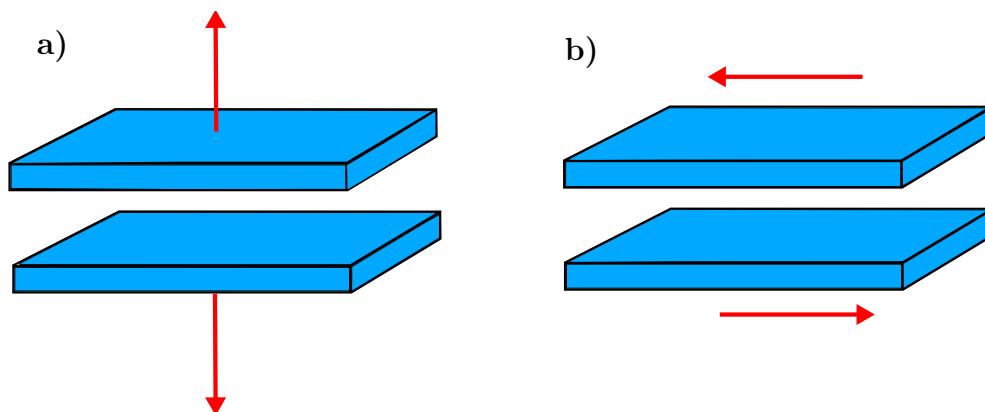
Grafen má velmi pozoruhodné mechanické vlastnosti. Je jedním z nejpevnějších existujících materiálů. Pokud však naskládáme více jeho vrstev na sebe, budeme překvapeni jeho křehkostí. Tuto vícevrstevnatou kompozici nazýváme grafitem a je tvořena několika grafenovými vrstvami, tedy monovrstvami grafitu, které jsou mezi sebou vázány pouze van der Waalsovou silou. Potenciální energie V van der waalsovsky vázaných rovin klesá s šestou mocninou jejich vzdálenosti r

$$V(r) \propto \frac{1}{r^6}, \quad (2.1)$$

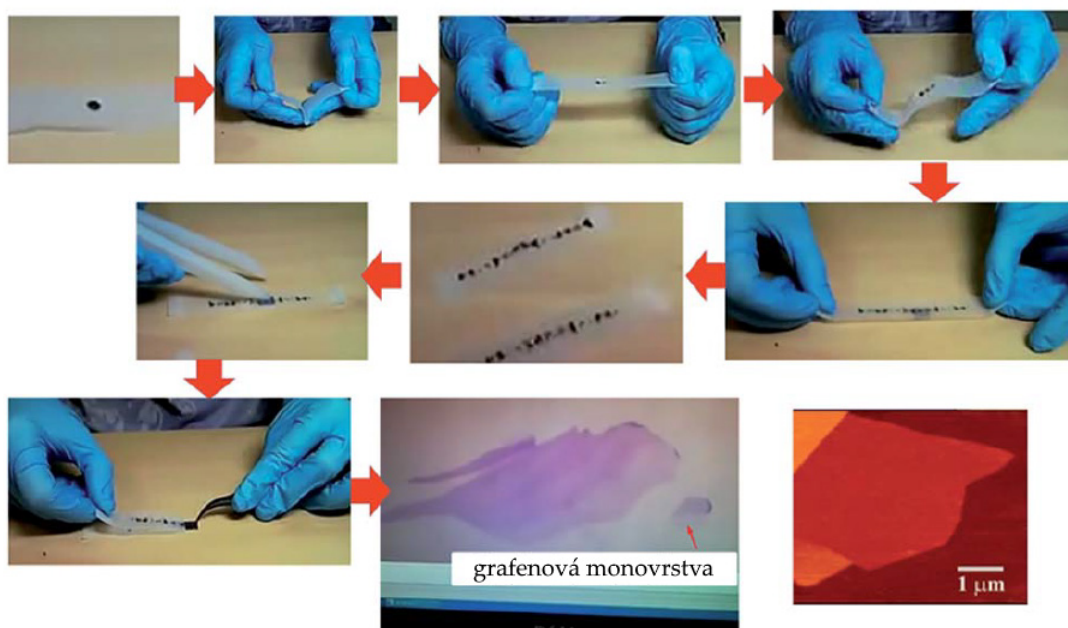
stačí tedy vzdálit tyto roviny od sebe pouze o malou vzdálenost a síla působící mezi nimi rapidně klesá, tzn. že jsou od sebe lehce oddělitelné. Proces separace monovrstev grafitu, a tedy tvorby grafenu touto metodou, se nazývá mechanická exfoliace. Právě touto metodou došlo k objevu grafenu roku 2004 a to za pomoci exfoliace z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG – *Highly-Oriented Pyrolytic Graphite*) [16].

Oddělení grafenových vrstev probíhá dvěma způsoby. Působením silou kolmou na krystalové roviny překonáváme vazbu zapříčiněnou van der Waalsovou silou, například použitím lepicí pásky, viz obrázek 2.1a). Druhá možnost spočívá ve využití nízkého třecího koeficientu mezi vrstvami, viz obrázek 2.1b). K exfoliaci tímto způsobem dochází například při psaní obyčejnou tužkou. Během těchto dvou procesů může docházet k fragmentaci nebo-li rozštěpení grafitu na více kusů. Tento proces napomáhá exfoliaci, neboť z malých ploch se grafen syntetizuje mnohem snadněji, avšak je to též negativní vliv v případě, kdy bychom chtěli vyrábět grafenové vrstvy s velkou plochou [21]. Proces mechanické exfoliace v kolmém směru lepicí páskou je zobrazen na obrázku 2.2.

Tímto postupem lze získat grafenové vrstvy o vysoké kvalitě. Limit mechanické exfoliace však spočívá v omezení pouze na laboratorní podmínky, jelikož průmyslová výroba grafenu touto metodou je nerealizovatelná.



Obrázek 2.1: Exfoliaci provádíme oddělením dvou nebo více rovin. K tomu buď potřebujeme překonat van der Waalsovu sílu, kterou jsou k sobě roviny vázány, působením silou kolmou k povrchu a) například pomocí lepicí pásky, nebo využitím nízkého tření mezi rovinami grafitu oddělit monovrstvy působením síly příčné b).

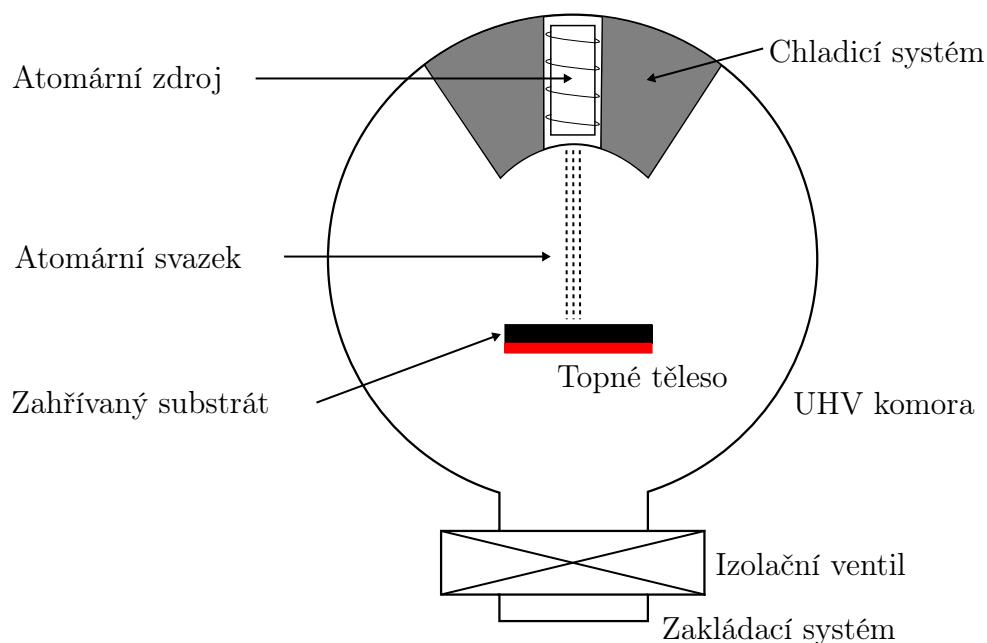


Obrázek 2.2: Mechanická exfoliace HOPG pomocí lepicí pásky. Na lepicí pásku umístíme krystal HOPG a překládáním lepicí pásky dostáváme na různých místech grafitové vrstvy. Opakováním této procedury se dá dosáhnout exfoliace pouze jedné vrstvy grafitu, která je následně umístěna na substrát a pozorována optickým mikroskopem. Převzato z [21].

2.2 Epitaxe z molekulárních svazků

Metoda MBE využívá jako zdroj růstu epitaxních vrstev atomárních či molekulárních svazků. Především jsou pomocí této metody vyráběny ultratenké vrstvy oxidů, polovodičů či kovů. Své první využití našla MBE právě v elektronickém průmyslu při růstu složených polovodičů (CMOS – *CoMPOund Semiconductor*), kde se k jejich výrobě používá dodnes [22].

Výhoda MBE spočívá ve vysoké reprodukovatelnosti, kontrolovatelnosti tloušťky a kontrolovatelnosti kompozice tenké vrstvy deponovaného materiálu. To samozřejmě skýtá příležitost využití dané metody k růstu grafenu na různých typech substrátů [23, 24, 25]. Základem této metody je dopad atomárního či molekulárního svazku na zahříváný krystalický substrát, viz obrázek 2.3. Děje se tak v podmínkách ultravysokého vakua (UHV – *Ultra-High Vacuum*)¹ z důvodu zamezení kontaminace rostoucí vrstvy. Aby byl epitaxní růst co nejefektivnější, je před depozicí upraven i povrch substrátu, nejčastěji žíháním na vysoké teploty v UHV aparatuře. Tímto ohřevem dochází k odstranění chemických reziduí, vody a uhlovodíků z povrchu substrátu.



Obrázek 2.3: Schematické uspořádání MBE aparatury. Atomární svazek vzniká v atomárním zdroji a dopadá na substrát ohříváný topným tělesem. Okolí atomárního zdroje je aktivně chlazeno a celá sestava je umístěna v UHV aparatuře. Do systému je umožněn přístup přes zakládací systém.

Vzhledem k takovéto extrémní čistotě prostředí lze přibližně popisovat struktury vytvořené MBE pomocí idealizovaných modelů teorie pevných látek [22]. Jelikož je možné velmi dobře kontrolovat složení vrstvy během růstu, hlavně díky možnosti pozorování procesu růstu *in situ* pomocí difrakce elektronů s vysokou energií (RHEED – *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) nebo elektronové mikroskopie, užívá se tato metoda

¹UHV podmínky odpovídají tlaku menšímu než 10^{-7} Pa.

k výrobě složitějších struktur, jakými jsou například kvantové jámy nebo polovodičové lasery [26].

Abychom lépe pochopili potřebu umístit sestavu MBE do podmínek UHV, zavedeme rovnici sloužící pro výpočet střední volné dráhy částice λ

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2p\pi\sigma^2}}, \quad (2.2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota, p tlak a σ průměr oblasti kolize. K vytvoření atomárního svazku je třeba, aby byla splněna tzv. podmínka efuze

$$\lambda \gg d, \quad (2.3)$$

kde d je lineární rozměr systému. Je-li tato podmínka splněna, atomy interagují pouze se stěnami efuzní cely a neinteragují mezi sebou.

Aby dále nedocházelo k odchyilkám svazku vlivem kolizí deponovaného materiálu s částicemi zbytkového plynu, nebo dokonce k vychýlení částic mimo substrát, požadujeme, aby střední volná dráha částice ve vakuovaném prostoru byla větší než vzdálenost mezi zdrojem a substrátem. Pro střední volnou dráhu $\lambda = 0,5$ m je dostatečným tlakem 10^{-2} Pa [26]. Tento tlak ovšem úplně nepostačuje v otázce kontaminace substrátu. Snížení kontaminace povrchu substrátu je dalším požadavkem na UHV aparaturu. I v prostoru s nižším tlakem totiž dochází ke kontaminaci povrchu vyjádřitelné vztahem, který reprezentuje počet částic dn dopadající na jednotkovou plochu za jednotku času dt

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad (2.4)$$

kde p je tlak v komoře a m hmotnost molekuly. Uvažujme v systému molekuly křemíku za pokojové teploty ($T = 293,15$ K) při tlaku $p = 10^{-4}$ Pa. Při tomto tlaku se na 1 cm^2 substrátu vytvoří monovrstva Si, odpovídající přibližně $3,2 \cdot 10^{14}$ částicím, za 1 sekundu. Ne všechny částice, které na povrch dopadnou, se substrátem reagují nebo na něm ulpívají. Pokud ovšem chceme dosáhnout růstu extrémně čistých vrstev, nelze tento vliv pominout.

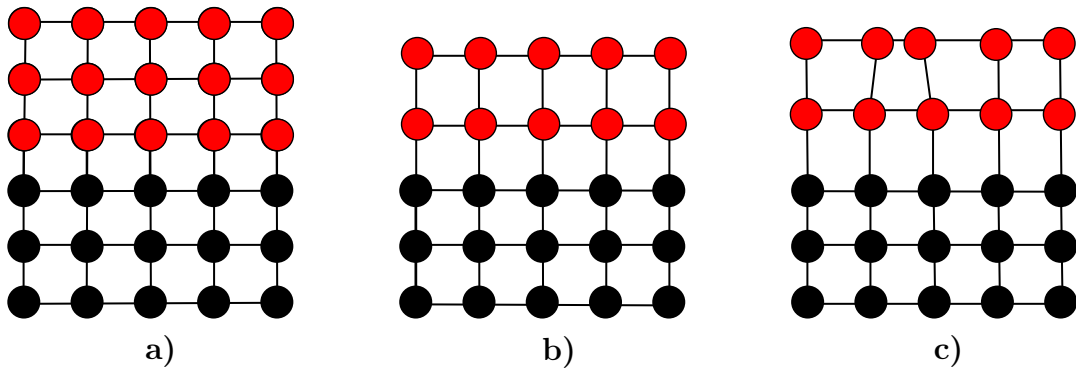
Ani při nižších tlacích není míra kontaminace substrátu zanedbatelná. Při tlaku 10^{-8} Pa dochází k závažné kontaminaci substrátu již během několika hodin. V polovodičovém průmyslu je požadavek na čistotu vakua jedné kontaminující částice na milion dobrých, což odpovídá tlaku 10^{-10} Pa. Dlouhodobé udržení takového stavu vakua je technicky velmi náročné a finančně nákladné. Proto se tyto vlivy snažíme minimalizovat odstraněním reaktivního pozadí (voda, kyslík, apod.) a také optimalizací návrhu dané aparatury, kdy je třeba eliminovat materiály, které by se při vyšších teplotách vypařovaly a vytvářely plynovou zátěž [22].

