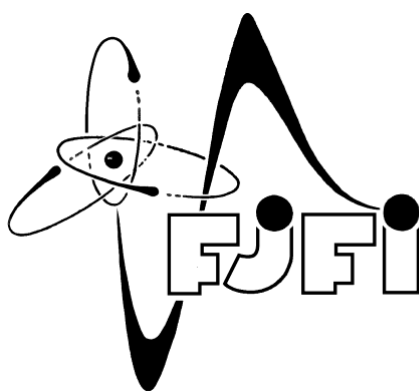


České Vysoké Učení Technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Diplomová práce



Modifikace povrchu křemíku grafen oxidem

Modifications of silicon surfaces with graphene oxide

Bc. Marie Skálová

Obor: Jaderná chemie
Vedoucí práce: Doc. RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

Praha 2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Marie Skálová**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Modifikace povrchu křemíku grafenoxidem**
(česky)

Název práce: **Modifications of Silicon surfaces with graphene-oxide**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Provedení literární rešerše úprav povrchu Si pomocí grafenu a grafen-oxidu.
2. Experimentální práce na chemických a fyzikálních modifikacích povrchu Si grafenoxidem, jejich analýzy a charakterizace.
3. Sepsání diplomové práce.

Doporučená literatura:

- [1] Lee, S.Ch. et al.: Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate. *Scientific Reports* **5**, Article number: 12306 (2015).
- [2] Song, L. et al.: A review on graphene-silicon Schottky junction interface. *J. Alloys and Compound* **806**, 63-70 (2019).
- [3] Tu, Y. et al.: Immobilization of Reduced Graphene Oxide on HydrogenTerminated Silicon Substrate as a Transparent Conductive Protector. *Langmuir* **33**, 10765-10771 (2017).

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. RNDr. Ján Kozempel, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská


Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne 21. října 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „*Modifikace povrchu křemíku grafen oxidem*“ vypracovala samostatně, pod odborným vedením Doc. RNDr. Jána Kozempela, Ph.D., a že řádně cituji všechny použité informační zdroje a literaturu.

V Praze dne

.....

Marie Skálová

Poděkování

Chtěla bych poděkovat Doc. RNDr. Jánu Kozempelovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky, které mi pomohly při vypracování diplomové práce. Dále děkuji RNDr. Martinu Vlkovi, Ph.D. za konzultace a pomoc při vyhodnocování spektrálních dat. Velice děkuji také RNDr. Branislavu Dzurňákovi, Ph.D. za spolupráci při experimentech, měření AFM a elipsometrie a měření na přístroji WCT-120. Dále děkuji Ing. Martinu Palušákovi za rady ohledně práce s grafen oxidem a Mgr. Miroslavu Vetríkovi, Ph.D. za provedení elementární analýzy. Děkuji také firmě Starmans electronics, s.r.o. za umožnění pořízení SEM snímků.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT ČR a EU v rámci projektu OP VVV Excelentní výzkum CAP (CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000464 Centrum pokročilé fotovoltaiky).

Název práce: Modifikace povrchu křemíku grafen oxidem

Autorka: Bc. Marie Skálová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Ján Kozempel, Ph.D., Katedra jaderné chemie, FJFI
ČVUT v Praze

Konzultant: RNDr. Martin Vlk, Ph.D., Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT
v Praze

Abstrakt:

Tato práce se zabývá úpravou povrchu křemíku za účelem jeho pasivace a zvýšení efektivní doby života minoritních nosičů náboje. V teoretické části je popsán křemíkový wafer a jeho vlastnosti jakožto výchozího materiálu pro úpravy. Pozornost je věnována také grafenu a grafen oxidu, jež v dnešní době nachází čím dál větší uplatnění. Dále byl vypracován přehled chemických a fyzikálně chemických metod úprav povrchu křemíku s podrobnějším zaměřením na pasivaci grafen oxidem. Nakonec je popsán základní princip použitých analytických metod.

Experimentální část je věnována leptání povrchu křemíku za různých podmínek a následnému vytváření pasivačních vrstev grafen oxidu. Vzorky byly analyzovány pomocí FT-IR spektrometrie a Ramanovy spektroskopie, povrch leptaných destiček byl analyzován pomocí mikroskopie atomárních sil. Dále byla u vzorků měřena efektivní doba života minoritních nosičů náboje.

Klíčová slova: křemík, grafen, grafen oxid, pasivace

Title: Modifications of silicon surfaces with graphene oxide

Author: Bc. Marie Skálová

Branch: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Diploma Thesis

Advisor: Doc. RNDr. Ján Kozempel, Ph.D., Department of Nuclear Chemistry, FNSPE, CTU in Prague

Consultant: RNDr. Martin Vlček, Ph.D., Department of Nuclear Chemistry, FNSPE, CTU in Prague

Abstract:

This thesis deals with surface modification of silicon for the purpose of its passivation and increase of effective minority carrier lifetime. The theoretical part describes silicon wafer and its properties as a starting material for treatments. Attention is also given to graphene and graphene oxide, which are increasingly used today. Furthermore, an overview of chemical and physicochemical methods of silicon surface modifications was prepared with a more detailed focus on the passivation by graphene oxide. Finally, the basic principle of used analytical methods is described.

The experimental part is focused on the etching of silicon surface under various conditions and the subsequent formation of passivation layers of graphene oxide. Samples were analysed by FT-IR spectrometry and Raman spectroscopy, the surface of etched wafers was analysed by atomic force microscopy. Further, the effective minority carrier lifetime samples was measured.

Keywords: silicon, graphene, graphene-oxide, passivation

Seznam použitých zkratek

| | |
|--------------|--|
| AFM | mikroskopie atomárních sil (<i>Atomic force microscopy</i>) |
| ATR | technika zeslabené totální reflektance (<i>Attenuated Total Reflectance</i>) |
| CVD | chemická depozice z plynné fáze (<i>Chemical Vapor Deposition</i>) |
| EtOH | ethanol |
| FT-IR | infračervená spektrometrie s fourierovskou transformací (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>) |
| GO | grafen oxid |
| HRTEM | transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (<i>High resolution transmission electron microscopy</i>) |
| IČ | infračervený |
| IPA | isopropanol (isopropylalkohol) |
| LK model | Lerf-Klinowskiho model |
| MIR | střední infračervená oblast (<i>mid infrared</i>) |
| NIR | blízká infračervená oblast (<i>near infrared</i>) |
| PCD | metoda transientního měření fotovodivosti (<i>Photoconductance decay method</i>) |
| PTFE | polytetrafluorethylen |
| QSSPC | metoda měření fotovodivosti za kvazi-ustáleného stavu (<i>Quasi-Steady-State Photoconductance method</i>) |
| rGO | redukovaný grafen oxid |
| RMS | parametr drsnosti povrchu (<i>Root mean square</i>) |
| τ_{eff} | efektivní doba života minoritních nosičů náboje (<i>Effective minority carrier lifetime</i>) |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie |
| SRH | rekombinace podle Shockley-Read-Halla |
| XPS | rentgenová fotoelektronová spektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>) |

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod..... | 11 |
| | TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 2 | Křemík | 13 |
| 2.1 | Parametry křemíkového waferu | 14 |
| 2.1.1 | Struktura krystalu | 14 |
| 2.1.2 | Orientace | 14 |
| 2.1.3 | Typ polovodiče | 15 |
| 2.1.4 | Doba života minoritních nosičů náboje | 15 |
| 3 | Uhlíkové struktury | 16 |
| 3.1 | Grafen | 16 |
| 3.2 | Grafen oxid | 17 |
| 3.3 | Vlastnosti a využití grafenu a GO..... | 19 |
| 4 | Chemické metody úpravy povrchu Si..... | 20 |
| 4.1 | Organické molekuly vázané přímo na Si | 20 |
| 4.2 | Vazba organických molekul na vrstvu SiO ₂ | 21 |
| 4.3 | Leptání povrchu Si pomocí HF a NH ₄ F..... | 21 |
| 5 | Fyzikálně-chemické metody úpravy povrchu Si | 23 |
| 5.1 | Grafen | 23 |
| 5.2 | Grafen oxid | 24 |
| 5.2.1 | GO jako pasivační vrstva | 25 |
| 5.2.2 | GO a rGO jako vodivá vrstva | 26 |
| 5.2.3 | Mechanismus pasivace | 27 |
| 5.2.4 | Stabilita vrstvy GO | 28 |
| 6 | Analytické metody | 29 |
| 6.1 | FT-IR spektrometrie – metoda spekulární reflexe | 29 |
| 6.2 | Ramanova spektroskopie | 29 |
| 6.3 | AFM – Mikroskopie atomárních sil..... | 30 |
| 6.4 | Stanovení τ_{eff} | 31 |
| 6.4.1 | PCD metoda | 31 |
| 6.4.2 | QSSPC metoda | 31 |

| | |
|--|----|
| EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 32 |
| 7 Obecné poznámky | 33 |
| 7.1 Použité chemikálie a materiály | 33 |
| 7.2 Použité přístroje a metody | 33 |
| 8 Příprava vzorků s upraveným povrchem Si | 38 |
| 8.1 Vzorky pro porovnání drsnosti povrchu | 38 |
| 8.2 Příprava vzorků s vrstvou GO – porovnání Si(111) a Si(100) | 38 |
| 8.3 Optimalizace leptání - 2% roztok HF | 39 |
| 8.4 Vzorky s GO_MP1 A GO_MP2 | 39 |
| 8.4.1 Příprava disperze GO | 39 |
| 8.4.2 Příprava Si desek | 40 |
| 8.4.3 Leptání a nanášení GO | 40 |
| 8.5 Vzorky s GO_MP3 | 40 |
| 8.5.1 Si 1x1 cm | 41 |
| 8.5.2 Příprava vícevrstvého vzorku | 42 |
| 8.6 Analýza GO_MP3 | 42 |
| 9 Výsledky a diskuze | 43 |
| 9.1 Vzorky pro porovnání drsnosti povrchu | 43 |
| 9.2 Vzorky s vrstvou grafenoxidu – porovnání Si(111) a Si(100) | 48 |
| 9.3 Optimalizace leptání roztokem 2% HF | 52 |
| 9.4 Vzorky s GO_MP1 a GO_MP2 | 53 |
| 9.5 Vzorky s GO_MP3 | 54 |
| 9.5.1 Si 1x1 cm | 54 |
| 9.5.2 Vzorek s oblastmi pro srovnání tloušťky vrstev | 57 |
| 9.6 Srovnání experimentů se vzorky GO_MP 1, 2 a 3 | 57 |
| 9.7 Analýza GO_MP3 | 59 |
| 9.8 SEM snímky | 61 |
| 10 Závěr | 64 |
| 11 Literatura | 66 |

1 Úvod

V současné době se neustále zvyšuje poptávka po energii z obnovitelných přírodních zdrojů, a to nejen z důvodu postupného vyčerpávání paliv, ale i z ohledu na životní prostředí, ve kterém žijeme. Jednou z možností je fotovoltaika – přeměna solární energie, kde nejpoužívanějším typem článků jsou křemíkové fotovoltaické články. Neustále jsou však hledány další alternativy v podobě použití jiných polovodičů, kovů nebo i organických solárních článků.

Nevýhodou křemíkových solárních článků je však jejich nízká účinnost v poměru s vysokou pořizovací cenou, ke které přispívají nároky na vysokou čistotu používaného materiálu. Články také musí vydržet nepřízeň venkovních vlivů, jimž jsou vystaveny. Čistý křemík se na vzduchu samovolně oxiduje a je proto nutné jej pasivovat.

Účelem vytvoření pasivační vrstvy na povrchu polovodiče je však kromě ochrany materiálu také snížení rekombinace nosičů náboje generovaných ve fotovoltaickém článku. Pro pasivaci se běžně používají metody tepelné oxidace nebo plazmatem podporované chemické depozice z plynné fáze (PECVD), v posledních letech však nabývají na pozornosti také pasivace pomocí organických vrstev, kdy je na povrchu vytvořena alkylová vrstva. Ta mimo jiné přináší i možnost ovlivnit dobu života nosičů náboje v závislosti na použité molekule, navíc lze s vytvořenou vrstvou provést další chemické reakce, jejichž výsledkem může být např. navázání molekul absorbujících záření v širším rozsahu vlnových délek, které předáním získané energie křemíku podpoří excitaci elektronů do valenčního pásu a zvýší tak počet nosičů náboje

Dalšími materiály, které lze použít pro pasivaci povrchu nebo i k vytvoření vodivé vrstvy, jsou grafen a jeho oxidovaná forma – grafen oxid. V důsledku své jedinečné struktury mají skvělé elektrické, mechanické a tepelné vlastnosti, díky kterým již nachází uplatnění v mnoha různých aplikacích, jako jsou výroba nanokompozitů a sorbentů, použití v optoelektronice, ale i v biologických aplikacích jako nosiče léků nebo při zobrazování živých buněk.

Cíle práce

Provedení literární rešerše úprav povrchu Si pomocí grafenu a grafen-oxidu. Experimentální práce na chemických a fyzikálních modifikacích povrchu Si grafen oxidem, jejich analýzy a charakterizace. Sepsání diplomové práce.

TEORETICKÁ ČÁST

2 Křemík

Křemík je polokovový prvek 14. skupiny periodické tabulky a v přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Se svým zastoupením 27,7 % [1] je druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře, kde tvoří základní složku většiny hornin, např. křemičitanů, hlinitokřemičitanů, pískovcových hornin, jílu a dalších. Přírodní křemík je směsí tří stabilních izotopů ^{28}Si (92,223 %), ^{29}Si (4,685 %) a ^{30}Si (3,092 %). [2] Vzhledem ke své elektronové konfiguraci $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ se nejčastěji vyskytuje v oxidačním čísle IV, II (formální) a -IV.

Křemík má uplatnění v mnoha různých odvětvích. Ve formě oxidu křemičitého se v podobě písků využívá ve stavebnictví při výrobě cementu, skla a porcelánu. Při metalurgických procesech vzniká amorfni oxid křemičitý, který se přidává do betonu pro zvýšení pevnosti. Z SiO_2 se vyrábí také křemenné sklo, které je odolné vůči prudkým změnám teplot a je propustné pro UV záření, používá se proto v laboratorních aparaturách a na výrobu kyvet a částí optických přístrojů. Amorfni forma SiO_2 (silikagel) slouží jako sušící činidlo nebo stacionární fáze v chromatografii.

Díky svým vlastnostem polovodiče má křemík velmi významnou roli v elektrotechnickém průmyslu, kde se používá v polovodičových součástkách, jako jsou diody, tranzistory, fotodiody, dále na výrobu procesorů a solárních článků, ale uplatňuje se například i v detektorech ionizujícího záření. [1], [3]

Pro využití v elektrotechnickém průmyslu je potřeba získat křemík v co nejčistší formě. Elementární křemík se průmyslově vyrábí redukcí křemene uhlíkem v obloukových pecích, čímž lze dosáhnout čistoty 95-99 %. Pro výrobu polovodičových součástek je však požadována velice nízká koncentrace nečistot (méně než 10^{-7} %). Křemík je proto převeden na sloučeninu ve formě těkavé kapaliny (trichlorsilan nebo chlorid křemičitý), ze které je po destilaci opět vyredukován čistý elementární křemík a jeho nanášením na zárodečné jádro postupně vzniká mnoho krystalků s náhodnou orientací a uspořádáním. Tímto způsobem je vyroben polykrystalický křemík, jenž je dostačujícím materiálem pro většinu aplikací. [1], [4]

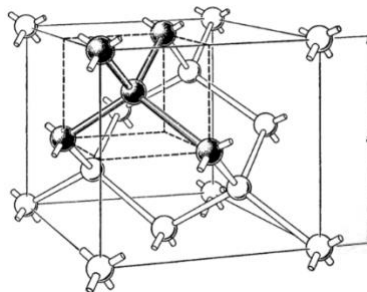
Pro výrobu křemíkového waferu je však nutné použít monokrystalický křemík, který má díky pravidelnému uspořádání lepší vlastnosti. Monokrystal lze vyrobit zonálním tavením polykrystalické křemíkové tyče (metoda float-zone) nebo Czochralskiho metodou – řízeným tažením krystalu z taveniny polykrystalického křemíku. [4], [5]

Z vyhovujících krystalů jsou poté nařezány jednotlivé desky, tzv. wafery, které jsou ještě dále upravovány broušením, leptáním, leštěním a dalšími procesy podle zamýšleného využití waferu. [5]

2.1 Parametry křemíkového waferu

2.1.1 Struktura krystalu

Křemík krystalizuje v krychlové soustavě ve struktuře diamantu, jejíž elementární buňka je znázorněna na Obr. 1. Každý atom Si je kovalentně vázán se čtyřmi sousedními Si atomy, které jsou vzhledem k sp^3 hybridizaci umístěny ve vrcholech pravidelného čtyřstěnu. Opakováním elementární buňky v prostoru ve všech třech směrech dostaneme krystalickou mřížku. [6]

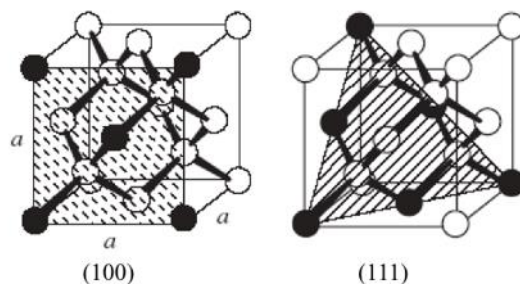


Obr. 1: Elementární buňka diamantové struktury; zvýrazněná část znázorňuje atom Si a jeho vazby na čtyři sousední atomy Si. [6]

2.1.2 Orientace

Důležitým parametrem waferu je orientace krystalografické mřížky vůči povrchu. Pro popis rovin vedených krystalografickou soustavou jsou používány Millerovy indexy (hkl) , které odpovídají reciprokým hodnotám vzdálenosti mezi počátkem souřadnicové soustavy a průsečíkem roviny s osou. Hodnoty jsou převáděny na nejmenší celá čísla a symbol (hkl) platí i pro všechny roviny rovnoběžné s uvedenou rovinou. [5]

Pro růst monokrystalu křemíku se nejčastěji používají směry $[111]$ a $[100]$, které odpovídají normálovým vektorům k rovinám (111) a (100) (zobrazeno na Obr. 2). [5] Wafery nařezané z krystalů s těmito orientacemi pak mají rozdílné vlastnosti povrchu. V důsledku narušení krystalové struktury – vytvoření povrchu – vznikají nenasycené vazby. Atomy Si na povrchu u orientace (100) mají dvě nenasycené vazby, u orientace (111) mají povrchové atomy jednu kolmou nenasycenou vazbu. [7]



Obr. 2: Krystalografické roviny vedené elementární buňkou Si. Zvýrazněné atomy leží ve vyznačené rovině. [8]

2.1.3 Typ polovodiče

Pokud je krystalická mřížka tvořena pouze atomy téhož prvku, jedná se o tzv. vlastní polovodič. Častěji se však setkáme s polovodičem označeným jako typ N nebo P.

U polovodiče typu N jsou některé atomy Si v krystalové mřížce nahrazeny atomy pětivazného prvku (např. fosfor nebo arsen), který na vazbu k okolním atomům Si využije pouze 4 elektrony, pátý elektron je jen slabě vázán. V polovodiči typu N je tedy přebytek záporných nosičů náboje (elektronů).

Naproti tomu u polovodiče typu P jsou některé atomy Si nahrazeny třívazným prvkem (např. bor), v důsledku toho chybí v místě příměsi jeden elektron a vzniká tak „díra“, která se vůči okolí chová jako kladně nabitá. Po přesunu elektronu do tohoto místa vzniká na jeho původním místě opět kladně nabitá díra, což lze z určitého pohledu považovat za „přenos pozitivního nosiče náboje“.

2.1.4 Doba života minoritních nosičů náboje

Jedním z nejdůležitějších parametrů polovodičových waferů používaných pro fotovoltaické články je tzv. *doba života minoritních nosičů náboje* (anglicky *minority carrier lifetime*), označovaná jako τ .

Při dopadu záření na polovodič dochází ke generaci nadbytečných nosičů náboje – předání energie elektronům, které díky tomu přechází do vodivostního pásu za vzniku páru elektron-díra. V důsledku různých procesů však po nějaké době nosiče zanikají – rekombinují, a právě průměrná doba mezi vznikem a zánikem nadbytku minoritních nosičů náboje je označována jako *doba života*.

Doba života vyjadřuje také kvalitu křemíkového materiálu, jež záleží především na metodách používaných pro čištění a růst křemíkových krystalů. Během dalšího zpracování, např. při vysokých teplotách nebo po některých chemických úpravách,

se může hodnota τ měnit. U běžných křemíkových solárních článků se τ pohybuje v rozmezí několika řádů – od 1 μ s až po 1 ms, přičemž nejvyšší naměřená hodnota byla 32 ms pro nedopovaný křemík, nejnižší 10^{-9} s pro silně dopovaný křemík. [9]

V křemíkovém krystalu se setkáváme s různými druhy rekombinace, hlavními jsou rekombinace v důsledku poruch krystalické mřížky či nečistot uvnitř krystalu (většinou nazývaná rekombinace podle Shockley-Read-Halla (zkráceně SRH)) nebo na povrchu krystalu (povrchová rekombinace). Kromě těchto existují ještě rekombinace Augerova, zářivá a emitorová. Emitorová rekombinace většinou reprezentuje kombinovaný efekt Augerovy, SRH a povrchové rekombinace ve vysoce dopované oblasti. [10]

Rekombinace probíhající uvnitř krystalu waferu – tj. rekombinace dle SRH, Augerova a zářivá rekombinace – jsou většinou zahrnuty dohromady a vyjadřovány pomocí tzv. *bulk lifetime* τ_{bulk} . Kombinace *bulk* (objemové) a povrchové rekombinace dává dohromady tzv. efektivní rekombinaci, která je rovna převrácené hodnotě *efektivní doby života minoritních nosičů náboje* τ_{eff} . [10] Právě tuto hodnotu je možné změřit např. přístrojem Sinton WCT-120, postup a principy měření budou popsány níže v kapitole použitých metod.

