

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GA A GAN ULTRATENKÝCH VRSTEV NA GRAFENOVÝ SUBSTRÁT

DEPOSITION OF GA AND GAN ULTRATHIN LAYERS ON GRAPHENE SUBSTRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER´S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. MARTIN DVOŘÁK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Martin Dvořák

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

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

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

Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát

v anglickém jazyce:

Deposition of Ga and GaN ultrathin layers on graphene substráte

Stručná charakteristika problematiky úkolu:
Úkolem diplomové práce bude provést rešeršní studii rozhraní GaN a grafen. Student připraví grafenové substráty vhodné pro depozici v podmínkách UHV. Bude studována interakce dusíkových iontu s grafenovou vrstvou. Budou provedeny série depozic Ga a GaN ultratenkých vrstev za různých fyzikálních podmínek (tok částic, teplota substrátu, energie svazku, …). Připravené vrstvy Ga a GaN budou analyzovány metodami in-situ XPS, LEED a ex-situ AFM, SEM.

Cíle diplomové práce:

1) Provedení rešeršní studie rozhraní GaN a grafen.
2) Příprava grafenových substrátu vhodných pro depozici v podmínkách UHV.
3) Provedení série depozic Ga a GaN ultratenkých vrstev za různých fyzikálních podmínek (tok částic, teplota substrátu, energie svazku, …).
4) Analýza připravených vrstev.

Seznam odborné literatury:
[1] Byung-Jae Kim, APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 143101 (2011)
[2] Y. Gohda, APPLIED PHYSICS LETTERS 100, 053111 (2012)
[3] Hyobin Yoo, Adv. Mater. 2012, 24, 515–518

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

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 22. 11. 2012

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Ředitel ústavu	Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou grafenových vrstev pro depozice ultratenkých vrstev gallia a jeho nitridu. Grafenové substráty jsou připravovány metodou chemické depozice z plynné fáze ve vysokoteplotním reaktoru postaveném na Ústavu Fyzikální inženýrství. Po přenosu grafenových vrstev na křemíkové substráty, byla provedena série chemických a tepelných čištění povrchu grafenu. Takto připravené vzorky jsou vhodné pro studium růst ultratenkých vrstev Ga a GaN. Růst Ga a GaN byl realizován v prostředí ultravysokého vakua metodami molekulární svazkové epitaxe pro depozici gallia, respektive pomocí iontového zdroje pro nitridaci. Výsledné ultratenké vrstvy byly studovány metodami rentgenové fotospektroskopie, mikroskopií atomárních sil a rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Klíčová slova

grafen, gallium, nitridy gallia, růst ultratenkých vrstvev, MBE, nitridace

Abstract

This diploma thesis deals with preparation of graphene samples for depositions of ultrathin layers of gallium and gallium nitride. Graphene substrates were prepared by chemical vapour deposition in home-build high temperature reactor. After graphene transfer to silicon wafers, a series of chemical and thermal treatments were performed. Obtained samples were suitable for the study of growth of ultrathin layers of Ga and GaN. The growth of Ga and GaN was realized in ultra-high vacuum conditions. Molecular beam epitaxy technique was used for gallium depositions together with ion source for nitridation. Obtained ultrathin layers were studied with X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and with scanning electron microscopy.

Keywords

Graphene, gallium, gallium nitride, ultrathin layer growth, MBE, nitridation

DVOŘÁK, M. *Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

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

24. května, 2013 Martin Dvořák

Chtěl bych tímto poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Jindřichovi Machovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a za pomoc při práci v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi za pomoc při přípravě vzorků, Ing. Josefu Polčákovi, PhD. za rady při práci v laboratoři a všem ostatním, kteří se nějakým způsobem podíleli na vzniku této práce. A hlavně bych chtěl poděkovat rodině a přátelům za podporu při studiu i mimo něj.

Martin Dvořák

Obsah

Úvod……..... 12
1. Teorie růstu ultratenkých vrstev…… 14
1.1 Interakce částice s povrchem 15
1.2 Fyzikální adsorpce 16
1.3 Nukleace 18
1.4 Růstové módy 19
1.5 Koalescence 20
2. Grafen a nitridy gallia…….. 21
2.1 Grafen 21
2.1.1 Struktura grafenu 22
2.1.2 Metody přípravy grafenových vrstev 23
2.1.3 Analýza grafenových vrstev 27
2.2 Nitrid gallitý 30
2.3 GaN na grafenových vrstvách 32
2.3.1 Růst GaN tenkých vrstev na grafenu s pomocnými mezivrstvami 32
2.3.2 Růst GaN tenkých vrstev na grafenu bez mezivrstev 33
2.3.3 Charakteristiky a aplikace rozhraní GaN/grafen 34
3. Příprava grafenových substrátů metodou CVD…… 38
3.1 Úpravy měděné fólie 38
3.2 CVD růst grafenu 40
3.3 Přenos grafenu pomocí PMMA 42
3.4 Příprava grafenových vzorků pro depozice v UHV 43
4. Depozice Ga a GaN na grafenový substrát…… 45
4.1 Depoziční systémy 45
4.2 Žíhání grafenu 48
4.3 Intenzita svazků gallia a dusíku 49
4.4 Růst Ga na grafenu 49
4.4.1 Teplotní závislost růstu Ga na grafenu 50
4.4.2 Depozice Ga za zvýšené teploty 55
4.4.3 Depozice Ga za pokojové teploty 58
4.5 Růst GaN na grafenu 59

Závěr…….. 64

Seznam použitých zkratek a symbolů…… 66

Literatura…….. 68

Úvod

„Technický vývoj směřuje vždy od primitivního přes komplikované k jednoduchému.“

Antoine de Saint-Exupéry

V dnešní době dynamicky se rozvíjejících technologií a studia nových materiálů jsou mezery ve vědění zaplňovány úžasnou rychlostí. Velké množství výzkumných skupin se zaměřuje na pokročilé aplikace stále se rozvíjejících polovodičových systémů převážně na bázi křemíku. Nyní se však křemíkové komponenty pomalu přibližují svým fyzikálním limitům. S objevy nových, lepších a výkonnějších materiálů proto budou postupem času křemíkové technologie ustupovat do pozadí. Mezi takové materiály patří už dlouho známý nitrid gallitý (GaN) a nově i grafen, jehož existence byla potvrzena teprve roku 2004 v Manchesteru skupinou kolem Konstantina Novoselova a André Geima.

Oba materiály jsou typické svou jednoduchostí a zároveň je velmi složité je získat v dostatečném množství a kvalitě. Jejich fyzikální vlastnosti ale převyšují nad komplikacemi spojenými s výrobou, proto GaN i grafen stále figurují v hledáčku mnoha vědeckých skupin. Široké spektrum využití těchto dvou materiálů sahá od nejmenších elektronických součástek, až po výrobu solárních článků. A jsme teprve na začátku s výzkumem vlastností a aplikací grafenových vrstev.

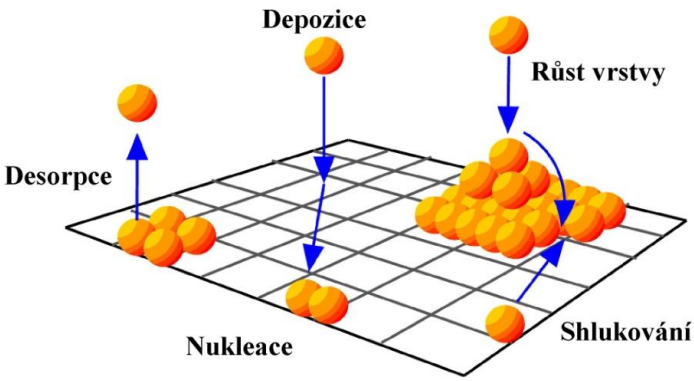
Potenciál dvou nejperspektivnějších materiálů, nitridu gallia a grafenu, spočívá v jejich kombinaci. Aktuálně je GaN nejvíce využíván ve výkonové optoelektronice (diody, tranzistory) a dosavadní aplikace grafenu, díky vlastnostem jako je výborná elektrická a tepelná vodivost či transparentnost, jsou pomocné podložní vrstvy. Proto by bylo velmi zajímavé vědět, jaké vlastnosti je možné získat složením obou materiálů. V současné době bylo publikováno několik málo teoretických studií, které ukazují rozhraní GaN/grafen jako velmi perspektivní. Proto je tato diplomová práce zaměřena na přípravu a studium růstu GaN na grafenových substrátech.

1. Teorie růstu ultratenkých vrstev

Periodická struktura atomů v objemu materiálu a vzájemné silové působení je v rovnovážném stavu s minimální energií. Vytvoření povrchu lze vnímat jako vnesení poruchy do obejmovémřížky. Atomy se proto přeuspořádají do nového stavu s minimální energií, který je nazýván povrchovou rekonstrukcí. Počet atomů na povrchu je typicky kolem 10^{15} atomů·cm^{-2}. Za tenké vrstvy se považují vrstvy, jejichž tloušťka udává vlastnosti dané vrstvy. S rostoucí tloušťkou vrstvy se charakteristiky tenkých filmů přibližují objemovým vlastnostem materiálu.

Tenké vrstvy kovů a slitin nacházejí velké uplatnění v oblasti reflexní či protikorozní ochrany, katalyzátorů, polovodičových kontaktů, spojů v integrovaných obvodech nebo magnetických úložišť dat. Polykrystalické polovodiče se využívají jako vodivostní prvky v obvodech, optické spoje a jako aktivní prvky v polovodičových zařízeních [1]. Pro výrobu takovýchto tenkých vrstev s předepsanými vlastnostmi a složením je nutno dodržovat řadu postupů. Hlavně pro růst polovodičových materiálů je důležitým faktorem stupeň krystalinity (poměr uspořádaných a amorfních oblastí v látce). Povrchové defekty v případech polykrystalických a amorfních vrstev negativně ovlivňují elektrické vlastnosti, převážně vodivost a mobilitu [2]. Kovové filmy nejsou tak odolné jako polovodiče a izolátory, a proto vznik dislokací a vakancí do mřížky je tak snadnější.

Kontrola nad růstem a vlastnostmi tenkých vrstev se rapidně zvyšuje s pokrokem ve vakuové technice a ve vývoji povrchových sond a senzorů. Dnešní dostupný stupeň vakua může dosahovat až řádu 10^{-10} Pa. Výhodou ultravysokého vakua (UHV) je menší kontaminace povrchu následně připravovaných tenkých vrstev. Dále pak nižší tlak umožňuje snižovat rychlost růstu vrstvy, což vede ke zlepšení kvality a lepší kontroly rostené ultratenké vrstvy.



Obr. 1.1: Schematické interakce částice s povrchem.

1.1 Interakce částice s povrchem

Částice dopadající na povrch substrátu, může způsobit více různých interakcí. Přitom za atmosférického tlaku dopadá na povrch 10^{28} částic za sekundu. Tyto interakce lze rozdělit do třech hlavních kategorií:

- elastický rozptyl, kdy proběhne jediná srážka mezi částicí a povrchem a při které není excitována žádná část povrchu,
- neelastický rozptyl, kdy proběhne jediná srážka mezi částicí a povrchem, avšak interakce zahrnuje výměnu energie (excitaci),
- ulpění částice, kdy se částice dostane do tepelné rovnováhy s povrchem substrátu.

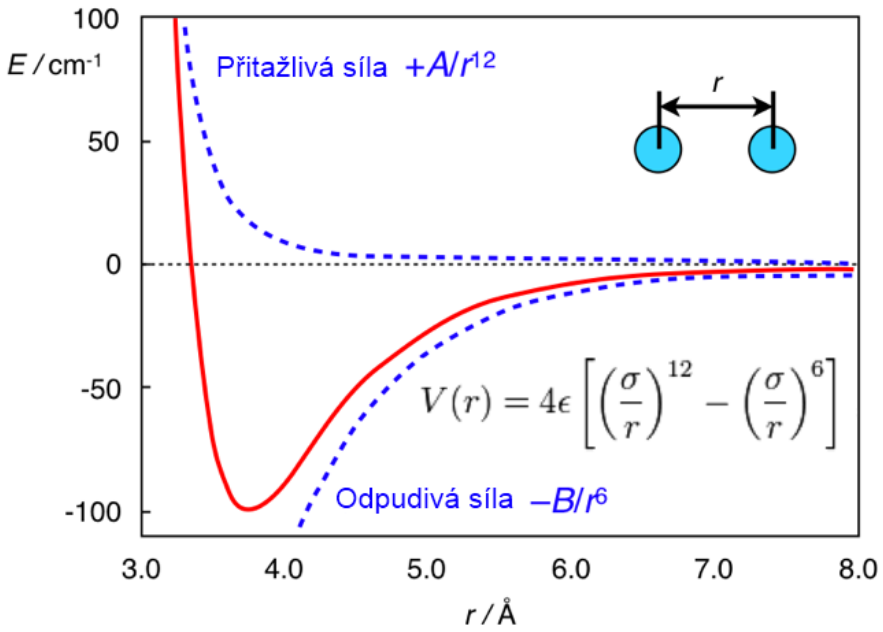
Typické interakční časy dopadající částice na povrch se pohybují v řádech pikosekund a vzdálenosti pohybu částice po povrchu v nanometrech. Pokud je částice na povrchu delší čas, pak lze pozorovat další jevy jako ulpění, adsorpci, povrchovou difúzi, nukleaci anebo růst vrstvy. V dalších fázích růstu se může projevovat koalescence a Ostwaldovo zrání [3].

Obecně z hlediska energie dopadající částice interaguje s více atomy povrchu. Celková interakční energie E je pak součtem všech párových interakcí mezi částicí a atomy povrchu:

$$E = \sum_i r_i E_i(r), \tag{1}$$

kde r_i je vzdálenost vybraného páru atomů a E_i je jejich interakční energie. Sčítání probíhá přes všechny atomy, které významně interagují s příchozí částicí.

Graf závislosti interakční energie na kolmou vzdálenost $\boldsymbol{r}$ je schematicky znázorněn na obr. 1.2. Interakční potenciál se nazývá Lennard-Jonesův a skládá se z přitažlivé a odpudivé části. Odpudivá část vzniká v důsledků překrytí elektronových orbitalů dopadající částice a elektronových orbitalů atomů na povrchu. Přitažlivá část závisí na typu interakce částice a povrchu, od toho se pak odvíjí typ a síla vazby. Mezi silné přitažlivé ($E_0 > 50$ kcal/mol) vazby patří kovalentní vazba (krátko-dosahová, síla vazby klesá s $1/r^6$) a iontová vazba (dalekodosahová, síla vazby klesá s $1/r$). Van der Waalsova interakce se řadí mezi slabé vazby ($E_0 < 5$ kcal/mol), síla vazby klesá podle $1/r^3$.



Obr. 1.2: Schematický Lennard-Jonesův potenciál mezi dvěma atomy.

1.2 Fyzikální adsorpce

Atom (adatom), který dopadne na povrch, má kinetickou energii typicky kolem 0,1 - 1 eV pro případ fyzikální depozice z plynné fáze (PVD). Kinetická energie se přesouvá v průběhu adsorpce do povrchových a už adsorbovaných atomů (tzv. *thermal accomodation*, neboli tepelný přesun). Tepelný přesun je možný pouze v případech, kdy kinetická energie (E_k) dopadajícího atomu nepřesahuje desetinásobek adsorpční energie (E_a). Adsorpcí atomu na povrchu vznikne možnost migrace po povrchu nebo desorpce. Jakmile je však atom umístěn do krystalické mříže nebo amorfního povrchu, stává se z něj povrchový atom.

Adsorpční energií (E_a) adsorbovaného atomu se rozumí energie, kterou je nutno dodat adsorbovanému atomu, aby se desorboval na povrchu (řádově jednotky eV). Tato energie je významným členem při určení doby pobytu (t_r) atomu na povrchu při dané teplotě (T). Při nízkých energiích a teplotách, většina dopadajících atomů je adsorbována a koeficient ulpění se blíží jedné. Pokud ale energie dopadajících atomů překročí hodnotu 10x E_a (50-100 eV), stále více atomů se bude od povrchu odrážet.

Průměrnou doba pobytu t_r adatomů lze vyjádřit jako:

$$t_r = t_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \qquad (2)$$

kde $t_0 = 1/f$, je perioda vibrací adatomu, f je vibrační frekvence a k je Boltzmannova konstanta.

Depoziční rychlost R (atom·cm^{-2}s^{-1}) a desorpční rychlost $1/t_r$ udávají koncentraci adatomů (N):

$$N = Rt_r = Rt_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3)$$

Důsledkem je přímá závislost koncentrace N na R a t_0, a nepřímá na teplotě T.

Povrchovou difúzí nazýváme přesun hmoty po povrchu pevné látky. Zjednodušeně se jedná o pohyb částic mezi jednotlivými adsorpčními místy. To je způsobeno tepelnou energií adatomu, se zvyšující se teplotou tato energie roste. Vzdálenost, kterou je atom schopen překonat v rámci povrchové difúze, je nazývána difúzní délkou l_a a ji lze určit jako:

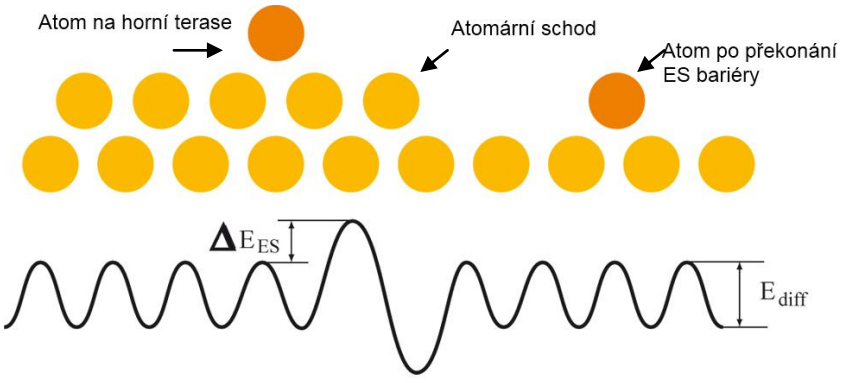
$$l_a \sim \sqrt{(D_S t_r)}, \quad (4)$$

kde D_S je koeficient povrchové difúze,

$$D_S = D_{S0} exp(-E_S/kT), \quad (5)$$

kde D_{S0} je úměrné vibrační frekvenci f a E_S je energie povrchové difúze.

E_S obvykle není konstantní podél celého povrchu, může se lokálně měnit. Defekty a povrchové schody způsobují změny E_S a tím mohou vytvářet difúzní kanály nebo difúzní bariéry. Hrany nebo směry rekonstruovaného povrchu mohou být považovány jako difúzní kanálky. Důležitou difúzní bariérou je tzv. Ehrlich-Schwoebelova (ES) bariéra (viz. obr. 1.3). Bariéra se nachází na okraji atomové vrstvy. Atom, který chce zdolat atomární schodek a přejít z jedné terasy na druhou, musí vynaložit energii větší než je jeho difúzní energie. Každá terasa tak roste z adatomů adsorbovaných na jejím povrchu. V důsledku ES bariéry pak může docházet k pohybu atomárních hran, ke shlukování schodů (tzv. *step bunching*) a celkovému zvýšení drsnosti povrchu. Snížením ES bariéry pak naopak lze dosáhnout vyhlazení [4,5].



Obr. 1.3: Znázornění ES bariéry, převzato z [5].

1.3 Nukleace

Předpoklad pro nukleaci je tvorba dočasných shluků (klastrů), které statisticky vznikají a zanikají z interagujících adatomů. Nukleace začne, když koncentrace adatomů překročí kritickou hodnotu N^*. Při této koncentraci mohou klastry růst do kritické velikosti, kdy po navázání nového adatomu klesne jejich volná energie. Avšak s nízkou koncentrací příchozích atomů nelze dosáhnout N^*.

Nukleace je náhlý proces, který se děje po celém povrchu substrátu, za předpokladu rovnoměrné distribuce adatomů. Vznik stabilního zárodku je podmíněn snížením volné energie, která je funkcí objemu a povrchu zárodku:

$$\Delta E(r) = \sum F_j(r)\sigma_j - V(r)\Delta G, \tag{6}$$

kde F_j je plocha povrchu zárodku, σ_j je povrchová energie klastru, V je objem klastru a ΔG je rozdíl Gibbsovy volné energie mezi dvěma fázemi. Velikost zárodku odpovídající maximální hodnotě ΔE se nazývá kritický poloměr r_c:

$$r_c = F(r)\sigma/\Delta G, \tag{7}$$

kde $F(r)$ je tvarový součinitel a σ je efektivní povrchová energie zárodku. Navázáním jednoho dalšího atomu přejde nukleace do stabilního módu. Všechny menší formace atomů jsou nestabilní. Jakmile se vytvoří stabilní zárodek, začne zachytávat adatomy difundující po povrchu ze vzdálenosti rovné difúzní délce l_a. Koncentrace adatomů pak proto poklesne na hodnotu, kdy není možné vytvořit nové nukleační místo. Na homogenním substrátu se tak vytvoří rovnoměrně rozložené stabilní nukleační zárodky stejných velikostí ve vzájemných vzdálenostech daných l_a. Na druhou stranu, na nehomogenním substrátu se bude velikost zárodku r_c lišit podle povrchové energie σ_s daného místa. Právě v místech s vyšší σ_s rostou zárodky preferovaněji. Tomuto jevu se říká dekorační vzory a využívá se pro odhalování nehomogenit σ_s na substrátu, právě pomocí selektivního nukleace. Typickým příkladem může být povrchový schod, kde nukleační zárodek vzniká nejrychleji. Povrchové nehomogenity mohou ovlivnit i fázový stav zárodku. Obecně se z krystalu může díky nehomogenitám povrchu zformovat amorfní nebo kapalný zárodek.

Nukleace na substrátu je nazývána heterogenní, oproti tomu homogenní nukleace nastává v objemu materiálu. V případě heterogenní nukleace vzniká rozhraní zárodek/povrch. Energie rozhraní určuje relativní orientaci zárodku k substrátu vzhledem k podmínkám pro kritický poloměr r_c a ΔE_c. Teoreticky mohou stabilní ostrůvky růst neomezeně.

1.4 Růstové módy

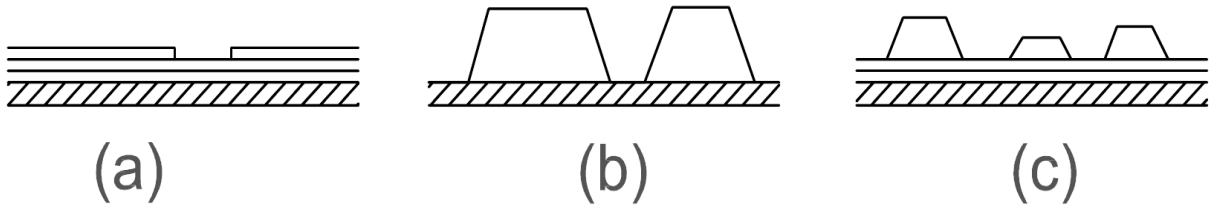
Při kontinuálním dodávce materiálu, zárodek stále poroste z adatomů ze záchytové oblasti o poloměru l_a nebo přímo z dopadajících částic. V průběhu růstu nejsou mezi částicemi žádné interakce. Přítomnost krystalického zárodku předpovídá výskyt převážně monokrystalických ostrůvků bez větších defektů, ačkoliv pro křehké materiály se mohou snadno objevit dislokace nebo vrstevné poruchy. Mechanismus vzniku těchto defektů pochází z vnitřního pnutí a kontaminace materiálu nečistotami. UHV prostředí je proto pro růst tenkých vrstev nutností.

V literatuře jsou rozeznávány tři typu růstových módů (obr. 1.4). Vhodnější název by ale mohl být nukleačně-růstové módy, jelikož mód růstu je určený už při nukleaci:

- Volmerův-Weberův mód (3D nukleace a růst),
- Frank-Van der Merwův mód (2D nukleace a růst),
- Stranskiho-Krastanovův mód (kombinovaný, 2D nukleace následovaná 3D růstem).

Který z těchto módů se uplatní při růstu, závisí na množství povrchové energie vznikající vrstvy (σ_f), substrátu (σ_s) a rozhraní substrát/vrstva (σ_i).

Podmínka pro Volmerův-Weberův mód je $\sigma_s < (\sigma_f + \sigma_i)$. Pro $\sigma_s > (\sigma_f + \sigma_i)$ nastává Frank-Van der Merwův mód. Stranskiho-Krastanovův růst je pozorován při podmínce $\sigma_s \sim (\sigma_f + \sigma_i)$. Všechny krystaly rostou hlavně pomocí pohybu atomárních schodů. Pro plošný 2D růst je podélná rychlost růstu vyšší než rychlost růstu do výšky. V případě 3D růstu je to naopak. Jak bylo zmíněno výše, prvotní nukleační zárodek má obecně různý tvar daný faktorem $F(r)$ a efektivní povrchovou energií σ. Tvar zárodku bývá hemisférický nebo fazetový, čímž je různý kontaktní úhel se substrátem. Tvar a fáze se mohou měnit v průběhu růstu, jelikož anizotropie povrchové energie a teploty tání a krystalizace závisí právě na velikosti.



