



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**MODIFIKACE GRAFENOVÝCH STRUKTUR IONTY O
NÍZKÉ ENERGII ($E < 100$ eV)**

THE MODIFICATION OF THE GRAPHENE STRUCTURES BY LOW ENERGY IONS ($E < 100$ eV)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jaroslav Maniš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Jaroslav Maniš**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Modifikace grafenových struktur ionty o nízké energii ($E < 100$ eV)

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen se jeví jako velmi perspektivní materiál nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu, kdy vodivá grafenová vrstva může být užita pro výrobu polem řízených tranzistorů. Výhodou takového zařízení může být vysoká pohyblivost nosičů náboje. Na druhou stranu úskalím zmíněné konstrukce může být nulová šířka zakázaného pásu. Vlivem strukturálních změn grafenové mřížky lze dosáhnout změny elektronové struktury, tudíž i otevření zakázaného pásu. Tyto změny lze uskutečnit interakcí grafenové vrstvy s ionty o nízké energii ($E < 100$ eV).

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma modifikace grafenových vrstev ionty vzácných plynů.
- 2) Příprava grafenových struktur vhodných pro měření transportních elektrických vlastností pomocí litografických technik (DWL, EBL,...).
- 3) Studium vlivu iontů o nízké energii ($E < 100$ eV) na elektrické transportní vlastnosti grafenové vrstvy.

Seznam literatury:

Wang Q., Mao W., Ge D., Zhang Y., Shao Y., Ren N., Appl. Phys. Lett., vol 103 (7), p.p.: 073501, (2013).

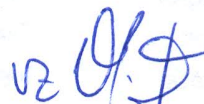
Bangert U., Pierce W., Kepaptsoglou D., Ramasse Q., Zan R., Gass M., Van den Berg J., Boothroyd C., Amani J., Hofsäss H., Nano letters (2013).

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

V Brně, dne 18. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



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

ABSTRAKT

Diplomová práce se věnuje studiu vlivu nízkoenergetických iontů na grafenové struktury. Grafenové struktury byly ozařovány dusíkovými a argonovými ionty o energiích nižších než 100 eV. Modifikované grafenové struktury byly studovány Ramanovou a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií a byl také porovnán vliv dávky iontů na jejich kvalitu. Součástí diplomové práce je i rešeršní studie zaměřená na modifikaci grafenových struktur nabitými částicemi.

ABSTRACT

Diploma thesis deals with the influence of low energy ions on graphene structures. Graphene structures were modified by nitrogen and argon ions of energies lower than 100 eV. Modified structures were analysed by Raman spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. The influence of the dose of ions on quality of graphene were investigated as well. In addition, this diploma thesis includes the literature search which focuses on modification of graphene by charged particles.

KLÍČOVÁ SLOVA

Uhlík, grafen, ionty, Ramanova spektroskopie, XPS spektroskopie.

KEY WORDS

Carbon, graphene, ions, Raman spectroscopy, XPS spectroscopy.

MANIŠ, J. Modifikace grafenových struktur ionty o nízké energii ($E < 100$ eV). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 78 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D..

Prohlašuji, že jsem tuto práci napsal samostatně pod odborným vedením Ing. Jidřicha Macha, Ph.D. a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou řádně zaznamenány v seznamu literatury.

.....

Jaroslav Maniš

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za vedení při tvorbě mé diplomové práce a za jeho rady a náměty při práci v laboratoři. Dále děkuji Ing. Jakubovi Piastkovi za cenou pomoc v laboratoři a Ing. Martinovi Konečnému za pomoc při měření Ramanových spekter. Také bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodině za podporu v mnoha ohledech.

Obsah

Úvod	1
1 Grafen	3
1.1 Hybridizace uhlíku	3
1.2 Elektronová struktura grafenu	6
1.3 Elektrická vodivost grafenu	9
2 Výroba grafenových struktur a metody užívané pro jejich analýzu	10
2.1 Výroba grafenu	10
2.2 Laserová litografie	12
2.3 Ramanova spektroskopie	13
2.4 Mikroskopie atomárních sil	15
2.5 Rentgenová fotoelektronová mikroskopie	15
3 Modifikace grafenu	17
3.1 Modifikace grafenu nabitými částicemi	18
3.2 Numerické modelování	24
4 Příprava grafenových vzorků	27
4.1 Vytvoření struktur	27
4.2 Nanesení grafenu a kontaktování vzorků	28
4.3 Aparatury pro iontovou modifikaci grafenových vrstev	31
5 Modifikace grafenových struktur nízkoeenergetickými ionty	34
5.1 Dvojbodová metoda měření elektrického odporu grafenových vrstev	34
5.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) grafenových vrstev	41
5.2.1 Modifikace argonovými ionty Ar^+	43
5.2.2 Modifikace dusíkovými ionty N^+	48
5.3 Měření transportních vlastností modifikovaných grafenových vrstev	54
5.4 Modifikace grafenových vrstev fokusovaným iontovým svazkem	57
Závěr	61
Literatura	63

Úvod

Grafen je jednou z dvoudimenzionálních struktur objevených v uplynulých patnácti letech. Od jeho samotného objevení, skupinou vedenou K. Novoselovem a A. Geimem v roce 2004, poutá pozornost vědeckých skupin po celém světě [1]. Díky jeho unikátním elektrickým a mechanickým vlastnostem se jeví jako vynikající materiál pro použití v elektrotechnickém průmyslu, obzvláště jako prvek polovodičových součástek.

Elektrické vlastnosti grafenu jsou často reprezentovány mobilitou nosičů náboje, která se v případě grafenu pohybuje od 20 000 do 40 000 cm²V⁻¹s⁻¹ (pro srovnání mobilita nosičů náboje v křemíku se pohybuje kolem 1400 cm²V⁻¹s⁻¹). V elektrotechnických součástkách je jedním z klíčových charakteristik tepelná vodivost, která určuje, jak dobře bude materiál odvádět teplo. Tepelná vodivost v monovrstvě grafenu se pohybuje kolem hodnoty 5 000 Wm⁻¹K⁻¹. Opět ve srovnání s běžně používanými materiály jako jsou stříbro (~ 400 Wm⁻¹K⁻¹), měď (~ 350 Wm⁻¹K⁻¹) nebo gallium arsenid (~ 60 Wm⁻¹K⁻¹), je grafen řádově lepším tepelným vodičem [2].

Na druhou stranu je použití grafenu jako samotného polovodiče značně omezené, a to z důvodu nulové energie zakázaného pásu E_g . O otevření zakázaného pásu se pokouší mnoho vědeckých skupin, které používají nejrůznější techniky. Jednou z technik je využití substrátu, kdy jeho vhodným výběrem může dojít k přeuspořádání elektronové struktury, a tím ke zvýšení energie nutné k přeskoku elektronu do vodivostního pásu. Jinou technikou je využití vhodných prvků k dopování grafenu podobně jako při dopování konvenčních polovodičů. Dopování může být realizováno použitím urychlených iontů, které při interakci s grafenem poruší jeho symetrickou krystalovou mřížku, načež se do vzniklých defektů mohou navázat atomy či molekuly, které pak plní roli dopantů. Částice implantované do grafenové mřížky mohou také sloužit jako indikátory přítomnosti jiných skupin prvků či molekul, ať už pro detekci těchto skupin v atmosféře, nebo v biologických prostředích [2].

Jiné využití iontové modifikace grafenu může být tvorba nanopórů pro vytváření nanomřížek sloužících jako filtrační médium, pro vodu [3] případně i jiné tekutiny [4]. Nadto pokud by na okrajích nanopórů došlo k navázání určitých látek mohlo by být takovéto filtrační zařízení současně využíváno i pro zjišťování kontaminace, případně pro dezinfekci dané tekutiny.

Zmíněné možnosti využití iontů pro modifikaci grafenu daly popud ke studiu interakcí mezi grafenem a ionty urychlenými na energie v řádech kilo a megaelektronvoltů. Výzkum interakcí grafenu s ionty o energii v řádech desítek elektronvoltů však není nijak souvislý a ve většině případů je prováděn pouze pomocí počítačových simulací. Tato diplomová práce si tedy klade za cíl prostudovat změny elektrických vlastností grafenu vyvolaných dopadem nízkoenergetických iontů ($10 - 100 \text{ eV}$) na grafenové vrstvy.

V úvodní kapitole je představen grafen jako forma grafitické modifikace a jsou uvedeny jeho elektrické vlastnosti. Je naznačen výpočet elektronové struktury a elektrické vodivosti. Druhá kapitola popisuje výrobu grafenových struktur a metody využívané pro jejich analýzu. S ohledem na tuto práci je největší část kapitoly věnovaná metodě výroby grafenu prostřednictvím chemické depozice z plynné fáze. Kapitola se dále věnuje elektronové a optické litografii, jakožto nástrojům pro tvorbu struktur. Takovéto struktury (například zlaté elektrody) jsou využívány pro měření elektrických vlastností grafenových vrstev. Jako analytické metody jsou představeny Ramanova spektroskopie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie, které jsou s výhodou využívány pro nedestruktivní vyhodnocení kvality grafenových vrstev. Třetí kapitola se věnuje rešeršní studii na téma modifikace grafenových struktur urychlenými ionty a je rozdělena na dvě části. Nejprve jsou představeny experimenty zabývající se vznikem defektů (potažmo změnou elektrických vlastností) v grafenové struktuře po ozáření urychlenými ionty. Druhá část se poté věnuje počítačovým simulacím, které modelují dopad urychlených elektronů na grafenové struktury a zabývají se mechanismem tvorby nanopórů. Uvedené studie netvoří vyčerpávající seznam všech provedených studií, ale jsou vybrány s ohledem na téma této diplomové práce.

Čtvrtá kapitola se věnuje praktické přípravě grafenových struktur a představení experimentů, které byly provedeny. Kapitola pojednává o optické litografii a nanášení grafenových struktur, jejich následné analýze Ramanovou spektroskopií a proměřením rezistivity. Následně je popsáno uspořádání experimentů, ve kterých byly vyrobené struktury modifikovány nízkoenergetickými ionty. Poslední kapitola se věnuje vyhodnocování změn elektrických vlastností po iontové modifikaci. V kapitole jsou diskutována spektra z Ramanovy spektroskopie, z rentgenové fotoelektronové spektroskopie a výstupy z měření elektrických vlastností.

1 Grafen

1.1 Hybridizace uhlíku

Přestože se četnost uhlíku na Zemi odhaduje na pouhých 200-800 ppm¹, jeho schopnost tvořit rozličné typy sloučenin, od dvouatomárních molekul až po složité polymerní řetězce, má naprosto klíčový význam pro život. Jako šestý prvek periodické soustavy prvků se v základním stavu nachází v konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$, tzn. dva atomy zaplňují vnitřní slupku o energii 47,8 eV a čtyři elektrony zaplňují slupku valenční, přičemž energie elektronů v orbitalu $2s$ je 16,6 eV a energie elektronů v orbitalech $2p$ ($2p_x$, $2p_y$ a $2p_z$) je o 5,3 eV nižší, tj. 11,3 eV. V přítomnosti dalších atomů je energeticky výhodné excitovat jeden elektron z $2s$ orbitalu do neobsazeného $2p$ orbitalu, čímž vzniknou čtyři kvantově mechanicky ekvivalentní stavy $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ a $|2p_z\rangle$ s energií 12,6 eV, jak je ilustrováno na obrázku 1(a). Kvantově mechanická superpozice stavu $|2s\rangle$ se stavy $n |2p_j\rangle$ je označována jako sp^n hybridizace [5, 6].

Při sp^1 hybridizaci dochází ke sjednocení $|2s\rangle$ stavu s jedním z $2p$ orbitalů. Elektronová hustota superponovaných orbitalů je lokalizována na spojnici jader atomů, kde vzniká silná σ vazba. Zbylé dva nehybridizované orbitály nejsou superpozicí ovlivněny a mohou vytvořit dvě slabší π vazby. Tímto způsobem vzniká trojná vazba, jako v případě molekuly acetylenu ($H - C \equiv C - H$) [6].

Hybridizace sp^2 se vyznačuje sjednocením orbitalu $2s$ s dvěma orbitály $2p$ v rovině xy , přičemž úhel mezi nimi je $\phi = 120^\circ$. Zbylý nehybridizovaný orbital je kolmý k rovině xy . Příkladem sp^2 hybridizace je molekula benzenu popsána Augustem Kekulém roku 1865 [6]. Benzen je planární molekula tvořená šesti uhlíky uspořádanými do pravidelného šestiúhelníku a držícími pohromadě σ vazbou. Ke každému uhlíku je dále navázán atom vodíku směrem ven z šestiúhelníku. Zbývající nehybridizované orbitály tvoří 3 π vazby, výsledkem čehož je střídání jednoduché a dvojně vazby, jak je znázorněno na obrázku 1(c). Přestože délka dvojně vazby mezi dvěma uhlíky je 0,135 nm a délka jednoduché vazby je 0,147 nm, je benzenový šestiúhelník souměrný, s délkou vazby mezi každými dvěma uhlíky v benzenu rovnou 0,142 nm, což je právě aritmetický průměr mezi délkou jednoduché a dvojně vazby. Tato rovnost v délce vazeb byla kvantově mechanicky popsána Linusem Paulingem v roce 1931 [8].

¹Z anglického "*particles per milion*", tj. částic v milionu.

Nahrazením benzenových vodíků uhlíkem a opakováním této sekvence může být názorně demonstrován vznik 2D struktury známé jako grafen, jak je znázorněno na obrázku 1(b). Grafen je dvoudimenzionální stavební jednotka pro mnoho dalších alotropních modifikací² uhlíku. Nahrazením některých šestiúhelníků pětiúhelníky dojde k zabalení struktury do formy koule, nebo-li do 0D struktury. 0D alotropní modifikace uhlíku jsou označovány jako fulereny, z nichž nejznámějším představitelem je molekula C_{60} , objevená Robertem Curlem, Haroldem Krotem a Richardem Smalleyem v roce 1985 [9]. 1D alotropní modifikace vznikne srolováním grafenu do formy trubiček s průměrem několika nanometrů, přičemž jsou rozlišovány jedno a více stěné nanotrubičky. Objev uhlíkových nanotrubiček byl publikován v časopise Nature v roce 1991, ačkoliv objevitel Sumio Iijima patrně nebyl první, kdo tyto struktury pozoroval [10]. V roce 1952 totiž ruští vědci Radushkevich a Lukyanovich publikovali obrazy uhlíkových nanotrubiček pořízených na transmisním elektronovém mikroskopu [11].

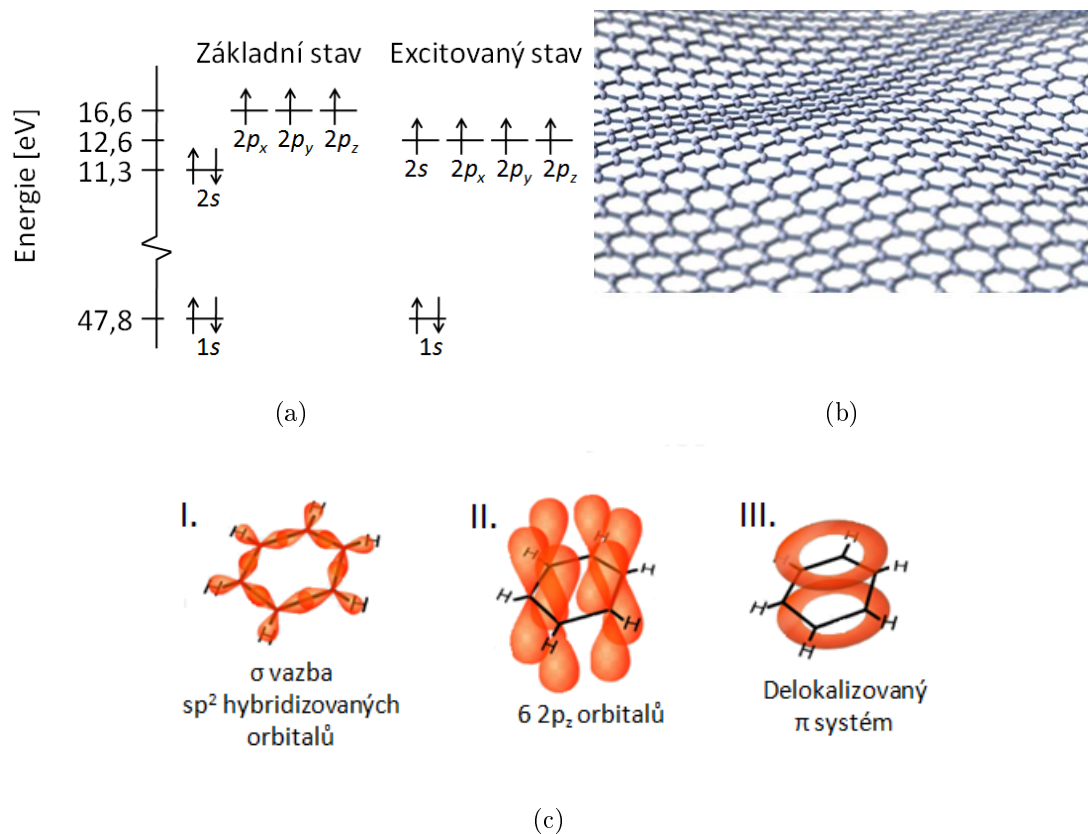
Naskládáním grafenových vrstev na sebe vzniká grafit, který je označován jako 3D grafitická modifikace. Grafit je historicky nejstarší známý uhlíkový alotrop. Jeho objevení se datuje do 16. století do dolu v severozápadní Anglii, přičemž byl nejprve používán ke značení ovcí a později byl využit pro výrobu tuhy³ [7]. Jednotlivé atomární vrstvy grafitu jsou drženy pohromadě van der Waalsovými silami, které jsou řádově slabší než vazby v rovině grafenu. Z tohoto důvodu je snadné od sebe oddělovat jednotlivé vrstvy grafitu, aniž by došlo k jejich rozbití.

Třetí možná superpozice stavů je sp^3 hybridizace, kdy orbital $2s$ a všechny orbitály $2p$ tvoří čtyři ekvivalentní orbitály, které směřují do vrcholů čtyřstěnu a svírají úhel $109,5^\circ$. Příkladem chemické sloučeniny sp^3 hybridizovaného uhlíku je metan (CH_4), ve kterém každý ze čtyř orbitalů tvoří kovalentní vazbu s vodíkem. Hybridizace sp^3 je také důvodem krystalové struktury diamantu. Ten je tvořen dvěma pronikajícími FCC mřížkami s rozměry 0,357 nm.

Grafit a diamant jsou názorným příkladem toho, jak molekuly stejného prvku, avšak v odlišných hybridizacích, mohou mít diametrálně odlišné fyzikálně chemické vlastnosti. Grafit s hodnotou tvrdosti 1 na Mohsově stupnici patří k nejměkčím materiálům. Naproti tomu diamant s tvrdostí 10 patří k vůbec nejtvrdším materiálům. Se čtyřmi valenčními elektrony podílejícími se

²Alotropie je vlastnost chemického prvku (struktury) vyskytovat se v různých konfiguracích s odlišnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi.

³Odtud pochází i význam slova grafit. Grafein ("γραφειν") znamená v řečtině kreslit nebo psát. Takto byl nerost pojmenován roku 1789 Abrahamem Gottlobem Wernerem.



Obrázek 1: (a) Schematické znázornění energie základního a excitovaného stavu uhlíku. (b) Schematické znázornění zvlněného povrchu grafenu, které je způsobením napětím v grafenové vrstvě. (c) Vznik delokalizovaného π systému v molekule benzenu. sp^2 hybridizované orbitály se podílejí na σ vazbách (I.). Zbýlých šest $2p_z$ orbitalů je kolmých k rovině tvořené uhlíkovými jádry (II.). Spojením $2p_z$ orbitalů dochází ke vzniku delokalizovaného systému elektronů (III.).

na vazbách se řadí diamant s vodivostí $10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^3 \text{ A}^2$ k izolantům (šířka zakázaného pásu je rovna 5,47 eV). Grafit s delokalizovanými elektrony naproti tomu vykazuje vodivost řádově $10^3 \text{ m}^{-2} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^3 \text{ A}^2$.

1.2 Elektronová struktura grafenu

Jak bylo zmíněno v odstavci 1.1, grafen je dvoudimenzionální struktura tvořená uhlíky uspořádanými do podoby blízké hexagonální mřížce. Jelikož jsou uhlíkové atomy umístěny pouze ve vrcholech šestiúhelníku, musí být grafenová mřížka při krystalografickém popisu uvažována jako struktura tvořená dvěma vzájemně překrytými trojúhelníkovými mřížkami, jak je ilustrováno na obrázku 2(a). Trojúhelníková grafenová mřížka je popsána vektory

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

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

kde $a = 1,42 \text{ \AA}$ je vzdálenost mezi sousedními atomy a vektory $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ a $\mathbf{e}_y = (0, 1, 0)$ jsou jednotkové vektory kartézského systému souřadnic. Vektorový součin $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = 3\sqrt{3}/2a^2 = 0,052 \text{ nm}^2$ je roven obsahu elementární buňky. S přihlédnutím k tomu, že elementární buňka obsahuje dva atomy, je koncentrace uhlíkových atomů v grafenu $n_C = 2/0,052 \text{ nm}^2 = 3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Vektory primitivní buňky v reciprokém prostoru jsou

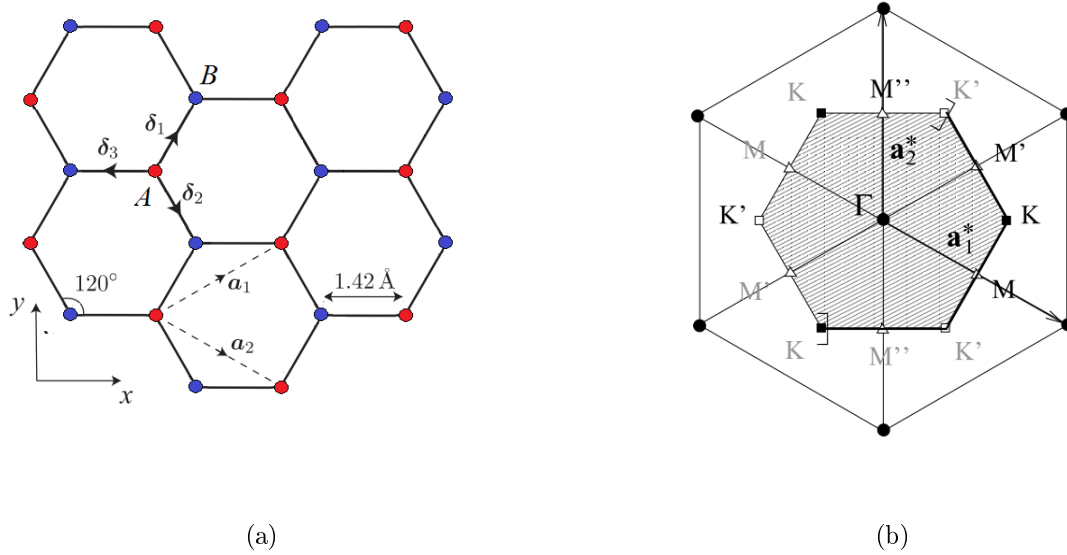
$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e}_z}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a}\mathbf{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\mathbf{e}_y, \quad (3)$$

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

kde $\mathbf{a}_1^*$ a $\mathbf{a}_2^*$ jsou bazální vektory reciproké trojúhelníkové mřížky a $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$ je jednotkový vektor kartézského souřadnicového systému. Reciproká primitivní buňka s vyznačenou Brillouinovou zónou je znázorněna na obrázku 2(b).

Pro výpočet elektronové struktury grafenu je vhodné zvolit aproximaci těsné vazby (*"tight-binding approximation"*). Model těsné vazby vychází z předpokladu, že pásová struktura krystalu lze určit pomocí sady vlnových funkcí vzniklých superpozicí atomárních vlnových funkcí jednotlivých atomů krystalové mřížky. V případě grafenu je nutné uvažovat skutečnost, že elementární buňce přísluší dva atomy, tudíž i dva p_z elektrony. Každý z elektronů se může nacházet ve stavu φ . Vlnová funkce elementární buňky musí být modulována tak, aby funkce odrážela periodické uspořádání atomů ve vrstvě, tj. musí být periodická v rámci symetrie mřížky. Periodická modulace je dána Blochovým teorémem

$$\psi_k = \sum_{\mathbf{R}_j \in \mathbf{G}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (5)$$



Obrázek 2: (a) Schéma krystalografické struktury grafenu tvořené dvěma prolínajícími se trojúhelníkovými mřížkami atomů A a B. Vektory δ_1 , δ_2 a δ_3 spojují nejbližší sousedy atomu A ve vzdálenosti $a = 1,42 \text{ \AA}$. (b) Reciproká primitivní buňka s bázovými vektory $\mathbf{a}_1^*$ a $\mathbf{a}_2^*$. Šedá oblast vymezuje Brillouinovu zónu s dvojicí neekvivalentních Diracových bodů K a K' [5].

kde vektor $\mathbf{R}_j$ je vektor z množiny mřížkových translačních vektorů a funkce $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = b_1\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + b_2\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ je vlnová funkce vzniklá superpozicí vlnových funkcí jednotlivých elektronů p_z orbitalů elementární buňky. Hamiltonián pro elektron l v poli jader atomů⁴ je dán vztahem

$$H_l = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_j V(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j), \quad (6)$$

kde $\mathbf{p}$ je hybnost elektronu o hmotnosti m a $V(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j)$ je potenciál působící na elektron l od jádra atomu j . Vynásobením Hamiltoniánu H vlnovými funkcemi jednotlivých elektronů a uvážením symetrie řešení lze rovnici (5) převést na tvar

$$H\psi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}, \quad (7)$$

čímž se problém redukuje na problém hledání vlastních hodnot funkce $\psi_{\mathbf{k}}$. Takového řešení vede na soustavu rovnic

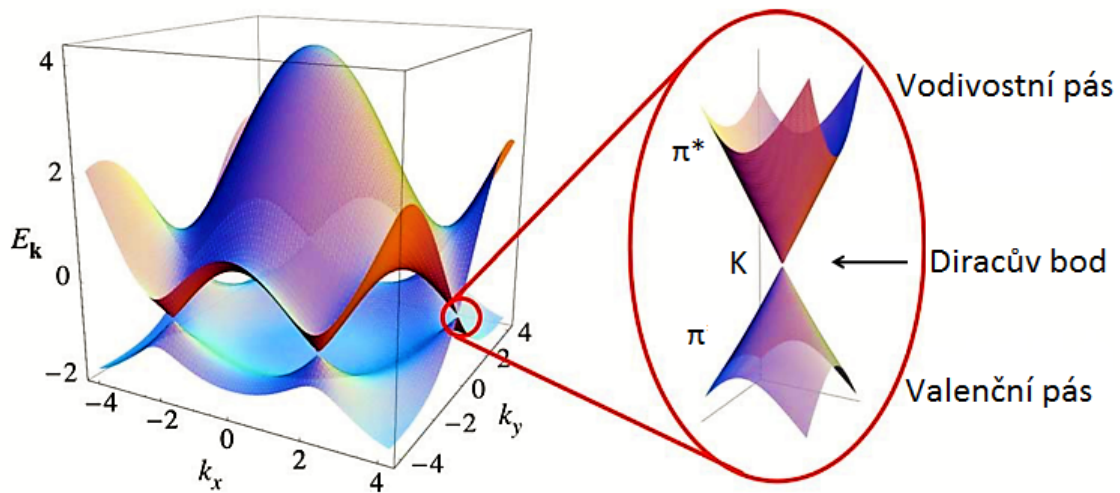
$$\begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) & \alpha(\gamma_0 E(\mathbf{k}) - \gamma_1) \\ \alpha^*(\gamma_0 E(\mathbf{k}) - \gamma_1) & E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

⁴Přístup označovaný jako jednoelektronová aproximace.

kde γ_0 a γ_1 jsou překrytové funkce a $\alpha = (1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2})$ vyjadřuje fázový posuv k nejbližším uhlíkovým atomům, tj. k atomům druhé podmřížky. Položením determinantu matice rovno nule a vyjádřením $E(\mathbf{k})$ je možné vyjádřit vztah pro disperzní relaci ve formě

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right)}, \quad (9)$$

kde znaménko (+) platí pro vodivostní pás (π^*) a znaménko (-) platí pro valenční pás (π) a jejíž graf je na obrázku 3. Místo dotyku valenčního a vodivostního pásu je označováno jako Diracův bod. Diracovu bodu nejčastěji odpovídají body K a K' Brillouinovy zóny. V blízkosti Diracova



Obrázek 3: Pásová struktura grafenu (vykreslení grafu funkce (9)). Vodivostní a valenční pás se dotýkají v Diracově bodě, který často odpovídá bodům K a K' Brillouinovy zóny [12].

bodu, kde pro vlnový vektor platí $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, přičemž $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, lze disperzní relaci zjednodušit na lineární tvar

$$E_{\pm} = \pm v_F \hbar |\mathbf{q}|, \quad (10)$$

kde $|\mathbf{q}|$ je velikost hybnosti elektronů vzhledem k Diracovu bodu, $v_F \cong 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ je Fermiho rychlost elektronů a $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta [12].

1.3 Elektrická vodivost grafenu

Elektrická vodivost σ , respektive její převrácená hodnota - rezistivita ρ , jsou základní veličiny charakterizující schopnost vodiče vést elektrický proud. Křivka průběhu vodivosti v závislosti na hradlovém napětí⁵ má jedno ostré minimum při nulové hodnotě hradlového napětí. Inverzně k průběhu vodivosti má křivka průběhu rezistivity ostré maximum v nulové hodnotě hradlového napětí. Symetrický průběh obou křivek je důsledkem symetrie lineární energiové disperze v okolí Diracova bodu. Fermiho hladina energie je právě v místě styku valenčního a vodivostního pásu. Dopováním grafenu atomy jiných prvků dochází k posunu Fermiho hladiny do valenčního pásu v případě p dopantů nebo do vodivostního pásu v případě n dopantů. Posunu Fermiho hladiny odpovídá i posun extrémů křivek vodivosti a rezistivity.

S elektrickou vodivostí úzce souvisí veličina pohyblivost nosičů náboje μ , která reflektuje, jak rychle se nosiče náboje mohou pohybovat materiálem, pokud je na tento materiál aplikováno elektrické pole. Často se pohyblivost nosičů náboje rozlišuje na elektronovou μ_e a děrovou μ_h . V případě grafenu je však v důsledku jeho symetrické energiové disperze pohyblivost nosičů náboje pro elektrony i díry stejná.

Pohyblivost nosičů náboje v konvenčních polovodičových materiálech se pohybuje v řádu tisíců $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, například pro křemík Si je $\mu_e = 1\,350\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\mu_h = 480\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pro germanium Ge je děrová i elektronová pohyblivost nosičů náboje přibližně 3 krát vyšší a v případě galium arsenidu GaAs je $\mu_e = 8\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\mu_h = 300\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [13]. Naproti tomu hodnoty pohyblivosti nosičů náboje v grafenové vrstvě se pohybují při standardních podmínkách kolem hodnoty $\mu = 25\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Je-li grafenová vrstva vyžíhaná, vzroste hodnota pohyblivosti nosičů náboje nad $\mu = 60\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Hodnoty pohyblivosti nosičů náboje se pro vyžíhaný grafen zavěšený na zlatých elektrodách při teplotě $\sim 5\text{ K}$ mohou pohybovat i nad hodnotou $\mu = 230\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14].

⁵Měření elektrických vlastností grafenu je obvykle prováděno s využitím architektury polem řízeného tranzistoru FET ("*field effect transistor*") s grafenem použitým jako vodivý kanál. Grafen v takovém uspořádání může být ve dvou konfiguracích: zavěšený a nesený (anglicky "*suspended*" a "*supported*"). Konfigurace se zavěšeným grafenem se vyznačuje tím, že je grafen nanesen na elektrody, mezi nimiž je prověšen, čímž je omezen jeho styk se substrátem (typicky dielektrickou vrstvou SiO_2). Naproti tomu v konfiguraci označované jako FET tranzistor s neseným grafenem, je grafenová vrstva nanesená mezi elektrody přímo na substrát, čímž je docíleno kontaktu grafenové vrstvy s dielektrikem po celé ploše.

2 Výroba grafenových struktur a metody užité pro jejich analýzu

První grafenová vrstva byla získána metodou mechanické exfoliace v roce 2004 [1]. Od této doby bylo nalezeno poměrně velké množství způsobů, jak produkovat grafenové vrstvy. Různé způsoby se odlišují kvalitou a množstvím vyrobeného grafenu. Níže je popsáno několik vybraných metod.

2.1 Výroba grafenu

Mechanická exfoliace

A. Geim a K. Novoselov použili při svých experimentech metodu mechanické exfoliace. Podstatou mechanické exfoliace je oddělování jednotlivých grafenových vrstev z vysoce orientovaného pyrolitického grafitu HOPG (*"highly oriented pyrolytic grafit"*) adhezní páskou. Velkou výhodou této metody je výroba vysoce kvalitních grafenových vrstev [1].

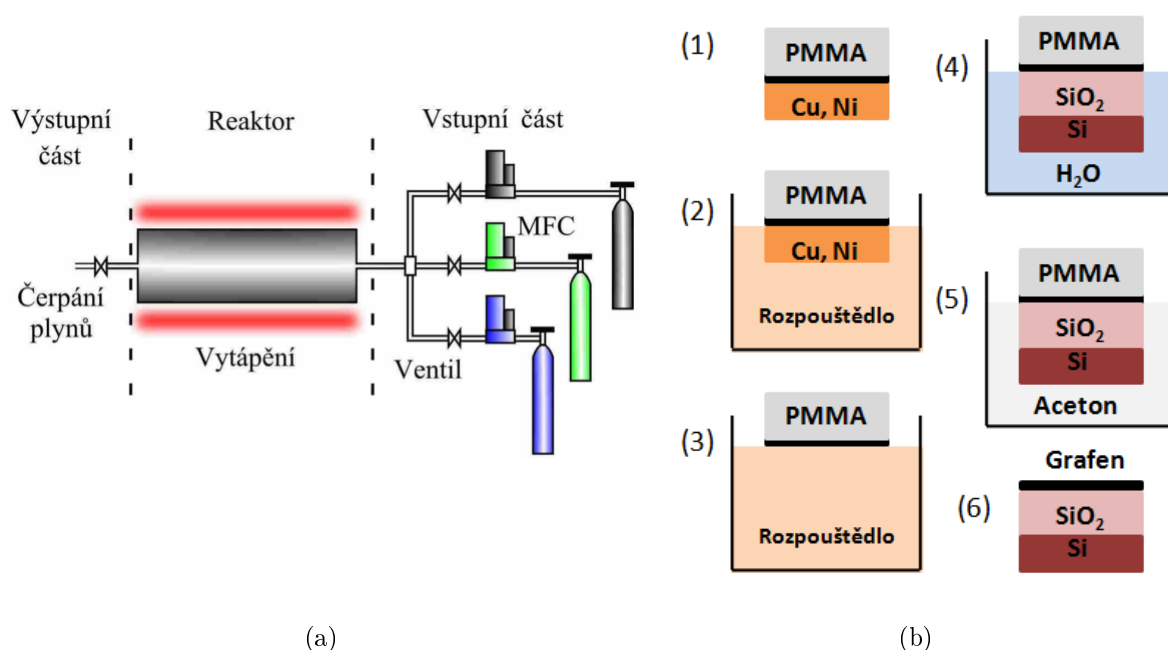
Epitaxní růst grafenu z karbidu křemíku.

Karbid křemíku je v podmínkách ultravysokého vakua UHV (*"ultra high vacuum"*) zahříván na teplotu kolem 1600°C . Při této teplotě dochází k odpařování křemíku z povrchu krystalu, následkem čehož vzniká na povrchu vrstva uhlíku, která se zformuje do krystalografické struktury grafenu. Karbid křemíku má jako každý krystal na svém povrchu nerovnosti, které omezují tvorbu grafenu. Proto je nutné krystal nejprve vyžít (při teplotách kolem 1400°C), čímž dojde k rekonstrukci povrchu a snížení počtu defektů. Na takto připraveném povrchu lze epitaxně narůst grafenová zrna o velikosti $30 - 200\text{ nm}^2$. Vystavením karbidu křemíku v průběhu zahřívání argonové atmosféře, lze docílit zlepšení kvality grafenu, přičemž celá reakce může probíhat za mnohem vyššího tlaku (až téměř atmosferického) [2].

Chemická depozice z plynné fáze

Metody, které pro výrobu grafenu využívají rozklad prekursorů za přítomnosti katalyzátorů, jsou souhrnně označovány pojmem chemická depozice z plynné fáze CVD (*"chemical vapour deposition"*). Schéma typické aparatury pro CVD výrobu grafenu je na obrázku 4(a). Aparatura sestává z vstupní části, kterou do reaktoru vstupují plyny. Vstupujícími plyny při výrobě grafenu jsou jak prekursor, nejčastěji metan nebo jiné vhodné uhlovodíky, tak plyny sloužící k regulaci

a stabilizaci rychlosti reakce, nejčastěji argon a vodík. Reaktor je evakuovaná trubice, která je v průběhu reakce zahřívána na teplotu přesahující $1\,000^{\circ}\text{C}$. Zahřívání je typicky realizováno topným odporovým drátem. Samotný proces depozice lze rozdělit do dvou kroků. V prvním kroku dochází k disociaci prekursoru na uhlík a zbytkový plyn (typicky vodík). Ve druhé fázi dochází k růstu grafenové vrstvy na substrátu. Substrát zároveň slouží jako katalyzátor, který v uvedeném případě snižuje disociační energii metanu. Nejčastěji používanými substráty jsou měď Cu nebo nikl Ni. Měď má oproti niklu tu výhodu, že do ní uhlík téměř nedifunduje a grafen tak roste pouze na jejím povrchu. Celý proces růstu grafenové vrstvy je ovlivněn mnoha faktory, například teplotou, drsností substrátu, geometrií reaktoru a v neposlední řadě tlakem a rychlostí toku plynů. Pro regulaci tlaku plynů v reaktoru slouží škrtící ventil ve výstupní části pece.



Obrázek 4: (a) Schematické uspořádání grafenové pece. Pec je tvořena vstupní částí, odkud se do reaktoru vpouštějí plyny, zahřívanou částí, kde probíhá samotná reakce, a výstupní částí, která slouží pro regulaci tlaku plynů v reaktoru[15]. (b) Schéma přenosu grafenu z katalyzátoru na vhodný substrát, tzv. mokrou metodou. Grafen na katalyzátoru je pokryt vrstvou PMMA (1), celá multivrstva je vložena do rozpouštědla (2), dochází k rozpuštění katalyzátoru (3), omytí v destilované vodě a přenesení na vhodný substrát (4), rozpuštění PMMA v acetonu (5) a omytí v deionizované vodě (6).

Grafen připravený CVD metodou je nutné přenést na vhodný substrát, nejčastěji na substrát křemíku s 280 nm tlustou vrstvou oxidu křemičitého SiO_2 . Schéma často užívaného přenosu je znázorněno na obrázku 4(b). V prvním kroku je katalyzátor s grafenovou vrstvou překryt

vrstvou polymethylmetakrylátu PMMA. Následně je multivrstva katalyzátor/grafen/PMMA položena na hladinu rozpouštědla, ve kterém je katalyzátor rozpuštěn a dvojvrstva grafen/PMMA zůstane na hladině. Následně je dvojvrstva grafen/PMMA přesunuta do destilované vody, kde jsou smyty zbytky rozpouštědla a poté může být dvojvrstva grafen/PMMA nanесena na vhodný substrát. Po vysušení je substrát ponořen do acetonu, čímž dojde k odplavení PMMA a po opětovném omytí v destilované vodě, je přenos dokončen [15].

2.2 Laserová litografie

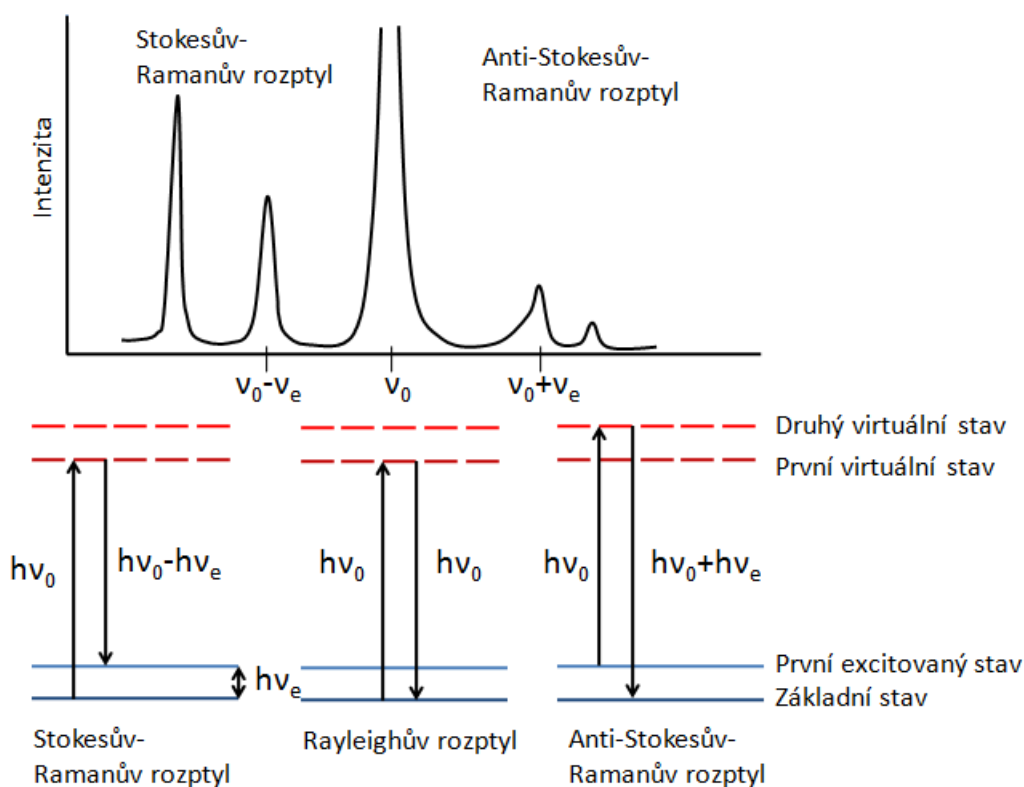
Litografie (z řeckého lithos ($\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$) = kámen a grapho ($\gamma\rho\alpha\phi\omicron$) = kreslit, psát) je metoda pro výrobu mikro a nanostruktur. Základním principem litografického procesu je ozáření vhodného materiálu (rezistu) optickým svazkem.

Optická litografie probíhá principiálně ve třech krocích. Na vzorek, který je určen pro vytvoření struktury, je nanесen vhodný rezist, a to nejčastěji metodou rotačního lití, kdy je vzorek upevněn na rotační zařízení (spincoater). Následně je vzorek roztočen a je na něj pipetou aplikován tekutý rezist. Vlivem rotačního pohybu vzorku dojde k rovnoměrnému rozlití rezistu po povrchu vzorku, přičemž tloušťka vrstvy je ovlivněna typem rezistu a rychlostí rotačního pohybu. Po nanесení rezistu je substrát vložen do optického systému. Požadovaná struktura je pak vytvořena v programu, který slouží pro ovládání litografického procesu, například DrawBeam. Optický svazek skenuje v souladu s vytvořenou strukturou a v místě dopadu na rezist ovlivňuje jeho vlastnosti. Ovlivněním vlastností je myšlena například degradace některých vazeb rezistu, čímž se rezist stane citlivým vůči určitým typům rozpouštědel, jako je například aceton.

Rezisty mohou být rozlišeny jako pozitivní a negativní. Pozitivní rezist je takový, který je rozpouštědlem odplaven v místě, kde došlo k interakci s optickým svazkem. Naproti tomu negativní rezist je odplaven v místech, kde k interakcím se svazkem nedošlo. Každý s rezistů pak může být s výhodou použit pro výrobu různých typů struktur. Po odstranění rezistu (vyvolání) zůstane na povrchu substrátu vytvořená struktura. Takováto struktura může být využita mimo jiné v procesech depozice nebo leptání pro vytyčení míst, kde bude docházet k modifikaci substrátu [19, 20].

2.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní optická metoda pro charakterizaci vibračních stavů molekul. Podobně jako je každý prvek charakterizován diskrétním spektrem elektronových stavů, je i každá molekula charakterizována diskrétními hodnotami vibračních a rotačních stavů, určených hmotnostmi prvků tvořících molekulu a silou jejich vzájemné interakce. Je-li molekula v energetickém stavu ozářena elektromagnetickým zářením vhodné frekvence, dojde v prvním kroku k excitaci jejího vibračního stavu na virtuální energetickou hladinu, jak je ilustrováno v obrázku 5. Následně může molekula přejít za současného vyzáření fotonu do původního zá-

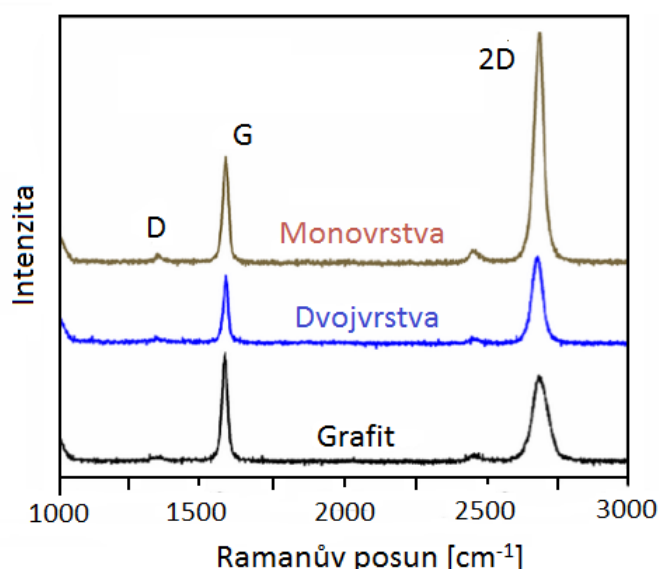


Obrázek 5: Ramanovo spektrum se znázorněným vznikem Stokesových a anti-Stokesových píků.

kladního stavu. Taková situace je označována jako Rayleighův rozptyl. V případě, že je molekula excitována na virtuální hladinu energie a následně přejde do stavu o energii vyšší než energie původního stavu, tj. na první excitovanou hladinu, objeví se v Ramanově spektru pík v oblasti Stokesově. V případě, že je molekula excitována z první excitované hladiny na virtuální hladinu energie a poté se vrátí na hladinu základního stavu, dojde k vyzáření fotonu o vyšší energii, čímž dojde ke vzniku píku v oblasti anti-Stokesově. Stokesovy i anti-Stokesovy píky jsou symetricky rozloženy kolem Rayleighovy linie, jak je ilustrováno na obrázku 5. V řadě případů je však spektrum měřeno pouze v jedné z oblastí, a to z důvodu nutnosti odfiltrovat Rayleighovu

linii, jejíž intenzita je zpravidla $10^5 - 10^{12}$ krát vyšší než intenzita Ramanových píků [16, 17].

Ramanova spektroskopie je s výhodou využívána pro rychlou kvalitativní analýzu grafenových vrstev. Reprezentativní Ramanovo spektrum pro grafenovou strukturu je zobrazena na obrázku 6. Z pozice tří význačných píků v oblasti $1\,300 - 3\,000\text{ cm}^{-1}$ lze rychle posoudit homogenitu vrstvy a případně počet vrstev. Na hodnotě $1\,350\text{ cm}^{-1}$ se nachází D pík, který vzniká



Obrázek 6: Typické Ramanovo spektrum grafenových vrstev. Monovrstva grafenu je charakterizována přibližně dvojnásobnou výškou 2D píku vůči G píku. S přibývajícemi vrstvami dochází k poklesu 2D píku za současného zvyšování G píku.

v důsledku kmitů sp^2 atomů a pro jeho vznik je nutná přítomnost defektů. Ve velmi kvalitních grafenových vrstvách se proto nevyskytuje a jeho mapování je využíváno pro vyhodnocování homogenity grafenové vrstvy. G pík při hodnotě $1\,560\text{ cm}^{-1}$ koresponduje s fonony vznikajícími v důsledku kmitů atomů uhlíku v rovině mřížky. Pozice a tvar 2D píku na hodnotě přibližně $2\,700\text{ cm}^{-1}$ odráží počet vrstev grafenové struktury. Obecně lze říct, že se na vzorku nachází monovrstva grafenu, pokud je 2D pík přibližně dvakrát tak vysoký, jako G pík. S přibývajícemi vrstvami se výška 2D píku snižuje. [17, 18]

Další možností využití Ramanovy spektroskopie je sledování dopování grafenu, neboť poměr intenzit G a 2D píků je silně závislý na dopování. Zatímco G pík se posouvá k vyšším frekvencím pro dopování elektrony i dírami stejným způsobem, 2D pík vykazuje pro elektrony a

díry různé chování. V případě dopování dírami se 2D pík posouvá k vyšším frekvencím, naproti tomu v případě dopování elektrony se snižuje jeho intenzita [23].

2.4 Mikroskopie atomárních sil

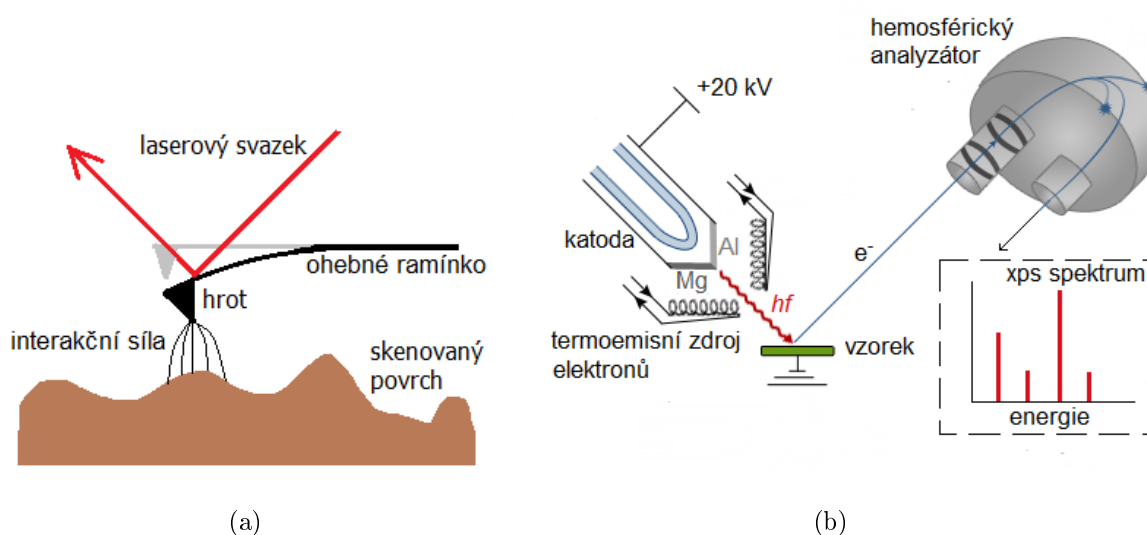
Mikroskopie atomárních sil AFM (*"atomic force microscopy"*) je analytická metoda používaná pro měření morfologie povrchu materiálů. Výhodou AFM je vysoká povrchová citlivost (v řádech jednotek až desetin nanometrů).

Princip AFM spočívá v rastrování hrotem připevněným k raménku po povrchu vzorku. Délka raménka se pohybuje v řádu stovek mikrometrů a výška hrotu se pohybuje v řádech desítek mikrometrů, přičemž v ideálním případě je hrot zakončen jediným atomem. Konec raménka je osvětlován laserem, který odrazem dopadá do detektoru. Vychýlením raménka dojde i k vychýlení laserového svazku, čímž je možné kontinuálně sledovat změnu jeho polohy. Raménko je vychylováno v důsledku interakce hrotu s povrchem vzorku, jak je zobrazeno na obrázku 7(a). AFM je schopno pracovat ve dvou módech, a sice v kontaktním a bezkontaktním. V kontaktním módu je hrot přitlačen k povrchu studovaného vzorku. V průběhu rastrování raménko (respektive hrot) reaguje na profil povrchu oddalováním či přibližováním. V bezkontaktním módu je hrot od povrchu vzorku vzdálen a raménko kmitá s definovanou frekvencí. V důsledku vyvážení či propadlin na povrchu vzorku, dochází ke změně interakční síly mezi povrchem a vzorkem, čímž je ovlivněna frekvence kmitání raménka. Změna frekvence kmitů odpovídá změně interakční síly, což je následně převedeno na změnu výškového profilu vzorku [21].

2.5 Rentgenová fotoelektronová mikroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (*"X-ray photoelectron spectroscopy"*) je povrchově citlivá kvantitativní metoda umožňující studium prvkového složení materiálů.

Princip metody spočívá ve využití fotoelektrického jevu, kdy je vzorek ozářen rentgenovým zářením. Záření předá energii elektronům studovaného vzorku, které poté vyletují z materiálu a jsou detekovány hemisférickým analyzátozem, jak je schematicky znázorněno na obrázku 7(b). Zdrojem rentgenového záření je obvykle hliníková Al nebo hořčíková Mg katoda. Rentgenové záření vzniká v důsledku interakce urychlených elektronů, které jsou emitovány ze žhaveného vlákna v blízkosti katody a poté jsou urychleny směrem ke katodě, s atomy katody. Excitací a



Obrázek 7: (a) Schéma interakce skenovací sondy s povrchem vzorku v AFM mikroskopu. (b) Schéma XPS spektroskopu [22].

následnou relaxací atomů katody dochází k emisi charakteristického rentgenového záření o vlnové délce $\lambda_{\text{Mg}} = 1253,6 \text{ eV}$ pro hořčíkovou katodu a $\lambda_{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$ pro hliníkovou katodu. Emitované fotony dále dopadají na vzorek a předávají svou energii elektronům atomů vzorku. Emitované elektrony jsou následně detekovány hemisférickým analyzátozem, přičemž výsledné spektrum je závislostí počtu detekovaných částic na jejich energii. Různá energie elektronů je dána různou vazebnou energií elektronů v atomu. Protože se vazebná energie pro elektrony v daných orbitalech různých atomů liší, lze z úbytku energie detekovaného elektronu vůči energii dopadajícího fotonu určit prvek a orbital, ze kterého byl elektron emitován. Tímto způsobem lze také určit typ a množství chemických vazeb mezi atomy ve vzorku [22].

