



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**VODÍKEM MODIFIKOVANÉ GRAFENOVÉ STRUKTURY
PRO POLEM ŘÍZENÉ TRANZISTORY**

THE HYDROGEN MODIFICATION OF THE GRAPHENE STRUCTURES FOR FIELD EFFECT TRANSISTORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Markéta Kurfürstová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

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

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

Vodíkem modifikované grafenové struktury pro polem řízené tranzistory

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen se jeví jako velmi perspektivní materiál nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu, kdy vodivá grafenová vrstva může být užita pro výrobu polem řízených tranzistorů. Výhodou takového zařízení může být vysoká pohyblivost nosičů náboje. Na druhou stranu úskalím zmíněné konstrukce může být nulová šířka zakázaného pásu. Vhodnou selektivní modifikací grafenové vrstvy atomy vodíku lze dosáhnout změny elektronové struktury, tudíž i otevření zakázaného pásu.

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma polem řízených tranzistorů na bázi grafenových struktur a modifikace grafenu atomy vodíku o nízké energii (0,1-1 eV).
- 2) Užitím elektronové litografie budou vytvořeny struktury vhodné pro přípravu grafenových polem řízených tranzistorů
- 3) Měření elektrických transportních vlastností grafenových struktur při interakci s atomy vodíku.

Seznam literatury:

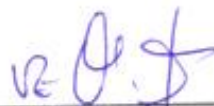
- Kim K. K., Hsu A., Jia X., Kim S. M., Shi Y., Dresselhaus M., Palacios T., et al., ACS nano, 6(10), 8583–90, (2012).
- Jang C. W., Kim J. H., Kim J. M., Shin D. H., Kim S., Choi S.-H., Nanotechnology, 24(40), 405301, (2013).
- B. Eren, T. Glatzel, M. Kisiel, W. Fu, R. Pawlak, Appl. Phys. Lett. 102, 071602 (2013).

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

V Brně, dne 18. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Škola, CSc.
ředitel ústavu



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

Abstrakt

Tato diplomová práce je věnována problematice grafenu modifikovaného atomárním vodíkem a jeho transportních vlastností. V rámci rešeršní části práce jsou porovnány strukturní a elektronické vlastnosti grafenu a hydrogenovaného grafenu. Je popsána metoda Ramanovy spektroskopie, včetně charakterizace spekter obou zkoumaných struktur. Použité vzorky jsou vyrobeny pomocí laserové a elektronové litografie a uzpůsobeny měření ve vakuové komoře. V rámci experimentální části práce jsou proměřeny transportní vlastnosti grafenu před a po modifikaci vodíkovými atomy. V závěru je hydrogenovaný grafen ozářen elektronovým svazkem a pomocí Ramanovy spektroskopie jsou sledovány změny v jeho struktuře.

Summary

This master's thesis is focused on graphene modified with atomic hydrogen and its electronic transport properties. Structural and electronic properties of graphene and hydrogenated graphene are explained in the theoretical part of the thesis. The Raman spectroscopy technique is described, including characterization of typical Raman spectra of both unmodified and modified graphene. Samples used during experiments are prepared by using laser and electron lithography, and are set to be measured in an ultra-high-vacuum chamber. Subsequently, electronic transport properties are measured before and after hydrogen modification of graphene. Finally, hydrogenated graphene is irradiated using electron beam and changes in its structure are analyzed with Raman spectroscopy techniques.

Klíčová slova

grafen, hydrogenovaný grafen, grafan, dopování, elektronová litografie, transportní vlastnosti

Keywords

graphene, hydrogenated graphene, graphane, doping, electron beam lithography, transport properties

KURFÜRSTOVÁ, M. *Vodíkem modifikované grafenové struktury vhodné pro polem řízené tranzistory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 53 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

25.5.2016

Markéta Kurfürstová

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D za jeho odborné vedení a cenné rady a připomínky během tvorby této práce. Také bych chtěla poděkovat všem, kteří se na diplomové práci podíleli. Zejména Ing. Jakubovi Piastkovi za veškerou pomoc při realizaci experimentů a Ing. Martinovi Konečnému za hodiny strávené u Ramanova spektroskopu. Největší dík patří mé rodině a blízkým, za veškerou podporu a trpělivost.

Markéta Kurfürstová

Obsah

Úvod	1
1. Uhlík a hybridizace orbitalů	3
2. Grafen	5
2.1. Struktura grafenu	6
2.2. Příprava grafenové vrstvy	7
2.2.1. Mechanická exfoliace	7
2.2.2. Metoda CVD	8
2.2.3. Metoda MBE	9
2.2.4. Epitaxní růst grafenu	10
2.3. Dopování grafenu	10
2.4. Modifikace grafenu vodíkem	12
2.4.1. Grafan	12
2.4.2. Hydrogenovaný grafen	13
2.5. Transportní vlastnosti grafenu	15
2.6. Transportní vlastnosti hydrogenovaného grafenu	16
3. Ramanova spektroskopie	21
3.1. Ramanovo spektrum grafenu	22
3.2. Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu	23
4. Použité litografické metody	25
4.1. Elektronová litografie	25
4.1.1. Rastrovací elektronová mikroskopie	26
4.2. Laserová litografie	26
5. Měření transportních vlastností	27
5.1. Příprava vzorků	27
5.2. Princip měření	30
5.3. Hydrogenace grafenu	32
6. Interakce grafenu s atomárním vodíkem	35
6.1. Vzorek A	35
6.2. Vzorek B	41
Závěr	47
Literatura	49

Úvod

Grafen, dvoudimenzionální struktura uhlíku, je ve středu zájmu vědců z celého světa již mnoho let. Poprvé byl izolován v roce 2004 [1] a od té doby si našel uplatnění v mnoha odvětvích fyziky. Vzhledem ke svým jedinečným vlastnostem (tvrdost, pevnost, pružnost, vysoká elektrická a teplotní vodivost, ...) je považován za jeden z materiálů, které by mohly v budoucnosti nahradit polovodiče při výrobě elektronických součástek.

Jednou z možností uplatnění grafenu je výroba grafenových vysokofrekvenčních FE tranzistorů¹. Jedinou, ale zato velmi zásadní nevýhodou je, že grafen ve své pásové struktuře postrádá pás zakázaných energií. To znamená, že grafenová vrstva musí být nějak upravena, aby byl pás zakázaných energií vytvořen. Jedním ze způsobů této úpravy je chemická modifikace povrchu grafenu atomy vodíku.

První část práce se zabývá popisem uhlíku. Pojednává hlavně o třech možných hybridizacích jeho orbitalů. V další části je charakterizován grafen. Je popsána jeho struktura a vybrané metody přípravy. Také je zde objasněno, jaký vliv mají různé prvky na charakter dopování. Dále je detailně rozebrána modifikace grafenu vodíkovými atomy. Jsou zde odlišeny dvě možné struktury, v nichž je na grafen vodík navázán. Jedná se o grafan a hydrogenovaný grafen. Následně jsou popsány transportní vlastnosti grafenu a jejich změna při modifikaci grafenu atomárním vodíkem.

V druhé části je vysvětlen princip Ramanovy spektroskopie. Je zde popsáno Ramanovo spektrum grafenu a ve zkratce je vysvětlen původ charakteristických píků. Dále je uveden příklad Ramanova spektra hydrogenovaného grafenu, které je srovnáno se spektrem nemodifikovaného grafenu.

Následující část se věnuje litografickým metodám, které byly v této práci použity při výrobě zkoumaných vzorků. Je zde vyličen princip elektronové a laserové litografie. Poté jsou popsány metody přípravy vzorků, princip měření transportních vlastností a způsob hydrogenace. V poslední části jsou shrnuty výsledky experimentů, během kterých byla zkoumána interakce grafenu s atomárním vodíkem.

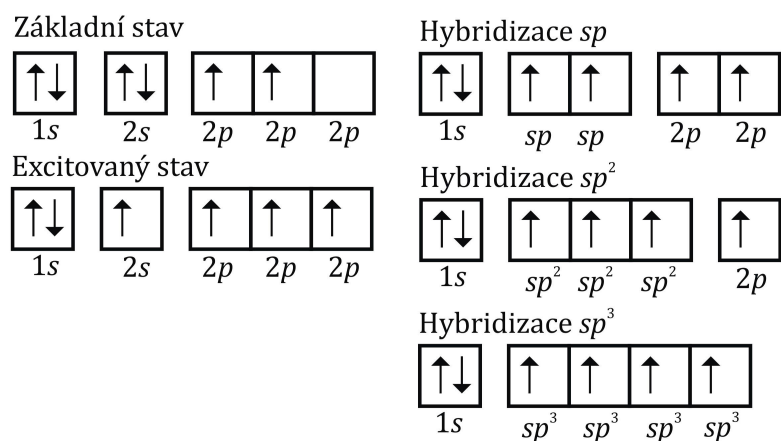
¹Z anglického *field effect transistor* – tranzistor řízený elektrickým polem.

1. Uhlík a hybridizace orbitalů

Uhlík je čtyřvázný prvek patřící do 6A skupiny v periodické soustavě prvků. Jeho největší předností je schopnost vytvářet stabilní kovalentní vazby s jinými atomy (včetně jeho samého). V důsledku toho vytváří dlouhé řetězce s rozvětvenou strukturou, které jsou základem všech organických sloučenin. Do dnešní doby bylo popsáno přibližně 10 milionů sloučenin obsahujících uhlík.

Každý uhlík má šest elektronů a jeho elektronová konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^2$. Dva silně vázané elektrony, které se nepodílejí na tvorbě vazeb, se nacházejí v orbitalu $1s$. Zbývající čtyři elektrony jsou valenční a k jádru jsou vázány slabě. Nacházejí se v orbitalech $2s$ a $2p$. Tyto orbitály se liší jak tvarem tak energií. V porovnání s vazebnou energií je rozdíl mezi vyšší hladinou energie $2p$ a nižší hladinou $2s$ malý. Vlnové funkce čtyř elektronů se tedy mohou vzájemně sjednocovat. Tímto se mění obsazení $2s$ a $2p$ orbitalů tak, aby se zvýšila vazebná energie uhlíkového atomu s jeho sousedními atomy. Toto tvarové a energetické sjednocování atomových orbitalů se nazývá hybridizace atomu [2].

Sloučeniny skládající se pouze z uhlíkových atomů mohou nabývat různých forem, mezi něž patří například grafit, amorfni uhlík, diamant, fullerén nebo grafén. V těchto sloučeninách se uhlík nachází ve třech různých hybridních stavech - sp , sp^2 a sp^3 . Schéma elektronové konfigurace uhlíku pro základní, excitovaný a každý hybridní stav je na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Schéma elektronové konfigurace pro uhlík v základním stavu, excitovaném stavu a hybridních stavech.

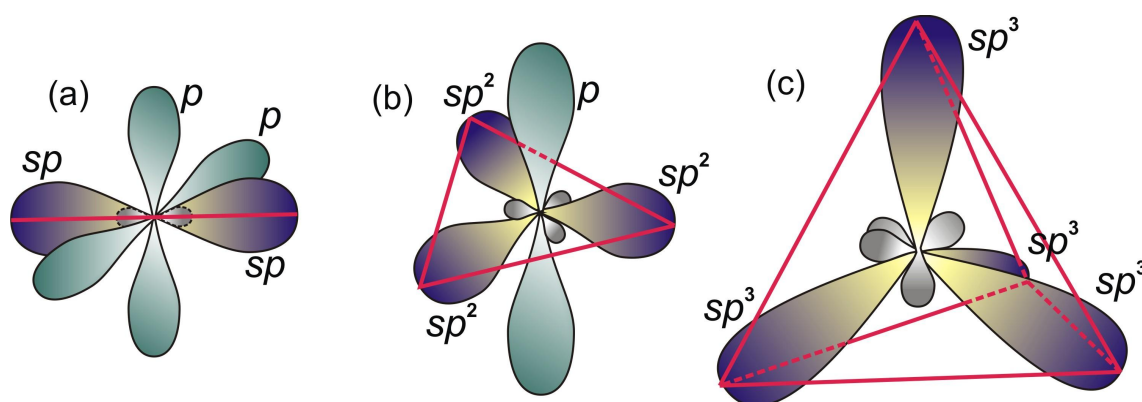
Ve svém základním stavu může uhlík vytvořit dvě jednoduché kovalentní vazby využitím dvou p orbitalů obsahujících po jednom elektronu. Pro vytvoření dvojných a trojných vazeb musí uhlíkové orbitály hybridizovat. Hybridizace probíhá tak, že jeden elektron z $2s$ orbitalu excitací přejde do prázdného $2p$ orbitalu. Při sp hybridizaci se sjednotí jeden z $2p$ orbitalů s $2s$ orbitalem. Vzniknou tak dva sp hybridizované orbitály, jejichž osy leží

1. UHLÍK A HYBRIDIZACE ORBITALŮ

na jedné přímce. Geometrie takto hybridizovaného atomu je na obrázku 1.2 (a). Mezi dvěma sp hybridizovanými prvky vzniká trojitá kovalentní vazba. Překrytím hybridizovaných sp orbitalů se vytváří silná vazba σ , zatímco zbylé dva $2p$ orbitaly jsou součástí slabších π vazeb.

Při hybridizaci sp^2 se sjednocují dva $2p$ a jeden $2s$ orbital. Vznikají tři sp^2 orbitaly, které leží v jedné rovině a jejich osy míří do vrcholů rovnostranného trojúhelníku. Zbývajících $2p$ orbital je na tuto rovinu kolmý. Schéma geometrie atomu v sp^2 hybridním stavu je na obrázku 1.2 (b). Při svázání dvou atomů s sp^2 hybridizací vznikne překrytím sp^2 orbitalů vazba σ , $2p$ orbital je opět součástí vazby π . Atomy jsou tedy spojeny dvojitou kovalentní vazbou.

Při hybridizaci sp^3 se sjednotí všechny $2p$ orbitaly s $2s$ orbitalem a vznikají čtyři sp^3 hybridizované orbitaly. Osy těchto orbitalů míří ve směru vrcholů čtyřřtěnu, jak je vyobrazeno v obrázku 1.2 (c). Každý z sp^3 hybridizovaných orbitalů se později účastní vazby σ a atom je k sousedním atomům vázán čtyřmi jednoduchými kovalentními vazbami.

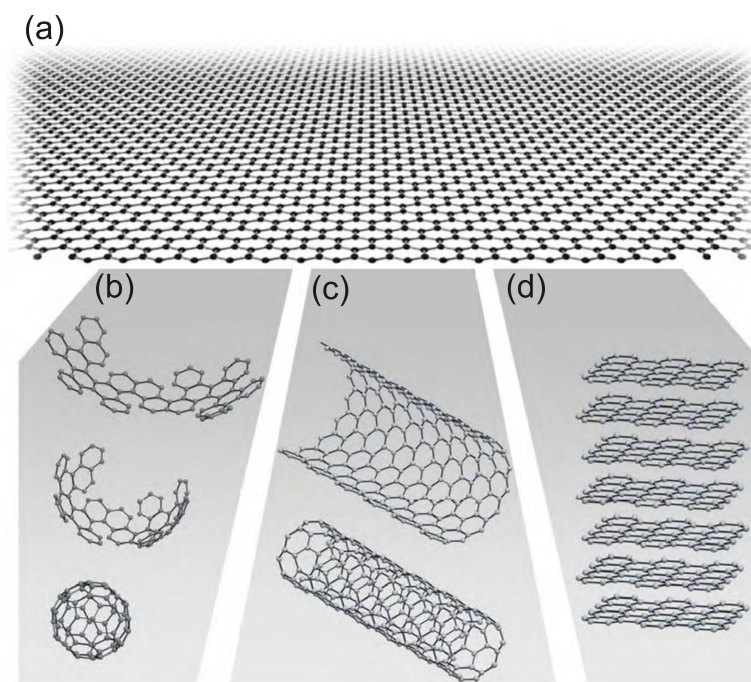


Obrázek 1.2: Schéma geometrie hybridizovaných orbitalů uhlíku. (a) sp hybridizace, (b) sp^2 hybridizace, (c) sp^3 hybridizace.

2. Grafen

Grafen je dvourozměrná krystalová struktura skládající se z atomů uhlíku uspořádaných do šestiúhelníků. Schématické znázornění struktury grafenu je na obrázku 2.1 (a). Uhlíky v grafenu se nacházejí v hybridním stavu sp^2 . Grafen se dá považovat za 2D strukturu, která je základem čistě uhlíkových látek všech dalších rozměrů. Může být zabalen do kuličky jako 0D fulleren [3], zatočen jako 1D nanotrubičky [2], nebo také poskládan ve vrstvách na sebe do formy 3D grafitu. Schéma těchto struktur je na obrázku 2.1 (b), (c) a (d).

Mnoho let se o grafenu uvažovalo pouze v teoretické rovině. Předpokládalo se totiž, že grafen jako jednoatomární vrstva bude nestabilní kvůli teplotním kmitům mřížky. Tyto tepelné vibrace měly zabránit pravidelnému krystalickému uspořádání na velké ploše. Rozpor s touto teorií přišel v roce 2004, kdy se vědcům A. Geimovi a K. Novoselovovi podařilo stabilní grafenovou vrstvu separovat pomocí lepicí pásky [1]. Tato neshoda teorie s praxí byla vysvětlena tím, že grafen není zcela rovný, ale jeho povrch je mírně zvlněn. Zjištěné povrchové změny vedou ke zvýšení elastické energie a k potlačení tepelných vibrací.

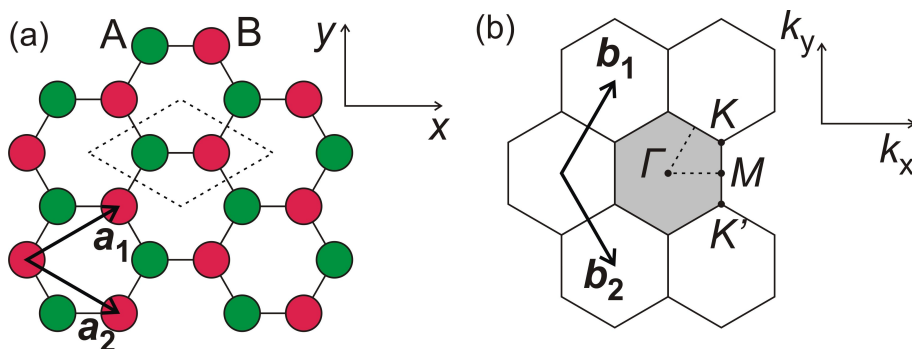


Obrázek 2.1: Schématické znázornění uhlíkové struktury, (a) grafenu, (b) fullerenu, (c) uhlíkové nanotrubičky, (d) grafitu. Převzato z [4].

2.1. Struktura grafenu

Primitivní buňka grafenu obsahuje dva uhlíkové atomy, jejichž vzdálenost je $a = 1,42 \text{ \AA}$. Na obrázku 2.2 (a) je primitivní buňka vyznačena čárkovanou čarou. Krystalovou mřížku grafenu můžeme rozdělit na dvě podmřížky ve tvaru trojúhelníku, jejichž základem jsou atomy A a B primitivní buňky. Mřížka je znázorněna na obrázku 2.2 (a), podmřížky jsou rozlišeny červenou a zelenou barvou.

S krystalovou mřížkou je spjata reciproká mřížka a Brillouinova zóna¹. Schéma reciproké mřížky grafenu je na obrázku 2.2 (b), kde je šedě vyznačena Brillouinova zóna. Nejdůležitější pro popis elektronové struktury grafenu jsou body K a K' v rozích Brillouinovy zóny. Každý z nich patří do jiné podmřížky a nazýváme je Diracovými body.



Obrázek 2.2: (a) Schéma primitivní buňky (vyznačena čárkovanou čarou), $\mathbf{a}_1$ a $\mathbf{a}_2$ jsou primitivní vektory. Barevně jsou odlišeny atomy A a B patřící do dvou různých podmřížek. (b) Šedý šestiúhelník značí Brillouinovu zónu, $\mathbf{b}_1$ a $\mathbf{b}_2$ jsou primitivní vektory reciprokého prostoru a body K a K' jsou tzv. Diracovy body. Převzato z [2].

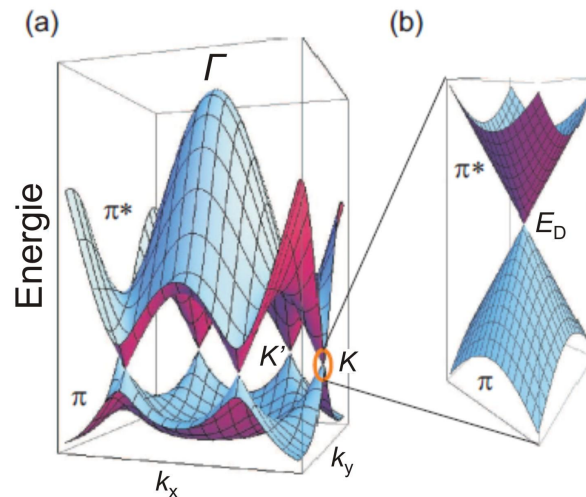
Krystalová struktura grafenu určuje jeho pozoruhodnou pásovou strukturu. Každý uhlíkový atom sousedí se třemi atomy. S každým z nich je svázán jednou σ a jednou π vazbou. Všechny σ vazby leží v jedné rovině. Mimo tuto rovinu leží vazba π , která je vytvořena překrytím $2p$ orbitalů. Vazby π mezi sousedními atomy společně hybridizují a vytváří dva energiové pásy π a π^* . Jelikož se v každém $2p$ orbitalu nachází jeden elektron, ve výsledném π pásovém systému se nachází jeden nespárovaný elektron.

Pásová struktura je nejčastěji popisována na základě disperzní relace – vztahu mezi energií a hybností elektronů uvnitř daného systému. Na obrázku 2.3 (a) je vykreslena struktura valenčního a vodivostního pásu π a π^* vypočítaná podle teoretického modelu P. R. Wallace [5]. Valenční a vodivostní pás se vzájemně dotýkají v Diracových bodech, ale nepřekrývají se. Kvůli své výjimečné pásové struktuře bývá grafen klasifikován jako polovodič s nulovým zakázaným pásem, nebo také polokov.

V okolí Diracových bodů, jak lze vidět na obrázku 2.3 (b), má disperzní relace tvar dvou kuželů dotýkajících se svými vrcholy. Energie příslušející místu doteku se nazývá Diracova energie E_D a v ideálním grafenu odpovídá Fermiho hladině². Blízké okolí Diracových bodů lze popsat vektorem $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, kde $\mathbf{K}$ je vektor popisující polohu

¹Brillouinova zóna je částí reciproké mřížky a významné body této zóny jsou důležité pro popis elektronové pásové struktury v reciprokém prostoru. V polovině spojnic daného mřížkového bodu reciproké mřížky se sousedními body vedeme kolmé řezy. Prostor těmito řezy ohraničený vytváří Brillouinovu zónu.

²V reálných grafenových vzorcích s defekty a dopanty může být Fermiho hladina posunuta nad nebo pod Diracův bod.