Obr. 1.4: Růstové módy tenkých vrstev: a) Frankův-Van der Mervův, b) Volmerův- Weberův a c) Stranskiho-Krastanův.

1.5 Koalescence

Interakce mezi částice začnou být detekovatelné, jakmile se jejich záchytové zóny začnou překrývat. Jedna forma interakce je Ostwaldovo zrání, kdy atomy pocházející z rozpadlých menších ostrůvků putují do větších ostrůvků v důsledku rozdílů tlakové rovnováhy. Tento jev se však uplatňuje pouze v počátečních fázích růstu. Jev, kdy se dva ostrůvky spojí do jednoho, se nazývá koalescence.

Proces koalescence lze považovat za kompletní, pokud mezi sloučenými částicemi není žádné rozhraní. Ostrůvky se mohou rozpustit kompletně nebo částečně a spojit se pomocí kapalného proudění. Tomu se říká kapalná koalescence. Je známa i koalescence v pevném stavu. V tom případě dochází k migraci hranic zrn.

2. Grafen a nitridy gallia

Grafenu je věnována velká pozornost už od doby svého objevu v roce 2004, kdy ho Andre Geim a Konstantin Novoselov dokázali získat metodou exfoliace [6]. Do této doby byl grafen znám pouze jako teoretická struktura s unikátními vlastnostmi popsaná Philipem Wallacem roku 1947. Grafen je monovrstva uhlíkových atomů spojených sp^2 vazbou, které jsou uspořádány v šestiúhelníkové mříži. Mezi základní fyzikální charakteristiky grafenu patří vysoká teplotní a mechanická stabilita, pružnost a optická transparentnost. Díky své dvourozměrné struktuře získává grafen neobvyklou elektronovou pásovou strukturu, kdy dle počtu grafenových vrstev lze grafen charakterizovat jako polovodič nebo kov. Kvůli těmto a dalším vlastnostem může být grafen využit jako substrát pro růst tenkých vrstev.

Nitrid gallitý (GaN) je jedním z velice perspektivních polovodičů v dnešní optoelektronice a polovodičové technice [7]. GaN je charakteristický přímým elektronovým přechodem mezi valenčním a vodivostním pásem, a širokým zakázaným pásem. GaN a grafen mají i společné vlastnosti: stabilita za vysokých teplot, optická transparentnost a vysoká mobilita nábojů. Spojením obou materiálů nebo například růstem GaN na grafenových substrátech lze dosáhnout zajímavých vlastností výsledných vrstev.

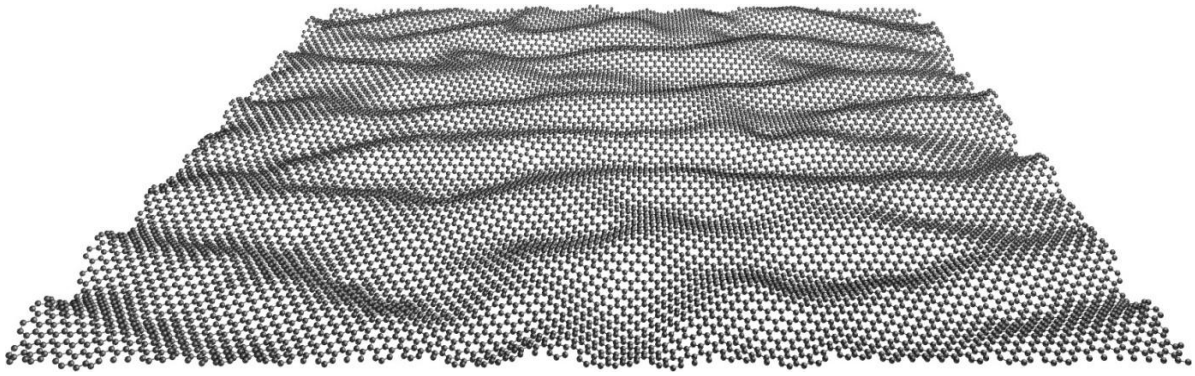
Hlavní problém při růstu krystalického GaN je nedostatek vhodných substrátů s podobnou mřížkovou konstantou. Proto se často připravují tyto vrstvy za pomoci mezivrstev (tzv. „buffer layers“) nebo nukleačních vrstev (ZnO, GaAs, SiC). Pro případ GaN na grafenu, kde je mřížkový rozdíl kolem 30 %, lze taktéž použít mezivrstvy, avšak tímto procesem zanikne přímé rozhraní grafen/GaN. Tento způsob depozice je v dnešní době velmi rozšířený, avšak málo je známo v oblasti přímé depozice GaN na povrch grafenu. Teoretické studie předpovídají existenci stabilní superstruktury GaN na grafenu [8], při které by nebylo nutně brát ohled na mřížkové konstanty. Tato technologie výroby by mohla najít využití v bateriích nebo solárních článcích nové generace.

2.1 Grafen

Grafen se skládá z jediné vrstvy grafitu, tj. pravidelné šestiúhelníkové mřížky z uhlíkových atomů. Vzdálenost mezi jednotlivými atomy uhlíku je a = 0,142 nm a v případě grafitu je vzdálenost mezi jednotlivými atomárními rovinami $c = 0{,}34\,\text{nm}$. Dvourozměrná struktura dává grafenu výjimečné fyzikální a chemické vlastnosti. Mezi nejdůležitější patří vysoká elektrická

a tepelná vodivost, vysoká mobilita nosičů náboje [9], kvantový Hallův jev [10], elasticita [11] a nulový zakázaný pás. Právě pásová struktura grafenové monovrstvy otevírá možnosti pro široké využití v polovodičovém průmyslu a elektronice [12, 13].

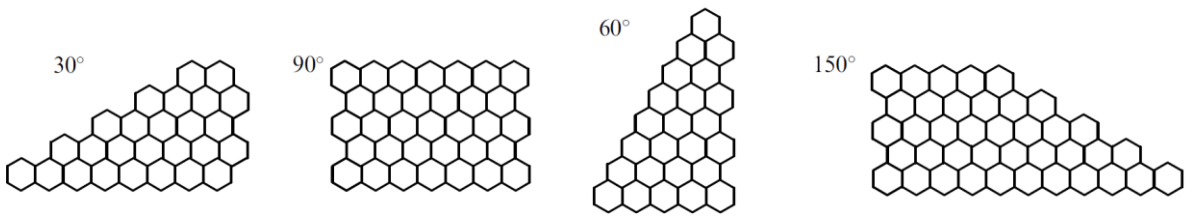
Z fyzikálního hlediska by samostatně izolované 2D struktury včetně grafenu neměly existovat. Termodynamické výpočty vedou k nestabilitě pravidelných 1D a 2D struktur [14], za předpokladu rovinného povrchu. To vede k závěru, že volně izolovaný grafen nemá úplně planární povrch, ale je tvořen zvlněnou strukturou (obr. 2.1), potvrzenou výpočty metodami molekulární dynamiky [15].



Obr. 2.1: Zvlněný povrch grafenu, převzato z [16].

2.1.1 Struktura grafenu

V ideálním případě jsou grafenové vrstvy nerozlišitelné a bez mřížkových poruch. Oproti tomu vrstvy reálného grafenu lze od sebe rozpoznat skrze tloušťku vrstvy, povrchové defekty a okrajové struktury. Okrajové struktury je možné charakterizovat úhlem chirality, který je definován jako úhel mezi okrajem grafenu a linií vytvořenou vrcholy sousedních šestiúhelníků (obr. 2.2).



Obr. 2.2: Znázornění chirality hranic grafenu.

Výskyt a počet defektů se liší podle metody přípravy grafenu. Mřížkové defekty ovlivňují elektronová spektra, fononová spektra a vytváří nová rozptylová centra, čímž snižují transportní vlastnosti. Mezi nejvýznamnější poruchy patří vakance, adsorpce radikálové skupiny a Stoneův-Walesův defekt[1)]. Tento defekt, vyskytující se hlavně při růstu polykrystalického grafenu, může snižovat pevnost vrstvy až o 50% [17]. Dále pak i chemická substituce uhlíkového atomu anebo dislokace způsobí změny v elektronové struktuře grafenu a jeho transportních vlastnostech [2].

Homogenita a výskyt defektů izolované grafenové struktury závisí na teplotě. Měření povrchu grafenu na křemíku s 3 μm širokým příkopem [18] ukázalo, že při teplotách nad 700 K dochází k zvrásnění povrchu a prohnutí grafenových plátů do nerovností substrátu. Opětovné žíhání na teplotách mezi 450-600 K tyto nerovnosti vyrovnává. Avšak následným ochlazením se znovu získá zvrásněný povrch, obvykle s vyšší mírou defektů než před tepelným procesem. Tento jev lze vysvětlit rozdílem teplotních roztažných koeficientů grafenu a substrátu (křemíku). Potvrzení tohoto fenoménu bylo potvrzeno mikroramanovou spektroskopií [19], kdy byl pozorována mírný posuv píků před a po žíhání.

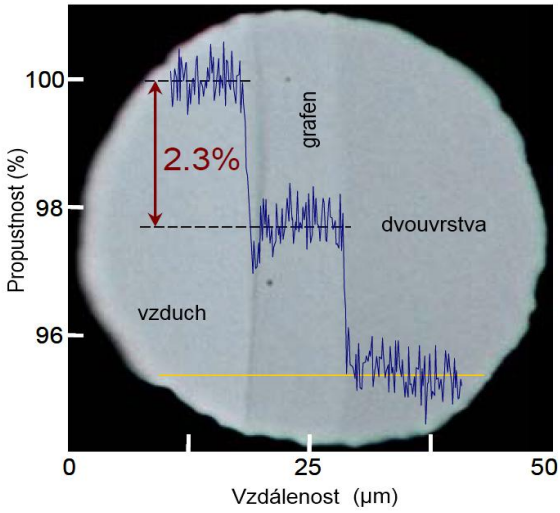
2.1.2 Metody přípravy grafenových vrstev

Mechanická exfoliace z grafitu

První známý způsob výroby grafenu je pomocí metody mechanické exfoliace [6]. V roce 2004 skupina okolo Novoselova a Geima z Manchesteru jako první získala vrstvy grafenu dělením grafitu pomocí lepicí pásky. Zároveň jim za tento objev byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku. Páska s opticky transparentními vrstvami byla rozpuštěna v acetonu a vrstvy grafitu se usadily na křemíkový substrát. Hlavní problémem této metody je identifikace právě monovrstvy grafenu.

Mechanickou exfoliací se získá velké množství fragmentů grafitu různých velikostí a různého počtu vrstev. Mezi těmito vrstvami jsou pomocí optického mikroskopu hledány jednotlivé vrstvy grafenu (obr. 2.3). Jedna monovrstva grafenu odpovídá snížení intenzity prošlého světla o 2,3 % [20]. Pro zviditelnění jednotlivých vrstev lze využít Fresnelovy teorie a interference na vrstvě SiO_2 se specifickou vlnovou délkou a tloušťkou vrstvy pro maximální kontrast [21]. Rozlišitelnost touto metodou je od monovrstvy grafenu až po přibližně 10 vrstev. Pak transmise již odpovídá propustnosti grafitu a nelze tuto metodu využít.

1) Stoneův-Walesův defekt znamená přeskok vazby u grafenu za vzniku pěti- a sedmiúhelníku.



Obr. 2.3: Optické měření pro jednu a dvě vrstvy grafenu [20].

Exfoliace grafitu z kapalné fáze

Tento chemický přístup využívá povrchově aktivních organických roztoků, které pronikají skrze jednotlivé mezivrstvy grafitu [22]. Zde pak způsobují zvětšování vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami grafitu, které vede k přerušení vazeb a zisku vrstev grafenu. Touto metodou jsou získávány grafenové ostrůvky s vysokou pohyblivostí nosičů náboje a s nízkým počtem defektů. Avšak velkou nevýhodou je malá plocha grafenu, nejistota počtu vrstev. Tato metoda se nedá použít pro hromadnou výrobu, protože proces exfoliace je velmi komplikované přesně kontrolovat a škálovat.

Epitaxní růst na karbidu křemíku (SiC)

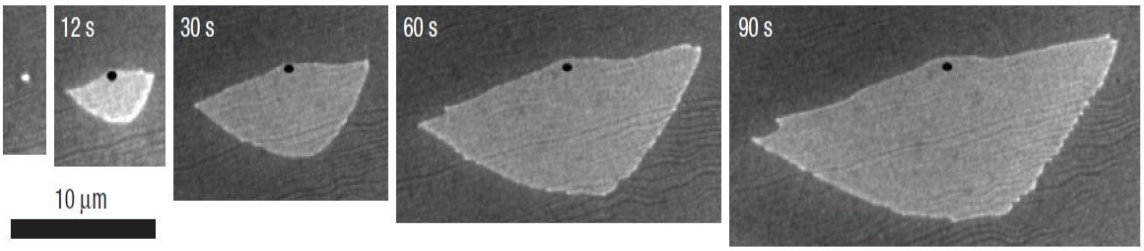
Pro heteroepitaxní proces je nutno mít na povrchu počáteční prekurzor (zárodečný krystal), aby mohl navázat na danou krystalovou strukturu. Karbid křemíku je vhodný, protože už samotný materiál má hexagonální krystalickou mřížku, tudíž odpadá nutnost přítomnosti zárodku na povrchu. Je ovšem nutné zajistit danou krystalovou rovinu SiC, protože ne všechny krystalové směry mají požadovanou symetrii.

V tomto případě se jedná o termálně epitaxní růst grafenu, protože substrát SiC je zahříván na teploty přesahující 1000°C. Uhlík díky zvýšené teplotě precipituje z objemu SiC na povrch, kde vytváří během chlazení vrstvu grafenu (grafitizace). Rozlišují se dvě základní metody: za vysokého vakua, nebo za snížených tlaků. Hlavní výhodou této metody je velikost a kvalita vyrobeného grafenu. Dále pak možnost přímého měření jeho elektrických charakteristik, jelikož krystal SiC je dielektrikum a proto odpadá nutnost přenosu. Nevýhodou je pak velká cena substrátů karbidu křemíku.

Epitaxní růst na rutheniu a kovových substrátech

Podobně jako pro SiC, lze i kovový povrch s uspořádanou krystalovou strukturou použít jakou substrát pro epitaxní růst grafenu. Nejvíce je používán pro růst grafenu povrch ruthenia Ru (0001) [23]. Zde se využívá teplotní závislost rozpustnosti uhlíku v přechodných kovech. Syntéza grafenu se provádí za UHV podmínek a probíhá ve dvou teplotních fázích. V první fázi při 1150°C se do objemu ruthenia absorbují atomy uhlíku. Následným ochlazením na teplotu 825°C se sníží intersticiální rozpustnost uhlíku, což vede k precipitaci uhlíkových atomů na povrch. Zde se pak vytváří monokrystalické zárodky pokrývající celý povrch Ru (0001). Povrch ruthenia je tvořen atomovými terasami, růst grafenu je tedy určen směrem dolů z teras (obr. 2.4).

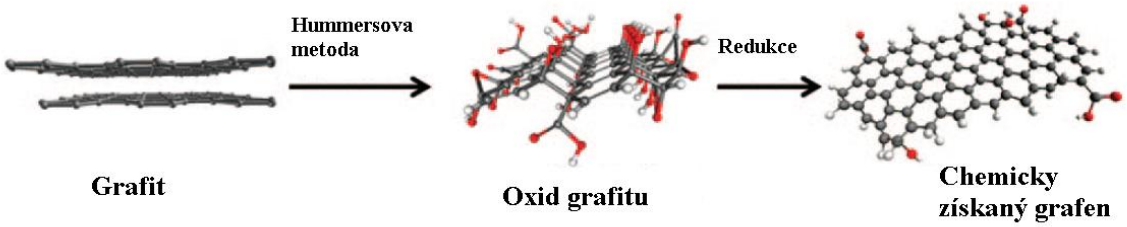
První vrstva grafenu roste módem vrstva po vrstvě a je kovalentně vázaná k povrchu ruthenia. Meziatomární vzdálenost mezi rutheniem a grafenem je 1,45 Å. Měření ukázalo snížení výstupní práce pro oba materiály, což indikuje elektrickou interakci a přenos nosičů náboje mezi grafenem a substrátem. Druhá vrstva grafenu je vázána slabě k povrchu Van der Waalsovskými silami a chová se jako grafitová vrstva. Ta nijak neovlivňuje vlastnosti monovrstvy grafenu.



Obr. 2.4: Časový vývoj růstu ostrůvku grafenu na Ru (0001), černý bod značí prvotní zárodek; převzato z [23].

Oxidace grafitu

Tato metoda využívá chemické modifikace grafitu pro vytvoření oxidu grafitu (GO) rozpustného ve vodě s následnou redukcí radikálových skupin (obr. 2.5). GO je vrstva grafenu, na které jsou vlivem oxidační reakce navázány hydroxylové a epoxidové skupiny snižující hodnotu vodivosti vzhledem k grafenu. Nejpoužívanější způsob výroby GO je Hummersova metoda [24]. K syntéze GO se používá reakční směs grafitu, manganistanu draselného, kyseliny sírové a dusičnanu draselného, která je v průběhu reakce udržována při nízké teplotě pod 45°C.



Obr. 2.5: Schéma výroby grafenu z oxidu grafitu pomocí Hummersovy metody [25].

V takto získaném suspenzi GO se grafenové vrstvy separují díky elektrostatickému odpuzování, jelikož vodní prostředí nese záporný náboj. Extrakce grafenových vrstev se provádí chemickou redukcí jednotlivých radikálových skupin pomocí redukčních činidel, jako jsou hydrazin, hydrochinon či kyselina askorbová. Dalšími možnostmi jsou termická redukce či UV redukce [25].

Růst metodou CVD na mědi

Chemická depozice z plynné fáze (CVD) je chemický proces využívaný pro přípravu tenkých vrstev. Reakce probíhá typicky ve vysokoteplotním reaktoru a za sníženého tlaku. V současnosti se jako hlavní materiál substrátu pro CVD růst grafenu používáná měděná (Cu) fólie. Dříve bylo experimentováno s niklem, na základě předchozích zkušeností s růstem uhlíkových nanotrubic [26]. Jelikož ale na niklu dochází během fáze chlazení k precipitaci zbytkového uhlíku rozpuštěného v objemu a znehodnocení grafenové monovrstvy, tak se raději volí měděné povrchy.

Samotná příprava grafenu lze rozdělit do dvou fází: příprava substrátu a růst grafenové vrstvy. Pro substrát je důležitá jeho drsnost, jelikož nerovnosti a hranice krystalových zrn slouží jako místa primární nukleace grafenové vrstvy [27]. Ovšem přebytek zárodků vede ke vzniku nerovnoměrně rozložených multivrstev grafenu s malou plochou monovrstev, proto je vhodnější povrch co nejvíce vyčistit a vyrovnat. Před růstem se proto obvykle provádí žíhání kvůli srovnání povrchu a zvětšení krystalových zrn. Mezi další metody pro zlepšení kvality povrchu patří tzv. elektrolytické leštění [28].

Růst na mědi typicky probíhá za teploty okolo 1000°C a tlaku v řádu 10^0 -10^1 Pa. Prvním krokem je žíhání substrátu ve vodíkové atmosféře. Po zahřátí na teplotu 1000°C se do reaktoru začínají vpouštět plyny. Zdrojem uhlíku jsou jednoduché uhlovodíky, převážně metan (CH_4) nebo acetylen (C_2H_2). Růst grafenu probíhá po dobu několika desítek minut.

Experimentálně bylo ověřeno, že na mědi roste preferenčně pouze monovrstva grafenu. To je způsobeno nízkou rozpustností uhlíku v objemu mědi [29]. Této katalyzační vlastnosti se říká vlastní omezení růstu (*self-limiting*). Poslední fází CVD růstu grafenu je chlazení. Pro případ Cu substrátů na rychlosti až tak nezáleží, chlazením rychlostmi 40°C/min až 300°C/min lze získat stejnou kvalitu grafenových vrstev [29]. Pro jiné substráty se rychlost ochlazování musí zvolit tak, aby nedocházelo k přerůstání do multivrstev nebo naopak k nedostatku času pro vytvoření monovrstvy grafenu.

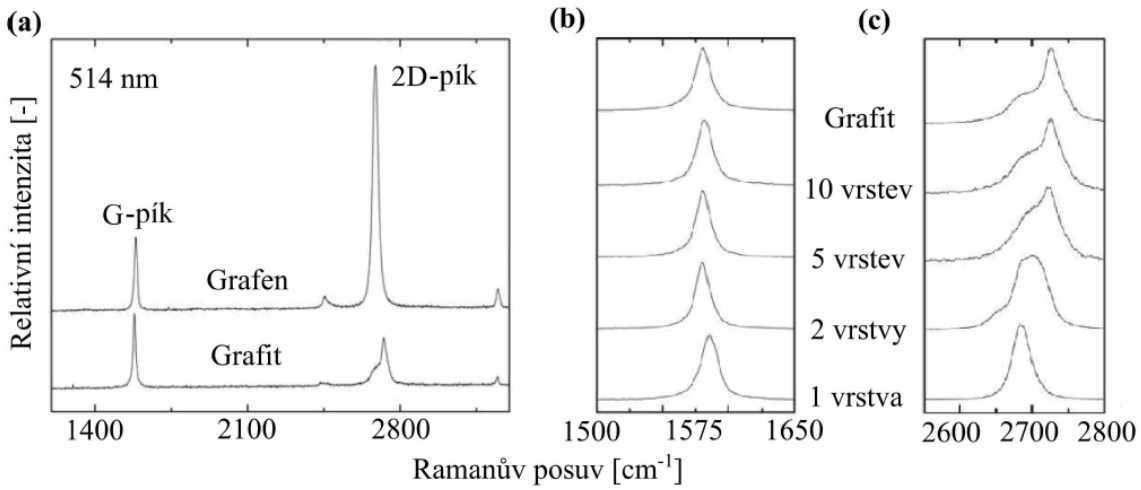
Při růstu na mědi je ve většině případů nutno grafen přenést na jiné substráty. Nejvhodnější metodou se jeví přenos s pomocí vrstvy polymethylmetakrylátu (PMMA) [30]. Na grafen je metodou rotačního nanášení (*spincoating*) nanesena ochranná vrstva PMMA. Jelikož grafen roste po obou stranách měděné fólie, jedna strana je odleptána v kyslíkové plazmě. Měděný substrát je pak odleptán v lázni dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3$.Grafenová vrstva plove na hladině (viditelné okem) a lze ji opatrně podebrat libovolným substrátem. Po vysušení je pomocí acetonu vrstva PMMA odstraněna a grafen je připraven k použití.

2.1.3 Analýza grafenových vrstev

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní technika využívaná pro studium vibračních, rotačních a dalších nízkoenergiových módů v materiálu. Je založena na neelastickém rozptylu monochromatického záření (např. laseru). Dopadem světelného svazku na vzorek dochází ke změně energie fotonů v důsledku interakce s atomy vzorku. Fotony záření jsou absorbovány a po nějaké chvíli opět emitovány, avšak s nižší energií. Tomuto procesu se říká Ramanův jev. Změna v energii nese informaci o materiálu a jeho chemických vazbách. Každý materiál má své typické ramanovo spektrum (*fingerprint*).

Ramanova spektroskopie je velmi účinný nástroj pro analýzu grafenu. Grafenové spektrum obsahuje tři hlavní charakteristické píky: G-pík (~ 1582 cm^{-1}), 2D-pík (~ 2700 cm^{-1}) a D-pík (~ 1350 cm^{-1}). D-pík značí přítomnost poruch ve struktuře grafenu. Ve spektru kvalitních grafenových vrstev se D-pík nevyskytuje. Přesné polohy píků a jejich tvar obecně závisí na substrátu, na kterém je grafen umístěn Z grafenových spekter lze z poměru G-píku a D-píku rozlišit monovrstvu, dvouvrstvu nebo multivrstvu grafenu. Typická spektra grafenu jsou na obr. 2.6.



Obrázek 2.6: (a) Ramanovo spektrum grafenu a grafitu, excitačního vlnová délka laseru byla 514 nm, (b) tvar G-píku v závislosti na počtu vrstev grafenu, (c) tvar 2D-píku v závislosti na počtu vrstev grafenu [31].

Atomární silová mikroskopie (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) patří do skupiny metod označovaných jako rastrovací sondová mikroskopie (SPM). Sem dále spadají rastrovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie v blízkém poli (SNOM) a Kelvinova silová mikroskopie (KFM). Společným znakem těchto technik je užití velmi ostrého hrotu jako sondy. Z interakcí mezi sondou a povrchem je získán signál, který je zpracován na informaci o povrchu vzorku. Podle měřící metody a ostrosti hrotu lze získat povrchovou informaci až do atomárního rozlišení.

