VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

APLIKACE KPM NA POVRCHU GRAFEN/SI MODIFIKOVANÉM METODOU FIB

APPLICATION OF KPM ON GRAPHENE/SI SUBSTRATE MODIFIED BY FIB METHOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER´S THESIS

AUTOR PRÁCE ***BC. MARTIN KONEČNÝ***
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE ***ING. MIROSLAV BARTOŠÍK, PH.D.***
SUPERVISOR

BRNO 2013

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřená na aplikaci Kelvinovy hrotové mikroskopie na grafenu připraveného metodou chemické depozice z plynné fáze. Teoretická část pojednává o Kelvinově hrotové mikroskopii, o metodě fokusovaného iontového svazku a o základních vlastnostech grafenu a jeho výrobě. Experimentální část je zaměřená na přípravu grafenových membrán na podložním substrátu modifikovaném fokusovaným iontovým svazkem a na měření povrchového potenciálu na takto připravených membránách. Dále se experimentální část zabývá možností využití mikroskopu atomárních sil při přípravě grafenových nanostruktur.

KLÍČOVÁ SLOVA

AFM, KPM, FIB, grafen, povrchový potenciál, membrána

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the application of Kelvin probe microscopy on graphene fabricated by the chemical vapour deposition. The theoretical part of the thesis deals with basic principles of Kelvin force microscopy and focus ion beam. Further, basic properties of graphene and its possible fabrication methods are discussed. The experimental part is focused on the surface potential measurements on graphene membranes fabricated on the substrate modified by focus ion beam. Finally, atomic force microscope lithography was used for nanopatterning of graphene sheets.

KEYWORDS

AFM, KPM, FIB, graphene, surface potential, membrane

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Konečný, M. *Aplikace KPM na povrchu grafenu/Si modifikovaném metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D., a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 24. května 2013 ……..……..……..

Martin Konečný

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za jeho obětavou pomoc při řešení otázek týkajících se této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Procházkovi a Mgr. Tomáši Šamořilovi, kteří se velkou měrou podíleli na přípravě vzorků a bez kterých by tato práce nevznikla. Za pomoc při pořizování obrázků z elektronového mikroskopu děkuji Bc. Filipu Ligmajerovi, Bc. Jiřímu Babockému a Ing. Petru Dvořákovi.V neposlední řadě také děkuji Ing. Zuzaně Bortlové za pomoc s elektronovou litografií.

OBSAH

Úvod 7
1 Kelvinova hrotová mikroskopie (KPM) 8
1.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM) 8
1.1.1 Kontaktní mód AFM 8
1.1.2 Bezkontaktní mód AFM 9
1.1.3 Poklepový mód AFM 9
1.2 Kelvinova sonda 10
1.3 Princip fungování KPM 11
2 Metoda fokusovaného iontového svazku (FIB) 13
2.1 Odprašování metodou FIB 13
3 Grafen 15
3.1 Struktura grafenu 15
3.2 Elektrické vlastnosti grafenu 16
4 Příprava grafenu 18
4.1 Epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku (SiC) 18
4.2 Chemická depozice grafenu z plynné fáze 20
4.2.1 Přenos CVD grafenu 21
4.3 Interakce grafenu s podložním substrátem 23
4.3.1 Grafen na SiO_2 substrátu 23
4.3.2 Grafen na kovovém substrátu 23
5 Grafenové membrány 25
5.1 Grafenové membrány na Si a SiO_2/Si substrátu 25
5.2 Grafenové membrány na měděné fólii 28
6 AFM nanolitografie na grafenu 31
6.1 Lokální anodická oxidace na grafenu 31
6.2 Statická AFM litografie na grafenu 33
7 Aplikace KPM na grafenu 36
7.1 KPM na hranici mezi grafenem a substrátem. 38
7.2 KPM na strukturach připravených statickou AFM litografií 39
7.3 KPM na grafenových membránách 42
Závěr 45
Dodatky 47
Použité informační zdroje 48

ÚVOD

Obor nanotechnologie se nezabývá pouze vývojem metod vhodných k přípravě struktur nanometrových rozměrů, ale jeho úkolem je i hledání nových materiálů, jež by mohly v budoucnu nalézt uplatnění v každodenním životě. Jedním z posledních takto objevených materiálů je grafen. Jedná se o dvojdimenzionální krystal tvořený rovinnou sítí uhlíkových atomů. Grafen má zcela výjimečné mechanické a elektrické vlastnosti, mezi které patří například jeho pevnost, transparentnost, velká elektrická a tepelná vodivost. Díky těmto unikátním vlastnostem se grafen v budoucnu může stát nejen běžnou součástí rozličných elektronických zařízení, ale může nalézt uplatnění i v celé řadě bioaplikací [1].

Tato diplomová práce se zabývá možností využití Kelvinovy hrotové mikroskopie k mapování elektrických vlastností grafenu. Pro účely této práce byl využit grafen připravený na měděných fóliích metodou chemické depozice z plynné fáze. Výhodou této metody je, že po vytvoření vrstvy grafenu na měděné fólii lze tuto vrstvu přenést na libovolný podložní substrát. To umožňuje studovat vliv daného podložního substrátu na elektrické vlastnosti grafenu.

Po formální stránce je tato práce rozdělena do sedmi kapitol, kde první čtyři kapitoly představují teoretické poznatky dané problematiky. První tři kapitoly ve stručnosti pojednávají o mikroskopii atomárních sil, o Kelvinově hrotové mikroskopii a o metodě fokusovaného iontového svazku. Čtvrtá kapitola se zabývá samotnou výrobou vrstev grafenu. Vzláštní pozornost je zde kladena na výrobu grafenu termální dekompozicí karbidu křemíku a na metodu chemické depozice z plynné fáze. Dále je v této kapitole vysvětlen způsob přenosu vrstvy grafenu z měděné fólie na podložní substrát a vliv substrátu na elektrické vlastnosti grafenu. Experimentální část se zabývá samotnou aplikací Kelvinovy hrotové mikroskopie na grafenu. Největší důraz je pak kladen na možnost využití Kelvinovy hrotové mikroskopie při určování typu vodivosti (p-typ , n-typ) grafenu vzhledem k danému podložnímu substrátu. Pro tyto účely byly připravovány grafenové membrány. O přípravě grafenových membrán detailně pojednává pátá kapitola. Kelvinova hrotová mikroskopie byla dále využita při diagnostice grafenových mikro/nanostruktur vytvořených litografickou metodou využívající mikroskopu atomárních sil. Přípravou těchto mikro/nanostruktur se zabývá šestá kapitola. Samotné výsledky měření Kelvinovou hrotovou mikroskopií jsou pak následně uvedeny v poslední sedmé kapitole.

1 KELVINOVA HROTOVÁ MIKROSKOPIE (KPM)

Kelvinova hrotová mikroskopie (KPM – *Kelvin probe microscopy*) nebo také někdy Kelvinova silová hrotová mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*) je technika vzniklá kombinací mikroskopu atomárních sil (AFM- *Atomic Force Microscopy*) a makroskopické Kelvinovy sondy. KPM byla poprvé představena roku 1991 Nonnenmacherem *et al*. [2]. Jedná se o bezkontaktní metodu sloužící k mapování povrchového potenciálu na základě lokálních změn kontaktního napětí mezi elektricky vodivým AFM hrotem a vodivým vzorkem. Jelikož hodnota kontaktního napětí souvisí přímo s výstupní prací vzorku, umožňuje tato metoda její měření s vysokým laterálním rozlišením. V případě nevodivých vzorků odpovídá naměřená mapa povrchového potenciálu lokální distribuci prostorového náboje zachyceného na povrchu vzorku [3]. Pro snazší pochopení principu fungování KPM je dobré připomenout základní poznatky o mikroskopii atomárních sil a o Kelvinově sondě.

1.1 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)

První mikroskop atomárních sil byl poprvé sestrojen roku 1986 ve spolupráci Gerda Binniga, Calvina Quatea a Christopha Gerbera. Jedná se o rastrovací řádkový mikroskop, který během skenování vzorku vytváří obraz topografie jeho povrchu na základě interakce mezi povrchem a hrotem umístěným na spodní straně ohebného raménka. V důsledku silového působení mezi hrotem a vzorkem dochází v průběhu skenování povrchu k ohybu raménka nesoucího hrot. Detekcí tohoto ohybu lze pak následně vytvářet obraz topografie povrchu vzorku. Vzdálenost hrotu od povrchu je kontrolována pomocí zpětné vazby a piezo manipulátoru. K detekci ohybu raménka se nejčastěji využívá laserový svazek a fotodetektor. AFM může měřit v několika režimech, které se liší pracovní vzdáleností AFM hrotu od povrchu vzorku a využívají buďto přitažlivé van der Waalsovy interakce či odpudivé interakce v důsledku překrytu elektronových orbitalů. Jedná se o bezkontaktní mód, poklepový mód a kontaktní mód [4].

1.1.1 KONTAKTNÍ MÓD AFM

V kontaktním módu je vzorek pomocí piezo manipulátoru přiveden do těsné blízkosti AFM hrotu až do oblasti převažujících odpudivých, které jsou v ustáleném stavu v rovnováze s elastickou silou vyvolanou prohnutím raménka. Velikost těchto sil se pohybuje v rozmezí od 10 do 1000 nN. Kvůli zvýšení citlivosti a kvůli zamezení mechanického poškození vzorku se v kontaktním módu využívají AFM hroty s raménky malé tuhosti.

V kontaktním módu se rozlišují dva režimy měření. Jedná se o režim konstantní síly a o režim konstantní vzdálenosti. Během skenování povrchu vzorku v režimu konstantní síly se udržuje konstantní velikost ohybu raménka a tedy i konstantní velikost odpudivých sil působících na hrot AFM. Systém zpětné vazby v každém bodě porovnává aktuální hodnotu prohnutí raménka s přednastavenou hodnotou. Pokud se tato hodnota od přednastavené liší, vzorek je oddálen či přiblížen vůči AFM hrotu pomocí piezo manipulátoru. Změna posunutí vzorku vůči AFM hrotu je pak ukládána do počítačové paměti a slouží k následné rekonstrukci topografie povrchu vzorku.

V režimu konstantní výšky je během skenování systém zpětné vazby vypnutý a AFM hrot se pohybuje v konstantní výšce nad povrchem vzorku. Výsledné hodnoty ohybu raménka snímané fotodetektorem v každém bodě skenu následně slouží k vytvoření obrazu topografie povrchu vzorku. Tento režim je především používán při zobrazení atomárně hladkých

povrchů. V praxi je používán nejčastěji režim konstantní síly, který je vhodný pro měření nerovných povrchů [4].

1.1.2 BEZKONTAKTNÍ MÓD AFM

V bezkontaktním módu se AFM hrot pohybuje nad povrchem vzorku ve vzdálenosti 10 až 100 Å. V této vzdálenosti od povrchu na hrot převažuje působení přitažlivé van der Waalsovy síly, ale její působení je natolik slabé, že je velmi obtížné detekovat pouhý ohyb raménka. Proto se zde síla působící na hrot detekuje na základě změny rezonanční frekvence raménka (FM - *Frequency Modulation*) nebo na základě změny amplitudy ustálených kmitů raménka (AM - *Amplitude Modulation*).

Rozkmitání raménka na jeho rezonanční frekvenci je dosaženo pomocí piezoelementu, na které je přivedeno sinusové střídavé napětí. Optimální hodnoty rezonančních frekvencí pro raménka používané v bezkontaktním módu se pohybují od 50 kHz až 1 MHz i více. Pro dosažení takových frekvencí kmitání je nutné používat raménka vyšší tuhosti než u kontaktního módu. Rezonanční frekvence raménka je dána vztahem:

$$\omega_{0,rez} = \sqrt{\frac{k_0}{m}}, \tag{1.1}$$

kde k_0 je tuhost raménka ve vzdálenosti, kde na hrot nepůsobí žádné síly, $\omega_{0,rez}$ je velikost úhlové rezonanční frekvence a m je hmotnost raménka. S měnící se vzdáleností hrotu od povrchu vzorku se mění i velikost síly působící na hrot. To má za následek změnu efektivní tuhosti raménka [5]:

$$k_{eff} = k_0 - \frac{\partial F_z}{\partial z}. \tag{1.2}$$

Se změnou efektivní tuhosti raménka se mění i velikost jeho rezonanční frekvence, pro kterou platí [4]:

$$f_{rez} = \frac{\omega_{rez}}{2\pi} = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}}. \tag{1.3}$$

S měnící se rezonanční frekvencí dochází také ke změně velikosti amplitudy ustálených kmitů raménka. V průběhu skenování pak systém zpětné vazby udržuje regulací vzdálenosti hrotu a vzorku konstantní přednastavenou velikost rezonanční frekvence v případě frekvenčního módu nebo přednastavenou velikost amplitudy ustálených kmitů v případě amplitudového módu.

1.1.3 POKLEPOVÝ MÓD AFM

Na poklepový mód AFM lze nahlížet jako na kombinaci kontaktního a bezkontaktního módu. Podobně jako u bezkontaktního módu je raménko s hrotem rozkmitáno pomocí piezoelementu na svoji rezonanční frekvenci, ovšem s velkou amplitudou (řádově 100 nm). Při každém kmitu raménka pak dochází ke kontaktu AFM hrotu s povrchem vzorku. Vlastnosti poklepového módu jsou podobné kontaktnímu módu s tím rozdílem, že v případě poklepového módu dochází k redukci působení laterálních třecích sil.