Důležitým prvkem MBE aparatury je zakládací komora. Při absenci zakládací komory bychom museli pokaždé při založení substrátu do komory celou aparaturu vypékat a její komponenty odplyňovat. Čerpání velkých prostorů by též znamenalo, že obnovení přijatelné míry vakua by se pohybovalo v řádech desítek hodin. Proto přidáváme ke komoře zakládací systém, což je malý prostor spojený s vakuovou aparaturou pomocí

izolačního ventilu, viz obrázek 2.3. Čerpání tohoto prostoru se uskutečňuje v řádu několika minut a velmi napomáhá udržení vhodných čistých podmínek v celém systému.

2.2.1 Epitaxní růst

Epitaxní růst je proces, při kterém na substrátu roste krystalická tenká vrstva navazující bezprostředně na krystalickou strukturu substrátu. Pokud je rostoucí vrstva se substrátem chemicky shodná, hovoříme o homoepitaxním růstu. V případě růstu vrstvy odlišného materiálu nežli substrátu jde o růst heteroepitaxní. Růstový proces ovlivňuje spousta faktorů, jako je například difuze deponovaných atomů po povrchu, teplota substrátu, nebo chemická vazba mezi atomy tenké vrstvy a substrátu, často tedy dochází k různým změnám parametrů krystalické mřížky nebo vzniku defektů, viz obrázek 2.4.



Obrázek 2.4: Růst epitaxní vrstvy na substrátu. a) Mřížkové parametry jsou souhlasné, mřížka rostené vrstvy kopíruje tvar a velikost mřížky substrátu v obou směrech, b) mřížkové parametry jsou téměř souhlasné, mřížka rostené vrstvy kopíruje tvar a velikost mřížky substrátu pouze v jednom směru, c) tvorba dislokací v důsledku meziatomárních pnutí.

K přípravě epitaxních vrstev se nejčastěji užívá napařování. Při tomto procesu dochází k ohřevu deponovaného materiálu, což vede ke zvýšení tlaku nasycených par. Částice vypařeného materiálu následně expandují do prostoru a kondenzují na substrátu. Částečně může pára též kondenzovat na stěnách komory, což ale není příliš žádoucí proces, jelikož může nepříznivě ovlivňovat vakuum uvnitř komory a její kontaminaci. Závislost tlaku nasycených par p na teplotě T popisuje Clausiusova-Clapeyronova rovnice, která je dána vztahem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (2.5)$$

kde $\Delta V = V_2 - V_1$ je objemová změna nasycených par a L molární skupenské teplo deponovaného materiálu. Proces napařování může být ovlivněn asistovanou depozicí iontovým svazkem (IBAD – *Ion Beam Assisted Deposition*), během níž dochází k dopadu iontů, například Ar^+ , na povrch substrátu. Tyto ionty mohou významně ovlivnit výslednou morfologii vrstvy [26].

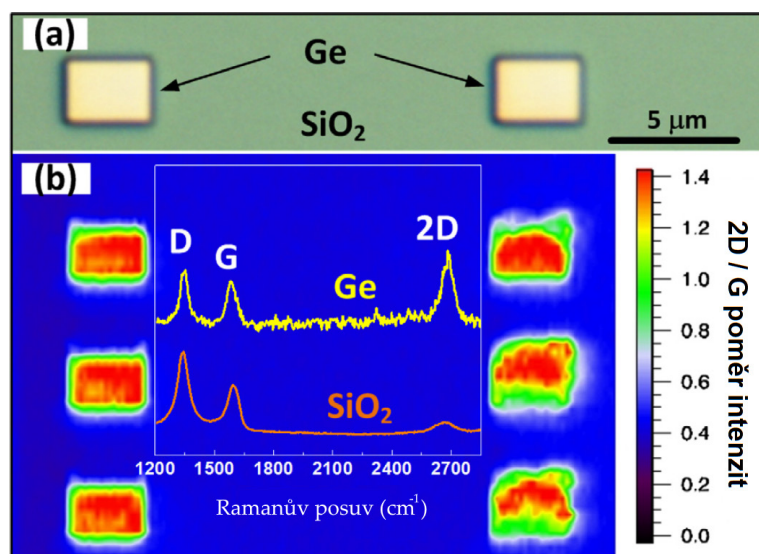
2.3 Substrát vhodný pro růst grafenu

V předchozích odstavcích jsme popsali metodu MBE obecně, následně se budeme již zabývat přípravou grafenu. Při růstu metodou MBE je vhodné, aby grafen nevytvářel se substrátem kovalentní vazby, jelikož v těchto případech dochází k tvorbě různých defektů [27]. Dále je požadováno, aby mřížkové parametry substrátu byly v souladu s mřížkovými parametry grafenu. Při neshodě mřížkových konstant dochází k tvorbě meziatomárních pnutí a nežádoucích defektů vrstvy [24]. Volba substrátu je tedy naprosto klíčová a u MBE při růstu tenkých vrstev hraje zásadní roli.

2.3.1 Germanium a křemík

V polovodičovém průmyslu jsou křemík a germanium často užívané materiály. Kombinace těchto dvou prvků s grafenem by mohla přispět k dalšímu rozvoji v oblasti mikroelektroniky.

Výsledky studie [27] napovídají, že je možné růst grafen přímo v aktivní zóně tranzistoru a že tento proces je plně kompatibilní s technologií CMOS. Dále je deklarován růst grafenu na substrátech Ge(001) a také na Si(001) v rozsahu teplot mezi 800 °C a teplotou tání germania².

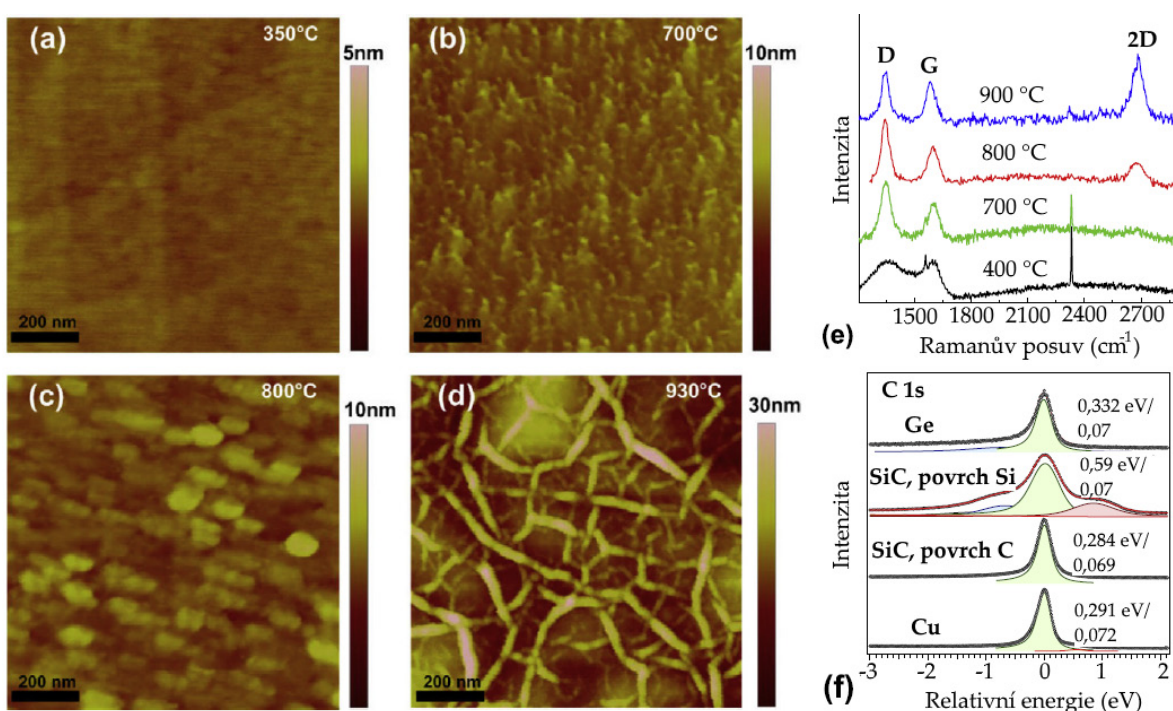


Obrázek 2.5: Grafen rostený metodou molekulární svazkové epitaxe na germaniu a oxidu křemičitém (SiO₂) za teploty $T_{\text{sub}} = 900$ °C. (a) Germaniové oblasti usazené v oxidu křemičitém byly pozorovány optickým mikroskopem. (b) Ramanova spektroskopie s poměrem intenzit píků 2D/G. Přesáhne-li teplota 750 °C, deponovaný grafen dosahuje na germaniu mnohem vyšší kvality než na oxidu křemičitém při stejných podmínkách. Převzato z [27].

Germanium se jeví býti vhodným kandidátem z jednoho důležitého důvodu. Nevytváří totiž stabilní karbid Ge-C. Naproti tomu křemík s uhlíkem tvoří reaktivní směs a dochází k tvorbě karbidu křemíku Si-C místo toho, aby se tvořil na povrchu křemíku

²Teplota tání germania je ~ 937 °C.

grafen. Pokud je germanium při růstu uvedeno na teplotu blízkou teplotě tání, dosahuje grafen vyšší kvality, ale tvořený povrch je drsnější, viz topografie germaniového povrchu na obrázku 2.6(a-d) měřena mikroskopem atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*). Tím spíše vznikají problémy při teplotě tání germania, je tedy žádoucí snížit teplotu, při které k růstu grafenu dochází. Na obrázku 2.5(a) vidíme snímek z optického mikroskopu a 2.5(b) z Ramanovy spektroskopie. Pro grafen jsou v Ramanově spektru typické tři píky: D, G a 2D nacházející se na 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} . D pík poukazuje na nedokonalosti a poruchy krystalické mřížky. G a 2D píky jsou charakteristické pro grafenovou vrstvu, přičemž jejich poměr určuje, jestli se jedná o monovrstvu grafenu, nebo více jeho vrstev. V případě monovrstvy je poměr 2D/G větší nebo roven jedné [28].



Obrázek 2.6: Topografie povrchu (a-d) ukazují vrstvy uhlíku deponované na Ge při různých teplotách T_{sub} se strukturou 5ti monovrstev (ML – *MonoLayer*) uhlíku s rychlostí růstu přibližně 1,4 ML/min. (e) Ramanova spektroskopie těchto vrstev. (f) Synchrotronové XPS s vysokým rozlišením zkoumající hloubku přibližně dvou monovrstev uhlíku při růstu za teploty $T_{\text{sub}} = 850\text{ °C}$. Porovnání tvaru píku C 1s s růstem grafenu na jiných substrátech (SiC - povrch Si, SiC - povrch C, Cu). Zelená komponenta značí grafen a modrá komponenta zobrazuje možnou kontaminaci kyslíkem. Převzato z [27].

Je patrné, že povrch germania společně s grafenem vykazuje v Ramanově spektroskopii vyšší šum³ než povrch SiO₂, viz obrázek 2.5(b), avšak vyšší intenzita 2D píku u germania indikuje existenci více vazeb C-C sp^2 , než je tomu u SiO₂. Je snaha snížit teplotu růstu pomocí zkoumání C-Ge interakce v přítomnosti a v absenci vodíku se snahou využití vodíku pro podporu difuze uhlíkových atomů po povrchu. Snížení teploty růstu by vedlo k redukci zvrásnění povrchu [27].

³Šum signálu může souviset se zvýšenou drsností povrchu.

Dle experimentu se 2D Ramanův pík, typický pro uspořádání sp^2 uhlíku, objevuje při teplotě 750 °C (obrázek 2.6(e)) a poměr 2D/G ukazuje, že při teplotě 800 °C grafen pokrývá většinu plochy, přičemž pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) bylo zjištěno, že dominují vazby sp^2 , viz obrázek 2.6(f). Pomocí tvaru XPS píku lze zjistit kvalitu vrstvy jako úroveň krystalinity, přičemž velikost nanokrystalického zrna je zjistitelná dle poměru intenzit píků D/G. Ta je odhadována na 10 nm, což je v souladu s měřením topografie povrchu pomocí AFM, viz obrázek 2.6(a-d). Prokazatelně nejčistší krystalické kvality a nejmenšího plošného odporu grafenu je dosaženo blízko teploty tání germania $T_{\text{sub}} = 937$ °C. Při nižších teplotách substrátu byly nalezeny homogenní vrstvy uhlíku s výskytem sp^2 vazeb, byly však zastoupeny v nižší míře [27].

2.3.2 Safír

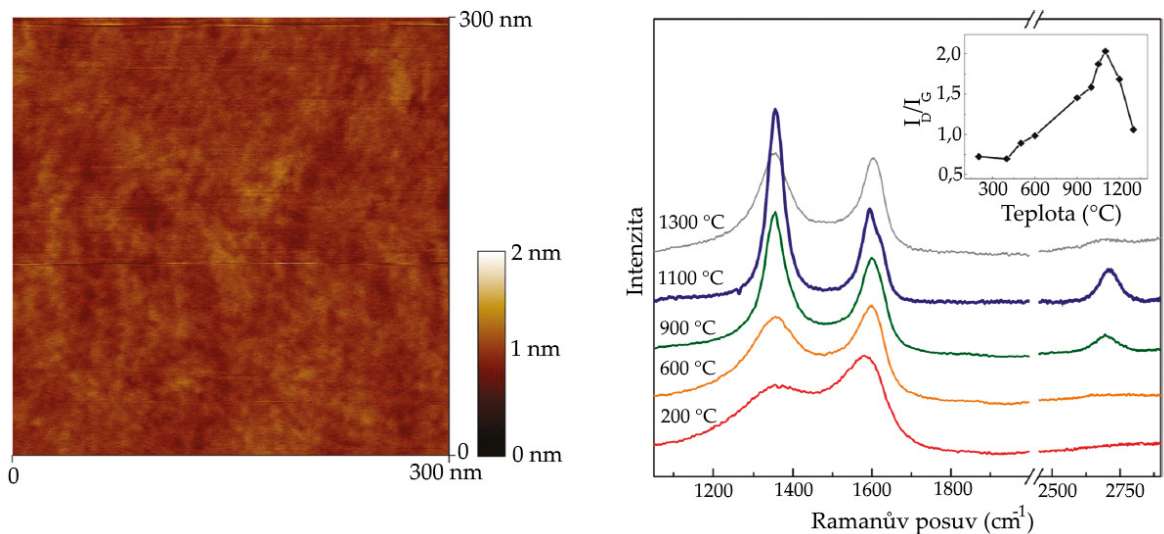
Safír (Al_2O_3) je možným perspektivním kandidátem jako substrát pro růst grafenu z následujících důvodů. Krystalická mřížka safíru je hexagonálně symetrická, což odpovídá tvaru uspořádání atomů i v případě grafenu. Následný růst grafenu na substrátu je tedy jednodušší, jelikož nedochází k přebytečnému pnutí a dislokacím z důvodu meziatomárních sil. Dále je mřížková konstanta safíru s orientací (0001) rovna 4,75 Å, což je přibližně dvojnásobek mřížkové konstanty grafenu (2,45 Å). Pozitivní je i vysoká teplota tání safíru (~ 2000 °C). Té můžeme využít ke zkoumání růstového procesu ve větším rozsahu teplot, než tomu například bylo u germania.