Raménko (kantilever) je typicky vyrobené z křemíkového materiálu s ostrým hrotem o poloměru několika nanometrů. Pokud je hrot přinesen do blízkosti povrchu studovaného vzorku, působením sil mezi hrotem a vzorkem dojde k prohnutí raménka podle Hookova zákona. Rastrováním po povrchu vzorku se amplituda prohnutí mění podle aktuální topografie povrchu. Velikost prohnutí se detekuje laserovým paprskem zaměřeným na raménko. Z odrazu laseru na segmentové fotodiodě se čtyřmi kvadranty se získá velikost prohnutí z jednoho místa na vzorku. Systém zpětné vazby umožňuje udržovat konstantní výšku nebo konstantní prohnutí během rastrování. Běžně používané módy AFM jsou kontaktní (C-AFM), bezkontaktní a příklepový (*tapping*) mód. Volba módu závisí na měřeném vzorku a na požadovaném výstupu z měření.

Pomocí AFM lze studovat morfologii grafenu a gallia nitridu. Zejména u grafenu se využívá AFM pro stanovení výšky a rovinnosti vrstvy, či počtu vrstev. Přestože atomární vzdálenost mezi vrstvami grafitu je $c = 0{,}34\,\text{nm}$, výrobními procesy na různých substrátech je

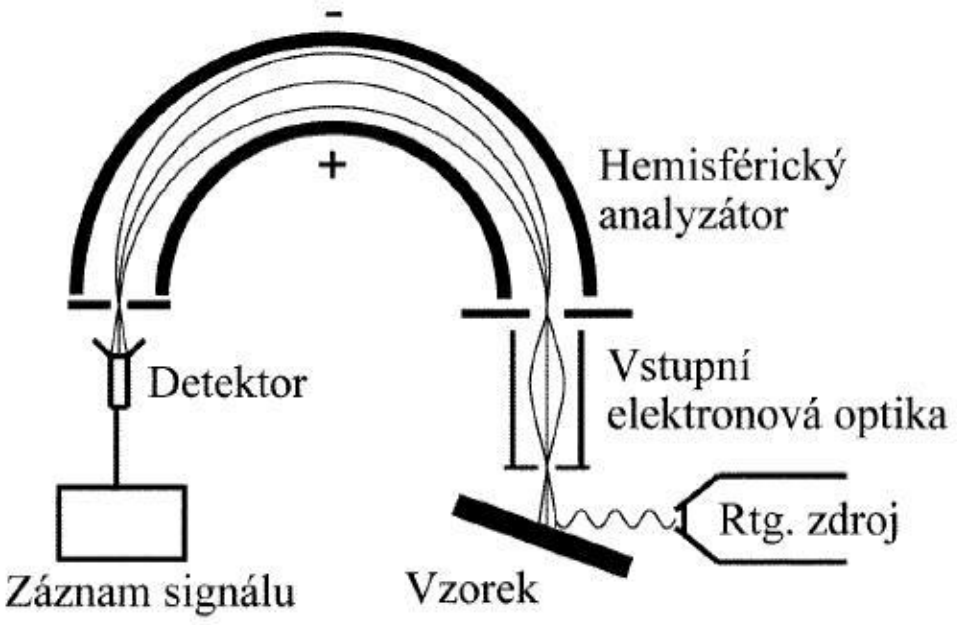
komplikované získat tento rozměr. AFM měření ukazují výšku grafenové vrstvy mezi 1-3 nm na Si či SiO_2 [32]. Hlavní výhodou AFM se tak stává charakterizace čistoty a rovinnosti povrchu grafenu pro použití v různých experimentech.

Rentgenovská fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Systém XPS se skládá ze zdroje rentgenového záření, hemisférického analyzátoru a detektoru (obr. 2.7). Rentgenovské fotony, vystupující ze zdroje rentgenova záření, dopadají na vzorek, odkud jsou vlivem interakce záření s povrchem emitovány fotoelektrony, které pak prolétávají hemisférickým analyzátorem. V analyzátoru lze měnit elektrické pole, a tím lze vybrat elektrony s danou energií, které proletí až do detektoru. Tak se získá spektrum počtu prošlých elektronů na vybrané energii, které je charakteristické pro každý prvek.

Z principu metody je jasné, že celá měřící soustava musí být umístěna v UHV prostředí, protože je nutné, aby střední volná dráha částice byla co největší. Nedodržením této podmínky by vzájemné srážky s okolními částicemi ovlivňovaly energii detekovaných elektronů natolik, aby výsledná spektra vykazovala velké chyby.

Metoda XPS dokáže identifikovat prvky a jejich chemické vazby. Jelikož je grafen složen pouze z atomů uhlíku, je nutno se právě orientovat na uhlíkový pík C1s a jeho analýzou potvrdit přítomnost právě grafenu. Z tohoto důvodu je vhodné použít i jiné analytické metody, hlavně ramanovu spektroskopii.



Obr. 2.7: Obecné schéma systému XPS, převzato z [33].

2.2 Nitrid gallitý

Nitrid gallitý (GaN) je asi nejdůležitější polovodičový materiál hned po křemíku. GaN má oproti křemíku velkou výhodu v tom, že velikost jeho zakázaného energiového pásu je E_G = 3,4 eV s přímým přechodem (v porovnání s křemíkem E_G = 1,1 eV a nepřímý přechod). GaN se vyskytuje převážně v termodynamicky stabilní šesterečné modifikaci strukturního typu wurtzitu. Pomocí tzv. nerovnovážných technologických postupů, např. depozicí z molekulárních svazků nebo depozicí z organokovových systémů, lze na kubických podložkách připravit i termodynamicky metastabilní kubickou modifikaci typu sfaleritu [34]. Majoritní postavení v aplikacích v elektronice má však modifikace šesterečná. Nejdůležitější parametry GaN jsou shrnuty v tabulce 2.1.

Chemická skupina nitridů III. skupiny dodává několik důležitých mechanických vlastností jako například tvrdost či odolnost vůči vysokým teplotám. Nitridy mají většinou široký zakázaný pás, který je spojen s malými dielektrickými konstantami a vysokou tepelnou vodivostí. Proto lze GaN popsat jako pevný materiál s vysokou teplotou tání. Navíc GaN je odolný vůči chemickému leptání, což tento typ polovodiče předurčuje pro tvorbu elektronických součástí do chemicky agresivních prostředí. Z optoelektronických vlastností jsou důležité aplikace pro LED diody. Díky širokému zakázanému pásu s možností jeho posunu legováním AlN nebo InN [35], či dopováním Mg nebo Si za vzniku *p*-typu respektive *n*-typu GaN [36]. Schopnost dopování umožňuje formaci epitaxního *p*-*n* přechodu, který vede k vysoce efektivní zářivé rekombinaci elektronů a děr. Se znalostí těchto vlastností byly vyrobeny LED diody modré a zelené barvy s vysokou účinností a stabilitou [37].

Parametr	Hodnota
Teplota tání	> 1973 K
Hustota	6,81 g·cm^{-3}
Krystalová struktura: Sfalerit (a) Wurtzit (a, c)	 a = 0,452 mm a = 0,3189 mm c = 0,5185 mm
Šířka zakázaného pásu	3,39 eV

Tabulka 2.1: Vybrané vlastnosti GaN [38].

Aplikace GaN v elektronice a polovodičovém průmyslu je podmíněna přípravou tenkých (10^{-2} - 10^{0}μm) monokrystalických, vysoce čistých nebo záměrně dopovaných vrstev vodivosti typu *n* a *p*. Vrstvením těchto jednotek vhodně tloušťky, typu vodivosti a šíře zakázaného pásu vznikají struktury požadovaných elektrických a optických parametrů. Obecný postup spočívá ve výběru vhodné, ve většině případů monokrystalické podložky, na které jsou různými technologickými postupy nanášeny tenké vrstvy GaN. Pro většinu III-V vrstev včetně GaN se v praxi zatím využívá růstu na substrátech safíru a SiC. Existují i možnosti růstu polykrystalického GaN na levnějších a větších podložkách jako jsou křemík či sklo [39]. Existují dvě nejrozšířenější techniky: epitaxní růst z molekulárních svazků (MBE) a epitaxní růst z plynné fáze (VPE). Procesy VPE pak lze dále dělit podle použitých výchozích látek (prekurzorů) a katalyzátorů.

Organokovová metoda VPE (MOVPE) dodává reakční látky ve formě organokovových prekurzorů pomocí transportního plynu. Následuje teplotní dekompozice prekurzorů (700-1000°C) a jejich povrchová migrace, v průběhu které dochází k chemickým reakcím a krystalovému růstu. Hydridová VPE (HVPE) je modifikací MOVPE, kdy jsou používány chlorido-kovové plyny (GaCl) a hydridy (NH_3) jako prekurzory pro gallium, respektive dusík. Obecně má HVPE vyšší rychlosti růstu než MOVPE, a proto se využívá pro růst tlustých vrstev GaN jako podložek pro následný epitaxní růst. Pro tenké vrstvy a nanostruktury GaN se proto užívá metoda MOVPE.

U metody MOVPE se rozlišují dva typy růstu GaN: růst za nízkých teplot, tj. okolo 500 °C (LT-GaN) a růst za vysokých teplot, tj. nad 1000 °C (HT-GaN). LT-GaN se primárně využívá jako pomocná vrstva pro minimalizaci šroubových dislokací a uvolnění přebytečného napětí. Následný růst HT-GaN na takovéto vrstvě pak dosahuje o řád méně krystalových poruch. Tato metoda je známa jako dvoufázový růst GaN [40].

V případě MBE se gallium v čisté formě zahřívá v atomárním zdroji Ga a sublimuje směrem k substrátu. Jako zdroj dusíku slouží dusíkové ionty nebo dusíková plasma. Proces je nutno provádět v UHV a za zvýšené teploty substrátu, umožňující povrchovou difúzi aktivující krystalový růst. Tato metoda umožňuje vytvořit monokrystalický GaN s atomární kontrolou výšky. Navíc je možnost přepínání mezi zdroji Ga a N (tzv. pulzní depozice) a tak vytvářet různě dopované vrstvy s ostrými přechody. Nevýhodou je pomalá rychlost růstu.

2.3 GaN na grafenových vrstvách

Polovodičové materiály na bázi dusíku a III. skupiny prvků (III-V) jsou základem pro dnešní optoelektronické součásti jako bílé LED diody, modré/zelené lasery, vysokofrekvenční a výkonové elektrické zařízení. Potenciál GaN a dalších slitin (AlN, InN) avšak stále ještě není plně využíván, především z důvodu jejich složité a nákladné výroby. Výroba těchto materiálů v požadované kvalitě vyžaduje speciální substráty s danými vlastnostmi. Hlavními parametry jsou mřížková struktura, orientace krystalových rovin či meziatomární vzdálenost.

Grafen se jeví jako další vhodná alternativa pro růst tenkých vrstev. Jeho excelentní mechanické vlastnosti jako stabilita při vysokých teplotách, transparentnost, elasticita, vysoká tepelná a elektrická vodivost z něj dělá ideální substrát pro použití v optoelektronice. Navíc výroba grafenu téměř libovolné velikosti je v dnešní době zvládnuta, nejslibněji vypadá metoda CVD, kdy se podařilo vyrobit grafenový plát s rozměry 75 x 75 cm [41]. Kombinace GaN a grafenu by tak mohla vést k novému materiálu unikátních vlastností.

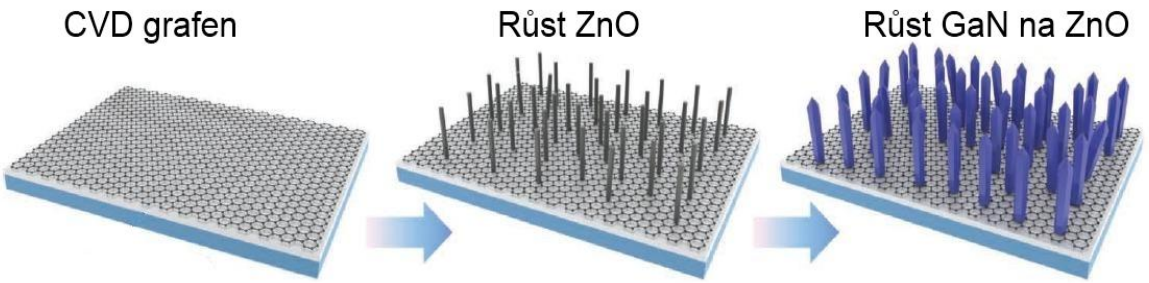
2.3.1 Růst GaN tenkých vrstev na grafenu s pomocnými mezivrstvami

Je obtížné získat hladkou tenkou vrstvu GaN na grafenu převážně z důvodu malé chemické reaktivity čistého grafenu [42]. Největší reaktivita je na atomárních schodech a defektech grafenu, kde mohou růst ostrůvky GaN. Schody a jiné nerovnosti na povrchu totiž slouží jako nukleační místa. Leptáním kyslíkovou plazmou lze navíc topografii grafenu zdrsnit. Výměnou za hustější výskyt GaN ostrůvků je vznik polykrystalického GaN s nepravidelnými tvary, což se ale negativně projeví na kvalitě tenké vrstvy.

Pro zkvalitění růstu nanostruktur na grafenu se užívají různé typy mezivrstev, kam lze zařadit již zmíněný LT-GaN (kap. 2.2), nitridy hliníku (AlN) anebo oxidy zinku (ZnO). Nejrozšířenější používanou pomocnou vrstvou pro růst GaN na grafenu jsou právě ZnO a jeho nanostruktury [43]. Vysoká podobnost ZnO s GaN jej dělá ideálním materiálem. ZnO má šesterečnou krystalovou strukturu a rozdíl v meziatomové vzdálenosti mezi ZnO a GaN je asi 2%. ZnO je transparentní polovodič s přímým přechodem a zakázaným pásem $E_G = 3{,}37$ eV.

Metodou MOVPE jsou vytvořeny z prekurzorů diethylzinku (DEZn) a kyslíku, náhodně rozmístěné horizontálně orientované nanostruktury ZnO (obr. 2.8). Horizontální orientace růstu platí pouze pro růst na grafenu, na Si či SiO_2 je směr růstu náhodný. Nukleace ZnO

probíhá primárně na nerovnostech a atomárních schodech a terasách. Podle teploty růstu ZnO pak lze kontrolovat hustotu a tvar struktur, od nanostěn až po nanotyčinky. Epitaxní růst GaN probíhá po stranách ZnO a může přerůstat do všech směrů. V principu tak GaN roste na ZnO. Funkční rozhraní GaN/grafen pak vzniká přerůstáním GaN na povrch grafenu. Kvalita takto získaného GaN závisí na hustotě ZnO nanovrstvy, obecně je však výtěžkem hladký krystalický GaN (vrstva nebo nanotyčinky) vhodný pro další zpracování. Tento způsob růstu GaN na ZnO lze aplikovat na grafenové substráty připravené různými technikami.



Obr. 2.8: Schematický růst ZnO mezivrstvy s následným růstem GaN na pomocných strukturách ZnO. Rozhraní GaN/grafen vzniká přerůstáním GaN na grafenový povrch [44].

2.3.2 Růst GaN tenkých vrstev na grafenu bez mezivrstvev

Problémům s nevhodnými substráty se lze částečně vyhnout pomocí nanoepitaxe. Nanoepitaxní růst je založen na kontaktní ploše mezi GaN a substrátem v řádu nanometrů a tím odpadnou problémy s mřížkovými rozdíly. Takto se eliminují strukturní defekty a získají se monokrystalické vrstvy GaN. Nanoepitaxe je avšak omezena pouze na nanostruktury jako jsou nanodráty, nanotyče a nanotrubičky, v makroskopickém měřítku nelze vytvořit jednolitou vrstvu.

Příkladem nanoepitaxního růstu může být jednokrokové heteroepitaxní pokrytí nanokrystalického grafenu nitridem gallia metodou MOVPE [45]. Nanokrystalický grafen byl připraven technikou DAS (*diffusion-assisted synthesis*) na multivrstvě substrátu safír/Ni/C. Metoda DAS je založena na jevu, kdy atomy uhlíku precipitují skrze tenkou vrstvu niklu a formují grafen na rozhraní safír/nikl. Následným odleptáním niklu v $FeCl_3$ se získá čistý nanokrystalický grafenový povrch. Nanoepitaxní růst GaN pak začíná nukleací na hranicích

zrn grafenu. Díky nanokrystalickému povrchu grafenu safírovému podkladu (jedním ze způsobů výroby GaN je růst na safíru) je hustota nukleace dostatečná. GaN tak proto může růst při dostatečném čase až do jednolité vrstvy.

Více možností pro růst GaN bez mezivrstev v současnosti není známo. Proto je jedním z cílů této diplomové práce studium problematiky růstu GaN na grafenových substrátech metodou molekulární svazkové epitaxe (MBE) za různých fyzikálních podmínek.

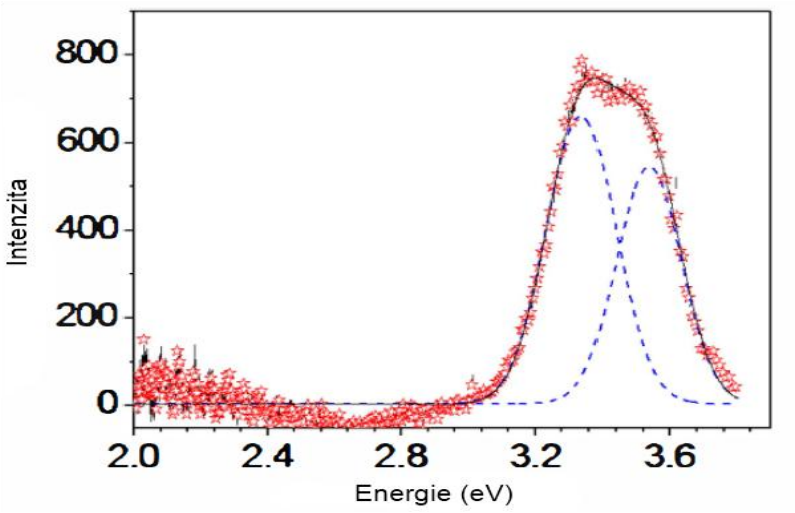
2.4 Charakteristiky a aplikace rozhraní GaN/grafen

CVD grafenové vrstvy mají vysoké využití jako transparentní vodivé elektrody například pro tvorbu solárních článků či dotykových displejů [46]. Avšak málo je známo v oblasti krystalového růstu na grafenových substrátech. Matematické studie růstu GaN na grafitu [47] ukazují tenkou vrstvu grafitu jako vhodný substrát pro heteroepitaxní růst GaN. Další teoretické výpočty [8] pro rozhraní GaN/grafen předpovídají vznik superstruktury GaN na grafenu, kdy mřížkové napětí na rozhraní je uvolněno rozbitím některých C-C vazeb a jejich nahrazení C-N-C vazbou. Takové rozhraní pak prokazuje spinovou polarizaci a po přiložení napětí superparamagnetismus. Superparamagnetismus je forma magnetismu pro nanočástice, kdy se může směr magnetizace náhodně převrátit vlivem teploty. Transportní vlastnosti rozhraní GaN/grafen byly simulovány metodou CTLM („*circular transmission line method*“). Tyto simulace ukazují, že rezistivita silně závisí na výstupní práci a koncentraci nosičů náboje v GaN [48].

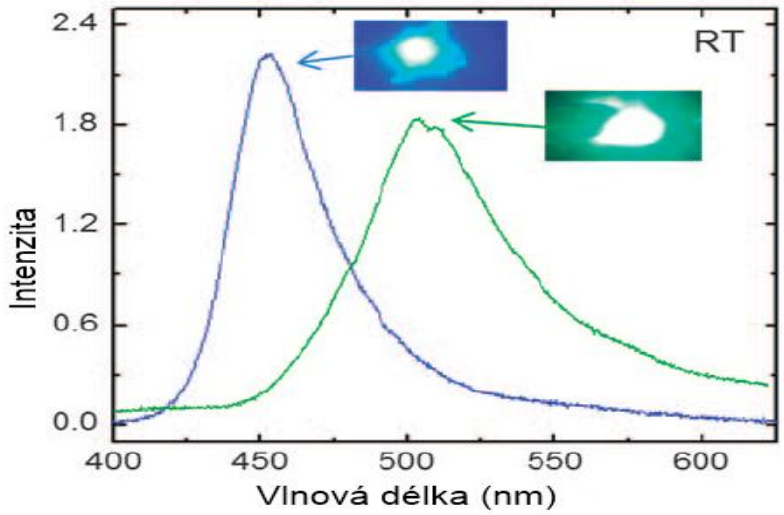
Experimentálně připravený GaN na grafenu pomocí ZnO mezivrstvy vykazuje silnou fotoluminiscenci (PL) při osvitu kontinuálním helium-kadmiovým laserem (He-Cd) za pokojové teploty [49]. Spektrum ukazuje jediný výrazný složený pík při hodnotě 3,4 eV (obr. 2.9). Fitováním lze určit dva dílčí píky, odpovídající rekombinacím volných elektronů a děr v akceptorové nebo donorové části GaN. Z absence výskytu excitačního píku na hodnotě 2,2 eV, který odpovídá interakci uhlíku s GaN. Tudíž lze usuzovat, že GaN nebyl kontaminován uhlíkem během krystalového růstu. Navíc efekt fotoluminiscence je stejný pro obě popsané metody přípravy GaN vrstev na grafenu.

V přímém důsledku na výsledky PL byly z GaN na grafenu vyrobeny GaN LED diody. Na stávající GaN byly naneseny jednotlivé vrstvy: *n*-GaN dopované křemíkem, soustava kvantových jam (MQW) z $In_xGa_{1-x}N$/GaN, *p*-GaN dopované hořčíkem a vrstva zlata, která

slouží jako jedna z elektrod. Jako druhá elektroda slouží grafenový substrát. Takto připravená GaN LED vykazuje okem viditelnou, silnou modrou elektroluminiscenci (EL) při standardním osvětlení. Pozice hlavního píku a tím i barva emitovaného záření závisí na tepelných podmínkách růstu MQW vrstvy, z důvodu teplotní závislosti množství india zahrnuté v kvantové jámě [50]. Spektrum EL takové GaN LED diody je na obr. 2.10.



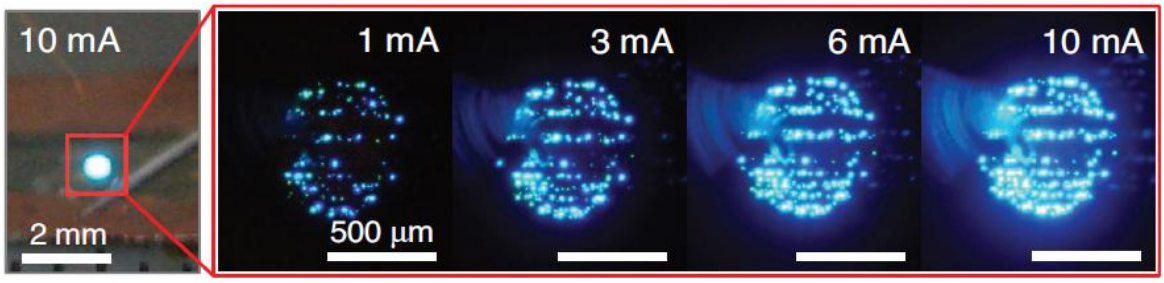
Obr. 2.9: Experimentální spektrum fotoluminiscence GaN na grafenu [51].



Obr. 2.10: EL spektrum GaN LED diody na grafenu pro dvě teploty růstu $In_xGa_{1-x}N$ vrstvy: 800°C (modrá) a 760°C (zelená) [52].

Další výhodou grafenového substrátu pro růst GaN je možnost snadného přenosu struktur na jiné podložky (kovy, sklo, plasty) dle dalšího účelu využití. Například aplikace pro dotykové displeje mají specifické požadavky; vrstva musí být na elastickém plastovém filmu.