3 Uhlíkové struktury

Uhlík je, stejně jako křemík, prvek 14. skupiny periodické tabulky. Jeho elektronová konfigurace je [He] 2s² 2p² a nejčastěji se vyskytuje v oxidačních číslech IV, III, II a -IV. V přírodě se uhlík vyskytuje jako stabilní izotop ¹²C (98,93 %) a ¹³C (1,07 %) a jako radioaktivní izotop ¹⁴C ($T_{1/2} = 5700$ r). [2]

Nejběžnější alotropické modifikace uhlíku jsou šesterečný minerál grafit (tuha), který je tvořen vrstvami dvoudimenzionálních sítí uhlíkových atomů – grafenem, a krychlový minerál diamant. Zatímco vazby ve struktuře diamantu a grafenu jsou kovalentní, jednotlivé vrstvy grafenu jsou mezi sebou vázány pouze slabými van der Waalovými silami. [1]

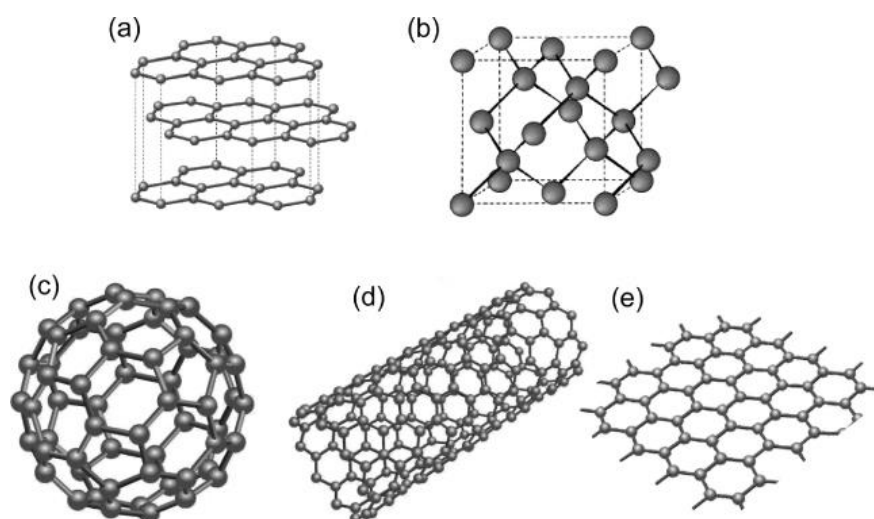
Další modifikací, která v poslední době získává stále větší pozornost, je grafen oxid – oxidovaná forma grafitu.

3.1 Grafen

Grafen je jednovrstevná dvoudimenzionální síť uhlíkových atomů spojených hybridizovanými sp² vazbami do šestiúhelníkových cyklů. Je základním stavebním

kamenem dalších grafitových materiálů v ostatních rozměrech (Obr. 3) – sbalením části grafenové sítě vznikají fullereny (0D), srolováním nanotrubičky (1D) a vrstvením grafit (3D). Dříve se však předpokládalo, že grafen nemůže existovat samostatně ve volné formě právě kvůli tvorbě zakřivených struktur, jako jsou fullereny nebo nanotrubičky. [11]

Poprvé byl grafen izolován v roce 2004 z grafitu metodou mikromechanického štěpení (mechanická exfoliace). Použitím lepicí pásky [12] nebo postupným „odíráním“ grafitu o pevný povrch [13] byly získány grafitové „vločky“ a mezi nimi i monovrstvy grafenu. Ty jsou však ve srovnání s množstvím vloček velmi vzácné, a proto je téměř nemožné je mezi vločkami nalézt pomocí moderních metod studia tenkých atomových vrstev (AFM, SEM). Bylo však pozorováno, že se grafen stává viditelným v optickém mikroskopu, pokud je umístěn na křemíkové desce s určitou tloušťkou vrstvy SiO₂. I pouhá jedna vrstva dostatečně přispívá k optické dráze odraženého světla, díky čemuž je interferenční barva odlišná oproti barvě substrátu bez vrstvy grafenu. [13]



Obr. 3: Alotropické modifikace uhlíku s různou dimenzionalitou: (a) grafít (3D), (b) diamant (3D), (c) fullerén C₆₀ (0D), (d) nanotrubička (1D), (e) grafén (2D). Převzato z [14].

3.2 Grafen oxid

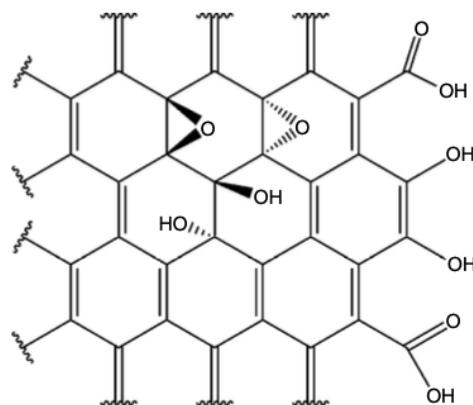
Grafen oxid (GO) byl poprvé připraven již před 160 lety profesorem Brodiem [15], který smíchal grafít s chlorečnanem draselným v koncentrované kyselině dusičné a směs zahříval na 60 °C po dobu 3-4 dny. Získanou substancí určil jako oxidovaný grafít.

Během 20. století byly vyvíjeny další metody přípravy za použití různých oxidačních činidel a rozpouštědel. Z těchto metod je dnes nejvýznamnější Hummersova, kdy je grafít oxidován směsí dusičnanu sodného a manganistanu draselného v prostředí

koncentrované kyseliny sírové. [16] Její nevýhodou, stejně jako u Brodieovy metody, je vznik toxických plynů NO_2 , N_2O_4 nebo ClO_2 .

Vylepšením Hummersovy metody vznikla v roce 2010 Tourova metoda [17]. Oxidačním činidlem je opět KMnO_4 , avšak ve větším množství než u Hummersovy metody, a jako rozpouštědlo je použita směs $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ v poměru 9:1. Tento způsob přípravy vede na vyšší výtěžky a výsledný GO je více oxidovaný než při přípravě Hummersovou metodou. Výhodou Tourovy metody oproti předchozím je absence NaNO_3 , díky čemuž nedochází ke vzniku toxických plynů. [17]

Struktura GO však na rozdíl od grafenu není zcela jednoznačná a závisí i na použité metodě přípravy a podmínkách oxidace. Postupně bylo navrženo několik různých strukturních modelů, z nichž je dnes za nejpravděpodobnější považován model Lerf-Klinowski, zkráceně LK model (Obr. 4).



Obr. 4: Zjednodušená verze Lerf-Klinowskiho modelu struktury GO. Převzato z [18]

LK model předpokládá, že vrstva GO je tvořena dvěma různými typy náhodně distribuovaných domén: (a) oblasti čistého grafenu s sp^2 hybridizovanými uhlíkovými atomy; (b) oxidované oblasti – sp^3 hybridizované uhlíkové atomy. Oxidované domény obsahují epoxidové (C-O-C) a hydroxylové (-OH) funkční skupiny a hrany vrstev GO jsou zakončeny karboxylovými (-COOH) a hydroxylovými skupinami (-OH). [19]

V roce 2010 byly pořízeny snímky GO pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) na úrovni atomů. Na snímcích byly viditelné dva typy domén, což potvrzuje strukturu GO dle Lerf-Klinowskiho modelu. [20], [21]

V závislosti na podmínkách oxidace a metodě přípravy může mít GO různé složení, spodní hranice stechiometrického poměru C:O:H byla určena jako 6 : 2,33 : 1,2 a horní hranice 6 : 3,7 : 2,83. [22]

3.3 Vlastnosti a využití grafenu a GO

Grafen i grafen oxid mají skvělé elektrické, mechanické a tepelné vlastnosti díky jejich jedinečné struktuře.

Elektronická struktura grafenu se mění s přibývajícím počtem jednotlivých vrstev. Rozlišuje se tak jedno-, dvou- a několikavrstevný grafen, přičemž od deseti vrstev je již materiál považován za tenký film grafitu. Jedno- a dvouvrstevný grafen jsou polovodiče s nulovým zakázaným pásem. [11] Grafen dále disponuje vysokou elektrickou konduktivitou (6500 Sm^{-1} [23]), mobilitou nosičů náboje ($200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), tepelnou vodivostí ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a teoretickou velikostí specifického povrchu ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). [24] Měřením elastických vlastností grafenu byla popsána jeho mez pevnosti 42 Nm^{-1} , pevnost v tahu $130,5 \text{ GPa}$ a Youngův modul $\sim 1.0 \text{ TPa}$. [25] Vzhledem k optické propustnosti $\sim 97,7\%$ a dobré elektrické vodivosti se grafen používá pro výrobu transparentních vodivých filmů pro obrazovky a fotovoltaické články a díky velkému specifickému povrchu se jeví jako slibný materiál elektrod pro použití v bateriích a kondenzátorech. [24], [26]

Grafen oxid má díky přítomnosti funkčních skupin hydrofilní povahu, ve vodě tvoří koloidní roztok a jako pevná látka bobtná vlivem vzdušné vlhkosti, protože dochází k interkalaci molekul vody mezi jednotlivé vrstvy GO, čímž se zvětšuje mezivrstevná vzdálenost. Interkalovaná voda tak může způsobit odchylky ve složení a poměru C:O:H. [22] Oproti grafenu má GO nižší hodnotu Youngova modulu (avšak stále poměrně vysokou, $207,6 \pm 23,4 \text{ GPa}$ [27]), nízkou tepelnou vodivost ($0,5 - 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a v důsledku přítomnosti funkčních skupin, které snižují elektrickou vodivost, se GO chová jako izolant. Redukcí funkčních skupin se však dá konduktivita GO zvýšit od hodnot přibližně $0,1 \text{ Sm}^{-1}$ až po 2980 Sm^{-1} . [23] GO má také nelineární optické vlastnosti, díky kterým by mohl být užitečný v aplikacích v optoelektronice, absorbuje záření vlnových délek $200 - 300 \text{ nm}$ a vykazuje fluorescenci na poměrně širokém rozsahu vlnových délek – od viditelného světla po blízkou infračervenou oblast, přičemž maximální intenzita je mezi 500 a 800 nm . Fluorescence činí GO materiálem zajímavým pro biologické aplikace, např. jako nosiče léků nebo zobrazování živých buněk, přičemž je to biokompatibilní materiál. [28]–[31]

GO i grafen se díky svým mechanickým vlastnostem dají použít pro výrobu nanokompozitů, které mají uplatnění při separacích, ukládání energie a jako anti-korozní povlaky nebo responsivní materiály (reagující na podněty). [23], [26]

4 Chemické metody úpravy povrchu Si

Kromě vysoké kvality a čistoty materiálu hraje při výrobě fotovoltaických článků důležitou roli také vytvoření pasivační vrstvy na povrchu polovodiče za účelem ochrany materiálu a snížení rekombinace nosičů náboje na povrchu (zvýšení jejich doby života).

Povrch křemíkového krystalu se na vzduchu pasivuje samovolně – pokrývá se tenkou vrstvou SiO₂. Přirozeně vzniklá vrstva však nemá vlastnosti dostatečně vyhovující pro použití ve fotovoltaice. Je proto nutné samovolně vytvořenou vrstvu odstranit, např. pomocí fluoridových iontů nebo tepelně za podmínek ultravysokého vakua, a povrch následně pasivovat jiným způsobem. V současnosti převažují metody jako tepelná oxidace (řízený vznik kvalitní vrstvy SiO₂) nebo nanesení vrstvy nitridu křemičitého či oxidu hlinitého pomocí chemické depozice z plynné fáze (CVD).

4.1 Organické molekuly vázané přímo na Si

V posledních letech nabývají na pozornosti také pasivace pomocí organických vrstev, jejichž výhodou je nízká teplota potřebná pro průběh reakce. Alkylace povrchu mimo jiné přináší i možnost ovlivnit dobu života nosičů náboje v závislosti na použité molekule. Např. v práci [32] u Si(111) destiček (rozměry 10,5 x 10,5 mm, 500 μm, typ N, 25 Ω cm⁻¹) bylo vytvořením methylové vrstvy dosaženo $\tau_{eff} = 200 \pm 20 \mu s$, u ethylové vrstvy byla hodnota $\tau_{eff} = 100 \pm 10 \mu s$.

Před vytvořením vrstvy molekul vázaných přímo na atomy křemíkového waferu je třeba nejprve odstranit přirozenou oxidovou vrstvu. Pro provedení reakcí za účelem navázání organických molekul je také nutné vytvoření reaktivního prekurzoru, který bude dostatečně stabilní pro krátkodobou manipulaci, ale zároveň dostatečně reaktivní, aby mohly být provedeny další reakce. Takovými povrchy jsou např. Si-H a Si-X (X = Cl, Br, I). [33] Povrchu Si zakončeného vodíkovými atomy je možné dosáhnout současně s odstraněním oxidové vrstvy leptáním fluoridovými ionty, postup je popsán v kapitole 4.3. Podrobný popis postupů halogenace (vytvoření Si-X) a alkylace povrchu Si je sepsán v práci [34], pro účely této práce není zapotřebí je rozepisovat.

S vytvořenou alkylovou vrstvou lze provést další chemické reakce, jejichž výsledkem může být např. navázání molekul absorbujících záření v širším rozsahu vlnových délek (barviva). Pokud je blízko povrchu polovodiče molekulová vrstva, která emituje energii o hodnotě přesahující šířku zakázaného pásu daného polovodiče, může nezářivě přenést

excitační energii a excitovat tak elektron z valenčního do vodivostního pásu, čímž dojde ke zvýšení počtu nosičů náboje. [35]

Navazováním molekul na alkylové vrstvy lze povrch funkcionalizovat řadou dalších sloučenin i kovů, volbou alkylového řetězce je možné do jisté míry i určit vzdálenost větší molekuly od povrchu Si a v některých případech se tak místo vrstev o tloušťce v řádu nanometrů může docílit i vrstev v řádu mikrometrů. Takto upravené struktury se dají použít pro různé aplikace, kromě solárních článků např. i v molekulární elektronice. [33], [36]–[38]

4.2 Vazba organických molekul na vrstvu SiO₂

Další variantou úpravy povrchu waferu je vytvoření monomolekulární vrstvy na přirozené oxidové vrstvě. Většinou je však přirozeně vzniklá vrstva odstraněna a poté je řízeně připravena nová tenká vrstva SiO₂ s lepšími vlastnostmi. Dále je potřeba vytvořit silanolové skupiny (Si-O-H), které slouží jako „kotevní místa“ pro silanizační reakce nebo jsou přetvořeny v reaktivnější skupiny (např. Si-Cl). [38]

Pro vytvoření vrstvy organických molekul jsou nejčastěji používány silany (R-SiX₃, X = Cl, OCH₃, OCH₂CH₃), organokovové sloučeniny (R-Li, R-MgX) a alkoholy (R-OH). Alkoholy lze použít i pro navázání alkylového řetězce přímo na povrch Si, řetězce se však v obou případech vážou přes kyslík. [38]

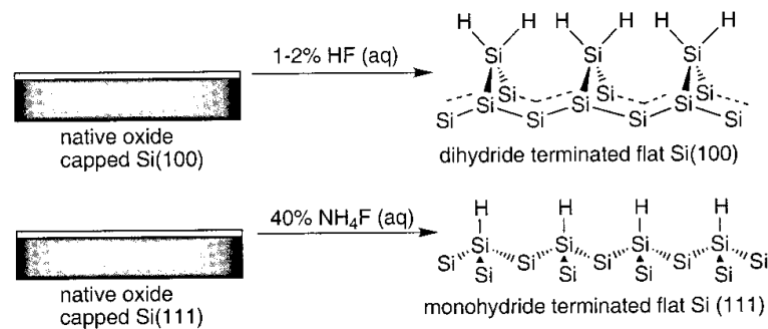
4.3 Leptání povrchu Si pomocí HF a NH₄F

Při leptání povrchu křemíkové destičky fluoridovými ionty dochází k odstranění oxidové vrstvy a zároveň navázání vodíku na atomy křemíku (povrch zakončen vrstvou Si-H). [33] Takto vzniklá vodíková vrstva je na vzduchu stabilní v řádu desítek minut, po delší době již začíná křemík samovolně zpět oxidovat. [38]

Jak bylo řečeno v kapitole o vlastnostech křemíku, různé orientace krystalu mají různé vlastnosti, především pak počet nenasycených vazeb na povrchu Si. Na to je třeba brát ohled i v případě odleptání oxidové vrstvy.

Leptáním povrchu Si(111) roztoky HF a NH₄F bylo zjištěno, že použití HF vede k povrchu na atomové úrovni drsnému, zatímco použití roztoků s hodnotou pH přibližně 8-9 (směsi NH₄F, HF a NH₄OH) zanechává povrch poměrně hladký. K odstranění oxidové vrstvy na povrchu Si(111) se proto většinou používá 40% vodný roztok NH₄F, který se nechává působit po dobu 4-6 min. [39]

K odstranění oxidové vrstvy u Si(100) orientace se používá převážně 1-2% vodný roztok HF. [11] Bylo totiž zjištěno, že použití koncentrovaného roztoku HF na povrch Si(100) vede rovněž k hrubému povrchu, ale na rozdíl od Si(111) vzniká hrubý povrch i při leptání roztokem s vyšším pH (pufrované HF, pH = 5). [40]



Obr. 5: Podmínky leptání pomocí fluoridových iontů vedoucí k vodíkové vrstvě na povrchu Si(100) a Si(111). [33]

Při měření metodou ATR - FT-IR vykazují Si-H povrchy silné valenční vibrace kolem 2100 cm^{-1} , konkrétně pro Si(111)-H je v literatuře uváděno, že se pásy $\nu(\text{Si}(111)\text{-H})$ nachází při 2083 cm^{-1} [40] nebo 2072 cm^{-1} [41].

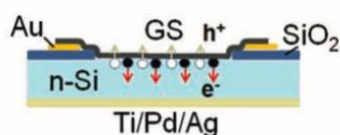
5 Fyzikálně-chemické metody úpravy povrchu Si

5.1 Grafen

Díky svým optickým vlastnostem a vysoké mobilitě nosičů náboje je grafen vhodným a perspektivním materiálem pro použití v různých optoelektronických zařízeních, zejména v kombinaci s křemíkovými polovodiči. [42] Bylo zjištěno, že grafen lze zkombinovat s křemíkem pro vytvoření solárního článku na bázi Schottkyho přechodu, který využívá usměrňovací vlastnosti přechodu kov-polovodič. V případě těchto dvou materiálů je křemík polovodičem a grafen plní úlohu vodiče – kovu. (Naproti tomu běžné solární články jsou založené na PN přechodu – rozhraní polovodičů typu P a N.)

Poprvé byla kombinace grafenu a Si vyzkoušena v roce 2010 v práci [43], kde byl použit křemíkový wafer typu N s orientací (100). Do přední strany waferu pokryté vrstvou SiO_2 o tloušťce 300 nm bylo roztokem HF vyleptáno „okénko“ a z obou stran desky byly naprášením kovů vytvořeny kontakty. Na přední stranu byly poté nanášeny vrstvy grafenu tak, že pokrývaly odleptaný křemík i Au kontakt, přičemž v tomto uspořádání slouží vrstvy grafenu jako polopropustná elektroda a zároveň i jako antireflexní vrstva.

Schéma vytvořeného článku je na Obr. 6. Vlivem vzniklého vestavěného elektrického pole jsou fotogenerované nosiče náboje rozděleny a unášeny buď k vrstvám grafenu (kladně nabitě díry) nebo k Si waferu (elektrony).



Obr. 6: Schéma Schottkyho přechodu vytvořeného nanášením vrstev grafenu na křemíkový wafer. Převzato z [43].

Tento solární článek měl sice účinnost přeměny energie pouze 1,5 %, jednalo se však o vůbec první Schottkyho článek grafen/Si a během následujících let byly vyvíjeny a upravovány další postupy za účelem zlepšení účinnosti, např. dopování grafenu pro zvýšení jeho vodivosti a vyladění výstupní práce elektronů; změna počtu vrstev nanášeného grafenu; optimalizace odrazivosti křemíku použitím Si waferů ve formě nano- nebo mikrostruktur, jenž mají vysoký efekt na zachycení světla, nebo nanášením transparentní antireflexní vrstvy. [42] Zatím nejvyšší účinnosti 15,8 % bylo dosaženo

u Schottkyho solárního článku grafen/MoS₂/Si, kde byla na křemíkový substrát nanášena tenká vrstva MoS₂ a až na tuto mezivrstvu byl nanášen grafen. [44]

Co se týče způsobu nanášení grafenu na povrch křemíku, jednou z možností je nejdříve samostatná příprava grafenu a poté přenesení vrstvy na požadované místo (sbírání vrstev grafenu z hladiny vody libovolným substrátem v práci [43]) nebo je možné nechat narůst grafen metodou CVD přímo na křemíku, konkrétně byl tento postup proveden v práci [45], kde byly vytvářeny vrstvy grafenu na nanočásticích křemíku pro aplikaci v lithium-iontových bateriích. Podařilo se vytvořit 2-10 vrstev grafenu, které kopírují povrch Si částice a současně jsou do něj jedním koncem ukotveny.

5.2 Grafen oxid

Jak již bylo řečeno v kapitole o vlastnostech grafenu a GO, v důsledku přítomnosti funkčních skupin se GO chová jako izolant, uváděna je spíše jeho hodnota rezistivity ($1,64 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ [46]) než konduktivity. Redukcí funkčních skupin se však dá konduktivita GO zvýšit od hodnot přibližně $0,1 \text{ Sm}^{-1}$ až po 2980 Sm^{-1} . [23] Redukcí GO je získán tzv. redukovaný grafen oxid, jenž je označován jako rGO.

GO lze tedy využít jako vrstvu pasivační i vodivou, přičemž výsledná vodivost záleží na stupni redukce a na použité metodě (např. rGO získaný elektrochemickými metodami dosahuje lepších výsledků než rGO připravený chemickými či tepelnými metodami). [47]

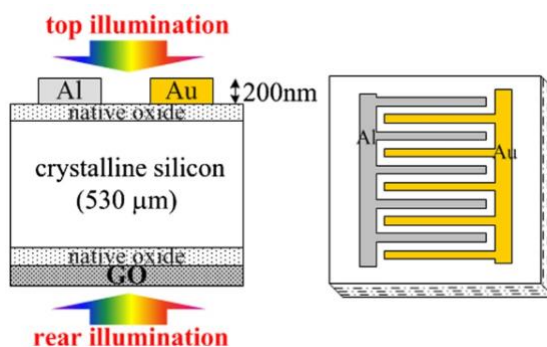
GO je na povrch většinou nanášen jednou ze tří technik:

- *dip coating* – ponoření vzorku do disperze GO
- *spin coating* – nanášení malého množství disperze na střed vzorku, který se buď otáčí malou rychlostí nebo se zatím neotáčí; vzorek je poté roztočen až na tisíce rpm pro rovnoměrné rozprostření disperze na povrchu
- *spray coating* – disperze je na povrch naprášena sprejem

U technik *spin* a *spray coating* může být při nanášení současně vzorek na podložce zahříván, což urychluje odpařování rozpouštědla a schnutí vzorku. Je ovšem možné ponechat vzorek uschnout pouze na vzduchu.

5.2.1 GO jako pasivační vrstva

Použití GO jako pasivační vrstvy na křemíkovém solárním článku bylo poprvé vyzkoušeno v práci [48], kde byl GO nanášen na článek z krystalického křemíku pokrytého vrstvou SiO₂, na jehož přední straně jsou elektrody ze dvou typů kovů (schematická struktura zobrazena na Obr. 7).



Obr. 7: Schéma struktury Si solárního článku s dvěma typy kovů. Vrstva GO je nanášena na přirozené SiO₂ vrstvě ze spodní strany solárního článku. Převzato z [48].

V práci [48] byl nejdříve připraven grafit oxid, ze kterého byl dalším zpracováním (rozmíchání v deionizované vodě, centrifugace a působení ultrazvuku) získán supernatant obsahující exfoliované vrstvy GO. První vzorek byl připraven ponořením výše popsaného solárního článku do disperze GO na 40 min tak, že přední strana s elektrodami byla otočena dolů, aby se vrstva GO vytvořila pouze na zadní straně bez elektrod. Vzorek byl poté ponechán přirozeně uschnout. U druhého vzorku byla disperze GO nanášena pouze kápnutím na zadní stranu článku a vzorek byl usušen na podložce vyhřívané na 70 °C. Dále byl připraven vzorek z Si substrátu, který byl nejdříve hydrofilně ošetřen roztokem NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:2:8 (standardní čistící roztok používaný pro odstranění organických nečistot před dalším zpracováním Si waferů v polovodičovém průmyslu), dále byla nanášena vrstva GO metodou ponoření do disperze a nakonec byly nanášeny elektrody z Al a Au.

Porovnáním voltampérových charakteristik připravených vzorků se srovnávacím vzorkem (stejný typ solárního článku, avšak bez GO) bylo zjištěno, že nanášení vrstvy GO vedlo u prvních dvou vzorků až k 21% zvýšení účinnosti. Hydrofilně ošetřený vzorek, však vykazoval horší výsledky než srovnávací vzorek. Na základě měření pomocí AFM bylo zjištěno, že hydrofilní ošetření vedlo k vytvoření GO vrstvy mnohem silnější než

u neošetřených vzorků, a že se vločky GO pravděpodobně nachází i mezi elektrodami a povrchem Si, což brání vedení proudu a tudíž zhoršuje výkon. [48]

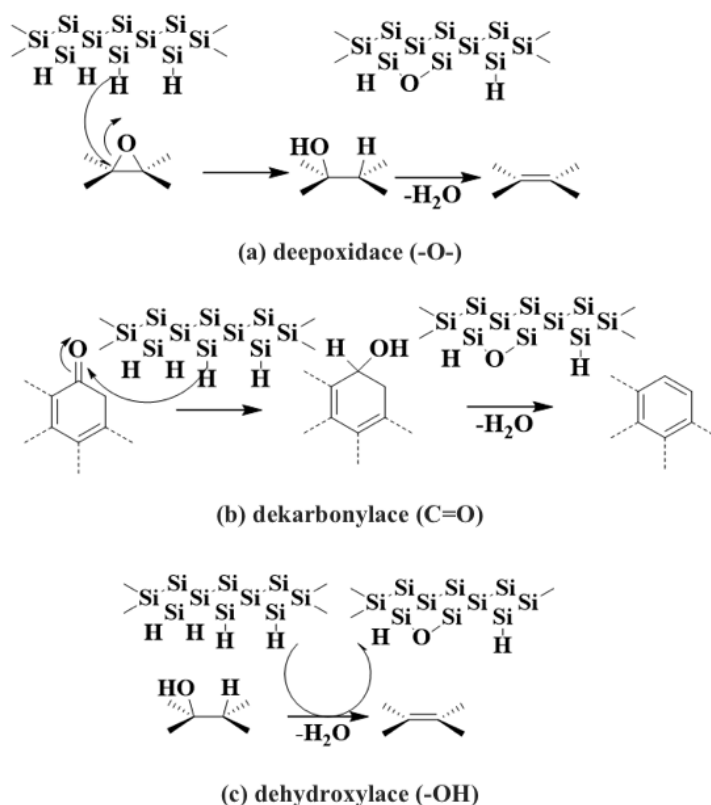
V práci [49] byly použity Si(100) desky s různými parametry (typ výroby, leštění z jedné nebo z obou stran, rozdílný odpor). Většina měření byla provedena s deskami o rozměrech 2x2 cm, které byly upraveny standardním čistícím procesem dle [50], avšak s vynecháním ponoření Si desek do HF, které má údajně za následek snížení hydrofility povrchu a tudíž sníženou pasivaci povrchu Si. Pro porovnání úrovně pasivace jednotlivých sad vzorků byla mapována jejich efektivní doba života τ_{eff} metodou mikrovlnné fotovodivé detekce (μ PCD) – výstupem měření byla „mapa“ τ_{eff} na povrchu vzorku. U vzorku Si leštěného z obou stran byly hodnoty τ_{eff} na různých místech povrchu před úpravou 12-24 μ s, po nanesení GO (2 mg/ml) dosahovaly hodnoty 450 – 900 μ s. Z naměřených τ_{eff} byla počítána povrchová rekombinační rychlost, která dosahovala hodnot srovnatelných s některými současně používanými pasivačními materiály.

5.2.2 GO a rGO jako vodivá vrstva

Při experimentech s použitím GO pro vytváření vodivých vrstev rGO bylo zjištěno, že kromě chemických, tepelných a dalších metod lze GO redukovat i jednodušším způsobem, a to přímo nanesením na povrch křemíku. Čistý křemík se snadno oxiduje, předpokládá se tedy, že se zde chová jako redukční činidlo – odebírá kyslíkové funkční skupiny z GO, ze kterého se stává rGO, a sám se oxiduje na SiO₂. Výhodou tohoto postupu je kromě redukce přímo při nanášení na substrát také absence nečistot z chemických redukčních činidel. [51]

Pro vytvoření rGO byl v práci [51] použit křemíkový wafer s přirozenou vrstvou SiO₂, který byl naleptán směsí 49% HF : 40% NH₄F v poměru 1:6. Po omytí a usušení byl umístěn na podložku vyhřívanou na 80 °C a metodou *spray coating* byl na povrch nanesen roztok GO (1 mg/ml), poté byl vzorek zahříván ještě 2 h.

Na základě měření XPS a Ramanovy spektrometrie bylo potvrzeno, že leptaný křemík má redukční účinek na GO, a předpokládá se, že reakci způsobují atomy vodíku vázané na povrchu Si (vznik Si-H vrstvy po leptání HF, viz kapitola 4.3). Atomy vodíku mohou reagovat s kyslíkovými funkčními skupinami na GO a způsobovat deepoxidaci, dekarbonylaci a dehydroxylaci za vzniku rGO (Obr. 8). [51]



Obr. 8: Navržený mechanismus redukce GO křemíkem. Reakce (a) deepoxidace, (b) dekarbonylace, (c) dehydroxylace. Převzato z [52] a upraveno.

V práci [53] byly použity wafery Si(111) typu N (nSi) i P (pSi). Po vyčištění byl nSi naleptán 300 s v 5% HF a následně 30 s v 40% NH₄F zahřáté na 80 °C, pSi byl leptán pouze 30 s v 40% NH₄F zahřáté na 80 °C. Jelikož povrch Si-H je hydrofobní (na rozdíl od SiO₂, jenž je hydrofilní), místo vody byl GO dispergován v 1-propanolu, který je schopen smáčet povrch Si-H. Pro nanesení disperze GO v 1-propanolu (0,1 gL⁻¹) byla použita technika *spin coating*, disperze GO byla nakapána a rozprostřena na celý povrch Si waferu a poté byl vzorek otáčen 15 s na 500 rpm a následně 100 s na 2000 rpm. Připravené vzorky byly dále fotoredukovány působením záření UV (Hg lampa) a VUV (Vacuum UV, Xe₂ lampa). Mimo to bylo ale pozorováno (stejně jako v [51]), že se GO redukuje i pouhým nanesením na Si-H za pokojové teploty bez tepelné nebo světelné stimulace.

5.2.3 Mechanismus pasivace

V literatuře se lze setkat s dvěma názory na účinek pasivace grafen oxidem. Prvním je pasivace díky saturaci nenasycených vazeb na povrchu Si. Tento účinek je popisován v práci [54] kde vytvářeli solární článek grafen/Si s mezivrstvou s GO. Na rozhraní

grafenu a Si existuje mnoho elektronických stavů, které vedou k vysoké rekombinaci nosičů náboje na povrchu. Přidáním vrstvy GO mezi Si a grafen lze tyto elektronické stavy změnit a rekombinaci potlačit. Pravděpodobně k tomu dochází v důsledku reakce hydroxylových a karbonylových skupin GO s nenasycenými vazbami na povrchu Si.

Druhý navržený mechanismus je pasivace polem vlivem fixovaného záporného náboje na povrchu GO (*field-effect passivation*) [48] Funkční skupiny obsahující kyslík jsou záporně nabitě, díky čemuž má GO na povrchu fixovaný záporný náboj. [19], [55] Při fotogeneraci párů elektron-díra v článku bez pasivační vrstvy mohou nosiče náboje rekombinovat na povrchu Si. Po nanesení vrstvy GO jsou však záporné nosiče od povrchu odpuzovány, což může vést ke snížení rekombinace a zvýšení počtu elektronů sbíraných elektrodou, a tudíž i sbírání vyššího počtu kladných nosičů náboje. [48] Na základě svých výsledků se k tomuto mechanismu přiklání i v práci [49], kde popisují výrazný pokles účinnosti pasivace po odstranění vrstvy SiO₂. To údajně naznačuje, že v pasivačním mechanismu nemohou hrát roli saturace nenasycených vazeb, protože pro účinnou pasivaci je nutná tenká mezivrstva SiO₂.

5.2.4 Stabilita vrstvy GO

V práci [53] byla testována imobilizace GO na povrchu Si waferu. Vzorky s vrstvou GO nanesenou na Si-H povrch byly po přípravě umístěny na 20 min do vodní ultrazvukové lázně a bylo zjištěno, že GO se stále drží na povrchu. Naproti tomu stejným způsobem nanesená vrstva GO na waferu s přirozenou vrstvou SiO₂ se krátce po působení ultrazvuku exfoliovala, což indikuje slabou interakci mezi SiO₂ a GO. Také se z toho usuzuje, že mezi GO a Si-H pravděpodobně vznikají kovalentní vazby.

Při dlouhodobém skladování vzorků na vzduchu bylo pozorováno, že během několika dní po přípravě dochází ke zvýšení průměrné τ_{eff} . To je přisuzováno uvolňování molekul vody z mezivrstev GO, čímž dochází ke zmenšení mezivzdušných vzdáleností a tudíž k zvětšení záporného náboje na povrchu. Po určité době hodnoty τ_{eff} dosáhly maxima a začaly opět klesat. Přestože docházelo k degradaci (pravděpodobně vlivem vlhkosti a látek s vysokým pH), i po 70 dnech skladování byly pasivační účinky GO na Si stále znatelné. [49]

6 Analytické metody

6.1 FT-IR spektrometrie – metoda spekulární reflexe

Infračervená spektrometrie s Fourierovskou transformací (FT-IR) je založena na interakci IČ záření s hmotou. Na vzorek dopadá polychromatické IČ záření, část je vzorkem pohlcena a část prochází. Molekuly však pohlcují jen ty fotony, jejichž hodnota energie je stejná jako rozdíl energie dvou vibračních nebo rotačně vibračních stavů molekuly. Výsledné IČ spektrum vzorku je získáno Fourierovskou transformací naměřeného interferogramu. [56] Jelikož je poloha absorpčních pásů charakteristická pro konkrétní funkční skupiny, lze tak kromě přítomnosti těchto skupin určit z IČ spektra i strukturu analyzované látky.

Jednou z metod FT-IR spektrometrie je spekulární reflexe (metoda zrcadlového odrazu). Je to nedestructivní reflexní metoda, při které dochází na povrchu vzorku k zrcadlovému odrazu (úhel dopadu je roven úhlu odrazu). Z hlediska interakce záření s povrchem vzorku se dělí na dvě základní techniky měření. Spekulárně-reflexní technika je spojena se studováním reflexe na velkých površích (gumy, polymerní vrstvy, polovodiče), získané záznamy se mohou lišit od transmisních a pro jejich úpravu je na ně nutné aplikovat Kramersovu-Kronigovu transformaci (zajišťuje příslušný spektroskopický software). [57]

Druhá technika, nazývaná reflexe-absorpce, je využívána na studium tenkých filmů na reflexních plochách (např. vrstvy a nátěry na kovových podložkách). Záření prochází povrchovou vrstvou, odrazí se od zrcadlicí podložky, znovu prochází filmem a postupuje do detektoru. Nastavením různých úhlů dopadu lze ovlivnit citlivost měření, protože čím větší je úhel dopadu, tím větší částí vzorku musí paprsek projít. Měření spekter monomolekulárních filmů lze provádět pod tzv. grazing úhlem 70-85 °. [57]

6.2 Ramanova spektroskopie

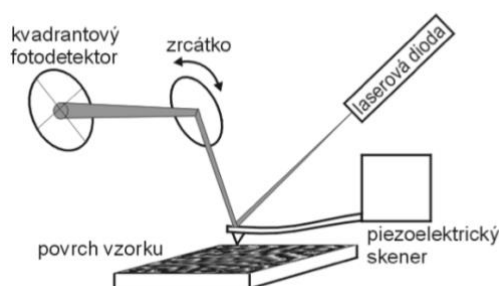
Ramanova spektroskopie je založena na Ramanově rozptylu – nepružném rozptylu monochromatického záření, ke kterému dochází při interakci fotonu s vibračními a rotačními stavy molekul nebo atomů. Rozptýlený foton má buď nižší (Stokesův rozptyl) nebo vyšší (anti-Stokesův rozptyl) energii než dopadající foton. Ramanův rozptyl je však velmi málo pravděpodobný, daleko častěji dochází k pružnému (Rayleighově) rozptylu fotonu. [58]

Při Ramanově spektroskopii jsou jako zdroje záření používány různé typy laserů s excitačními vlnovými délkami ve viditelné, blízké infračervené (NIR), nebo případně i ultrafialové oblasti. Z rozptýleného záření je třeba odfiltrovat Rayleighův rozptyl, záření je detekováno a zpracováno. Zaznamenaný interferogram je pomocí Fourierovy transformace převeden na vlastní Ramanovo spektrum. [59]

Z polohy pásů lze stejně jako u FT-IR spektrometrie určit přítomnost konkrétních druhů vazeb a strukturu analyzované látky.

6.3 AFM – Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy) je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. AFM je jednou z technik mikroskopie rastrovací sondou (Scanning Probe Microscopy – SPM), při které je obraz získáván pohybem mechanické sondy po vzorku v blízkosti jeho povrchu. U techniky AFM jsou přiblížením hrotu k povrchu vyvolány přitažlivé nebo odpudivé atomární síly, které způsobují ohyb raménka s hrotem. Ohnutí je snímáno laserovou diodou a fotodetektorem. [60]



Obr. 9: Princip detekce AFM (převzato z [60]).

Při mapování povrchu sonda skenuje výškový profil řádek po řádku a může pracovat v několika režimech:

- *kontaktní* – hrot je velmi blízko povrchu a působí na něj odpudivé síly
- *bezkontaktní* – hrot je nad vzorkem ve vzdálenosti, kde působí přitažlivé síly
- tzv. *tapping* – pokleповý režim, podobně jako u bezkontaktního, ale hrot osciluje a dostává se až do oblasti odpudivých sil

AFM se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchu. Díky tomu je možné určit drsnost, která je nejčastěji vyjádřena standardní kvadratickou odchylkou proměřovaného povrchu – RMS (Root Mean Square) nebo aritmetickým průměrem výšky R_a . [61]

6.4 Stanovení τ_{eff}

Pro stanovení τ_{eff} se nejčastěji používají dvě základní metody lišící se způsobem, jakým je vytvořen nadbytek nosičů náboje (elektronů a děr) – transientní „Photoconductance Decay method“ (PCD) a „Quasi-Steady-State Photoconductance method“ (QSSPC). V obou případech je však potřeba změřit nadbytek nosičů náboje, přičemž nejjednodušší a nejběžnější metodou je měření vodivosti waferu a jejích změn v závislosti na osvětlení nebo čase. Z takto naměřené fotovodivosti lze pak vypočítat efektivní dobu života. Měření obou těchto metod umožňuje zařízení Sinton WCT-120.

6.4.1 PCD metoda

Transientní (přechodná) PCD metoda spočívá ve sledování úbytku nosičů náboje v čase. Nosiče jsou generovány krátkým pulsem světla (100-200 μ s), který je rychle vypnut. Po skončení záblesku přístroj měří změnu vodivosti vzorku v závislosti na čase a ze získaných dat vypočítá τ_{eff} . [10]

6.4.2 QSSPC metoda

QSSPC je metoda měření fotovodivosti za kvazi-ustáleného stavu (v určité krátké časové periodě lze na stav systému pohlížet jako na ustálený stav) a vychází z množství nosičů náboje přítomných při stálém ozáření vzorku. Při dlouhodobém ozáření by však docházelo k přehřívání materiálu, proto je na vzorek aplikován puls s klesající intenzitou v řádech milisekund. „Rozpadová konstanta“ světla by měla být desetkrát pomalejší než doba života nosičů náboje, čímž je zajištěno, že populace nosičů náboje jsou vždy v ustáleném stavu a rychlost generace a rekombinace nosičů je v rovnováze. Z naměřených údajů je poté přístrojem vypočítána τ_{eff} . [10]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 Obecné poznámky

7.1 Použité chemikálie a materiály

Parametry křemíkových desek použitých pro chemické reakce:

- wafer od firmy Siltronix, typ přípravy float-zone, typ N dopovaný fosforem, orientace (111) $\pm 0,5$ stupně, rezistivita 1-10 ohm/cm, tloušťka 500-550 μm , úprava leštění z obou stran. Pro většinu experimentů byly použity destičky nařezané z tohoto waferu na rozměry 1x1 cm, pro některé experimenty větší části waferu.
- wafer od firmy Sigma-Aldrich, průměr 2 palce (5 cm), typ N bez dopantu, orientace (100), tloušťka 500 μm , úprava leštění z jedné strany.

Chemikálie: Aceton (p.a.), isopropylalkohol (p.a.) a ethanol (p.a.) od firmy Lach-Ner s.r.o., 40% roztok NH_4F od firmy J.T. Baker a 47% HF (TraceMetal Grade) od firmy Fisher Scientific.

Leptání křemíku bylo provedeno v digestoři, pro práci s roztoky s fluoridovými ionty bylo použito laboratorní nádobí z PTFE. Pro sušení vzorků byl použit dusík z generátoru v laboratoři.

Grafenoxid poskytl Ing. Martin Palušák, který jej připravil v rámci své diplomové práce [62]. Byly použity tři vzorky GO (v této práci označené jako GO_MP s příslušnou číslovkou), všechny připravené Tourovou metodou, avšak s různým poměrem grafitu a KMnO_4 , což má za následek různý stupeň oxidace (množství kyslíku ve struktuře). Další zpracování poskytnutého GO v rámci této práce za účelem nanášení na Si desky bude popsáno u příslušných experimentů.

GO_MP1: 1 g grafit + 6 g KMnO_4 => poměr 1:6

GO_MP2: 1 g grafit + 3 g KMnO_4 => poměr 1:3

GO_MP3: 3 g grafit + 3 g KMnO_4 => poměr 1:1

7.2 Použité přístroje a metody

SEM snímky

Pořízení SEM snímků bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7001F ve firmě Starmans, s.r.o.

Měření na FEL ČVUT

Snímky povrchu připravených vzorků byly pořízeny pomocí mikroskopie atomárních sil přístrojem Witec Alpha300, měřena byla plocha 1x1 μm , rozlišení 256x256 pixelů. Z naměřených dat byla vypočítána hodnota RMS pro porovnání drsnosti povrchu.

Měření τ_{eff} bylo provedeno na přístroji WCT-120 (Sinton Instruments, Obr. 10) metodou QSSPC. Vzorky s minimální plochou 2x2 cm (nepravidelný tvar Si desky není na obtíž) byly měřeny běžným režimem. Pro měření vzorků o velikosti 1x1 cm (menší než minimální plocha senzoru přístroje) bylo nutno nakalibrovat přístroj pro snímání a přepočít hodnot vzhledem k menší ploše vzorku, v tomto případě bylo postupováno dle návodu k přístroji [10].

Tloušťky nanosených vrstev na povrchu Si desky byly měřeny na přístroji M-2000® Spectroscopic Ellipsometer (J. A. Woollam). Pro měření tloušťky oxidové vrstvy na povrchu Si waferu byla použita předem naprogramovaná metoda, pro měření vrstvy GO byl vytvořen nový model. Tloušťka vrstvy GO na vzorku byla měřena z obou stran destičky bez přídavných čoček, aby mohla být zaznamenána větší plocha vzorku. Z naměřených hodnot byl spočítán průměr, který je uveden jako tloušťka vrstvy.

Měření na přístrojích FEL provedl RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D.



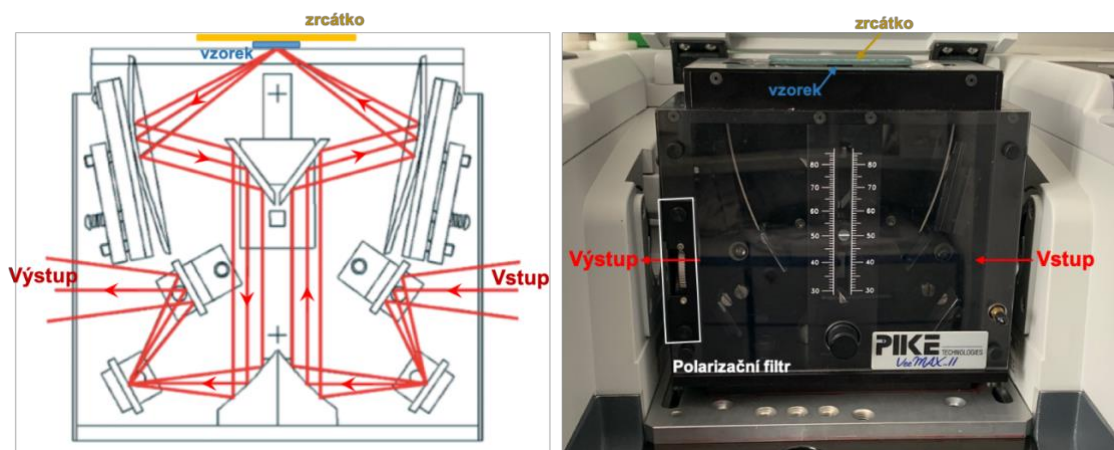
Obr. 10: Přístroj WCT-120 (Sinton instruments) na měření efektivní doby života.

Měření na FJFI ČVUT

IČ spektrometrie

FT-IR spektra vzorků byla měřena na přístroji Nicolet iS50 FTIR Spectrometer ve střední infračervené oblasti (MIR) v rozsahu $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ a počtem skenů 64. Spektrum GO_MP3 bylo měřeno metodou ATR na diamantovém krystalu s rozlišením 2 cm^{-1} . Pro měření spekter ostatních vzorků byla zvolena technika měření reflexe-absorbe pomocí nástavce VeeMAX II (Pike technologies) s rozsahem úhlů 30 až 80° , zvolené rozlišení bylo 4 cm^{-1} . Vzhledem k rozdílnému výrobci nástavce a spektrometru musel být nástavec nejdříve upraven pro použití v tomto spektrometru. Vzorek je při měření položen na horní části nástavce (měřenou stranou dolů) a překryt zrcátkem. U některých měření byl použit polarizační filtr, který se umísťuje na výstupu paprsku z nástavce.

Na Obr. 11 je zobrazeno schéma průchodu paprsku nástavcem. Infračervený paprsek vstupuje zprava a odráží se na dvou řídicích zrcadlech do parabolické optiky, která jej kolimuje a posílá do vertikálně nastavitelného zrcadla. Paprsek je poté nasměrován do velkého parabolického zrcadla a na vzorku vytváří zaostřený bod. Při posunu nastavitelného zrcadla se mění úhel dopadu paprsku na vzorek. Odražený paprsek dále prochází identickou sadou optiky ven z nástavce – do spektrometru a k detektoru přístroje. [63]



Obr. 11: Optické schéma nástavce VeeMAX II (převzato z [63] a upraveno) a fotografie nástavce umístěného ve spektrometru s vyznačeným umístěním vzorku, zrcátka a polarizačního filtru.

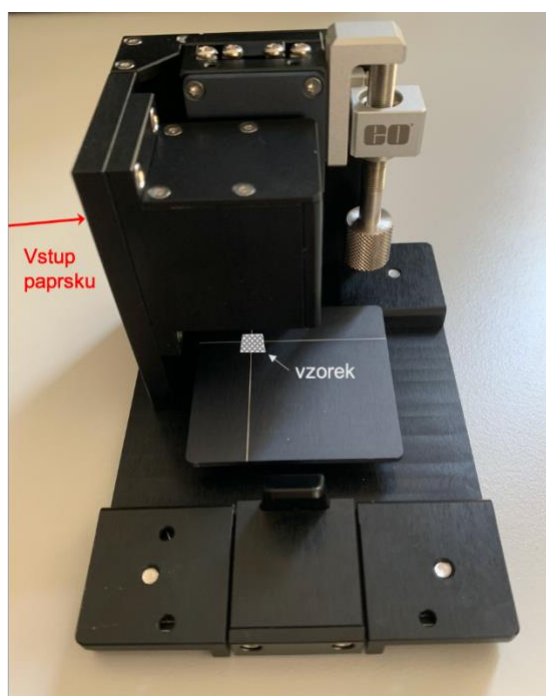
Pro neupravené Si desky byla nejdříve změřena spektra při úhlech $30, 40, 50, 60, 70$ a 80° . Při 80° bylo již spektrum příliš rozšuměné. Pro analýzu leptaných vzorků, na kterých byla prováděna další měření, byl zvolen úhel 50° , protože při tomto úhlu byl na detektoru nejvyšší signál.

Ramanova spektra byla měřena ručním Ramanovým spektrometrem Cora100 a přenosným stolním spektrometrem Cora5700 (Anton Paar), technické specifikace jsou uvedeny v Tab. 1. U přístroje Cora100 byla volitelná intenzita zdroje „low, medium, high“, konkrétní hodnoty nebyly blíže specifikovány. U vzorků byla změřena spektra při všech těchto intenzitách, ale lišila se pouze v intenzitě pásů. V celkové intenzitě se však lišila i spektra naměřená na různých místech jedné Si desky.

Pro měření na přístroji Cora5700 byl použit nástavec na měření pevných vzorků (Obr. 12) a byla zvolena vlnová délka 785 nm. Přístroj každé spektrum snímá několikrát (počet lze zvolit) a poté vykreslí výsledné spektrum.

Tab. 1: Technické specifikace přístrojů Cora100 a Cora5700.

| Přístroj | Cora 100 | Cora 5700 |
|--|----------------------------------|---|
| Excitační vlnová délka [nm] | 785 | 785 a 1064 |
| Výkon laseru [mW] | 300 na výstupu > 215 u vzorku | 0 až 450 (volitelné) |
| Spektrální rozsah [cm ⁻¹] | 400 až 2300 | 100 až 2300 |
| Spektrální rozlišení [cm ⁻¹] | max. 10 | 6 až 9 pro 785 nm 12 až 17 pro 1064 nm |



Obr. 12: Nástavec na měření pevných vzorků pro přístroj Cora5700, paprsek vstupuje otvorem na levé straně, vzorek se umístí na kříž.

Další použité přístroje

Centrifugace GO probíhala v CENTRIFUGE type MPW-360. Pro vážení za účelem stanovení množství GO v GO_MP3 byly použity mikrováhy Sartorius model ME 36 S – 0CE. Pro homogenizaci disperze GO1 a GO2 byl použit homogenizér Polytron PT 1200 (Kinematica AG).

Čištění Si destiček pro přípravu vzorků na FEL probíhalo v UV Ozone Cleaner (Ossila), ostatní destičky byly čištěny na FJFI v ultrazvukové lázni Elmasonic S 60 (H).

8 Příprava vzorků s upraveným povrchem Si

8.1 Vzorky pro porovnání drsnosti povrchu

Nejdříve bylo změřeno FT-IR spektrum neupravené křemíkové desky. Před leptáním byly desky vyčištěny v ultrazvukové lázni postupně v acetonu, isopropanolu a destilované vodě vždy po 3 min, poté byly usušeny proudem dusíku a opět bylo změřeno jejich FT-IR spektrum.

Si desky byly leptány ve směsi 40% NH_4F a 47% HF v různých poměrech, každá deska byla vždy na 7 min vložena do 8 ml buď samotného 40% NH_4F , 47% HF nebo jejich směsi, složení směsi je uvedeno v Tab. 2. Leptání by mělo probíhat z obou stran, ale pro jistotu byly vzorky vždy v polovině doby leptání otočeny. Po usušení vzorků v proudu dusíku bylo změřeno FT-IR spektrum metodou spekulární reflexe.

Měření drsnosti povrchu pomocí AFM bylo z důvodu časové vytiženosti přístrojů provedeno až týden po přípravě vzorků.

Tab. 2: Složení směsi na leptání vzorků 1-5. V jsou jednotlivé objemy 40% NH_4F , resp. 47% HF, n je látkové množství NH_4F , resp. HF v příslušném objemu.

| vzorek | $V(\text{NH}_4\text{F})$ [ml] | $V(\text{HF})$ [ml] | $n(\text{NH}_4\text{F})$ [mol] | $n(\text{HF})$ [mol] |
|--------|----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 1 | 8 | 0 | 0,24 | 0,00 |
| 2 | 6 | 2 | 0,18 | 0,12 |
| 3 | 4 | 4 | 0,12 | 0,23 |
| 4 | 2 | 6 | 0,06 | 0,35 |
| 5 | 0 | 8 | 0,00 | 0,47 |

8.2 Příprava vzorků s vrstvou GO – porovnání Si(111) a Si(100)

Si deska s orientací (111) (šestina z celého waferu, nejdelší rozměr 4,7 cm) byla vyčištěna v ultrazvukové lázni stejně jako předchozí a byla změřena τ_{eff} (9,5 μs). Deska byla poté umístěna do směsi 10 ml NH_4F + 10 ml HF a leptána 6 min. Po usušení v proudu dusíku byla opět změřena τ_{eff} (11,5 μs). Protože se hodnota zvýšila jen velmi málo, byla deska umístěna na další 4 minuty do roztoku a po vysušení byla opět změřena τ_{eff} (12,5 μs). Na desku byla poté nanášena disperze GO v EtOH (1 ml) a po usušení byla provedena další měření.

Polovina Si desky s orientací (100) (půlkruh, hrana 5 cm) byla vyčištěna v ultrazvukové lázni stejně jako předchozí a byla změřena τ_{eff} (9 μ s). Deska byla poté leptána 6 min ve stejném roztoku jako předchozí deska s orientací Si(111). Po usušení byla τ_{eff} (18 μ s), nanasena disperze GO v EtOH (0,5 ml) a po usušení v digestoři pod slabým proudem dusíku byla deska opět změřena.

8.3 Optimalizace leptání - 2% roztok HF

Na základě další literární rešerše bylo vyzkoušeno leptání 2% kyselinou fluorovodíkovou, literatura uvádí působení 1-2 min nezávisle na orientaci krystalu waferu. [41] Pro ověření ideální doby leptání byly měřeny hodnoty τ_{eff} *in situ* (během leptání) přístrojem Sinton WCT-120. Na desku přístroje byla umístěna široká nízká kádinka (miska) z PTFE s cca 20 ml 2% HF. Hodnota τ_{eff} byla změřena v okamžiku ponoření křemíkové destičky do roztoku a dále po určitých časových intervalech (viz. Obr. 27). Pro tento experiment byly použity větší úlomky z waferu Si(111), podobně jako u prvního nanášení GO, z důvodu lepší měřitelnosti přístrojem Sinton WCT-120. Na základě naměřených hodnot bylo pro další experimenty zvoleno leptání 2% HF po dobu 60 - 70 s.

8.4 Vzorky s GO_MP1 A GO_MP2

Příprava disperze GO probíhala v laboratoři na KJCH FJFI, leptání a nanášení GO na křemíkové desky bylo provedeno v laboratoři na FEL. Vzorky jsou označeny C1-C4.

8.4.1 Příprava disperze GO

Do dvou centrifugačních zkumavek bylo naváženo 10 mg GO_MP1, resp. GO_MP2. K oběma GO_MP bylo do zkumavek přidáno 10 ml IPA. Za účelem získání pokud možno homogenní disperze GO byly zkumavky na 5 min umístěny do UZ lázně. Směsi ve zkumavkách byly poté protřepány a promíchány špachtlí a opět na 5 min vloženy do UZ lázně. Takto bylo postupováno celkem 5x, směs však stále nebyla homogenní. Byl proto použit homogenizér, obsah zkumavek byl pak zcentrifugován při 3000 otáčkách po dobu 10 min a po odsátí supernatantu bylo doplněno opět 10 ml IPA. Postup s ultrazvukovou lázní a homogenizátorem byl zopakován, akorát s kratšími časovými úseky (3 min). Centrifugace již nebyla znovu prováděna.

Výsledné směsi byly označeny GO1 a GO2:

GO1 = 10 mg GO_MP1 v 10 ml IPA (koncentrace 1 mg/ml)

GO2 = 10 mg GO_MP2 v 10 ml IPA (koncentrace 1 mg/ml).

8.4.2 Příprava Si desek

Čtyři křemíkové destičky o rozměrech 1x1 cm byly opláchnuty v acetonu, IPA, a destilované vodě a po usušení byly na 15 min umístěny do zařízení UV Ozone Cleaner (Ossila) pro odstranění dalších případných nečistot. Po vyčištění byla změřena τ_{eff} .

8.4.3 Leptání a nanášení GO

Si desky byly postupně naleptány v 2% roztoku HF a poté přemístěny do gloveboxu s inertní dusíkovou atmosférou (koncentrace H₂O (vlhkost) < 0,1 ppm, O₂ < 4 ppm), kde byly již nachystané disperze GO1 a GO2. U jednotlivých destiček se postup nanášení GO lišil z důvodu porovnání účinku na zvýšení τ_{eff} . Destičky C1, C2 a C4 byly leptány 60 s, C3 byla leptána 120 s.

- C1 – destička ponořena do směsi GO2 na 2 min (položena na dno), po první minutě byla destička otočena na druhou stranu (neustále v kapalině)
- C2 – destička byla držena pinzetou za hrany a ponořena do disperze GO2 na 5 s
- C3 – po leptání byla destička ponechána na vzduchu cca 20 min, až poté převedena do gloveboxu; nanesení GO z GO2 stejně jako u C2
- C4 – použita disperze GO1, nanesení stejně jako u C2

8.5 Vzorky s GO_MP3

Vzhledem k problémům s homogenizací GO1 a GO2 byl pro další experimenty vybrán vzorek GO_MP3, jenž byl po syntéze přečištěn, ale nevysušen, ve formě gelu.

Do centrifugační zkumavky bylo odebráno a zváženo určité množství GO_MP3, poté byl přidán EtOH a směs protřepána, což bylo pro dosažení zředěné homogenní disperze dostačující (na rozdíl od zpracování GO_MP 1 a 2). Takto byly přichystány čtyři disperze GO_MP3 v EtOH s různou koncentrací. Bylo také stanoveno orientační množství samotného GO v 1 g gelu GO_MP3 (viz. 8.6 Analýza GO_MP3) a vypočítána přibližná koncentrace GO v příslušné disperzi GO_MP3. Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.

Leptání Si waferů a nanášení GO probíhalo na KJCH, všechny vzorky byly vždy hned po přípravě převezeny na FEL na měření τ_{eff} a elipsometrie.

Tab. 3: Složení disperzí GO_MP3 v EtOH s vypočtenou koncentrací GO_MP3 ve formě gelu c_{GO-gel} ; m_{GO-gel} je hmotnost GO_MP3 gelu dispergovaného v objemu ethanolu V_{EtOH} ; m_{GO} a c_{GO} jsou přibližné hmotnosti a koncentrace samotného GO v příslušných disperzích.

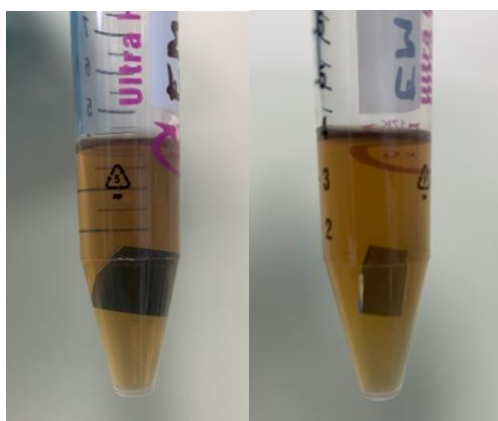
| označení | m_{GO-gel} [mg] | V_{EtOH} [ml] | c_{GO-gel} [mg/ml] | m_{GO} [mg] | c_{GO} [mg/ml] |
|------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| GO3 _(10,0) | 256,0 | 25,6 | 10,0 | 1,8 | 0,07 |
| GO3 _(45,7) | 548,0 | 12,0 | 45,7 | 3,9 | 0,33 |
| GO3 _(83,4) | 1500,7 | 18,0 | 83,4 | 10,7 | 0,59 |
| GO3 _(150,1) | 1500,7 | 10,0 | 150,1 | 10,7 | 1,07 |

8.5.1 Si 1x1 cm

Si desky o rozměrech 1x1 cm byly před leptáním vyčištěny v ultrazvukové lázni Elmasonic S 60 (H) postupně 3 min v acetonu, 3 min v IPA a 3 min v destilované vodě.

Desky byly leptány 2% roztokem HF po dobu 60-70 s. Po leptání byly usušeny v proudu dusíku a umístěny do centrifugačních zkumavek, kam bylo pipetou přidáno 4 ml příslušné disperze GO (Obr. 13). Po uplynutí zvolené doby byla disperze GO vylita, Si deska vyjmuta ze zkumavky a v digestoři podržena pinzetou za hrany, dokud se neodpařil EtOH. Poté byla deska ponechána ještě několik minut v digestoři pro úplné usušení.

V první sadě vzorků (označené jako sada *a*) byly použity všechny čtyři koncentrace GO3 při dvou různých dobách působení. Bylo tedy připraveno celkem 8 vzorků označených jako Si_1a až Si_8a. Celý tento experiment byl později zopakován s dalšími destičkami (sada *b*). Leptání bylo provedeno s nově připravenou zředěnou 2% HF, pro nanášení GO byly použity již připravené disperze GO3.



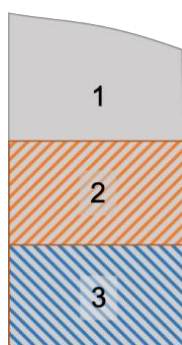
Obr. 13: Umístění Si desky v centrifugační zkumavce pro nanášení vrstvy GO - destička se dotýká stěn pouze svými hranami, tudíž jsou pro zachycení GO na povrch Si stejné podmínky z obou stran.

8.5.2 Příprava vzorku s různě upravenými oblastmi

Cílem tohoto experimentu bylo připravit vzorek s rozhraním naleptaného Si a Si s vrstvou GO pro měření AFM. Toto měření nakonec nebylo možné provést z důvodů časové vytíženosti přístroje a dalších komplikací. Po přípravě vzorku bylo provedeno alespoň měření τ_{eff} (spíše orientační hodnota) a elipsometrie.

Deska o rozměrech cca 2x4 cm („úlomek“ z původně nenařezaného Si waferu) byla vyčištěna jako předchozí destičky a naleptána 2% HF po dobu 60 s. Po usušení byla deska do 2/3 výšky ponořena na 1 min do $GO_3(150,1)$, usušena a nakonec ponořena do 1/3 výšky opět do $GO_3(150,1)$, tentokrát na dobu 95 min. Na desce tak vznikly 3 různě upravené oblasti (z obou stran desky stejné):

- 1) Oblast pouze naleptaná 2% HF
- 2) Oblast leptaná 2% HF, poté $GO_3(150,1)$ po dobu 1 min
- 3) Oblast leptaná 2% HF, poté $GO_3(150,1)$ po dobu 1 min a $GO_3(150,1)$ po dobu 95 min



Obr. 14: Nákres Si desky s třemi různě upravenými oblastmi – 1) naleptaná 2% HF; 2) stejně jako 1) a poté v $GO_3(150,1)$ po dobu 1 min; 3) stejně jako 2) a poté v $GO_3(150,1)$ po dobu 95 min.

8.6 Analýza GO_MP3

Pro zjištění množství GO v GO_MP3 bylo na petriho misku odebráno několik ml gelu GO_MP3. Miska byla zvážena na mikrováhách a následně ponechána 3 dny v digestoři, dokud se ze vzorku nevysušil všechen EtOH. Poté byla miska s již samotným GO znovu zvážena. Hmotnost GO byla takto stanovena celkem třikrát a ze získaných hodnot byla vypočtena přibližná koncentrace 7 mg GO/1 g GO_MP3.

FT-IR spektrum vysušeného GO_MP3 (Obr. 29) bylo změřeno metodou ATR na diamantovém krystalu.

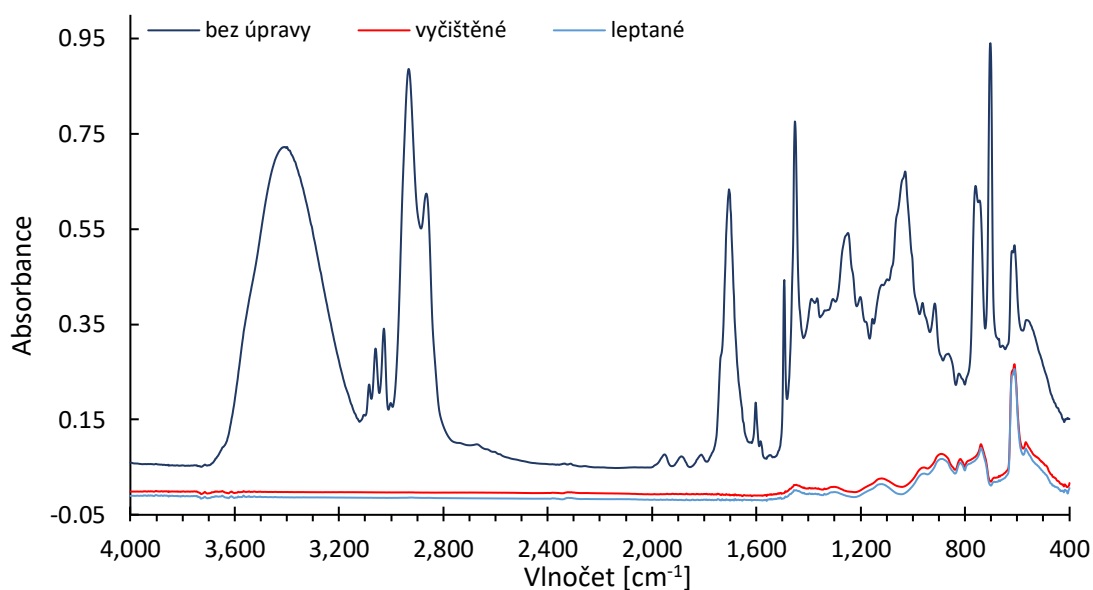
Elementární analýza vysušeného GO_MP3 byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Ve vzorku bylo stanoveno množství C, H, N a S. Výsledky analýzy jsou uvedeny v Tab. 9.

9 Výsledky a diskuze

9.1 Vzorky pro porovnání drsnosti povrchu

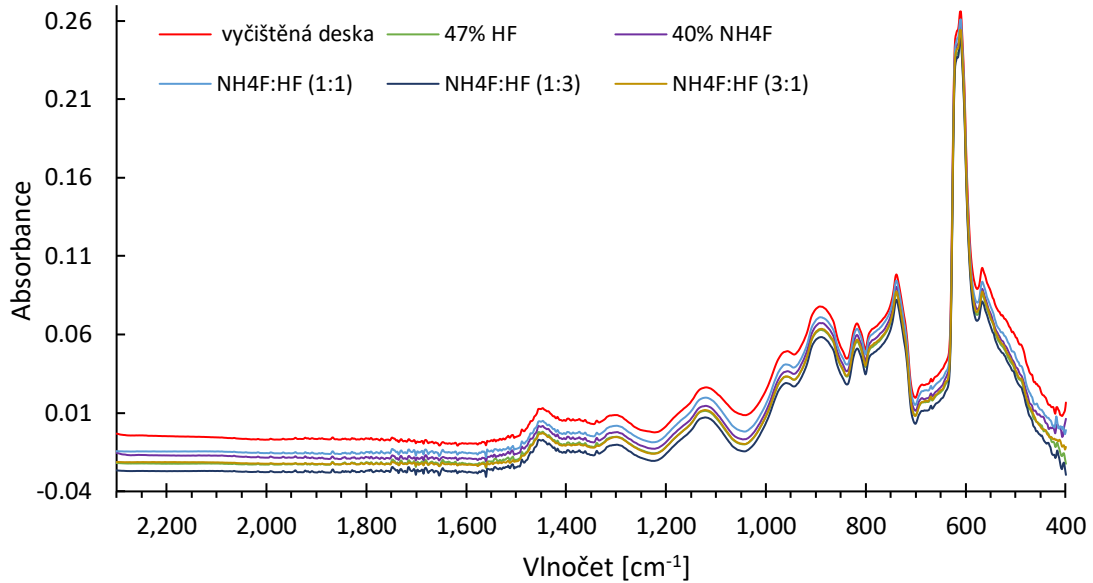
Vzorky byly analyzovány pomocí FT-IR spektrometrie před úpravou, po vyčištění a po leptání. Dále byla změřena Ramanova spektra přístrojem Cora100. Měření povrchu pomocí AFM bylo kvůli časové vytiženosti přístrojů možné až týden po úpravě vzorků.

FT-IR spektra



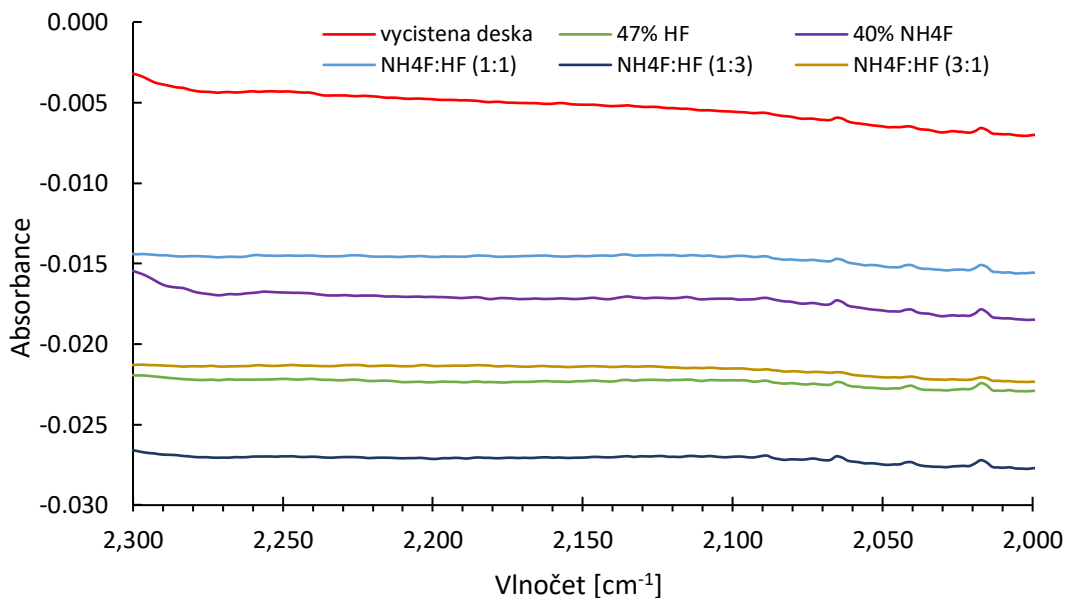
Obr. 15: FT-IR spektrum (úhel 50 °) křemíkové desky bez úpravy, po vyčištění a po leptání fluoridovými ionty.

Ve FT-IR spektru neupravené křemíkové desky na Obr. 15 je viditelný pás valenčních vibrací $\nu(\text{OH})$ v oblasti 3600 – 3100 cm^{-1} , u spekter dále upravených vzorků se tyto pásy již nevyskytují. Jsou zde také vidět pásy valenčních symetrických a antisymetrických vibrací $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH}_3)$ v oblasti 3000 – 2800 cm^{-1} a odpovídající deformační vibrace $\nu(\text{CH}_2)$ při 1450 cm^{-1} , tyto pásy nejspíš indikují nečistoty na povrchu Si desek a nejsou patrné ve spektrech upravených vzorků.



Obr. 16: FT-IR spektra (úhel 50°) vzorků leptaných různou směsí NH₄F a HF.

Po vyčištění desek v ultrazvukové lázni zůstaly ve spektru (Obr. 16) viditelné pouze vibrace křemíku v oblasti 1500 – 400 cm⁻¹. Po leptání fluoridovými ionty by měla být vytvořena vrstva Si-H, přičemž v literatuře je uváděno, že se pásy valenčních vibrací v(Si(111)-H) ve FT-IR spektru nachází při 2083 cm⁻¹ [40] nebo 2072 cm⁻¹ [41].

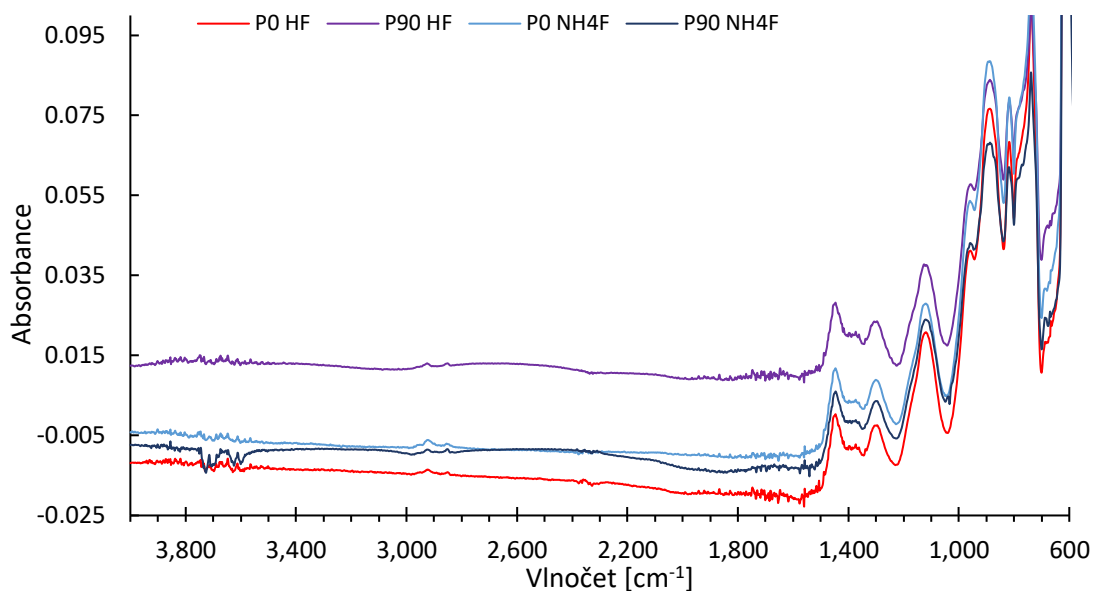


Obr. 17: FT-IR spektra (úhel 50 °) leptaných vzorků – oblast očekávaných vibrací Si-H.

U připravených vzorků však nebyly pásy Si-H přítomné (Obr. 17). Při rešerši v literatuře bylo zjištěno, že některá spektra byla měřena při polarizacích *p* a *s* [40], [64]. Dle [40] by měly být vibrace Si(111)-H při 2083,7 cm⁻¹ viditelné při obou polarizacích,

podle [64] je však vibrace přítomná při p polarizaci a nepřítomná při s , což je údajně zároveň důkaz toho, že je vazba kolmá na povrch.

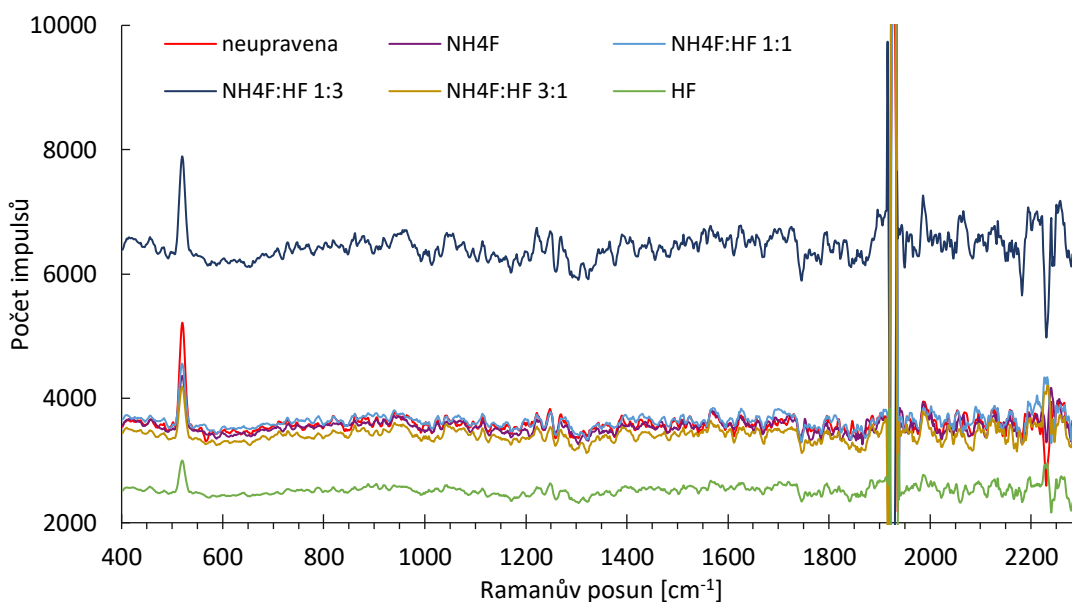
Byly proto připraveny další vzorky (leptané 47% HF a 40% NH₄F, 7 min) a změřena jejich FT-IR spektra při polarizaci 0 a 90 ° (Obr. 18), spektra se sice mírně lišila v intenzitě některých pásů, ale v žádném nebyl přítomný pás vibrací Si-H.



Obr. 18: FT-IR spektra (úhel 50 °) vzorků leptaných HF a NH₄F, měřeno při polarizaci 0 ° (P0) a 90 ° (P90).

Ramanova spektra

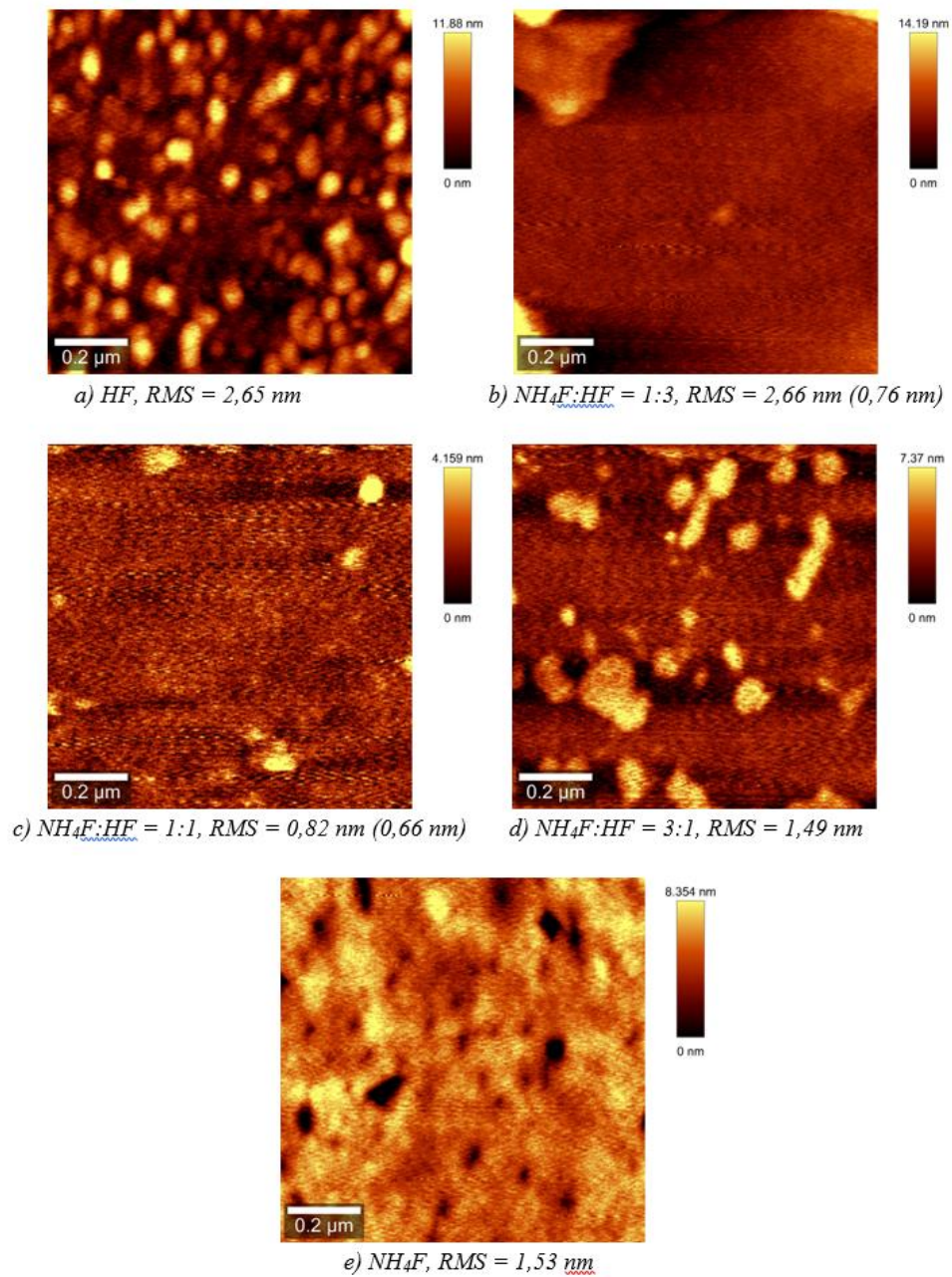
Ve všech spektrech (Obr. 19) je patrný pás u 520 cm^{-1} , což je pás příslušející monokrystalickému křemíku [65]. Dále je signál u 1920 cm^{-1} , který se nepodařilo dohledat v literatuře v souvislosti s křemíkem, může se ale také jednat o blíže neurčený signál přístroje nebo šum. Jinak ve spektrech nebyly viditelné žádné významné pásy.



Obr. 19: Ramanovo spektrum neupravené destičky a destiček leptaných směsí NH₄F a HF o různém složení.

Snímky povrchu z AFM

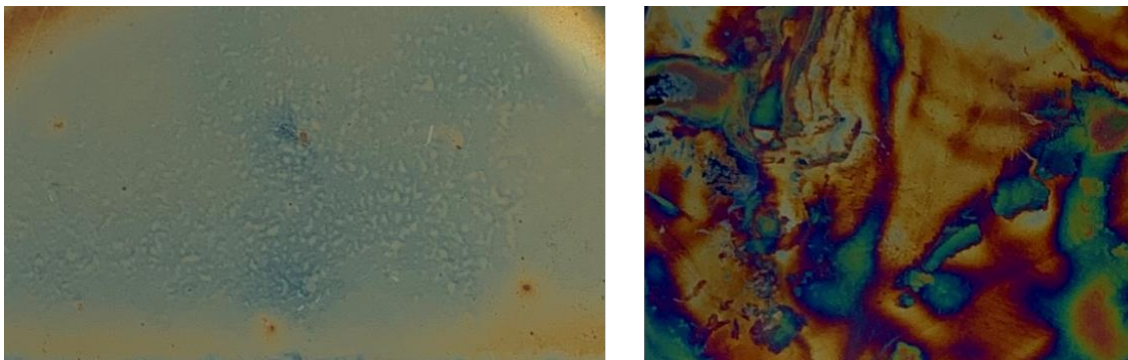
Na Obr. 20 jsou snímky povrchu vzorků pořízené pomocí AFM. Dle očekávání má vzorek leptaný koncentrovanou HF velkou drsnost (RMS = 2,65 nm), podobnou drsnost má i vzorek leptaný směsí NH₄F:HF = 1:3 (RMS = 2,66 nm), ale po vyhodnocení menší oblasti vyšla hodnota mnohem nižší (0,76 nm). V levém horním rohu je však vidět buď nečistota, anebo je povrch působením směsí leptán do hloubky po větších oblastech (narozdíl od a). Nejmenší drsnost vyšla u leptání směsí NH₄F:HF = 1:1 (RMS = 0,66 nm), a proto byla tato směs použita u některých později připravovaných vzorků. U d) a e) vychází téměř stejná hodnota drsnosti, povrch je však poměrně odlišný – zatímco povrch e) se dá považovat za relativně rovnoměrný s několika místy vyleptanými více do hloubky, u d) je tomu obráceně.



Obr. 20: Snímky povrchu vzorků leptaných směsí NH_4F a HF .

9.2 Vzorky s vrstvou grafenoxidu – porovnání Si(111) a Si(100)

Pro tuto část byly zvoleny větší rozměry vzorků z důvodu lepší měřitelnosti na přístroji Sinton WCT-120.



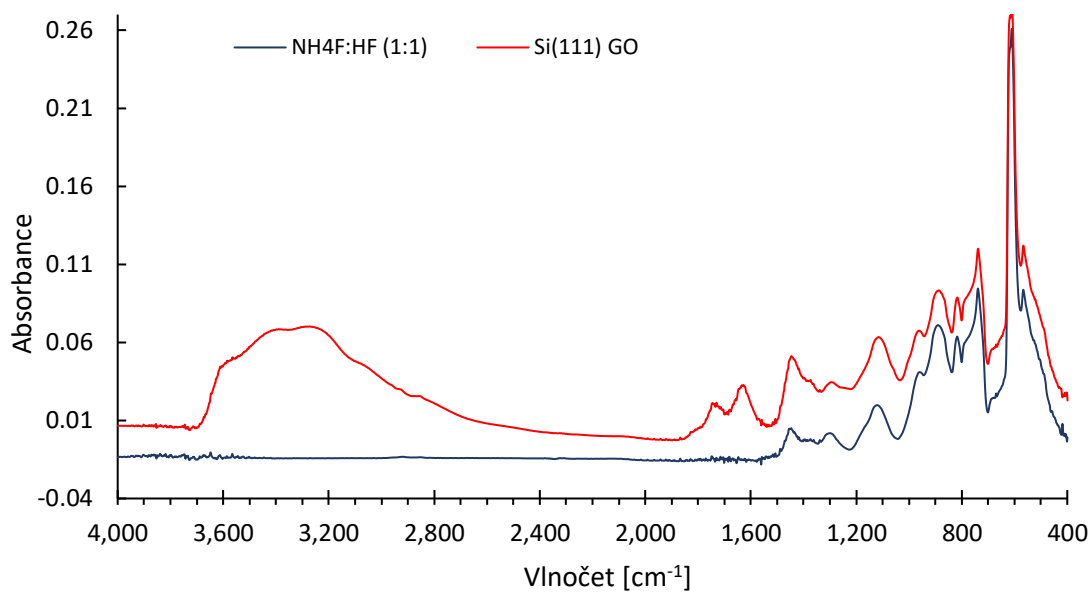
Obr. 21: Desky s nanesenou vrstvou GO, vlevo Si(100), vpravo Si(111).

Na Obr. 21 je výřez fotografie povrchu Si desek s nanesenou vrstvou GO. V případě Si(111) byl povrch ze začátku sušen pouze ponecháním vzorku v zapnuté digestoři, po nějaké době byl na povrch hadičkou foukán dusík, což se projevilo nerovnoměrným rozprostřením vrstvy GO. Naproti tomu u Si(100) byla deska hned po nanesení umístěna pod stojan se zachycenou hadičkou s dusíkem (ve výšce cca 20 cm od desky), proud dusíku tedy směřoval stále ze stejného směru kolmo na střed destičky a vytvořila se relativně homogenní vrstva, uprostřed desky tenčí, směrem ke krajům se vrstva zesiluje.

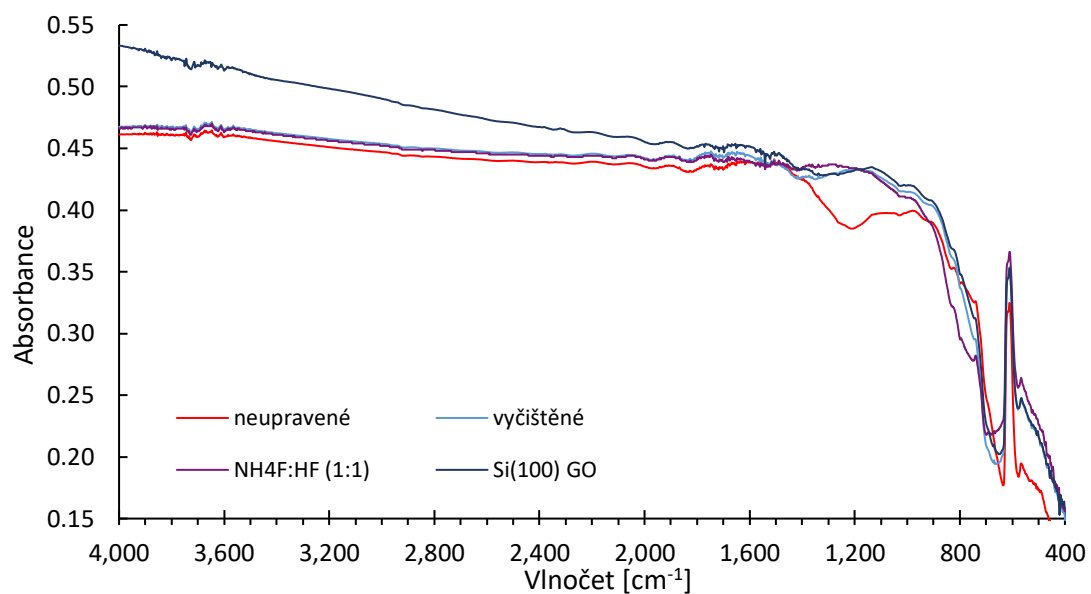
FT-IR spektra

Ve FT-IR spektru desky Si(111) (Obr. 22) po nanesení vrstvy GO jsou viditelné pásy v oblasti valenčních vibrací OH 3600-3200 cm^{-1} . Pásy v oblasti 1730-1630 cm^{-1} by měly odpovídat valenčním vibracím C=O. Všechny tyto pásy odpovídají grafenoxidu.

Ve FT-IR spektru desky Si(100) (Obr. 23) již však pásy GO viditelné nejsou, pravděpodobně z toho důvodu, že vrstva GO je oproti křemíkové desce velice tenká. To lze samozřejmě říci i u desky Si(111), kde pásy GO viditelné jsou, rozdíly mezi Si(111) a Si(100) jsou ale nejspíš způsobeny odlišným chováním krystalů s různými orientacemi.



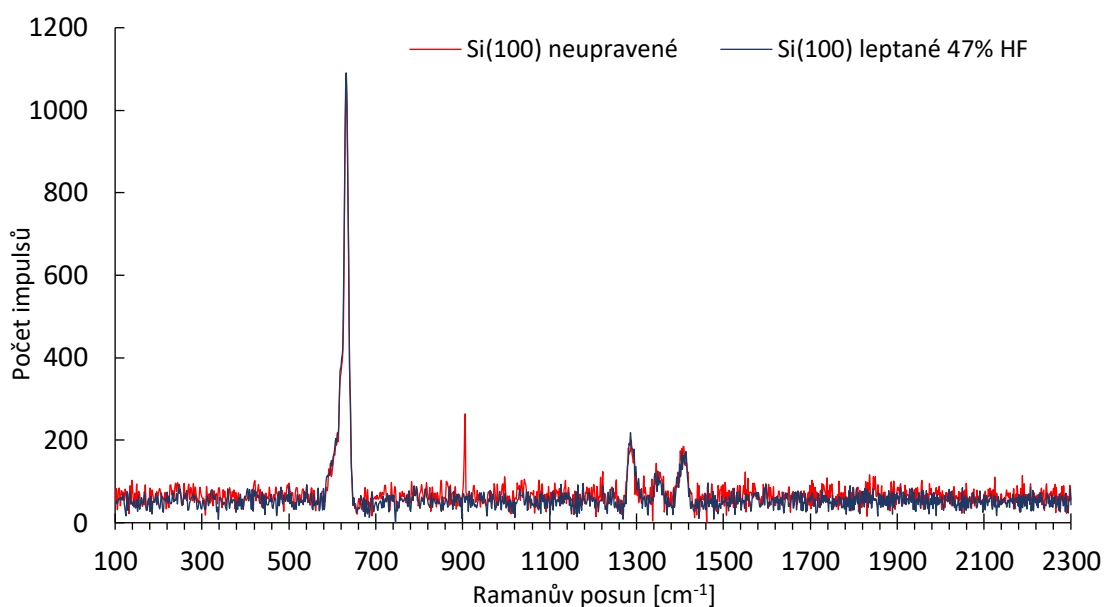
Obr. 22: FT-IR spektrum (úhel 50 °) desky Si(111) po leptání roztokem NH₄F:HF (1:1) a s nanesenou vrstvou GO.



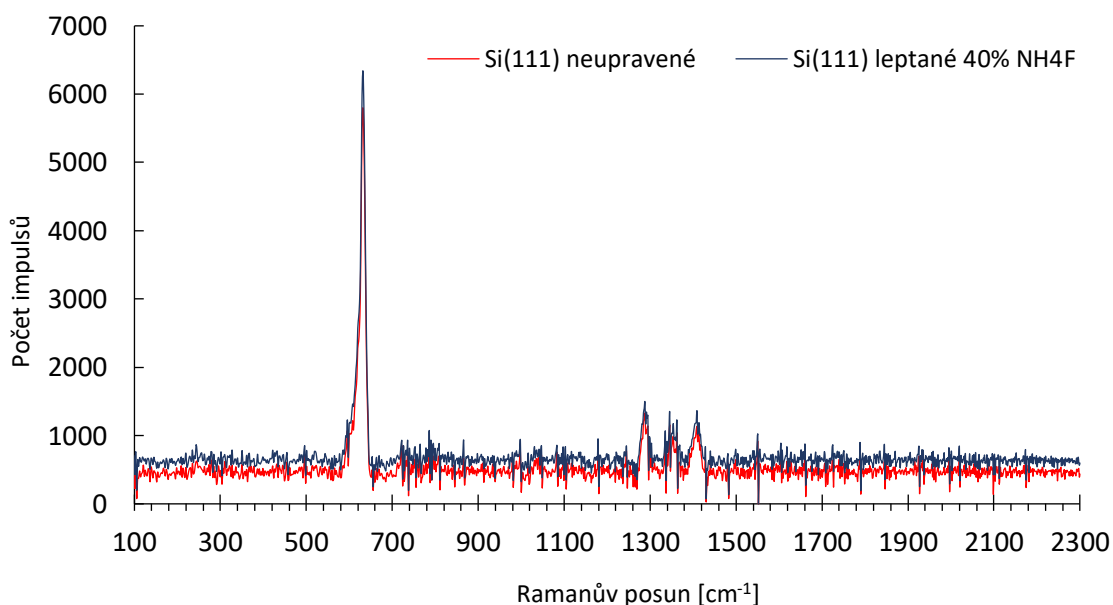
Obr. 23: FT-IR spektrum (úhel 50 °) Si(100) před úpravami, po vyčištění, leptání a s nanesenou vrstvou GO.

Ramanova spektra

Následující spektra byla měřena na přístroji Cora5700. Oproti měření přístrojem Cora100 se ve spektrech nevyskytuje pás monokrystalického křemíku u 520 cm^{-1} , ale ve všech jsou přítomné pásy s Ramanovým posunem 632 cm^{-1} a trojice pásů kolem 1286 , 1345 a 1400 cm^{-1} . Pásy ve stejné oblasti vlnočtů jsou přítomny i ve FT-IR spektrech, jedná se tedy o komplementární pásy Si vibrací aktivních v Ramanových spektrech vlivem změny polarizovatelnosti.



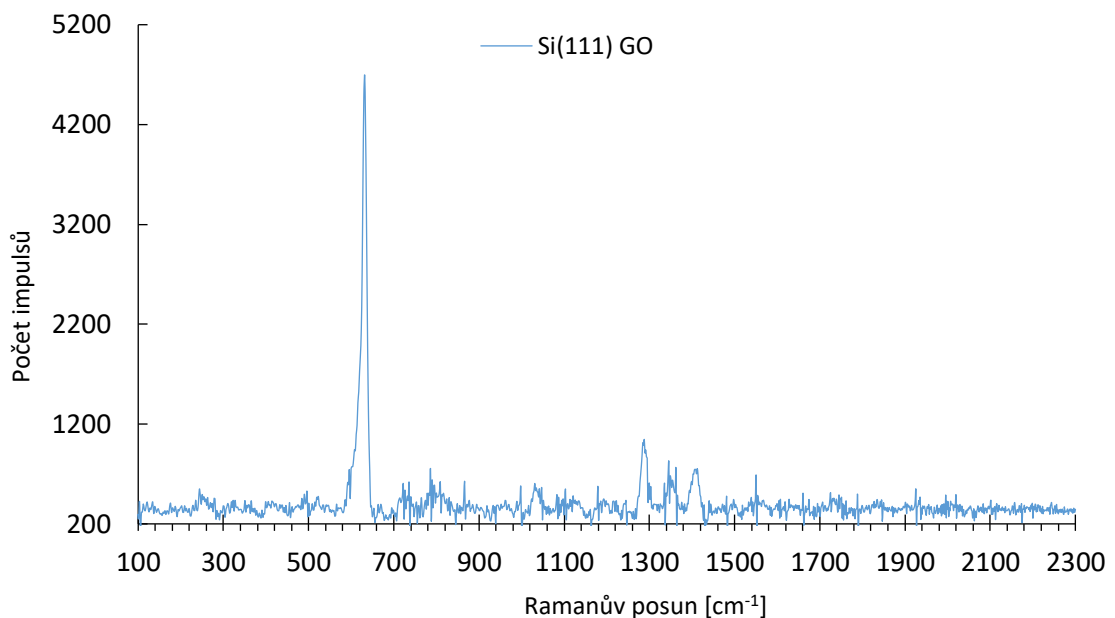
Obr. 24: Ramanovo spektrum desky Si(100) před úpravami a po leptání 47% HF. Výkon laseru 400 mW, doba snímání spektra 10 s.



Obr. 25: Ramanovo spektrum desky Si(111) před úpravami a po leptání 40% NH₄F. Výkon laseru 400 mW, doba snímání spektra 1 min.

Ve spektru neupravené desky Si(100) (Obr. 24) je velice úzký ostrý pás s Ramanovým posunem 905 cm^{-1} . Mohl by to být pás Si-H, protože dle [66] se deformační vibrace Si-H nachází v oblasti 985-800 cm^{-1} a v Ramanově spektru by měly mít slabou intenzitu. Pás však nebyl přítomen ve spektrech měřených s nižší intenzitou laseru ani ve spektrech po leptání ani u Si(111). Pravděpodobně se tedy bude jednat o nějaký signál přístroje nebo šum.

Spektra desky Si(111) (Obr. 25) byla snímána delší dobu (1 min) než spektra Si(100), ale pásy Si-H ve spektru nejsou přítomné. Na Obr. 26 je Ramanovo spektrum Si(111) desky s vrstvou GO, má opět stejné pásy křemíku jako předchozí spektra, ale pásy GO zde nejsou přítomny. Bohužel spektra nebylo možné snímat déle než 1 min, takže nelze říci, zda by stačila pouze delší doba snímání, nebo je zde ještě jiná komplikace s detekcí.



Obr. 26: Ramanovo spektrum desky Si(111) s vrstvou GO. Výkon laseru 300 mW, doba snímání spektra 1 min.

Měření τ_{eff}

V Tab. 4 jsou uvedeny naměřené hodnoty τ_{eff} . Po odleptání oxidové vrstvy je očekáván nárůst τ_{eff} , který je v případě Si(100) patrný, u Si(111) je však minimální. Důvodem nízké hodnoty může být poměrně dlouhá doba leptání, v práci [41] dosáhli $\tau_{eff} = 35 \mu\text{s}$ leptáním Si(111) 2% roztokem HF. V práci je uvedeno, že s prodlužující se dobou leptání začíná τ_{eff} opět klesat kvůli zvyšující se drsnosti povrchu, přičemž

nejpravděpodobnější vysvětlení je zvětšování plochy křemíku, která tím pádem poskytuje větší oblast pro rekombinaci.

Naproti tomu po nanesení vrstvy GO se τ_{eff} zvýšila více a dosahuje hodnot téměř srovnatelných jako při pasivaci navázáním organických vrstev, kde bylo dosaženo τ_{eff} okolo 200 μs (liší se pro různé délky a větvení řetězce). [32], [67]

Jelikož se v rámci této práce jednalo o první experiment s GO na Si, účelem zde bylo původně pouze zjištění, zda bude pozorován vůbec nějaký účinek. Nebyla proto předem stanovena koncentrace použitého GO a později byl vzorek již zlikvidován, takže nebylo možné určit koncentraci zpětně. Vzhledem k hustotě nanášené disperze se však jednalo o výrazně vyšší koncentraci než byla používána v dalších experimentech, což je viditelné i na fotografiích vzorků na Obr. 21.

Tab. 4: Naměřené hodnoty τ_{eff} pro srovnání Si(111) a Si(100).

| Si(100) | τ_{eff} [μs] | Si(111) | τ_{eff} [μs] |
|------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| neupravené | 9 | neupravené | 9,5 |
| po 6 min leptání | 18 | po 10 min leptání | 12,5 |
| s vrstvou GO | 109 | s vrstvou GO | 159 |

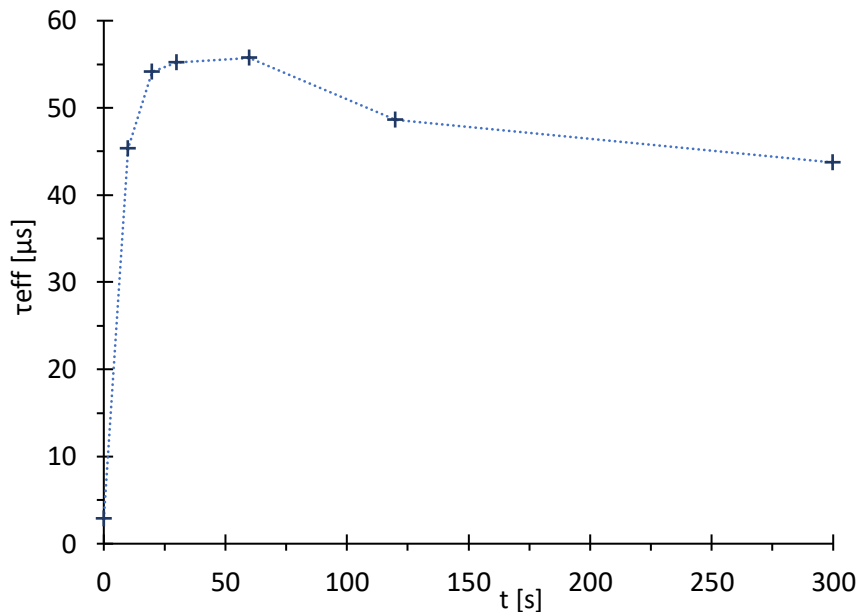
Si(111) byl přeměřen po 115 dnech od přípravy, hodnota τ_{eff} byla 27 μs . Hodnota sice výrazně klesla, ale stále je vyšší než τ_{eff} neupravené destičky a ukazuje se tedy do jisté míry jako dlouhodobě stabilní.

Z naměřených FT-IR a Ramanových spekter vzorků je vidět, že je detekce tenkých vrstev poměrně problematickou záležitostí, např. když se v některých případech GO vůbec neprojevil ve spektru i přes očividnou přítomnost na povrchu Si desky (FT-IR spektrum GO na Si(100), Ramanovo spektrum GO na Si(111)). Pro analýzu dalších vzorků byla proto zvolena převážně metoda měření τ_{eff} .

9.3 Optimalizace leptání roztokem 2% HF

Pro tento experiment byla použita Si(111) deska stejného typu a podobných rozměrů jako pro první nanášení GO, počáteční hodnota τ_{eff} (v čase 0 s) je však nižší než u předchozích (viz. Tab. 4), protože Si deska byla položena v PTFE kádince a tudíž mírně stíněna. I takto ale bylo možné změřit a sestavit závislost τ_{eff} na době leptání (Obr. 27) aniž by musela být Si deska vyjímána z roztoku. Z grafu je patrný nárůst τ_{eff} ihned

po prvních několika sekundách leptání, po určité době začíná hodnota opět klesat. Dle literatury se tak děje pravděpodobně z důvodu zvětšování drsnosti povrchu, protože po odstranění SiO₂ postupně dochází k naleptávání krystalu křemíku, čímž se zvětšuje plocha, na které mohou nosiče náboje rekombinovat.



Obr. 27: Hodnoty τ_{eff} naměřené Sintonem *in situ* – během leptání křemíkové desky 2% HF v závislosti na čase.

9.4 Vzorky s GO_MP1 a GO_MP2

V Tab. 5 jsou uvedeny naměřené hodnoty τ_{eff} vzorků C1 – C4 před leptáním 2% HF a po nanesení vrstvy GO z GO1 nebo GO2. Ve srovnání s prvními experimenty s GO na Si(111) a Si(100) nejsou absolutní hodnoty příliš vysoké, je však nutné podotknout, že v tomto případě se jedná o destičky s rozměry 1x1 cm a i počáteční hodnoty před úpravou jsou výrazně nižší. Pravděpodobně zde hrají velkou roli hrany destičky, ke kterým mají generované nosiče náboje z důvodu malé plochy vzorku mnohem kratší cestu, a tudíž je větší pravděpodobnost jejich rekombinace na hranách. Také zde mají vliv defekty vznikající při řezání a lámání waferu na menší části. Je proto lepší spíše porovnávat kolikrát se po úpravě vzorku zvýšila τ_{eff} oproti hodnotě před úpravou. Při srovnávání destiček stejných rozměrů lze ale porovnávat i přímo naměřené hodnoty.

Ze získaných dat vyplývá, že k pasivaci povrchu dochází již během prvních několika sekund přítomnosti destičky v disperzi GO, a čím déle je zde destička přítomna, tím vyšší

je účinek pasivace. Dále je vidět, že při stejné koncentraci a době působení má více oxidovaný GO vyšší pasivační účinek (porovnání C4 a C2).

Vzorek C3 byl leptán 120 s a před převedením do gloveboxu pro nanášení GO byl ještě ponechán 20 min na vzduchu. Na pasivaci vzorku se to však zřejmě neprojeví negativně, protože hodnoty τ_{eff} jsou srovnatelné s hodnotami u vzorku C2. Vzhledem k tomu, že mezi leptáním destičky a jejím ponořením do disperze GO probíhá pouze sušení a to v řádu několika minut, bylo vyhodnoceno, že Si-H vrstva je dostatečně stabilní na to, aby mohly být experimenty prováděny i za normálních laboratorních podmínek.

Tab. 5: Naměřené hodnoty τ_{eff} pro vzorky C1 – C4 před leptáním (τ_{eff} před HF) a po nanášení GO (τ_{eff} s GO), doba leptání Si destiček 2% HF a doba působení GO (doba, po kterou byla destička ponořena do příslušné disperze).

| Vzorek Si | Doba leptání 2% HF [s] | Doba působení GO | τ_{eff} před HF [μ s] | τ_{eff} s GO [μ s] |
|-----------|------------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------|
| C1 | 60 | 2 min GO2 | 0,4 | 3,5 |
| C2 | 60 | 5 s GO2 | 0,4 | 3,0 |
| C3 | 120 | 5 s GO2 | 0,4 | 3,3 |
| C4 | 60 | 5 s GO1 | 0,4 | 3,7 |

9.5 Vzorky s GO_MP3

9.5.1 Si 1x1 cm

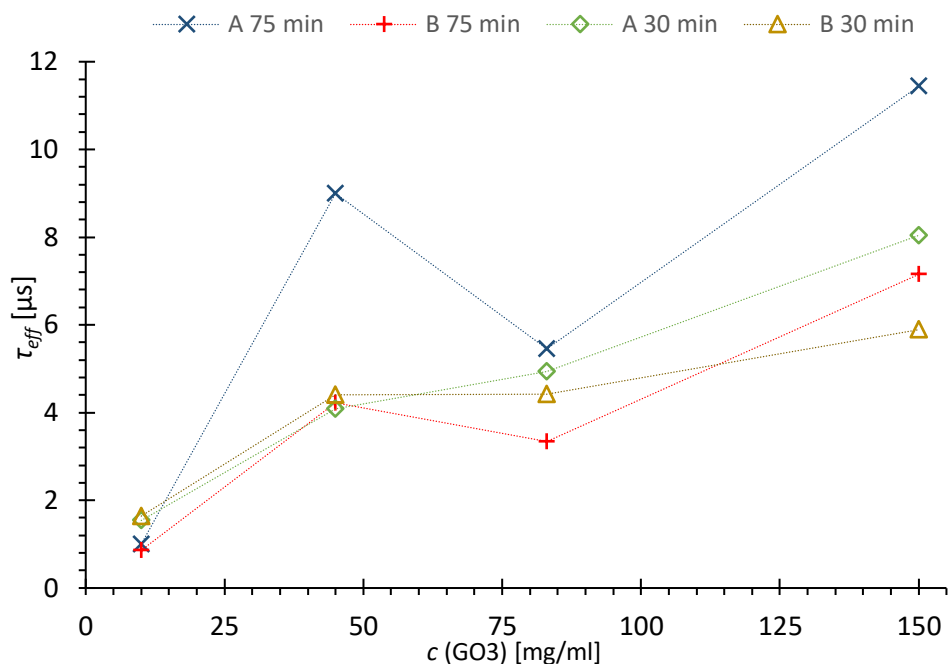
Pro vzorky sady *a* a *b* je v Tab. 6 a Tab. 7 uvedena doba leptání 2% HF, doba působení a koncentrace použitého GO3, naměřené hodnoty τ_{eff} a tloušťky vytvořených vrstev. Při měření tloušťky vrstev bylo zjištěno, že u hodnot v řádu jednotek nanometrů nelze rozlišit, zda se hodnoty opravdu týkají vytvořené vrstvy GO nebo je vrstva tak tenká, že přístroj zaznamená i drsnost povrchu. Proto jsou tyto hodnoty v tabulkách uváděny jako tloušťka vrstvy/drsnost. Z naměřených hodnot τ_{eff} byla sestavena závislost na koncentraci použitého GO3 (Obr. 28).

Tab. 6: Sada *a*: Naměřené hodnoty τ_{eff} a tloušťky vrstev/drsnost pro vzorky Si s nanesenou vrstvou GO3; doba leptání Si destiček 2% HF, použitá koncentrace GO3 a její doba působení.

| Vzorek | Doba leptání 2% HF [s] | GO3 | | τ_{eff} [μ s] | Tloušťka vrstvy/drsnost [nm] |
|--------|---------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| | | koncentrace [mg/ml] | doba působení [min] | | |
| Si_1a | 70 | 10,0 | 75 | 1,0 | 3,1 |
| Si_2a | 60 | 45,7 | 75 | 9,0 | 7,1 |
| Si_3a | 60 | 83,4 | 75 | 5,5 | 9,0 |
| Si_4a | 60 | 150,1 | 75 | 11,4 | 12,0 |
| Si_5a | 60 | 10,0 | 30 | 1,5 | 2,4 |
| Si_6a | 70 | 45,7 | 30 | 4,1 | 7,8 |
| Si_7a | 60 | 83,4 | 30 | 4,9 | 10,7 |
| Si_8a | 60 | 150,1 | 30 | 8,0 | 10,4 |

Tab. 7: Sada *b*: Naměřené hodnoty τ_{eff} a tloušťky vrstev/drsnost pro vzorky Si s nanesenou vrstvou GO3; doba leptání Si destiček 2% HF, použitá koncentrace GO3 a její doba působení.

| Vzorek | Doba leptání 2% HF [s] | GO3 | | τ_{eff} [μ s] | Tloušťka vrstvy/drsnost [nm] |
|--------|---------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| | | koncentrace [mg/ml] | doba působení [min] | | |
| Si_1b | 60 | 10,0 | 75 | 0,9 | 2,7 |
| Si_2b | 60 | 45,7 | 75 | 4,2 | 9,6 |
| Si_3b | 60 | 83,4 | 75 | 3,3 | 11,2 |
| Si_4b | 60 | 150,1 | 75 | 7,2 | 9,2 |
| Si_5b | 60 | 10,0 | 30 | 1,6 | 4,6 |
| Si_6b | 60 | 45,7 | 30 | 4,4 | 4,5 |
| Si_7b | 60 | 83,4 | 30 | 4,4 | 9,0 |
| Si_8b | 60 | 150,1 | 30 | 5,9 | 16,9 |



Obr. 28: Srovnání naměřených hodnot τ_{eff} pro vzorky Si ze sad *a* a *b* po nanesení GO.

Z tabulek naměřených dat či grafu na Obr. 28 je vidět, že s rostoucí koncentrací roste i τ_{eff} jednotlivých vzorků, i když se objevily určité „anomálie“, kdy např. u vzorku Si_2a byla naměřena druhá nejvyšší hodnota τ_{eff} z obou sad vzorků. Z jiného pohledu by se ale možná dalo říci, že anomálií je vzorek Si_3a, který má výrazně nižší hodnotu než Si_2a a Si_4a. Také u vzorku Si_3b neodpovídá hodnota τ_{eff} rostoucímu trendu.

Dále bylo očekáváno, že vzorky s dobou působení 30 min budou mít nižší hodnoty τ_{eff} než při době působení 75 min, což se výrazněji projevuje pouze u vzorků Si_2a a Si_4a, u sady *b* jsou dokonce hodnoty pro vzorky s dobou působení 30 min vyšší než pro 75 min (kromě koncentrace GO3_(150,1)). Sada *b* byla připravena přibližně o 3 měsíce později než sada *a*, je tedy možné, že disperze GO3 čerstvě připravené během experimentů se sadou *a* nějakým způsobem postupně degradovaly, to by ale ne úplně odpovídalo naměřeným hodnotám τ_{eff} , které jsou srovnatelné s hodnotami pro sadu *a*.

Výkyvy v hodnotách mohou být způsobené i drobným poškozením povrchu (např. poškrábáním), ke kterému může dojít během manipulace se vzorkem. Poškození nemusí být okem viditelná, ale mohou již mít vliv na výsledné hodnoty. Většina parametrů a vlastností destiček by však měla být téměř stejná, protože jsou všechny nařezané z jednoho waferu.

Co se týče tloušťky vrstev, jejich hodnoty rostou s rostoucí koncentrací GO3 v rámci jedné doby působení, při porovnání stejných koncentrací GO3 při různé době působení

jsou zde však opět rozdíly kdy např. u Si_4b (doba působení GO3 75 min) je hodnota τ_{eff} vyšší a tloušťka vrstvy nižší než u Si_8b, kde byla doba působení 30 min. Může se však jednat o odchylky v rámci stanovení jednak kvůli již zmíněnému případu velmi tenké vrstvy a tudíž měření drsnosti povrchu, ale také kvůli zvolenému modelu vyhodnocení měření, který bude pravděpodobně ještě optimalizován.

9.5.2 Vzorek s různě upravenými oblastmi

U této Si desky byly vytvořeny 3 různě upravené oblasti a pro každou byla změřena orientační hodnota τ_{eff} a tloušťka vrstvy (u oblasti 1) spíše drsnost povrchu). Hodnota τ_{eff} i tloušťky vrstvy v oblasti 3) je jen málo vyšší, než v oblasti 2), pravděpodobně tedy došlo k účinné pasivaci již během první minuty působení GO3_(150,1). Při takovém rozdílu dob působení GO3 byl očekáván větší rozdíl v naměřených hodnotách, tento vzorek byl ale také připraven až 3 měsíce po přípravě disperze GO3 (stejně jako sada b), je tedy možné že GO3 nějakým způsobem degradoval a projevilo se to na naměřených hodnotách.

Tab. 8: Hodnoty τ_{eff} a tloušťky vrstvy/drsnosti u vzorku s 3 různě upravenými oblastmi.

| Oblast | τ_{eff} [us] | Tloušťka vrstvy/ drsnost [nm] |
|--------|-------------------|----------------------------------|
| 1 | 5,0 | 1,6 |
| 2 | 11,9 | 9,3 |
| 3 | 14,0 | 11,1 |

9.6 Srovnání experimentů se vzorky GO_MP 1, 2 a 3

Pro úpravu povrchu křemíku grafen oxidem byly použity tři různě oxidované vzorky GO ve dvou formách – vysušená, která musí být před použitím dispergována a homogenizována v příslušném rozpouštědle, a GO ve formě gelu. Vysušená forma umožňuje snáze zvolit a určit koncentraci GO v rozpouštědle, nicméně vyskytly se problémy s homogenizací disperzí (stále okem viditelné částičky GO) a dispergovaný GO navíc poměrně rychle sedimentoval na dno zkumavek.

Naproti tomu GO ve formě gelu stačí pro dosažení homogenní disperze zředit ethanolem nebo jiným rozpouštědlem. S takto připravenou disperzí se lépe pracuje při nanášení, na destičce neulpívají částičky GO. Při vysoušení sice někdy vznikl hnědý okem pozorovatelný film, dělo se tak ale spíše až v případě sady b, kdy byly používány disperze GO připravené 3 měsíce před přípravou vzorků této sady. Také by

pravděpodobně bylo možné sušení optimalizovat např. ve slabém proudu dusíku nebo lepším uchycením desky.

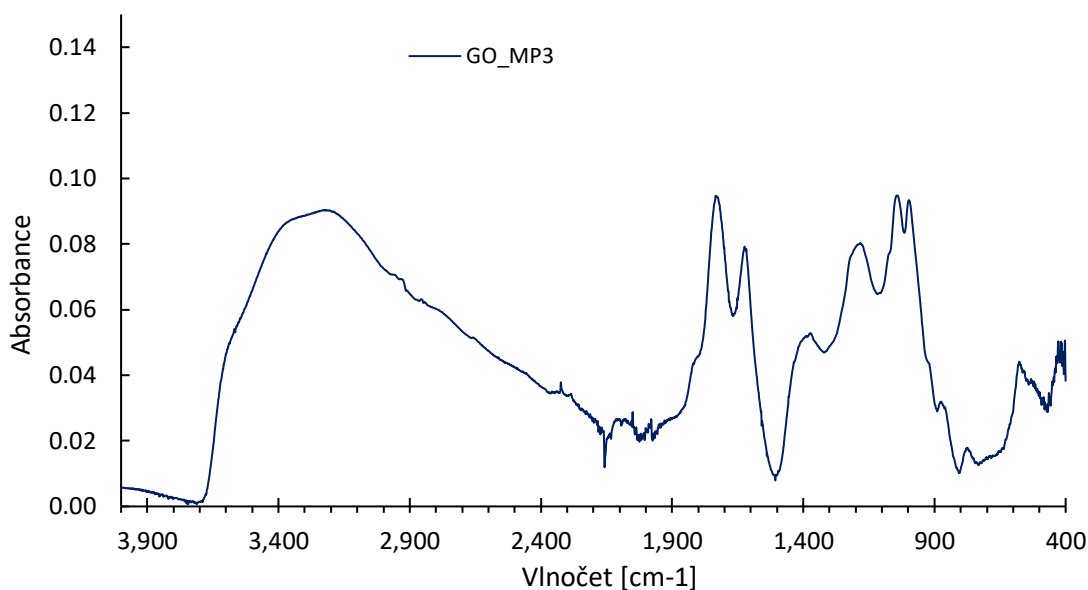
Nevýhodou GO ve formě gelu je obtížně stanovitelná koncentrace či hmotnost samotného GO v disperzi, kdy při metodě vážení vzorku dochází k nepřesnostem již při vážení odměřeného množství gelu, jelikož ethanol okamžitě téká ze vzorku a hmotnost se tak velice rychle mění, byť na úrovni desetin mikrogramů. Vzhledem k množství připravovaného GO, kdy je oxidováno pouze např. 1-3 g grafitu, však nelze stanovit hmotnost ve výrazně větších množstvích. Vzhledem k optickým vlastnostem GO by však mohla být v budoucnu vyzkoušena metoda stanovení koncentrace pomocí spektrofotometrie.

Co se týče různého stupně oxidace GO, bylo pozorováno, že čím více oxidovaný GO je použit, tím vyšších hodnot τ_{eff} lze dosáhnout v porovnání s méně oxidovaným GO při stejné koncentraci a době působení. (Hodnoty $\tau_{eff}(C2) = 3,0 \mu s$, $\tau_{eff}(C4) = 3,7 \mu s$ při době působení 5 s).

U vzorku s třemi různě upravenými oblastmi bylo podobně jako u GO1 a GO2 pozorováno poměrně významné zvýšení hodnoty τ_{eff} již po první minutě působení GO3, a při 95 min působení se hodnota již příliš nezvýšila. Na základě toho lze společně s daty ze sad vzorků *a* a *b* předpokládat, že významná část pasivace se děje již při ponoření leptané destičky do disperze a během prvních několika minut pobytu vzorku v disperzi. V budoucnu proto budou provedeny experimenty, které budou sledovat závislost τ_{eff} na době působení v časových intervalech v řádu sekund a minut.

9.7 Analýza GO_MP3

FT-IR spektrum



Obr. 29: FT-IR spektrum (metoda ATR) vysušeného GO_MP3.

FT-IR spektrum GO_MP3 (Obr. 29) bylo měřeno metodou ATR na diamantu, jehož vibrační pásy se nachází v oblasti 2500 - 1800 cm^{-1} .

Ve spektru grafen oxidu jsou v oblasti 3600-3200 cm^{-1} viditelné široké pásy valenčních vibrací -OH skupiny. Pásy v oblasti 1730-1650 cm^{-1} odpovídají valenčním vibracím C=O v karboxylové skupině a pás u 1050 cm^{-1} odpovídá valenční vibraci C-O. V oblasti 1630 cm^{-1} by se měly také vyskytovat pásy deformačních vibrací -OH z karboxylové skupiny a v oblasti okolo 600 cm^{-1} pásy skeletálních vibrací C-C.

Vzhledem k šířce pásů -OH je pravděpodobné, že je ve vzorku přítomna také voda nebo ethanol. Na základě elementární analýzy bylo zjištěno, že je v GO_MP3 obsaženo i určité množství síry. Pásy valenčních vibrací sulfonových skupin, sulfoxidů a symetrických vibrací -SO₂ je možné očekávat v oblasti 1200-1000 cm^{-1} , deformační vibrace sulfonových skupin v oblasti 600-590 cm^{-1} a deformační vibrace sulfoxidů v oblasti 730-660 cm^{-1} . Všechny tyto pásy by se však překrývaly s již výše popsány skupinami grafen oxidu. Přítomnost sulfonových a dalších skupin obsahujících síru tedy nelze jednoznačně potvrdit ani vyloučit, síra obsažená ve vzorku se však může vyskytovat i ve formě MnSO₄.

Elementární analýza

Tab. 9: Výsledky elementární analýzy GO_MP3.

| Prvek | Stanoveno hm. % | |
|-------|-----------------|-------|
| | 1 | 2 |
| C | 43,07 | 43,15 |
| H | 3,22 | 3,28 |
| N | 0,00 | 0,00 |
| S | 2,41 | 2,60 |

Pro vzorek GO_MP3 byla provedena dvě stanovení hmotnostních procent prvků C, H, N a S. Výsledky ukazují poměrně vysoké procento obsahu síry, v ideálním případě by měl být vzorek vyčištěn tak, aby neobsahoval žádné jiné prvky kromě C, O a H. Síra se zde pravděpodobně vyskytuje ve formě MnSO_4 v důsledku chemických reakcí při přípravě GO. Pro výpočet orientačního množství kyslíku ve vzorku bylo proto uvažováno, že se ve vysušeném GO_MP3 nachází i mangan a že část kyslíku přísluší právě MnSO_4 (Tab. 10).

Tab. 10: Vypočtená molární procenta jednotlivých prvků ve vzorku GO_MP3.

| Prvek | C | H | S | Mn | O v MnSO_4 | O |
|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|
| mol. % | 36,19 | 32,57 | 0,789 | 0,789 | 3,157 | 26,43 |

Hodnoty hmotnostních procent byly přepočítány na molární procenta a z nich byl stanoven stechiometrický poměr $\text{C}:\text{O}:\text{H} = 6,03 : 4,41 : 5,43$, který co do množství O a H přesahuje stanovenou horní hranici $\text{C}:\text{O}:\text{H} = 6 : 3,7 : 2,83$. Ve vzorku se ještě může nacházet voda, která zvyšuje množství O a H, nebo nečistoty ve formě fosforečnanů, pro ověření by však bylo potřeba stanovit i množství fosforu ve vzorku.

Ačkoliv vypočtené hodnoty lze brát pouze jako orientační, je zcela zřejmé, že vzorek GO_MP3 není 100% čistý, což může mít vliv na nesourodost dat naměřených pro upravené křemíkové destičky. Na základě elementární analýzy vzorku GO_MP3 tak bude do budoucna věnována větší pozornost čištění GO po jeho výrobě.

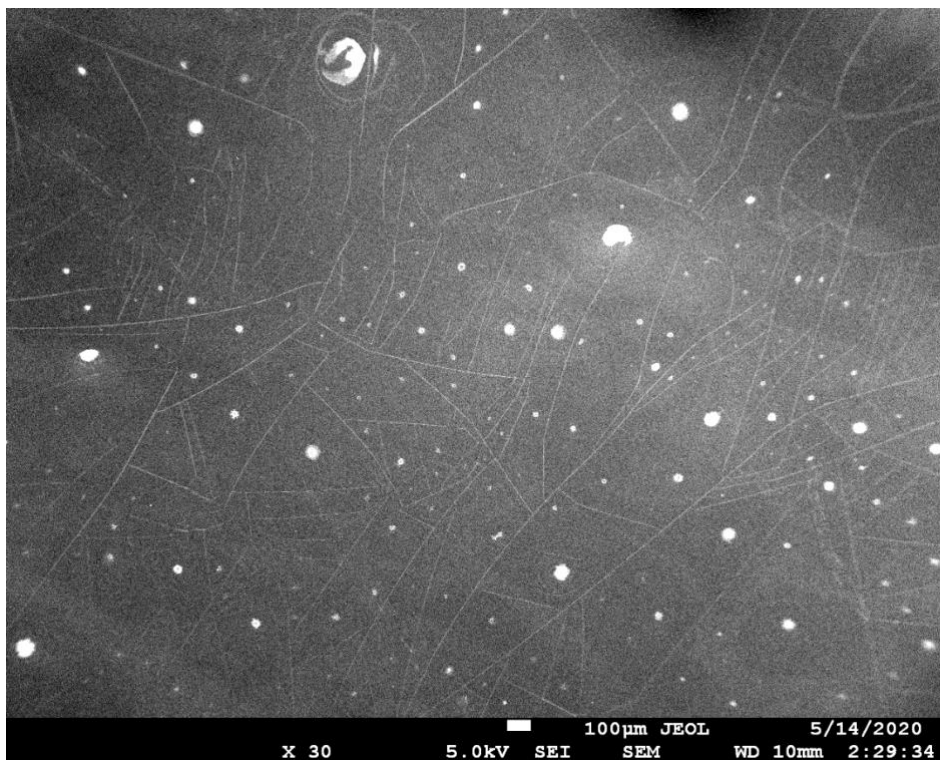
Pro průmyslové aplikace lze uvažovat i ne zcela čistý materiál z důvodu menší náročnosti čištění a tudíž i ceny, avšak s čistými materiály lze vždy dosáhnout lepších výsledků.

9.8 SEM snímky

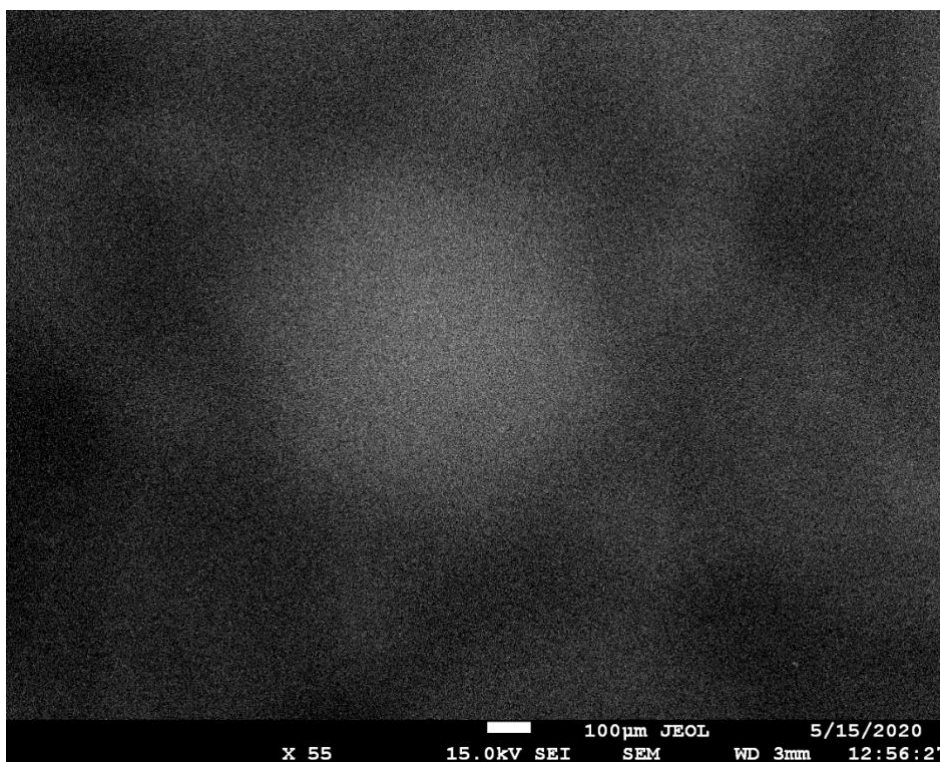
Pro porovnání povrchu různě upravených vzorků byly pořízeny snímky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Na Obr. 30 je snímek povrchu neupravené křemíkové destičky s přirozenou oxidovou vrstvou, kde lze již při malém zvětšení pozorovat nehomogenity povrchu a případné škrábance, které mohly vzniknout při manipulaci s waferem před nařezáním, naproti tomu u vyčištěné destičky leptané 2% HF (Obr. 31) byl pozorován homogenní povrch bez nečistot a defektů.

Dále byly pořízeny snímky povrchu destiček s vrstvou GO. V některých případech byly na povrchu viditelné nečistoty, které byly jinak okem nepozorovatelné, nebo i drobné škrábance a narušení struktury GO vzniklé v důsledku manipulace se vzorkem nebo cíleného poškrábání povrchu pinzetou za účelem pozorování rozhraní u seškráblé části vrstvy GO. Pozorovány byly vzorky Si_2a a Si_2b (s vrstvou GO nanášenou z disperze GO_{3(45,7)} po dobu 75 min), a dále vzorek připravený pouze pro snímání povrchu – GO_{3(83,4)} nanášené po dobu 95 min, označený jako EM1. U všech těchto vzorků se povrch jevil jako poměrně homogenní a byla pozorovatelná charakteristická struktura vrstev GO, která tvoří rozvětvené „žilky“ či „vrásky“. [43] [51]

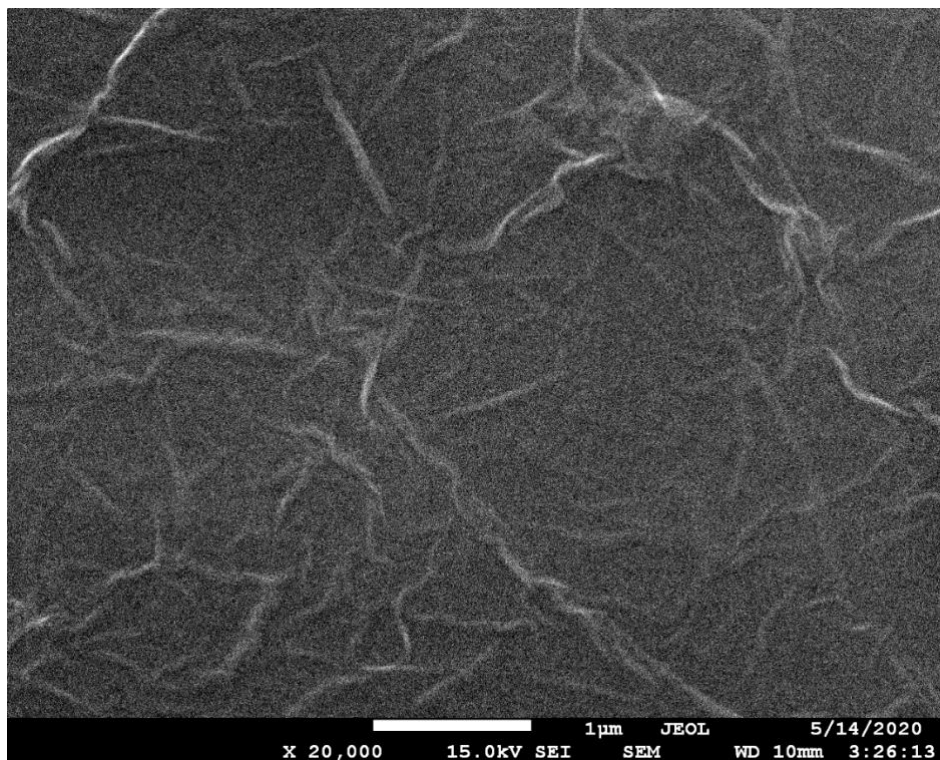
U vzorku s kratší dobou nanášení (Si_2a, Obr. 33) byly však struktury méně rozvětvené a méně četné než u vzorku EM1 (Obr. 32). Navíc u vzorku EM1 bylo možné pozorovat tuto strukturu prakticky v kterémkoli místě povrchu vzorku, na rozdíl od Si_2a kde byl povrch sice na první pohled homogenní, ale při větším přiblížení byly viditelné oblasti s „vystouplou“ strukturou GO, tedy žilek, obklopené oblastmi jevícími se sice jako homogenní, avšak bez výraznější struktury. Pravděpodobně tedy čím je delší doba nanášení GO, tím homogennější a silnější vrstva na povrchu vzniká.



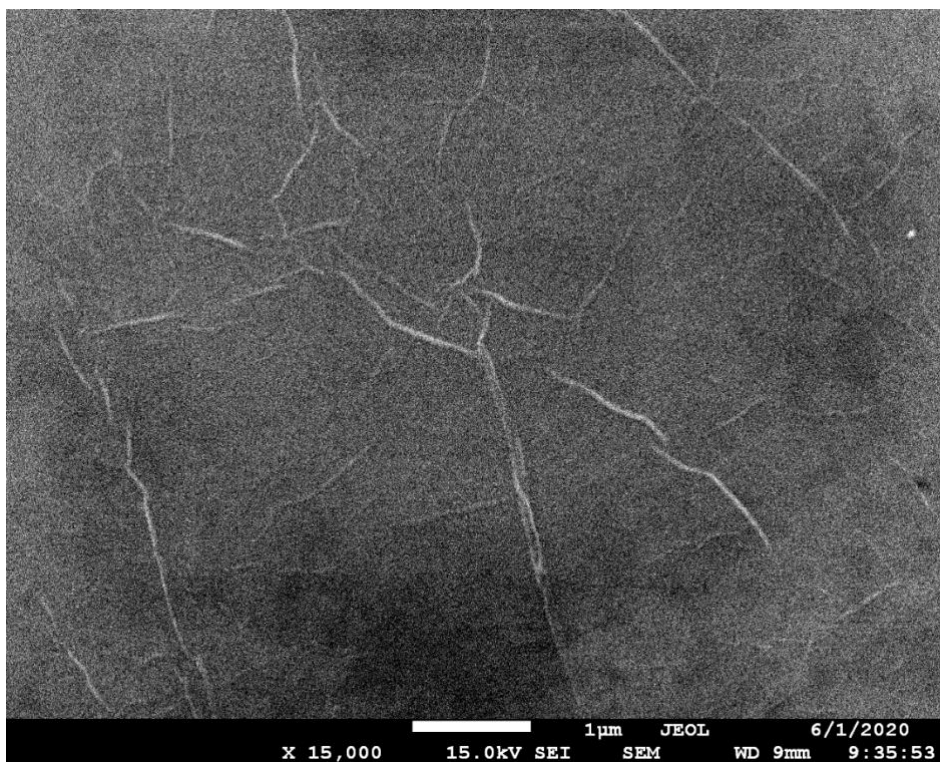
Obr. 30: SEM snímek povrchu Si desky bez úprav.



Obr. 31: SEM snímek povrchu Si desky po vyčištění a 60 s leptání 2% HF.



Obr. 32: SEM snímek povrchu Si desky s nanesenou vrstvou GO. Doba působení $\text{GO}_{3(83,4)}$ 95 min.



Obr. 33: SEM snímek povrchu vzorku Si_2a s nanesenou vrstvou GO. Doba působení $\text{GO}_{3(45,7)}$ 75 min.

10 Závěr

V rámci teoretické části této práce byl sepsán přehled vlastností křemíku a uhlíkových struktur grafenu a grafen oxidu. Dále byla provedena literární rešerše úprav povrchu křemíku založených na chemické pasivaci pomocí organických molekul a fyzikálně-chemické pasivaci pomocí grafenu a grafen oxidu.

V experimentální části bylo nejprve provedeno odleptání přirozené oxidové vrstvy pomocí NH_4F a HF za různých podmínek a následně bylo vyzkoušeno nanesení vrstvy GO na povrch křemíku. Vzorky byly analyzovány pomocí FT-IR metody spekulární reflexe a Ramanovy spektroskopie. Povrch odleptaného křemíku, na kterém vzniká vrstva Si-H, byl analyzován pomocí AFM a bylo provedeno porovnání vlivu složení leptacího roztoku na výsledný tvar povrchu. Přítomnost vazeb Si-H se však nepodařilo potvrdit, pravděpodobně zde hraje velkou roli i matrice – křemíkový krystal, oproti kterému jsou vytvářené vrstvy mnohem tenčí. Pro další experimenty byla proto zvolena jako hlavní metoda měření efektivní doby života minoritních nosičů náboje τ_{eff} . FT-IR a Ramanova spektra upraveného povrchu křemíku již nebyla měřena.

Na základě další optimalizace leptání povrchu křemíku byl nakonec pro leptání zvolen 2% vodný roztok HF , který se osvědčil a bude proto používán i do budoucna.

Hlavním cílem experimentální části byla příprava vzorků křemíkových destiček s nanesenými vrstvami GO za účelem pasivace povrchu Si a tudíž zvýšení τ_{eff} . Pro úpravu povrchu byly použity tři různě oxidované vzorky GO ve dvou formách – vysušená, která musí být před použitím dispergována a homogenizována v příslušném rozpouštědle, a GO ve formě gelu, kterou stačí pouze zředit vhodným množstvím rozpouštědla. Bylo pozorováno, že při stejné době působení stejně koncentrovaných disperzí vzorků GO, které jsou různě oxidované, dosahují vzorky s více oxidovaným GO vyšších hodnot τ_{eff} .

Dále byly provedeny experimenty s různě koncentrovanými disperzemi jednoho vzorku GO kde bylo dosaženo zvýšení τ_{eff} již při nízkých koncentracích GO ($\sim 0,07$ mg/ml) a hodnoty τ_{eff} s rostoucí koncentrací rostly. Pro srovnání povrchu různě upravených vzorků byly pořízeny snímky povrchu pomocí SEM.

Pro další experimenty bude připraven nový více oxidovaný GO, jenž nebude po přípravě úplně vysušen, aby mohl být použit v gelovité formě pro lepší nanášení na Si desky. Na základě elementární analýzy vzorku GO_MP3 bude také věnována větší pozornost čištění GO po jeho výrobě.

Vzhledem ke komplikovanému měření τ_{eff} Si destiček o rozměrech 1x1 cm, kdy je nutná kalibrace přístroje a měřené hodnoty jsou velmi nízké, budou do budoucna zvoleny destičky s rozměrem minimálně 2x2 cm a větší. Také bude proveden experiment podrobněji sledující závislost hodnot τ_{eff} na době nanášení GO.

V současné době probíhá měření vzorků metodou Kelvin Probe a v plánu je provést měření povrchu Si s nanosenou vrstvou GO metodami AFM a XPS.

11 Literatura

- [1] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*. Pearson, 2012.
- [2] “Nudat 2.” 2018, [Online]. Available: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.
- [3] I. Lukeš and Z. Mička, *Anorganická chemie II (Systematická část)*. Praha, 1998.
- [4] J. E. McMurry and R. C. Fay, *Chemistry 4th Edition*. 2004.
- [5] W. C. O’Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, Eds., *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- [6] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors with Applications to Transistor Electronics*, vol. 5, no. 12. D. Van Nostrand Company Inc., 1959.
- [7] H. N. Waltenburg and J. T. Yates, “Surface Chemistry of Silicon,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 5, pp. 1589–1673, 1995, doi: 10.1021/cr00037a600.
- [8] “Chegg Study.” [Online]. Available: <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/5-si-sio2-chapter-1-problem-28-modified-given-si-lattice-parameter-a0543-nm-calculate-numb-q26244893>.
- [9] A. Cuevas and D. Macdonald, “Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers,” *Sol. Energy*, vol. 76, no. 1–3, pp. 255–262, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2003.07.033.
- [10] *WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and Optional Suns-Voc - User Manual*. Sinton Instruments.
- [11] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals*, pp. 11–19, 2009, doi: 10.1142/9789814287005_0002.
- [12] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [13] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005, doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [14] M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, “Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, no. 31. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
- [15] B. C. Brodie, “XIII. On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, Dec. 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.

- [16] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [17] D. C. Marcano *et al.*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [18] A. M. Dimiev and S. Eigler, *Graphene Oxide*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [19] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited II," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, Jun. 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [20] C. Gómez-Navarro *et al.*, "Atomic structure of reduced graphene oxide," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1144–1148, 2010, doi: 10.1021/nl9031617.
- [21] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl, "Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4467–4472, 2010, doi: 10.1002/adma.201000732.
- [22] A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper, "Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22328–22338, 2006, doi: 10.1021/jp0641132.
- [23] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites," *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [24] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [25] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [26] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [27] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, "Mechanical properties of monolayer graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6557–6564, 2010, doi: 10.1021/nn101781v.
- [28] J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, and G. G. Gurzadyan, "The Origin of

- Fluorescence from Graphene Oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 792, Dec. 2012, doi: 10.1038/srep00792.
- [29] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–1024, Dec. 2010, doi: 10.1038/nchem.907.
- [30] Z. Liu, X. Zhang, X. Yan, Y. Chen, and J. Tian, “Nonlinear optical properties of graphene-based materials,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 57, no. 23, pp. 2971–2982, Aug. 2012, doi: 10.1007/s11434-012-5270-4.
- [31] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai, “Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors,” *Langmuir*, vol. 26, no. 9, pp. 6158–6160, May 2010, doi: 10.1021/la100886x.
- [32] N. Alderman, L. Danos, M. Grossel, and T. Markvart, “Kelvin probe studies of alkyl monolayers on silicon (111) for surface passivation,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 43, pp. 20125–20131, Nov. 2013, doi: 10.1039/c3ra42526f.
- [33] J. M. Buriak, “Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces,” *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 5, pp. 1271–1308, May 2002, doi: 10.1021/cr000064s.
- [34] M. Skálová, “Modifikace povrchu křemíku kovalentním navázáním organických molekul pomocí Grignardovy reakce,” ČVUT v Praze, 2018.
- [35] L. Danos, R. Greef, and T. Markvart, “Efficient fluorescence quenching near crystalline silicon from Langmuir-Blodgett dye films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7251–7255, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.103.
- [36] S. Ciampi, J. B. Harper, and J. J. Gooding, “Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si–C bonds: surface preparation, passivation and functionalization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 6, p. 2158, 2010, doi: 10.1039/b923890p.
- [37] F. Gao and A. V. Teplyakov, “Challenges and opportunities in chemical functionalization of semiconductor surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, pp. 375–386, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.083.
- [38] D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, and D. Vuillaume, “Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 568, no. 1–2, pp. 84–108, May 24, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2005.10.027.
- [39] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, and A. J. Becker, “Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 15, pp. 1656–1658, 1991, doi: 10.1063/1.105155.

- [40] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, "Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 7, pp. 656–658, 1990, doi: 10.1063/1.102728.
- [41] N. Alderman, L. Danos, M. Grossel, and T. Markvart, "Effect of surface roughness on the recombination lifetime of hydrogen fluoride etched crystalline silicon," *Engineering*, pp. 1–4, 2010.
- [42] X. Kong *et al.*, "Graphene/Si Schottky solar cells: a review of recent advances and prospects," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 2, pp. 863–877, 2019, doi: 10.1039/C8RA08035F.
- [43] X. Li *et al.*, "Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 25, pp. 2743–2748, Jul. 2010, doi: 10.1002/adma.200904383.
- [44] J. Ma, H. Bai, W. Zhao, Y. Yuan, and K. Zhang, "High efficiency graphene/MoS₂/Si Schottky barrier solar cells using layer-controlled MoS₂ films," *Sol. Energy*, vol. 160, pp. 76–84, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.11.066.
- [45] I. H. Son *et al.*, "Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7393, Nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8393.
- [46] L. Tang *et al.*, "Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 12, p. 5676, 2012, doi: 10.1039/c2jm15944a.
- [47] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 52–71, 2013, doi: 10.1039/C2NR32703A.
- [48] W. T. Hsu *et al.*, "Passivation ability of graphene oxide demonstrated by two-different-metal solar cells," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-696.
- [49] M. Vaquero-Contreras *et al.*, "Graphene oxide films for field effect surface passivation of silicon for solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 187, pp. 189–193, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.002.
- [50] W. Kern, "Evolution of silicon wafer cleaning technology," in *Proceedings - The Electrochemical Society*, 1990, vol. 90, no. 9, pp. 3–19.
- [51] S. C. Lee *et al.*, "Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1038/srep12306.

- [52] S. C. Lee *et al.*, “Supplementary information - Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate,” *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015, doi: 10.1038/srep12306.
- [53] Y. Tu, T. Utsunomiya, S. Kokufu, M. Soga, T. Ichii, and H. Sugimura, “Immobilization of Reduced Graphene Oxide on Hydrogen-Terminated Silicon Substrate as a Transparent Conductive Protector,” *Langmuir*, vol. 33, no. 41, pp. 10765–10771, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01688.
- [54] L. Yang, X. Yu, M. Xu, H. Chen, and D. Yang, “Interface engineering for efficient and stable chemical-doping-free graphene-on-silicon solar cells by introducing a graphene oxide interlayer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 40, pp. 16877–16883, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA02216E.
- [55] D. Chen, H. Feng, and J. Li, “Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, Nov. 2012, doi: 10.1021/cr300115g.
- [56] S. Hilgard, *Úvodní přednáška „Základní pojmy“ pro kursy Měření IČ spekter Spektroskopické společnosti JMM.* .
- [57] “Infračervená spektroskopie,” in *Návod k úloze z FT-IR spektroskopie, pokročilé praktikum z analytické chemie*, Přírodovědecká fakulta UK.
- [58] L. Mazzei, *Lab Manual: Raman Spectroscopy*. Chalmers University of Technology, 2014.
- [59] M. Dendisová, P. Žvátora, and P. Matějka, “Ramanova Spektrometrie,” in *Spektrometrie v blízké infračervené oblasti*, VŠCHT Praha.
- [60] R. Kubínek, M. Vůjtek, and R. Holubová, “Mikroskopie atomárních sil,” Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.
- [61] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, “Roughness parameters,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 123, no. 1, pp. 133–145, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
- [62] M. Palušák, “Příprava a charakterizace struktur na bázi oxidovaného grafitu,” ČVUT v Praze, 2018.
- [63] “VeeMAX(TM) II Variable Angle Specular Reflectance Accessory – Installation and user guide.,” PIKE technologies.
- [64] M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, “Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Silicon Surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 26, pp. 12631–12632, Feb. 01, 1993, doi: 10.1021/ja00079a071.

- [65] V. S. Levitskii, A. S. Lenshin, P. V. Seredin, and E. I. Terukov, "Study of the processes of degradation of the optical properties of mesoporous and macroporous silicon upon exposure to simulated solar radiation," *Semiconductors*, vol. 49, no. 11, pp. 1493–1498, Nov. 2015, doi: 10.1134/S1063782615110135.
- [66] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- [67] E. J. Nemanick, P. T. Hurley, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, "Chemical and electrical passivation of silicon (111) surfaces through functionalization with sterically hindered alkyl groups," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 30, pp. 14800–14808, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp057070i.