Růst grafenu na safíru byl studován s užitím Ramanovy spektroskopie poukazující na systematickou změnu z amorfního uhlíku na nanokrystalický grafit s ostrůvky o průměru několika nanometrů. Tato změna závisí na teplotě růstu, viz obrázek 2.7. Intenzita píků D a G napovídá, že průměr ostrůvků je 20 Å [24].

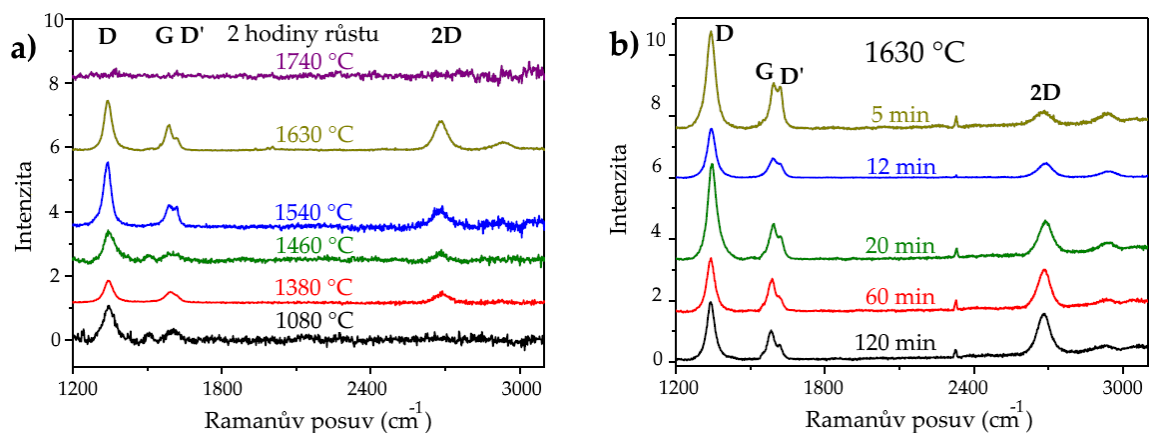
Vývoj Ramanovy spektroskopie na teplotě, který je vidět na obrázku 2.7, ukazuje výskyt 2D píku od 900 °C. Výhodou použití safírového substrátu pro růst grafenu je hladší povrch grafenu oproti užití Ge substrátu (viz topografie povrchu Ge na obrázku 2.6(a-d) a safíru na 2.7). Byly užity safírové vzorky i s orientacemi (1102) a (11 $\bar{2}$ 0) u nichž došlo k růstu grafenu také. Zvýšení intenzity 2D píku v Ramanově spektru u těchto vzorků poukazuje na skutečnost, že chemické interakce mezi uhlíkem a substrátem hrají mnohem větší roli, než shoda mřížkových parametrů. Nejdříve dochází k vytvoření planárního šestiúhelníkového útvaru z uhlíku. Ten se poté uhlíkovými atomy pevně váže s kyslíkovými atomy safíru [24].

Růst grafenu na safíru byl studován také na leštěném safíru (0001) o rozměrech 10×10 mm² v rozmezí teplot růstu 1080 ÷ 1740 °C. Intenzita 2D píku u Ramanovy spektroskopie dosahovala maxima při teplotě substrátu 1630 °C, což je markantní rozdíl teplot oproti studii [24], která uvádí maximum 2D píku při teplotě substrátu 1100 °C. Ke kalibraci depozice došlo pomocí zkoumání grafenových vrstev na substrátech SiC. Od těchto měření se následně vyvíjí i výzkum grafenu na safíru. Na obrázku 2.8a) pozorujeme optimalizační proces růstu grafenu na leštěném safírovém substrátu [29].

Nejdříve byla nalezena optimální teplota substrátu při době depozice dvou hodin. Faktorem kvality zde byla intenzita 2D píku a tedy přítomnost sp^2 vazeb uhlíku. Tvorba



Obrázek 2.7: Na obrázku vlevo vidíme snímek z AFM s rozměry $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$. Pozorovaný substrát je safír, na kterém byla při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ narostena grafitová vrstva o tloušťce 3 nm. Drsnost povrchu je téměř totožná se samotným safírem. Napravo je graf z Ramanovy spektroskopie pro různé teploty růstu. Charakteristické D (1350 cm^{-1}) a G (1600 cm^{-1}) píky pro grafen jsou viditelné pro všechny vzorky. 2D pík (2700 cm^{-1}) se objevuje spíše u vyšších teplot. Graf také obsahuje závislost poměru intenzit píků I_D/I_G na teplotě. Převzato z [24].



Obrázek 2.8: Vlevo graf zobrazující závislost kvality uhlíkové vrstvy na teplotě substrátu při době depozice 2 hodin. D a G píky jsou pozorovatelné pro všechny teploty, kromě teploty nejvyšší ($1740 \text{ }^\circ\text{C}$). Vpravo již Ramanova spektroskopie při optimalizované teplotě $1630 \text{ }^\circ\text{C}$. Zde pozorujeme kvalitu uhlíkové vrstvy jako funkci času depozice. Poměr píků 2D a G se zvyšuje s rostoucím časem, zatímco poměr píků D a G se zvyšuje v intervalu od pěti do dvaceti minut. Následně však tento poměr klesá. Převzato z [29].

2D píku byla zaznamenána v intervalu teplot substrátu $1380 \div 1630^\circ\text{C}$ a nejvyšší intenzity bylo dosaženo při teplotě 1630°C . Za této teploty byl následně zkoumán růstový proces v závislosti na čase, viz obrázek 2.8b). Jelikož roste poměr píků 2D a G s rostoucím časem depozice, roste tak i kvalita uhlíkové vrstvy. Lepší kvalitu při delších deponičních časech indikuje též poměr píků D a G. Poměr D/G v období od 5 do 20 minut roste, dále však pouze klesá, což poukazuje na zlepšení kvality grafenové vrstvy [29].

2.3.3 Hexagonální nitrid boritý

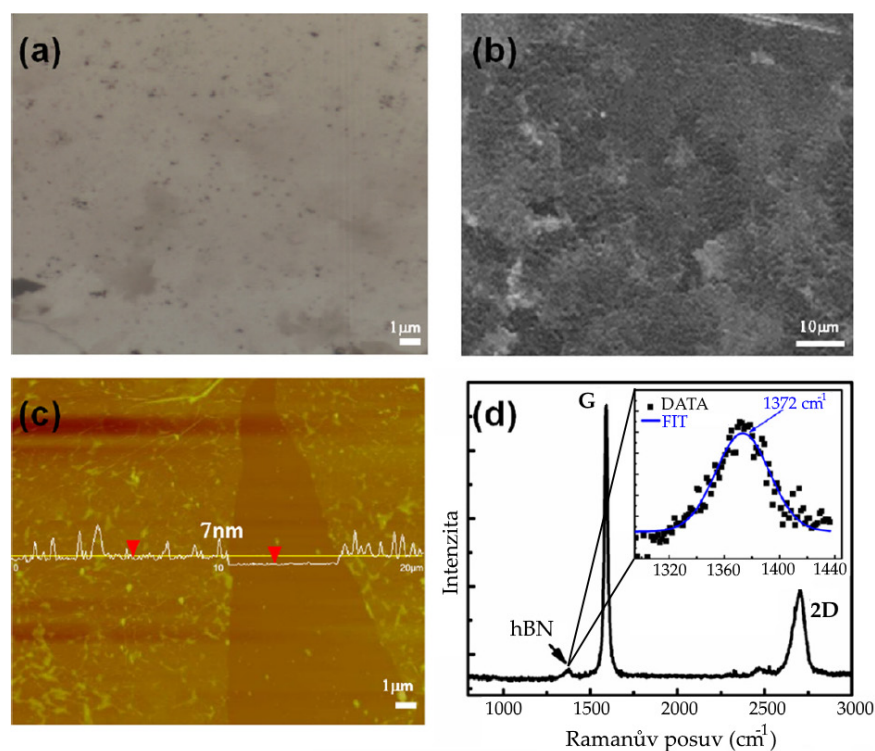
Při hledání substrátů, které by byly vhodné pro epitaxní růst grafenu, nesmíme opomenout hBN, jež se shoduje s grafenem v mřížkových parametrech z 98 % [30]. Jedná se o materiál se skvělými chemickými i fyzikálními vlastnostmi. hBN je stabilní při vysokých teplotách, chemicky velmi inertní, má vysokou mechanickou pevnost a je dobře tepelně vodivý.

Se svou šířkou pásu zakázaných energií (5,9 eV) a možností výskytu v podobě monovrstvy hBN figuruje v kombinaci s grafenem jako slibný kandidát k výrobě elektronických součástek. Takto byla vytvořena struktura grafenu uzavřeného v hBN využívající balistického transportu na mikrometrových vzdálenostech. Důsledkem uzavření grafenu v hBN nebyl grafen ovlivňován okolní atmosférou a hBN mohlo figurovat jako dielektrikum, na které bylo přiloženo hradlové napětí [13].

Růst grafenu na hBN byl studován například na kobaltových substrátech. Nejdříve byla vytvořena vrstva hBN na kobaltovém substrátu pomocí plazmaticky asistované epitaxe z molekulárního svazku. Poté na takto vytvořeném substrátu byl metodou MBE rostený grafen. Dle pozorování růstu preferují uhlíkové atomy formování grafenu na kobaltovém povrchu a krajích hBN, následně přerůstají na hBN a pojí se v celistvou vrstvu [31]. Na obrázku 2.9(a),(b) je zobrazen povrch kobaltového substrátu. Tyto výsledky byly získány po depozici grafenu, která byla uskutečněna za teploty substrátu 850°C . Dle měření pomocí AFM, viz obrázek 2.9(c), je průměrná výška kombinované vrstvy hBN a grafenu odhadována na 7 nm, což poukazuje na přítomnost více vrstev. Toto měření potvrzuje i poměr intenzit Ramanových píků, viz obrázek 2.9(d). Nepřítomnost D píku v Ramanově spektru poukazuje na značnou kvalitu grafenové vrstvy. Mapa Ramanových spekter odhalila existenci tvorby tří oblastí. Jsou to oblast, která obsahuje pouze vrstvu hBN, oblast obsahující kombinaci grafenu a hBN a poslední oblast obsahující pouze vrstvy grafenu. Toto je způsobeno nukleací uhlíku primárně na kobaltu a na pomezí kobaltu a hBN. Na samotném hBN je růst grafenu velmi pomalý a probíhá mnohem déle, než na hranicích Co a hBN. Velkou roli zde tedy hraje i velikost zrn hBN. Nukleace probíhá rychle na okrajích hBN a Co, přičemž následně přerůstá grafen přes oblasti s hBN a vytváří tak spojitý celek [31].

Možnost růstu grafenu na hBN byl studován podrobněji též na povrchu struktury monovrstvy hBN a SiO_2 . Nejlepší kvality růstového procesu bylo dosaženo při teplotě substrátu 930°C . Z experimentu vyplývá, že tvorba grafenu na povrchu je nezávislá na velikosti proudu uhlíkových atomů dopadajících na substrát a naopak je velmi ovlivněna teplotou substrátu. Velkou roli zde hraje též vysoká pohyblivost uhlíkových atomů na

povrchu hBN, což následně charakterizuje růst a vznik grafenových domén na povrchu. Důsledkem takto vysoké pohyblivosti je slabá van der Waalsova interakce mezi atomy uhlíku a strukturou hBN [32].



Obrázek 2.9: Povrch kobaltu se strukturami hBN/grafen zobrazen v (a) optickém mikroskopu, (b) rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) a (c) AFM. (d) Ramanova spektroskopie poukazuje na přítomnost více vrstev grafenu bez výrazné intenzity D píku. Pík hBN je pozorovatelný nalevo od G píku. Převzato z [31].

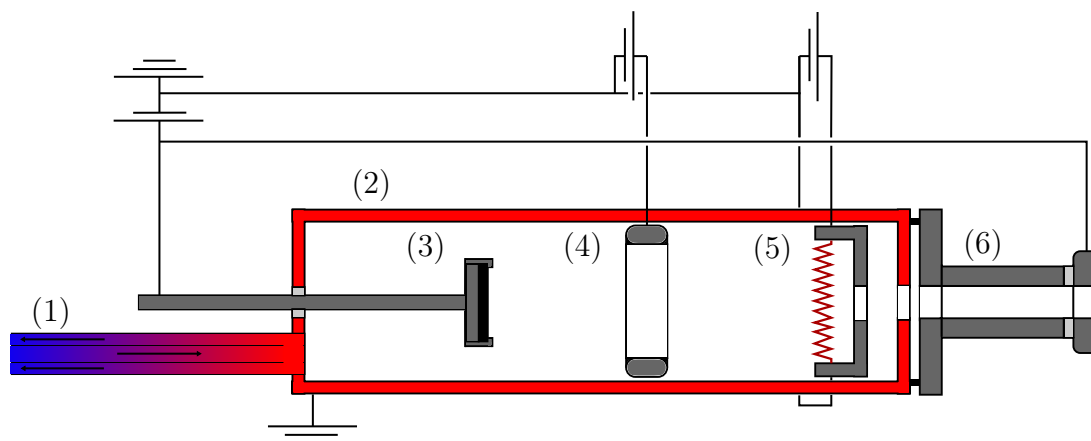
3. Sestavení atomárního zdroje uhlíku

Pro epitaxní růst z molekulárního svazku je třeba zahřát požadovaný materiál na takovou teplotu, aby se zvýšil tlak jeho nasycených par a pára tak mohla expandovat a kondenzovat na substrátu, viz kapitola o epitaxním růstu. Celý tento komplikovaný proces se děje uvnitř efuzní cely. Ta je srdcem celé aparatury pro přípravu uhlíkových tenkých vrstev a dochází v ní jak k ohřevu materiálu, tak k následnému vytvoření a kolimaci atomárního svazku.