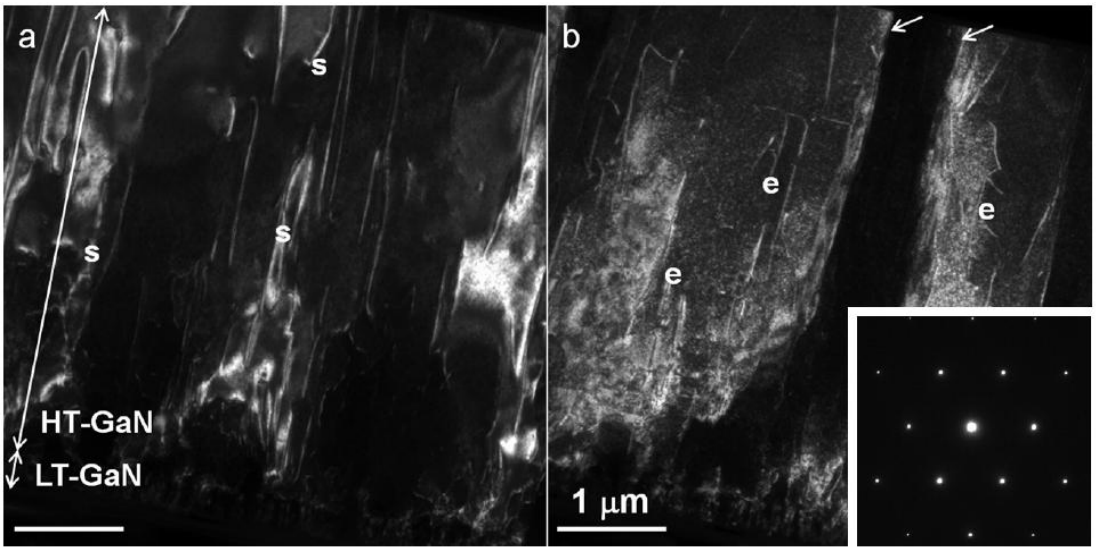
Konvenční růst monokrystalů GaN za vysokých teplot (1000°C) představuje v tomto ohledu problém. Právě plasty s nízkými teplotami tání neobstojí, proto se začalo uvažovat o grafenu jako o přenášecí vrstvě, právě kvůli teplotní odolnosti a mechanické flexibilitě. Grafen je možné oddělit od podložky (převážně křemíkové) díky slabým adhezním silám a přenést na libovolný substrát (kov, sklo, plasty). Epitaxní tenká vrstva na grafenu je naopak pevně vázaná, monovrstva grafenu navíc zajišťuje narostené vrstvě jistou ohebnost. Optoelektronické vlastnosti přenesených vrstev GaN (nebo GaN LED) zůstávají nezměněny. To potvrzují stabilní výsledky voltampérových (V-A) charakteristik a PL i při aplikaci mechanického namáhání a ohybu [44]. Bližší pohled na strukturu GaN LED diody v optickém mikroskopu ukazuje individuální svítivé body se závislostí svítivosti na aplikovaném proudu (obr. 2.11). Teoretickou účinnost LED diod na bázi dusíku lze zvýšit omezením kvantově omezeného Starkova jevu (QCSE) [53]. QCSE popisuje jev v kvantových jámách, kdy se vlivem vnějšího elektrického pole posouvají elektronové stavy do nižších energií a děrové stavy do vyšších energií.



Obr. 2.11: Viditelná elektroluminiscence na GaN LED diodě na grafenové podložce při aplikaci různých proudů [44].

Mikrostrukturu GaN na grafenu a samotného rozhraní GaN/grafen lze studovat v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) ve světlém (BF) nebo temném poli (DF), případně selektivní elektronovou difrakcí (SAED) [54]. Výskyt šroubových a hranových dislokací ve vrstvě GaN viditelných v DF je způsoben vysokou povrchovou energií na rozhraní GaN a grafenu (obr. 2.12). Vzájemný poměr obou dislokací lze kontrolovat tloušťkou pomocné vrstvy LT-GaN, která indukuje šroubové dislokace. Navíc se ukazuje, že v LT-GaN převažuje kubická symetrie nad šesterečnou. Proto je nutná optimalizace tloušťky této vrstvy. V případě HT-GaN se však stále jedná o monokrystalický růst, difrakční obrazce SAED ukazují šesterečnou symetrii, odpovídající hexagonální wurtzitové mřížce. Vrstvy HT-GaN rostou v silně vertikálně orientovaných krystalech. Hranice zrn jsou tvořeny

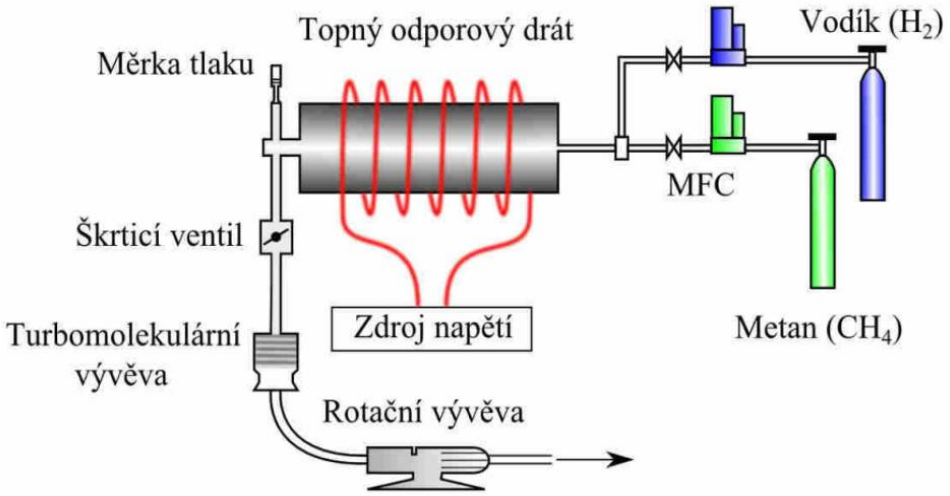
kombinací hranic zrn podkladového grafenu a z hranic koalescence zárodků GaN z raných fází růstu. Kvalita těchto vrstev je v současném stavu srovnatelná s růstem GaN na křemíku, avšak stále je horší než v případě GaN vrstev na safíru.



Obr. 2.12: TEM průřez v temném poli GaN tenkou vrstvou na grafenovém substrátu, a) "s" označují šroubové dislokace, b) "e"označují hranové dislokace. V detailu je difrakční obrazec z SAED, který potvrzuje šesterečnou symetri GaN [54].

3. Příprava grafenových substrátů metodou CVD

Grafen se na Ústavu Fyzikálního inženýrství vyrábí metodou CVD na Cu substrátech. Růst probíhá ve vysokoteplotním reaktoru (obr. 3.1), který byl sestaven Ing. Pavlem Procházkou. Aparatura je plně automatizovaná a dálkově ovládána přes počítač programem *Oven* [31]. Jádro reaktoru je tvořeno křemennou trubkou, která je zahřívána stejnosměrným proudem skrze topný odporový drát. Jako zdrojové plyny slouží metan a vodík, jejich průtok je kontrolován MFC ventily (*mass flow controllers*). Celá komora je čerpána kombinací rotační a turbomolekulární výměvy, pracovní tlak dosahuje hodnot $p = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Během růstu se však pracuje za tlaků vyšších. Požadovaný tlak je nastavován pomocí škrtícího ventilu.



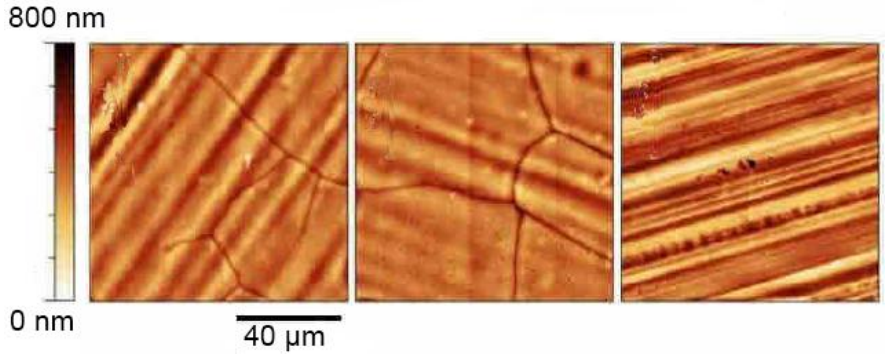
Obr. 3.1: Schéma vysokoteplotní pece pro výrobu grafenu metodou CVD [31].

3.1 Úpravy měděné fólie

Jako standardní substráty pro CVD růst grafenu se používají komerčně dostupné měděné fólie o tloušťce 25μm. Fólie je vyčištěna v acetonové lázni v ultrazvuku a izopropylalkoholu, následně vysušena proudem dusíku a umístěna do vysokoteplotní pece.

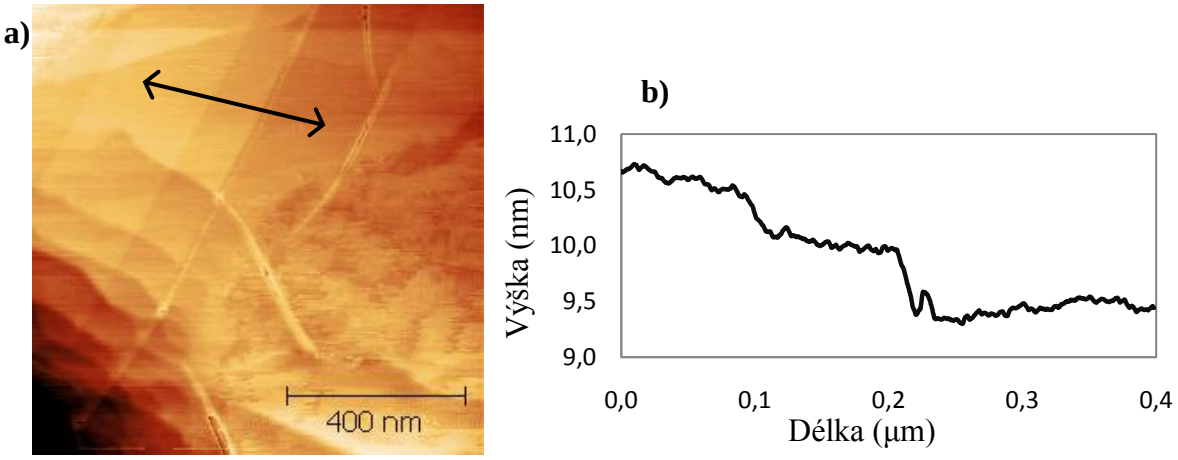
Primární ošetření povrchu Cu fólie je žíhání ve vodíkové atmosféře. Důvodem žíhání je požadavek na formování a zvětšení hranic zrn mědi. Přednostní nukleace grafenu probíhá na hranicích zrn a nerovnostech, kde pak dochází k formování více vrstev grafenu. Kvalitní monovrstvy vznikají uprostřed zrn, proto je jejich přítomnost žádoucí.

Žíhání probíhá na teplotě 1000°C po dobu 25-ti minut za proudění vodíku f_{H2} = 2 sccm, pracovní tlak je p = 5,4 Pa. Po žíhání následuje přímo fáze růstu grafenu.



Obr. 3.2: AFM topografie vyžíhané Cu fólie. Na snímcích jsou viditelné hranice zrn a silně orientované rýh po válcování, které dosahují výšky až 400 nm. Převzato z [31].

Nový způsob výroby hladké fólie je nyní ve fázi vývoje pod vedením Ing. Pavla Procházky. Jedná se o iontové naprašování mědi na speciální vrstvu Si/SiO_2. Výsledný povrch měděné fólie vyrobené naprašováním je řádově 100x kvalitnější než u komerčních fólií vyráběných válcováním (obr. 3.2). Hlavní rozdíl je v absenci podélních rýh povrchu z důvodu jiné výrobní metody. V detailním pohledu jsou nerovnosti na naprášené fólii v řádu zlomku nanometru (obr. 3.3). Na takto připravených Cu tenkých vrstvách lze tak metodou CVD získat kvalitnější grafen.



Obr. 3.3: a) AFM topografie naprašované fólie s vyznačeným profilem, b) profil povrchu naprášené tenké měděné fólie.

3.2 CVD růst grafenu

Růst grafenu probíhá bezprostředně po skončení žíhání Cu fólie ve vodíkové atmosféře. Experimentální variací růstových parametrů CVD pece (pracovní tlak, doba depozice, průtok plynů) lze získat grafenové vrstvy různé kvality a struktury.

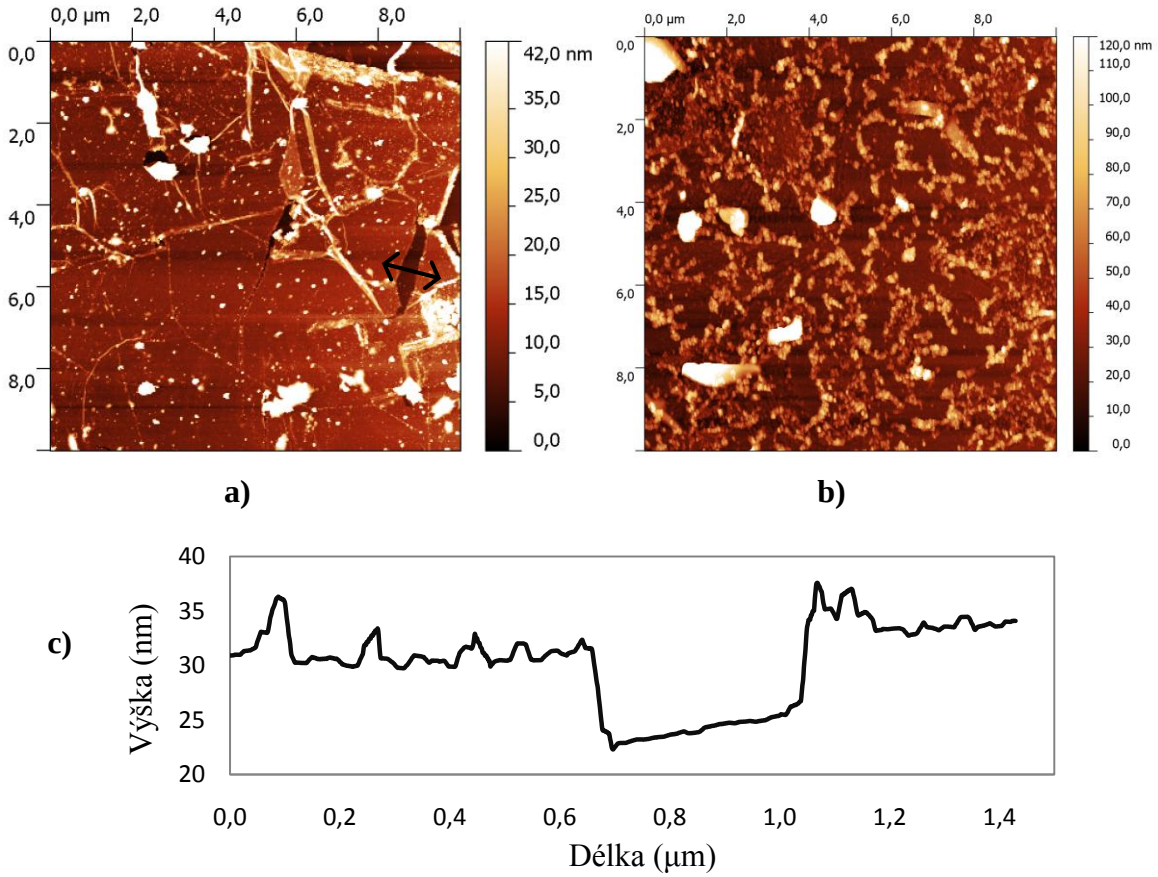
Aktuálně jsou známy dva základní typy růstu:

- polykrystalický, kdy výsledkem je souvislá plocha tvořena jednou nebo více vrstvami grafenu. Po průběhu standardního žíhání fólie při toku vodíku f_{H2} = 2 sccm a za pracovního tlaku p = 5,4 Pa, je do reaktoru o teplotě 1000°C napouštěn metan (CH_4) a vodík (H_2) o toku f_{CH4} = 35 sccm, respektive f_{H2} = 2 sccm. Tlak během růstu se udržuje na hodnotě p = 67 Pa. Tlak a tok plynů jsou udržovány konstantní v průběhu růstu po dobu 30-ti minut.
- Monokrystalický, kdy se na povrchu nachází samostatně ohraničené plochy grafenu vzniklé z jediného zárodku. Rozdíly v parametrech růstu jsou pouze v jiných pracovních tlacích, tlak pří žíhání je $p = 2$ Pa a tlak při růstu je $p = 16$ Pa. Ostatní nastavení jsou stejná jako v prvním případě. Právě snížením tlaku při žíhání se zlepší kvalita fólie a tím zmenší počet nukleačních míst. Proto také při CVD růstu grafenových krystalů za nižšího tlaku, krystaly nestihnou za čas 30-ti minut vytvořit jednolitou vrstvu.

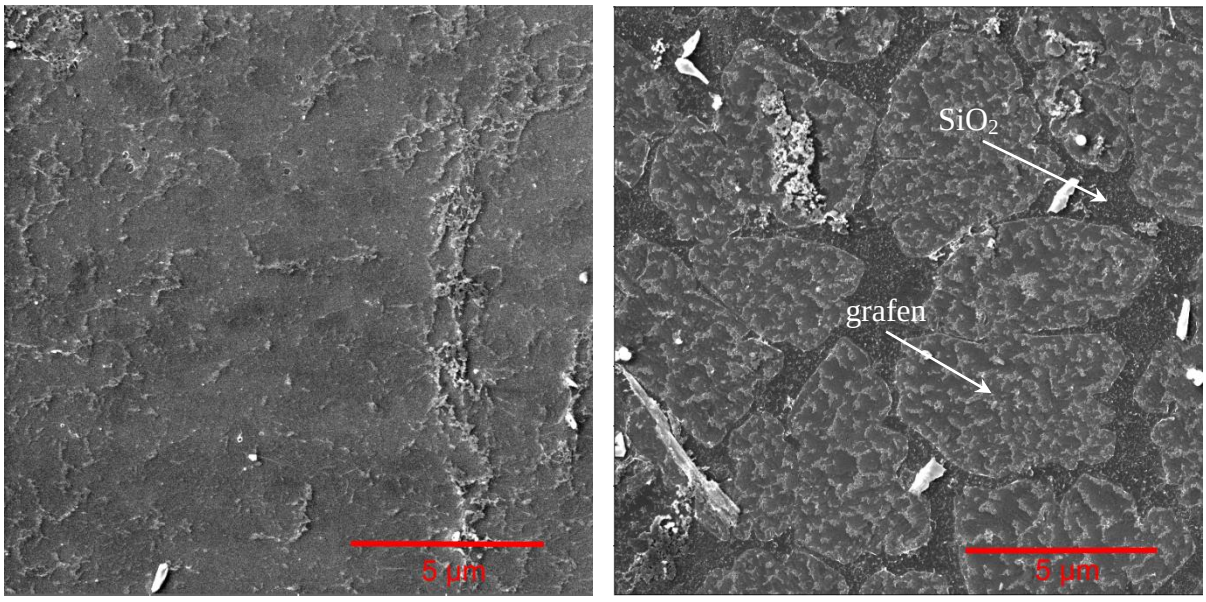
Po přenosu na křemíkový substrát se charakterizují oba typy růstu vrstev v elektronovém mikroskopu a mikroskopu AFM. Jedním z hlavních parametrů je vzdálenost mezi grafenovou vrstvou a podkladovým substrátem. Dále je pro další experimenty důležitá čistota, drsnost povrchu a schopnost reprodukovatelnosti grafenu stejné kvality.

Nejspolehlivější metodou pro určení výšky je najít rozhraní grafenu a substrátu (prasklina v povrchu grafenu). Takto nedochází ke zkreslení výšky, jako v případě několikanásobného ohybu grafenu na okraji. Výšky byly změřeny z topografie AFM v bezkontaktním módu (obr. 3.4) na několika vzorcích, výsledná tloušťka vrstvy pro polykrystaly je $z = 8 \pm 1$ nm, u monokrystalů grafenu je $z = 10 \pm 2$ nm. U grafenových monokrystalů je určení výšky z AFM měření náročné především kvůli přítomnosti nečistot na monokrystalech.

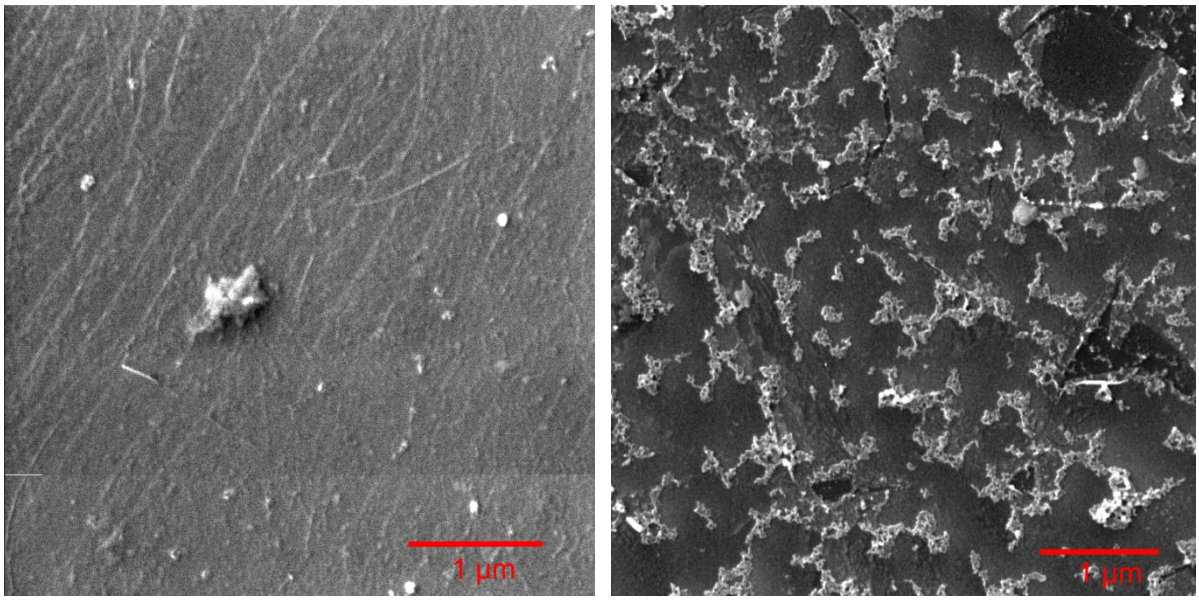
Naproti tomu SEM měření (obr. 3.5, 3.6) ukazují povrch jasně, především jsou vidět ostré okraje monokrystalů, které nebyly při AFM měřeních rozlišeny.



Obr. 3.4: AFM měření a) morfologie vrstvy polykrystalického grafenu, b) defekty povrchu grafenového monokrystalu; c) profil povrchu znázorněný na prvním snímku, ukazující výšku grafenové vrstvy.



Obr. 3.5: SEM měření grafenu po přenosu na křemík: a) polykrystalická vrstva grafenu, b) grafenové monokrystaly.



a) **b)**

Obr. 3.6: Detailní SEM měření po přenosu grafenu na SiO_2: a) polykrystalická vrstva grafenu, b) detail nečistot na grafenovém monokrystalu.

3.3 Přenos grafenu pomocí PMMA

Grafen je pro praktické použití často nutné přenést z měděné fólie na jiné substráty. Přenos grafenu metodou s polymethylmetakrylátem (PMMA) je postup získání kvalitní grafenové vrstvy na libovolném substrátu. V našem případě byly všechny grafenové vzorky přeneseny na Si(111) typu *N* (dopováno fosforem, R = 0,01-0,02 Ω·cm^{-1}).

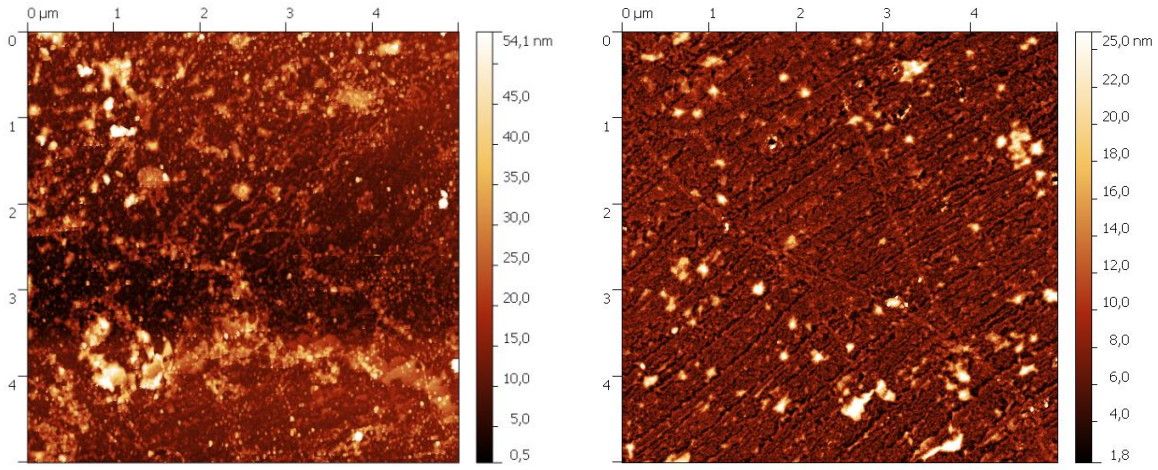
Přenos grafenu pomocí PMMA lze shrnout v několika krocích:

1) Odstranění vrstvy grafenu ze spodní strany mědi pomocí kyslíkové plasmy.
2) Rotační nanesení (spincoating) ochranné vrstvy PMMA.
3) Odleptání mědi na hladině roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ o koncentraci 0,05 g·ml^{-1}.
4) Přenos grafenu na hladinu destilované vody (30 min) pro čištění od rozpouštědla mědi.
5) Vyzvednutí grafenové vrstvy křemíkovým substrátem.
6) Vysušení na teplotě 50°C, bez tohoto kroku by adheze mezi Si a grafenem nebyla dostatečná.
7) Odstranění vrstvy PMMA v acetonové lázni (12 h), finální oplach v izopropylalkoholu.

Existuje i přímý přenos bez podpůrných vrstev, avšak i ten obsahuje několik úskalí. Grafen je v průběhu přenosu mnohonásobně křehčí a náchylnější k potrhání a nelze jej kvalitně vyčistit od rozpouštědla $Fe(NO_3)_3$. Na druhou stranu nedochází k PMMA kontaminaci.

3.4 Příprava grafenových vzorků pro depozice v UHV

Během experimentů s přenosem grafenu na Si substrát se ukázalo, že hlavním problémem je úplné odstranění vrstvy PMMA [55]. K odstranění PMMA se používá nejčastěji aceton. Jinou možností je aplikace chloroformu [56] anebo tepelného žíhání [57].



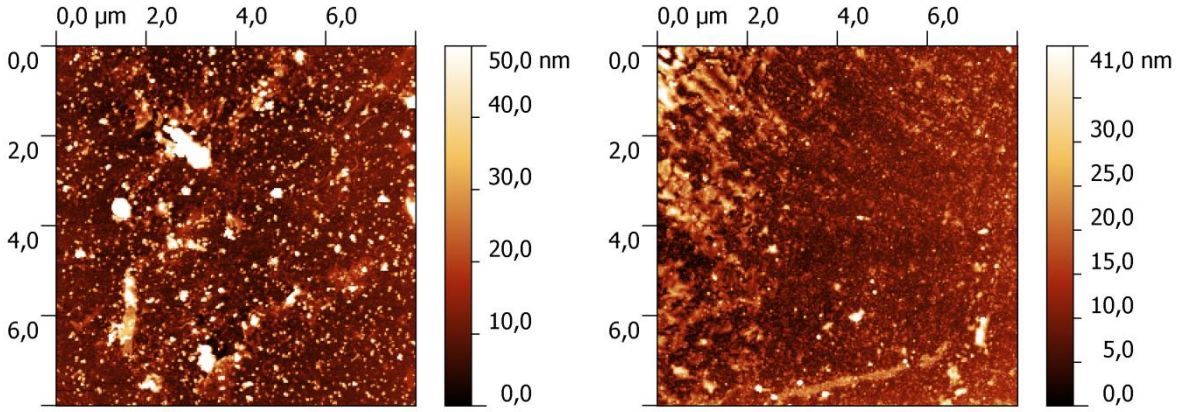
a) **b)**

Obr. 3.7: AFM snímky přeneseného grafenu užitím PMMA: a) 12 hodin leptání acetonem pro odstranění PMMA je nedostatečný čas, b) po 12-ti hodinách rozpouštění PMMA v acetonu byly přidány další 3 dny v acetonové lázni.

V rámci práce se provedly experimenty s cílem získání co nejčistějšího a nejrovnějšího povrchu grafenu, který by byl vhodný pro studium růstu Ga a GaN vrstev. Vrstva PMMA po přenosu grafenu je standardně odstraňována v acetonové lázni po dobu 12 hodin. Z měření morfologie AFM je zřetelné (obr. 3.7), že tato doba je nedostatečná.

Proto byla provedena série rozpouštění PMMA, kdy byl grafen vystaven acetonu po dobu 1,2,3,4 a 7 dní. Po jednom dni navíc nebyl pozorován téměř žádný rozdíl v topografii. Mezi 3. a 4. dnem se na grafenu vyrýsovaly údolí hluboká průměrně 5 nm, odpovídající hranicím zrn měděné fólie (obr. 7b). Po sedmi dnech v acetonu se na grafenu začaly objevovat nežádoucí ostrůvkové shluky, nejspíše způsobené kondenzací nečistot v acetonu (obr. 3.8a). Proto jako ideální přídavný leptací čas byly zvoleny 3 dny.

Vliv chloroformu na leptání PMMA nebyl v našich experimentech potvrzen. Povrch grafenu v lázni chloroformu se v rozmezí 1 hodiny až dne změnil pouze k horšímu (obr. 3.8b).

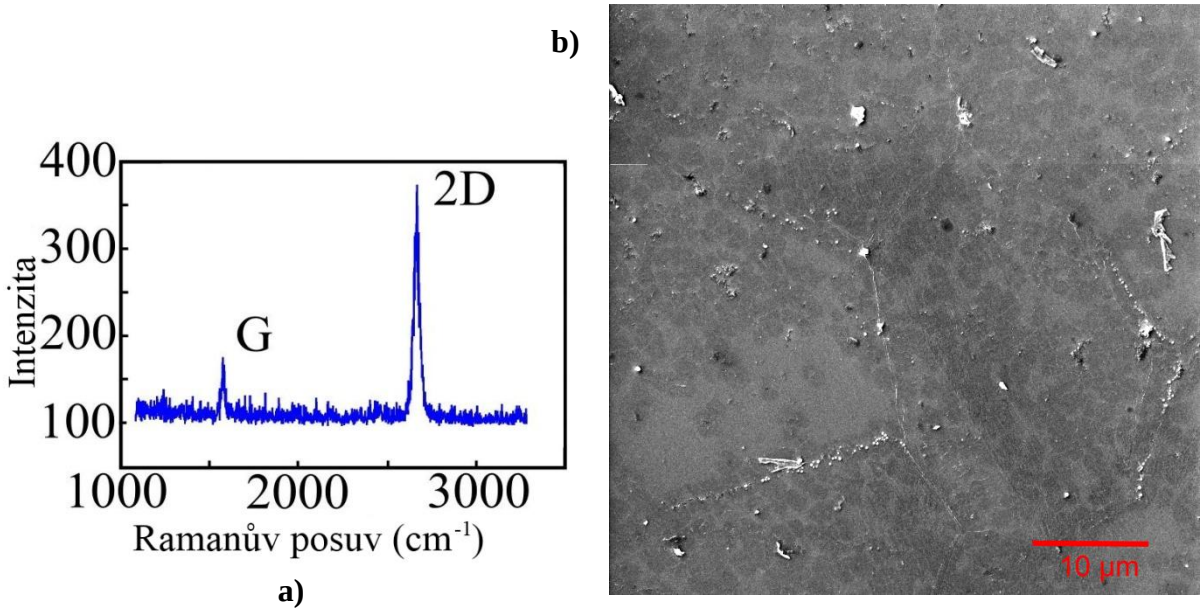


a) **b)**

Obr. 3.8: AFM měření morfologie grafenu po špatném způsobu čistění: a) po 7 dnech v acetonu, b) po 1 dnu v chloroformu.

Při vytahování grafenových substrátů z acetonu byl vždy dodržován postup opakovaného střídavého oplachování v pořadí: čistý aceton, deionizovaná voda, izopropylalkohol a opět deionizovaná voda. Celý proces je opakován 4-5 krát pro maximální dekontaminaci vzorku. Během jednotlivých oplachů nesmí grafen uschnout. Jako poslední se grafen oplachuje v izopropylalkoholu s následným vysušením proudem dusíku. Výsledná kvalita a čistota grafenu byla ověřena elektronovým mikroskopem a ramanovou spektroskopií (obr. 3.9).

Vliv žíhání na povrch grafenu bude diskutován v kapitole 4.2.1.



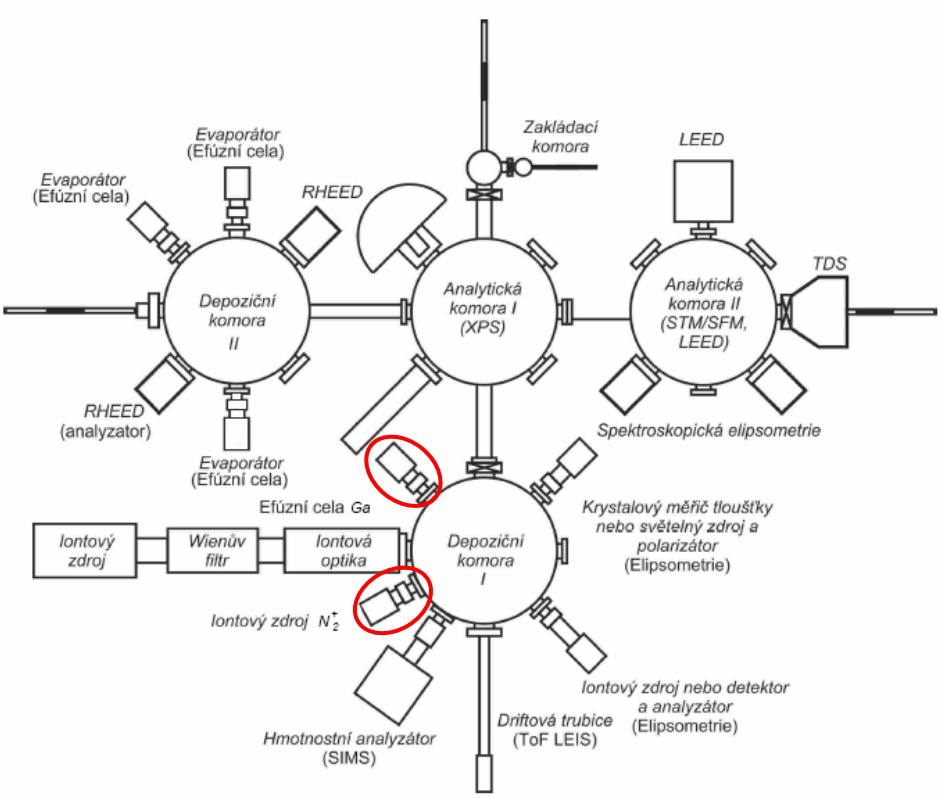
a)

Obr. 3.9: Kontrola kvality grafenového povrchu po ukončení chemického čištění v acetonu: a) ramanovou spektroskopií, b) v elektronovém mikroskopu.

4. Depozice Ga a GaN na grafenový substrát

4.1 Depoziční systémy

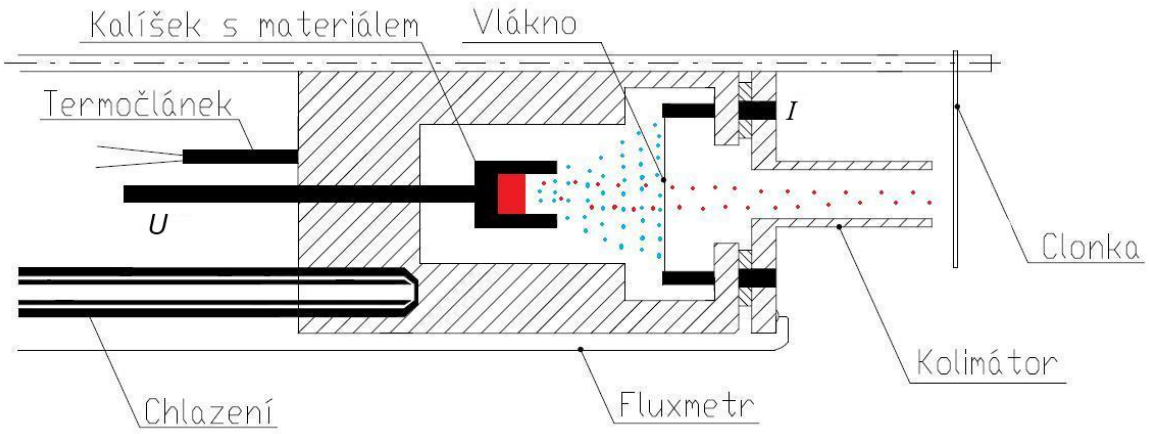
Všechny depoziční experimenty byly provedeny na komplexním vakuovém systému na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Aparatura sestává ze vstupní zakládací komory, zásobníku pro vzorky (tzv. karusel) a dvojice depozičních komor, kde jsou umístěny efúzní cely, iontové zdroje a detektory částic. Dvě komory jsou analytické, kde jsou instalované techniky pro kontrolu a růstu tenkých vrstev jsou krystalový měřič, hmotností spektrometr, rentgenová fotospektroskopie (XPS), LEED a jiné. Schéma systému je na obr. 4.1. Čerpání je zajišťováno pomocí kombinace rotačních, turbomolekulárních a iontových výměv.



Obr. 4.1: Uspořádání systému UHV komor v laboratoři na Ústavu Fyzikálního inženýrství v Brně. Zdroje svazků gallia a dusíku jsou vyznačeny.

Pro depozici gallia byla použita efuzní cela. Obecné schéma efuzní cely je na obr. 4.2. Vlákno žhavené proudem I slouží jako zdroj termoemisních elektronů, které jsou urychlovány na kalíšek vysokým napětím $U = 800$ V. Kalíšek plní funkci zásobníku depozičního materiálu, který je zahříván dopadem elektronů teplotu vypařování. Při překročení teploty vypařování

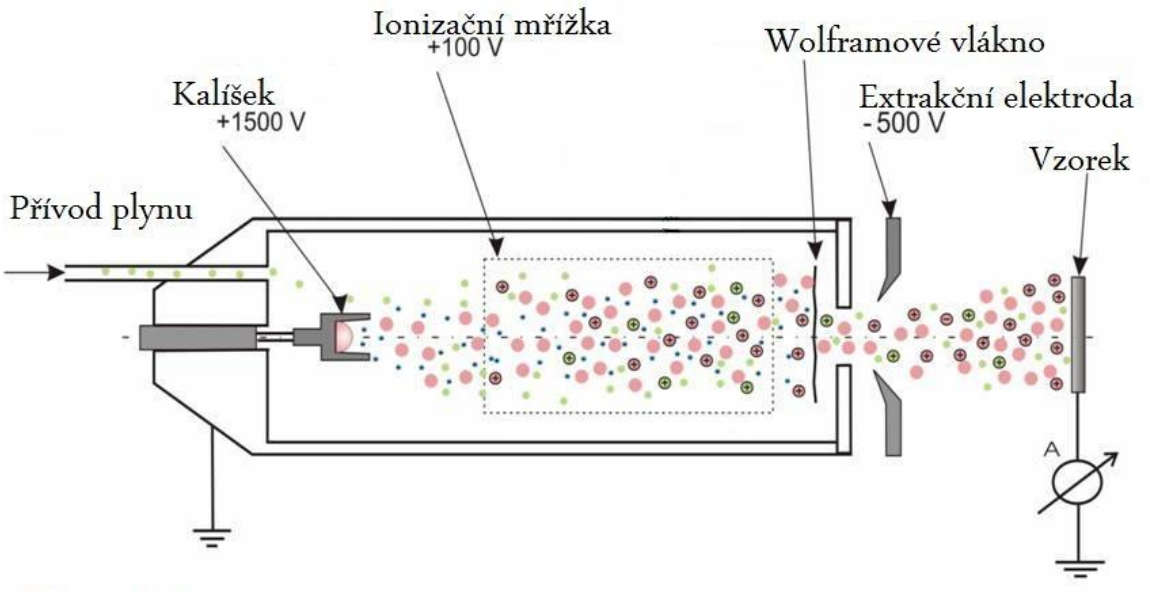
se začínají z kalíšku vypařovat atomy materiálu. Určité množství vypařených atomů se v průběhu letu ionizuje v důsledku srážky s elektrony. Část vzniklých iontů, dopadajících na kolimátor, určují iontový proud (flux), který je úměrný toku neutrálních částic. Podle této hodnoty lze určit počet částic dopadajících na vzorek. Jelikož jsou používány k ohřevu vysoké výkony a tím i teploty, je nutno efuzní celu chladit. Chlazení je realizováno měděným chladičem a koaxiálním aktivním vodním chlazením.



Obr. 4.2: Schéma principu funkce efuzní cely [58].

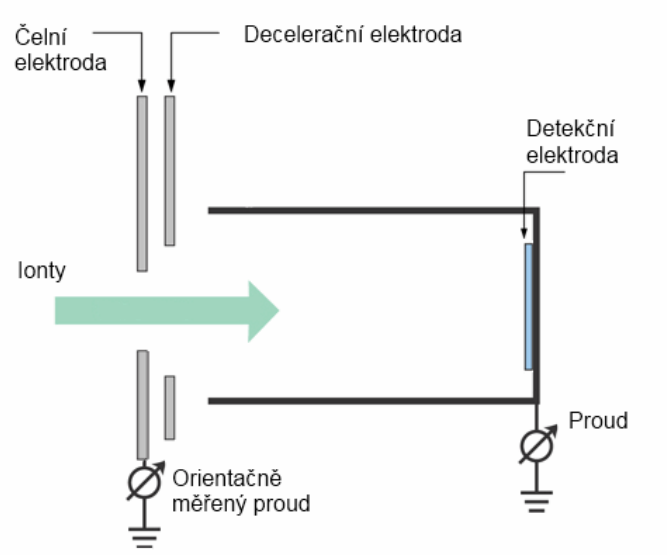
Jako zdroj dusíkových iontů byl užit iontově-atomární zdroj, který byl používán v režimu iontového zdroje. Schéma iontově-atomárního zdroje je na obr. 4.3. Iontově-atomární zdroj je kombinací efuzní cely a elektron-srážkového iontového zdroje. Hlavní rozdíl je v přidání ionizační mřížky mezi žhavené vlákno a kalíšek a možnost napouštět do zdroje plyn. V oblasti mřížky se nachází ionizační prostor s konstantním potenciálem. Termoemisní elektrony se zde pohybují pomalou rychlostí rovnoměrně přímočaře a tím dojde ke zvýšení pravděpodobnosti ionizace vypařovaného materiálu proudícího efuzním tokem opačným směrem. Svazek takto vzniklých kladných iontů je ze zdroje extrahován vysokým záporným potenciálem a fokusován na vzorek. Energie iontu dopadajícího na vzorek je dána rozdílem potenciálů mezi místem vzniku iontu a vzorkem. Pro dosažení nízkých, až termálních energií iontů je možnost celý iontově-atomární zdroj připojit na zdroj plovoucího napětí.

Pokud je do zdroje napuštěn dusíkový plyn, lze získat kombinovaný iontový svazek pro Ga a dusík. Aktuálně je však kalíšek s materiálem prázdný a tento zdroj je proto využíván pouze jako zdroj dusíkových iontů. Pro depozici Ga je používána galliová efuzní cela.



Obr. 4.3: Schéma iontové-atomárního zdroje s typickými hodnotami napětí [59].

Pro detekci iontových svazků se používá upravená Faradayova sonda, která je umístěna přímo na manipulátoru v depoziční komoře. Obecně slouží Faradayova sonda pro detekci nabitých částic (iontů nebo elektronů), které proletí otvorem až na detekční elektrodu (obr. 4.4). Otvor bývá typicky malý, v tomto případě r = 1 mm. Z důvodu geometrické konstrukce komory, kdy některé efuzní cely a zdroje svírají s osou sondy velký úhel (54°) a tím zkreslují měření, je pro orientační měření výhodnější měřit proud dopadajících částic přes čelní elektrodu. Čelní elektroda je plíšek s definovanou plochou ($S = 1\,\mathrm{cm}^2$). Připojením čelní elektrody k pikoampérmetru tak lze měřit proud na plochu $1\,\mathrm{cm}^2$.



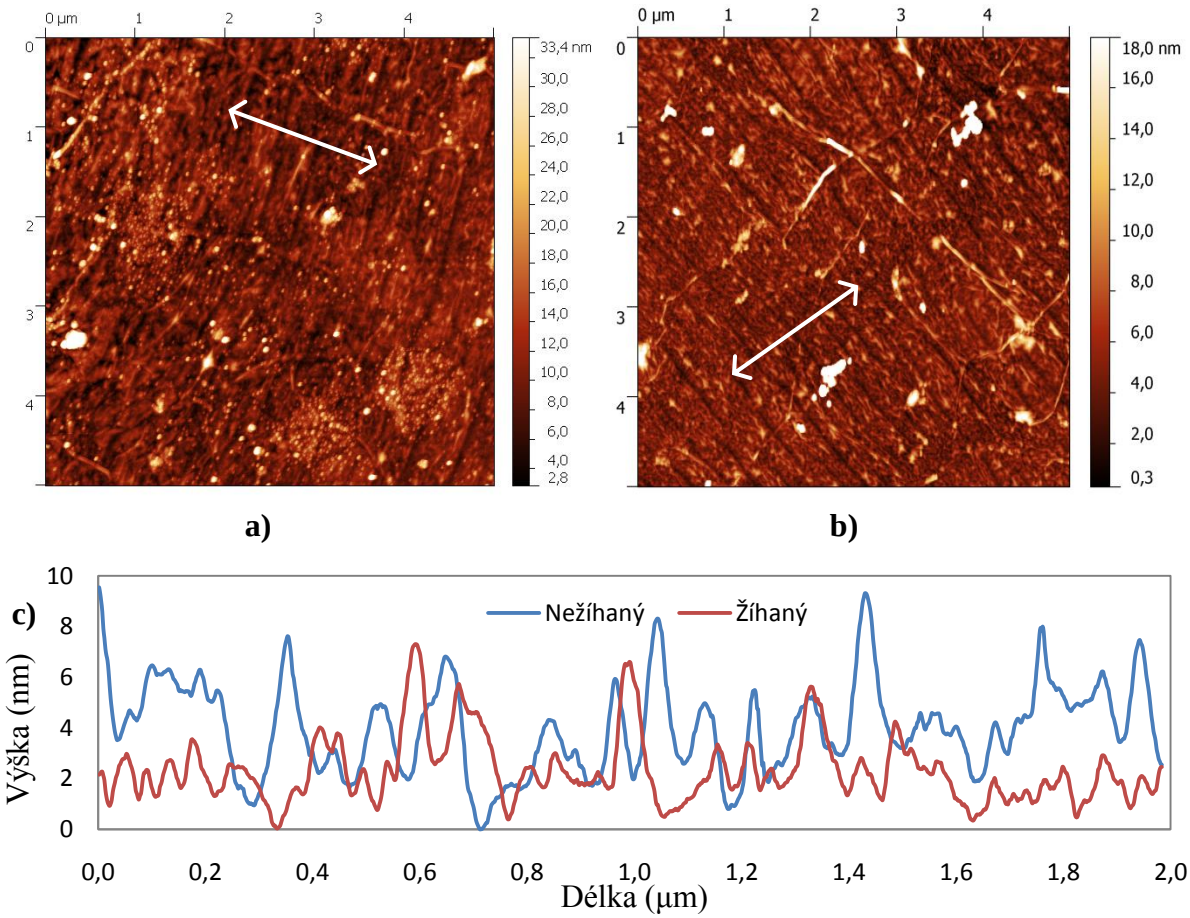
Obrázek 4.4: Obecné schéma Faradayovy sondy s čelní elektrodou.

4.2 Žíhání grafenu

Žíhání povrchu vzorků v UHV je proces, při kterém dochází v důsledku zahřívání vzorku k pohybu částic po povrchu, případně k jejich desorbci. Tímto dochází k vyrovnávání nerovností povrchu a zároveň k odstranění ulpěných nečistot.

Připravené a vyčištěné grafenové vzorky byly žíhány průchodem proudu v UHV podmínkách po dobu dvou hodin za teploty $T = 400°C$. Teplota žíhání byla zvolena podle experimentů v literatuře [56] a kontrolována optickým pyrometrem s emisivitou $E = 0{,}7$. Před a po žíhání bylo pořízeno měření morfologie užitím AFM v bezkontaktním módu. Z obrázků povrchu grafenu je patrná změna v úbytku nečistot a došlo k celkovému zvýraznění povrchového podélného zvrásnění, které se přeneslo v průběhu CVD růstu z hranic zrn mědi (obr. 4.5). Z těchto důvodů byly všechny substráty žíhány před depozicí.

Výška zvrásnění byla statisticky určena jako: $z = 3{,}7 \pm 0{,}6\,\text{nm}$. Drsnost povrchu se po žíhání snížila dvojnásobně. Po provedení všech čistících procedur je povrch pro další experimenty dostatečně čistý, i přestože obsahuje viditelné nečistoty.



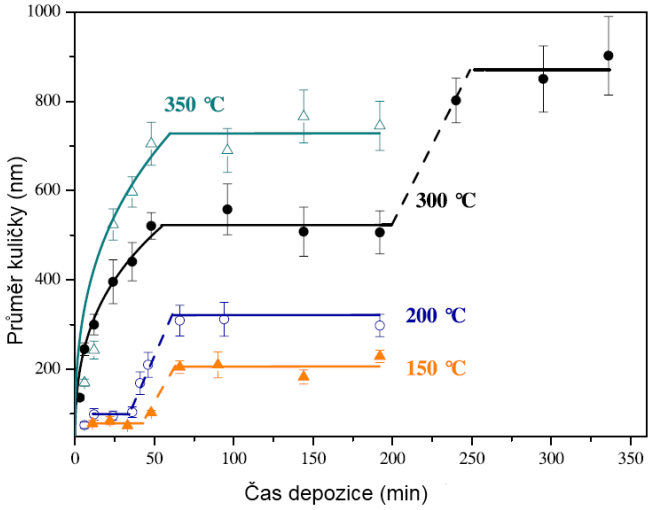
Obr. 4.5: AFM topografie grafenu a) před žíháním a b) po žíhání za 400°C v podmínkách UHV, c) profily zvrásnění vzorku před a po žíhání.

4.3 Intenzita svazků gallia a dusíku

Pozice pro maximální svazek částic na vzorek byla před každou depozicí hledána pomocí Faradayovy sondy. Měření profilu svazku probíhá přes čelní elektrodu. Hodnota maximálního proudu pro galiovou celu při nastaveném toku $I_{FLUX} = 77$ nA byla $I_F = 0{,}44$ μA. To odpovídá přibližné rychlosti depozice Ga 0,18 monovrstvy za minutu [60]. Pro iontově-atomární zdroj dusíku za pracovního tlaku $p = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa byl maximální proud $I_F = 1{,}14$ μA na čelo sondy.

4.4 Růst Ga na grafenu

Motivací pro tento experiment byly články o růstu gallia na Si(111) [60, 61], kde se studovala rychlost a mód růstu, hustota pokrytí, velikost a výška vrstev deponovaných za různých podmínek. Růst Ga na Si je ostrůvkovitý a při zvyšující se teplotě substrátu roste počet a velikost Ga kuliček. Navíc se objevuje závislost velikosti Ga kuliček na depozičním čase, kdy už po 60-ti minutách se přestávají kuličky zvětšovat (obr. 4.6). Tento teoretický trend byl prověřen pro teploty v rozmezí 150°C až 350°C.



Obrázek 4.6: Závislost velikosti Ga ostrůvku na čase depozice [60].

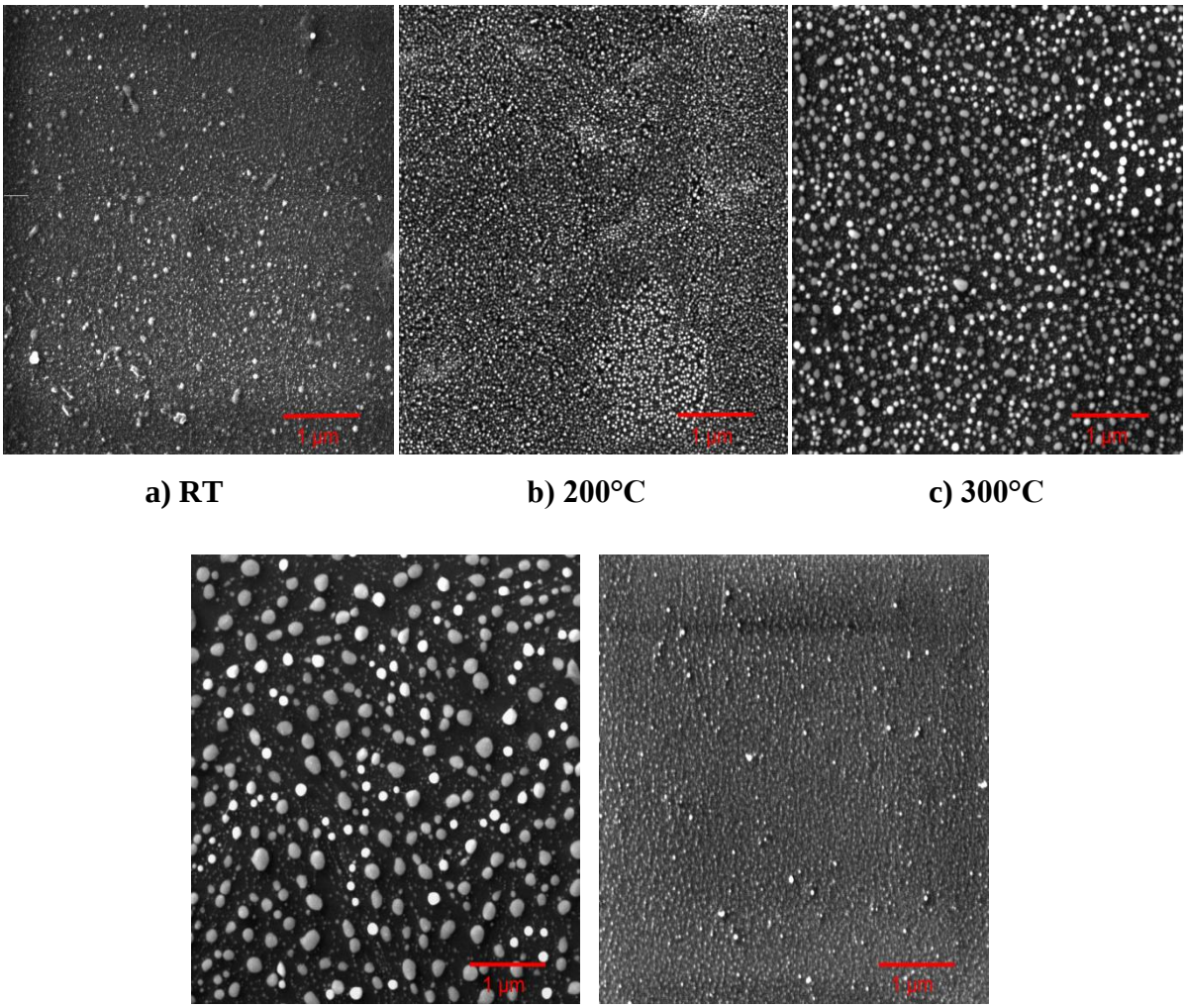
Proto byly provedeny obdobné experimenty s depozicemi Ga na grafenové substráty. Hlavní prioritou bylo zjistit, zda gallium na grafenu ulpí, studovat teplotní závislost růstu a ověřit rozlišitelnost mezi nerovnostmi na grafenu a Ga kuličkami. Kvalitativní rozdíly (čistota, rovinnost) mezi povrchem grafenu a Si(111) pro účely krystalového růstu byly odlišné a proto je důležité znát parametry růstu gallia na grafenu. Aktuálně jsou křemíkové substráty využívány jako hlavní podkladný substrát pro grafen.

4.4.1 Teplotní závislost růstu Ga na grafenu

Byla provedena série depozic Ga na grafen za pěti různých teplot: pokojová teplota (RT), 200°C, 300°C, 400°C a 500°C. Všechny experimenty probíhaly za konstantních podmínek. Ideální pozice vzorku vůči efuzní cele byla nalezena pomocí Faradayovy sondy.

Doba depozice byla $t = 1$ h, pracovní tlak: $p = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Parametry Ga efuzní cely byly: proud vláknem $I_{FILL} = 2{,}69$ A, napětí na kalíšku $U = 800$ V, emisní proud $I_E = 33{,}4$ mA, proud iontů $I_F = 77$ nA.

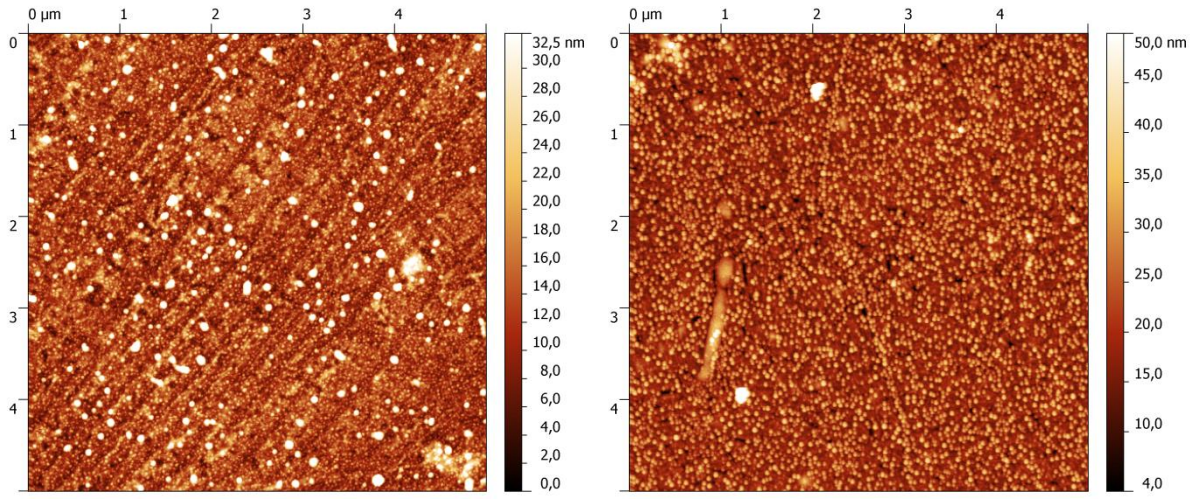
Po každé depozici Ga byla provedena: SEM pozorování, měření XPS pro určení množství a koncentrace gallia na grafenu a měření AFM pro určení výšky Ga struktur.



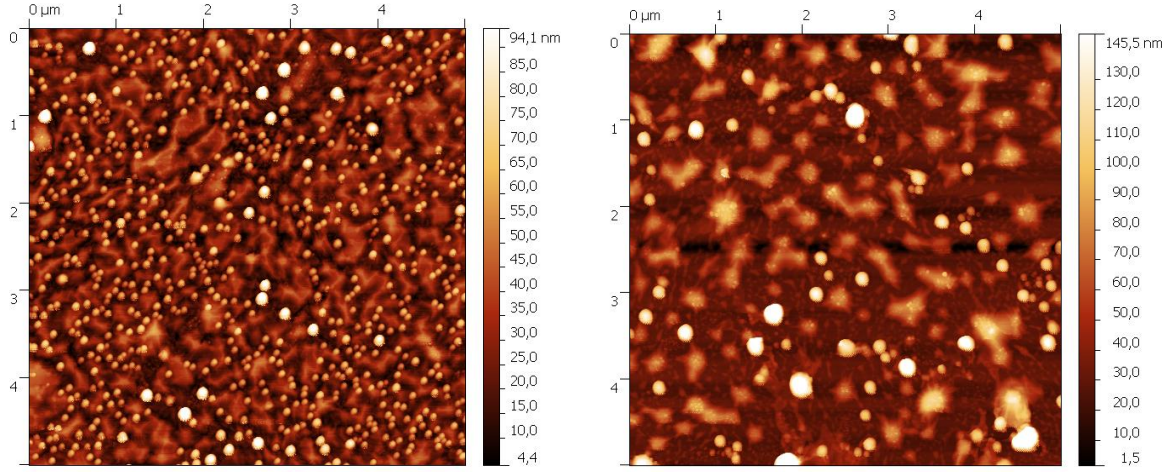
a) RT **b) 200°C** **c) 300°C**

d) 400°C **e) 500°C**

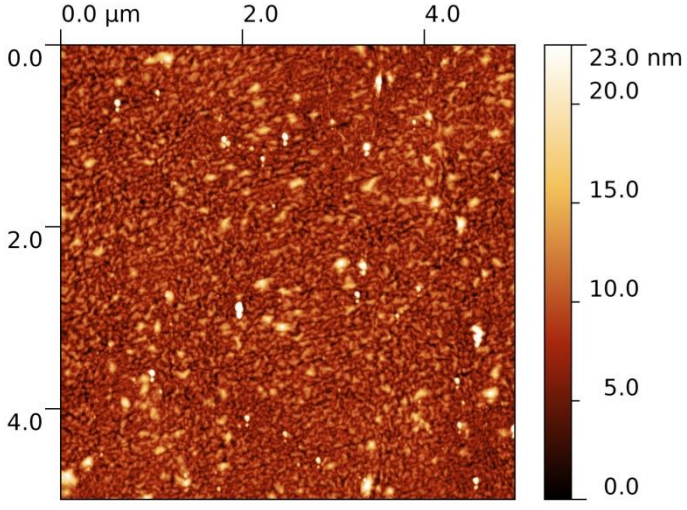
Obr. 4.7: Přehled SEM měření povrchu grafenu po depozici galia pro různé teploty: a) pokojová teplota, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C a e) 500°C.



a) RT **b) 200°C**



c) 300°C **d) 400°C**



e) 500°C

Obr. 4.8: Přehled AFM měření morfologie grafenu po depozici galia: a) pokojová teplota, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C a e) 500°C.

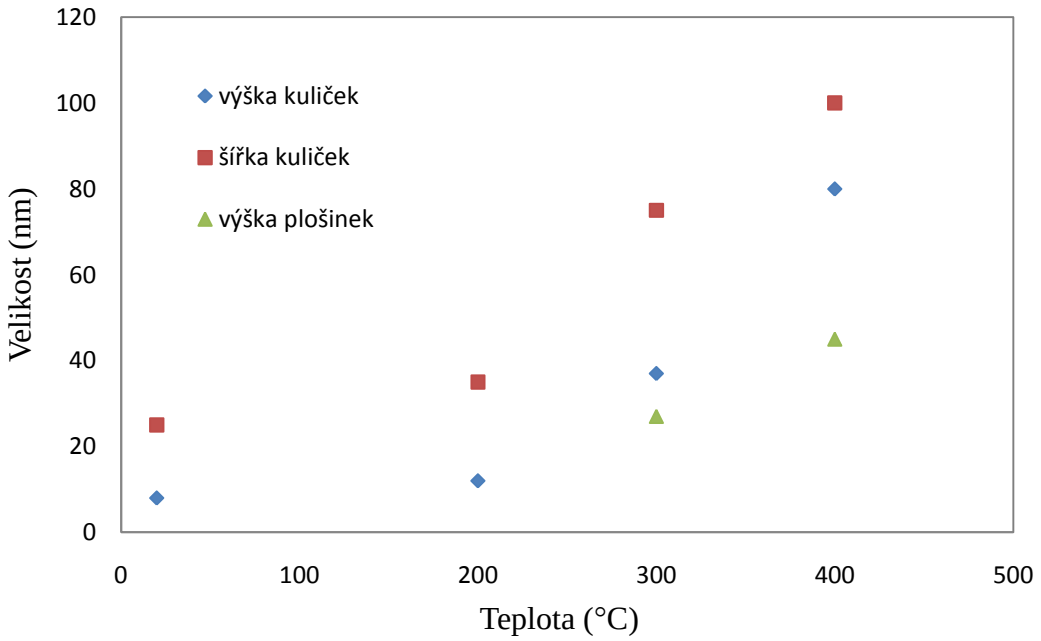
Snímky SEM a AFM zobrazují postupné změny morfologie grafenu po růstu gallia za různých teplot (obr. 4.7, 4.8). Při pokojové teplotě lze pozorovat nukleaci malých ostrůvků gallia velikosti až do 10 nm. Malá velikost je zapříčiněna malou povrchovou energií a tudíž malou difúzní délkou. Jelikož atomy nemají dostatečnou difúzní délku, nemohou utvořit větší ostrůvky. Jakmile však začne stoupat teplota substrátu na 200°C a tím i energie částic na povrchu, difúzní pohyb se stane hlavní hybnou silou růstu.

Při 300°C nastává viditelná diferenciace růstu, kdy se část kuliček změní ve vystouplé plošinky o menší výšce a druhá část kuliček dále pokračuje v typickém ostrůvkovém růstu. Toto rozdělení se stává ještě zřetelnější při teplotě depozice 400°C. Oba druhy útvarů se stále zvětšují, stejně jako rozestupy mezi nimi.

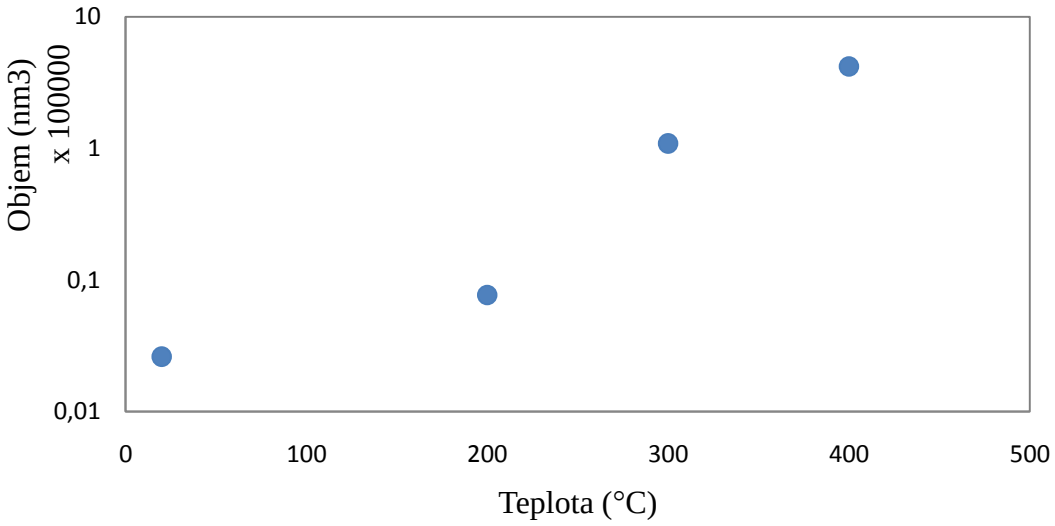
Avšak při dalším zvýšení teploty depozice na 500°C už k růstu Ga nedochází, dopadající atomy se při této teplotě z povrchu desorbují a pouze zanedbatelné množství ulpí na grafenu. Morfologie AFM za 500°C odpovídá morfologii po žíhání, jen s rozdílem vymizení preferenčního směru zvrásnění, které je vytvořeno už při CVD výrobě grafenu.

Závislost velikosti rozměrů ostrůvků gallia na teplotě substrátu je na obr. 4.9. Růst plošinek byl pozorován pouze pro teploty depozice 300°C a 400°C. Naměřené výšky plošinek pak byly 30 nm a 50 nm pro teploty 300°C, respektive 400°C. Šířku plošinek nelze přesně kvantifikovat, protože jejich tvary nejsou konzistentní.

Se znalostí výšky a šířky kuliček a za předpokladu tvaru kuličky jako rotačního elipsoidu, lze odhadnout vzájemný vztah objemu kuličky na depoziční teplotě (obr. 4.10).

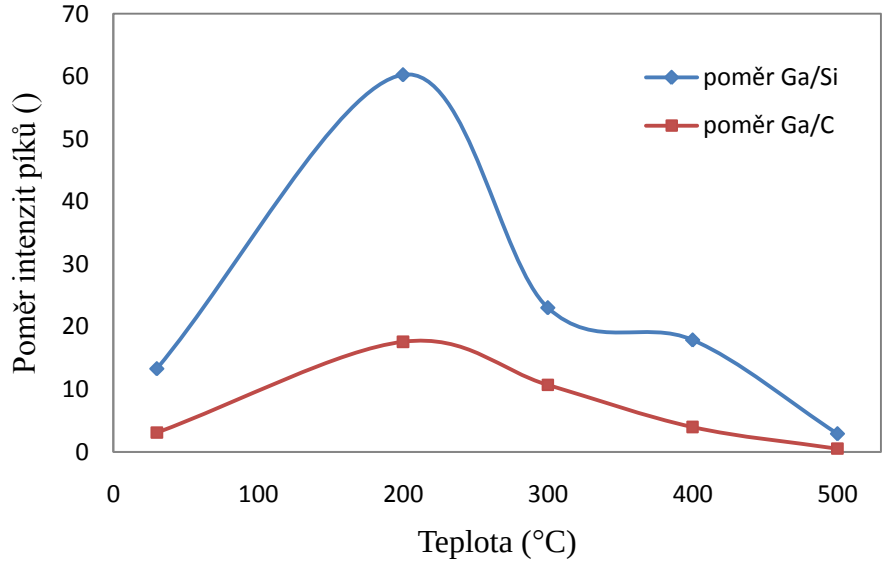


Obr. 4.9: Závislost průměrné výšky a šířky ostrůvků gallia a výšky Ga plošinek na teplotě.

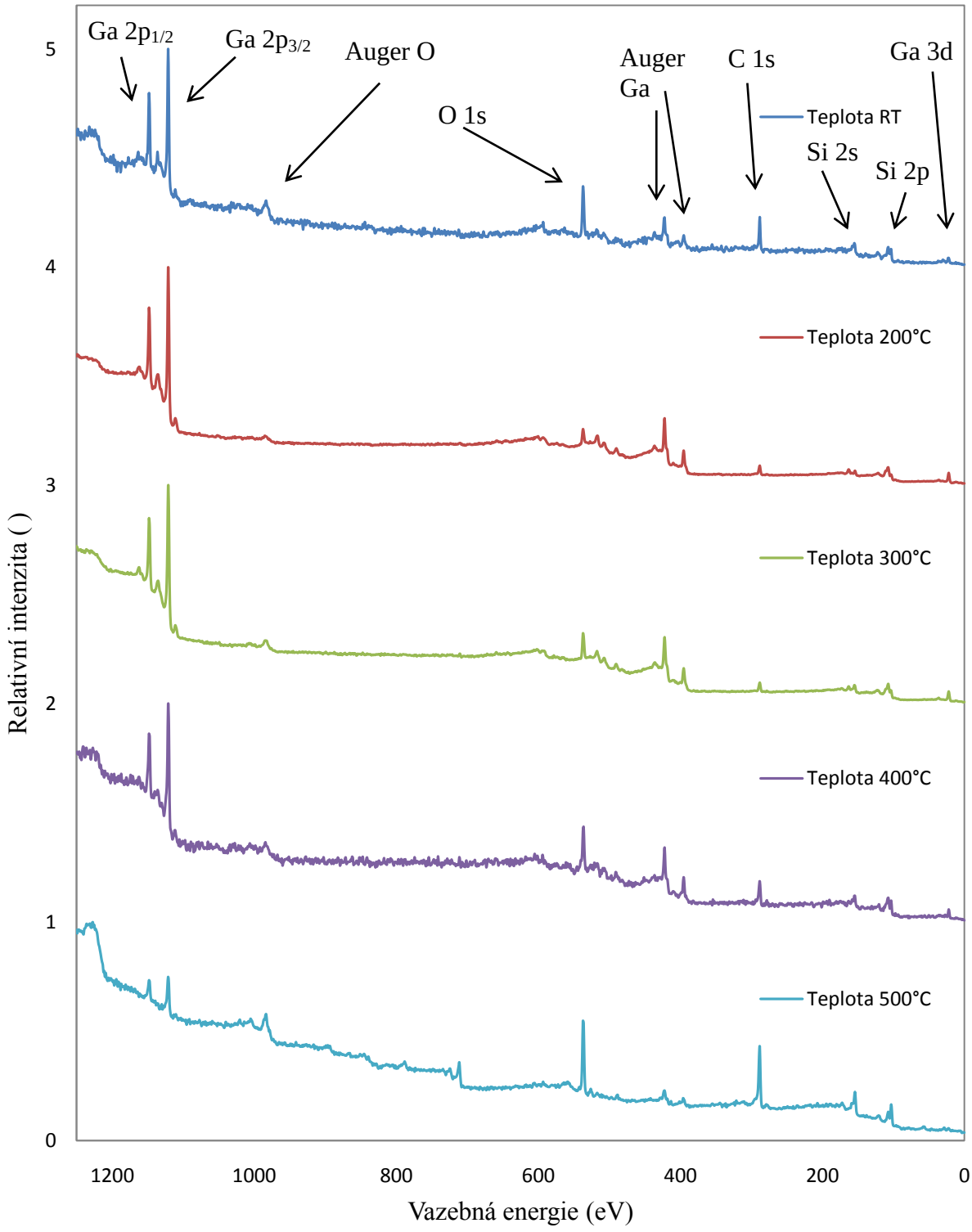


Obrázek 4.10: Závislost objemu Ga kuliček v logaritmickém měřítku na teplotě depozice.

Přehledová XPS spektra depozic Ga na grafen pro všechny teploty jsou na obr. 4.12. Ze spekter je zřetelná závislost změny intenzity píků gallia, uhlíku a křemíku na teplotě. Ze znalosti jak Ga na grafenu roste, lze odhadnout relativní množství Ga povrchu. Odhad lze určit z relativního poměru ploch píků gallia Ga $2p_{3/2}$ a uhlíku C 1s, respektive gallia Ga $2p_{3/2}$ a křemíku Si 2p. Závislost poměru plochy píků na teplotě substrátu je vynesena na obr. 4.11. Za teploty 500°C je poměr píků v porovnání s ostatními teplotami zanedbatelný.



Obr. 4.11: Graf poměru píku gallia Ga $2p_{3/2}$ a uhlíku C 1s, a gallia Ga $2p_{3/2}$ a křemíku Si 2p. Proloženo křivkou pro zlepšení viditelnosti trendu.



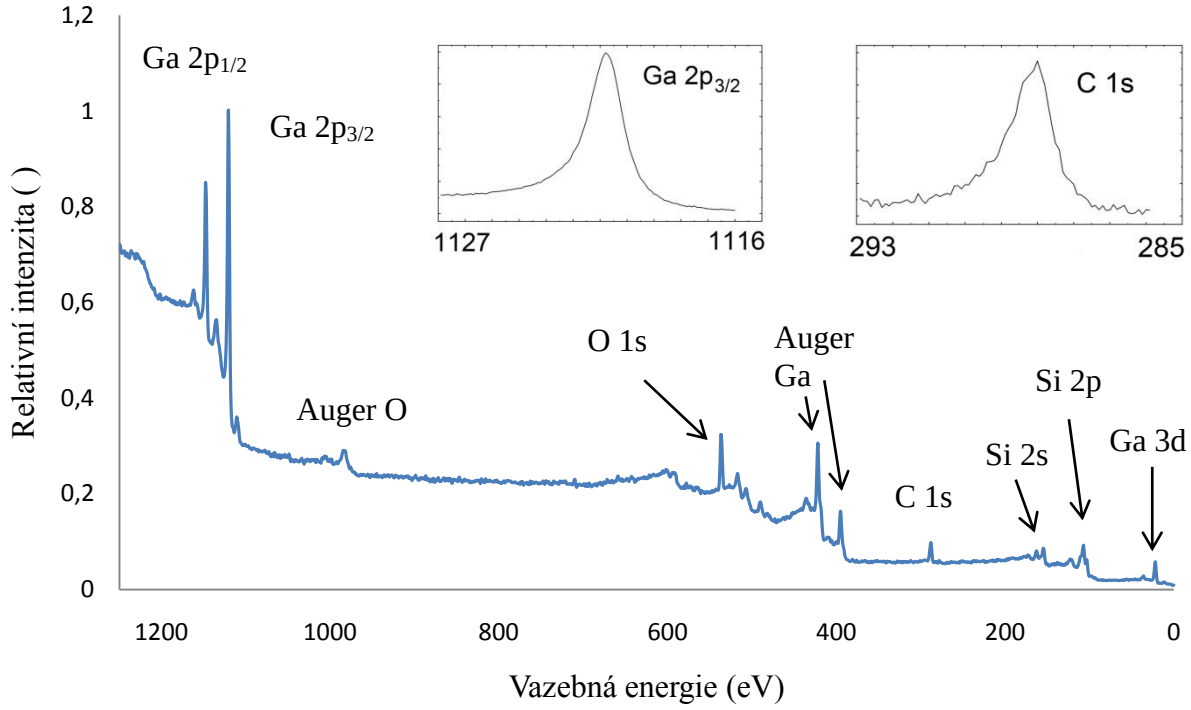
Obrázek 4.12: Přehledová spektra XPS pro různé teploty depozice Ga na grafen.

Relativní intenzita dvou hlavních galliových píků Ga $2p_{3/2}$ a Ga $2p_{3/2}$ se jeví jako konstantní v rozmezí pokojové teploty až 400°C. Při teplotě 500°C intenzita Ga výrazně slábne, naopak intenzita uhlíku C 1s a křemíku Si 2s a Si 2p je výšší. To vede k závěru, že většina Ga atomů se po dopadu desorbuje z povrchu.

4.4.2 Depozice Ga za zvýšené teploty

Jako další experiment bylo zvoleno detailní studium růstu Ga na grafen za teplot 300°C a 400°C, kdy se právě tvoří 2 druhy Ga ostrůvků. Tyto teploty jsou v laboratoři standardně používány pro růst Ga a GaN na křemíkových substrátech.

Doba depozice byla $t = 1$ h, pracovní tlak: $p = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ Pa. Parametry Ga efuzní cely byly: proud vláknem $I_{FILL} = 2{,}58$ A, napětí na kalíšku $U = 800$ V, emisní proud $I_E = 36{,}2$ mA, proud iontů $I_F = 77$ nA.



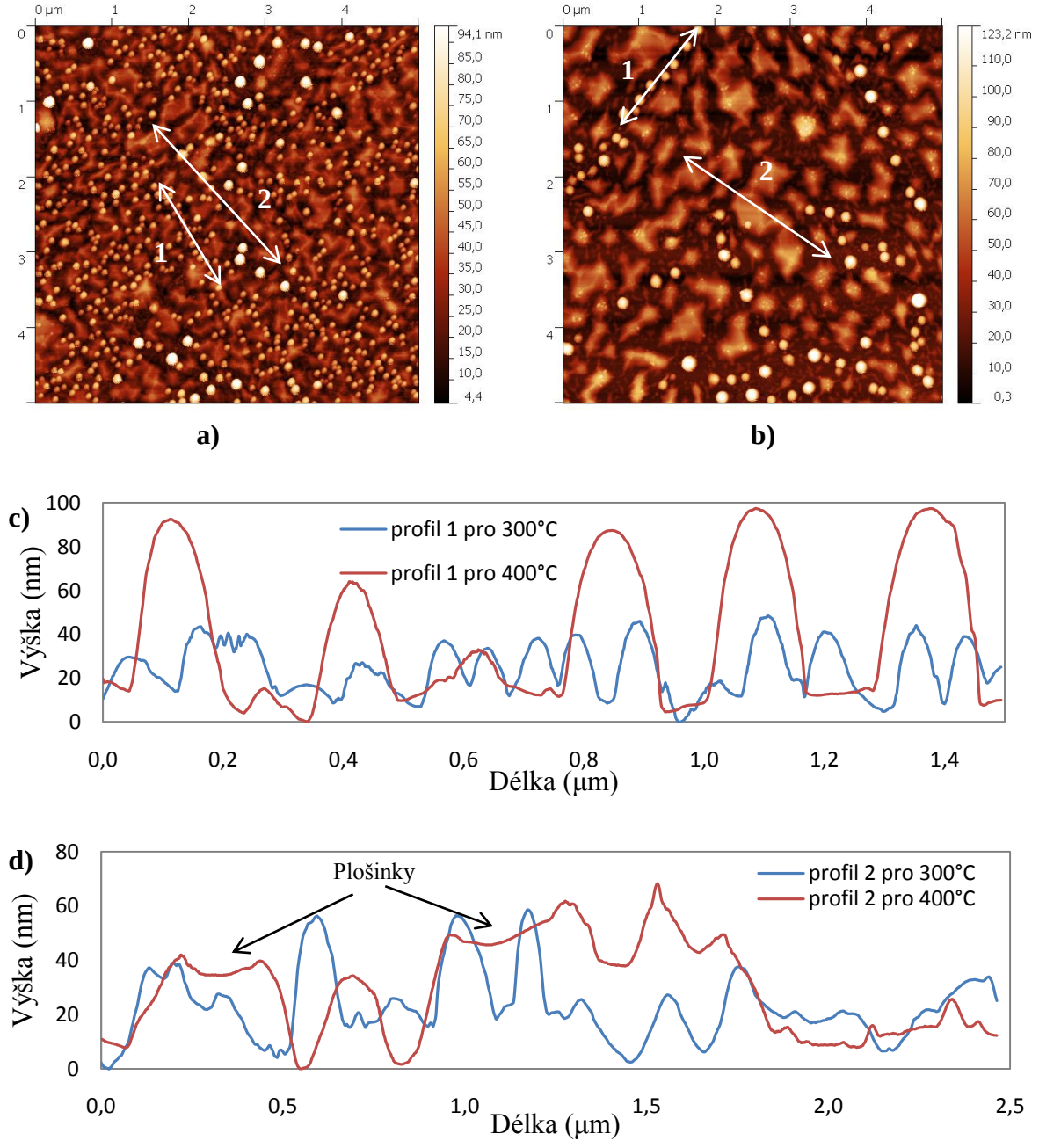
Obr. 4.13: Přehledové XPS spektrum Ga na grafenu deponované po dobu 1 hodiny za teploty 300°C. V detailu píky Ga $2p_{3/2}$ a C 1s.

Měření XPS spekter pro obě teploty potvrzuje přítomnost gallia na vzorku po depozici (obr. 4.13).

Při AFM analýze povrchu po depozici byly objeveny dva druhy samostatně stojících Ga struktur, kulaté ostrůvky (kuličky) a ostrůvky ve formě plošinek. Kuličky jsou očekávaný výsledek depozice, stejný typ růstu probíhá i na křemíku [61]. Na druhé straně Ga plošinky na grafenu nejsou často pozorovány na jiných substrátech. Jedním z možných vysvětlení jsou dva růstové módy Ga na grafenu, kdy mód růstu Ga na grafenu je závislý na místech s odlišnou smáčivostí. Ve výskytu kuliček lze vypozorovat jistou pravidelnost, kuličky řetízkují jako by sledovaly nějakou linii. Touto linií jsou s největší pravděpodobností hranice

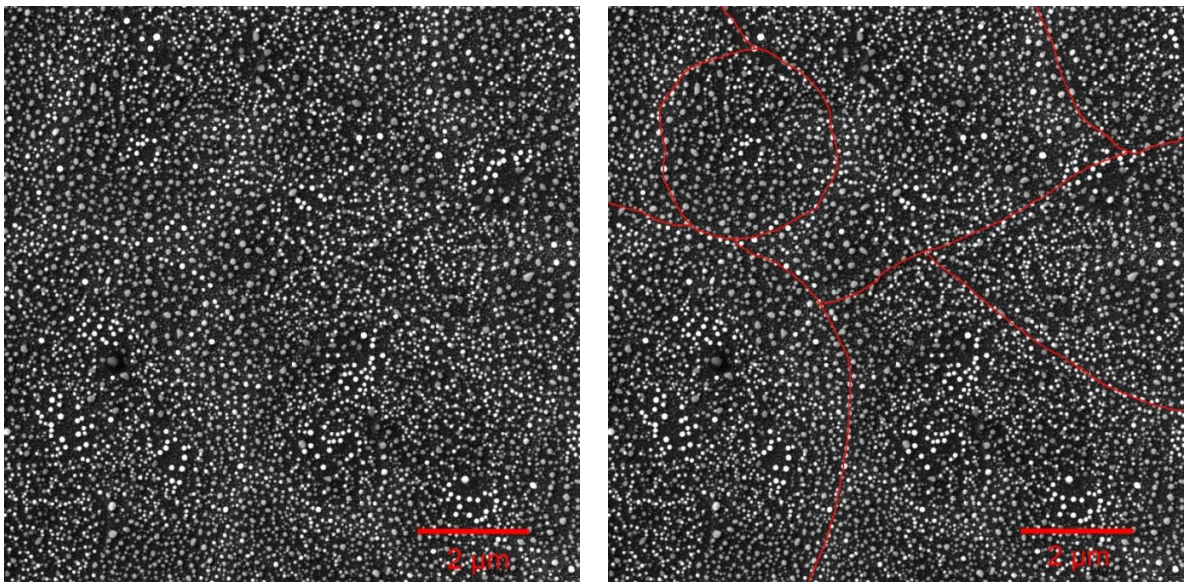
zrn polykrystalického grafenu. Zrno grafenu odpovídá monokrystalu. Tam, kde jednotlivá zrna srůstají, anebo se překrývají, pak vznikají hranice zrn.

Z profilů byly zjištěny rozměry Ga ostrůvků (obr. 4.14). Pro teplotu depozice 300°C se pohybuje průměrná výška kuliček mezi 42 ± 5 nm a výška plošinek 25 ± 5 nm. Za 400°C je výška kuliček 75 ± 7 nm a výška plošinek 45 ± 9 nm.



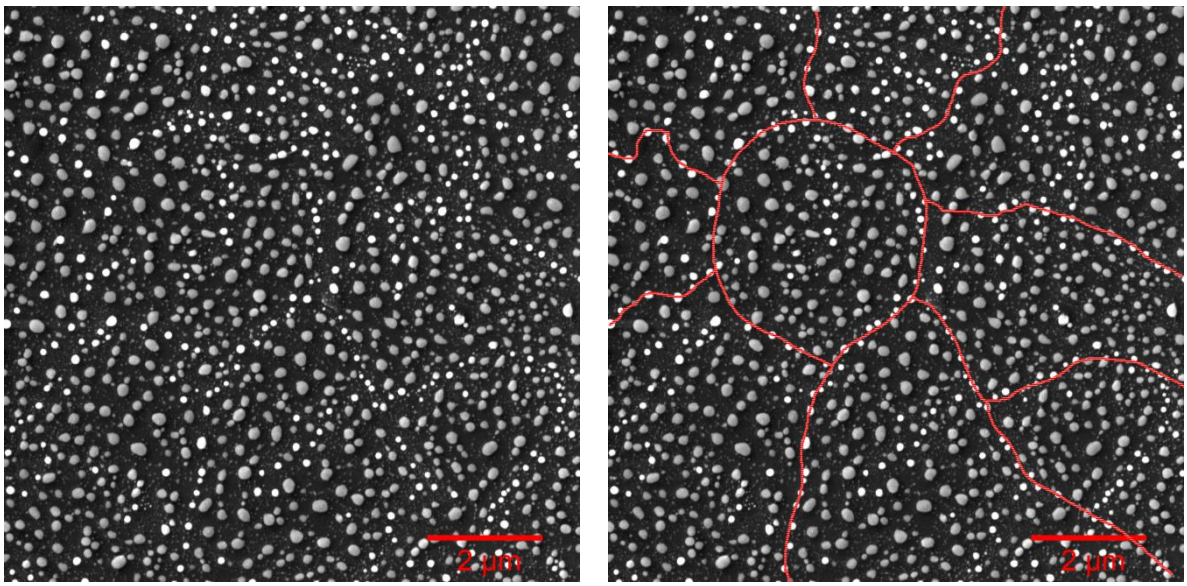
Obr. 4.14: AFM snímky Ga kuliček a plošinek vzniklé za teploty a) 300°C a b) 400°C, c) profily 1 – vedené přes kuličky, d) profily 2 – vedené přes plošinky (při teplotě 300°C je profil smíšený z kuliček a plošinek).

Na snímcích z elektronového mikroskopu (obr. 4.15) lze vidět světlé a tmavé kuličky. Další důvod se domnívat, že gallium na grafenu roste (váže se) selektivně za vyšších teplot.



a) **b)**

Obr. 4.15: SEM snímky Ga na grafenu za 300°C: a) originální snímek, b) s vyznačeními teoretickými liniemi Ga kuliček.



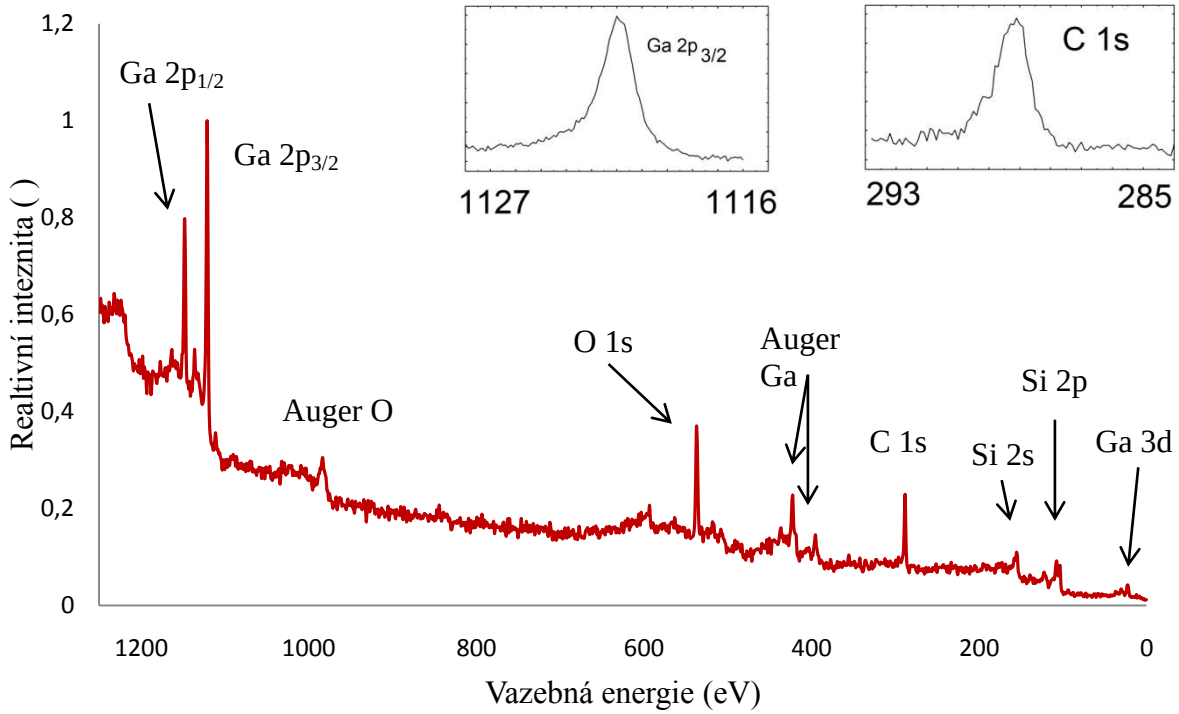
a) **b)**

Obr. 4.16: SEM snímky Ga na grafenu za 400°C: a) originální snímek, b) s vyznačeními teoretickými liniemi Ga kuliček.

4.4.3 Depozice za pokojové teploty

Pro porovnání s depozicemi za zvýšených teplot byla provedena obdobná depozice pro pokojovou teplotu. Výsledné pokrytí grafenu kuličkami gallia bylo po analýze depozice nižší než u depozic za 200°C až 400°C.

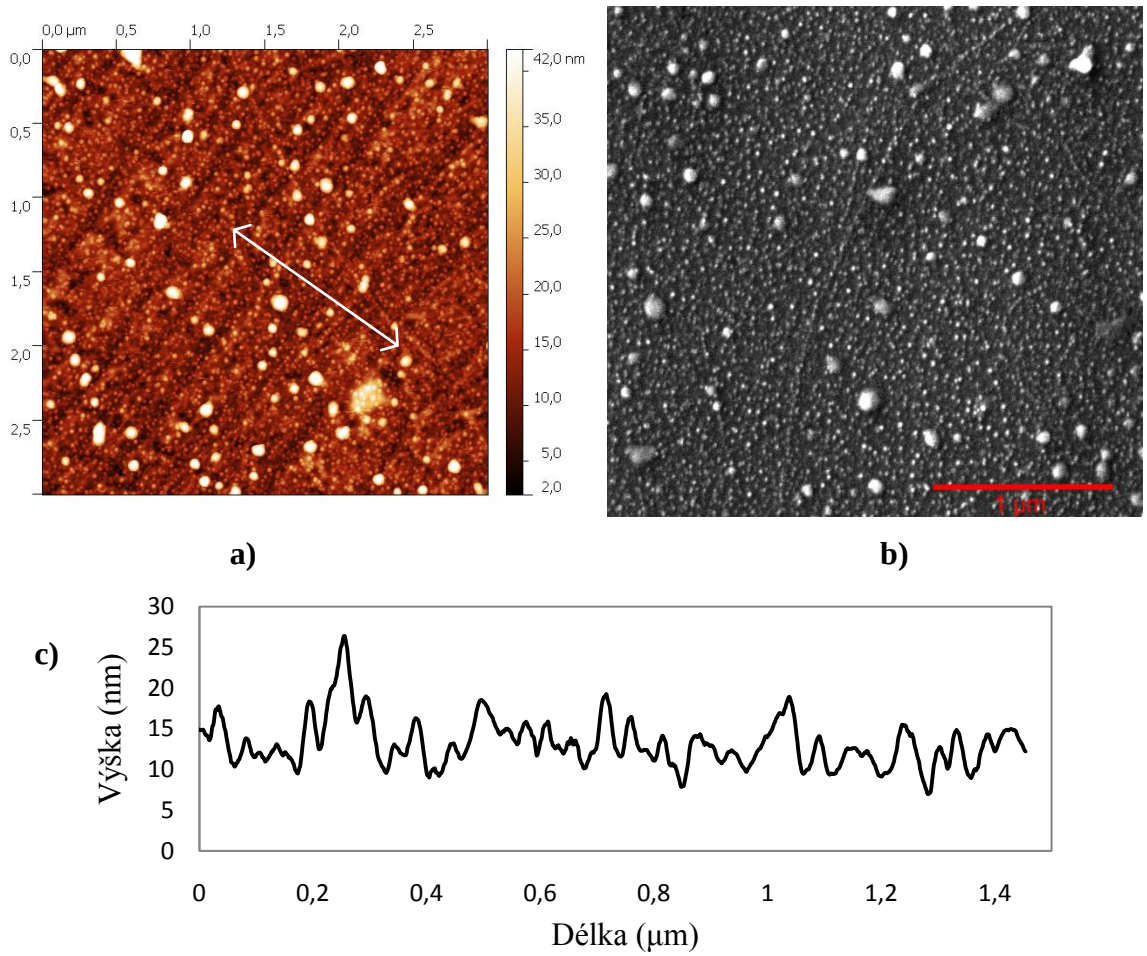
Doba depozice byla $t = 1$ h, pracovní tlak: $p = 8 \cdot 10^{-8}$ Pa. Parametry Ga efuzní cely byly: $I_{FILL} = 2{,}58$ A, $U = 800$ V, $I_E = 36{,}2$ mA, $I_F = 77{,}2$ nA.



Obr. 4.17: Přehledové XPS spektrum Ga na grafenu deponované po dobu 1 hodiny za pokojové teploty. V detailu píky Ga $2p_{3/2}$ a C 1s.

Na přehledovém XPS spektru (obr. 4.17) za pokojové teploty lze pozorovat pokles v intenzitě hlavních Ga píků a výrazný nárůst píku uhlíku C 1s oproti depozici za 300°C.

Pomocí AFM analýzy povrchu byla určena velikost Ga kuliček v intervalu výšek 7 ± 2 nm. Jelikož se jedná o nízké Ga ostrůvky, celkový signál XPS je složen jak ze signálu z Ga, tak ze signálu substrátu prostupujícího právě přes malé Ga kuličky. Z tohoto důvodu zkreslení signálu nelze usuzovat na množství gallia na povrchu grafenu. Snímky AFM a SEM (obr. 4.18) ukazují, že grafen je sice pokrytý Ga kuličkami, avšak z důvodu malých rozměrů kuliček je stále pozorovatelný hlavní směr zvrásnění grafenu od výroby na mědi. Gallium roste na grafenu za pokojové teploty kuličkovým ostrůvkovým růstem.



Obr. 4.18: a) Morfologie AFM po depozici Ga za pokojové teploty, b) SEM měření povrchu grafenu po depozici, c) výškový profil povrchu po depozici, výška kuliček $z = 7 \pm 2$ nm.

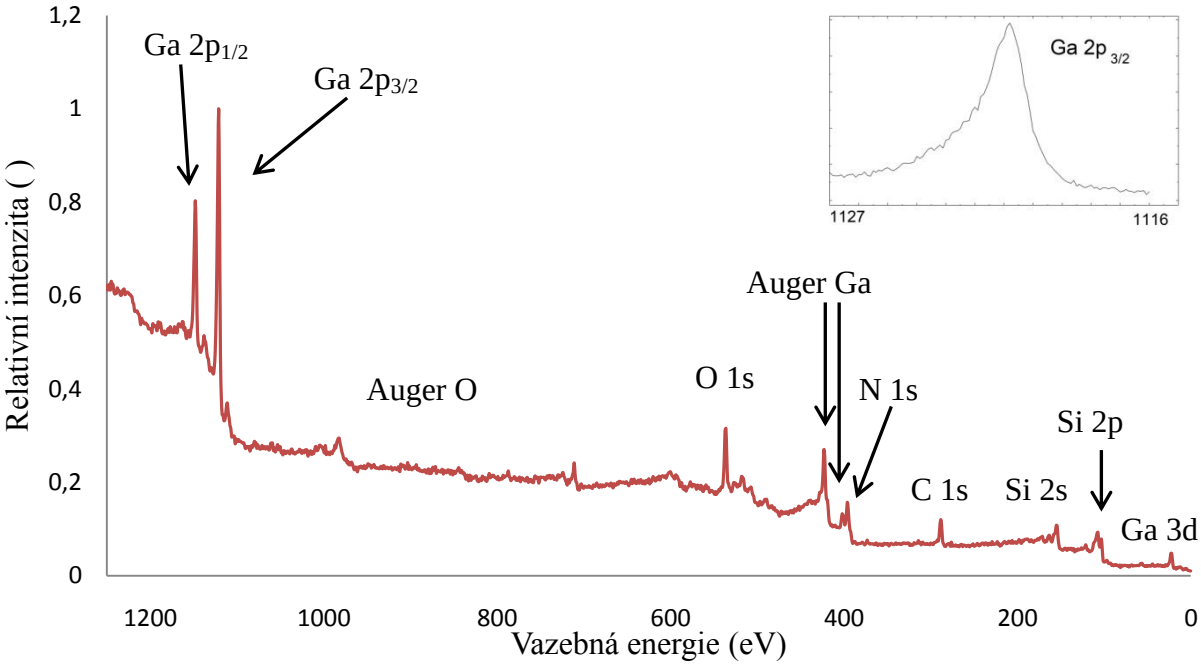
4.5 Růst GaN na grafenu

Pro růst GaN byla zvolena metoda postnitridace. To znamená, že v prvním kroku byla nanesena vrstva gallia a v druhém kroku je povrch nitridován dusíkovými ionty.

Byly provedeny dvě depozice GaN na grafenové substráty za různých pracovních tlaků dusíku. Základní tlak před napuštěním dusíku do komory byl $p = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Pro ověření přítomnosti vazby Ga-N bylo po depozici naměřeno spektrum XPS (obr 4.19).

Doba depozice gallia byla $t = 1$ h, pracovní tlak: $p = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Parametry Ga efuzní cely byly: $I_{FILL} = 2{,}69$ A, $U = 800$ V, $I_E = 33{,}4$ mA, $I_{FLUX} = 77$ nA.

Doba depozice dusíkových iontů byla: $t = 3$ h, depozice proběhly za dvou pracovních tlaků: 1) $p = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$ Pa, 2) $p = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa. Parametry dusíkového iontového zdroje: $I_{FILL} = 5{,}8$ A, extrakce $U_{EXT} = 220$ V, první fokusace $U_{1F} = 305$ V, druhá fokusace $U_{2F} = 43$ V, plovoucí potenciál $U_Z = -50$ V, mřížka $U_M = 50$ V.



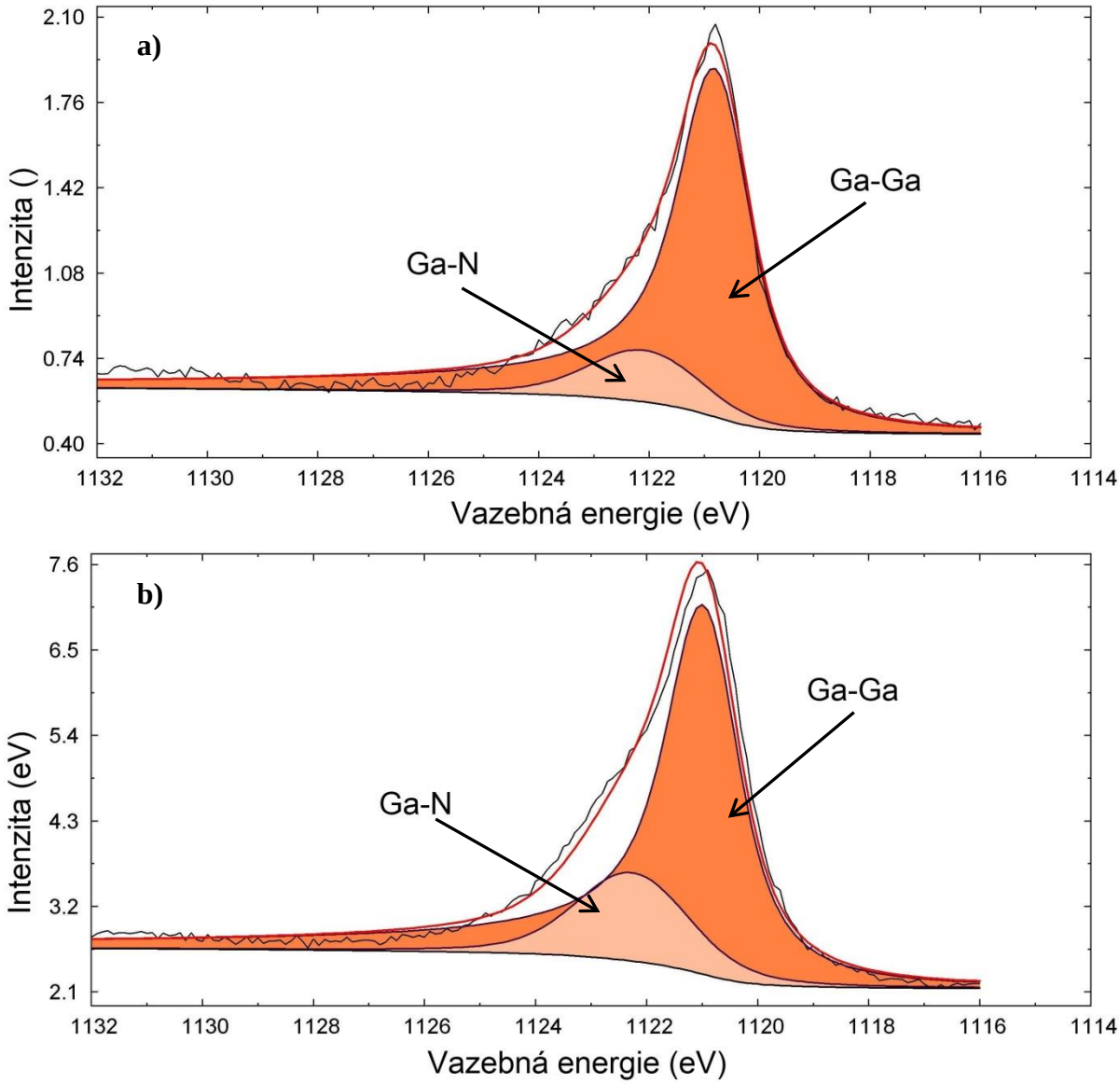
Obr. 4.19: Přehledové XPS spektrum po postnitridaci. Augerovské píky Ga a pík dusíku N 1s se překrývají. Ve výřezu detail píku Ga $2p_{3/2}$, jehož nesymetrie naznačuje přítomnost vazby dusíkové vazby Ga-N nebo oxidové vazby Ga-O.

Důležitou vlastností XPS je rozpoznání vazeb díky chemickému posuvu. Nesymetrie píku je charakteristický jev pro přítomnost vazby jiného prvku. Hledání dílčích píků příslušejících vazebným interakcím, ze kterých je hlavní pík složený, se nazývá fitování.

Pro kvantifikaci nitridace gallia na grafenu bylo provedeno fitování píku Ga $2p_{3/2}$ v programu *UNIFIT* [62]. Parametry fitování jsou zobrazeny v tabulce 4.1.

Fitovací parametr	Ga-Ga	Ga-N	Ga-O
Položířka Gaussova profilu píku (eV)	0,79	2,4	1,8
Položířka Lorenzova profilu píku (eV)	1,07095	0,8	1
Pozice píku (eV)	1120,9311	1,33	2
Asymetrie píku	0,089	0	0

Tabulka 4.1: Parametry fitování píku Ga $2p_{3/2}$ [59].



Obr. 4.17: Fitování píku Ga $2p_{3/2}$ pro tlak dusíku: a) $p = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$ Pa, b) $p = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa.

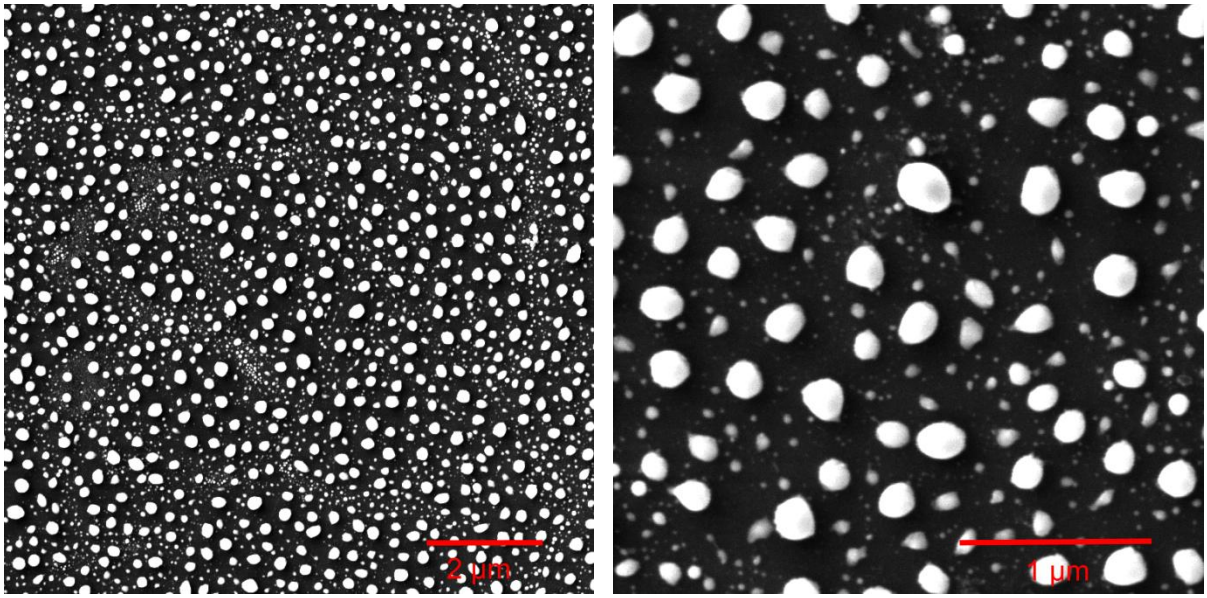
Výsledky fitování (obr. 4.16) jsou shrnuty v tabulce 4.2. Pro fitování bylo použito Schirleyho pozadí. Část nadeponovaného gallia byla nitridována, povrchu grafenu nebyl vůbec zoxidován.

	Přítomnost vazby (%)		
Pracovní tlak dusíku	Ga-Ga	Ga-N	Ga-O
1. depozice $p = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$ Pa	85,6	14,1	0
2. depozice $p = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa	79,1	20,1	0

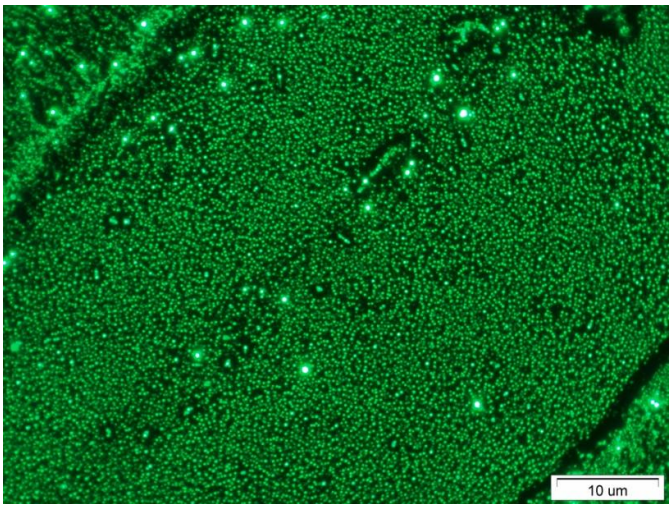
Tabulka 4.2: Zastoupení chemických vazeb v připravených GaN vrstvách na grafenových substrátech.

Kontrola homogenity nitridace byla provedena horizontálním skenem XPS s krokem 1 mm pro rozsah vazebních energií 1127 eV až 1116 eV galiového píku Ga $2p_{3/2}$. Ukázalo se, že procentuální zastoupení Ga-N vazeb je rovnoměrný po celé ploše vzorku. Bohužel z důvodu špatné nastavitelnosti polohy UHV manipulátoru nebyla úspěšnost nitridace u obou vzorků stejná. I přesto že pokrytí je nízké, lze říci, že GaN na grafenu vzniká.

Charakterizace GaN v elektronovém mikroskopu potvrdila přítomnost kuličkových útvarů na povrchu grafenu. Bohužel SEM měření nedokáže od sebe rozlišit kuličky gallia a GaN. Vrstva GaN lze pozorovat v optickém mikroskopu. Zobrazením v temném poli jsou zřetelné kuličkové útvary Ga či GaN (obr. 4.17).



a) **b)**



c)

Obr. 4.17: Měření GaN na grafenovém substrátu: a, b) v elektronovém mikroskopu, c) optickém mikroskopu v temném poli. Zelená barva je způsobena zeleným filtrem při pozorování.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývá přípravou grafenových substrátů s následnou depozicí Ga a GaN ultratenkých vrstev.

V první části je popsán stručný úvod do krystalového růstu ultratenkých vrstev. Růst začíná nukleací zárodků deponovaného materiálu, v případě grafenového substrátu je nukleace primárně zahájena na hranicích zrn a defektech. Následný růst vrstvy může růst ve třech různých módech: ostrůvkovitě, vrstva po vrstvě nebo kombinovaně. V pozdějších fázích růstu, pak může nastávat Ostwaldovo zrání nebo koalescence povrchu.

V druhé kapitole jsou shrnuty důležité informace, charakteristiky a aplikace nitridu gallitého, grafenu a rozhraní GaN/grafen. GaN je širokopásmový polovodič, který se s úspěchem používá v optoelektronice pro výkonové tranzistory nebo diody, grafen je charakteristický svou velkou elektrickou a tepelnou vodivostí, vysokou mobilitou nosičů náboje a nulovou velikostí zakázaného pásu. Krystalovým růstem GaN na grafenu lze získat rozhraní GaN/grafen. Toho lze dosáhnout dvěma hlavními způsoby: růst pomocí mezivrstev nebo bez pomocných vrstev. Nejvyšší účinnost růstu je dosažena GaN na grafenu je aktuálně při použití ZnO pomocné vrstvy. Přímý růst zatím není dostatečně úspěšný, proto bylo jedním z cílů diplomové práce prostudovat růst GaN na grafenu pomocí depoziční techniky MBE.

V třetí kapitole je vysvětlen postup výroby grafen metodou CVD a jeho přenosu, čištění, charakterizace grafenu a jeho příprava pro depozice v UHV prostředí. Byla nalezena ideální čistící procedura pro maximální čistotu a rovinnost grafenové vrstvy. Charakterizace po čištění grafenu metodami AFM a SEM přesto ukázaly nečistoty od zbytků přenosové vrstvy PMMA. Dodatečná úprava vzorku tedy byla provedena žíháním v UHV. Pak bylo dosaženo dostatečné kvality grafenových vzorků pro depozice.

V poslední části byly provedeny experimentální depozice Ga a GaN na grafenové substráty. Depozice Ga na grafen za různých teplot ukázaly, že gallium může za dané teploty růst na grafenu ve dvou růstových módech: ostrůvkovitý, jehož výskyt je charakteristický podél hranic zrn grafenu a plošinkovitý, který roste všude jinde. Depozice GaN pak byly provedeny postnitridací po depozici gallia. Úspěšnost nitridace byla ověřena fitování galliového píku Ga $2p_{3/2}$ pro dva pracovní tlaky dusíku.

Účelem této práce bylo primárně ověřit, zda GaN na grafenu může růst v dostatečné kvalitě. Prozatímní výsledky tomu tak napovídají. Proto budou tyto experimenty sloužit jako výchozí znalosti pro další depozice na grafenové vrstvy.

Seznam použitých zkratek a symbolů

E	interakční energie
r	vzdálenost mezi částicemi
t_r	doba pobytu částice na povrchu
f	frekvence vibrací atomu
k	Boltzmanova konstanta
R	depoziční rychlost
N	koncentrace atomů
l_a	difúzní délka
D_S	koeficient difúze
F	plocha zárodku
σ	povrchová energie
V	objem klastru
ΔG	rozdíl Gibbsovy energie

UHV	velmi vysoké vakuum (*ultra-high vacuum*)
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze *(physical vapour deposition*)
CVD	chemická depozice z plynné fáze (*chemical vapour deposition*)
MBE	molekulární svazková epitaxe (*molecular beam epitaxy*)
MOVPE	organokovová depozice z plynné fáze (*metalo-organic vapour phase epitaxy*)
ES	Ehrlich-Schwoebelova bariéra
GO	oxid grafenu (*graphene oxide*)
PMMA	polymethylmetakrylát
AFM	mikroskopie atomárních sil (*atomic force microscopy*)
SEM	elektronová mikroskopie (*scanning electron microscopy*)
XPS	rentgenová fotospektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
DAS	„*difussion assisted synthesis*“
QCSE	kvantově omezený Starkův jev (*quantum-confined Stark effect*)
BF	světlé pole (*bright field*)
DF	temné pole (*dark field*)

Literatura

[1] Harbeke G.: *Polycrystalline semiconductors: Physical properties and applications*, Springer-Verlag 1985, ISBN: 978-3-642-82443-2.

[2] Cresti A., Nemec N., Biel B. et al.: *Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials*, Nano Research vol. 1, 5 (2008), 361-394.

[3] Voorhees P. W.: *The theory of Ostwald ripening*, Journal of Statistical Physics,vol. 38, isme 1-2 (1985), 231-252.

[4] Schwoebel R. L., Shipsei E. J.: *Step motion on crystal surfaces II*., Journal of Applied Physics, 37 (1966) 3682.

[5] Camarero J., Cros V., Capitan M. J. et al.: *Epitaxial growth o metals with high Ehrlich-Schwoebel barieres and the effect of surfactants*, Applied Physics, A69 (1999) 553-557

[6] Geim A. K., Novoselov K. S.: *The rise of graphene*, Nature Materials, vol. 6 (2007), p. 183-191, ISSN 1476-1122.

[7] DenBaars S. P.: *High temperature electronics in Europe*, HTE Europian Site Reports, May 2000, Chapter 3: Gallium nitride materials technology, s. 23-34.

[8] Gohda Y., Tsuneyuki S.: *Structural phase transition of graphene caused by GaN epitaxy*, Applied Physics Letters, 100 (2012), 053111.

[9] Hudson J. B.: *Surface Sciende: An Introduction*, A Willey Interscience Publication 1999, ISBN 0-471-25239-5.

[10] Jiang Z., Zhang Y., Tan Y. W. et al.: *Quantum Hall effect in graphene*, Solid State Communications 143 (2007), 14, 19.

[11] Cadelano E., Palla P. L., Giordano S. et al.: *Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene*, Physical Review Letters, 102 (2009), 235502.

[12] Avouris P., Chen Z., Perebeinos V.: *Carbon-based electronics*, Nature Nanotechnology 2 (2007), 605-615.

[13] Schwierz F.: *Graphene transistors*, Nature Nanotechnology 5 (2010), 487-496.

[14] Mermin N. D.: *Crystalline order in two dimensions*, Physical Review 176 (1968), 250-254.

[15] Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M. I.: *Intrinsic ripples in graphene*, Nature Materials 6 (2007), 858.

[16] [online] 7.4.2013 http://chaos.utexas.edu/people/faculty/michael-p-marder/rippling-of-graphene.

[17] Song Z., Artyukhov V. I., Yakobson B. I. et al.: *Pseudo Hall-Petch strength reduction in polycrystalline graphene*, Nano Letters, 13 (2013), 1829-1833.

[18] Bao W., Miao F., Chen Z. et al.: *Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes*, Nature Nanotechnology 4 (2009), 562-566.

[19] Chen C. C., Bao W., Theiss J. et. al.: *Raman spectroscopy of ripple formation in suspended graphene*, Nano Letters 9 (2009), 4172.

[20] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N. et. al.: *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science 320 (2008), 1308.

[21] Blake P., Hill E. W.: *Making graphene visible*, Applied Physics Letters, vol. 91, Is. 6 (2007), 2707-2710

[22] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al.: *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*, Nature Nanotechnology, vol. 3, no. 9 (2008), pp-563-568.
[23] Sutter P. W., Flege J. I., Sutter E. A.: *Epitaxial graphene on ruthenium*, Nature Materials 7 (2008), 406.
[24] Hummers W. S., Offerman R. E.: *Preparation of graphitic oxide*, Journal of American Chemical Society, vol. 80, no. 6 (1958).
[25] Dreyer D. R., Park S., Bielawski Ch. W. et al.: *The chemismy of graphene oxide*, Chemical Society Reviews, 39 (2010), 228-240.
[26] Huang Z. P., Wang D. Z., Wen J. G. et al.: *Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes*, Applied Physics A, 74 (2002), 387-391.
[27] Han G. H, Gunes F., Bae J. J. et al.: *Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth*, Nano Letters, 11 (2011), 4144-4148.
[28] Luo Z., Lu Y., Singer D. W. et al.: *Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure*, Chemistry of Materials, 23 (2011), 1441-1447.
[29] Li X., Cai W., An J. et al.: *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*, Science, 324 (2009), 1312-1314.
[30] Li X., Zhu Y., Cai W. et al.: *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*, Nano Letters, 9.12 (2009), 4359-4363.
[31] Procházka P.: *Příprava grafenu metodou CVD* [diplomová práce], Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012, 65 s.
[32] Nemes-Incze P., Osvath Z., Kamaras K. et al.: *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*, Carbon 46.11 (2008), 1435-1442.
[33] Sherwood P. M. A.: *Handbook of Surface Imaging and Visualisation*, London CRC Press, London 1995, ISBN: 0849389119.
[34] Schikora D., Hankeln M., As, D. J. et al.: *Epitaxial growth and optical transitions of cubic GaN films*, Physical Review B, 54 (1996), R8381-R8384.
[35] Nakamura S.: *The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes*, Science, 14 (1998), 956-961.
[36] Nakamura S., Mukai T., Senoh M.: *Si- and Ge-doped GaN films grown with GaN buffer layers*, Japanese Journal of Applied Physics, 31 (1992), 2883-2888.
[37] Nakamura S., Pearton S., Fasol G.: *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, Second ed., Springler-Verlag, New York, 2000, ISBN 3-540-66505-6.
[38] Stejskal J., Leitner J.: *Nitridy hliníku, galia a india jako perspektivní materiály v elektronice*, Chemické Listy, 96 (2002), 311.
[39] Dadgar A., Hempel T., Blasing J. et al.: *Improving GaN-on-silicon properties for GaN device epitaxy*, Physica Status Solidi, C8 (2011), 1503.
[40] Amano H., Iwaya M., Hayashi N. et al.: *Control of dislocations and stress in AlGaN on sapphire using a low temperature interlayer*, Physica Status Solidi B Basic Research, 216 (1999), 683-690.
[41] Bae S., Kim H., Lee Y. el al.: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology, 5 (2010), 574-578.

[42] Sheka, E. F., Chernozatonski L. A.: *Chemical reactivity and magnetism of graphene*, arXiv preprint arXiv, 0901.3757 (2009).
[43] Kim Y.-J., Lee J.-H., Yi G.-C.: *Vertically aligned ZnO nanostructures grown on graphene layers*, Applied Physics Letters 95 (2009), 213101-213101.
[44] Lee C.-H., Kim Y.-J., Hong Y. J. et al.: *Flexible inorganic nanostructure light-emitting diodes fabricated on graphene films*, Advanced Materials, 23 (2011), 4614-4619.
[45] Choi J.-K., HuH J.-H., Kim S.-D. et al.: *One-step graphene coating of heteroepitaxial GaN films*, Nanotechnology, 23 (2012), 435603.
[46] Wang X., Zhi L., Mullen K.: *Transparent conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*, Nano Letters, vol. 8, no. 1 (2008), 323-327.
[47] Ishii A., Tatani T., Asano H. et al.: *Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material*, Physica Status Solidi, C7 (2010), 347.
[48] Wang L., Zhang Y., Li X. et al.: *Interface and transport properties of GaN/graphene junction in GaN-based LEDs*, Journal of Physics D: Applied Physics, 45 (2012), 505102
[49] Chung K., Lee C.-H., Yi G.-C.: *Transferable GaN layers grown on ZnO-coated grapehene layers for optoelectronic devices*, Science, 330 (2010), 655-657.
[50] Nakamura S.: *III-V nitride based light-emiting device*, Solid State Communications, 102 (1997), 237-248.
[51] Patsha A., Sahoo P., Madapu K. K. et al.: *Growth of GaN nanostructures on graphene*, Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET), 2011 International Conference on. IEEE, 2011.
[52] Chung K., Park S. I., Baek H. et al.: *High-quality GaN films grown on chemici vapor-deposited graphene films*, NPG Asia Materials, 4 (2012), e24.
[53] Waltereit, P., Brandt O., Trampert A. et al.: *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*, Nature 406 (2000), 865-868.
[54] Yoo H., Chung K., Choi Y. S. et al.: *Microstructures of GaN thin films grown on graphene layers*, Advanced Materials, 24 (2012), 515-518.
[55] Lin Y.-C., Jin C., Lee J.-C. et al.: *Clean tranfer of graphene for isolation and suspension*, ACS Nano, 5.3 (2011), 2362-2368.
[56] Cheng Z., Zhou Q., Wang C. et al.: *Toward instrinsic graphene surfaces: A systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO_2-supported graphene devices*, Nano Letters, 11 (2011), 767-771.
[57] Lin Y.-C., Luu C.-C., Yeh C.-H. et al.: *Graphene annealing: How clean can it be?*, Nano Letters, 12 (2012), 414-419.
[58] Dvořák, M. *Příprava ultratenkých vrstev SiN* [bakalářská práce]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s.
[59] Mach J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev* [dizertační práce], FSI VUT Brno, Ústav fyzikálního inženýrství, (2009).
[60] Kolíbal M., Čechal T., Brandejsová E. et al.: *Self-limiting cyclic growth of gallium droplets on Si (111)*, Nanotechnology, 19 (2008), 475606.

[61] Kolíbal M., Průša S., Plojhar M. et al.: *In situ analysis of Ga-ultrathin films by TOF-LEIS*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 249 (2006), 318-321.
[62] [online] 23.5.2013, http://www.uni-leipzig.de/~unifit/index.html.