3 Modifikace grafenu

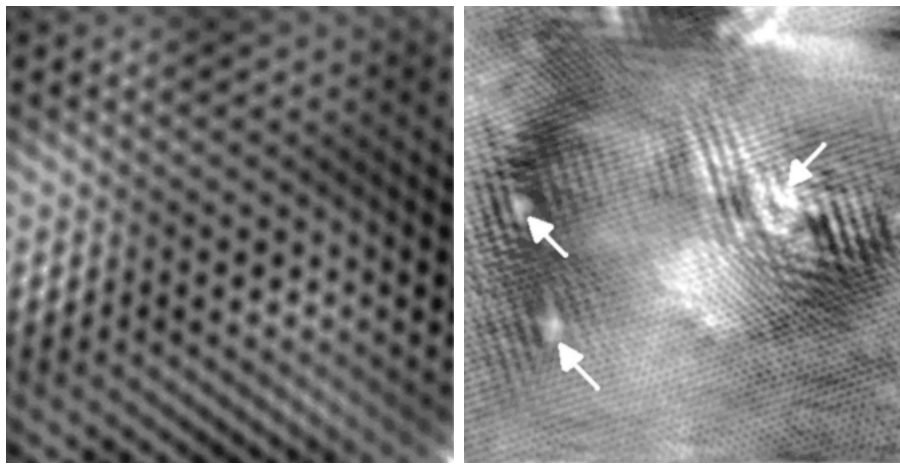
Grafen se jeví jako ideální struktura pro použití v nanoelektronice. Vysoké hodnoty tepelné i elektrické vodivosti a mobility nosičů náboje byly zmíněny v úvodu. Pro využití v elektronice, obzvláště jako vodivého prvku polem řízených tranzistorů FET, je vhodné modifikovat grafen tak, aby došlo k otevření zakázaného pásu nebo alespoň ke snížení hodnoty vodivosti pro určitou hodnotu napětí na minimum. V průběhu posledního desetiletí bylo navrženo mnoho způsobů, jak otevřít zakázaný pás grafenové monovrstvy.

Prvním pokusem o otevření zakázaného pásu bylo použití vhodného substrátu, který toto otevření indukoval. Konkrétně se jednalo o hydrogenovaný nitrid boru (h-BN) umístěný na niklu Ni(100). Multivrstva grafen/h-BN/Ni vykazovala zakázaný pás o velikosti $E_g = 0,5 \text{ eV}$. Později bylo provedeno několik počítačových simulací s využitím DFT modelů, které naznačily, že zakázaný pás může být indukován i jinými substráty. Kupříkladu vrstva oxidu křemičitého SiO_2 zakončená kyslíkovými atomy indukuje v grafenu zakázaný pás o velikosti $E_g = 0,52 \text{ eV}$ [2].

Jiným způsobem otevírání zakázaného pásu je dopování. Dopování grafenu může být prováděno například dusíkem a bórem, což bylo již několikrát experimentálně prokázáno. Zajímavým experimentem je zejména výroba grafenu metodou CVD v přítomnosti dusíkových plynů. Tímto způsobem dochází k zakomponování dusíkových atomů do krystalické struktury grafenu až do maximální koncentrace 8,6 %. V důsledku takového n dopování došlo k výraznému zvýšení poměru on/off v polem řízeném FET tranzistoru, což je zásadním parametrem pro efektivní činnost každého tranzistoru.

Dopování bóru bylo experimentálně realizováno užitím obloukového výboje. Podobně jako v případě n dopování, i dopování bórem vedlo ke zvýšení on/off poměru polem řízeného tranzistoru. V obou případech vlivem vzniklých defektů, případně narušením symetrie grafenové mřížky, dochází ke zvýšenému počtu rozptylových procesů, následkem čehož dochází k výraznému snížení vodivosti [2].

Další možností, jak otevřít zakázaný pás, je ozářit grafen nabitými částicemi (ionty a elektrony), čímž dojde k narušení krystalové struktury grafenu. Vzniklé defekty mohou sloužit jako rozptylová centra nebo jako preferovaná místa pro navázání substitučních atomů. Experimenty i numerické modely, které se zabývají interakcí nabitých částic s grafenovou vrstvou, jsou stručně



(a)

(b)

Obrázek 8: (a) Grafenová vrstva bez defektů pořízená na zařízení STM. Oblast skenování je $6 \times 6 \text{ nm}^2$. (b) Grafenová vrstva po ozáření Ar^+ ionty (oblast skenování je $20 \times 20 \text{ nm}^2$). Šipky naznačují místa s oscilující hustotou stavů. Tyto světlé místa jsou obvykle $0,2 - 0,5 \text{ nm}$ široká. [24].

shrnuty v následujících dvou kapitolách 3.1, respektive 3.2.

3.1 Modifikace grafenu nabitými částicemi

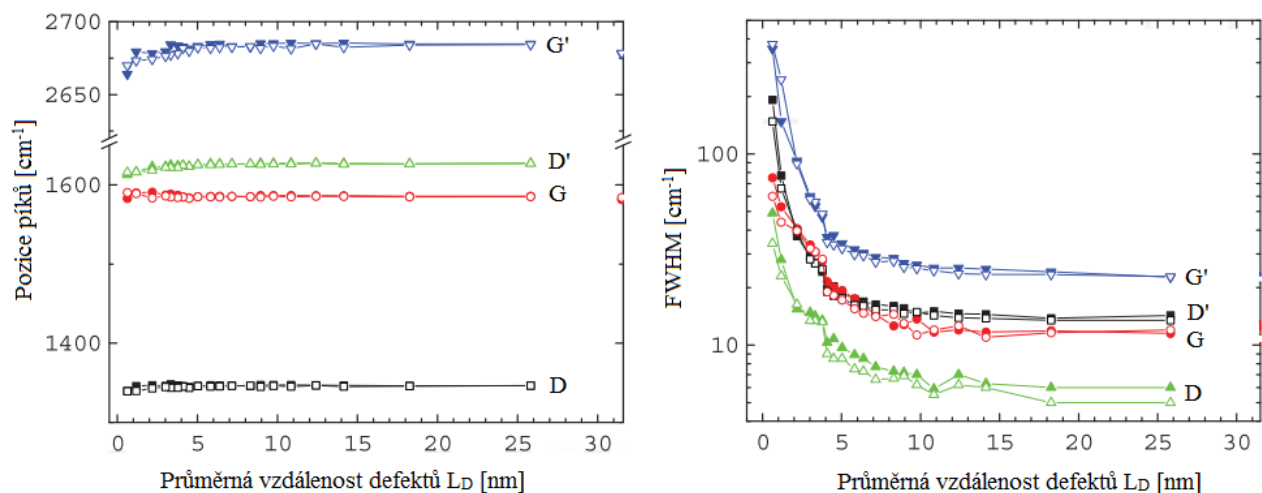
Ve snaze určit účinek iontového bombardování grafenové vrstvy na elektrické vlastnosti grafenu, respektive na Fermiho rychlost v_F elektronů, byla provedena série experimentů, ve kterých byl měřen povrch modifikovaného grafenu metodou rastrovací tunelové mikroskopie STM (*'scanning tunneling microscopy'*) [24]. Použitím argonových Ar^+ iontů o energii $E = 30 \text{ keV}$ a dávce $5 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ vznikly defekty v grafenové vrstvě. Měření STM před a po iontovém ozáření je zobrazeno na obrázku 8(a) a obrázku 8(b), kde šipky poukazují na místa s oscilující elektronovou hustotou s periodou oscilací větší než šířka grafenové elementární buňky. Tyto oscilace se podobají oscilacím vzniklým v důsledku nečistot v grafenové vrstvě. Nečistoty jsou v tomto případě vzniklé v důsledku navázání vody nebo kyslíku na reaktivní konce, které vznikají na okraji defektů při iontovém bombardování. Navázáním nečistot dochází ke změně překryvových integrálů, respektive ke změně přeskokové amplitudy (potažmo energie) elektronu. Oscilace elektronové hustoty vznikají interferencí elektronů rozptýlených na defektech. Dále byla určena disperzní relace v okolí Fermiho hladiny, ze které vyplývá i hodnota Fermiho rychlosti jako $v_F = 3,2 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$. Tato hodnota je rovna přibližně třetině Fermiho rychlosti $v_F = 1 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ v grafenu neobsahujícím defekty. Dle provedených teoretických modelů dochází vlivem defektů k potlačení přeskokové amplitudy téměř k nule. Následkem

navázání nečistot však může tato přeskoková amplituda mít nízkou, ale nenulovou hodnotu. Ze vztahu mezi Fermiho rychlostí a přeskokovou amplitudou $\hbar v_F = 3ta/2$ byla určena hodnota přeskokové amplitudy při naměřené Fermiho rychlosti jako $t = 0,9 \text{ eV} = 0,33t_0$, kde $t_0 = 2,7 \text{ eV}$ je přeskoková amplituda mezi C-C uhlíky v neporušeném grafenu.

V roce 2010 byl studován efekt ozáření grafenové vrstvy ionty argonu Ar^+ o energii $E = 90 \text{ eV}$ [25]. Monovrstva grafenu byla vystavena dávkám od $1,5 \times 10^{11}$ do $2,5 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$, přičemž zvýšení dávky bylo docíleno prodloužením doby ozařování. Z naměřených Ramanových spekter plynulo, že se zvyšující se dávkou dochází k nárůstu D a D' píků za současného snižování G píku. Měření STM prokázalo, že se zvyšující se dávkou dochází ke zmenšování průměrné vzdálenosti mezi defekty L_D , a to z hodnoty 26 nm pro nejnižší dávku k hodnotě 0,63 nm pro dávku nejvyšší. Kombinací těchto dvou měření bylo vyhodnoceno, jakým způsobem závisí pozice a tvar píků (daný charakteristikou FWHM⁶) na vzdálenostech mezi defekty. Závislosti jsou vyneseny v grafech na obrázku 9(a) a 9(b). Ukázalo se, že pozice píků, stejně tak i hodnota FWHM je pro malou neuspořádanost grafenové vrstvy přibližně konstantní. Pro velkou neuspořádanost ($L_D < 4 \text{ nm}$ pro pozici píku a $L_D < 8 \text{ nm}$ pro FWHM) dochází k posunu pozice píku ke kratším vlnovým délkám za současného prudkého zvýšení hodnoty FWHM, což implikuje výrazné rozšíření všech píků. Podle autorů je dále zřejmé, že i přes poměrně velkou neuspořádanost grafenové vrstvy jsou vazby mezi uhlíky stále sp^2 typu.

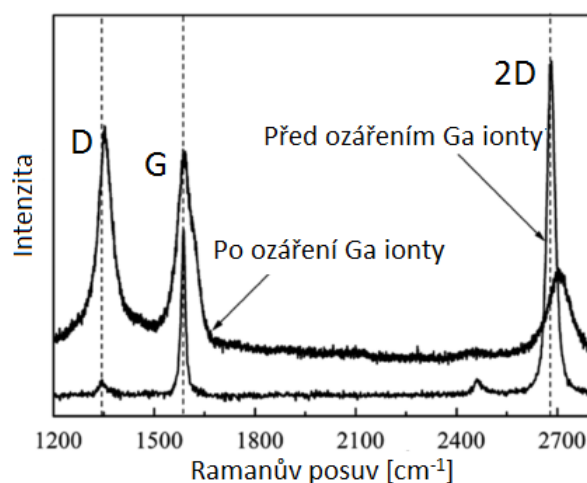
Dále byl studován vliv galiových iontů Ga^+ na elektrické transportní vlastnosti grafenu [26]. V konfiguraci FET tranzistoru byla grafenová monovrstva zavěšena na zlatých elektrodách a následně byly změřeny Ramanova spektra před a po ozáření Ga^+ ionty, jakožto i výstupní charakteristiky FET tranzistoru. Ramanovo spektrum jasně prokázalo, že po ozáření Ga^+ ionty dochází ke vzniku defektů v grafenové vrstvě, neboť následkem ozáření došlo k výraznému zvýšení D píku, který odpovídá rozptylovým procesům vzniklých na defektech. Navíc došlo ke snížení a rozšíření 2D píku, reflektujícího jednovrstevnou povahu grafenu, směrem k vyšším frekvencím, jak je patrné z obrázku 9(c). Měření vodivosti bylo zjištěno, že ozářením grafenové vrstvy Ga^+ ionty dochází k celkovému snížení vodivosti a současně k posunu Diracova bodu. Diracův bod je u grafenu posunut do n oblasti (přibližně o 0,1 V) vlivem absorbovaných molekul vody. Po ozáření se ukázalo, že se Diracův bod posunul k hodnotám 0,05 V. Studie navrhla vysvětlení spočívající v tvrzení, že vlivem interakce Ga^+ iontů s uhlíkovými atomy do-

⁶Z anglického "*full width at a half maximum*". Jedná se o šířku píku v polovině jeho maximální výšky.



(a)

(b)



(c)

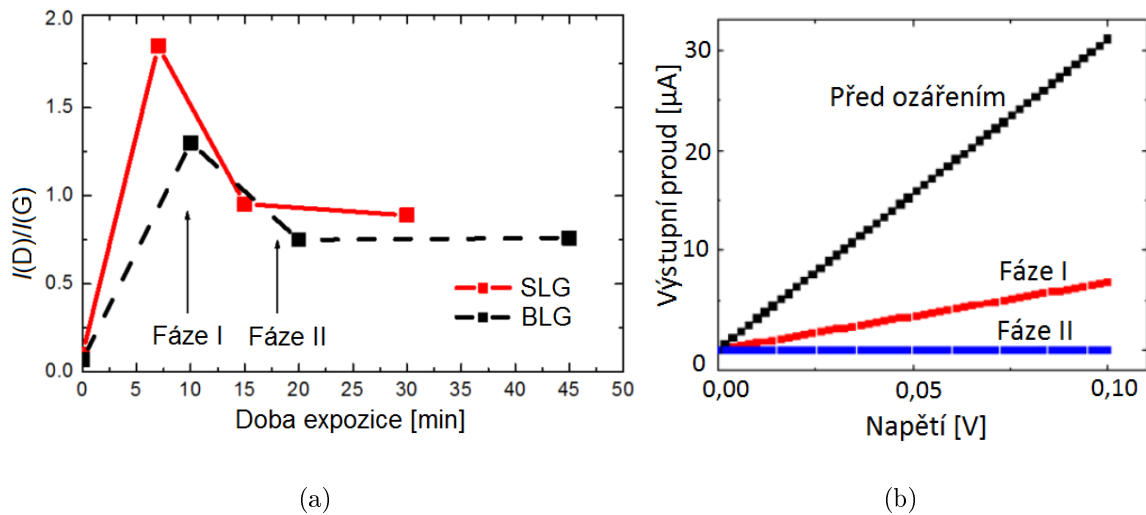
Obrázek 9: (a) Závislost pozice píkú v Ramanově spektru v závislosti na průměrné vzdálenosti defektů. Z grafu je patrné, že pozice píkú je defekty neovlivněna až do situace, kdy je vzdálenost mezi defekty menší než přibližně 3 nm. Při takovéto destrukci grafenové vrstvy se pozice píkú posouvá k nižším frekvencím. (b) Závislost FWHM na průměrné vzdálenosti defektů indikuje, že se vzrůstající destrukcí grafenové vrstvy dochází k snižování a rozšiřování všech význačných píkú Ramanova spektra [25]. (c) Ramanova spektroskopie grafenové vrstvy před a po ozáření Ga⁺ ionty. Nárůst D píku společně s poklesem a rozšířením 2D píku implikují vznik defektů [26].

chází k lokálnímu zvýšení teploty v místech interakce, čímž může dojít k desorpci molekul vody v podstatě stejným způsobem, jako při žhánání grafenu. Dalším důsledkem iontového ozáření je snížení napětí v grafenové vrstvě vedoucí ke zmenšení délky C-C vazby. Zmenšením délky vazeb mezi uhlíky dojde ke zvýšení pravděpodobnosti rozptylových procesů elektronů na mřížce, důsledkem čehož je snížení celkové vodivosti vrstvy.

V souvislosti s ozařováním grafenu Ga^+ ionty je vhodné zmínit studium odolnosti grafenu vůči tomuto ozařování [27]. Po ozáření grafenu ionty Ga^+ o energii $E = 30 \text{ keV}$ při proudu $I = 41 \text{ pA}$ se ukázalo, že je grafen plně odprášený z oblasti $2,15 \times 2,06 \mu\text{m}^2$ za 57 s, což je sedmkrát delší doba než bylo předpokládáno. V případě amorfního hydrogenovaného grafenu a:C-H byla, při stejných podmínkách, tato doba 45 s, přičemž bylo odhadnuto, že na jeden Ga^+ iont připadá 2,63 odprášených uhlíkových atomů. Zvýšená odolnost vůči odprašování je pravděpodobně důsledkem dvoudimenzionality grafenu. Při průletu iontů grafenem totiž nedochází ke kaskádovitému rozptylu a vyražení atomů uhlíku atomy ze spodních vrstev je tak potlačeno.

V mikroelektronice je často využíváno elektronového svazku, ať už pro vytváření struktur (elektrod, kanálů), nebo pro vizualizaci povrchu součástek (kontrola funkčnosti). Studium vlivu elektronového svazku na strukturu a vlastnosti grafenu bylo provedeno tak, že různé druhy grafenu byly ozářeny na ploše $1,6 \times 10^9 \text{ nm}^2$ proudem 0,14 nA při energii $E = 5 \text{ keV}$ a $E = 20 \text{ keV}$ [28]. Po 30 minutách ozařování byla celková dávka elektronů $1,06 \times 10^9 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ramanova spektroskopie prokázala vznik defektů v grafenu podobně jako v případě iontů, přičemž poměr intenzit D a G píků se měnil v několika fázích, jak je patrné z obrázku 10(a). Studie toto vysvětlila tím, že se krystalický grafen nejprve přeměnil na nanokrystalický (fáze 1) a později došlo k přeměně na grafen amorfni (fáze 2). Jednotlivé fáze se vyznačují různým sp^2 uspořádáním, různou délkou vazeb a různým poměrem sp^2 a sp^3 vazeb. Neméně zajímavým zjištěním bylo, že v jednotlivých fázích se i významně mění vodivost. Proměřením výstupní charakteristiky grafenu před a po ozáření byl zjištěn dramatický pokles výstupního proudu po ozáření, jak dokládá graf na obrázku 10(b).

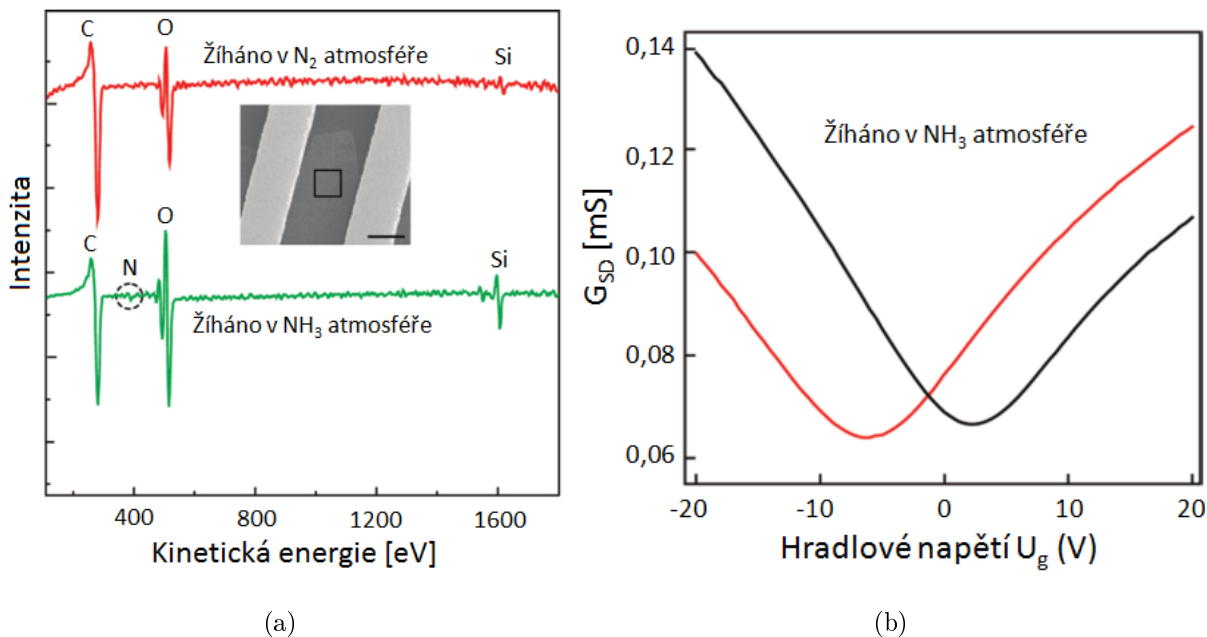
Jiným způsobem, jak změnit elektrické vlastnosti grafenu, je jeho dopování. Pro účely dopování grafenu je často užíván dusík N, který byl použit například ve studii z roku 2010 [29]. Monovrstva grafenu nesená substrátem Si/SiO₂ (300 nm) byla nejprve ozářena různými dávkami dusíkových iontů N^+ o energii $E = 30 \text{ keV}$, čímž bylo docíleno vzniku defektů ve vrstvě,



Obrázek 10: a) Poměr intenzit D a G píku z Ramanova spektra změřeného před a po ozáření grafenové monovrstvy (SLG) a dvojevrstvy (BLG) v průběhu ozařování. Graf indikuje přechod struktury z krystalové do nanokrystalové (fáze I) následovaný přechodem do amorfního stavu (fáze II). b) Výstupní charakteristika grafenové vrstvy měřená pomocí architektury top-electrode back-gate před a po ozáření elektronovým svazkem. Po ozáření grafenové vrstvy výrazně klesá její vodivost, a to jak v případě nanokrystalické struktury, tak v případě amorfní struktury [28].

kteřé by mohly být zaceleny právě atomy dusíku. Rekombinace vrstvy byla prováděna žíháním při teplotě 1100°C po dobu 30 s v dusíkové N_2 a amoniakové NH_3 atmosféře. Následná spektroskopie Augerových elektronů, která je zobrazena na obrázku 11(a), ukázala, že dusík je přítomen ve vrstvě grafenu pouze v případě, že je grafen žíhán v přítomnosti amoniaku.

Dále byla změřena vodivost mezi zdrojovou a sběrnou elektrodou v závislosti na hradlovém napětí FET tranzistoru s takto modifikovaným grafenem použitým jako vodivý kanál v architektuře top-electrode back-gate, a to na vzduchu a ve vakuu. Získaná charakteristika vynesená v grafu na obrázku 11(b) naznačuje, že dusíkové atomy implementované do grafenové vrstvy plní funkci dopantů, neboť dochází k posunutí Diracova bodu do oblasti záporných hodnot hradlového napětí, což implikuje n dopování grafenu. Zároveň však dochází ke snížení celkové pohyblivosti nosičů náboje, která byla před modifikací grafenu přibližně rovna hodnotě $\mu = 15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Modifikací grafenu došlo k jejímu snížení na hodnotu $\mu = 6\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dalším zajímavým jevem je rozdílnost výstupní charakteristiky při měření na vzduchu a ve vakuu. Studie tento jev vysvětlují tím, že umístěním grafenu do vakua dojde k desorpci z atmosféry náhodně fyzisorbovaných atomů, v největší míře kyslíku, který jinak zapříčiňuje posuv Diracova bodu do oblasti p dopování.

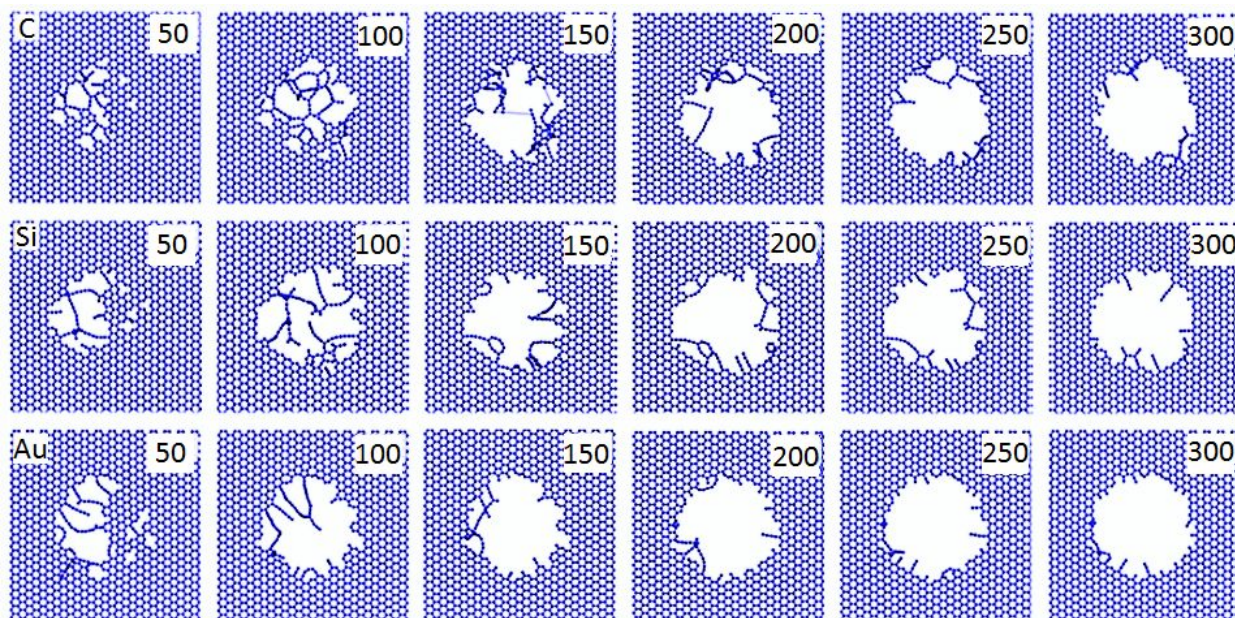


Obrázek 11: (a) Augerovo spektrum grafenu žíhaného v N_2 a NH_3 atmosféře. Kyslíkové a křemíkové píky odpovídají vrstvě SiO_2 . Ze spektru je patrné, že dusík je implementovaný do grafenové vrstvy pouze v případě, že je grafen žíhán v NH_3 atmosféře. (b) Vodivost mezi zdrojovou a sběrnou elektrodou v závislosti na hradlovém napětí po žíhání v NH_3 atmosféře (černá čára označuje měření na vzduchu a červená čára označuje měření ve vakuu). Posun Diracova bodu do oblasti záporných hodnot hradlového napětí indikuje vznik n dopování, jak je předpokládáno při implementování atomů dusíku do grafenové vrstvy [29].

Dopováním atomů dusíku a bóru do grafenové vrstvy se dále zabývala skupina Bangert et al. [30]. Souvislou studii interakce vysoce energetických iontů (v řádu MeV) s grafenovou vrstvou pak přinesla diplomová práce Valentini Di Cristo z roku 2010 [31].

3.2 Numerické modelování

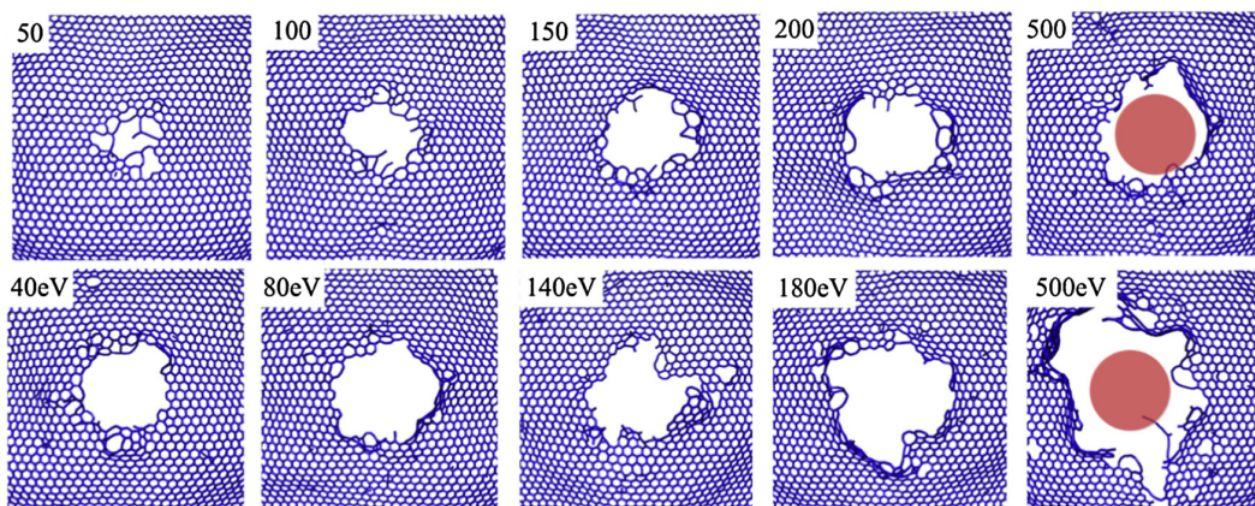
Využitím počítačových modelů a aplikováním molekulární dynamiky byla provedena řada simulací, ve kterých byl zkoumán vliv urychlených iontů na grafenovou vrstvu [32]. Použitím tří typů iontů (uhlíku C^+ , křemíku Si^+ a zlata Au^+) o různých energiích a různých dávkách byl demonstrován postupný vznik nanoděr v grafenové vrstvě, jak je ilustrováno na obrázku 12. Nejvyšší



Obrázek 12: Počítačová simulace dopadu iontů uhlíku C^+ , křemíku Si^+ a zlata Au^+ s energií 1 keV na grafenovou vrstvu při dávce 50, 100, 150, 200, 250, 300 iontů v oblasti $30 \times 30 \text{ nm}^2$ [32].

užitá dávka 300 iontů dopadajících do oblasti $30 \times 30 \text{ nm}^2$ odpovídá dávce $4,24 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Z obrázku je patrné, že rychlost odprašování závisí na hmotnosti iontu, přičemž počet odprašených atomů dále závisí na dávce iontů. Proces odprašování lze rozdělit do tří fází. V první fázi, tj. do přibližně 60 dopadených iontů v případě Si^+ a Au^+ a přibližně 150 dopadených iontů C^+ , roste počet odprašených atomů grafenu lineárně. Po překročení této dávky však nastává rychlý nárůst odprašených atomů grafenu následovaný v další fázi snížením rychlosti odprašování až na jistou saturační hodnotu. Zmíněný rychlý nárůst rychlosti odprašování je pravděpodobně způsoben odprašením delších řetězců, vzniklých v důsledky přerušení vazeb v grafenové struktuře. Zajímavým pro další studium, případně i reálné využití, se jeví vznik reaktivních konců na okraji nanoděr, které by mohly sloužit jako místa vhodná pro navázání jiných atomů, či molekul. Tímto způsobem by mohlo být docíleno nadopování grafenové vrstvy negativním i pozitivním způsobem.

Numerické modelování může rozšířit znalosti vlivu urychlených iontů na grafenovou vrstvu.



Obrázek 13: Počítačová simulace dopadu iontů argonu Ar^+ na grafenovou vrstvu umístěnou na SiO_2 . Oblast dopadu iontů je $10 \times 10 \text{ nm}^2$, přičemž červené kolečko znázorňuje stopu iontového svazku. V horní řadě jsou zobrazeny výsledky simulací pro dávky 50, 100, 150, 200, 500 iontů o energii 1 keV. Ve spodní řadě jsou zobrazeny výsledky simulací pro energie 40, 80, 140, 180 a 500 eV při dávce 400 iontů [33].

Nelze jej však uvažovat jako reálný model, neboť interakce iontů s grafenovou vrstvou je silně ovlivněna substrátem, na kterém je grafen nanesen.

S přihlédnutím k vazbám mezi grafenem a substrátem byly provedeny numerické simulace, kterými byl studován vliv argonových iontů Ar^+ na vznik nanopórů v grafenu zavěšeném i neseném [33]. Grafen byl v simulacích umístěn na SiO_2 substrát s povrchem ukončeným atomy kyslíku. Výsledky experimentu pro dávky od 50 do 500 iontů dopadajících na plochu $10 \times 10 \text{ nm}^2$ s energií 1 keV a dále pro energie 40–500 eV při dávce 400 iontů dopadajících na oblast $10 \times 10 \text{ nm}^2$ neseného grafenu jsou přehledně znázorněny na obrázku 13. Z obrázku je patrné, že s přibývajícím dávkou iontů o stejné energii se zvětšuje průměr vzniklého nanopóru. Zvětšování průměru nanopóru nastává i při zvětšující se energii iontů. I v tomto případě byl potvrzen vznik reaktivních řetězců po obvodu vzniklého nanopóru, které mohou být využity například pro hydrogenaci či nitridaci. Přenositelnost výsledků na reálnou situaci je opět omezená, neboť byly započítány pouze čelní srážky dopadajícího iontu s atomem grafenové mřížky a dále nebyly uvažovány zpětně odražené ionty.

Systematické numerické modelování vlivu energie a úhlu dopadu kyslíkových iontů O^+ na vznik defektů v grafenové vrstvě přinesla studie s 81 600 simulacemi, kde byly měněny energie iontů od 1,33 do 1008 eV a úhel dopadu od 30° do 90° [34]. Z těchto intervalů bylo vybráno 204 kombinací energie a úhlu dopadu, přičemž pro každou konfiguraci bylo provedeno 400 simulací. Interakce iontu s grafenem mohla vyústit v pět výsledku: substituci, vakanci, dvojistou vakanci, vícebodovou vakanci nebo v porušení symetrie mřížky. Výsledkem studie je míra pravděpodobnosti s jakou se při daném úhlu dopadu budou při různých energiích tvořit jednotlivé typy defektů.

Maximum pravděpodobnosti substituce uhlíkového atomu kyslíkem nastává při nízkých energiích ($E \sim 60 \text{ eV}$) a úhlech blízkých sedmdesáti stupňům. Se zvyšující se energií začínají převládat jednobodové a dvojbodové vakance, dále pak vakance vícebodové či přeuspořádání mřížky.

Důležitým výsledkem studie je také zjištění, že největší poměr vzniku substituce oproti jiným defektům nastává při úhlu 70° a energii $E = 60 \text{ eV}$. Za těchto podmínek je pravděpodobnost vzniku jiných defektů než substituce menší než 3%, což indikuje velmi kvalitní dopování.

4 Příprava grafenových vzorků

Tato kapitola popisuje postup při výrobě struktur na vzorcích metodou optické litografie spolu s procesem nanášení grafenu. Dále jsou popsány aparatury využívané pro iontovou modifikaci vytvořených vzorků, měření elektrického odporu grafenových vrstev dvojbodovou metodou, měření rentgenových fotoelektronových spekter a měření transportních vlastností grafenových vrstev. Součástí kapitoly jsou také měření kvality grafenových vrstev po ozáření fokusovaným iontovým svazkem.

4.1 Vytvoření struktur

Substráty s kontaktními elektrodami byly vytvořeny s využitím optického litografu UV Direct Writer Laser system DWL 66-fs. Tento systém sestává z laseru, optického systému se soustavou čoček a filtrů a podstavce pro uchycení substrátu. Optický systém je připevněn na pohyblivé soustavě, čímž je umožněno vytváření struktur na substrátech velikosti až desítek centimetrů. Detailní nastavení laseru a optického systému při výrobě struktur bylo:

- vlnová délka laseru: 405 nm,
- výkon laseru: 65 mW,
- defokusace laseru: 40 %,
- filtr: 50 %.

Procesem optické litografie byly vyrobeny za pomoci Ing. Jakuba Sadílka dva typy vzorků, přičemž první typ obsahoval dvě elektrody a druhý typ šest elektrod.

První typ vzorků (takto budou označovány i v dalším textu) byl vyroben klasickou metodou optické litografie. Křemíkový substrát s 280 nm vrstvou oxidu křemičitého SiO_2 byl pokryt pozitivním rezistem. Rezist byl na daných místech osvětlen laserovým svazkem. Osvětlením dochází ke strukturním změnám v rezistu, následkem kterých je rezist po ponoření do vyvolávacího roztoku z ozářených míst odplaven. V rezistu tak vznikají definované struktury. Substrát byl v dalším kroku pokryt adhezní vrstvou titanu tloušťky $d_{\text{Ti}} = 3 \text{ nm}$ a vrstvou zlata tloušťky $d_{\text{Au}} = 100 \text{ nm}$. Adhezní vrstva zlepšuje přilnavost zlata k substrátu. Po depozici následovalo ponoření celého vzorku do rozpouštěcího roztoku, kde byl odplaven zbylý rezist.

Druhý typ vzorků (takto budou označovány i v dalším textu), který obsahuje šest elektrod,

byl vyroben jiným způsobem. Křemíkový substrát byl termálně oxidovaný tak, že oxid křemičitý SiO_2 narostl do výšky $d_{\text{SiO}_2} = 295 \text{ nm}$. Takto připravený substrát byl rovnoměrně pokryt vrstvou tantalu tloušťky $d_{\text{Ta}} = 3 \text{ nm}$ a vrstvou zlata tloušťky $d_{\text{Au}} = 100 \text{ nm}$. Substrát byl následně pokryt negativním rezistem a metodou DWL na něm byly vytvořeny struktury. Ponořením do vyvolávacího roztoku byl odplaven neozářený rezist, tzn. na substrátu zbyl rezist ve tvaru požadovaných struktur. Iontovým odprašováním bylo odprašeno zlato ze všech míst kromě těch, které byly pokryty vrstvou rezistu. Po odprašení zlata byl vzorek vložen do kyslíkové plazmy, čímž byl odstraněn rezist překrývající vzniklé struktury. V dalším kroku byla strana substrátu se strukturami překryta ochranným rezistem a byla odleptána termálně oxidovaná vrstva SiO_2 na opačné straně substrátu. Odplavením ochranného rezistu byl proces výroby druhého typu vzorků dokončen.

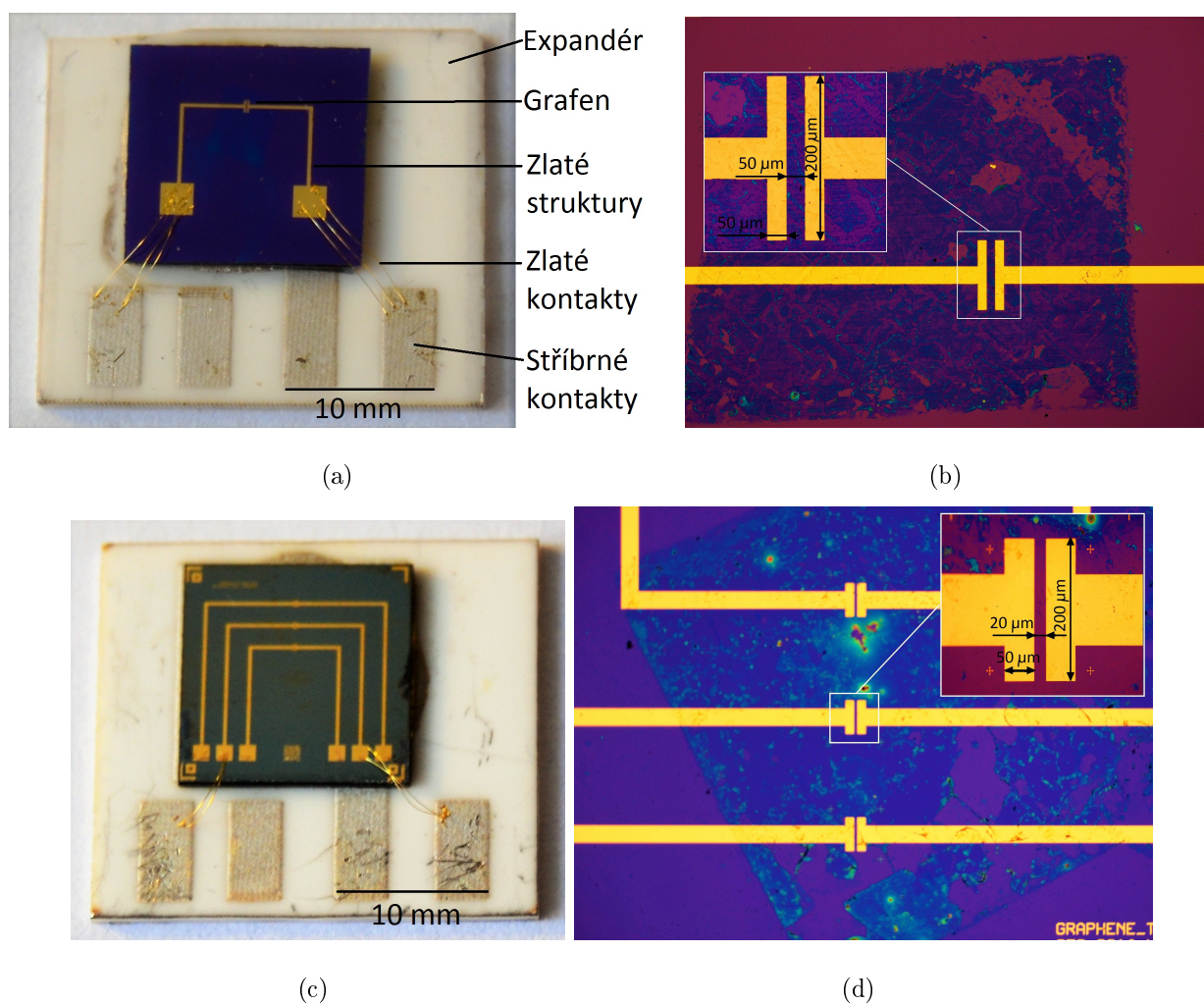
4.2 Nanosení grafenu a kontaktování vzorků

Grafen byl vytvořen v CVD peci nacházející se na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) Strojní fakulty Vysokého učení technického [15]. Výroba grafenu byla uskutečněna metodou CVD (popsanou v odstavci 2.1) s využitím mědi jako katalyzátoru. Popsaným způsobem vzniká polykrytalický grafen.

Přenesení grafenu na připravené vzorky bylo uskutečněno tzv. mokrou metodou (popsanou v odstavci 2.1), při které lze proces rozdělit do tří kroků. Nejprve je grafenová fólie manuálně nastříhaná na kousky požadované velikosti, které jsou vloženy do rozpouštědla nonahydrátu dušičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Po přibližně třech hodinách je měděná fólie rozpuštěna a grafen s vrstvou PMMA plave na hladině. Grafen s PMMA je pomocí křemíkového substrátu přenesen do destilované vody, kde dochází k rozředění a odplavení zbytků rozpouštědla. Tato procedura se opakuje čtyřikrát, přičemž v posledním kroku je grafen s PMMA přenesen na vzorek s připravenými strukturami. Následně jsou vzorky několik hodin sušeny a poté je vzorek ponořen do acetonu, čímž dojde k odstranění PMMA. Omytím v isopropylalkoholu a deionizované vodě je proces přenosu dokončen.

Při měření elektrických vlastností je nutné elektrody vzorku připojit k měřicímu systému. Vzhledem k malým rozměrům zlatých elektrod je nutné celý vzorek přilepit k expandéru. Expandér je keramická destička se čtyřmi stříbrnými kontakty, na niž je vzorek přilepen stříbrnou pastou. Stříbrná pasta je promíchána s pryskyřicí, která je po desetiminutovém ohřívání za tep-

loty 120°C vytvrzena. Tímto způsobem dochází k vytvoření vodivého spoje mezi spodní částí substrátu a jedním z kontaktů expandéru, který slouží jako spodní hradlová elektroda. Vodivé spojení mezi zlatými elektrodami na povrchu vzorku a stříbrnými kontakty expandéru je realizováno metodou tzv. kontaktování. Kontaktování bylo prováděno na přístroji Wire bonder HB 16 v CEITECu. Ultrazvukovými impulsy je zlatý drát průměru 50 μm připevněn jak ke zlatým elektrodám, tak ke stříbrným kontaktům.



Obrázek 14: (a) Fotografie prvního typu vzorků, na kterém je struktura dvou elektrod. Vzorek je přilepen k expandéru stříbrnou pastou a přikontaktován zlatými dráty. (b) Detail oblasti, ve které je umístěn grafen. Světlejší odstín fialové odpovídá povrchu SiO_2 , zatímco tmavší odstín je grafen. (c) Fotografie druhého typu vzorků, na kterém je struktura šesti elektrod. Vzorek je přilepen k expandéru stříbrnou pastou a přikontaktován zlatými dráty. (d) Detail oblasti, ve které je umístěn grafen. Světlejší odstín fialové odpovídá povrchu SiO_2 , zatímco tmavší odstín je grafen.

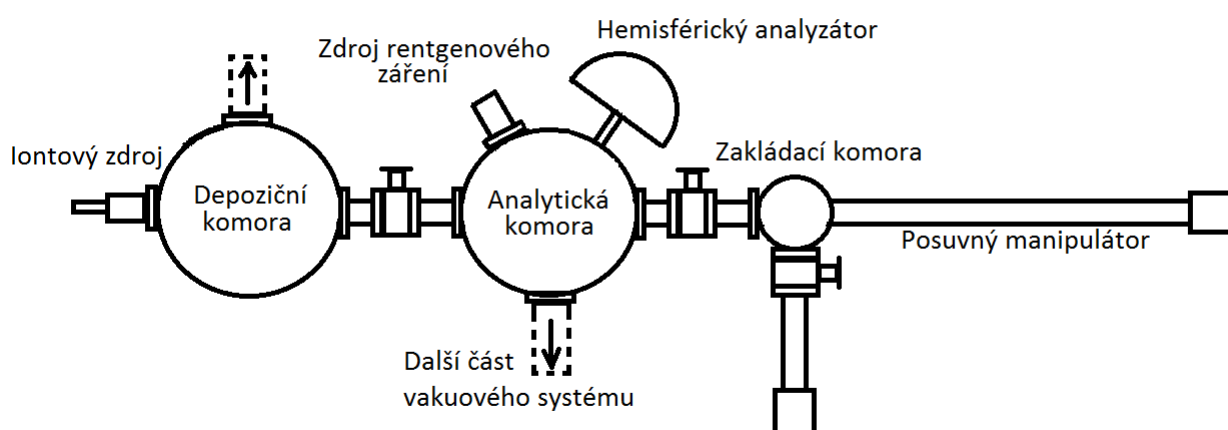
Oba typy použitých vzorků připevněných na expandérech jsou na obrázcích 14(a) a 14(c).

Detaily oblastí, na kterých je nanesena grafenová vrstva, jsou na obrázcích 14(b) a 14(d). Nehomogenita barvy grafenové vrstvy na detailních snímcích napovídá, že vzorek není pokryt monovrstvou grafenu, nýbrž je pokryt náhodným počtem vrstev v různých místech.

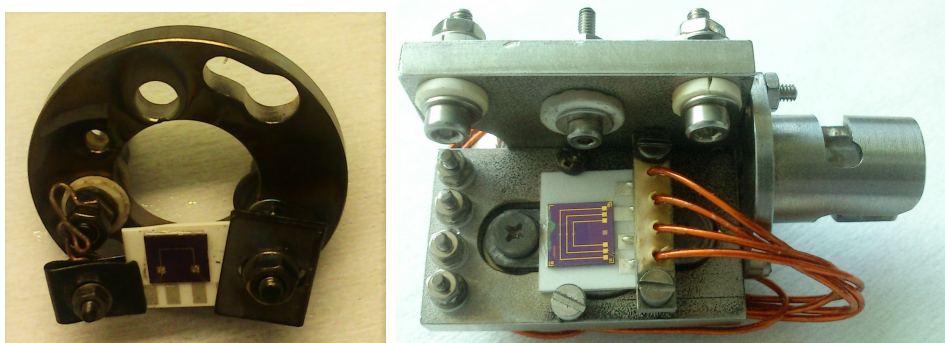
4.3 Aparatury pro iontovou modifikaci grafenových vrstev

Iontová modifikace a následná analýza připravených vzorků byly prováděny ve dvou vakuových komorách v laboratoři ÚFI. V první komoře, která je součástí vakuového systému, jehož část je schematicky znázorněna na obrázku 15, byla prováděna měření změny elektrického odporu grafenové vrstvy v závislosti na energii a dávce iontů, kterým byla grafenová vrstva vystavena. Ve stejném vakuovém systému probíhala také měření rentgenových fotoelektronových spekter. Ve druhé komoře, umístěné v odděleném vakuovém systému, potom byly měřeny transportní vlastnosti grafenových vrstev v závislosti na dávce iontů a jejich energii.

První komora je vakuová depoziční komora pro deponování polovodičů. Uvnitř komory jsou udržovány podmínky ultra vysokého vakua UHV, tj. tlak pohybující se kolem hodnoty $p = 1 \times 10^{-7}$ Pa. Z tohoto důvodu je vzorek zakládán přes zakládací komoru pomocí manipulátorů. V depoziční komoře je umístěn manipulátor schopný pohybu v osách x, y, z a schopný rotace kolem osy z o libovolný úhel. Skrze tento manipulátor jsou navíc vyvedeny kontakty, kterými je možné buď měřit elektrický odpor vzorku, nebo jej žíhat. Uchycení vzorku na podpůrný stolek před vložením do vakuového systému je zdokumentováno na obrázku 16(a). Na pohyblivém manipulátoru v komoře je současně připevněna Faradayova měrka sloužící pro měření hustoty proudu nabitých částic.

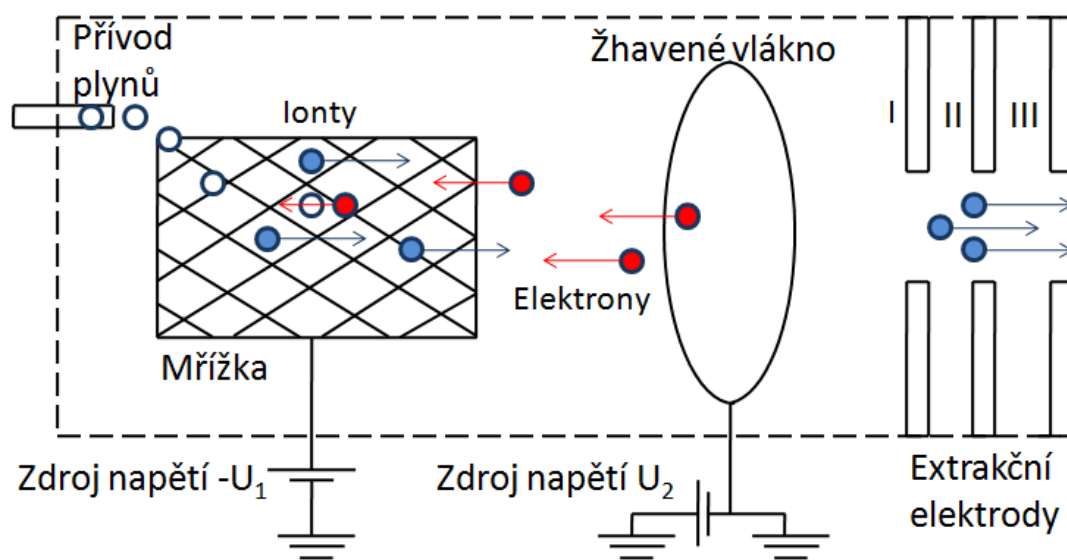


Obrázek 15: Fotografie prvního typu vzorků, na kterém je struktura dvou elektrod. Vzorek je přilepen k expandéru stříbrnou pastou a přikontaktován zlatými dráty.



(a)

(b)



(c)

Obrázek 16: (a) Podpůrný stolek s přichyceným vzorkem před vložením do depoziční komory. (b) Podpůrný stolek s přichyceným vzorkem před vložením do druhé vakuové komory oddělené od hlavního vakuového systému. (c) Schematické znázornění atomárního iontového zdroje umístěného v depoziční komoře.

Do komory je dále připevněn atomární iontový zdroj, jehož schéma je na obrázku 16(c). Atomární iontový zdroj se skládá ze žhaveného wolframového vlákna, ze kterého jsou emitovány termoemisní elektrony. V blízkosti vlákna je umístěna mřížka, na kterou je přiveden potenciál a ke které jsou urychleny elektrony. V prostoru mřížky následně dochází k ionizaci přivedených plynů urychlenými elektrony. Vzniklé ionty postupují směrem ke žhavenému vláknu a poté jsou extrahovány soustavou extrakčních a fokusačních elektrod. Plyny použité v této práci byly argon Ar a dusík N. Hustota proudu takto vzniklých iontů se pohybuje v řádech stovek nanoampér. Průběh experimentů prováděných v této komoře bude popsán v kapitole 5.

Druhá komora je vakuová komora se základním tlakem přibližně $p = 1 \times 10^{-6}$ Pa. Před vložením do této komory je vzorek připevněn k podpůrnému stolku, který je poté skrze zakládací komoru připevněn k posuvnému manipulátoru. Vzorek připevněný k podpůrnému stolku je zdokumentován na obrázku 16(b). Po vyčerpání komory je posuvným manipulátorem vzorek přesunut na manipulátor otočný. Ke komoře byl připevněn stejný atomární iontový zdroj, jaký byl využíván v depoziční komoře. Výhodou druhé komory oproti depoziční komoře je možnost měření transportních vlastností grafenu přímo v komoře v podmínkách UHV. Vzorek je možné žíhat při teplotách kolem 170°C , kdy již dochází k desorpci molekul adsorbovaných z atmosféry (voda, kyslík, uhlovodíky, apod.).

5 Modifikace grafenových struktur nízkenergetickými ionty

Modifikace grafenových struktur nízkenergetickými ionty byla prováděna několika způsoby. Experimenty byly rozděleny do čtyř celků:

- Dvojbodová metoda měření elektrického odporu grafenových vrstev
- Rentgenová fotoelektronová spektroskopie grafenových vrstev
- Měření transportních vlastností modifikovaných grafenových vrstev
- Modifikace grafenových vrstev fokusovaným iontovým svazkem

V dalším textu budou jednotlivé sady experimentů popsány a výstupy z nich diskutovány.

5.1 Dvojbodová metoda měření elektrického odporu grafenových vrstev

Měření změny elektrického odporu grafenových vrstev v průběhu dopadu nízkenergetických iontů byla prováděna v depoziční komoře popsané v odstavci 4.3. Uchycení vzorků umožnilo připojení k multimetru vně komory.

Experimenty byly prováděny s použitím iontů argonu Ar^+ a dusíku N^+ . Ionty argonu byly použity pro ozařování prvního typu vzorků (se dvěma elektrodami) a ionty dusíku byly použity pro ozařování druhého typu vzorků (se šesti elektrodami).

Energie použitých iontů byla nastavena napětím na ionizační elektrodě atomárního iontového zdroje. Hustota proudu svazku byla regulována kombinací potenciálů přivedených na extrakční a fokusační elektrody. Využitím Faradayovy měrky, umístěné na manipulátoru ve vzdálenosti $l = 42\text{ mm}$ pod vzorkem, bylo možné okamžitě určit hustotu proudu iontového svazku, který poté v průběhu ozařování dopadal na vzorek. Posunem vzorku o 42 mm byl vzorek bezprostředně vystaven iontovému svazku, přičemž hodnota elektrického odporu byla kontinuálně odečítána z multimetru.

Kontinuálním zobrazováním elektrického odporu bylo možné odečítat i změny elektrického odporu v průběhu přípravy iontového svazku. První drobná změna elektrického odporu nastala při otevření ventilu pro přívod plynů. Druhá pozvolná změna nastala při začátku tvorby iontového svazku a to i přesto, že byl vzorek vysunut 42 mm nad střed svazku. Prostřednictvím

Ionty	Energie iontů [eV]	Dávka iontů za sekundu [C · s · cm ⁻²]	Základní odpor [Ω]	Odpor po přivedení plynů [Ω]
Ar ⁺	30	$2,2 \times 10^{12}$	380	540
Ar ⁺	50	$4,4 \times 10^{12}$	1 000	1 430
Ar ⁺	50	$2,6 \times 10^{12}$	360	520
Ar ⁺	60	$3,8 \times 10^{12}$	560	640
Ar ⁺	70	$2,6 \times 10^{12}$	770	1 020
N ⁺	40	$3,7 \times 10^{12}$	1 670	3 800
N ⁺	50	$5,3 \times 10^{12}$	890	900
N ⁺	60	$3,9 \times 10^{12}$	380	1 100
N ⁺	70	$4,3 \times 10^{12}$	1 700	2 200

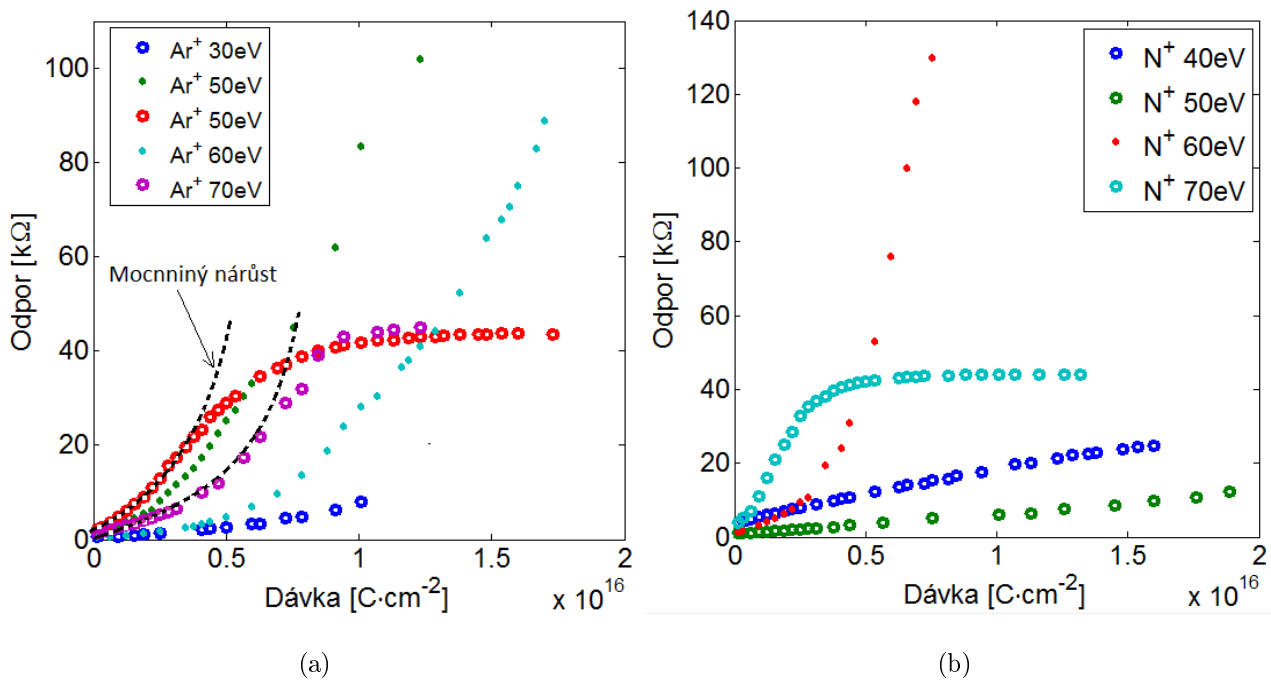
Tabulka 1: Shrnutí parametrů při měření elektrického odporu grafenových vrstev dvoubodovou metodou.

ionizační vakuové měřky byl dále sledován tlak ve vakuové komoře.

Po ustálení iontového svazku byl vzorek spuštěn do takové polohy, že se střed stopy iontového svazku nacházel v geometrickém středu vzorku. Následně bylo provedeno odečítání hodnot elektrického odporu v daných časových okamžicích. Ze znalosti hustoty proudu iontového svazku a doby, po kterou svazek dopadal na vzorek, byla vypočítána celková dávka iontů. Hodnoty odporu grafenu před (základní odpor) a po (odpor po přivedení plynů) napuštění komory plyny, energie iontů a dávky ozáření pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tabulce 1.

Základní tlak v depoziční komoře se vždy pohyboval kolem hodnoty $p = 1 \times 10^{-7}$ Pa. Napouštění plynů bylo regulováno tak, aby se tlak zvýšil na hodnotu $p = 5 \times 10^{-5}$ Pa. Závislosti elektrického odporu na dávce iontů pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v grafech na obrázku 17(a) pro argonové ionty a na obrázku 17(b) pro dusíkové ionty.

Z grafů na obrázcích jsou patrné dvě závislosti. V prvním případě roste elektrický odpor se zvětšující se dávkou iontů do hodnot až stovek $k\Omega$. Ve druhém případě dochází k saturaci elektrického odporu kolem hodnoty $R = 45 k\Omega$, a to při interakci s argonovými i dusíkovými ionty.



Obrázek 17: (a) Závislost elektrického odporu na dávce argonových iontů Ar^+ pro jednotlivé energie. Měřeno dvojbodovou metodou. (b) Závislost elektrického odporu na dávce dusíkových iontů N^+ pro jednotlivé energie. Měřeno dvojbodovou metodou.

Růst elektrického odporu v prvním případě byl pravděpodobně způsoben kontaminací přiváděných plynů, neboť byl v průběhu ozařování zjištěn nedotažený ventil v přívodním potrubí. Následkem mohl být vznik iontů kyslíku, které mohly způsobit oxidaci grafenové vrstvy. V dalších experimentech byl tento nedostatek odstraněn, čímž se podařilo omezit kontaminaci plynů, neboť v dalších expozicích se již hodnota elektrického odporu nezvyšovala nad $R = 45 \text{ k}\Omega$.

Působením argonových iontů o energii $E = 50 \text{ eV}$ na grafen (v grafu na obrázku 17(a) červená kolečka) došlo nejprve k nárůstu elektrického odporu na hodnotu $30 \text{ k}\Omega$. Při dávce $0,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ se rychlost růstu elektrického odporu začala zpomalovat a elektrický odpor se pozvolna saturoval na hodnotě $R = 45 \text{ k}\Omega$.

Urychlení argonových iontů v dalším měření na energii $E = 70 \text{ eV}$ (fialová kolečka) mělo taktéž za následek nárůst elektrického odporu. Přestože byl tento růst nejprve pomalejší než při energii $E = 50 \text{ eV}$, došlo k saturaci na hodnotě $R = 45 \text{ k}\Omega$ rychleji. V závislosti je patrný stejný saturační trend jako v případě energie $E = 50 \text{ eV}$. Ve všech případech měl počáteční průběh elektrického odporu mocninný charakter, tj. křivky připomínají paraboly.

Při použití argonových iontů s energií $E = 30 \text{ eV}$ (modrá kolečka) naměřená závislost ukazuje

mnohem pomalejší růst elektrického odporu.

Provedením stejného experimentu, avšak s použitím dusíkových iontů, byly naměřeny podobné křivky jako v případě argonu. Vystavení grafenu dusíkovým iontům o energii $E = 70$ eV (v grafu na obrázku 17(b) tyrkysová kolečka) mělo za následek lineární růst elektrického odporu až k hodnotě $R = 35$ k Ω . Při této hodnotě, odpovídající dávce ozáření $0,3 \times 10^{16}$ C $\cdot$ cm $^{-2}$, se začal růst zpomalovat až došlo k dosažení saturační hodnoty $R = 45$ k Ω . Působením dusíkových iontů, urychlených na energii $E = 30$ eV na grafenovou vrstvu (v grafu nezobrazeno), nebylo docíleno žádné významné změny elektrického odporu, jehož hodnota se měnila v řádech jednotek až desítek ohmů.

Užitím dusíkových iontů o energiích $E = 40$ eV (modrá kolečka) a $E = 50$ eV (zelená kolečka) bylo docíleno růstu elektrického odporu, avšak podstatně pomalejšího než v případě energie $E = 70$ eV. Skutečnost, že nárůst elektrického odporu byl rychlejší v případě energie $E = 40$ eV než energie $E = 50$ eV je možné přisoudit několika faktorům. Prvním z nich může být nestejnost podmínek ozařování, kdy se hustota proudu iontů měnila pro každou použitou energii. Jiným faktorem může být nestejná kvalita grafenové vrstvy. Nemůže být vyloučena ani možnost, že stopa iontového svazku nebyla vždy v geometrickém středu vzorku, a proto mohla být grafenová vrstva ve skutečnosti ozařována menším proudem, a tedy celková dávka mohla být menší.

Samotný jev vzrůstu elektrického odporu je patrně způsoben rozbíjením grafenové vrstvy. Zde je vhodné rozlišit mocninný nárůst elektrického odporu v případě argonových iontů a lineární nárůst v případě dusíkových iontů. Inertní plyn argon pravděpodobně po srážce nijak neinteraguje s grafenovou vrstvou. Toto tvrzení dokládá i absence argonových píků v XPS spektrech, jimž bude věnován odstavce 5.2. Mocninná závislost může být vysvětlena odprašováním delších řetězců grafenových vrstev. Bude-li uvažována šestiúhelníková struktura grafenové vrstvy, může docházet k jejímu postupnému porušování v důsledku interakce s argonovými ionty. Čím větší je poškození grafenové vrstvy, tím větší je pravděpodobnost, že budou jedním argonovým iontem přetrženy i delší uhlíkové řetězce, podobně jako v počítačových simulacích [32, 33] popsanych v odstavci 3.2.

Při dopadu iontů na grafen je zpočátku velká pravděpodobnost, že bude uhlíkový atom

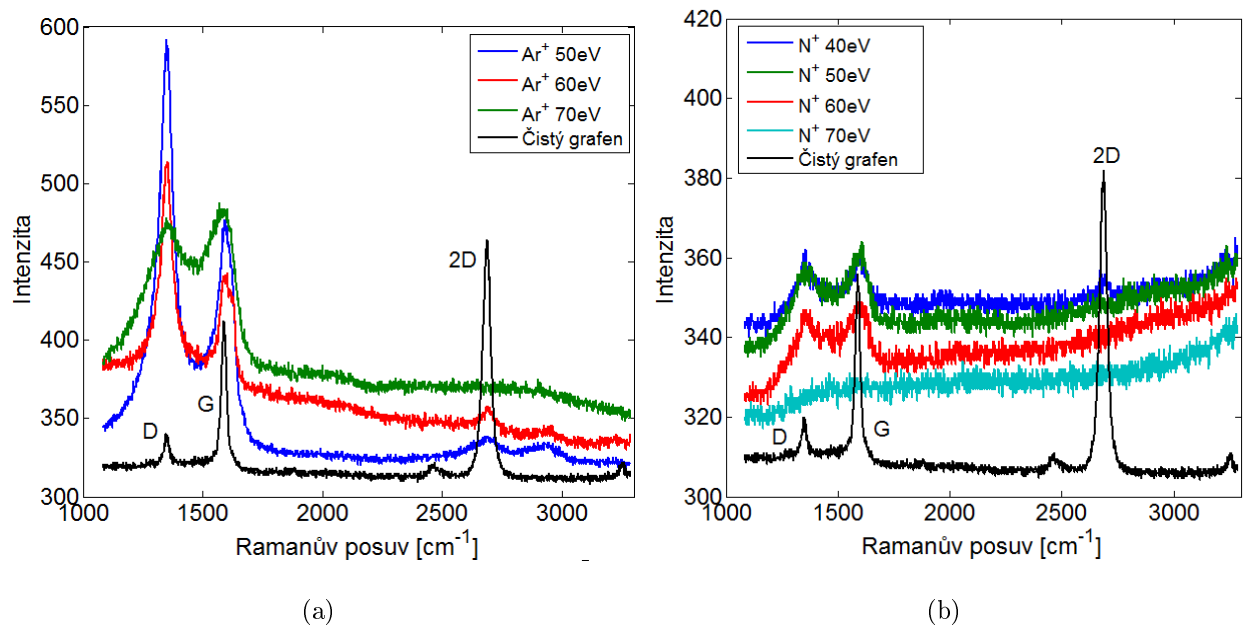
zasažen iontem. S rostoucí dávkou iontů nejspíše vznikají vakance v grafenové struktuře či se vytvářejí nanopóry a pravděpodobnost srážky iontu s atomem uhlíku se tak snižuje. Nízká pravděpodobnost srážky by mohla být jednou z příčin saturace elektrického odporu. Dále je možné, že uhlíkové atomy nejsou po kolizi s ionty odprášeny ze vzorku, ale setrvávají na jeho povrchu. V důsledku povrchové tepelně aktivované difuze mohou migrovat po povrchu a zpětně se zapojovat do uhlíkových řetězců, jejichž konce jsou značně reaktivní [32, 33]. Kombinace tohoto "samoopravovacího" procesu a nízké pravděpodobnosti srážky může být právě důvodem saturace elektrického odporu.

Jiná situace nastává při interakci grafenu s ionty dusíku. Jak plyne z XPS spekter v následujícím odstavci 4.2 a literatury [34], dusík je implementován do grafenové vrstvy. Implementací dusíkových atomů do grafenové vrstvy by mohl být vysvětlen lineární nárůst elektrického odporu, neboť by nebyly, jako v případě argonových iontů, odprašovány delší uhlíkové řetězce. Saturace elektrického odporu potom může být opět vysvětlena kombinací nízké pravděpodobnosti srážky iontů s atomy grafenové vrstvy a schopností uhlíku se znovu zapojovat do vazeb na povrchu nebo schopností dusíku nahrazovat uhlíkové atomy ve vrstvě.

Možnost zpětného navázání uhlíku i implementování dusíku navíc podporuje skutečnost, že množství dopadajících iontů za sekundu se pohybuje pro všechny energie kolem hodnoty $4 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tato hodnota je o tři řády menší než koncentrace uhlíkových atomů $n_{\text{C}} = 3,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ v grafenu. Je možné očekávat, že dráha, kterou atomy urazí bez srážky při difuzi po povrchu, je dostatečně dlouhá na to, aby mohly zpětně interagovat se vzniklými reaktivními uhlíkovými konci.

Vzorky použité pro měření dvojbodovou metodou byly po ozáření proměřeny Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektroskopie byla prováděna na zařízení NTEGRA Spectra NT-MDT. Ramanova spektra byla měřena v oblasti mezi elektrodami použitých vzorků. Vlnová délka budícího laseru byla $\lambda = 532 \text{ nm}$ a expoziční doba byla $t_{\text{exp,Ar}} = 1 \text{ s}$ pro vzorky vystavené argonovým iontům a $t_{\text{exp,N}} = 2 \text{ s}$ u vzorků ozářených dusíkovými ionty. Ramanova spektra grafenů vystavených argonovým iontům jsou vynesena v grafu na obrázku 18(a). V grafu je pro srovnání vyneseno Ramanovo spektrum čistého grafenu, které reprezentuje kvalitu grafenových vrstev použitých při provedených experimentech. 2D pík je přibližně 1,5 krát vyšší než G pík, což dokládá přítomnost monovrstvy grafenu. D pík je naopak poměrně malý, z čehož plyne nízká četnost defektů.

Interakcí grafenu s argonovými ionty Ar^+ o energii $E = 50 \text{ eV}$ (v grafu na obrázku 18(a) modrá



Obrázek 18: (a) Ramanovo spektrum grafenu modifikovaného argonovými ionty Ar^+ o různých energiích. Vznikem defektů dochází k vymizení 2D píku za současného splnutí D a G piků. V grafu je pro srovnání vyneseno Ramanovo spektrum grafenu před ozářením. (b) Ramanovo spektrum grafenu modifikovaného dusíkovými ionty N^+ o různých energiích. Vznikem defektů dochází k vymizení 2D píku za současného splnutí D a G piků. V grafu je pro srovnání vyneseno Ramanovo spektrum grafenu před ozářením.

křivka) došlo k výraznému navýšení defektního D píku za současného téměř vymizení 2D píku. S rostoucí energií argonových iontů dochází k postupnému splnutí D a G píku a úplnému vymizení 2D píku. Výsledky měření jsou v souladu s doposud publikovanými výsledky vývoje Ramanových spekter při interakci grafenu s ionty [26]. Na druhou stranu stejný charakter Ramanových spekter vykazují i struktury oxidovaného grafenu [35]. Je tedy možné, že změřená spektra odpovídají grafenu, na který je navázán kyslík. Navázaný kyslík může pocházet jak ze substrátu, tak z atmosféry. Pokud by kyslík pocházel ze substrátu, potom by pravděpodobně pocházel z vrstvy oxidu křemičitého SiO_2 . Dopadem iontů by mohlo dojít k porušení vazeb v této vrstvě a kyslík by se mohl navázat do grafenové vrstvy. Tuto myšlenku podporuje i rozšiřování kyslíkového píku XPS spekter, popsanych v následujícím odstavci 5.2, které je pravděpodobně důsledkem vzniku nových kyslíkových vazeb. Tyto vazby mohou být právě mezi uhlíkem a kyslíkem. Pokud by navázaný kyslík pocházel z atmosféry, podporovalo by to myšlenku, že hranice defektů v grafenu jsou reaktivní a kyslík se na tato místa může vázat. Pro další posouzení by bylo vhodné provést měření Ramanových spekter uvnitř vakuového systému,

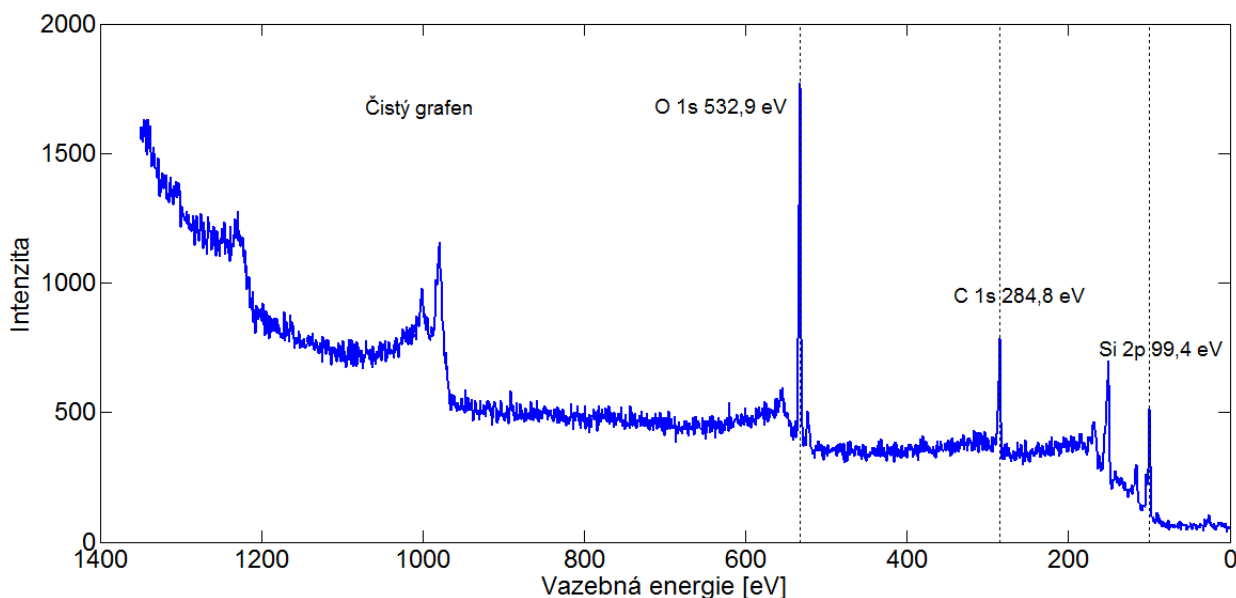
ve kterém by zároveň docházelo k iontové modifikaci grafenu.

Ramanova spektra grafenových vrstev vystavených dusíkovým iontům jsou vynesena v grafu na obrázku 18(b). Absence 2D píku a splnutí D a G píku opět naznačuje velké množství defektů v grafenové vrstvě. Pro energie $E = 40$ eV $E = 50$ eV a $E = 60$ eV se charakter spektra příliš nemění. Z grafu dále plyne, že energie iontů $E = 70$ eV (v grafu na obrázku 18(b) tyrkysová křivka) je dostatečná pro úplné odprášení grafenu z povrchu substrátu, neboť spektrum již neobsahuje žádné píky v dané oblasti. Toto však odporuje získaným výsledkům při měření XPS spekter, kde i při energii $E = 70$ eV je na povrchu vzorků detekovaný uhlíkový pík. Je proto možné, že měření Ramanových spekter vzorků ozářených dusíkovými ionty byla ovlivněna nastavením laserového svazku. Této situaci odpovídá i vzrůstající trend křivek pro zvětšující se Ramanův posun, který byl v ostatních měření klesající.

5.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) grafenových vrstev

Měření rentgenových fotoelektronových spekter probíhalo ve vakuovém systému v laboratoři ÚFI, který je schematicky znázorněn na obrázku 15 v odstavci 4.3. Vakuová komora pro měření XPS je spojena s depoziční komorou, kde je možné vzorky vystavit iontům.

Pro měření bylo použito křemíkových substrátů Si(111) s nativní vrstvou oxidu křemičitého SiO₂ tloušťky 2 nm. Na substráty byl nanesen CVD grafen stejným způsobem, jako na vzorky pro měření elektrického odporu dvojbodovou metodou. Vzorky byly poté připevněny k transportní paletce umožňující přesun mezi oběma komorami, aniž by došlo k vyjmutí vzorku z UHV prostředí.



Obrázek 19: Rentgenové fotoelektronové spektrum grafenu.

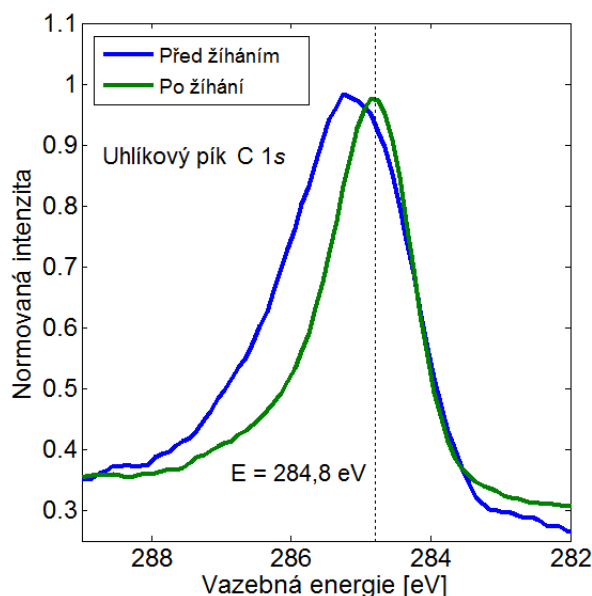
Měření XPS spekter bylo prováděno měřicí soustavou popsanou v odstavci 4.2. Soustava se skládá ze zdroje rentgenového záření a hemisférického analyzátoru. Jako zdroj rentgenového záření byla použita hliníková elektroda, která poskytuje rentgenové záření o vlnové délce $\lambda_{Al} = 1486,6$ eV. Naměřená spektra byla dále zpracována v programech XI SDP v4.0 a Unifit 2013 [37].

XPS spektra byla měřena v rozsahu vazebných energií (0 – 1400 eV) a poté v intervalech, ve kterých se nacházejí význačné píky, a to uhlíkový C 1s (285 – 300 eV), kyslíkový O 1s (526 – 542 eV), křemíkový Si 2p (95 – 110 eV) a dusíkový N 1s (395 – 410 eV).

XPS spektrum grafenu je vyneseno v grafu na obrázku 19.

Na pozici $E_b = 532,9 \text{ eV}$ se nachází kyslíkový pík O $1s$. Kyslíkový pík pochází od atomů kyslíku v nativní vrstvě oxidu křemičitého. Uhlíkový pík C $1s$, který pochází od elektronů v atomech uhlíku tvořících grafen, dosahuje maxima na hodnotě vazebné energie $E_b = 284,8 \text{ eV}$. Na hodnotě $E_b = 99,4 \text{ eV}$ se nachází křemíkový pík Si $2p$. Křemíkový pík lze rozdělit na dvě komponenty. První komponenta odpovídá elektronům podílejících se na vazbách mezi křemíkovými atomy a druhá komponenta odpovídá elektronům tvořících vazby mezi křemíkem a kyslíkem ve vrstvě oxidu křemičitého [42].

Před iontovou modifikací grafenu byly vzorky vždy žíhány při teplotě 350°C po dobu 1 hodiny. Žíháním dochází k desorpci molekul adsorbovaných z atmosféry (voda, kyslík, uhlovodíky, atd.), případně zbytků PMMA z přenosu grafenu. Změna ve struktuře grafenové vrstvy procesem žíhání není přímo viditelná v XPS spektru. Proměřením uhlíkového píku C $1s$ v intervalu energií ($285 - 300 \text{ eV}$) je však možné pozorovat vývoj grafenové vrstvy, což dokládá graf na obrázku 20, kde je vyneseno uhlíkový pík C $1s$ před a po žíhání. Z grafu je patrné, že dochází ke zúžení píku, což je způsobeno redukcí některých vazeb, jako jsou například vazby mezi uhlíkem a kyslíkem [38].



Obrázek 20: XPS měření uhlíkového píku C $1s$ před a po žíhání při teplotě $T = 350^\circ\text{C}$. Zúžení píku je způsobeno redukcí některých vazeb, například uhlíku s kyslíkem.

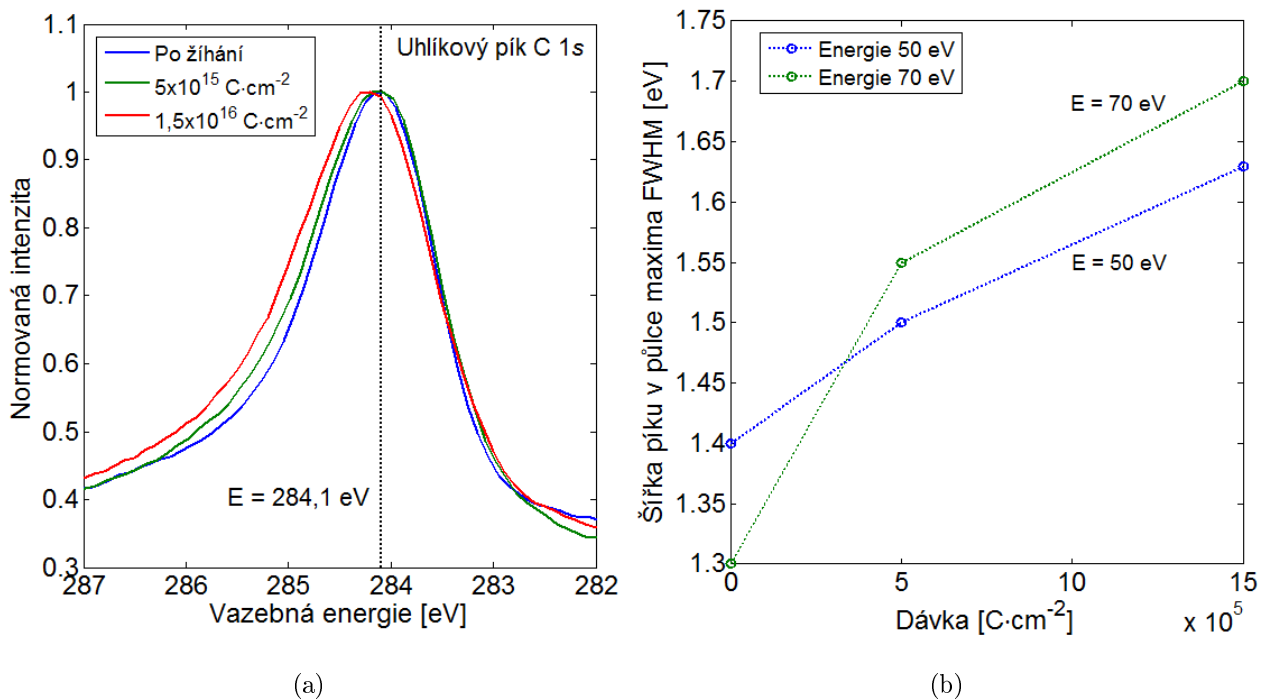
V následujících experimentech byly vzorky vystaveny argonovým iontům o energiích $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$ a dusíkovým iontům o energiích $E = 30 \text{ eV}$, $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$. Dávky

iontů byly voleny s ohledem na měření provedená v odstavci 5.1. Onen saturační trend elektrického odporu nastával kolem hodnoty $0,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Proto byly dávky voleny tak, aby první dávka odpovídala dávce před saturací elektrického odporu a druhá dávka byla volena z intervalu dávek, ve kterém elektrický odpor satureoval. Nejčastěji byly voleny dávky $0,2 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. U dusíkových iontů s energií $E = 30 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$, kde byl předpoklad, že by se dusík mohl zabudovávat do grafenové vrstvy, byly vzorky exponovány vícekrát.

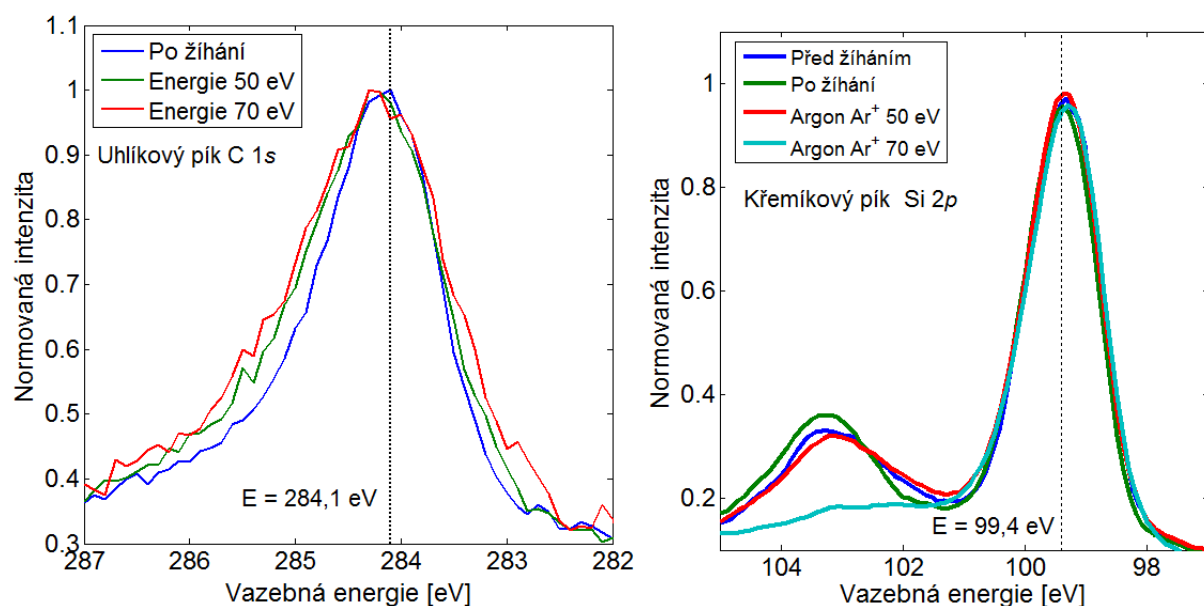
5.2.1 Modifikace argonovými ionty Ar^+

Vzorky byly vystaveny argonovým iontům o energiích $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$. Dávky byly voleny tak, aby korespondovaly s měřením elektrického odporu popsáném v odstavci 5.1.

Měřením význačných píků, speciálně potom uhlíkového $\text{C } 1s$, byl studován vývoj grafenové vrstvy při interakci s ionty o různých energiích. Píky získané při jednotlivých měřeních jsou normalizovány k jedničce, tj. hodnoty jsou poděleny maximální hodnotou.



Obrázek 21: (a) Uhlíkové píky $\text{C } 1s$ XPS spekter grafenu po interakci s argonovými ionty o energii $E = 50 \text{ eV}$. XPS spektrum bylo změřeno po žihání a poté po dvou dávkách iontů, $5 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (b) Závislost šířky uhlíkového píku v polovině jeho maxima pro různé energie. S rostoucí dávkou se píky rozšiřují.



Obrázek 22: (a) Vývoj uhlíkového píku C 1s. XPS spektra byla změřena po žihání a po vystavení argonovým iontům o energiích $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$. (b) Vývoj křemíkového píku Si 2p. XPS spektra byla změřena před a po žihání a po vystavení argonovým iontům o energiích $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$.

Normováním píků je docíleno snadného srovnání jejich šířek. Šířka píků je závislá na množství vazeb uhlíkových atomů. Vazbami uhlíkových atomů se rozumí vazby s kyslíkem, uhlíkem nebo dalšími atomy. Elektrony v grafenové vrstvě se také mohou nacházet ve stavech sp^2 a sp^3 a tvořit tomu odpovídající vazby. Elektrony podílející se na různých vazbách mají mírně odlišné vazebné energie. Součet jednotlivých píků odpovídajících různým vazbám dává celkový tvar uhlíkového píku C 1s. Je proto možné předpokládat, že se změnou šířky píku souvisí i změna relativního zastoupení některých vazeb [36, 40]. Šířku píků vyjadřuje charakteristika FWHM, nebo-li šířka píku v půlce jeho maximální výšky. Uhlíkový pík C 1s v grafu na obrázku 21(a) naznačuje, že se zvyšující se dávkou roste šířka píku (FWHM). Rozšíření, které se pohybuje v desetinách elektronvoltů, patrně značí změnu poměru jednotlivých uhlíkových vazeb. Závislosti šířky uhlíkového píku C 1s na dávce argonových iontů pro energie $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$ jsou vyneseny v grafu na obrázku 21(b).

Argonové ionty pravděpodobně způsobují defekty nejen v grafenu, ale i ve vrstvě oxidu křemičitého. Tuto domněnku potvrzuje rozšiřování uhlíkového píku směrem k nižším energiím, patrné z obrázku 22(a), i vývoj křemíkového píku zobrazený na obrázku 22(b). Rozšiřování uhlíkového píku směrem k nižším energiím je pravděpodobně způsobeno vznikem vazeb karbidu

křemíku. Vznik karbidu křemíku bude diskutován níže. Redukce křemíkového píku s maximem na pozici $E_b = 103,5 \text{ eV}$, který odpovídá vazbě křemíku s kyslíkem v molekule SiO_2 , je pravděpodobně taktéž způsobena rozrušováním vrstvy oxidu křemičitého. Při energii $E = 70 \text{ eV}$ je tato vrstva již téměř odprášena. S redukcí tohoto píku zároveň dochází ke zvyšování intenzity v okolí hodnoty $E_b = 101,5 \text{ eV}$. Tato hodnota odpovídá píku, který přísluší vazbě v molekule karbidu křemíku Si-C [39]. Dá se tedy usuzovat, že argonové ionty způsobují značnou destrukci nejen grafenu, ale i vrstvy oxidu křemičitého, a to již při energiích v řádu desítek elektronvoltů.

Pro posouzení vlivu argonových iontů na relativní počet vazeb podílejících se na tvorbě uhlíkového píku, byly uhlíkové píky fitovány v programu Unifit 2013. Fitování je proces, který umožňuje namodelovat daný pík jako součet píků odpovídajících různým uhlíkovým vazbám. Fitovací parametry, které jsou shrnuty v tabulce 2, byly voleny tak, aby odpovídaly doposud publikované literatuře [40]. Nafitovaný uhlíkový pík $\text{C } 1s$, který byl změřený před žíháním,

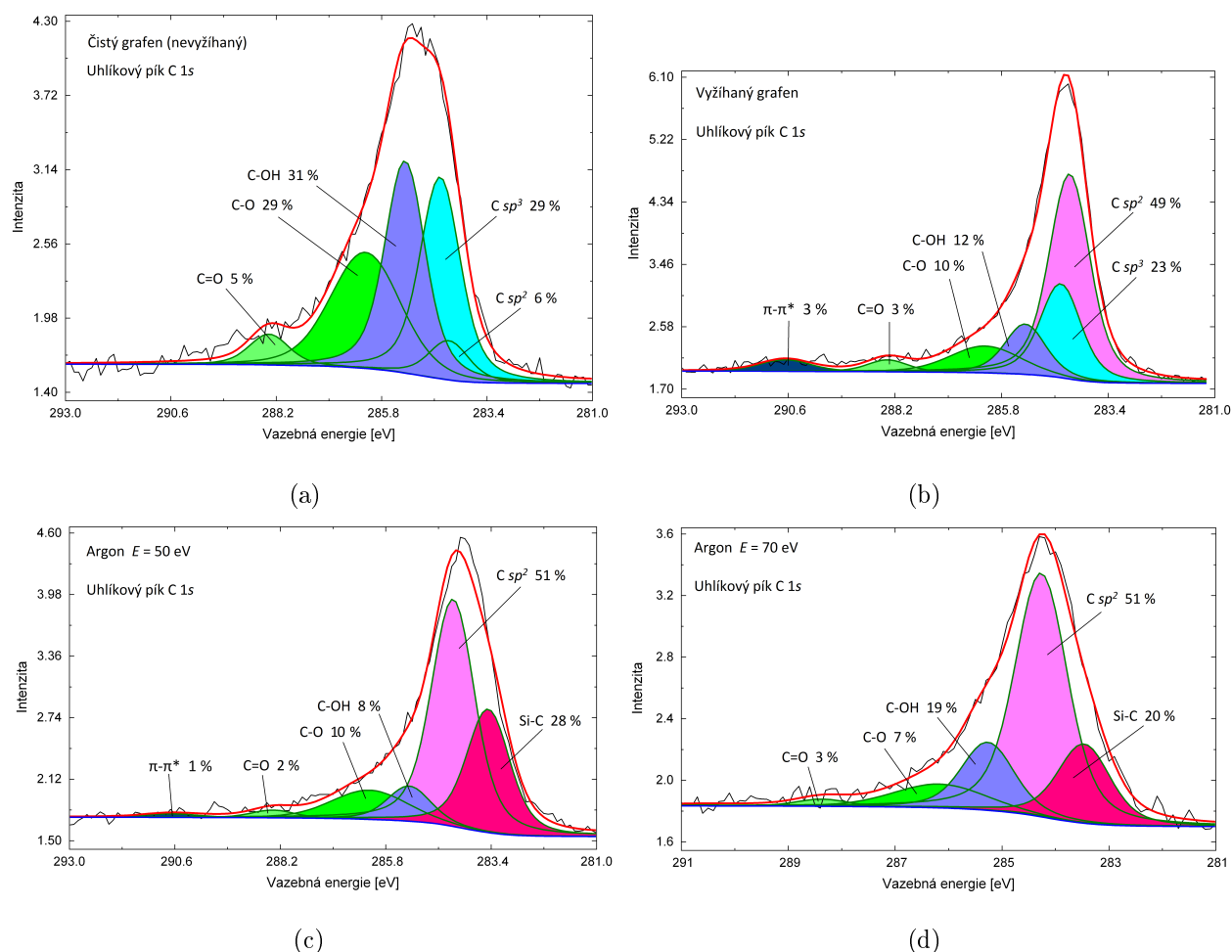
	$\text{C } sp^2$	$\text{C } sp^3$	C-OH	C-O	C=O	O-C=O	$\pi-\pi^*$	Si-C
E [eV]	284,27	+0,2	+1	+1,9	+3	+4,1	+6,4	-0,8
GP [eV]	0,8	1	1	2	1,0132	1,34	3,32	1
LP [eV]	0,48	1	1	1	0,913	1,023	0,1	1

Tabulka 2: Shrnutí parametrů pro fitování uhlíkového píku $\text{C } 1s$. E - vazebná energie, GP - šířka (FWHM) Gaussova píku, LP - (FWHM) šířka Lorentzova píku.

je zobrazen na obrázku 23(a). Nejvýraznějšími komponentami nafitovaného píku jsou pík odpovídající $\text{C } sp^3$ vazbě s relativní četností (29 %), pík odpovídající vazbě kyslíku s OH skupinou (C-OH) zastoupenou z 31 % a pík odpovídající jednoduché vazbě mezi uhlíkem a kyslíkem (C-O) s relativní četností 29 %.

Žíháním při teplotě 350°C po dobu jedné hodiny došlo ke zúžení uhlíkového píku $\text{C } 1s$, jak je vidno z obrázku 23(b). Zúžení píku je následkem desorpce atomů adsorbovaných z atmosféry, speciálně pak kyslíku, což je v souladu s publikovanou literaturou [38]. Úbytek kyslíkových vazeb je kompenzován nárůstem $\text{C } sp^2$ vazeb, které s relativní četností 49 %, tvoří největší část uhlíkového píku $\text{C } 1s$.

Po vyžíhání a změření XPS spektra byly vzorky vystaveny argonovým iontům, které byly urychleny na energie $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$. Celková dávka iontů, jež dopadla vzorky byla $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Výsledek fitování uhlíkového píku $\text{C } 1s$ po interakci s argonovými ionty



Obrázek 23: (a) Fitovaný reprezentativní uhlíkový pik C 1s grafenové vrstvy před žiháním. (b) Fitovaný reprezentativní uhlíkový pik C 1s grafenové vrstvy po žihání. (c) Fitovaný uhlíkový pik C 1s grafenové vrstvy po expozici argonovými ionty o energii $E = 50$ eV dávkou $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (d) Fitovaný uhlíkový pik C 1s grafenové vrstvy po expozici argonovými ionty o energii $E = 70$ eV dávkou $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

o energii $E = 50$ eV je zobrazen na obrázku 23(c). S relativní četností 51 % stále převládají C sp² vazby. Jak bylo naznačeno výše, argonové ionty způsobují vznik karbidu křemíku, jemuž odpovídající vazba Si-C je zastoupena z 23 %. Tato molekula pravděpodobně vzniká v důsledku rozrušování vazeb ve vrstvě oxidu křemičitého a následné interakci atomů uhlíku s atomy křemíku.

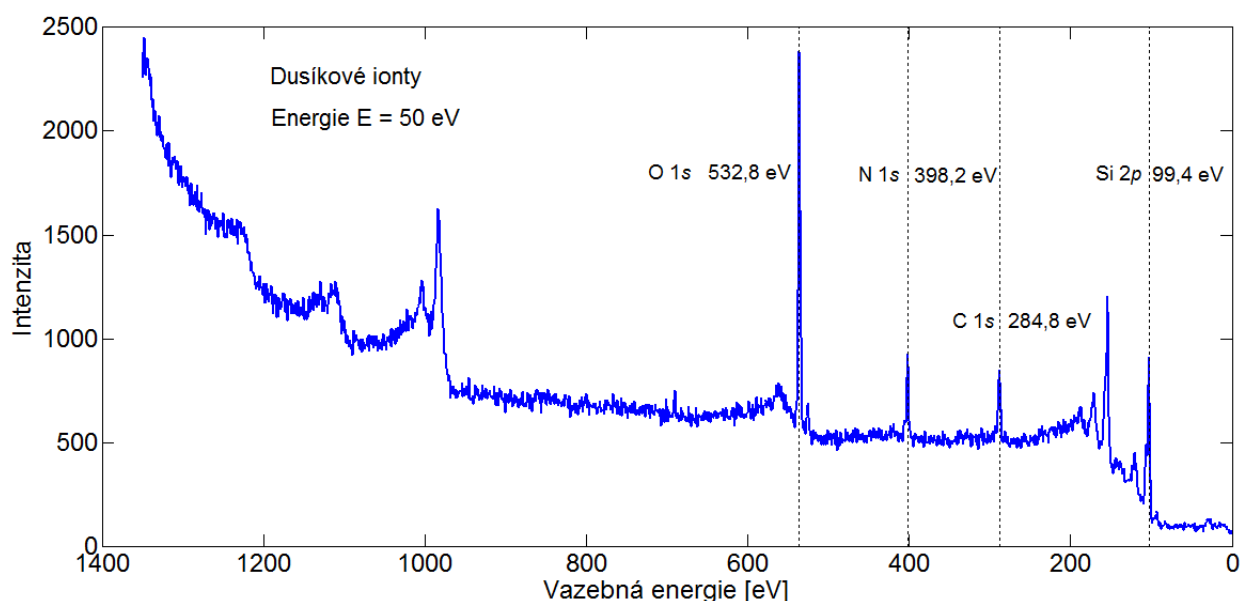
Energie dopadajících iontů $E = 70$ eV měla na povrch vzorku podobné účinky avšak s tím rozdílem, že došlo ke zvýšení podílu vazby C-OH na hodnotu 19 %, jak ukazuje fitovací model na obrázku 23(d). Nárůst vazby C-OH je kompenzován snížením počtu vazeb Si-C. Toto přerozdělení zastoupení spolu může souviset a je možné, že vyšší energie argonových iontů je

příčinou většího promíchávání atomů uhlíku, křemíku a kyslíku při povrchu vzorku a vzniku různých vazeb mezi těmito třemi prvky.

V budoucnu by bylo vhodné doplnit tyto experimenty o větší počet energií dopadajících iontů. Také by bylo vhodné experimenty opakovat, aby se redukovala chyba fitovacího modelu. Obecně je nutné výsledky fitování kriticky zhodnotit a posoudit, zda píky vybrané pro modelování odpovídají reálné situaci. Konkrétně píky odpovídající vazbám $C sp^2$ a $C sp^3$ jsou vůči sobě posunuty pouze o $E_b = 0,2 \text{ eV}$. Je proto možné, že reálný poměr jejich četností se liší od namodelovaného. Podobně vazby mezi atomy uhlíku a kyslíku, případně křemíku, mohou být rozličné povahy a ne vždy jsou energie elektronů podílejících se na nich natolik odlišné, aby je bylo možné bezpečně rozeznat při fitování. Z těchto důvodů je nutné nahlížet na procentuální zastoupení pouze jako na orientační.

5.2.2 Modifikace dusíkovými ionty N^+

V návaznosti na modifikaci grafenu popsanou v předešlém odstavci 5.2.1 byly grafenové vrstvy vystaveny dusíkovým iontům o energiích $E = 30\text{ eV}$, $E = 50\text{ eV}$ a $E = 70\text{ eV}$. Reprezentativní XPS spektrum grafenu ozářeného dusíkovými ionty je vyneseno na obrázku 24. Oproti XPS spektrům nemodifikovaného grafenu se na hodnotě $E_b = 398,2\text{ eV}$ objevil dusíkový pík $N\ 1s$. Přítomnost dusíkového píku $N\ 1s$ ve spektru naznačuje, že dusík po dopadu na grafen tvoří pevné vazby s uhlíkovými atomy. Podobně jako v případě argonových iontů v předešlém odstavci i u dusíkových iontů byl sledován vývoj uhlíkového píku $C\ 1s$. Vývoj uhlíkového píku $C\ 1s$

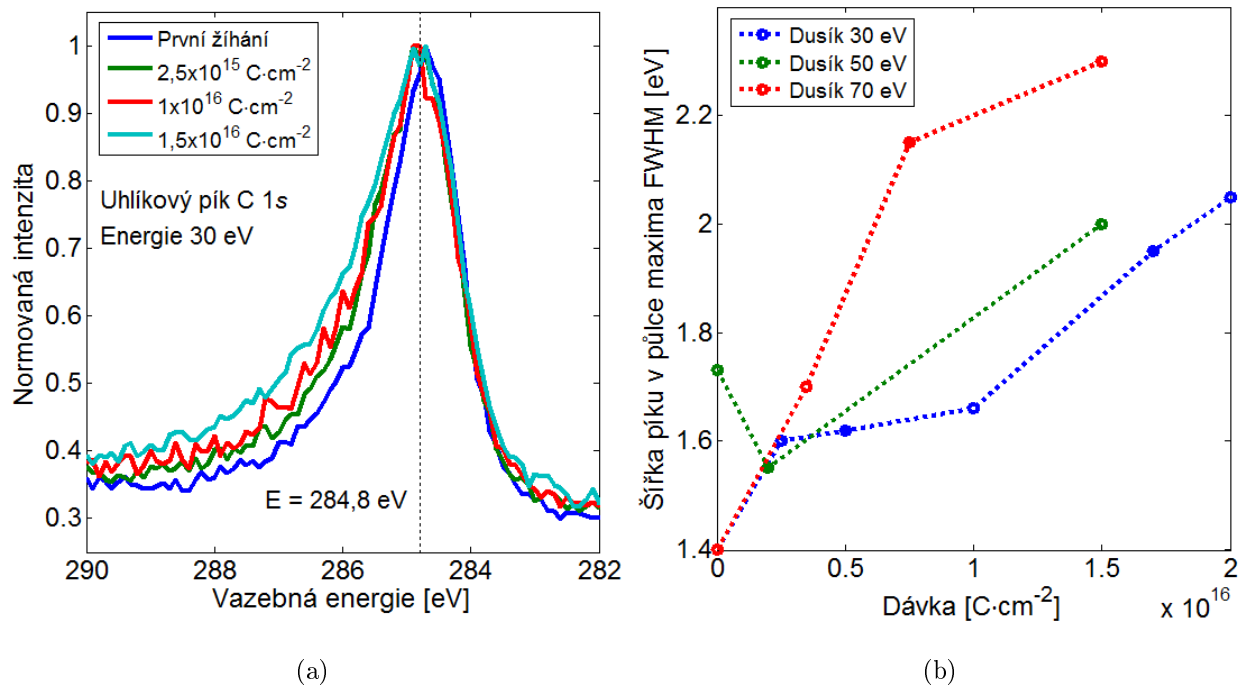


Obrázek 24: Reprezentativní XPS spektrum grafenu, které bylo naměřeno po ozáření grafenu dusíkovými ionty o energii $E = 70\text{ eV}$ a dávce $1,5 \times 10^{16}\text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

grafenové vrstvy vystavené dusíkovým iontům o energii $E = 30\text{ eV}$ je vykreslen v grafu na obrázku 25(a). Pozice maxima píku $C\ 1s$ je na hodnotě $E_b = 284,8\text{ eV}$.

Charakteristiky FWHM pro všechny energie iontů, kterým byly vzorky vystaveny, jsou vyneseny v grafu na obrázku 25(b). Z grafu je patrné, že šířka píků $C\ 1s$ se rozšiřuje s rostoucí dávkou iontů. Píky se rozšiřují vždy směrem k vyšším vazebným energiím, přičemž rozšíření píků se děje v řádu desetin elektronvoltů. Největší rozšíření, téměř 1 eV , nastává pro energii dusíkových iontů $E = 70\text{ eV}$. Bombardování grafenu dusíkovými ionty má za následek větší rozšíření píků v porovnání s argonovými ionty. Tento výsledek je v souladu s očekáváním, že dusík je implementován do grafenové vrstvy.

Předpoklad, že v grafenové vrstvě vznikají vedle vazeb kyslík-uhlík i vazby dusík-uhlík, byl ověřován fitováním. Parametry fitování uhlíkového píku C 1s jsou shrnuty v tabulce 3 [43, 44].

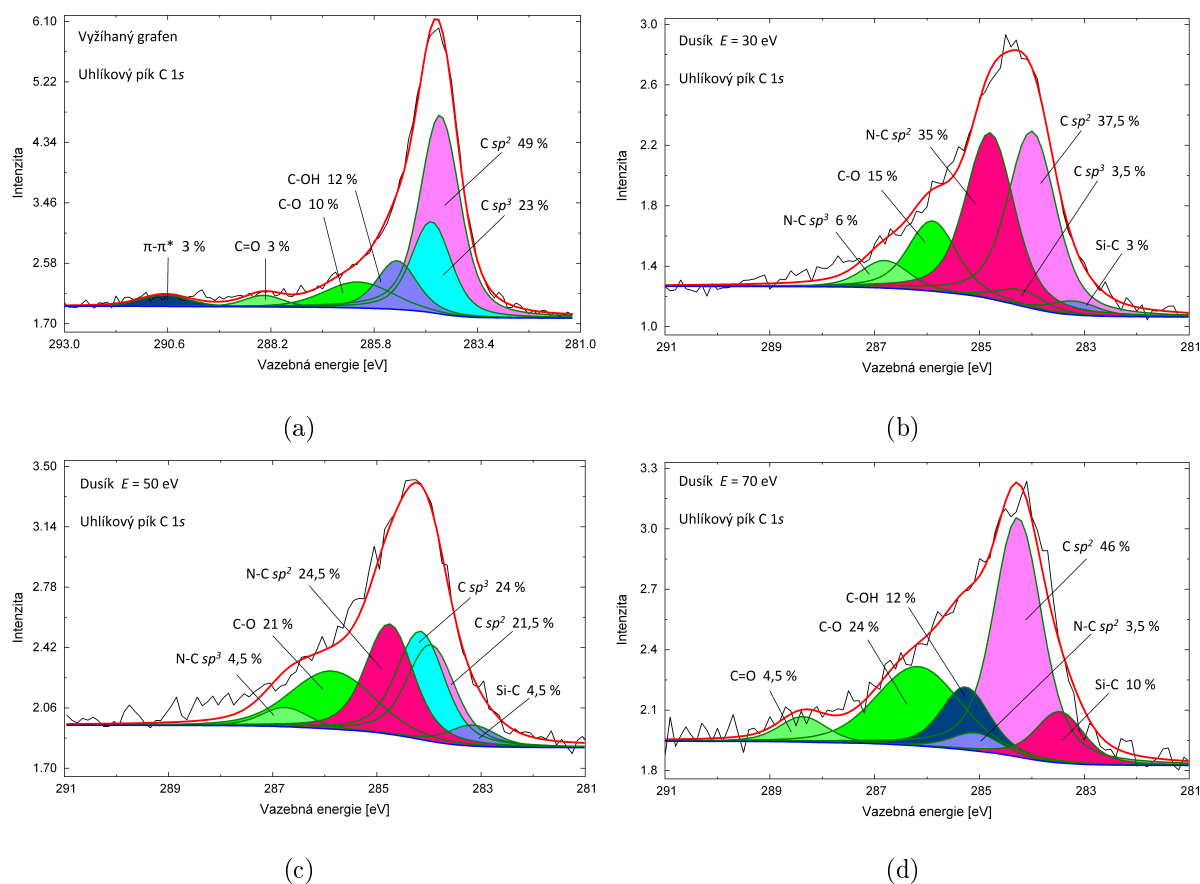


Obrázek 25: (a) Uhlíkové píky C 1s XPS spekter pro dusíkové ionty o energii $E = 30$ eV. XPS spektrum bylo změřeno po žíhání a poté po třech dávkách, $2,5 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (b) Závislost šířky uhlíkového píku C 1s v polovině jeho maxima pro různé energie. S rostoucí dávkou se píky rozšiřují.

	sp^2	sp^3	C-OH	C-O	C=O	O-C=O	$\pi - \pi^*$	Si-C	N-C sp^2	N-C sp^3
E [eV]	284,149	+0,2	+1	+1,9	+3	+4,1	+6,4	-0,8	+0,8	+2,9
GP [eV]	1,07	1	1	2	1,0132	1,34	3,32	1	1	1
LP [eV]	0,48	1	1	1	0,913	1,023	0,1	1	1	1

Tabulka 3: Shrnutí parametrů pro fitování uhlíkového píku C 1s. E - vazebná energie, GP - šířka (FWHM) Gaussova píku, LP - (FWHM) šířka Lorentzova píku.

Nafitovaný uhlíkový pík C 1s naměřený po vyžíhání vzorku je na obrázku 26(a). Uhlíkové píky po vyžíhání se při měření různých vzorků lišily jen málo, a proto je uváděn pouze pík reprezentativní. V grafu na obrázku 26(b) je nafitovaný uhlíkový pík C 1s grafenu vystaveného dusíkovým iontům o energii $E = 30$ eV. Převládajícími typy vazeb jsou uhlíková vazba C sp^2 s četností 37,5 % a vazba dusíku s uhlíkem N-C sp^2 se zastoupením 35 %. Dusík pravděpodobně



Obrázek 26: (a) Fitovaný reprezentativní uhlíkový pík C 1s grafenové vrstvy po žíháním. (b) Fitovaný uhlíkový pík C 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 30$ eV dávkou $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (c) Fitovaný uhlíkový pík C 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 50$ eV dávkou $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (d) Fitovaný uhlíkový pík C 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 70$ eV dávkou $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

tvoří s uhlíkem i jinou vazbu, a to N-C sp^3 . Poloha píku odpovídající této vazbě je však velmi blízká poloze píků některé vazeb uhlíku s kyslíkem, a proto je možné, že skutečná četnost této vazby je odlišná od uvedené v grafu, tedy od 6 %.

V případě fitování uhlíkového píku C 1s grafenu vystaveného dusíkovým iontům o energii $E = 50$ eV, zobrazeného na obrázku 26(c), došlo k poklesu vazeb C sp^2 (21,5 %) a N-C sp^2 (24,5 %). Naproti tomu došlo k zvětšení podílu C sp^3 vazby (24 %), což může implikovat větší poškození grafenu. Podobně jako při energii $E = 30$ eV se při fitování objevil pík odpovídající karbidu křemíku (4,5 %).

Rovněž bylo provedeno fitování uhlíkového píku C 1s grafenové vrstvy vystavené dusíkovým iontům o energii $E = 70$ eV. Nicméně toto fitování je pravděpodobně nejméně přesné, neboť

pro jeho provedení bylo potřeba alespoň osm různých píků. Toto množství bylo shledáno nepřiměřeným pro věrohodný model, a proto je nutné nahlížet na nafitovaný pík, ilustrovaný na obrázku 26(d), pouze jako na orientační.

Měření oblasti vazebných energií dusíkového píku $N 1s$ přineslo možnost sledovat vývoj tohoto píku mezi jednotlivými dávkami iontů a také porovnání velikosti píku při vystavení vzorků iontům o různých energiích. Porovnání velikosti dusíkových píků $N 1s$ pro různé dávky při ozařování vzorku dusíkovými ionty o energii $E = 70 \text{ eV}$ je vyneseno v grafu na obrázku 27(a). Z grafu je patrné, že množství dusíku obsaženého v grafenové vrstvě se s rostoucí dávkou zvětšuje.

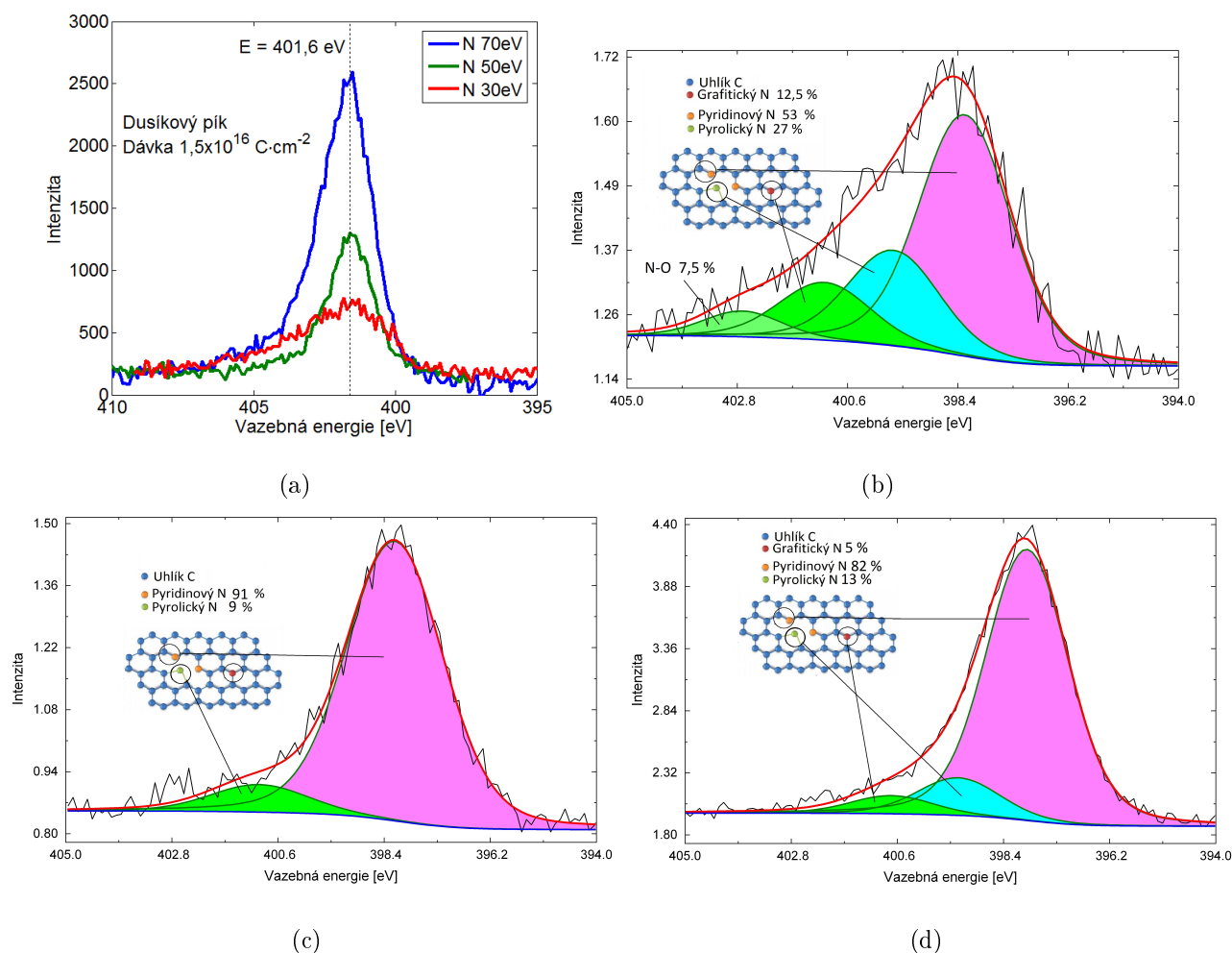
Samotné dusíkové píky $N 1s$ pro energie ozařování $E = 30 \text{ eV}$, $E = 50 \text{ eV}$ a $E = 70 \text{ eV}$ byly fitovány s užitím parametrů shrnutých v tabulce 4.

	Pyridinový N	Pyrolický N	Grafitický N	N-O
E [eV]	398,61	+1,42	+2,8	+4,44
GP [eV]	1	1	1	1
LP [eV]	1	1	1	1

Tabulka 4: Shrnutí parametrů pro fitování dusíkového píku $N 1s$. E - vazebná energie, GP - šířka (FWHM) Gaussova píku, LP - (FWHM) šířka Lorentzova píku.

Dusík může být zakomponován do grafenu třemi způsoby. Pyridinový dusík je vázán v defektech na pozici jednoho z atomů šestiúhelníku. Pozice píku, který odpovídá pyridinovému dusíku je na hodnotě $E_b = 398,6 \text{ eV}$. Pyrolický dusík je označení pro dusík vázaný v grafenu tak, že společně s uhlíky tvoří pětiúhelník. Pozice píku pyrolického dusíku je na hodnotě posunutě o $E = +1,4 \text{ eV}$ vůči pozici pyridinového dusíku. Grafitický dusík je implementován do uhlíkového šestiúhelníku v nepoškozených místech a jemu odpovídající pík se nachází na pozici posunutě o $E = +2,8 \text{ eV}$ vůči pyridinovému dusíku [41, 45].

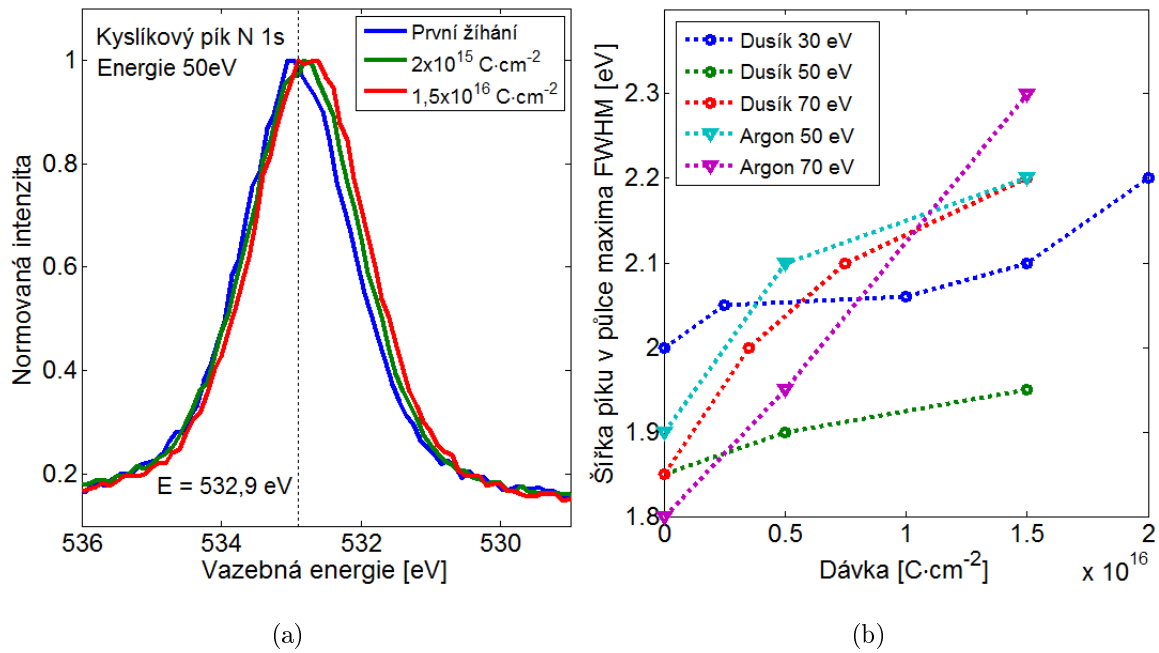
V případě grafenové vrstvy ozářené ionty o energii $E = 30 \text{ eV}$ je dusík zakomponován do struktury grafenu všemi třemi způsoby, jak je vidno z modelu dusíkového píku $N 1s$ na obrázku 27(b). Pyridinový dusík je zastoupen z 53 %. Z 27 % je dusík navázán pyrolicky a z 12,5 % je navázán do neporušené grafenové struktury namísto jednoho z uhlíků. 7,5 % z celkového množství zaujímá jednoduchá vazba dusíku a kyslíku N-O.



Obrázek 27: (a) Fitovaný dusíkový pík N 1s grafenové vrstvy po žihání. (b) Fitovaný dusíkový pík N 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 30 \text{ eV}$. (c) Fitovaný dusíkový pík N 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 50 \text{ eV}$. (d) Fitovaný dusíkový pík N 1s grafenové vrstvy po expozici dusíkovými ionty o energii $E = 70 \text{ eV}$.

Se vzrůstající energií dopadených iontů se výrazně zvyšuje podíl pyridinového dusíku. Pro energii $E = 50 \text{ eV}$ je jeho četnost 91 % a pro energii $E = 70 \text{ eV}$ se vyskytuje v 81 % případů, jak může být pozorováno na obrázcích 27(c), respektive 27(d). Dalším výrazným znakem je úbytek grafitického píku. Je tedy pravděpodobné, že v případě vyšších energií dochází ke vzniku většího počtu defektů. Hranice defektů jsou značně reaktivní [33], a proto se dusík nejspíše přednostně váže právě v těchto místech.

Součástí dusíkového píku N 1s mohou být i molekuly typu Si_xN_y nebo SiO_xN_y nacházející se na pozicích kolem hodnoty $E_b = 398 \text{ eV}$ [46]. Z důvodů velkého množství těchto typů sloučenin, které by mohly potenciálně vznikat, však nebyly při fitování uvažovány. Zůstává proto otázkou, do jaké míry se tyto molekuly podílejí na celkovém množství dusíkových vazeb.



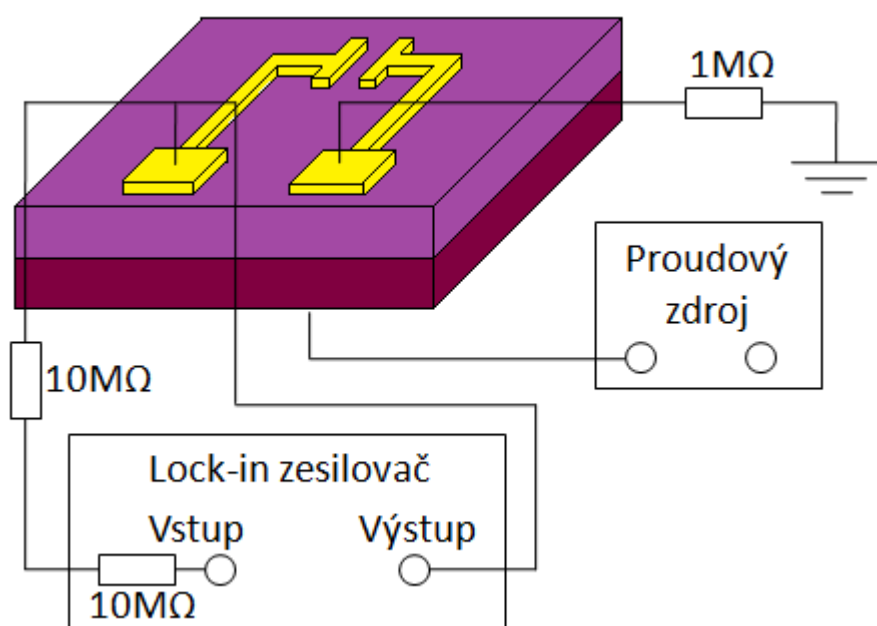
Obrázek 28: (a) Kyslíkové píky O 1s XPS spekter pro dusíkové ionty o energii $E = 50 \text{ eV}$. XPS spektrum bylo změřeno po žíhání a poté po dvou dávkách, $2 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. (b) Závislost šířky kyslíkového píku O 1s v polovině jeho maxima pro různé energie. S rostoucí dávkou se píky rozšiřují.

Dalším význačným píkem, který byl samostatně měřen, byl pík kyslíkový O 1s na pozici $E_b = 532,9 \text{ eV}$, která odpovídá vazbě kyslíku v molekule SiO_2 [42]. Po expozici iontovým svazkem se kyslíkový pík O 1s taktéž rozšiřoval, avšak toto rozšiřování bylo směrem k nižším energiím, jak je vidět v grafu na obrázku 28(a). Pro jednotlivé energie jsou vývoje šířky píku (FWHM) vyneseny v grafu na obrázku 28(b). Vývoj kyslíkového píku O 1s byl přibližně stejný pro dusíkové i argonové ionty.

Největší rozšíření ($\Delta E = 0,5 \text{ eV}$) nastalo při vystavení grafenové vrstvy argonovými ionty o energii $E = 70 \text{ eV}$. Jak již bylo zmíněno výše, kyslík se ve vzorcích objevuje pouze jako součást nativní vrstvy oxidu křemičitého SiO_2 . Veškerý adsorbovaný atmosferický kyslík je desorbován v průběhu žíhání. Rozšiřování kyslíkového píku O 1s je tedy pravděpodobně způsobeno rozrušováním vazeb SiO_2 vrstvy dopadenými ionty a následným navázáním kyslíkových atomů k atomům uhlíkovým, popřípadě dusíkovým.

5.3 Měření transportních vlastností modifikovaných grafenových vrstev

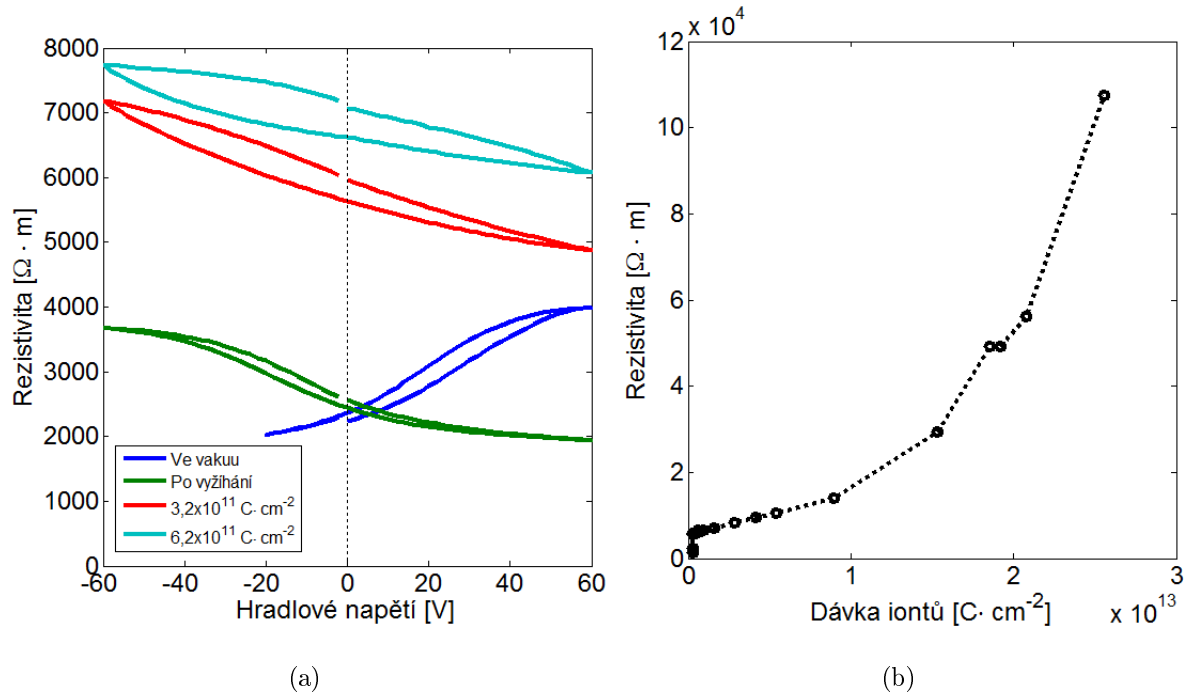
Měření transportních vlastností bylo prováděno systémem Keithley/Kepco. Schematické znázornění měřicí soustavy i s připojeným vzorkem je na obrázku 29. Vzorek je zapojen jako plem řízený tranzistor FET, kde vrchní elektrody plní funkci zdrojové a sběrné elektrody, křemíkový substrát plní funkci hradla a grafenová vrstva, oddělená od křemíkového substrátu dielektrickou vrstvou oxidu křemičitého SiO_2 tloušťky 280 nm, plní funkci vodivého kanálu. Napětí nastavené mezi elektrodami je $U = 1 \text{ V}$ s frekvencí Lock-in zesilovače 1,333 kHz a časovou konstantou $t = 300 \text{ ms}$. Přivedením napětí na hradlo lze regulovat množství proudu tekoucího mezi elektrodami. V průběhu měření bylo nejprve napětí snižováno od hodnoty $U = 0 \text{ V}$ do oblasti záporných hodnot. Po dosažení záporné hraniční hodnoty se napětí zvyšovalo a rostlo až do dosažení kladné hraniční hodnoty. Odtud klesalo zpět k $U = 0 \text{ V}$. Měření transportních vlastností grafenových



Obrázek 29: Zapojení vzorku do sestavy pro měření transportních vlastností.

struktur bylo prováděno ve vakuové komoře oddělené od hlavního vakuového komplexu, která je popsána v odstavci 4.3. Vzorky byly měřeny po vložení do vakua a poté po žíhání při teplotu 150°C po dobu jedné hodiny. Výsledky měření jsou vyneseny v grafu na obrázku 30(a). Křivka rezistivity ρ grafenu měřeného po vložení do vakua roste se zvyšujícím se kladným napětím. Tomu odpovídá pozice Diracova bodu v oblasti kladných hodnot, a tedy p dopování grafenu [1]. Dopování je pravděpodobně způsobeno přítomností molekul adsorbovaných z atmosféry.

Tuto myšlenku podporuje i fakt, že po vyžhání grafenu ve vakuu dochází k obrácení trendu růstu křivky, jak je patrné z grafu na obrázku 30(a). Vyrůstající tendence rezistivity směrem do záporných hodnot je důsledkem posunu Diracova bodu do oblasti n dopování. Dopování typu n je u grafenu pravděpodobně způsobeno pozůstatky molekul, které ulpěly na grafenu v průběhu výroby, případně přenosu. Znalostí rezistivity ρ lze snadno odvodit i elektrickou vodivost σ a



Obrázek 30: (a) Závislost rezistivity grafenu na hradlovém napětí po vložení do vakuového systému (červená), po vyžhání (zelená) a po vystavení dávkám $3,2 \times 10^{11} C \cdot cm^{-2}$ (modrá) a $6,4 \times 10^{11} C \cdot cm^{-2}$ (žlutá). (b) Vývoj rezistivity grafenu při bombardování různými dávkami iontů při nulovém hradlovém napětí.

pohyblivost nosičů náboje μ . Využitím vztahu pro kapacitu deskového kondenzátoru lze odvodit vztah popisující pohyblivost nosičů náboje. Kapacita deskového kondenzátoru je rovna

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} = \frac{Q}{U}, \quad (11)$$

kde $\epsilon_0 = 1$ je permitivita vakua, $\epsilon_r = 8,85 \times 10^{-12}$ je relativní permitivita, S je plocha deskového kondenzátoru, d je vzdálenost jeho elektrod, Q je celkový náboj kondenzátoru a U je napětí mezi jeho elektrodami.

Užitím vztahu mezi vodivostí a pohyblivostí nosičů náboje

$$\sigma = ne\mu, \quad (12)$$

kde n je koncentrace nosičů náboje, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ je velikost elementárního náboje, lze vztah (11) přepsat do tvaru

$$(\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\mu}{d}) U = \sigma, \quad (13)$$

ze kterého je možné vypočítat hodnotu pohyblivosti nosičů náboje. Mobility nosičů náboje vypočítané pro měřené vzorky jsou shrnuty v tabulce 5. Nejnižší mobilitu nosičů náboje má grafen měřený na vzduchu. To lze přisoudit molekulám adsorbovaných z atmosféry, které způsobují změnu elektronové struktury v místech, ve kterých jsou navázány.

Po vyžhání byl vzorek vystaven různým dávkám dusíkových iontů o energii $E = 50$ eV.

	μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
Grafen na vzduchu	65
Grafen ve vakuu	173
Grafen po žhání	193
$3,2 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$	10,25
$1,6 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$	7,59
$6,4 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$	5,12
$1,6 \times 10^{13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$	1,39

Tabulka 5: Shrnutí hodnot pohyblivosti nosičů náboje v grafenu. Minuty budou přepočítány na dávku.

Mezi jednotlivými dávkami byla vždy změřena rezistivita. Křivky rezistivity měly podobný tvar jako křivka po vyžhání (zelená křivka v grafu na obrázku 29(a)), avšak rezistivita narůstala. Hodnoty rezistivity při hradlovém napětí $U = 0$ V mezi jednotlivými dávkami iontů jsou vyneseny v grafu na obrázku 29(b). Z grafu je patrné, že hodnota odporu narůstá se zvyšující se dávkou. Nárůst rezistivity odpovídá situaci při měření elektrického odporu dvojbodovou metodou popsanou v odstavci 5.1, kdy nejspíše docházelo ke kontaminaci plynů a elektrický odpor také narůstal. Je proto možné, že v průběhu měření došlo taktéž ke kontaminaci plynů.

Hodnoty pohyblivosti nosičů náboje naměřené mezi jednotlivými dávkami iontů jsou taktéž shrnuty v tabulce 5. Mobilita nosičů náboje grafenu po vystavení dávce iontů nejprve prudce klesla, a to i při nízké dávce. S rostoucí dávkou se pohyblivost nosičů náboje dále zmenšovala. V dalších měření by proto bylo vhodné opakovat měření s různými energiemi a zajistit, aby byla vyloučena možná kontaminace plynů.

5.4 Modifikace grafenových vrstev fokusovaným iontovým svazkem

Fokusovaný iontový svazek ("*focused ion beam*"(FIB)) byl využit pro studium vlivu galiových iontů Ga^+ na grafenovou vrstvu. Ačkoliv byly použité energie iontů $E = 1 \text{ keV}$ a $E = 5 \text{ keV}$ vyšší než energie používané v depoziční komoře, bylo možné studovat vliv dávky iontů na celistvost grafenové vrstvy. FIB totiž umožňuje zadat celkovou dávku dopadající do určité oblasti a měnit ji po velmi malých krocích. Tímto způsobem lze vytvořit pole oblastí, z nichž každá je ozářena jinou dávkou galiových iontů. Změřením Ramanových spekter ozářených oblastí může být porovnán vliv dávky iontů na kvalitu grafenové vrstvy.

Použitý fokusovaný iontový svazek byl součástí systému elektronového mikroskopu FIB-SEM Tescan Lyra3 XMH. Při použitém proudu svazku $I = 101 \text{ pA}$ byla stopa iontového svazku 50 nm .

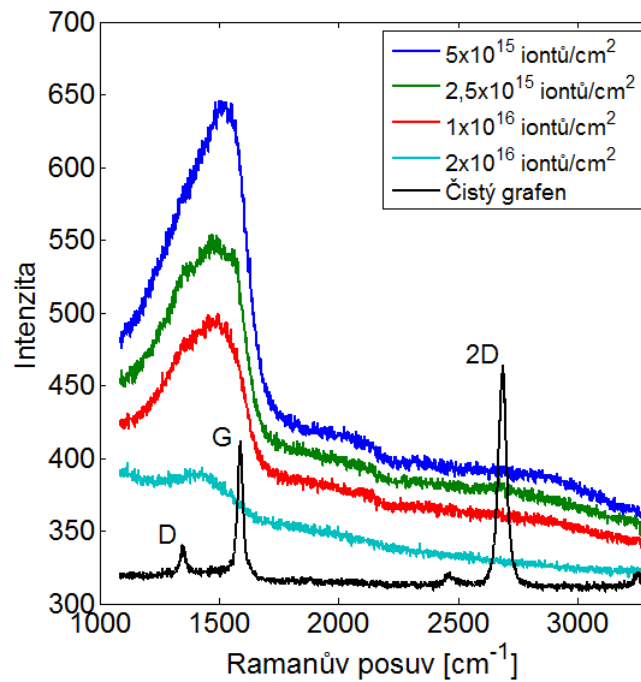
V programu pro vytváření litografických vzorů DrawBeam bylo vytvořeno pole struktur sestávající z několika čtvercových oblastí $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, které jsou od sebe vždy vzdáleny o $10 \mu\text{m}$. Každá z oblastí byla ozářena různou dávkou iontů. Při ozařování není osvětlena celá oblast současně, ale svazek po oblasti rastruje. Rastrování probíhá tak, aby bylo každé místo oblasti ozářeno rovnoměrně a aby se celková dávka iontů rovnala zadané hodnotě.

Při první modifikaci byly ionty urychleny napětím $U = 5 \text{ keV}$, přičemž byly modifikovány čtyři oblasti. První oblast byla ozářena dávkou $2 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Další oblasti pak byly ozářeny vždy poloviční dávkou, tj. $1 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,25 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Po iontové modifikaci byla každá oblast proměřena Ramanovou spektroskopií, čímž se docílilo kvalitativní analýzy grafenové vrstvy v závislosti na dávce iontů. Získaná Ramanova spektra jsou vynesena v grafu na obrázku 31.

Z grafu je patrné, že i při nejnižší dávce dochází k vymizení 2D píku, což značí, že grafenová vrstva je téměř zcela odprášena. Dále je možné pozorovat pík na hodnotě přibližně 1500 cm^{-1} , který pravděpodobně vznikl v důsledku splnutí D a G píků a který je tím větší, čím menší dávkou byl grafen ozářen. Podobně jako v Ramanových spektrech, pořízených na vzorcích posaných v předešlém odstavci 5.1, může být splnutí píků považováno za důsledek nárůstu defektů v grafenové vrstvě. Ozářením grafenu dávkou $2 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ patrně došlo k odprášení téměř celé grafenové vrstvy, neboť pík vzniklý splnutím píků D a G vymizel.

Dalším krokem bylo snížení energie svazku galiových iontů Ga^+ na hodnotu $E = 1 \text{ keV}$. V programu DrawBeam byla vytvořena dvě pole, přičemž každé z nich je tvořeno osmi čtvercovými strukturami o stranách $40 \times 40 \mu\text{m}^2$. Každá z oblastí byla ozářena poloviční dávkou jako oblast předešlá. Nejvyšší dávka byla $1,25 \times 10^{15} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a v dalších polích se dávka zmenšovala.

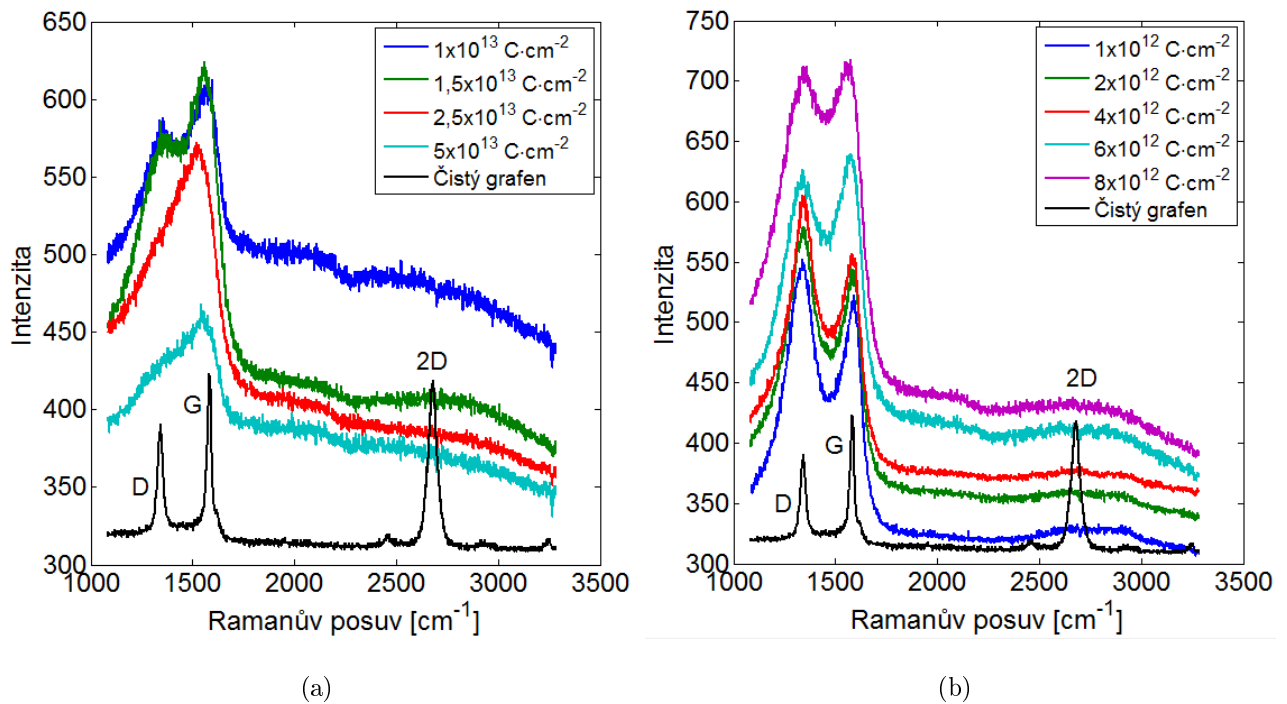


Obrázek 31: Ramanovo spektrum grafenu modifikovaného různými dávkami iontů Ga^+ o energii 5 keV. Vznikem defektů dochází k vymizení 2D píku za současného splnutí D a G píků. V grafu je pro srovnání vyneseno Ramanovo spektrum grafenu před ozářením.

Zde se ovšem začalo projevovat softwarové omezení, neboť dávka iontů nemohla být libovolně nízká. Dávka $6,25 \times 10^{14} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ se ukázala jako nejnižší možná. Snižování celkové dávky iontů dopadajících na vzorek tak bylo docíleno zmenšováním expozičního faktoru. Tímto způsobem se podařilo dosáhnout nejnižší dávky $6,25 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Po ozáření všech oblastí byla každá z nich opět proměřena Ramanovou spektroskopií. Naměřená spektra jsou vynesena v grafech na obrázcích 32(a) a 32(b).

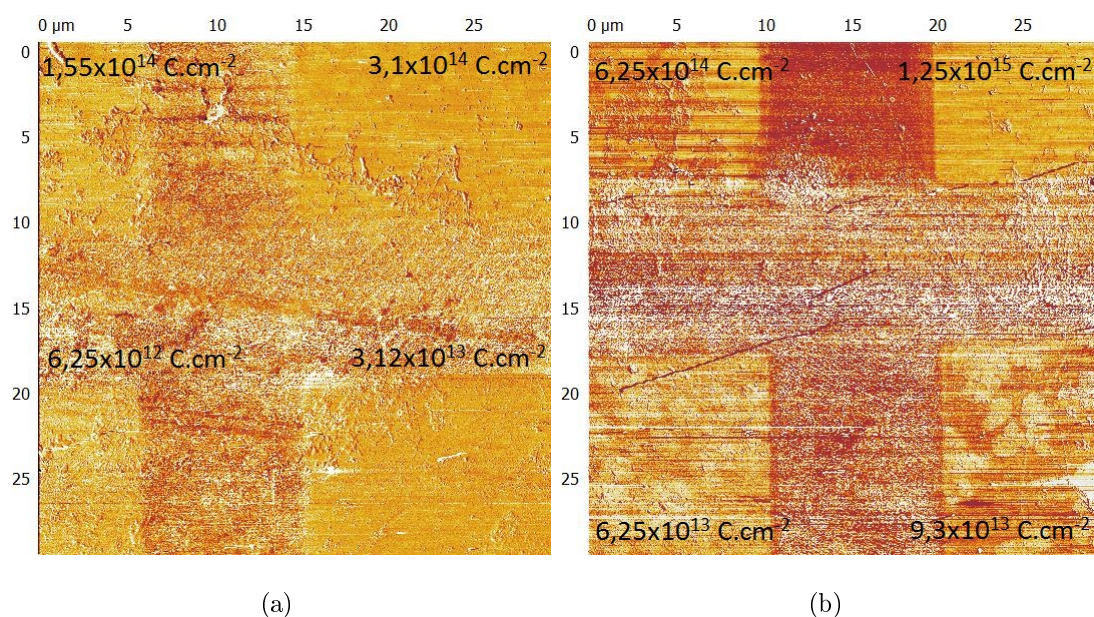
Do dávky $2,5 \times 10^{13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ D a G píky stále splývají do jediného píku. S klesající dávkou se tyto dva píky začínají oddělovat. U dávky $4 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ jsou již D a G pík zřetelně odlišeny. Srovnáním s Ramanovými spektry grafenových vrtev z odstavce 5.1 je zřejmé, že energie iontů $E = 1 \text{ keV}$ způsobí mnohem větší poškození grafenové vrstvy než energie menší než 100 eV. Dávka $1 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ galiových iontů Ga^+ o energii $E = 1 \text{ keV}$ způsobí srovnatelné poškození grafenové vrstvy jako dávka $1,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ argonových iontů Ar^+ s energií $E = 70 \text{ eV}$. I přes uvážení hmotnosti galiových iontů $m_{\text{Ga}} \approx 70 \text{ amu}^7$, která je téměř dvakrát tak větší než hmotnost argonových iontů $m_{\text{Ar}} \approx 40 \text{ amu}$, je počet iontů nutný ke způsobení stejného poškození o čtyři řády větší, což naznačuje, že energie iontů hraje při vzniku defektů zásadní roli.

⁷Atomová hmotnostní jednotka ("atomic mass unit"(amu)).



Obrázek 32: Ramanovo spektrum grafenu modifikovaného různými dávkami (a) od $1 \times 10^{13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ do $5 \times 10^{13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ a (b) od $1 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ do $8 \times 10^{12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ iontů Ga^+ o energii 1 keV. Vznikem defektů dochází k vymizení 2D píku za současného splnutí D a G píků. V grafech je pro srovnání vyneseno Ramanovo spektrum grafenu před ozářením.

Oblasti ozářené fokusovaným iontovým svazkem byly dále proměřeny mikroskopem atomárních sil. Měření probíhalo na zařízení SPM NT-MDT NTegra v laboratoři ÚFI. Použitá sonda CSG10 je určená pro měření v kontaktním módu mikroskopu. Délka raménka tohoto typu sondy je $225 \mu\text{m}$, výška samotného hrotu je $14 \mu\text{m}$. Měření probíhalo v oblasti $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Výsledné mapy laterálních sil jsou na obrázcích 33(a) a 33(b). V rozích každé z map jsou viditelné čtvercové útvary. Tyto útvary byly ozářeny dávkou iontu při modifikaci FIBem. Užití dávky jsou vyznačeny v obrázcích. Ačkoliv je na obrázcích viditelný barevný kontrast mezi modifikovanými a nemodifikovanými oblastmi, není barevný kontrast nijak škálovaný. Dávka iontů byla pravděpodobně natolik malá, že nezpůsobila dostatečně hluboký kráter, ale pouze amorfizaci povrchu vrstvy, tudíž poškození grafenové struktury, což podporují i získaná Ramanova spektra z dané oblasti. Snímky na obrázcích 33(a) a 33(b) vznikly detekcí natočení skenovací sondy. V průběhu skenování na hrot působí nejen síly ve směru kolmém k povrchu, ale i síly působící na boční hrany hrotu (laterální síly). Laterální síly jsou tím větší, čím drsnější je povrch a způsobují zkroucení skenovací sondy na stranu buď ve směru, nebo proti směru skenování. Zkroucení raménka nezpůsobí změnu prohnutí raménka a nezkresluje tak reliéf povrchu vzorku. Na dru-



Obrázek 33: Měření grafenu modifikovaného různými dávkami iontů Ga^+ o energii 1 keV pomocí mikroskopu atomárních sil. Dávky klesají, přičemž nejvyšší hodnota je v pravém horním rohu (b) a nejnižší je v levém dolním rohu (a).

hou stranu je snímáním natočení skenovací sondy možné získat představu o velikosti třecích sil. Fibováním vzorku vznikly homogenní místa, kde na hrot působí konstantní třecí síla. Naopak místa nemodifikovaná FIBem vykazují jistou míru nehomogenity a lze je proto rozlišit.

Závěr

Grafen je v současné době materiálem, jemuž je ve vědeckých kruzích věnována velká pozornost. Jeho elektrické, optické a mechanické vlastnosti jsou natolik jedinečné, že se předpokládá jeho mohutné rozšíření do elektrotechnického, obzvláště potom polovodičového, průmyslu.

Právě z důvodu očekávání uplatnění grafenu, roste v poslední letech zájem o výzkum jeho fyzikálně-chemických vlastností. A to nejen vlastností samotných grafenových vrstev, ale i nových vlastností, které vyvstanou modifikací grafenu. Modifikací grafenu je rozuměno například navázání funkčních skupin na grafenovou vrstvu nebo implementování atomů různých prvků do grafenové struktury. Jedním ze způsobů modifikace grafenových vrstev je užitím nízkoenergetických iontů. Právě interakcím nízkoenergetických ($E < 100 \text{ eV}$) iontů s grafen se věnuje tato diplomová práce.

Diplomová práce je rozdělena do tří částí, a sice teoretické, rešeršní a experimentální. V teoretické části jsou shrnuty elektrické vlastnosti grafenu a metody nejčastěji používané pro jeho studium. Další část je věnována rešeršní studii na téma modifikace grafenových vrstev nabitými částicemi. V rešeršní studii jsou shrnuty výsledky několika prací, experimentálních i počítačových simulací, zabývající se studiem vlivu iontů a elektronů na kvalitu grafenu. Teoretická část je potom stěžejní částí, ve které jsou popsány postupy a výsledky měření provedených v rámci diplomové práce. Experimenty jsou rozděleny do čtyř skupin, a to měření elektrického odporu grafenu při interakci s nízkoenergetickými ionty, měření rentgenových fotoelektrických spekter modifikovaných grafenových struktur, měření transportních vlastností a měření Ramanovských spekter grafenu modifikovaného fokusovaným iontovým svazkem.

Interakcí iontů dusíku N^+ a argonu Ar^+ urychlených na energie $E = 30, 50, 70 \text{ eV}$ s grafenovou vrstvou bylo docíleno změny jejího elektrického odporu. Změna elektrického odporu byla měřena v závislosti na dávce. Ukázalo se, že elektrický odpor se po počátečním růstu saturuje na hodnotě $R = 45 \text{ k}\Omega$ a to při dávce větší než $0,5 \times 10^{16} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Měření Ramanových spekter naznačilo, že dochází k podstatnému zničení grafenové struktury.

Analýzu grafenové struktury ovlivněné dopadajícími nízkoenergetickými ionty zprostředkovalo měření rentgenových fotoelektronových spekter. Zásadním zjištěním bylo, že argonové ionty rozbíjejí vazby ve vrstvě oxidu křemičitého, čímž dochází ke tvorbě vazeb mezi uhlíkem a kyslíkem a uhlíkem a křemíkem. Dusíkové ionty se naproti tomu implementují do defektů či vakancí vzniklých v důsledku interakce těchto urychlených iontů s grafenovou vrstvou. Fitování uhlíkových píků naznačilo, že je dusík v největší míře zabudováván do grafenu ve formě pyridinového

dusíku. V menší míře potom jako dusík pyrolický a grafitický.

Interakce grafenu s ionty byla taktéž studována měřením rezistivity, respektive vodivosti, v průběhu bombradování grafenu dusíkovými ionty o energii $E = 50 \text{ eV}$. Ukázalo se, že s rostoucí dávkou iontů se hodnota vodivosti snižuje, čímž je snižována i hodnota pohyblivosti nosičů náboje. Pohyblivost nosičů náboje klesla z hodnoty $\mu = 193 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ vyžíhaného grafenu na hodnotu $\mu = 1,39 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ po dávce $1,6 \times 10^{13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Využitím fokusovaného iontového svazku byl grafen modifikován v různých místech různými dávkami, přičemž každá dávka byla poloviční oproti předchozí. Měření Ramanových spekter modifikovaných oblastí bylo docíleno zjištění vývoje kvality grafenu v závislosti na dávce. Při malých dávkách nejprve dochází k nárůstu defektního D píku na úkor 2D píku, který značí kvalitu grafenové vrstvy. S rostoucí dávkou dochází ke splynutí D a G píku a jeho postupnému zmenšování až úplnému vymizení, ke kterému dochází při kompletním odprášení grafenu.

V budoucnu by bylo vhodné doplnit provedená měření o další energie, čímž by se mohlo docílit lepšího pochopení procesů, které se uplatňují při interakci nízkoenergetických iontů s grafenem. Výsledky této práce mohou být dále využity při experimentech s dopováním grafenu dusíkovými ionty nebo jako základ pro studium vlivu iontů jiných atomů. Výsledky práce budou taktéž užity při růstu GaN krystalů připravených nízkoteplotní metodou s použitím dusíkových svazků o nízkých energiích.

Literatura

- [1] GEIM, A. K. a NOVOSELOV, K.. The Rise of Graphene. *Nature Material*. 2007, **6**.
- [2] JARIWALA, D., SRIVASTAVA, A. a AJAYAN, P.. Graphene Synthesis and Band Gap Opening. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011, **3**.
- [3] COHEN-TANUGI D.. Nanoporous Graphene as a Desalination Membrane : A Computational Study. *Nano Letters*. 2012, **12**.
- [4] HAN Y. et al. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. *Advanced Functional Materials*. 2013, **23**.
- [5] FUCHS, J. a GOERBIG, M. O.. Introduction to the Physical Properties of Graphene. *Lecture Notes*. 2008.
- [6] KLIKORKA, J. a HOLEČEK, J.. *Obecná a anorganická chemie: určeno pro posluchače Vysoké školy chemicko-technologické v Pardubicích*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971.
- [7] British Geological Survey [online], 2016. [cit. 5.3.2016]. Dostupné z: <http://www.bgs.ac.uk/research/ukgeology/england/borrowdale.html>
- [8] PAULING, L.. The Nature of the Chemical Bonds. *Journal of the American Chemical Society*. 1931, **53**.
- [9] KROTO, H. W.. Symmetry, Space, Stars and C₆₀. *Nobel Lecture*. 1996. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/kroto-lecture.pdf
- [10] IJIMA, S.. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 1991, **354**.
- [11] MONTHIOUX, M. a KUZNETSOV, V. A.. Who Should be Given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes? *Carbon*. 2006, **44**.
- [12] CASTRO NETO A. H. et al. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, **81**.
- [13] KITTLE, C.. *Introduction to Solid State Physics*. ISBN 0-471-41526-X. 2005

- [14] BOLOTIN, K.I. et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid state communication*. 2008, **146**.
- [15] PROCHÁZKA P., 2012. *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [16] DENDISOVÁ, M., ŽVÁTORA, P. a MATĚJKA, P.. *Ramanova spektroskopie: Návod k laboratorním úlohám*. [Ústav analytické chemie VŠCHT v Praze]
- [17] FERRARI A. C. a BASKO D. M.. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013. **8**.
- [18] CASIRAGHI C. et al. Raman Fingerprints of Charged Impurities in Graphene. *Applied Physics Letters*. 2004, **91**.
- [19] *Introduction to Optical Lithography*. SPIE: International Society for Optics and Photonics. [cit. 27.3.2016]. Dostupné z: <https://spie.org/samples/PM190.pdf>
- [20] MOHAMMAD A.M. et al. *Nanofabrication: Fundamentals of Electron Beam Exposure and Development*. ISBN 978-3-7091-0423-1. 2012
- [21] MIRONOV V.L. . *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Dostupné z: <http://ipmras.ru /UserFiles /publications/mironov /Fundamentals SPM.pdf>
- [22] HORTON, H.J.. Queen's University, Chemistry department [online]. Staženo: 07-05-2016 Dostupné z: <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/research.html>
- [23] DAS A. et al. Electrochemically Top Gated Graphene: Monitoring Dopants by Raman Scattering. *Nature Nanotechnology*. 2008, **3**.
- [24] TAPASZTÓ L. et al. Tuning the Electronic Structure of Graphene by Ion Irradiation. *Physical Review B*. 2008, **78**.
- [25] JORIO A. et al. *Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy*. Physics and Application of Graphene - Experiments. ISBN 978-953-307-217-3, 2011.
- [26] WANG Q. et al. Effects of Ga Ion-Beam Irradiation on Monolayer Graphene. *Applied Physics Letters*. 2013, **103**.

- [27] LOPEZ J.J. et al. Enhanced Resistance of Single-Layer Graphene to Ion Bombardment. *Journal of Applied Physics*. 2010, **107**.
- [28] TEWELDEBRHAN D. a BALANDIN A.. Modification of Graphene Properties due to Electron-Beam Irradiation. *Applied Physics Letters*. 2008, **94**.
- [29] GUO B. et al. Controllable N-doping of Graphene. *Nano Letters*. 2010, **10**.
- [30] BANGERT U. et al.. Ion Implantation of Graphene-Toward IC Compatible Technologies. *Nano Letters*. 2013, **13**.
- [31] CRISTO, V. D., 2010. *Structural and Electrical Characterization of Graphene after Ion Irradiation*. Helsinki. Diplomová práce. 2010
- [32] LI W. et al. Fabrication of Nanopores in a Graphene Sheet with Heavy Ions: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Applied Physics*. 2013, **114**.
- [33] WU X. et al. Fabrication of Nanopore in Graphene by Electron and Ion Beam Irradiation: Influence of Graphene Thickness and Substrate. *Computational Materials Science*. 2015, **102**.
- [34] BAI Z. et al. Bombarding Graphene with Oxygen Ions: Combining Effects of Incident Angle and Ion Energy to Control Defect Generation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015, **119**.
- [35] CHILDRES I. et al. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Developments in Photon and Materials Research*. 2013.
- [36] FILIK J. et al. XPS and Laser Raman Analysis of Hydrogenated Amorphous Carbon Films. *New Developments in Photon and Materials Research*. 2003, **12**.
- [37] HESSE, R.. *Unifit for Windows*. [Manual]. Unifit Scientific Software GmbH, 2013.
- [38] WEBB M. et al. A Simple Method to Produce Almost Perfect Graphene on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Carbon*. 2011, **49**.
- [39] HABUKA, H.. *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices*. Etching of Silicon Carbide Using Chlorine Trifluoride Gas. 2012. ISBN 978-953-51-0917-4.
- [40] YUE Y. et al. Nitrogen Beam Bombardment Induce Polarity of Carbon Nanotubes. *Vacuum*. 2013, **89**.

- [41] LU Y. et al. Nitrogen-Doped Graphene Sheets Grown by Chemical Vapor Deposition: Synthesis and Influence of Nitrogen Impurities on Carrier Transport. *ACS Nano*. 2013, **7**.
- [42] Thermo Fisher Scientific Inc [online], 2013-2016. [cit. 21.5.2016] Dostupné z: <http://xpssimplified.com/elements/carbon.php>
- [43] ZHENG W. et al. N1s Electron Binding Energies of CN Thin Films Grown by magnetron Sputtering at Different Temperature. *Science Technology*. 1998, **14**.
- [44] MATSUOKA M. et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering. *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2012, **2**.
- [45] TAI J. et al. Two-step Synthesis of Boron and Nitrogen Co-doped Graphene as a Synergistically Enhanced Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *RCS Advanced*. 2014, **4**.
- [46] MELLO CASTHANHO, R. a MORENO, W.. Characterization of Si₃N₄ Powders in Aqueous Dispersions. *Cerámica*. 1998, **44**.