Obrázek 2.3: (a) Schéma pásové struktury grafenu v k -prostoru. Valenční a vodivostní pás se vzájemně dotýkají v Diracových bodech K a K' . (b) Detail okolí Diracova bodu K . Lze vidět, že v této oblasti je disperzní relace lineární. Převzato z [6].

jednoho z Diracových bodů a pro vektor $\mathbf{q}$ platí $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$. Disperzní relaci v blízkém okolí Diracova bodu lze zapsat v lineárním tvaru

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm \hbar \nu_F |\mathbf{q}|, \quad (2.1)$$

kde E je energie, $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta³ a ν_F Fermiho rychlost⁴[7]. Tento vztah je velmi podobný disperzní relaci elektromagnetických vln ve vakuu:

$$E = \hbar c |\mathbf{k}|, \quad (2.2)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Nosiče náboje se tedy v okolí Diracových bodů chovají jako relativistické částice s nulovou hmotností. Takové kvazičástice se nazývají Diracovy fermiony a jejich chování se popisuje Diracovou rovnicí místo Schrödingerovy rovnice.

2.2. Příprava grafenové vrstvy

Úplně poprvé byl grafen izolován pomocí metody mechanické exfoliace [1]. Od té doby bylo vyvinuto mnoho dalších způsobů výroby, mezi něž patří například chemická depozice z plynné fáze (CVD⁵), depozice pomocí epitaxe z molekulárních svazků (MBE⁶) nebo epitaxní růst grafenu.

2.2.1. Mechanická exfoliace

Metoda mechanické exfoliace je relativně nenáročná na potřebné vybavení a podmínky při samotném procesu. Je založena na postupném mechanickém odlupování vrstev grafitu z povrchu HOPG⁷ fólie pomocí lepicí pásky. Páska s několika vrstvami grafenu je přiložena

³Redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1,0551 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

⁴Fermiho rychlost nosičů náboje v grafenu $\nu_F \sim 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

⁵Z anglického *chemical vapor deposition*.

⁶Z anglického *molecular beam epitaxy*.

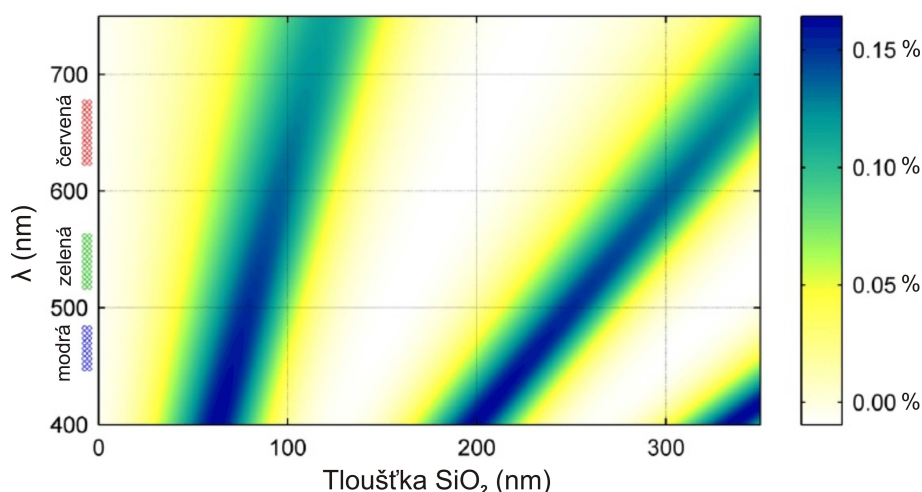
⁷*Highly oriented pyrolytic graphite* - vysoce orientovaný pyrolitický grafit, patří mezi nejkvalitnější uměle vyrobené vzorky grafitu.

2. GRAFEN

na substrát a pokud je adhezní síla mezi substrátem a grafenem větší, než adhezní síla mezi jednotlivými vrstvami grafenu, dojde k oddělení pouze jedné atomární vrstvy, která přilne na povrch substrátu.

Obecně může být jako substrát použit jakýkoliv materiál, který splňuje podmínku dostatečné adhezní síly vůči grafenu. Některé substráty jsou ovšem vhodnější z důvodu snadné detekce grafenu na jejich povrchu. Nejrychlejší metodou detekce grafenu na povrchu substrátu je optická mikroskopie. Proto mezi nejpoužívanější materiál patří křemík s vrstvou termického SiO_2 o tloušťce $t = 280 \text{ nm}$. Díky takto tlusté vrstvě je až 15% kontrast mezi grafenem a substrátem pro některé vlnové délky, a je snadné jej vidět na substrátu i pouhým okem [8]. Na obrázku 2.4 je znázorněna závislost kontrastu grafenové vrstvy vůči substrátu na vlnové délce světla a tloušťce vrstvy SiO_2 .

Dalším substrátem používaným při metodě mechanické exfoliace je hexagonální nitrid boritý h-BN. Grafen na tomto substrátu obsahuje méně defektů, než při použití Si/ SiO_2 . Nevýhodou je ovšem velmi malý kontrast grafenu vůči povrchu substrátu, tudíž lze opticky velmi špatně rozeznat.



Obrázek 2.4: Kontrast grafenu jako funkce vlnové délky světla a tloušťky SiO_2 vrstvy. Měřítko na pravé straně zobrazuje očekávaný kontrast. Převzato z [9].

Metoda mechanické exfoliace na jednu stranu nevyžaduje náročné podmínky ani vybavení pro výrobu grafenu, na druhou je ovšem časově velmi náročná a dokáže produkovat pouze grafenové vrstvy relativně malých rozměrů (maximálně jednotky mikrometrů). Proto bylo potřeba vyvinout jiné technologie umožňující výrobu velkých ploch grafenu.

2.2.2. Metoda CVD

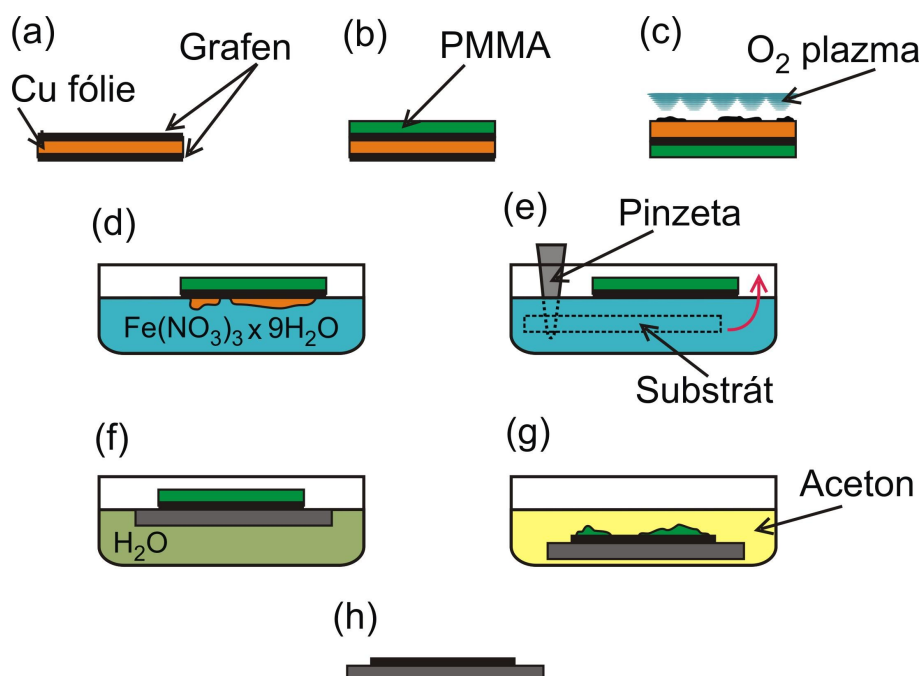
CVD metoda výroby grafenu funguje na principu rozkladu uhlovodíkových molekul na povrchu podpůrného substrátu, který je zároveň katalyzátorem. Celá tato reakce probíhá za vysokých teplot ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Nejčastěji je jako zdroj uhlíkových atomů používán metan (CH_4), ale je možné použít také acetylen, toluen a další. Katalyzátorem a zároveň podpůrným substrátem bývá často tenká měděná fólie, ovšem používá se i nikl či jiné polykrystalické fólie.

Uhlík má v mědi malou rozpustnost a proto jen velmi malé množství pronikne dovnitř fólie. Molekuly metanu adsorbují na povrch mědi, kde se rozštěpí. Uhlíkové atomy zůstanou na povrchu a vytvoří grafenovou vrstvu, zatímco molekuly vodíku jsou odčerpány

2.2. PŘÍPRAVA GRAFENOVÉ VRSTVY

z komory. Nevýhodou této metody je, že grafen je ve většině případů potřeba přenést z měděné fólie na jiný substrát.

Přenos bývá realizován pomocí tzv. mokré metody. Jelikož grafen roste na obou stranách fólie, je nejprve potřeba jej z jedné strany odstranit. To lze provést například v kyslíkovém plazmatu. V prvním kroku se na jednu stranu fólie s grafenem nanese vrstva PMMA⁸, která chrání grafen před plazmatem a v dalších krocích slouží jako podpůrný substrát při přenosu. Dále je fólie umístěna do plazmové pece, kde je odleptán grafen nepokrytý PMMA. Vzorek je poté vložen do roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$), kde je odleptána měď a na hladině zůstane pouze grafen pokrytý vrstvou PMMA. Nyní přichází nejkritičtější část celého procesu, kdy se musí grafenová vrstva opatrně podebrat finálním substrátem a vyzdvihnout z hladiny. Zde hraje svou roli vrstva PMMA, která zabraňuje tomu, aby se grafen potřhal. Substrát s grafenem a PMMA je omyt v deionizované vodě. V posledním kroku se vrstva PMMA odleptá v acetonu či chloroformu. Celý proces přenosu pomocí mokré metody je graficky znázorněn na obrázku 2.5.



Obrázek 2.5: Schéma mokré metody přenosu CVD grafenu. Po vytažení z pece je měděná fólie pokryta grafenem z obou stran (a). Na jednu stranu je nanese ochranná a výztužná vrstva PMMA (b), grafen z druhé strany je odstraněn v kyslíkovém plazmatu (c). Měděná fólie je odleptána v roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (d). Grafenová vrstva s PMMA je podebrána substrátem a opatrně zvednuta z hladiny roztoku (e). Vzorek je poté omyt v deionizované vodě (f) a vložen do acetonu, kde je odleptán PMMA (g). Po odebrání z acetonu je přenos ukončen a vzorek je připraven k dalšímu zpracování (h).

2.2.3. Metoda MBE

Metoda MBE využívá svazků atomů či molekul jako zdroje materiálu pro růst tenkých vrstev v prostředí ultravysokého vakua (UHV⁹). UHV prostředí zajišťuje minimální konta-

⁸Polymethylmetakrylát - tekuté plexisklo.

⁹Zkráceně UHV z angl. *ultra-high vacuum*, $p_{\text{UHV}} < 1 \times 10^{-7}$ Pa.

2. GRAFEN

minaci výsledné vrstvy. Výhodou této metody je, že materiál je deponován přímo na substrát a vrstva se tedy nemusí přenášet. Vlastnosti vrstvy se dají jednoduše kontrolovat parametry růstu, například teplotou substrátu, tlakem v komoře, tokem částic, materiálovým složením svazku atd. Uhlíkové atomy se nejčastěji získávají sublimací z grafitového vlákna, jež je zahříváno průchodem elektrického proudu [10].

2.2.4. Epitaxní růst grafenu

Tato metoda je založena na teplotní dekompozici karbidu křemíku (SiC). Při zahřátí povrchu SiC na vysokou teplotu¹⁰ dochází k sublimaci křemíkových atomů a na povrchu zůstávají pouze atomy uhlíku. Mezi nimi se během ochlazování vzorku zpět na pokojovou teplotu vytvářejí sp^2 vazby a vzniká grafenová vrstva.

Vzorky zahříváné v UHV mají nerovnoměrný povrch a obsahují mnoho defektů, například náhodně rozmístěné oblasti s více vrstvami grafenu. Proto je lepší substráty zahřívát v argonové atmosféře [11]. Přítomnost argonu snižuje rychlost odpařování křemíku a zvýší teplotu potřebnou pro růst vrstvy. Tím se urychlí povrchová difuze uhlíkových atomů a ty se dostanou do správného uspořádání ještě předtím, než je proces růstu ukončen. Oproti UHV epitaxnímu grafenu má grafen připravený v argonové atmosféře mnohem lepší morfologii a elektrické vlastnosti [12].

2.3. Dopování grafenu

V ideálním grafenu leží Fermiho hladina v Diracově bodě, tedy v místě dotyku valenčního a vodivostního pásu (obrázek 2.6 (b)). Posune-li se odtud Fermiho hladina nahoru či dolů, tedy směrem k vyšším či nižším energiím, změní se charakter nosičů náboje, a tím také typ vodivosti. Posun Fermiho hladiny můžeme zajistit například působením vnějšího elektrického napětí na vzorek grafenu. Toho lze dosáhnout pomocí hradlové elektrody, která může být umístěna buď na substrátu (tzv. zadní hradlo), nebo může ležet na grafenu (tzv. přední hradlo). Vždy ale musí být od samotné grafenové vrstvy oddělena izolujícím materiálem (většinou se jedná o oxid). Hradlové napětí U_G indukuje v grafenu povrchový náboj o koncentraci

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon U_G}{de}. \quad (2.3)$$

V uvedeném vztahu je ε_0 permitivita vakua¹¹, ε je permitivita izolující vrstvy, U_G hradlové napětí, e je elementární náboj¹² a d tloušťka izolující vrstvy [13].

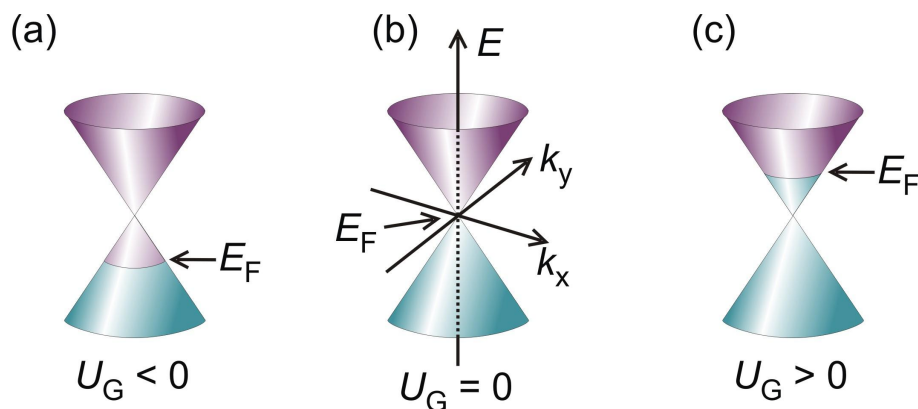
Působením záporného hradlového napětí vznikají v grafenu neobsazené energiové stavy, tvoří se tedy kladně nabitě díry a dochází k p-dopování. Fermiho hladina se v tomto případě posune pod místo dotyku pásů (obrázek 2.6(a)). Přivedeme-li na hradlovou elektrodu kladné napětí, indukují se v grafenu záporné nosiče náboje ve formě elektronů a dochází k n-dopování. Fermiho hladina je posunuta směrem nahoru (obrázek 2.6 (c)).

Další metodou změny polohy Fermiho hladiny je dopování grafenu pomocí atomů různých prvků. Grafen lze dopovat dvěma způsoby - nahrazením atomů uhlíku v krystalové mřížce jinými atomy (substituční dopování) nebo navázáním atomů jiného prvku na atomy uhlíku (dopování pomocí přenosu náboje).

¹⁰Hodnota teploty závisí na podmínkách růstu. Např. pro růst v UHV je $T_{\text{UHV}} = 1250^\circ\text{C}$, pro Ar atmosféru je $T_{\text{Ar}} = 1650^\circ\text{C}$.

¹¹Permitivita vakua $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

¹²Elementární náboj $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.



Obrázek 2.6: Schéma vlivu hradlového napětí U_G na pozici Fermiho hladiny ideálního grafenu. V důsledku záporného hradlového napětí vznikají neobsazené energiové stavy, převládá děrová vodivost a Fermiho hladina je posunuta dolů pod místo dotyku vodivostního a valenčního pásu (a). Při nulovém hradlovém napětí leží Fermiho hladina ideálního grafenu mezi valenčním a vodivostním pásem (b). Při působení kladného hradlového napětí převládá elektronová vodivost a Fermiho hladina je posunuta nahoru (c).

Nejlepšími kandidáty pro substituční dopování jsou atomy boru a dusíku, jelikož jejich velikost je srovnatelná s atomy uhlíku. Bor se v tomto případě chová jako akceptor, dusík jako donor. Při nahrazení některých atomů uhlíku borem se tedy posunuje Fermiho hladina směrem dolů, k nižším energiím, při použití dusíku nahoru. Pomocí DFT výpočtů¹³ bylo zjištěno, že substitučním dopováním boru a dusíku je také v grafenu vytvořen pás zakázaných energií, zatímco lineární tvar disperzní relace zůstává zachován [14].

Dopování pomocí přenosu náboje je možné realizovat mnoha prvky. Směr přenosu náboje, tedy i charakter dopování, by měl záviset na výstupních pracích dopantu a dopovaného materiálu, v tomto případě grafenu. Pokud je výstupní práce grafenu Φ_G větší než výstupní práce dopantu Φ_D , bude grafen n-dopován. Pokud je tomu naopak a $\Phi_G < \Phi_D$, bude grafen p-dopován. Pomocí DFT výpočtů bylo ovšem zjištěno, že mechanismus přenosu náboje je o něco složitější [15]. Přerozdělení náboje nesouvisí pouze s přenosem elektronů mezi dopantem a grafenem, ale hraje zde roli i chemická interakce. Praktickým důsledkem této teorie je, že grafen může být n-dopován i dopanty s výstupní prací větší než Φ_G .

Byly například provedeny experimenty s přechodnými kovy - titanem, železem a platinou [16]. Výstupní práce Ti, Fe a Pt je $\Phi_{\text{Ti}} = 4,3 \text{ eV}$; $\Phi_{\text{Fe}} = 4,7 \text{ eV}$; $\Phi_{\text{Pt}} = 5,9 \text{ eV}$ [17], zatímco výstupní práce grafenu je $\Phi_G = 4,5 \text{ eV}$ [18]. Na vzorky s grafenem připraveným mechanickou exfoliací byly deponovány atomy přechodných kovů a poté byly změřeny transportní vlastnosti grafenu pro různá množství atomů na jeho povrchu. Bylo zjištěno, že pro malá pokrytí je grafen vždy n-dopován, i když byl použit kov s větší výstupní prací. Další experimenty prováděné s platinou ukázaly, že při zvyšujícím se pokrytí grafenu se mění n-dopování na slabé p-dopování. Tím byla experimentálně potvrzena teorie vycházející z DFT výpočtů, že kromě výstupní práce je přenos náboje mezi grafenem a dopantem ovlivněn i chemickou interakcí.

¹³Z anglického *Density functional theory* - teorie funkcionálu hustoty. Jedná se o výpočetní metodu využívající kvantové mechaniky, pomocí které lze modelovat elektronovou strukturu a vlastnosti mnohačasticových systémů.

2.4. Modifikace grafenu vodíkem

S velmi rychlým vývojem technologií se zpříšňují také nároky na vlastnosti elektrických součástek. Polovodičové materiály běžně používané k jejich výrobě¹⁴ pomalu přestávají těmto nárokům vyhovovat. Grafen je považován za jeden z materiálů budoucnosti schopen nahradit polovodiče a položit základy elektroniky vyrobené z uhlíkových materiálů.

Jeho unikátních elektrických a mechanických vlastností lze například využít při výrobě tranzistorů. Grafen disponuje vysokou mobilitou nosičů náboje¹⁵, postrádá ovšem pás zakázaných energií, který je nutností pro využití tranzistoru jako spínače. Pás zakázaných energií lze v grafenu vytvořit, pokud je zpracován do tzv. grafenových nanopásů (GNR¹⁶), což jsou tenké proužky grafenu spojující dvě elektrody. Aby byl vytvořen pás zakázaných energií, měla by být šířka proužků v řádu desítek nanometrů [20]. Čím užší GNR je, tím širší je pás zakázaných energií.

Další možností modifikace grafenu vedoucí k otevření zakázaného pásu je adsorpce atomů vodíku na jeho povrch. Rozlišujeme dvě různé struktury, ve kterých je na grafen navázán vodík - grafan a hydrogenovaný grafen.

2.4.1. Grafan

O grafanu hovoříme tehdy, kdy je grafenová vrstva vodíky saturována - ke každému uhlíkovému atomu je navázán právě jeden vodík. Grafan je v současnosti studován pouze teoreticky a jeho vlastnosti jsou předpovídaný pomocí výpočtů, jelikož se jej prozatím nepodařilo vyrobit [21].

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1, každý z atomů uhlíku v grafenu je se svými sousedy svázán jednou σ a jednou π vazbou, přičemž všechny σ vazby leží v jedné rovině a π vazby jsou na tuto rovinu kolmé. Po navázání vodíku na každý uhlíkový atom se změní hybridizace orbitalů z sp^2 na sp^3 , kde σ vazby již neleží v jedné rovině, ale míří do vrcholů čtyřstěnu (viz obrázek 1.2 (c)). To znamená že na rozdíl od grafenu, který je rovinný, je grafan trojrozměrný, a existuje tedy několik konformačních izomerů¹⁷.

Rozlišujeme dvě hlavní konformace - židličkovou a lodičkovou. Židličková konformace vzniká, když vodíky navázané na atomy různé podmřížky míří různým směrem. U lodičkové konformace je tomu právě naopak. Vodíky navázané na sousedící atomy míří stejným směrem. Vzdálenosti mezi atomy uhlíku se liší v závislosti na druhu konformace. Kvůli odpuzivé interakci mezi vodíky je C–C vzdálenost lodičkové konformace větší než C–C vzdálenost u židličkové konformace. Vzdálenost C–H je stejná pro obě konformace. Schéma obou konformací a hodnoty vzdáleností atomů jsou na obrázku 2.7.

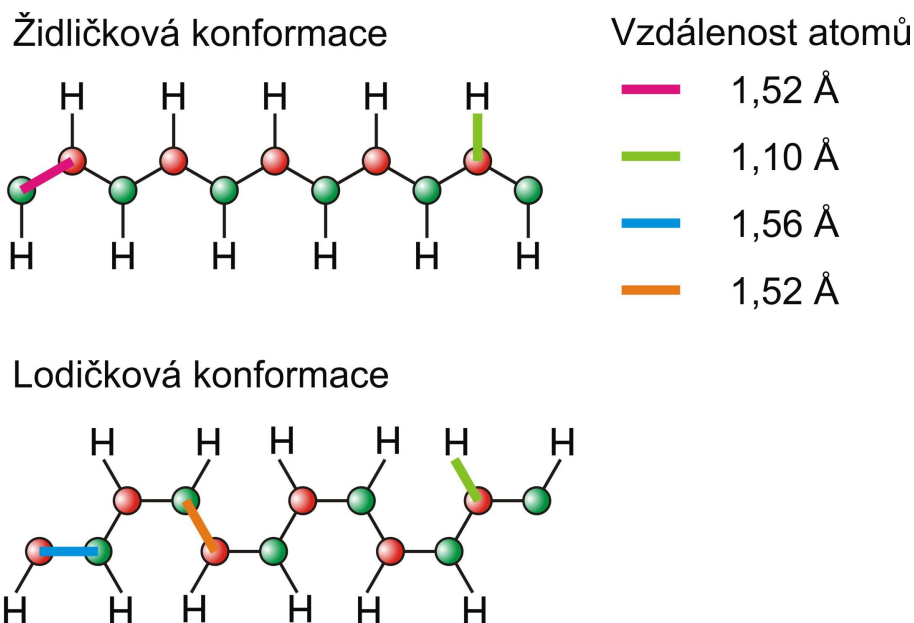
Z teoretických simulací grafanu vyplývá, že se jedná o polovodič. Šířka pásu zakázaných energií závisí na tom, v jaké konformaci se grafan nachází. Pro židličkovou konformaci je pás široký $E_g = 3,5 \text{ eV}$; pro lodičkovou $E_g = 3,7 \text{ eV}$ [21]. Jak již bylo uvedeno, šířka pásu také závisí na velikosti grafanového proužku.

¹⁴Technicky nejčastěji používanými polovodičovými materiály jsou křemík a germanium.

¹⁵Hodnota mobility nosičů náboje závisí na kvalitě grafenové vrstvy, tedy na technologii výroby, a pro kvalitní vzorky nabývá hodnot mezi $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $27\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19].

¹⁶Z anglického *graphene nanoribbons*.

¹⁷Konformační izomery jsou sloučeniny lišící se pouze svou geometrií, jinak mají stejný počet atomů, které jsou v molekule vázány stejným způsobem. Tyto různé geometrie se nazývají konformery a od jednoho k druhému lze přejít rotací kolem určitých vazeb.



Obrázek 2.7: Schéma židličkové a lodičkové konformace grafenu. Zelenou a červenou barvou jsou odlišeny uhlíkové atomy dvou podmřížek grafenu. Vzdálenosti mezi uhlíky se liší v závislosti na druhu konformace. Jejich teoreticky spočítané hodnoty jsou uvedeny v obrázku [21].

2.4.2. Hydrogenovaný grafen

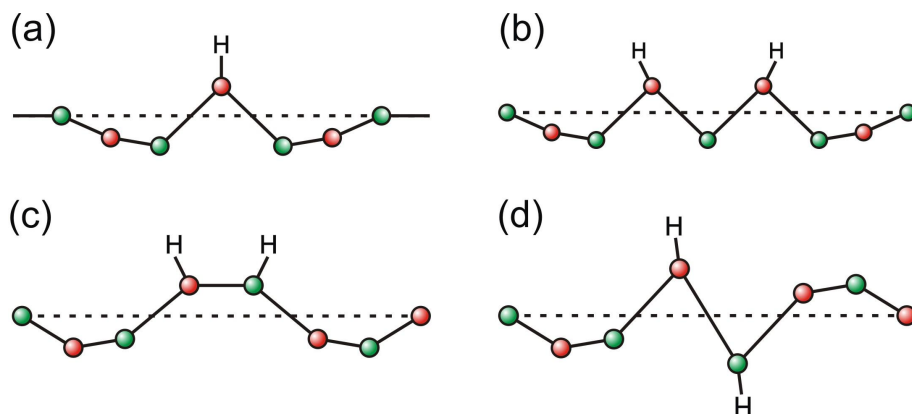
Pokud je vodík navázán pouze na část uhlíkových atomů v grafenu, jedná se o hydrogenovaný grafen. Oproti grafenu je struktura hydrogenovaného grafenu složitější. Na vzorku se mohou vyskytovat plochy grafenu s různou konformací, plochy čistého grafenu, ale také zde mohou být místa s velmi malým počtem adsorbovaných vodíkových atomů. Tyto oblasti mají strukturu rozdílnou od grafenu i grafenu.

Pomocí DFT výpočtů byla provedena simulace chemisorpce nejprve jednoho, potom páru vodíků na grafenovou vrstvu [22]. Schéma chemisorpce jednoho vodíkového atomu je na obrázku 2.8 (a). Uhlík, na který je vodík navázán, je vysunut nad rovinu grafenu, přibližně 0,3 Å. Chemisorpcí vodíku je ovlivněna oblast kolem páru C–H o poloměru zhruba 3,8 Å. Sousední atomy nacházející se v této vzdálenosti jsou posunuty pod rovinu grafenu. Z výpočtů vzdáleností mezi jednotlivými atomy a úhlů mezi nimi bylo zjištěno, že při chemisorpci jednoho atomu vodíku se charakter hybridizace uhlíkového atomu nachází mezi sp^2 a sp^3 . Při vytvoření vazby mezi uhlíkem a vodíkem je uvolněn jeden nepárový elektron, který je delokalizován v relativně velké oblasti grafenové mřížky.

Dva vodíkové atomy mohou být na grafen navázány různými způsoby, z nichž každý ovlivňuje jeho strukturu jinak. Schémata několika variant chemisorpce je na obrázku 2.8 (b), (c) a (d). Pomocí výpočtů bylo zjištěno, že případy, kdy se vodíky navážou na uhlíky z různých podmřížek jsou energeticky výhodnější. sp^2 hybridizace atomů uhlíku se mění na hybridizaci velmi blízkou sp^3 a otevírá se pás zakázaných energií.

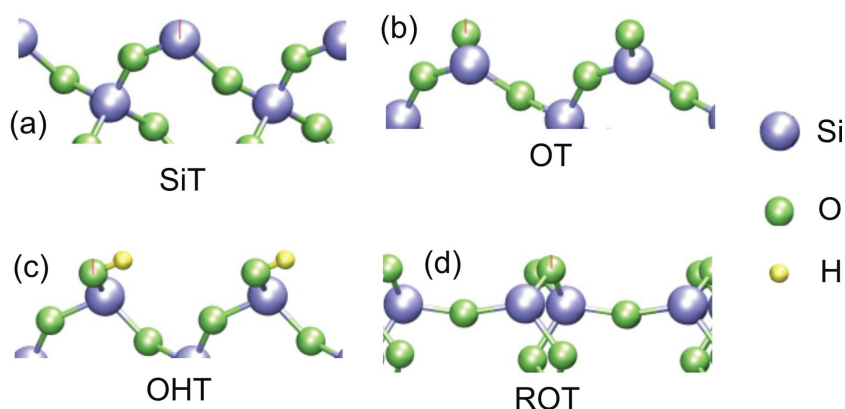
Při procesu hydrogenace je nutné, aby byla grafenová vrstva podložena substrátem. Materiál, ze kterého je substrát vyroben, tedy také ovlivňuje výslednou strukturu hydrogenovaného grafenu. Při simulacích grafenu či hydrogenovaného grafenu je role substrátu často opomíjena. Proto byla provedena simulace hydrogenace grafenu na SiO_2 substrátu, přičemž bylo do výpočtů zahrnuto několik možností zakončení povrchové vrstvy [23].

2. GRAFEN



Obrázek 2.8: Schéma struktury grafenu pro různá umístění vodíkových atomů. Vodíky mohou být navázány z jedné strany vrstvy na uhlíky stejné (a) či různé podmřížky (b), nebo z obou stran vrstvy na uhlíky různé podmřížky (c). Varianta, kdy jsou atomy vodíku na obou stranách vrstvy a jsou navázány na uhlíky stejné podmřížky, není v práci Boukhvalova a kol. zmíněna [22].

SiO_2 je amorfní a na jeho povrchu se mohou nacházet oblasti s různými zakončeními. Struktura povrchu závisí na způsobu výroby oxidu. Simulace byly zaměřeny na odštěpený povrch zakončený pouze atomy křemíku (*silicon terminated* - SiT) či kyslíku (*oxygen terminated* - OT), dále na vodíkem saturovaný povrch zakončený atomy kyslíku (*hydrogen saturated oxygen terminated* - OHT) nebo rekonstruovaný povrch zakončený atomy kyslíku (*reconstructed oxygen terminated* - ROT). Schéma těchto zakončení povrchu SiO_2 substrátu je na obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: Schéma různých zakončení povrchu SiO_2 . Fialové kuličky reprezentují křemík, zelené kyslík a žluté vodík. (a) Zakončení atomy křemíku, (b) zakončení atomy kyslíku, (c) vodíkem saturovaný povrch zakončený atomy kyslíku a (d) rekonstruovaný povrch zakončený atomy kyslíku. Převzato z [23].

Výpočty ukázaly, že vodíkové atomy se s největší pravděpodobností vážou na grafen ležící na OT a OHT povrchu. Na grafenu umístěném na ROT a SiT površích nebylo možné najít stabilní vodíkovou konfiguraci. OHT povrch pod grafenovou vrstvou se ukázal být nejlepším pro chemisorpci vodíkových atomů, jelikož atomy vodíku na povrchu substrátu napomáhají adsorpci tím, že se na grafen navážou zespodu a vrstvu tak stabilizují. Vytváří se struktura velmi podobná grafenu v židličkové konformaci. Z toho důvodu je možné na grafenu umístěném na OHT povrch dosáhnout většího pokrytí vodíkem.

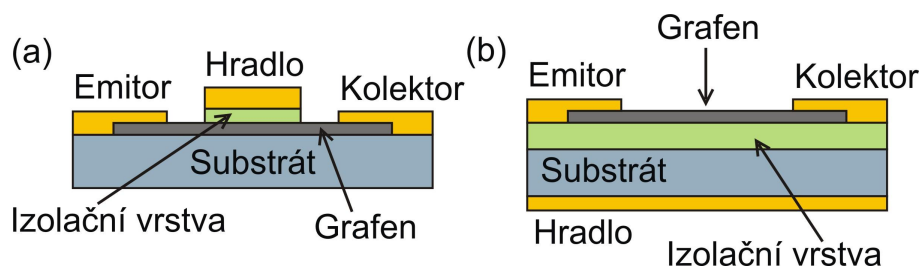
Zatímco je relativně jednoduché hydrogenovaný grafen vyrobit, určit míru pokrytí povrchu je složité a výsledky experimentů provedené různými vědeckými skupinami se liší. Míra pokrytí se zdá být závislá nejen na volbě substrátu, ale také na způsobu hydrogenace. Existují dvě základní metody - hydrogenace pomocí plynů a hydrogenace pomocí kapalin. Při hydrogenaci z plynné fáze je vzorek vystaven vodíkovému plazmatu, nebo přímo svazku atomů vodíku. Hydrogenace pomocí kapalin se provádí tzv. Birchovou redukcí, což je chemická reakce běžně používaná k částečné hydrogenaci aromatických uhlovodíků. Birchovou redukcí lze obecně dosáhnout vyšší míry pokrytí, než při použití plynů vodíku [24].

2.5. Transportní vlastnosti grafenu

Mnoho moderních zařízení v dnešní době funguje na principu ovládání vlastností polovodičového materiálu přiložením externího elektrického napětí. Dá se tak regulovat počet nosičů náboje v polovodiči a tím ovlivnit hodnotu elektrického proudu, který jím prochází. Jak již bylo uvedeno, grafen je jeden z materiálů, jenž by mohl polovodiče v budoucnu nahradit, proto byla studiu vlivu externího napětí na jeho transportní vlastnosti věnována patřičná pozornost.

V kapitole 2.3 bylo popsáno, jak změna napětí na hradlové elektrodě ovlivňuje polohu Fermiho hladiny v grafenu. Pokud je na grafen připojeno záporné hradlové napětí, Fermiho hladina se posune pod místo dotyku valenčního a vodivostního pásu a majoritními nosiči náboje se stanou díry. Pokud na grafen přivedeme kladné hradlové napětí, Fermiho hladina se posune nahoru a převládá elektronová vodivost, viz obrázek 2.6.

Experimentální měření transportních vlastností grafenu probíhá následujícím způsobem. Na grafen ležící na substrátu jsou přivedeny dvě elektrody - emitor a kolektor. Hradlová elektroda může být umístěna buď na grafenovou vrstvu (tzv. přední elektroda), nebo pod substrát (tzv. zadní elektroda). Vždy ale musí být od grafenu oddělena izolační vrstvou. Schéma těchto dvou variant elektronické součástky je na obrázku 2.10.



Obrázek 2.10: Schéma elektronické součástky pro měření transportních vlastností grafenu (a) s předním hradlem, (b) se zadním hradlem.

Napětí U mezi emitorem a kolektorem je udržováno konstantní. Hradlové napětí U_G je postupně zvyšováno od záporných hodnot ke kladným. Měníci se proud I mezi emitorem a kolektorem je následně zaznamenán jako funkce hradlového napětí. Rezistivita grafenové vrstvy ϱ se spočítá pomocí vztahu

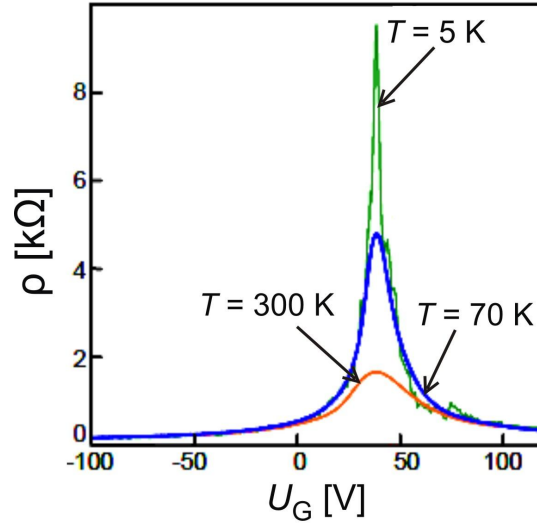
$$\varrho = \frac{W}{L} \frac{U}{I}, \quad (2.4)$$

kde W je šířka a L délka grafenového proužku mezi elektrodami¹⁸. Čím větší je napětí na hradle, tím víc nosičů náboje je v grafenu indukováno a rezistivita se snižuje.

¹⁸V případě grafenu jako dvourozměrné struktury se jedná o plošnou rezistivitu, jejíž jednotky jsou Ω . Oproti tomu rezistivita trojrozměrných struktur se udává v jednotkách $\Omega \text{ m}^{-1}$.

2. GRAFEN

To znamená, že v ideálním grafenu nabývá rezistivita své maximální hodnoty při nulovém hradlovém napětí. Ve skutečnosti je grafenová vrstva dopována a obsahuje defekty, maximální hodnota rezistivity je tedy posunuta z nulového napětí buď ke kladným, nebo záporným hodnotám U_G . Typická závislost rezistivity ρ na hradlovém napětí U_G je na obrázku 2.11 [13]. Místo, kde se nachází maximum, se nazývá Diracův bod. Zde se mění charakter vodivosti z děrové na elektronovou.



Obrázek 2.11: Závislost rezistivity grafenu ρ na hradlovém napětí U_G pro různé teploty. Maximum křivky (Diracův bod) je posunuto do kladných hodnot hradlového napětí. To znamená, že grafen je p-dopován, nejpravděpodobněji v důsledku adsorpce vody na povrchu. Převzato z [13].

Z křivky závislosti rezistivity na hradlovém napětí lze pomocí vztahu (2.3) vypočítat mobilitu nosičů náboje. Rezistivita ρ je s mobilitou nosičů μ spojena vztahem

$$\frac{1}{\rho} = ne\mu, \quad (2.5)$$

kde n je koncentrace nosičů náboje indukovaná hradlovým napětím a e je elementární náboj. Pokud za n dosadíme z výrazu (2.3), dostaneme vztah mezi rezistivitou a hradlovým napětím

$$\frac{1}{\rho} = aU_G. \quad (2.6)$$

Směrnice naměřené křivky a je dána výrazem

$$a = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} \mu, \quad (2.7)$$

ze kterého lze určit mobilitu nosičů náboje.

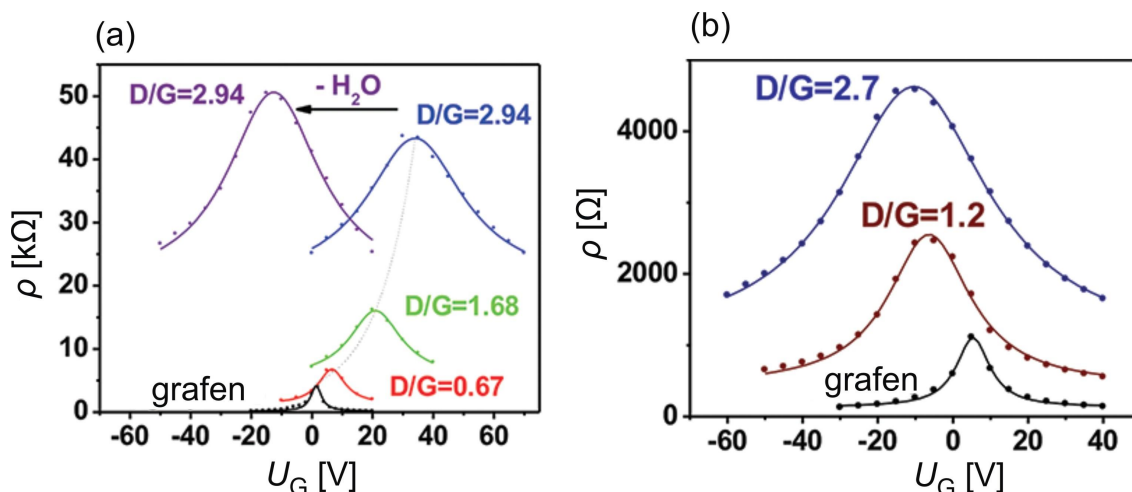
2.6. Transportní vlastnosti hydrogenovaného grafenu

Chemisorpce vodíku na grafen značně mění spolu s morfologií i jeho elektronické transportní vlastnosti. V důsledku navázání vodíkových atomů na uhlíky v krystalové mřížce je grafen nejen dopován pomocí přenosu náboje, ale také jsou na něm uměle vytvářeny defekty a tím porušována symetrie dvojitého sp^2 hybridizovaných vazeb.

2.6. TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI HYDROGENOVANÉHO GRAFENU

Bylo provedeno několik experimentů, kdy byla měřena rezistivita hydrogenovaného grafenu v závislosti na hradlovém napětí. U všech bylo prokázáno, že rezistivita grafenu roste se zvyšujícím se množstvím adsorbovaného vodíku. Charakter dopování se ovšem lišil. Část experimentů prokázala, že je grafen hydrogenací p-dopován [25, 26], další experimenty prokázaly n-dopování [27, 28]. Toto neobvyklé chování lze vysvětlit přítomností vody adsorbované na povrch hydrogenovaného grafenu [27].

Na obrázku 2.12 (a) jsou naměřené závislosti rezistivity na hradlovém napětí pro grafen a jeho různé modifikace. Černou barvou je znázorněna závislost nemodifikovaného grafenu, kde je Diracův bod přibližně v nulovém hradlovém napětí. Červená, zelená a modrá křivka patří grafenu s různou úrovní hydrogenace. Poměr D/G vyjadřuje poměr intenzit D- a G-píku Ramanova spektra příslušného hydrogenovaného grafenu. Čím vyšší je poměr, tím více vodíku je na grafen adsorbováno. Lze vidět, že s rostoucím stupněm hydrogenace se Diracův bod posunuje doprava a grafen je p-dopován. Fialová křivka byla naměřena po zahřátí vzorku na $T = 102^\circ\text{C}$ na grafenu se stejným množstvím vodíku, jaké je u modré křivky. Při žhání na tuto teplotu je ze vzorku odstraněna pouze voda, vodík na něm zůstává. Po zahřátí vzorku se Diracův bod posunul doleva do záporných hodnot hradlového napětí a charakter dopování se změnil z n na p. Dá se tedy předpokládat, že voda adsorbovaná na hydrogenovaný grafen má značný vliv na charakter dopování.



Obrázek 2.12: Závislost rezistivity na hradlovém napětí pro různé modifikace grafenové vrstvy. (a) Černě je znázorněna závislost pro nemodifikovaný grafen. Červená, zelená a modrá křivka odpovídá závislostem pro grafen s různým stupněm hydrogenace, který je znázorněn poměrem D/G. S rostoucím poměrem roste i míra pokrytí grafenu. Fialová křivka byla naměřena po žhání grafenu na $T = 375\text{ K}$. (b) Všechny křivky byly naměřeny 24 h po vložení do vakua. Za tuto dobu byla odstraněna voda ze vzorků i bez žhání, jelikož se Diracův bod přesunul do záporných hodnot hradlového napětí. Převzato z [27].

Na obrázku 2.12 (b) je vykreslena závislost rezistivity na hradlovém napětí pro nemodifikovaný grafen (černá), a pro dvě grafenové vrstvy s různým stupněm hydrogenace (hnědá a modrá). Všechny křivky byly naměřeny 24 h po umístění vzorků do vakua. Z jejich povrchů byla pomalu desorbována voda. Diracův bod obou hydrogenovaných grafenů bez vody na povrchu se nachází v záporných hodnotách hradlového napětí. To znamená, že vzorek je n-dopován a pro rostoucí stupeň hydrogenace se Diracův bod posunuje doleva.

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.3, charakter dopování závisí na výstupní práci prvků v systému. Všechna měření, jejichž výsledky jsou na obrázku 2.12 (a) a (b), byla prováděna

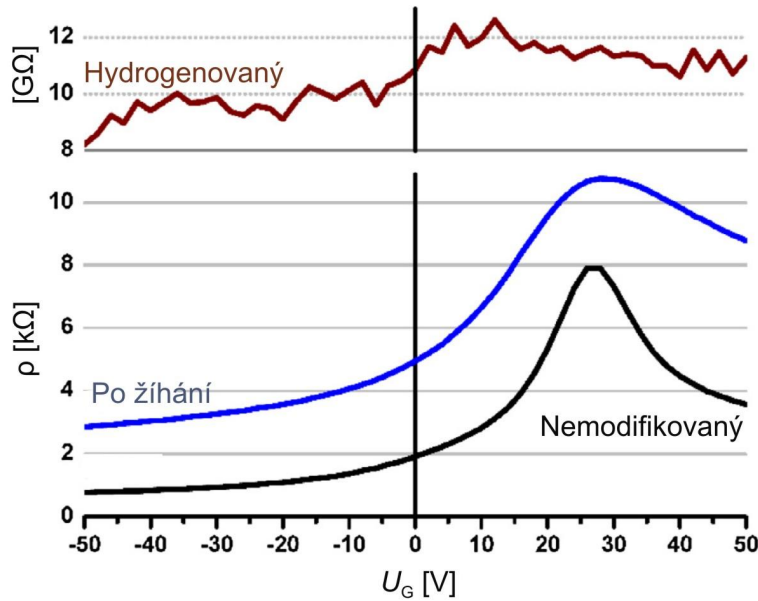
2. GRAFEN

na grafenu ležícím na substrátu z termálního SiO_2 . Výstupní práce grafenu a SiO_2 je téměř stejná¹⁹. Grafen tedy není silně dopován substrátem, což dokazuje i poloha Diracova bodu nemodifikovaného grafenu blízka nulovému hradlovému napětí.

DFT výpočty bylo zjištěno, že výstupní práce hydrogenovaného grafenu je vyšší, než výstupní práce SiO_2 substrátu. To vede k přesunu elektronů ze substrátu do hydrogenovaného grafenu a tím k n-dopování. Když je ovšem na hydrogenovaný grafen adsorbována voda, změní se výstupní práce systému grafen–vodík–voda tak, že má ve výsledku nižší hodnotu než výstupní práce substrátu. To vede k přesunu elektronů směrem do substrátu a k p-dopování grafenové vrstvy. Experimenty i simulacemi bylo tedy dokázáno, že charakter dopování hydrogenovaného grafenu závisí na přítomnosti vody adsorbované na jeho povrch [27].

Pomocí měření transportních vlastností bylo také zjišťováno, zda je proces hydrogenace reverzibilní. Vodík byl z grafenu odstraňován buď žíháním, nebo ozařováním elektronovým svazkem. Nejprve byla naměřena závislost rezistivity na hradlovém napětí nemodifikovaného grafenu. Poté byl vzorek hydrogenován a závislost byla naměřena znovu. Naposled byl vzorek proměřen po žíhání vzorku na vysokou teplotu, či po ozáření elektronovým svazkem.

Teplota a další podmínky žíhání se lišily u různých vědeckých skupin. Vzorek byl například žíhán na teplotu $T = 450^\circ\text{C}$ po dobu $t = 24\text{ h}$ v argonové atmosféře [25]. Na obrázku 2.13 jsou vykresleny závislosti pro vzorek žíhaný na teplotu $T = 300^\circ\text{C}$ po dobu $t = 3\text{ h}$ v atmosféře argonu s 10 % molekulárního vodíku [28].



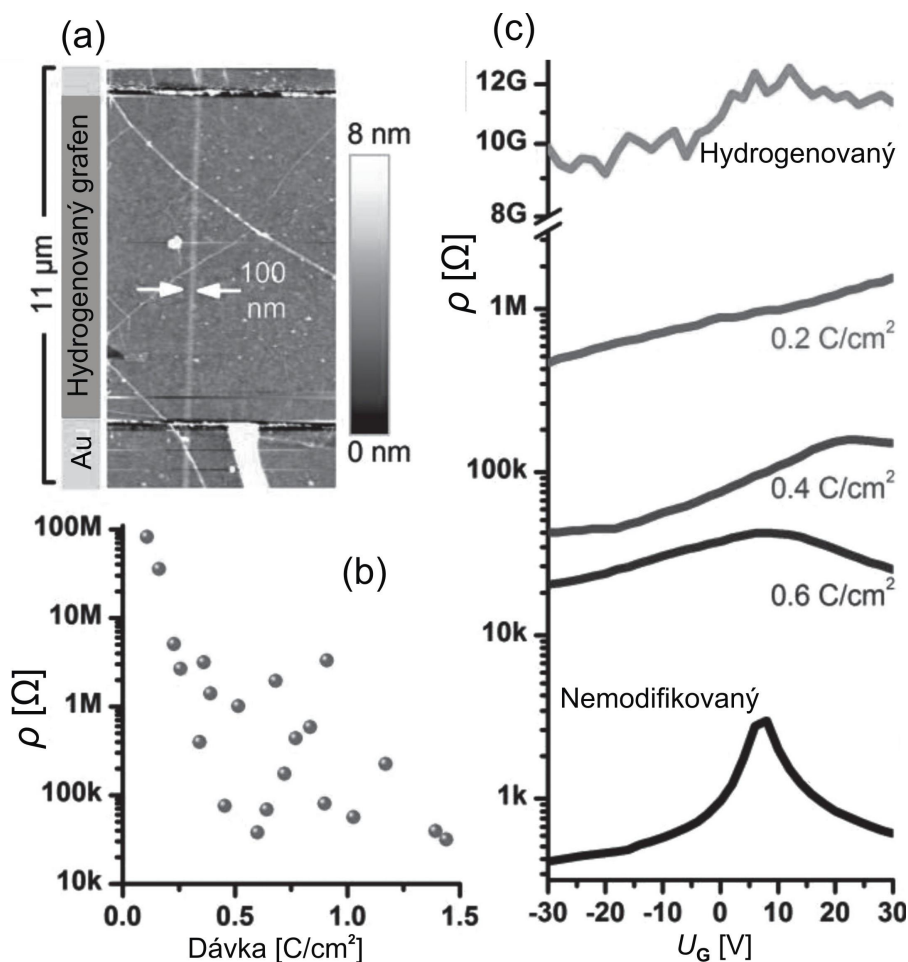
Obrázek 2.13: Závislost rezistivity na hradlovém napětí naměřená na nemodifikovaném, hydrogenovaném grafenu a hydrogenovaném grafenu po žíhání na teplotu $T = 300^\circ\text{C}$ po dobu $t = 3\text{ h}$ v atmosféře argonu s 10 % molekulárního vodíku. Převzato z [28].

Po hydrogenaci grafenu byla hodnota rezistivity tak vysoká, že byla mimo rozlišovací schopnost přístroje ($\rho > 10\text{ G}\Omega$). Po žíhání se rezistivita vrátila zpět k hodnotám velmi blízkým původnímu nemodifikovanému grafenu. Diracův bod byl taktéž naměřen na stejném místě. Dá se tedy předpokládat, že žíháním byl vodík z povrchu grafenu odstraněn.

¹⁹Výstupní práce grafenu je $\Phi_G \approx 4,5\text{ eV}$ [18], výstupní práce termálního SiO_2 pro tloušťku $t > 100\text{ nm}$ je $\Phi_{\text{SiO}_2} \approx 4,5\text{ eV}$ [29].

2.6. TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI HYDROGENOVANÉHO GRAFENU

V jiných experimentech byl hydrogenovaný grafen ozařován elektronovým svazkem. Na obrázku 2.14 (a) je fotografie zařízení použitého pro měření transportních vlastností, pořízená pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM²⁰). Mezi dvěma zlatými elektrodami byl umístěn hydrogenovaný grafen. Elektronovým svazkem byla ozářena malá plocha tohoto grafenu - proužek o šířce $d = 100$ nm. Elektrony byly urychleny napětím $U = 5$ kV. Ozařovací dávky byly měněny a po každém ozáření byla naměřena závislost rezistivity na hradlovém napětí. Na obrázku 2.14 (b) jsou uvedeny hodnoty rezistivity při $U_G = 0$ V. Se zvyšující se dávkou elektronů rezistivita klesá. Na obrázku 2.14 (c) je vykresleno několik křivek závislostí rezistivity na hradlovém napětí. Rezistivita hydrogenovaného grafenu je opět velmi vysoká ($\rho > 10$ G Ω). Čím vyšší je dávka elektronů, tím nižší jsou naměřené hodnoty rezistivity, Diracův bod se posunuje doleva a křivky se více podobají původní pro nemodifikovaný grafen. Znamená to tedy, že adsorbovaný vodík je z grafenu odstraňován a grafen se stává méně n-dopovaným [30].



Obrázek 2.14: (a) AFM obrázek zařízení použitého pro měření transportních vlastností hydrogenovaného grafenu ozářeného elektronovým svazkem o různé intenzitě. Ozářená oblast má šířku $d = 100$ nm a sahá od jedné elektrody k druhé. (b) Závislost rezistivity při $U_G = 0$ V na použité dávce elektronů. (c) Závislost rezistivity na hradlovém napětí pro nemodifikovaný, hydrogenovaný grafen a hydrogenovaný grafen ozářený elektronovým svazkem. U každé křivky je uvedena použitá dávka elektronů. Převzato z [30].

²⁰Z anglického *atomic force microscopy*

2. GRAFEN

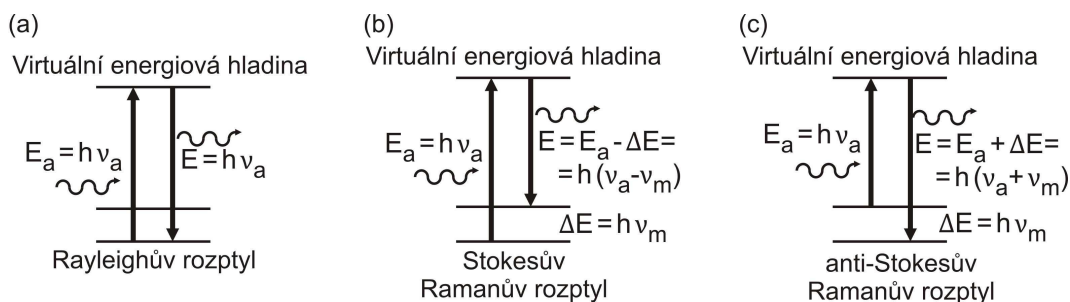
Pomocí elektronového svazku se nepodařilo vodík zcela odstranit, jelikož rezistivita ozářeného hydrogenovaného grafenu byla na konci procesu stále desetkrát vyšší než rezistivita nemodifikovaného grafenu. Může se zdát, že ozařováním nebyl odstraněn veškerý vodík. Pravděpodobnější ovšem je, že elektronový svazek poničil strukturu grafenu ležícího pod vodíkem.

3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda analýzy složení povrchu vzorku. Je založena na nepružném rozptylu monochromatického světla, nejčastěji laseru. Fotony ze zdroje jsou vzorkem absorbovány a následně emitovány, jedná se tedy o dvoufotonový proces. Energie většiny emitovaných fotonů se nezmění a nastává Rayleighův pružný rozptyl (obrázek 3.1 (a)). Pro Ramanovu spektroskopii je důležitější situace, kdy je energie emitovaných fotonů různá od energie absorbovaných a nastává Ramanův nepružný rozptyl.

Existují dva druhy Ramanova rozptylu. Při prvním se molekula nachází v základním vibračním stavu. Absorbuje foton ze zdroje a je excitována na virtuální energiový stav¹. Odtud spadne na první excitovanou hladinu a je vyzářen foton o nižší energii, jelikož část energie absorbovaného fotonu byla pohlcena molekulou. Tento jev se nazývá Stokesův rozptyl (obrázek 3.1 (b)).

V druhém případě se molekula již nachází na první vibrační excitované hladině a po absorbování fotonu a přechodu na virtuální stav přejde do základního vibračního stavu. Je tedy emitován foton o vyšší energii a mluvíme o anti-Stokesově rozptylu (obrázek 3.1 (c)). Tento jev je méně pravděpodobný, jelikož nastává pouze tehdy, je-li molekula už předem excitována na vyšší energiovou vibrační hladinu.



Obrázek 3.1: Schéma různých interakcí laserového svazku s molekulami na povrchu vzorku. (a) Molekula absorbuje foton, nastane pružný Rayleighův rozptyl a je emitován foton o stejné energii. (b) Molekula je v základním vibračním stavu a absorbuje foton, který ji excituje na virtuální energiovou hladinu. Odtud spadne na první excitovanou hladinu a je vyzářen foton o nižší energii. Nastal Stokesův nepružný rozptyl. (c) Molekula je již předem na první excitované hladině a následkem absorpce fotonu se přesune na virtuální energiovou hladinu. Odtud spadne na základní hladinu a foton o vyšší energii je emitován. Nastal anti-Stokesův nepružný rozptyl.

Při analýze vzorku Ramanovou spektroskopií je zaznamenávána intenzita rozptýleného světla jako funkce rozdílu frekvence absorbovaných a emitovaných fotonů. Obvykle je

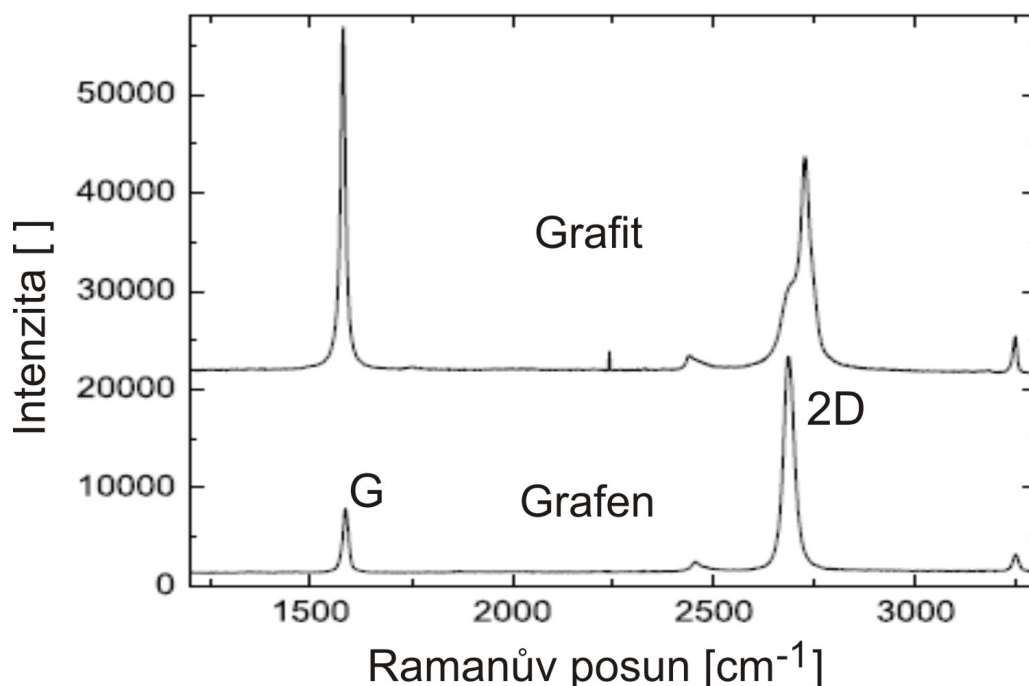
¹V kvantové mechanice je virtuální stav velmi krátkodobý kvantový stav, který nelze pozorovat. Není řešením Shrödingerovy rovnice a neodpovídá tedy žádné přesně stanovené hodnotě energie. Používá se jako pomůcka k popisu přechodu určitého počátečního stavu systému do koncového.

3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

zobrazována ta část spektra se Stokesovými píky, jejichž poloha vypovídá o složení povrchu vzorku.

3.1. Ramanovo spektrum grafenu

Ramanovo spektrum jedné vrstvy ideálního grafenu obsahuje několik charakteristických píků. Patří mezi ně G-pík, nacházející se na hodnotě 1582 cm^{-1} a 2D pík², který lze najít na hodnotě 2700 cm^{-1} . Ve spektru se může vyskytovat i další pík, který se objeví, pokud grafen obsahuje defekty. Jedná se o D-pík nacházející se na hodnotě 1350 cm^{-1} . Ramanovo spektrum grafenu je na obrázku 3.2, společně s Ramanovým spektrem grafitu.



Obrázek 3.2: Porovnání Ramanova spektra grafitu a grafenu. Spektrum grafenu obsahuje charakteristické píky G a 2D. 2D pík se s rostoucím počtem vrstev posunuje doprava a rozšiřuje se. Převzato z [31].

G-pík vzniká Ramanovým rozptylem prvního řádu. V tomto případě je elektron laserovým fotonem excitován z valenčního do vodivostního pásu a při návratu zpět na původní energiovou hladinu je část energie spotřebována na tvorbu fononu. Zbytek energie je vyzařen ve formě fotonu a detekován. Ostatní píky typické pro grafen vznikají Ramanovým rozptylem druhého řádu.

Při tomto procesu elektron s vlnovým číslem $\mathbf{k}$ nacházející se v okolí Diracova bodu K absorbuje foton laseru a je excitován do vodivostního pásu. Poté je rozptýlen fononem či defektem do oblasti okolo Diracova bodu K' a jeho vlnové číslo nabude nové hodnoty $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Následně je znovu rozptýlen a vrátí se zpět do stavu s vlnovým číslem $\mathbf{k}$ do okolí bodu K . Odtud spadne zpět na svou původní energiovou hladinu a emituje tak foton, který detekujeme.

V případě 2D-píku jsou oba rozptyly nepružné a oba zahrnují fonony. Intenzita 2D-píku pro jednu vrstvu grafenu je asi dvakrát větší než intenzita G-píku. V případě D-píku je jeden rozptyl pružný a je způsoben defektem, druhý je nepružný a zahrnuje fonon. Jelikož

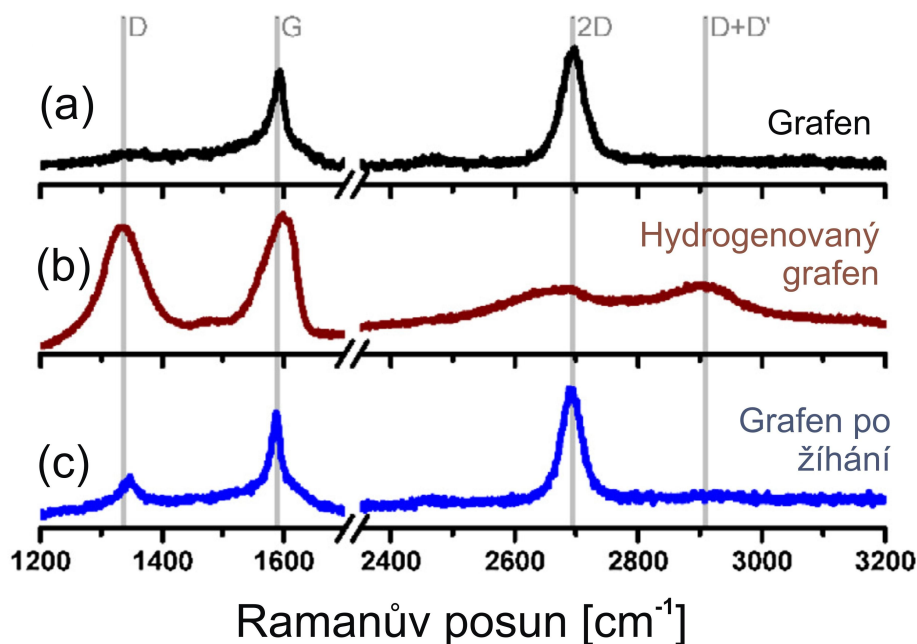
²V literatuře lze tento pík najít také pod označením G' .

k tvorbě D-píku je nutná přítomnost defektu, ve spektrech kvalitních vzorků grafenu se téměř nevyskytuje [32].

3.2. Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu

Po hydrogenaci grafenu v Ramanově spektru výrazně vzroste defektový D-pík a na 1620 cm^{-1} se může objevit i slabý D'-pík, který taktéž souvisí s rozptylem na defektech. Defekty v hydrogenovaném grafenu jsou vytvořeny chemisorpcí vodíkových atomů, což poruší symetrii dvojítech vazeb mezi uhlíky. Ve spektru hydrogenovaného grafenu se také objevuje kombinovaný D+D'-pík na 2950 cm^{-1} [25]. Z poměru intenzit D- a G-píku I_D/I_G lze odhadnout míru pokrytí grafenové vrstvy vodíkem [33]. Čím vyšší poměr intenzit, tím větší je pokrytí grafenu.

Na obrázku 3.3 (b) je Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu. Oproti spektru čistého grafenu na obrázku 3.3 (a) je zde mnohem intenzivnější D-pík a objevuje se D+D'-pík. Třetí spektrum na obrázku 3.3 (c) bylo zaznamenáno poté, co byl hydrogenovaný grafen tři hodiny žíhán při teplotě $T = 300^\circ\text{C}$ po dobu $t = 3\text{ h}$ v atmosféře argonu s 10 % molekulárního vodíku. Při tomto procesu byl vodík z grafenu zcela odstraněn. Přetrvávající málo intenzivní D-pík naznačuje, že žíháním byly v grafenu pravděpodobně vytvořeny permanentní defekty [28].



Obrázek 3.3: Ramanova spektra grafenu (a), hydrogenovaného grafenu před (b) a po třech hodinách žíhání na teplotu $T = 300^\circ\text{C}$ (c). Převzato z [28].

3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

4. Použité litografické metody

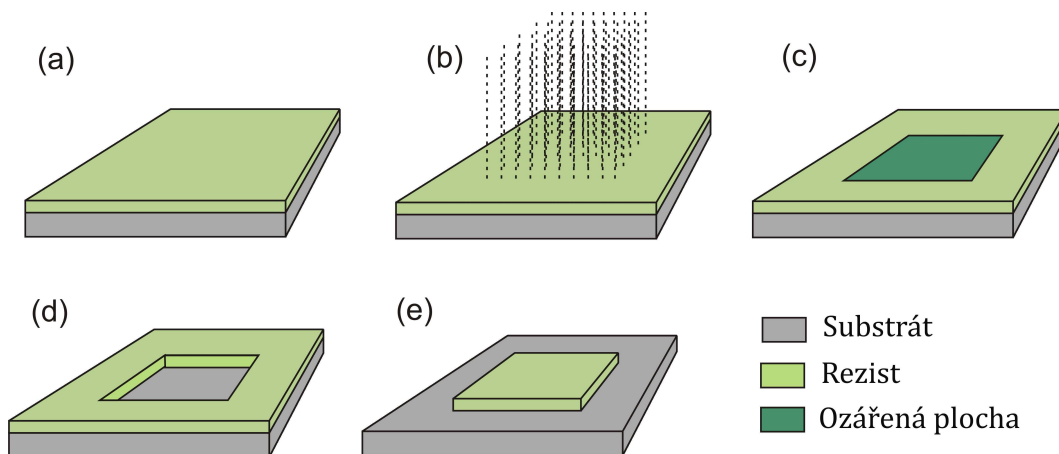
4.1. Elektronová litografie

Metoda elektronové litografie (EBL¹) využívá elektronového svazku k selektivnímu ozáření vhodné látky (rezistu), což vede k vytvoření až nanometrových struktur vhodných pro další zpracování vzorku. EBL se běžně používá k výrobě masek pro výrobu struktur lift-off procesem nebo leptáním.

Rezisty jsou nejčastěji vyrobeny z roztoků organických polymerních látek. Jednou z nejpoužívanějších látek je polymethylmetakrylát, zkráceně PMMA. Při interakci elektronového svazku s rezistem dochází ke srážkám elektronů s molekulami rezistu a předávají jim svou energii. Výsledkem jsou síťovací či degradační procesy uvnitř rezistu a selektivní změna jeho strukturních vlastností. Existují dva druhy rezistu – pozitivní a negativní.

V případě pozitivního rezistu převládají degradační procesy, kdy se makromolekuly štěpí na menší a lehčí uhlíkové řetězce. Po vyvolání ve vývojce jsou ozářené oblasti rozpouštěny mnohem rychleji a rezist zůstane pouze v neozářených oblastech.

Při interakci elektronového svazku s negativním rezistem převažují síťovací procesy, během kterých se molekuly spojují do trojrozměrné sítě. Tato síť je ve vhodné vývojce nerozpustná. Z toho důvodu je po vyvolání odplaven všechen neozářený rezist.



Obrázek 4.1: Schéma principu elektronové litografie. Vzorek s rezistem (a) je selektivně ozářen elektronovým svazkem (b). Elektrony interagují s molekulami rezistu a mění jeho strukturu (c). Po vyvolání vzorku s pozitivním rezistem je ve vývojce odstraněna část plochy ozářená svazkem (d). Naopak v případě použití negativního rezistu je ozářená část ponechána a okolí je ve vývojce odstraněno (e).

Pomocí EBL jsou často vyráběny masky se strukturami v mikro- až nanometrovém měřítku, které nejsou příliš vhodné pro zpracování vzorku technikou mokrého izotropního

¹Z anglického *electron beam lithography*

4. POUŽITÉ LITOGRAFICKÉ METODY

leptání. Při této technice je totiž materiál pod maskou leptán ve všech směrech stejně rychle a je tudíž odstraňován i na místech maskou zakrytých. Změny rozměrů požadovaných struktur způsobené tímto procesem nejsou zanedbatelné, pokud se pohybujeme v mikro- až nanometrovém měřítku. Z tohoto důvodu je lepší použít metodu suchého leptání. Tato metoda využívá působení plynu či plazmatu na leptaný materiál a lze zajistit, aby byl materiál leptán anizotropně. To znamená, že nejrychleji je materiál leptán ve směru kolmém k masce. Z tohoto důvodu musí být rezist vybrán tak, aby byl odolný vůči působení použitého plynu či plazmatu.

4.1.1. Rastrovací elektronová mikroskopie

K výrobě struktur elektronovou litografií lze použít elektronového litografu vyrobeného přímo pro tento účel. Často je EBL realizována také pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM²). Elektronový mikroskop je zobrazovací přístroj, který k zobrazení používá elektrony a elektromagnetické čočky. Elektrony mají mnohem menší vlnovou délku než viditelné světlo, proto je elektronový mikroskop schopen dosáhnout mnohem vyššího efektivního zvětšení než optický mikroskop³. SEM vytváří obraz vzorku tak, že rastruje fokusovaným svazkem elektronů po jeho povrchu. Elektrony svazku interagují s atomy a molekulami uvnitř vzorku a vytvářejí tak různé signály nesoucí informace o topologii a materiálovém složení.

Elektrony jsou získávány termoemisí či autoemisí z katody vyrobené z wolframu nebo vhodné slitiny. Od katody směrem ke vzorku jsou urychlovány a fokusovány elektromagnetickými čočkami. Rastrovací pohyb svazku po vzorku je zajištěn elektrostatickými deflektory. Po dopadu na vzorek elektron ztrácí svou energii náhodnými opakovanými rozptyly uvnitř tzv. interakční oblasti vzorku. Velikost této oblasti závisí na materiálu vzorku a na původní energii elektronu. Interakční oblast má tvar kapky a je 100 nm až 50 μ m hluboká.

Z interakčního objemu jsou sbírány signály nesoucí informace o vzorku. Nejčastěji jsou detekovány sekundární elektrony, které nesou hlavně informaci o topologii. Dále můžeme detekovat například zpětně odražené elektrony, rentgenové záření nebo Augerovy elektrony. Tyto signály obsahují údaje o různých materiálech či prvcích, které vzorek obsahuje.

4.2. Laserová litografie

Laserová litografie pracuje na podobném principu jako elektronová s tím rozdílem, že k ozáření rezistu využívá laserového svazku. Vlnová délka laseru se obvykle pohybuje v UV oblasti. Výhodou laserové litografie je schopnost vytvořit struktury na velkém povrchu, je tedy možné zpracovat celou plochu wafer najednou ($200 \times 200 \text{ mm}^2$). V této práci bylo použito zařízení *UV Direct Write Laser system DWL 66 FS*, které bylo poskytnuto Středoevropským vědeckým institutem v Brně (CEITEC).

²Z anglického *scanning electron microscope*.

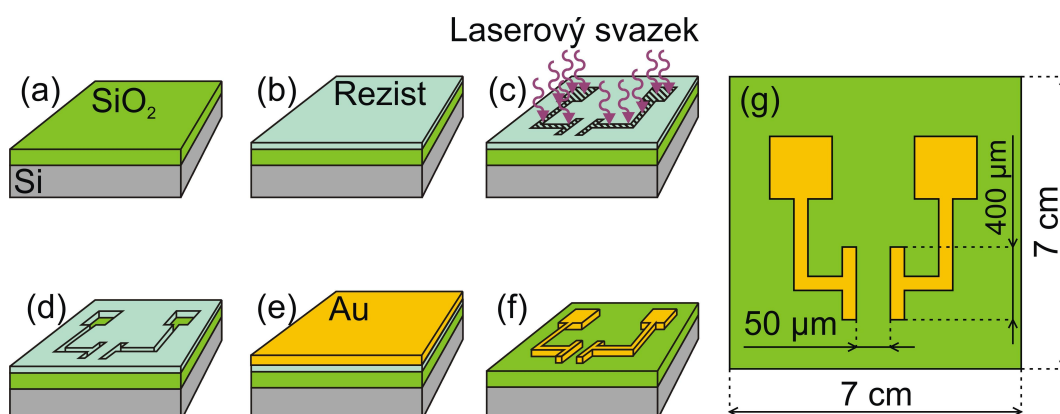
³Největší možné rozlišení optických mikroskopů se pohybuje v řádu desetin mikrometrů. U elektronových mikroskopů je až v řádu jednotek až desetin nanometrů.

5. Měření transportních vlastností

V rámci diplomové práce byly proměřeny transportní vlastnosti grafenu před a po modifikaci vodíkem. Zkoumané vzorky byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Současně byl studován vliv adsorbované vody na dopování hydrogenované grafenové vrstvy. Byly také provedeny experimenty s ozařováním hydrogenovaného grafenu elektronovým svazkem.

5.1. Příprava vzorků

Pro měření transportních vlastností byl nejdříve použit komerčně vyrobený křemíkový substrát s vrstvou termického oxidu křemičitého o tloušťce $d = 280$ nm. Lasero-ovou litografií na něm byly vytvořeny zlaté elektrody. Schéma procesu je na obrázku 5.1 (a) – (f). Na substrát Si/SiO₂ byl nanesen pozitivní rezist, roztok 10 ml rezistu AZ 1518 [34] a 6,8 ml PGMEA¹ [35]. Laserem byly selektivně ozářeny struktury elektrod, jejichž schéma je na obrázku 5.1 (g). Vyvolání bylo provedeno namočením do roztoku vývojky MF-322 [36] a destilované vody v poměru 5:1 po dobu $t = 70$ s. Následně byla na substrát s rezistem nadeponována adhezní vrstva titanu o tloušťce $d_{\text{Ti}} = 3$ nm a vrstva zlata o tloušťce $d_{\text{Au}} = 100$ nm. Rezist s přebytečným zlatem byl odleptán v acetonu. Substrát byl poté nařezán na jednotlivé vzorky, z nichž každý obsahoval jeden pár elektrod. Na hotové vzorky byla mokrou metodou přenesena grafenová vrstva vyrobená CVD metodou ve vysokoteplotní komoře na Ústavu fyzikálního inženýrství Vysokého učení technického v Brně (ÚFI).

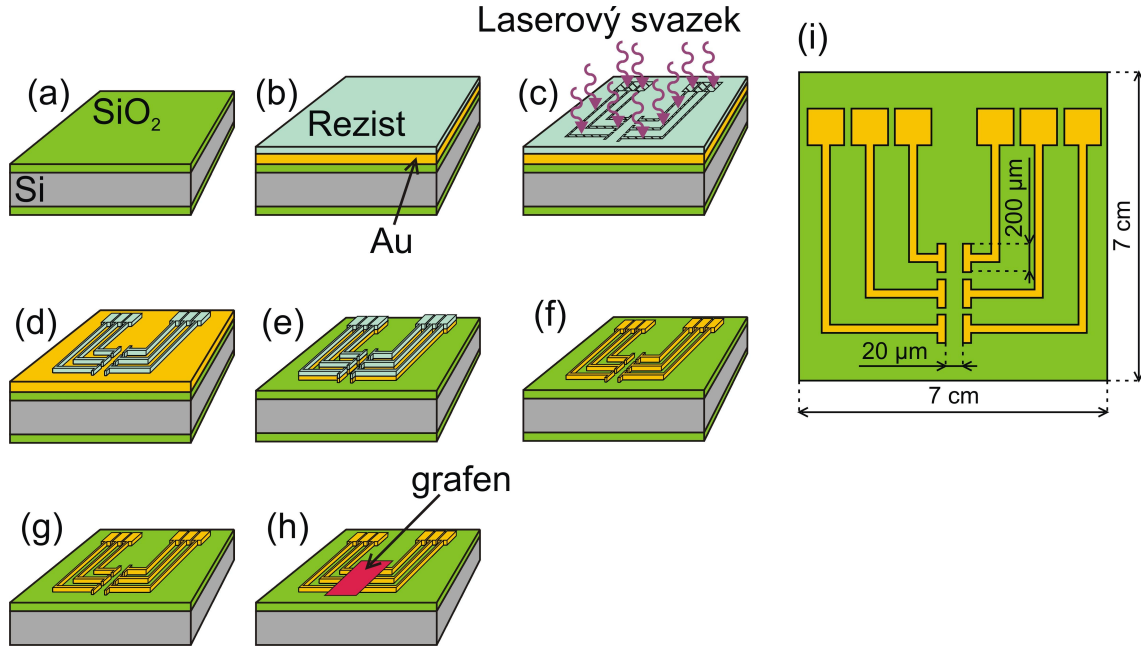


Obrázek 5.1: Schéma výroby elektrod na komerčně vyrobených substrátech. (a) Si/SiO₂ substrát, (b) nanesení pozitivního rezistu, (c) selektivní ozáření laserovým svazkem, (d) vyvolání struktur, (e) nanesení vrstvy zlata, (f) odleptání rezistu s přebytečným kovem, (g) Schéma hotových elektrod.

¹Organická sloučenina propylenglykol methyl ether acetát.

5. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ

Během realizace měření na několika vzorcích docházelo k elektrickým průrazům izolační vrstvy SiO_2 . Průrazy byly způsobeny malými kanálky², kterými náboj prosakoval a byl částečně odváděn z emitoru do hradlové elektrody. Na substrátech tedy nebylo možné naměřit odpovídající závislost rezistivity na hradlovém napětí. Odlišnou metodou byly proto vyrobeny nové vzorky pro měření transportních vlastností. Schéma postupu výroby je na obrázku 5.2 (a) – (h). Z praktických důvodů byla také pozměněna geometrie elektrod. Místo jednoho páru elektrod na vzorek byly vyrobeny páry tři.



Obrázek 5.2: Schéma výroby elektrod křemíkových substrátech. (a) Nárůst vrstvy SiO_2 termální oxidací, (b) nanesení zlata a negativního rezistu, (c) selektivní ozáření laserovým svazkem, (d) odprášení zlata nepokrytého rezistem, (f) odleptání rezistu, (g) odleptání vrstvy SiO_2 na zadní straně vzorku, (h) nanesení grafenu, (i) schéma hotových elektrod.

Substráty použité pro výrobu nových vzorků byly rovněž vyrobeny z křemíku, ovšem vrstva SiO_2 byla vytvořena termální oxidací [37]. Nacházela se tedy na obou stranách křemíkového substrátu a měla tloušťku $d_{\text{SiO}_2} = 295 \text{ nm}$. Na jednu stranu Si/SiO_2 substrátu byla nanесena tantalová adhezní vrstva o tloušťce $d_{\text{Ta}} = 3 \text{ nm}$ a vrstva zlata o tloušťce $d_{\text{Au}} = 100 \text{ nm}$. Vzorek byl pokryt negativním rezistem AR-N 4340 [38] a selektivně ozářen laserovým svazkem. Schéma struktur vyvolaných ve vývojce AR 300-475 [39] po dobu $t = 50 \text{ s}$ je na obrázku 5.2 (i).

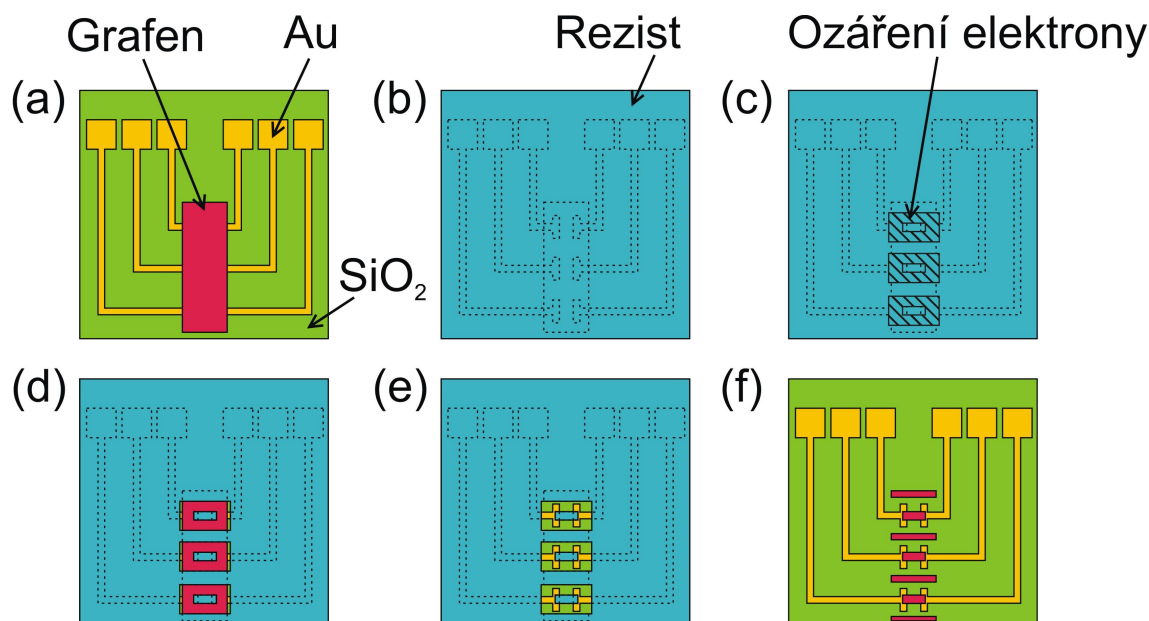
Přebytečné zlato bylo odprášeno ionty v přístroji *Ion beam etching Scia Systems Coat 200* na institutu CEITEC. Proces byl zároveň kontrolován pomocí metody hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS³). Jakmile byly detekovány atomy adhezní tantalové vrstvy, odprašování bylo ukončeno.

Nakonec byl odleptán oxid z druhé strany vzorku. K tomu byl použit přístroj *Reactive ion etching and deposition system PlasmaPro NGP 80* na institutu CEITEC. Následně byl celý wafer nařezán na menší vzorky tak, aby každý vzorek obsahoval jednu strukturu z obrázku 5.2 (i). Stejně jako v prvním případě byl na nové vzorky mokrou metodou přenesen grafen vyrobený ve vysokoteplotní peci na ÚFI.

²Často jsou tyto kanálky nazývány jejich anglickým názvem – *pin holes*.

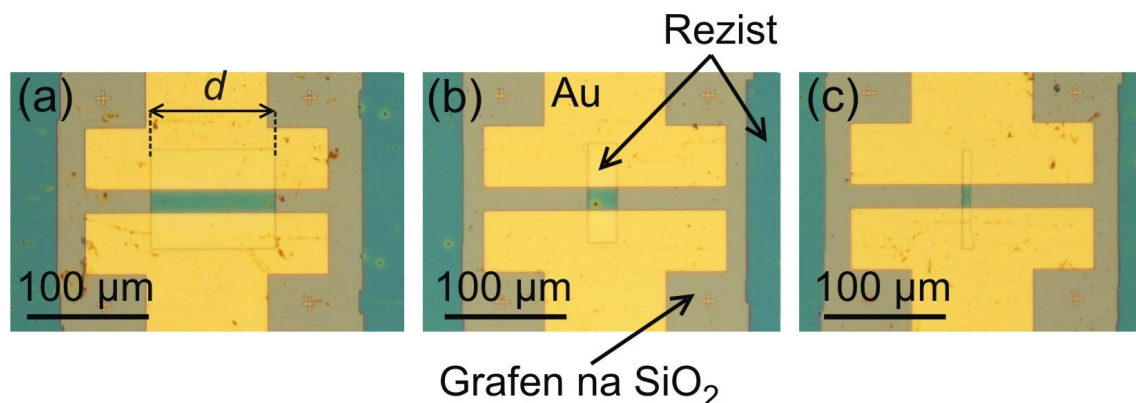
³Z anglického *secondary ion mass spectrometry*.

V dalším kroku byly vzorky s grafenovou vrstvou zpracovány elektronovou litografií. Jelikož grafen ležel přes všechny páry elektrod, bylo potřeba zajistit, aby jím byly vodivě spojeny vždy pouze dvě odpovídající si elektrody. Schéma litografického procesu je na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3: Schéma procesu zpracování grafenu elektronovou litografií. Vzorek s elektrodami a grafenovou vrstvou (a), nanesení rezistu (b), selektivní ozáření elektrony (c), vyvolání struktur (d), odleptání grafenu (e), odleptání rezistu (f).

Na vzorek byl nanesen pozitivní rezist 495PMMA A04 [40]. V elektronovém mikroskopu bylo ozářeno okolí elektrod tak, aby byl po vyvolání rezist odplaven z celého okolí elektrod kromě proužku vedoucího od jedné elektrody k druhé (viz obrázek 5.3 (c)). Vzorek byl vyvolán ponořením do roztoku MIBK⁴ a IPA⁵ v poměru 1:3 po dobu 90 s. Poté byl opláchnut čistým IPA a deionizovanou vodou. Na obrázku 5.4 (a) – (c) jsou fotografie struktur po litografii pořízené pomocí optického mikroskopu. Přebytný grafen byl ná-



Obrázek 5.4: Fotografie struktur po elektronové litografii pořízená pomocí optického mikroskopu. Všechny struktury leží na stejném vzorku a liší se svou šířkou d . Pro (a) je $d = 100\ \mu\text{m}$, pro (b) je $d = 25\ \mu\text{m}$ a pro (c) je $d = 10\ \mu\text{m}$.

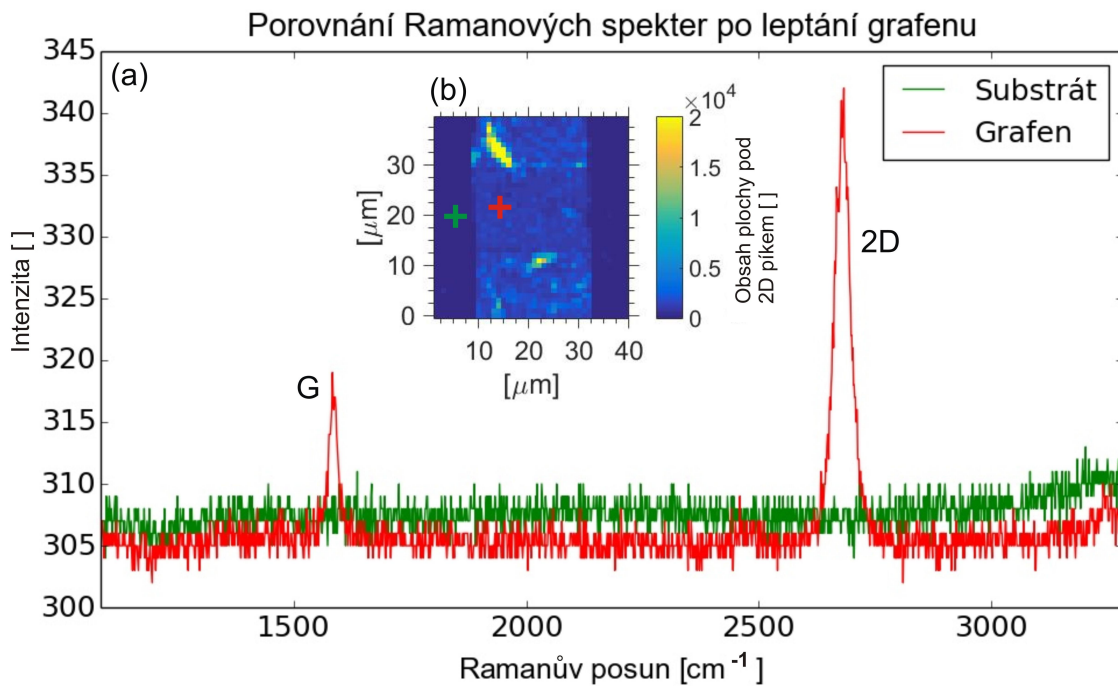
⁴Methylisobutylketon

⁵Isopropylalkohol

5. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ

sledně odleptán v kyslíkovém plazmatu v přístroji *Resist stripper Diener electronic NANO Plasma cleaner* na ÚFI. Do komory byl pouštěn plyn složený z 80 % kyslíku a 20 % argonu. Výkon pece byl nastaven na 100 % a grafen byl leptán po dobu 6 min. Následně byl zbylý rezist odstraněn ponořením vzorku na 2 h do acetonu.

Hotové grafenové struktury byly charakterizovány mapovací Ramanovou spektroskopií (vlnová délka excitačního laseru $\lambda = 532$ nm). Měření bylo provedeno na přístroji *Renishaw In Via* na Ústavu fyziky kondenzovaných látek Masarykovy univerzity v Brně. Na obrázku 5.5 (b) je jedna ze struktur zobrazena pomocí Ramanova spektrometru. Každý bod obrázku reprezentuje obsah plochy pod křivkou 2D-píku. Na obrázku 5.5 (a) jsou jednotlivá Ramanova spektra naměřená v oblasti grafenového proužku (červená křivka) a na substrátu (zelená křivka). Spektrum naměřené na substrátu neobsahuje žádné charakteristické píky, můžeme tedy říct, že grafen byl leptáním v kyslíkovém plazmatu zcela odstraněn.



Obrázek 5.5: (a) Ramanova spektra grafenu (červená křivka) a substrátu (zelená křivka). Spektra byla změřena na místech vzorku naznačených na mapě křížky (b), která znázorňuje obsah plochy pod křivkou 2D-píku.

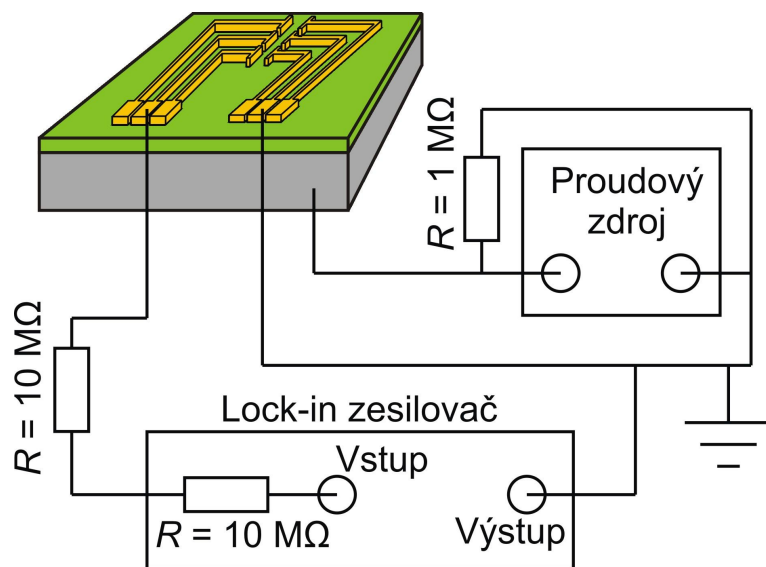
5.2. Princip měření

Pro měření transportních vlastností bylo uplatněno uspořádání tranzistoru řízeného elektrickým polem. Zlaté elektrody na povrchu vzorku tvořily emitorovou a kolektorovou elektrodu, mezi kterými tekla proud skrz grafenovou vrstvu. Na spodní část vzorku bylo přivedeno hradlové napětí.

Schéma zapojení elektrického obvodu pro měření transportních vlastností je na obrázku 5.6. Napětí mezi emitorem a kolektorem bylo pro všechna měření nastaveno na $U = 1$ V. Signál šel přes rezistor s odporem $R = 10$ M Ω a lock-in zesilovač⁶ do vzorku a dále na zemní potenciál. Vzorkem tedy procházel proud $I = 100$ nA. Měnil se napětí na hradle

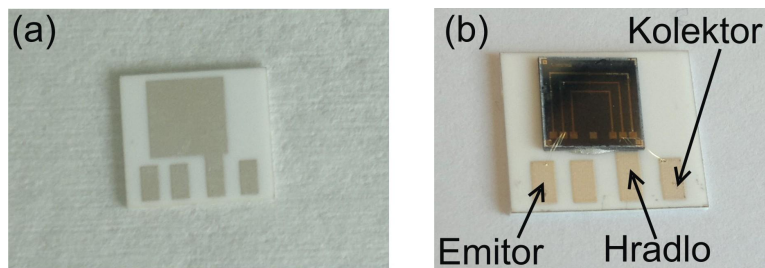
⁶Frekvence lock-in zesilovače byla $f = 1,333$ kHz a časová konstanta $t = 300$ ms.

bylo vytvořeno změnou proudu z proudového zdroje spojeným s rezistorem o odporu $R = 1 \text{ M}\Omega$.



Obrázek 5.6: Schéma zapojení elektrického obvodu pro měření transportních vlastností.

Většina měření byla prováděna v UHV komoře na ÚFI. Z tohoto důvodu bylo třeba vzorek upevnit na expandér, který je poté uchycen na paletku umožňující přenos vzorku do UHV komory. Fotografie expandéru je na obrázku 5.7 (a). Jedná se o keramickou destičku, na které jsou umístěny čtyři stříbrné kontakty. Na největší kontakt uprostřed expandéru byl stříbrnou pastou $H22$ [41] přilepen vzorek (obrázek 5.7 (b)) a tím byla vytvořena hradlová elektroda. Dále byly s expandérem vodivě spojeny kontakty emitoru a kolektoru.



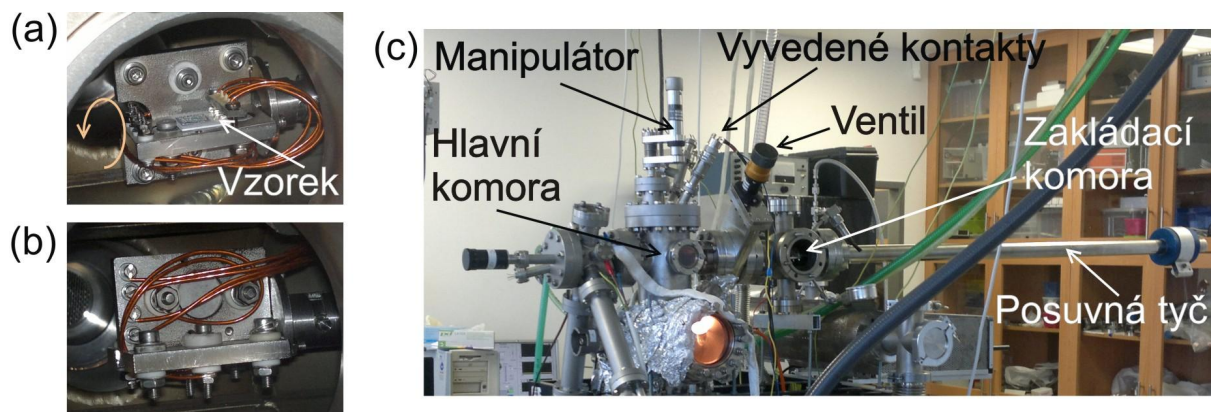
Obrázek 5.7: (a) Fotografie expandéru použitého při měření transportních vlastností. Vzorek byl stříbrnou pastou přilepen na největší kontakt uprostřed expandéru (b), čímž vznikla hradlová elektroda. Dále byly s expandérem vodivě spojeny kontakty emitoru a kolektoru.

K vodivému spojení kolektoru a emitoru s expandérem bylo použito zařízení *Wire bonder HB 16* nacházející se na institutu CEITEC. Jedná se o zařízení schopné vodivě spojit kontakty zlatým drátkem o průměru $d = 25 \mu\text{m}$. Speciální jehla přivede drátek do styku s povrchem kontaktu, začne vibrovat na ultrazvukových frekvencích a zároveň drátek tlačí dolů. Třením poté vznikne mezi drátkem a kontaktem vodivý spoj.

Pro měření ve UHV komoře byl expandér se vzorkem uchycen na paletku, která byla poté nasunuta na magnetickou posuvnou tyč v základací komoře (viz obrázek 5.8 (a) a (b)). Následně byla magnetickou tyčí paletka zasunuta do dosedací části manipulátoru. Kontakty na expandéru jsou skrze paletku a dosedací část vyvedeny ven z komory a dají

5. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ

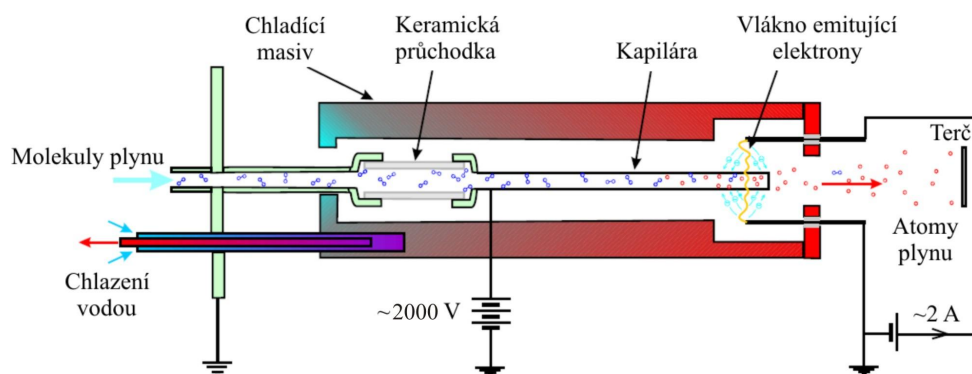
se tak snadno připojit na měřicí zařízení. Hlavní UHV komora byla vyčerpána na tlak $P \sim 10^{-6}$ Pa. Fotografie UHV komory je na obrázku 5.8 (c).



Obrázek 5.8: Expandér se vzorkem je umístěn na paletku, která je nasunuta na magnetickou posuvnou tyč uvnitř zakládací komory (a). Paletka je k tyči přichycena bajonetovým spojem, proto je třeba ji otočit o 90° proti směru hodinových ručiček (b). (c) Fotografie vakuové komory použité při měření transportních vlastností.

5.3. Hydrogenace grafenu

Grafen byl hydrogenován v hlavní UHV komoře měřicí soustavy. Atomy vodíku byly získány pomocí termálního disociačního zdroje, jehož schéma je na obrázku 5.9. Disociace vodíku probíhá ve žhavené wolframové kapiláře⁷, kolem které je navinuto wolframové vlákno. Vlákno je zahříváno průchodem proudu ($I_{vl} = 2,3$ A) na teplotu $T = 2000^\circ\text{C}$, kdy jsou z jeho povrchu emitovány termoemisní elektrony. Ty jsou vysokým napětím ($U_{VN} = 2$ kV) urychlovány směrem ke kapiláře. Vlivem dopadu těchto elektronů dochází k jejímu lokálnímu ohřevu na teplotu $T = 2000^\circ\text{C}$. Hodnota emisního proudu elektronů je $I_{em} = 19$ mA.

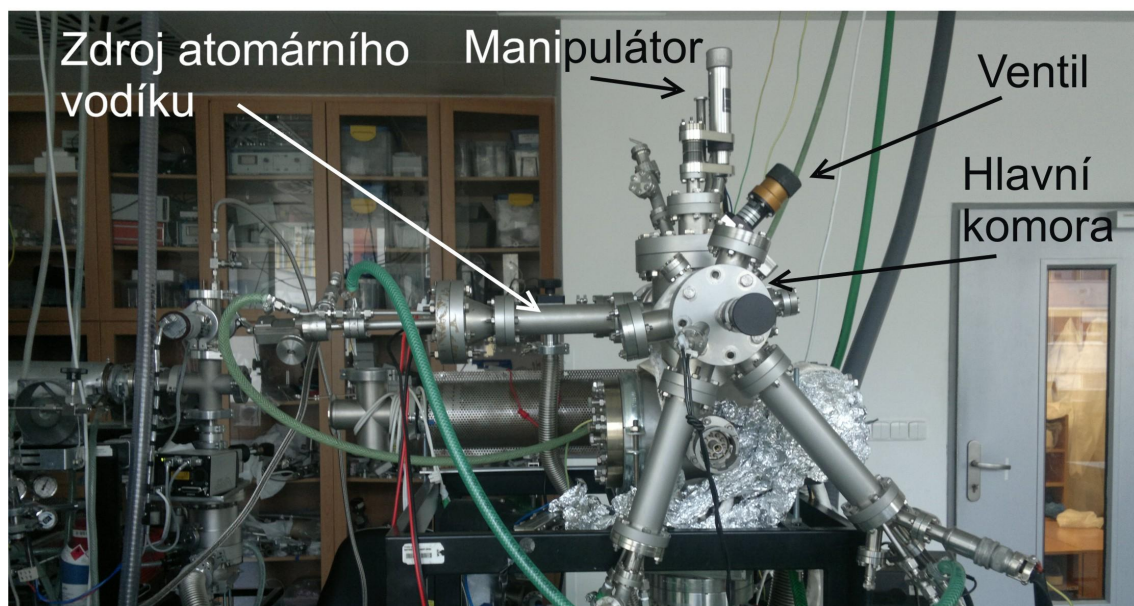


Obrázek 5.9: Schéma termálního disociačního zdroje atomárního vodíku. Wolframová kapilára je lokálně zahřívána dopadem termoemisních elektronů. Elektrony jsou emitovány z wolframového vlákna zahříváného průchodem proudu. Molekuly plynu procházejí kapilárou a v místě ohřevu jsou disociovány na atomy. Celý zdroj je chlazen vodou. Převzato z [42].

⁷Vnější průměr kapiláry je $\varnothing_{ext} = 3$ mm, vnitřní průměr $\varnothing_{int} = 2$ mm.

5.3. HYDROGENACE GRAFENU

Do kapiláry byly vpouštěny molekuly vodíku, které byly v místě ohřevu disociovány na atomy. Ty poté vycházely z kapiláry a dopadaly na vzorek. Na obrázku 5.10 je fotografie bočního pohledu a UHV komoru, na kterém lze vidět umístění zdroje atomárního vodíku.



Obrázek 5.10: Boční pohled na UHV komoru. Zdroj atomárního vodíku je umístěn a na-směřován tak, aby atomy dopadaly kolmo na vzorek.

5. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ

6. Interakce grafenu s atomárním vodíkem

Cílem diplomové práce bylo proměřit a porovnat transportní vlastnosti grafenu a hydrogenovaného grafenu. V rámci práce bylo vyrobeno přibližně dvacet vzorků, ovšem provést všechna měření se podařilo pouze u dvou. Jak již bylo popsáno v kapitole 5.1, po vyrobení a proměření několika prvních vzorků bylo zjištěno, že byl použit substrát obsahující defekty v izolační vrstvě. Náboj procházející emitorem a kolektorem byl částečně odváděn skrz SiO_2 vrstvu do hradla.

Nové vzorky tento problém vyřešily, ale úspěšnost měření se příliš nevylepšila. Často se stávalo, že při žíhání nastal problém s kontakty mezi vzorkem a expandérem. Nakonec bylo zjištěno, že přístroj *Wire bonder HB 16* byl rozladěn a nefungoval správně. Pro spojení drátku se zlatým kontaktem musela být použita příliš velká přitlačná síla, čímž byla porušena izolační oxidová vrstva. Náboj tedy znovu odtékal do hradlové elektrody. I přes tyto překážky jsme však byli schopni proměřit alespoň dva vzorky před i po hydrogenaci grafenu.

U obou vzorků byl nejprve proměřen nemodifikovaný grafen na vzduchu. Poté byly vloženy do UHV komory a vyžíhány, po každém z kroků byly znova naměřeny jejich transportní vlastnosti. Následně byl grafen modifikován atomy vodíku. Závislost rezistivity na hradlovém napětí byla měřena několikrát v průběhu hydrogenace. Poté byl studován vliv okolní atmosféry na dopování hydrogenovaného grafenu. Vzorky byly po hydrogenaci vystaveny atmosféře, vloženy do vakua a žíhány. V posledním experimentu byl hydrogenovaný grafen na obou vzorcích vystaven elektronovému svazku a charakterizován pomocí mapovací Ramanovy mikrospektroskopie¹.

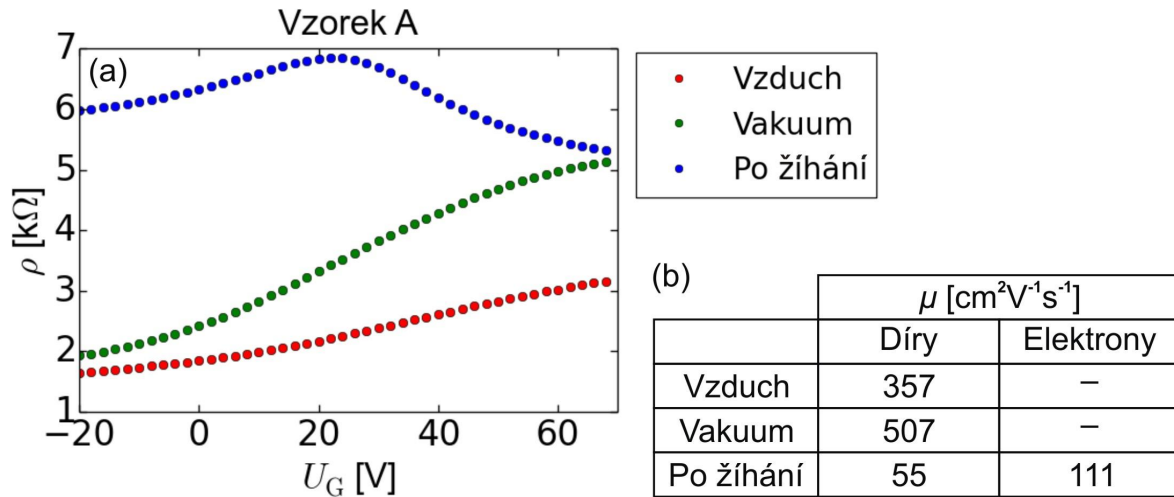
6.1. Vzorek A

Na vzorku A byly elektronovou litografií vyrobeny tři grafenové struktury, na každém páru elektrod jedna. Jednalo se o grafenové proužky o šířce $d_a = 100\text{ }\mu\text{m}$, $d_b = 25\text{ }\mu\text{m}$ a $d_c = 10\text{ }\mu\text{m}$. Fotografie těchto struktur po litografii je na obrázku 5.4 (a), (b) a (c). Veškerá měření na tomto vzorku probíhala na prostředním páru elektrod na proužku o šířce $d_b = 25\text{ }\mu\text{m}$.

Na obrázku 6.1 (a) jsou naměřené závislosti rezistivity ϱ na hradlovém napětí U_G pro vzorek A s nemodifikovaným grafenem. Vzorek byl proměřen na vzduchu (červená křivka) a po vložení do vakuové komory (zelená křivka). Tlak ve vakuové komoře v průběhu měření byl $P = 6,5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$. Poté byl vzorek žíhán na teplotu $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu $t = 15\text{ h}$. Vzorek byl proměřen zhruba dvě hodiny po zastavení žíhání (modrá křivka). Postupem

¹Princip Ramanovy mikrospektroskopie je stejný jako klasické Ramanovy spektroskopie. Rozdíl je v jiné konfiguraci přístroje, který je zároveň opatřen optickým mikroskopem. To umožňuje měřit Ramanovy spektra na velmi malých plochách vzorku.

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM



Obrázek 6.1: (a) Závislost rezistivity ρ na hradlovém napětí pro vzorek A s nemodifikovaným grafenem. Vzorek byl proměřen na vzduchu (červená křivka, ve vakuu (zelená křivka, $P = 6,5 \times 10^{-6}$ Pa) a po žíhání (modrá křivka, $T = 150$ °C po dobu $t = 15$ h). Z naměřených závislostí byla spočítána maximální hodnota mobility nosičů náboje. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (b).

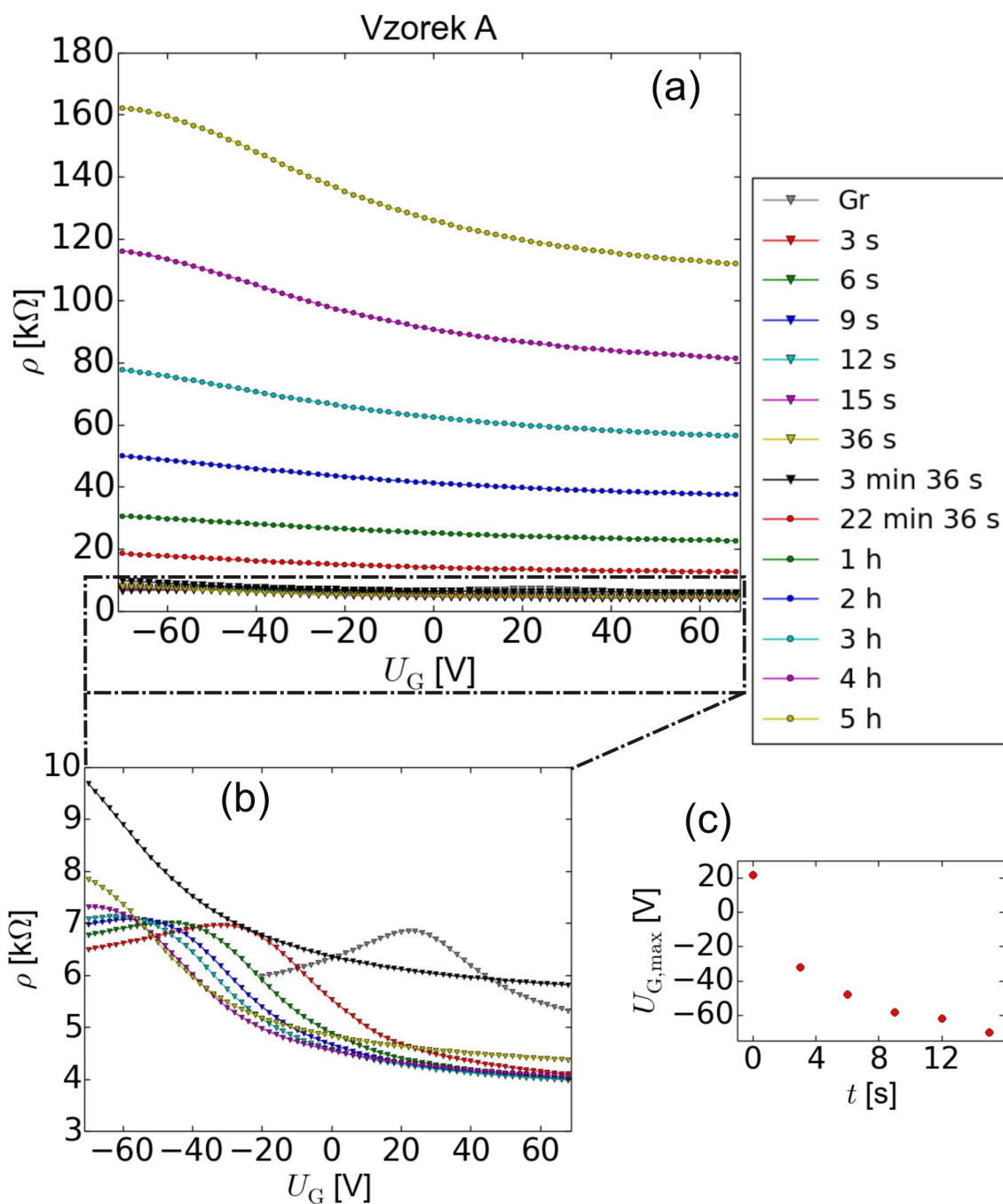
popsaným v kapitole 2.5 byla pomocí vztahu (2.7) spočítána maximální hodnota mobility nosičů náboje pro každou křivku. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce na obrázku 6.1 (b).

Z naměřených závislostí lze vidět, že grafen je na vzduchu p-dopován, jelikož Diracův bod leží v kladných hodnotách hradlového napětí. Tento posuv je zřejmě způsoben vodou a různými nečistotami (např. uhlovodíky) z atmosféry, které jsou adsorbovány na povrch grafenu. Po vložení do vakua část těchto nečistot desorbují a Diracův bod se posune doleva. To se projevilo změnou tvaru křivky - vzrostla maximální hodnota naměřené rezistivity a zvýšil se její sklon. Změna sklonu křivky souvisí s mobilitou nosičů náboje. Desorbováním nečistot se snížil počet rozptylových center a mobilita nosičů se tedy zvýšila. V našem případě se mobilita zvýšila z $\mu_{\text{vzduch}} = 357 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na $\mu_{\text{vakuum}} = 507 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Během žíhání byla ze vzorku spolu s nečistotami pravděpodobně částečně odstraněna i voda a Diracův bod se posunul na $U_G = 22$ V. Vzorek tedy po 13 h žíhání zůstal stále p-dopován. Další žíhání by pravděpodobně posunulo Diracův bod blíže k nulovému hradlovému napětí. Zvýšení rezistivity a prudké snížení mobility po žíhání v současnosti nelze jasně vysvětlit. Vysoká teplota během žíhání může iniciovat různé chemické reakce mezi zbytkovými nečistotami na substrátu a grafenem, či mezi grafenem a nečistotami na jeho povrchu. Toto chování bude předmětem dalšího studia.

V dalším kroku byl grafen hydrogenován. Parametry zdroje atomárního vodíku použité při hydrogenaci jsou popsány v kapitole 5.3. Nejdříve bylo žhavení kapiláry vypnuto a do komory byl skrze ni vpuštěn plyn molekulárního vodíku. Množství plynu bylo nastaveno odtažením ventilu mezi nádobou s H_2 a komorou tak, aby byl tlak v hlavní komoře $P = 5 \times 10^{-5}$ Pa. Proměřením transportních vlastností během napouštění plynu do komory bylo prokázáno, že molekulární vodík nemá žádný vliv na transportní vlastnosti grafenu.

Wolframové vlákno okolo kapiláry bylo žhaveno stále, zatímco čas hydrogenace byl ovládán zapínáním a vypínáním vysokého napětí ($U_{\text{VN}} = 2$ kV) mezi vlákem a kapilárou. Ze začátku byl vzorek hydrogenován po úsecích dlouhých pouze několik vteřin, přičemž pokaždé byl po vypnutí žhavení kapiláry proměřen. Jelikož byla rychlost hydro-



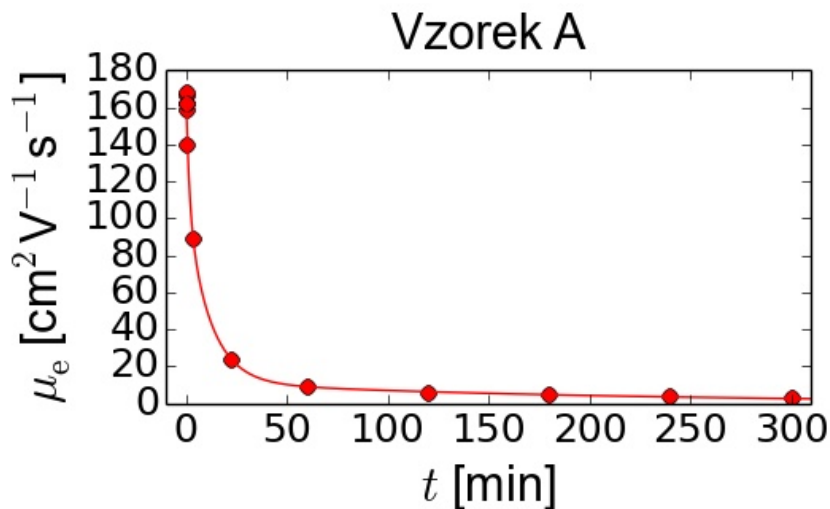
Obrázek 6.2: (a) Naměřené transportní vlastnosti grafenu na vzorku A v průběhu hydrogenace. V legendě je použito označení „Gr“ pro vyžíhaný nehydrogenovaný grafen. Uvedené časy odpovídají době, po kterou byl vzorek hydrogenován. (b) Detailní pohled na prvních osm křivek. (c) Závislost polohy Diracova bodu určené hradlovým napětím $U_{G,max}$ na době hydrogenace.

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM

genace relativně pomalá, byly časové úseky mezi zapnutím a vypnutím žhavení elektrody postupně prodlužovány až na desítky minut. Naměřené závislosti v průběhu hydrogenace jsou na obrázku 6.2 (a) a (b). Na obrázku 6.2 (c) je vykreslena závislost polohy Diracova bodu určené hradlovým napětím $U_{G, \max}$ na době hydrogenace t pro nemodifikovaný grafen a prvních pět křivek hydrogenovaného grafenu.

Na začátku hydrogenace se Diracův bod velmi rychle posunuje směrem doleva, ale rezistivita se příliš nemění. Naopak od $t = 15$ s začne rezistivita značně růst. Z tohoto chování se dá usoudit, že se proces hydrogenace skládá ze dvou fází. V první fázi na povrchu vzorku mohlo probíhat tzv. nízkoteplotní čištění [43],[44]. Z polohy Diracova bodu před začátkem hydrogenace lze usoudit, že je povrch stále pokryt nečistotami (vodou, uhlovodíky, zbytky PMMA atd.), které mohou způsobit p-dopování. Po vystavení povrchu proudu atomů vodíku mohou proběhnout různé chemické reakce mezi molekulami nečistot a vodíkem, díky kterým mohou být nečistoty odpoutány od povrchu grafenu a odčerpány z komory. Odstranění nečistot probíhá velmi rychle a projevuje se v posunu Diracova bodu směrem doleva. Ideálně by se Diracův bod měl zastavit na nulovém hradlovém napětí [45]. Na obrázku 6.2 (c) ale lze vidět, že se v průběhu hydrogenace pohybuje stále doleva k záporným hodnotám hradlového napětí. Výrazný posun Diracova bodu do záporných napětí je možné přisoudit zbytkovým atomům kovů zůstávajícím na povrchu (mědi, železa, zlata nebo tantalu). Pokud na povrchu vzorku nějaké atomy zbyly, mohou způsobovat dopování grafenové vrstvy. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.3, v přítomnosti malého množství atomů přechodných kovů je grafen vždy n-dopován.

V další fázi hydrogenace se již atomy vodíku pravděpodobně začaly vázat k povrchu grafenu. To se projevilo nárůstem rezistivity, jelikož se mění charakter hybridizace atomů uhlíku z sp^2 na sp^3 . Část delokalizovaných elektronů se účastní vazby s vodíky a již nepřispívají k přenosu náboje. Jestli se v průběhu hydrogenace dále měnila poloha Diracova bodu nebylo zjištěno, jelikož se už po pár vteřinách dostal za hranici použitého minimálního hradlového napětí. Větší rozsah napětí nebyl nastaven z důvodu rizika proražení izolační SiO_2 vrstvy, kdy by proud procházel z emitoru do hradla a vzorek by byl zničen.

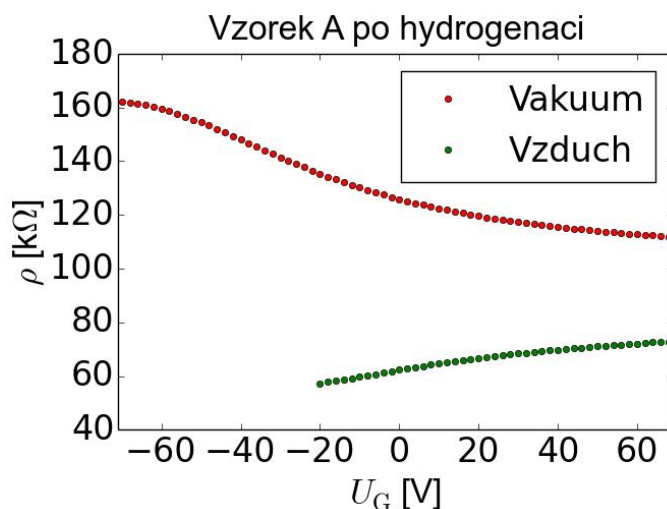


Obrázek 6.3: Závislost maximální hodnoty elektronové mobility μ_e na době hydrogenace t . Nejprve se mobilita téměř nemění, ale poté po zhruba patnácti sekundách prudce klesne. Důvodem může být dvoufázový proces hydrogenace, kdy v první fázi je povrch vzorku vodíkem vyčištěn a až v druhé fázi se začne vodík na grafen vázat. Body byly proloženy křivkou pro lepší orientaci v grafu.

Z naměřených křivek byla spočítána maximální mobilita nosičů náboje. Jelikož u většiny křivek vidíme pouze část napravo od Diracova bodu, kde převládá elektronová vodivost, byla spočítána a porovnána mobilita pouze pro elektrony. Na obrázku 6.3 jsou vykresleny maximální hodnoty mobility elektronů μ_e na době hydrogenace t . Na počátku procesu hydrogenace se mobilita nosičů skoro nemění, což nejspíš souvisí s procesem nízkoteplotního čištění. Poté se začnou atomy vodíku vázat na grafen a hodnoty mobility značně klesnou. Je porušována symetrie sp^2 hybridizovaných vazeb grafenu a počet rozptylových center se zvyšuje.

Hydrogenace vzorků probíhala relativně pomalu. Po pěti hodinách rezistivita stále rostla, ale mobilita nosičů náboje se již po hodině hydrogenace výrazně nezměnila a byla velmi blízká nulové hodnotě. Během experimentů, kdy k hydrogenaci použili vodíkového plazmatu [27], [25] či Birchovy redukce [28], bylo saturace dosaženo v řádu desítek minut až sekund. V budoucnu by bylo vhodné provést další experimenty, kdy by byl měřen průběh hydrogenace v závislosti na teplotě a vzdálenosti kapiláry od vzorku.

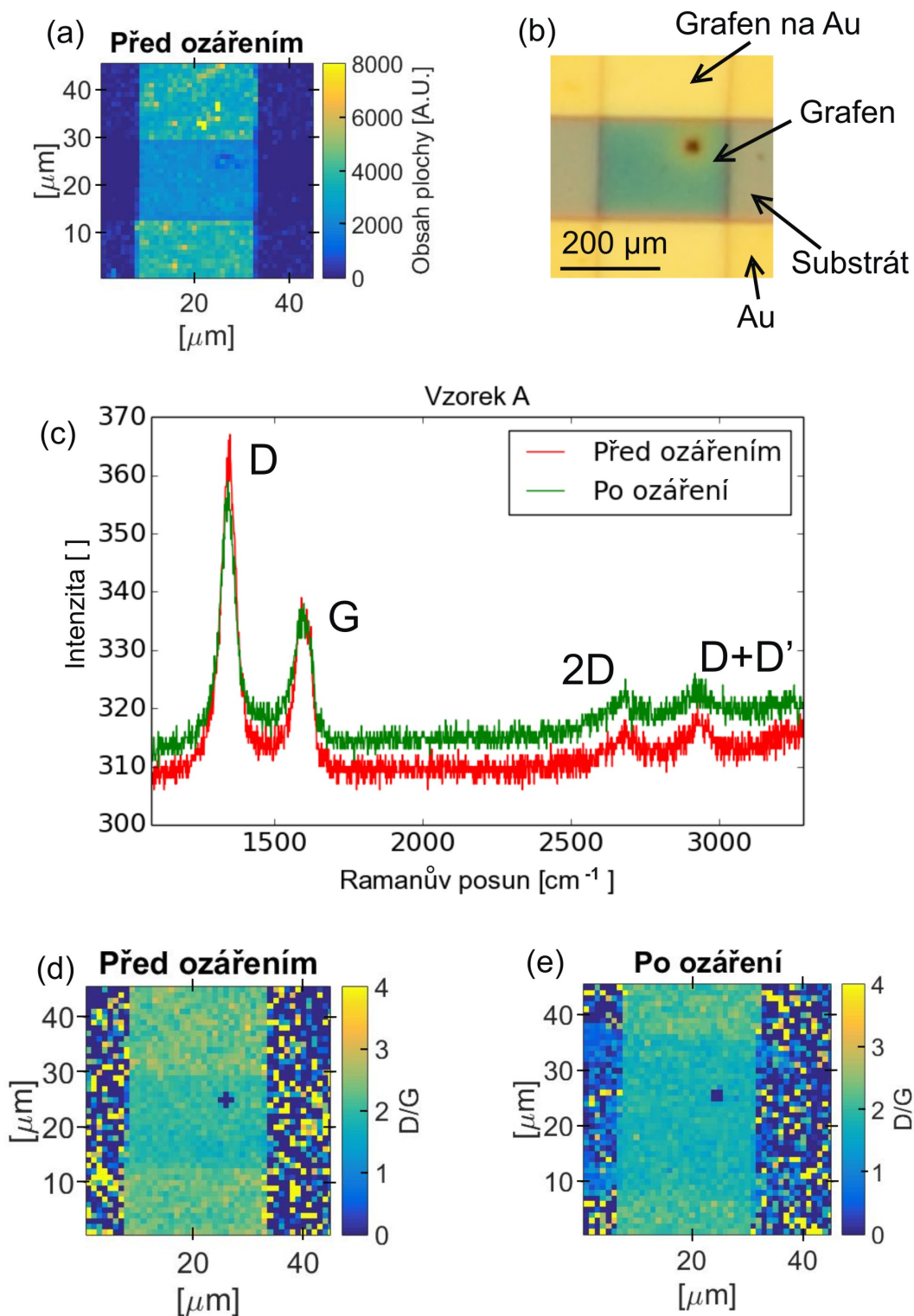
Druhý den po ukončení hydrogenace byl vzorek vyjmut z vakuové komory. O týden později byl proměřen na vzduchu. Graf s naměřenou závislostí je na obrázku 6.4. Červená křivka byla naměřena bezprostředně po ukončení hydrogenace. Zelená potom o týden později na vzduchu. Z tvaru křivek lze usoudit, že po vytažení na vzduch se Diracův bod posunul zpět do kladných hodnot hradlového napětí, stejně jako pro úplně první měření nemodifikovaného grafenu na vzduchu. Pravděpodobně je to proto, že na povrch znovu adsorbovala voda a nečistoty z atmosféry. Po vyjmutí z komory ovšem také klesla rezistivita. Může to být způsobeno vlivem vody a nečistot na povrchu, případně nestabilitou hydrogenovaného grafenu, kdy část vodíkových atomů z povrchu časem desorbuje.



Obrázek 6.4: Závislost rezistivity na hradlovém napětí pro vzorek bezprostředně po hydrogenaci (červená křivka) a pro vzorek vystavený působení atmosféry. Měření na vzduchu proběhlo týden po ukončení hydrogenace. Z poklesu rezistivity se můžeme domnívat, že hydrogenovaný grafen je nestabilní a po delší době vodík z povrchu desorbuje.

V dalším experimentu byl vzorek A ozářen elektronovým svazkem a změna v jeho struktuře byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Ozařování proběhlo v elektronovém mikroskopu *NanoSAM Lab* na institutu CEITEC. Jedná se o rastrovací elektronový mikroskop, jež pracuje v režimu UHV a je schopný detekovat Augerovy elektrony. Jeho nevýhodou je, že není schopen vzorek ozářit velkou dávkou elektronů srovnatelnou s běžnými rastrovacími elektronovými mikroskopy.

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM



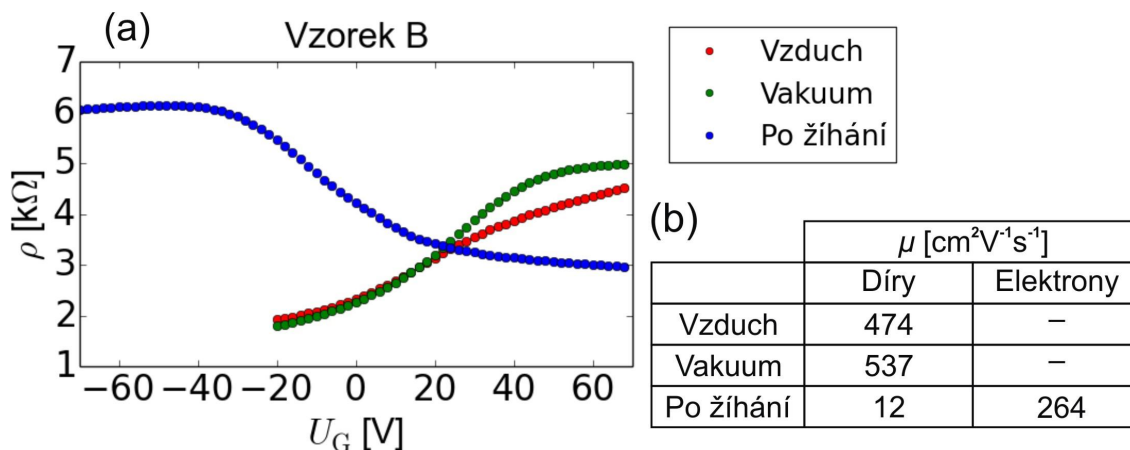
Obrázek 6.5: (a) Ramanova mapa hydrogenovaného grafenu před ozářením. Každý bod na mapě vyjadřuje obsah plochy pod D-píkem Ramanova spektra. V horní a dolní části grafenového proužku je obsah větší, jelikož v těchto místech grafen leží na zlatých elektrodách. (b) Porovnání Ramanových spekter před a po ozáření vzorku. Obě spektra obsahují píky charakteristické pro hydrogenovaný grafen. Ramanova mapa před (c) a po (d) ozáření vzorku obsahující informaci o poměru intenzit D- a G-píku.

Experiment byl proveden v tomto zařízení kvůli jeho schopnosti práce v UHV. Elektronový svazek obecně napomáhá depozici nečistot z okolí na povrch vzorku, jež rastruje. V UHV atmosféře je malé množství nečistot, tudíž i menší riziko kontaminace vzorku uhlíkem.

Hydrogenovaný grafen byl vložen do pracovní komory mikroskopu, která byla vyčerpána na $p = 1,4 \times 10^{-9}$ Pa. Elektrony byly urychlovány napětím $U = 5$ kV. Vzorek byl ozářen dávkou $1,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Na obrázku 6.5 (a) je Ramanova mapa hydrogenizovaného grafenu. Pro lepší orientaci v mapě je na obrázku 6.5 (b) fotografie stejného vzorku pořízená pomocí optického mikroskopu. Každý bod na Ramanově mapě odpovídá obsahu plochy pod křivkou D-píku v Ramanově spektru. Lze vidět, že grafen je rovnoměrně hydrogenován. Na obrázku 6.5 (d) je porovnání Ramanových spekter vzorku před a po ozáření elektronovým svazkem. D-pík ozářeného hydrogenovaného grafenu je nepatrně menší než D-pík neozářeného vzorku, což by mohlo znamenat, že část vodíku byla elektronovým svazkem odstraněna. Na druhou stranu, Ramanova mapa ozářeného vzorku byla naměřena dvacet dní po naměření Ramanových spekter neozářeného vzorku, proto by pokles v intenzitě D-píku mohl být i důsledkem nestability hydrogenovaného grafenu, z něhož po delším časovém období vodík desorbuje. Na obrázku 6.5 (e) a (f) jsou mapy vzorku před a po ozáření, přičemž každý bod na mapě reprezentuje poměr intenzit D- a G-píku. Před ozářením byl poměr intenzit $(D/G)_{\text{před}} = 2,48$, po ozáření $(D/G)_{\text{po}} = 1,80$.

6.2. Vzorek B

Na vzorku B byly litograficky vytvořeny grafenové proužky o šířce $d_a = 200 \mu\text{m}$, $d_b = 50 \mu\text{m}$ a $d_c = 3 \mu\text{m}$. Jako první byl proměřen proužek o šířce $d_c = 3 \mu\text{m}$, ale měření nebylo úspěšné v důsledku proražení izolační oxidové vrstvy. Kontakty byly tedy přivedeny na proužek o šířce $d_b = 50 \mu\text{m}$, na kterém se veškerá měření povedla.



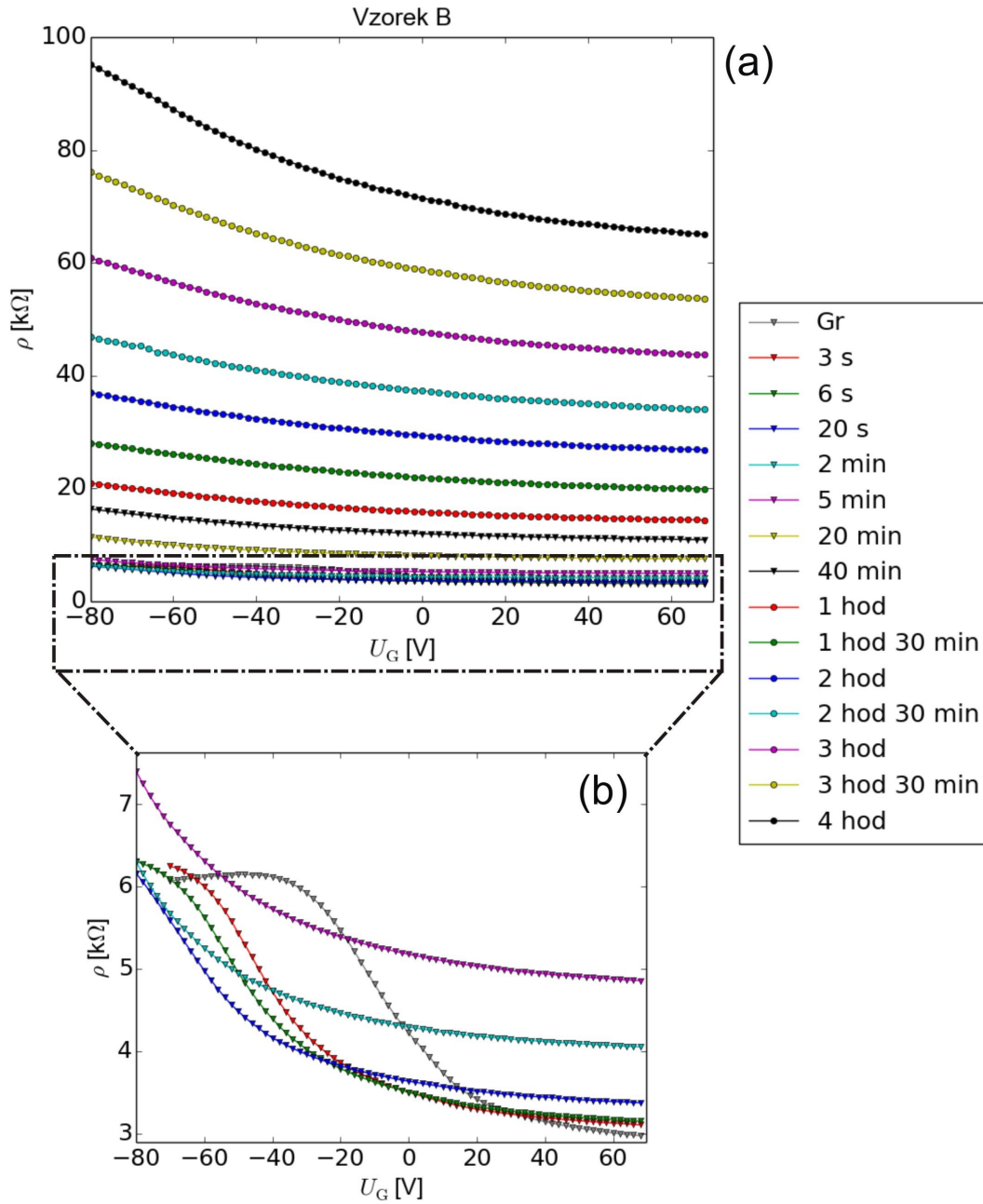
Obrázek 6.6: (a) Závislost rezistivity grafenu ρ na hradlovém napětí pro vzorek B. Vzorek byl proměřen na vzduchu (červená křivka, ve vakuu (zelená křivka, $P = 8,8 \times 10^{-6}$ Pa) a po žíhání (modrá křivka, $T = 150^\circ\text{C}$ po dobu $t = 17$ h). V tabulce (b) jsou uvedeny maximální hodnoty mobility nosičů náboje vypočítané z naměřených křivek.

Na obrázku 6.6 (a) jsou transportní vlastnosti grafenu na vzorku B. Stejně jako vzorek A byl vzorek B proměřen na vzduchu (červená křivka) a ve vakuové komoře (zelená křivka), která byla vyčerpána na tlak $P = 8,8 \times 10^{-6}$ Pa. Poté byl vzorek žíhán na teplotu $T = 150^\circ\text{C}$ po dobu $t = 17$ h. Za dvě hodiny po vypnutí ohřevu byl vzorek proměřen

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM

znovu (modrá křivka). Z naměřených závislostí byla spočítána mobilita nosičů náboje. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce na obrázku 6.6 (b).

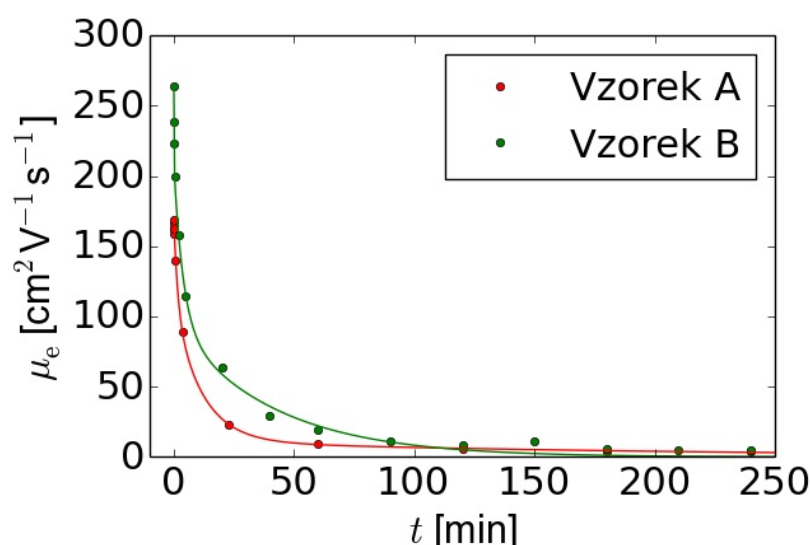
Stejně jako u vzorku A, i zde se Diracův bod po vložení grafenu do vakuové komory posunul doleva a mobilita děr se zvýšila. Žíháním se Diracův bod dostal až do záporných hodnot hradlového napětí, což znamená, že grafen byl n-dopován. Nejspíše tedy byla žíháním odstraněna větší část vody či nečistot a převládlo dopování od malého množství atomů kovů, které mohou na grafenu ulpět při jeho přenosu a výrobě elektrod. I u vzorku B byl pozorován nárůst rezistivity po žíhání a prudký pokles děrové mobility.



Obrázek 6.7: (a) Naměřené transportní vlastnosti grafenu na vzorku B v průběhu hydrogenace. I zde je v legendě vyžíháný nehydrogenovaný grafen označen zkratkou „Gr“ a uvedené časy odpovídají době hydrogenace grafenu. (b) Detailní pohled na prvních šest křivek.

V dalším kroku byl vzorek hydrogenován stejným postupem, který byl použit pro vzorek A. Výsledky měření v průběhu hydrogenace jsou na obrázku 6.7 (a) a (b). Z naměřených křivek vyplývá, že postup hydrogenace probíhá taktéž ve dvou fázích. V první fázi se posunuje Diracův bod doleva, ale rezistivita neroste. To odpovídá domněnce o nízko-teplotním čištění. V druhé fázi začne růst rezistivita a dá se předpokládat, že Diracův bod už se dále neposunuje [45].

Z naměřených křivek byla vypočtena mobilita elektronů. Na obrázku 6.8 je vykreslena její závislost na době hydrogenace pro oba vzorky. Závislosti jsou velmi podobné. V první fázi se mobilita příliš nemění. Poté následuje rychlý pokles a okolo $t = 60$ min dosáhne velmi malých hodnot. Odtud klesá již velmi pomalu a dá se předpokládat, že grafenová vrstva se saturuje atomy vodíku.



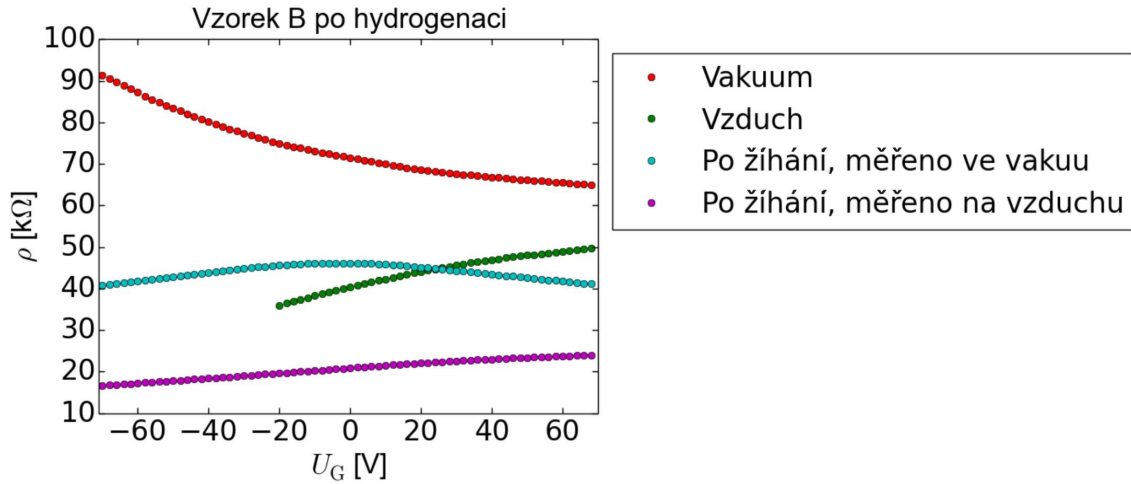
Obrázek 6.8: Závislost maximální hodnoty elektronové mobility μ_e na době hydrogenace t pro vzorek A i B. Pro lepší orientaci v grafu byly body proloženy křivkami.

Po skončení hydrogenace byl vzorek B vyjmut z vakuové komory a byl vystaven působení atmosféry. Poté byl znovu vložen do vakua ($P = 5 \times 10^{-5}$ Pa) a žíhán na teplotu $T = 150^\circ\text{C}$ po dobu $t = 14$ h. Na obrázku 6.9 jsou vykresleny naměřené závislosti.

Červená křivka byla naměřena těsně po ukončení hydrogenace vzorku. Poté byl vzorek vyjmut z vakua a pět dní nato byl proměřen na vzduchu (zelená křivka). Lze vidět, že Diracův bod se přesunul zpět do kladných hodnot hradlového napětí a rezistivita klesla, stejně jako tomu bylo u vzorku A. Po vložení do vakua a žíhání (modrá křivka) se Diracův bod přesunul k nulovému hradlovému napětí. Tím bylo opět potvrzeno, že voda a nečistoty z atmosféry mají vliv na dopování hydrogenovaného grafenu. Vzorek byl znovu vyjmut z vakuové komory a za tři dny byl proměřen na vzduchu (fialová křivka). Diracův bod se vrátil doprava a rezistivita klesla. Z opakovaného poklesu rezistivity při měření transportních vlastností hydrogenovaného grafenu po delším časovém období lze usoudit, že hydrogenovaný grafen je nestabilní a vodík z něj pomalu desorbuje.

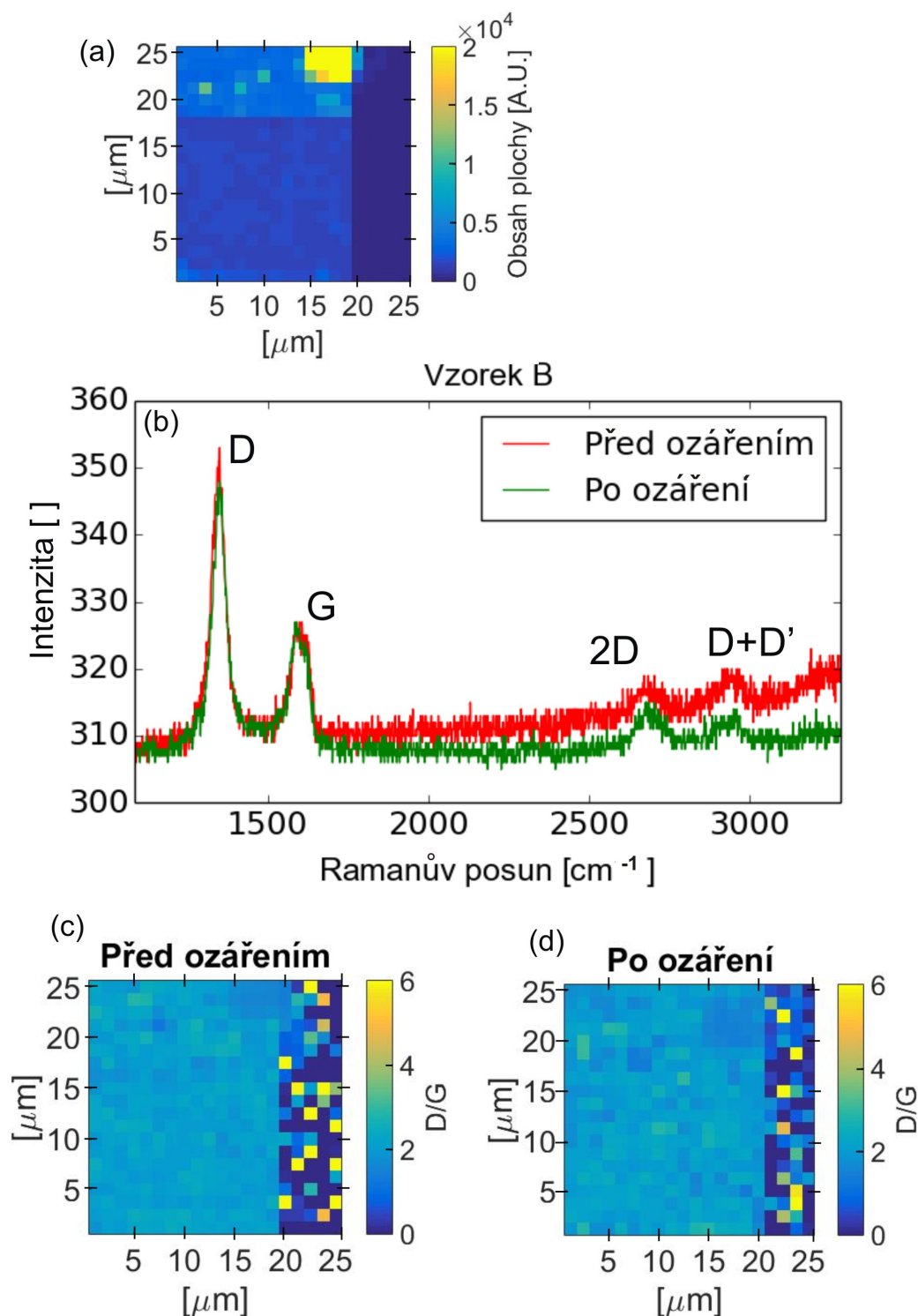
Na vzorku B byl taktéž proveden experiment s ozařováním hydrogenovaného grafenu elektronovým svazkem. V tomto případě byl ale použit elektronový mikroskop *TESCAN LYRA3* na institutu CEITEC. Pracuje sice při vyšších tlacích než *NanoSAM Lab* ($\sim 10^{-3}$ Pa), je ale schopen ozářit vzorek mnohem větší dávkou elektronů. Vzorek byl vložen do pracovní komory vyčerpáné na tlak $P = 1 \times 10^{-3}$ Pa. Elektrony byly urychlovány napětím $U = 10$ kV a hydrogenovaný grafen byl ozářen dávkou $600 \mu\text{C cm}^{-2}$.

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM



Obrázek 6.9: Transportní závislosti naměřené na vzorku B bezprostředně po hydrogenaci (červená křivka), po vyjmutí z vakua na vzduchu (zelená křivka), ve vakuu po žíhání na teplotu $T = 150^\circ\text{C}$ po dobu $t = 14\text{ h}$ (modrá křivka) a po opětovném vyjmutí z vakua (fialová křivka).

Vzorek byl před a po ozáření elektronovým svazkem charakterizován mapovací Ramanovou spektroskopií. Na obrázku 6.10 (a) je Ramanova mapa hydrogenovaného grafenu před ozářením. Každý bod mapy odpovídá obsahu plochy pod křivkou D-píku v Ramanově spektru. Na obrázku 6.10 (b) je porovnání Ramanových spekter vzorku před a po ozáření. V obou spektrech jsou píky charakteristické pro hydrogenovaný grafen a lze vidět, že po ozáření se intenzita D-píku téměř nezměnila. Na obrázku 6.10 (c) a (d) jsou mapy vzorku vyjadřující poměr intenzit D- a G-píku. Před ozářením byl poměr intenzit $(D/G)_{\text{před}} = 2,09$, po ozáření $(D/G)_{\text{po}} = 2,12$. Lze tedy říci, že i poměr píků, který je spojen s mírou hydrogenace grafenu, se po ozáření příliš nezměnil.



Obrázek 6.10: (a) Ramanova mapa hydrogenovaného grafenu před ozářením. Každý bod na mapě vyjadřuje obsah plochy pod D-píkem Ramanova spektra. (b) Porovnání Ramanových spekter před a po ozáření vzorku. Obě spektra obsahují píky charakteristické pro hydrogenovaný grafen. Ramanova mapa před (c) a po (d) ozáření vzorku obsahující informaci o poměru intenzit D- a G-píku.

6. INTERAKCE GRAFENU S ATOMÁRNÍM VODÍKEM

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo nastudování problematiky modifikace grafenu atomárním vodíkem a jejího vlivu na transportní vlastnosti. Dalším úkolem bylo pomocí elektronové litografie vyrobit grafenové struktury, hydrogenovat je a proměřit a porovnat jejich transportní vlastnosti.

První část práce byla věnována uhlíku a vysvětlením hybridizace jeho orbitalů. Dále byla popsána struktura grafenu a bylo uvedeno několik způsobů jeho výroby. Poté byly naznačeny různé možnosti dopování grafenové vrstvy, včetně vlivu různých druhů dopantů na charakter dopování. Dále byla provedena rešeršní studie grafenu modifikovaného vodíkem. Byl vylíčen průběh hydrogenace společně s jejím vlivem na uspořádání krystalové struktury grafenu. Následně byl teoreticky popsán způsob měření transportních vlastností grafenu za využití konfigurace FE tranzistoru. V poslední části zabývající se grafenem byly shrnuty poznatky o tom, jak se mění jeho transportní vlastnosti po modifikaci atomárním vodíkem. Další kapitola byla věnována popisu principu Ramanovy spektroskopie. Byly v ní zahrnuty příklady Ramanových spekter nemodifikovaného a hydrogenovaného grafenu, včetně objasnění původu jejich charakteristických píků. V poslední kapitole teoretické části práce byl stručně vylíčen princip elektronové a laserové litografie, jelikož obě tyto metody byly použity při výrobě zkoumaných vzorků.

Následující kapitola byla věnována popisu přípravy použitých vzorků. Pro měření transportních vlastností grafenu bylo potřeba na substrátech vyrobit emitorovou a kolektorovou elektrodu. Nakonec byly použity dvě metody výroby elektrod, jelikož izolační vrstva na komerčně vyrobených substrátech obsahovala defekty. Poté byl na vzorky s elektrodami přenesen grafen, který byl zpracován elektronovou litografií do vhodných struktur. V následující části byl uveden princip měření transportních vlastností včetně popisu použité vakuové komory a způsobu hydrogenace.

V poslední kapitole byly shrnuty výsledky zkoumání interakce grafenu s atomárním vodíkem. Kvůli substrátu s defekty se na žádném vzorku vyrobeném první metodou nepodařilo naměřit příslušná závislost rezistivity na hradlovém napětí. U vzorků připravených druhou metodou se vyskytl problém s přístrojem použitým k přivedení kontaktů mezi vzorek a expandér. Byl nesprávně konfigurován a příliš velká přitlačná síla při napojování drátku na zlaté elektrody způsobila proražení izolační oxidové vrstvy substrátu. Nakonec byla všechna měření provedena na dvou vzorcích.

Z provedených měření vyplývají dvě skutečnosti. Voda a nečistoty, které adsorbují na grafen z atmosféry, mají pravděpodobně značný vliv na charakter jeho dopování. Po vystavení vlivu atmosféry je grafen p-dopován a jeho Diracův bod se nachází v kladných hodnotách hradlového napětí. Čím více nečistot a vody je odstraněno z jeho povrchu, tím více se Diracův bod posune doleva. Druhým zjištěním bylo, že hydrogenace grafenu pravděpodobně probíhá ve dvou fázích. V první fázi jsou z povrchu grafenu odstraňovány nečistoty tzv. nízkoteplotním čištěním. Vodík dopadající na povrch chemicky interaguje s nečistotami za tvorby různých molekul, které již s povrchem nejsou svázané a jsou

ZÁVĚR

odčerpány pryč z komory. V druhé fázi se vodík začne vázat na grafen a mění se charakter hybridizace uhlíkových orbitalů z sp^2 na sp^3 . Elektrony účastníci se vazby jsou lokalizovány, rezistivita grafenu stoupá a mobilita nosičů náboje klesá.

Na závěr byl na obou vzorcích proveden experiment s vystavením hydrogenovaného grafenu elektronovému svazku. Z Ramanových spekter naměřených před a po ozáření vzorků však byla zjištěna pouze velmi malá změna ve struktuře. Tato změna může být způsobena také nestabilitou hydrogenovaného grafenu, z něhož po delší době vodík desorbuje.

Literatura

- [1] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*. 2011, roč. 83, č. 3, s. 837–849.
- [2] SAITO, R., M. S. DRESSELHAUS a G. DRESSELHAUS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998. ISBN 1-86094-093-5.
- [3] KRÄTSCHMER, W. et al. Solid C₆₀: a New Form of Carbon. *Nature*. 1990, roč. 347, č. 6391, s. 354–358.
- [4] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The Rise of Graphene. *Nature Materials*. 2007, roč. 6, č. 3, s. 183–191.
- [5] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*. 1947, roč. 71, č. 9, s. 622.
- [6] RIEDL, C., C. COLETTI a U. STARKE. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010, roč. 43, č. 37, s. 374009.
- [7] CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*. 2009, roč. 81, č. 1, s. 109.
- [8] ABERGEL, D. S. L., A. RUSSELL a V. I. FALKO. Visibility of Graphene Flakes on a Dielectric Substrate. *Applied Physics Letters*. 2007, roč. 91, č. 6, s. 063125–063125.
- [9] BLAKE, P. et al. Making Graphene Visible. *Applied Physics Letters*. 2007, roč. 91, č. 6, s. 063124–063124.
- [10] MOREAU, E. et al. Graphene Growth by Molecular Beam Epitaxy Using a Solid Carbon Source. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*. 2010, roč. 207, č. 2, s. 300–303.
- [11] OHTA, T. et al. Role of carbon surface diffusion on the growth of epitaxial graphene on SiC. *Physical Review B*. 2010, roč. 81, č. 12, s. 121411.
- [12] YU, X. Z. et al. New synthesis method for the growth of epitaxial graphene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2011, roč. 184, č. 3, s. 100–106.
- [13] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, roč. 306, č. 5696, s. 666–669.
- [14] PANCHAKARLA, L. S. et al. Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials*. 2009, roč. 21, č. 46, s. 4726.
- [15] GIOVANNETTI, G. et al. Doping graphene with metal contacts. *Physical Review Letters*. 2008, roč. 101, č. 2, s. 026803.
- [16] PI, K. et al. Electronic doping and scattering by transition metals on graphene. *Physical Review B*. 2009, roč. 80, č. 7, s. 075406.

LITERATURA

- [17] HAYNES, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014. ISBN 1-4822-6096-4.
- [18] SQUE, S. J., R. JONES a P. R. BRIDDON. The transfer doping of graphite and graphene. *Physica Status Solidi A*. 2007, roč. 204, č. 9, s. 3078–3084.
- [19] LEMME, M. C. et al. A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*. 2007, roč. 28, č. 4, s. 282–284.
- [20] HAN, M. Y. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*. 2007, roč. 98, č. 20, s. 206805.
- [21] SOFO, J. O., A. S. CHAUDHARI a G. D. BARBER. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*. 2007, roč. 75, č. 15, s. 153401.
- [22] BOUKHVALOV, D. W., M. I. KATSNELSON a A. I. LICHTENSTEIN. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2008, roč. 77, č. 3, s. 035427.
- [23] HAVU, P., M. IJÄS a A. HARJU. Hydrogenated graphene on silicon dioxide surfaces. *Physical Review B*. 2011, roč. 84, č. 20, s. 205423.
- [24] PUMERA, M. a C. H. A. WONG. Graphane and hydrogenated graphene. *Chemical Society Reviews*. 2013, roč. 42, č. 14, s. 5987–5995.
- [25] ELIAS, D. C. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*. 2009, roč. 323, č. 5914, s. 610–613.
- [26] JAISWAL, M. et al. Controlled hydrogenation of graphene sheets and nanoribbons. *ACS Nano*. 2011, roč. 5, č. 2, s. 888–896.
- [27] MATIS, B. R. et al. Surface doping and band gap tunability in hydrogenated graphene. *ACS Nano*. 2012, roč. 6, č. 1, s. 17–22.
- [28] WHITENER, K. E. et al. Chemical hydrogenation of single-layer graphene enables completely reversible removal of electrical conductivity. *Carbon*. 2014, roč. 72, s. 348–353.
- [29] LINDMAYER, J. Heterojunction properties of the oxidised semiconductor. *Solid-State Electronics*. 1965, roč. 8, č. 6, s. 523–528.
- [30] LEE, W.-K. et al. Patterning Magnetic Regions in Hydrogenated Graphene Via E-Beam Irradiation. *Advanced Materials*. 2015, roč. 27, č. 10, s. 1774–1778.
- [31] FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*. 2006, roč. 97, č. 18, s. 187401.
- [32] MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, roč. 473, č. 5, s. 51–87.
- [33] LUCCHESI, M. M. et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*. 2010, roč. 48, č. 5, s. 1592–1597.
- [34] CLARIANT. *AZ 1500 Series Product Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-21]. Dostupné z: http://www.microchemicals.com/micro/az_1500_series.pdf.
- [35] SIGMA-ALDRICH. *PGMEA, Material Safety Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-21]. Dostupné z: <http://nano.pse.umass.edu/sites/default/files/PGMEA.pdf>.

- [36] ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC. *MF-322 Developer, Material Safety Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-21]. Dostupné z: <https://snf.stanford.edu/SNF/materials-and-chemicals/msds-std-chemicals/liquid/mf-322-developer/mf-322-developer>.
- [37] YEH, T. H. Thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*. 1962, roč. 33, č. 9, s. 2849–2850.
- [38] ALLRESIST. *AR-N 4340 Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-21]. Dostupné z: http://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2015/12/allresist_produkinfos_ar-n4300_englisch.pdf.
- [39] ALLRESIST. *AR 300-475 Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-21]. Dostupné z: http://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2015/12/allresist_produkinfos_ar300-40_englisch.pdf.
- [40] MICROCHEM. *PMMA Data Sheet* [online]. [cit. 2014-04-18]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [41] EPO-TEK. *H22 Data Sheet* [online]. [cit. 2016-05-26]. Dostupné z: <https://plastics.ulprospector.com/datasheet/e12599/epo-tek-h22>.
- [42] MACH, J. *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (Atomární a iontové svazkové systémy)*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [43] AKATSU, T. et al. Wafer bonding of different III–V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning. *Journal of Applied Physics*. 2001, roč. 90, č. 8, s. 3856–3862.
- [44] SUGAYA, T. a M. KAWABE. Low-temperature cleaning of GaAs substrate by atomic hydrogen irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991, roč. 30, č. 3A, s. L402.
- [45] PIASTEK, J. *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

LITERATURA

Seznam použitých zkratek

AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (mikroskopie atomárních sil)
CEITEC	Středoevropský vědecký institut v Brně
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (chemická depozice z plynné fáze)
DFT	<i>Density functional theory</i> (teorie funkcionálu hustoty)
EBL	<i>Electron beam lithography</i> (elektronová litografie)
FET	<i>Field effect transistor</i> (tranzistor řízený elektrickým polem)
GNR	<i>Graphene nanoribbon</i> (grafenový proužen s šířkou v řádu nanometrů)
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> (vysoce orientovaný pyrolitický grafit)
IPA	Isopropylalkohol
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i> (molekulární svazková epitaxe)
MIBK	Methylisobutylketon
OHT	<i>Hydrogen saturated oxygen terminated</i> (vodíkem saturovaný povrch zakončený atomy kyslíku)
OT	<i>Oxygen terminated</i> (povrch zakončený atomy kyslíku)
PGMEA	Propylenglykol methyl ether acetát
PMMA	Polymethylmetakrylát
ROT	<i>Reconstructed oxygen terminated</i> (rekonstruovaný povrch zakončený atomy kyslíku)
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> (rastrovací elektronový mikroskop)
SIMS	<i>Secondary ion mass spectrometry</i> (hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů)
SiT	<i>Silicon terminated</i> (povrch zakončený atomy křemíku)
UHV	<i>Ultra-high vacuum</i> (ultravysoké vakuum)
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství