



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**DEPOZICE CAF<sub>2</sub> ULTRATENKÝCH VRSTEV NA  
GRAFENOVÝ SUBSTRÁT**

THE DEPOSITION OF CAF<sub>2</sub> ULTRATHIN LAYERS ON GRAPHENE SUBSTRATE

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Radek Caesar**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**

**BRNO 2020**



# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Radek Caesar</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Jindřich Mach, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2019/20

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 diplomové práce:

## Depozice CaF<sub>2</sub> ultratenkých vrstev na grafenový substrát

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

CaF<sub>2</sub> se jeví jako velmi perspektivní materiál v kombinaci s grafenem. Nachází uplatnění zejména polovodičovém průmyslu. Metodou CVD lze připravit podkladový grafenový substrát pro studium růstu CaF<sub>2</sub> v podmínkách UHV. Povrch grafenu pokrytý CaF<sub>2</sub> se jeví jako velmi zajímavý z hlediska transportních vlastností a jeho užití při tvorbě senzorů. Materiál CaF<sub>2</sub> je také velmi vhodný jako izolační vrstva u FET tranzistorů na bázi grafenu.

### Cíle diplomové práce:

- 1) Provedte rešeršní studii růstu ultratenkých vrstev CaF<sub>2</sub> s ohledem na 2D materiály.
- 2) Provedte sérii depozic CaF<sub>2</sub> ultratenkých vrstev za různých fyzikálních podmínek (tok částic, teplota substrátu, energie částic, ...).
- 3) Provedte analýzu CaF<sub>2</sub> ultra tenkých vrstev užitím vhodných metod (Ramanova spektroskopie, XPS, AFM a SEM, ...).

### Seznam doporučené literatury:

PASQUALI, L., S. D'ADDATO, G. SELVAGGI, S. NANNARONE, N. S. SOKOLOV, S. M. SUTURIN a H. ZOGG. Formation of CaF<sub>2</sub> nanostructures on Si(001). Nanotechnology. 2001, 12(4), 403-408.

ISHIWARA, H. a T. ASANO. Silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by vacuum deposition of CaF<sub>2</sub> and Si. Applied Physics Letters. 1982, 40(1), 66-68.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje přípravě a analýze ultratenkých vrstev  $\text{CaF}_2$  (fluoridu vápenatého).  $\text{CaF}_2$  byl deponován napařováním v podmínkách UHV za teploty substrátu v rozsahu 20 °C až 400 °C. Depozice probíhala na Si(111) substrát s nativní vrstvou  $\text{SiO}_2$  a na substrát doplněný o CVD grafenovou vrstvu. Připravené ultratenké vrstvy byly analyzovány pomocí metod XPS, AFM a SEM. V rámci této práce byly rovněž navrženy čtyři různé nosiče vzorku pro účely depozice.

## Summary

This master's thesis is focused on preparation and analysis of ultrathin  $\text{CaF}_2$  (calcium fluoride) films on a graphene substrate.  $\text{CaF}_2$  was deposited in UHV conditions at substrate temperatures in the range from 20 °C to 400 °C. The material was deposited on Si(111) with a native  $\text{SiO}_2$  layer and on a substrate with a CVD graphene layer. The deposited films were analyzed by XPS, AFM and SEM. Moreover four different sample holders for deposition purposes were designed in this work.

## Klíčová slova

fluorid vápenatý,  $\text{CaF}_2$ , grafen, depozice, MBE, ultratenká vrstva, UHV, nosič vzorku

## Keywords

calcium fluoride,  $\text{CaF}_2$ , graphene, deposition, MBE, ultrathin film, UHV, sample holder



Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod odborným vedením Ing. Jindřicha Macha, Ph.D., s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Bc. Radek Caesar





Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za pomoc, cenné připomínky a rady při vypracování této práce.

Bc. Radek Caesar



# Obsah

Úvod .....	3
1 CaF <sub>2</sub> .....	4
1.1 Vlastnosti CaF <sub>2</sub> .....	4
1.2 Struktura CaF <sub>2</sub> .....	5
1.3 Příprava CaF <sub>2</sub> .....	6
1.4 Využití CaF <sub>2</sub> .....	7
2 Grafen.....	8
2.1 Vlastnosti grafenu .....	8
2.2 Příprava grafenu.....	9
2.3 Charakterizace grafenu .....	11
2.4 Využití grafenu .....	11
3 Příprava ultratenkých vrstev .....	12
3.1 Epitaxní růst.....	12
4 MBE .....	15
4.1 Efuzní cela.....	15
5 Analýza ultratenkých vrstev .....	17
5.1 XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.....	17
5.2 AFM – Mikroskopie atomárních sil.....	17
5.3 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie.....	17
6 Příprava ultratenkých vrstev CaF <sub>2</sub> .....	18
7 Experimentální UHV aparatura .....	23
8 Návrh nosičů vzorku.....	25
8.1 Nosič vzorku pro ohřev topným tělískem .....	25
8.2 Paletka pro přímý ohřev.....	26
8.3 Paletka pro ohřev na vysoké teploty.....	26
9 Depozice CaF <sub>2</sub> .....	29

9.1 Série depozic na substrát Si(111) s vrstvou SiO <sub>2</sub> .....	34
9.2 Série depozic na grafenový substrát .....	39
Závěr .....	44
Zdroje .....	45

## Úvod

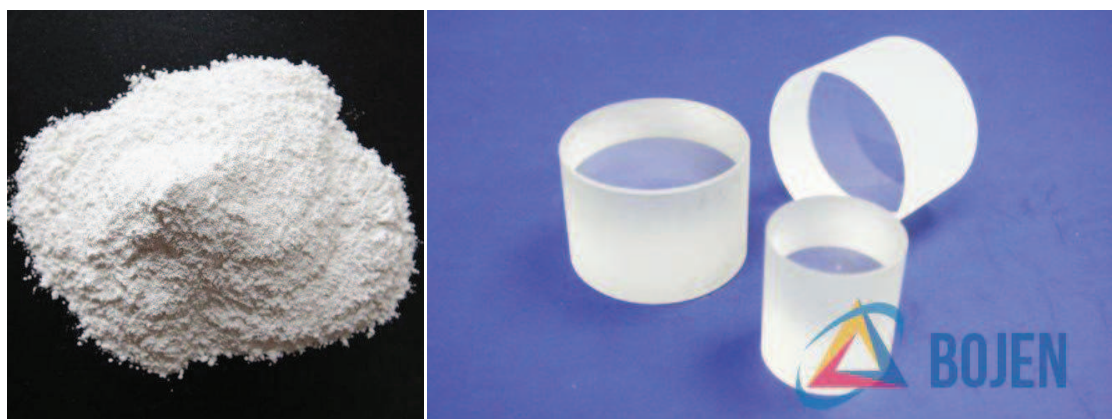
CaF<sub>2</sub> (fluorid vápenatý) je velice perspektivní materiál využívaný především v polovodičovém průmyslu. Vyniká nízkým indexem lomu, vysokou optickou propustností pro velkou část spektra, velmi nízkou rozpustností a širokým pásem zakázaných energií. CaF<sub>2</sub> býval v minulosti nejčastěji deponován na křemík. Kompozitní struktury nevodivého CaF<sub>2</sub> a polovodivého křemíku jsou hojně využívány v SOI technologii (*silicon on insulator*), v integrovaných obvodech nebo tranzistorech. V kombinaci s grafenem by tento materiál mohl být použit v senzorech nebo jako izolační vrstva u FET tranzistorů na bázi grafenu.

V teoretické části této práce jsou popsány vlastnosti, příprava, využití a další podstatné informace týkající se fluoridu vápenatého a grafenu. Tato část rovněž pojednává o přípravě a analýze tenkých vrstev, různých metodách depozice a jejím fyzikálním principu. Detailněji je popsána metoda MBE (*molecular beam epitaxy*) a efuzní (Knudsenova) cela použitá pro depozici v rámci této diplomové práce. Součástí teoretické části je také rešeršní studie, shrnující dosavadní poznatky o růstu ultratenkých vrstev CaF<sub>2</sub>, a poslední kapitola se zabývá popisem UHV aparatury využívané pro účely této práce.

Praktická část obsahuje výsledky depozice CaF<sub>2</sub>. V první fázi byl tento materiál deponován na Si(111) s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub>, ve druhé fázi pak přímo na substrát s grafenovou vrstvou. Součástí práce jsou spektra nadeponovaných vrstev z fotoelektronové spektroskopie a snímky z mikroskopů. Kromě tohoto se praktická část zabývá také návrhem čtyř různých paletků na vzorky. Tyto paletky budou použity v komoře určené k depozici tenkých vrstev.

## 1 CaF<sub>2</sub>

Fluorid vápenatý – CaF<sub>2</sub> (*calcium fluoride*) – je transparentní iontová sloučenina tvořená fluorem a vápníkem. Krystalizuje v izometrické kubické krystalické struktuře. V přírodě se vyskytuje jako fluorit (kazivec), který je díky nečistotám a defektům zbarven do žluta, zelena, modra nebo fialova. Z fluoritu je vyráběna většina světového fluoru [1]. Na obr. 1.1 je fotografie CaF<sub>2</sub> ve formě bílého prášku (vlevo) a ve formě válců (vpravo). Tyto válce se užívají nejčastěji pro výrobu optických komponent.



Obr. 1.1: CaF<sub>2</sub> ve formě prášku (vlevo) [2] a ve formě válců (vpravo) [3]. Tyto válce se užívají nejčastěji pro výrobu optických komponent.

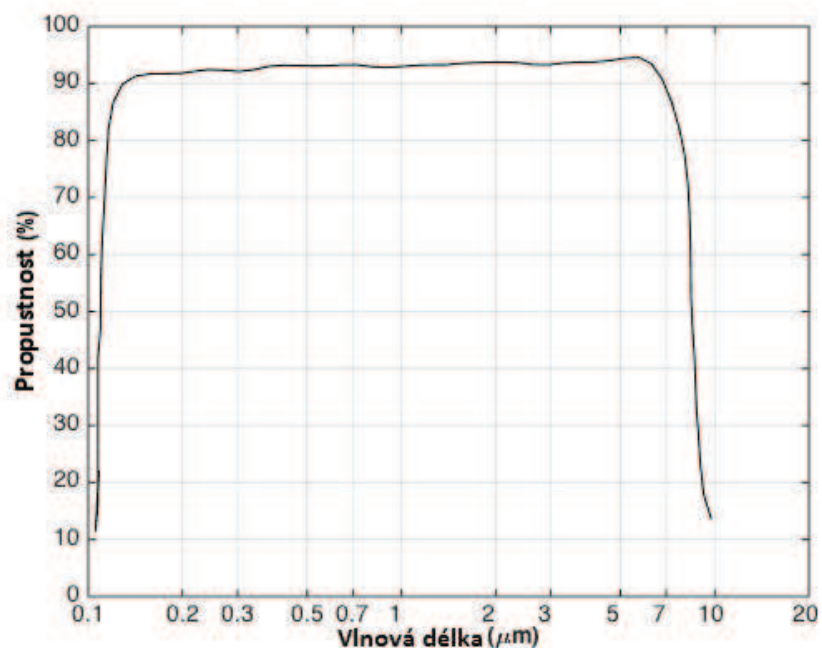
### 1.1 Vlastnosti CaF<sub>2</sub>

Fluorid vápenatý má nízký index lomu ( $n = 1,4338$ ), který se s vlnovou délkou mění minimálně. CaF<sub>2</sub> je velmi dobře propustný pro velkou část vlnových délek od infračerveného až po ultrafialové záření (0,15 – 9  $\mu\text{m}$ ) [1], viz obr. 1.2. Čistý CaF<sub>2</sub> je bezbarvý. Nicméně má bílý vryp a tedy barva prášku CaF<sub>2</sub> je bílá. Jak bylo řečeno výše, v přírodě vyskytující se fluorit je zbarvený. Žíháním na několik set stupňů však zbarvení vymizí. Ozářením rentgenovým zářením se fluorit opět zabarví. Dopovaný CaF<sub>2</sub> (např. prvky vzácných zemin) nebo také přírodní fluorit vykazuje termoluminiscenci, fluorescenci<sup>1</sup> a při silnějším mechanickém namáhání i triboluminiscenci.

CaF<sub>2</sub> se vyznačuje vynikající štěpností podle krystalové roviny (111). Je použit jako škálovací minerál v Mohsově stupnici tvrdosti – tvrdost 4. Je špatně rozpustný jak ve vodě, tak i v alkoholu nebo zředěných kyselinách. S rostoucí teplotou však roste jeho rozpustnost ve vodě. Díky své chemické stálosti není zdraví škodlivý, na rozdíl od většiny ostatních fluoridů, které jsou pro člověka toxické. Potenciální nebezpečí představuje pouze kontakt se silnými kyselinami, při němž se uvolňuje žíravý a jedovatý fluorovodík:



<sup>1</sup> Irský fyzik George Gabriel Stokes pojmenoval jev fluorescence právě po fluoritu [4].



Obr. 1.2: Propustnost  $\text{CaF}_2$  pro vlnové délky od infračerveného záření po UV záření [5].

Materiál je diamagnetický a nevede elektrický proud, má vysokou hodnotu zakázaného pásu  $E_g = 12 \text{ eV}$  [6]. Maximální teplota, při které lze  $\text{CaF}_2$  použít pro optické účely, je  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [5].

Přehled základních fyzikálních vlastností  $\text{CaF}_2$  je v tabulce 1.1.

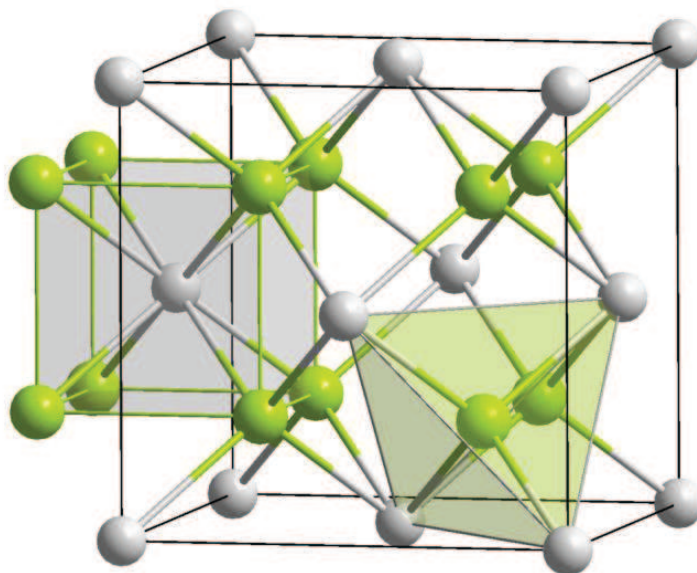
Tabulka 1.1: Přehled základních vlastností fluoridu vápenatého [1, 7].

Hustota	$3,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Molární hmotnost	$78,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Bod tání	$1423 \text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$2500 \text{ }^\circ\text{C}$
Index lomu	1,4338
Magnetická susceptibilita	$-28 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Relativní permitivita	7,36
Tvrдость	4

## 1.2 Struktura $\text{CaF}_2$

Struktura fluoridu vápenatého je kubická. Anionty  $\text{F}^-$  jsou uspořádány v kubické mřížce a kationty  $\text{Ca}^{2+}$  v mřížce kubické plošně centrované (FCC). Mřížkový parametr je

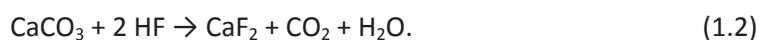
roven 5,46 Å [6]. Každý kationt vápníku je obklopen osmi anionty fluoru a každý aniont fluoru je obklopen čtyřmi kationty vápníku, viz obr. 1.3. Co se týče symetrie této látky, CaF<sub>2</sub> patří do prostorové grupy Fm $\bar{3}$ m. Krystalografická mřížka v přírodě vyskytujícího se fluoritu obsahuje defekty (tzv. F-centra), díky kterým látka absorbuje vlnové délky z viditelné části spektra a tím způsobuje svůj barevný nádech.



Obr. 1.3: Schéma krystalografické mřížky CaF<sub>2</sub>. Každý kationt Ca<sup>2+</sup> (šedá barva) je obklopen osmi anionty F<sup>-</sup> (zelená barva) a každý F<sup>-</sup> je obklopen čtyřmi Ca<sup>2+</sup> [7].

### 1.3 Příprava CaF<sub>2</sub>

Vzhledem k velkému rozšíření fluoritu v přírodě existuje malá motivace pro průmyslovou výrobu CaF<sub>2</sub>. Fluorid vápenatý o vysoké čistotě lze vyrábět sloučením kalcitu s kyselinou fluorovodíkovou [8] dle rovnice



Dalšími možnostmi umělé přípravy CaF<sub>2</sub> je leptání skla obsahujícího vápník kyselinou HF, odpařování roztoku CaF<sub>2</sub> v HCl nebo difúze NH<sub>4</sub>F do roztoku CaCl<sub>2</sub> (syntéza nanočástic CaF<sub>2</sub>) [9]. Pro účely optické výroby se nejčastěji využívá Stockbargerův proces, při němž se CaF<sub>2</sub> připravuje za vysokých teplot (cca 1450 °C) ve vysokém vakuu (řádově 10<sup>-3</sup> Pa) v grafitových či molybdenových tyglících z průmyslové optické fluoritové suroviny [9, 10].

Umělou syntézou vznikají drobné krychlové (při nižších teplotách), oktaedrické (při vyšších teplotách) nebo kubooktaedrické krystaly. Vysoce čistý syntetický fluorid vápenatý je v současnosti snadno dostupný ve válcové formě až do průměru 300 až 400 mm [5]. Bylo dosaženo však i větších průměrů opticky kvalitních krystalů – až 600 mm [6].



## 1.4 Využití CaF<sub>2</sub>

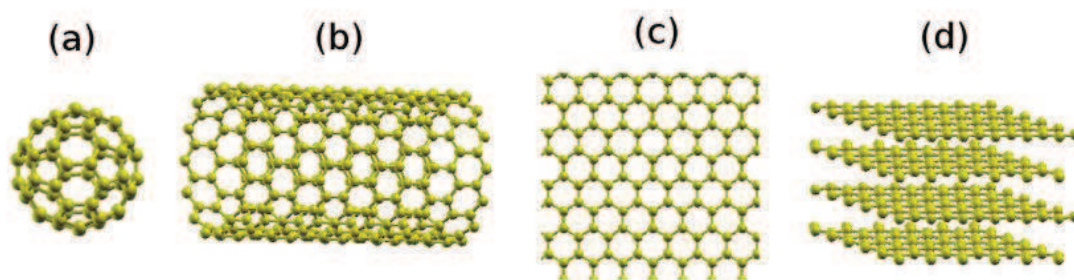
CaF<sub>2</sub> se používá v hutnictví, při výrobě cementu nebo ve sklářství a jako surovina pro výrobu fluoru. V současné době nachází široké uplatnění ve výrobě polovodičů, integrovaných obvodů, senzorů, v optice (díky své dobré propustnosti v široké části optického spektra), jako součást laseru, jako izolační vrstva (díky velkému zakázanému pásu), apod. [1]. Termoluminiscence fluoritu se využívá v termoluminiscenčních dozimetrech [11].

V optice bývá využíván jako disperzní prvek v infračervených monochromátorech, filtr pro redukci parazitního rozptýleného světla, na výrobu optických vláken, optických oken nebo (achromatických) čoček v dalekohledech, spektroskopech či excimerových laserech [1, 11]. Díky nízké disperzi, tedy vlastnosti lámat světlo všech vlnových délek téměř stejně, je používán pro korekci barevných vad. Vzhledem k nízké hodnotě indexu lomu není třeba antireflexních vrstev. Pro účely využití při konstrukci laseru bývá dopován prvky vzácných zemin. U objektivů přenášejících vysoký výkon představuje do jisté míry problém jeho teplotní roztažnost.

## 2 Grafen

Grafen je dvojdimenzionální forma uhlíku (na výšku má pouze jeden atom) s hexagonální strukturou, viz obr. 2.1. Lze jej považovat za speciální případ grafitu (starší název tuha), který je tvořen několika atomárními vrstvami grafenu spojenými van der Waalsovou vazbou. Za objevitele grafenu bývají považováni fyzici A. Geim a K. Novoselov, kteří jej metodou mechanické exfoliace izolovali a charakterizovali v roce 2004 na univerzitě v Manchesteru [12]. Grafen byl však pozorován už v roce 1962 [13] elektronovým mikroskopem a teoreticky byl popsán již v roce 1947. Nicméně do roku 2004 se předpokládalo, že grafen jako jedna vrstva nemůže kvůli termodynamické nestabilitě existovat samostatně [14]. Význam grafenu spočívá především ve velkém množství jeho výjimečných vlastností.

Grafen lze považovat za základ jednotlivých alotropů uhlíku, viz obr. 2.1. Fulleren (a) je forma uhlíku vzniklá zabalením grafenu do 0D struktury, uhlíková nanotrubička (b) je 1D srolovaný grafen a grafit (d) 3D forma složená z několika grafenových vrstev.



Obr. 2.1: Alotropy uhlíku: (a) fulleren (0D), (b) uhlíková nanotrubička (1D), (c) grafen (2D), (d) grafit (3D) [15].

### 2.1 Vlastnosti grafenu

Grafen vyniká v mnoha ohledech svými unikátními vlastnostmi. Je to nejpevnější dosud známý materiál na světě [16]. Zároveň má ze všech objevených materiálů nejnižší plošnou hustotu a je velmi pružný (lze natáhnout až o čtvrtinu své délky), výborně vede jak teplo, tak elektrický proud a může být použit i jako polovodič [16]. Grafen má nulový zakázaný pás. Proto někdy bývá označován jako polokov. Přestože je tenký a průhledný, pro vodu i plyn je neprostupný. Absorpční koeficient grafenu činí v infračervené limitě  $\pi\alpha \approx 2,3 \%^2$ . Korekce koeficientu ve viditelném spektru je menší než 3 % [16].

Přehled některých fyzikálních vlastností grafenu je shrnut v tabulce 2.1.

---

<sup>2</sup>  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$  je konstanta jemné struktury.

Tabulka 2.1: Fyzikální vlastnosti grafenu [17].

Pevnost v tahu	125 GPa
Elektrická rezistivita	31 $\Omega\text{m}$
Modul pružnosti v tahu	1020 GPa
Tloušťka vrstvy	3,35 Å
Tepelná vodivost	5 300 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Plošná hustota	$7,57 \times 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$

Jedna z pozoruhodných vlastností grafenu je schopnost „opravovat“ defekty ve své struktuře např. interakcí s atomy či ionty uhlíku [18]. Grafen je jedna vrstva uhlíku, nicméně často se setkáváme s pojmy dvojvrstvý grafen nebo vícevrstvý grafen, tvořený méně než 10 vrstvami [19]. Více než 10-vrstvý grafén je označován jako grafit.

## 2.2 Příprava grafenu

V závislosti na účelu použití a požadovaných vlastnostech grafenu se používají různé metody pro jeho výrobu. Mezi nejpoužívanější se řadí metoda mechanické exfoliace, depozice z plynné fáze (CVD), chemická exfoliace a epitaxní růst.

### Mechanická exfoliace

První grafenové vločky se podařilo připravit exfoliací (odloupnutím) z vysoce orientovaného pyrolitického grafitu (HOPG) [20]. Při tomto procesu mechanické exfoliace bylo použito lepicí pásky, která se přilepila na plochu grafitového bloku a následně z něj rychle strhla. Na lepicí pásce tak zůstala vrstva grafitu. Následně se lepicí páska přilepila na křemíkový substrát a opět se strhla. Na křemíkový substrát se přenesly uhlíkové vločky. Tloušťky vzniklých vloček jsou různé od tlustších grafitových vrstev až po jednu jedinou monovrstvu, tedy grafen. Nevýhodou této metody je její nízká výtěžnost a náhodné uspořádání grafenu. Fotografie jednoho z prvních tranzistorů a lepicí pásky, která slouží k exfoliaci grafenu, je na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Fotografie jednoho z prvních grafenových tranzistorů. Grafen byl získán pomocí lepicí pásky [17].

### Chemická exfoliace

Existuje několik chemických metod izolování grafenu. Jedna z nich je založena na redukcí oxidu grafitu v kapalném hydrizinu, při níž vznikají grafenové vrstvy o velikosti až  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$  [17]. Grafenové vrstvy mohou být získány také oddělením od grafitu pomocí iontů alkalických kovů (lithium, sodík, draslík nebo cesium) [19]. Vzhledem k tomu, že velikost jejich atomů je menší, než vzdálenost mezi jednotlivými atomárními vrstvami v grafitu, mohou se tyto atomy interkalovat mezi tyto vrstvy a následně je separovat. Dalšími možnostmi jsou např. exfoliace pomocí organických rozpouštědel nebo syntéza z polycyklických aromatických látek [21].

### Epitaxní růst

Grafenovou vrstvu lze získat také jejím epitaxním růstem na kovový a polovodičový substrát. Existují různé metody epitaxního růstu, např. rozpuštění uhlíku v přechodných kovech, kdy se uhlík rozpuštěný v zahřátém kovu po jeho ochlazení usadí na jeho povrchu a vytvoří zde grafenovou vrstvu, nebo metoda rozkladu etylenu na iridiu [22]. Vznik grafenové vrstvy umožňuje také tepelný rozklad povrchu karbidu křemíku [17]. Křemík se díky své nižší teplotě nasycených par odpaří a na povrchu vznikají vrstvy grafenu.

### Chemická depozice z plynné fáze – CVD

CVD (*chemical vapor deposition*) je častá metoda přípravy grafenu. Při užití této metody je substrát vystaven účinkům prekurzorů, které jsou vlivem teploty okolo  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  disociovány na povrchu substrátu, kde dochází k formování grafenové vrstvy [19]. Jako substrát se v případě výroby grafenu používá kovová folie, např. z mědi, niklu, platiny či železa. Jako prekurzor uhlíku bývá uplatňován metan. Na kovové folii tímto procesem vzniká (většinou polykrystalická) vrstva grafenu, která pokrývá celý její povrch.

Problém může představovat, např. při použití niklu, difúze atomů uhlíku do substrátu a následná precipitace uhlíku za vzniku nežádoucích vrstev grafenu při ochlazení [23]. Naproti tomu v mědi se rozpouští uhlík méně a v tomto ohledu je tedy měď pro přípravu grafenu vhodnější. Dalším problémem a nevýhodou této metody je vznik defektů a zvrásnění, charakteristické pro metodu CVD, a také kontaminace grafenu kovy.

## 2.3 Charakterizace grafenu

Pro nalezení grafenu lze použít optickou mikroskopii. Charakterizace lze provést např. Ramanovou spektroskopií nebo pomocí AFM (*atomic force microscopy*). Díky spektru získanému Ramanovou spektroskopií lze zjistit počet vrstev grafenu i množství nečistot či defektů. Pomocí AFM lze změřit tloušťka grafenové vrstvy a z toho určit počet jednotlivých vrstev.

## 2.4 Využití grafenu

Grafen má mnoho, ve většině případů zatím jen potenciálních, uplatnění a možnosti jeho budoucího využití neustále přibývají. Zatím však existuje jen velmi málo komerčních produktů obsahujících grafen. Jedno z možných použití představují dotykové displeje a fotovoltaické články, v nichž průhledné a dobře elektricky vodivé grafenové vrstvy mohou nahradit dražší (stříbro) a méně pevné (oxid india či cínu) materiály [24], [25]. Další dobře využitelnou výhodou grafenu je jeho nepropustnost plynů a kapalin. Za použití grafenu by se daly vyrábět kvalitnější nádrže, pneumatiky, tepelná izolace či obaly potravin, které by měly vyšší trvanlivost [26]. Uvažuje se o výrobě grafenových tranzistorů a vzhledem ke své vysoké elektrické vodivosti může grafen nahradit dosud používaný křemík v počítačových procesorech. Např. společnost IBM představila procesor na bázi grafenu s frekvencí 100 GHz [27]. V roce 2013 byla firmou Head oznámena výroba tenisové rakety, jejíž součástí je grafen [28].

### 3 Příprava ultratenkých vrstev

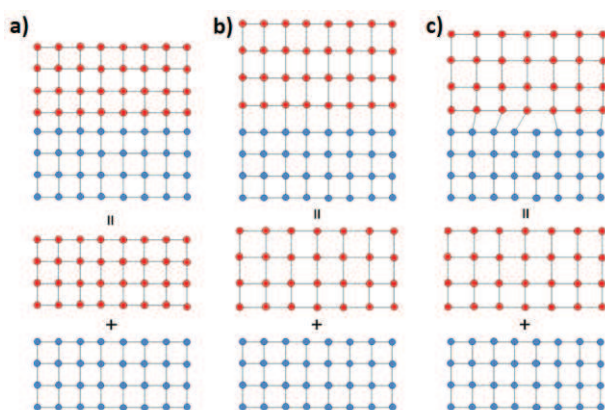
Za tenkou vrstvou lze považovat takovou vrstvu, ve které se projevují její charakteristické vlastnosti odlišné od objemových vlastností daného materiálu. Těmito vlastnostem se vrstva přibližuje se svou rostoucí tloušťkou. Tloušťka tenkých vrstev je typicky v nanometrech až v mikrometrech. Proces přípravy tenkých a ultratenkých vrstev na povrchu substrátu se nazývá depozice a lze ji rozdělit na chemickou a fyzikální depozici.

Chemická depozice využívá k tvorbě tenké vrstvy chemické reakce na povrchu substrátu. Tzv. prekurzory, které obsahují prvky vrstvy deponované na substrát, jsou vedeny ve formě plynu do reakční zóny poblíž povrchu substrátu, kde jsou buď tepelně disociovány, nebo chemicky reagují s povrchem a vytváří tak požadovaný film. Příkladem chemické depozice je metoda CVD, CSD (*chemical solution deposition*) nebo ALD (*atomic layer deposition*).

Naproti tomu při fyzikální depozici se deponovaný materiál chemicky nemění a probíhají jen mechanické, elektromechanické či termodynamické procesy. Princip je založen na odpařování deponovaného materiálu za vysokých teplot a následném transportu (ve svazku o nízké energii 0,1 až 1 eV [23]) na povrch substrátu. Mezi metody fyzikální depozice se řadí např. MBE nebo PLD (*pulsed laser deposition*).

#### 3.1 Epitaxní růst

V případě, že je deponována krystalická látka na krystalický substrát a krystalická mřížka rostoucího filmu navazuje přímo na mřížku substrátu, hovoříme o epitaxi (uspořádaný růst). Pokud je deponovaný materiál stejný jako materiál substrátu, jedná se o homoepitaxi, viz obr. 3.1 a). V opačném případě pak jde o heteroepitaxi, viz obr. 3.1 b). Čím nižší je rozdíl mezi mřížkovými konstantami filmu a substrátu, tím kvalitnější je vzniklá vrstva. Při větších rozdílech mřížek vznikají na vrstvách dislokace a napětí, viz obr. 3.1 c).



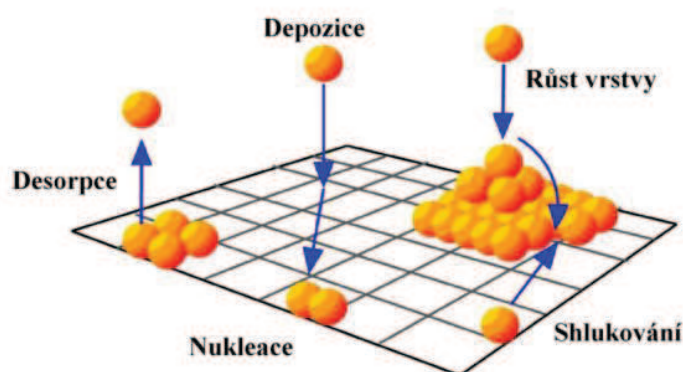
Obr. 3.1: Schematické znázornění krystalické mřížky tenké vrstvy (červená) a substrátu (modrá). a) homoepitaxní růst (mřížkové konstanty jsou stejné); b) heteroepitaxní růst – ve vrstvě vzniká napětí; c) heteroepitaxní růst – ve vrstvě vznikají dislokace [29].

## Růstové módy

V závislosti na teplotě substrátu a interakcích mezi dopadajícími atomy či molekulami a substrátem dochází při depozici k různým procesům na povrchu, zahrnujících adsorpci (fyziosorpce a chemisorpce), migraci po povrchu, desorpci nebo tvorbu klastrů, viz obr. 3.2. Pokud vznikne na povrchu stabilní zárodek, začne proces nukleace, kdy se k zárodku připojují stále další dopadající částice. Střední vzdálenost mezi jednotlivými zárodky je pak dána tzv. difuzní délkou, což je vzdálenost, kterou je částice schopna po povrchové difúzi překonat. Difuzní délka roste s rostoucí teplotou substrátu. Za vyšších teplot však převládá desorpce nad adsorpcí. Množství adsorbovaných a desorbovaných částic udává koeficient ulpění:

$$s = N_a/N_d, \quad (3.1)$$

kde  $N_a$  je počet adsorbovaných částic a  $N_d$  je počet všech dopadajících částic.



Obr. 3.2: Schéma interakce dopadajících částic s povrchem substrátu [19].

Podle toho, jaké působí síly mezi jednotlivými částicemi a mezi částicemi a povrchem, existují tři základní růstové módy:

### Volmerův-Weberův mód:

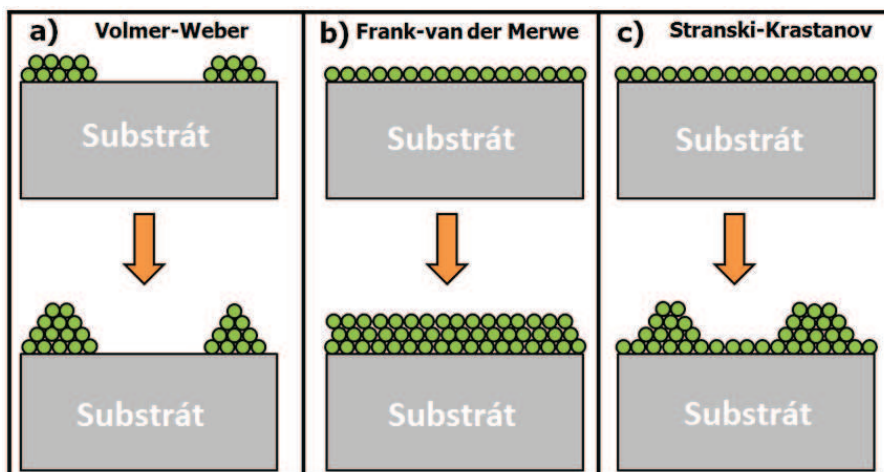
Síla mezi jednotlivými částicemi je větší než síla, kterou jsou částice přitahovány k povrchu. To zapříčiní formaci klastrů nebo ostrůvků, viz obr. 3.3 a).

### Frank-van der Merweův mód:

V tomto případě síla mezi povrchem a částicí překonává vzájemnou sílu mezi částicemi a dopadající částice se tedy neshlukují a na povrchu vzniká hladká vrstva, viz obr. 3.3 b). S rostoucím počtem monovrstev klesá vazebná síla.

### Stranski-Krastanovův mód:

Tento mód je kombinací dvou předchozích módů. Nejprve vzniká hladká vrstva, dokud nedojde k vytvoření vrstvy o tzv. kritické tloušťce. Poté je již síla mezi povrchem a částicemi natolik slabá, že ji překoná síla mezi jednotlivými částicemi a dochází tak opět k formaci ostrůvků, viz obr. 3.3 c).



Obr. 3.3: Růstové módy. a) Volmerův-Weberův mód; b) Frank-van der Merweův mód; c) Stranski-Krastanovův mód [30].



## 4 MBE

Epitaxe z molekulárních svazků (MBE) je metoda fyzikální depozice. Byla vyvinuta v Bell Telephone Laboratories Alfredem Y. Cho. a J. R. Arthurem v 60. letech 20. století [31]. Jedno z nejrozšířenějších využití metody MBE je v polovodičovém průmyslu. Jedná se o jeden z nedůležitějších nástrojů v oblasti nanotechnologie.

Nezbytností v MBE je ultravysoké vakuum (UHV), které potlačí kontaminaci rostlých vrstev a také omezí srážky deponovaných atomů se zbytkovou atmosférou. Materiál určený pro tvorbu vrstvy je zahříván v tzv. efuzní cele a následně ve formě atomárního nebo molekulárního svazku putuje efuzním tokem květšinou rovněž zahřívánému substrátu, na němž vzniká ultratenká vrstva. Efuzní tok atomů nebo molekul deponovaného materiálu lze snadno zastavit mechanickou clonou. Díky velmi nízkému tlaku v komoře mají deponované částice dlouhou střední volnou dráhu. Z toho důvodu jednotlivé molekuly ve svazku téměř neinteragují s molekulami zbytkové atmosféry ani s ostatními molekulami svazku. Zahřátí substrátu umožňuje (předáním tepelné energie) migraci dopadajících molekul po jeho povrchu a jejich vhodné uspořádání.

Proces epitaxe z molekulárních svazků lze kontrolovat např. pomocí metody RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) nebo metodou elipsometrie, aniž by došlo k jeho ovlivnění.

### 4.1 Efuzní cela

Efuzní cela je zdrojem atomárních nebo molekulárních svazků při procesu depozice. První efuzní cela byla vyvinuta dánským fyzikem Martinem Knudsenem – proto bývá často nazývána Knudsenova cela [32].

Součástí efuzní cely je zásobník deponovaného materiálu (kalíšek) vyrobený z inertního materiálu (aby nebyla deponovaná látka kontaminována). Kalíšek je zahříván (např. odporově nebo dopadem urychlených elektronů), což má za následek vypařování nebo sublimaci látky v něm umístěné. Proud atomů či molekul prochází efuzním tokem výstupním otvorem a dopadá na vzorek. Tvar výstupního otvoru formuje svazek a nazývá se kolimátor.

Délka kolimátoru musí být menší než střední volná dráha odpařovaných molekul. Úhlová distribuce svazku je dána poměrem délky a šířky kolimátoru. Jeho profil je gaussovský. Efuzní tok částic  $Q$  otvorem v kolimátoru o ploše  $a$  je dán rovnicí 4.1:

$$Q = \frac{pa}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (4.1)$$

kde  $p$  je rovnovážný tlak při teplotě  $T$ ,  $m$  je hmotnost odpařovaných molekul a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Z Lambertova zákona lze odvodit, že tok  $F$  částic na jednotku plochy substrátu, ve vzdálenosti  $r$ , je dán následovně:

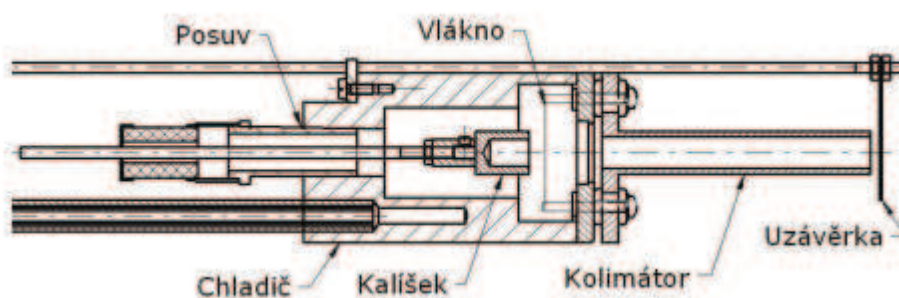
$$F = \frac{Q}{\pi r^2} = \frac{pa}{\pi r^2 \sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (4.2)$$

Aby nedocházelo k nežádoucímu zahřívání komory, bývá efuzní cela chlazena vodou a kalíšek je tak od komory tepelně izolován.

Na obr. 4.1 je fotografie efuzní cely, navržené na ÚFI v Brně [33], která byla užívána pro účely této diplomové práce, a její schéma je na obr. 4.2. V této efuzní cele byl použit molybdenový kalíšek s vložkou z pyrolitického nitridu boru (PBN) a způsob ohřívání dopadem urychlených elektronů. Na kalíšek je přiveden kladný potenciál o velikosti 800 V. Wolframové vlákno, které slouží jako katoda, je zahříváno průchodem elektrického proudu a silným elektrickým polem jsou z něj extrahovány termoemisní elektrony. Tyto elektrony dopadají na kalíšek a tento zahřívají na teplotu vypařování materiálu, až 1100 °C.



Obr. 4.1: Fotografie efuzní cely navržené na ÚFI v Brně s DN40 přírubou [33].



Obr. 4.2: Schéma efuzní cely navržené na ÚFI v Brně [33].

## 5 Analýza ultratenkých vrstev

K analýze nadeponovaných vrstev se užívají různé metody. K určení tloušťky vrstvy a ke studiu struktury povrchu lze použít mikroskopii atomárních sil – AFM. Struktura povrchu lze studovat rovněž pomocí SEM. Metoda XPS slouží ke zjištění jejího chemického složení a Ramanova spektroskopie je např. užitečná k analýze grafenu a určení počtu jeho monovrstev.

### 5.1 XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Metoda XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) slouží ke zjištění chemického složení (především pevných) látek, aniž by přitom došlo k jejich poškození. Princip XPS je založen na dopadu rentgenového záření na studovaný povrch, z něž jsou díky fotoelektrickému jevu emitovány elektrony. Tyto fotoelektrony následně vstupují do hemisférického analyzátoru, který filtruje elektrony podle jejich energie. Výsledkem je tak množství detekovaných fotoelektronů v závislosti na jejich energii – XPS spektrum. Z charakteristických píků ve spektru, které odpovídají konkrétním prvkům, lze tak zjistit zastoupení jednotlivých prvků ve studovaném vzorku a z tvaru píku získat informaci o jejich chemickém navázání.

### 5.2 AFM – Mikroskopie atomárních sil

AFM (*atomic force microscopy*) je jedním z typů SPM (*scanning probe microscopy*) s vysokým rozlišením. Slouží ke studiu morfologie povrchu a měří atomární síly v nanometrové oblasti. Součástí mikroskopu je ohebné ramínko (*cantilever*), na jehož konci je upevněn velmi ostrý hrot (poloměr zakřivení řádově nanometry). Pohybem vzorku vůči hrotu nebo hrotu vůči vzorku se mění atomární síla působící mezi vrcholem hrotu a povrchem. V závislosti na atomární síle se mění prohnutí ramínka, na základě čehož lze tuto sílu vypočítat. Vzájemný pohyb vzorku a hrotu probíhá postupně v jednotlivých řádcích (rastrech). Podle toho, zda se hrot během měření přímo dotýká povrchu, lze rozlišit dva režimy – kontaktní a bezkontaktní. U bezkontaktního režimu je využívána van der Waalova síla působící mezi povrchem a hrotem.

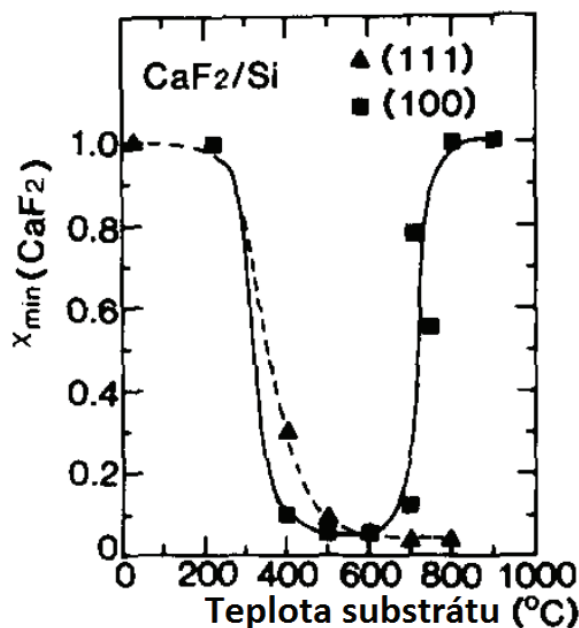
### 5.3 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie

SEM (*scanning electron microscopy*) je metoda elektronové mikroskopie založená především na detekci sekundárních elektronů, které jsou emitovány atomy vzorku v důsledku jeho interakce s dopadajícím elektronovým svazkem. Výsledkem měření je povrchová struktura vzorku. Zdrojem elektronového svazku bývá většinou žhavené wolframové vlákno. Termoemisi elektrony jsou z této katody urychlovány napětím (zpravidla několik kV) směrem k anodě. Před dopadem na vzorek je svazek elektronů fokusován a modifikován systémem elektromagnetických čoček a vychylovacích skenovacích cívek, které slouží k rastrování. Kromě sekundárních elektronů bývají detekovány také odražené primární elektrony, vzniklé rentgenové záření, a další signály.

## 6 Příprava ultratenkých vrstev CaF<sub>2</sub>

O depozici ultratenkých vrstev CaF<sub>2</sub> a jejich studiu bylo napsáno mnoho vědeckých článků. Ve většině z nich je popsána depozice fluoridu vápenatého na Si(111) nebo Si(100). Výhoda užití CaF<sub>2</sub> v kombinaci s křemíkem spočívá ve velmi malém rozdílu mezi krystalografickými mřížkami těchto dvou látek, což umožňuje kvalitní epitaxní růst pro jakoukoliv orientaci křemíkového substrátu. Rozdíl mezi mřížkovým parametrem Si a CaF<sub>2</sub> činí pouze 0,6 % za pokojové teploty a 1,6 % za teploty 600 °C [34]. Kompozitní struktury nevodivého CaF<sub>2</sub> a polovodivého křemíku bývají využívány v SOI technologii (*silicon on insulator*), v integrovaných obvodech, bipolárních tranzistorech, technologii MOS (*metal oxide semiconductor*) a mají mnoho dalších potenciálních aplikací [35], [36].

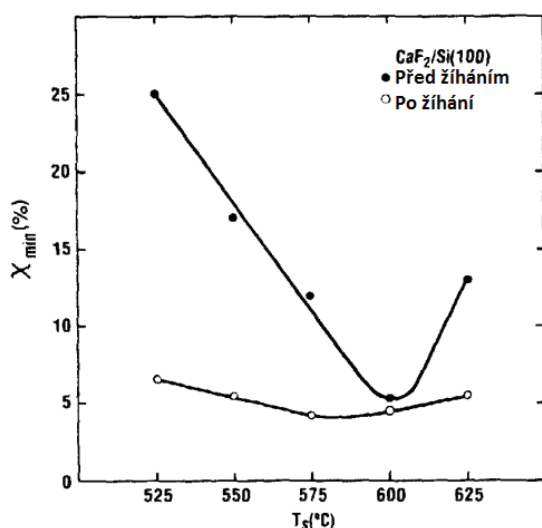
Depozicí CaF<sub>2</sub> na Si(111) a Si(100) se zabývají např. Hiroshi Ishiwara a Tanemasa Asano ve článku z roku 1981 [35]. Z článku vychází najevo, že za vyšších teplot (800 °C) roste fluorid vápenatý na substrátu s orientací (111) epitaxně, zatímco na (100) neuspořádaně. Zrna CaF<sub>2</sub> se v experimentu odpařovaly z tantalového kalíšku a na křemíku tvořily vrstvy o tloušťce 160 až 610 nm. Depozice byla prováděna rychlostí cca 100 nm/min. Teplota substrátu byla měněna v rozsahu od pokojové teploty až po 900 °C a kvalita nadeponovaných vrstev byla studována metodou rozptylu iontů. Na obr. 6.1 lze vidět závislost koeficientu kanálování  $X_{\min}$  na teplotě substrátu během depozice. Pro nízké  $X_{\min}$  je vrstva epitaxní.



Obr. 6.1: Závislost  $X_{\min}$  na teplotě substrátu. Pro nízké  $X_{\min}$  je vrstva epitaxní [35].

Z obr. 6.1 je zřejmé, že ideální růstová teplota je 500 °C – 600 °C pro Si(100) a 600 °C – 800 °C pro Si(111). Za nízkých teplot vznikají neuspořádané vrstvy jak na Si(100), tak na Si(111). S rostoucí teplotou rostou na obou substrátech tenké vrstvy CaF<sub>2</sub> epitaxně, nicméně za ještě vyšších teplot u substrátu s orientací (100) epitaxní růst vymizí.

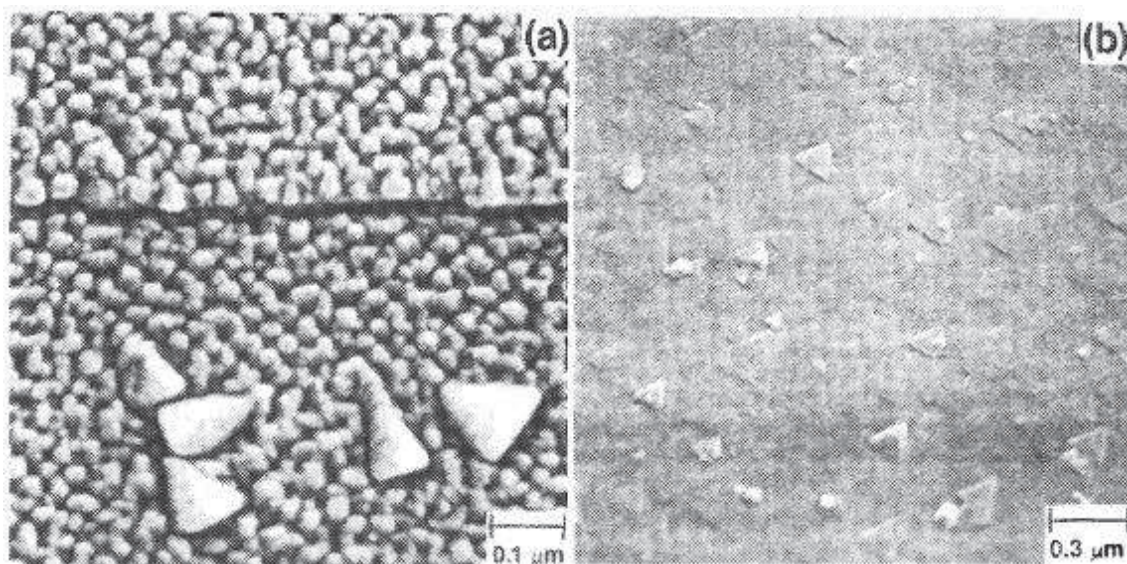
Článek z roku 1985 [36] vysvětluje tento jev tím, že za nízkých teplot mají molekuly fluoridu vápenatého nedostatečnou pohyblivost po povrchu, aby mohl nastat epitaxní růst. Oproti tomu za příliš vysokých teplot zase formuje  $\text{CaF}_2$  ostrůvky a může s křemíkem chemicky reagovat. Výsledkem je tedy ideální rozmezí teplot, při nichž epitaxní růst nastává (jak bylo možné vidět na obr. 6.1). Tento článek se zabývá užitím žíhání po krátkou dobu ke zlepšení epitaxe struktury  $\text{CaF}_2$  na  $\text{Si}(100)$ . Bylo zjištěno, že při žíhání na  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 20 s v prostředí argonu se  $X_{\min}$  zlepšilo z hodnoty 0,26 na 0,03 (viz obr. 6.2). Film  $\text{CaF}_2$  měl pak lepší nejen mechanické, ale i chemické a elektrické vlastnosti. Rovněž bylo zjištěno, že doba 20 s je ideální pro žíhání v případě teploty  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Při žíhání po kratší dobu nezískaly molekuly  $\text{CaF}_2$  dostatečnou pohyblivost, a naopak při delší době žíhání došlo k aktivaci chemických reakcí s křemíkem. Rychlost depozice v tomto experimentu se pohybovala mezi 4 a 8 nm/min. Fluorid vápenatý se odpařoval z grafitového kalíšku efuzní cely za teploty  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Na snímcích povrchu nadeponovaného filmu se po procesu žíhání objevily mikrotrhliny, způsobené patrně vlivem rozdílné tepelné kontrakce během chladnutí po žíhání.



Obr. 6.2: Závislost  $X_{\min}$  na teplotě substrátu před žíháním a po žíhání [36].

Depozicí  $\text{CaF}_2$  na křemík se zabývá také článek, kdy se z efuzní pece za teploty v rozmezí  $1200\text{ }^\circ\text{C} - 1400\text{ }^\circ\text{C}$  odpařoval fluorid vápenatý o čistotě 99,995 % [37]. Nejprve byl užit kalíšek z PBN (pyrolytický nitrid bóru), ale vzhledem ke kontaminaci deponované vrstvy bórem byl tento vyměněn za grafitový. Substráty –  $\text{Si}(100)$  a  $\text{Si}(111)$  – byly zahřívány na teploty do  $900\text{ }^\circ\text{C}$  a pro dosažení lepší homogenity filmu během depozice rotovaly. Před depozicí byly substráty zahřáté na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , aby došlo k odstranění ochranné vrstvy oxidu křemíku. Rychlost deponování činila cca 6,7 nm/min. Kvalita vrstev byla studována metodou RBS (Spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu) a hodnota  $X_{\min}$  byla pro orientaci křemíku (111) (za teploty  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) rovna 3 %, což vypovídá o velmi kvalitním epitaxním růstu. Na substrátu (100) rostly vrstvy s drsným povrchem, tvořené sloupcovými strukturami, viz obr. 6.3 (a). Výsledky experimentu se tedy shodovaly s výsledky uvedenými v předchozích článcích. Jako pravděpodobná příčina lepší kvality vrstvy  $\text{CaF}_2$  na  $\text{Si}(111)$ , viz obr. 6.3 (b), je uvedena nižší

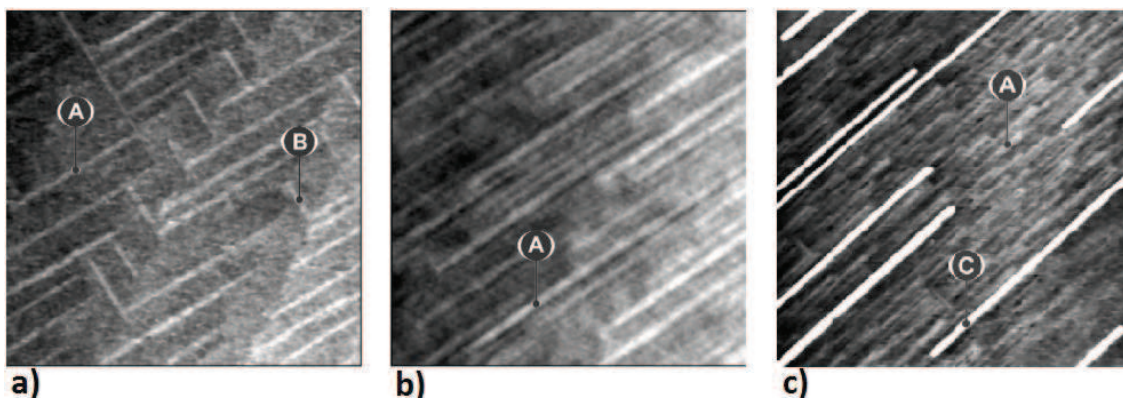
povrchová energie této orientace. I v tomto článku byl jako možný problém uveden velký rozdíl mezi tepelnou kontrakcí křemíku a fluoridu vápenatého, který může zapříčinit praskání nadeponované vrstvy.



Obr. 6.3: Snímky SEM povrchů vrstvy  $\text{CaF}_2$  o tloušťce 400 nm rostené (a) za teploty 550 °C na Si(100); (b) za teploty 700 °C na Si(111). Drsnost povrchu  $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$  je způsobena jeho vysokou volnou energií [37].

V roce 2004 byl vydán článek popisující počáteční fáze růstu  $\text{CaF}_2$  na Si(001) [38]. V tomto experimentu se  $\text{CaF}_2$  odpařoval z uhlíkového kalíšku zahřátého na teplotu 1200 °C a na substrát se deponoval s rychlostí 1,5 – 2 nm/min. Za nízkých teplot, pod 600 °C, nukleovaly na povrchu 3D čtvercové nanostrůvky s orientací (001). Většina povrchu křemíku však zůstala nepokryta. Při vyšších teplotách v rozmezí 650 °C – 770 °C molekuly  $\text{CaF}_2$  disociují a reagují s křemíkovým substrátem, na kterém vzniká tzv. smáčecí vrstva (*wetting layer*). Na této uniformní vrstvě poté začínají růst proužky  $\text{CaF}_2$ , které však mají neobvyklou orientaci (110). Tato orientace je dána právě smáčecí vrstvou. Rozměry mřížky  $\text{CaF}_2$  v této rovině jsou totiž shodné s rozměry superstruktury povrchu smáčecí vrstvy.

Článek popisuje rovněž proces tvorby smáčecí vrstvy. Nejprve vznikají na povrchu nanoproužky dvou různých orientací (A a B) na obr. 6.4 a) – o výšce 1,5 Å (1 ML). S vyšším pokrytím substrátu začne převažovat jedna z těchto orientací (A), viz obr. 6.4 b), a při pokrytí o tloušťce přibližně 3 Å dojde ke splnutí těchto proužků do smáčecí vrstvy a na této následně začínají růst 3D proužky (C) fluoridu vápenatého o výšce 1 – 3 nm a délce několika mikrometrů, viz obr. 6.4. c).



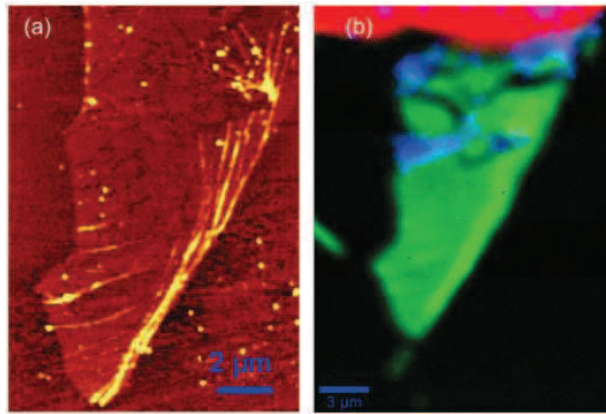
Obr. 6.4: Morfologie povrchu měřená metodou AFM. a) pokrytí 0,5 Å, na povrchu Si(001) rostou nanoproužky; b) převažuje jedna orientace nanoproužků, která splyne do smáčecí vrstvy; c) pokrytí nad 6 Å, na smáčecí vrstvě rostou 3D proužky (teplota substrátu 750 °C) [38].

Velikost snímku: a) – b) 800 x 800 nm<sup>2</sup> x 1,5 Å; c) 2000 x 2000 nm<sup>2</sup> x 5 nm.

Vrstva CaF<sub>2</sub>/Si(001) byla studována fotoelektronovou spektroskopií (energie fotonů 90 eV). Při velmi nízkém pokrytí (menším než 0,5 Å) byly ve spektru pozorovány jen píky odpovídající Ca. Při 0,8 Å – 1 Å se začal objevovat pík fluoru. Od 2 Å byl pak fluor výraznější a začal stoupat poměr F ku Ca.

O depozici CaF<sub>2</sub> na grafenovou vrstvu se nepodařilo dohledat žádné články ani jiné informace, z nichž by bylo možné zjistit, zda se tímto procesem někdo zabýval. Byly však nalezeny články, které se zabývaly depozicí grafenu metodou CVD na substrát z fluoridu vápenatého. Při použití křemíku jako substrátu je grafen neúmyslně dopovaný a obsahuje nečistoty. Pokud je však křemík nahrazen CaF<sub>2</sub>, je nadeponovaný grafen bez poruchy [39]. V roce 2014 byla studována vrstva vody uvězněná mezi substrátem CaF<sub>2</sub>(111) a mechanicky exfoliovaným grafenem a dopování grafenu jejími molekulami [40], [41].

Článek z roku 2013 [42] popisuje experiment, který zjišťoval závislost účinnosti Ramanova rozptylu pík G a 2D na počtu grafenových vrstev a na typu substrátu. Byly testovány tři různé substráty – křemík pokrytý oxidem křemíku (SiO<sub>x</sub>) o tloušťce 300 nm a 90 nm a fluorid vápenatý. Bylo zjištěno, že velikosti plochy pík G a 2D je silně ovlivněna tloušťkou vrstvy SiO<sub>x</sub> vlivem interferenčních jevů. Naproti tomu při užití CaF<sub>2</sub> obsah Ramanových pík defekty, dopování ani interferenčními jevy ovlivněn není. Na obr. 6.5 je vyobrazena morfologie povrchu grafenu na CaF<sub>2</sub> měřená na AFM (a) a Ramanova mapa grafenu na substrátu z fluoridu vápenatého, přičemž byl měřen pík D (b). Na AFM nebylo zjištěno žádné znečištění grafenu. Zelená oblast na Ramanově mapě odpovídá bezdefektovému grafenu, modrá oblast grafenu s defekty. (Červená oblast je grafit.)

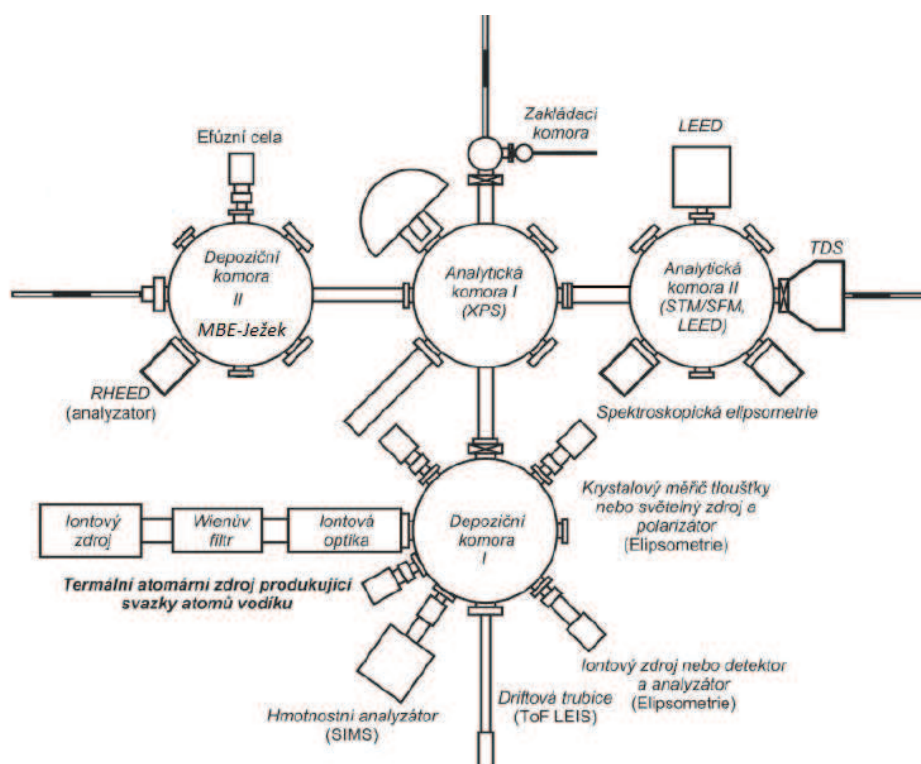


Obr. 6.5: (a) Morfologie povrchu grafenu na  $\text{CaF}_2$  měřená AFM; (b) Ramanova mapa grafenu na  $\text{CaF}_2$  substrátu. Byl měřen pík D. Zelená oblast odpovídá bezdefektovému grafenu, modrá oblast grafenu s defekty [42].



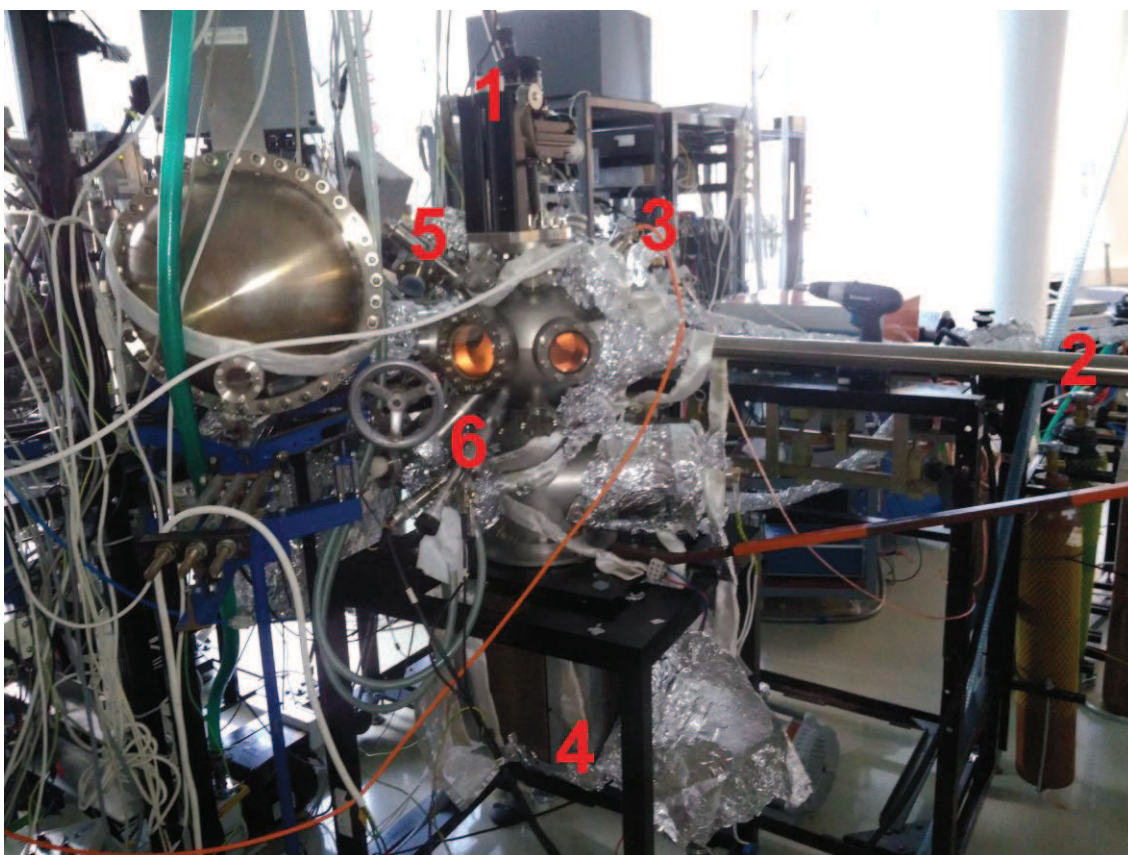
## 7 Experimentální UHV aparatura

Pro účely této diplomové práce – depozice  $\text{CaF}_2$  – byl využíván UHV komplexní systém na ÚFI FSI VUT v Brně, který se skládá ze čtyř UHV komor sloužících k depozici a analýze ultratenkých vrstev, viz obr. 7.1. Součástí aparatury jsou dvě depoziční komory, nízkoenergiový iontový zdroj (50 eV), analytická komora pro XPS s hemisférickým analyzátozem a základací komora s komorou karuselu, v níž je možno uložit několik paletků se vzorky. Aparatura dále umožňuje analyzovat nadeponované vrstvy metodou LEED (*low-energy electron diffraction*), SIMS (*secondary ion mass spectrometry*), LEIS (*low-energy ion scattering*) nebo TDS (*thermal desorption spectroscopy*).

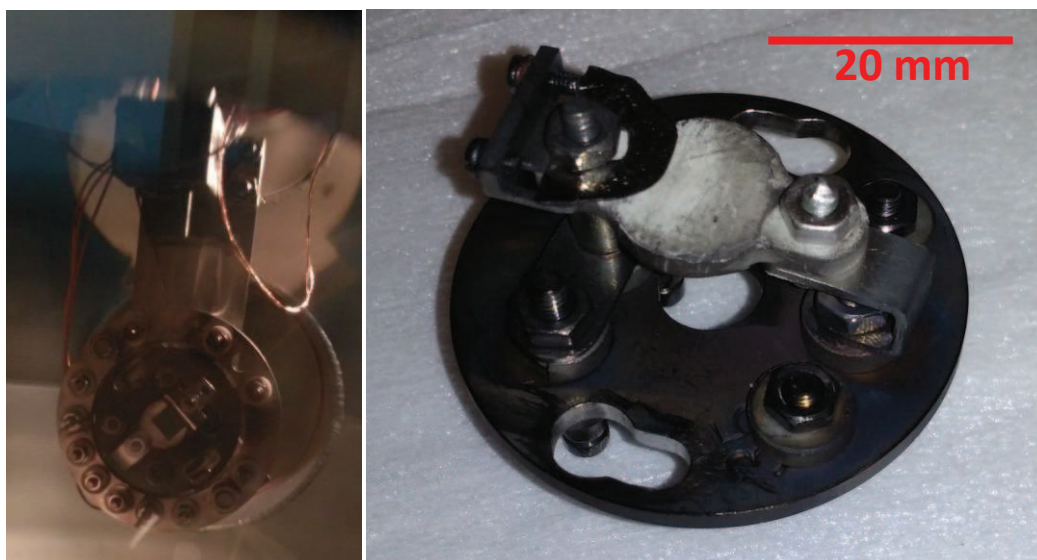


Obr. 7.1: Schéma UHV aparatury pro přípravu a analýzu ultratenkých vrstev na ÚFI [43].

Na obr. 7.2 je fotografie UHV depoziční komory II, kde byla prováděna depozice  $\text{CaF}_2$  vrstev. Seshora je namontován manipulátor (1), jehož součástí je držák nosiče vzorků (paletky), viz obr. 7.3 vlevo. K přesunu nosičů vzorků mezi jednotlivými komorami slouží magnetická tyč (2). Komora je vybavena Bayard-Alpertovou ionizační měrkou (3), která měří tlak v komoře. Udržování dostatečného stupně vakua zajišťuje iontová vývěva (4). K rozčerpání zavzdušněné komory se používá turbomolekulární pumpa předčerpávaná rotační vývěvou, která lze připojit k ventilu (5). Pod úhlem  $45^\circ$  vůči svislé rovině, a tedy i vůči povrchu vzorků, je namontována efúzní cela (6). Pro transport a ohřev vzorku uvnitř UHV aparatury byl použit nosič vzorku s topným tělískem z pyrolitického nitridu boru (PBN), viz obr. 7.3 vpravo.



Obr. 7.2: Fotografie UHV depoziční komory II na ÚFI v Brně. (1) Manipulátor; (2) magnetická tyč; (3) Bayard-Alpertova měrka vakua; (4) iontová vývěva; (5) ventil; (6) efuzní cela.



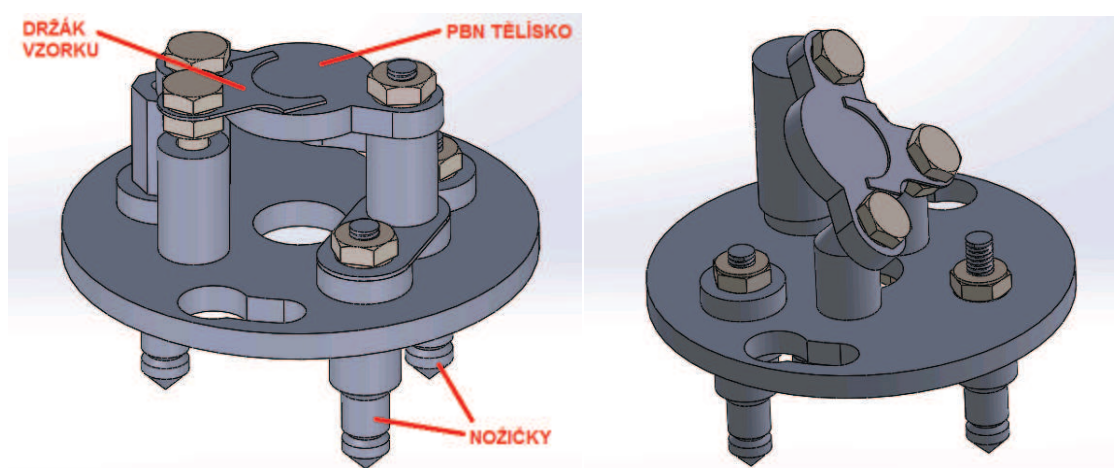
Obr. 7.3: Vlevo – fotografie nosiče vzorku uchyceného v držáku manipulátoru. Vpravo – nosič vzorku pro transport a ohřev vzorku uvnitř UHV aparatury vybavený PBN topným tělískem.

## 8 Návrh nosičů vzorku

Součástí této diplomové práce byl kromě depozice fluoridu vápenatého také konstrukční návrh čtyř různých nosičů vzorku, určených pro transport a ohřev vzorku uvnitř UHV aparatury. Některé typy paletek již sice byly vyrobeny dříve, chybí k nim však výkresová dokumentace, což znemožňuje opětovnou výrobu, a některé součásti jsou nadměrně komplikované s ohledem na jejich výrobu nebo nešetrné vůči vzorkům. Výkresová dokumentace všech těchto paletek je součástí přílohy.

### 8.1 Nosič vzorku pro ohřev topným tělískem

Nejprve byla navržena vylepšená verze nosiče vzorku, používaného k depozici v rámci této práce (obr. 7.4). 3D model vylepšené verze je na obr. 8.1 vlevo. Vzorek se v tomto modelu upevňuje molybdenovým držákem vzorku a dotažení či uvolnění se provádí samostatným šroubkem, aniž by bylo třeba uvolňovat šroubky, které drží PBN tělísko, jak tomu bylo u původní paletky. Zbylé součásti jsou navrženy z nerezové oceli. Tři nožičky, připevněné ke spodní části paletky, slouží k uchycení v držáku manipulátoru a dvě z nich k přivedení elektrického napětí na konce PBN tělíska.

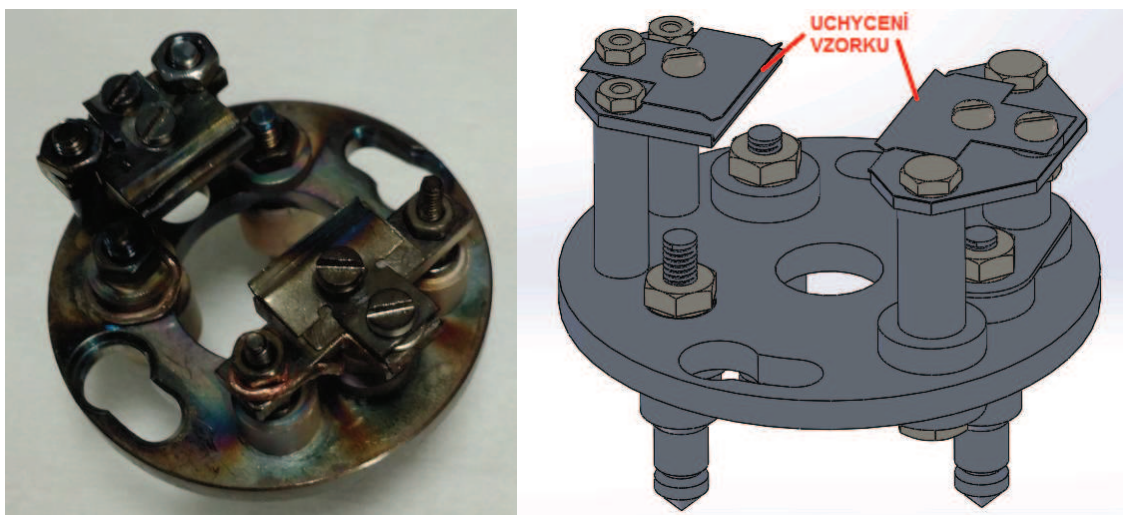


Obr. 8.1: Model nosiče vzorku pro transport a ohřev. Vlevo – PBN tělísko rovnoběžné s rovinou paletky. Vpravo PBN tělísko nakloněné o 45°.

Dále byla navržena paletka, na níž je PBN tělísko uchyceno tak, že plocha, na níž se umístuje vzorek, je vůči paletce nakloněna o 45°, viz obr. 8.1 vpravo. Důvodem je, aby tok částic proudících z efuzní cely (která je ke komoře namontována rovněž pod úhlem 45°) dopadal na povrch vzorku kolmo.

## 8.2 Paletka pro přímý ohřev

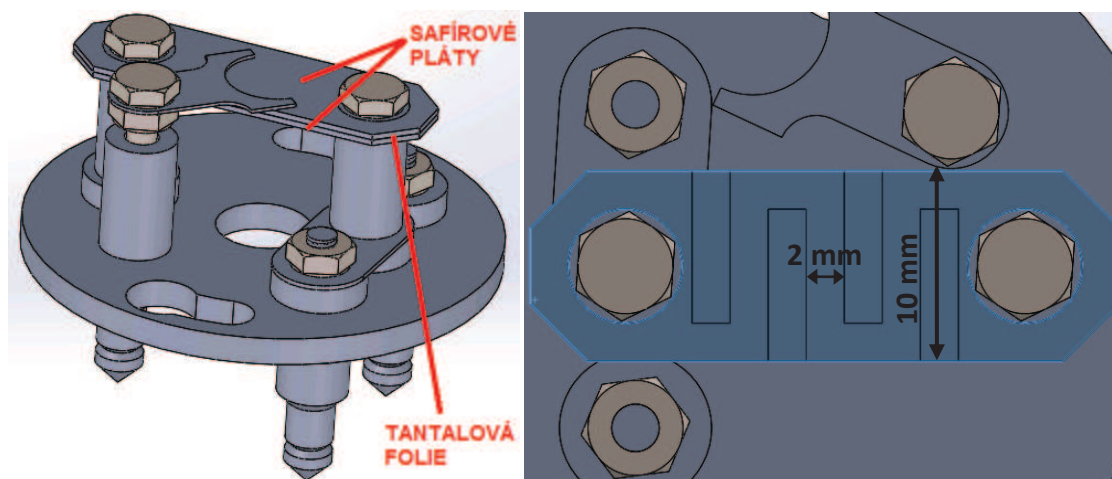
Nosič vzorku, sloužící pro transport vzorku a jeho ohřev přímým průchodem elektrického proudu, byl již navržen dříve, viz obr. 8.2 vlevo. Nicméně k tomuto nosiči chybí výkresová dokumentace a je tedy nemožné vyrobit další takovéto nosiče. Proto byla v rámci této práce nově navržena i paletka pro přímý ohřev. Výsledný návrh je na obr. 8.2 vpravo.



Obr. 8.2: Vlevo – původní nosič vzorku pro transport a ohřev průchodem elektrického proudu. Vpravo – model nově navrženého nosiče vzorku pro transport a ohřev průchodem elektrického proudu.

## 8.3 Paletka pro ohřev na vysoké teploty

Posledním navrhovaným modelem byla paletka, která by sloužila k ohřevu vzorku na teplotu až 1500 °C, k čemuž již nebylo možné využít paletku s PBN tělískem, kde je maximální teplota jen 1000 °C. Navržený model je na obr. 8.3. Ohřev probíhá průchodem elektrického proudu tantalovou folií, která je z obou stran přikryta safírovými pláty. Ty slouží jako tepelný vodič a zároveň elektricky izolují vzorek od folie.



Obr. 8.3: Vlevo – model nosiče vzorku pro transport a ohřev na vysoké teploty. Vpravo – folie sloužící k ohřevu vzorku.

Při návrhu rozměrů a tvarů folie byl nejprve proveden přibližný analytický výpočet. Byla uvažována samostatná obdélníková folie, na jejíž konce je přivedeno napětí a prochází jí proud  $I$ . Intenzita vyzařování zahřátého tělesa  $I_e$  je úměrná čtvrté mocnině jeho termodynamické teploty:

$$I_e = \varepsilon \sigma T^4, \quad (8.1)$$

kde  $\varepsilon$  je emisivita a může nabývat hodnoty od 0 do 1.  $\sigma$  je Stefanova-Boltzmannova konstanta. Intenzita vyzařování vynásobená celkovou plochou folie  $S$  musí být rovna elektrickému výkonu:

$$I_e S = R I^2. \quad (8.2)$$

Pro odpor obdélníkové folie platí:

$$R = \rho \frac{l}{wt}, \quad (8.3)$$

kde  $\rho$  je její rezistivita,  $l$  délka,  $w$  šířka a  $t$  tloušťka. Po dosazení vztahu 8.3 do 8.2 a 8.1, následné aproximaci  $S \approx 2lw$  a položení  $\varepsilon = 1$  lze získat vztah mezi rozměry folie a teplotou jejího povrchu:

$$w\sqrt{t} = \frac{l}{T^2} \sqrt{\frac{\rho(T)}{2\sigma}}. \quad (8.4)$$

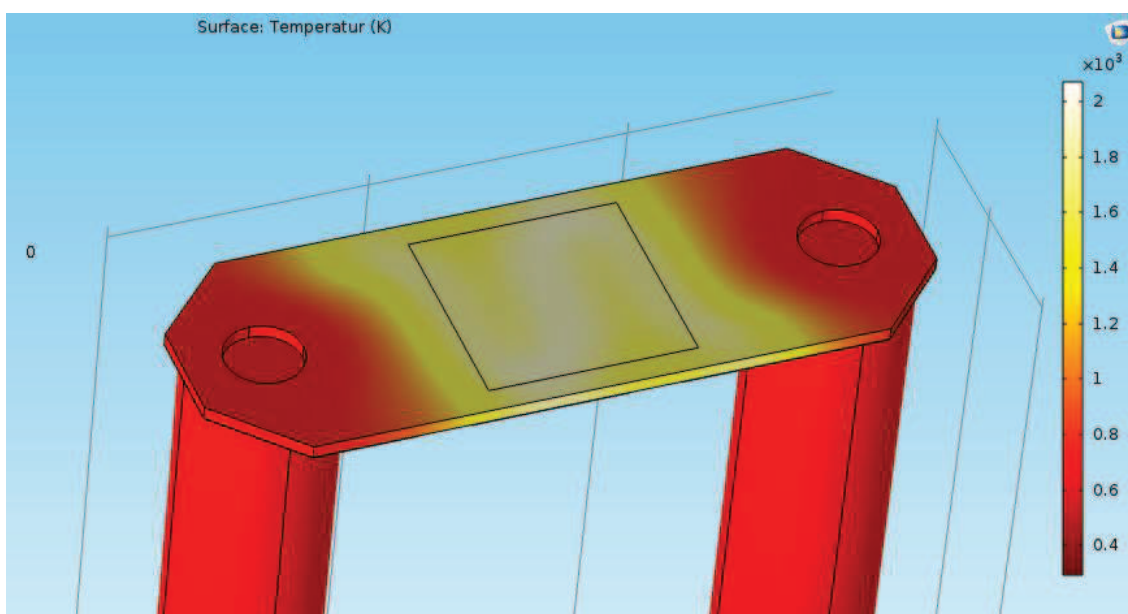
Vzhledem k tomu, že délka folie  $l$  v tomto vztahu nevystupuje, je možné zvolit libovolnou hodnotu. Maximální proud, procházející folií za teploty  $T_m = 1500 \text{ °C} = 1773,15 \text{ K}$ , byl stanoven  $I_m = 15 \text{ A}$ . Z toho plyne vztah mezi šířkou folie a její tloušťkou:

$$w[\text{mm}] = 0,37t[\text{mm}]^{\frac{1}{2}}. \quad (8.5)$$

Šířka folie by měla být alespoň 10 mm, aby se zahřívala celá plocha vzorku. Při takovéto šířce by však musela být použita velmi tenká folie o šířce přibližně jednoho mikrometru, nebo by

musel být použit větší elektrický proud, aby bylo dosaženo teploty 1500 °C. Obdélníkovou folii však lze nahradit folií esovitého tvaru, viz obr. 8.3 vpravo. Tuto folii lze v analytickém výpočtu aproximovat obdélníkovou folií o šířce 2 mm. V tomto případě by pak mohla být použita folie o tloušťce cca 0,03 mm.

V dalším kroku byl v programu COMSOL Multiphysics vytvořen model folie se safírovým plátem a s dvěma podstavci, viz obr. 8.4. Na konce podstavců byla aplikována pokojová teplota a takové napětí, aby sestavou procházel elektrický proud o velikosti 15 A. Emisivita byla nastavena na hodnotu 0,5. Tloušťka folie byla zvolena 0,025 mm a tloušťka safírového plátu 0,5 mm. Pro tyto parametry vyšla průměrná teplota v oblasti vyznačené čtvercem na obr. 8.4 1500 °C. (Pro tloušťku safírového plátu 1 mm by musel protékat folií proud o velikosti cca 16 A.) Zvolené parametry byly použity při návrhu paletky.

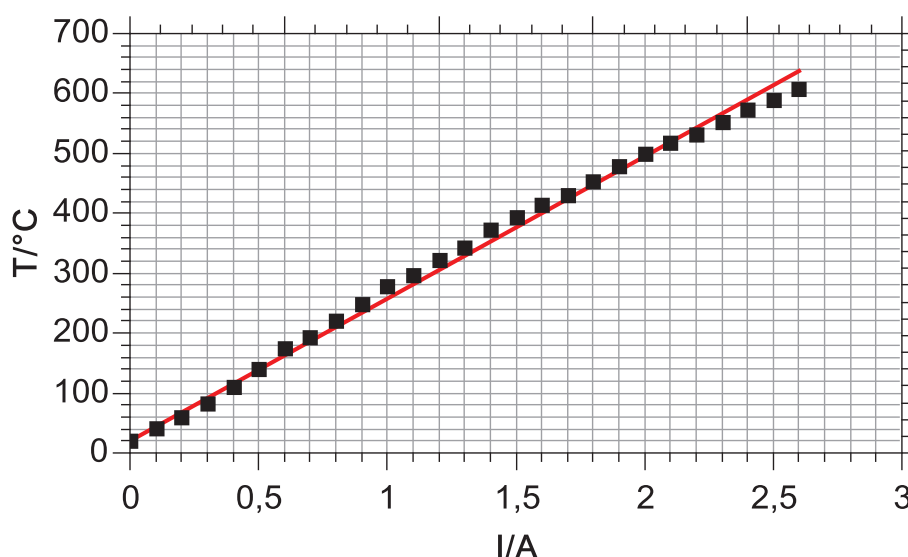


Obr. 8.4: Simulace teplotního rozdělení na povrchu safírového plátu. Vpravo teplota v Kelvinech. Průměrná teplota v oblasti vyznačené čtvercem je 1500 °C. Simulace provedena v programu COMSOL Multiphysics.

## 9 Depozice CaF<sub>2</sub>

Hlavním cílem této práce byla depozice fluoridu vápenatého na grafenový substrát. Depozice nicméně proběhla ve dvou fázích. V první fázi byl CaF<sub>2</sub> deponován na samotný křemíkový substrát Si(111) s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub>. Ve druhé fázi byl na tyto substráty nanesen CVD grafen z měděné folie a poté byl deponován CaF<sub>2</sub>. Cílem bylo porovnat růst na obou typech substrátů (SiO<sub>2</sub> a grafen) pro čtyři teploty substrátu – pokojová teplota, 200 °C, 300 °C a 400 °C.

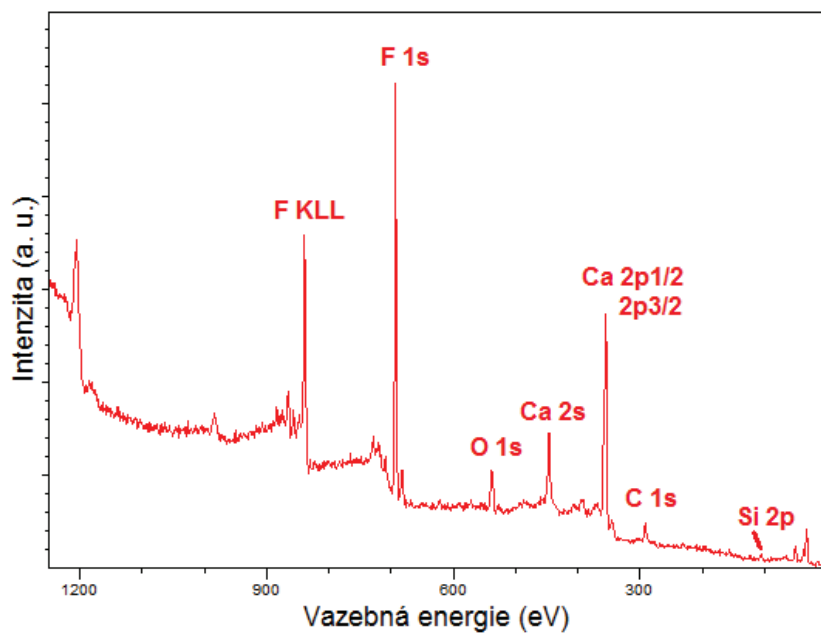
Před provedením těchto dvou sérií depozic bylo nejprve nutno kalibrovat a zkompletovat topné PBN tělísko. Pro veškeré depozice byla použita paletka č. 35 (obr. 7.3). Pro PBN tělísko na této paletce byla pomocí termočlánku změřena závislost jeho teploty na procházejícím proudu, viz obr. 9.1. Tato naměřená závislost byla metodou lineární regrese proložena přímkou.



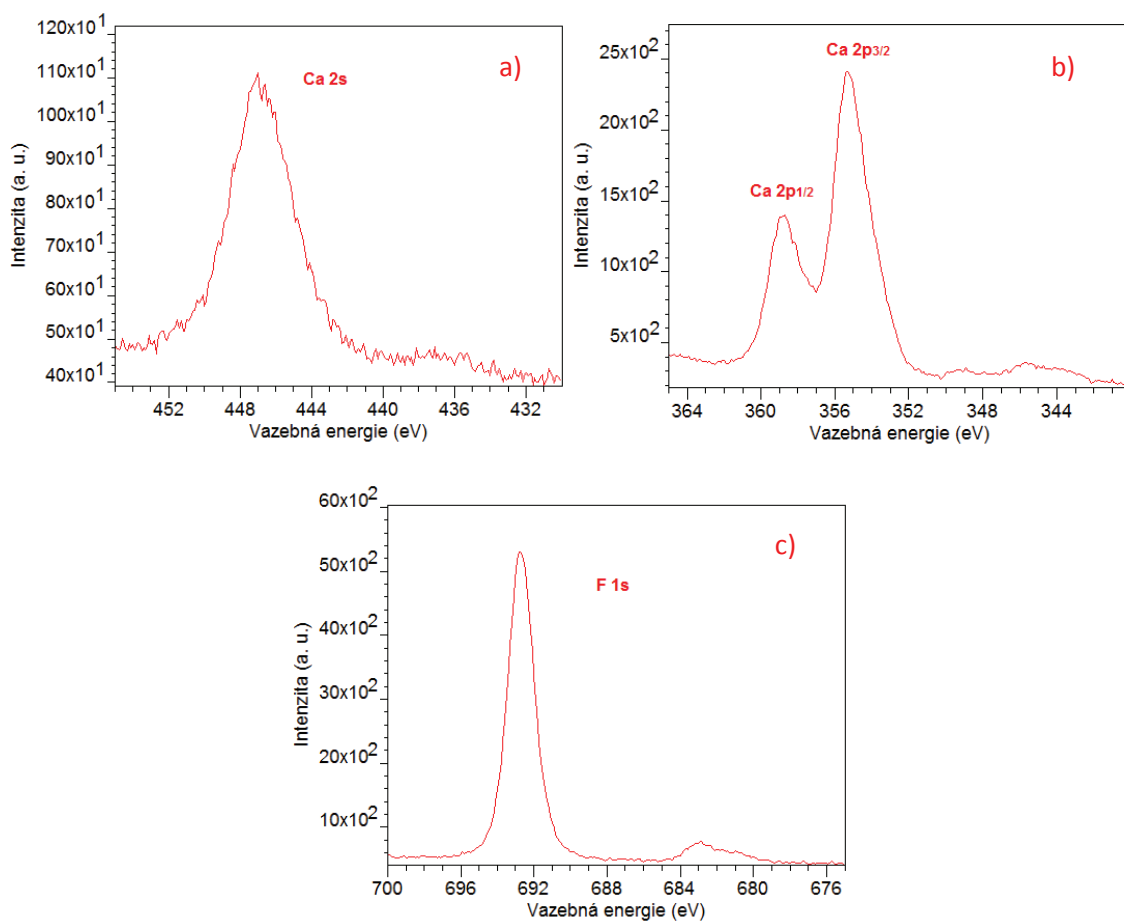
Obr. 9.1: Závislost teploty PBN tělíska (na paletce č. 35) na proudu jím procházejícím. Naměřená data byla proložena přímkou.

Dále byla provedena kalibrace polohy manipulátoru, aby odpařovaný materiál dopadal na střed vzorku. CaF<sub>2</sub> byl deponován po dobu přibližně 1 hodiny při toku parazitních iontů (*flux*)  $I_{\text{FLUX}} = 1 \mu\text{A}$  na substrát Si(100) s 280 nm tlustou vrstvou SiO<sub>2</sub>. Tento substrát byl vybrán z důvodu dobrého kontrastu s nadeponovanou vrstvou a snadné identifikace středu molekulárního (atomárního) svazku s gaussovským profilem.

Po detekci molekulárního svazku byla provedena další depozice na substrát Si(111) s 2 nm nativní vrstvy SiO<sub>2</sub> za účelem ověření, že složení povrchu odpovídá deponovanému materiálu a neobsahuje nežádoucí příměsi. Parametry depozice a efuzní cely byly následující: doba depozice 25 min; proud ve vlákně  $I_{\text{FIL}} = 2,42 \text{ A}$ ; emisní proud  $I_{\text{EMIS}} = 5,9 \text{ mA}$ ; flux  $I_{\text{FLUX}} = 1 \mu\text{A}$ . K ověření přítomnosti CaF<sub>2</sub> na tomto vzorku sloužila metoda XPS. XPS spektrum naměřené na tomto vzorku je na obr. 9.2.



Obr. 9.2: XPS měření povrchu Si(111) s 2 nm SiO<sub>2</sub> po 25 min kalibrační depozice CaF<sub>2</sub> za pokojové teploty.

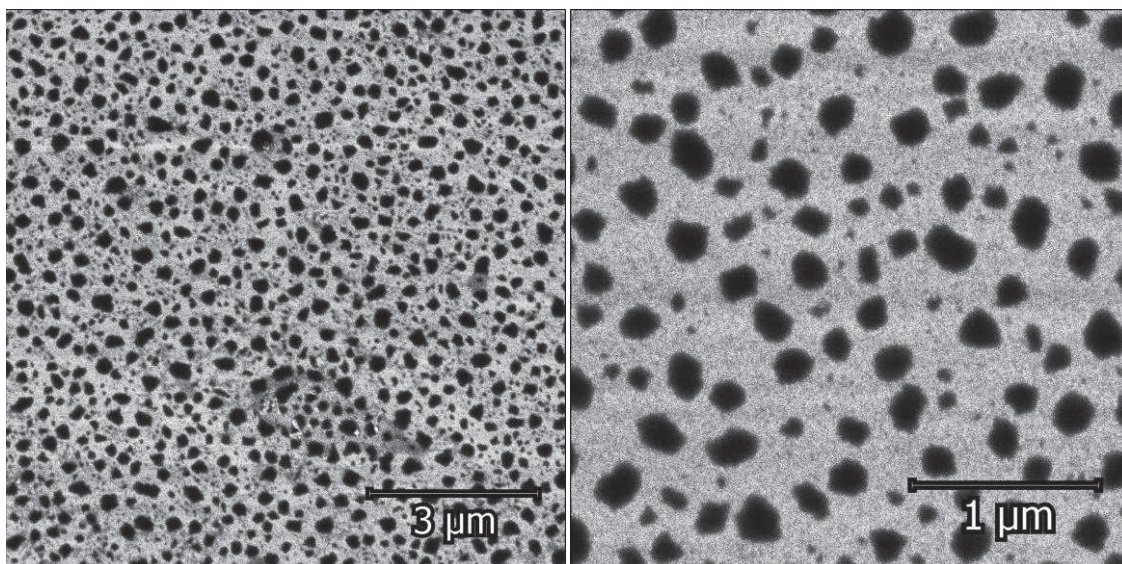


Obr. 9.3: XPS měření povrchu Si(111) s 2 nm SiO<sub>2</sub> po 25 min depozice CaF<sub>2</sub> za pokojové teploty. a) Pík vápníku Ca 2s; b) píky vápníku Ca 2p<sub>1/2</sub> a Ca 2p<sub>3/2</sub> (dublet); c) pík fluoru F 1s.

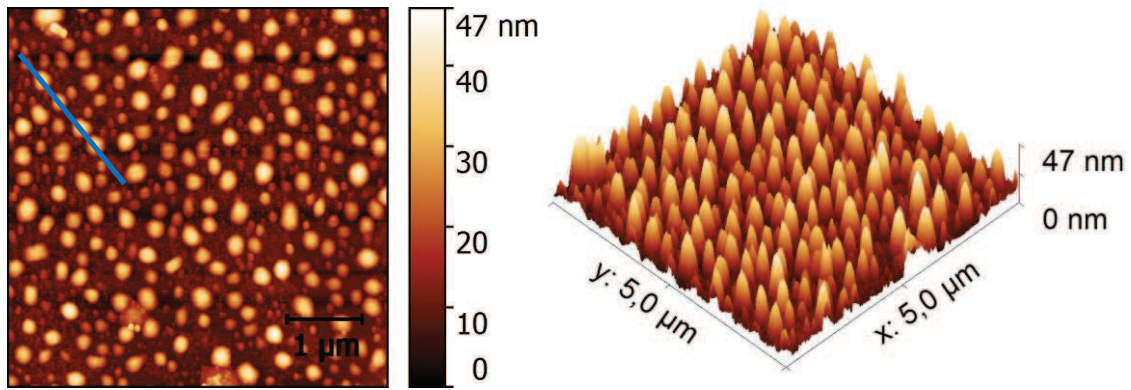


Z XPS spektra lze vidět, že na povrchu vzorku byl detekován jak vápník, tak fluor, a to nejvýrazněji ze všech prvků. Významně byly potlačeny křemík a kyslík, prvky tvořící tenkou vrstvu  $\text{SiO}_2$  na povrchu  $\text{Si}(111)$ , což naznačuje vysoké pokrytí povrchu materiálem  $\text{CaF}_2$  v řádech jednotek až desítek nm. Na obr. 9.3 lze vidět detailní měření jednotlivých píků vápníku a fluoru. Na vazebné energii cca 447 eV se ve spektru objevil pík Ca 2s, viz obr. 9.3 a), a na energiích 355 a 359 eV dublet Ca 2p, viz obr. 9.3 b). Na obr. 9.3 c) je pík fluoru F 1s, který se objevil na energii přibližně 693 eV.

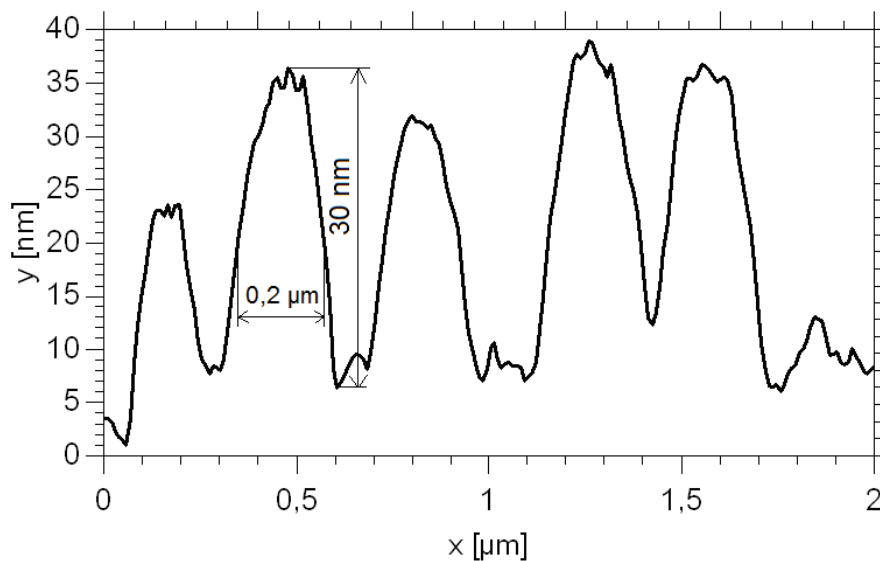
Tentýž vzorek byl následně měřen pomocí SEM a AFM. Snímky povrchu  $\text{CaF}_2$  z měření na SEM jsou na obr. 9.4. Tmavá místa se nejprve jevila jako díry v hladkém povrchu, nicméně z pozdějšího AFM měření vyšlo najevo, že jde právě o krystaly fluoridu vápenatého o různých velikostech. Na obr. 9.5 lze vidět morfologii povrchu změřenou pomocí AFM (vlevo) a rovněž 3D zobrazení vzniklé vrstvy (vpravo). Podél modré čáry na obr. 9.5 byl změřen profil povrchu, viz obr. 9.6. Vzniklé ostrůvky lze rozdělit na menší zárodky a na větší krystaly o přibližně stejných velikostech. Přibližná výška krystalů je 30 nm a šířka cca 200 nm.



Obr. 9.4: SEM snímek  $\text{Si}(111)$  substrátu s 2 nm  $\text{SiO}_2$  pokrytého fluoridem vápenatým. Deponováno za pokojové teploty. Tmavé plošky jsou krystaly  $\text{CaF}_2$ .



Obr. 9.5: Vlevo – morfologie povrchu  $\text{CaF}_2$  měřená pomocí AFM. Vpravo – 3D zobrazení krystalů  $\text{CaF}_2$ . Deponováno za pokojové teploty po dobu 25 min při toku parazitních iontů  $I_{\text{Flux}} = 1 \mu\text{A}$ .

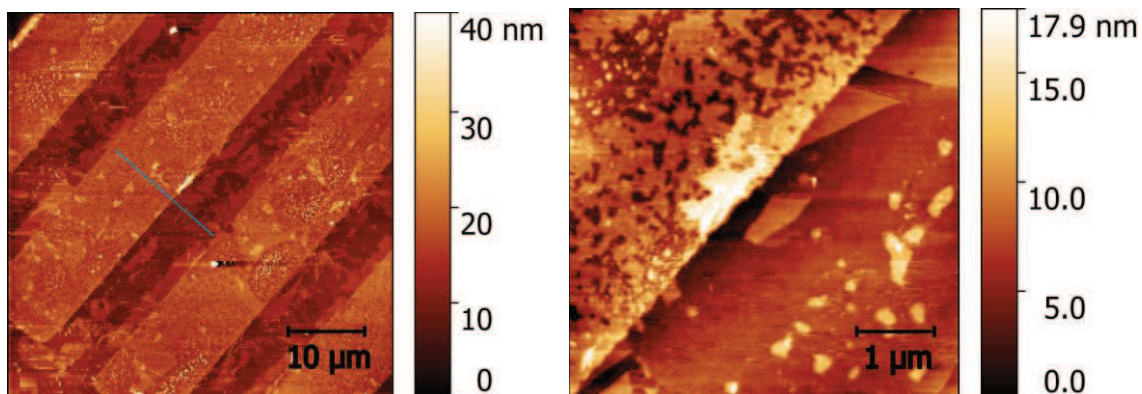


Obr. 9.6: Profil nanokrystalů  $\text{CaF}_2$  deponovaných 25 min za pokojové teploty. Výška nanokrystalů je cca 30 nm a jejich šířka cca 200 nm.

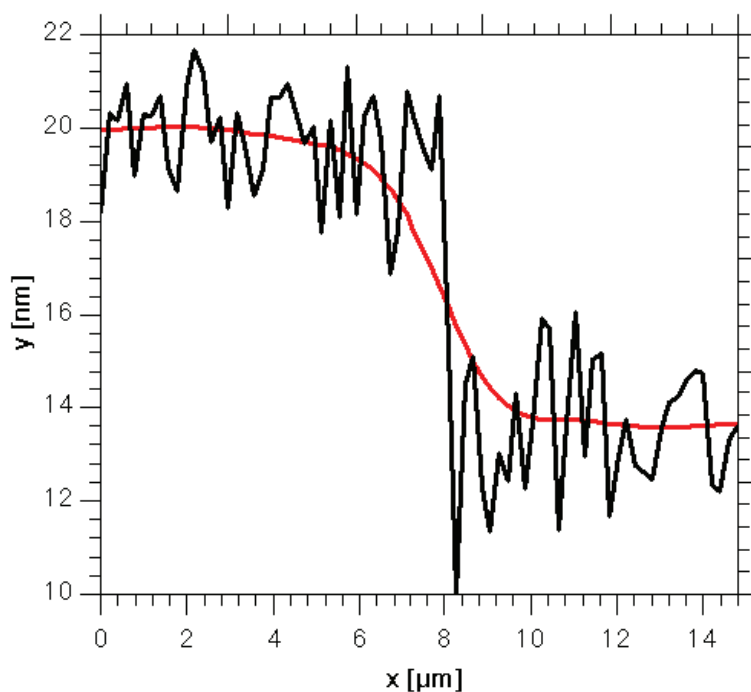
V dalším kroku bylo třeba provést kalibraci rychlosti depozice, tedy zjistit tloušťku vzniklé vrstvy pro danou dobu depozice a pro daný flux. Na křemíkovém substrátu s vrstvou  $\text{SiO}_2$  byla pomocí optické litografie vytvořena série rovnoběžných proužků, navzájem vzdálených cca 8 nm. Byla použita vrstva pozitivního rezistu polymethylmethakrylátu (PMMA) a v místě rovnoběžných proužků byla tato vrstva vývojkou odstraněna. Vzorek s rezistovou šablonou pro účely této diplomové práce vytvořil Jakub Piastek.

Na takto připravený vzorek byla za pokojové teploty nadeponována vrstva  $\text{CaF}_2$ . Depozice trvala 20 minut. Parametry efuzní cely byly následující: proud ve vlákně  $I_{\text{FIL}} = 2,43 \text{ A}$ ; emisní proud  $I_{\text{EMIS}} = 6,3 \text{ mA}$ ; flux  $I_{\text{FLUX}} = 1 \mu\text{A}$ . Po depozici byla rezistová vrstva odleptána v acetonu a na substrátu tak vznikly proužky tvořené  $\text{CaF}_2$ , viz obr. 9.7. Výška vzniklých proužkových struktur  $\text{CaF}_2$  byla měřena pomocí AFM.

Podél modré křivky na obr. 9.7 vlevo byl změřen výškový profil, viz obr. 9.8. Po vyhlazení profilové křivky bylo možné odhadnout přibližný rozdíl výšek mezi povrchem substrátu a povrchem vrstvy  $\text{CaF}_2$ , který činil cca 6,4 nm. To odpovídá rychlosti růstu fluoridu vápenatého 0,32 nm/min.



Obr. 9.7: Proužkové struktury fluoridu vápenatého po 20minutové depozici měřené na AFM. Výška těchto struktur je přibližně 6,4 nm.



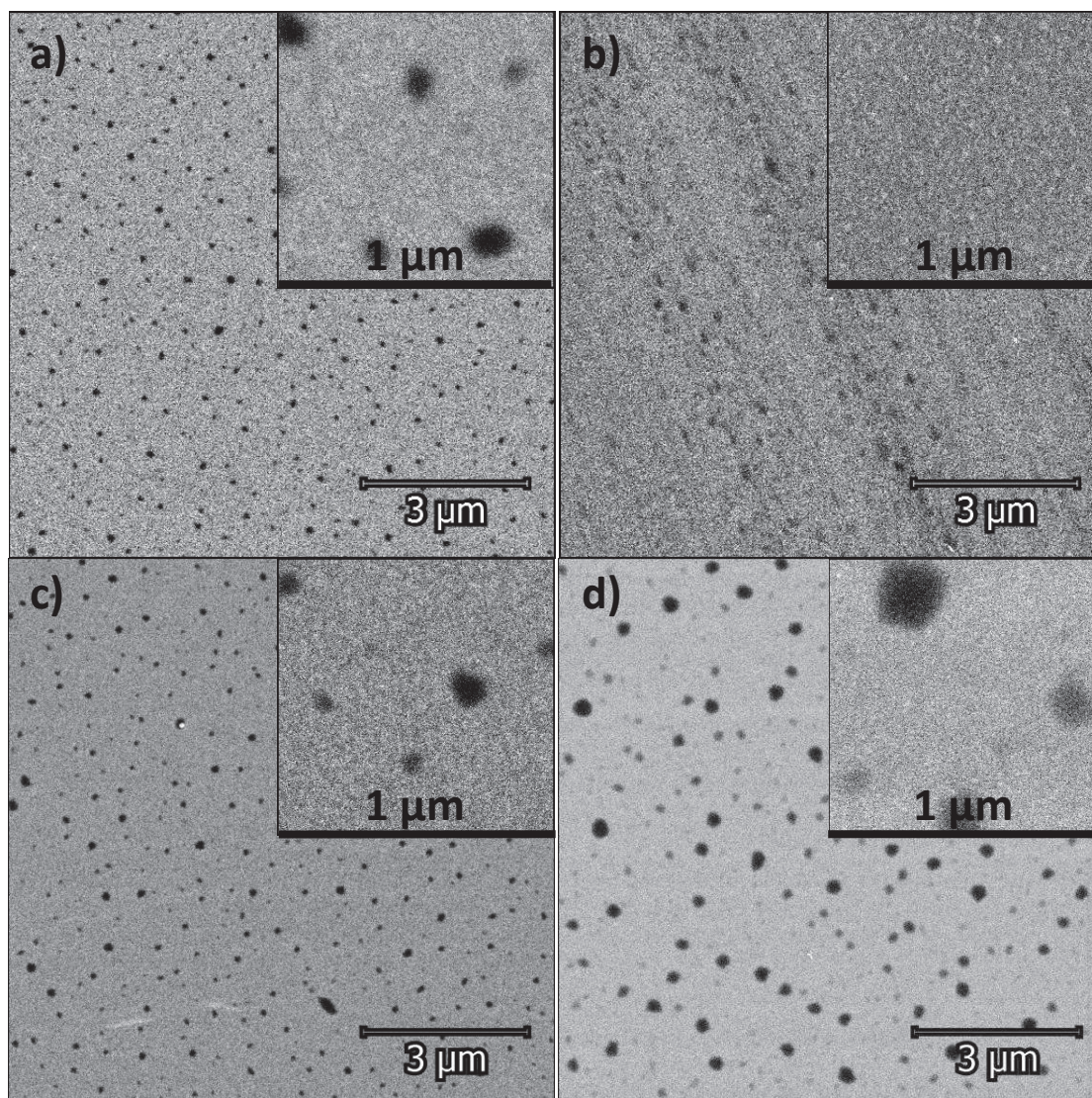
Obr. 9.8: Profil povrchu na rozhraní proužkové struktury pro určení rychlosti depozice  $\text{CaF}_2$  (černá barva) a profil po vyhlazení (červená barva).

## 9.1 Depozice CaF<sub>2</sub> na Si(111) s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub>

Po úspěšné kalibraci rychlosti a polohy byly provedeny depozice CaF<sub>2</sub> v rozsahu teplot substrátu 20 °C – 400 °C. Doba depozice byla ve všech případech 3 min a 8 s, aby se vytvořila vrstva o tloušťce přibližně 1 nm. Flux byl opět 1 μA. Vzorky byly následně změřeny pomocí XPS, SEM a AFM. Obr. 9.9 ukazuje snímky SEM povrchu nadeponovaného CaF<sub>2</sub> za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C. Parametry efuzní cely jsou shrnuty v tabulce 9.1.

Tabulka 9.1: Parametry efuzní cely pro jednotlivé depozice.

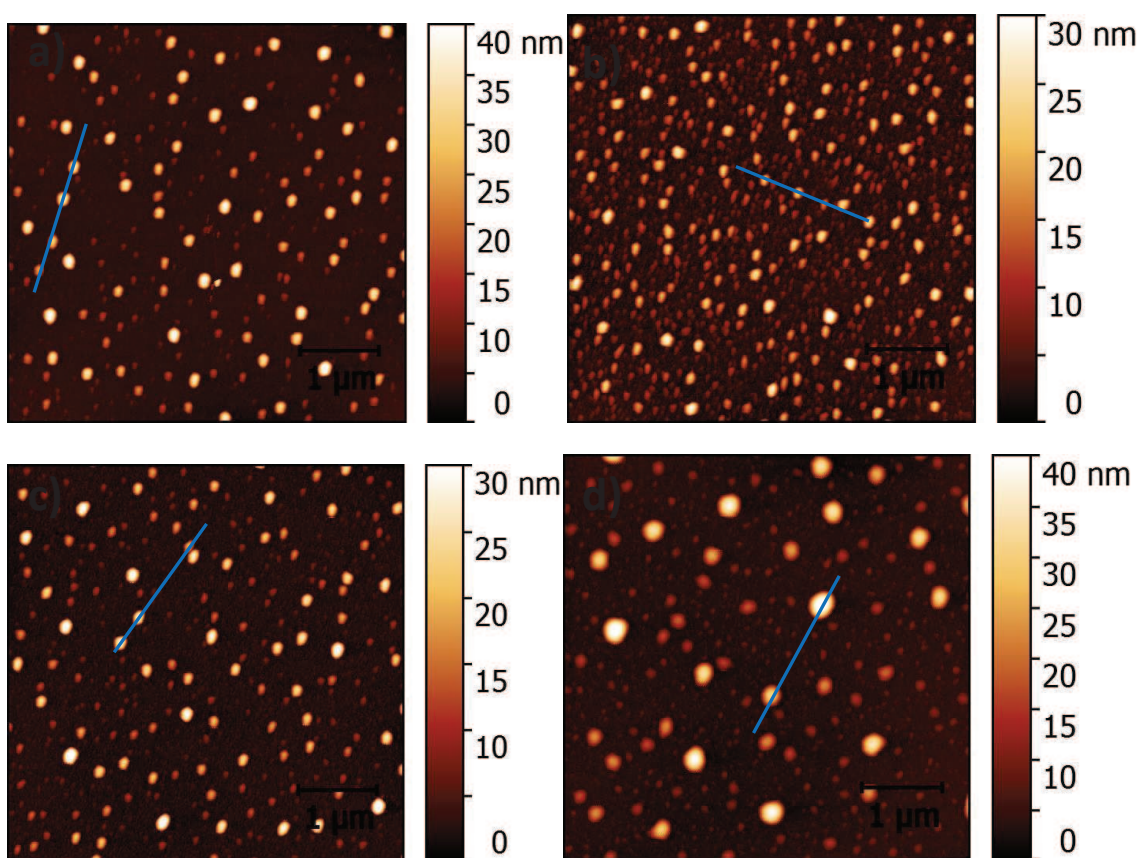
Teplota substrátu	Emisní proud	Proud ve vlákně	Flux	Potenciál na kalíšku
20 °C	6,5 mA	2,43 A	1 μA	800 V
200 °C	6,5 mA	2,43 A	1 μA	800 V
300 °C	8,2 mA	2,49 A	1 μA	800 V
400 °C	19,9 mA	2,71 A	1 μA	800 V



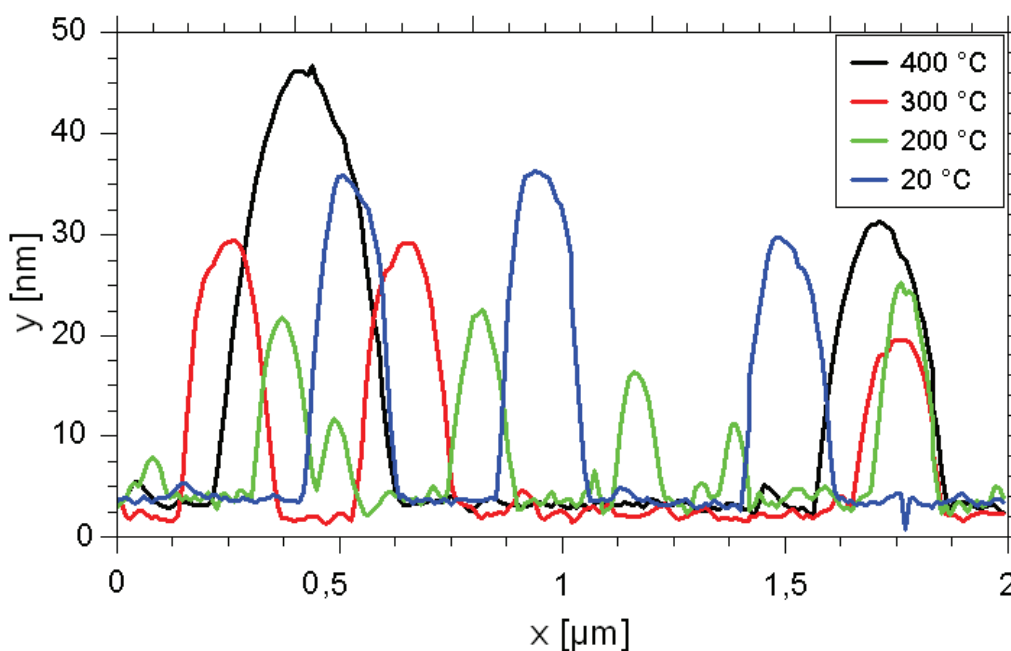
Obr. 9.9: SEM měření povrchu CaF<sub>2</sub> nadeponovaného na SiO<sub>2</sub> za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C.

Z obr. 9.9 je patrné, že pro pokojovou teplotu se na substrátu objevují pozorovatelné krystaly  $\text{CaF}_2$  menších rozměrů. Při teplotě 200 °C tyto krystaly v některých částech vzorku vymizely a v některých jsou méně výrazné. Jak vyplynulo z měření AFM (diskutováno níže), na krystaly se nepodařilo pořádně zaostřit. K obtížnosti měření povrchu  $\text{CaF}_2$  metodou SEM přispívá i skutečnost, že se jedná o velmi dobrý izolant. Za teploty substrátu 300 °C jsou krystaly opět větší a zřetelnější a při 400 °C byly naměřeny nejvýraznější krystaly.

Podobné výsledky, nicméně s menšími rozdíly, dalo měření AFM, viz obr. 9.10. Stejně jako u snímků SEM byly snímky AFM vrstev deponovaných za pokojové teploty (obr. 9.10 a) a za teploty 300 °C (obr. 9.10 c)) podobné. Na vzorku s vrstvou deponovanou za 400 °C (obr. 9.10 d)) byly opět naměřeny největší krystaly. U druhého vzorku (obr. 9.10 b)), připravovaného za teploty 200 °C, však byly rovněž naměřeny krystaly, s vysokou hustotou a malými rozměry.



Obr. 9.10: Morfologie povrchu  $\text{CaF}_2$  deponovaného na Si(111) substrátu s nativní vrstvou  $\text{SiO}_2$  za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C, měřená na AFM.

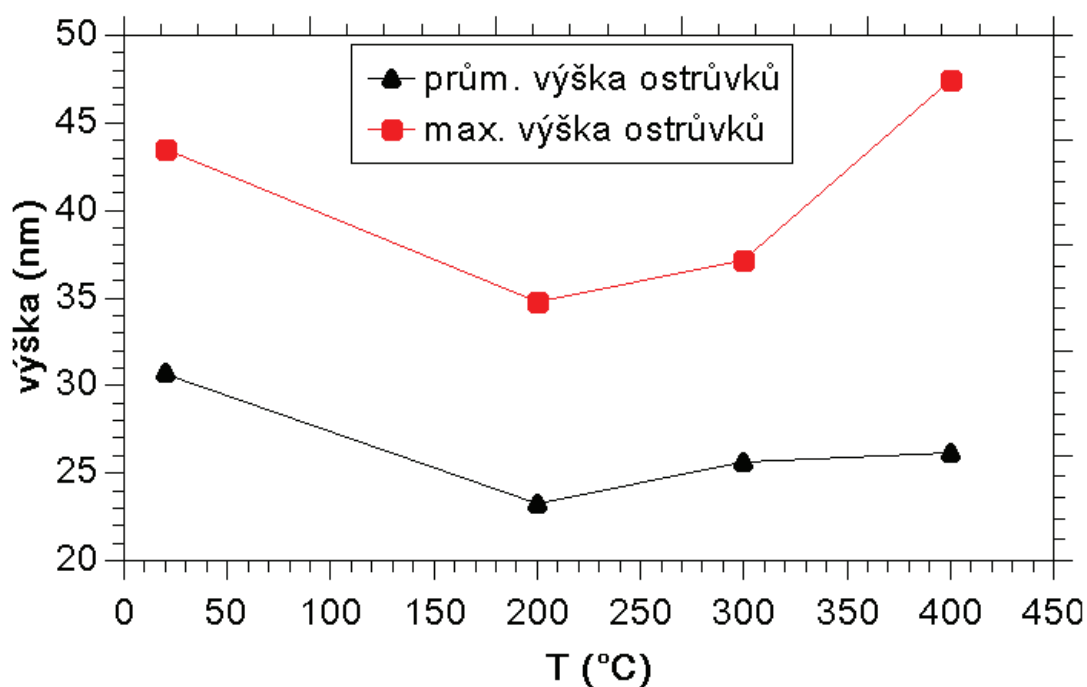


Obr. 9.11: Profil povrchu  $\text{CaF}_2$  deponovaného na křemíkový substrát s nativní vrstvou  $\text{SiO}_2$  pro různé teploty substrátu. Výška i šířka krystalů s rostoucí teplotou nejprve klesá a následně opět roste.

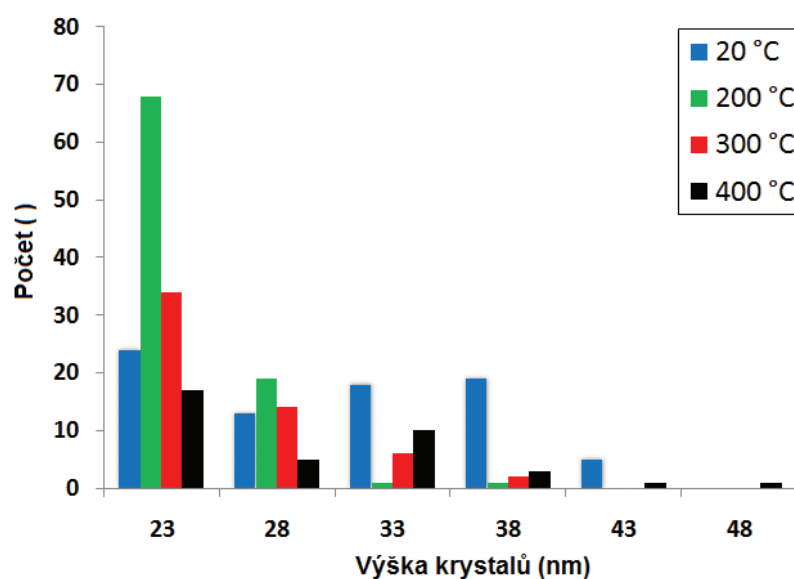
Podél modrých čar na obr. 9.10 byl pro všechny čtyři vzorky změřen profil povrchu. Tyto profily byly vyneseny do grafu na obr. 9.11. Pro jednotlivé vzorky byla rovněž změřena průměrná a maximální výška krystalů  $\text{CaF}_2$ . Výsledky shrnuje graf na obr. 9.12.

Z obr. 9.11 a 9.12 je zřejmé, že nejvyšší ostrůvky vznikají při teplotě substrátu 400 °C. Těchto nejvyšších ostrůvků je však malé množství, proto v průměru jsou nejvyšší ostrůvky na vzorku připravovaném za pokojové teploty. Výška ostrůvků utvářených při teplotě substrátu 200 °C a 300 °C jsou přibližně stejné. Za teploty 200 °C však narozdíl od ostatních teplot vzniká velké množství menších krystalků o přibližné výšce 5 nm.

Na obr. 9.13 jsou pro jednotlivé teploty zobrazeny histogramy výšek nanokrystalů  $\text{CaF}_2$  větších než 20 nm. Největší množství nanokrystalů má pro všechny teploty výšku v rozmezí 20 nm až 25 nm. Pro teploty 200 °C a 300 °C pak se zvyšující se velikostí krystalů klesá jejich počet. Nicméně pro pokojovou teplotu a pro teplotu 400 °C počet krystalů s jejich výškou nejprve klesá, následně však opět roste, až dosáhne lokálního maxima. Tento maximální počet je v případě pokojové teploty v rozmezí 36 nm – 40 nm (19 krystalů) a v případě teploty 400 °C v rozmezí 30 nm – 35 nm (10 krystalů). Celkový počet krystalů s výškou nad 20 nm je 79 pro pokojovou teplotu, 89 pro 200 °C, 56 pro 300 °C a 37 pro 400 °C.



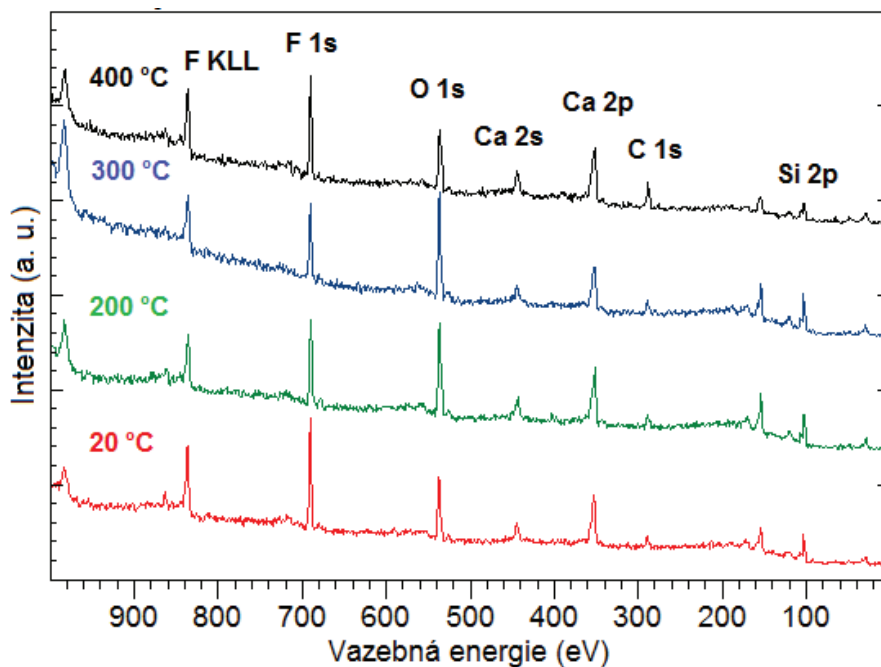
Obr. 9.12: Srovnání velikosti ostrůvků na SiO<sub>2</sub> substrátu pro jednotlivé vzorky.



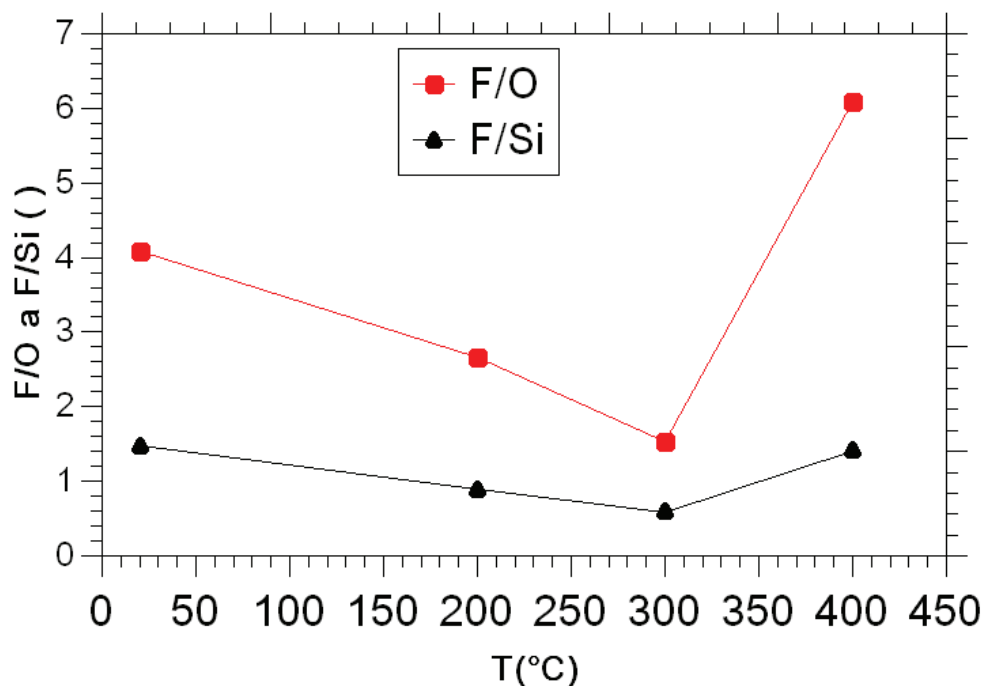
Obr. 9.13: Histogramy výšek nanokrystalů CaF<sub>2</sub> na SiO<sub>2</sub> substrátu vyšších než 20 nm. Celkový počet krystalů s výškou nad 20 nm je 79 pro pokojovou teplotu, 89 pro 200 °C, 56 pro 300 °C a 37 pro 400 °C.

Obr. 9.14 ukazuje XPS spektra povrchů jednotlivých vzorků. Z výsledků XPS měření byly pro všechny čtyři vzorky vypočítány poměr fluoru a křemíku a poměr fluoru a kyslíku v XPS spektru a tyto podíly byly v závislosti na teplotě substrátu vyneseny do grafu, viz obr. 9.15. Podíl byl

vždy určen průměrnou hodnotou podílu maximálních výšek píků a podílu obsahu píků. (Data byla získána z detailů jednotlivých píků, nikoliv ze spektra na obr. 9.14.)



Obr. 9.14: Porovnání XPS spekter pro čtyři vrstvy  $\text{CaF}_2$  na  $\text{SiO}_2$  deponované za různých teplot.



Obr. 9.15: Podíl intenzity píku F 1s a intenzity píku Si 2p, resp. O 1s, v XPS spektru.

Na obr. 9.15 lze opět vidět obdobný trend, jako u závislosti velikosti krystalů na teplotě. Podíl intenzity fluoru vůči křemíku, resp. kyslíku, s rostoucí teplotou nejprve klesá a následně roste.



## 9.2 Depozice CaF<sub>2</sub> na CVD grafenový substrát

Stejně jako v předchozím případě bylo i v případě grafenového substrátu cílem provést sérii čtyř depozic za pokojové teploty, 200 °C, 300 °C a 400 °C. Nicméně u třetí a čtvrté depozice se nepodařilo v efuzní cele nastavit stejný tok částic jako v předchozích případech (1 μA) a depozice proběhla při toku částic 10 nA, tedy 100x nižším. Toto je způsobeno podivným chováním CaF<sub>2</sub> v efuzní cele, kdy se často stávalo, že i přesto, že byl kalíšek naplněn, nedocházelo k odpařování materiálu. Z předchozích zkušeností s napařováním Ca lze předpokládat, že se po skončení depozice v určité fázi na povrchu CaF<sub>2</sub> krystalků vytvoří obálka (krusta), která omezí možnost vypařování tohoto materiálu. Ca je velmi reaktivní a poprvé byl tento jev pozorován po otevření komory a opětovném vyčerpání a odplynění. Jednou z možných příčin tohoto jevu může být i více než měsíční pauza, během níž v důsledku opatření kvůli onemocnění Covid-19 neprobíhala žádná depozice. Po této pauze byl k dosažení fluxu 1 μA potřeba stále vyšší proud, až se při posledních dvou depozicích stalo dosažení tohoto fluxu prakticky nemožným.

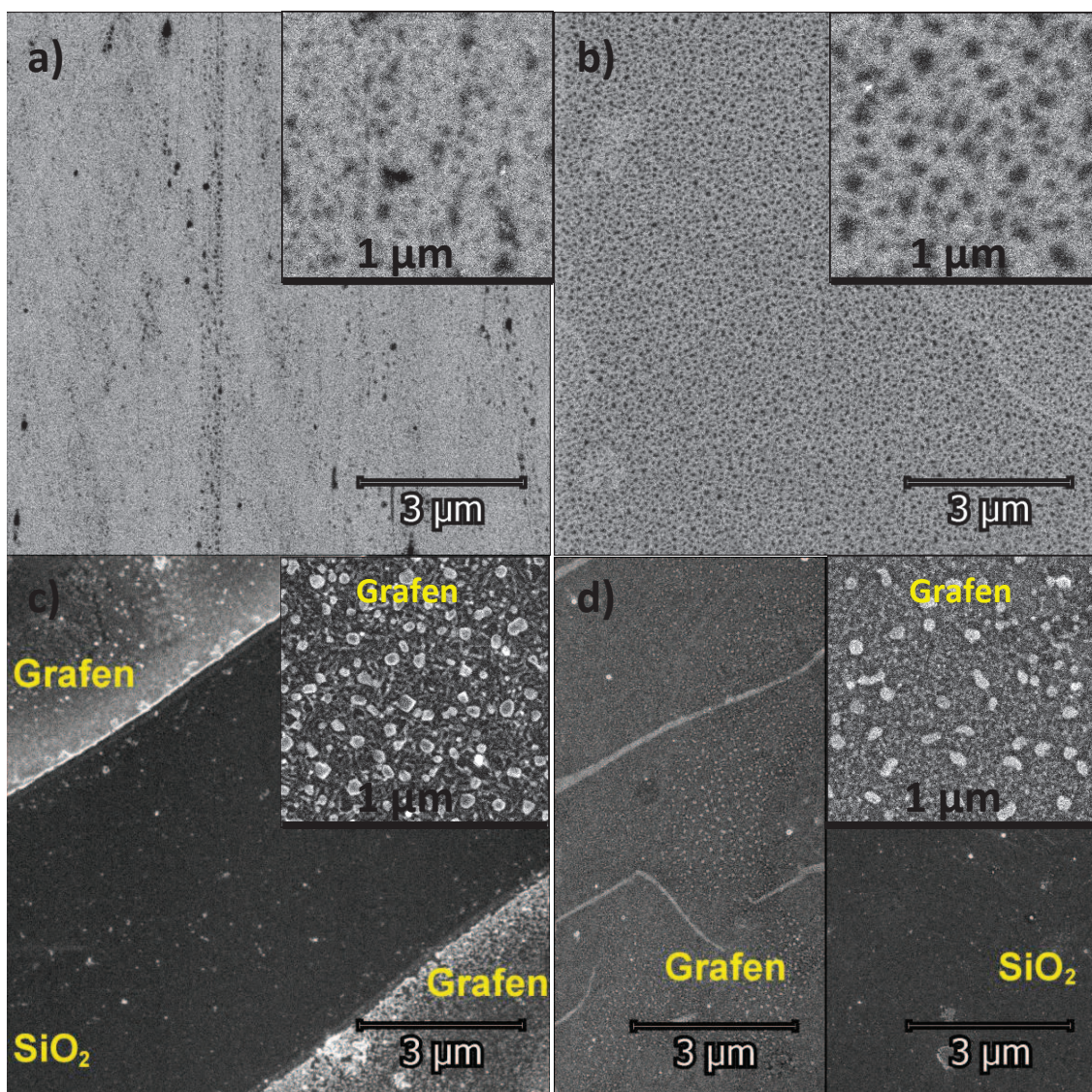
Porovnání bylo vzhledem k výše uvedenému možné jen mezi prvním a druhým vzorkem a mezi třetím a čtvrtým. Doba depozice byla opět u všech čtyřech vzorků 3 min a 8 s. Vzorky byly analyzovány pomocí XPS, SEM a AFM. Obr. 9.16 ukazuje SEM snímky povrchu nadeponované vrstvy za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C. Parametry efuzní cely jsou shrnuty v tabulce 9.2.

Tabulka 9.2: Parametry efuzní cely pro jednotlivé depozice

Teplota substrátu	Emisní proud	Proud ve vlákne	Flux	Potenciál na kalíšku
20 °C	13,5 mA	2,56 A	1 μA	800 V
200 °C	15,0 mA	2,59 A	1 μA	800 V
300 °C	15,1 mA	2,60 A	10,8 nA	800 V
400 °C	21,5 mA	2,68 A	10,8 nA	800 V

Při porovnání obr. 9.16 a) se snímky vzorku připraveného za pokojové teploty na SiO<sub>2</sub> substrát, viz obr. 9.9 a), lze vidět, že na grafenovém substrátu rostly menší ostrůvky s větší hustotou. Snímek povrchu vrstvy deponované za 200 °C se značně liší od snímku z předchozí série depozic. Nicméně je podobný snímku z AFM vrstvy deponované na SiO<sub>2</sub> substrát, viz obr. 9.10 b). Na povrchu lze pozorovat velké množství malých ostrůvků. Z toho lze usoudit, že difuze CaF<sub>2</sub> po povrchu grafenu je výrazně menší, než difuze po povrchu SiO<sub>2</sub>.

Za teploty 300 °C se na grafenový substrát vzhledem k nízkému toku částic nadeponovalo výrazně menší množství CaF<sub>2</sub>. Zajímavostí u tohoto vzorku je fakt, že krystaly bylo možné pozorovat pouze na grafenu, avšak nikoli na zbytku substrátu, kde grafenová vrstva není. Přejít mezi částí substrátu s grafenem a částí bez grafenu lze vidět na obr. 9.16 c), na němž je snímek v místě trhliny v grafenu. Podobné srovnání pro vzorek připravený za 400 °C nabízí obr. 9.16 d), kde obrázek vlevo odpovídá grafenu a obrázek vpravo dole místu bez grafenu. (V pravém horním rohu je v obou případech snímek krystalů na grafenu s větším zvětšením.)



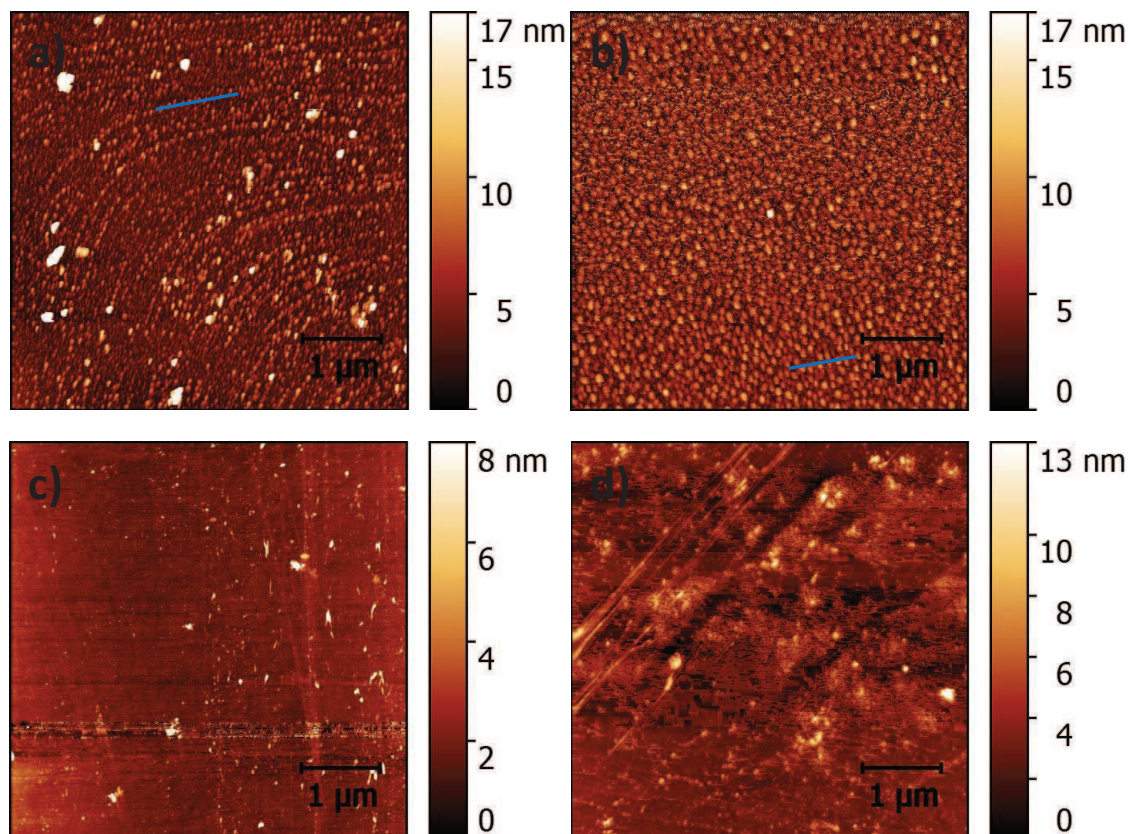
Obr. 9.16: SEM měření povrchu  $\text{CaF}_2$  deponovaného na  $\text{SiO}_2$  pokrytý CVD grafenovou vrstvou za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C. Pro teplotu 300 °C a 400 °C byl cca 100x menší tok parazitních iontů.

Z měření pomocí AFM byly získány snímky podobné snímkům ze SEM. Na obr. 9.17 a) lze pozorovat, že za pokojové teploty jsou na povrchu hustě rozmístěné krystalky o malých velikostech. Na snímku si lze rovněž všimnout několika větších objektů, nicméně může jít pouze o nečistoty. Za teploty 200 °C, viz obr. 9.17 b), se na grafenu vytvořily větší krystalky a s větší hustotou, než za pokojové teploty. Pro teplotu 300 °C, viz obr. 9.17 c), a 400 °C, viz obr. 9.17 d), se vzorky v místě měření zdají být víceméně prázdné.

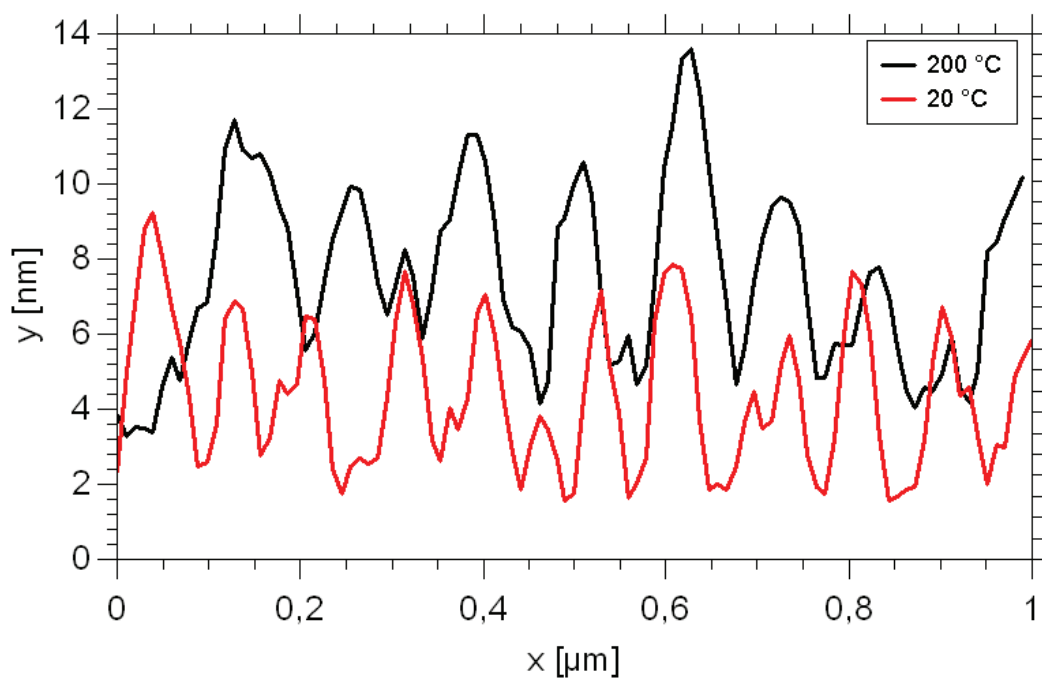
Podél modrých čar na obr. 9.17 byl pro první dva vzorky změřen profil povrchu. Tyto profily jsou srovnány v grafu na obr. 9.18. Průměrná výška krystalků vytvořených za pokojové teploty činí 5,3 nm a jejich šířka je přibližně 50 nm. Lze zde však pozorovat i malý počet struktur vyšších než 20 nm. V porovnání s vrstvou  $\text{CaF}_2$  na  $\text{SiO}_2$  substrátu je jich zde však mnohem menší množství. Za teploty 200 °C se vytvořily krystalky s průměrnou výškou 7,6 nm a maximální

výškou 11 nm. Jejich šířka se pohybuje kolem 80 nm. Za teploty 200 °C tedy rostly hustější a celkově větší krystalky než za pokojové teploty, nicméně neobjevila se zde žádná vyšší struktura.

Z výsledků by se dalo usoudit, že na grafenu rostou obecně hustější a nižší ostrůvky. Vyšší struktury, jako v případě SiO<sub>2</sub> substrátu, se zde objevují spíše ojediněle.



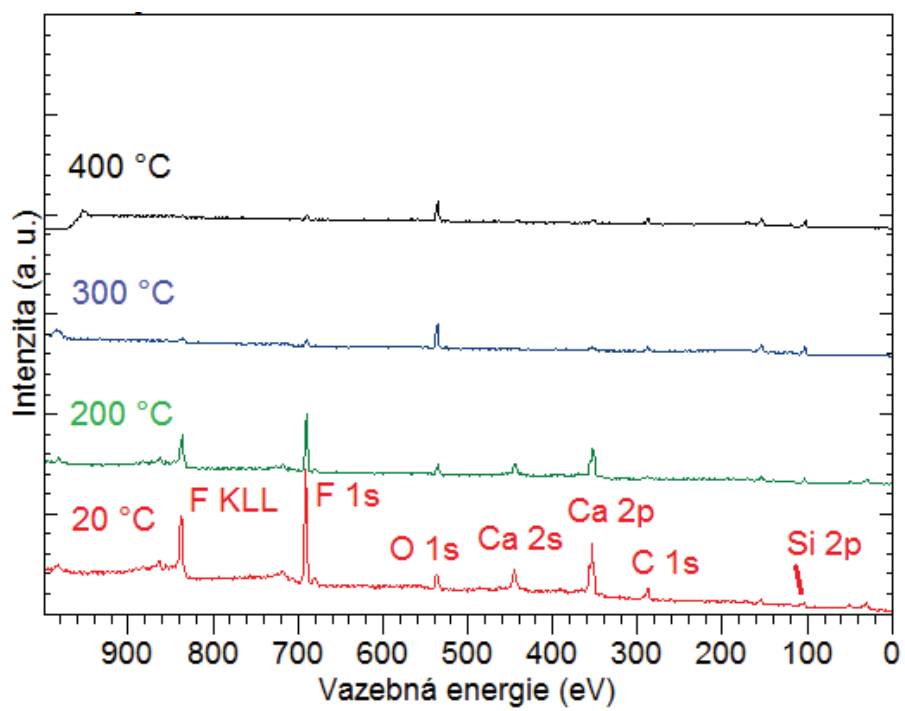
Obr. 9.17: Morfologie povrchu CaF<sub>2</sub> nadeponovaného na grafenovém substrátu za a) pokojové teploty, b) 200 °C, c) 300 °C a d) 400 °C, měřená na AFM. Pro teplotu 300 °C a 400 °C byl cca 100x menší tok částic.



Obr. 9.18: Profil krystalů  $\text{CaF}_2$  deponovaného na grafen za pokojové teploty a za 200 °C. Za teploty 200 °C rostou větší ostrůvky než za pokojové teploty.

Na obr. 9.19 jsou srovnána XPS spektra povrchů jednotlivých vzorků. Z výsledků XPS měření byly pro všechny čtyři vzorky vypočítány poměr fluoru a křemíku a poměr fluoru a kyslíku v XPS spektru. Vzhledem k nižšímu toku částic v případě depozice za 300 °C a 400 °C bylo možné navzájem porovnat pouze první vzorek s druhým a třetím se čtvrtým.

Poměr fluoru a křemíku a poměr fluoru a kyslíku byl pro 200 °C nižší než pro pokojovou teplotu a pro 400 °C vyšší než pro 300 °C. Tyto výsledky jsou ve shodě s výsledky série depozic na křemíkový substrát s vrstvou  $\text{SiO}_2$ , viz obr. 9.15.



Obr. 9.19: Porovnání XPS spekter pro čtyři vrstvy CaF<sub>2</sub> deponované na grafen za různých teplot.

## Závěr

Cílem této práce bylo provést rešeršní studii růstu ultratenkých vrstev  $\text{CaF}_2$ , navrhnout nosiče vzorku používaných k depozici vrstev  $\text{CaF}_2$  a jiných látek, provést sérii depozic vrstev  $\text{CaF}_2$  na grafenový substrát za různých fyzikálních podmínek a tyto vrstvy analyzovat.

V první části této práce jsou popsány základní vlastnosti, struktura a využití  $\text{CaF}_2$  a grafenu. Je zde stručně vysvětlen princip přípravy tenkých vrstev a jejich analýzy. Detailněji je popsána metoda MBE, která byla použita k depozici vrstev  $\text{CaF}_2$ , a rovněž je zde popis UHV aparatury, v níž probíhaly veškeré experimenty. Samostatná kapitola je zaměřena na rešeršní studii depozice fluoridu vápenatého.

V další části jsou popsány čtyři různé nosiče vzorků, které byly navrhovány současně s probíhajícími experimenty depozice. Byly nově navrženy dvě původní paletky, sloužící pro transport a ohřev topným tělískem, resp. přímý ohřev elektrickým proudem. A dále byly navrženy dvě zcela nové paletky, z nichž jedna má sloužit pro ohřev na vysoké teploty – až  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  – a druhá byla navržena tak, aby proud deponovaných částic dopadal kolmo na rovinu vzorku.

V rámci několika experimentů byla nadeponována vrstva  $\text{CaF}_2$  na dva různé substráty –  $\text{Si}(111)$  s vrstvou  $\text{SiO}_2$  a grafen –, za teplot v rozsahu od pokojové teploty do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . U depozice na grafenový substrát nastal v posledních dvou experimentech problém s tokem parazitních iontů (*fluxem*), který byl velmi nízký, a na substrátu se tak vytvořilo velmi malé množství krystalů  $\text{CaF}_2$ . Díky tomuto problému však bylo možné pozorovat tyto krystaly v rané fázi růstu. Rovněž stojí za zmínku zjištění, že v této rané fázi rostly krystaly téměř pouze na grafenu a v místě mimo grafen nikoli.

Na základě snímků ze SEM a AFM lze dojít k závěru, že na  $\text{SiO}_2$  substrátu se se zvyšující teplotou nejprve snižuje velikost vzniklých ostrůvků a tyto rostou hustěji vedle sebe. Nicméně s dalším zvyšováním teploty začnou růst opět větší a navzájem od sebe více vzdálené ostrůvky. Malé, hustě rozmístěné krystalky, které se objevily takřka pouze za teploty substrátu  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , by mohly být způsobeny jiným modelem růstu, který za jiných teplot nenastává. Z XPS spektra vzorků vyšlo najevo, že s rostoucí velikostí ostrůvku (ale i jejich klesající hustotou rozmístění) klesá podíl křemíku a kyslíku ve spektru.

Ze snímků  $\text{CaF}_2$  na grafenu lze usoudit, že na grafenu se ostrůvky, které rostly na  $\text{SiO}_2$ , téměř nevyskytují. Místo nich je povrch pokrytý pouze hustě rozmístěnými krystalky, jako v případě vrstvy na  $\text{SiO}_2$  deponované za  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Je tedy možné, že zatímco na  $\text{SiO}_2$  rostou krystaly  $\text{CaF}_2$  ve dvou různých modech, na grafenovém substrátu rostou jen jedním z nich. Aby toto však bylo možné potvrdit, případně vyvrátit, bylo by nutné provést více experimentů za různých teplot a provést detailnější analýzu povrchu.

## Zdroje

- [1] Fluorid vápenatý. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Fluorid\\_v%C3%A1penat%C3%BD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Fluorid_v%C3%A1penat%C3%BD)
- [2] Powder 50 Kg White Calcium Fluoride, Packaging Type: Packet, Grade Standard: Technical Grade, Rs 48 /kilogram | ID: 20713487188. *IndiaMART - Indian Manufacturers Suppliers Exporters Directory, India Exporter Manufacturer* [online]. Copyright © 1996 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/50-kg-white-calcium-fluoride-20713487188.html>
- [3] CaF<sub>2</sub>. *BoJen optics- 上海玻晶光学元件有限公司* [online]. Copyright © BoJenOptics.com All Rights Reserved by [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.bojenoptics.com/CaF2.html>
- [4] XXX. On the change of refrangibility of light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [online]. 1997, **142**, 463-562 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1098/rstl.1852.0022. ISSN 0261-0523. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1852.0022>
- [5] CaF<sub>2</sub> optické krystaly Výrobci a dodavatelé - velkoobchodní cena - MetaLaser. *Laser krystaly, nelineární krystaly, krystaly Faraday, akusto optických krystalů výrobci a dodavatelé - Velkoobchod - MetaLaser INC* [online]. Copyright © MetaLaser INC Všechna práva vyhrazena. [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <http://cz.meta-laser.com/optical-crystals/CaF2-optical-crystals.html>
- [6] BEZUIDENHOUT, D.F. Calcium Fluoride (CaF<sub>2</sub>). *Handbook of Optical Constants of Solids* [online]. Elsevier, 1997, 1997, s. 815-835 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1016/B978-012544415-6.50082-0. ISBN 9780125444156. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125444156500820>
- [7] Calciumfluorid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://de.wikipedia.org/wiki/Calciumfluorid>
- [8] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2020-04-02]. ISBN 3527306730. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a11\\_307](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a11_307)
- [9] Fluorit. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Fluorit>
- [10] DVIR, M a W LOW. Paramagnetic Resonance Spectra of Impurities in Calcium Fluoride. *Proceedings of the Physical Society* [online]. 1960, **75**(1), 136-138 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1088/0370-1328/75/1/419. ISSN 0370-1328. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0370-1328/75/i=1/a=419?key=crossref.21c39505df7579c5cb55d8c29b5f930b>

- [11] Calcium fluoride. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_fluoride](https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_fluoride)
- [12] This Month in Physics History: October 22, 2004: Discovery of Graphene. *APS Physics / APS Home* [online]. Copyright © 2009 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200910/loader.cfm?csModule=security/getfile&pageid=187967>
- [13] BOEHM, H. P., A. CLAUSS, G. O. FISCHER a U. HOFMANN. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 1962, **316**(3-4), 119-127 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1002/zaac.19623160303. ISSN 0044-2313. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.19623160303>
- [14] NOVOSELOV, K. S., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV a A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2005, **102**(30), 10451-10453 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1073/pnas.0502848102. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102>
- [15] 0.1: Allotropes of carbon: (a) fullerene (0D), (b) nanotube (1D), (c)... | Download Scientific Diagram. *ResearchGate / Find and share research* [online]. Copyright © 2008 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/1-Allotropes-of-carbon-a-fullerene-0D-b-nanotube-1D-c-graphene-2D-and\\_fig1\\_285575899](https://www.researchgate.net/figure/1-Allotropes-of-carbon-a-fullerene-0D-b-nanotube-1D-c-graphene-2D-and_fig1_285575899)
- [16] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, **83**(3), 837-849 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>
- [17] Graphen. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://de.wikipedia.org/wiki/Graphen>
- [18] Graphene sheets can repair themselves naturally. *ZME Science: not exactly rocket science* [online]. Copyright © 2007 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.zmescience.com/research/studies/graphene-can-repair-self-automatically-12072012/>
- [19] HAMMEROVÁ, Veronika. *Depozice Ga a GaN nanostruktur na grafenový substrát*. Brno, 2017, 69 s. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [20] LEE, C., X. WEI, J. W. KYSAR a J. HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, **321**(5887), 385-388 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1126/science.1157996. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1157996>
- [21] WU, Jishan, Wojciech PISULA a Klaus MÜLLEN. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chemical Reviews* [online]. 2007, **107**(3), 718-747 [cit. 2020-04-02].



DOI: 10.1021/cr068010r. ISSN 0009-2665. Dostupné z:  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068010r>

- [22] N'DIAYE, Alpha T., Sebastian BLEIKAMP, Peter J. FEIBELMAN a Thomas MICHELY. Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111). *Physical Review Letters* [online]. 2006, **97**(21) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.215501. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.215501>
- [23] DVOŘÁK, Martin. *Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát*. Brno, 2013, 71 s. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [24] Touchscreen made from biggest graphene sheet | New Scientist. *New Scientist | Science news and science articles from New Scientist* [online]. Copyright © Copyright New Scientist Ltd. [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.newscientist.com/article/dn19068-touchscreen-made-from-biggest-graphene-sheet/?ignored=irrelevant>
- [25] KAVAN, Ladislav. Grafen. *Česká republika: Akademie věd ČR* [online]. 2012 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=FvqzGByVcIA>
- [26] Graphene - Material Information. *Nanopartikel & Nanomaterialien | Wissensplattform Nanopartikel* [online]. Copyright © bonninturina [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.nanopartikel.info/en/26-materialinfo/1181-graphene-material-information>
- [27] Vědci z IBM představili 100GHz grafenový procesor | Computerworld.cz. *Computerworld.cz | Deník pro IT profesionály* [online]. Dostupné z: <https://computerworld.cz/technologie/vedci-z-ibm-predstavili-100ghz-grafenovy-procesor-5627>
- [28] HEAD's graphene tennis racket won Popular Science's Best of What's New Award. *Graphene Info | The Graphene Experts* [online]. Dostupné z: <https://www.graphene-info.com/heads-graphene-tennis-racket-won-popular-sciences-best-whats-new-award>
- [29] 3. Schematic representation of epitaxial growth. Illustrations of (a)... | Download Scientific Diagram. *ResearchGate | Find and share research* [online]. Copyright © 2008 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-epitaxial-growth-Illustrations-of-a-latticematched-b\\_fig3\\_325947021](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-epitaxial-growth-Illustrations-of-a-latticematched-b_fig3_325947021)
- [30] Layer grown on a substrate with the (a) Frank-van der Merwe growth... | Download Scientific Diagram. *ResearchGate | Find and share research* [online]. Copyright © 2008 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/13-Layer-grown-on-a-substrate-with-the-a-Frank-van-der-Merwe-growth-mode-b\\_fig26\\_311451354](https://www.researchgate.net/figure/13-Layer-grown-on-a-substrate-with-the-a-Frank-van-der-Merwe-growth-mode-b_fig26_311451354)
- [31] ARTHUR, John R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science* [online]. 2002, **500**(1-3), 189-217 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01525-4. ISSN 00396028. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602801015254>

- [32] Knudsen cell. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Knudsen\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Knudsen_cell)
- [33] KŘÁPEK, Ondřej. *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. Brno, 2009, 30 s. Bakalářská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach.
- [34] PILVI, Tero, Kai ARSTILA, Markku LESKELÄ a Mikko RITALA. Novel ALD Process for Depositing CaF<sub>2</sub> Thin Films. *Chemistry of Materials* [online]. 2007, **19**(14), 3387-3392 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1021/cm0629412. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0629412>
- [35] ISHIWARA, Hiroshi a Tanemasa ASANO. Silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by vacuum deposition of CaF<sub>2</sub> and Si. *Applied Physics Letters* [online]. 1982, **40**(1), 66-68 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1063/1.92927. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.92927>
- [36] PFEIFFER, Loren, Julia M. PHILLIPS, T. P. SMITH, W. M. AUGUSTYNIK a K. W. WEST. Use of a rapid anneal to improve CaF<sub>2</sub>: Si (100) epitaxy. *Applied Physics Letters* [online]. 1985, **46**(10), 947-949 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1063/1.95830. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.95830>
- [37] SCHOWALTER, L. J., R. W. FATHAUER, R. P. GOEHNER, et al. Epitaxial growth and characterization of CaF<sub>2</sub> on Si. *Journal of Applied Physics* [online]. 1985, **58**(1), 302-308 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1063/1.335676. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.335676>
- [38] SOKOLOV, N.S, S.M SUTURIN, V.P ULIN, L PASQUALI, G SELVAGGI a S NANNARONE. Initial stages of MBE growth and formation of CaF<sub>2</sub>/Si(001) high-temperature interface. *Applied Surface Science* [online]. 2004, **234**(1-4), 480-486 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.034. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433204006361>
- [39] KLAR Ph., CASIRAGHI, C. RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE IN DIFFERENT DIELECTRIC ENVIRONMENTS. *Spin polarized transport in semiconductors – Challenges for Nanolithography*. Freie Universität Berlin [online]. 2009 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [http://www.tntconf.org/2009/Abstracts/Posters/TNT2009\\_Klar.pdf?TNT=77484ca4b9d7ce82a3ad9dac69f4dba5](http://www.tntconf.org/2009/Abstracts/Posters/TNT2009_Klar.pdf?TNT=77484ca4b9d7ce82a3ad9dac69f4dba5)
- [40] TEMMEN, M, O OCHEDOWSKI, M SCHLEBERGER, M REICHLING a T R J BOLLMANN. Hydration layers trapped between graphene and a hydrophilic substrate. *New Journal of Physics* [online]. 2014, **16**(5) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1088/1367-2630/16/5/053039. ISSN 1367-2630. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1367-2630/16/i=5/a=053039?key=crossref.fb1c9fe1ab73f6d739f6936c2308888f>
- [41] BOLLMANN, Tjeerd R. J., Liubov Yu. ANTIPINA, Matthias TEMMEN, Michael REICHLING a Pavel B. SOROKIN. Hole-doping of mechanically exfoliated graphene by confined hydration layers. *Nano Research* [online]. 2015, **8**(9), 3020-3026 [cit. 2020-04-02]. DOI:

10.1007/s12274-015-0807-x. ISSN 1998-0124. Dostupné z:  
<http://link.springer.com/10.1007/s12274-015-0807-x>

- [42] KLAR, P., E. LIDORIKIS, A. ECKMANN, I. A. VERZHBITSKIY, A. C. FERRARI a C. CASIRAGHI. Raman scattering efficiency of graphene. *Physical Review B* [online]. 2013, **87**(20) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.205435. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.205435>
- [43] ŘIHÁK, Radek. *Depozice Al a AlN ultratenkých vrstev na křemíkový a grafenový substrát*. Brno, 2016, 59 s. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.