3.1 Zdroj atomů uhlíku

Námi sestavený atomární zdroj, nebo také efuzní cela, je zařízení skládající se ze tří hlavních systémů. Jsou jimi systém evaporační, chladicí a kolimační, viz schematický obrázek 3.1.

Ohřev deponovaného materiálu je realizován dopadem elektronů urychlených vysokým napětím¹ na molybdenový držák (kalíšek) s HOPG (3). Elektrony jsou extrahovány z wolframového vlákna zasazeného ve Wehneltově válci (5) a usměrňovány fokusační elektrodou (4) tak, aby dopadaly na HOPG do co nejmenšího bodu.



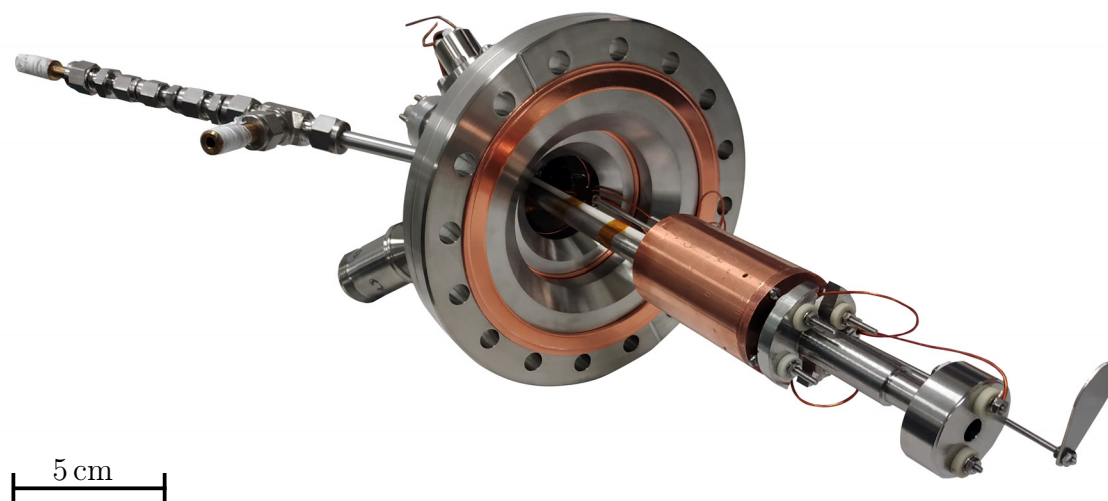
Obrázek 3.1: Schéma zdroje atomů uhlíku.

Dále zde figuruje kolimační soustava sestávající se z podlouhlé válcové součástky umožňující formaci a usměrnění atomárního svazku a decelerační elektrody (6), která je též připojena na vysoké napětí. Toto vysoké napětí zabraňuje iontům, které se vytvoří

¹Vysoké napětí se zde pohybuje v rozmezí 6000 – 8000 V.

v prostoru mezi vláknem (5) a držákem (3) v důsledku srážky elektronů s neutrálními atomy uhlíku, v opuštění efuzní cely. Omezení výskytu iontů v atomárním svazku zamezuje poškození rostené vrstvy.

Jelikož dochází k ohřevu HOPG na teploty od 1600 °C do 2000 °C, je třeba měděný masiv (2) aktivně chladit. Za tímto účelem je přivedena k měděnému masivu koaxiální trubice (1), která obsahuje větev, jež přivádí k masivu studenou vodu a druhá větev odvádí od masivu vodu horkou. Fotografie složené efuzní cely je zobrazena na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Fotografie sestaveného uhlíkového atomárního zdroje.

3.2 Evaporační systém

Jak již bylo napsáno, k ohřevu HOPG dochází dopadem fokusovaného svazku elektronů s vysokou energií. Zdrojem elektronů je wolframové vlákno o průměru 130 μm s tenkou vrstvou thoria na povrchu, jež je uchyceno dvěma body na závitových tyčích uvnitř Wehneltova válce. Fotografie sestavy uchycení vlákna je na obrázku 3.3.



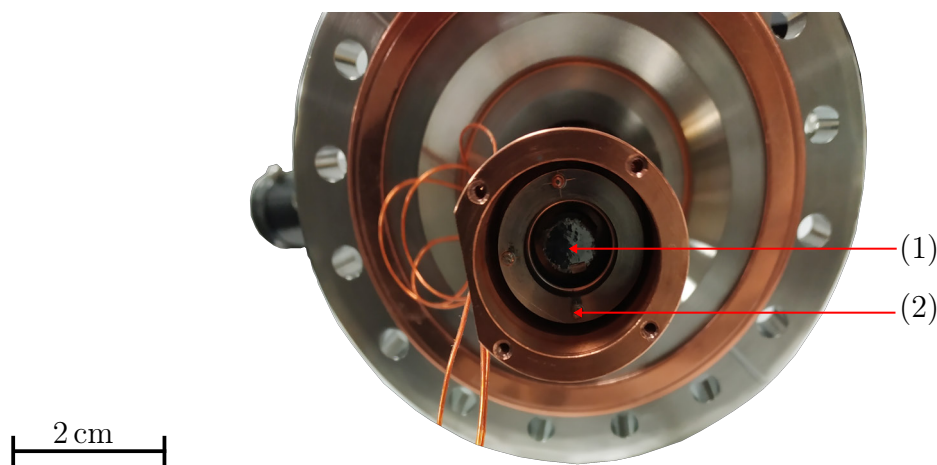
Obrázek 3.3: Wolframové vlákno umístěné ve Wehneltově válci. Foceno při opravě efuzní cely, kdy došlo k přetržení vlákna vlivem teploty.

Vlivem žhavení vlákna se na jeho povrchu vyskytují termoemisní elektrony. Žhavení

probíhá disipací při průchodu elektrického proudu wolframovým vláknem. Následně zde tenká thoriová vrstva slouží ke zmenšení výstupní práce elektronu [33].

Termoemisioní elektrony jsou z povrchu vlákna extrahovány a urychleny vysokým napětím na destičku HOPG. HOPG destička uložená v molybdenovém kalíšku slouží jako zdroj uhlíkových atomů. Molybden je zde z toho důvodu, že se jedná o dostatečně tepelně odolný materiál a chemicky neznečišťuje při ohřevu depoziční proces. Kalíšek je spojen závitem s molybdenovou tyčí, jež prochází měděným masivem a je spojena s vakuovou průchodkou, která vychází ven z komory v podobě SHV² konektoru pro vysoké napětí. Pro zamezení zkratu mezi měděným masivem a molybdenovou tyčí je zde izolace v podobě keramického válce. Tento keramický válec je vložen mezi molybdenovou tyč a měděný masiv. Na obrázku 3.4 je fotografie, kde lze pozorovat vnitřek měděného masivu společně s fokusační elektrodou a HOPG destičkou.

Ohřev HOPG destičky je dále ovlivněn fokusační elektrodou. Na tuto elektrodu je přivedeno elektrostatické napětí, které ovlivňuje trajektorii elektronů tak, aby dopadaly na HOPG destičku v ideálním případě do jednoho bodu.



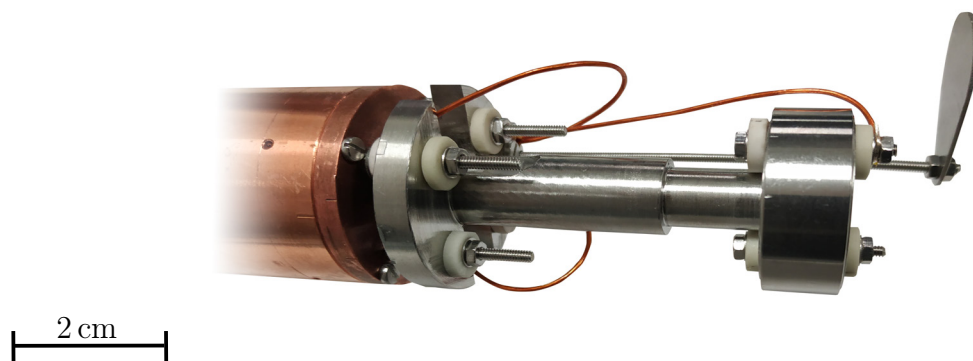
Obrázek 3.4: Pohled do vnitřní části zdroje atomů uhlíku při odkrytí víčka. Černý terč uprostřed (1) je HOPG destička upevněná v molybdenovém kalíšku a kovový kroužek (2) je fokusační elektroda.

3.3 Kolimační systém

Vzniklý atomární svazek je třeba usměrnit, aby kondenzoval přímo na potřebném místě a nekontaminoval ostatní části UHV komory. K tomu slouží kolimační systém s decelerační elektrodou, viz obrázek 3.5. Před výstupním otvorem z atomárního zdroje je umístěna pohyblivá clona, kterou je možné ovládat zvenčí aparatury pomocí rotační průchodky. Při depoziaci bývá clona odklopena a při ukončení depoziace je clona uvedena do polohy „stop“, zakrývá tedy celý otvor. Pomocí přerušení atomárního svazku lze kontrolovat tloušťku deponované vrstvy.

Kolimátor je připojen k víku měděného masivu čtyřmi závitovými tyčemi, od kterých je odizolován keramickými průchodkami. Decelerační elektroda je také izolována

²Safe High Voltage



Obrázek 3.5: Kolimační systém s decelerační elektrodou a stínicí clonou.

od kolimátoru z toho důvodu, že na ni bude přivedeno vysoké napětí (stejně napětí, jako je přivedeno na kalíšek).

3.4 Chladicí systém

Při ohřevu destičky HOPG je dosaženo velmi vysokých teplot ($1600 \div 2000 \text{ }^\circ\text{C}$), je tedy třeba měděný masiv v průběhu depozice chladit. Masiv samotný se však molybdenového držáku nedotýká a tudíž se zahřívá mnohem méně, stačí tedy chlazení za pomoci vodovodního potrubí přivedeného přímo k měděnému masivu.

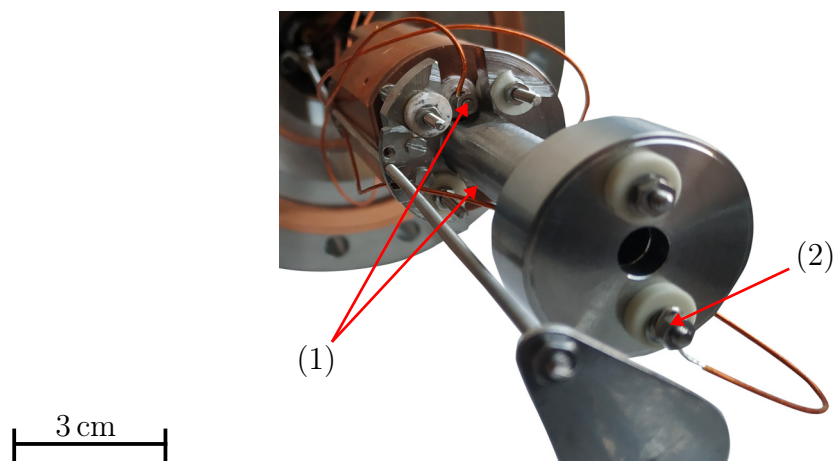
K měření teploty měděného masivu používáme termočlánek typu J. Díky chlazení by během depozice neměla být překročena teplota více než $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Pájený spoj měď-nerez by měl vydržet teploty do $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 Elektrické zapojení

Na obrázku 3.1 jsme již uvedli zjednodušené schéma elektrického zapojení, které bude v následujícím textu blíže vysvětleno. Do UHV komory je přívod elektrického proudu a napětí uskutečněn pomocí vakuových průchodek. Odtud je napětí ve vakuové části rozvedeno pomocí drátů izolovaných kaptonem. Elektrostatická čočka vyžaduje pouze jeden přívod, jelikož je připojena na stejnosměrné kladné napětí. Kabel pro ni je tedy upevněn na jedné ze tří závitových tyčí ze zadní strany měděného masivu, které jsou od něj izolovány kónickými keramickými průchodkami.

Pro wolframové vlákno je nutno přívodů dvou. Kabeláž je připojena na závitové tyče, na kterých je bodovým spojem připojeno samotné vlákno a které prochází víkem měděného masivu, viz obrázek 3.6. Měděný masiv a vlákno musí být odizolované keramickými průchodkami.

Fotografie 3.6 zobrazuje také zapojení decelerační elektrody. Jelikož je na ni přivedeno (podobně jako na elektrostatickou čočku) pouze stejnosměrné napětí, je k ní připojen jeden kabel. Při jejím uvedení do provozu na ni bude přivedeno stejné napětí, jako na molybdenový kalíšek s HOPG. V poslední řadě je třeba zmínit, že pro správnou funkci je třeba, aby všechny elektrické komponenty byly připojeny ke stejné zemnicí elektrodě, viz obrázek 3.1,.



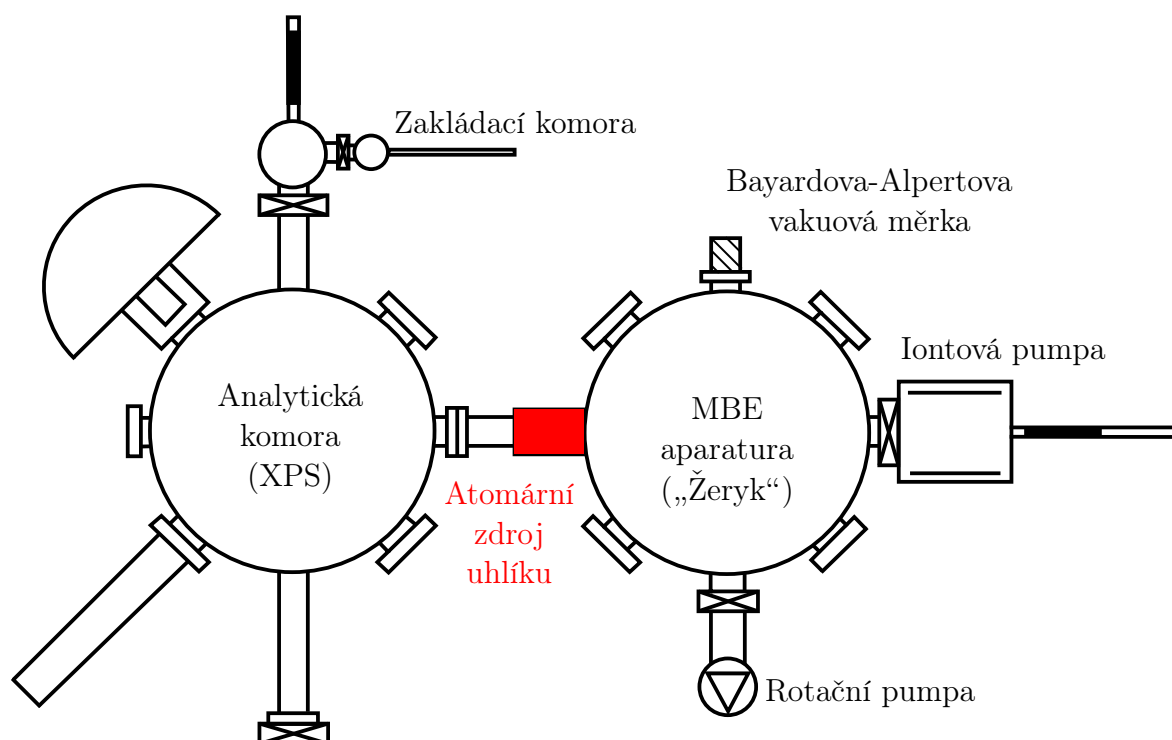
Obrázek 3.6: (1) - připojení kabelů na wolframové vlákno, které je izolováno od měděného masivu i kolimátoru. (2) - přívod napětí na decelerační elektrodu.

4. Testování a optimalizace zdroje atomů uhlíku

Optimalizace a testování zdroje atomů uhlíku skýtalo mnoho technických problémů a úskalí, mezi něž patřila například životnost některých součástí nebo mechanická či tepelná odolnost různých jeho částí. Pro nastavení optimálních parametrů a jeho správnou funkci bylo zapotřebí různých konstrukčních úprav. V této kapitole se budeme věnovat popisu testování a průběhu optimalizace výkonu efuzní cely.

4.1 Instalace uhlíkového atomárního zdroje do UHV

Prvním krokem ke zprovoznění MBE aparatury bylo umístění atomárního zdroje uhlíku do UHV aparatury. K tomu došlo v laboratoři na ÚFI FSI, přičemž uhlíkový atomární zdroj byl umístěn do komory nazývané „Žeryk“, jak je znázorněno na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schéma UHV aparatury nacházející se na ÚFI FSI, do které byl umístěn uhlíkový atomární zdroj.

Přístup do UHV aparatury je umožněn přes zakládací komoru. Z této komory je poté substrát přesunut přes analyzační komoru XPS do komory MBE tyčemi s magnetickými posuvy. Komora s uhlíkovým atomárním zdrojem je předčerpána rotační vývěvou a dále čerpána iontovou pumpou. Mezní tlak se pohybuje před vypečením komory okolo 10^{-6} Pa, po vypečení okolo 10^{-8} Pa. K měření tlaku je použita Bayartova-Alpertova měrka.

4.2 Optimalizace výkonu atomárního zdroje

Při testech funkčnosti atomárního zdroje uhlíku bylo cílem dosáhnout stabilního výkonu atomárního svazku, který by umožnil depozici ultratenkých uhlíkových vrstev na různých substrátech. Důležitá byla variabilita zdroje, tedy možnost měnit dlouhodobě depoziční parametry bez toho, aniž by se zdroj poškodil a musel být z UHV aparatury vyjmut.

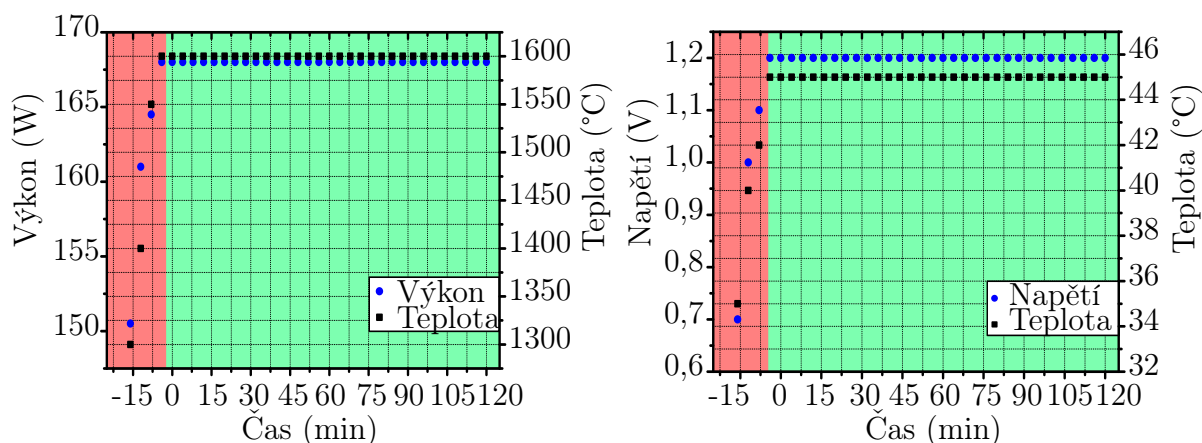
Prvním problémem, který se při optimalizaci depozičních parametrů atomárního zdroje vyskytl, byla životnost wolframového vlákna. Ta se se v počátcích experimentu pohybovala v řádech několika minut. Zjistili jsme, že vlivem tepelné roztažnosti docházelo ke kontaktu závitové tyče vlákna a Wehneltova válce. Závitová tyč totiž procházela Wehneltovým válce pouze s jistou vůlí a tudíž od něj nebyla izolována žádným keramickým komponentem. Proto jsme opatřili závitovou tyč keramickou průchodkou po celé její délce, jak je tomu patrné na obrázku 4.2. Díky této úpravě se podařilo prodloužit životnost vlákna na desítky hodin a od této úpravy nedošlo k jeho poruše.



Obrázek 4.2: Konstrukční úprava držáku wolframového vlákna. Vlevo obrázek závitové tyče, na kterou byla umístěna keramická průchodka zamezující zkratu vlákna a Wehneltova válce. Vpravo již Wehneltův válec připevněný ke krytce měděného masivu.

Na obrázku 4.3 jsou vidět dva grafy vyjadřující průběh výkonu efuzní cely v závislosti na čase a průběh napětí na termočláncu (měřícím teplotu masivu) jako funkci času. Z grafu časové závislosti výkonu atomárního zdroje je patrné, že po šestnácti minutách se výkon ustálí na konstantní hodnotě. Stejně tak dochází k ustálení napětí na termočláncu, respektive teploty a nedochází tedy k přehřívání měděného masivu.

Nejenom krátká doba potřebná pro ustálení výkonu, ale i schopnost efuzní cely



Obrázek 4.3: Vlevo graf časové závislosti výkonu ohřevu HOPG destičky a vpravo závislost napětí na termočlátku, respektive teploty, na čase. Červená oblast vyjadřuje období ohřevu a zelená oblast označuje mód konstantního výkonu, či v případě termočlátku oblast konstantního napětí, tedy konstantní teploty měděného masivu.

dlouhodobě udržovat konstantní výkon bez překročení teplotního limitu měřeného termočlátkem potvrzuje, že bylo nalezeno optimální nastavení aparatury, které nám dále umožňuje zkoumat depozici uhlíkových ultratenkých vrstev mnohem efektivněji bez zbytečné a náročné údržby, jak tomu bylo v prvopočátcích jejího testování. V tabulce 4.1 jsou shrnuty parametry, kterých bylo optimalizací dosaženo, přičemž pro elektrický výkon P platí vztah

$$P = U \cdot I, \quad (4.1)$$

kde U je napětí a I proud.

Tabulka 4.1: Parametry aparatury atomárního zdroje po optimalizaci.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7000	0,024	168
Vlákno	4,6	5,0	22,8
Čočka	25,0	-	-

5. Depozice uhlíkových ultratenkých vrstev

Po sestavení, testování a optimalizaci funkce uhlíkového atomárního zdroje byla provedena depozice ultratenkých uhlíkových vrstev na různé substráty. Uhlíkové ultratenké vrstvy byly dále zkoumány metodami XPS, AFM, SEM a Ramanovou spektroskopií.

5.1 Ohřev substrátu

Aby ultratenká vrstva dosahovala co nejlepší kvality, je nutno zbavit substrát nečistot. Jednou z možností je substrát žíhat v UHV prostředí. Tento ohřev lze realizovat na speciálním nosiči vzorků (paletce) vybaveném topným tělískem z pyrolytického nitridu boritého (PBN – *Pyrolytic Boron Nitride*), viz obrázek 5.1. Průchodem proudem topným tělískem¹ lze dosáhnout ohřevu substrátu na teplotu až 1100 °C.



Obrázek 5.1: Nosič vzorků (paletka) do UHV s PBN topným tělískem pro ohřev substrátu. Na paletce je pomocí držáku z nerezového drátu (případně molybdenového plíšku) upevněn substrát pro růst ultratenkých uhlíkových vrstev.

Za účelem desorpce nečistot z povrchu substrátu je vzorek žíhán na topném tělísku v UHV aparatuře na vysokých teplotách (600 ÷ 800 °C) po dobu několika hodin.

¹Odpor topného tělíska se pohybuje v řádech několika ohmů.

5.2 Depozice grafenu na měděný substrát

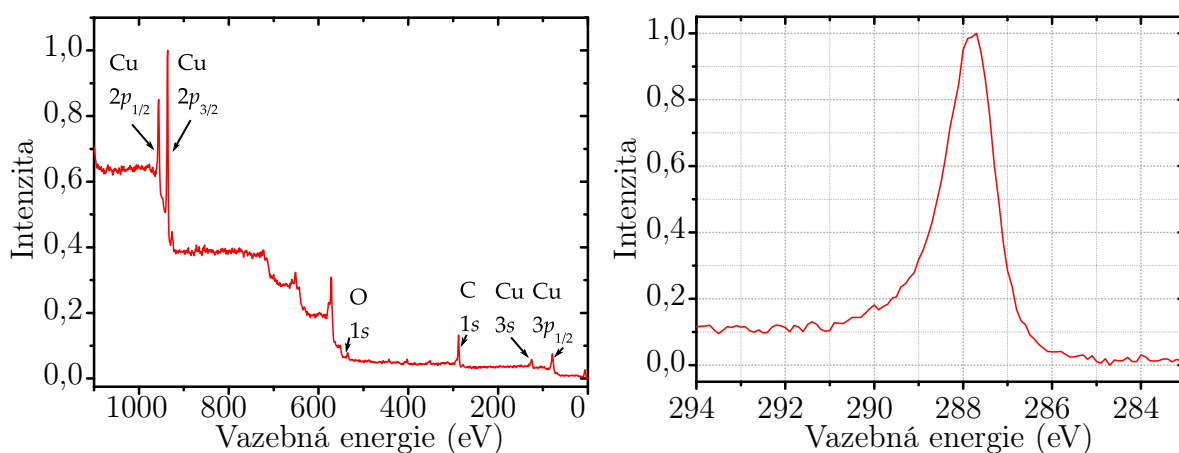
Při realizaci růstu grafenu byla využita nejprve měděné fólie. Měď je v této podobě využívána i při výrobě grafenu metodou CVD, tudíž se jeví jako vhodný kandidát pro uskutečnění prvních experimentů. Substrát byl žhán při teplotě cca 600 °C. Teplota byla měřena optickým pyrometrem při nastavení emisivity 0,7.

Během práce bylo na měděný substrát provedeno hned několik depozic grafenu, zde uvádíme tu nejreprezentativnější. Parametry depozice měděného substrátu jsou shrnuty v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1: Parametry depozice grafenu na měděný substrát při teplotě HOPG 1600 °C, teplotě substrátu 1000 °C a s dobou trvání depozice 25 minut.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7000	0,025	175
Vlákno	4,6	5,5	25,3
PBN	19,7	4,7	92,6
Čočka	25,0	-	-

Užitím uvedených parametrů byla provedena depozice uhlíkových atomů na měděný substrát s dobou trvání 25 minut při teplotě substrátu okolo 1000 °C. Analýza substrátu byla provedena metodou XPS, kde na obrázku 5.2 vlevo vidíme přehledové spektrum a na obrázku 5.2 vpravo detailní pohled na pík C 1s s vazebnou energií 287,6 eV [34].



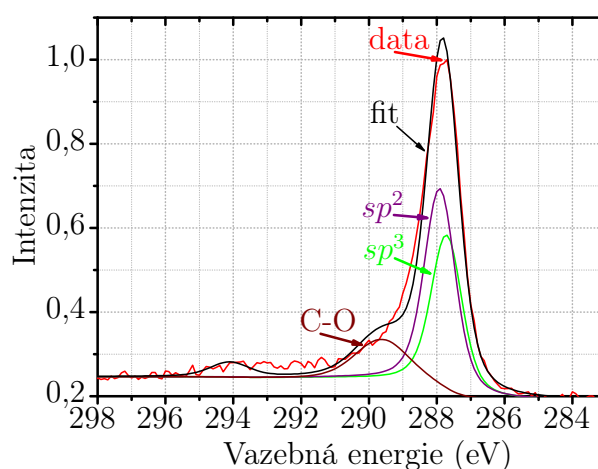
Obrázek 5.2: XPS spektrum měděného substrátu po depozici uhlíkových atomů. Vlevo přehledové spektrum a vpravo detail uhlíkového C 1s píku.

Zkoumáním přehledového spektra XPS byl na měděném substrátu prokázán výskyt uhlíku. Toho bylo dosaženo pozorováním intenzity uhlíkového píku C 1s. Pro lepší porovnání různých depozic na měděný substrát byl vypočítán poměr intenzit píku C 1s ku Cu 2p_{3/2}, přičemž bylo žádoucí, aby tento poměr byl co největší².

Dále byl blíže studován profil píku C 1s. Čím je uhlíkový pík užší, tím spíše pozorujeme vrstvu, kde je uhlík pravděpodobněji vázán v konfiguraci typické pro grafen.

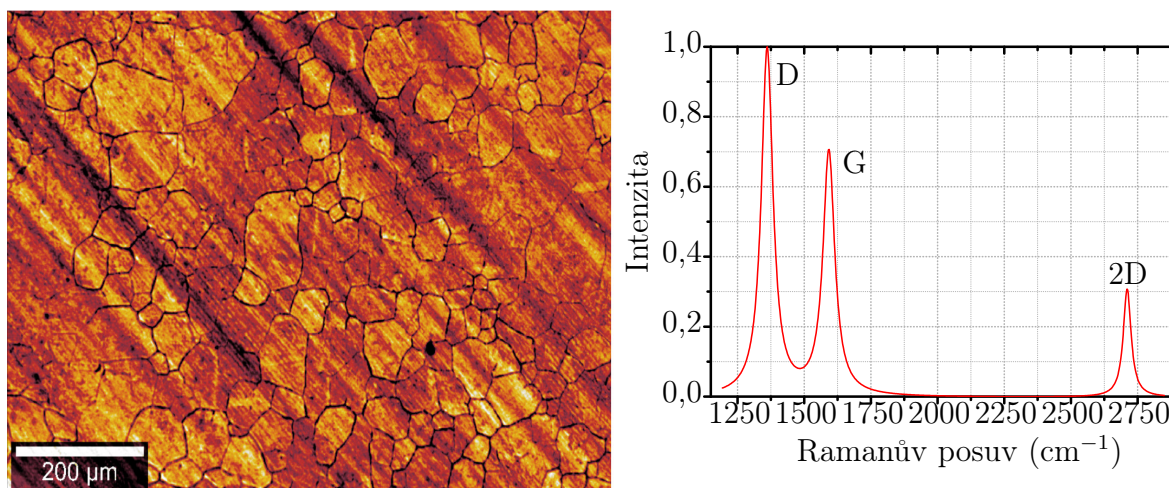
²Poměr intenzit píků C 1s/Cu 2p_{3/2} byl v tomto případě 13 %.

Z obrázku 5.3 je patrné, že šířka uhlíkového píku odpovídá uhlíkové struktuře se zvýšeným výskytem sp^2 vazby.



Obrázek 5.3: Regresní analýza dat z XPS měření provedena v programu UNIFIT [35]. Detailní studium píku C 1s na měděném substrátu umožňuje zjištění výskytu vazby sp^2 a dalších vazeb.

Díky regresní analýze jsme byli částečně schopni odhadnout četnost výskytu vazeb sp^2 typických pro grafen, sp^3 vyskytujících se například v krystalické mřížce diamantu, nebo vazby uhlíku s kyslíkem, vyskytující se často u uhlovodíků. Četnost výskytu vazeb spojujeme s intenzitou jejich odpovídajících píků dle obrázku 5.3. Vzorek byl následně podroben analýze Ramanovou spektroskopií, viz obrázek 5.4.

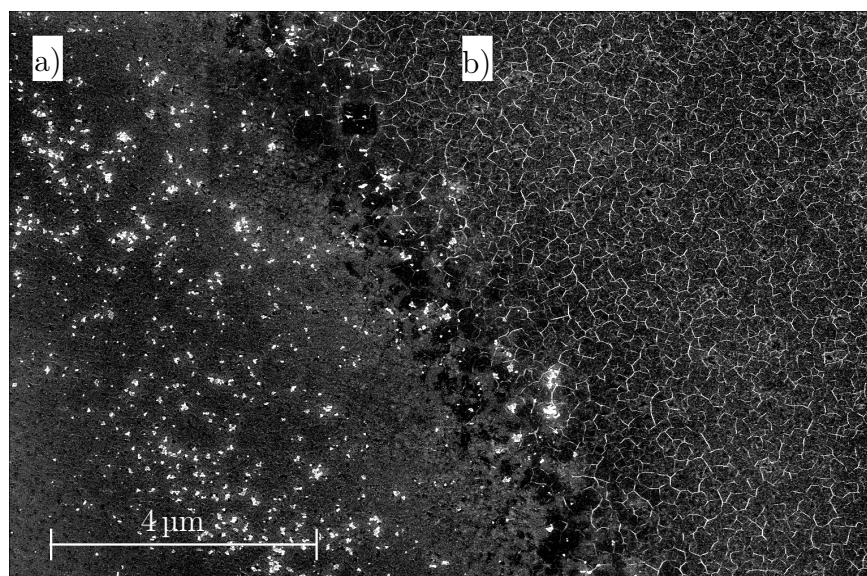


Obrázek 5.4: Vlevo snímek měděného substrátu z optického mikroskopu a vpravo bodové Ramanovo spektrum měděného substrátu po depozici uhlíkových atomů s dobou trvání depozice 25 minut, teplotou HOPG 1600 °C a teplotou substrátu 1000 °C.

Při pohledu optickým mikroskopem na substrát byla pozorována významná změna kontrastu jeho odlišných částí. Ramanova bodová spektroskopie odhalila výskyt uhlíku na tmavých místech, kdežto na světlých místech nikoliv. Na 5.4 je vidět Ramanovo spektrum z tmavé oblasti vzorku.

Toto spektrum obsahuje tři výrazné, pro grafen typické, píky. Jsou jimi píky D, G a 2D nacházející se na 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} [28]. Z intenzit píků I_D , I_G , I_{2D} a jejich poměrů je ovšem patrné, že se jedná spíše o vrstvu grafitu. Jelikož je D pík spojován s výskytem defektů a poruch krystalické mříže, jedná se navíc o nečelistvou a nepříliš kvalitní uhlíkovou vrstvu.

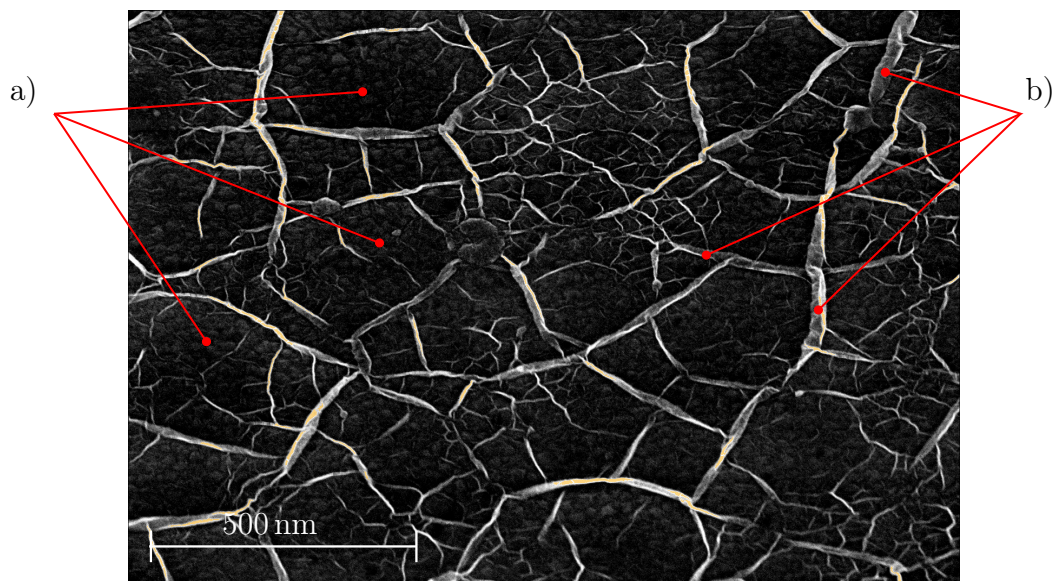
Analýzou tohoto substrátu byla potvrzena přítomnost uhlíku na jeho povrchu a to s nezanedbatelným výskytem vazby sp^2 . Měděný substrát byl podroben i analýze pomocí SEM. Zde byla pozorována výrazná změna povrchu měděného substrátu v případě, kdy byl povrch zastíněn držákem vzorku, viz obrázek 5.5a), nebo vystaven uhlíkovému atomárnímu svazku, viz obrázek 5.5b).



Obrázek 5.5: Snímek povrchu měděného substrátu po depozici uhlíkových atomů z elektronového mikroskopu Verios na CEITEC VUT. Oblast a) byla zakryta nere-zovým drátem, který sloužil pro připevnění vzorku k paletce. Oblast b) byla plně vystavena proudu uhlíkových atomů po dobu 25 minut.

Z obrázku 5.5 vyplývá, že tyto dvě oblasti se zcela liší. Oblast a) je, vyjma několika nečistot, prázdná, zatímco oblast b) je hustě poseta bílými strukturami připomínajícími pavučinu. Odhadujeme tedy, že tato pavučině podobná bílá struktura by mohla být tvořena uhlíkovými atomy.

Při bližším pohledu na oblast b) z obrázku 5.5 a po natočení obrazu o 30° jsme schopni na obrázku 5.6 rozlišit bílé fólie, o kterých si myslíme, že by mohly být tvořeny uhlíkem. Dále zde pozorujeme tmavé „bochánky“, viz obrázek 5.6b). Vzhledem k jejich struktuře a velikosti usuzujeme, že by se mohlo jednat o oxidy mědi. Pro lepší popis těchto úkazů by bylo zapotřebí kombinované analýzy SEM s Ramanovou spektroskopií.



Obrázek 5.6: Detailní pohled na měděný substrát v elektronovém mikroskopu Verios CEITEC VUT s natočením obrazu o úhel třiceti stupňů. Struktury a) připomínají vzhledem tmavé bochánky. Pravděpodobně se jedná o oxidy mědi. Struktury b), vypadající jako bílé fólie, by se mohly sestávat z uhlíku.

5.3 Depozice grafenu na oxid křemičitý (SiO_2)

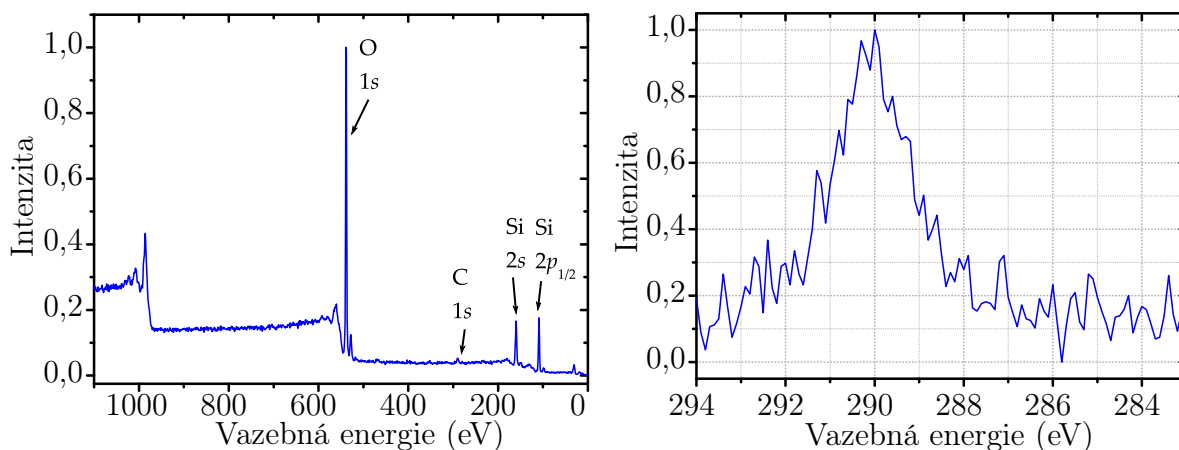
Jako druhý materiál pro depozici uhlíkových vrstev byl vybrán Si s vrstvou SiO_2 na povrchu³ kvůli jeho hojně aplikaci v polovodičovém průmyslu. Depoziční parametry jsou shrnuty v tabulce 5.2, přičemž depozice trvala 30 minut. Teplota HOPG byla měřena optickým pyrometrem směřujícím do prostoru atomárního zdroje otvorem kolimátoru a dosahovala až 1600°C .

Tabulka 5.2: Parametry depozice uhlíku na substrát SiO_2 . Teplota HOPG 1600°C , teplota substrátu 900°C a doba trvání 30 minut.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7000	0,023	161
Vlákno	4,3	5,4	23,2
PBN	13,2	4,3	56,8
Čočka	20,0	-	-

Po depozici byl vzorek studován metodou XPS, uhlíkový pík byl však velmi malé intenzity, viz pík C 1s na obrázku 5.7 vlevo. Detail píku C 1s pozorujeme na obrázku 5.7 vpravo. Analýza Ramanovou spektroskopií výskyt grafitu na povrchu SiO_2 , stejně jako XPS, nepotvrdila.

³S tloušťkou SiO_2 vrstvy 280 nm.



Obrázek 5.7: Kompletní spektrum XPS a detailní pohled na C 1s pík po depozici uhlíku na SiO₂.

5.4 Depozice grafenu na safír (Al₂O₃)

Při další volbě substrátu bylo vycházeno z experimentů, které jsou detailně popsány v teoretické části, a došlo k depozici na safírový substrát⁴. Pro tento experiment byla zvýšena hodnota výkonu atomárního zdroje na 217 W a při této depozici byla optickým pyrometrem zjištěna teplota HOPG 2000 °C. Depozice proběhla za parametrů zobrazených v tabulce 5.3 s depozičním časem 25 minut.

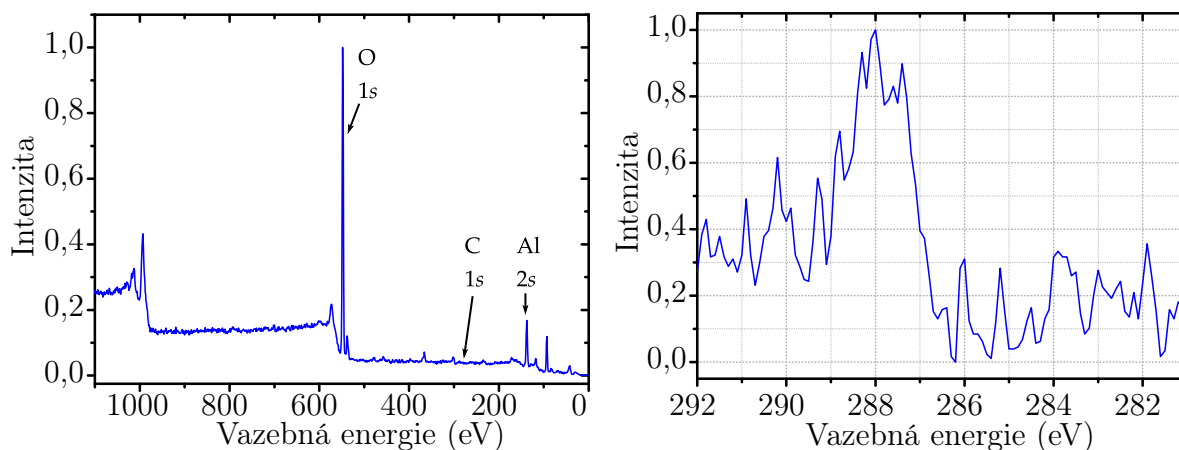
Tabulka 5.3: Parametry depozice uhlíku na substrát Al₂O₃. Teplota HOPG 2000 °C, teplota substrátu 1100 °C, doba trvání depozice 25 minut.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7500	0,029	217,5
Vlákno	5	5,5	27,5
PBN	22	4,9	107,8
Čočka	12,0	-	-

Měřením teploty povrchu safírového substrátu optickým pyrometrem byla zjištěna teplota 1100 °C. Analýza metodou XPS, viz obrázek 5.8 vlevo, však (podobně jako u SiO₂) neprokázala viditelný nárůst intenzity píku C 1s, navíc zde není v detailním pohledu uhlíkový pík rozlišitelný, viz obrázek 5.8 vpravo. Studium safírového povrchu Ramanovou spektroskopií bylo i v tomto případě neúspěšné a přítomnost uhlíku na substrátu nebyla potvrzena.

Výsledky experimentu jsou protichůdné studii safírového substrátu v teoretické části, kdy docházelo k tvorbě grafenové vrstvy při teplotě substrátu 1100 °C [24]. Naopak je experiment v souladu se studií zkoumající depozici grafenu na leštěný safírový substrát, kdy docházelo k pozorování charakteristických ramanovských píků na substrátu při teplotách růstu v intervalu 1380 ÷ 1630 °C [29]. Dalším krokem v experimentu by tedy byl návrh držáku vzorků, který by umožnil zahřívat substrát na vyšší teploty.

⁴Viz podkapitola 2.3.2 Safír.



Obrázek 5.8: Přehledové spektrum XPS po depozici uhlíkových atomů na safírový substrát a detailní pohled na pík C 1s.

5.5 Depozice grafenu na germanium

Posledním studovaným materiálem, potenciálně vhodným pro depozici ultratenkých uhlíkových vrstev, bylo germanium. Depozice uhlíku proběhla na substráty s dvěma různými krystalovými orientacemi: Ge(111) a Ge(100). Na substrát germania s orientací (100) navíc byla mechanickou exfoliací nanosená vrstva hBN se snahou pozorovat přerůstání grafenu z germaniového vzorku na nitrid boritý, jak tomu bylo učiněno ve studii zkoumající růst grafenu na hBN a Co [31].

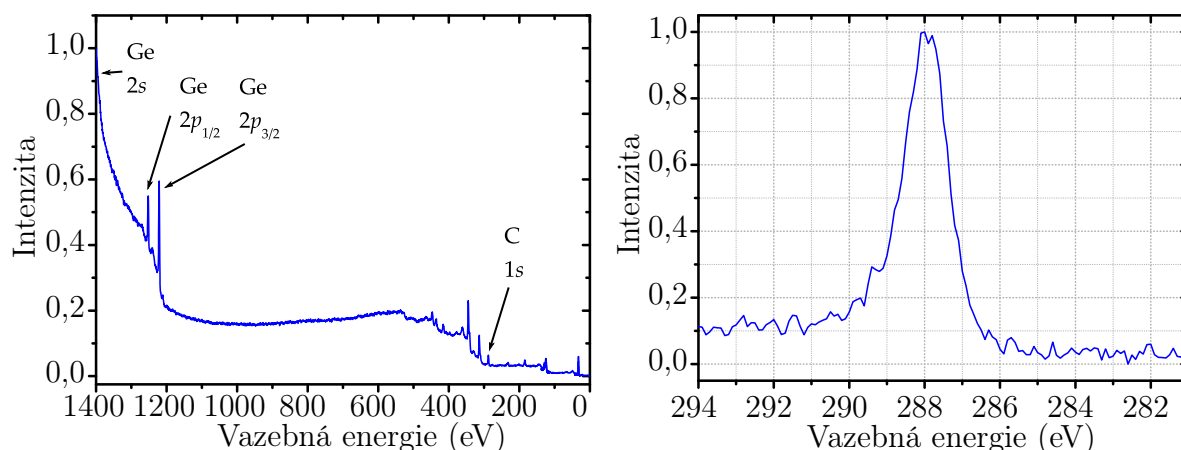
5.5.1 Ge(100) s hBN na povrchu

Jelikož byl růst grafenu pozorován na germaniu s krystalickou orientací (100) [27], byla uskutečněna depozice i na tento substrát. Navíc bylo na povrch germania exfoliováno hBN se záměrem sledování přerůstání uhlíku ze substrátu na nitrid boritý [31]. Depozice proběhla při parametrech dle tabulky 5.4 se stálým depozičním časem 25 minut.

Tabulka 5.4: Parametry depozice uhlíku na substrát Ge(100) s hBN na povrchu. Teplota HOPG 1600 °C, teplota substrátu 900 °C, doba trvání depozice 25 minut.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7000	0,025	175
Vlákno	4,6	5	22,8
PBN	15,5	3,4	52,7
Čočka	15,0	-	-

Vzorek byl studován metodou XPS, kde v přehledovém spektru, viz obrázek 5.9 vlevo, můžeme porovnávat poměr intenzit píků C 1s/Ge 2p_{3/2} = 10% a na obrázku 5.9 vpravo je zobrazen detail píku C 1s. Při analýze Ramanovou spektroskopií však byly výsledky testování na přítomnost uhlíkové vrstvy negativní a přerůstání uhlíkové vrstvy ze substrátu na hBN se pozorovat nepodařilo.



Obrázek 5.9: XPS spektrum germaniového substrátu po depozici uhlíku s krystalovou orientací (100) s exfoliovaným hBN na povrchu.

5.5.2 Ge(111)

Povrch substrátů germania byl před vložením do UHV aparatury očištěn acetonem a isopropylalkoholem. Substráty byly žíhány při vysokých teplotách ($600 \div 800^\circ\text{C}$) v podmínkách UHV. Následná depozice uhlíku byla provedena za podmínek uvedených v tabulce 5.5.

Tabulka 5.5: Parametry depozice uhlíku na substrát Ge(111). Teplota HOPG 1600°C , teplota substrátu 900°C , doba trvání depozice 25 minut.

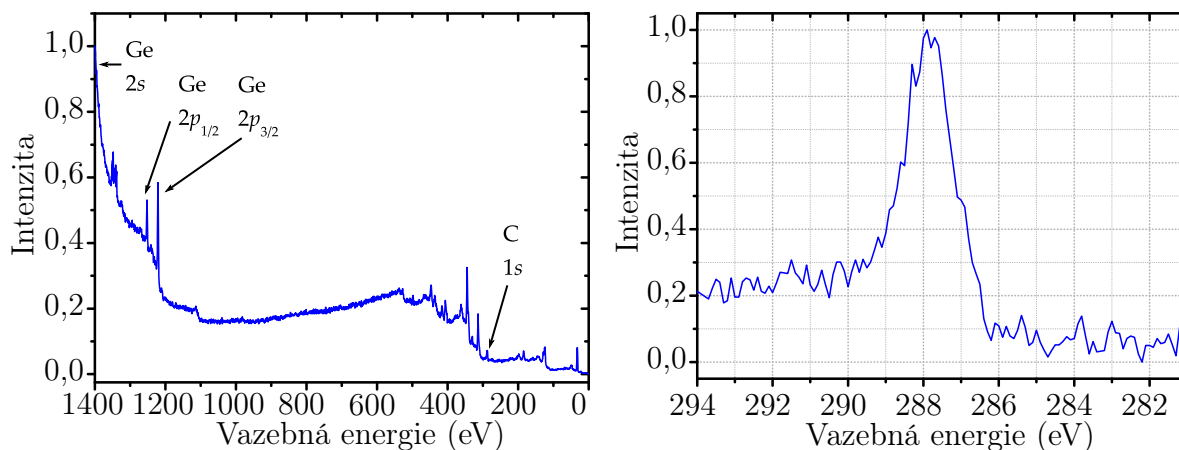
	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7000	0,024	168
Vlákno	4,3	5	21,5
PBN	14,3	3,5	50,1
Čočka	12,0	-	-

Přehledové spektrum XPS je zobrazeno na obrázku 5.10 vlevo, kde jsme zjistili, že poměr intenzit píků C 1s ku Ge $2p_{3/2}$ byl 12%. Detail píky C 1s je vidět na obrázku 5.10 vpravo. U germania jsme vycházeli z poznatků shrnutých v teoretické části⁵ a snažili se depozici provádět za teplot substrátu blízkých teplotě tání germania (937°C). Došlo tak ke kalibraci teplot substrátu pomocí dosažení teploty tání germania, která odpovídá přibližně proudu tekoucímu PBN 3,5 A při napětí 15 V. Maximální výkon ohřevu substrátu, při kterém nedochází k poškození vzorku, je tedy 52,5 W.

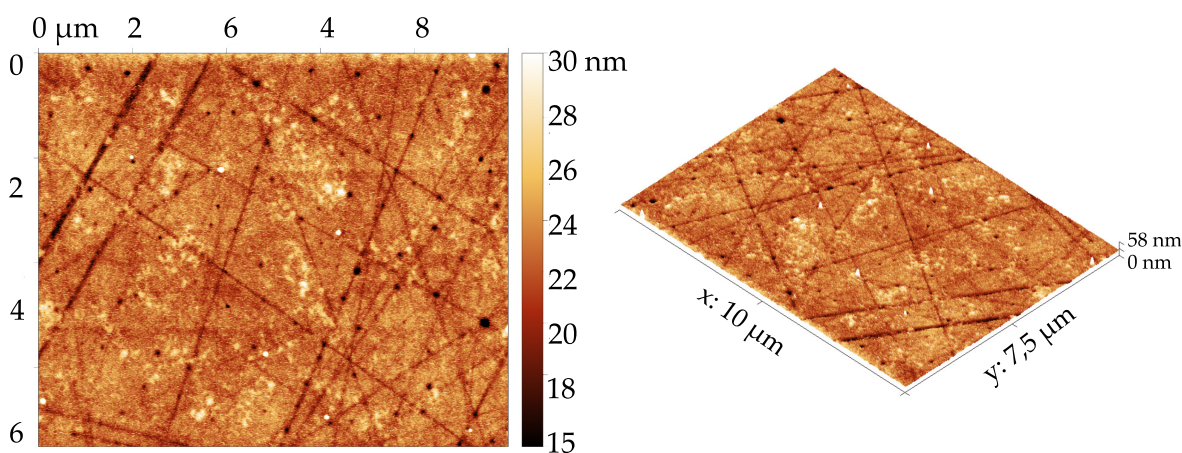
Ke zkoumání povrchu Ge substrátu bylo užito AFM. Pozorováním topografie povrchu germaniového substrátu na obrázku 5.11 docházíme k závěru, že k tvorbě uhlíkové vrstvy při parametrech depozice 5.5 nedošlo. Toto tvrzení podpořilo i studium germaniového substrátu Ramanovou spektroskopií. Ve spektru se nevyskytují ani náznaky typických grafenových Ramanových píků D, G a 2D.

Byla tedy provedena další depozice s upravenými parametry, konkrétně se zvýšeným výkonem ohřevu HOPG destičky v atomárním zdroji a delší dobou trvání depozice,

⁵Viz podkapitola 2.3.1 Křemík a germanium.



Obrázek 5.10: XPS přehledové spektrum (vlevo) germaniového substrátu s krystalovou orientací (111) a detail píku C 1s (vpravo) po depozici uhlíkových atomů.



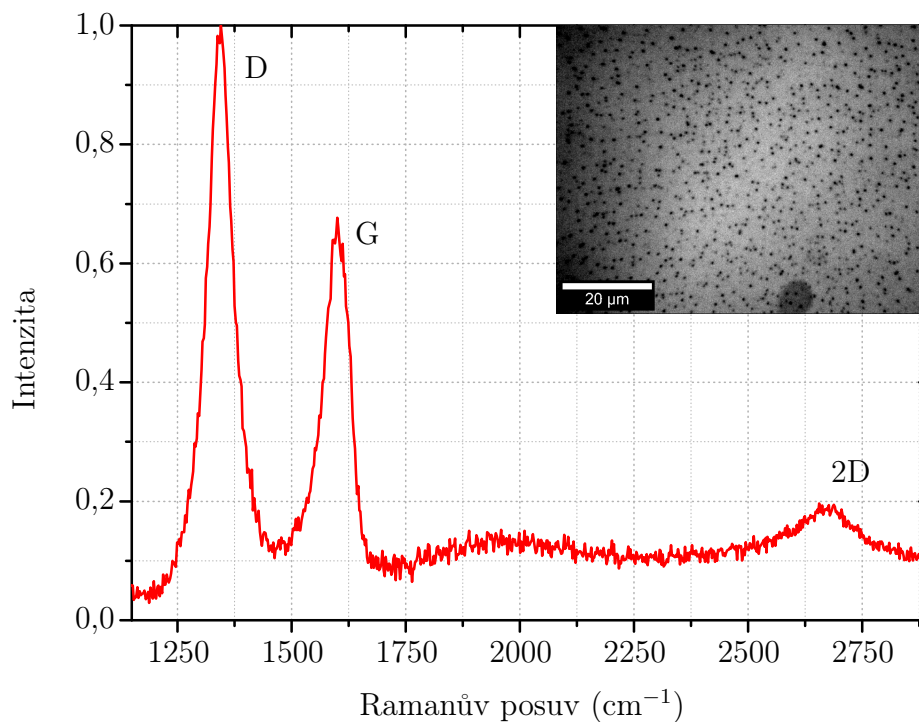
Obrázek 5.11: AFM topografie povrchu germaniového substrátu po depozici uhlíku s krystalovou orientací (111).

Tabulka 5.6: Parametry depozice uhlíku na substrát Ge(111). Teplota HOPG 2000 °C, teplota substrátu 800 °C, doba trvání depozice 120 minut.

	Napětí (V)	Proud (A)	Výkon (W)
HV	7500	0,030	221
Vlákno	5,0	5,4	27
PBN	13,2	2,9	38,3
Čočka	12,0	-	-

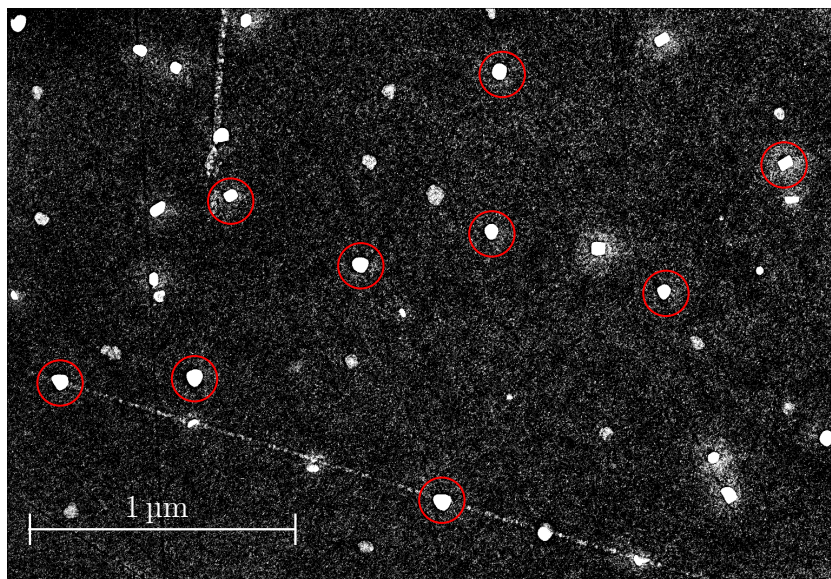
viz tabulka 5.6. U tohoto experimentu bohužel nebylo možné uskutečnit měření XPS z důvodu poruchy zařízení. Nicméně v Ramanově spektru byly pozorovány charakteristické píky D, G a 2D, viz obrázek 5.12. To svědčí o tom, že došlo na povrchu Ge(111) k tvorbě uhlíkové vrstvy. K tomuto růstu uhlíku došlo zvýšením výkonu atomárního zdroje, a tedy teploty HOPG. Depozice byla provedena při teplotě substrátu 800 °C. V příštích experimentech je možné tuto teplotu měnit a optimalizovat tak podmínky pro vznik grafenové vrstvy.

Studium povrchu Ge(111) s uhlíkovou vrstvou za pomoci SEM vedla ke zjištění,

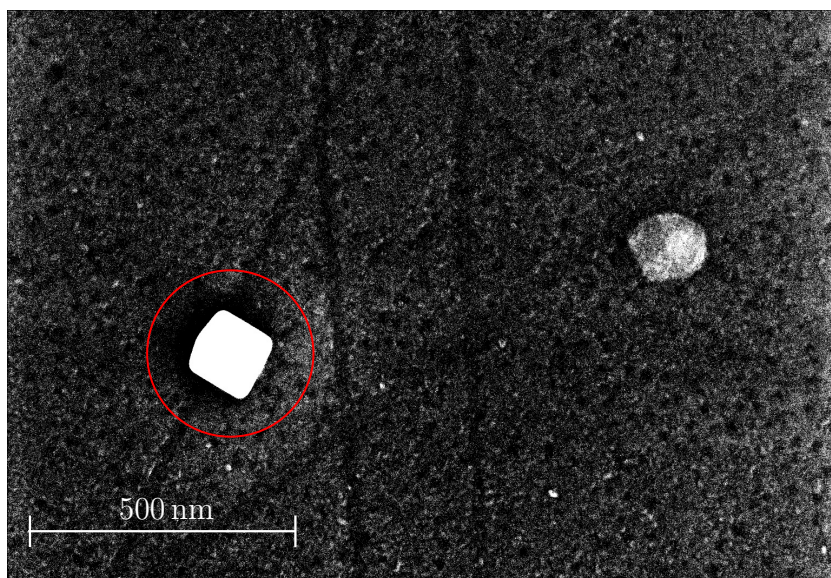


Obrázek 5.12: Ramanovo spektrum Ge(111) substrátu po dvouhodinové depozici s teplotou HOPG 2000 °C a teplotou substrátu 800 °C. V pravém horním rohu se nachází snímek povrchu analyzovaného substrátu z optického mikroskopu.

že se na substrátu vlivem depozice tvoří nanočástice, viz obrázek 5.13. Bližší pohled na tyto částice je na obrázku 5.14. Jejich tvorba je možným vedlejším produktem depozice s vyšším výkonem, kdy jsme mohli dosáhnout tak vysokých teplot, že došlo k odpařování molybdenového držáku, ve kterém je HOPG umístěn. To znamená, že je třeba navrhnout držák HOPG z materiálu s nižším tlakem nasycených par při teplotě depozice. Takovým materiálem by mohl být například wolfram nebo tantal.



Obrázek 5.13: Povrch Ge(111) substrátu po depozici uhlíku s dobou trvání 120 minut. Na substrátu se vyskytují nanočástice (označené červenými kroužky).



Obrázek 5.14: Bližší detail Ge(111) povrchu po depozici uhlíku při parametrech s vyšším výkonem. Červený kruh označuje nanočástici, která vznikla jako možný vedlejší produkt depozice.

6. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sestavení a zprovoznění atomárního zdroje uhlíku pro růst grafenových vrstev metodou MBE. V teoretické části byla popsána metoda MBE a také byla provedena rešerše na téma depozice grafenových vrstev touto metodou na různých substrátech. V experimentální části byl atomární zdroj uhlíku uveden do provozu a díky konstrukčním úpravám byl optimalizován jeho výkon. Tím došlo k umožnění depozice ultratenkých uhlíkových vrstev na různých substrátech.

Během této práce došlo k depozici uhlíkových vrstev na čtyři různé druhy substrátů, a to na měděnou fólii, safír, oxid křemičitý a germanium. Dvě z těchto depozic byly úspěšné. Ke zkoumání substrátů bylo užito metod XPS, Ramanovy spektroskopie, SEM a AFM.

První úspěšná depozice proběhla na měděné fólii. Došlo k nalezení depozičních parametrů a teplot, při kterých se vytvořila na povrchu mědi uhlíková vrstva, což potvrzuje analýza substrátu jak XPS, tak Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektroskopie však poukázala na nedokonalosti této vrstvy.

K další úspěšné depozici došlo na substrát Ge(111). Po zvýšení výkonu atomárního zdroje se objevily v Ramanově spektru povrchu germaniového substrátu píky charakteristické pro uhlík potvrzující jeho přítomnost.

Studium depozice uhlíkových ultratenkých vrstev bude pokračovat i nadále. Optimalizace teploty substrátu, za které růst probíhá, by potenciálně mohlo vést k tvorbě kvalitních grafenových vrstev. Nalezením vhodného substrátu k růstu grafenu a využitím této metody k tvorbě kvalitních grafenových vrstev by se prokázalo, že náš atomární zdroj je vhodným přístrojem k výrobě grafenu.

Literatura

- [1] ČALKOVSKÝ, V. Návrh zdroje atomů uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v UHV. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství, 2016. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60968>.
- [2] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008-07-18, 321(5887), s. 385–388. ISSN 0036-8075. doi:10.1126/science.1157996. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>.
- [3] LEINVEBER, J. a P. VÁVRA. *Strojnické tabulky*. Albra, Šesté vydání, 2017. ISBN 978-80-7361-111-8.
- [4] BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*. 2011, 10(8), s. 569–581. ISSN 1476-1122. doi:10.1038/nmat3064. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat3064>.
- [5] LI, Z. et al. Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene. *Physical Review B*. 2015, 91(9). ISSN 1098-0121. doi:10.1103/PhysRevB.91.094429. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.094429>.
- [6] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005-07-26, 102(30), s. 10451–10453. ISSN 0027-8424. doi:10.1073/pnas.0502848102. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102>.
- [7] MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys. Rev.* Dec 1968, 176), s. 250–254. doi:10.1103/PhysRev.176.250. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.250>.
- [8] BORN, M. a K. HUANG. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, 1988. ISBN 978-019-8503-699.
- [9] NELSON, D. a L. PELITI. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order. *Journal de Physique*. 1987, 48(7), s. 1085–1092. ISSN 0302-0738. doi:10.1051/jphys:019870048070108500. Dostupné z: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jphys:019870048070108500>.

- [10] KATSNELSON, M. I. Graphene. *Materials Today*. 2007, 10(1-2), s. 20–27. ISSN 13697021. doi:10.1016/S1369-7021(06)71788-6. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702106717886>.
- [11] MOROZOV, S. V. et al. Strong Suppression of Weak Localization in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* Jul 2006, 97), s. 016801. doi:10.1103/PhysRevLett.97.016801. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.016801>.
- [12] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005, 438(7065), s. 197–200. ISSN 0028-0836. doi:10.1038/nature04233. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04233>.
- [13] MAYOROV, A. S. et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters*. 2011-06-08, 11(6), s. 2396–2399. ISSN 1530-6984. doi:10.1021/nl200758b. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200758b>.
- [14] MOSER, J., A. BARREIRO a A. BACHTOLD. Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*. 2007-10-15, 91(16). ISSN 0003-6951. doi:10.1063/1.2789673. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2789673>.
- [15] JARIWALA, D., A. SRIVASTAVA a P. M. AJAYAN. Graphene Synthesis and Band Gap Opening. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011-08-01, 11(8), s. 6621–6641. ISSN 15334880. doi:10.1166/jnn.2011.5001.
- [16] NOVOSELOV, K. S. a A. K. GEIM. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004-10-22, 306(5696), s. 666–669. ISSN 0036-8075. doi:10.1126/science.1102896. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>.
- [17] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, 6(3), s. 183–191. ISSN 1476-1122. doi:10.1038/nmat1849. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>.
- [18] YIN, Z. et al. Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. *Advanced Energy Materials*. 2014, 4(1). ISSN 16146832. doi:10.1002/aenm.201300574. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201300574>.
- [19] BRITNELL, L. et al. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*. 2012-02-23, 335(6071), s. 947–950. ISSN 0036-8075. doi:10.1126/science.1218461.
- [20] SHAO, Y. et al. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors. *Electroanalysis*. 2010, 22(10), s. 1027–1036. ISSN 10400397. doi:10.1002/elan.200900571. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.200900571>.

- [21] YI, M. a Z. SHEN. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(22), s. 11700–11715. ISSN 2050-7488. doi:10.1039/C5TA00252D. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00252D>.
- [22] ARTHUR, J. R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*. 2002, 500(1-3), s. 189–217. ISSN 00396028. doi:10.1016/S0039-6028(01)01525-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602801015254>.
- [23] CHEN, S. et al. The optimization of a self-focusing e-beam evaporator for carbon evaporation and the application for graphene growth. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 258), s. 1196–1201. ISSN 02578972. doi:10.1016/j.surcoat.2014.07.009. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214005817>.
- [24] JERNG, S. K. et al. Nanocrystalline Graphite Growth on Sapphire by Carbon Molecular Beam Epitaxy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011-02-25, 115(11), s. 4491–4494. ISSN 1932-7447. doi:10.1021/jp110650d. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp110650d>.
- [25] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, I. et al. Graphene growth on Pt(111) and Au(111) using a MBE carbon solid-source. *Diamond and Related Materials*. 2015, 57), s. 58–62. ISSN 09259635. doi:10.1016/j.diamond.2015.03.004. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.004>.
- [26] MATTHEWS, J. W. *Epitaxial growth*. Academic Press, 1. vydání, 1975. ISBN 01-248-0901-4.
- [27] LIPPERT, G. et al. Graphene grown on Ge(001) from atomic source. *Carbon*. 2014, 75), s. 104–112. ISSN 00086223. doi:10.1016/j.carbon.2014.03.042. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622314002991>.
- [28] FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. 2006, 97(18). ISSN 0031-9007. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [29] CHENG, T. S. et al. High temperature MBE of graphene on sapphire and hexagonal boron nitride flakes on sapphire. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*. 2016, 34(2). ISSN 2166-2746. doi:10.1116/1.4938157. Dostupné z: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.4938157>.
- [30] GIOVANNETTI, G. et al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*. 2007, 76(7). ISSN 1098-0121. doi:10.1103/PhysRevB.76.073103. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.073103>.

- [31] XU, Z. et al. Direct growth of graphene on in situ epitaxial hexagonal boron nitride flakes by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2015-11-23, 107(21). ISSN 0003-6951. doi:10.1063/1.4936378. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4936378>.
- [32] GARCIA, J. M. et al. Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy. *Solid State Communications*. 2012, 152(12), s. 975–978. ISSN 00381098. doi:10.1016/j.ssc.2012.04.005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109812002013>.
- [33] BRODIE, I. a J. J. MURAY. *The Physics of Micro/Nano-Fabrication*. Springer Science+Business Media, 2. vydání, 1992. ISBN 978-1-4419-3221-1.
- [34] CRIST, B. V. *Handbook of monochromatic XPS spectra*. Wiley, 1. vydání, 2000. ISBN 978-0471492658.
- [35] *UNIFIT* [online]. Unifit Scientific Software GmbH, 2003. Dostupné z: <http://www.unifit-software.de/>.

Seznam zkratek

AFM	Mikroskopie atomárních sil
CMOS	Komplementární metal-oxidový polovodič
HOPG	Vysoce orientovaný pyrolytický grafit
HV	Vysoké napětí
IBAD	Asistovaná depozice iontovým svazkem
MBE	Molekulární svazková epitaxe
ML	Monovrstva
PBN	Pyrolytický nitrid boritý
RHEED	Difrakce elektronů s vysokou energií
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SHV	Bezpečné vysoké napětí
UHV	Ultravysoké vakuum
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
hBN	Hexagonální nitrid boritý
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství