

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. David Mareček



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**VLIV ELEKTRONOVÉHO SVAZKU NA GRAFENOVÉ
POLEM ŘÍZENÉ TRANZISTORY**

INFLUENCE OF ELECTRON BEAM ON GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Mareček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. David Mareček**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

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:

Vliv elektronového svazku na grafenové plem řízené tranzistory

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Naše současné experimenty ukazují, že rentgenové záření má velký vliv na grafenové plem řízené tranzistory – grafen je silně záporně dotován díky vytváření kladně nabitých defektů v oxidové dielektrické vrstvě. Opačné dotace však ještě dosaženo nebylo. Jedním z možných způsobů je použití elektronového svazku, kdy dojde k záchytu elektronů akceptorovými defekty v oxidu. Práce je zaměřena na experimentální měření tohoto vlivu či vyvinutí teoretického modelu, který toto chování kvantitativně popíše.

Cíle diplomové práce:

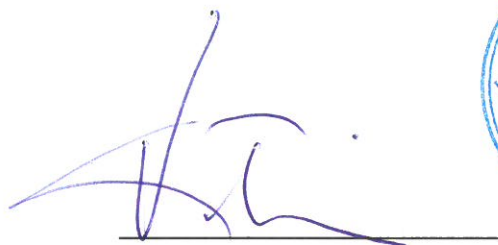
1. Stručně popište vlastnosti grafenových plem řízených tranzistorů
2. Připravte vzorky pro studium vlivu elektronového svazku
3. Studujte vliv expozice elektronovým svazkem na transportní vlastnosti grafenových plem řízených tranzistorů

Seznam doporučené literatury:

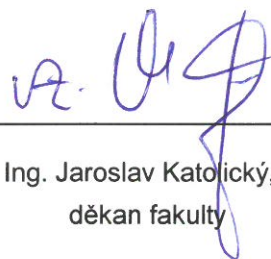
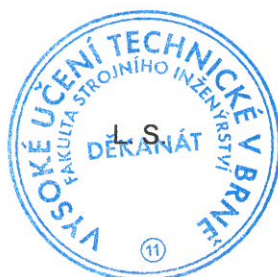
Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K.: The electronic properties of graphene, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17.

V Brně, dne 15. 11. 2016



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se věnuje elektrické vodivosti grafenu, přípravě grafenového polem řízeného tranzistoru a jeho ozařování elektronovým svazkem. Teoretická část popisuje elektrické vlastnosti grafenu, jeho přípravu pomocí metody CVD a přenos na křemíkový substrát s vrstvou SiO_2 . Experimentální část této práce se zabývá přípravou grafenového polem řízeného tranzistoru pro použití v UHV podmínkách. Dále popisuje skenování elektronového svazku přes vyrobený tranzistor a tvorbu proudových map tranzistoru. V poslední části se věnuje vlivu elektronového svazku na transportní vlastnosti grafenové vrstvy a dotování grafenové vrstvy, indukované elektronovým svazkem.

KLÍČOVÁ SLOVA

grafen, chemická depozice z plynné fáze, Diracův bod, elektronový svazek, SiO_2 , transportní vlastnosti.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with electrical conductivity of a graphene sample, preparation of a graphene field-effect transistor and its irradiation by electron beam. In the theoretical part of the thesis, we describe electronic properties of graphene, preparation of graphene by CVD and its transfer to Si substrate with SiO_2 layer. Experimental part of this thesis is focused on the preparation of a graphene field-effect transistor for use in UHV conditions. Further describes electron beam scanning over the transistor and creation of current maps of transistor. In the last part, the thesis deals with influence of electron beam on transport properties of graphene layer and doping of graphene layer by electron beam.

KEYWORDS

graphene, chemical vapor deposition, Dirac point, electron beam, SiO_2 , transport properties.

MAREČEK, David *Vliv elektronového svazku na grafenové polem řízené tranzistory*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017. 70 s. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Vliv elektronového svazku na grafenové polem řízené tranzistory“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D., za trpělivé vedení diplomové práce, za rady a náměty pro experiment a četné konzultace. Také bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D., za přípravu grafenu, vedení mé činnosti v laboratoři, zodpovídání mých dotazů a pomoc při experimentech. Dále Ing. Zuzaně Liškové, Ph.D., za pomoc při výrobě substrátu a kontaktování vzorku. Nakonec bych chtěl poděkovat celému Ústavu fyzikálního inženýrství za možnost studia.

David Mareček

OBSAH

1	Úvod	1
2	Uhlík	3
2.1	Základní struktury uhlíku	3
2.2	Grafen	4
2.2.1	Základní vlastnosti	4
2.2.2	Krystalografie	6
3	Elektrické vlastnosti grafenu	9
3.1	Pásová struktura	9
3.2	Odpor grafenové vrstvy	10
4	Zobrazení a měření kvality grafenu	13
4.1	Optická mikroskopie	13
4.2	Ramanova spektroskopie grafenu	15
5	Tranzistor	17
5.1	MOSFET	17
5.2	Grafenový polem řízený tranzistor	19
5.2.1	Měření elektrických vlastností grafenového tranzistoru	20
5.2.2	Výpočet pohyblivosti nosičů náboje	21
5.3	Vliv rentgenového záření na grafenový tranzistor	25
6	Elektronový svazek	29
6.1	Interakce elektronového svazku a pevné látky	29
7	Výroba grafenu	33
7.1	Exfoliace	33
7.2	CVD grafen	33
7.2.1	Reaktor	33
7.3	Měděný katalyzátor	34
7.4	Přenos grafenu na vzorek	36
8	Kontaktování grafenu	39
8.1	Elektronová litografie	39
8.2	Přenos grafenu na substrát	39
8.3	Čip expandér	40

9	Rastrování elektronovým svazkem	43
9.1	Elektronový zdroj	43
9.2	Ozařování manipulátoru v UHV komoře	43
9.3	Rastrování elektronovým svazkem přes grafenový tranzistor	45
9.3.1	Měření proudu procházejícího přes hradlovou elektrodu	47
9.4	Časová závislost průchodu proudu tranzistorem při rastrování elektronovým svazkem	47
10	Transportní vlastnosti grafenu při ozařování elektronovým svazkem	53
10.1	Vzorek bez pasivační vrstvy	53
10.2	Vzorek s pasivační vrstvou Al_2O_3	55
10.2.1	Měření citlivosti tranzistoru na ozařování elektronovým svazkem	58
10.2.2	Vyčítání měrného odporu v závislosti na čase	60
11	Závěr	63
	Literatura	65

1 ÚVOD

V současné době je velký tlak na zrychlování a vyšší výkonnost výpočetní techniky a elektronických součástek. Elektronika je jeden z nejrychleji rozvíjejících se oborů a pro udržení současného tempa zmenšování součástek je nutné studovat nové materiály, které by byly schopné nahradit v současnosti používané materiály. Jeden z takových materiálů je grafen. Grafen je jednoatomová vrstva uhlíku poskládaná do šestiúhelníků, každý uhlíkový atom má 3 nejbližší sousedy. Tento materiál má unikátní mechanické a transportní vlastnosti a zdá se být vhodným materiálem pro vývoj nových součástek a zařízení.

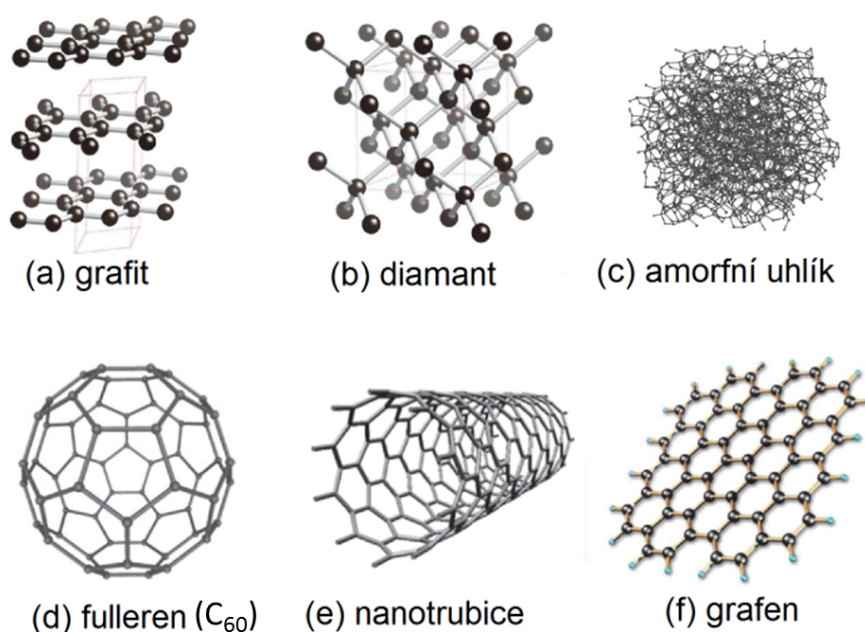
V této práci se budeme věnovat popisu vlastností grafenové vrstvy se zaměřením na elektrické transportní vlastnosti grafenové vrstvy. Následně výrobě grafenového polem řízeného tranzistoru (GFET), který bude možné použít ve velmi vysokém vakuu (UHV). Tento tranzistor je na křemíkovém substrátu, od kterého je oddělen pasivační dielektrickou vrstvou SiO_2 . Na grafen jsou přivedeny dva kontakty pro vyčítání odporu vrstvy a ke křemíku je přiveden jeden kontakt. V závislosti na přivedeném napětí na křemík se mění odpor grafenu. Na tomto tranzistoru bude možné, vyčítáním odporu v závislosti na přivedeném napětí, sledovat základní vlastnosti grafenové vrstvy jako je například míra dotování vrstvy.

Hlavním úkolem této diplomové práce je sledovat vliv elektronového svazku na vyrobený grafenový polem řízený tranzistor v UHV. Téma této práce je inspirováno prací, kdy byl grafenový polem řízený tranzistor ozařován rentgenovým zářením. Při tomto experimentu bylo sledováno dopování grafenové vrstvy vlivem rentgenového svazku. To bylo způsobeno zachycením děr v dielektrické vrstvě SiO_2 . Cílem práce je studovat vliv elektronového svazku na transportní vlastnosti grafenové vrstvy.

2 UHLÍK

2.1 Základní struktury uhlíku

Uhlík je základem života na Zemi a je zkoumán napříč vědními obory. Z čistého uhlíku je tvořeno velké množství různých struktur, ty se liší vazebným uspořádáním. Tato schopnost je zvaná alotropie. Některé formy čistého uhlíku jsou známy již velice dlouho, další byly připraveny nedávno. Mezi nejznámější alotropy uhlíku patří: grafit, diamant, amorfní uhlík, fullereny, nanotrubičky a grafen (obr. 2.1).



Obr. 2.1: Obrázky základních struktur uhlíku: (a) grafit, (b) diamant, (c) amorfní uhlík, (d) fullereny (C_{60}), (e) uhlíková nanotrubička a (f) grafen. Přejato a upraveno z [1]

V grafitu [obr. 2.1(a)] jsou atomy uhlíku poskládány do šestiúhelníků a každý atom má 3 sousedy v rovině (sp^2 hybridizace), se kterými je spojen silnou kovalentní vazbou. Této rovině (vrstvě) se říká grafen. Jednotlivé vrstvy jsou spolu spojeny slabými van der Waalovými silami [2].

Atom v diamantu [obr. 2.1(b)] je vázán s dalšími 4 sousedními atomy (sp^3 hybridizace uhlíku) a vytváří kubickou plošně centrovanou mřížku. Diamant je znám pro svoji vysokou tvrdost (nejtvrdší přírodní látka), a proto se často využívá v rezných nástrojích. Diamant vzniká při vysoké teplotě a tlaku. Kvůli své vysoké ceně se začal

vyrábět synteticky.

Amorfní uhlík [obr. 2.1(c)] je složen z nepravidelné krystalické struktury a obsahuje atomy jak s sp^2 hybridizací, tak i atomy uhlíku s sp^3 hybridizací.

Fullereny [obr. 2.1(d)] byly objeveny v roce 1985 [3], jsou tvořeny minimálně 20 atomy uhlíku. Každý uhlíkový atom má 3 nejbližší sousedy. Atomy jsou uspořádány do šestiúhelníků, pětiúhelníků a někdy i do sedmiúhelníků. V prostoru tvoří kouli nebo elipsoid a celkový počet atomů uhlíku je vždy sudý. Nejstabilnější známý fullerén je fullerit skládající se z 60 atomů uhlíku.

Uhlíková nanotrubička [obr. 2.1(e)] je tvořena vrstvou grafenu, která je smotána do trubičky. Uhlíkové nanotrubice se dělí podle velikosti a podle počtu stěn. Objev je spojován s rokem 1991 [4].

2.2 Grafen

Vlastnosti grafenové vrstvy byly předpovězeny již v roce 1946, kdy byla spočítána metodou těsné vazby jeho pásová struktura [5]. Díky unikátním vlastnostem, které vychází z jeho pásové struktury, se mnoho vědeckých týmů snažilo grafenovou vrstvu připravit. To se nikomu v minulém století nepodařilo [6], protože izolovat dostatečně tenkou vrstvu grafitu se ukázalo být problematické. Již 10 monovrstev grafenu má vlastnosti stejné jako objemový grafit [7]. Popsaná pásová struktura grafenu však pomohla při zkoumání vlastností uhlíkových nanotrubic a fullerénů.

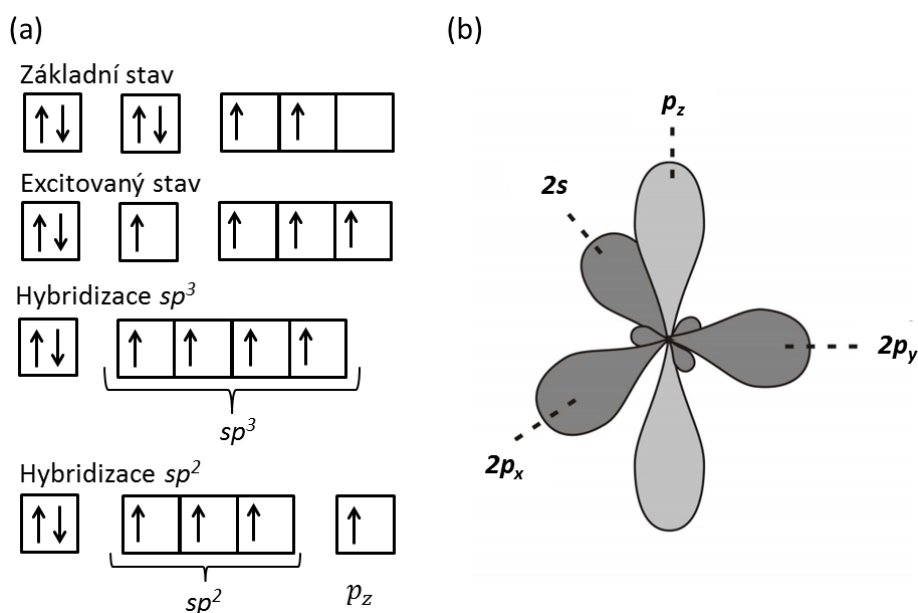
Grafen byl poprvé experimentálně připraven v roce 2003 na univerzitě v Manchesteru týmem André Geima [8]. Nobelova cena za tento objev byla udělena již v roce 2010. Grafenovou vrstvu se podařilo separovat pomocí lepicí pásky, kterou oddělili několik vrstev grafenu z objemového grafitu, tato metoda je známá pod názvem mechanická exfoliace (v angl. Scotch tape) [9]. Následně se podařilo přemístit jednu monovrstvu grafenu na substrát a změřit její unikátní transportní vlastnosti. Úspěšná a relativně jednoduchá experimentální příprava grafenu vedla k velkému zájmu o studium napříč vědeckými skupinami po celém světě.

2.2.1 Základní vlastnosti

V uhlíkovém atomu v základním stavu jsou elektrony konfigurovány do $1s^2 2s^2 2p^2$ orbitalů, kde poslední 4 elektrony jsou valenční. V základním stavu je uhlík dvoj-

vazný, v tomto stavu se uhlík nachází pouze velice výjimečně, např. v oxidu uhelnatém. Přesunem jednoho elektronu z 2s orbitalu do 2p orbitalu dojde k excitaci atomu a uhlík se stává 4 vazným. Díky malému rozdílu energií mezi orbitaly 2s a 2p v uhlíku může velice snadno docházet k energetickému sjednocení orbitalů (hybridizaci). Hybridizace se dělí podle počtu orbitalů, které se na ní podílí. V uhlíku může nastat sp , sp^2 nebo sp^3 hybridizace. Hybridizace určuje strukturu látky.

Grafen je dvojrozměrný atomový krystal [9] složený s uhlíkových atomů, jejichž valenční elektronové hladiny jsou hybridizovány. Jedná se o sp^2 hybridizaci 2s, $2p_x$ a $2p_y$ orbitalů, které vytváří σ vazby. Tato monovrstva uhlíku tvoří hexagonální mřížku, kde každý atom k sobě váže 3 další atomy uhlíku. Mezi jednotlivými atomy uhlíku se vytvářejí σ vazby svírající úhel 120° . Tato vazba v grafenu je velice silná, díky této vazbě má grafen velkou pevnost. Čtvrtý valenční elektron v atomu uhlíku se nachází v p_z orbitalu. Orbital p_z je orientován kolmo k ploše grafenu, mezi p_z -orbitaly vedlejších atomů existuje π vazba [10]. Elektrony v p_z orbitalech jsou zodpovědné za elektrické transportní vlastnosti grafenu (obr. 2.2).

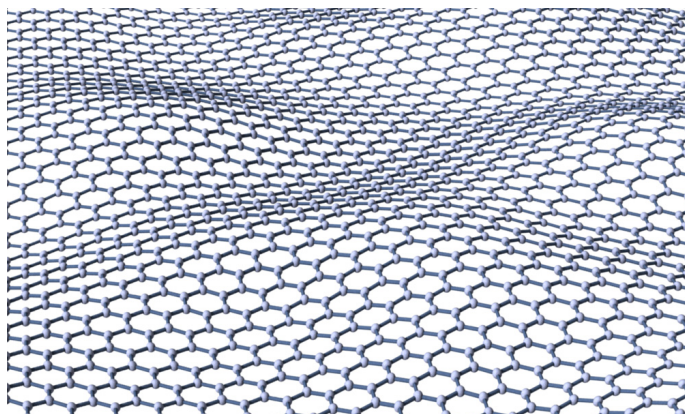


Obr. 2.2: (a) Rozmístění elektronů v uhlíku v základním stavu, v excitovaném stavu, ve stavu sp^3 hybridizace a ve stavu sp^2 hybridizace. (b) Model orbitalů uhlíku při sp^2 hybridizaci.

Síla σ vazeb v grafenu a tedy mechanická odolnost grafenu byla studována tlakem na grafenovou membránu pomocí diamantového hrotu [11]. Při tomto experimentu byl naměřen Youngův modul pružnosti roven 10^3 GPa, tato hodnota řadí grafen k jednomu z nejpevnějších materiálů. Tato pevnost vyplývá z pravidelného uspořádání silných σ vazeb. Pevnost grafenu klesá s rostoucím množstvím defektů.

Grafen (2D) je považován za základní stavební strukturu pro fullereny (0D), nanotrubičky (1D) a grafit (3D), proto není překvapením, že nanotrubičky i fullereny vynikají svojí pevností stejně jako grafen.

Fyzikové Landau a Peierls [12] provedli nezávisle na sobě základní termodynamické úvahy. Oba dospěli ke stejnému závěru, že případně vytvořená grafenová vrstva by nemohla existovat. Důvodem byla termodynamická nestabilita (kmity mřížky), která by zapříčinila rozpad vrstvy nebo separaci do malých ostrůvků. Když byly připraveny větší grafenové vzorky, začaly se vědecké skupiny zabývat vysvětlením, proč je grafenová vrstva stabilní. Bylo zjištěno, že existence stabilní vrstvy grafenu je možná díky zvlnění, následkem kterého se grafen nerozpadá, obr. (2.3). Toto zvlnění je mnohem větší než meziatomová vzdálenost a jeho typická výška je asi $h = 0,2$ nm [10]. Zvlnění je také přítomno na grafenu, který je položený na substrátu. U grafenu vyráběného metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) se vyskytuje další typ zvlnění, který je způsobený rozdílnou teplotní roztažností grafenu a kovu.



Obr. 2.3: Obrázek ideálního grafenu se zvlněním, které může za jeho termodynamickou stabilitu. Přejato z [13]

2.2.2 Krystalografie

Elementární buňka grafenu je složena ze dvou krystalograficky neekvivalentních atomů A a B [obr. 2.4(a)], neustálým opakováním této elementární buňky je tvořena celá struktura grafenu. Pro vektory reálné mřížky platí [14]:

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a\vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_y \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{3}{2}a\vec{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_y \quad (2.2)$$

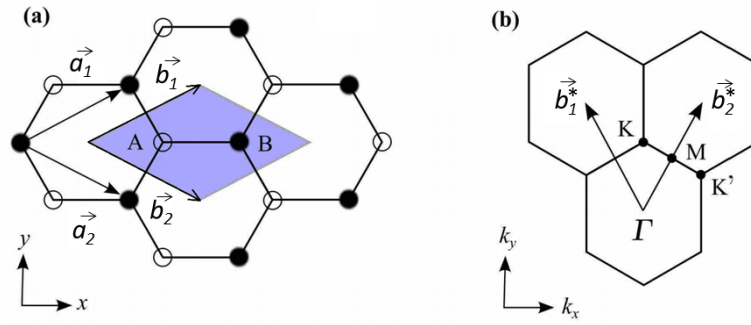
kde a je mřížková konstanta ($a \approx 1,42 \text{ \AA}$), $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$ jsou jednotkové vektory kartézské soustavy souřadnic a $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$ jsou jednotkovými vektory reálné mřížky. Pro vektory reciproké mřížky platí [14]:

$$\vec{b}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \vec{e}_y \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \vec{e}_y, \quad (2.4)$$

kde $\vec{b}_1^*$ a $\vec{b}_2^*$ jsou jednotkové vektory mřížky reciproké, $\vec{n}$ je jednotkový vektor kolmý na rovinu, ve které vektory $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$ leží.

V Brillouinově zóně, která je dána vektory $\vec{b}_1^*$ a $\vec{b}_2^*$ budeme uvažovat další čtyři body. To jsou body Γ , K , K' a M . V bodech K a K' se dotýkají valenční pás a vodivostní pás grafenu. Tyto body jsou společně s vektory reciproké mřížky znázorněny na obr. 2.4(b).



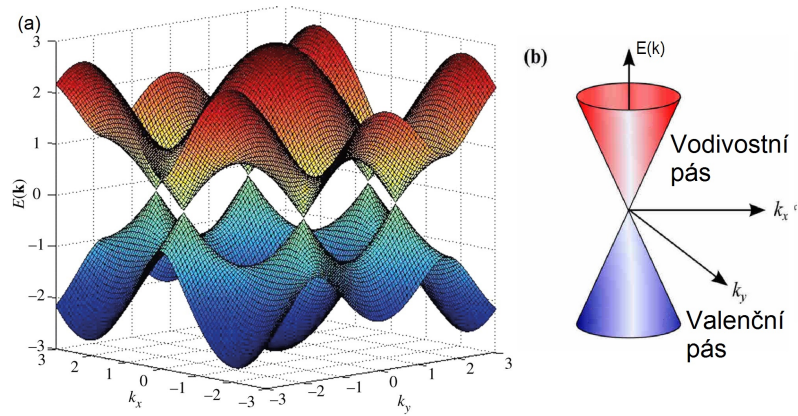
Obr. 2.4: (a) Hexagonální mřížka grafenu s vyznačenými vektory reálné mřížky. Grafen má v elementární buňce dva atomy uhlíku. Modrou oblastí je znázorněna Wiegnerova-Seitzova primitivní buňka. (b) Schéma reciproké mřížky grafenu v první Brillouinově zóně, vyznačeny jsou vektory reciproké mřížky a Diracovy body K , K' , M a Γ , přejato a upraveno z [15].

3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI GRAFENU

3.1 Pásová struktura

Jak bylo uvedeno, v grafenu jsou atomy uhlíku hybridizovány (sp^2 hybridizace). Orbitály sp^2 se účastní silné σ vazby se sousedním atomem uhlíku. Poslední elektron vytváří slabou π vazbu, tyto volně vázané elektrony mají největší vliv na elektrické vlastnosti grafenové vrstvy.

Struktura grafenu bývá popisována dvěma posunutými hexagonálními mřížkami. Tyto dvě jednotkové buňky umožňují vznik dvou typů energiových pásů. Pásky se dotýkají v bodech K a K' , které leží na okrajích Brillouinovy zóny. Těmto bodům se říká body vysoké symetrie nebo tzv. Diracovy body [3.1(a)].



Obr. 3.1: (a) 3D schéma pásové struktury grafenu v závislosti na vlnových číslech k_x a k_y . (b) Disperze energiových pásů v Diracových bodech, disperze je lineární a kužely se vrcholy dotýkají. Přejato a upraveno z [16].

Energiové pásky grafenu byly spočítány pomocí metody těsné vazby (Tight Binding Model) už ve čtyřicátých letech minulého století [5]. Z tohoto modelu vychází, že pásová struktura grafenu je dána vztahem [14]:

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k), \quad (3.1)$$

kde t je přeskoková energie k nejbližšímu sousednímu atomu, t' je přeskoková energie k druhému nejbližšímu sousednímu atomu. $f(k)$ je definováno vztahem:

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right), \quad (3.2)$$

kde k_x a k_y jsou x -ové a y -ové složky vlnového vektoru $\mathbf{k}$. Znaménka v rovnici 3.1 určují vztah k valenčnímu (znaménko minus) nebo vodivostnímu pásu (znaménko plus).

Pro oblasti blízké Diracovu bodu je vlnový vektor $\mathbf{k}$ dán vztahem $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, kde $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, po dosazení dostaneme zjednodušený vztah:

$$E_{\pm} = \pm v_f \hbar |\mathbf{q}|, \quad (3.3)$$

kde $\mathbf{q}$ vyjadřuje relativní posunutí od bodu K či K' a v_f je Fermiho rychlost, která je dána vztahem [17]:

$$v_f = \frac{3ta}{2\hbar}, \quad (3.4)$$

kde po dosazení vyjde Fermiho rychlost cca $v_f \cong 1 \times 10^6 \text{ms}^{-1}$. Lineární závislost energie na vlnovém vektoru je velice rozdílná od obvyklé kvadratické závislosti:

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m^*} = \frac{(\hbar|\mathbf{k}|)^2}{2m^*}, \quad (3.5)$$

kde m^* je efektivní hmotnost nosičů náboje a $\mathbf{p}$ je hybnost.

Nosiče náboje v grafenu se tedy velice podobají relativistickým částicím s nulovou klidovou hmotností. Takové částice se nazývají Diracovy fermiony a jejich chování připomíná chování fotonů, kde je energie dána vztahem:

$$E = \hbar c |\mathbf{k}|, \quad (3.6)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Pro popis pohybu a interakce těchto částic v krystalické mřížce je nutné použít Diracovu rovnici namísto Schrödingerovy rovnice. Na rozdíl od fotonů mají elektrony v grafenu náboj a jejich chování se dá ovlivnit magnetickým nebo elektrickým polem [14]. Tato vlastnost vede k možnosti relativistických experimentů, například ke studiu Kleinova paradoxu [18].

3.2 Odpor grafenové vrstvy

Jak je patrné z pásové struktury (obr. 3.1), valenční a vodivostní pásy grafenu se dotýkají. Fermiho hladina, tedy nejvyšší hladina obsazená elektrony za absolutní nuly, prochází v místě dotyku (body K a K') pásů, [obr 3.2(b)]. Posunutím Fermiho hladiny do nižších energiových hodnot se dominantním nositelem náboje stávají díry a jedná se o polovodič typu p (obr. 3.2(a)). Při zvýšení Fermiho hladiny jsou nositelem náboje elektrony a jedná se o polovodič typu n [obr. 3.2(c)].

Dobrá vodivost grafenu je spojena se střední volnou dráhou nosičů náboje. V ideálním vzorku bez defektů může být střední volná dráha až několik mikrometrů i při pokojové teplotě. Střední volná dráha (l) nosičů náboje v grafenu je dána vztahem [19]:

$$l = v_f \tau, \quad (3.7)$$

kde v_f je (již dříve definovaná) Fermiho rychlost a τ střední doba života nosiče náboje definovaná vztahem:

$$\tau = \hbar \sigma \cdot \left(\frac{\pi}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e^2 v_f}, \quad (3.8)$$

kde σ je vodivost vrstvy, e elementární náboj a n je efektivní hustota nosičů náboje, vyjádřena jako $n = n_0 + \bar{n}$, kde vystupuje hustota vlastních nosičů náboje n_0 , ale také hustota indukovaných nosičů náboje $\bar{n}$ [19]. I s použitím ideálního grafenu dochází při reálných experimentech k rozptylu nosičů náboje. Nejčastěji to bývá z důvodu interakce grafenu se substrátem, na kterém vrstva leží, nebo kvůli absorbovaným atomům ze vzduchu, které vrstvu dopují [20]. Vodivost málo znečištěného grafenu je uváděna jako:

$$\sigma = C_g \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{n}{n_i}, \quad (3.9)$$

kde n_i je hustota nečistot a C_g je kapacita zařízení při použití hradlové elektrody [19]. Grafenovým polem řízeným tranzistorům (GFET z angl. Graphene Field-Effect Transistors) se věnuje odstavec 5.2.

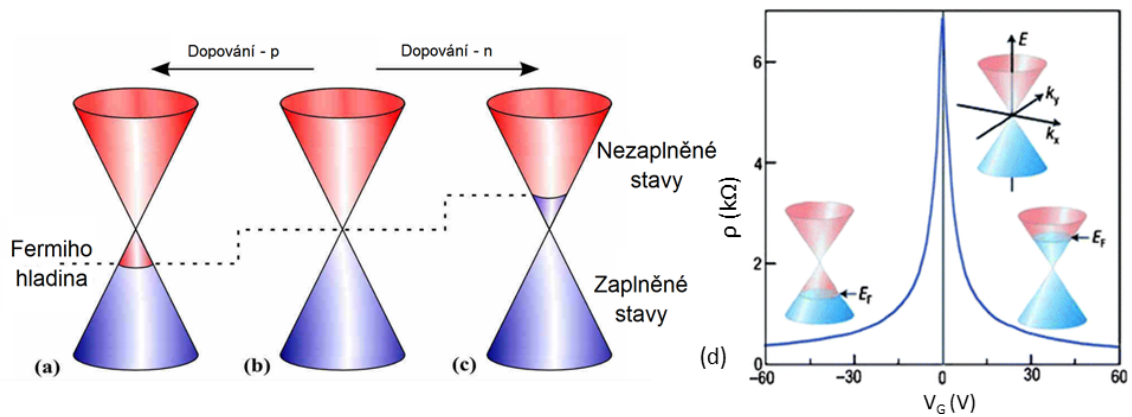
Pohyblivost nosičů náboje μ souvisí s vodivostí, je definována jako:

$$\mu = \frac{\sigma}{en}. \quad (3.10)$$

Koncentrace nosičů náboje n , tak jako vodivost (σ), je spojena s dotováním vrstvy grafenu. Děrová i elektronová vodivost v experimentech na substrátu s vrstvou SiO_2 dosahuje $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ už při pokojové teplotě [21]. Při snížené teplotě může být pohyblivost vyšší [7]. Na samostatných membránách byla naměřena pohyblivost až $230\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, experiment probíhal ve vakuu a při teplotě 5 K. Takto vysoké pohyblivosti bylo dosaženo díky tomu, že grafenová vrstva nebyla dotována podložním substrátem [20].

Dotováním grafenové vrstvy se posouvá Fermiho hladina a tím se mění odpor (tedy i vodivost). Dotování grafenu na polovodič typu p (nosiče náboje jsou díry) je způsobeno pouhým vystavením grafenového vzorku vzduchu a vzdušné vlhkosti. Dotování grafenu na polovodič typu n (nosiče náboje jsou elektrony) se provádí pomocí kovů s nízkou výstupní prací nebo NO_2 . Také bylo ukázáno, že změnou

koncentrace atomů zlata na povrchu grafenu je možné měnit typ vodivosti mezi p a n [22]. Fermiho mez je také možné posouvat použitím externího elektrického pole [23]. Přiložené elektrické pole způsobí, že se v grafenu zvýší koncentrace nosičů náboje. V případě záporného přiloženého napětí jsou nosiči náboje díry, v opačném případě elektrony. Toto je základní myšlenka grafenového polem řízeného tranzistoru (GFET - *GrapheneField – EffectTransistor*).



Obr. 3.2: Schéma lineární disperze a posunu Fermiho meze dotováním. (a) Při snížené Fermiho hladině jsou nosičem náboje díry, dotování-p. (b) Fermiho hladina v ideálním grafenovém vzorku. Při této hodnotě Fermiho energie má grafen největší odpor. (c) Fermiho hladina se nachází nad Diracovým bodem, jedná se o dotování-n. (d) Průběh teoretického odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí při teplotě 1 Kelvin. Zvyšování odporu je způsobeno snižováním koncentrace nosičů náboje. Diracův bod leží v nulové hodnotě hradlového napětí, $V_G = 0$ přejato a upraveno z [24, 25].

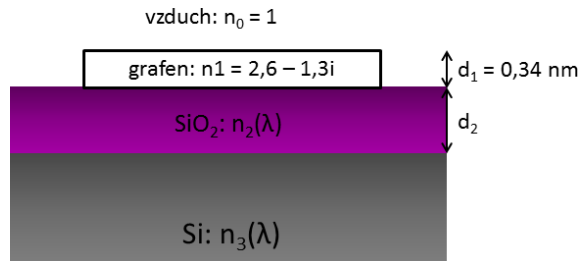
Elektrický odpor grafenu závisí na poloze Fermiho meze, tedy na míře dotování vrstvy. V ideálním vzorku je odpor grafenu nejvyšší v Diracově bodě [14]. Odpor grafenu roste se snižující se teplotou, je to z důvodu rozmazání Fermiho meze při teplotách vyšších než 0 K. Průběh odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí [obr. 3.2(d)] má symetrický průběh a pík odporu leží na hodnotě nulového hradlového napětí ($V_G = 0$ V).

4 ZOBRAZENÍ A MĚŘENÍ KVALITY GRAFENU

4.1 Optická mikroskopie

Při pokusech s exfoliovaným grafenem se ukázalo, že hledání monovrstvy grafenu je velice obtížné a metodami jakými jsou mikroskopie atomárních sil (AFM - *Atomic Force Microscopy*) nebo rastrovací elektronová mikroskopie (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) velice zdoluhavé a až nemožné. Pro vizualizaci grafenové vrstvy se ukázala být jako nejvhodnější optická mikroskopie, která je dostatečně rychlá a schopná zpracovávat velké plochy. Pozorování atomárně tenkého grafenu v optickém mikroskopu je možné díky kontrastu mezi intenzitou světla odraženého na grafenu a substrátu [26].

Při pozorování vzorku (obr. 4.1) bílým světla ze vzduchu (index lomu $n_0 = 1$) světlo dopadá na třívrstvou strukturu (obr. 4.1) skládající se z grafenu, SiO_2 a Si. Vrstva Si je dostatečně silná a proto ji můžeme uvažovat jako polonekonečnou a charakterizovanou indexem lomu $n_3(\lambda)$, který je závislý na vlnové délce světla. Vrstva SiO_2 je charakterizována rozměrem d_2 a indexem lomu $n_2(\lambda)$, který je také závislý na vlnové délce světla. Grafenová vrstva má tloušťku d_1 a komplexní index lomu $n_1(\lambda) \approx 2,6 - 1,3i$, který je nezávislý na vlnové délce. Uvažovaná tloušťka grafenové vrstvy je dána orientací π orbitalů mimo rovinu [10].



Obr. 4.1: Trojvrstva skládající se z grafenové vrstvy, SiO_2 a Si.

S využitím této geometrie lze odraženou intenzitu světla popsat [26]:

$$I(n_1) = | (r_1 \exp^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 \exp^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_3 \exp^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 r_3 \exp^{i(\Phi_1 - \Phi_2)}) \times \\ \times (\exp^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 \exp^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_1 r_3 \exp^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 r_3 \exp^{i(\Phi_1 - \Phi_2)})^{-1} |^2, (4.1)$$

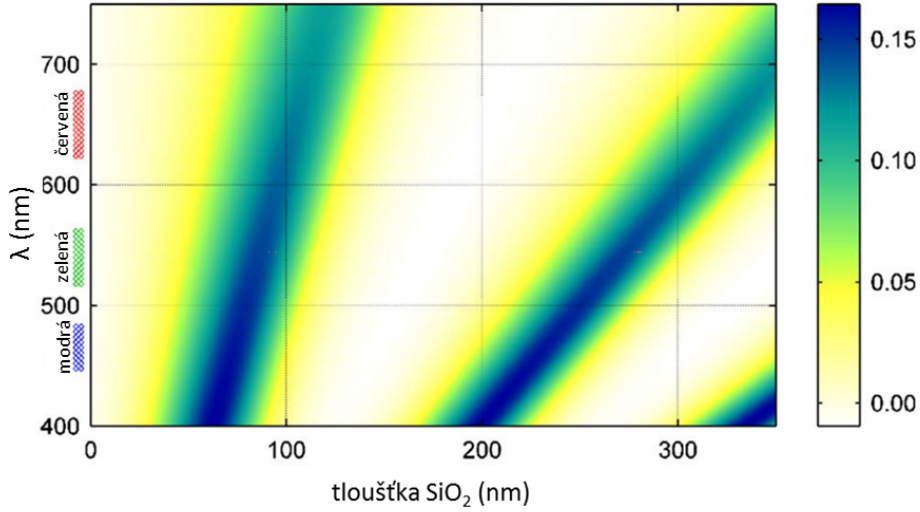
kde

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (4.2)$$

jsou relativní indexy lomu. $\Phi_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$ a $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$ jsou posuny fáze způsobeny změnou optické dráhy. Změna relativní odrazivosti je pak dána jako relativní intenzita odraženého světla s grafenem na povrchu ($n_1 \neq 1$) a bez něj ($n_1 = n_0 = 1$):

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1 \neq 1)}{I(n_1 = 1)} \quad (4.3)$$

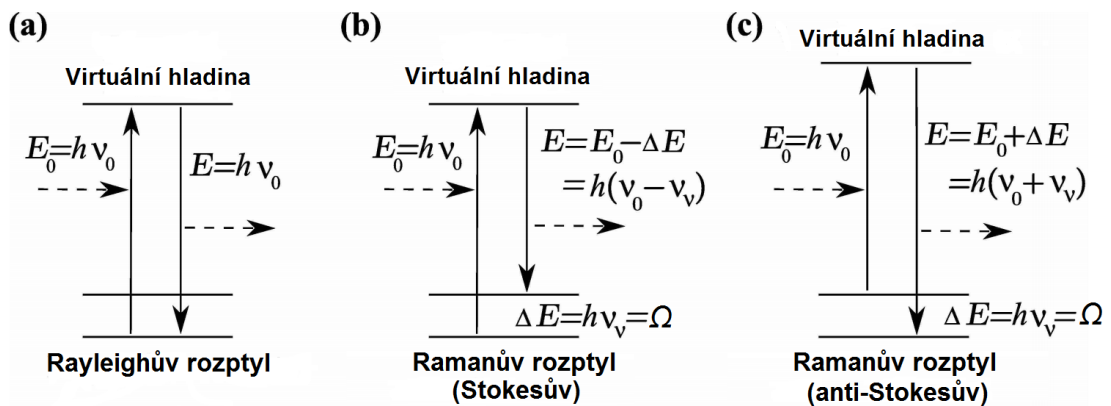
Graf kontrastu v závislosti na tloušťce SiO_2 a vlnové délce je na obrázku 4.2. Je vidět, že vhodnou tloušťkou substrátu lze pro lidské oko zviditelnit grafenovou vrstvu. Čípky lidského oka jsou nejcitlivější na zelenou barvu (555 nm). Pro tuto vlnovou délku existují 2 maxima při tloušťce vrstvy SiO_2 : 280 nm a 90 nm. V našich experimentech používáme vrstvu SiO_2 tlustou 280 nm.



Obr. 4.2: Rozložení kontrastu světla o různých vlnových délkách, při ozařování grafenové vrstvy na substrátu z Si/SiO_2 v závislosti na tloušťce SiO_2 . Přejato a upraveno z [26]

4.2 Ramanova spektroskopie grafenu

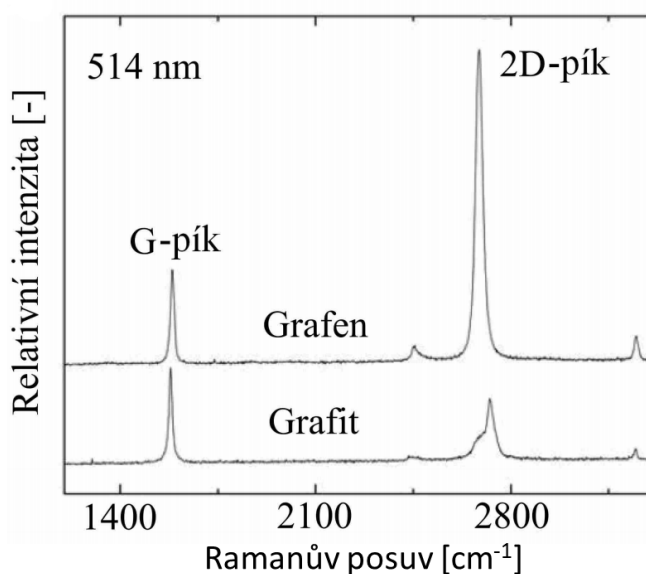
Ramanova spektroskopie je optická metoda, která umožňuje spolehlivě rozeznat jednu vrstvu grafenu od dvojvrstvy či trojvrstvy. Princip Ramanovy spektroskopie je založený na rozptýlení elektromagnetického záření (fotonů) na kmitech krystalové mřížky (fononech) vzorku. Většina fotonů se rozptýlí pružně, ale část (cca 1 z 10^5 fotonů) se rozptýlí nepružně. Při pružném rozptylu se jedná o Rayleighův rozptyl [obr. 4.3(a)], při tomto rozptylu mají fotony vstupující a rozptýlené stejnou energii. Nepružně rozptýlená část fotonů má nižší nebo vyšší energii než fotony rozptýlené pružně. Při vytvoření fotonu s nižší energií vzniká energiový rozdíl, který je vytvořen excitací fotonu na virtuální hladinu a jeho navrácením na excitovanou hladinu [obr. 4.3(b)]. V tomto případě se jedná o Stokesův Ramanův rozptyl. Virtuální hladina zaniká po vyzáření fotonu. Při vytvoření fotonu s vyšší energií než je energie primárního záření dochází k tomu, že foton je excitován z prvního excitovaného stavu do virtuálního stavu a pak se vrátí do základního stavu [obr. 4.3(c)]. V tomto případě se jedná o anti-Stokesův Ramanův rozptyl.



Obr. 4.3: Znázornění možných rozptylů fotonů na fononech: (a) Rayleighův rozptyl, (b) Stokesův Ramanův rozptyl a (c) anti-Stokesův Ramanův rozptyl. Přejato a upraveno z [24].

Celý tento proces se dá popsat vztahem, který spojuje vlnovou délku fotonu s jeho energií: $E = \hbar\omega \pm \Omega$, kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta, ω je kruhová frekvence, Ω je rozdíl energií mezi nerozptýleným a rozptýleným fotonem. Znaménko $\pm$ vyjadřuje, zda se jedná o Stokesův Ramanův rozptyl nebo anti-Stokesův Ramanův rozptyl. Při detekci se rozptýlené světlo rozloží podle vlnových délek. Takto se získá spektrum, ve kterém jsou na charakteristických frekvencích vidět nárůsty intenzit. Charakteristické frekvence jsou dány energiemi vzniklých či zaniklých fononů a jejich násobností či kombinací.

V grafenovém spektru jsou v intervalu od 1300 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} tři významné píky (obr. 4.4). Jsou to píky D, G a 2D (v literatuře někdy označovaný jako D'-pík). D-pík leží přibližně na hodnotě 1350 cm^{-1} , tento pík je charakteristický pro defekty grafenové vrstvy. V kvalitních grafenových vrstvách se D-pík nevyskytuje. G-pík se nachází přibližně na 1590 cm^{-1} a jeho relativní výška vypovídá o počtu vrstev. Poslední z píků je 2D-pík, který se nachází zhruba na 2800 cm^{-1} , jeho šířka vypovídá o transportních vlastnostech grafenu. Čím je širší a čím více je posunutý do vysokých hodnot, tím je horší vodivost vrstvy. Obecně platí, že v ramanovském spektru kvalitního grafenu by D-pík neměl být zastoupen a 2D-pík by měl být dvakrát vyšší než G-pík. Spektrum mnohvrstevnatého grafenu se blíží spektru grafitu [27–29].



Obr. 4.4: Porovnání Ramanova spektra ideálního grafenu a grafitu. Přejato a upraveno z [24]

5 TRANZISTOR

Významným milníkem v oblasti elektrotechniky se stal vynález tranzistoru a pozorování tranzistorového jevu v roce 1947 [30]. Jeho vynálezci byla v roce 1956 udělena Nobelova cena za fyziku. Tranzistor je polovodičová součástka, která se používá jako zesilovač signálu, spínač nebo jako invertor. V této kapitole se budeme věnovat popisu fungování tranzistoru.

5.1 MOSFET

Je mnoho používaných tranzistorů, ale pro přehlednost budeme rozebírat pouze typ nazývaný MOSFET, který je nejbližší k námi experimentálně používanému tranzistoru. Zkratka je z anglického *metal-oxid-semiconductor-field-effect-transistor*, v češtině tranzistor řízený polem se strukturou kov-oxid-polovodič.

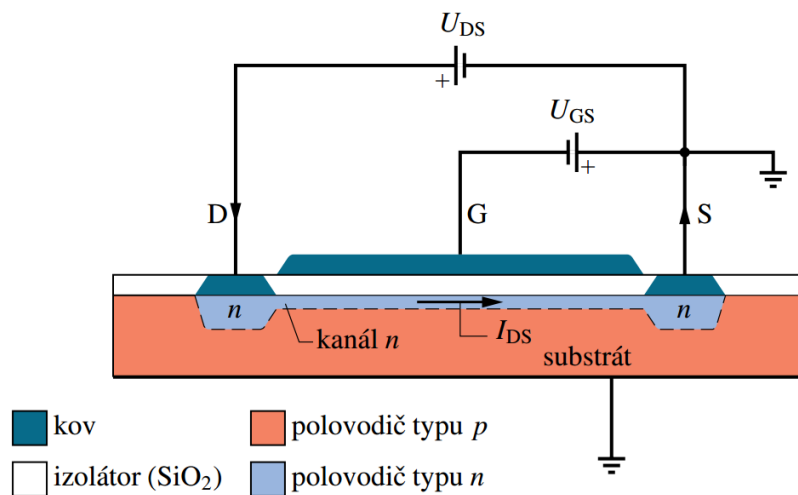
Tranzistor se skládá z vývodů S (emitor, z angl. *Source*), D (kolektor, z angl. *Drain*) a G (hradlo, z angl. *Gate*). V tranzistoru většinou měříme proud, který teče mezi vývody S a D. Tento proud je závislý na napětí, které je přivedeno na vývod G.

Struktura MOSFETu je na obr. 5.1. Substrát z mírně dotovaného polovodiče vytváří materiál typu p. V tomto substrátu jsou vytvořeny dva ostrůvky, které jsou ze silně dotovaného polovodiče typu n. Ostrůvky vytváří kontakty S a D a jsou spojeny kanálkem ze stejně dotovaného materiálu. Celý tranzistor je pokrytý nevodivou vrstvou, v které jsou pouze vývody na kontakty S a D. Nad kanálkem leží na nevodivé vrstvě elektroda G nazvaná hradlo.

Při přivedení kladného napětí na vývod D začne kanálkem protékat proud směrem k vývodu S. Velikost proudu je závislá na tloušťce kanálku, která se dá ovlivňovat napětím přivedeným na elektrodu G. Při přivedení záporného napětí na elektrodu dojde vlivem elektrického pole k vytlačení elektronů z kanálku do substrátu. To vede ke ztenčení kanálku a k poklesu hodnoty procházejícího proudu.

MOSFETy se často používají v digitálních logických obvodech. Pro tyto obvody jsou tranzistory navrženy tak, že fungují pouze ve dvou stavech. První stav, kdy je tranzistor „otevřený“ je logická jednička. Druhý „zavřený“ stav odpovídá logické nule. Je jasné, že díky této vlastnosti se stal srdcem všech dnešních integrovaných obvodů, jako např. procesorů a pamětí.

V roce 1965 vyslovil spoluzakladatel firmy Intel Gordon Moore pravidlo, které říká, že počet tranzistorů, které mohou být umístěny na integrovaný obvod, se při zachování stejné ceny zhruba každých 18 měsíců zdvojnásobí [31]. Toto pravidlo velice dobře vystihuje dosavadní vývoj počtu tranzistorů v procesorech a tím i snahu o



Obr. 5.1: Schéma MOSFETu s třemi vývody (D - drain, S - Source a G - Gate). Procházející proud kanálem n je závislý na velikosti napětí mezi hradlovou elektrodou G a emitorem S. Přejato z [32]

zvyšování výkonu současných počítačů. Toto neustálé zmenšování tranzistorů je limitováno fyzikálními zákonitostmi. V tranzistoru o velikosti pouze několika nanometrů se výrazně projevuje vliv kvantového chování částic a tento vliv vede k průchodu parazitního proudu, který znemožňuje funkčnost tranzistorů. Výroba malých tranzistorů je technologicky náročná, protože již malé nepřesnosti ve výrobě mají zásadní vliv na vlastnosti součástky. Současné tranzistory jsou vyráběny z křemíku. Vhodnou náhradou by mohl být grafen, kde pohyblivost nosičů náboje je mnohem vyšší než pohyblivost nosičů náboje v křemíku.

5.2 Grafenový polem řízený tranzistor

Grafen se zdá být vhodným materiálem pro nové polem řízené tranzistory (FET), tranzistory s grafenovou vrstvou se začaly v literatuře označovat jako (GFET - z anglického *Graphene Field-Effect Transistor*). Díky velké pohyblivosti nosičů náboje v grafenu by bylo možné vytvořit nové vysokofrekvenční tranzistory.

I u relativně špatného grafenu s malou pohyblivostí nosičů náboje ($\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) bylo dosaženo proudového zesílení až do frekvencí 100 GHz, při velikosti hradla 240 nm. Což je lepší, než pro křemíkový MOSFET o stejné délce hradla [33].

Pro logické obvody je situace složitější. V logických obvodech jsou důležité dva stavy. Stav, kdy proud tranzistorem teče, a stav, kdy proud tranzistorem neprotéká, nebo protéká velmi málo. Klíčovým parametrem těchto tranzistorů je poměr těchto proudů (*on/off ratio*). Grafenové polem řízené tranzistory mají konečnou minimální vodivost (v řádu $4e^2/h$) díky absenci zakázaného pásu v pásové struktuře grafenu [21]. To dělá grafen nevhodným pro logické obvody, protože poměr proudů je příliš malý. Existují však metody, jak je možné zvýšit kontrastní poměr grafenových tranzistorů, např. zúžením grafenové vrstvy na šířku pouze několika nanometrů, do tzv. nanopásky (anglicky *nanoribbon*). Další možnosti jsou řízení pomocí spinu, kvantové tečky a jednoelektronové tranzistory, kde dochází k oddělení hladin díky kvantovému uvěznění či coulombovské bloádě.

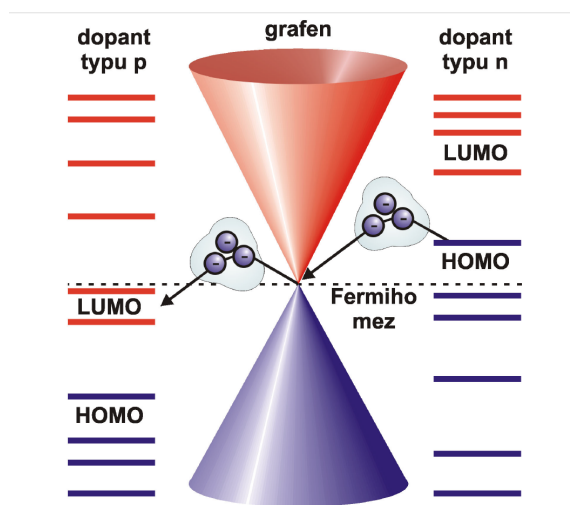
Grafenový polem řízený tranzistor je konstrukcí velice podobný MOSFETu. Skládá se zpravidla ze substrátu, grafenové vrstvy a třech vodivých kontaktů. Substrátem často bývá křemík s 280nm dielektrickou vrstvou SiO_2 . Na dielektrickou vrstvu je položena vrstva grafenu, která je na krajích vodivě spojena se dvěma kovovými kontakty. Tyto dva kontakty tvoří elektrody kolektor (*Drain*) a emitor (*Source*). Nakonec je křemíkový substrát ze spodní strany připojen k poslednímu kontaktu, který vytváří hradlo (*back gate*). Toto uspořádání je velice oblíbené a často v experimentech používané. Pro reálné aplikace ale není vhodné, kvůli velké parazitní kapacitanci [34].

Další cestou jak dosáhnout většího proudového kontrastu je chemické dotování grafenu. Je to interakce grafenové vrstvy s částicemi jiného chemického složení. Rozlišují se dva základní typy chemického dopování - substituční dopování a dopování pomocí adsorpce na povrch grafenu [35, 36].

Při nahrazení uhlíku jiným prvkem s jiným počtem valenčních elektronů se jedná o substituční dopování. Mohou být použity například bór B (polovodič typu p) nebo dusík N (polovodič typu n). Tímto typem dopování jsou narušeny vazby mezi nejbližšími uhlíky a změní se elektronová struktura grafenu. Tímto je narušena sp^2 hybridizace uhlíků v grafenu a dojde ke změně pásové struktury. To vede ke snížení

pohyblivosti nosičů náboje a k rozšíření gapu mezi valenčním a vodivostním pásem [35]. Je to jedna z možných cest, jak lze grafen upravit pro použití v logických obvodech.

Dotování grafenu adsorpcí molekul na jeho povrch je proces nedestruktivní a velmi často i vratný [36]. Při tomto typu dopování dochází k přenášení náboje mezi grafenem a dopantem. Dopování elektrony nastává při přímém přenosu náboje mezi grafenem a adsorbovaným dopantem. To je způsobeno rozdílem chemických potenciálů na rozhraní, což je dáno relativní polohou Fermiho hladiny grafenu vůči nejvyšším obsazeným a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalům dopantu (HOMO - *highest occupied molecular orbitals* a LUMO - *lowest unoccupied molecular orbitals*) [37]. Pokud energetická hladina LUMO leží pod Fermiho mezí grafenu, mohou elektrony vystupovat z grafenu a proudit do dopantu. Dopant funguje jako akceptor, a vytváří tak p-typ vodivost grafenu. V opačném případě, kdy HOMO adsorbované dopanty leží nad Fermiho mezí grafenu, tak se dopant chová jako donor a dopuje grafenovou vrstvu elektrony a vzniká tak n vodivost grafenu. Grafen se ukázal být citlivý na přítomnost dopantu na povrchu a to vedlo k velkému zájmu o využití grafenu při výrobě senzorů.

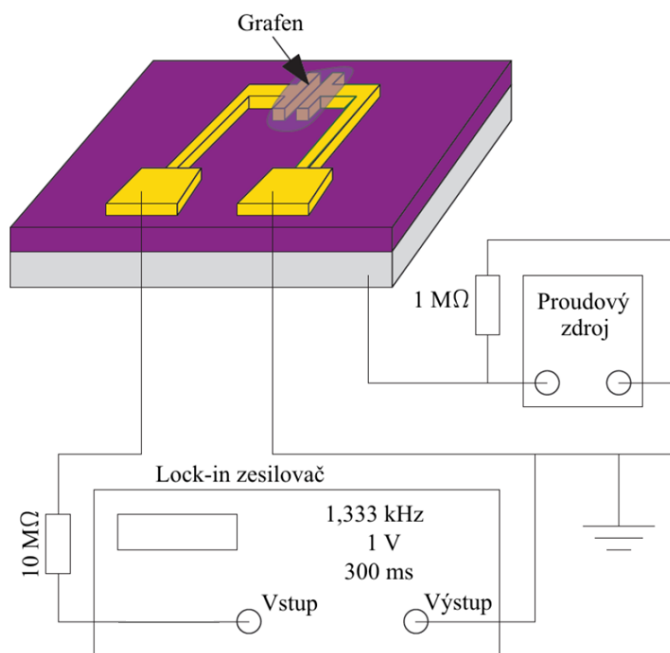


Obr. 5.2: Schéma znázorňující valenční a vodivostní pásy grafenu a relativní pozici Fermiho hladiny vůči nejnižším neobsazeným (LUMO) a nejvyšším obsazeným (HOMO) molekulovým orbitalům. Přejato z [35]

5.2.1 Měření elektrických vlastností grafenového tranzistoru

Vytvořený grafenový tranzistor je připojen k Lock-in zesilovači (zařízení od firmy *Stanford Research Systems*) a proudovému zdroji podle obr. 5.3. Signál z Lock-in

zesilovače jde přes $10\text{ M}\Omega$ odpor do grafenu. Z grafenu se vrací zpět do zesilovače. $10\text{ M}\Omega$ odpor je mnohem vyšší než odpor grafenové vrstvy, proto spolu s použitým napětím udávají proud, který teče grafenem. Při použití napětí 1 V teče grafenem proud 100 nA . Při našich experimentech byla nastavena frekvence zesilovače na $1,333\text{ kHz}$ a časová konstanta byla 300 ms . Druhou částí obvodu je proudový zdroj, který přes odpor $1\text{ M}\Omega$ vytváří hradlové napětí na zadní straně substrátu.



Obr. 5.3: Schéma zapojení grafenového tranzistoru k Lock-in zesilovači a proudovému zdroji. Frekvence zesilovače byla při experimentech nastavena na $1,333\text{ kHz}$, napětí na 1 V a časová konstanta byla 300 ms . Přejato a upraveno z [38].

Lock-in zesilovač je zařízení schopné měřit slabé signály i v prostředí s vysokou úrovní šumu. Zesilovač využívá ortogonalitu sinusových funkcí. Při skalárním součinu dvou sinusových funkcí o frekvencích f_1 a f_2 , kde $f_1 \neq f_2$ na časovém úseku t , který je mnohem delší než perioda funkcí, je výsledek nula. Pokud jsou frekvence stejné $f_1 = f_2$ a jsou ve fázi, výsledek skalárního součinu je nenulový. Tímto způsobem je možné z detekovaného signálu dostat pouze funkci referenční. Zesilovač tedy každou příchozí frekvenci skalárně vynásobí s referenčním signálem. Tento součin bude nenulový pouze pokud příchozí frekvence bude frekvence referenční.

5.2.2 Výpočet pohyblivosti nosičů náboje

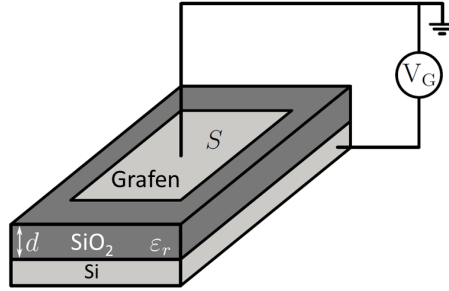
Pro určení kvality grafenu se používá hodnota pohyblivosti nosičů náboje. Pohyblivost se dá vypočítat z průběhu odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí.

V této části se budeme věnovat výpočtu této hodnoty z experimentálně naměřených dat.

Změnu koncentrace nosičů náboje v grafenu způsobuje také přiložené hradlové napětí V_G , toto napětí je přivedeno na křemík. Grafen od křemíku odděluje 280nm vrstva SiO_2 . Přivedené napětí způsobí hromadění nosičů náboje v grafenu stejně jako v deskovém kondenzátoru, obr. 5.4, tedy

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} V_G, \quad (5.1)$$

kde ε_0 je permeabilita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$), ε_r je relativní permitivita mezi elektrodami (pro SiO_2 je $\varepsilon_{r\text{SiO}_2} = 3,9$), S je plocha menší elektrody (grafenu) a d je tloušťka nevodivé dielektrické vrstvy.



Obr. 5.4: Základní schéma kontaktovaného grafenu, který se po připojení V_G chová jako deskový kondenzátor.

Celkový náboj Q v grafenu definujeme jako $Q = eN$, kde e je elementární náboj elektronu a N je počet nosičů náboje. Pro koncentraci nosičů náboje pak platí, že $n = \frac{N}{S}$, zde

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{GrSiO}_2}}{ed} V_G. \quad (5.2)$$

Z rovnice (5.2) vidíme, že jedinou proměnou ve vztahu pro koncentraci nosičů náboje je hradlové napětí V_G . Můžeme tedy napsat, že $n = pV_G$, kde p je konstanta, která je dána konstrukcí a materiálem nevodivé plochy. Pro 280nm vrstvu SiO_2 má p hodnotu $7,7 \cdot 10^{-14} \text{V}^{-1} \text{m}^{-2}$.

V ideálním grafenovém vzorku je vodivost lineární, jak ukazuje obr. 5.5(a). Diracův bod se tedy nachází v nulové hodnotě hradlového napětí. Při zvyšujícím se hradlovém napětí V_G dochází k hromadění elektronů v grafenu a zvyšuje se jeho elektronová vodivost. V případě záporného hradlového napětí jsou nosiče náboje

díry. Pohyblivost obou druhů nosičů náboje je možné určit pomocí vztahu

$$\mu = \frac{1}{en\rho_x}, \quad (5.3)$$

kde e je elementární náboj, n je koncentrace nosičů náboje, ρ_x je měrný odpor a μ je pohyblivost. Hodnota podélné složky měrného odporu ρ_x se spočítá ze vztahu

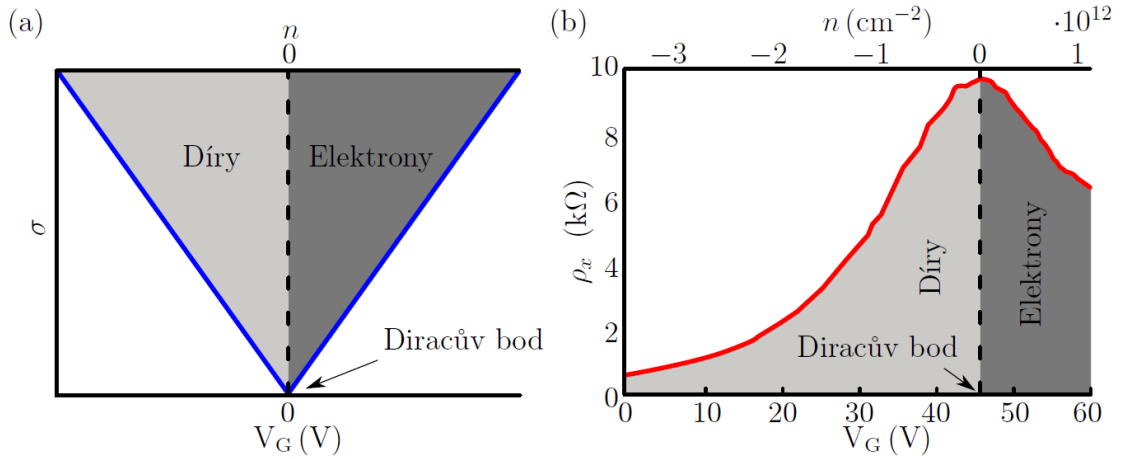
$$\rho_x = \frac{VW}{IL}, \quad (5.4)$$

kde V je napětí mezi elektrodami na grafenu, W je šířka grafenu (vodiče), I je proud protékající vzorkem a L je délka grafenu, tedy vzdálenost elektrod. Z Ohmova zákona jsme schopni spočítat odpor $R = \frac{V}{I}$, vztah přejde do verze

$$\rho_x = \frac{RW}{L}, \quad (5.5)$$

kde je měrný odpor ρ_x vztažen na tloušťku jedné monovrstvy grafenu.

V reálných grafenových zařízeních se spíše setkáváme s tím, že je Diracův bod posunutý, viz obr. 5.5(b). To je způsobeno dotováním nebo adsorpcí molekul. Pokud je hodnota ρ_x vyšší pro nižší hradlová napětí, tak jsou dominantním nosičem náboje elektrony. V opačném případě jsou to díry.



Obr. 5.5: (a) Transportní měření ideálního grafenového vzorku. Diracův bod je lokalizován v nulové hodnotě V_G . Při nulovém hradlovém napětí je tak maximální odpor. Při zvýšení napětí V_G dojde k hromadění elektronů v grafenu a tím k zvýšení vodivosti. Při záporných hodnotách V_G jsou nosičem náboje díry. (b) Měrný odpor reálného grafenového vzorku, kde je Diracův bod posunutý na hodnotu $V_G = 46$ V, což odpovídá polovodiči typu p .

Pokud chceme určit pohyblivost nosičů náboje v reálném vzorku je nejlepší naměřit více hodnot měrného odporu v závislosti na V_G . Měrný odpor pak převedeme na měrnou vodivost, tedy $\sigma_x = \frac{1}{\rho_x}$, a výsledky vykreslíme do závislosti měrné vodivosti σ_x na koncentraci nosičů náboje n pomocí rovnice (5.2). Tato závislost by měla být lineární, tedy $\sigma_x = \mu en$. Ze směrnice této přímky μe je možné pohyblivost spočítat.

Při reálném experimentu nebude nikdy závislost měrné vodivosti σ_x na koncentraci nosičů náboje n lineární. Je to způsobeno vlivem měřících přístrojů a celé aparatury.

5.3 Vliv rentgenového záření na grafenový tranzistor

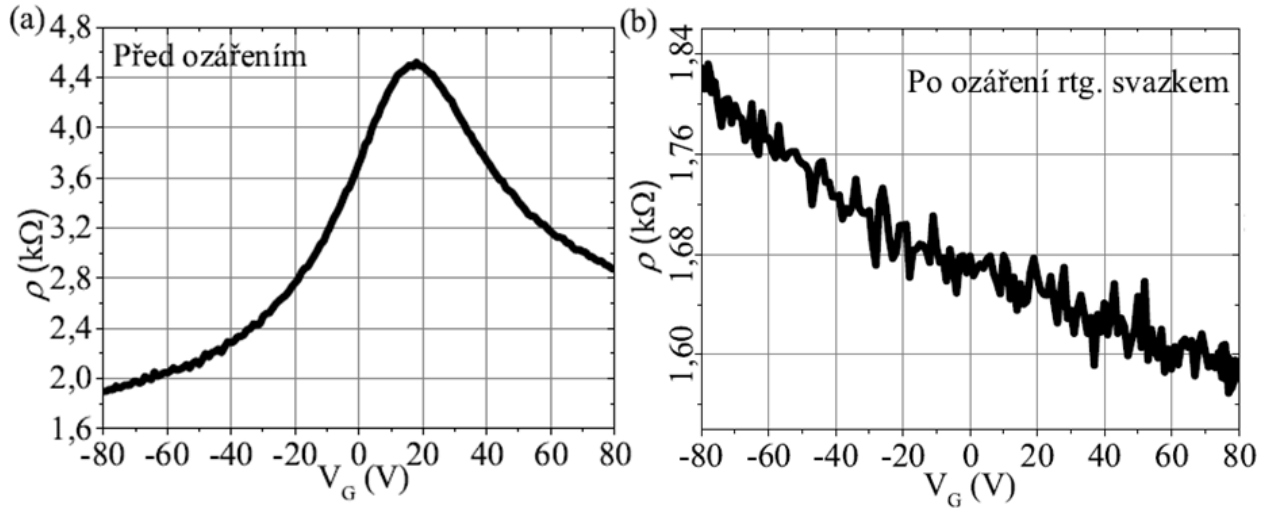
Pro charakterizaci tenkých vrstev se často používá rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS). Touto metodou je možné získat informace o prvkovém složení vrstvy a vazbách mezi atomy. Při měření je vzorek vystaven rentgenovému záření, které je schopné pronikat do hloubky až několika mikrometrů. Fotony jsou v materiálu absorbovány. Jejich energie je předána vnitřním elektronům atomů tvořících vzorek. Tyto elektrony mohou být z materiálu emitovány a měřeny fotoelektronovým spektrometrem. Kinetická energie těchto fotoelektronů je rovna rozdílu energie dopadajících fotonů a vazebné energie elektronu v atomu a výstupní práce.

Při charakterizaci grafenového polem řízeného tranzistoru pomocí XPS je nutné vzít v úvahu také možný vliv rentgenového záření na ionizaci defektů v nevodivé vrstvě. Při experimentech, kdy byly klasické tranzistory vystaveny ionizujícímu záření, byly pozorovány změny v transportních vlastnostech tranzistorů [39–41]. V průběhu ozařování jsou v dielektriku vytvořeny páry elektron díra. V případě SiO_2 jsou elektrony mnohem pohyblivější než díry. Elektrony jsou schopné opustit dielektrikum v čase kratším než pikosekunda [42]. Pomalu pohybující se díry mohou být zachyceny defekty. To bývají většinou kyslíkové vakance, které se nejčastěji vyskytují ve vzdálenosti 4–8 nm od povrchu SiO_2 [43]. Díry zachycené v defektech vytváří kladný potenciál, který může, stejně jako hradlové napětí, grafenovou vrstvu elektrostaticky negativně dotovat.

Při experimentech s ozařováním grafenového polem řízeného tranzistoru rentgenovým svazkem byl použit tranzistor s 25nm pasivační vrstvou Al_2O_3 . Na obr. 5.6(a) je ukázaný měrný odpor grafenového tranzistoru v závislosti na hradlovém napětí. Je vidět, že Diracův bod se nachází v blízkosti nulového hradlového napětí. To je způsobeno tím, že při depozici pasivační vrstvy byl vzorek žíhán na teplotu 130 °C. Při žíhání byly z povrchu odstraněny molekuly vody a kyslíku.

Po ozáření tohoto tranzistoru rentgenovým svazkem sledujeme rostoucí měrný odpor se snižujícím se hradlovým napětím. To vypovídá o posunu Diracova bodu do záporných hodnot hradlového napětí až mimo měřený rozsah. To je způsobeno negativním dopováním grafenové vrstvy elektrony, které v grafenu zůstanou i po vypnutí rentgenu. Tento efekt se vysvětluje vznikem kladně nabitých děr, zachycených v defektech v dielektrické oddělovací vrstvě (SiO_2) [44].

V následujícím experimentu byla měřena závislost měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při současném působení rentgenového záření na tranzistor. Naměřená křivka je na obr. 5.7, do obrázku je též přidána původní závislost měrného



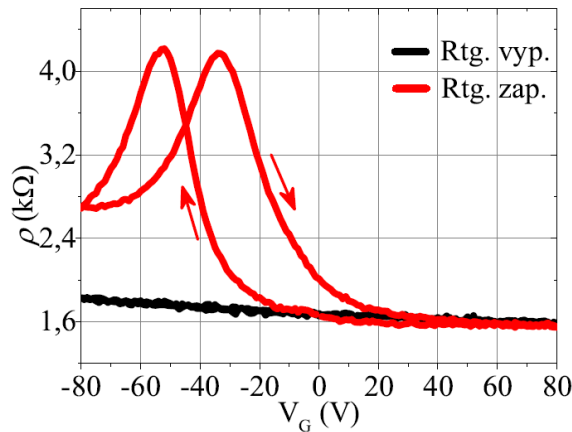
Obr. 5.6: (a) Měření měrného odporu grafenového tranzistoru s pasivační vrstvou Al_2O_3 v závislosti na hradlovém napětí (v UHV komoře). Diracův bod se nachází na hodnotě $V_G = 17$ V. (b) Měrný odpor stejného grafenového tranzistoru po ozáření rentgenovým svazkem. Je vidět, že Diracův bod se nachází v záporných hodnotách hradlového napětí mimo dosah měřících přístrojů. To vypovídá o negativním dopování grafenu vlivem rentgenového svazku. Přejato a upraveno z [45].

odporu na hradlovém napětí po ozáření rentgenovým svazkem.

Při působení rentgenového svazku byla pozorována výrazná změna dotování grafenové vrstvy. Toto dopování může být způsobeno snížením vlivu negativního dopování, které bylo způsobeno prvním osvětlením vzorku. Při působení záporného hradlového napětí a rentgenového svazku dochází v SiO_2 k toku elektronů, které směřují ke grafenu. Tyto elektrony mohou neutralizovat nabitě defekty [44]. Po vypnutí rentgenu se Diracův bod vrátí do polohy, jako po prvním ozařování, tedy hluboko do záporných hodnot hradlového napětí.

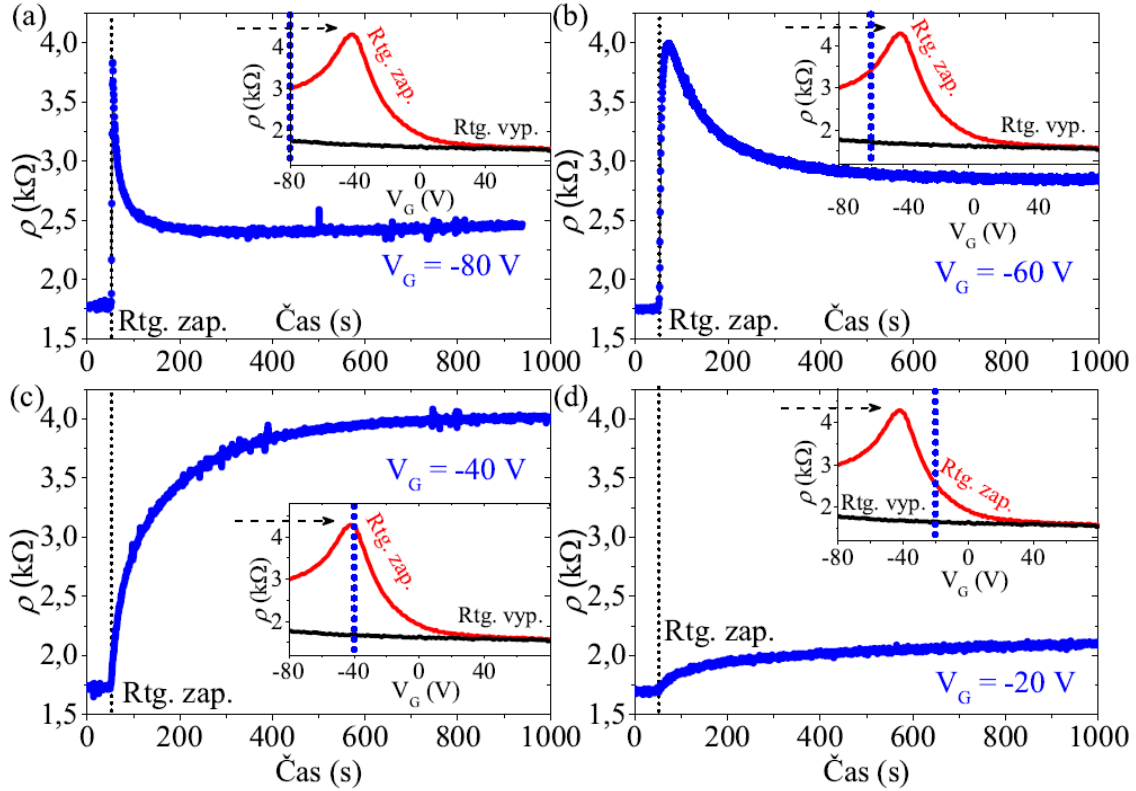
Další možností, jak sledovat změnu dopování grafenové vrstvy, je měření vývoje měrného odporu v čase. Při sledování odporu a vystavení tranzistoru rentgenovému svazku dojde při určitých hodnotách hradlového napětí k přechodu Diracova bodu. Toto měření bylo provedeno pro hradlová napětí $V_G = -80$ V, $V_G = -60$ V, $V_G = -40$ V a $V_G = -20$ V, rentgen byl vždy spuštěn v 50. sekundě měření. Výsledky měření jsou na obr. 5.8.

Z časového vyčítání měrného odporu pro hradlové napětí $V_G = -80$ V [obr. 5.8(a)] je vidět, že po osvětlení rentgenem dochází k růstu měrného odporu. Tento růst odporu je způsoben vlivem snižování koncentrace elektronů (nosičů náboje) v původně negativně dopované grafenové vrstvě. Po překročení maximální hodnoty měrného odporu (Diracova bodu) dochází k poklesu měrného odporu grafenu vlivem zvyšování



Obr. 5.7: Výsledek měření měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při současném ozařování tranzistoru rentgenovým svazkem. Červená křivka charakterizuje závislost měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při zapnutém rentgenu a šipky naznačují směr měření. Černá křivka popisuje závislost měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při vypnutém rentgenu. Mezi oběma stavy je možné opakovaně přepínat. Přejato a upraveno z [45].

koncentrace děr v grafenové vrstvě. Pro hradlové napětí $V_G = -60$ V [obr. 5.8(a)] je sledován stejný průběh měrného odporu jako v případě hradlového napětí $V_G = -80$ V. S výjimkou toho, že k růstu odporu dochází pomaleji než v předchozím případě ($V_G = -80$ V). Toto zpomalení je způsobeno vyšší koncentrací elektronů v grafenové vrstvě. Při ozáření je tato koncentrace snižována a tak dochází k pomalejšímu dosažení maximálního odporu v případě hradlového napětí $V_G = -60$ V než v případě hradlového napětí $V_G = -80$ V. Obr. 5.8(c) ukazuje vývoj měrného odporu v čase pro hradlové napětí $V_G = -40$ V. Ozařování tranzistoru při tomto hradlovém napětí má za následek pouze růst měrného odporu grafenové vrstvy. Tento růst měrného odporu je způsobený snižováním koncentrace elektronů v grafenu. Diracův bod však není překročen a tak dominantním nosičem náboje zůstávají po celou dobu měření elektrony. Poslední obr. 5.8(d) popisuje změnu měrného odporu v čase pro hradlové napětí $V_G = -20$ V. Zde je pozorováno, že při ozáření dojde pouze k menšímu nárůstu měrného odporu grafenu. Vznik tohoto nárůstu je stejný jako v předchozích případech, tedy snižování koncentrace elektronů v grafenu. Tento malý nárůst odpovídá i schematickým obrázkům posuvu Diracova bodu při ozařování, které jsou přiloženy pro jednotlivá hradlová napětí na obr. 5.8.



Obr. 5.8: Měření měrného odporu grafenového tranzistoru v závislosti na čase při ozařování rentgenem. Rentgenový zdroj byl zapnutý v čase 50 sekund od začátku měření. Závislost je měřena pro různá hradlová napětí. Tranzistor byl již jednou rentgenem ozářen. Změna transportních vlastností je způsobena neutralizací kladně nabitých defektů. (a) Měření pro hradlové napětí $V_G = -80$ V, kde po osvětlení rentgenem dochází k růstu měrného odporu vlivem snižování koncentrace elektronů v původně negativně dopované grafenové vrstvě. Následuje snížení měrného odporu vlivem zvyšování koncentrace děr. (b) Měření pro hradlové napětí $V_G = -60$ V, kde dochází ke stejnému jevu jako v případě hradlového napětí $V_G = -80$ V. (c) Měření pro hradlové napětí $V_G = -40$ V, kde dochází pouze k nárůstu měrného odporu vlivem snižování koncentrace elektronů v grafenové vrstvě. (d) Poslední obrázek pro měření při hradlovém napětí $V_G = -20$ V, kde také dochází ke zvyšování měrného odporu vlivem snižování koncentrace děr v grafenu. Změna transportních vlastností je také naznačena na vložených obrázcích. Přejato a upraveno z [45].

6 ELEKTRONOVÝ SVAZEK

Pojem elektron byl zaveden poté, co J.J. Thomson a jeho kolegové vysvětlili podstatu katodového záření. Objevem této subatomární částice se otevřela nová oblast technologického výzkumu. Svazek elektronů pohybujících se stejným směrem a stejnou rychlostí je chápán jako elektronový paprsek (EB z ang. *electron beam*). Mezi nejzásadnější zařízení využívající elektronový paprsek se řadí elektronka a elektronový mikroskop. V minulosti také velice známé vakuové televizní obrazovky.

Základním principem je transport elektronů o určité energii volným prostorem, bez kontaktu pevných těles a s velmi dobrou lokalizací. Elektrony jsou emitovány z wolframové elektrody ohřáté na vysokou teplotu a připojené na záporný potenciál. Elektrony postupují přes mřížku tvořenou tzv. Wehneltovým válcem k anodě. Mezi mřížku a anodu je připojeno vysoké urychlovací napětí, které dává elektronům konečnou energii. To je princip vzniku svazku elektronů, který může být dále fokusován a vychylován s pomocí tzv. magnetických čoček. Nejznámější aplikací využívající tento princip je elektronový mikroskop.

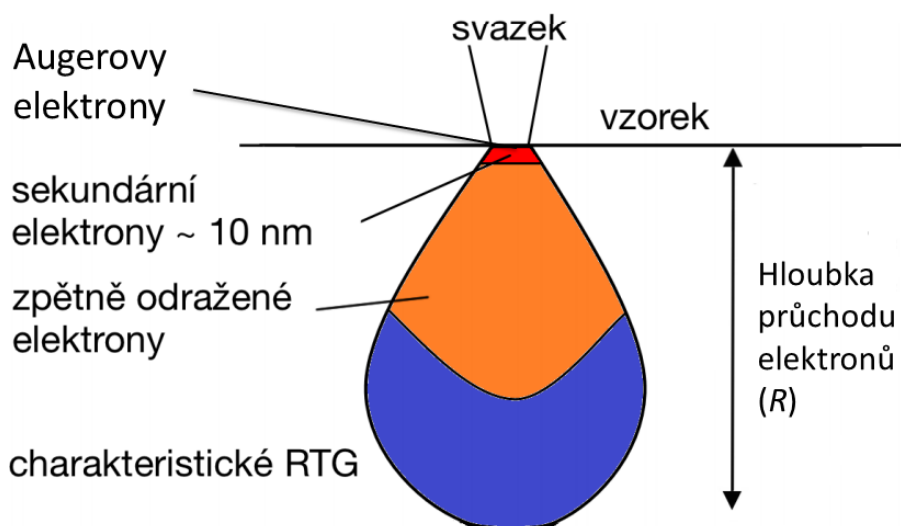
6.1 Interakce elektronového svazku a pevné látky

Při interakci elektronového svazku se vzorkem dochází k penetraci elektronů a vzorku. Při velké energii elektronů a při zkoumání tenkého vzorku může dojít k průchodu elektronů skrz vzorek. Této skutečnosti využívá transmisní elektronový mikroskop (TEM). Při použití nižší energie a silnějšího vzorku dojde k interakci, následkem které část záření může být pružnými srážkami zpět odražena, nebo mohou být emitovány (obr. 6.1):

- **Zpětně rozptýlené elektrony** – Pronikají pod povrch, kde ovšem ztrácí jen malé množství energie, a pružnými srážkami jsou opět vyraženy zpět z materiálu ven. Tyto elektrony jsou v literatuře označovány zkratkou BSE, která vychází z ang. *Backscattered Electron*.
- **Sekundární elektrony** – Primární elektrony při interakci se vzorkem mohou vyrazit elektrony z atomových orbitalů. Tyto elektrony, označované jako sekundární elektrony (SE z ang. *Secondary Electrons*), se uvolňují a jsou vyzářovány z materiálu.
- **Augerovy elektrony** – Vznikají Augerovým jevem. Nejprve dochází k vyražení elektronu z vnitřního elektronového orbitalu v atomu, na jehož místo přeskočí elektron z vyšší hladiny za současné emise energetického přebytku. Energie

může být pohlcena dalším elektronem a v případě, že je její velikost dostatečná, dochází k jejímu vyzáření ve formě fotonu nebo Augerova elektronu (Augerovy elektrony).

- **Charakteristické rentgenové záření** – Při uvolnění SE vzniká v elektronovém obalu díra. Proto dochází k přeskokům elektronů z vyšší energetické hladiny na nižší hladinu a rozdíl energií je vyzářen jako rentgenové záření s vlnovou délkou 10^{-9} až 10^{-12} m. Vlnová délka záření odpovídá energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami, mezi kterými došlo k přesunutí elektronu.
- **Brzdné rentgenové záření** – Toto záření má spojité spektrum a je závislé na energii primárních elektronů. Při nárazu elektronů do vzorku dochází k jejich zpomalování a odevzdaná energie je vyzářena v podobě fotonu.



Obr. 6.1: Obrázek průniku primárních elektronů do vzorku a interakce primárních elektronů s materiálem (vytvoření Augerových, sekundárních a zpětně odražených elektronů a vznik charakteristického rentgenového záření).

Hloubka penetrace primárního svazku do vzorku je závislá na energii svazku elektronů a na materiálu vzorku. Hloubka průchodu (vyjde v nm) je dána vztahem [46, 47]:

$$R = 1,15 \times 10^2 \times E_p^{1,35} / \sigma \quad (6.1)$$

kde E_p je energie primárního svazku dosazována v keV a σ je hustota materiálu dosazována v g/cm^3 .

Dalším důležitým parametrem je hloubka úniku (z ang. *escape depth*) (vyjde v nm), je to maximální hloubka, ze které jsou elektrony schopné opustit vzorek. Tato hloubka je dána [46, 47]:

$$X_s = 50,4 \times E_p^{1,35} / \sigma \quad (6.2)$$

kde E_p je energie primárního svazku dosazována v keV a σ je hustota materiálu dosazována v g/cm³.

7 VÝROBA GRAFENU

7.1 Exfoliace

První grafenová vrstva byla připravena skupinou A. Geima v roce 2004 [7] metodou mechanické exfoliace. Při této metodě je k oddělení jednotlivých vrstev grafenu z grafitu použita lepicí páska. Za první experimentální přípravu grafenové vrstvy byla udělena v roce 2010 Nobelova cena za fyziku.

Metoda spočívá v nanesení tlusté vrstvy grafitu na lepicí pásku. Páska se následně překládá a dochází k oddělování vrstev grafitu. Když na pásce zbývá jen několik málo vrstev grafitu, tak se páska s grafitem přiloží na substrát a odtrhne. Když je adheze mezi substrátem a grafitem vyšší než působení meziatomárních sil mezi jednotlivými vrstvami v grafitu, dojde k oddělení malého množství vrstev grafitu na substrát. Za ideálních podmínek a s nutnou dávkou štěstí dojde k oddělení jedné vrstvy grafenu, která zůstane na substrátu.

Velkou výhodou této metody je, že vzniká čistý grafen, který se dostal do kontaktu pouze se substrátem. Exfoliovaný grafen je také velice kvalitní a často bez defektů. Nevýhodou této metody je, že je vždy vyrobena pouze malá plocha grafenu, maximálně několik desítek mikrometrů [48].

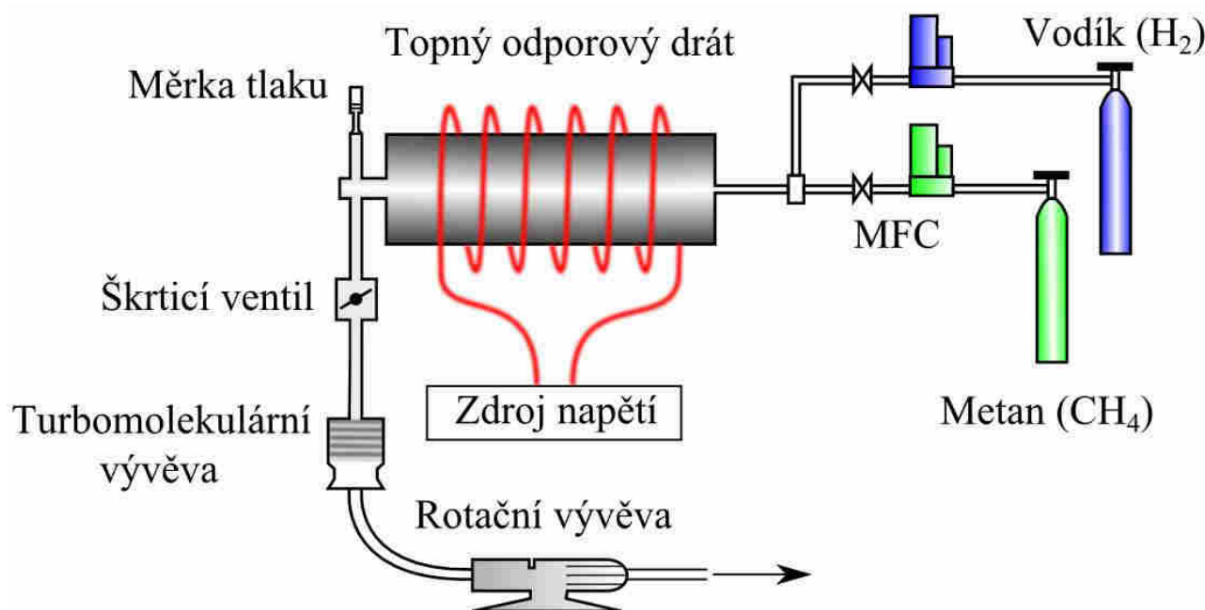
7.2 CVD grafen

CVD metoda, neboli Chemická depozice z plynné fáze (z ang. *Chemical Vapor Deposition*) [49] je metoda, která umožňuje vyrobit velkoplošný grafen, jehož velikost je omezena pouze velikostí reakční komory. Grafen vzniká na povrchu kovového substrátu [50]. Růst grafenu je zapříčiněn žháním kovového substrátu (katalyzátoru) v uhlovodíkové atmosféře. Obvykle se používá metan, který se při teplotě cca 1000 °C na povrchu kovu rozkládá a vytváří grafenovou vrstvu. Tato výroba grafenu je ideální pro jeho průmyslovou výrobu. Nevýhodou je, že kvalita grafenu je závislá na kvalitě katalyzátoru. Takto vyrobený grafen má nižší kvalitu než grafen vyrobený metodou exfoliace. Dalším problémem této metody je přenos grafenu z katalyzátoru na substrát, při kterém dochází k znečištění a možnému poškození grafenové vrstvy.

7.2.1 Reaktor

Reaktor pro výrobu grafenu se skládá ze vstupní části, reaktorové části a výstupní části, (obr. 7.1). Vstupní část slouží k regulaci toku plynů, které vstupují do reaktoru. Do reaktoru vstupuje vodík s metanem v typickém poměru 20:1. Tok vstupních plynů do reaktoru je nastavován pomocí ventilů ovládaných počítačem MFC (z ang.

Mass Flow Controllers). Reaktor je zahříván na teplotu nad 1000 °C pomocí odporového topného drátu připojeného ke zdroji stejnosměrného napětí. Vysoká teplota způsobí rozklad prekursoru (CH_4) na katalyzátoru a růst grafenu na povrchu. Výstupní část slouží k regulaci tlaku v reaktoru pomocí turbomolekulární vývěvy a rotační vývěvy. Reaktor na ÚFI byl vyroben Ing. Pavlem Procházkou v rámci jeho diplomové práce [24].

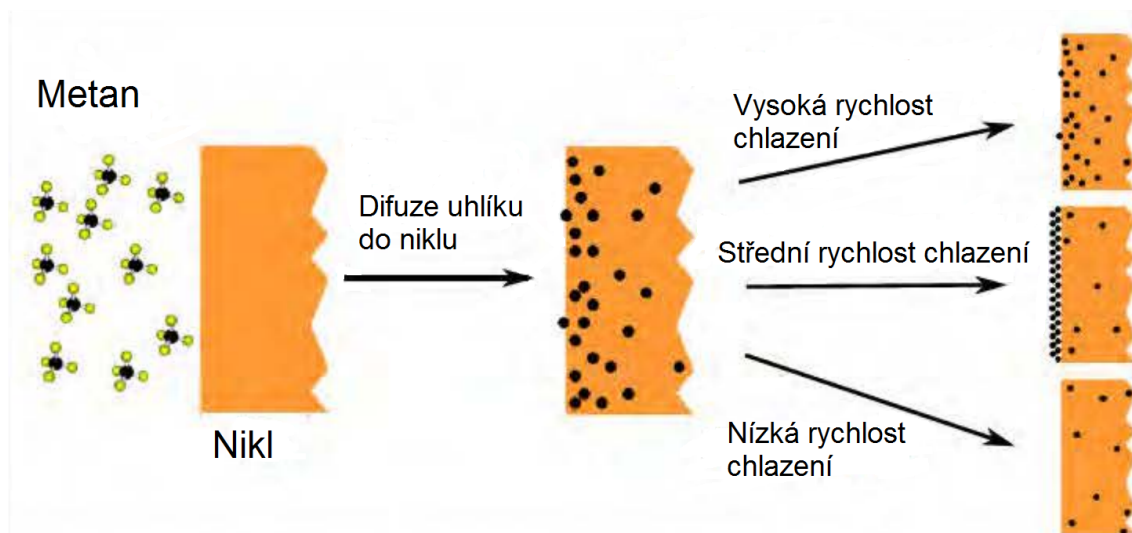


Obr. 7.1: Schéma reaktoru pro výrobu grafenu metodou CVD, přejato z [24].

K rozkladu prekursoru dochází na povrchu katalyzátoru v reaktoru. Uhlíkové atomy se pohybují po povrchu katalyzátoru, dokud se nepřipojí ke kousku grafenu či nevytvoří zárodek grafenu. Tento růst je pomalý a jeho rychlost je regulována množstvím vodíku a tlakem v reaktoru. Vodík slouží k leptání malých zárodků grafenu. Rozklad prekursoru na katalyzátoru probíhá při teplotách kolem 1000 °C.

7.3 Měděný katalyzátor

Kvalita grafenu je úzce svázaná s kvalitou katalyzátoru, kterým bývají nejčastěji nikl [49, 50] nebo měď [51, 52]. Nikl má nevýhodu, že do intersticiálních poloh jeho krystalické mřížky při vysokých teplotách (nad 900 °C) snadno difundují atomy uhlíku. Tyto atomy uhlíku se při chlazení vrací zpět na povrch a jsou zdrojem sekundárního růstu grafenu ze spodní strany (obr. 7.2). To vede k vytváření dalších vrstev grafenu na spodní straně již vytvořené vrstvy.



Obr. 7.2: Obrázek popisující difundování uhlíku do intersticiálních poloh ve vrstvě niklu a následný vliv chlazení na formování grafenu na povrchu.

V mědi je velice malá rozpustnost uhlíku a uhlík tedy nedifunduje do krystalické mřížky. Při chlazení tedy nedochází k nežádoucímu růstu grafenu ze spodní strany. Grafen roste jen při katalytické reakci prekursoru přímo na povrchu mědi, a proto je na mědi jednodušší dosáhnout při dané teplotě a daném tlaku vytvoření jedné vrstvy grafenu [52–54]. Tento postup vede k možnosti výroby velké plochy pokryté grafenem, která je vhodná na užití v elektrotechnice.

Pro výrobu grafenu na ÚFI je používána komerčně dostupná válcová měděná fólie. Tato fólie je před použitím žhánána na 1000 °C po dobu 30 minut ve vodíkové atmosféře. Při žhánání dochází k čištění a srovnávání povrchu mědi, která je díky technologickému zpracování drsná.

Nejčastěji používaným uhlovodíkovým prekurzorem je metan (CH_4). Metan má jednoduchou strukturu a je stabilní. Díky své stabilitě má nízkou rychlost rozkladu i za vysokých teplot v reaktoru (800–1000 °C). Nižší rychlost rozkladu ponechává uhlíku dostatek času k tomu, aby vytvořil krystalickou vazbu, pokud by se použil jiný uhlovodík, musel by se změnit i poměr vstupních plynů a zvýšit množství vodíku, aby brzdil příliš rychlé formování grafenu.

Tímto způsobem se vyrábí polykrystalický grafen se zrnky menšími než 2 μm . Velikost zrn ovlivňuje elektrické transportní vlastnosti vrstvy, protože na hranicích zrn dochází k rozptylům nosičů náboje [55]. Jednou z cest, jak zvětšit grafenová zrna, je snížit počet nukleačních center na měděné fólii. Při výrobě takové fólie se na substrát Si/SiO_2 iontovým naprašováním nanese tenká vrstva mědi. Na měděné vrstvě je elektrolýzou v roztoku kyseliny sírové (H_2SO_4) a síranu měďnatého (CuSO_4) vytvořena 24 μm tlustá podpurná vrstva. Po sloupnutí mědi se substrátu je vytvořena fólie

jejíž drsnost je o dva řády menší než drsnost běžně používané fólie [56].

7.4 Přenos grafenu na vzorek

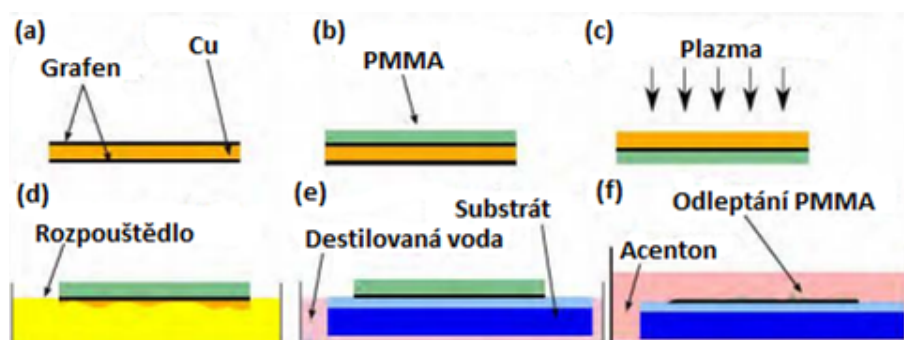
Posledním krokem výroby je přenos grafenu z katalyzátoru na nevodivý vzorek. Vzorkem je ve většině případů křemík s 280nm vrstvou SiO_2 . Takto tlustá vrstva má výhodu, že je na ní možné grafenovou vrstvu vidět.

Prvním krokem přenosu je nanesení polymethylmethakrylátu (PMMA) na grafen pomocí rotačního nanášení (spin coating), tato vrstva slouží k ochraně a k zpevnění grafenu během celého přenosu. Na měděné fólii se tvoří grafen z obou stran. Na stranu s kvalitnějším grafenem nanese PMMA. Na druhé straně fólie je grafenová vrstva odstraněna pomocí kyslíkového plazmatu. Poté se měď odleptává pomocí roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Doba leptání závisí na koncentraci roztoku a tloušťce měděné vrstvy. Po odstranění mědi plave na hladině vrstva grafenu s PMMA. Tuto vrstvu vytáhneme pomocí křemíkového substrátu s 280nm vrstvou SiO_2 . Tento substrát je vhodné před použitím vložit do kyslíkové plazmy. Plazma způsobí, že povrch se stane hydrofilním a kapka vody na něm drží, pokud je vzorek hydrofobní, tak je velice těžké grafen a PMMA na vzorku udržet.

Po vytažení je grafen vložen do vodní lázně, kde se čistí od zbytků leptadla. Je vhodné vrstvy vyčistit v 5-7 vodních lázních. Čím větší je počet lázní, tím čistší by měla být grafenová vrstva, ale na druhou stranu s každým přenosem klesá kvalita grafenu důsledkem mechanického poškození. Po vyčistění vrstvy grafenu s PMMA je vrstva umístěna na substrát. Aby grafen držel na substrátu při čištění PMMA, je potřeba vzorek vysušit při teplotě 50 °C. Po vysušení se vzorek umístí do acetonu na cca 24 hodin, kde se odstraní vrstva PMMA [57]. Doba odstraňování vrstvy PMMA je závislá na tloušťce této vrstvy. Postup celého přenosu grafenu z mědi na substrát je znázorněn na obr. 7.3.

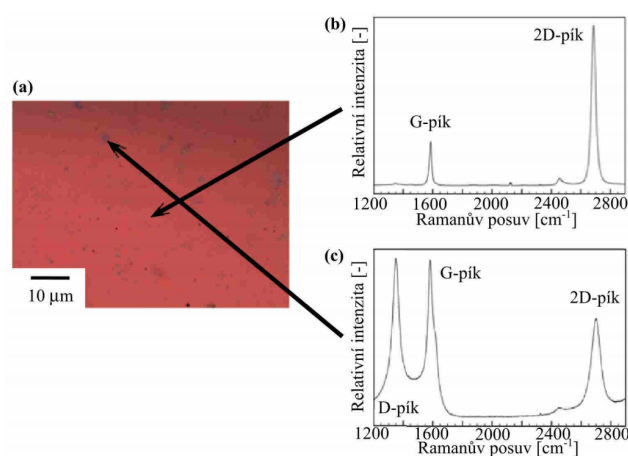
Používá se i druhá metoda přenosu grafenu, takzvaný přímý přenos. Je to metoda přenosu grafenu na substrát bez použití PMMA. Metoda má stejný průběh jako metoda s použitím PMMA, pouze odpadne potřeba na vzorek nanést tenkou vrstvu PMMA a na závěr ji odstranit. Grafen přenášený přímou metodou je méně znečištěný, ale má více defektů, protože je náchylnější na mechanické poškození při nabírání grafenové vrstvy z vodní lázně.

Na obr. 7.4(a) je fotka vrstvy grafenu rostlém na mědi, přeneseném s použitím PMMA na křemíkový substrát s 280nm vrstvou SiO_2 . Ramanovo spektrum pro světlou část grafenu je na obr. 7.4(b), zde je spektrum odpovídající spektru čistého grafenu. Na obr. 7.4(c) je spektrum tmavé oblasti grafenu. Tato oblast se vyznačuje vysokým D-píkem, který vypovídá o výskytu poruch mřížky grafenu. G-pík je vyšší



Obr. 7.3: (a) Měděná fólie pokrytá z obou stran grafenem. (b) Vrstva PMMA, která je na grafen rozprostřena pomocí rotačního nanášení (spin coating). (c) Druhá strana měděné fólie je vystavena kyslíkové plazmě, která odstraní nechráněný grafen. (d) Katalyzátor (měď) je odleptán roztokem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na hladině zůstane vrstva PMMA/grafen. (e) Pomocí křemíkového substrátu je vrstva přesunuta do H_2O , kde se očistí od zbytků rozpouštědla. (f) Po vysušení je substrát vložen do acetonu, kde je odstraněna vrstva PMMA.

než 2D-pík, tedy se nejedná o kvalitní grafen, 2D-pík je široký, to indikuje zhoršené elektrické vlastnosti vrstvy grafenu.



Obr. 7.4: (a) Fotka z optického mikroskopu grafenu rostlého na mědi přeneseného na křemíkový substrát s 280nm SiO_2 . (b) Ramanovo spektrum pro světlou část vzorku a (c) Ramanovo spektrum pro tmavý bod vzorku. Přejato z [24].

8 KONTAKTOVÁNÍ GRAFENU

Při přípravě grafénových polem řízených tranzistorů vyvstává otázka, jak grafen kontaktovat. Při prvních experimentech na ÚFI byl CVD grafen kontaktován vodivou pastou. Tyto kontakty byly funkční, ale velice náchylné na poškození a v UHV aparatuře často docházelo k jejich oddělování od grafenu. Proto byla vyvinuta metoda kontaktování grafenu litograficky.

8.1 Elektronová litografie

Substrátem je křemík (Si) s 280 nm tlustou vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2). Povrch substrátu je na začátku vyčištěn pomocí acetonu a následně isopropylalkoholem (IPA).

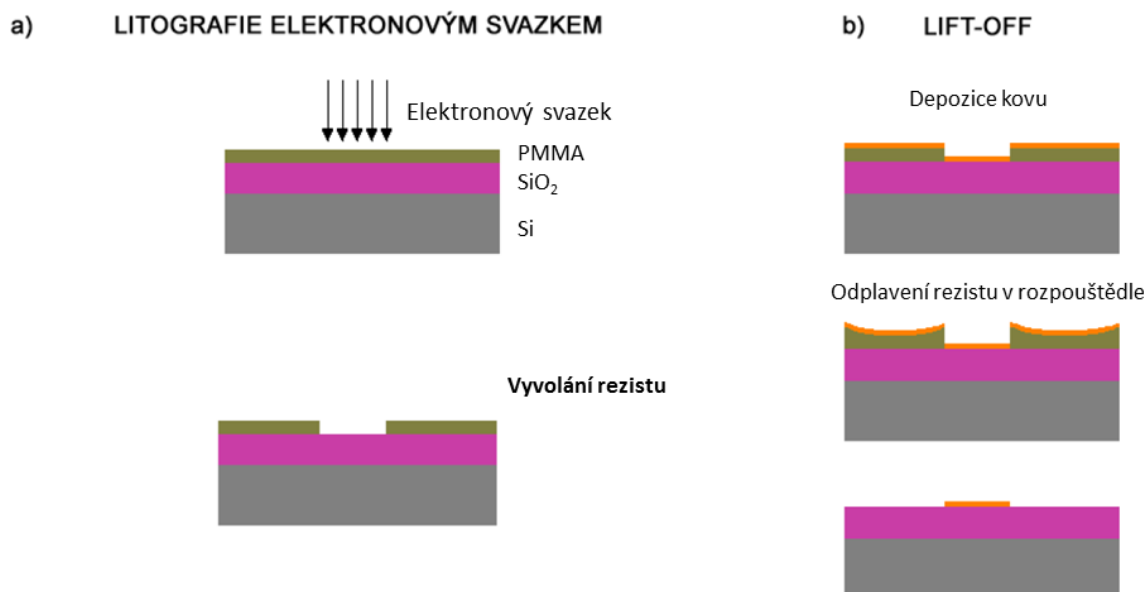
Následujícím krokem je nanesení elektronového rezistu na substrát. Rezist je nanášen metodou spin coating (rotační nanášení). Před nanesením rezistu se substrát nechává žíhat po dobu 30 minut při 180 °C kvůli odstranění vody, která se na substrát mohla dostat ze vzdušné vlhkosti. Po vyžhání je vzorek podtlakově připevněn k držáku zařízení. Na substrát je pomocí pipety nanese vhodný rezist. Tloušťka vrstvy rezistu je dána typem a koncentrací použitého roztoku a také rychlostí otáčení vzorku. Čím vyšší je rychlost otáčení, tím tenčí vrstva rezistu je vytvořena na substrátu.

Substrát s rezistem je následně vystaven elektronovému svazku v elektronovém mikroskopu nebo ve speciálních litografických zařízeních. Pohyb svazku po vzorku je řízen počítačem, v kterém je předdefinovaná podoba struktury. Takto vzniká latentní obraz, který se zviditelní po vyvolání rezistu ve vývojce. Vývojka způsobí selektivní odstranění osvětleného rezistu na substrátu [obr.8.1(a)].

V dalším kroku je na substrát s rezistovou maskou nadeponován kov, v našem případě 3 nm titanu (Ti) a 45 nm zlata (Ag). Po depozici je substrát vystaven několikahodinovému leptání, kdy se odstraní zbytek rezistu. Po odleptání rezistu na substrátu zůstane pouze kovová struktura, která byla nedeponována přímo na substrát [obr.8.1(b)]. Zbylá kovová vrstva je odplavena proudem acetonu. Tato část litografie je nazývána jako lift-off, po ní je vzorek čištěn isopropylalkoholem a usušen proudem plynného dusíku.

8.2 Přenos grafenu na substrát

Vytvořeným substrátem s litografickou strukturou [obr. 8.2(a)] se nabere grafen z poslední vodní lázně (poslední vodní lázeň v odstavci 7.4). Grafenová vrstva se

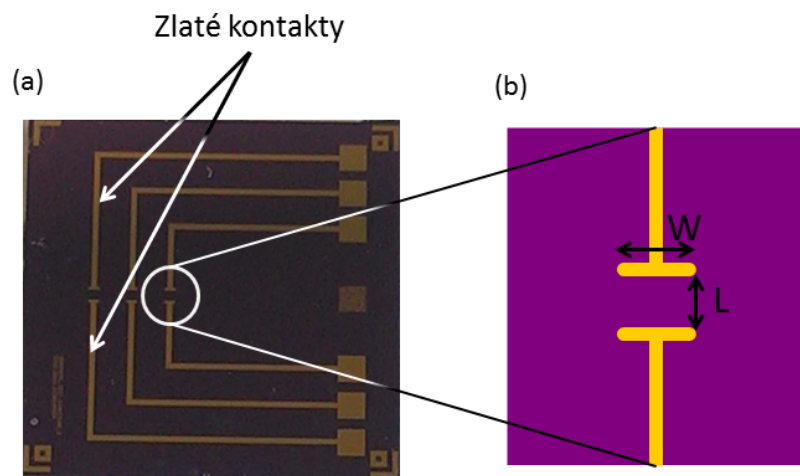


Obr. 8.1: Schéma postupu výroby litografické struktury. (a) Vystavení vzorku elektronovému svazku a následné vyvolání struktury rezistu ve vývojce. (b) Depozice kovu na substrát a následné odleptání zbytku rezistu a odplavení přebytečné kovové vrstvy. Přejato a upraveno z [37]

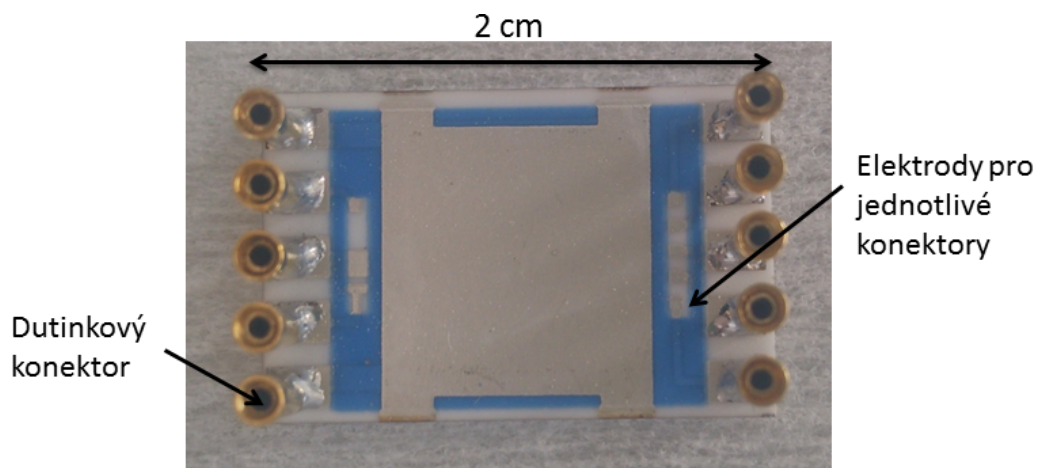
musí dostat na místo mezi dvě elektrody [viz obr. 8.2(b)], aby mezi nimi vytvořila vodivý kontakt. Šířka elektrod je $W = 200 \mu\text{m}$ a jejich vzdálenost je $L = 200 \mu\text{m}$. Na jednom substrátu je 6 elektrod tvořících 3 páry. Při naše experimentech měříme odpor pouze přes jeden pár elektrod. Zvýšený počet elektrod na substrátu umožňuje snazší umístění grafenu. Při vytahování grafenu z vodní lázně dochází k stékání vody ze substrátu, stékající voda pohybuje s grafenem, a proto je velice těžké umístit grafenovou vrstvy na přesně stanovené místo.

8.3 Čip expandér

Substrát s grafenem je přilepen na čip expandér vodivým epoxidovým lepidlem Epo-Tek H31 [58] od firmy Epoxy Technology. Toto lepidlo je primárně určeno na lepení keramických čipů. Čip expandéry (obr. 8.3) jsou opatřeny dutinkovými konektory, které vytváří rozebíratelný vodivý spoj mezi čipem a paletkou. Každý z pinů je připojený na malé elektrody na kraji čipu. Kontakt mezi litografickou strukturou na substrátu a elektrodami na čipu je vytvořen pomocí ultrazvukového svařování (technologie *wire-bonding*). Čipy byly vyrobeny tlustovrstvou technologií firmou SE-ANT ve spolupráci s Ústavem mikroelektroniky FEKT VUT [59].



Obr. 8.2: (a) Obrázek litograficky vytvořeného substrátu se zlatou vodivou strukturou. (b) Detailní pohled na mezeru mezi zlatými kontakty, na kterou bude položena grafenová vrstva. $W = 200 \mu\text{m}$ je šířka elektrod a $L = 200 \mu\text{m}$ je jejich vzdálenost.



Obr. 8.3: Obrázek čip expandéru od firmy SEANT používaný při experimentech. Čip je vybaven 10 dutinkovými konektory, každý konektor má svoji vlastní elektrodu pro možnost napojení vzorku. V našich experimentech využíváme pouze 3 z těchto konektorů.

9 RASTROVÁNÍ ELEKTRONOVÝM SVAZKEM

9.1 Elektronový zdroj

Jako zdroj elektronů k bombardování grafenu elektrony byl použit elektronový zdroj EKF 1000 0.1 to 5keV Electron Source od firmy Omicron Nanotechnology. Jak již název napovídá, elektronový zdroj může vytvořit primární elektronový svazek o energiích primárních elektronů od 100 eV do 5 keV. Elektrony jsou zde emitovány díky termoemisi z LaB_6 krystalu. Minimální stopa svazku je $1\text{ }\mu\text{m}$. Tento zdroj je umístěn na Ústavu fyzikálního inženýrství, v UHV aparatuře v XPS komoře.

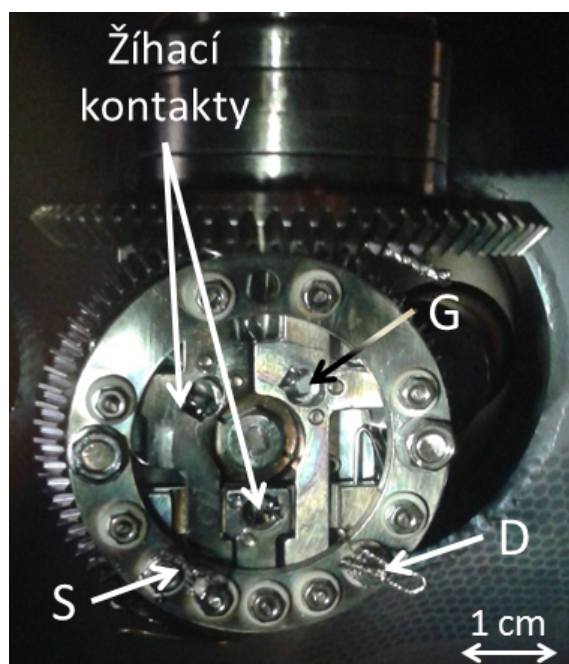
Elektronový zdroj je v základním experimentálním uspořádání připojen k „ovládacímu panelu“, na kterém je možné nastavovat parametry svazku: energii primárních elektronů, proud elektronů, fokusaci a pomocí dvou deflektorů měnit místo dopadu svazku na vzorek.

K tomuto základnímu „ovládacímu panelu“ je možné připojit také řídicí jednotku, která po připojení k počítači je schopná svazkem rastrovat po vzorku. Vzorek je přes jeden kontakt připojen k ampérmetru a ten přes měřicí kartu připojen k počítači. Software v počítači umožňuje pro každou polohu svazku vyčíst proud, který protéká ze vzorku do ampérmetru. Vzniká tedy proudová mapa rastrované oblasti.

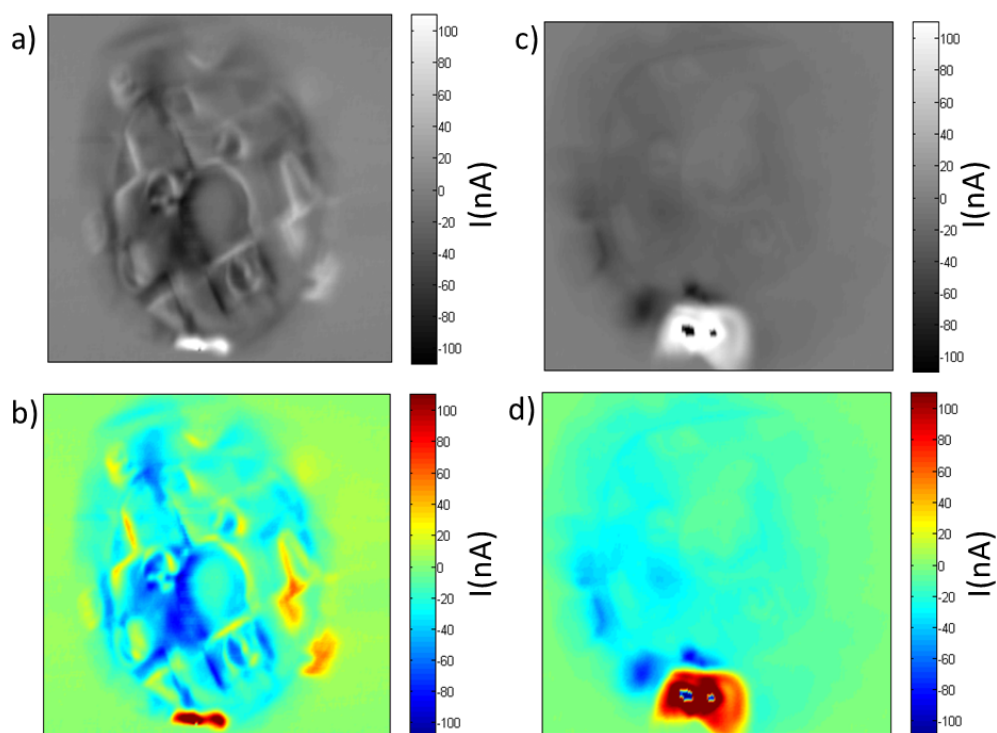
9.2 Ozařování manipulátoru v UHV komoře

V prvních prováděných experimentech jsme pozorovali zvláštní nabíjení vzorku a paletky. Pro porozumění jsme se rozhodli rastrovat elektronovým svazkem pouze po samotném manipulátoru v komoře XPS (obr. 9.1). Při rastrování jsme pozorovali podobné nabíjení a také průchody parazitních proudů. Bylo zjištěno, že manipulátor má 5 kontaktů, kde pouze jeden je přes ampérmetr uzemněný. Ostatní kontakty se nacházely na plovoucím potenciálu a elektronovým svazkem byly nabíjeny [obr. 9.1(a,b)]. Po uzemnění všech zbylých kontaktů, jsme začali měřit proud procházející ampérmetrem pouze v okamžiku, kdy svazek rastroval přes kontakt (S) připojený k ampérmetru [obr. 9.1(c,d)]. V průběhu experimentu byl tlak v komoře lepší než $p = 6 \cdot 10^{-7}\text{ Pa}$.

Z obrázků [obr. 9.2(c,d)] je vidět, že při rastrování kontaktu S ampérmetrem protéká kladný proud. Dohodnutý směr proudu je od plus k mínus, tady opačný, než je skutečný směr proudu elektronů ve vodiči. Tedy kladný měřený proud znamená, že elektrony tečou ze země přes ampérmetr do kontaktu S. To je způsobeno tím, že primární elektrony z elektronového zdroje jsou schopné vybudit větší počet



Obr. 9.1: Fotka manipulátoru v XPS komoře. Je vyznačeno všech 5 kontaktů. Emitor (S), kolektor (D), hradlo (G) a dva žíhací kontakty.



Obr. 9.2: Proudové mapy manipulátoru (ampérmetr připojený ke kontaktu S). (a) Černobílá a (b) barevná proudová mapa manipulátoru pro neuzemněné kontakty. (c) Černobílá a (d) barevná proudová mapa pro uzemněný manipulátor.

sekundárních elektronů, než jaký je počet dopadajících elektronů. Matematicky vyjádřeno

$$\frac{I_{SE}}{I_P} = \delta > 1, \quad (9.1)$$

kde I_{SE} je proud sekundárních elektronů, které jsou vyzářeny ze vzorku. I_P je proud primárních elektronů a δ se nazývá emisní koeficient [47]. Proud sekundárních elektronů se dá spočítat jako:

$$I_{SE} = (I_P - I_t), \quad (9.2)$$

kde I_t je proud měřený na vzorku. Dosazením do rovnice 9.1 dostaneme

$$\delta = 1 - \frac{I_t}{I_P}. \quad (9.3)$$

Rastrování bylo prováděno s elektrony o energii 1 keV a proudu primárního svazku 420 nA. Proud měřený na vzorku (I_t) byl v průměrné hodnotě, na kontaktu S, roven 100 nA. Pro tyto hodnoty je $\delta = 1,24$.

9.3 Rastrování elektronovým svazkem přes grafe- nový tranzistor

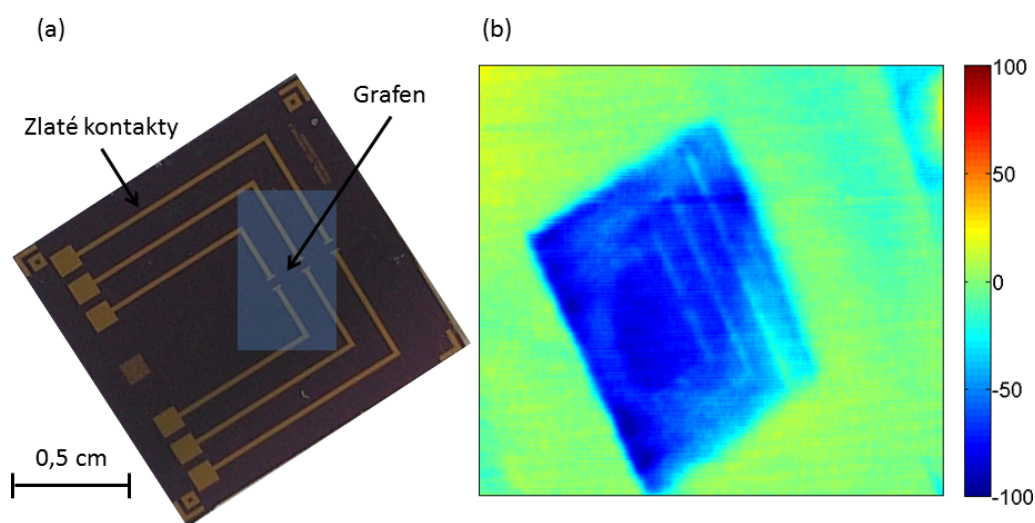
Dalším krokem bylo rastrování grafenového polem řízeného tranzistoru. Pro rastrování byl použit elektronový svazek se stejnými parametry jako při rastrování manipulátoru, tedy energie primárních elektronů 1 keV a proud elektronového svazku 420 nA. Ampérmetr byl připojen ke kontaktu S. Proudová mapa tranzistoru je na obr. 9.3(b).

Z obrázku je vidět, že emisní koeficient δ je pro většinu vzorku menší než jedna, s výjimkou zlatých kontaktů, pro které je, při použité energii elektronů, $\delta = 1$ [60]. Tmavší oblast mezi zlatými kontakty je grafenová vrstva.

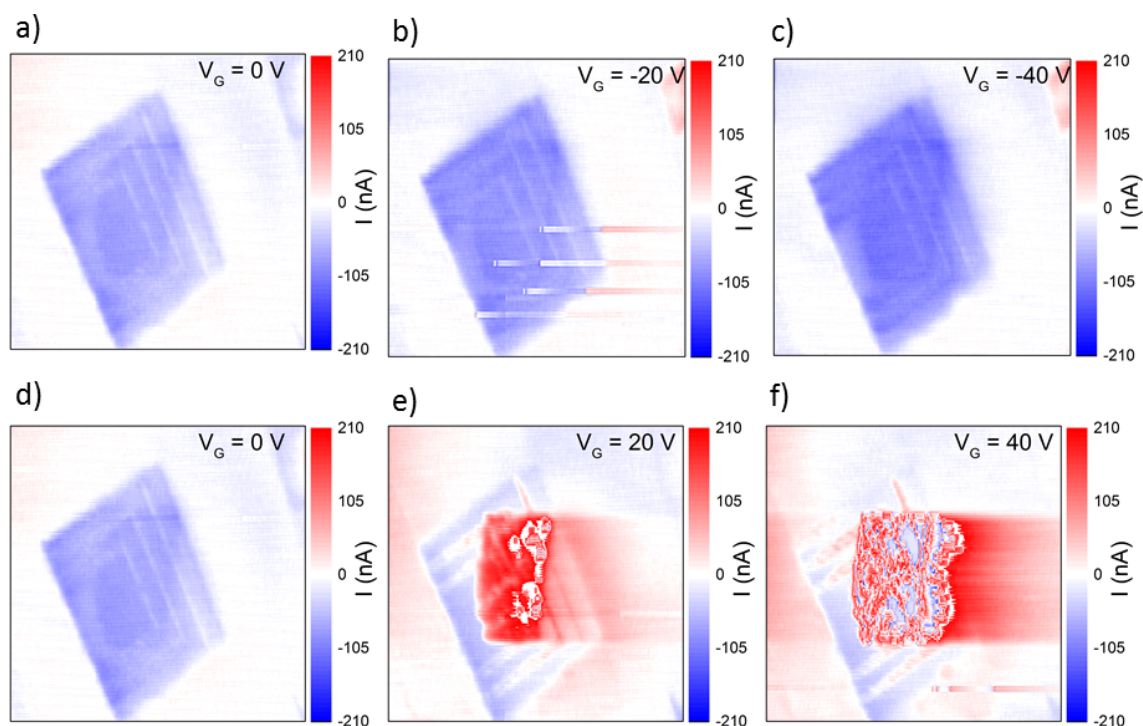
Dalším experimentem bylo rastrování tranzistoru při různých hradlových napětích. Výsledky experimentu na obr. 9.4 jsou uvedeny pro hradlová napětí $V_G = 0$ V, $V_G = \pm 20$ V a $V_G = \pm 40$ V.

Z obr. 9.4 (b, c) je vidět, že záporné hradlové napětí má vliv na měřený proud. Měříme záporný proud, jehož absolutní hodnota se zvyšuje se snižujícím se hradlovým napětím. Dále je patrné, že nejvyšší záporný proud měříme při rastrování samotné grafenové vrstvy a nulový proud měříme na zlatých kontaktech.

Opačnou situaci sledujeme na obr. 9.4 (e, f), kde kladné hradlové napětí a expozice elektronovým svazkem vyvolají kladný proud na grafenové vrstvě. Tento měřený proud se zvyšuje se zvyšujícím se hradlovým napětím. Možnou příčinou tohoto jevu



Obr. 9.3: (a) Fotka substrátu se zlatou litografickou strukturou a s vyznačenou grafenovou vrstvou. (b) Proudová mapa grafenového polem řízeného tranzistoru při rastrování elektronovým svazkem.



Obr. 9.4: Skenování grafenového polem řízeného tranzistoru elektronovým svazkem při různých hodnotách hradlového napětí. (a, d) obrázky pro skenování při $V_G = 0$ V, (b) $V_G = -20$ V, (c) $V_G = -40$ V, (e) $V_G = 20$ V a (f) $V_G = 40$ V.

by mohla být skutečnost, že elektrony o energii 1 keV dopadající na vrstvu SiO_2 mohou při dopadu vytvořit pár díra-elektron. V případě SiO_2 jsou elektrony mnohem pohyblivější než díry [42]. Díky kladnému elektrickému poli jsou elektrony odvedeny do křemíku. V blízkosti grafenové vrstvy tedy zůstanou nabitě díry, díky tomuto jevu se grafenová vrstva vybíjí a tečou do ní elektrony ze země (kladný proud).

Pro ověření této hypotézy byl proveden experiment, kdy byl měřen při rastrování elektronovým svazkem současně proud procházející přes hradlovou elektrodu.

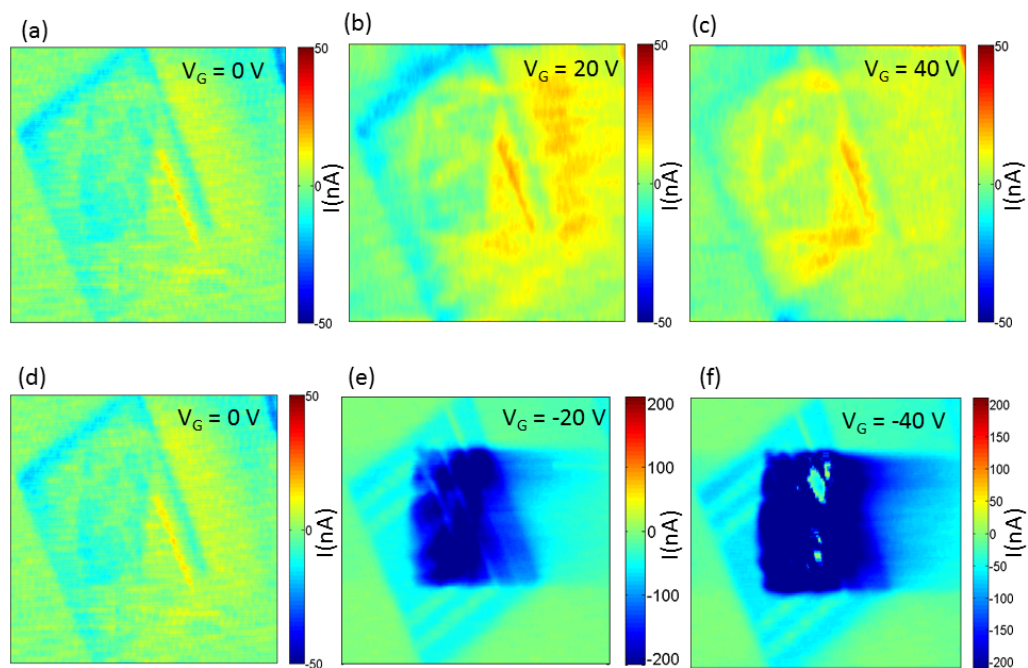
9.3.1 Měření proudu procházejícího přes hradlovou elektrodu

Tranzistor byl rastrován svazkem o energii primárních elektronů 1 keV a proudem elektronů 420 nA. Ampérmetr byl připojen k hradlové elektrodě, napětí bylo přivedeno na grafenovou vrstvu. Došlo tedy k výměně hradlové a vyčítací elektrody, hradlem se stala grafenová vrstva a proud byl detekován na křemíkové vrstvě. Po experimentu s uzemněnou grafenovou vrstvou byla provedena měření, kdy se na grafenovou vrstvu přivedlo napětí. Výsledky experimentu jsou na obr. 9.5.

Z obrázků 9.5(a, d) je vidět, že dielektrickou vrstvou prochází proud. Tento proud je způsobený dopadajícím elektronovým svazkem. Dopadající elektrony vytvářejí v materiálu páry elektron - díra. Jak bylo dříve uvedeno, tak elektrony mohou opustit dielektrikum velice rychle. Tyto elektrony se z materiálu mohou dostat do grafenové vrstvy nebo do křemíku. V obou materiálech jsou následně odvedeny do země. Sekundární elektrony mají grafenovou vrstvu blíže než křemík, protože primární elektrony o energii 1 keV jsou schopné proniknout, podle vztahu 6.1, do hloubky cca 50 nm. To odpovídá nízkému detekovanému proudu na křemíku. Přivedení kladného napětí na grafen [obr. 9.5(b, c)] podpoří návrat sekundárních elektronů na grafen, protože jsou přitahovány kladným potenciálem. V případě záporného napětí (-20 V) na grafenu [obr. 9.5(e)] je měřen velký proud procházející křemíkem. To odpovídá představě, že elektrony jsou z dielektrika tlačeny do křemíku negativním potenciálem. Tento jev je ještě zesílen při přivedení napětí -40 V na grafen, obr. 9.5(f).

9.4 Časová závislost průchodu proudu tranzistorem při rastrování elektronovým svazkem

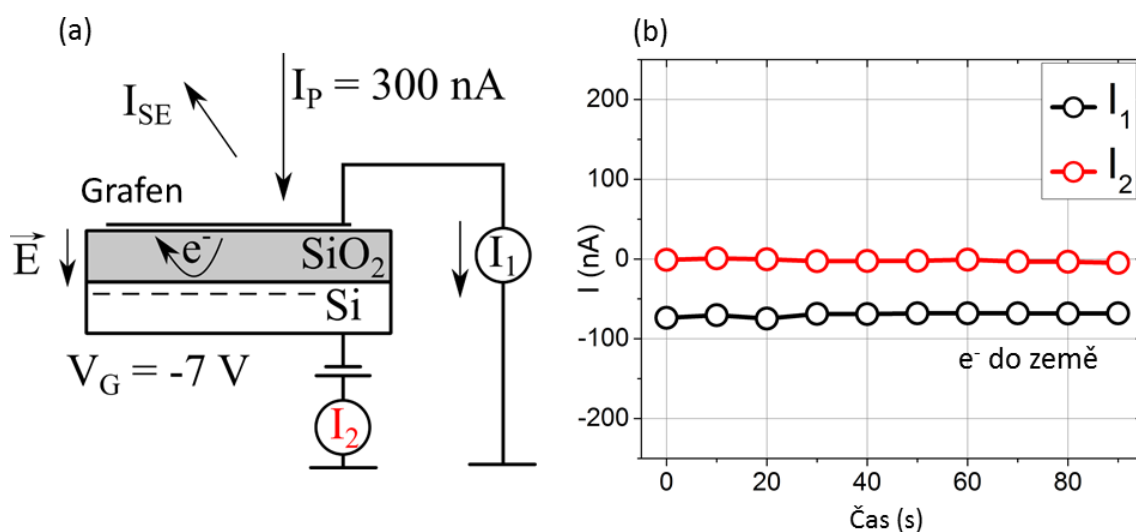
Tento experiment je zaměřen na pozorování časové změny v proudech procházejících grafenovým polem řízeným tranzistorem při rastrování tranzistoru elektronovým svazkem. Pro rastrování byl použit svazek s energií primárních elektronů 1 keV



Obr. 9.5: Proud detekovaný na křemíkové vrstvě při různých napětích na grafenu při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem. (a, d) Proud detekovaný při nulovém napětí na grafenové vrstvě. Průchod proudu je velice malý. (b, c) Po přivedení napětí 20 V a 40 V na grafen nebyla pozorována zásadní změna v proudu detekovaném na křemíku. (e) Při napětí -20 V na grafenové vrstvě byl měřen záporný proud protékající mezi křemíkem a grafenem. (f) Změna napětí na -40 V na grafenu vedla k nárůstu měřeného proudu na křemíku.

a proudem elektronů 300 nA. Při experimentu byly k tranzistoru připojeny dva ampérmetry, jeden ke grafenové vrstvě a druhý ke křemíku. Experimenty byly prováděny čtyři. Při přivedení kladného a záporného napětí na grafenovou vrstvu a při přivedení kladného a záporného napětí na křemíkový substrát.

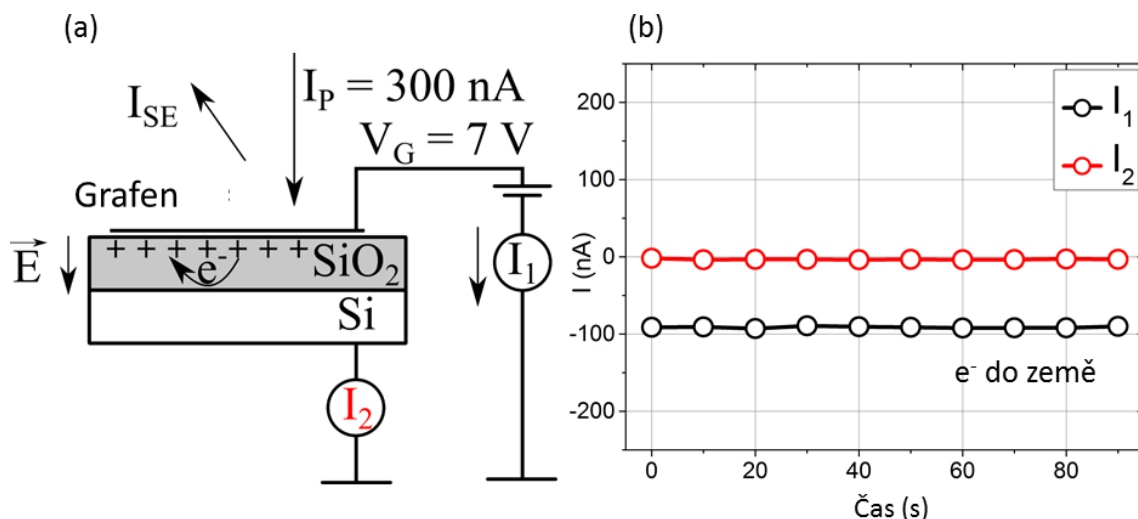
V prvním experimentu, kdy bylo na křemík přivedeno záporné napětí ($V_G = -7$ V) [obr. 9.6(a)], byl měřen pouze záporný proud procházející grafenovou vrstvu a ampérmetr do země. Na křemíku bylo měřeno nulové napětí [obr. 9.6(b)]. Nulový měřený proud na křemíku je způsobený negativním potenciálem, který elektrony tlačí do grafenu.



Obr. 9.6: (a) Schematický náčrt připojení dvou ampérmetrů ke grafenovému polem řízenému tranzistoru. Ke křemíku bylo přivedeno napětí $V_G = -7$ V. Proud I_1 je proud, který teče mezi grafenem a zemí, I_2 je proud mezi křemíkem a zemí. (b) Závislost měřených proudů (I_1 a I_2) na čase při ozařování tranzistoru. Měřený proud je konstantní po celou dobu měření. Mezi zemí a grafenem je měřen záporný proud, elektrony tečou do země. Na křemíku je měřen nulový proud. Doba měření byla 90 sekund.

Při přivedení kladného napětí ($V_G = +7$ V) na grafenovou vrstvu [obr. 9.7(a)] pozorujeme stejný průběh proudů v závislosti na čase [obr. 9.7(b)], jako v minulém případě (při napětí $V_G = -7$ V na křemíku). Na křemíku je znovu naměřen nulový proud a z grafenu tečou elektrony přes ampérmetr do země.

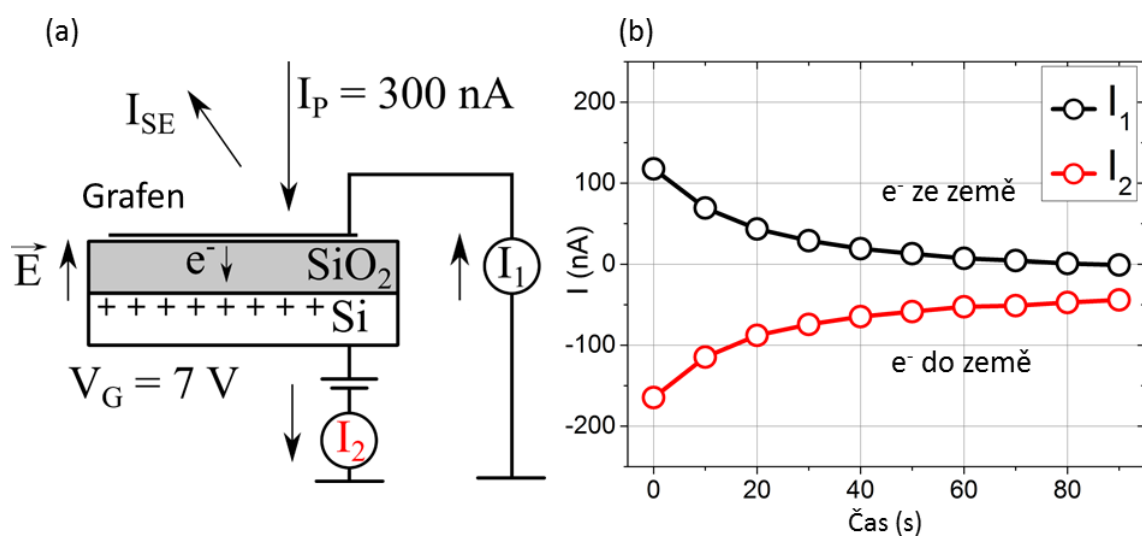
Změna byla zaznamenána, když na křemík bylo přivedeno kladné napětí $V_G = +7$ V (obr. 9.8). Kladným napětím byly přitahovány elektrony z dielektrika na křemík, díky tomuto je na začátku experimentu na křemíku detekován záporný proud. Kladný proud na grafenu je způsoben nedostatkem elektronů v dielektriku, proto elektrony ze země začnou proudit do grafenu. Pokles proudu s časem může



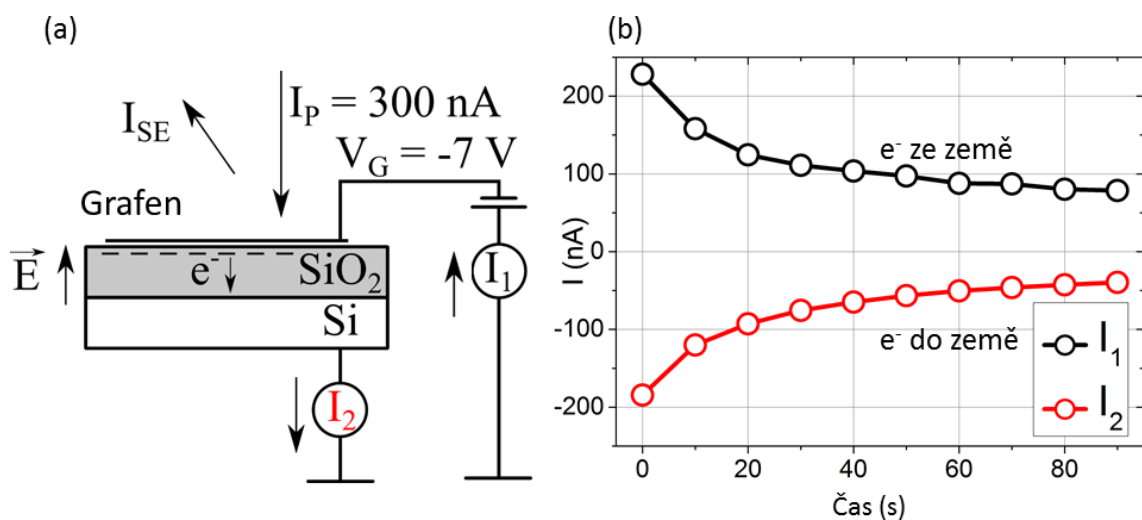
Obr. 9.7: (a) Schematický náčrtek připojení dvou ampérmetrů ke grafenovému polem řízenému tranzistoru. Ke grafenu bylo přivedeno napětí $V_G = +7$ V. Proud I_1 je proud, který teče mezi grafenem a zemí, I_2 je proud mezi křemíkem a zemí. (b) Závislost měřených proudů (I_1 a I_2) na čase při ozařování tranzistoru. Měřený proud je konstantní po celou dobu měření. Mezi zemí a grafenem je měřen záporný proud (elektrony tečou do země). Na křemíku je měřen nulový proud. Doba měření byla 90 sekund.

být způsoben formováním kladně nabitých děr v defektech SiO_2 a tedy vytvářením kladného potenciálu, který zmenšuje vliv kladného napětí na elektrony. Jinými slovy se na křemík dostává čím dál menší množství elektronů, protože se snižuje potenciální rozdíl mezi grafenem a křemíkem.

V posledním experimentu bylo na grafenovou vrstvu přivedeno záporné napětí $V_G = -7$ V (obr. 9.9). Proud mezi grafenem a zemí byl opět kladný a od hodnoty 220 nA se za 90 sekund snížil na 80 nA. Mezi křemíkem a zemí byl měřen záporný proud, jehož hodnota se měnila od -190 nA na začátku experimentu do hodnoty -45 nA na konci experimentu. Tento pokles může být opět způsoben formováním kladně nabitých děr v defektech SiO_2 , které vytváří vrstvu s kladným potenciálem pod grafenovou vrstvou.



Obr. 9.8: (a) Schematický náčrtek připojení dvou ampérmetrů ke grafenovému polem řízenému tranzistoru. Ke křemíku bylo přivedeno napětí $V_G = +7 \text{ V}$. Proud I_1 je proud, který teče mezi grafenem a zemí, I_2 je proud mezi křemíkem a zemí. (b) Závislost měřených proudů (I_1 a I_2) na čase při ozařování tranzistoru. V experimentu měříme, že přes křemík do země teče záporný proud, který se postupem času snižuje. Na grafenové vrstvě měříme kladný proud, který vypovídá o pohybu elektronů ze země do grafenu. Tento proud s postupujícím časem klesá na nulu. Doba měření byla 90 sekund.



Obr. 9.9: (a) Schematický náčrtek připojení dvou ampérmetrů ke grafenovému polem řízenému tranzistoru. Ke grafenové vrstvě bylo přivedeno napětí $V_G = -7$ V. Proud I_1 je proud, který teče mezi grafenem a zemí, I_2 je proud mezi křemíkem a zemí. (b) Závislost měřených proudů (I_1 a I_2) na čase při ozařování tranzistoru. Je změřeno, že přes křemík do země teče záporný proud, který se postupem času snižuje. Na grafenové vrstvě měříme kladný proud, který vypovídá o pohybu elektronů ze země do grafenu. Tento proud s postupujícím časem klesá. Doba měření byla 90 sekund.

10 TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI GRAFENU PŘI OZAŘOVÁNÍ ELEKTRONOVÝM SVAZKEM

V této části se shrneme pozorování měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem. Bylo pozorováno, že ozařováním tranzistoru dochází ke změně růstu odporu grafenové vrstvy vlivem vytvoření rozptylových center v SiO_2 a vznikem defektů na grafenové vrstvě [61–63]. Práce zabývající se touto problematikou se přednostně věnují ozařování grafenu elektrony o vysoké energii (jednotky až stovky keV). To jsou energie elektronů, které jsou používány v transmisních elektronových mikroskopech. V našem měření budeme používat převážně elektrony s energií v řádu jednotek až stovek eV. Tomuto tématu se ještě žádná vědecká práce podrobně nevěnovala.

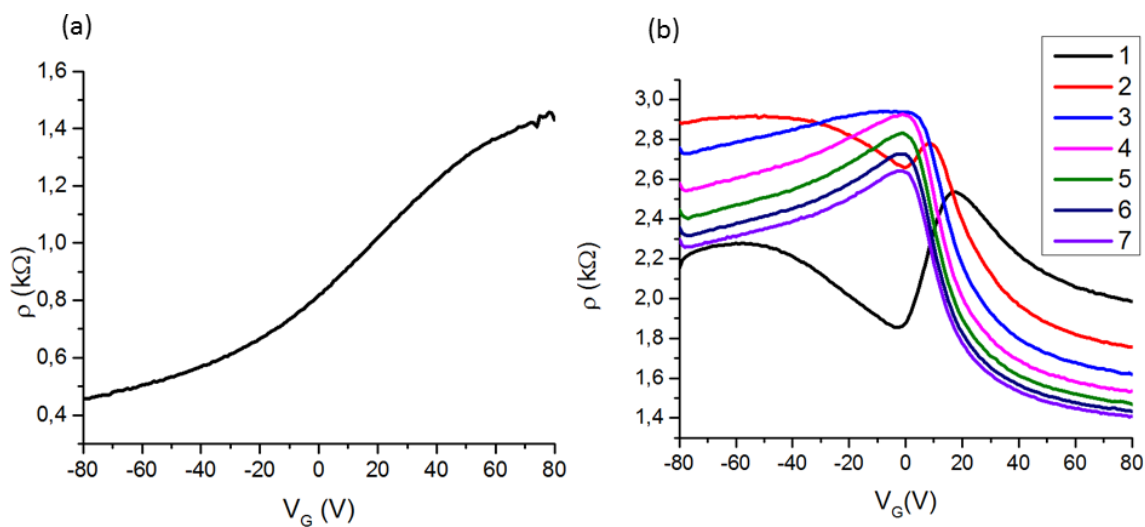
10.1 Vzorek bez pasivační vrstvy

Křivka měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí v UHV komoře je uvedena na obr. 10.1(a). Z důvodu, že grafenová vrstva leží na SiO_2 a byla vystavena vzduchu a vzdušné vlhkosti, tak je grafenová vrstva p-dotovaná a Diracův bod leží v kladných hodnotách hradlového napětí.

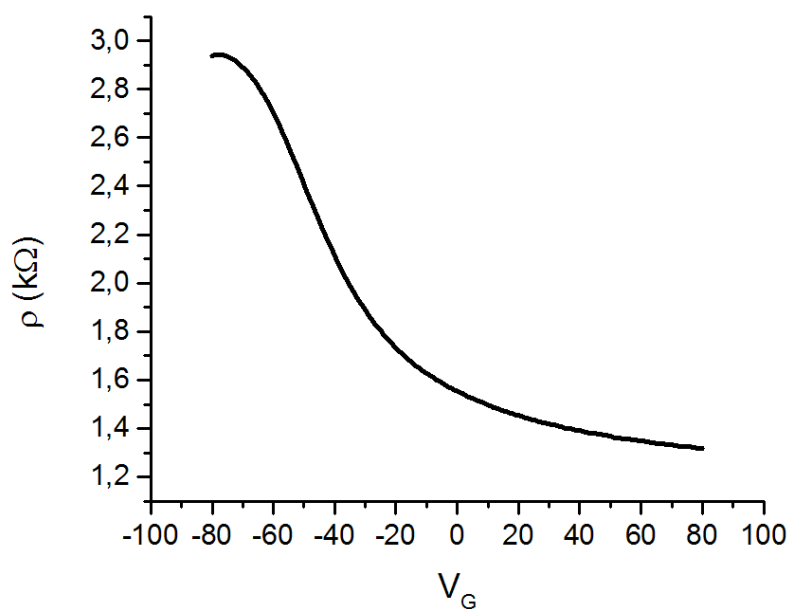
Po zapnutí elektronového zdroje (1 keV, 500 nA) bylo provedeno sedm měření měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí [obr. 10.1(b)]. Při prvním měření bylo pozorováno zvýšení měrného odporu grafenu a tvorba dvou maxim průběhu měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí. První maximum leží v hodnotě hradlového napětí $V_G = -58$ V. Při přibližování hradlového napětí k nulové hodnotě je sledován pokles měrného odporu. V oblasti nulového hradlového napětí dojde ke změně, kdy měrný odpor začne rychle stoupat a dosáhne maxima v hodnotě hradlového napětí $V_G = 21$ V. Následně měrný odpor znovu klesá [obr. 10.1(černá křivka)]. Při druhém měření byla znovu pozorována dvě maxima měrného odporu, ale druhé maximum přestalo být výrazné. Při všech dalších měřeních došlo k splynutí dvou maxim do jediného maxima, jehož hodnota je kolem $V_G = 0$ V.

Po vypnutí elektronového zdroje byla znovu změřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí (obr. 10.2). Z měření je vidět, že Diracův bod se posunul do záporných hodnot hradlového napětí a grafen je tedy negativně dotován. Toto negativní dotování po ozařování elektronovým svazkem je v literatuře již popsáno [63].

Při zanechání vzorku v UHV komoře nebyla pozorována žádná změna dotování



Obr. 10.1: (a) Průběh měrného odporu v závislosti na napětí grafenového polem řízeného tranzistoru v UHV komoře. Grafenová vrstva je p-dotovaná. (b) Průběh měrného odporu v závislosti na napětí při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem o energii 1 keV a proudu elektronů 500 nA. Bylo provedeno 7 po sobě jdoucích měření, čísla určují pořadí, ve kterém byly křivky naměřeny.



Obr. 10.2: Průběh měrného odporu v závislosti na napětí grafenového polem řízeného tranzistoru v UHV komoře po ozařování tranzistoru elektronovým svazkem. Grafenová vrstva je negativně dotovaná a Diracův bod je na hodnotě $V_G = -78$ V.

grafenové vrstvy. Po vytažení vzorku z UHV komory a zanechání vzorku na vzduchu byla opět vrstva kladně dotovaná. Tento jev je v literatuře také popisován [63].

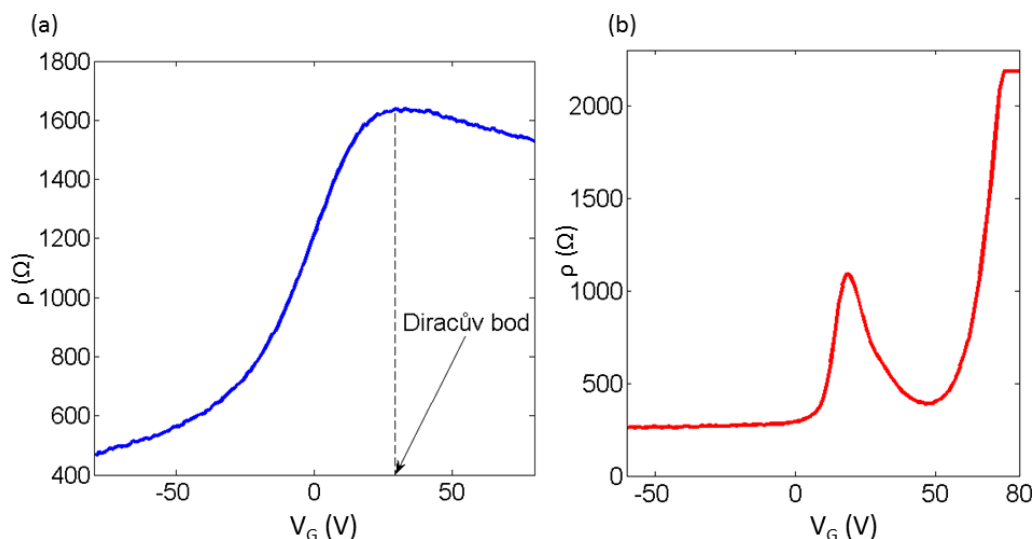
Nevýhodou tohoto experimentu je, že pro jeho reprodukovatelné opakování je nutné vzorek nechat relaxovat na vzduchu, protože po relativně krátké době je grafenová vrstva n-dotovaná. Tato skutečnost znemožňuje dlouhá měření. Z toho důvodu byl vytvořen vzorek s pasivační vrstvou Al_2O_3 .

10.2 Vzorek s pasivační vrstvou Al_2O_3

Pro další experimenty byl použit grafenový plem řízený tranzistor s 20nm pasivační vrstvou Al_2O_3 . Při experimentu byl použit elektronový svazek s nízkou energií primárních elektronů. Myšlenka měření je, že elektrony o nízké energii neprojdou přes pasivační vrstvu a ke grafenu se tedy dostanou jen elektrony s velice nízkou energií (jednotky elektronvoltů). Toto uspořádání by mělo umožnit sledovat vývoj měrného odporu grafenu a určit hranici, od kdy je možné sledovat vliv elektronového svazku na transportní vlastnosti grafenové vrstvy. Při experimentu nebyl vzorek rastrován, ale byl pouze ozařován.

Pro experiment byl použit vzorek s pasivační vrstvou, jehož měrný odpor v závislosti na hradlovém napětí je na obr.10.3(a), křivka byla změřena po vložení vzorku do UHV aparatury. Diracův bod je na hodnotě $V_G = 30 \text{ V}$ a měrný odpor v tomto bodě je 1630Ω . Při hledání vhodného nastavení parametrů elektronového zdroje pro ozařování byla pozorována zvláštní závislost měrného odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí, [obr.10.3(b)]. Použitá energie primárních elektronů byla 200 eV a proud elektronů byl nastaven na 500 nA . Při ozáření pozorujeme výrazný pík v hodnotě hradlového napětí $V_G = 19 \text{ V}$. Hodnota měrného odporu v tomto bodě je 1100Ω . Do hodnoty $V_G = 50 \text{ V}$ dochází k očekávanému poklesu odporu, ale pak nastává překvapivý nárůst měrného odporu, který končí na hodnotě $\rho = 2200 \Omega$ při hradlovém napětí $V_G = 80 \text{ V}$. Měření bylo prováděno od hodnoty hradlového napětí $V_G = -60 \text{ V}$ do hodnoty $V_G = 80 \text{ V}$.

Měření křivky měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při ozařování elektronovým svazkem bylo opakováno, obr. 10.4(a). Byla měřena celá smyčka měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí. To znamená, že měření bylo prováděno od hradlového napětí $V_G = 0 \text{ V}$, přes $V_G = -80 \text{ V}$ a $V_G = 80 \text{ V}$ zpět do nulové hodnoty hradlového napětí. Při měření od $V_G = -80 \text{ V}$ do $V_G = 80 \text{ V}$ je maximum měrného odporu nalezeno pro hodnotu hradlového napětí $V_G = 36 \text{ V}$ a samotný měrný odpor je 1100Ω . Při měření z hodnoty $V_G = 80 \text{ V}$ do hodnoty $V_G = 0 \text{ V}$ je vidět významný nárůst měrného odporu až na hodnotu $\rho = 4400 \Omega$. Toto maximum se nachází při hodnotě hradlového napětí $V_G = 33 \text{ V}$.

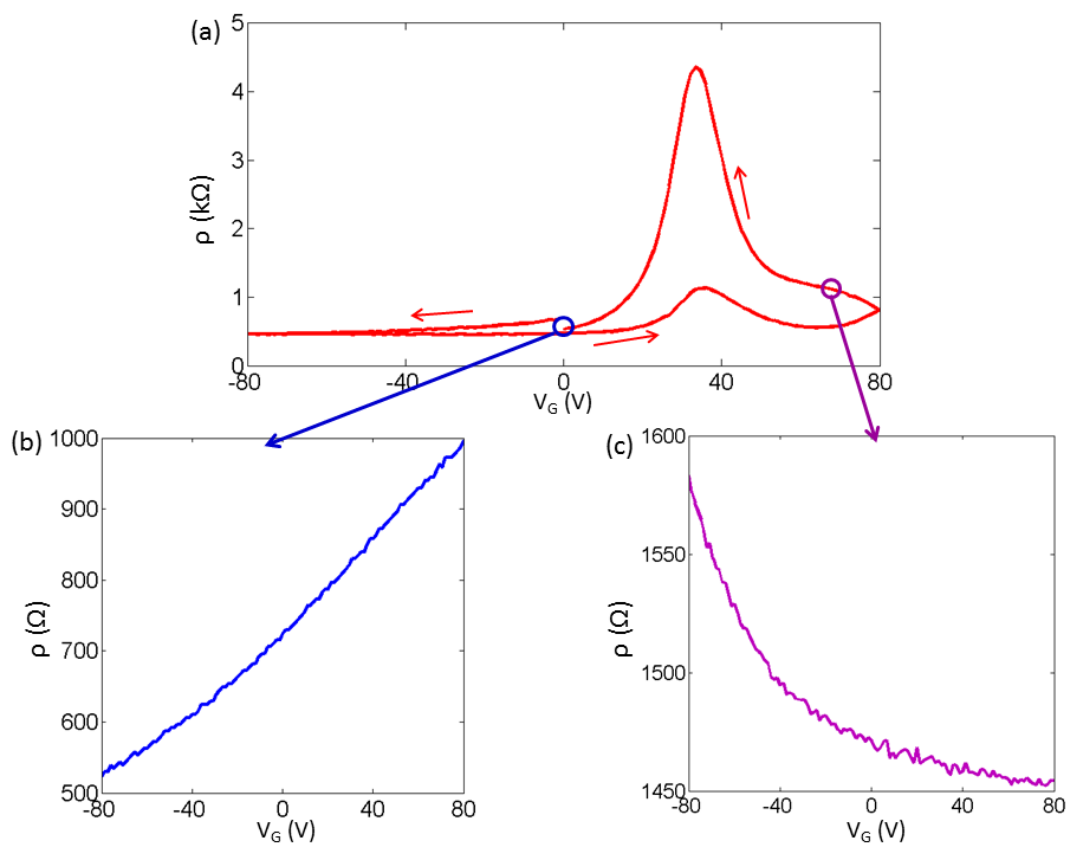


Obr. 10.3: Průběh měrného odporu v závislosti na napětí grafenového polemu řízeného tranzistoru. (a) V UHV komoře před experimentem je Diracův bod na hodnotě hradlového napětí $V_G = 30$ V. (b) Křivka při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem. První maximum leží v hodnotě hradlového napětí $V_G = 19$ V, druhé potom v hodnotě $V_G = 80$ V.

Po proměření křivky měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při ozařování elektronovým svazkem [obr. 10.4(a)] byla změřena stejná křivka bez ozařování elektronovým svazkem, obr. 10.4(b). Křivka obr. 10.4(b) byla naměřena až po projití celé smyčky [obr. 10.4(a)], tedy od $V_G = 0$ V, přes $V_G = -80$ V a $V_G = 80$ V zpět do nulové hodnoty hradlového napětí. Je vidět, že po ozařování je grafenová vrstva p-dotovaná a Diracův bod se nachází mimo rozsah měření v kladných hodnotách hradlového napětí.

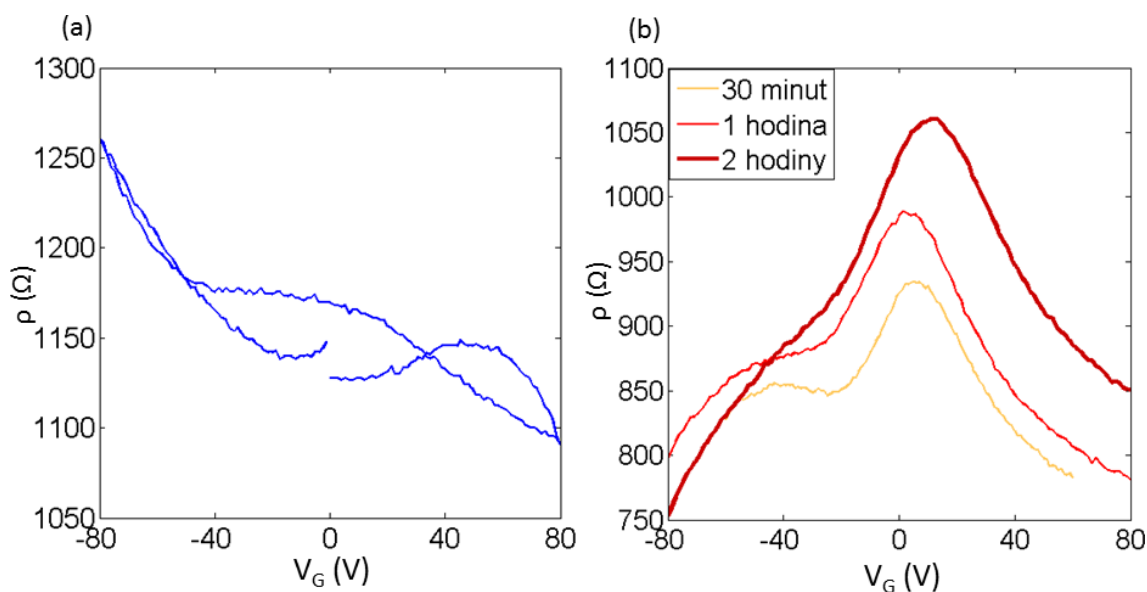
Tranzistor byl znovu ozařován elektronovým svazkem (parametry stejné jako v minulém experimentu) a byla znovu naměřena smyčka měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí při ozařování elektronovým svazkem. Oproti minulému měření nebyla proměřena celá smyčka, ale měření (i ozařování) bylo vypnuto, když hradlové napětí bylo na hodnotě $V_G = 72$ V a probíhala část měření od hodnoty $V_G = 80$ V do $V_G = 0$ V. Tedy před přechodem přes maximum odporu, což je patrné z nákresu na obr. 10.4. To znamená, že maximum odpovídá změně polohy Diracova bodu - buď se přesouvá do kladných či záporných hodnot hradlového napětí. Následně byla změřena nová křivka měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí bez ozařování. Z obr. 10.4(c) je vidět, že grafenová vrstva je tentokrát negativně dotovaná a Diracův bod se nachází v záporných hodnotách hradlového napětí, znovu mimo rozsah měření.

Následně byl tranzistor vyjmut z UHV komory na vzduch, kde byla očekávána



Obr. 10.4: Průběh měrného odporu v závislosti na napětí grafenového polem řízeného tranzistoru. (a) Při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem (200 eV, 500 nA). Šipky naznačují směr měření. (b) Křivka bez ozařování po dokončení celé křivky. Tedy po návratu hradlového napětí na nulu, viz poloha modrého kolečka. Grafenová vrstva je p-dotovaná. (c) Křivka bez ozařování poté, co byl předchozí experiment ukončena na hodnotě $V_G = 72$ V, viz pozice fialového kolečka. Grafenová vrstva je n-dotovaná.

relaxace grafenové vrstvy a návrat Diracova bodu do kladných hodnot hradlového napětí. Po dvou dnech pobytu vzorku na vzduchu byla znovu změřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí. Grafenová vrstva byla stále n-dotovaná [obr. 10.5(a)]. Křivka má nestandardní průběh. Dále byl na vzduchu vzorek žíhán. Teplota žíhání byla 100 °C a doba žíhání byla 2 hodiny. Žíháním se Diracův bod vrací do kladných hodnot hradlového napětí. Křivka je v záporných hodnotách hradlového napětí žíháním vyhlazována a ztrácí se pokles odporu v hodnotě $V_G = -22$ V [obr. 10.5(b)].



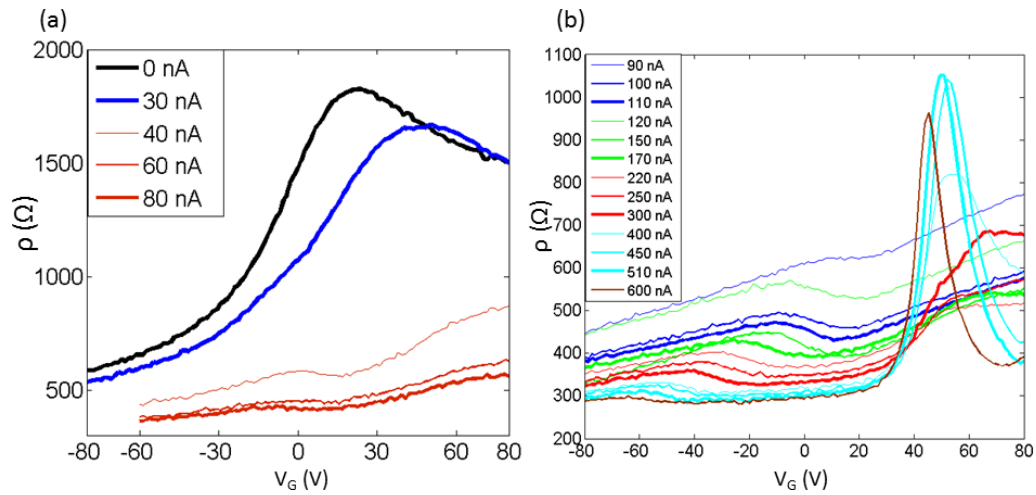
Obr. 10.5: Průběh měrného odporu v závislosti na napětí grafenového polemu řízeného tranzistoru. (a) Po ozařování tranzistoru elektronovým svazkem (200 eV, 500 nA) a po 48 hodinách tranzistoru na vzduchu. Diracův bod stále v záporných hodnotách hradlového napětí. (b) Křivky po 30 minutách, 1 hodině a 2 hodinách žíhání. Diracův bod je v blízkosti nulového hradlového napětí.

10.2.1 Měření citlivosti tranzistoru na ozařování elektronovým svazkem

Při tomto experimentu jsme ozařovali grafenový plem řízený tranzistor co nejmenším proudem elektronů o co nejnižší energii. Cílem bylo dosáhnout měření, při kterých by byl vidět vývoj měrného odporu grafenové vrstvy na proudu a energii dopadajících elektronů na tranzistor.

Pro experiment byl použit stejný tranzistor jako v minulém měření včetně pasivační vrstvy Al_2O_3 . Před experimentem byla proměřena závislost měrného odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí v UHV komoře [obr.10.6(a)] černá

křivka], Diracův bod je v poloze typické pro grafenový plem řízený tranzistor s pasivační vrstvou Al_2O_3 ($V_G = 23$ V). První ozařování elektronovým svazkem bylo provedeno s nejnižší možnou energií primárních elektronů a s nejnižším možným proudem elektronů. Tedy s energií 100 eV a proudem elektronů 30 nA. Při těchto parametrech elektronového svazku vidíme lehké snížení měrného odporu grafenové vrstvy a posuv maxima měrného odporu do hodnoty hradlového napětí $V_G = 51$ V [obr. 10.6(a)]. Následovala měření, kdy energie elektronového svazku zůstala nastavena na 100 eV a pomalu se zvyšoval proud (40 nA, 60 nA a 80 nA) elektronů dopadajících na grafenový plem řízený tranzistor. Při těchto proudech bylo pozorováno snižování měrného odporu vrstvy a posouvání Diracova bodu mimo měřenou oblast. Na obr. 10.6(b) je pokračování vývoje měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí při expozici elektronovému svazku pro vyšší proudy (90 nA – 600 nA).

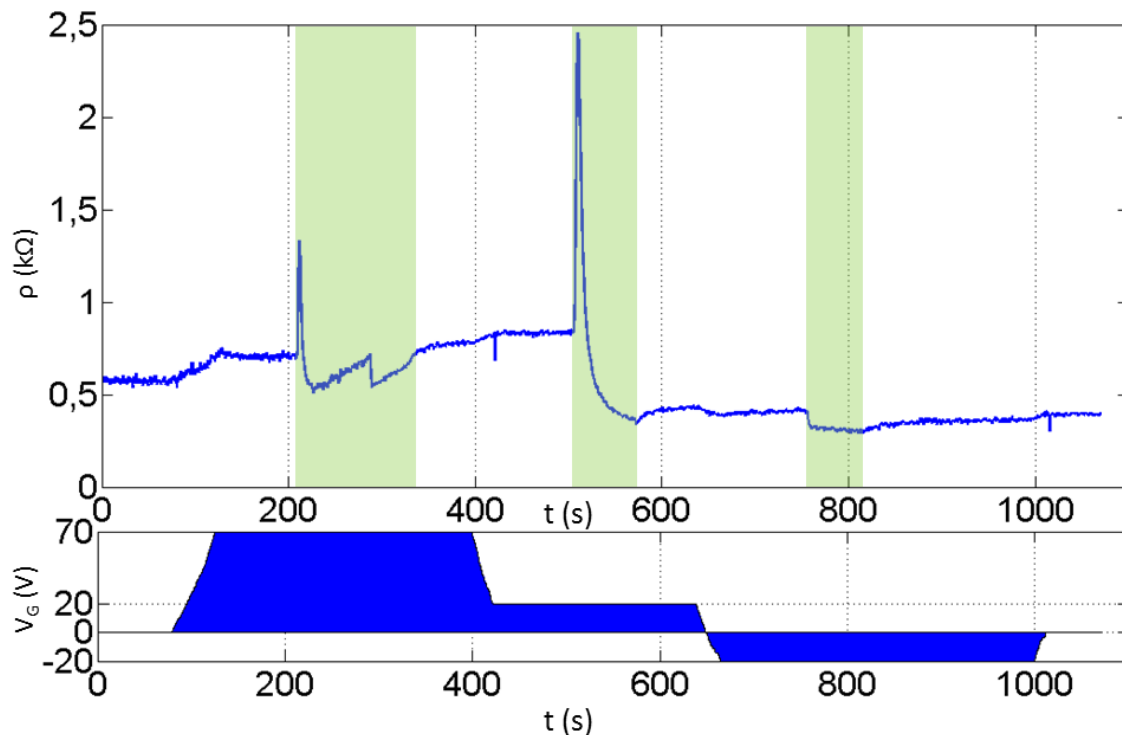


Obr. 10.6: Křivky průběhu měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí grafenového plem řízeného tranzistoru. (a) Křivka v UHV komoře bez ozařování elektronovým svazkem (0 nA), Diracův bod je v hodnotě $V_G = 23$ V. Následují křivky při ozařování elektronovým svazkem při proudu elektronů 30 nA, 40 nA, 60 nA a 80 nA. Při proudu elektronů 30 nA je maximum měrného odporu grafenu v hodnotě $V_G = 51$ V. Pro větší proudy již není maximum měrného odporu v měřené oblasti. (b) Křivky při ozařování při vyšších hodnotách proudu elektronů (90 nA – 600 nA). Výrazný vliv elektronového svazku na tranzistor je sledován při proudech (400 – 600 nA).

Z obr. 10.6(b) je vidět, že největší vliv na transportní vlastnosti grafenové vrstvy mají největší proudy dopadajících elektronů. Při proudech elektronového svazku 450 – 600 nA je průběh měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí podobný průběhu měrného odporu z obr. 10.4(a).

10.2.2 Vyčítání měrného odporu v závislosti na čase

V experimentu byl pouze vyčítán měrný odpor grafenové vrstvy v závislosti na čase. Pro experiment byl použit stejný vzorek jako v minulém experimentu, tedy grafenový polem řízený tranzistor s 20nm pasivační vrstvou Al_2O_3 . Tranzistor byl ozařován elektronovým svazkem s proudem elektronů 580 nA a energií primárních elektronů 100 eV. Účelem experimentu bylo pozorovat, jestli dojde k přechodu Diracova bodu přes hodnotu hradlového napětí, při kterém byl měrný odpor vyčítán.



Obr. 10.7: Vyčítání měrného odporu v závislosti na čase. V horním grafu je hodnota měrného odporu v závislosti na čase. Ve spodní části je graf, který vyjadřuje, jaké napětí bylo v daný čas přivedeno na hradlo tranzistoru. Zelenou plochou je v grafu měrného odporu vyjádřena doba, kdy byl zapnutý elektronový zdroj.

Na obr. 10.7 je měrný odpor grafenové vrstvy v závislosti na čase. Z grafu je vidět, že na začátku experimentu bylo hradlové napětí rovno nule a v čase 90 s se začalo zvedat do hodnoty $V_G = 70$ V, které bylo dosaženo v čase 140 s. V tomto časovém intervalu měrný odpor grafenu lehce stoupal, což odpovídá p-dotovanému grafenu. V čase 205 s byl zapnut elektronový zdroj a byl vypnut v čase 320 s. Při ozařování vidíme, že hned na začátku dojde k rychlému nárůstu odporu, maxima je dosaženo v čase 212 s. Následuje pokles měrného odporu grafenu až do času

227 s. Poslední pozorovaný vývoj je růst měrného odporu grafenu a to až do vypnutí elektronového zdroje (náhlý pokles měrného odporu v čase 288 s je způsoben náhlou změnou kontaktu v UHV komoře). Prudký nárůst a následný pokles měrného odporu odpovídá tomu, že došlo k přeskoku Diracova bodu přes hodnotu hradlového napětí $V_G = 70$ V. V tomto případě tedy došlo ke změně dotování grafenové vrstvy z typu n do typu p. Toto odpovídá výsledkům z předchozího experimentu.

Po vypnutí elektronového zdroje ($t = 320$ s) se do času 400 s žádný parametr měření neměnil. V čase $t = 400$ s bylo hradlové napětí sníženo na hodnotu $V_G = 20$ V, této hodnoty bylo dosaženo v čase $t = 427$ s. Při tomto snižování hradlového napětí je možné pozorovat lehké zvýšení měrného odporu grafenové vrstvy, to odpovídá n-dotovanému grafenu a nárůst je způsoben snižováním koncentrace nosičů náboje, v tomto případě elektronů. Po zapnutí elektronového svazku v $t = 500$ s je opět pozorován přechod Diracova bodu, maximum měrného odporu bylo $\rho = 2,46$ k Ω , což je dvakrát vyšší hodnota, než maximum měrného odporu při prvním přechodu Diracova bodu. Elektronový zdroj byl vypnut v čase $t = 570$ s.

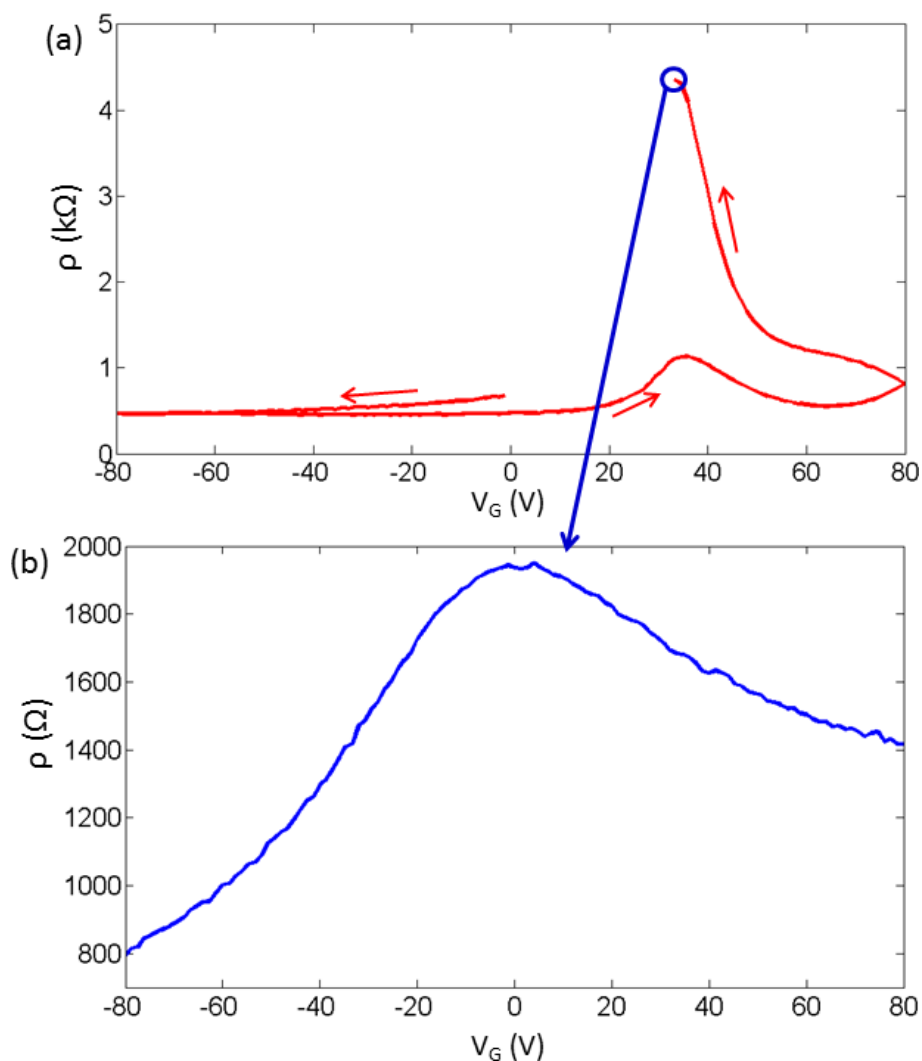
Ke snížení hradlového napětí z hodnoty $V_G = 20$ V na hodnotu $V_G = -20$ V docházelo v čase od $t = 640$ s do $t = 665$ s. Je vidět lehké snížení měrného odporu grafenové vrstvy což odpovídá zvyšování koncentrace nosičů náboje (děr). Grafen je opět p-dotovaný. Při posledním ozáření tranzistoru elektronovým svazkem (od $t = 755$ s do $t = 820$ s) pošlo pouze ke snížení měrného odporu grafenové vrstvy. Hradlové napětí bylo zvýšeno na hodnotu $V_G = 0$ V v čase $t = 1000$ s. Je sledován lehký nárůst měrného odporu grafenové vrstvy. To odpovídá p-dotovanému grafenu a snižování koncentrace nosičů náboje (děr).

Tento experiment potvrzuje, že dochází k výraznému dotování grafenové vrstvy vlivem elektronového svazku a k rychlému přechodu Diracova bodu přes sledovanou hodnotu hradlového napětí. Výsledky tohoto pokusu nás vedli k poslednímu experimentu, kdy bylo cílem dotovat grafenovou vrstvu vlivem elektrovaného svazku tak, aby byl Diracův bod na nulové hodnotě hradlového napětí.

Experiment byl proveden tak, že se proměřila smyčka měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí, při současném ozařování tranzistoru elektronovým svazkem (100 eV a 580 nA) [obr. 10.8(a)]. Tato smyčka byla ukončena na maximální hodnotě měrného odporu grafenu za současného vypnutí elektronového zdroje. Po ukončení první části experimentu byla proměřena znovu smyčka závislosti měrného odporu na hradlovém napětí bez ozařování elektronovým svazkem [obr. 10.8 (b)]. Výsledkem je křivka s Diracovým bodem v hodnotě hradlového napětí $V_G = 0$ V. Pohyblivost nosičů náboje v grafenu po vložení vzorku do vakua před experimentem byla $\mu = 1\,300$ cm²V⁻¹s⁻¹. Pohyblivost nosičů náboje grafenu po ozařování byla spočítána z křivky obr. 10.8(b) a hodnota pohyblivosti vyšla $\mu = 850$ cm²V⁻¹s⁻¹.

Podobný jev byl pozorován na struktuře grafenu/nitrid boritý, při jejím ozařování

viditelným světlem [64, 65]. Z naměřených dat se zdá být možné, pomocí elektronového svazku dotovat grafenovou vrstvu do vodivosti typu n i typu p, pouze v závislosti na parametrech elektronového svazku a hradlového napětí. Důvod a princip tohoto dotování je zatím neznámý a bude předmětem dalších experimentů a studia na Ústavu fyzikálního inženýrství na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně.



Obr. 10.8: (a) Smyčka měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem (100 eV, 580 nA). Experiment byl ukončen na maximální hodnotě měrného odporu. Šipky naznačují směr měření. (b) Křivka měrného odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí bez ozařování elektronovým svazkem. Diracův bod na hodnotě hradlového napětí $V_G = 0$ V.

11 ZÁVĚR

Jednoatomární vrstva uhlíku se proslavila již před svou experimentální přípravou. Její vlastnosti, vyplývající především z její pásové struktury, ji předurčily k možnému užití v mnoha aplikacích jako jsou třeba průhledné displeje, fotovoltaiické články, senzory plynů a tranzistory. Po experimentální přípravě grafenu v roce 2003 se mnoho vědeckých skupin rozhodlo pro jeho studium. V současné době je grafen jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě.

Vlastnosti grafenové vrstvy jsou závislé na jeho kvalitě. Nej kvalitnější grafen je zatím připravován metodou exfoliace z grafitu, takto vyrobený grafen má málo poruch, ale jeho velikost se pohybuje pouze v řádu desítek mikrometrů. Velké plochy grafenu je možné vyrábět pomocí metody depozice z plynné fáze (CVD). Touto metodou je grafen vyráběn na měděném substrátu, kdy výsledná velikost grafenu je omezena pouze velikostí reaktoru. Kvalita grafenu je spojena s kvalitou měděného substrátu, na kterém grafen roste. Takto vyrobený grafen je méně kvalitní než grafen vyrobený metodou exfoliace.

První část diplomové práce se věnuje teoretickému popisu grafenu, jeho výrobě a vlastnostem. V kapitole 2 jsou uvedeny základní struktury uhlíku s důrazem na grafen. Kapitola 3 se věnuje elektrickým transportním vlastnostem grafenové vrstvy. Metody používané pro rychlé zobrazení grafenové vrstvy a jeho analýzu jsou uvedeny v kapitole 4. V následující kapitole 5 je rozebrán klasický tranzistor typu MOSFET a kapitola dále pokračuje popisem grafenového polem řízeného tranzistoru (GFET). Tato kapitola také přechází do experimentální části, kdy je popisován vliv rentgenového záření na grafenový polem řízený tranzistor. Téma této práce bylo motivováno měřeními, při kterých bylo pozorováno, že použitím rentgenového svazku je možné opakovaně dopovat grafenovou vrstvu. Následuje kapitola 6, která jednoduše popisuje interakci elektronového svazku s pevnou látkou. Kapitola 7 se zabývá výrobou grafenu se zřetelem na popis výroby CVD grafenu, protože takto vyrobený grafen byl použit v experimentální části práce.

Experimentální část práce se v kapitole 8 zabývá kontaktováním grafenové vrstvy a vlastní výrobou grafenových polem řízených tranzistorů. V kapitole 9 je popsána úvodní práce s elektronovým zdrojem, rastrování elektronovým svazkem přes manipulátor v UHV komoře a tvorba proudových map rastrované oblasti. Další část této kapitoly se zabývá rastrováním samotného grafenového polem řízeného tranzistoru a měřením proudu v závislosti na přivedeném hradlovém napětí. Bylo zjištěno, že při ozařování tranzistoru elektronovým svazkem může docházet k průchodu elektronů napříč dielektrickou vrstvou SiO_2 . Na konci této kapitoly se věnujeme pravděpodobnému nabíjení vrstvy SiO_2 pod grafenem.

Poslední část diplomové práce, kapitola 10, se věnuje transportním vlastnostem

grafenu a jejich změně v důsledku ozařování elektronovým svazkem. Nejdůležitějším zjištěním této kapitoly je, že pomocí ozařování grafenového polem řízeného tranzistoru pomalými elektrony je možné reverzibilně měnit jeho transportní vlastnosti a typ nosičů náboje. Poloha Diracova bodu tak může být měněna mezi hodnotou $V_G < -80$ V a $V_G > 80$ V. Toto zjištění ještě nebylo v literatuře popsáno.

LITERATURA

- [1] A. R. Ogarov, R. J. Hemley, R. M. Hazen a A. P. Jones, Structure, Bonding and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **75**, issue 1, s. 47-77, (2013), DOI: 10.2138/rmg.2013.75.3.
- [2] J. D. Bernal. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. **106**, iss. 740, s. 749-773, (1924), DOI: 10.1098/rspa.1924.0101.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, vol. **318**(6042): s. 162-163, (1985).
- [4] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. **354**, issue **6348**, s. 56-58, (1991), DOI: 10.1038/354056a0.
- [5] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, vol. **71**, issue 9, s. 622-634, (1947), DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [6] Y. Ohashi, T. Koizumi, T. Yoshikawa, T. Hironaka, K. Shiiki, Size effect in the in-plane electrical resistivity of very thin graphite crystals. *TANSO*, Vol. **180**, s. 235-238, (1997).
- [7] A. K. Geim, a K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. **6**, issue 3, s. 183-191, (2007), DOI: 10.1038/nmat1849.
- [8] K. S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, vol. **306**, issue 5696, s. 666-669, (2004), DOI: 10.1126/science.1102896.
- [9] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov a A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **102**, issue 30, s. 10451-10453, (2005), DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
- [10] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, et al., The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, vol. **446**, issue 7131, s. 60-63, (2007), DOI: 10.1038/nature05545.
- [11] C. Lee, et al., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, vol. **321**, iss. 5887, p. 385-388, (2008).
- [12] R. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincaré*, Vol. **5**, 177-222, (1935).

- [13] J., Hedberg. James hedberg: Free Science Images. *James Hedberg* [online]. 2015 [cit. 2015-05-30].
- [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov a A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, vol. **81**, issue 1, s. 109-162, (2009), DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [15] D. M. Chen, P. M. Shenai a Y. Zhao, Tight binding description on the band gap opening of pyrene-dispersed graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. **13**, issue 4, s. 1515-1520, (2011), DOI: 10.1039/C0CP00909A.
- [16] M. A. H. Vozmediano, Renormalization group aspects of graphene. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. **369**, issue 1946, s. 2625-2642, (2011), DOI: 10.1098/rsta.2010.0383.
- [17] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005, xix, 680 p. ISBN 04-714-1526-X.
- [18] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature physics*, vol. **2**, p. 620-625, (2006).
- [19] L. Zheng, et al., Property transformation of graphene with Al₂O₃ films deposited directly by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, vol. **104**, iss. 2, p. 023112-5, (2014).
- [20] Bolotin, K. I., et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, vol. **146**, iss. 9-10, p. 351-355, (2008)
- [21] K. S. Novoselov, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, vol. **438**, iss. 7065, p. 197-200, (2005).
- [22] Wu, Y., Jiang, W., Ren, Y., et al., Tuning the Doping Type and Level of Graphene with Different Gold Configurations. *Small*, vol. **8**, p. 3129-3136, (2012).
- [23] Y. J. Yu, Y. Zhao, et al., Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano Letters*, vol. **9**, p. 3430-3434, (2009).
- [24] P. Procházka, *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2011. Diplomová práce. VUT.
- [25] D. Chen, L. Tang a J. Li, Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, vol. 39, iss. 8, s. 3157-3180, (2010), DOI: 10.1039/b923596e.

- [26] P. Blake, et al., Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, vol. **91**, iss. 6, p. 2707-2710, (2007).
- [27] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus a M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, vol. **473**, iss. 5-6, s. 51-87, (2009), DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [28] A. Das, B. Chakraborty, A. K. Sood a M. Hulman, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, vol. **31**, iss. 3, s. 156-183, (2008), DOI: 10.1533/9780857099334.2.156.
- [29] A. C. Ferrari, J. C. Meyer et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, vol. **97**, issue 18, s. 187401-4, (2006) DOI: 10.1103/physrevlett.97.187401.
- [30] J. Bardeen. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review*, vol. **71**, iss. 10, s. 717-727, (1947), DOI: 10.1103/PhysRev.71.717, ISBN 10.1103/PhysRev.71.717.
- [31] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, vol. **38**, s. 82-85, (1965).
- [32] D. Halliday, R. Resnick a J. Walker, *Fyzika*. 2. přeprac. vyd. Editor Petr Dub. Brno: VUTIUM, 2013, 1 sv. (různé stránkování). Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [33] Ch. Dimitrakopoulos, Y. Lin, A. Grill, et al., Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC (0001) for high frequency transistors. *Journal of Vacuum Science and Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. **28**, iss. 5, s. 985-992, (2010), DOI: 10.1116/1.3480961. ISSN 21662746.
- [34] D. Reddy, et al., Graphene field-effect transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **44**, iss. 31, s. 313001-20, (2011).
- [35] H. Pinto, A. Markevich, Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. *Belstein Journal of Nanotechnology*, vol. **5**, iss. 195, p. 1842-1848, (2014).
- [36] H. Liu, et al., Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, vol. **21**, iss. 10, p. 3253-3496, (2011).
- [37] Z. Lišková. *Tvorba nanostruktur a nanosoučástek pro oblast nanoelektroniky a spintroniky*. Brno, 2015. Dizertační práce. VUT.

- [38] J. Piastek. *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 43 s.
- [39] L. Lundkvist, I. Lundström, C. Svensson, Discharge of MNOS structures. *Solid-State Electronics*, vol. **16**, iss. 7, s. 811-823, (1973).
- [40] K. Yamabe, Y. Miura, Discharge of trapped electrons from MOS structures. *Journal of Applied Physics*, vol. **51**, iss. 12, s. 6258-6264, (1980).
- [41] V. Lakshmana, A. S. Vengurlekar, Logarithmic detrapping response for holes injected into SiO₂ and the influence of thermal activation and electric fields. *Journal of Applied Physics*, vol. **63**, iss. 9, s. 4548-4554, (1988).
- [42] T. R. Oldham, F. B. McLean, Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. **50**, iss. 3, s. 483-499, (2003).
- [43] D. J. DiMaria, Z. A. Weinberg, J. M. Aitken, Location of positive charges in SiO₂ films on Si generated by vuv photons, X-rays, and high-field stressing. *Journal of Applied Physics*, vol. **48**, iss. 3, s. 898-906, (1977).
- [44] P. Procházka, D. Mareček, Z. Lišková, J. Čechal a T. Šíkola, X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. *Scientific Reports*, vol. **7**, iss. 1, s. 563-570, (2017).
- [45] P. Procházka, *Příprava grafenu a výzkum jeho fyzikálních vlastností*. Brno, 2016. Dizertační práce. VUT.
- [46] J. R. Young, Dissipation of Energy by 2.5–10 keV Electrons in Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, vol. 28, iss. 5, s. 524-525, (1957), DOI: 10.1063/1.1722794.
- [47] W. Yi, T. Jeong, S. Yu, J. Lee, et al., Study of the secondary-electron emission from thermally grown SiO₂ films on Si. *Thin Solid Films*, vol. **397**, iss. 1-2, s. 170-175, (2001), DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01492-4.
- [48] V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman, T. Ebbesen, C. Delacour, V. Bouchiat, Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite. *Nanotechnology*, vol. **19**, iss. 45, (2008).
- [49] A. N. Obraztsov, Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, vol. **4**, iss. 4, s. 212-213, (2009), DOI: 10.1038/n-nano.2009.67.

- [50] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, vol. **9**, iss. 1, s. 30-35, (2008).
- [51] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, s. 3324-3334, (2011).
- [52] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, Large-area synthesis of highquality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, vol. **324**, iss. 5932, s. 1312-1314, (2009).
- [53] M. P. Levendorf, C. S. Ruis-Vargas, S. Garg a J. Park, Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors. *Nano Letters*, vol. **9**, iss. 12, s. 4479-4483, (2009), DOI: 10.1021/nl902790r.
- [54] M. Chhowalla, Z. Liu a H. Zhang, Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets. *Chem. Soc. Rev*, vol. **44**, iss. 9, s. 2584-2586, (2015), DOI: 10.1039/C5CS90037A.
- [55] H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, K. Tsukagoshi, Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, vol. **2**, iss. 337, s. 6, (2012).
- [56] P. Procházka, et al., Ultrasooth metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, vol. **25**, iss. 18, p. 185601-8, (2014).
- [57] H. Park, P. R. Brown, V. Bulovič a J. Kong, Graphene As Transparent Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics: Studies in Graphene Morphology, Hole Transporting Layers, and Counter Electrodes. *Nano Letters*, vol. **12**, iss. 1, s. 133-140, (2012), DOI: 10.1021/nl2029859.
- [58] *Epo-Tek H31Technical Data Sheet*. In: EPOXY TECHNOLOGY. Epo-Tek products [online], 2010 [cit. 2015-09-10], Dostupné z: http://www.epotek.com/site/administrator/components/com_products/assets/-files/Style Uploads/H31.pdf.
- [59] M. Bursík, M. Řezníček a J. Jankovský, Čip expandér pro zapojení vývodů na čipu. *Vysoké učení technické v Brně, FEKT, 0.63*. Funkční vzorek, 2013.

- [60] L. R. Petry, Secondary Electron Emission from Tungsten, Copper and Gold. *Physical Review*, vol. **28**, iss. 2, s. 362-366, (1926), DOI: 10.1103/PhysRev.28.362. ISSN 0031-899x.
- [61] D. Teweldebrhan a A. A. Balandin, Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters*, vol. **94**, iss. 1, s. 013101-3, (2009), DOI: 10.1063/1.3062851.
- [62] I. Childres, L. A. Jaegerui, M. Foxe, J. Tian et al., Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices. *Applied Physics Letters*, vol. **97**, iss. 17, p. 173109-3, (2010), DOI: 10.1063/1.3502610.
- [63] Y. H. He, L. Wang, X. L. Chen a Z. F. Wu. Modifying electronic transport properties of graphene by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters*, vol. **99**, iss. 3, s. 033109-3, (2011), DOI: 10.1063/1.3615294.
- [64] J. Velasco, L. Ju, D. Wong, et al., Nanoscale Control of Rewriteable Doping Patterns in Pristine Graphene/Boron Nitride Heterostructures. *Nano Letters*, vol. **16**, iss. 3, s. 1620-1625, (2016), DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04441.
- [65] L. Ju, J. Velasco, E. Huang, et al., Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride. *Nature Nanotechnology*, vol. **9**, iss. 5, s. 348-352, (2014), DOI: 10.1038/nnano.2014.60.