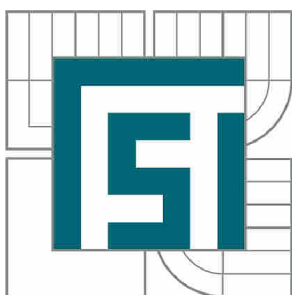


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA GRAFENU METODOU CVD

THE PREPARATION OF GRAFEN BY METHOD CVD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PAVEL PROCHÁZKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Pavel Procházka

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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:

Příprava grafenu metodou CVD

v anglickém jazyce:

The preparation of Grafen by method CVD

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem diplomové práce bude studium růstu grafenových ultratenkých vrstev. Student provede rešeršní studii technologií přípravy ultratenkých grafenových vrstev. Dále bude sestavena vysokoteplotní komora pro přípravu grafenových ultratenkých vrstev pomocí metody CVD. Poté budou provedeny experimenty za účelem přípravy a detekce grafenových struktur.

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie technologií přípravy ultratenkých grafenových vrstev.
- 2) Sestavena vysokoteplotní komory pro přípravu grafenových ultratenkých vrstev pomocí metody CVD.
- 3) Provedení experimentů za účelem přípravy a detekce grafenových struktur.

Seznam odborné literatury:

[1] Wei Wu, Luis A. Jauregui, Zhihua Su, Zhihong Liu, Jiming Bao, Yong P. Chen, and Qingkai Yu, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4898–4903.

[2] Sukang Bae¹, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Zyilmaz, Jong-Hyun Ahn¹, Byung Hee Hong, and Sumio Iijima, *Nature Nanotechnology*, DOI: 10.1038/NNANO.2010.132.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 24.11.2011

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce je převážně zaměřena na výrobu grafenových vrstev na měděné fólii metodou chemické depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition* – CVD). Za tímto účelem byla dokončena a plně automatizována vysokoteplotní komora pro výrobu grafenu. Experimentálně bylo dosaženo výroby velkých ploch grafenu na měděné fólii. Provedené měření Ramanovým mikroskopem a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií dokázalo, že se jedná převážně o jednu vrstvu grafenu. Grafenová vrstva byla rovněž přenesena na nevodivý substrát.

Summary

This diploma thesis is mainly focused on the fabrication of graphene layers on the copper foil by the Chemical Vapor Deposition (CVD). For this purpose the high-temperature chamber for the production of the graphene was completed and fully automated. The production of the high area graphene on the copper foil was experimentally achieved. The Raman microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy measurements proved that the produced graphene is mostly a monolayer. Graphene layer was transferred on non-conductive substrate.

Klíčová slova

Chemická depozice z plynné fáze, CVD, grafen na měděné fólii, přenos grafenu, Ramanova spektroskopie, LabVIEW.

Keywords

Chemical vapour deposition, CVD, graphene on copper foil, transfer of graphene, Raman spectroscopy, LabVIEW.

PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 65 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a použil pouze podklady uvedené v příloženém seznamu použité literatury.

24. května, 2012

Pavel Procházka

Rád bych na tomto místě poděkoval především Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky během tvorby této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D. a Ing. Michalu Paverovi za ochotnou pomoc při sestavování elektronických zařízení. Děkuji rovněž Mgr. Dušanu Hemzalovi, Ph.D. za umožnění měření Ramanových spekter.

Pavel Procházka

Obsah

1	Úvod	3
2	Teorie grafenových vrstev	5
2.1	Základní vlastnosti	5
2.2	Elektronické vlastnosti grafenu	5
2.3	Ramanovo spektrum grafenu	8
2.4	Grafen v magnetickém poli	10
2.4.1	Hallův jev	10
2.4.2	Kvantový Hallův jev	10
2.4.3	Kvantový Hallův jev v grafenu	12
2.4.4	Rozšíření Landauových hladin	12
2.5	Předpokládané uplatnění grafenových vrstev v budoucnu	13
3	Příprava grafenových vrstev	15
3.1	Chemická depozice z plynné fáze	15
3.1.1	CVD grafenu na niklovém substrátu	18
3.1.2	CVD grafenu na měděném substrátu	20
3.1.3	Přenos grafenových vrstev z katalyzátoru	22
3.2	Epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku (SiC)	24
3.3	Výroba několikavrstvého grafenu z oxidu uhličitého	25
3.4	Růst grafenu z uhlíku v pevném stavu	26
4	Vysokoteplotní komora pro výrobu grafenu	29
4.1	Ohřev reaktoru	30
4.1.1	Blokový diagram pro ohřev reaktoru	31
4.1.2	Ovládací panel pro ohřev reaktoru	32
4.2	Vstupní MFC ventily	33
4.2.1	Blokový diagram vstupních ventilů	33
4.2.2	Ovládací panel vstupních ventilů	35
4.3	Škrticí ventil	36
4.3.1	Výstupní strana ventilu	36
4.3.2	Příkazy pro komunikaci	38
4.3.3	Blokový diagram škrticího ventilu	40
4.3.4	Ovládací panel škrticího ventilu	42
4.4	Měření tlaku	43
4.4.1	Blokový diagram měření tlaku	43
4.5	Termočlánek se zesilovačem	44
4.5.1	Blokový diagram pro měření teploty	44
4.5.2	Ovládací panel pro sledování aktuální teploty	46
4.6	Čerpání plynů	47
4.7	Aparatura pro výrobu grafenu	47
5	Příprava a detekce grafenových vrstev	49
5.1	Žihání měděné fólie	49
5.2	Růst grafenu	52
5.3	Ramanovo spektrum grafenu na měděné fólii	53

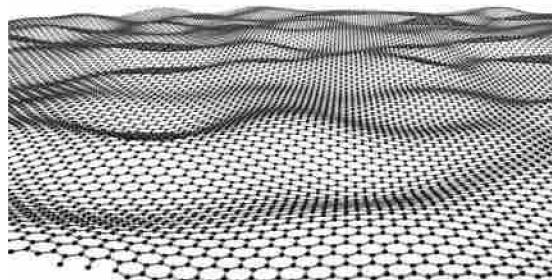
5.4	Přenos grafenu	54
5.4.1	Přímý přenos	54
5.4.2	Přenos s použitím PMMA	56
5.4.3	XPS spektrum grafenu	60
6	Závěr	61
	Literatura	63

1 Úvod

Roku 2004 se na univerzitě v Manchesteru podařilo experimentálně vytvořit již dříve teoreticky popsanou stabilní uhlíkovou rovinnou síť jedné vrstvy atomů [1, 2]. Byl tak objeven materiál s jedinečnými mechanickými i elektronickými vlastnostmi – grafen, který se v současné době stal jedním z nejintenzivněji zkoumaným materiálem na světě. I když byl grafen objeven až v roce 2004, první tenké uhlíkové vrstvy vznikaly pravděpodobně již v době kamenné, když bylo použito dřevěné uhlí k vytváření kreseb v jeskyních. Hledání a lokalizování jedné vrstvy grafitu v těchto malbách zůstalo však nemožné dalších deset tisíc let.

Jako první teoreticky popsal v roce 1947 Philip R. Wallace [3], který spočítal pásovou strukturu jedné vrstvy grafitu a poukázal na neobvyklé vlastnosti takového materiálu. Jeho práce se v dalších letech stala základem pro popis složitějších struktur, jako jsou uhlíkové nanotrubic a fullereny. Název grafen vznikl roku 1962 [4], když Hanns-Peter Boehm použil složení slov grafit a příponu -ene, která se používá pro organické sloučeniny, ve kterých je uhlík vázán vazbou sp^2 . Grafen sám jako fyzikální objekt byl však považován za nerealizovatelnou strukturu z důvodu termodynamické nestability [5]. Důvodem pro toto tvrzení se staly odhady velikosti tepelných kmitů atomů v krystalové mřížce, které by byly větší než meziatomární vzdálenosti a zničily by jakoukoliv krystalovou strukturu tenkých vrstev. U grafenu by mělo docházet k přemísťování atomů do fullerennových struktur a nanotubic. Následně provedené experimenty potvrdily, že se teplota tání snižuje s tloušťkou vrstvy [6] a zdálo se, že tvrzení je správné.

Zlomový okamžik nastal v roce 2004, kdy se v Manchesteru podařilo Andre Geimovi a Kostyovi Novoselovovi pomocí lepicí pásky izolovat grafenovou vrstvu (metodou exfoliace) a dokázat, že dvourozměrný krystal může zůstat stabilní i za pokojových teplot. Tento dvourozměrný krystal se stává stabilním mírným zvlněním povrchu, které je znázorněno na obr. 1.1. Grafen je nejtenčím a nejpevnějším materiálem na světě. Jedna vrstva grafenu vykazuje vynikající elektrickou vodivost, více vrstev grafenu se chová podobně jako polovodič a se zvyšujícím se počtem vrstev se blíží k vlastnostem grafitu. Není tedy divu, že se grafen v současné době stal jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě. Předpokládá se, že v budoucnu grafen nahradí křemík v elektronice. Poměrně náročná a velmi nákladná výroba grafenu v současné době však způsobuje, že se průmyslově téměř nevyrábí. Z těchto důvodů se stal nedílnou součástí výzkumu mnoha vědeckých skupin.



Obr. 1.1: Grafické znázornění grafenové vrstvy v metastabilním stavu, který se projevuje zvlněním povrchu [7].

2 Teorie grafenových vrstev

2.1 Základní vlastnosti

Grafen je materiál vytvořený z jedné vrstvy atomů uhlíků, které jsou uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníku a vázány vazbami sp^2 . Jedinečné elektrické a mechanické vlastnosti grafenu vycházejí převážně z jeho jednovrstvé tloušťky. Vrstva grafenu je považována za dvourozměrnou strukturu a tvoří základ pro vytvoření uhlíkových struktur v ostatních dimenzích. Grafen může být zabalen do 0D molekul fullerenu, srolován do 1D nanotrubic, nebo naskládán do 3D struktury grafitu jak je ukázáno na obr. 2.1. Jednotková buňka grafenu na obr. 2.2a obsahuje dva krystalograficky ekvivalentní atomy A a B. Pro vektory reálné a reciproké mřížky platí:

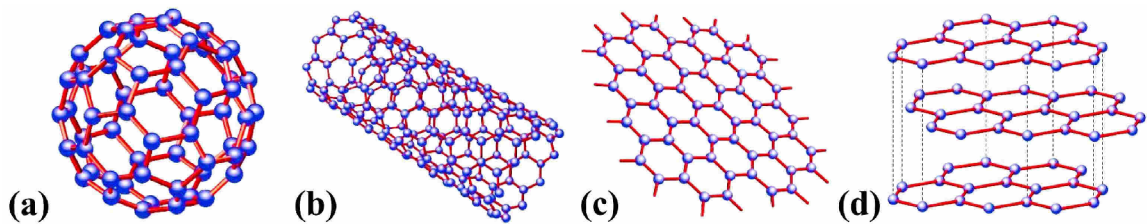
$$\mathbf{a}_1 = \frac{3}{2}a \cdot \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \mathbf{e}_y, \quad (1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3}{2}a \cdot \mathbf{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \mathbf{e}_y, \quad (2)$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \cdot \mathbf{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \cdot \mathbf{e}_y, \quad (3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \cdot \mathbf{e}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \cdot \mathbf{e}_y, \quad (4)$$

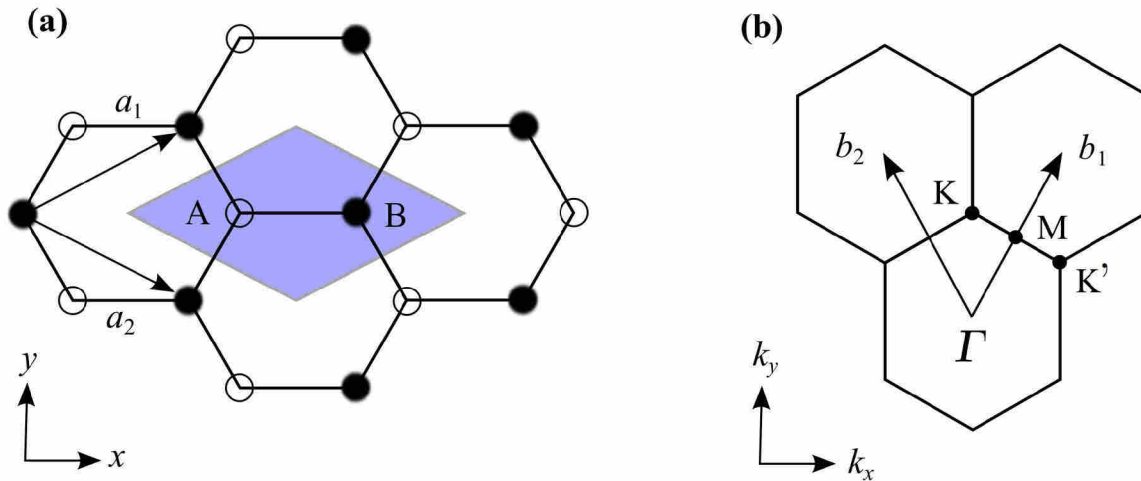
kde \mathbf{e}_x a \mathbf{e}_y jsou jednotkové vektory kartézské soustavy souřadnic, \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou bazální vektory reálné mřížky, \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 bazální vektory mřížky reciproké a \mathbf{n} je jednotkový vektor kolmý na rovinu, ve které vektory \mathbf{e}_x a \mathbf{e}_y leží.



Obr. 2.1: Schematické znázornění uhlíkových struktur v různých formách. (a) 0D molekula fullerenu, (b) 1D uhlíková nanotrubice, (c) grafenová vrstva, (d) grafit.

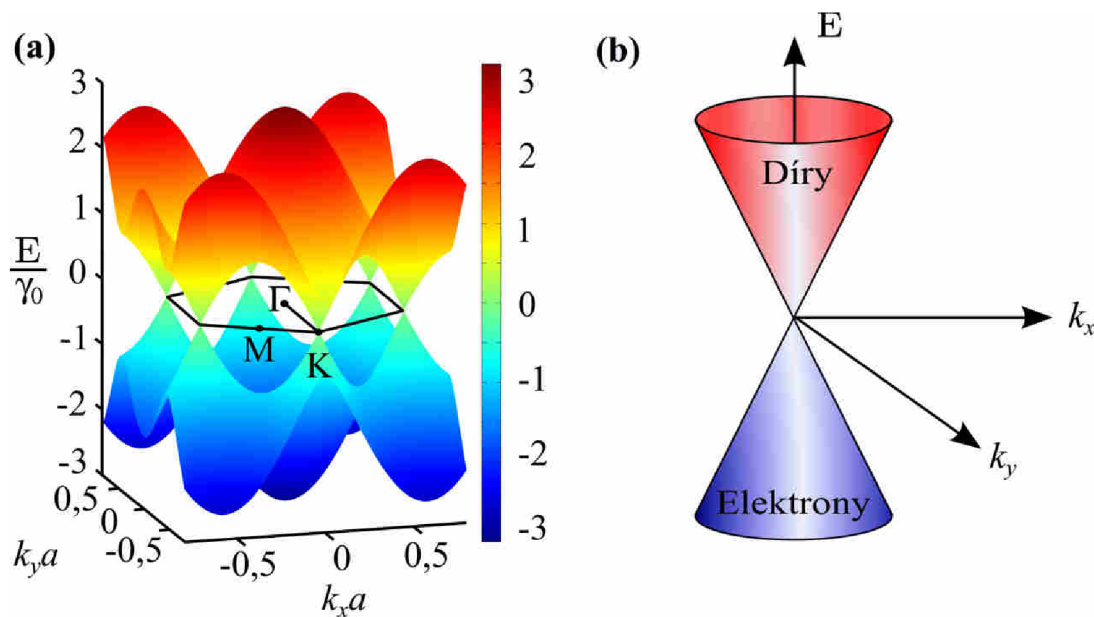
2.2 Elektronické vlastnosti grafenu

Uhlíkové atomy jsou ve struktuře grafenu velmi silně vázány (obr. 2.2a). Tři ze čtyř valenčních elektronů uhlíku tvoří pevné vazby v rovině grafenu. Jeden 2s-elektron a dva 2p-elektrony hybridizují a vytvářejí vazbu sp^2 se třemi jeho nejbližšími uhlíkovými atomy. Pevnost grafenu je dána právě vazbou sp^2 mezi jeho atomy. Čtvrtý elektron, který je ve stavu $2p_z$ směřujícím z roviny, vytváří v trojrozměrných alotropních formách uhlíku mnohem slabší vazby.



Obr. 2.2: (a) Schéma grafenové hexagonální mřížky v reálném prostoru. Mříž obsahuje dva atomy uhlíku (A a B) na elementární buňce, (b) první Brillouinova zóna reciproké mříže.

Mřížka grafenu v reálném prostoru na obr. 2.2a může být popsána dvěma trojúhelníkovými mřížkami s atomem A nebo atomem B v jednotkové buňce. Tyto dvě nezávislé mřížky vedou ke vzniku dvou typů energiových pásem, které se protínají na okrajích Brillouinovy zóny v bodech vysoké symetrie, tzv. Diracových bodech (K, K'), jak je ukázáno na obr. 2.3a.



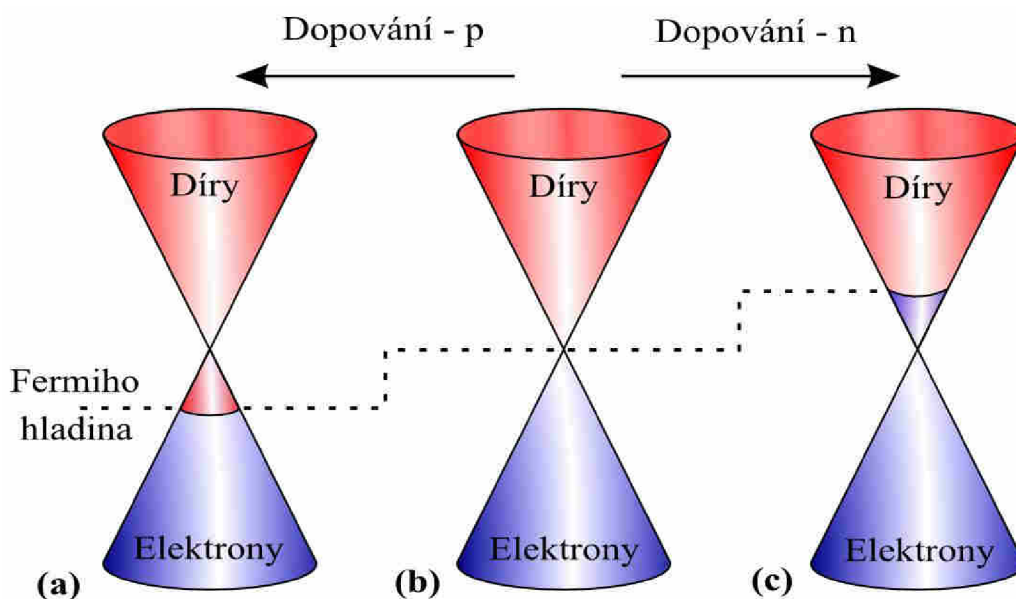
Obr. 2.3: (a) 3D zobrazení energie elektronů v grafenu v závislosti na vlnových číslech k_x a k_y . Černá čára představuje první Brillouinovu zónu reciproké mřížky. (b) Blízké okolí míst, kde se dotýká valenční a vodivostní pás. Energiové spektrum je definované kužely s lineární disperzí.

Pro matematický popis energiových pásem je možné použít model těsné vazby (*Tight Binding Model*). Pásová struktura grafenu je pak dána rovnicí

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{1}{2} k_y a + 4 \cos \frac{1}{2} k_y a \cdot \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right)}, \quad (5)$$

kde γ_0 je vazebná energie ($\approx 2,8$ eV), a je mřížková konstanta ($\sqrt{3}a \approx 2,46$ Å). Plus před odmocninou v rovnici (5) se vztahuje k vodivostnímu pásu, minus k valenčnímu. Vodivostní pás se s valenčním protíná v šesti bodech k -prostoru (tři body K a tři body K'). Energiové spektrum je v blízkém okolí těchto bodů podobné kuželovité disperzi. Tato lineární závislost mezi energií a hybností ukazuje, že se částice v grafenu chovají, jako by byly nehmotné relativistické částice s konstantní rychlostí elektronů nezávislou na hybnosti. Podobně jako fotony s konstantní rychlostí světla.

Energiové pásy protínající se na Fermiho hladině jsou velmi neobvyklé. V případě dokonale uspořádané grafenové vrstvy leží Fermiho hladina přímo v místě, kde se protíná valenční a vodivostní pás, viz obr. 2.3b. Snižováním Fermiho energie pod místo křížení, jak je znázorněno na obr. 2.4a, vznikají neobsazené stavy, které se chovají jako kladně nabitě nehmotné díry (dopování typu P). Zvyšování Fermiho energie nad místo křížení valenčního a vodivostního pásu je zobrazeno na obr. 2.4c a vede k elektronové vodivosti (dopování typu N).



Obr. 2. 4: Pozice Fermiho hladiny vůči Diracovým bodům v závislosti na dopování grafenu. (a) Fermiho hladina se nachází pod Diracovým bodem a jedná se o dopování typu P. (b) Fermiho hladina se nachází v místě Diracova bodu. (c) Fermiho hladina se nachází nad Diracovým bodem a jedná se o dopování typu N.

Pro popis nosičů nábojů v grafenu je vzhledem k jejich relativistické povaze vhodnější použít dvourozměrnou Diracovou rovnici než dvě samostatné Schrödingerovy rovnice popisující díry a elektrony. 2D Diracova rovnice je dána

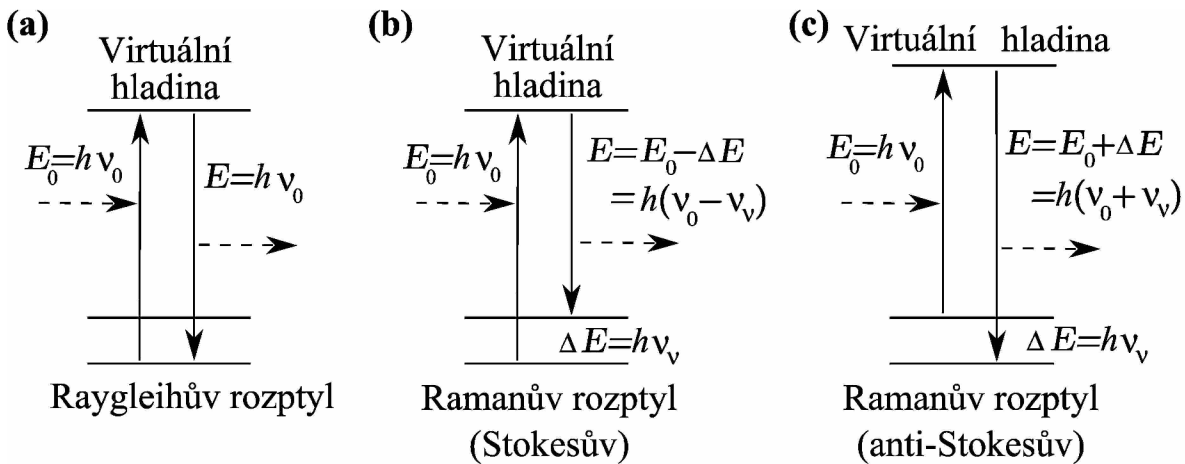
$$\pm c \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A(r) \\ \Psi_B(r) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A(r) \\ \Psi_B(r) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

kde p je hybnost částice a $\Psi_A(r)$ a $\Psi_B(r)$ popisují vlnovou funkci šestiúhelníkové mřížky grafenu [8, 9]. Indexy A a B představují další stupeň volnosti v grafenu, podobně jako index spinu v kvantové mechanice.

Tento další stupeň volnosti, tzv. pseudospin, vychází z křížení energiových pásů způsobený dvěma trojúhelníkovými podmřížkami. Elektron s energií E pohybující se v kladném směru je ze stejného pásu jako díra s energií $-E$ pohybující se v opačném směru. Oba mají tudíž stejný pseudospin, který je paralelní s momentem pro elektrony a antiparalelní pro díry. Zavedením chiralidy [10] jako průmětu pseudospinu na směr pohybu vede k pozitivní chiralitě pro elektrony a negativní chiralitě pro díry v jedné větvi a opačně ve druhé větvi. Tento stupeň volnosti nosičů náboje je velmi důležitý pro magnetické vlastnosti grafenu.

2.3 Ramanovo spektrum grafenu

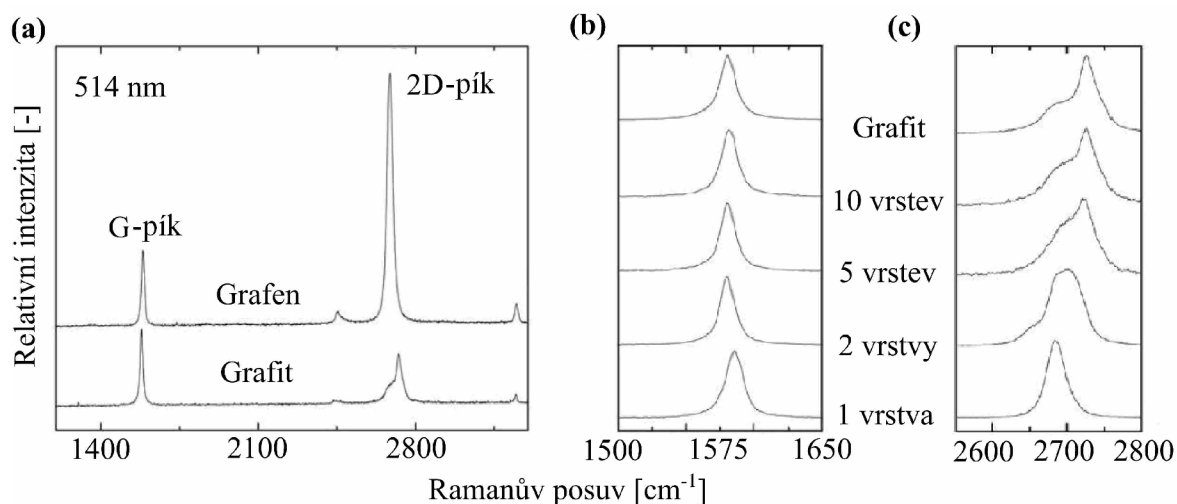
Ramanova spektroskopie je založena na nepružném rozptylu monochromatického světla. Pokud se rozptyluje světlo na atomu nebo molekule, většina fotonů je rozptýlena pružně a jedná se o Rayleighův rozptyl, jak je zobrazeno na obr. 2.5a. Tyto fotony mají stejnou energii, a tedy vlnovou délku, jako dopadající fotony. Nicméně malá část rozptýleného světla (přibližně jeden z deseti milionů fotonů) je rozptýlena při excitaci. Energie fotonů rozptýlených při excitaci se odlišuje od energie dopadajících fotonů a obvykle bývá nižší. V případě, že jsou elektrony světlem excitovány na virtuální hladinu a vrací se na první excitovanou hladinu, frekvence vyzářeného fotonu je nižší a jedná se o Stokesův Ramanův rozptyl, viz obr. 2.5b. Virtuální hladina zaniká po vyzáření.



Obr. 2.5: (a) Vznik Rayleighova rozptylu. (b) Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti. (c) Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti.

Anti-Stokesův Ramanův rozptyl, který je na obr. 2.5c, nastává, pokud jsou elektrony excitovány z prvního excitovaného stavu na virtuální a vrací se na základní stav.

V Ramanově spektru grafenové vrstvy se v rozmezí posuvu vlnových délek 1300 – 3000 cm^{-1} nachází tři významné píky [11 – 17], viz obr. 2.6a. První je nazýván D-pík na hodnotě přibližně 1350 cm^{-1} a jeho přítomnost ve spektru značí poruchy ve struktuře grafenu. Ve spektru kvalitních grafenových vrstev se D-pík nevyskytuje. Druhý je G-pík na 1594 cm^{-1} a třetí 2D-pík (někdy nazýván D'-pík, 2700 cm^{-1}). Přesné polohy píků a jejich tvary vždy závisí na substrátu, na kterém je grafen umístěn. Pokud je grafen umístěn na krystalu s vlastním Ramanovým spektrem (např. SiC), je vhodné toto spektrum odečíst. Obecně je možné říci, že úzký 2D-pík na pozici přibližně 2720 cm^{-1} je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu. Posuv 2D-píku k vyšším hodnotám je způsoben napětím mezi grafenovou vrstvou a substrátem. Pokud se počet vrstev grafenu zvyšuje, 2D-pík se rozšiřuje a posouvá k vyšším hodnotám (obr. 2.6c). Pro jednu vrstvu grafenu je charakteristická větší intenzita 2D-píku než G-píku. Při zvyšování počtu vrstev grafenu se poměr intenzit píků mění a Ramanovo spektrum grafenu přechází ve spektrum odpovídající grafitu.



Obr. 2.6: (a) Srovnání Ramanových spekter grafitu a grafenu získaného metodou exfoliace, při použití excitačního světla o vlnové délce 514 nm. (b) G-pík v závislosti na počtu vrstev grafenu. (c) 2D-pík v závislosti na počtu vrstev grafenu.

2.4 Grafen v magnetickém poli

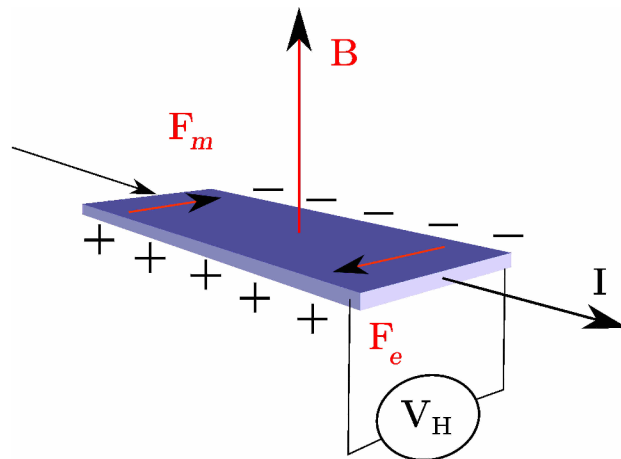
Magnetické pole může být užitečným nástrojem pro charakterizaci fyzikálních vlastností grafenových nanostruktur. Ve vysokém magnetickém poli mohou být pozorovány i relativistické vlastnosti nosičů náboje.

2.4.1 Hallův jev

Na pohybující se nabitě částice ve vodiči (popř. polovodiči) umístěném v magnetickém poli působí Lorentzova síla

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (7)$$

která je kolmá na směr jejich pohybu a směr magnetického pole. Vzniká tzv. Hallovo napětí, tedy hromadění nosičů náboje na okrajích vzorku ve směru kolmém na pohyb nosičů náboje. Přebytek náboje způsobuje vznik elektrického pole, které působí proti Lorentzově síle. Po vyrovnání těchto sil dochází k rovnovážnému stavu. Na zbývající částice působí výsledná síla pouze ve směru pohybu (obr. 2.7). Při zvyšování magnetického pole Hallovo napětí stoupá lineárně, což je označováno za Hallův jev.



Obr. 2.7: Hallův jev ve vodiči umístěném v magnetickém poli. Pokud vodičem protéká proud, na nosiče náboje působí Lorentzova síla kolmá na jejich směr pohybu a směr magnetického pole. Tato síla způsobí hromadění náboje na okrajích vodiče a tedy vznik elektrického napětí.

2.4.2 Kvantový Hallův jev

V roce 1980 byla pozorována nelineární závislost Hallova napětí na magnetickém poli, která nastává ve dvourozměrných strukturách a při nízkých teplotách. Hallovo napětí V_H respektive přímo související Hallova vodivost $\sigma = I/V_H$ nabývá celočíselných násobků e^2/h , které jsou velmi přesně kvantovány. Tento jev je nazýván kvantový Hallův jev.

Podobně jako v klasickém případě, nabitá částice v magnetickém poli vykonává rotační (spirálový) pohyb. V případě omezených rozměrů z principů kvantové mechaniky je však tato rotační energie kvantována. Elektrony mohou obsahovat pouze některé povolené orbity, nazývané se Landauovy hladiny.

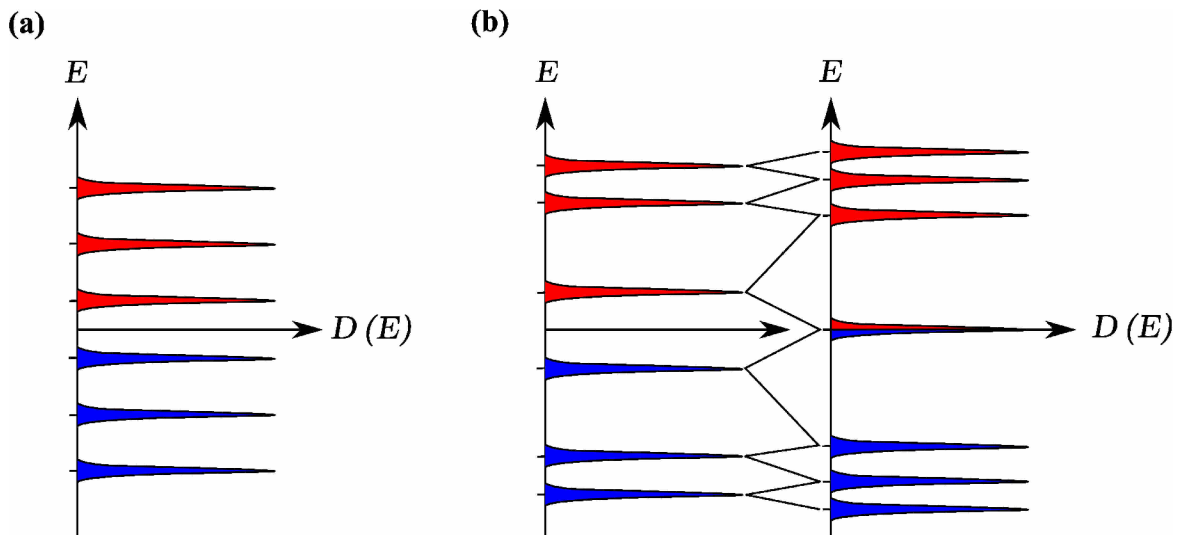
U dvourozměrných polovodičových struktur se kvantování parabolických disperzních relací Landauových hladin řídí podle Schrödingerovy rovnice a vede k ekvidistantnímu rozdělení energiových hladin (obr. 2.8), které je dáno rovnicí

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B}{m^*}, \quad (8)$$

kde m^* je efektivní hmotnost a N je index Landauovy hladiny. Každá hladina může obsahovat několik kvantově mechanických stavů, což znamená, že každá hladina má degeneraci danou vztahem

$$n_L = \frac{g e B}{h}, \quad (9)$$

kde g značí spin. Ve skutečnosti nejsou všechny stavy v nekonečně úzké Landauově hladině, ale dochází k jejich rozšiřování. Toto je způsobeno převážně rozptylem na nečistotách, jak je znázorněno na obr. 2.8 (odstavec 2.4.4).



Obr. 2.8: Schematické znázornění struktury Landauových hladin. (a) Hustota stavů $D(E)$ dvourozměrného elektronového systému se v magnetickém poli rozděluje do stejně vzdálených Landauových hladin. (b) rozdělení Landauových hladin v grafenu způsobené chiralitou nosičů náboje.

Při zvyšování magnetického pole se zvyšuje také počet přípustných stavů v nižších Landauových hladinách a vyšší Landauovy hladiny se začínají vyprazdňovat. Po jejich vyprázdnění nastává skoková změna v Hallově vodivosti. Experimentálně byly zjištěny hodnoty Hallovy vodivosti rovin

$$\sigma = i \frac{ge^2}{h}, \quad (10)$$

kde i je celé číslo udávající počet zaplněných Landauových hladin.

2.4.3 Kvantový Hallův jev v grafenu

V případě grafenu se bezpochyby jedná o dvojrozměrný elektronový systém a kvantový Hallův jev je očekáván. Hodnoty Hallovy vodivosti jsou však v grafenu kvantovány podle rovnice

$$\sigma = \left(i + \frac{1}{2}\right) \frac{ge^2}{h}, \quad (11)$$

s degeneračním faktorem $g = 4$ (dva jsou dány spinem a dva chiralitou nosičů náboje). Toto chování je typické pro jednu vrstvu grafenu a je způsobeno chiralitou nehmotných Diracových fermionů [18, 19]. V přítomnosti magnetického pole je možné zapsat Diracovu rovnici ve tvaru

$$\pm c \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y + ix eB \\ p_x + ip_y - ix eB & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A(r) \\ \Psi_B(r) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A(r) \\ \Psi_B(r) \end{pmatrix}, \quad (12)$$

kde p je hybnost částice a x je její poloha. Řešení rovnice (12) pro lineární disperzi grafenu vede k rovnici

$$E_N = \pm \sqrt{2c\hbar eB(N + 1/2 \pm 1/2)}, \quad (13)$$

ve které $N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ je index Landauovy hladiny. První znak \pm v rovnici (13) se vztahuje k energiím nosičů náboje a znak $\pm 1/2$ k jejich chiralitě.

2.4.4 Rozšíření Landauových hladin

Rozšíření Landauových hladin je způsobené převážně rozptylem na nečistotách, závisí však také na tvaru krystalu. Grafen je sice dvourozměrný krystal, není však úplně rovný [20]. Pro vytvoření stabilní grafenové vrstvy je nutné, aby byla mírně zvlněna, jako na obr. 1.1. Podle teorie není možné vytvořit za pokojových teplot dvourozměrný krystal, protože by byl termodynamicky nestabilní [5]. Vazby uhlíkových atomů ve zvlněné vrstvě však způsobují stabilitu grafenu. Při použití magnetického pole však zvlnění povrchu způsobuje odchylky ve směru působení magnetického pole a tedy i ve velikosti sil na nosiče náboje. Pokud je grafenová vrstva umístěna kolmo do magnetického pole, odchylky kolmic povrchu od směru působení magnetického pole (θ) jsou do 5° a $B = B_0 \cos(\theta)$. Z tohoto důvodu při zvyšování magnetického pole dochází k rozšiřování Landauových hladin.

2.5 Předpokládané uplatnění grafenových vrstev v budoucnu

Od objevu grafenu bylo vytvořeno velké množství studií pro jeho uplatnění [21, 22]. Průhlednost jedné vrstvy grafenu společně s její vysokou vodivostí by mohla být využita například při výrobě ohebných a rolovacích displejů [23] nebo účinných fotovoltaických článků [24]. Ve srovnání s doposud používanými materiály je grafen ohebnější a má nesrovnatelně vyšší pevnost.

Grafen by také mohl nalézt uplatnění při výrobě baterií a kondenzátorů. Vysoká vodivost a velký poměr plochy povrchu a hmotnosti je ideální pro uchování energie s mnohem vyšší hustotou náboje [25]. Grafen připravený ve formě prášku má srovnatelné vlastnosti ve zvyšování účinnosti baterií jako uhlíková nanovlákna, je však mnohem levnější.

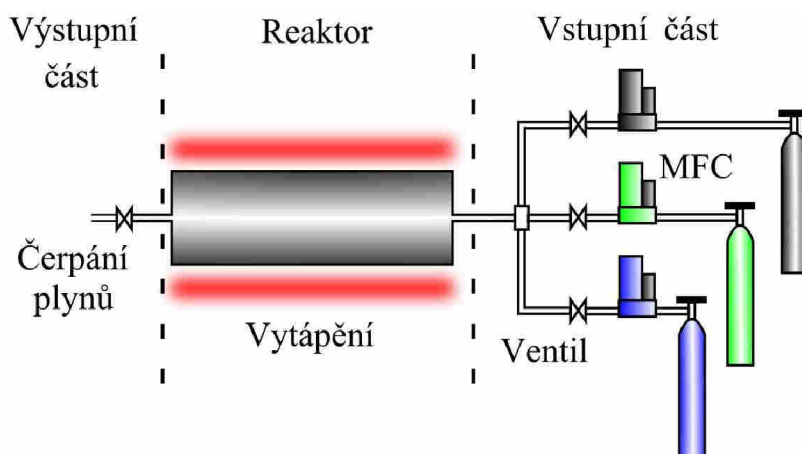
Vodivost grafenu je silně ovlivněna i malým množstvím molekul usazených na jeho povrchu [26]. I jediná molekula například dusíku může být detekována a odlišena od ostatních. Grafen by tedy mohl být použit i jako velmi citlivý detektor plynů.

Toto je pouze několik návrhů z velkého množství možností uplatnění grafenu v budoucnosti. Podstatná část studií je v současné době zaměřena na uplatnění grafenu v běžném životě.

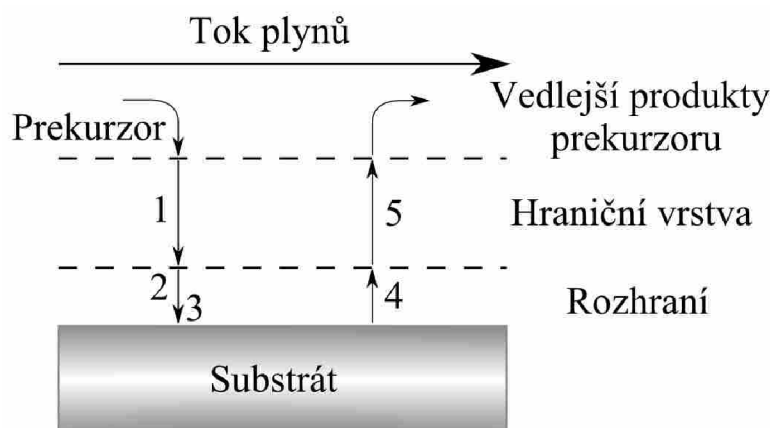
3 Příprava grafenových vrstev

3.1 Chemická depozice z plynné fáze

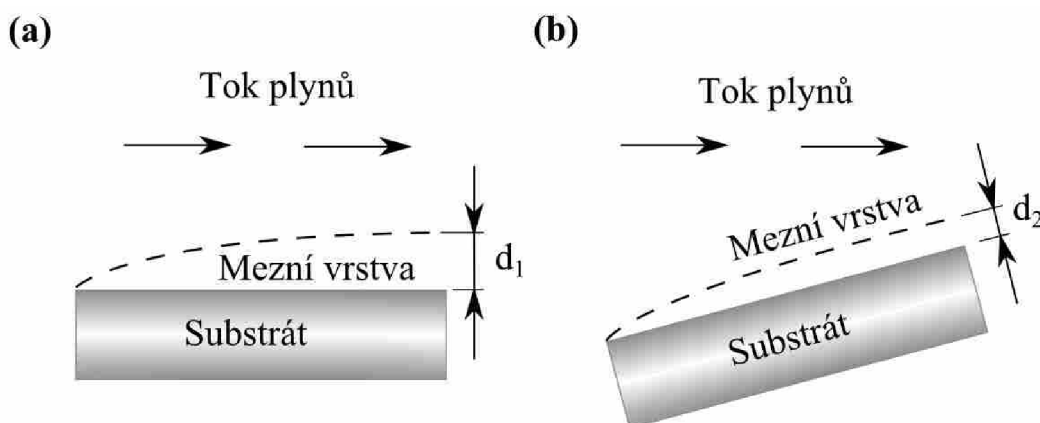
Chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) je proces využívaný pro přípravu tenkých vrstev. Od metody fyzikální depozice z plynné fáze (*Physical Vapour Deposition* – PVD) se značně odlišuje tím, že vrstvy jsou deponovány za průběhu chemických reakcí. Schematický obrázek typické CVD pece pro výrobu grafenu je na obr. 3.1. Pec je možné rozdělit na tři hlavní části - vstupní část, reaktor a výstupní část. Vstupní část slouží k regulování množství plynů vstupujících do reaktoru pomocí speciálních ventilů řízených počítačem (*Mass Flow Controller* – MFC). Chemické reakce probíhající uvnitř reaktoru za vysokých teplot způsobují usazování požadovaného materiálu na substrát. Vysokých teplot v reaktoru je velmi často dosaženo topným odporovým drátem. Výstupní část slouží k regulování tlaku v reaktoru. Možnost regulace tlaku v reaktoru je důležitá pro správný průběh chemické reakce. K odčerpávání plynů se používá jedna nebo i více vakuových vývěv. Regulování tlaků se provádí pomocí speciálního škrticího ventilu. Experimentální uspořádání CVD pece se nemusí jevit příliš složité, proces CVD může být však značně komplikovaný. Kromě základních charakteristik procesu jako jsou teplota, tlak v reaktoru, tok plynů, čas depozice je třeba vzít také v úvahu ostatní vlivy – čistota plynů, možné netěsnosti pece, průřez a objem reaktoru, geometrické uspořádání a mnoho dalších parametrů. I malé změny uspořádání mohou ve výsledku velmi ovlivnit celou depozici a je proto velmi komplikované obecně optimalizovat výrobní postupy. V procesech CVD (obr. 3.2) bývají také problémy s definovaným prouděním plynů v reaktoru a dominantní v různých částech reaktoru se stává i difuze. Další problém je, že chemické reakce zahrnují mnoho mezikroků a u některých není přesně znám mechanismus reakce. Difuze atomů z respektive do povrchu substrátu může být také komplikovaná, protože podle dynamiky kapalin je horní vrstva substrátu vytvářena do vrstvy nerovnoměrné tloušťky, jak je ukázáno na obr. 3.3. Rychlost difuze závisí na tloušťce povrchové vrstvy, a proto je důležité, aby byla co nejrovnější.



Obr. 3.1: Schematické znázornění CVD pece pro výrobu grafenu. Tok vstupujících plynů do reaktoru je regulován pomocí MFC (*Mass Flow Controllers*) ventilů. Tlak plynů v reaktoru je nastavován škrticím ventilem.



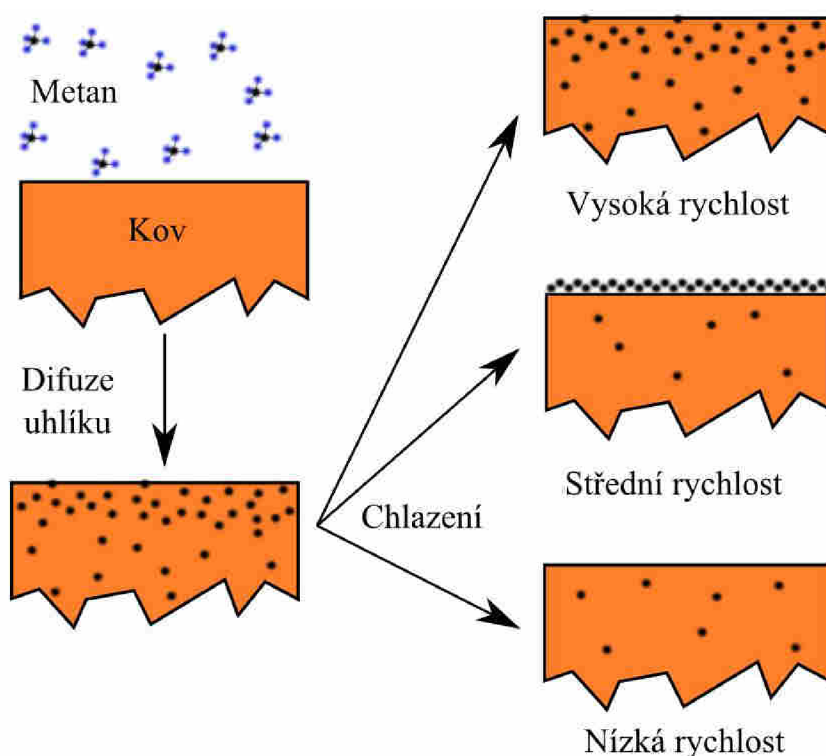
Obr. 3.2: Depoziční proces CVD, 1. prekurzor proniká mezní vrstvou, 2. prekurzor je adsorbován na substrát, 3. na povrchu nastává chemická reakce, 4. vedlejší produkty jsou desorbovány z povrchu, 5. vedlejší produkty pronikají mezní vrstvou a jsou unášeny proudem plynu.



Obr. 3.3: Vliv sklonu substrátu při CVD procesu na tvar mezní vrstvy. (a) Povrch substrátu je rovnoběžný s tokem plynů. (b) Povrch substrátu pod mírným sklonem vzhledem k toku plynů ($d_1 > d_2$).

Depozice grafenu může být rozdělena do dvou částí - pyrolytický rozklad prekurzoru na uhlík a zbytkový plyn (obvykle vodík) a tvoření grafenové struktury z uhlíkových atomů. Rozklad prekurzoru by měl probíhat pouze na povrchu substrátu. Pokud se rozkládá prekurzor i v jiných místech reaktoru, dochází k vytváření uhlíkových sazí, které se usazují nejen na stěnách reaktoru, ale znehodnocují i připravovaný grafen. I když tyto uhlíkové saze vznikají pouze z uhlíku, jejich amorfní struktura zabraňuje vytváření kvalitního grafenu. Aby bylo možné dosáhnout homogenního rozkladu prekurzoru na povrchu, používají se jako substráty různé katalyzátory, nejčastěji elementární kovy. Funkce katalyzátoru je snížit aktivační energii reakce a tím dosáhnout snížení teploty v reaktoru. Vysoká aktivační energie také způsobuje, že rychlost reakce je velmi citlivá na změnu teploty. Kvalita grafenu je určena kinetikou reakcí a je tedy obtížné vytvořit kvalitní grafenové vrstvy s vysokou aktivační energií reakce. Pro formování grafitické struktury bez katalyzátoru jsou potřeba teploty vyšší než $2500\text{ }^\circ\text{C}$. Tak vysoké teploty vyžadují speciální depoziční systém, substrát a velké množství energie.

Katalyzátory používané při přípravě grafenu metodou CVD jsou nejčastěji kovy, do kterých může difundovat uhlík. Během růstu grafenu při zvýšené teplotě uhlíkové atomy usazené na povrchu katalyzátoru pronikají do intersticiálních vrstev katalyzátoru. Při nevhodně zvolené rychlosti chlazení může docházet k vracení těchto atomů zpět na povrch a tedy růstu vrstvy z opačné strany, což je nežádoucí jev. Rychlost chlazení je důležitý parametr, který může ovlivnit počet vrstev grafenu. Schematický náčrt růstu grafenu na niklu s různými rychlostmi chlazení je zobrazen na obr. 3.4. Při velmi rychlém chlazení nemají uhlíkové atomy dostatek času k tomu, aby se vrátily zpět na povrch a zůstávají uvnitř niklu. Na povrchu zůstává pouze nepatrná část uhlíkových atomů. Při střední rychlosti chlazení vzniká grafen a při pomalé rychlosti chlazení difundují uhlíkové atomy hluboko do niklu a na povrchu nezůstává téměř nic.

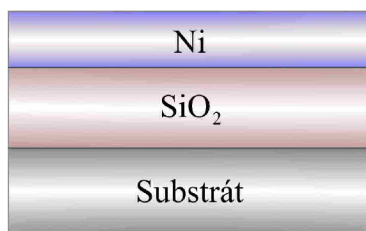


Obr. 3.4: Schematické znázornění usazování uhlíku v niklovém substrátu při depozici CVD a vliv rychlosti chlazení na formování výsledné grafenové vrstvy.

Důležitá vlastnost katalyzátoru ovlivňující kvalitu grafenu je také jeho drsnost, především velikost zrn. Deponované uhlíkové atomy, nebo atomy difundující z objemu zpět na povrch se usazují přednostně na místech s vyšší povrchovou energií, tedy hranicích zrn a v místech poruch. Tyto místa mají více vazebných míst, na kterých se mohou snadněji usazovat uhlíkové atomy. Výsledné grafenové vrstvy jsou pak po povrchu nerovnoměrně rozloženy. Tlustší vrstvy v okolí hranic zrn a tenké vrstvy grafenu na ostatních místech. Pro zvětšení velikosti zrn a odstranění poruch se před růstem grafenu používá žihání katalyzátoru.

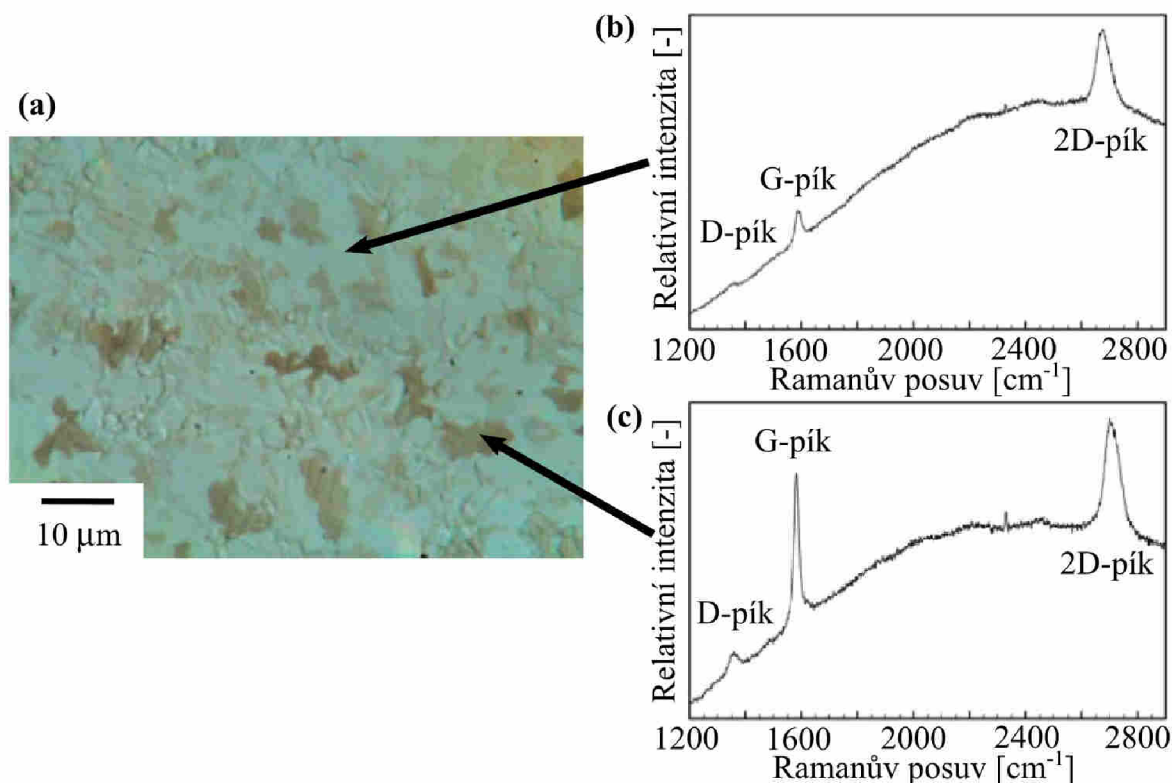
3.1.1 CVD grafenu na niklovém substrátu

Jedním z nejvíce používaných katalyzátorů pro výrobu grafenu pomocí CVD je nikl [27, 28]. Dříve byl nikl používán jako účinný katalyzátor pro růst uhlíkových nanotrubic. Rozdíl mezi růstem grafenu a uhlíkovými nanotrubicemi je použití značně nižších tlaků při růstu grafenu, čímž se zabraňuje rychlému tvoření grafitických struktur. Používané substráty pro růst grafenu mohou mít strukturu podobnou jako na obr. 3.5. Tedy multivrstva Ni/SiO₂/Si, ve které je oxid křemičitý mezi niklem a křemíkovým substrátem použit jako difuzní bariéra, která zabraňuje niklu difundovat do křemíkového substrátu. Připravený substrát je umístěn do reaktoru a celá aparatura je čerpána na nízký tlak ($1 \cdot 10^{-3}$ Pa). Dalším krokem při depozici grafenu je žíhání substrátu, které je prováděno při vysokých teplotách (1000 °C) a za nízkých tlaků ve vodíkové atmosféře. Tento krok je velmi důležitý pro zvětšení velikosti zrn a odstranění poruch na povrchu substrátu, tedy pro zlepšení kvality substrátu před růstem grafenu. Po žíhání substrátu ve vodíkové atmosféře se začíná do reaktoru připouštět metan (popř. acetylen či jiný vhodný uhlovodík) a na povrchu substrátu je inicializován růst grafenu. Popsaná metoda se označuje zkratkou LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*), protože se jedná o metodu CVD za nízkých tlaků. Grafen je možné vyrábět také metodou CVD za atmosférického tlaku. V tomto případě s prekurzorem proudí velké množství argonu, který zabraňuje oxidaci povrchu substrátu a zpomaluje depozici. Uhlíkové vrstvy vyrobené metodou LPCVD nejsou sice rovnoměrné ve své tloušťce po celém povrchu, ale na vzorku se vyskytují malé oblasti grafenu.



Obr. 3. 5: Schematické znázornění multivrstevného substrátu připraveného pro růst grafenu. Povrchová vrstva niklu slouží jako katalyzátor. Prostřední (SiO₂) vrstva je difuzní překážka, která zabraňuje niklu pronikat do substrátu, obvykle křemíkového.

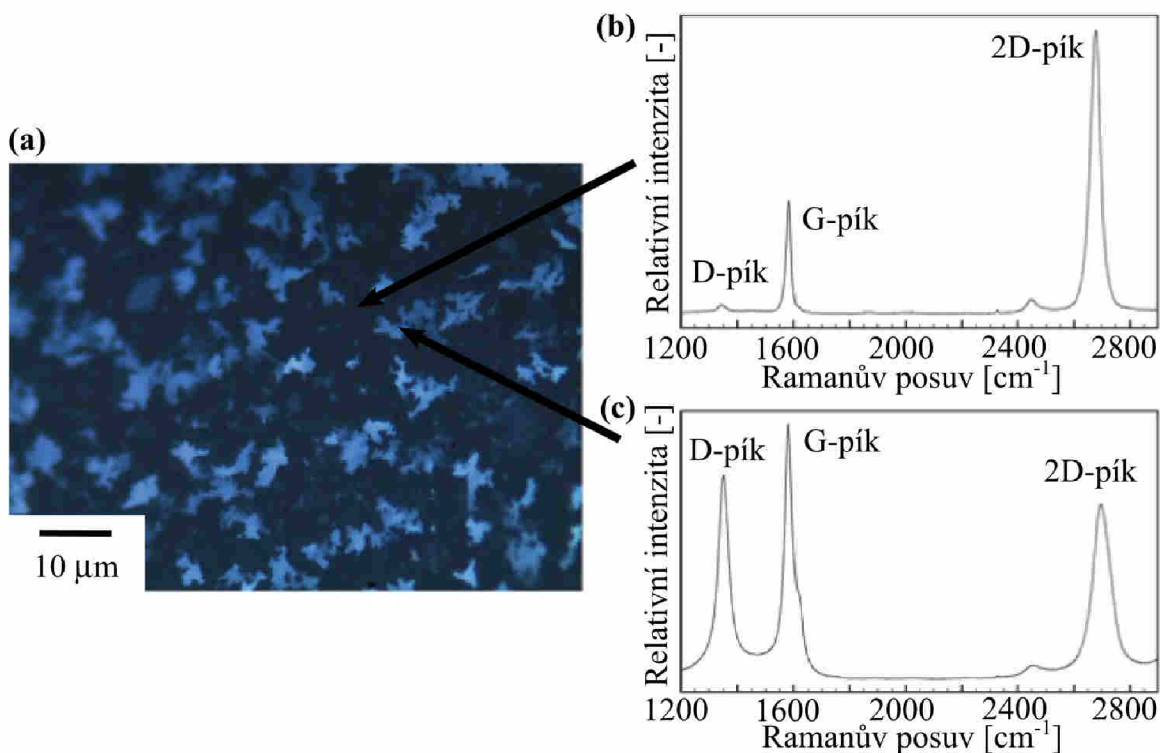
Poslední krok, který je však velmi důležitý pro formování grafenu, je chlazení substrátu. Uhlíkové atomy mohou za vysokých teplot (900 °C) difundovat do niklu. Pokud se tedy prekurzor rozkládá a uhlíkové atomy jsou usazovány na povrchu niklu, velmi rychle začínají pronikat do intersticiálních vrstev niklu. Při chlazení substrátu se uhlíkové atomy usazené v niklu vracejí zpět na povrch a může docházet k růstu grafenu ze strany niklu. Tloušťka grafenu závisí na difuzi uhlíkových atomů v niklu a rychlosti chlazení po růstu grafenu. Vracející se uhlíkové atomy se usazují přednostně na hranicích zrn a místech s poruchami. Růst grafenu ze strany niklu způsobuje komplikace při výrobě souvislé vrstvy. Jak je možné vidět na obr. 3.6 a 3.7, grafenová vrstva připravena metodou CVD na niklu je velmi nerovnoměrná v tloušťce.



Obr. 3.6: (a) Povrch niklu s grafenem měřený optickým mikroskopem. (b) Ramanovo spektrum měřené na světlejší oblasti vzorku. Tvar, pozice a poměr G a 2D-píku je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu. Existence D-píku značí přítomnost poruch ve vrstvě. (c) Ramanovo spektrum měřené na tmavé oblasti vzorku. Tato místa jsou pokryta několika vrstvami grafenu (G, 2D-pík) s poruchami (D-pík).

Nejčastěji používané prekurzory pro růst grafenu jsou uhlovodíky jako metan (CH_4) a acetylen (C_2H_2). Metan je velmi vhodný prekurzor, protože je poměrně stabilní (malá pyrolytická rychlost) za vysokých teplot ($800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ pro růst grafenu) a má jednoduchou atomární strukturu. Většina ostatních uhlovodíků má velkou pyrolytickou rychlost za vysokých teplot, která způsobuje usazování velkého množství uhlíku na povrchu substrátu. Nicméně i proces rozkladu metanu není přesně znám. Možný způsob disociace metanu je $\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-C}$. Čím více je mezikroků v disociaci, tím více možností má uhlík pro formování grafenové vrstvy.

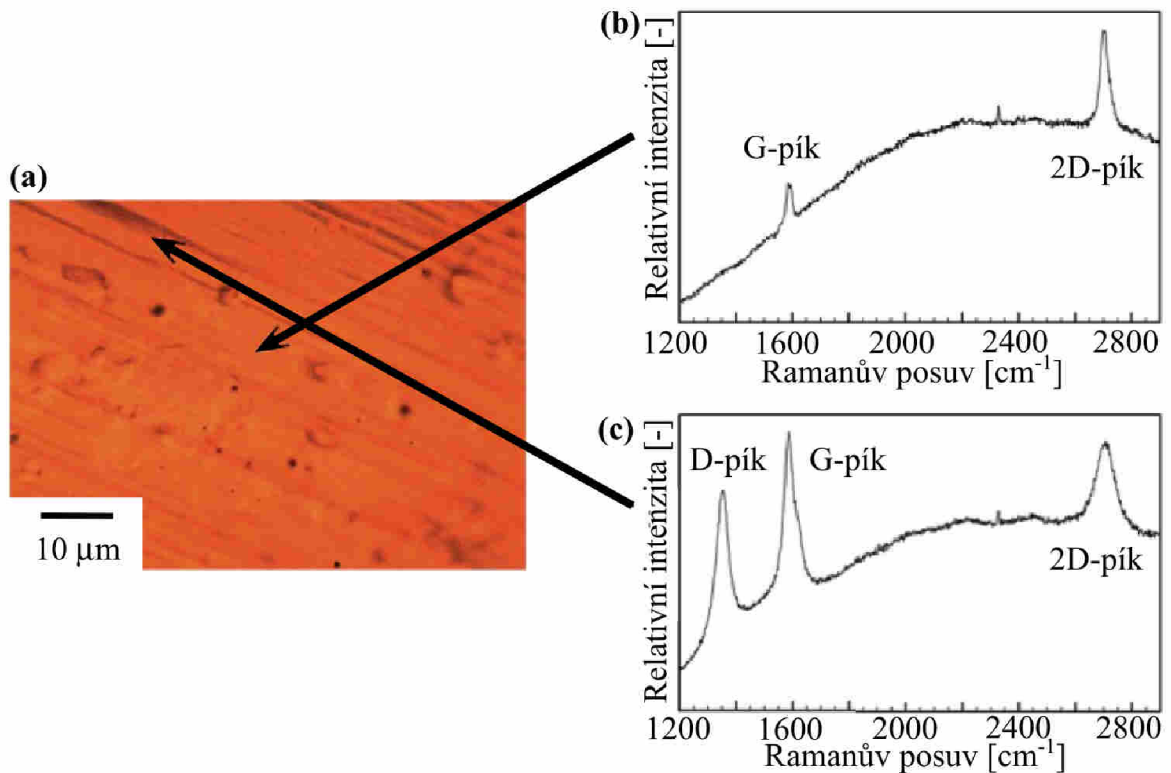
Depoziční technikou výroby grafenu by teoreticky mělo být možné vytvářet vrstvy s velmi přesně definovanou tloušťkou, podobně jako u depozice atomárních vrstev ALD (*Atomic Layer Deposition*). Růst vrstev s atomární přesností tloušťky pomocí CVD nebylo však nikdy dosaženo. Pokud se depozice grafenu neukončí po zformování první monovrstvy, začínají vznikat další vrstvy, které tvoří spíše shluky grafitu. Obvykle se CVD metoda používá pro výrobu vrstev mnohem tlustších než grafen.



Obr. 3.7: (a) Grafenová vrstva přenesená z niklu na SiO_2 . (b) Ramanovo spektrum měřené na tmavší oblasti vzorku. Tvar, pozice a poměr G a 2D-píku je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu. Existence D-píku značí přítomnost poruch ve vrstvě. (c) Ramanovo spektrum měřené na světlé oblasti vzorku. Tato místa jsou pokryta několika vrstvami grafenu (G, 2D-pík) s poruchami (D-pík).

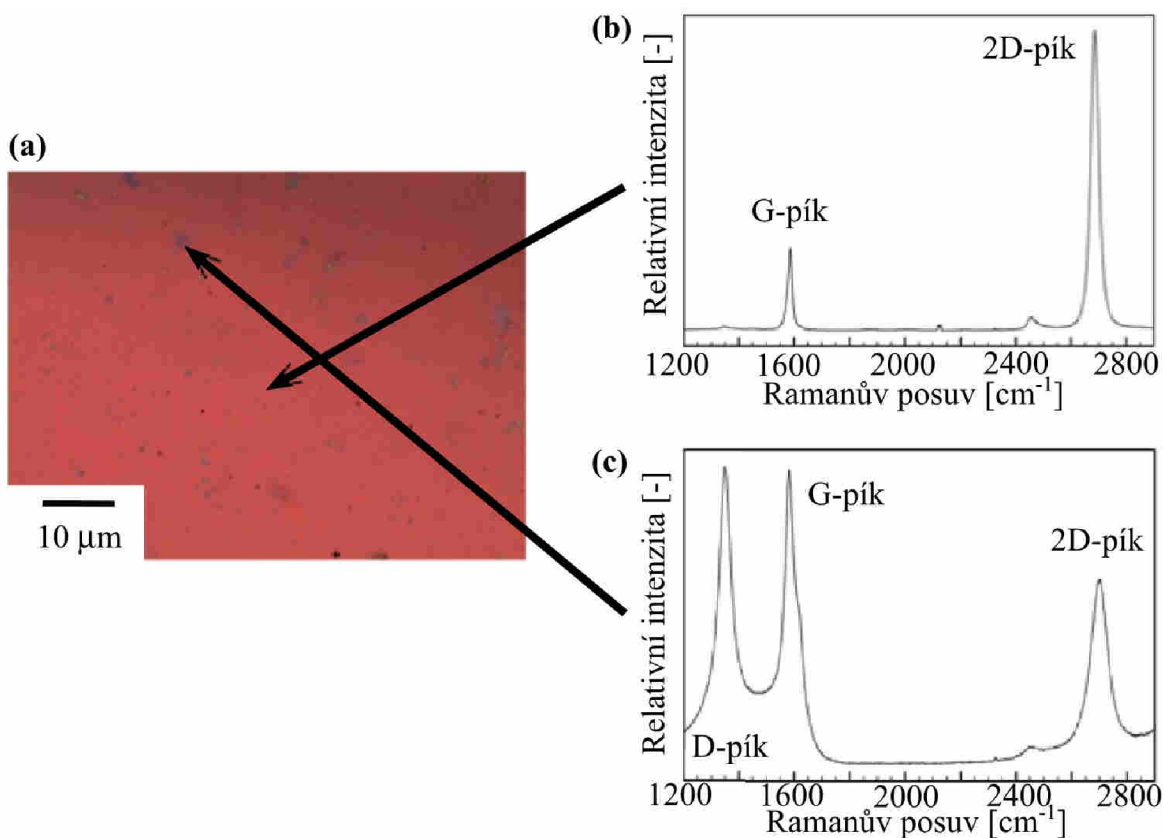
3.1.2 CVD grafenu na měděném substrátu

Při použití niklu jako katalyzátoru vznikají při vysokých teplotách problémy s difuzí uhlíkových atomů do vnitřních vrstev niklu a následnému růstu grafenu při nevhodně zvolené rychlosti chlazení. Z tohoto důvodu je pro výrobu grafenu vhodnější katalyzátor měď, do které nemohou téměř vůbec difundovat uhlíkové atomy ani při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [29 – 33]. Vrstva grafenu je formována na povrchu přímo při pyrolytickém rozkladu uhlovodíku a při chlazení nedochází k nežádoucí precipitaci uhlíku z objemu mědi. Z uvedených principů se výrobní postup značně zjednodušuje. Při daném tlaku a teplotě reakce není poté komplikované určit množství prekursoru pro formování jedné vrstvy grafenu. Při výrobě grafenu na měděné fólii je potřeba nižší tlak a nižší teplota než při použití niklu jako katalyzátoru. Morfologie povrchu měřená optickým mikroskopem a Ramanovo spektrum grafenu na měděné fólii je na obr. 3.6. Z obr. 3.8a, 3.8a je zřejmé, že grafen na mědi je rozložen mnohem více rovnoměrněji než grafen na niklu. Rovnoměrnost grafenu je možné pozorovat i na grafenu přeneseném na SiO_2 (obr. 3.9). Z naměřeného Ramanova spektra (obr. 3.9b) je patrné většinové pokrytí jednou vrstvou grafenu. Na některých místech vzorku (obr. 3.9c) je více vrstev grafenu s poruchami. Výskyt poruch signalizuje intenzivní D-pík v Ramanově spektru. Více vrstev grafenu lze detekovat pomocí G-píku, který je vyšší než 2D-pík. Použití vhodného katalyzátoru má velký vliv na vlastnosti grafenu.



Obr. 3.8: (a) Povrch měděné fólie s grafenem měřený optickým mikroskopem. (b) Ramanovo spektrum měřené na světlé oblasti vzorku. Tvar, pozice a poměr G a 2D-píku je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu bez poruch. (c) Ramanovo spektrum měřené na tmavé oblasti vzorku, kde jsou místa pokryta několika vrstvy grafenu (G, 2D-pík) s poruchami (D-pík).

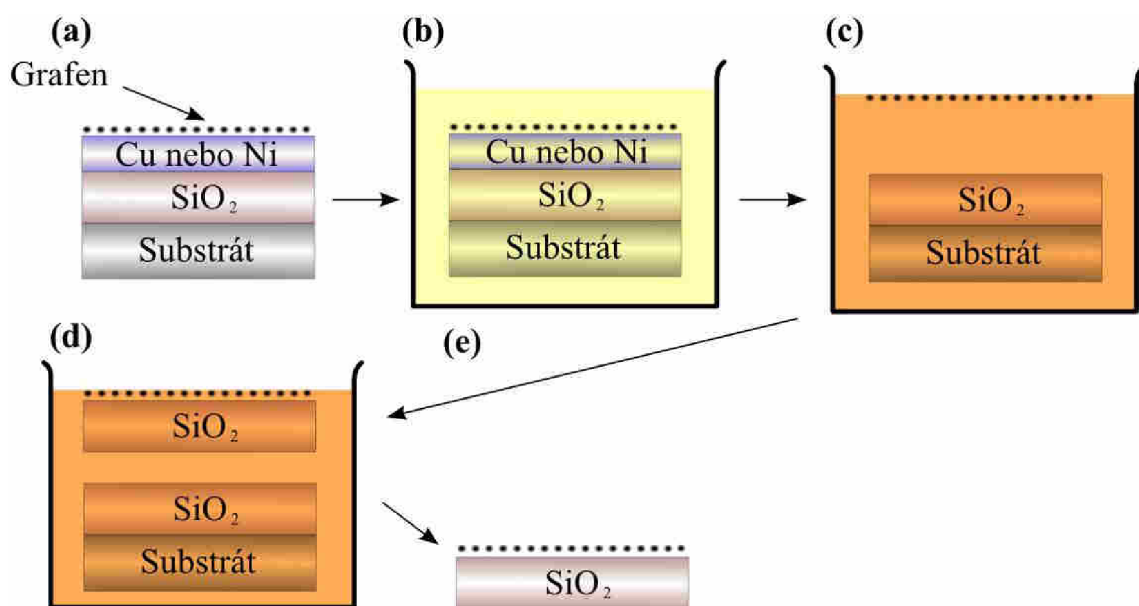
Doposud nejúspěšnější depozice grafenových vrstev byly provedeny užitím komerčně dostupných měděných fólií s velkými zrny (přibližně $100 \mu\text{m}^2$). Tyto zrna jsou o jeden řád větší než u tenkých měděných vrstev deponovaných naprašováním. Velikost zrn ovlivňuje kvalitu grafenu po růstu, protože se uhlíkové atomy usazují přednostně na místech poruch a hranicích zrn. Výroby velkých ploch grafenu pomocí CVD na měděné fólii a účinného přenosu grafenu bylo dosaženo v roce 2010 [34].



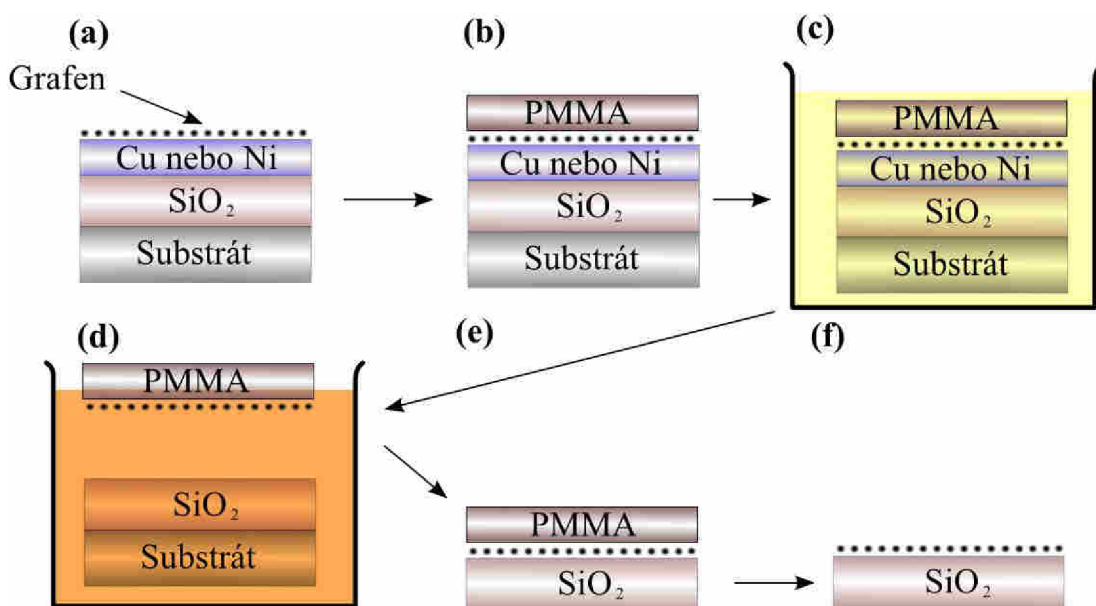
Obr. 3.9: (a) Grafenová vrstva přenesená z měděné fólie na SiO₂. (b) Ramanovo spektrum měřené na světlé oblasti vzorku. Tvar, pozice a poměr G a 2D-píku je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu bez poruch (D-pík). (c) Ramanovo spektrum měřené na tmavé oblasti vzorku. Tato místa jsou pokryta několika vrstvami grafenu (G, 2D-pík) s poruchami (D-pík).

3.1.3 Přenos grafenových vrstev z katalyzátoru

Pro využití grafenových vrstev při výrobě elektronických zařízení je nutné odstranit vodivý katalyzátor a grafenovou vrstvu přenést na povrch vhodného substrátu [35, 36]. Separace grafenu od katalyzátoru je obvykle založeno na odleptání katalyzátoru. Doba leptání závisí na rozměrech leptaného materiálu a koncentraci leptadla. Pro přenos grafenu se používají dvě metody. Při první metodě je katalyzátor rozpuštěn v leptadle a plovoucí grafenová vrstva je podebrána substrátem, jak je ukázáno na obr. 3.10. Při druhé metodě je povrch grafenu na katalyzátoru je pokryt polydimethylsiloxanem (PDMS) nebo polymethylmethakrylátem (PMMA). Poté je katalyzátor rozpuštěn a plovoucí vrstvička PDMS (PMMA) – grafen vyzvednuta nevodivým substrátem z roztoku (obr. 3.11). První metoda je jednodušší, grafen ale vykazuje horší kvalitu. Při použití druhé metody obsahuje výsledný grafen podstatně méně defektů.



Obr. 3.10: Schematické znázornění postupu přímého přenosu grafenové vrstvy na nevodivý substrát. (a) Grafen na katalyzátoru připravený metodou CVD. (b) Struktura je umístěna do roztoku, který leptá katalyzátor. (c) Katalyzátor je odleptán a vrstva grafenu plove na hladině. (d) Grafen je vyzvednut z roztoku nevodivým substrátem (obvykle SiO₂). (e) Výsledná grafenová vrstva na povrchu nevodivého substrátu.



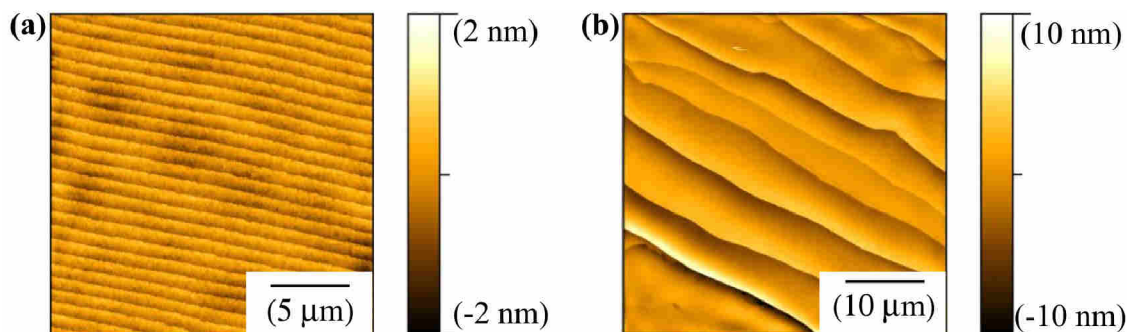
Obr. 3.11: Schematické znázornění postupu přenosu grafenové vrstvy na nevodivý substrát s použitím PMMA. (a) Grafen na katalyzátoru připravený metodou CVD. (b) Povrch grafenu je pokryt tenkou vrstvou PMMA. (c) Struktura je umístěna do roztoku které leptá katalyzátor. (d) Katalyzátor je odleptán a vrstva grafen - PMMA plove na hladině. (e) Grafen s PMMA je vyzvednut z roztoku nevodivým substrátem (obvykle SiO₂). (f) Výsledná grafenová vrstva na povrchu nevodivého substrátu po rozpuštění vrstvy PMMA.

3.2 Epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku (SiC)

Metoda epitaxního růstu grafenu na povrchu karbidu křemíku je založena na oddělování atomů křemíku od atomů uhlíku, nejlépe pouze z první vrstvy substrátu. Krystal karbidu křemíku je potřeba zahřát na vysokou teplotu (přibližně 1600 °C), při které se atomy křemíku vypařují z povrchu. Zbylé atomy uhlíku jsou poté formovány do grafenové vrstvy.

Existuje přibližně 250 různých krystalických forem karbidu křemíku. Pro výrobu grafenu je nejvhodnější typ 4-H SiC (mřížková konstanta 0,31 nm, 1,01 nm) a 6-H SiC (0,31 nm, 1,51 nm) z důvodu orientace krystalografických rovin (0001). Pro odstranění nečistot usazených na povrchu je nutné umístit krystal do vakua a zahřát na vyšší teplotu. Používané krystaly SiC mají obvykle velmi rovný povrch s drsností nepřevyšující deset nanometrů, což však pro růst kvalitního grafenu není dostačující. Pro vyrovnání povrchu a odstranění různých povrchových defektů se používá žíhání vzorku ve vodíkové atmosféře při teplotách vyšších než 1400 °C. Výroba se tak prodlužuje a prodražuje, na druhou stranu je však postup vyrovnání povrchu znám mnoho desetiletí a po správném žíhání lze připravit velmi dobrý výchozí povrch pro růst grafenu (obr. 3.12a). Takový povrch je tvořen atomárně rovnými terasami ve směru krystalografických rovin (0001) o šířce 200 – 1000 nm [37, 38] v závislosti na kvalitě krystalu. Výška schodu teras je po žíhání 1,0 nm (1,5 nm), což odpovídá mřížkové konstantě 4H-SiC (6H-SiC).

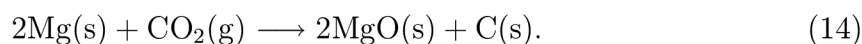
Růst grafenu lze provádět v podmínkách vakua žíháním substrátu na teplotě 1100 °C. Z povrchu se intenzivně odpařují atomy křemíku a povrch se přetváří na strukturu připomínající malá zrna grafenu o ploše 30-200 nm² [39]. Je vhodné provádět celý postup v jednom zařízení a vyhnout se tak v průběhu výroby zbytečné kontaminaci povrchu krystalu s nečistotami. V roce 2009 skupina Thomase Seyllera poukazuje na možnost růstu grafenu při atmosférickém tlaku v prostředí argonu [40], který celkově zmírňuje vypařování z povrchu a dovoluje používat značně vyšších teplot při žíhání. Terasy žíhaného vzorku se přetvoří v terasy grafenu o šířkách kolem 3 μm a délce 50 μm, místo malých zrn o velikosti maximálně několik stovek nanometrů (obr. 3.12b, [41]). Nevýhodou této metody jsou poměrně drahé substráty karbidu křemíku. Při výrobě se také spotřebuje velké množství plynů, energie a v neposlední řadě času. Nicméně grafen získaný touto metodou je velice kvalitní a na rozdíl od metody exfoliace je možné pokrýt grafenem téměř celý substrát.



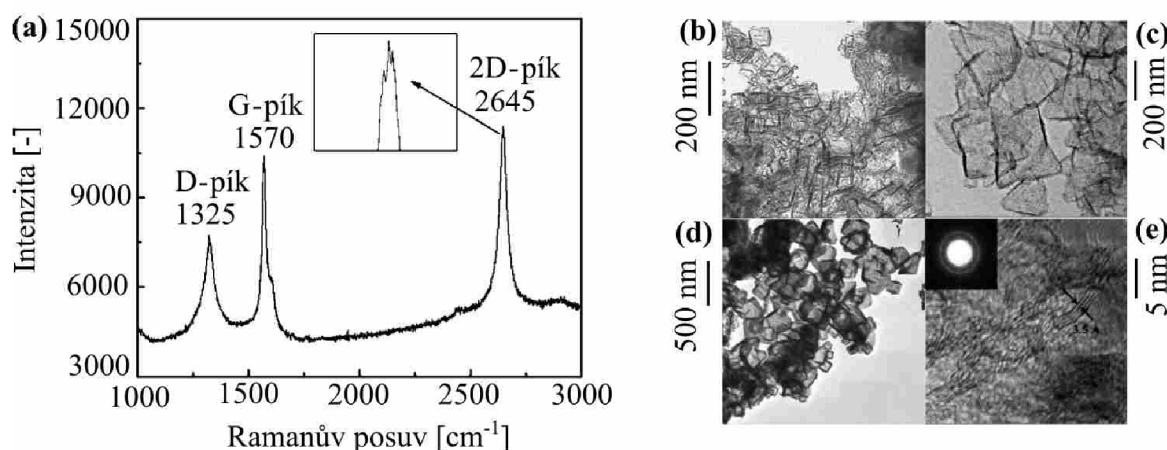
Obr. 3.12: Typická morfologie povrchu karbidu křemíku měřeného pomocí AFM (a) po žíhání ve vodíkové atmosféře, (b) po růstu grafenu.

3.3 Výroba několikavrstvého grafenu z oxidu uhličitého

V roce 2011 byl užit suchý led (oxid uhličitý v pevném stavu) při výrobě několikavrstvého grafenu [42]. Nespornou výhodou je použití netoxických chemikálií a recyklovatelných materiálů. Dříve také nebyla publikována práce na využití oxidu uhličitého při výrobě uhlíkových nanostrukturálních materiálů. Při této metodě dochází ke spalování hořčíku v oxidu uhličitém a jejich produktem je oxid hořečnatý a uhlík



Při výrobě grafenových vrstev jsou do nádoby se suchým ledem umístěny zapálené hořčkové hobliny. Vzniklé produkty (oxid hořečnatý a uhlík) jsou odděleny od suchého ledu a přeneseny do jednomolárního roztoku kyseliny chlorovodíkové, ve které za pokojové teploty dochází k rozpouštění oxidu hořečnatého a usazeného hořčíku. Oxid hořečnatý i hořčík reagují s kyselinou chlorovodíkovou a vytváří chlorid hořečnatý (MgCl_2), který je již rozpustný ve vodě a může být snadno odstraněn. Sloučenina je dále několikrát filtrována deionizovanou vodou dokud není pH neutrální. Uhlík v pevném skupenství je nakonec vysoušen ve vakuu při teplotě 100°C . Ramanovo spektrum a obrázky z optického mikroskopu několikavrstvého grafenu vyrobeného z oxidu uhličitého jsou na obr. 3.13.

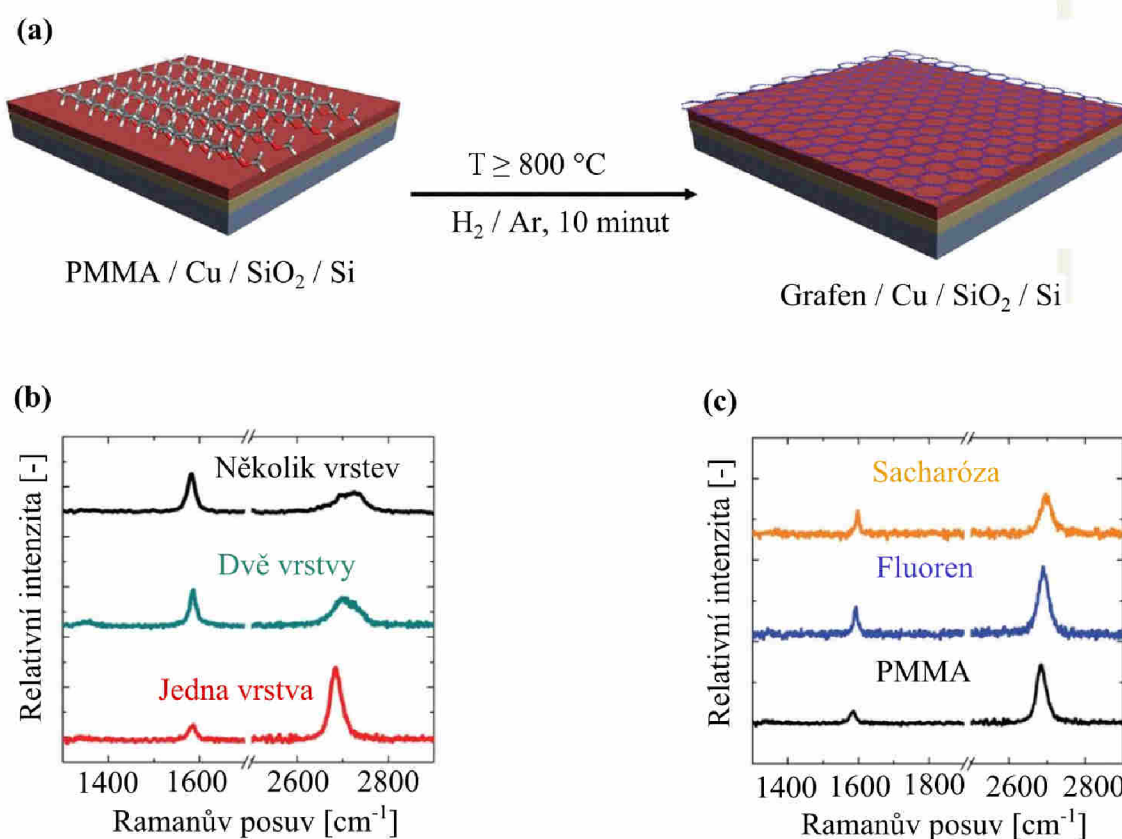


Obr. 3.13: (a) Ramanovo spektrum několika vrstev grafenu vytvořeného z oxidu uhličitého v pevném stavu. Intenzivní D-pík značí poruchy ve struktuře grafenu. Vlnová délka použitého laseru byla 633 nm. (b) — (e) Obrázky několikavrstvého grafenu pořízené transmisním elektronovým mikroskopem [42].

3.4 Růst grafenu z uhlíku v pevném stavu

Výroba grafenu z uhlíku v pevném skupenství je velmi podobná růstu grafenu metodou CVD na kovovém substrátu z metanu s tím rozdílem, že zdroj uhlíku je nanesen přímo na katalyzátor a je v pevném stavu [43]. Jako zdroj uhlíku je možné použít polymethylmethakrylát (PMMA, $C_5O_2H_8$), fluoren ($C_{13}H_{10}$) nebo sacharózu ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Při použití PMMA jako zdroje je rotačním nanášením rozprostřena tenká vrstva PMMA (přibližně 100 nm) na povrchu měděného substrátu (popř. jiného vhodného katalyzátoru). Pokud je tento substrát vystaven toku vodíku a argonu, dochází za nízkých tlaků při teplotách 800 - 1000 °C k vytváření souvislých grafenových vrstev (obr. 3.14). Připravený grafen může být přenesen i na jiný substrát. Dále bylo zjištěno, že tloušťka grafenové vrstvy je závislá na velikosti toku vodíku a argonu. Jejich změnou je tedy možné vytvářet jednu, dvě nebo více vrstev grafenu. Pro vytváření několikavrstvého grafenu je při teplotě 1000 °C použit tok argonu 500 sccm (standardní centimetr krychlový za minutu) a tok vodíku 3 - 5 sccm.



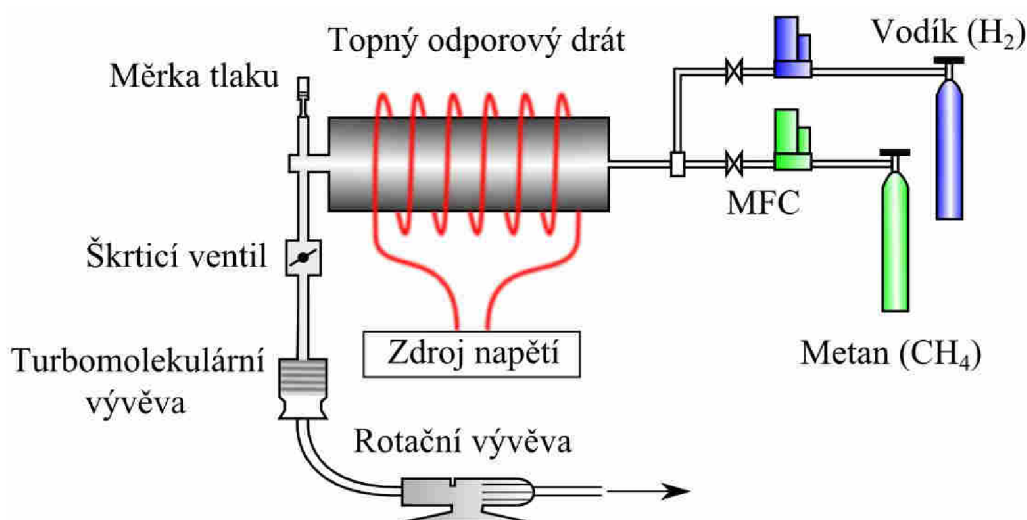
Obr. 3.14: (a) Růst grafenu z PMMA, naneseného na měděném substrátu. Substrát je za vysoké teploty vystaven směsi vodíku a argonu. Při teplotách vyšších než 800 °C dochází k vytváření grafenové vrstvy. (b) Typické Ramanovo spektrum jedné, dvou a několika vrstev grafenu vytvořených z PMMA. Tloušťka výsledné vrstvy grafenu je ovlivněna velikostí poměru vodíku a argonu při růstu grafenu. (c) Ramanovo spektrum grafenu vytvořeného ze sacharózy, fluorenu a PMMA.

Pokud je tok vodíku zvýšen na 10 sccm, dochází k formování dvou vrstev grafenu. Jedna vrstva grafenu vzniká při použití toku vodíku 50 sccm. Je zřejmé, že tloušťka grafenové vrstvy je závislá na velikosti toku vodíku a se zvyšující se velikostí počet vrstev klesá. Vodík tedy při vyšších teplotách odstraňuje uhlíkové atomy usazené na povrchu katalyzátoru. Menší tok vodíku zanechává více uhlíkových atomů a dochází k růstu více vrstev grafenu. Uhlíkové atomy z pevného zdroje mohou za vysokých teplot pouze velmi málo difundovat do mědi. Měděná fólie je tedy vhodný katalyzátor při výrobě jedné vrstvy grafenu.

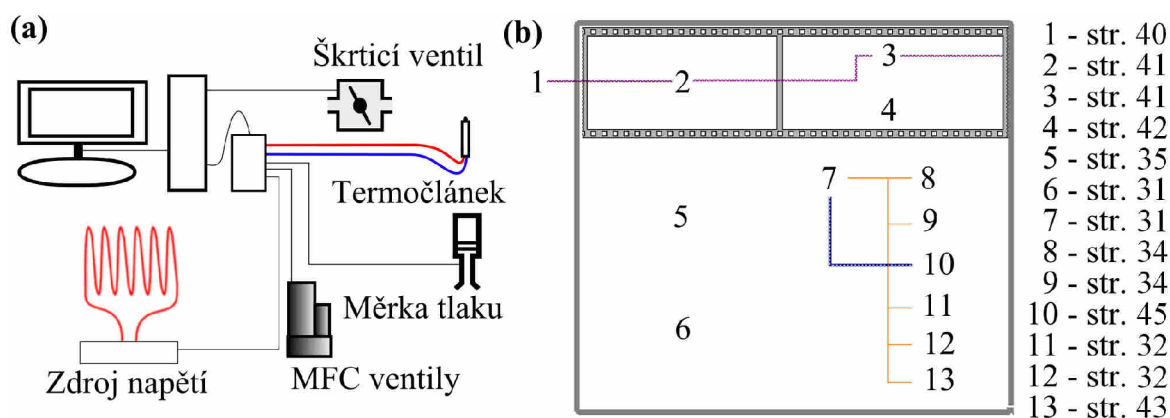
Fluoren a sacharóza se za pokojové teploty vyskytují ve formě prášku a lze je na měděný substrát nanášet přímo. Pokud je substrát vystaven stejným podmínkám jako v případě použití PMMA, dochází opět k vytvoření jedné vrstvy grafenu bez D-píku v Ramanovu spektru (poruchy ve vrstvě). I když zdroje uhlíku v pevném stavu obsahují topologické zdroje poruch (struktura fluorenu) a vysoké koncentrace nežádoucích atomů (kyslík v sacharóze), výsledné grafenové vrstvy mohou být velmi kvalitní.

4 Vysokoteplotní komora pro výrobu grafenu

Vysokoteplotní komora byla sestavena pro umožnění výroby grafenových vrstev metodou CVD. Schematické znázornění komory je na obr. 4.1. Aparatura je plně automatizována a dálkově ovládána počítačem pomocí programu *Oven*, který byl vytvořen v programovém rozhraní LabVIEW. Blokový diagram programu je na obr. 4.2. Velikost toku vodíku a metanu vstupujících do reaktoru je ovládána MFC ventily. Reaktor je zahříván topným odporovým drátem, který je připojen na zdroj napětí. Uvnitř reaktoru je možné dosáhnout až teploty 1050 °C. Ve výstupní části je umístěna Piraniho měrka tlaku a škrticí ventil, kterým je při depozici nastavován tlak uvnitř reaktoru. Plyny jsou čerpány rotační a turbomolekulární vakuovou vývěvou.



Obr. 4.1: Schematické znázornění vysokoteplotní komory pro výrobu grafenu metodou CVD. Tok plynů do reaktoru, který je zahříván topným odporovým drátem, je řízen MFC ventily. Tlak uvnitř aparatury je nastavován škrticím ventilem a měřen Piraniho měrkou. Plyny jsou čerpány rotační a turbomolekulární vakuovou vývěvou.



Obr. 4. 2: (a) Schéma propojení počítače s elektronikou vysokoteplotní aparatury. (b) Blokový diagram programu *Oven*. Podprogramy (označené čísly 1 – 13) se vztahují k jednotlivým přístrojům vysokoteplotní komory a jsou uvedeny dále v textu.

4.1 Ohřev reaktoru

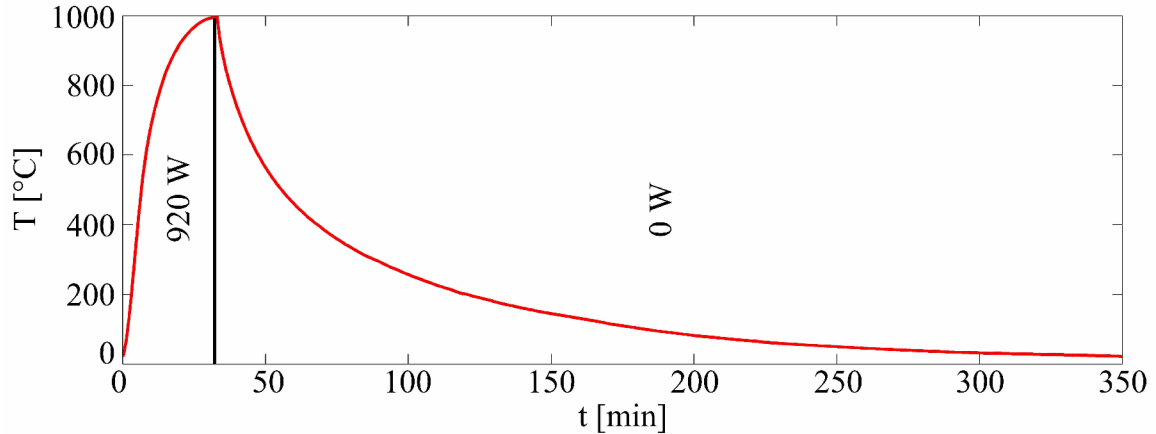
Ohřev reaktoru vysokoteplotní aparatury, který je zobrazen na obr. 4.3, je proveden topným odporovým drátem navinutým okolo křemenné trubky. Topný odporový drát je napojen na zdroj stejnosměrného proudu Statron 3256,1 s možností dálkového ovládání ($U_{\max} = 36 \text{ V}$, $I_{\max} = 40 \text{ A}$, $P_{\max} = 1440 \text{ W}$, obr. 4.4). Maximálního proudu je možné dosáhnout po dobu 30 minut, pak se zdroj začíná přehřívat a vypne se. Pro trvalý provoz zdroje je povolená hodnota proudu 70 % maximálního ($I_{\text{tr}} = 28 \text{ A}$, $P_{\text{tr}} \approx 1000 \text{ W}$). Délka topného odporového drátu navinutého okolo křemenné trubky byla zvolena tak, aby jeho odpor umožňoval dosažení maximálního výkonu v trvalém provozu ($R = U_{\max}/I_{\text{tr}} = 36 \text{ V} / 28 \text{ A} \approx 1,28 \Omega$). Celý reaktor včetně topného odporového drátu je obalen tlustou vrstvou izolace, která podstatně snižuje nároky na dodávaný výkon. Teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ je v reaktoru možné dosáhnout při výkonu zdroje 920 W . Závislost teploty na čase uvnitř reaktoru vysokoteplotní aparatury při dodávaném výkonu je na obr. 4.5. Křemenná trubka je s přírubami těsněna vitonovým těsněním, které nesmí být zahříváno na teplotu vyšší než $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Z toho důvodu je na krajní části křemenné trubky připojeno vodní chlazení. Příruby jsou navíc přímo chlazeny větráky, které teplotu gumového těsnění udržují na dostatečně nízké teplotě.



Obr. 4.3: Fotografie topné spirály vysokoteplotní aparatury pro výrobu grafenu. Topný odporový drát pro ohřev reaktoru je navinut okolo křemenné trubky a je připojen ke zdroji stejnosměrného proudu. Keramické válečky mezi závitů topného odporového drátu zabráňují jeho zkratování.



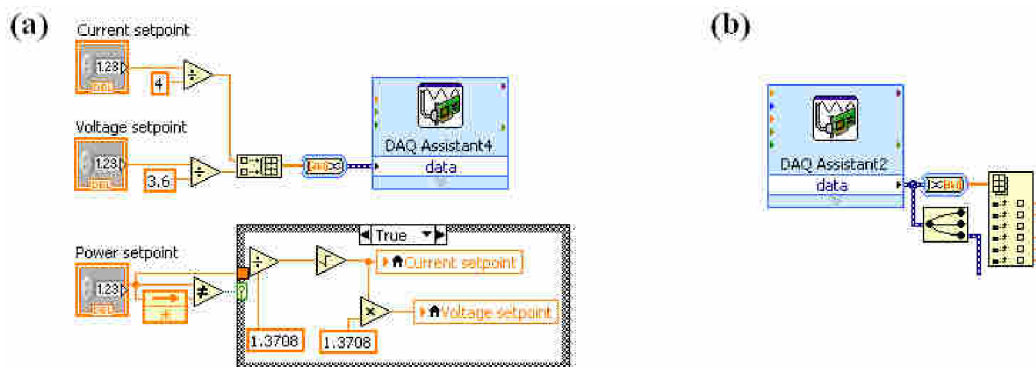
Obr. 4.4: Napájecí zdroj stejnosměrného proudu Statron 3256,1 s možností dálkového ovládání. Maximálního výkonu je možné dosáhnout při napětí 36 V a proudu 40 A . Ke zdroji je připojen topný odporový drát, který ohřívá reaktor až na teplotu $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 4.5: Závislost teploty na čase uvnitř reaktoru vysokoteplotní aparatury pro výrobu grafenu. Při výkonu zdroje 950 W je možné dosáhnout teploty 1000 °C během 32 minut. Chlazení zpět na pokojovou teplotu probíhá více než pět hodin.

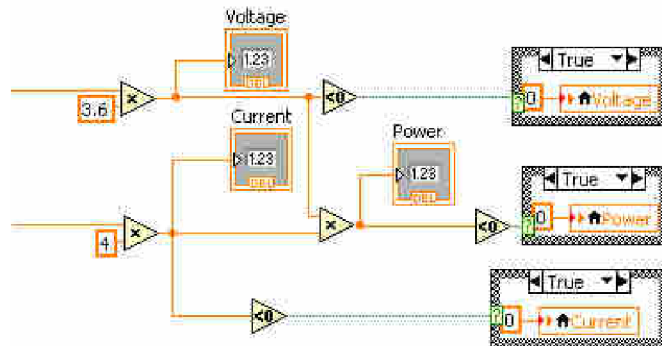
4.1.1 Blokový diagram pro ohřev reaktoru

Zdroj stejnosměrného proudu Statron 3256,1 je možné ovládat řídicím napětím z analogově digitálního převodníku v rozmezí 0 – 10 V pro nastavení výstupního proudu (0 – 40 A) a výstupního napětí zdroje (0 – 36 V). Program *Oven* umožňuje navíc nastavit pouze výkon zdroje, který podle odporu připojeného drátu přepočítá a nastaví hodnotu napětí a proudu. Uživatelem zadané hodnoty proudu a napětí jsou přepočítány na ovládací napětí, které je nastaveno analogově digitálním převodníkem. Pro nastavení výstupního napětí ze zdroje je zadaná hodnota do blokového diagramu na obr. 4.6 dělena číslem 4, pro nastavení výstupního proudu dělena číslem 3,6.



Obr. 4.6: (a) Blokový diagram podprogramu číslo 6 z obr. 4.2 pro nastavení hodnot proudu, napětí nebo výkonu napájecího zdroje pro ohřev reaktoru. Zadané hodnoty CURRENT a VOLTAGE SETPOINT (proud a napětí) jsou přepočítány na velikost řídicího signálu, který je vyslán analogově digitálním převodníkem do rozhraní napájecího zdroje. V případě, že je zadána hodnota POWER SETPOINT (výkon zdroje), napětí a proud se přepočítá podle odporu drátu. (b) Blokový diagram podprogramu číslo 7 z obr. 4.2 pro načítání měřených hodnot.

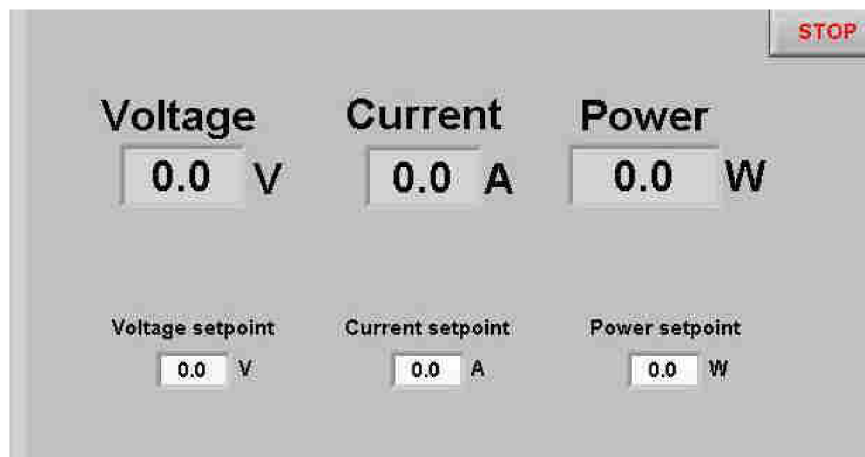
Zpětná vazba zdroje umožňuje ověřovat aktuální hodnoty proudu a napětí, kterým opět odpovídají signály 0 – 10 V na portu topného zdroje. Napětí na rozhraní je vyhodnocováno analogově digitálním převodníkem a dále přepočítáno programem na obr. 4.7 a zobrazeno na obrazovce počítače.



Obr. 4.7: Blokový diagram podprogramu číslo 11, 12 z obr. 4.2 pro čtení hodnot proudu, napětí a výkonu napájecího zdroje pro ohřev reaktoru. Příchozí signály z napájecího zdroje jsou přepočítány na hodnoty VOLTAGE a CURRENT (napětí a proud) a dále vypsaný. Program zobrazuje i součin aktuální hodnoty proudu a napětí, tedy výkon. Pokud je některá z těchto hodnot menší než nula, program zobrazí nulu.

4.1.2 Ovládací panel pro ohřev reaktoru

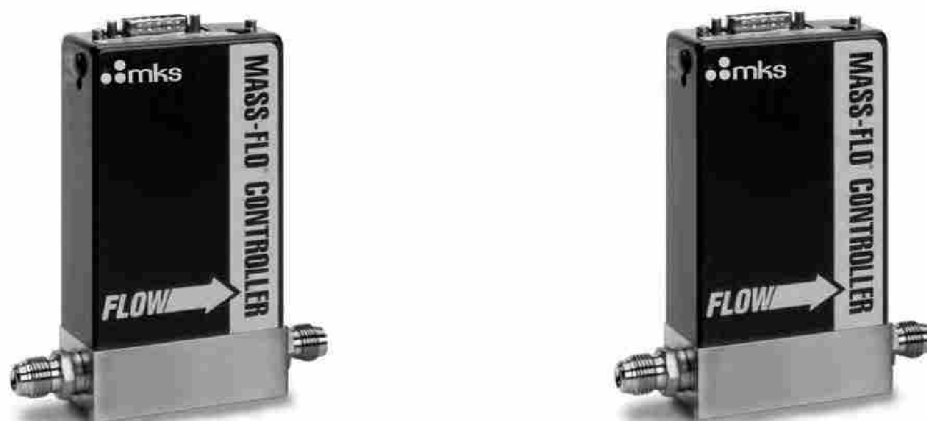
Ovládací panel programu *Oven* je na obr. 4.8 a slouží jako jednoduchý nástroj pro ovládání výstupního napětí a proudu ze zdroje Statron 3256,1.



Obr. 4.8: Ovládací panel pro ohřev reaktoru, pomocí kterého jsou nastaveny hodnoty výstupního napětí a proudu ze zdroje Statron 3256,1. Napětí a proud zdroje je nastaven v políčkách VOLTAGE a CURRENT SETPOINT. Program umožňuje zadání pouze výkonu (POWER SETPOINT), který napětí a proud nastaví podle odporu připojeného drátu. Aktuální hodnoty napětí, proudu a výkonu zdroje jsou načteny z rozhraní zdroje a zobrazeny v políčkách VOLTAGE, CURRENT a POWER. Tlačítkem STOP se ukončuje celý program *Oven*.

4.2 Vstupní MFC ventily

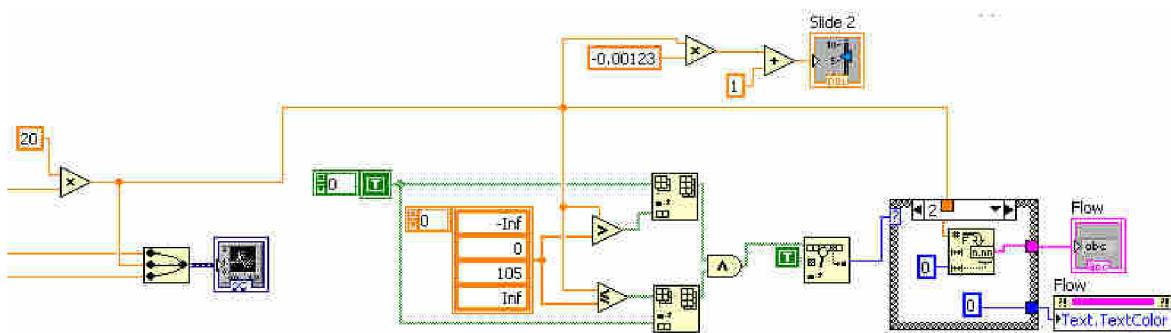
Při depozici grafenu metodou CVD je nutné zajistit stálý a měřitelný tok vodíku a metanu do reaktoru. Z toho důvodu jsou ve vstupní části reaktoru vysokoteplotní komory umístěny dva MFC (1479A, Mass-flo controller, obr. 4.9) ventily, které jsou ovládány počítačem. První ventil je použit k regulování množství vodíku vstupujícího do reaktoru v rozmezí toků 0 – 10 sccm (standardní centimetr krychlový za minutu). Druhým ventilem je regulován tok metanu v rozmezí 0 - 100 sccm. Elektronický výstup ventilu je prováděn patnácti pinovým konektorem typu D. Ventil je napájen piny 6 a 7, na které je nutné připojit napětí -15 V a +15 V. Pokud je přivedeno napětí 5 V na pin 3, ventil se zavře. Tento příkaz má při ovládání nejvyšší prioritu. Pokud je přivedeno napětí 5 V na pin 4, ventil je plně otevřen. Tok plynů v tomto případě neodpovídá maximální možné hodnotě toku ventilem, ale je mnohem vyšší. Pozice otevřenosti ventilu je nastavována napětím v rozmezí 0 - 5 V, které je přiváděno na pin 8 (0 V odpovídá toku 0 sccm a 5 V odpovídá maximální možné hodnotě toku ventilem). Pomocí zpětné vazby ventilu je možné načítat z pinu 2 aktuální hodnoty toků plynů, 0 V odpovídá toku 0 sccm a 5 V odpovídá maximální hodnotě toku. Pro správnou funkčnost ventilu musí být ostatní piny vhodně uzemněny.



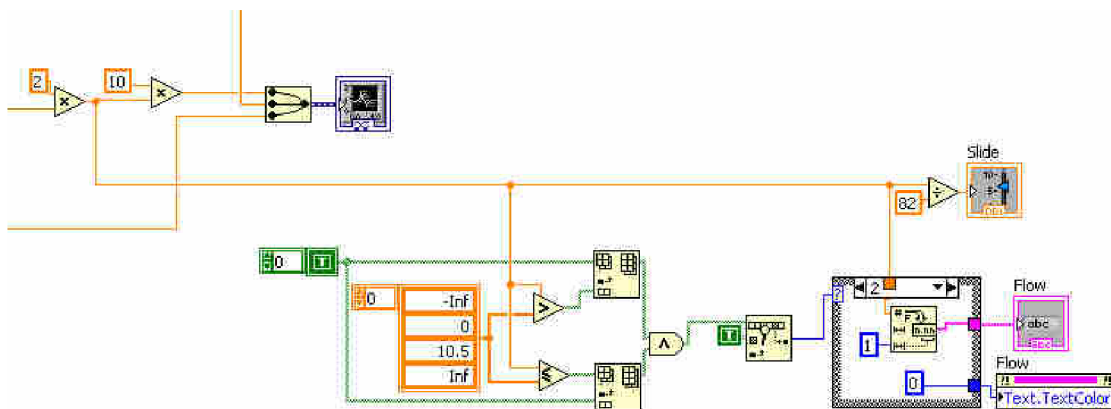
Obr. 4.9: Počítačem ovládané MFC ventily (1479A, Mass-flo controller) pro regulování velikosti toku vstupujících plynů do reaktoru vysokoteplotní aparatury pro výrobu grafenu (vodík: 0 – 10 sccm, metan: 0 – 100 sccm).

4.2.1 Blokový diagram vstupních ventilů

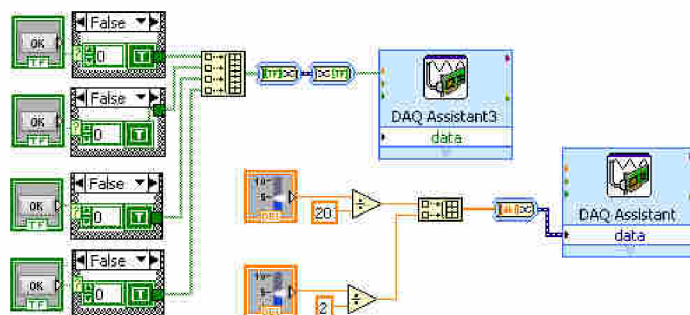
Analogově digitální převodník (NI-USB 6211) umožňuje i nastavení pouze 5 V nezávisle na výstupech, které umožňují nastavení řídicích napětí v rozmezí 0 – 10 V. Tyto výstupy jsou připojeny na piny ventilů 3 a 4, kterými je možné otevírat a zavírat ventily. Pokud je zmáčknuto tlačítko OPEN nebo CLOSED v programu *Oven*, dochází k vysílání signálu a ventil je buď otevřen, nebo zcela zavřen. Velikost toků plynů je řízena napětím z analogově digitálního převodníku (NI-USB 6009) v rozmezí 0 – 5 V. Měřené hodnoty toků plynů jsou přepočítány programem na obr. 4.10 a 4.11 a vykresleny do grafu v procentech, kde maximální možná hodnota toku odpovídá 100 %.



Obr. 4.10: Blokový diagram podprogramu číslo 8 z obr. 4.2 pro vypsání naměřených hodnot toku metanu proudícího do reaktoru (MFC ventil 0 – 100 sccm). Signál z ventilu, který odpovídá aktuální hodnotě toku metanu, je v podprogramu nejdříve přepočítán na tok a vykreslen procentuálně v grafu. Sto procent odpovídá toku 100 sccm. Další část je potřebná k ověření velikosti toku. V rozmezí toků plynu 0 – 105 sccm je hodnota vypsána do políčka FLOW. Pokud je hodnota nižší než 0 sccm, je v políčku FLOW zobrazena nula. V případě, že je tok větší než 105 sccm, vypíše se červený varovný text MAX. Vysoké toky plynů mohou nastat dočasně, pokud je do ventilu nárazově vpuštěn plyn nebo pokud je ventil otevřen tlačítkem OPEN.

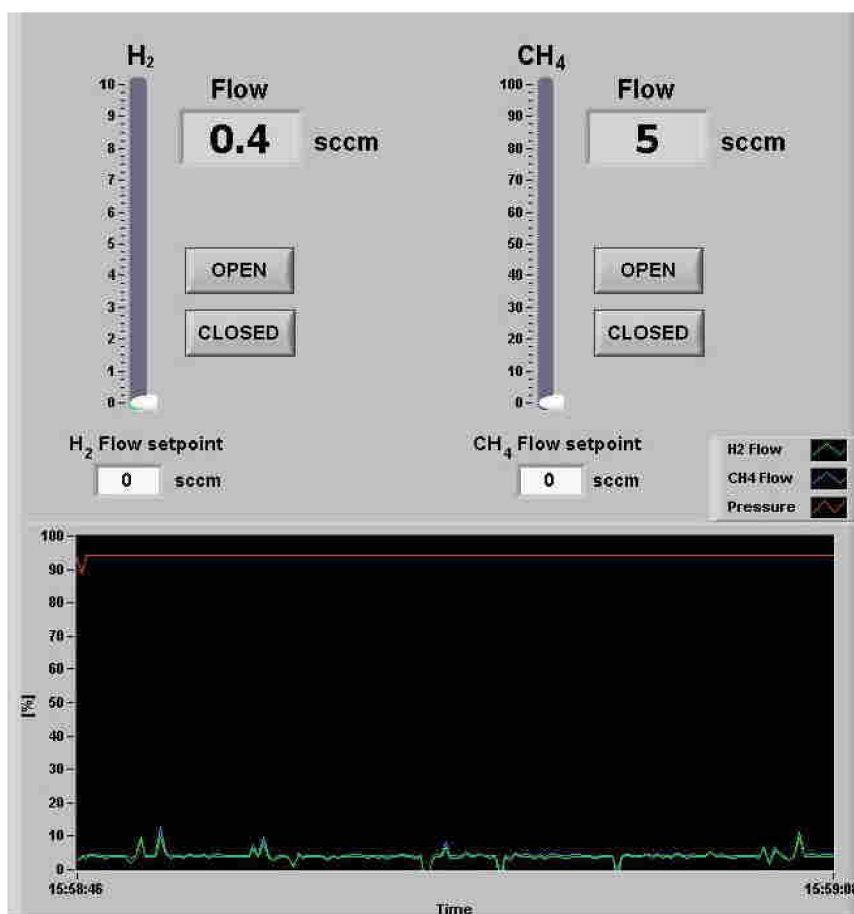


Obr. 4.11: Blokový diagram podprogramu číslo 9 z obr. 4.2 pro vypsání naměřených hodnot toku vodíku proudícího do reaktoru (MFC ventil 0 – 10 sccm). Signál z ventilu, který odpovídá aktuální hodnotě toku vodíku, je v podprogramu nejdříve přepočítán na tok a vykreslen procentuálně v grafu. Sto procent odpovídá toku 10 sccm. Další část je potřebná k ověření velikosti toku. V rozmezí toků plynu 0 – 10,5 sccm je hodnota vypsána do políčka FLOW. Pokud je hodnota nižší než 0 sccm, je v políčku FLOW zobrazena nula. V případě, že je tok větší než 10,5 sccm, vypíše se červený varovný text MAX. Vysoké toky plynů mohou nastat dočasně, pokud je do ventilu nárazově vpuštěn plyn nebo pokud je ventil otevřen tlačítkem OPEN.



Obr. 4.12: Blokový diagram podprogramu číslo 5 z obr. 4.2 pro nastavení velikosti toků plynů. Podprogramem mohou být ventily uzavřeny nebo úplně otevřeny. V první části podprogramu je možné tlačítkami OK vyslat na piny ventilů 3 nebo 4 z analogově digitálního převodníku 5 V a ventily jsou otevřeny nebo zavřeny. V druhé části se nastavují řídicí napětí z analogově digitálního převodníku v rozmezí 0 – 5 V, které ovládají velikosti toků plynů z ventilů.

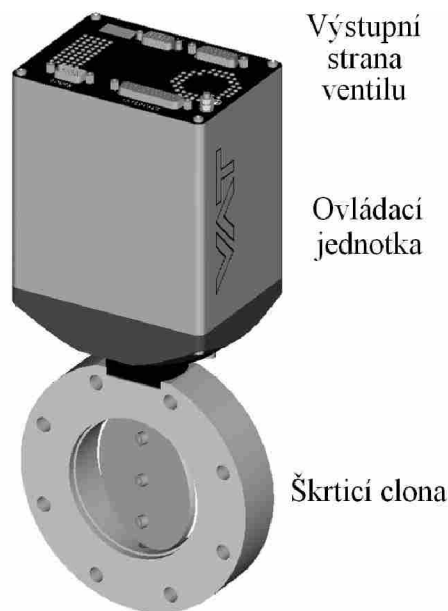
4.2.2 Ovládací panel vstupních ventilů



Obr. 4.13: Ovládací panel MFC ventilů pro nastavení a měření toků plynů. Ventily je možné otevřít nebo uzavřít tlačítkami OPEN a CLOSED.

4.3 Škrticí ventil

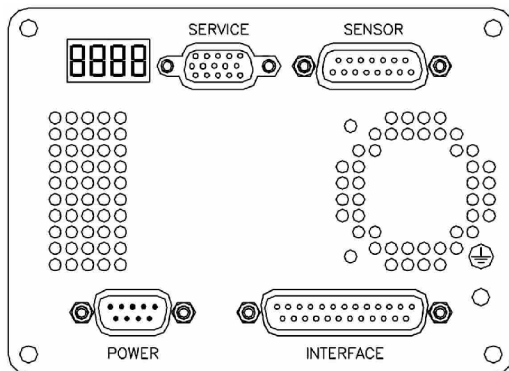
Ve výstupní části reaktoru je umístěn škrticí ventil (VAT 61232-KEGG, obr. 4.14), který je použit k regulování rychlosti odčerpávání vstupujících plynů. Pomocí ventilu je tedy možné nastavit tlak v reaktoru, který je při výrobě grafenu metodou CVD striktně definován.



Obr. 4.14: Škrticí ventil VAT 61232-KEGG. Ventil je umístěn ve výstupní části vysokoteplotní aparatury pro výrobu grafenu a je použit k regulování tlaků.

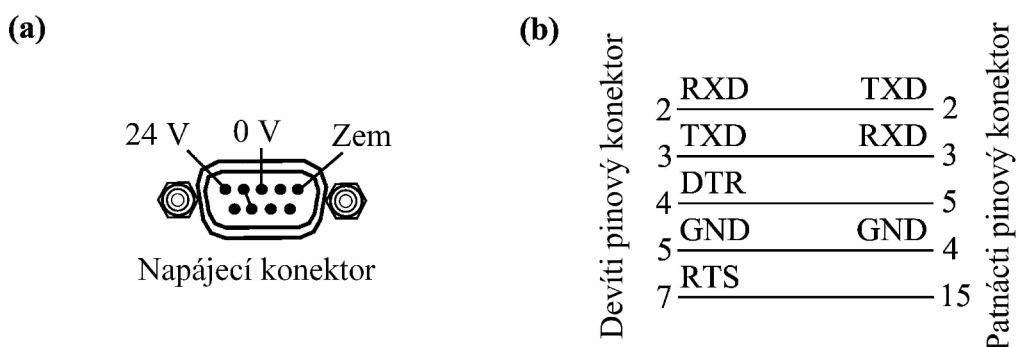
4.3.1 Výstupní strana ventilu

Výstupní strana ventilu na obr. 4.15 obsahuje čtyři konektory a digitální displej.



Obr. 4.15: Schematický obrázek výstupní strany ventilu VAT 61232-KEGG, který slouží k regulování tlaků uvnitř reaktoru pro výrobu grafenu.

Napájecí konektor – Jedná se o devíti-pinový DB-9 konektor, kterým je napájen škrticí ventil napětím 24 V. Napájecí napětí je přivedeno na pin 3 a 5, jak je znázorněno na obr. 4.16a. Pin 4 a 8 musí být přemostěn a pin 1 uzemněn.



Obr. 4.16: (a) Zapojení devíti-pinového napájecího konektoru, který má funkci napájení škrticího ventilu VAT 61232-KEGG. (b) Schematické zapojení service konektoru. Redukce z patnácti-pinového konektoru na devíti-pinový COM konektor.

Service konektor – Service konektor slouží ke komunikaci ventilu s počítačem. Tento konektor je patnácti-pinový HD-sub a podle zapojení na obr. 4.16b bylo nutné vytvořit redukci na devíti-pinový DB-9 COM konektor.

Sensor konektor – Sensor konektor je patnácti-pinový D-sub konektor pro propojení ventilu s tlakoměrem Baratron 622B. Tlakoměr musí mít svůj vlastní napájecí zdroj, není tedy možné použít klasický propojovací kabel. Na pin 10 tlakoměru je nutné přivést +15 V, na pin 14 je nutné přivést -15 V.

Interface konektor – Alternativní možností propojení ventilu s počítačem je 25-pinový interface konektor. Pro funkční zapojení nemusí být použit.

Digitální displej – Digitální displej zobrazuje současný stav ventilu. Význam znaků je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Význam znaků zobrazených na digitálním displeji škrticího ventilu.

Funkce 1. znaku	1. znak	2. znak	3. znak	4. znak
Zavřený ventil	C	Pozice ventilu 0 ... 100 (0 = zavřeno, 100 = otevřeno)		
Otevřený ventil	O			
Nastavení tlaku	P			
Nastavení polohy	V			
Chyba napájení	F			
Chyba	E	Znak chyby		
Spouštění ventilu	S	Y	N	C

4.3.2 Příkazy pro komunikaci

Příkazy pro ovládání a sledování stavu škrticího ventilu jsou uvedeny v tabulkách 2 – 5. Podrobnější vysvětlení k příkazům je možné dohledat v manuálu přístroje.

Tabulka 2: Nastavení ventilu.

	Nastavení	Vrácená hodnota
Komunikační přístup	[c:01][xx][CR][LF]	[c:01][CR][LF]
Nastavení interface portu	[s:20][abcdefgh][CR][LF]	[s:20][CR][LF]
Nastavení ventilu	[s:04][abcdefgh][CR][LF]	[s:04][CR][LF]
Nastavení tlakoměru	[s:01][abcdefgh][CR][LF]	[s:01][CR][LF]
Rozsah tlakoměru	[s:21][abcdefgh][CR][LF]	[s:21][CR][LF]
Nastavení offsetu senzoru	[Z:][CR][LF]	[Z:][CR][LF]
Úprava tlaku	[c:6002][xxxxxxxx][CR][LF]	[c:60][CR][LF]
Funkce LEARN	[L:][0xxxxxxxx][CR][LF]	[L:][CR][LF]
Nastavení PID	[s:02][abcdefgh][CR][LF]	[s:02][CR][LF]
Rychlost ventilu	[V:][00xxxx][CR][LF]	[V:][CR][LF]
Reset chybových hlášení	[c:82][xx][CR][LF]	[c:82][CR][LF]

Tabulka 3: Chybová hlášení.

Špatně nastavená hodnota parity	[E:][000001][CR][LF]
Mnoho vstupních hodnot	[E:][000002][CR][LF]
Špatný počet stop bitů	[E:][000003][CR][LF]
Chybí [CR] nebo [LF]	[E:][000010][CR][LF]
Chybí znak :	[E:][000011][CR][LF]
Špatný počet znaku mezi : a [CR][LF]	[E:][000012][CR][LF]
Neznámý příkaz	[E:][000020][CR][LF] [E:][000021][CR][LF]
Špatná hodnota	[E:][000022][CR][LF] [E:][000023][CR][LF]
Hodnota mimo rozsah	[E:][000030][CR][LF]
Chyba hardwaru	[E:][000041][CR][LF]
Nenastavená nula	[E:][000060][CR][LF]
Chyba příkazu	[E:][000080][CR][LF]
Závažná chyba	[E:][000082][CR][LF]

Tabulka 4: Ovládací příkazy ventilu.

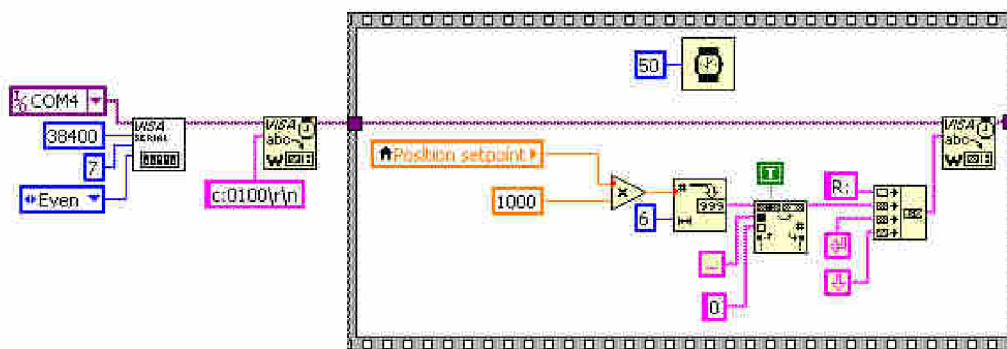
Příkaz komunikace	[c:][0100][CR][LF]	Nastaví ventil do stavu komunikace s počítačem přes service konektor
Nastavení pozice ventilu	[R:][XXXXXX][CR][LF]	XXXXXX - hodnota pozice ventilu v rozmezí od 000000 do 100000
Nastavení hodnoty tlaku	[S:][0XXXXXXXX][CR][LF]	XXXXXXXX - nastavená hodnota tlaku v rozmezí od 0000000 do 1000000
Otevření ventilu	[O:][CR][LF]	Otevře ventil
Uzavření ventilu	[C:][CR][LF]	Zavře ventil
Podržení ventilu	[H:][CR][LF]	Zastaví ventil na aktuální pozici

Tabulka 5: Informační příkazy ventilu.

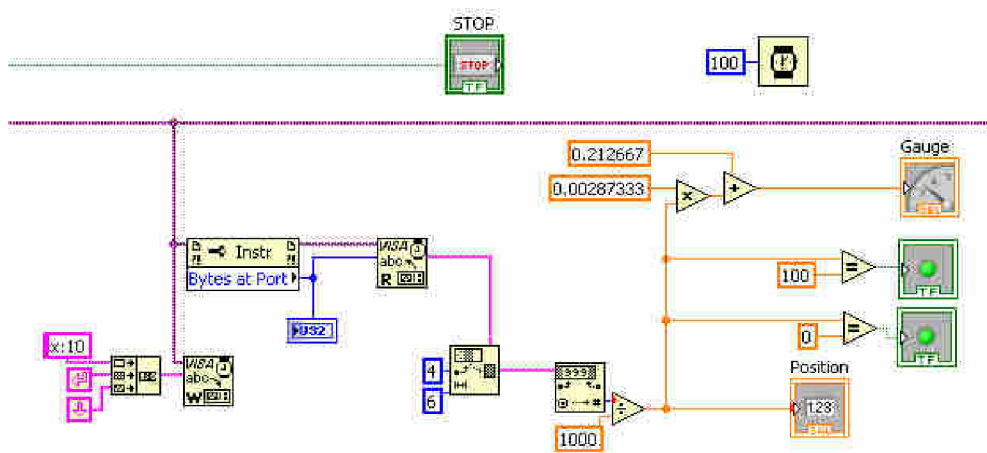
	Zaslaná hodnota	Příchozí hodnota
Hodnota tlaku	[P:][CR][LF]	[P:][sxxxxxxxx][CR][LF]
Pozice ventilu	[A:][CR][LF]	[A:][xxxxxxx][CR][LF]
Současný stav	[x:10][CR][LF]	[i:76][30 znaků][CR][LF]
Nastavení přístroje	[i:76][CR][LF]	[i:76][xxxxsyyyyyabc][CR][LF]
Čtení z prvního senzoru	[i:64][CR][LF]	[i:64][sxxxxxxxx][CR][LF]
Čtení z druhého senzoru	[i:65][CR][LF]	[i:65][sxxxxxxxx][CR][LF]
Stav tlakoměru	[i:36][CR][LF]	[i:36][abcdefgh][CR][LF]
Informace o ventilu	[i:30][CR][LF]	[i:30][abcdefgh][CR][LF]
Varování	[i:51][CR][LF]	[i:51][abcdefgh][CR][LF]
Ofset senzorů	[i:62][CR][LF]	[i:62][aaaabbbb][CR][LF]
Ofset prvního senzoru	[i:60][CR][LF]	[i:60][aaaabbbb][CR][LF]
Ofset druhého senzoru	[i:61][CR][LF]	[i:61][aaaabbbb][CR][LF]
Stav funkce LEARN	[i:32][CR][LF]	[i:32][abcdefgh][CR][LF]
Maximální hodnota tlaku	[i:34][CR][LF]	[i:34][0xxxxxxxx][CR][LF]
Hlášení chyb	[i:52][CR][LF]	[i:52][abcdefgh][CR][LF]
Hlášení závažných chyb	[i:50][CR][LF]	[i:50][abc][CR][LF]
Počet otevření a zavření	[i:70][CR][LF]	[i:70][xxxxxxxxxxx][CR][LF]
Počet zapnutí ventilu	[i:72][CR][LF]	[i:72][xxxxxxxxxxx][CR][LF]
Nastavení hardwaru	[i:80][CR][LF]	[i:80][abcdefgh][CR][LF]
Verze zařízení	[i:82][CR][LF]	[i:82][xxxxxxxx][CR][LF]
Identifikační kód	[i:83][CR][LF]	[i:83][xxxxxxxxxxxxxxxx][CR][LF]

4.3.3 Blokový diagram škrticího ventilu

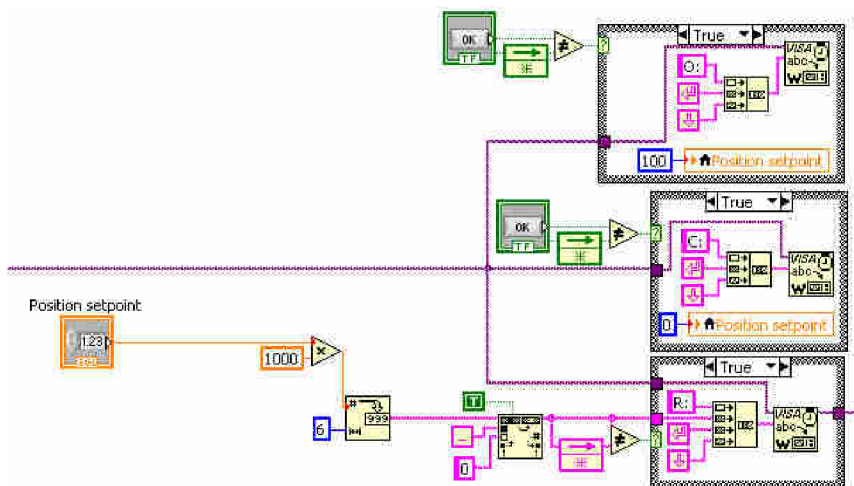
Při spuštění programu je COM port nastaven pro komunikaci s hodnotami *baud rate* 38400, *data bits* 7, *parity even* a jedním *stop bitem*, jako na obr. 4.17. Pro jiné než tyto hodnoty service port nekomunikuje správně. Další krok je vyslání příkazu pro komunikaci s ventilem [c:][0100][CR][LF] a nastavení počátečního stavu ventilu podle aktuální zadané hodnoty pozice ventilu. Následně program přechází do smyčky *while*, dokud není uživatelem ukončen příkazem STOP. První část smyčky na obr. 4.18 slouží k zjištění aktuální pozice ventilu. Po zaslání příkazu [x:10][CR][LF] ventil vrací řadu třiceti čísel, které udávají aktuální stav. Šest číslic počínaje pátým v řadě udávají pozici otevřenosti ventilu, 000000 - zavřeno, 100000 - otevřeno. V programu je tato hodnota převedena na procenta a polohu ventilu je možné sledovat i nastavovat na tři platná desetinná místa. Sedm číslic počínaje dvanáctým v řadě udávají v případě propojení ventilu s měrkou tlaku současný tlak. V programu je hodnota pozice ventilu vypisována do indikátoru POSITION v procentech. Pro názornost program obsahuje i grafický indikátor otevřenosti ventilu. Pokud pozice ventilu dosáhne hodnoty 000000, rozsvítí se LED dioda u tlačítka CLOSED, pokud dosáhne hodnoty 100000, rozsvítí se LED dioda u tlačítka OPEN. Druhá část smyčky na obr. 4.19 slouží k nastavení pozice ventilu. Pokud je zmáčknuto tlačítko OPEN, program vyšle příkaz [O:][CR][LF], který otevírá ventil. Příkaz [C:][CR][LF] se vyšle, pokud je zmáčknuto tlačítko CLOSED a ventil se zavře. Pokud je zadána hodnota pozice ventilu do POSITION SETPOINT, program ji převede na řadu šesti znaků a prázdná místa nahrazuje nulou. Dále před řadu znaků dosadí znaky [R:] a výslednou řadu ve tvaru [R:][XXXXXX][CR][LF] vyšle do ventilu. Aby nedocházelo k neustálému přepisování hodnot v každém cyklu programu, jsou všechny příkazy v druhé části smyčky opatřeny rozhodovací podmínkou. Příkazy se tedy vyšlou pouze v případě, pokud u nich došlo ke změně od předchozího cyklu programu. Podprogram na obr. 4.20 slouží k usnadnění nastavení tlaku během experimentů.



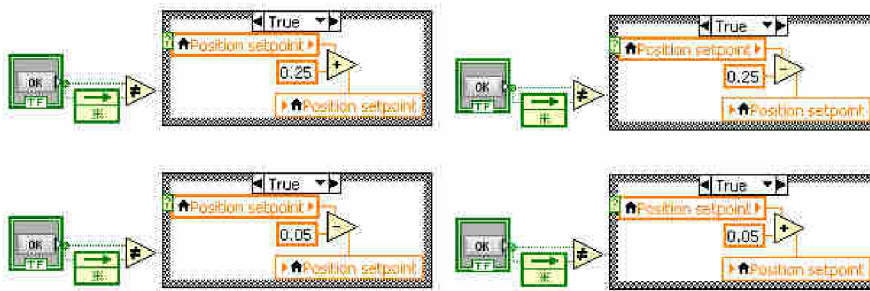
Obr. 4.17: Blokový diagram podprogramu číslo 1 z obr. 4.2 pro komunikaci se škrticím ventilem. V první části podprogramu je nastaven COM port ke komunikaci s hodnotami *baud rate* 38400, *data bits* 7, *parity even* a jedním *stop bitem*. Dále je zaslána řada znaků [c:][0100][CR][LF] pro otevření komunikace s přístrojem a program přechází do cyklu podprogramu, který je označen v rámečku. Zadané hodnoty pozice otevřenosti ventilu jsou převáděny do tvaru [R:][XXXXXX][CR][LF], který je vyslán do ventilu a podprogram čeká 50 ms. Znaky XXXXXX udávají pozici otevřenosti ventilu.



Obr. 4.18: Blokový diagram podprogramu číslo 2 z obr. 4.2 pro vyhodnocení pozice otevřenosti škrticího ventilu. Nejdříve je do ventilu zaslána řada znaků [x:10][CR][LF], která žádá vypsání pozice otevřenosti ventilu (a tlaku v případě použití měrky tlaku propojené s ventilem). Z příchozí řady znaků je následně vyhodnocena pozice ventilu a převedena na procenta. Světelné indikátory otevřenosti a zavřenosti se v podprogramu rozsvítí, pokud ventil dosáhne maximální nebo minimální hodnoty. Tlačítkem stop se ukončuje celý program *Oven*.

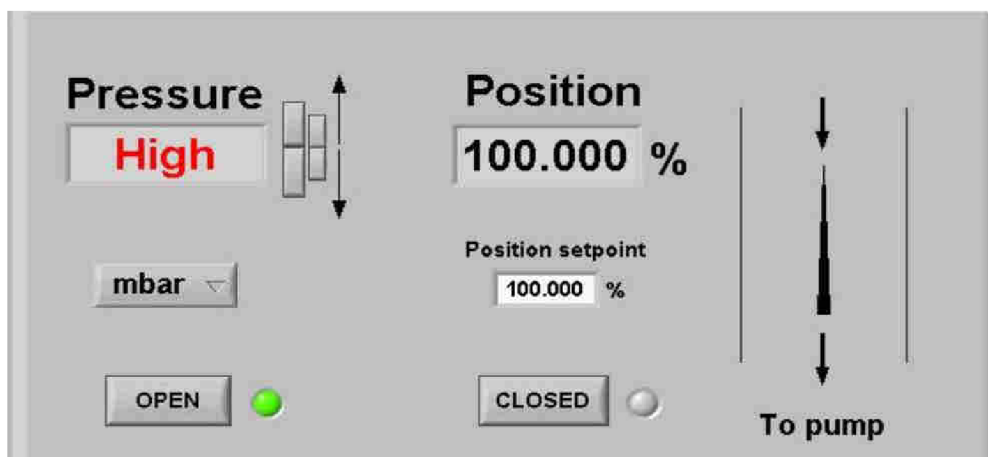


Obr. 4.19: Blokový diagram podprogramu číslo 3 z obr. 4.2 pro nastavení pozice otevřenosti škrticího ventilu. Uživatelem nastavená hodnota pozice škrticího ventilu (XXXXXX, POSITION SETPOINT) je převedena na řadu znaků [R:][XXXXXX][CR][LF] a vyslána do ventilu. Do programu jsou přidány tlačítka, které mohou vyslat příkaz pro otevření nebo zavření ventilu. Aby nedocházelo k nastavování pozice ventilu v každém cyklu podprogramu, jsou příkazy opatřeny rozhodovací podmínkou a podprogram vyšle příkazy pouze v případě, že u nich došlo ke změně od předchozího cyklu.



Obr. 4.20: Blokový diagram podprogramu číslo 4 z obr. 4.2 pro krokovou změnu pozice škrticího ventilu. Podprogram byl vytvořen za účelem usnadnění ovládání tlaku uvnitř vysokoteplotní aparatury. V případě zmáčknutí tlačítka například pro zvýšení tlaku dochází k přepsání hodnoty pozice otevřenosti ventilu a sníží se o 0,05 nebo 0,25 procent.

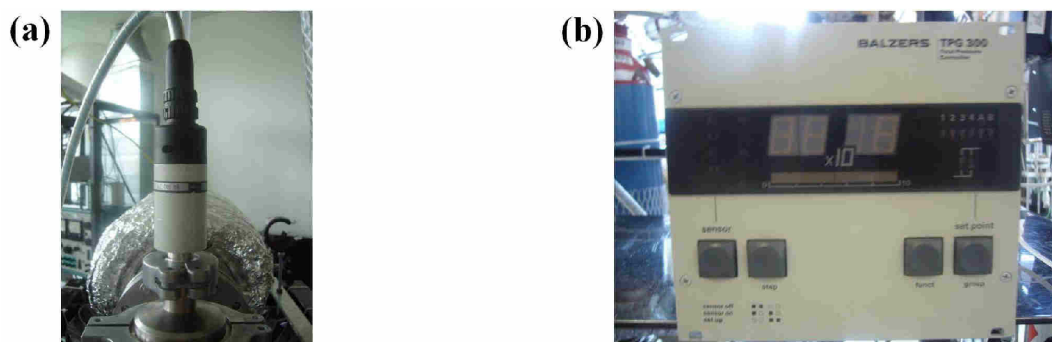
4.3.4 Ovládací panel škrticího ventilu



Obr. 4.21: Ovládací panel programu *Oven* pro sledování a nastavování tlaku uvnitř reaktoru pro výrobu grafenu. Aktuální hodnoty tlaku a pozice ventilu jsou vypisovány do políček PRESSURE a POSITION. Políčko POSITION SETPOINT slouží k nastavení pozice otevřenosti ventilu v procentech, kde 100 % odpovídá otevřenému ventilu a 0 % zavřenému. Tlačítkem OPEN se ventil otevírá, tlačítkem CLOSED zavírá. Pokud je pozice ventilu 100 %, rozsvítí se světelný indikátor vedle tlačítka OPEN, pokud je pozice ventilu 0 %, rozsvítí se světelný indikátor vedle tlačítka CLOSED. Tlačítka v blízkosti políčka PRESSURE umožňují zvyšovat nebo snižovat tlak uvnitř reaktoru během experimentů. Jednotky tlaku je v programu možné měnit tlačítek pod políčkem PRESSURE. Pro usnadnění ovládání experimentu je v pravé části programu je umístěn grafický indikátor pozice otevřenosti škrticího ventilu.

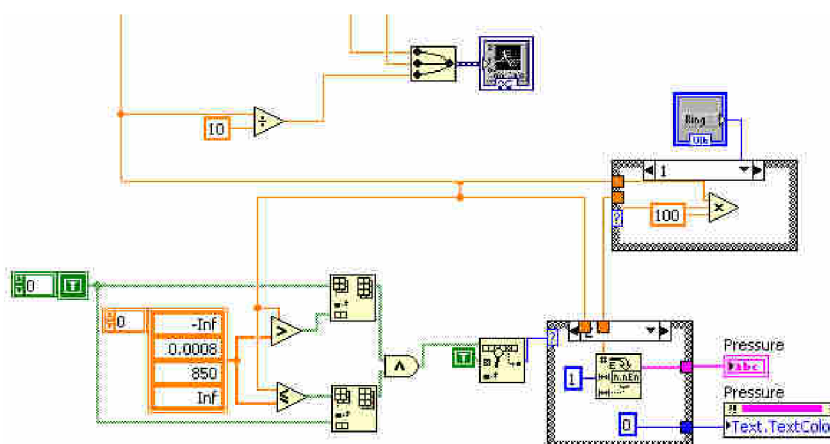
4.4 Měření tlaku

Výstupní část reaktoru je vybavena Piraniho měrkou od firmy Balzers, která je použita pro měření tlaků v rozmezí $8 \cdot 10^{-2} - 8,5 \cdot 10^4$ Pa a je na obr. 4.22. Měření tlaků je založeno na měření tepelné vodivosti plynů. Odporový drát měrky (obvykle platinový) je zahříván konstantním výkonem. Pokud se snižuje tlak uvnitř aparatury, snižuje se počet molekul odebírajících teplo odporovému drátu a jeho teplota se zvyšuje. Teplota odporového drátu je tedy závislá na tlaku uvnitř měrky a je možné ji měřit.



Obr. 4.22: (a) Piraniho měrka Balzers umístěná ve výstupní části vysokoteplotního reaktoru pro výrobu grafenu. (b) Řídicí jednotka Balzers TPG 300 s možností dálkového ovládání je použita pro napájení a vyhodnocení signálu z Piraniho měrky.

4.4.1 Blokový diagram měření tlaku

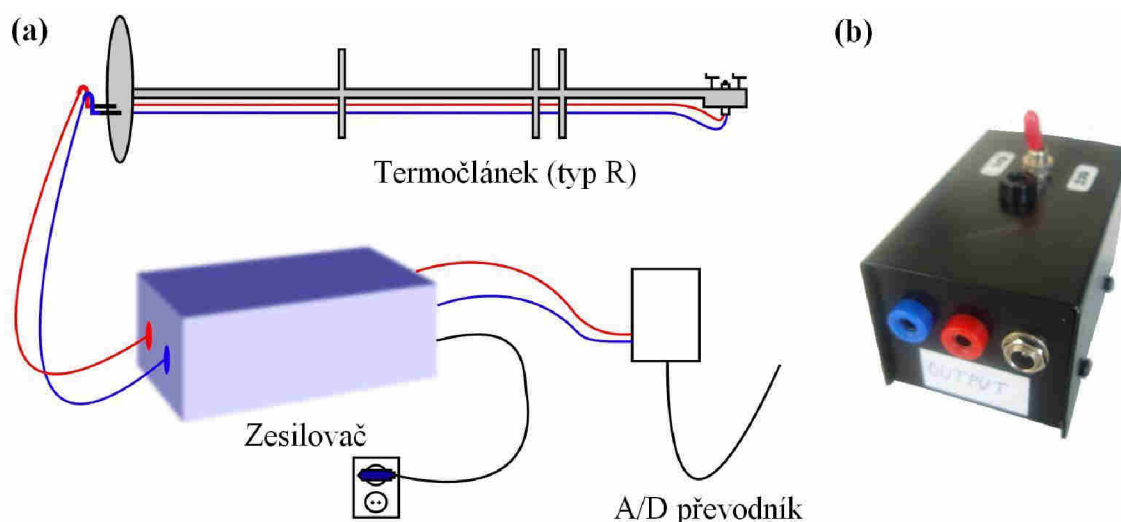


Obr. 4.23: Blokový diagram podprogramu číslo 13 z obr. 4.2 pro čtení tlaku. Nejdříve je hodnota tlaku vykreslena do grafu v procentech, kde 0% odpovídá minimálnímu měřitelnému tlaku ($8 \cdot 10^{-2}$ Pa) a 100% atmosférickému. Dále je hodnota tlaku vypsána. Pokud je měřený tlak nižší než měřitelný, zobrazí se místo hodnoty tlaku červený text MIN. Pokud je měřený tlak vyšší než $8,5 \cdot 10^4$, zobrazí se červený text MAX. Program umožňuje nastavit různé jednotky tlaku.

4.5 Termočlánek se zesilovačem

Měření teploty uvnitř reaktoru je provedeno pomocí termočlánu, který je připojen k držáku vzorků a zaveden až do těsné blízkosti substrátu. Schematický náčrt držáku vzorku s termočlánekem je na obr. 4.24. Termočlánek se skládá ze dvou různých kovů a využívá principu termoelektrického jevu. Při zahřátí termočlánu vzniká napětí které je možné detekovat a přepočítat na teplotu. Jedná se o typ R, tedy termočlánek vyroben z platiny a rhodia, který je vhodný do oxidačních prostředí a je možné použít až do teplot 1700 °C. Citlivost termočlánu se pohybuje v řádech mikrovoltů na jeden stupeň Celsia. Za pokojové teploty je výstupní napětí 0 mV, při teplotě 1000 °C je výstupní napětí 10,4 mV. Citlivost použitého analogově digitálního převodníku (NI-USB 6211) je 2,7 mV a pro přesné měření teploty není dostačující. Proto byl námi vyroben zesilovač, který výstupní napětí zesiluje tisíckrát a umožňuje tedy měření teploty s přesností na jednotky stupňů Celsia. Schéma obvodu je na obr. 4.25.

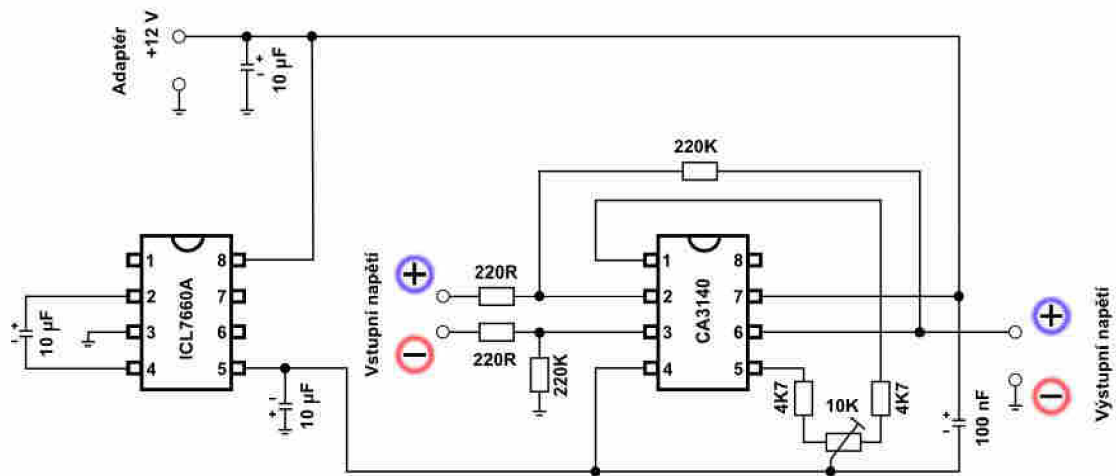
Výstupní napětí z termočlánu je tedy přivedeno na zesilovač a dále na analogově digitální převodník, který je již spojený s počítačem. Náčrt blokového diagramu pro vyhodnocování teploty je na obr. 4.26.



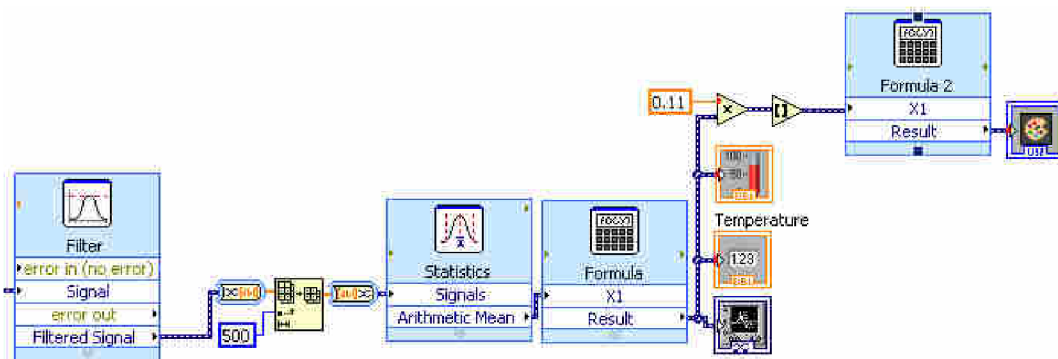
Obr. 4.24: (a) Schematický náčrt držáku vzorků s termočlánekem. Termočlánek vyrobený z platiny a rhodia (typ R) je zaveden do blízkosti substrátů pro růst grafenu. Napětí z termočlánu je přivedeno do zesilovače a tisíckrát zesíleno. Zesílený signál je vyhodnocen analogově digitálním převodníkem a převeden na teplotu. (b) Fotografie námi vyrobeného zesilovače.

4.5.1 Blokový diagram pro měření teploty

Napětí ze zesilovače je velmi nestále a ovlivněno frekvencí 50 Hz. Z toho důvodu jsou do blokového diagramu na obr. 4.26 přidány funkce pro vyhlazení signálu. Výsledná teplota statisticky vypočtená hodnota z 2000 měření. Teplota je vypisována dvakrát za sekundu.

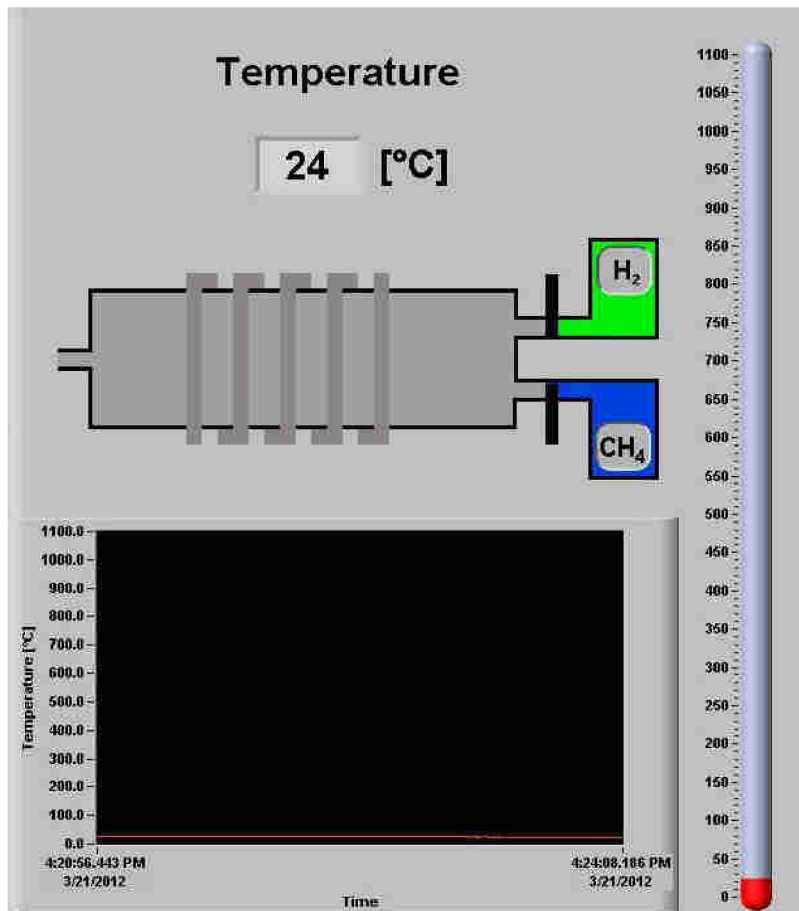


Obr. 4.25: Schéma obvodu zesilovače. Vstupní napětí z termočlánku v řádech milivoltů je zesíleno tisíckrát a přivedeno do analogově digitálního převodníku.



Obr. 4.26: Blokový diagram podprogramu číslo 10 z obr. 4.2 pro vyhodnocení napětí z termočlánku a převedení na teplotu. V každém kroku měření je načteno 2000 hodnot, které se statisticky přepočítávají. První funkce je *Filter*, která funguje jako horní propust a nepropouští signály o nízkých frekvencích. Dále je odstraněno prvních 500 hodnot z měření, které jsou nejvíce zatíženy chybou. Ze zbývajících hodnot se vypočte průměrná hodnota napětí, která je podle kalibračního vzorce *Formula* přepočtena na teplotu uvnitř reaktoru. V další části programu je výsledná hodnota vypsána a vykreslena do grafu a indikátoru. Poslední část programu a *Formula 2* slouží k tomu, aby se podle teploty měnila barva grafického indikátoru topného odporového drátu na obr. 4.27.

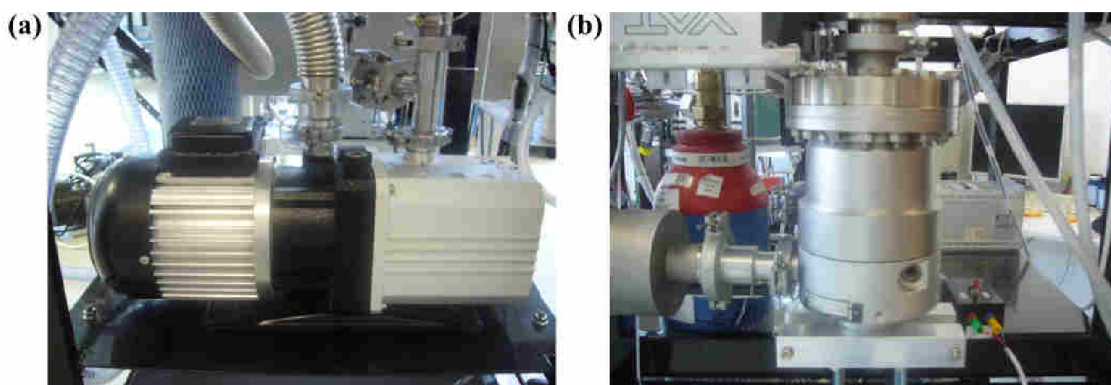
4.5.2 Ovládací panel pro sledování aktuální teploty



Obr. 4.27: Ovládací panel programu *Oven* pro sledování teploty uvnitř reaktoru. Teplota je vypisována do políčka *Temperature* a vykreslena do indikátoru v pravé části panelu. Teplota je také zaznamenávána v čase a vykreslena do grafu. Barvy grafického indikátoru reaktoru se mění podle současného stavu vysokoteplotní komory. Při vpouštění vodíku se mění barva reaktoru do zelena podle jeho toku. Pokud je vpouštěn metan, barva se mění do modra. Při vpouštění obou plynů se barvy kombinují. Pokud je reaktor zahříván, grafické znázornění topného odporového drátu kolem reaktoru se mění do červena.

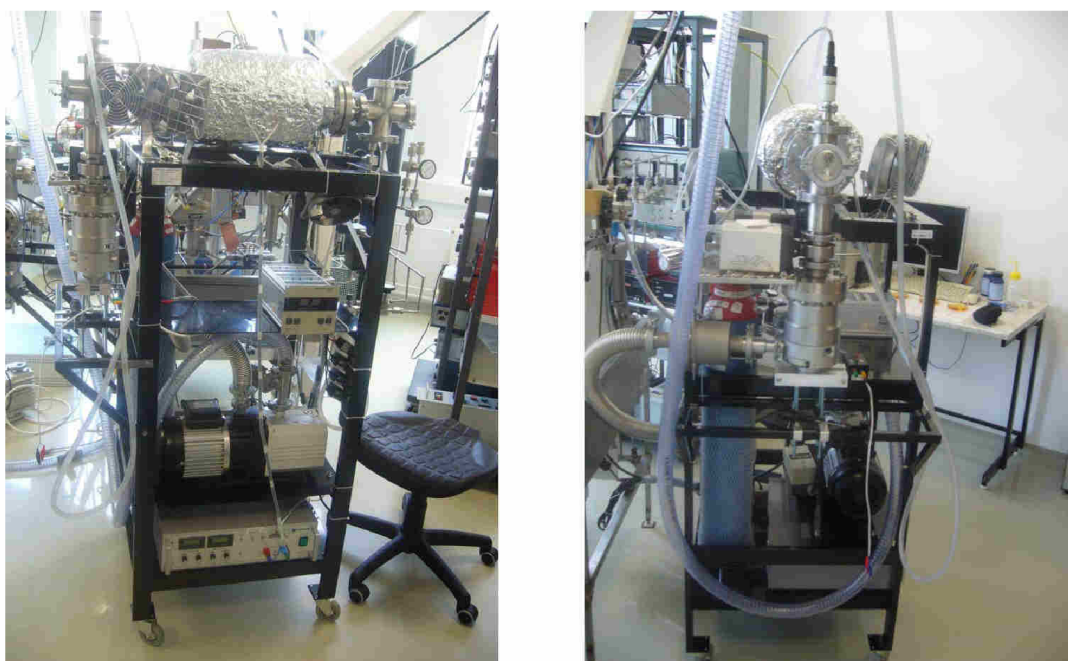
4.6 Čerpání plynů

Čerpání plynů je prováděno turbomolekulární a rotační vakuovou vývěvou, které jsou ukázány na obr. 4.28. Turbomolekulární vývěva je přes redukční přírubu připojena přímo na škrtkový ventil a je předčerpávána rotační vývěvou. Plyn vycházející z rotační vývěvy jsou odváděny pryč z laboratoře. Základní tlak, který je v aparatuře možné dosáhnout, je přibližně $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, při experimentu je ale nutné čerpat metan s vodíkem při tlaku až 70 Pa.



Obr. 4.28: (a) Rotační vakuová vývěva pro čerpání plynů vycházejících z turbomolekulární vývěvy. (b) Turbomolekulární vakuová vývěva, která je použita pro čerpání plynů z vysokoteplotní aparatury pro výrobu grafenu.

4.7 Aparatura pro výrobu grafenu



Obr. 4.29: Vysokoteplotní komora pro výrobu grafenu na měděné fólii metodou CVD.

5 Příprava a detekce grafenových vrstev

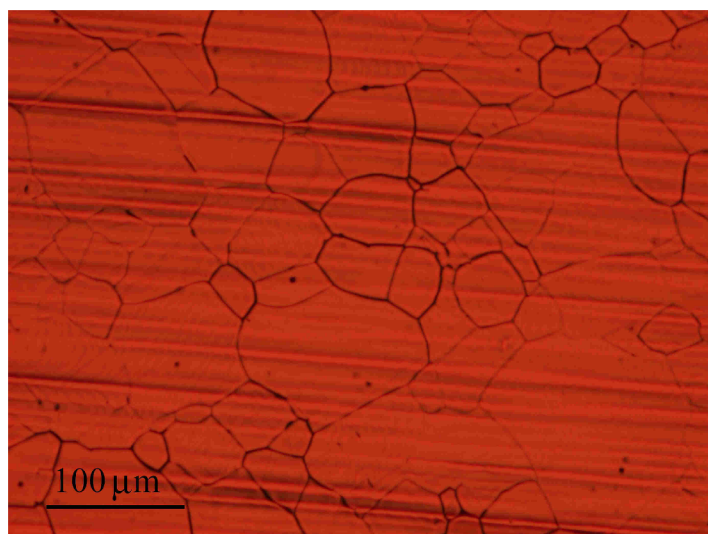
5.1 Žihání měděné fólie

První experimenty byly provedeny za účelem žihání měděné fólie ve vodíkové atmosféře. Bylo provedeno šest experimentů s různými podmínkami žihání, které jsou uvedeny v tabulce 6. Měděná fólie tloušťky $100\ \mu\text{m}$ byla očištěna v isopropylalkoholu a umístěna do vysokoteplotního reaktoru, který byl vyčerpán rotační a turbomolekulární vakuovou vývěvou na základní tlak ($1\cdot 10^{-3}\ \text{Pa}$). Dále byl do reaktoru napuštěn vodík o určitém toku f_{H_2} a pomocí škrticího ventilu byl nastaven tlak p_{H_2} . Následně byl reaktor topným odporovým drátem zahřán na teplotu T_{H_2} a při této teplotě žihán po dobu t_{H_2} . Poslední krok bylo chlazení na pokojovou teplotu podle závislosti na obr. 4.5. Tok vodíku byl zastaven při teplotě $100\ ^\circ\text{C}$.

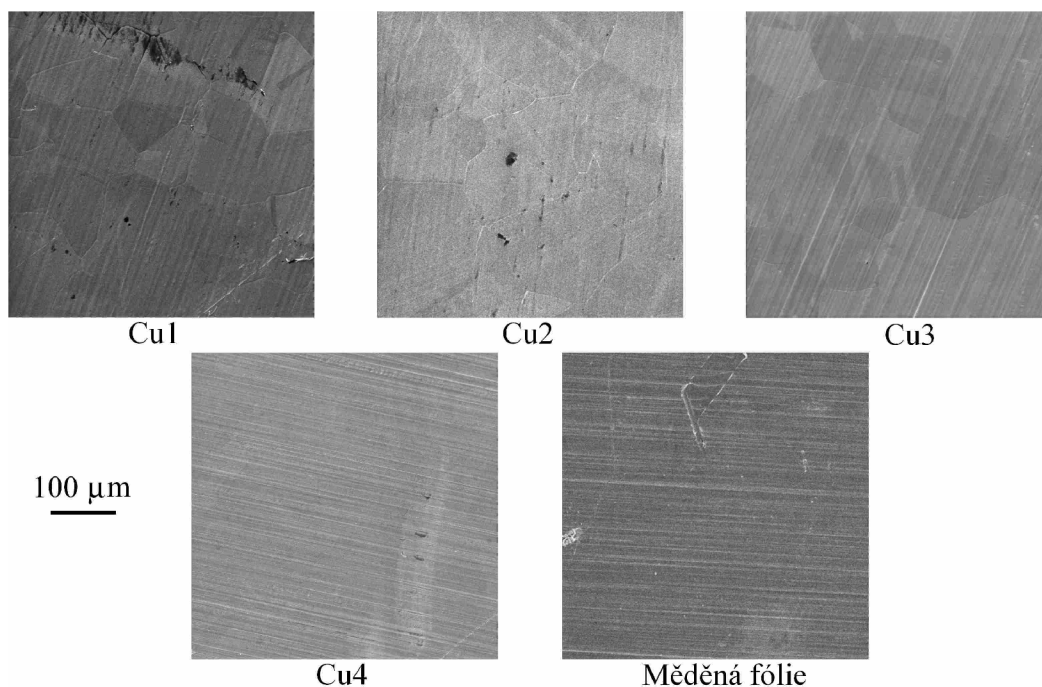
Tabulka 6: Podmínky při žihání měděné fólie.

	$T_{\text{H}_2}\ [^\circ\text{C}]$	$t_{\text{H}_2}\ [\text{min}]$	$f_{\text{H}_2}\ [\text{sccm}]$	$p_{\text{H}_2}\ [\text{Pa}]$
Cu1	~ 1000	~ 30	2	5,4
Cu2	1000	15	2	5,4
Cu3	900	15	2	5,4
Cu4	800	15	2	5,4
Cu5	1000	15	6	5,4
Cu6	1000	0	2	5,4

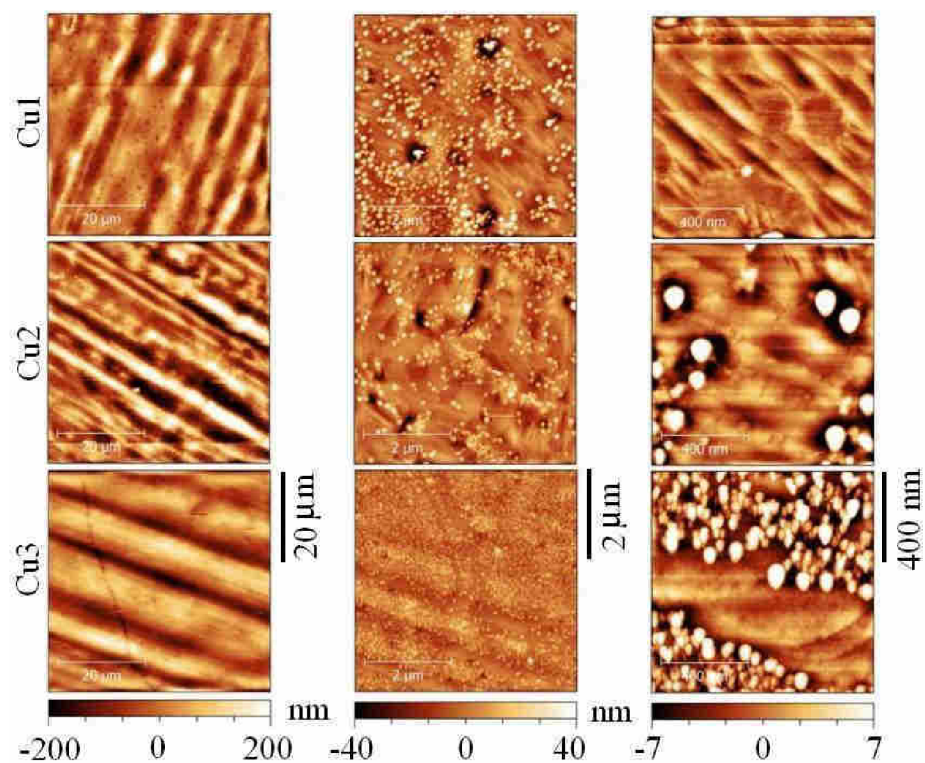
Z výsledků měřených na optickém a elektronovém mikroskopu je zřejmé, že struktura povrchu měděné fólie na obr. 5.2 se po žihání mění na zrna o velikosti přesahující i $100\ \mu\text{m}$ jako na 5.1. Čím větší je velikost zrn po žihání, tím kvalitnější je grafenová vrstva po růstu. Uhlíkové atomy se přednostně usazují na místech s vyšší povrchovou energií, tedy v místech poruch a na hranicích zrn. Na těchto místech při růstu dochází k formování několika vrstev grafenu. K formování jedné vrstvy grafenu dochází uprostřed zrn. Proudění vodíku při žihání zajistí odstranění oxidu z povrchu mědi. Pokud je aparatura po žihání zavzdušněna, velmi rychle se na povrchu mědi tvoří ostrůvky oxidů, které jsou zřejmé z obr. 5.3 a 5.4. Růst grafenu musí být tedy proveden ihned po žihání měděné fólie. Při tlaku 5,4 Pa nebyl v rozmezí toků vodíku 2 – 6 sccm a v rozmezí doby žihání 0 – 30 min při teplotách 900 – 1000 $^\circ\text{C}$ pozorován vliv těchto parametrů na rozměry zrn. Při teplotách nižších než 800 $^\circ\text{C}$ k formování zrn nedochází.



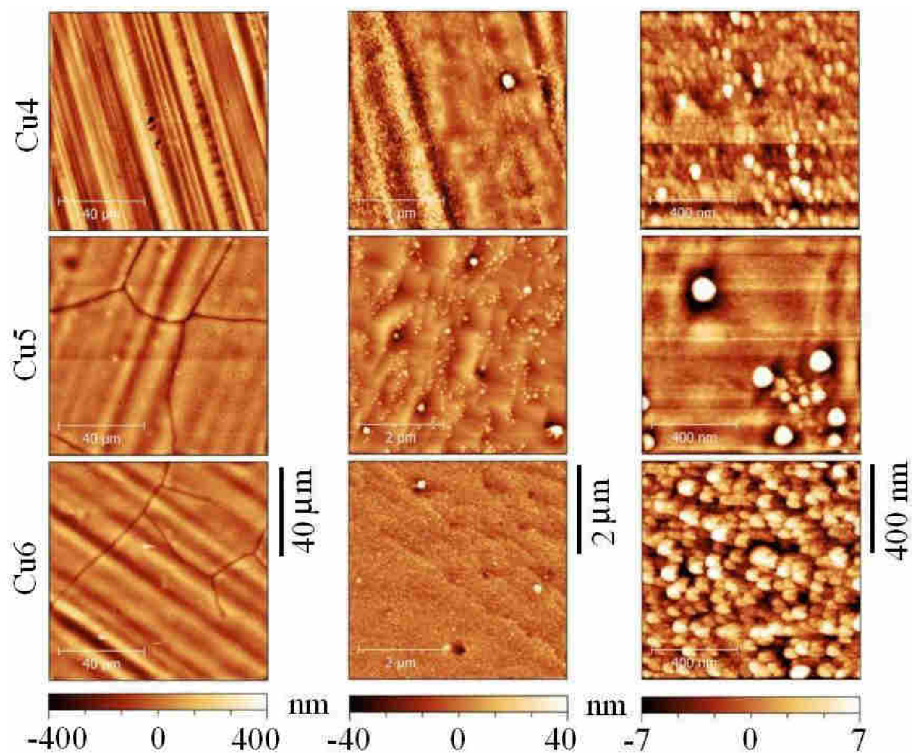
Obr. 5.1: Povrch měděné fólie vzorku Cu2 po žhání ve vodíkové atmosféře. Měřeno optickým mikroskopem. Na povrchu byla vytvořena zrna o velikosti přesahující i $100 \mu\text{m}^2$. Uhlíkové atomy se při růstu grafenu usazují přednostně na místech s vyšší povrchovou energií, tedy v okolí poruch a hranic zrn. Na těchto místech pak dochází k růstu více vrstev grafenu. Velikost zrn ovlivňuje kvalitu grafenu po růstu.



Obr. 5.2: Povrch měděných fólií po žhání ve vodíkové atmosféře, měřený elektronovým mikroskopem. Podmínky žhání jsou uvedeny v tabulce 6. Při teplotách nad 800°C dochází k formování zrn na povrchu.



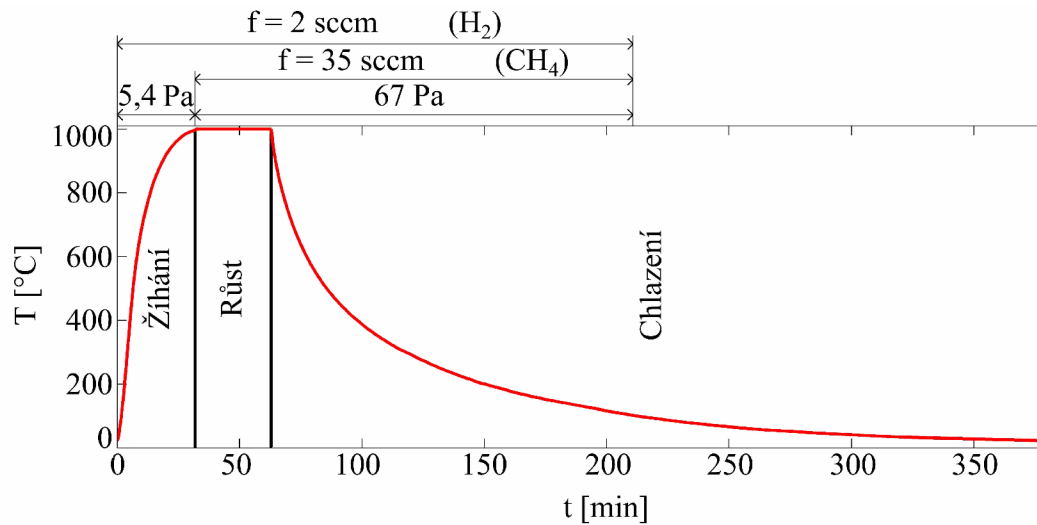
Obr. 5.3: Struktura povrchu měděných fólií Cu1, Cu2 a Cu3 měřená mikroskopem atomárních sil. Ostrůvky tvořící se na povrchu jsou oxidy mědi a jsou patrné při největších zvětšení.



Obr. 5.4: Struktura povrchu měděných fólií Cu3, Cu4 a Cu5 měřená mikroskopem atomárních sil. Ostrůvky tvořící se na povrchu jsou oxidy mědi a jsou patrné při největších zvětšení.

5.2 Růst grafenu

Následujícím krokem po žihání měděné fólie je růst grafenu. Aby nedocházelo k oxidaci povrchu mědi, je tento krok prováděn ihned po dosažení teploty vhodné pro růst (obvykle 1000 °C). Do reaktoru se začíná připouštět metan, který se na povrchu mědi rozkládá na uhlík a vodík. Uhlíkové atomy na povrchu mědi vytváří vrstvu grafenu. Za účelem růstu grafenu na měděné fólii bylo provedeno 22 experimentů. Pro optimalizaci výrobního postupu bylo prvních šest experimentů provedeno za různých podmínek, které jsou uvedeny v tabulce 7.



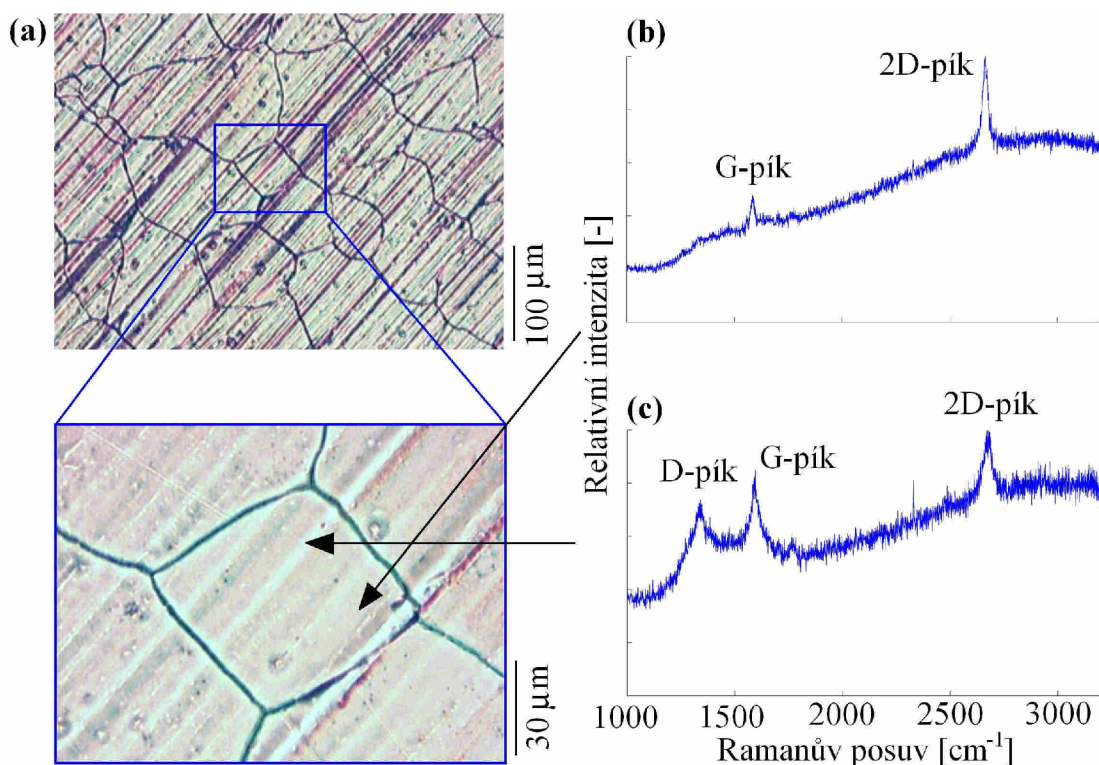
Obr. 5.5: Charakteristika výrobního procesu pro výrobu kvalitního grafenu ve vysoko-teplotním reaktoru. Žihání měděné fólie je prováděno ve vodíkové atmosféře při tlaku 5,4 Pa a toku vodíku 2 sccm. Po dosažení teploty 1000 °C se do reaktoru začíná připouštět o toku 35 sccm a celkový tlak je nastaven na hodnotu 67 Pa. K růstu grafenu dochází po dobu třiceti minut. Poslední krok je chlazení substrátu, při kterém se plyny nechávají proudit přes substrát až do teploty 100 °C.

Tabulka 7: Podmínky při růstu grafenu na měděné fólii.

	T_r [°C]	t_r [min]	f_{H_2} [sccm]	f_{CH_4} [sccm]	p_z [Pa]	p_r [Pa]
G1	1000	30	2	35	5,4	240
G2	1000	30	2	35	5,4	67
G3	1000	30	2	35	5,4	67
G4	1000	5	2	35	5,4	67
G5	1000	15	2	35	5,4	67
G6	1000	60	2	35	5,4	67
G7-G22	1000	30	2	35	5,4	67

5.3 Ramanovo spektrum grafenu na měděné fólii

Pro charakterizaci počtu vrstev a kvality grafenu na měděném substrátu byl použit Ramanův mikroskop, umístěný na přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně (Ústav fyziky kondenzovaných látek). Ramanova spektra byla snímána ze vzorku G1 – G6 a vyhodnocována podle D, G a 2D-píků. D-pík, značící poruchy ve struktuře grafenu, byl pozorován pouze v místech, kde se vyskytovalo více vrstev grafenu. Počet vrstev grafenu byl vyhodnocován převážně z poměru intenzit G a 2D-píku a také ze tvaru a pozice 2D-píku. Nejlepší výsledky byly pozorovány na vzorku G3 a jsou uvedeny na obr. 5.6. Uprostřed zrn byly nalezeny oblasti, ve kterých je intenzita G-píku přibližně dvakrát menší než intenzita 2D-píku, což je charakteristické pro jednu vrstvu grafenu. Byla však nalezena také místa s více vrstvami grafenu. Tyto výsledky jsou srovnatelné s publikovanými [29]. V Ramanových spektrech ostatních vzorků byl vždy pozorován G a 2D-pík. Oblast pokrytí měděné fólie jednou vrstvou grafenu byla však největší pro vzorek G3.



Obr. 5.6: (a) Povrch měděné fólie s grafenem měřený optickým mikroskopem. (b) Ramanovo spektrum grafenu na měděné fólii měřené na tmavší oblasti vzorku. Tvar, pozice a poměr G a 2D-píku je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu bez poruch (D-pík). (c) Ramanovo spektrum měřené ve světlé oblasti vzorku. Tato místa jsou pokryta několika vrstvami grafenu (poměr G a 2D-píku) s poruchami (D-pík).

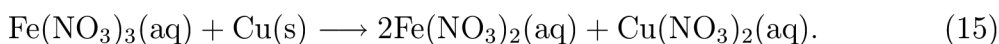
5.4 Přenos grafenu

Pro využití grafenové vrstvy vyrobené metodou CVD na měděném substrátu je nutné její přenos na nevodivý substrát.

5.4.1 Přímý přenos

Přímý přenos grafenu je přímočarý postup pro přenesení grafenové vrstvy na nevodivý substrát. V našem případě byl jako substrát použit oxid křemičitý SiO_2 o tloušťce 280 nm na křemíku (110). Tloušťka oxidu křemičitého byla zvolena tak, aby bylo možné sledovat kontrast grafenové vrstvy v optickém mikroskopu a jednoduše tak vyhodnocovat oblast pokrytí oxidu křemičitého grafenem.

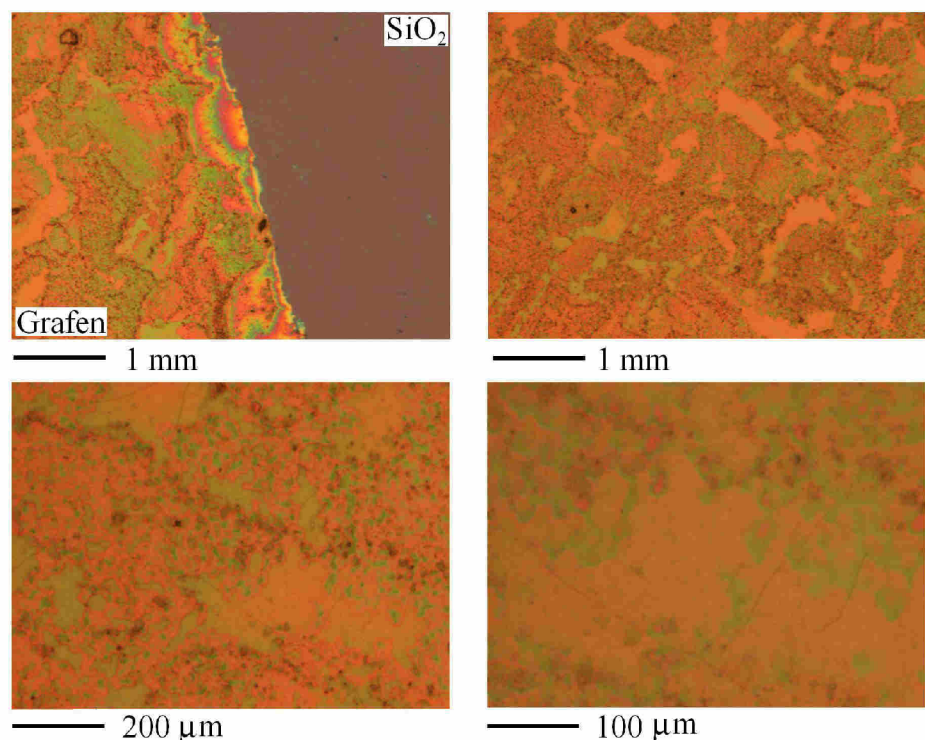
Pro rozpouštění měděné fólie byl použit roztoku dusičnanu železitého nonahydrátu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Rozpouštění mědi v tomto roztoku probíhá podle následující rovnice



Dusičnan železitý nonahydrát vzniká obvykle reakcí kyseliny dusičné a železa, při které se vytváří bezbarvé až světle fialové krystalky, velmi dobře rozpustné ve vodě. Tři gramy dusičnanu železitého byly rozpuštěny v 60 ml destilované vody. Následně byla na hladinu roztoku opatrně položena měděná fólie s vrstvou grafenu. Doba leptání mědi v roztoku je závislá na koncentraci leptadla a ploše a tloušťce měděné fólie. Rozpouštění měděné fólie o tloušťce $25 \mu\text{m}$ a ploše 1 cm^2 v roztoku dusičnanu železitém o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ probíhá přibližně 12 hodin.

Nejvíce je doba leptání ovlivněna tloušťkou měděné fólie. Byly provedeny i experimenty leptání měděné fólie o tloušťce $100 \mu\text{m}$. Tuto fólii však nebylo možné rozpustit v leptadle o koncentraci $0,2 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ani za týden. Navíc je roztok v okolí měděné fólie velmi rychle nasycen a promíchávání roztoku není možné, protože by byla poškozena grafenová vrstva. I kdyby se podařilo tuto fólii rozpustit, grafenovou vrstvu by nebylo možné přenést. Měděná fólie tloušťky $100 \mu\text{m}$ neplove na hladině a klesá ke dnu a zde je nejdříve odleptávána z okrajů. Z těchto míst by v případě použití měděné fólie s grafenem docházelo k odtrhávání grafenu a celá vrstva by byla zničena. Měděná fólie tloušťky $100 \mu\text{m}$ je z těchto důvodů pro růst grafenu nevhodná.

Po rozpouštění měděné fólie tloušťky $25 \mu\text{m}$ plove grafenová vrstva na hladině. Tuto vrstvu je možné i pozorovat okem, protože mírně stlačuje hladinu a leskne se. Při nanášení grafenu na SiO_2 je nutné postupovat velmi opatrně. Substrát je ponořen do roztoku dusičnanu železitého ve velké vzdálenosti od plovoucí vrstvy. Následně je nutné vsunout substrát pod grafen a opatrně vyzvednout tak, aby nedošlo k jeho protržení. Substrát s grafenem je po přenosu vysušen při 50°C a vyčištěn v acetonu. Výsledky přímého přenosu grafenu na SiO_2 měřené optickým mikroskopem jsou na obr. 5.7.



Obr. 5.7: Vrstva grafenu na SiO_2 přenesená přímo z grafenu na měděné fólii. Nečistoty jsou způsobené rozpouštědlem mědi a jsou usazené mezi vrstvou grafenu a substrátem. Měřeno optickým mikroskopem.

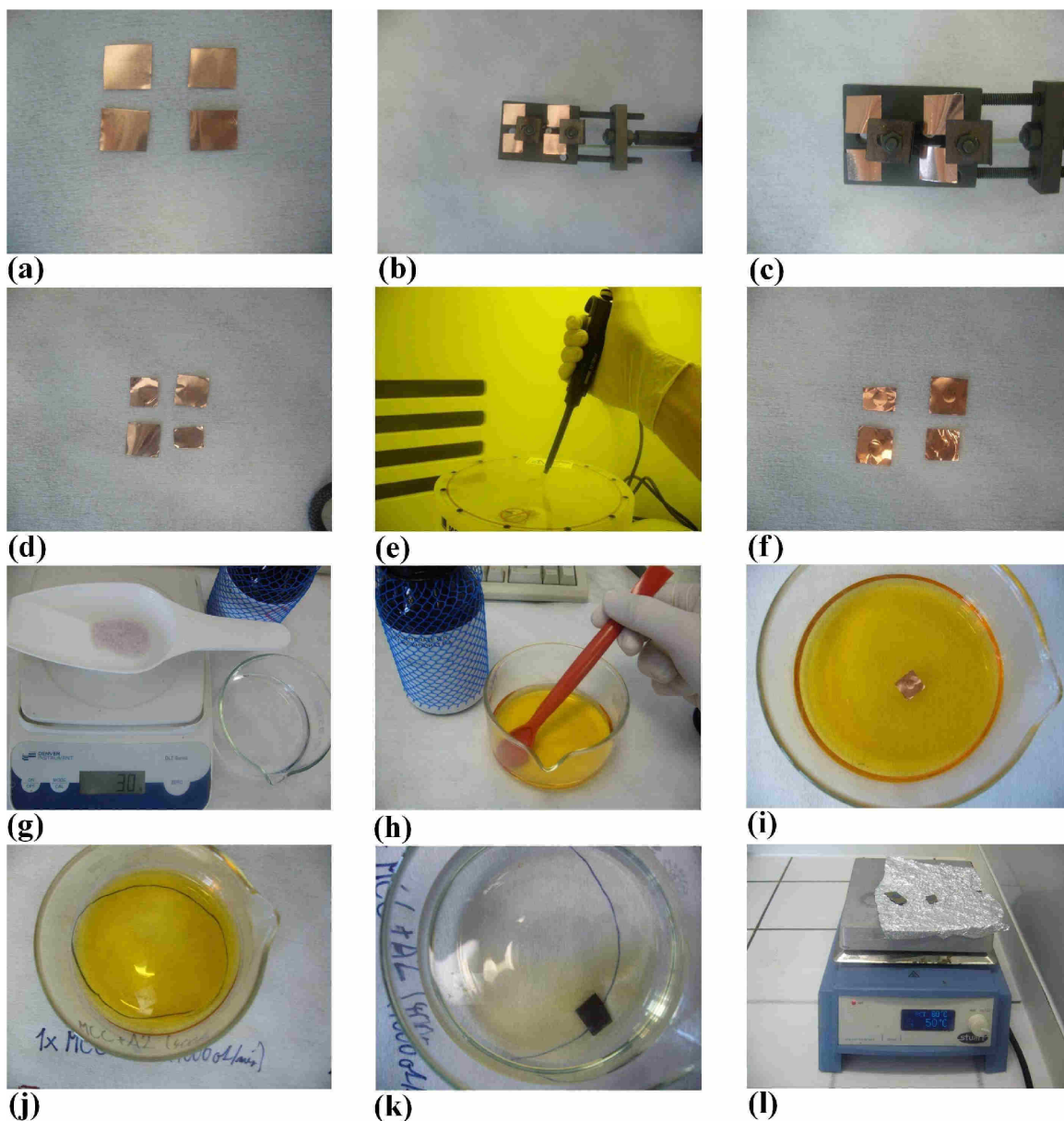
V případě, že substrát není po přenosu vysušen a je přímo vložen do acetonu, vrstva grafenu je z povrchu odstraněna, protože není k povrchu dostatečně silně vázána. Z výsledků na obr. 5.7 je zřejmé, že mezi vrstvou grafenu a substrátem je usazeno rozpouštědlo mědi. Dusičnan železitý nonahydrát je sice chemická látka rozpustná v acetonu, není ji však možné odstranit, protože zůstává usazena pod vrstvou grafenu. V metodě přenosu pomocí PMMA se před nanesením grafenu na SiO_2 přenáší na hladinu destilované vody, která dusičnan železitý odstraní. V přímém přenosu grafenu tento krok není možný, protože by se vrstva poškodila. Pokud je grafen na SiO_2 s usazeným rozpouštědlem vložen do acetonu a do ultrazvukové čističky, dochází k postupnému odstraňování rozpouštědla i s vrstvou grafenu.

5.4.2 Přenos s použitím PMMA

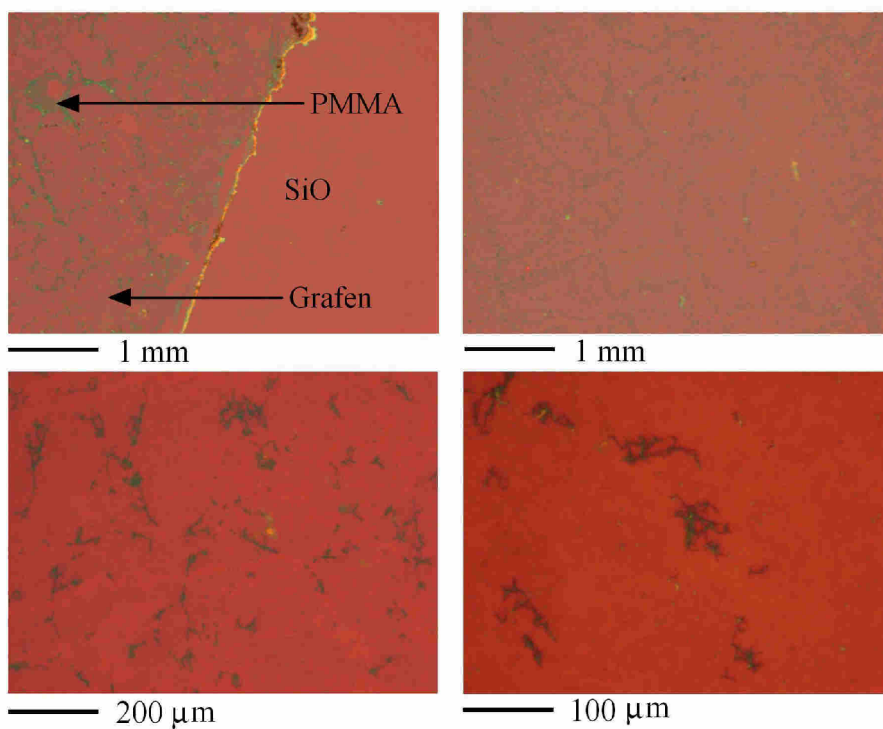
Přenos grafenu s použitím PMMA (polymethylmethakrylát) je podobný přímému přenosu. Rozdíl je právě v použití vrstvy PMMA, která zabraňuje snadnému potrhání vrstvy grafenu a umožňuje odstranění rozpouštědla usazeného na grafenové vrstvě. Nevýhoda této metody je, že odstranění vrstvy PMMA z grafenu po přenosu nemusí být snadné.

Nejdříve je grafen připravený metodou CVD na měděné fólii pokryt rotačním nanášením tenkou vrstvou PMMA. Následně je měděná fólie s grafenem a PMMA vložena na hladinu rozpouštědla mědi, které je stejně jako v případě přímého přenosu grafenu roztok dusičnanu železitého nonahydrátu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Po rozpouštění měděné fólie je vrstva grafenu s PMMA přenesena nejméně po dobu dvaceti minut na hladinu destilované vody, ve které dochází k odstranění zbytků rozpouštědla. Pro přenos grafenu do vody může být použit křemíkový substrát s vrstvou SiO_2 . Po vyčištění grafenu je vrstva grafenu s PMMA vyzvednuta substrátem. Aby nedošlo k odstranění vrstvy grafenu z povrchu substrátu při čištění v acetonu, musí být substrát po vytažení z vody vysušen při 50°C . Rozpouštění vrstvy PMMA je obvykle prováděno v acetonu. Celý výrobní postup grafenu a jeho přenos na nevodivý substrát je ukázán na obr. 5.8.

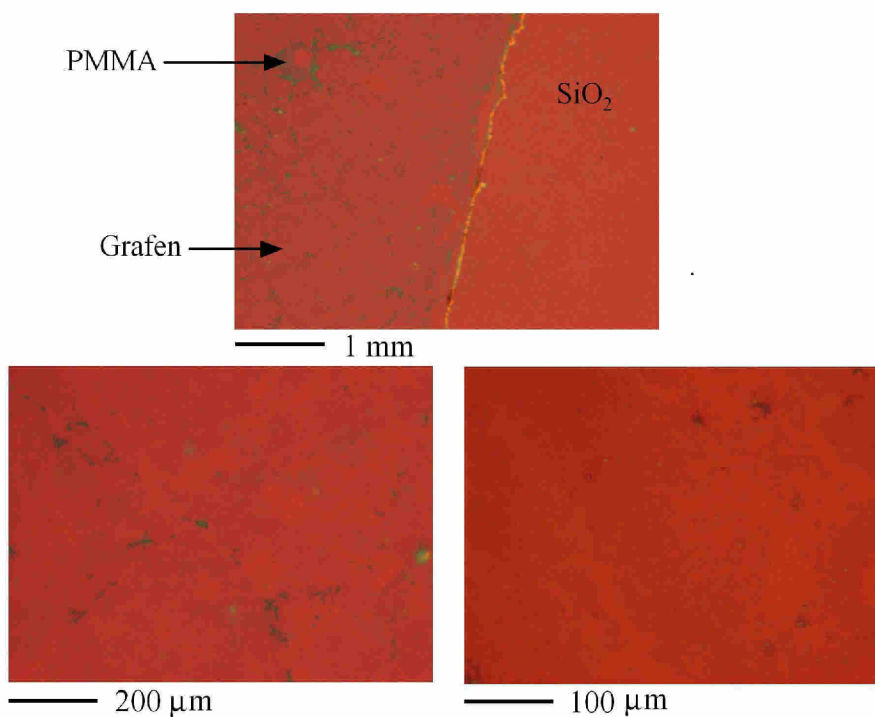
Při prvních experimentech byla použita vrstva PMMA – A6 tloušťky 500 nm. Před i po nanesení vrstvy PMMA byl substrát vyžihán na teplotu 180°C po dobu 90 sekund. Následně byla měděná fólie rozpouštěna, vrstva grafenu s PMMA opláchnuta ve vodě a nanesena na SiO_2 o tloušťce 280 nm, která umožňuje v optickém mikroskopu pozorovat grafenové vrstvy. Po vysušení substrátu při 50°C byla vrstva PMMA 20 hodin rozpouštěna v acetonu. Výsledky přeneseného grafenu na SiO_2 měřené optickým mikroskopem jsou na obr. 5.9 – 5.12. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě nanesení vrstvy PMMA (A2, tloušťka 200 nm) na grafen, kdy nebyl vzorek žihán. Vrstva PMMA v tomto případě není k vrstvě grafenu silně vázána a je snadnější ji odstranit v acetonu.



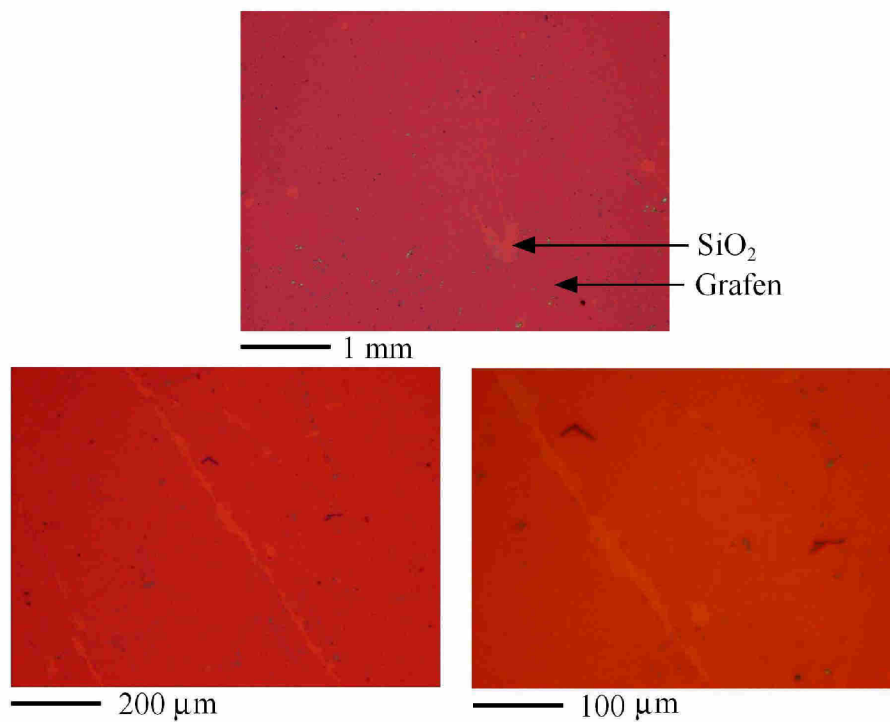
Obr. 5.8: Proces výroby a přenosu grafenu. (a) Měděná fólie tloušťky $25\ \mu\text{m}$ je připravena na části o velikosti přibližně $1\ \text{cm}^2$, které slouží jako substráty pro deponovaný grafen. (b) Měděné substráty jsou umístěny do držáku vzorků v blízkosti termočlánku. (c) Měděná fólie po depozici grafenu. (d) Měděné substráty s grafenem jsou vyjmuty z držáku vzorků. (e) Grafen na měděné fólii je rotačním nanášením pokryt tenkou vrstvou PMMA. (f) Grafen na měděné fólii pokrytý vrstvou PMMA. (g) Příprava roztoku dusičnanu železitého nonahydrátu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,05\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, který rozpouští měď. Obvykle jsou rozpuštěny 3 g dusičnanu v 60 ml destilované vody. (h) Dusičnan železitý nonahydrát je rozpuštěn ve vodě. (i) Měděný substrát s grafenem a vrstvou PMMA je vložen na hladinu roztoku dusičnanu železitého. (j) Po rozpuštění měděné fólie plove grafen s vrstvou PMMA na hladině roztoku dusičnanu železitého. (k) Vrstva grafenu s PMMA je pomocí nevodivého substrátu SiO_2 přenesena po dobu dvaceti minut do destilované vody. (l) Vrstva grafenu s PMMA je substrátem SiO_2 vyzvednuta z vody a vysušena při $50\ ^\circ\text{C}$. Poslední krok je rozpuštění vrstvy PMMA na grafenu v acetonu.



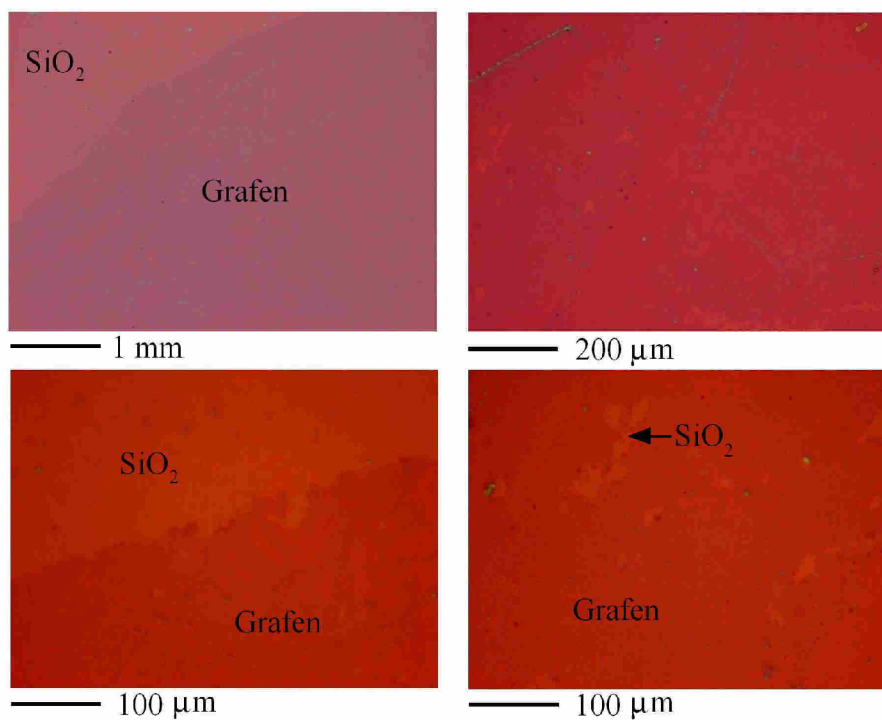
Obr. 5.9: Vrstva grafenu na SiO_2 , přenesená pomocí PMMA (A6, tloušťka 500 nm). Nejtmavší plochy jsou zbytky PMMA, které se nepodařilo rozpustit v acetonu.



Obr. 5.10: Vrstva grafenu na SiO_2 , přenesená pomocí PMMA (A6, tloušťka 500 nm). Vzorek z obr. 5.9 byl vložen do acetonu a do ultrazvukové čističky.



Obr. 5.11: Vrstva grafenu na SiO₂, přenesená pomocí PMMA (A2, tloušťka 200 nm). Místo žihání grafenu na měděné fólii před nanesením vrstvy PMMA byla použita vrstva MCC (*Micro-Crystalline Cellulose*).

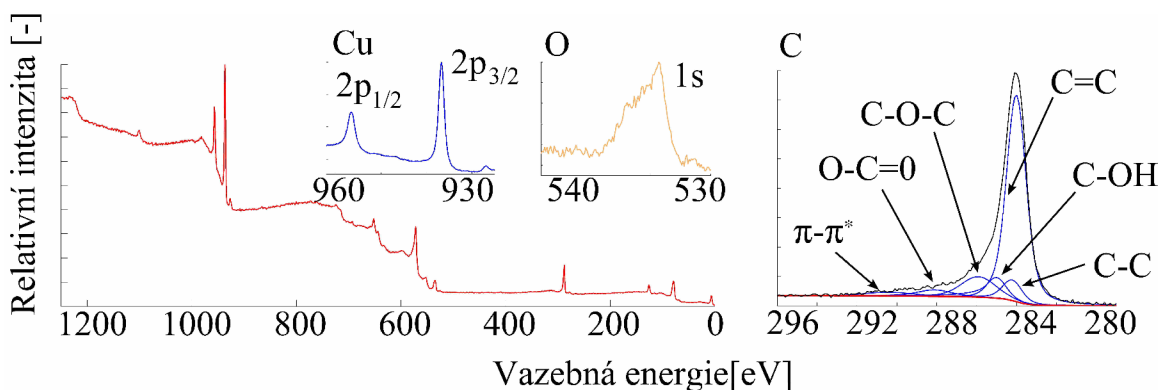


Obr. 5.12: Vrstva grafenu na SiO₂, přenesená pomocí PMMA (A2, tloušťka 200 nm). Po nanesení vrstvy PMMA nebyl vzorek žihán.

5.4.3 XPS spektrum grafenu

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) je kvantitativní spektroskopická metoda, která umožňuje získat informace nejen o prvkovém složení povrchových vrstev, ale i o vazbách mezi atomy. Základem XPS je ozáření vzorku rentgenovým paprskem, který proniká až do hloubky několika mikrometrů pod povrch. Energie záření je předána vnitřnímu elektronu, který je z atomu emitován. Počet emitovaných elektronů a jejich energie nese informaci o prvkovém složení a vazbách atomů. V případě povrchových vrstev (do 10 nm) mohou elektrony opustit povrch a být detekovány. Detekce je nejčastěji prováděna hemisférickým analyzátozem kinetické energie elektronů. Při vhodném nastavení napětí na elektrodách analyzátoru mohou procházet pouze elektrony s definovanou kinetickou energií. XPS spektrum je závislost počtu detekovaných elektronů na kinetické energii.

XPS spektrum bylo získáno z grafenové vrstvy na mědi (vzorek G7) a je ukázáno na obr. 5.13. Pro charakterizaci grafenové vrstvy je nejdůležitější uhlíkový pík v rozmezí kinetických energií 292 – 284 eV.



Obr. 5.13: XPS spektrum grafenu na měděné fólii měřené za pokojové teploty na vzorku G7.

Nejvýraznější vazba naitovaná z uhlíkového píku grafenu je C=C (sp^2) s vazbou C—C (sp^3) se zastoupením 75,4%. Dále vazba C—O—C se zastoupením 11,1%, C—OH (6,9%), O—C=O (4,0%) a $\pi-\pi^*$ (2,6%). Pozice a pološířky naitovaných píků jsou uvedeny v tabulce 8. Hodnoty pozic píků a chemických posuvů byly čerpány z [44].

Tabulka 8: Píky použité při fitování uhlíkového píku měřeného na vzorku G7.

Vazba	C=C (sp^2)	C—C (sp^3)	C—OH	C—O—C	O—C=O	$\pi-\pi^*$
Pozice [eV]	284,5	284,7	285,5	286,4	288,6	290,9
Pološířka [eV]	0,88	1,00	1,00	2,00	1,36	3,32
Zastoupení [%]	68,6	6,8	6,9	11,1	4,0	2,6

6 Závěr

Tato diplomová práce se zabývá různými metodami výroby grafenu, převážně metodou chemické depozice z plynné fáze.

První část je teoreticky založena a pojednává o fyzikálních vlastnostech grafenu. Následně je shrnuta problematika depozičního procesu grafenu na měděném nebo niklovém substrátu metodou chemické depozice z plynné fáze. Poznatky z této části jsou přímo aplikovány při experimentech výroby grafenových vrstev. Dále jsou uvedeny i některé alternativní možnosti výroby grafenových vrstev jako je epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku, výroba několikavrstvého grafenu z oxidu uhličitého a růst grafenu z uhlíku v pevném stavu.

Ve druhé části je popsána automatizace vysokoteplotní komory pro výrobu grafenu a program *Oven*, který je součástí této diplomové práce. Veškerá elektronika byla propojena s počítačem, což umožnilo precizní opakovatelnost prováděných experimentů. Jedná se o dva vstupní ventily, škrticí ventil, napájecí zdroj pro ohřev reaktoru, měření tlaku a vyhodnocování teploty z napětí termočlánku.

Poslední část diplomové práce se zabývá experimenty směřujícím k přípravě velkých ploch grafenu metodou CVD na měděné fólii. Nejdříve bylo provedeno šest experimentů za účelem žíhání měděné fólie ve vodíkové atmosféře. Při teplotách nad 800 °C dochází k formování velkých zrn na povrchu mědi a odstranění oxidů. Při tlaku 5,4 Pa nebyl v rozmezí toků vodíku 2 – 6 sccm a doby žíhání 0 – 30 min při teplotách 900 – 1000 °C pozorován vliv těchto parametrů na rozměry zrn. Následně byly provedeny další experimenty pro optimalizaci výrobního postupu pro růst jedné vrstvy grafenu na měděné fólii. Nejlepší výsledky byly dosaženy pro parametry: tok metanu 35 sccm, tok vodíku 2 sccm, tlak v reaktoru 67 Pa, teplota při růstu grafenu 1000 °C, doba růstu 30 minut. Z naměřených Ramanových spekter grafenu na měděné fólii lze usuzovat, že většina povrchu je pokryta jednou vrstvou grafenu. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie potvrzuje, že vyrobený grafen je kvalitní s nejvýraznějším zastoupením vazby C=C (sp^2). Grafenová vrstva byla přenesena i na nevodivý substrát SiO₂ tloušťky 280 nm, který v optickém mikroskopu umožňuje určovat počet grafenových vrstev.

Seznam použitých symbolů

e_x, e_y	–	Jednotkové vektory kartézské soustavy souřadnic.
a_1, a_2	–	Bazální vektory reálné mřížky.
b_1, b_2	–	Bazální vektory reciproké mřížky.
n	–	Jednotkový vektor kolmý na rovinu e_x, e_y .
k_x a k_y	–	Vlnová čísla k -prostoru ve směru souřadných os.
γ_0	–	Vazebná energie.
\hbar	–	Redukovaná Planckova konstanta.
h	–	Planckova konstanta.
c	–	Rychlost světla.
p	–	Hybnost částic.
$\Psi_A(r), \Psi_B(r)$	–	Vlnové funkce mřížky grafenu.
\mathbf{E}	–	Intenzita elektrického pole.
\mathbf{B}	–	Magnetická indukce.
\mathbf{F}	–	Lorentzova síla.
σ	–	Hallova vodivost.

Seznam použitých zkratk

CVD	–	Chemická depozice z plynné fáze (<i>Chemical Vapour Deposition</i>).
PVD	–	Fyzikální depozice z plynné fáze (<i>Physical Vapour Deposition</i>).
MFC	–	Počítačem řízený ventil (<i>Mass Flow Controller</i>).
LPCVD	–	Chemická depozice z plynné fáze za nízkých tlaků (<i>Low Pressure Chemical Vapour Deposition</i>).
ALD	–	Depozice atomárních vrstev (<i>Atomic Layer Deposition</i>).
PDMS	–	Polydimethylsiloxan (<i>Polydimethylsiloxane</i>).
PMMA	–	Polymethylmethakrylát (<i>Polymethylmethacrylate</i>).
XPS	–	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>).

Literatura

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 1102896, Vol. **306**, 666-669 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, Vol. **102**, 10451-10453 (2005).
- [3] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Physical Review* **71**, 622-634 (1947).
- [4] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. **66**, 1893-1901 (1994).
- [5] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions. *Physical Review* **176**, 250-254 (1968).
- [6] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, Vol. **47**, 399-454 (1984).
- [7] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, Vol. **446**, 60-63 (2007).
- [8] J. W. McClure, Diamagnetism of Graphite. *Physical Review* **104**, 666-671 (1956).
- [9] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, Band Structure of Graphite. *Physical Review* **109**, 272-279 (1958).
- [10] F. D. M. Haldane, Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the Parity Anomaly. *Physical Review Letters* **61**, 2015-2018 (1988).
- [11] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Vol. **473**, 51-87 (2009).
- [12] X. B. Li, Z. Z. Chan, E. W. Shi, Effect of doping on the Raman scattering of 6H-SiC crystals. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. **405**, 2423-2426 (2010).
- [13] A. Das, B. Chakraborty, A. K. Sood, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Material Science*, Vol. **31**, 579-584 (2008).
- [14] A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, Vol. **143**, 47-57 (2007).
- [15] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers *Physical Review Letters*, Vol. **97** (2006).
- [16] R. John, A. Ashokreddy, C. Vijayan, T. Pradeep, Single and few-layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, Vol. **22** (2011).

- [17] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single and Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, Vol. **7**, 238-242 (2006).
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Vol. **438**, 197-200 (2005).
- [19] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, Vol. **438**, 201-204 (2005).
- [20] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials*, Vol. **6**, 858-861 (2007).
- [21] A. J. M. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. S. Novoselov, A. K. Geim, J. C. Maan, Quantum resistance metrology in graphene. *Applied Physics Letters*, Vol. **93**, 222109 (2008).
- [22] Y. M. Lin, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, P. Avouris, Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies. *Nano Letters*, Vol. **9**, 422-426 (2008).
- [23] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, et al., Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, Vol. **8**, 1704-1708 (2008).
- [24] Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, N. Zhang, L. Yang, S. Yin, Y. Chen, Organic photovoltaic cells based on an acceptor of soluble graphene. *Applied Physics Letters*, Vol. **92**, 223303 (2008).
- [25] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, Vol. **8**, 3498-3502 (2008).
- [26] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, Vol. **6**, 652-655 (2007).
- [27] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, Vol. **457**, 706-710 (2009).
- [28] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, Vol. **9**, 30-35 (2008).
- [29] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, Large-area synthesis of highquality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, Vol. **324**, 1312-1314 (2009).
- [30] M. P. Levendorf, C. S. Ruiz-Vargas, S. Garg, J. Park, Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors. *Nano Letters*, Vol. **9**, 4479-4483 (2009).

- [31] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, R. S. Ruoff, Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, Vol. **95**, 123115 (2009).
- [32] Y. H. Lee, J. H. Lee, Scalable growth of free-standing graphene wafers with copper(Cu) catalyst on SiO₂/Si substrate: Thermal conductivity of the wafers. *Applied Physics Letters*, Vol. **96**, 083101 (2010).
- [33] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 3324-3334 (2011).
- [34] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, Vol. **5**, 574-578 (2010).
- [35] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff, Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, Vol. **9**, 4359–4363 (2009).
- [36] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff, Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *American Chemical Society Nano*, Vol. **5**, 6916–6924 (2011).
- [37] M. Kumagawa, H. Kuwabara, S. Yamada, Hydrogen etching of silicon carbide, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **8**, 421-428 (1969).
- [38] V. Ramachandran, M. F. Brady, A. R. Smith, R. M. Feenstra, Preparation of atomically flat surfaces on silicon carbide using hydrogen etching. *Journal of Electronic Materials*, Vol. **27**, 308-312 (1998).
- [39] V. Emstev, et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, Vol. **8**, 203-207 (2009).
- [40] T. Seyller, K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, Vol. **8**, 203 - 207 (2009).
- [41] P. Procházka, Graphene growth on silicon carbide, Semestrální práce na Technické univerzitě v Eindhovenu (2011).
- [42] A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 9491-9493 (2011).
- [43] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, Vol. **468**, 549–552 (2010).
- [44] C. C. Teng, C. M. Ma, C. H. Lu, S. Y. Yang, S. H. Lee, M. C. Hsiao, M. Y. Yen, K. C. Chiou, T. M. Lee, Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Nature Materials*, Vol. **49**, 5107–5116 (2011).