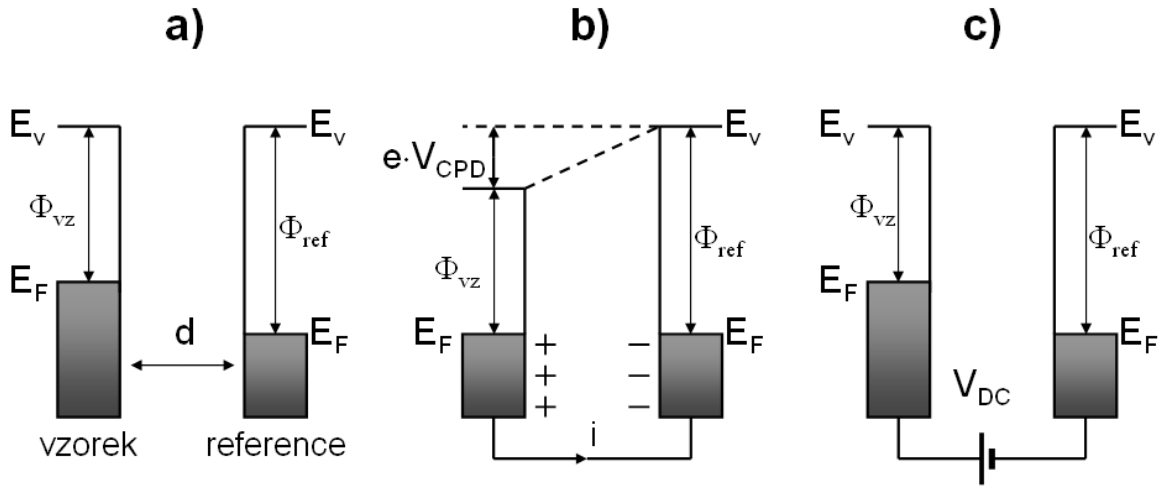
1.2 KELVINOVA SONDA

Výstupní práce je minimální energie potřebná k uvolnění elektronu z pevné látky do jejího bezprostředního okolí. V případě kovů či polovodičů je velikost výstupní práce dána rozdílem energie mezi Fermiho hladinou a hladinou vakua (obr. 1a). Spojením dvou součástí z různých kovů vodivým kontaktem dojde k přesunu elektronů z kovu o nižší výstupní práci do kovu s vyšší výstupní prací, dokud se jejich Fermiho hladiny nevyrovnají. Obě kovové součásti se tak stanou elektricky nabitými. Tvoří-li každá z kovových součástí jednu elektrodu deskového kondenzátoru, pak vodivým spojením obou elektrod dojde k nabití kondenzátoru a napětí V_{CPD} vzniklé mezi elektrodami se pak označuje jako kontaktní napětí (obr. 1b). Velikost kontaktního napětí mezi elektrodami lze následně určit připojením vhodně orientovaného zdroje napětí, které způsobí vybití kondenzátoru (obr. 1c). Známe-li velikost výstupní práce kovu, z kterého je vyrobena referenční elektroda, pak výstupní práce druhého kovu je dána vztahem [3,6]:

$$\phi_{vz} = eV_{CPD} + \phi_{ref} \tag{1.4}$$

kde ϕ_{vz} je výstupní práce zkoumaného vzorku, ϕ_{ref} je výstupní práce kovu referenční elektrody a e je elementární elektrický náboj. Obdobným způsobem se měří velikost výstupní práce pomocí KPM, kde slouží jako referenční elektroda hrot AFM.

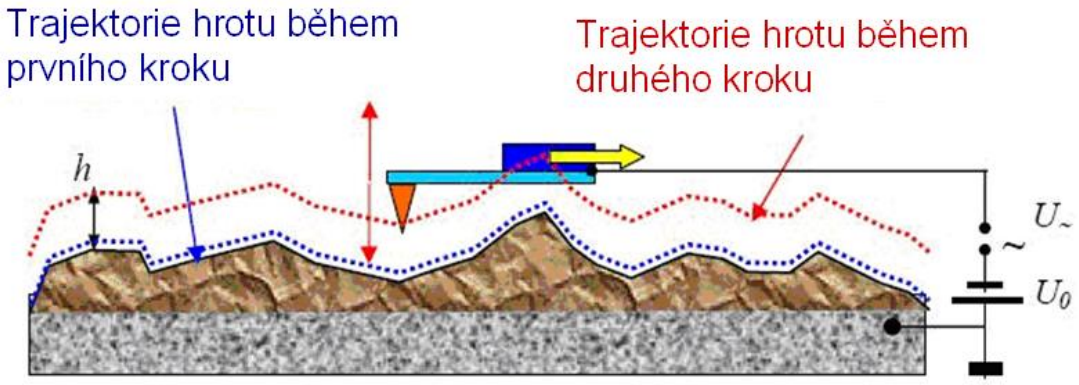
Metoda měření kontaktního potenciálu pomocí Kelvinovy sondy byla poprvé postulována lordem Kelvinem roku 1898. Přístroj na měření kontaktního potenciálu sestrojený lordem Kelvinem se sestával ze dvou paralelních plátů, kde jeden byl vyroben z mědi nebo zinku a sloužil jako referenční elektroda. Velikost kontaktního potenciálu byla měřena pomocí elektroskopu se zlatými lístky [3].



Obr. 1: Energetické pásy vzorku a reference v případě: a) reference a vzorek jsou od sebe separovány a nejsou spojeny vodivým kontaktem b) reference a vzorek v elektrickém kontaktu c) vzorek a reference připojeny na vnější elektrické napětí nulující kontaktní napětí. Symboly E_F a E_V označují Fermiho hladinu a hladinu vakua.

1.3 PRINCIP FUNGOVÁNÍ KPM

K mapování elektrických vlastností povrchu vzorku využívá KPM elektrické interakce mezi vodivým hrotem AFM a povrchem vzorku. Měření probíhá nejčastěji ve dvou krocích. Nejprve je raménko rozkmitáno pomocí piezo elementu na svoji rezonanční frekvenci ω_0 a v bezkontaktním nebo poklepovém režimu se změří profil povrchu v jednom řádku. Během druhého kroku se hrot pohybuje po stejném řádku ve vzdálenosti h nad povrchem vzorku a kopíruje již změřený profil povrchu. Tím se zamezí vlivu nerovností povrchu na kmitající raménko. Přitom se mezi hrot a vzorek připojí zdroj stejnosměrného napětí U_0 a proměnlivého napětí $U_\sim$ sinusového tvaru, které v druhém kroku používá k rozkmitání raménka namísto piezo elementu. Frekvenci proměnlivého napětí volíme $\omega = \omega_0$ a ze změn rezonanční frekvence raménka pak můžeme zjistit informaci o elektrických silách resp. o povrchovém potenciálu (obr. 2) [5].



Obr. 2: Schématické znázornění činnosti KFM, převzato z [5].

Jestliže je poloměr vrcholu hrotu AFM podstatně větší než je vzdálenost hrotu od povrchu vzorku, pak lze uvažovat, že vrchol hrotu a povrch vzorku společně tvoří deskový kondenzátor, jehož energie je dána vztahem [5]:

$$E = \frac{1}{2} C U^2 , \tag{1.5}$$

kde C je kapacita kondenzátoru a U je celkové napětí mezi hrotem a povrchem vzorku dané vztahem [5]:

$$U = U_0 + U_\sim \sin(\omega t) - \varphi(x,y), \tag{1.6}$$

kde $\varphi(x,y)$ je povrchový potenciál. Protože síla je dána vztahem $\vec{F} = -\operatorname{grad}(E)$, potom pro velikost síly působící na hrot vyplývá [5]:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}\left[U_0 - \varphi(x,y) + U_\sim \sin(\omega t)\right]^2 \frac{\partial C}{\partial z} . \tag{1.7}$$

Po úpravách lze výslednou sílu působící na hrot rozdělit na tři složky [5]:

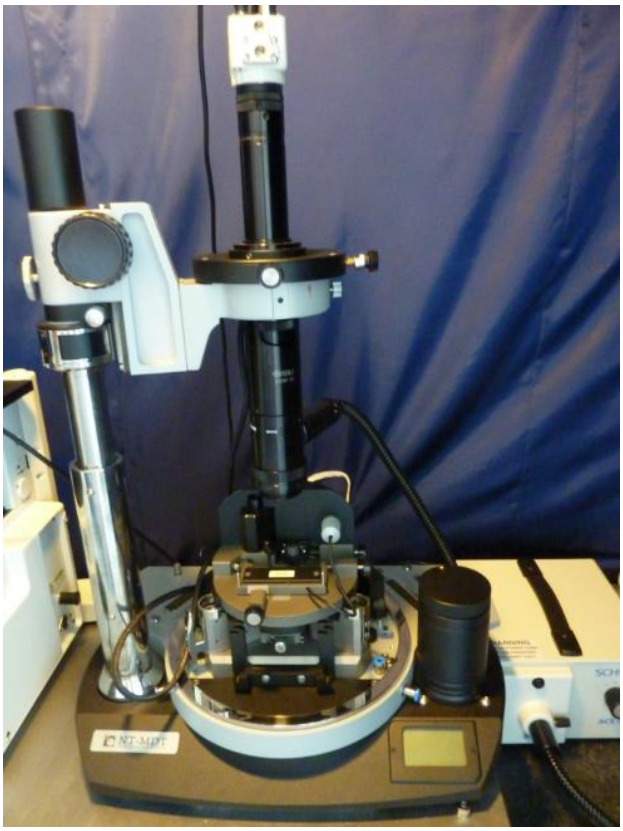
$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2}\left(\left(U_0 - \varphi(x,y)\right)^2 + \frac{1}{2} U_\sim^2 \right) \frac{\partial C}{\partial z} , \tag{1.8}$$

$$F_{z(\omega)} = -(U_0 - \varphi(x,y)) \cdot U_{\sim} \sin(\omega t) \frac{\partial C}{\partial z}, \tag{1.9}$$

$$F_{z(2\omega)} = \frac{1}{4} U_{\sim}^2 \cos(2\omega t) \frac{\partial C}{\partial z}. \tag{1.10}$$

Složka $F_{z(\omega=0)}$ je konstantní a projevuje se pouze konstantní změnou rezonanční frekvence raménka. Pro měření povrchového potenciálu je důležitá složka $F_{z(\omega)}$. Během rastrování po vzorku systém zpětné vazby nastavuje v každém bodě napětí U_0 tak, aby kmitání raménka na frekvenci ω bylo nulové. Ze vztahu (1.9) je zřejmé, že tomu tak nastane tehdy, když $U_0 = \varphi(x,y)$. Poslední složka $F_{z(2\omega)}$ nachází své uplatnění v kapacitní silové mikroskopii. Ukládáním příslušné hodnoty U_0 v každém bodě skenu do počítačové paměti, lze následně vytvořit obraz distribuce povrchového potenciálu [5].

Pro účely této práce byl využit mikroskop atomárních sil NTEGRA Prima firmy NT-MDT. Tento mikroskop je ukázán na obrázku 3. Během měření povrchového potenciálu pomocí KPM byli použity pozlacené křemíkové hroty NSG10/Au. Parametry toho typu hrotu a ostatních hrotů použitých v této práci jsou uvedeny v tabulce v dodatcích.



Obr. 3: Mikroskop atomárních sil NTEGRA Prima od firmy NT-MDT.

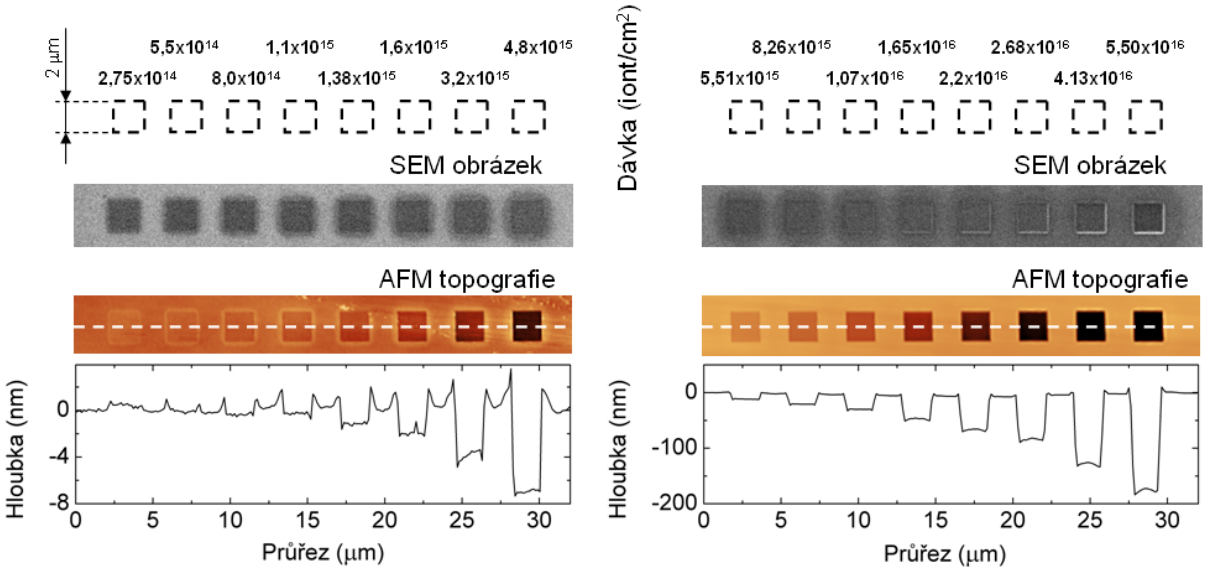
2 METODA FOKUSOVANÉHO IONTOVÉHO SVAZKU (FIB)

Fokusovaný iontový svazek (FIB – *Focus ion beam*) je technika využívající iontového svazku pro modifikaci povrchů. Nastavením vhodných parametrů iontového svazku, jako je urychlovací napětí nebo velikost proudu iontů, může být tato technika využita k různým účelům. Metoda FIB se velmi často využívá při vytváření struktur na povrchu vzorku pomocí iontového odprašování nebo naopak pomocí nanášení materiálu iontovým svazkem indukovanou depozicí. Dále může být tato technika využita například ke kontrolované implantaci iontů do povrchu vzorku. Systém FIB se velmi často kombinuje s elektronovým mikroskopem (SEM – *Scanning Electron Microscope*), což umožňuje následné pozorování struktur vytvořených iontovým svazkem [7]. V této práci byl použit kombinovaný systém SEM/FIB Lyra3 XMH firmy Tescan pro modifikaci podložního substrátu grafenu a to zejména během přípravy grafenových membrán na Si a SiO_2 substrátu. V tomto systému je využit autoemisní zdroj Ga^+ iontů.

2.1 ODPRAŠOVÁNÍ METODOU FIB

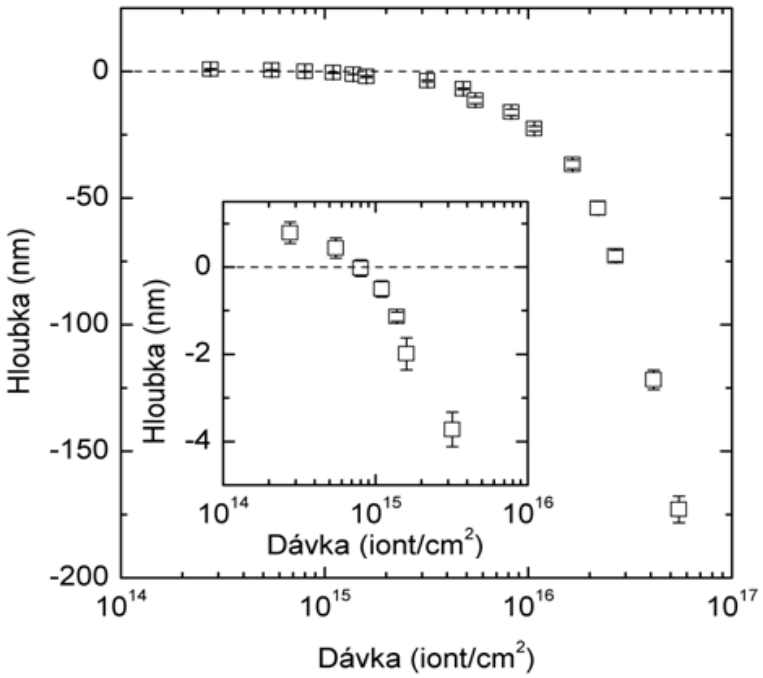
Během interakce dopadajících iontů s povrchem vzorku dochází k řadě procesů. Část iontů se od povrchu odráží a část proniká pod povrch vzorku, kde dochází k ionizaci povrchových atomů a k přerušení chemických vazeb mezi těmito atomy. V důsledku ionizace dochází k uvolnění tzv. sekundárních elektronů, které mohou být následně detekovány a využity při zobrazení povrchu. Část atomů uvolněných ze svých vazeb je odprášena pryč z povrchu a část difunduje do svého okolí, v důsledku čehož dochází k jejich promíchání a amorfizaci materiálu [7].

Na obrázku 4 jsou čtvercové díry v křemíkovém substrátu vytvořené ionty Ga^+ odprašováním pomocí fokusovaného iontového svazku s urychlovacím napětím 30 kV. Jak je z obrázku patrné, hloubka čtvercových děr závisí na iontové dávce, kterou byla daná oblast ozářena. Při použití dávek nižších než přibližně $8{,}0 \cdot 10^{14}$ iontů/cm^2 nedochází k viditelnému odprášení materiálu, ale v důsledku ozáření ionty dochází pouze k amorfizaci křemíku, která při použití těchto dávek převažuje nad samotným odprašováním. Oblasti ozářené těmito



Obr. 1: Díry v křemíkovém substrátu vytvořené pomocí FIB a následně zobrazené pomocí SEM a AFM

dávkami se důsledku amorfizace jeví v AFM topografii jako vystouplé vzhledem k okolnímu povrchu. To je možné pozorovat na obrázku 4 v případě čtverce, který byl vystaven iontové dávce $2{,}75 \cdot 10^{14}$ iontů/cm^2. Na obrázku 5 je graf závislosti hloubky vytvořených čtvercových děr vzhledem k použité iontové dávce.



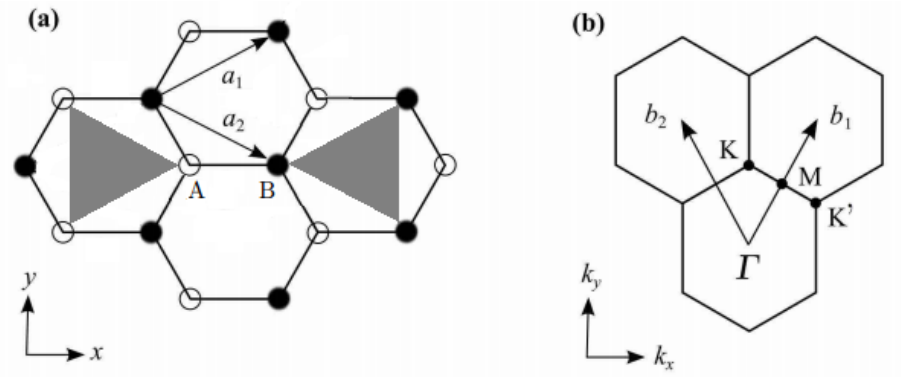
Obr. 5: Graf závislosti hloubky čtvercových děr z obrázku 1 vytvořených metodou FIB vzhledem k velikosti použité iontové dávky. Vložený menší graf ukazuje detailní pohled na závislost hloubky čtvercových děr vzhledem k iontové dávce v rozmezí od 10^{14} do 10^{16} iontů na cm^2.

3 GRAFEN

Grafen je dvojdimenzionální materiál sestávající se z jednoatomární vrstvy uhlíkových atomů. Po teoretické stránce byl grafen znám již od šedesátých let dvacátého století. Nicméně se předpokládalo, že takovýto dvojdimenzionální materiál by byl termodynamicky nestabilní a nemohl by existovat. Soudilo se, že termální fluktuace ve 2D krystalu, jako je grafen, by vedly k takovému vychylování atomů mřížky z rovnovážné polohy, které by bylo srovnatelné se vzájemnými meziatomárními vzdálenostmi. Tato představa byla podpořena i experimentálním pozorováním, které ukázalo, že teplota tání tenkých vrstev se snižuje se snižující se tloušťkou vrstvy. Navzdory těmto představám, roku 2004 Andre Geim a Konstantin Novoselov z univerzity v Manchesteru, poprvé úspěšně izolovali vrstvu grafenu pomocí adhesivní pásky. Tato metoda přípravy grafenu je založená na mechanickém odlupování tenkých vrstev z kusu grafitu a je známá pod názvem mechanická exfoliace. Díky svým unikátním elektrickým a mechanickým vlastnostem se grafen rychle stal jedním nejrozšířeněji studovaných materiálů v oblasti fyziky pevných látek [8, 9].

3.1 STRUKTURA GRAFENU

Uhlíkové atomy ve vrstvě grafenu jsou uspořádány v hexagonální mřížce a jsou spolu svázány kovalentními vazbami (sp^2 hybridizace). Meziatomární vzdálenost dvou nejbližších uhlíkových atomů je 0,142 nm. Na obrázku 6a je naznačena hexagonální struktura grafenu v reálném prostoru. Jednotkové buňce hexagonální mřížky grafenu náleží dva krystalograficky ekvivalentní atomy A a B. Každý z těchto dvou atomů přísluší odlišné trojúhelníkové podmřížce, které jsou vyznačeny v obrázku 6a šedými trojúhelníky. Celá hexagonální mřížka grafenu je pak následně invariantní vůči rotaci o 120° okolo libovolné hrany šestiúhelníku.



Obr. 6: a) Schematický obrázek hexagonální mřížky grafenu v reálném prostoru, b) první Brillouinova zóna reciproké mřížky. Převzato a upraveno z [10].

Elementární buňka hexagonální mřížky grafenu v reálném prostoru může být definována dvojicí vektorů $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$, které jsou v obrázku 1a znázorněny pomocí dvou šipek. Tyto vektory jsou dány následujícími vztahy [10]:

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2} a \cdot \vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot \vec{e}_y , \tag{2.1}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{3}{2} a \cdot \vec{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot \vec{e}_y , \tag{2.2}$$

kde $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$ jsou jednotkové vektory systému kartézských souřadnic a kde a je velikost vektorů $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$. Obrázek 6b představuje elementární buňku grafenu zobrazenou v reciprokém prostoru a definovanou dvojicí vektorů $\vec{b}_1$ a $\vec{b}_2$, které jsou dány vztahy [10]:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x + \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \vec{e}_y , \tag{2.3}$$

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

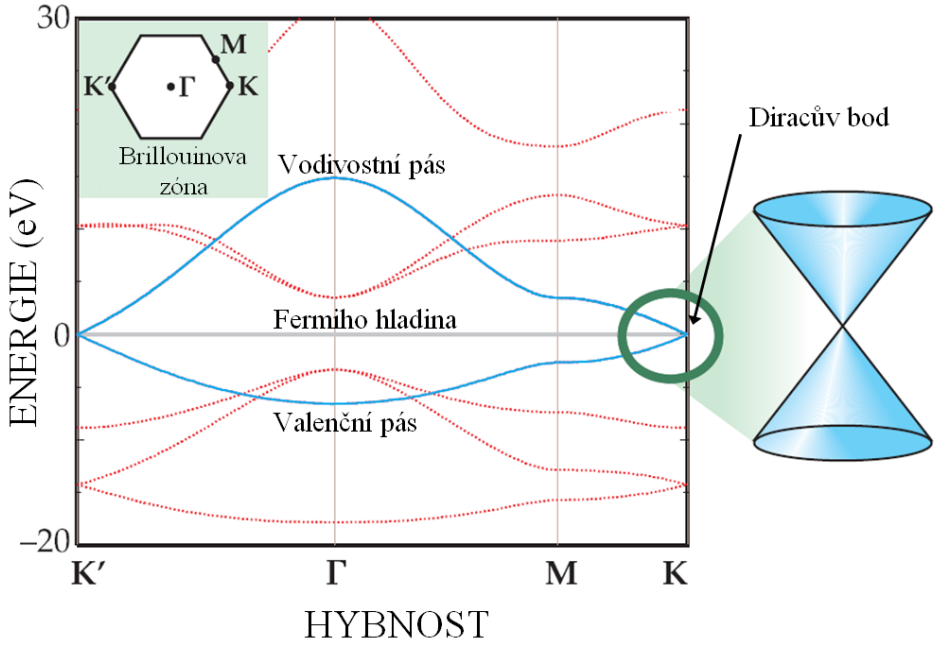
kde $\vec{n}$ je jednotkový vektor kolmý na rovinu definovanou vektory $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$. Na obrázku 6b jsou dále vyznačeny významné body první Brillouinovy zóny: Γ bod v centru Brillouinovy zóny, M bod ve středu strany šestiúhelníku, body K a K´ ve vrcholech šestiúhelníku.

3.2 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI GRAFENU

Unikátní elektrické vlastnosti grafenu mají svůj původ v symetrii hexagonální mřížky. Tři orbitaly 2 s, 2 p_x a 2 p_y v rovině mřížky se účastní na vzniku silných σ vazeb mezi sousedními uhlíkovými atomy. Elektrony z těchto orbitalů jsou pevně vázány a nijak se nepodílejí na elektrické vodivosti grafenu. Nicméně po vzniku σ vazeb, každý uhlíkový atom má stále jeden z poloviny zaplněný orbital 2 p_z, který je orientovaný kolmo na rovinu mřížky grafenu. Tyto 2 p_z orbitaly se podílejí na vzniku π vazeb nad a pod rovinou krystalové mřížky grafenu. Elektrony tvořící π vazby jsou slabě vázané, delokalizované a mají největší vliv na elektrické vlastnosti grafenu. Elektrony tvořící π vazby se podílejí na vzniku valenčního a vodivostního pásu, které jsou naznačeny na obrázku 7 znázorňujícího pásovou strukturu grafenu v oblasti první Brillouinovy zóny. Jak je z obrázku patrné, valenční a vodivostní pás se vzájemně dotýkají v rozích první Brillouinovy zóny, v K a K´ bodech, které jsou často nazývány jako Diracovy body. V okolí Diracových bodů vykazují tyto pásy lineární závislost mezi energií a hybností nosičů náboje, a vytváří tak v okolí těchto bodů pro grafen charakteristické konické energetické spektrum. Vzhledem k charakteru energetického spektra lze na grafen nahlížet jako na polovodič s nulovým zakázaným pásem. Nosiče náboje v okolí Diracova bodu lze považovat za volné částice, které svou lineární závislostí mezi energií a hybností téměř dokonale imitují chování relativistických částic s nulovou klidovou hmotností. Z tohoto důvodu jsou nosiče náboje v grafenu často nazývány Diracovými fermiony. Ve fyzice pevných látek se chování nosičů náboje popisuje pomocí Schrödingerovy rovnice s Hamiltoniánem $\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m^*$, kde m^* je efektivní hmotnost nosičů náboje. Vzhledem k relativistickému charakteru nosičů náboje v grafenu je vhodnější namísto Schrödingerovy rovnice využít k popisu nosičů náboje v blízkém okolí Diracových bodů (E < 1 eV) 2D analogii Diracovy rovnice s Hamiltoniánem daným vztahem [11, 12]:

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \sigma \cdot \vec{k}, \tag{2.5}$$

kde $\vec{k}$ je hybnost nosičů náboje, σ je Pauliho matice a $v_F = 1 \cdot 10^6 \mathrm{ms}^{-1}$ je Fermiho rychlost. Rychlost pohybující se částice je v běžném případě dána vztahem $v = k/m = \sqrt{2E/m}$. Nicméně Fermiho rychlost nosičů náboje vystupuje ve vztahu (2.5) jako konstanta a její velikost nezavislá na hybnosti a energii. Fermiho rychlost nosičů náboje v grafenu hraje zde tedy podobnou roli jako rychlost světla v případě fotonů s tím rozdílem, že nosiče náboje v grafenu mohou být ovlivněny elektrickým a magnetickým polem [13].



Obr. 7: Pásová struktura grafenu: Valenční a vodivostní pás v oblasti první Brillouinovy zóny.

4 PŘÍPRAVA GRAFENU

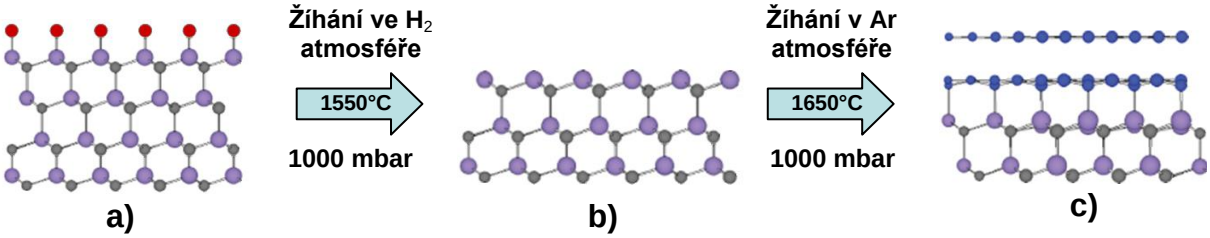
Grafen může v budoucnu nalézt široké uplatnění v řadě aplikací, například v elektrotechnice a optoelektronice. To sebou přináší i nutnost vyvinout nové metody přípravy grafenu, se kterými by byla možná velkoplošná výroba kvalitních monokrystalických vrstev grafenu. Použitím exfoliační metody, která byla poprvé použita pro izolaci grafenu, je sice možné získat vysoce kvalitní grafen, ale takto připravené grafenové vrstvy jsou co do plochy příliš malé a jen těžko by nalezly nějaké praktické uplatnění. Z tohoto důvodu lze exfoliovaný grafen využít především v základním výzkumu a k demonstraci jeho unikátních vlastností. Nicméně od doby, kdy byl grafen poprvé úspěšně izolován, bylo vyvinuto několik dalších metod přípravy grafenových vrstev, například metoda odlupování grafenových vrstev z grafitu s využitím ultrazvuku [14], metoda založená na redukci oxidu uhličitého [15] a metoda růstu grafenu z uhlíku v pevném stavu [16].

V dnešní době je největší zájem věnován dvěma druhům epitaxního růstu grafenu. První metoda je založena na růstu grafenu na kovových substrátech depozicí z plynné fáze (CVD-*Chemical Vapor Deposition*). Jako nejvhodnější substrát pro tuto metodu se jeví nikl [17] nebo měď [18]. Velkou výhodou této metody je, že růst se zastaví, jakmile se zformuje první vrstva grafenu. Z tohoto pohledu je příprava grafenu touto metodou dobře kontrolovatelná. Druhá epitaxní metoda spočívá na termální dekompozici karbidu křemíku (SiC) [19]. Obě tyto metody vypadají slibně z pohledu přípravy grafenových vrstev o velké ploše a tedy i z pohledu možné budoucí průmyslové výroby.

4.1 EPITAXNÍ RŮST GRAFENU NA KARBIDU KŘEMÍKU (SIC)

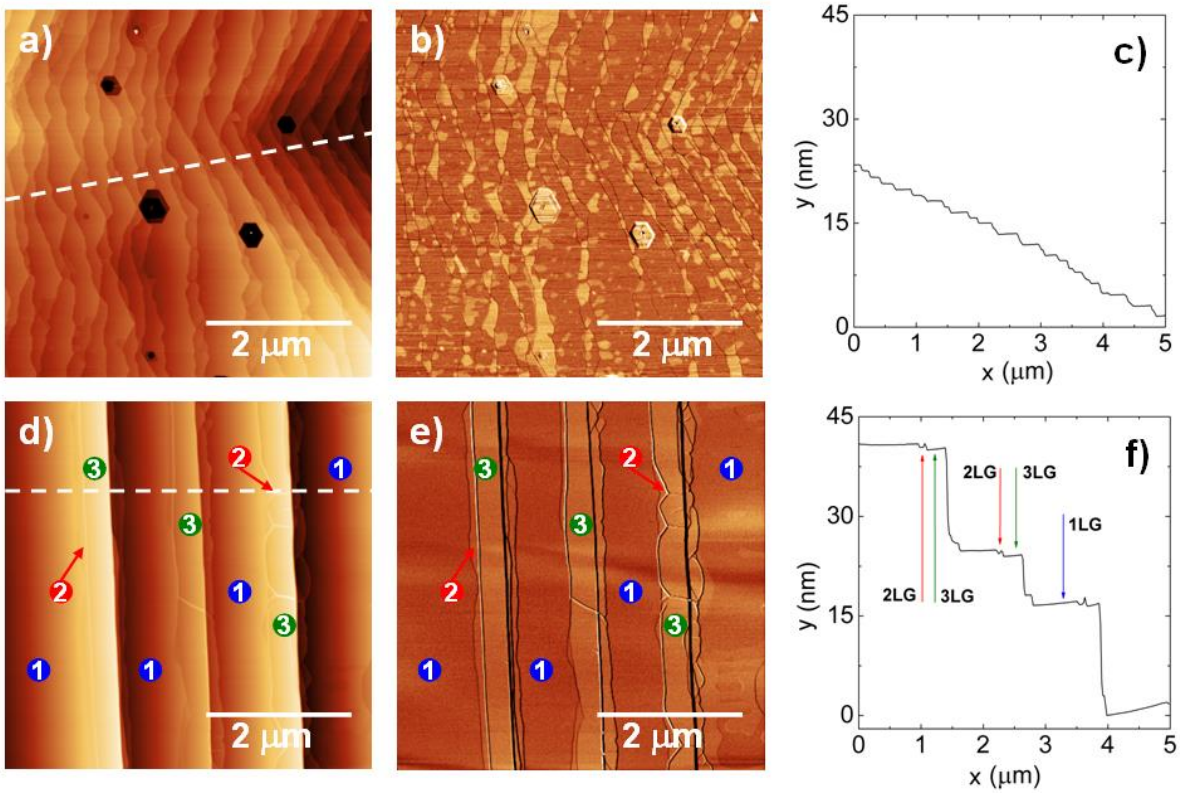
Epitaxní růst grafenu na SiC je založen na termální dekompozici SiC substrátu dosažené žíháním při vysoké teplotě. Během žíhání dochází k odpařování atomů křemíku z povrchu SiC substrátu. V ideální případě se křemíkové atomy z povrchu odpařují vrstva za vrstvou a zbývající uhlíkové atomy formují vrstvu grafenu. Pro tuto metodu se nejčastěji využívají dva krystalografické typy SiC a to 4H-SiC(0001) a 6H-SiC(0001).

Samotný proces přípravy grafenu termální dekompozicí SiC lze rozdělit do dvou kroků (obr 8). Prvním krokem je žíhaní SiC substrátu ve vodíkové atmosféře při teplotě 1550°C. Během žíhání dochází k odstranění několika atomárních vrstev SiC spolu s nativním oxidem a jinými nečistotami. Po tomto žíhání je povrch substrátu tvořený atomárně hladkými terasami orientovanými ve směru krystalografické roviny (0001).



Obr. 8: Schématické znázornění epitaxního růstu grafenu na SiC: a) SiC substrát před žíháním ve vodíkové atmosféře, b) SiC substrát po žíhání ve vodíkové atmosféře, které vede k odstranění několika vrstev SiC, nativního oxidu a nečistot, c) grafen vyrostlý na povrchu SiC substrátu po žíhání v argonové atmosféře. Fialová, šedá a červená kolečka označují postupně křemíkové, uhlíkové a kyslíkové atomy. Modré kolečka označují uhlíkové atomy, které tvoří vrstvu grafenu a mezivrstvu grafenu.

Druhým krokem je samotný epitaxní růst grafenu, k němuž dochází žíháním ve vakuu nebo v argonové atmosféře. V průběhu růstu grafenu dojde k přetvoření teras a k vytvoření vrstvy grafenu na jejich povrchu. Obrázek 9a-c ukazuje vzorek grafenu připravený žíháním ve vysokém vakuu (UHV – *Ultra High Vacuum*) při teplotě 1250°C. Je patrné, že takto získané terasy s grafenovou vrstvou jsou nepravidelné a velmi úzké s šířkou okolo 200-500 nm. Další nevýhodou přípravy grafenu v podmínkách vakua je množství defektů přítomných v grafenové vrstvě a náhodný výskyt oblastí s více než jednou vrstvou grafenu. Tyto oblasti jsou snadno rozpoznatelné ve fázovém obrázku 9b, kde jím přísluší světlejší barva. Bylo ukázáno, že kvalita grafenových vzorků připravená metodou termální dekompozice SiC může být výrazně zlepšena, jestliže v druhém kroku je SiC substrát žíhán na místo ve vakuu v argonové atmosféře při vysokém tlaku. Přítomnost argonu během žíhání snižuje rychlost odpařování křemíkových atomů z povrchu SiC substrátu. Aby bylo dosaženo stejné rychlosti odpařování křemíkových atomů z povrchu jako je tomu v případě žíhání ve vakuu, musí být teplota žíhání výrazně navýšena. Vyšší teplota žíhání umožňuje lepší povrchovou difuzi atomů. To má za následek i snadnější přetváření povrchu SiC substrátu během žíhání. Povrch takto připravených vzorků je typicky tvořen širokými pravidelnými terasami pokrytými vrstvou grafenu [19, 20]. Šířka těchto teras se může pohybovat od 1-10 μm v závislosti na kvalitě použitého SiC substrátu. Obrázek 9d-f ukazuje grafen připravený v argonové atmosféře o tlaku 1000 mbar žíhaného při teplotě 1650°C po dobu 15 min. Obrázky byly pořízeny pomocí AFM v poklepovém módu.



Obr. 9: a) a b) AFM topografie a obrázek fáze grafenu připraveného ve vakuu žíháním při teplotě 1250°C, c) řez topografií v obrázku 9a v místě přerušované bílé čáry, d) a e) AFM topografie a fázový obrázek grafenu připraveného v argonové atmosféře při teplotě 1650°C, f) řez topografií v obrázku 9d v místě přerušované bílé čáry. Modrá, červená a zelená kolečka v obrázku 9d-e a modré, červené a zelené šipky v grafu 9f postupně označují místa s jednou, se dvěmi a třemi vrstvami grafenu.

Poblíž hrany teras se velmi často vyskytuje více vrstev grafenu. Tyto oblasti se jeví v AFM topografii jako níže položené vzhledem k rovině terasy s jednou vrstvou grafenu. Oblasti s více vrstvami grafenu jsou snadno pozorovatelné ve fázovém obrázku 9e. Modré, červené a zelené kolečka v obrázku 9d-e označují místa s jednou vrstvou, se dvěmi a třemi vrstvami grafenu. Velikost schodu mezi jednou vrstvou a dvěmi vrstvami je přibližně 0,5 nm a 0,9 nm mezi jednou a třemi vrstvami. Přítomnost více vrstev poblíž hrany teras byla potvrzena pomocí Ramanovy spektroskopie [21], mikroskopií nízkoenergetických elektronů (LEEM – *Low energy electron microscopy*) [19] a pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM – *transmission electron microscopy*) [22].

Mezi první vrstvou grafenu a SiC se nalézá tzv. mezivrstva grafenu, někdy taky označovaná jako nulová vrstva [23]. Tato vrstva je tvořena uhlíkovými atomy uspořádány v hexagonální mřížce spojenými kovalentními vazbami s křemíkovými atomy v horní vrstvě SiC substrátu. Tato vrstva velkou měrou ovlivňuje elektrické vlastnosti grafenu připraveného na SiC [24].

4.2 CHEMICKÁ DEPOZICE GRAFENU Z PLYNNÉ FÁZE

Chemická depozice z plynné fáze je chemický proces, který se často využívá v polovodičovém průmyslu k přípravě tenkých a kvalitních vrstev. Proces přípravy tenkých vrstev touto metodou probíhá v CVD peci, do které se umístí substrát na jehož povrchu má být tenká vrstva připravena. Substrát je následně vystaven prekurzorům, které s povrchem substrátu reagují a rozpadají se za vzniku vrstvy požadovaného materiálu. Celý tento proces probíhá za vysokých teplot.

Při přípravě grafenu metodou CVD se nejčastěji používají substráty niklu a mědi. Jako prekurzory zde slouží nečastěji metan (CH_4) nebo aceton (C_2H_2). Samotný růst grafenu probíhá během žíhání substrátu při vysoké teplotě (1000 °C) za přítomnosti prekurzorů. V průběhu žíhání dochází k pyrolytickému rozkladu prekurzoru na povrchu substrátu za vzniku plynů (nejčastěji vodíku). Zbylé uhlíkové atomy na povrchu substrátu následně vytváří vrstvu grafenu. K pyrolýze prekurzoru by mělo docházet v ideálním případě pouze na povrchu substrátu. To je zajištěno právě vhodným výběrem substrátu jako je nikl nebo měď. Tyto substráty při pyrolýze hrají roli katalyzátorů a výraznou měrou snižují aktivační energii pyrolýzy daného prekurzoru. To umožňuje snížit teplotu v reaktoru během žíhání natolik, že k pyrolýze prekurzoru dochází pouze na povrchu substrátu. Pyrolýza, ke které by docházelo na jakýchkoli jiných místech v reaktoru, by mohla vést ke kontaminaci výsledné vrstvy grafenu uhlíkovými sazemi, tedy ke snížení jeho výsledné kvality [10].

V této práci byl použit pouze grafen připravený na měděných fóliích. Výhodou mědi oproti niklu je nesnadná difuze uhlíkových atomů do intersticiálních vrstev mědi během žíhání za přítomnosti prekurzorů. V případě niklu během žíhání a rozkladu prekurzoru dochází v důsledku vysoké teploty k difuzi části uhlíkových atomů do objemu niklového substrátu. Zbylé uhlíkové atomy formují vrstvu grafenu. Při ochlazování niklového substrátu dochází k zpětné precipitaci uhlíkových atomů zpět na povrch a k následnému formování vrstvy grafenu ze strany niklu, což je nežádoucí jev. K difuzi uhlíkových atomů zpět na povrch niklu dochází zejména v okolí defektů a na hranicích zrn. To má za následek výslednou nehomogenitu takto připravených vzorků grafenu vyznačující se přítomností více vrstev grafenu v okolí defektů a hranic zrn.

Samotná příprava grafenu na měděné fólii může být rozdělena do dvou kroků. První krok je žíhání měděné fólie ve vodíkové atmosféře o tlaku 5,4 Pa při teplotě 1000 °C po dobu 15 min. Během žíhání dochází k odstranění nativního oxidu a k zvětšení velikosti zrn. Velikost zrn velkou měrou ovlivňuje výslednou kvalitu připraveného grafenu. Velikost zrn po žíhání se pohybuje okolo 100 μm. Druhým krokem je samotný růst vrstvy grafenu, který

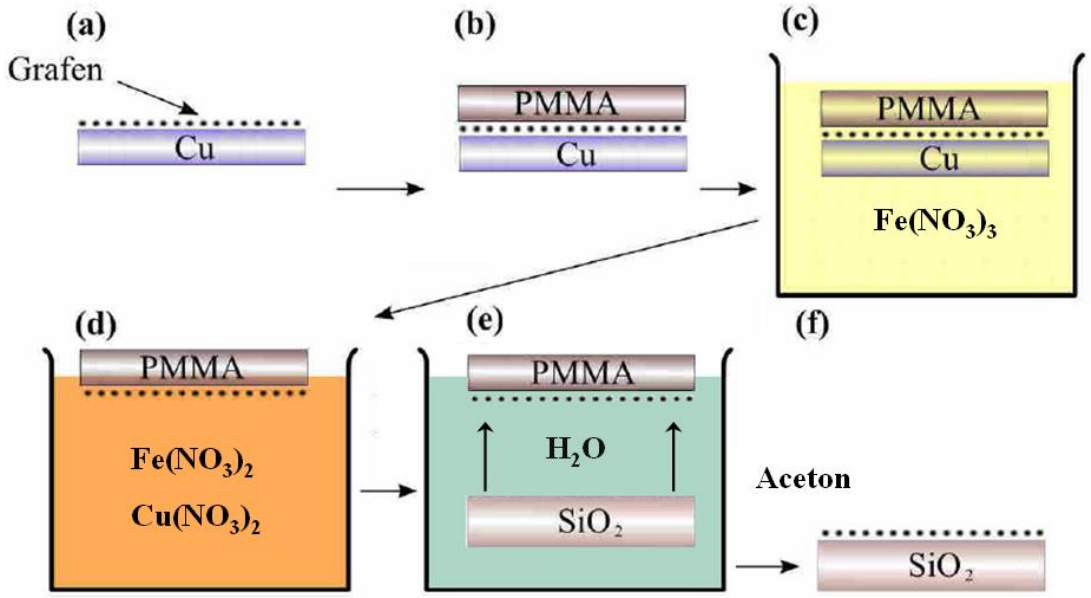
následuje bezprostředně po žíhání měděné fólie ve vodíkové atmosféře, aby nedocházelo k opětovné oxidaci povrchu mědi. Během růstu grafenu se teplota substrátu udržuje při teplotě 1000 °C a spolu s vodíkem se do CVD pece začne připouštět metan o parciálním tlaku 67 Pa. Tento stav je udržován po 30 min a po uplynutí této doby je zastaven ohřev substrátu a začíná se jeho ochlazování na pokojovou teplotu. Přítomnost grafenu byla následně ověřena s využitím Ramanovou spektroskopií [10].

4.2.1 PŘENOS CVD GRAFENU

Grafen na vodivém substrátu je nevhodný pro celou řadu elektronických zařízení a z tohoto důvodu je nutné přenést vrstvu grafenu na nevodivý substrát, jako je například oxid křemičitý (SiO_2). Doposud bylo vyvinuto několik způsobů přenosu grafenu [25, 26, 27]. Pro účely této práce byl grafen přenášen na různé substráty s využitím podpůrné vrstvy polymetylmetakrylátu (PMMA). Následným odleptáním měděné fólie a přenesením vrstvy grafenu na požadovaný substrát. Schéma celého procesu přenosu je vyznačeno na obrázku 10a-f. Nejprve je na vrstvu grafenu nanesena pomocí rotačního nanášení 200 nm tlustá vrstva PMMA (obr 10a-b). Poté je takto upravený vzorek přenesen do kádinky obsahující rozpouštědlo mědi (obr 10c). Jako rozpouštědlo byl použit roztok nonahydrátu dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ o koncentraci 0,05 $g \cdot mol^{-1}$. Proces odleptání měděné folie může být popsán chemickou rovnicí [10]:

$$2Fe(NO_3)_3(aq) + Cu(s) \rightarrow 2Fe(NO_3)_2(aq) + Cu(NO_3)_2(aq).$$

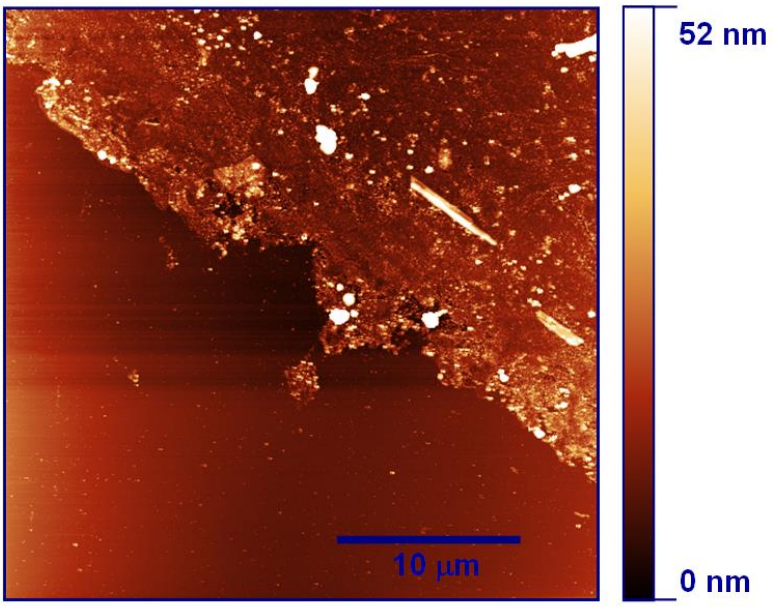
Po odleptání měděné folie plave vrstva grafenu spolu s podpůrnou vrstvou PMMA na hladině rozpouštědla (obr. 10d). Vrstva grafenu spolu s vrstvou PMMA je poté přenesena na hladinu destilované vody, kde je ponechána po dobu alespoň dvaceti minut, aby došlo k odstranění zbytků leptadla. Následně je vrstva grafenu podebrána zvoleným substrátem a vyjmuta z destilované vody (obr. 10e). Substrát spolu s vrstvou grafenu a PMMA je vysušen zahřáním na 50 °C. Vrstva PMMA je následně ze vzorku odstraněna pomocí acetonu (obr. 10f).



Obr. 10: Schéma přenosu vrstvy grafenu na SiO_2: a) grafen na měděné fólii, b) grafen na měděné fólii s nanesenou vrstvou PMMA, c-d) odstranění měděné folie pomocí leptadla, e) opláchnutí vrstvy grafenu destilovanou vodou a následné umístění grafenu na SiO_2 substrát a f) grafen po odstranění vrstvy PMMA pomocí acetonu. Převzato a upraveno z [10].

Obrázek 11 ukazuje AFM topografii grafenu přeneseného pomocí vrstvy PMMA na SiO_2 substrát. Nevýhodou této metody je, že i po dlouhém rozpouštění PMMA v acetonu se na povrchu grafenu stále nalézá tenká vrstva zbytkového PMMA. Tloušťka zbytkové vrstvy PMMA na povrchu grafenu závisí na délce čištění vzorku v acetonu. Pomocí AFM byla měřena tloušťka zbytkové vrstvy PMMA, která se pohybovala okolo 20 nm pro vzorky čištěné po dobu jedné hodiny a okolo 6 nm pro vzorky čištěné po dobu tří dnů. S problémem odstraňování zbytkové vrstvy PMMA se potýká celá řada vědeckých skupin, neboť zbytky PMMA na povrchu grafenu velkou měrou ovlivňují jeho elektrické [28, 29, 30] a tepelné vlastnosti [31]. Jiný způsob, jakým lze PMMA dále odstranit, je založen na termální dekompozici zbytků PMMA žíháním v argonové/vodíkové atmosféře při teplotě 300-400 C [31, 32, 33] nebo žíháním ve vysokém vakuu [30]. Nicméně systematická studie termální dekompozice PMMA ukázala, že ani tento způsob nevede k úplnému odstranění PMMA [34].

Jediný způsob, jak se vyhnout kontaminaci povrchu grafenu zbytky PMMA, je využít takovou metodu přenosu, při kterém by nebyla použita podpůrná vrstva PMMA. Jedná se o tzv. přímý přenos. Tato metoda přenosu se příliš neliší od výše zmíněného způsobu přenosu, jehož průběh je naznačen v schematickém obrázku 10a-f. Při použití přímého přenosu není na grafen na měděné fólii nanesena podpůrná vrstva PMMA a měděná fólie spolu s vrstvou grafenu je přímo vložena do roztoku $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ rozpouštějícího měď. Po rozpuštění měděné fólie plove vrstva grafenu na hladině roztoku. Vrstva grafenu plovoucí na hladině se leskne a mírně stlačuje hladinu roztoku, díky čemuž je pozorovatelná i pouhým okem. To umožňuje umístění plovoucí vrstvy grafenu na zvolený substrát a její vyzvednutí z rozpouštědla. Nevýhodou tohoto způsobu přenosu je jeho technická náročnost, kdy snadno dochází k potrhání grafenové vrstvy během jejího nanášení na substrát. Další nevýhodou této metody je, že po přenesení vrstvy grafenu na substrát, zůstávají mezi vrstvou grafenu a substrátem usazeny zbytky rozpouštědla, které mohou být dále jen těžce odstraněny vzhledem k přilnutí vrstvy grafenu k substrátu. Zbytky rozpouštědla pod vrstvou grafenu tak velkou měrou snižují kvalitu vzorků grafenu připravených touto metodou [22].



Obr. 11: AFM topografie grafenové vrstvy přenesené z měděné fólie na SiO_2 substrát pomocí podpůrné vrstvy PMMA a rozpuštěním měděné folie v nonahydrátu dusičnanu železitého.

4.3 INTERAKCE GRAFENU S PODLOŽNÍM SUBSTRÁTEM

Po teoretické stránce lze na grafen nahlížet jako na polovodič s nulovým zakázaným pásem s Fermiho hladinou procházející Diracovým bodem. Nicméně mnohé experimenty ukázaly odchylky od tohoto ideálního stavu v důsledku interakce grafenu s okolním prostředím. Bylo zjištěno, že adsorpce vrstvy grafenu na podložní substrát může vést k výrazné změně jeho elektrických vlastností. Takovým případem je například grafen na povrchu nevodivého hexagonálního nitridu boritého (hBN), kde interakce mezi vrstvou grafenu a tímto substrátem výrazně ovlivňuje charakteristické energetické spektrum grafenu a vede k vytvoření zakázaného pásu o šířce 50 meV [35]. I když je interakce mezi grafenem a substrátem malá na tolik, že nedojde k nějakému výraznému ovlivnění konického tvaru energetického spektra, může tato interakce vést k posunu Fermiho hladiny vzhledem k Diracovu bodu. Posun Fermiho hladiny má za následek změnu koncentrace nosičů náboje vedoucí k p-dopování nebo n-dopování grafenu. Tento posun Fermiho hladiny vedoucí ke změně dopování je důsledkem přesunu nosičů náboje mezi grafenem a podložním substrátem.

4.3.1 GRAFEN NA SiO_2 SUBSTRÁTU

Při studiu transportních vlastností grafenu prováděných za normálních podmínek bylo zjištěno, že grafen na SiO_2 substrátu je p-dopovaný [36, 37]. Kang *et al.* [38] ve své výpočetní studii přisuzuje tento jev povrchu oxidu křemičitého terminovaného kyslíkovými atomy. (O-terminovaný SiO_2). Kyslíkové atomy tvořící tuto konečnou vrstvu mají jeden nespárovaný elektron, v důsledku čehož se chovají jako akceptory elektronů. Jakmile se tedy na povrchu O-terminovaného SiO_2 nalézá vrstva grafenu, pak interakce mezi touto vrstvou a SiO_2 substrátem vede k přesunu elektronů z grafenu do substrátu. To má za následek p-dopování grafenu na O-terminovaném SiO_2 substrátu. Nicméně Kang *et al.* také dále připouští, že přítomnost grafenu na Si-terminovaném SiO_2 substrátu, by naopak mohla vést k n-dopování vrstvy grafenu. Romero *et al.* [39] provedl měření transportních vlastností grafenu na SiO_2 substrátu za normálních podmínek a v podmínkách vakua. Tato měření potvrdila, že grafen na SiO_2 substrátu je za normálních podmínek p-dopovaný, ale na druhou stranu také ukázala, že v podmínkách vysokého vakua je grafen n-dopovaný. Romero *et al*. přisuzuje p-dopování absorbovaným molekulám vzduchu na povrchu grafenu, které zde hrají roly donorů elektronů. Romero *et al*. dále výpočetní studií vysvětlil n-dopování grafenu v podmínkách vakua, které je způsobené přítomností povrchových stavů lokalizovaných okolo okrajových atomů povrchu SiO_2. V okolí těchto atomů je zvýšená hustota elektronů, což vede k přesunu elektronů do grafenu a tedy k jeho n-dopování.

4.3.2 GRAFEN NA KOVOVÉM SUBSTRÁTU

Mnohé experimenty prováděné na grafenu, jako například měření transportních vlastností, vyžadují napojení kovových kontaktů k vrstvě grafenu. Z tohoto pohledu je důležité, do jaké míry ovlivňuje kontakt kovu s grafenem jeho elektrické vlastnosti. V důsledku rozdílných výstupních prací dochází k přesunu nosičů náboje mezi kovem a vrstvou grafenu vedoucí k p-dopování nebo n-dopování grafenu. Khomyakov *et al.* [40] provedl systematickou výpočetní studii zabývající se interakcí vrstvy grafenu s různými kovovými substráty. Během modelování grafenu na kovových substrátech byla pozorována různě silná interakce mezi grafenem a jednotlivými substráty. Ukázalo se, že v případě grafenu na substrátech, jako je kobalt (Co), nikl (Ni), paladium (Pd) a titan (Ti), se jedná o chemisorpci a v případě substrátů jako hliník (Al), stříbro (Ag), měď (Cu), zlato (Au), platina (Pt) o fyzisorpci. Chemisorpce grafenu se vyznačuje vyšší vazební energií, než je tomu v případě fyzisorpce. Například vazebná energie vztažená na jeden uhlíkový atom v případě grafenu na Ti substrátu je

0,180 eV a 0,030 eV v případě Au substrátu. Chemisorpce grafenu způsobuje výraznou deformaci charakteristického kónického energetického spektra grafenu. Nicméně se ukázalo, že chemisorbovaný grafen na výše uvedených substrátech je vzhledem intrisickému grafenu n-dopovaný. Při fyzisorpci grafenu se zachovává charakteristický tvar energetického spektra grafenu a dochází pouze k posunu Fermiho hladiny v důsledku přenosu nosičů náboje mezi kovovým substrátem a grafenem. Bylo zjištěno, že grafen je na Al, Ag a Cu substrátu n-dopovaný a p-dopovaný v případě Au a Pt substrátu.

5 GRAFENOVÉ MEMBRÁNY

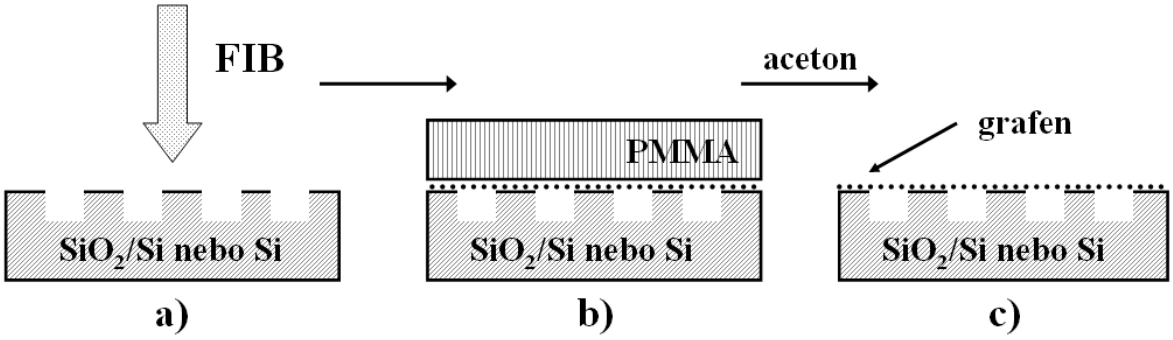
Výroba grafenových membrán je velká technologická výzva, neboť se jedná o nejtenčí možné membrány, jaké lze vyrobit. První grafenové membrány byly vyrobeny v roce 2007 nanesením exfoliovaného grafenu na kovovou mřížku a byly dále využity při zobrazení struktury grafenu pomocí TEM [41]. Grafenové membrány také posloužily při demonstraci unikátních mechanických vlastností grafenu. Pomocí AFM spektroskopie byly měřeny elastické vlastnosti grafenových membrán. Bylo zjištěno, že síla nutná k protržení takové membrány je až stonásobně větší, než by byla síla nutná k protržení obdobné membrány vyrobené z oceli. Grafen je tedy nejpevnějším doposud známým materiálem [42,43].

Z praktického hlediska mohou grafenové membrány nalézt v budoucnosti uplatnění v celé řadě aplikací. Grafenová membrána je zcela nepropustná, díky čemuž může sloužit jako ideální rozhraní dvou izolovaných prostředí. Toho lze využít například při detekci změn tlaku [44] nebo při detekci biologických či chemických reakcí [45]. Na druhou stranu bylo zjištěno, že řízené vytváření nanopórů v grafenové membráně vede k selektivní propustnosti, čehož by mohlo být využito při filtraci [46]. Grafenové membrány mohou také sloužit jako grafenové rezonátory [47, 48], které jsou zajímavé vzhledem k jejich možnému uplatnění v nanoelektromechanických systémech (NEMS – *NanoElectroMechanical Systems*).

Grafenové membrány jsou nejčastěji vyráběny modifikací podložního substrátu a následným nanesením vrstvy grafenu. Pomocí optické či elektronové litografie se vytvoří maska sloužící k selektivnímu odleptání podložního substrátu. Leptáním vzniknou v substrátu otvory, přes které jsou grafenové membrány posléze zavěšeny [49, 26]. V této práci je k přípravě vhodného podložního substrátu pro grafenové membrány využívána metoda FIB. Dále je zde popsána příprava grafenových membrán přímo na měděné fólii pomocí selektivního odleptání mědi.

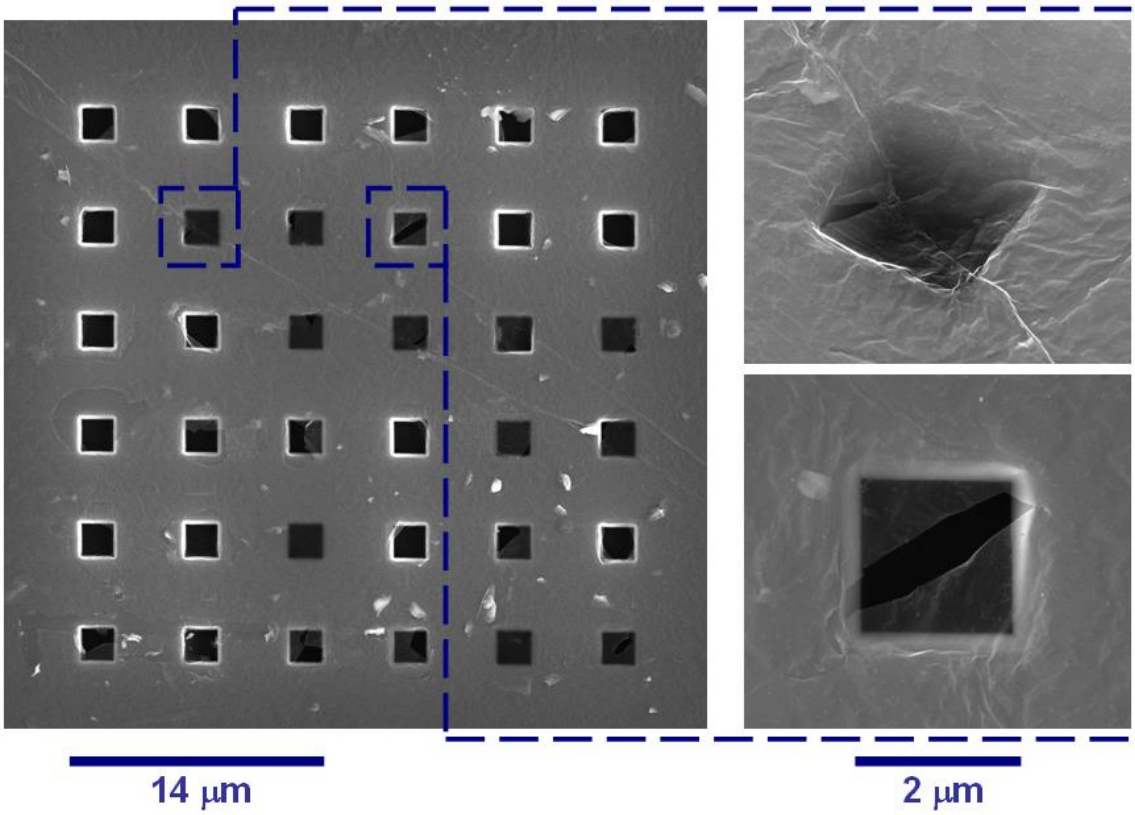
5.1 GRAFENOVÉ MEMBRÁNY NA SI A SiO_2/SI SUBSTRÁTU

Tato podkapitola se zabývá přípravou grafenových membrán s využitím fokusovaného iontového svazku. Jako substrát byl použit n-dopovaný Si(100) s měrným odporem R = 0,0089 - 0,0093 Ω·cm a 280 nm tlustá vrstva termického SiO_2 na p-dopovaném Si(100) s měrným odporem R = 0,0010 - 0,0015 Ω·cm. Obrázek 7a-c ukazuje schéma procesu výroby grafenových membrán. Využitím odprašování fokusovaným iontovým svazkem bylo na podložním substrátu vytvořeno pole 6x6 čtvercových děr o straně 2 μm a hloubce 2 μm (obr. 12a). Následně byl na takto upravený substrát nanesen grafen spolu s podpůrnou vrstvou PMMA (obr. 12b). Metoda přenosu pomocí vrstvy PMMA je popsaná v kapitole 4.2.1. Vrstva PMMA byla poté odstraněna rozpuštěním v acetonu (obr 12c).



Obr. 12: Schématické znázornění výroby grafenových membrán na Si a SiO_2/Si substrátu.

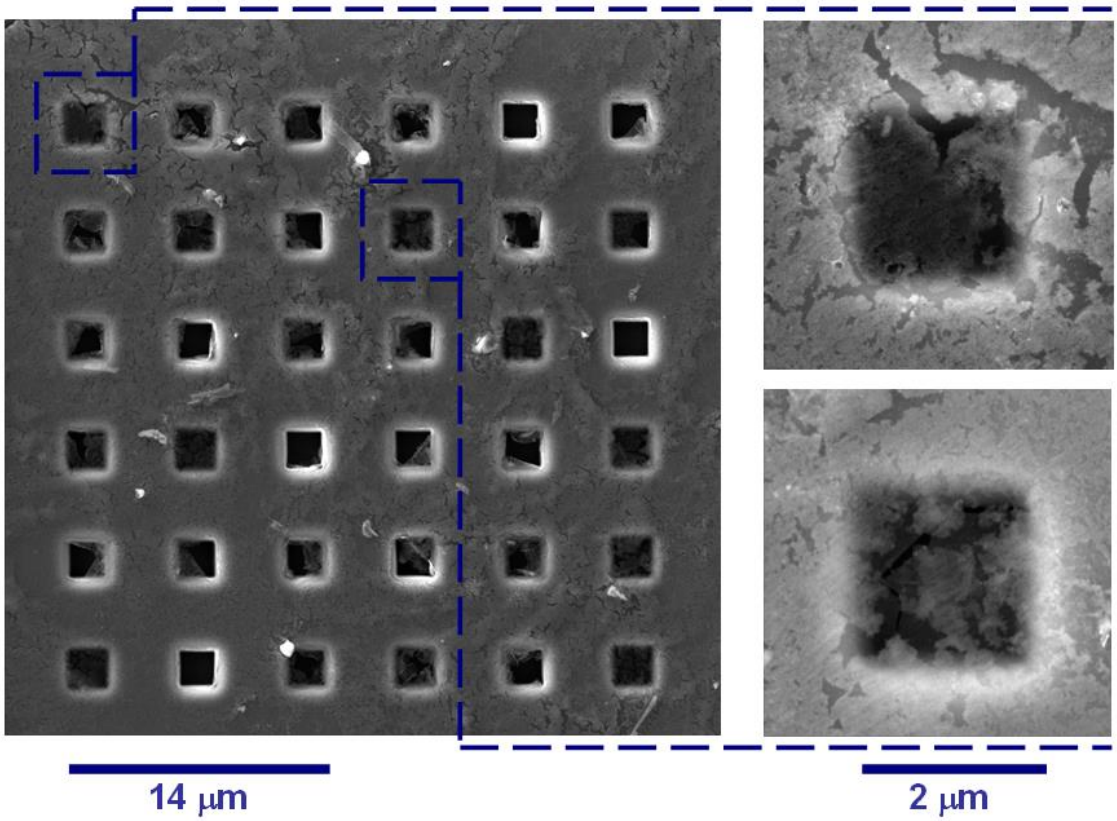
Během celého procesu výroby grafenových membrán byla nutná velká opatrnost při manipulaci se vzorky. Jako nejkritičtější bod celé výroby se jevil krok, při kterém byla odstraňována vrstva PMMA rozpouštěním v acetonu, kdy často docházelo k potrhání grafenových membrán. Ukázalo se, že čím déle je ponechán vzorek v acetonu, tím vyšší je pravděpodobnost protržení membrán. Na SEM obrázku 13 je možné vidět grafenové membrány připravené na Si substrátu po odstranění vrstvy PMMA v acetonu, kde byl tento vzorek ponechán po dobu jednoho dne. Na tomto obrázku je možné pozorovat úplné nebo částečné překrytí čtvercových děr grafenovými membránami. Jak je z obrázku patrné, na některých čtvercových dírách, došlo k úplnému protržení grafenových membrán. Hrany těchto děr se v SEM obrázku jeví jako světlé.



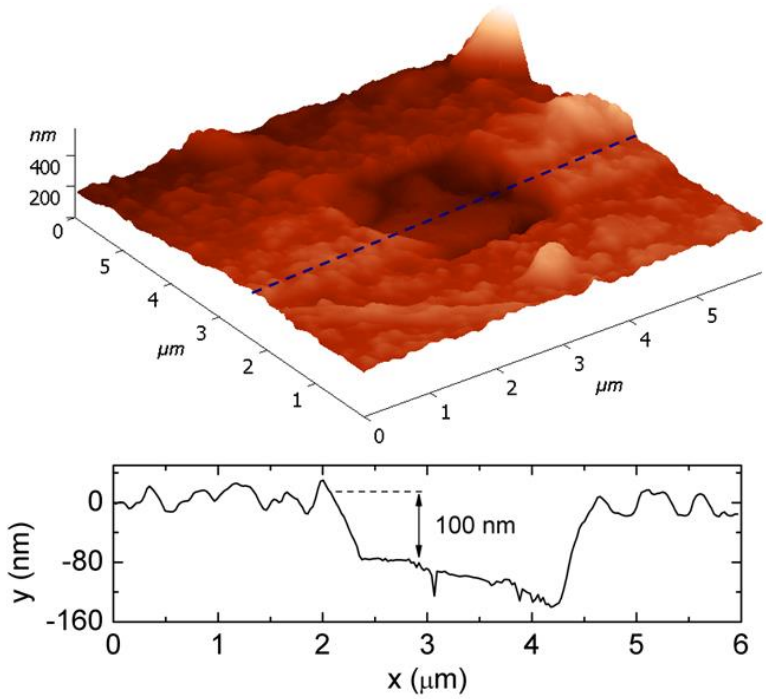
Obr. 13: SEM obrázky grafenových membrán připravených na Si substrátu. Obrázky napravo ukazují detailní pohled na membrány označené přerušovanou modrou čárou. Obrázek vpravo nahoře byl pořízen skenováním pod úhlem 45°.

Na obrázku 14 jsou grafenové membrány na SiO_2 substrátu připravené obdobným způsobem jako na křemíkovém substrátu. Jediný rozdíl byl v délce doby, po kterou byl vzorek po nanesení grafenu ponechán v acetonu. V tomto případě to bylo půl minuty. Vzhledem k výrazně kratší době, po kterou byl vzorek vystaven acetonu, lze na SEM obrázku pozorovat částečně odleptanou vrstvu PMMA. Zbytkům PMMA přísluší v SEM obrázku světlejší oblasti.

Měřením AFM topografie bylo zjištěno, že povrch grafenových membrán neleží s okolním povrchem v rovině, ale že jsou grafenové membrány částečně prověšeny. Toto prověšení je zapříčiněno van der Waalsovými silami, které způsobí přilnutí okrajů grafenových membrán na stěny otvoru, přes který jsou zavěšeny [42, 44]. Na obrázku 15 je 3D AFM topografie typické grafenové membrány.



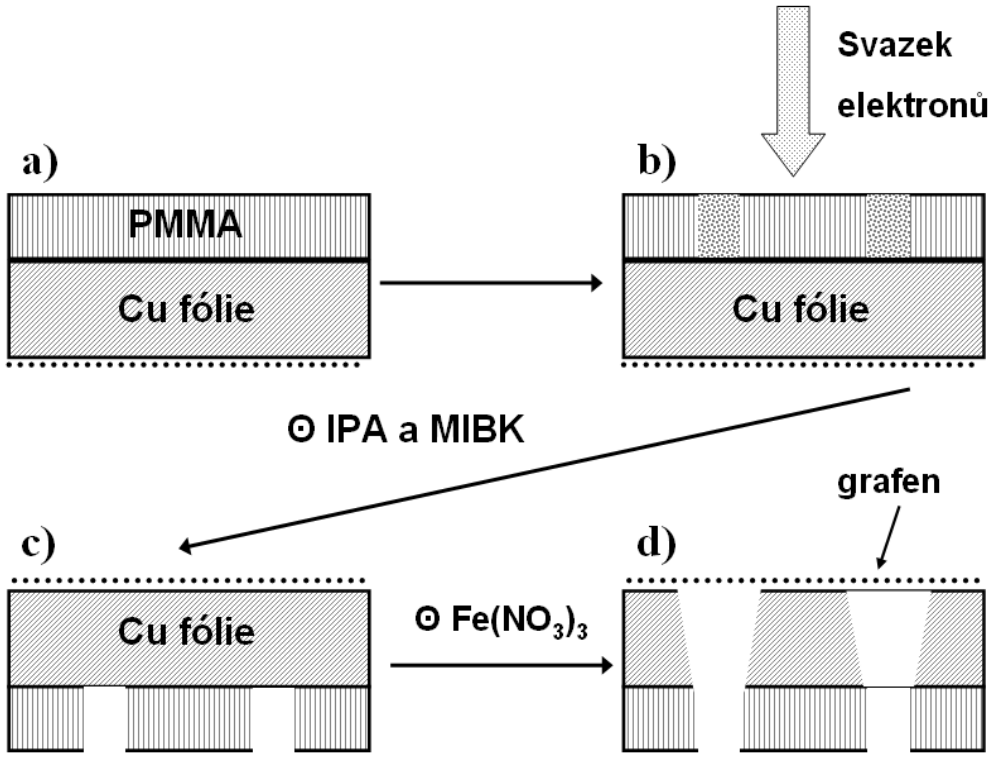
Obr. 14: SEM obrázky grafenových membrán připravených na SiO_2/Si substrátu. Obrázky napravo ukazují detailní pohled na membrány označených přerušovanou modrou čárou.



Obr. 15: 3D AFM topografie typické grafenové membrány. Graf znázorňuje řez topografií vyznačený v 3D obrázku modrou čárkovanou linkou.

5.2 GRAFENOVÉ MEMBRÁNY NA MĚDĚNÉ FÓLII

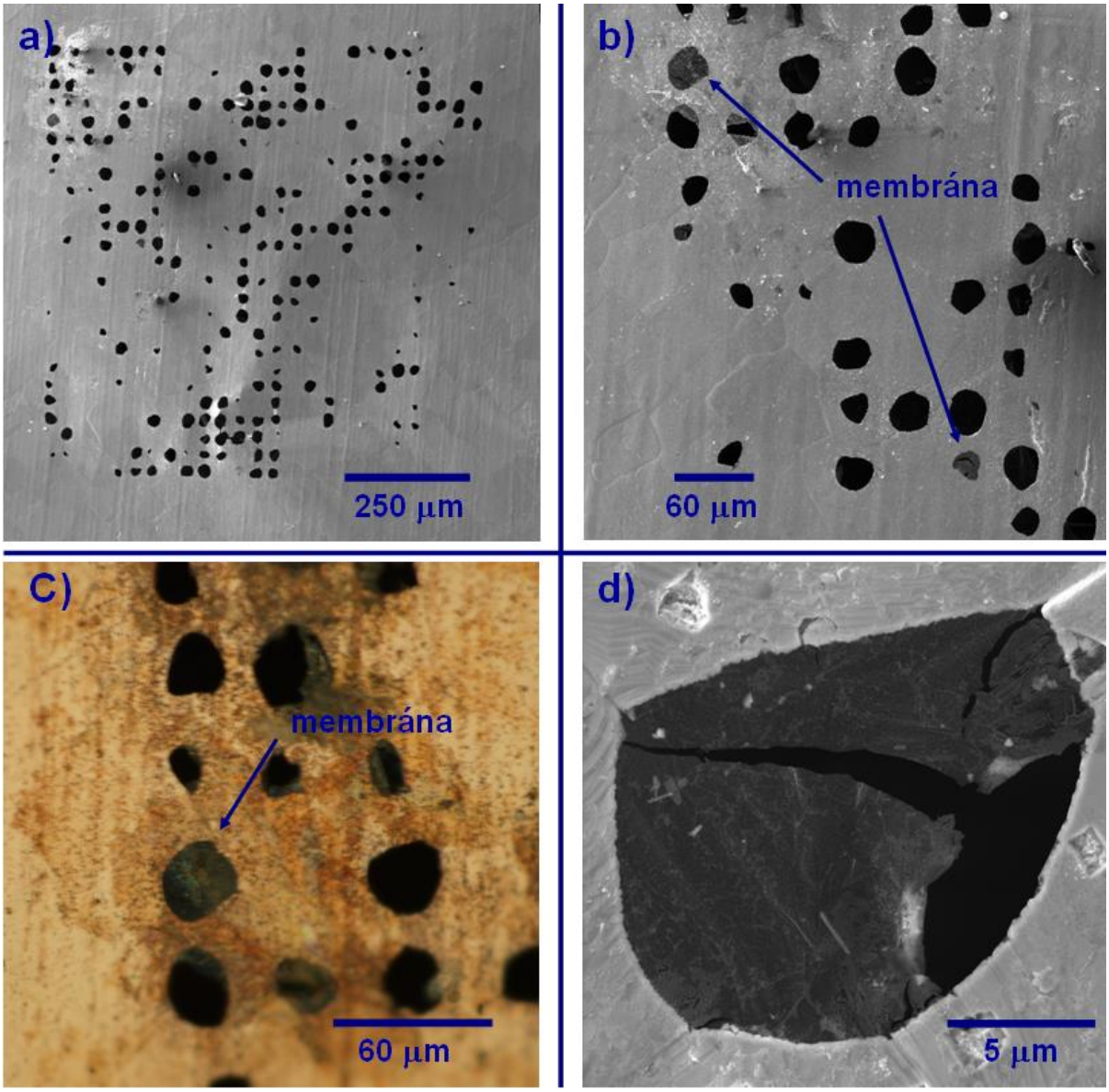
Tato podkapitola pojednává o přípravě grafenových membrán přímo na měděné folii, na které byl grafen připraven depozicí z plynné fáze. Membrány grafenu na měděné fólii byly vyrobeny pomocí elektronové litografie, se kterou byla připravena maska sloužící k lokálnímu odleptání mědi pod vrstvou grafenu. Celý proces výroby grafenových membrán touto metodou je schématicky naznačen na obrázku 16. Nejprve se na měděnou fólii nanese pomocí rotačního nanášení vrstva PMMA a to na opačné straně fólie než se nalézá vrstva grafenu (obr. 16a). Během elektronové litografie je vrstva PMMA lokálně ozářena proudem elektronů. Vlivem dopadajících elektronů dochází k narušení polymerního řetězce PMMA (obr. 16b). Díky tomu jsou ozářené oblasti PMMA snadno rozpustitelné v tzv. vývojce. Jako vývojka byl použit roztok isopropanolu (IPA) a metylisobutylketonu (MIBK) v poměru 3:1. Po rozpuštění ozářených oblastí vzniknou ve vrstvě PMMA okénka, která posléze slouží k lokálnímu odleptání měděné folie (obr. 16c). K odleptání měděné fólie byl použit roztok nonahydrátu dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (obr. 16d).



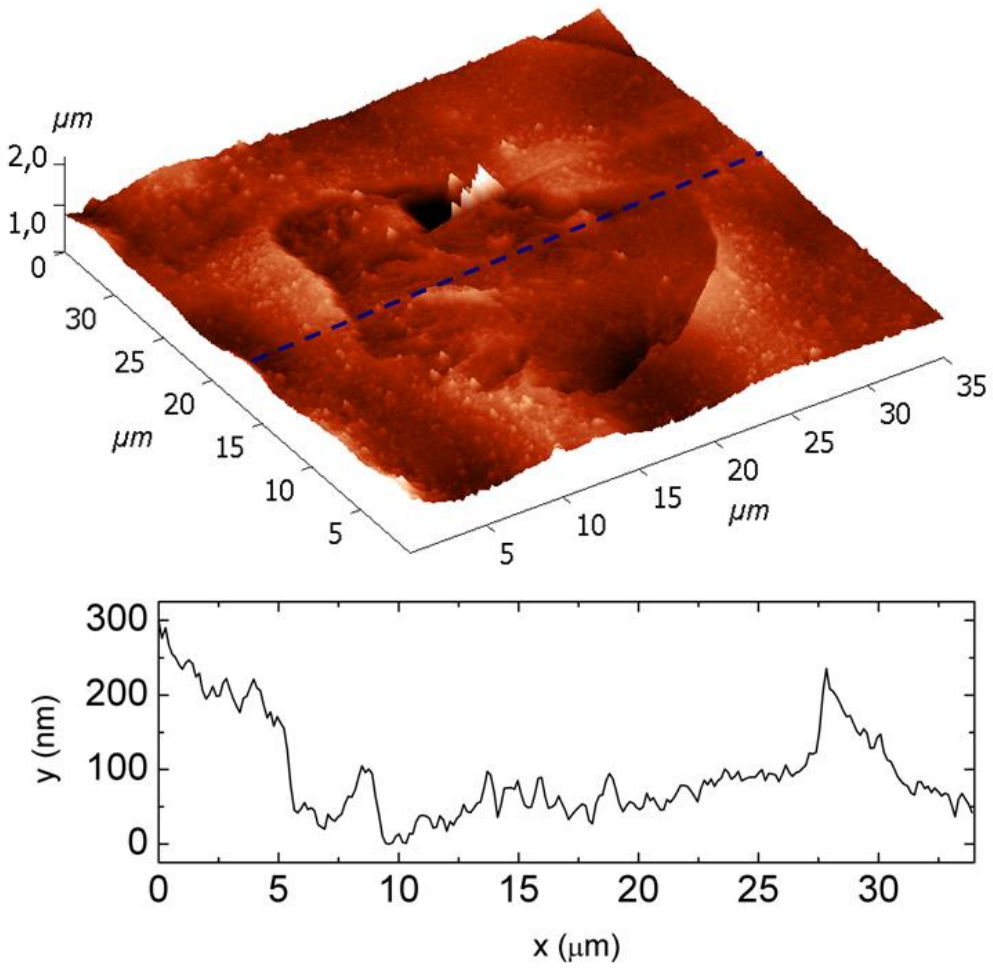
Obr. 16: Schématické znázornění procesu přípravy grafenových membrán na měděné fólii: a) vrstva PMMA nanesená na měděnou fólii, b) ozáření vrstvy PMMA svazkem elektronů, c) odstranění ozářeného PMMA pomocí roztoku IPA a MIBK, d) lokální odleptání měděné fólie roztokem nonahydrátu dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Na obrázku 17a je pole děr vytvořených lokálním odleptáním měděné fólie. Ukázalo se, že jenom malé množství těchto děr je překryto grafenovými membránami. Grafenové membrány na měděné folii lze vzhledem k jejich rozměrům, které se pohybují okolo 50 μm, pozorovat jak elektronovým mikroskopem (obr. 17b), tak i optickým mikroskopem (obr. 17c). Díry překryté grafenovou membránou se jeví oproti dírám bez membrány na SEM obrázku jako šedé (viz 17b). SEM obrázek 12d ukazuje detail částečně protržené grafenové obrázky. Na obrázku 18 je 3D AFM topografie typické grafenové membrány vyrobené touto metodou.

Podobně jako u membrán popsaných v předešlé podkapitole bylo pozorováno, že povrch membrán není v rovině s okolním povrchem. Prohnutí membrán směrem dovnitř otvoru se pohybovalo od 100-200 nm.



Obr. 17: Grafenové membrány připravené na měděné fólii: v elektronovém mikroskopu a), b), d) a v optickém mikroskopu c).



Obr. 19: 3D AFM topografie typické grafenové membrány vyrobené na měděné fólii.

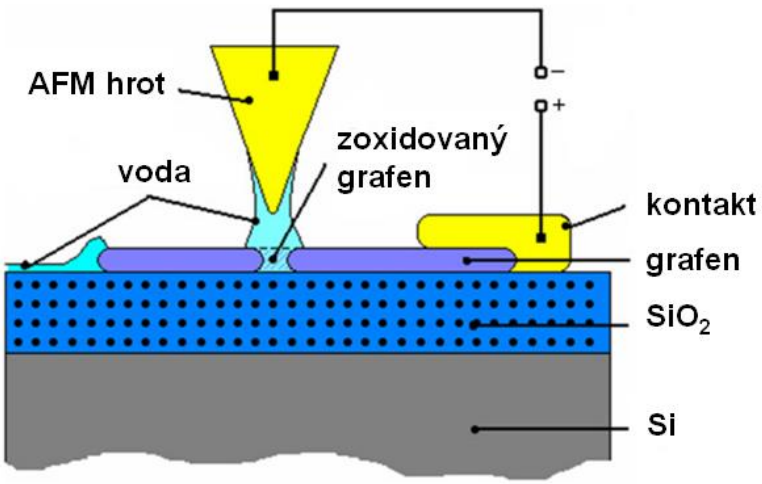
6 AFM NANOLITOGRAFIE NA GRAFENU

Možnost kontrolovaným způsobem vytvářet grafenové nanostruktury je klíčová pro celou řadu aplikací a pro základní výzkum. Bylo zjištěno, že tvarování vrstvy grafenu do definovaných nanostruktur, může výraznou měrou ovlivnit jeho elektrické vlastnosti. To se projevuje například v případě grafenových nanožeber, kde byl pozorován vznik zakázaného pásu, jehož velikost závisí na šířce nanožeber [50, 51].

V dnešní době se k nanostrukturalizaci grafenu nejčastěji využívá metoda FIB [52, 53] nebo elektronová litografie a následné plasma leptání [54, 55]. Tato kapitola se zabývá možností využití mikroskopu atomárních sil, zejména pak AFM litografie, při výrobě grafenových nanostruktur. Nevýhodou této metody je její časová náročnost, vzhledem ke které v dnešní době může nalézt tato metoda uplatnění pouze v laboratorních podmínkách. Pro tradiční polovodiče, jako je křemík nebo galium arsenid, se AFM litografie ukázala jako vhodná technika při výrobě elektronických nanostruktur. S využitím této techniky byly úspěšně vyrobeny například kvantové bodové kontakty [56, 57] nebo kvantové tečky [58, 59]. Vzhledem k samotnému principu fungování AFM litografie se rozlišují dva druhy: Mechanická nebo statická AFM litografie a litografie lokální anodickou oxidací (LAO – *Local Anodic Oxidation*).

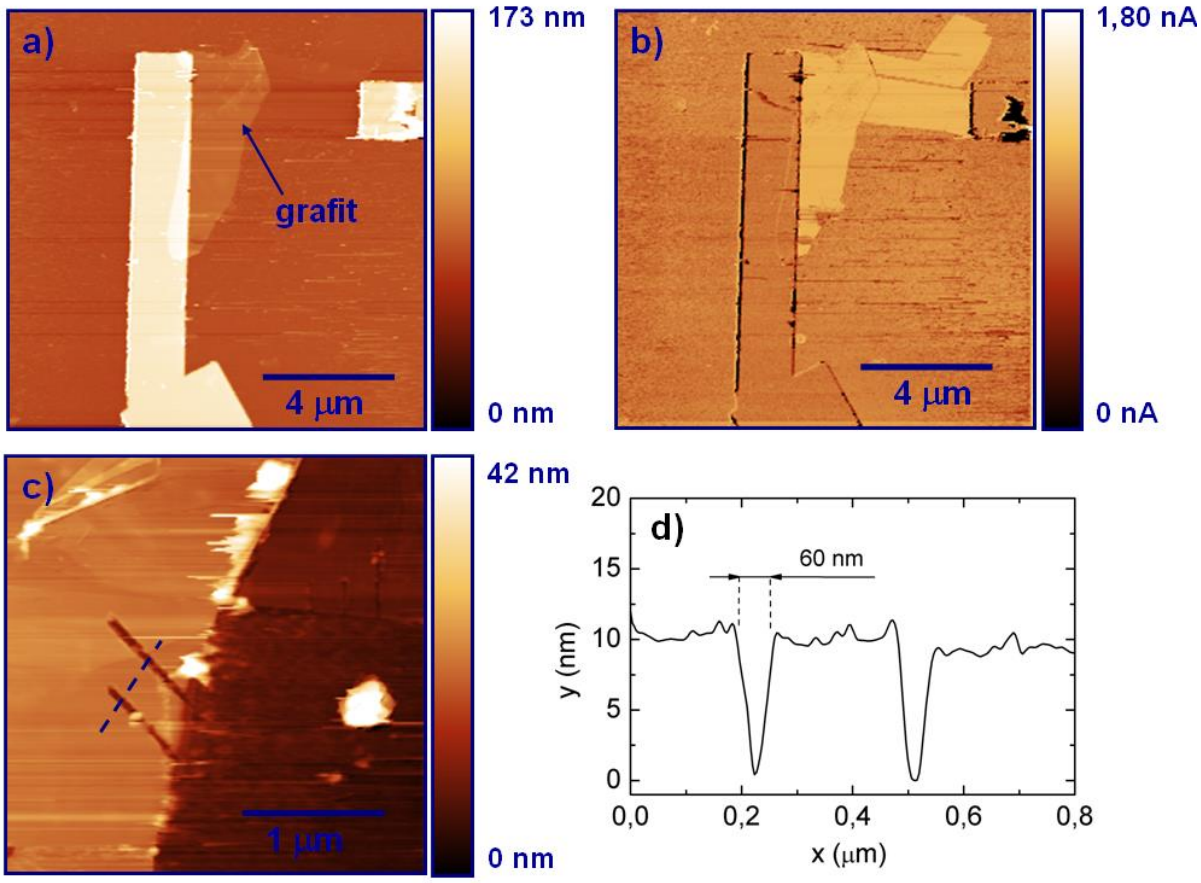
6.1 LOKÁLNÍ ANODICKÁ OXIDACE NA GRAFENU

Lokální anodickou oxidaci lze provádět pouze za atmosférických podmínek, kdy v okolí AFM hrotu dochází ke kondenzaci vodních par a vytvoření vodního menisku. Během lokální anodické oxidace se mezi AFM hrot a vrstvu grafenu připojí elektrické napětí tak, že hrot AFM tvoří katodu a uzemněná vrstva grafenu anodu. Schématické znázornění lokální anodické oxidace je zobrazeno na obrázku 20. Disociované aniony O^{2-} a OH^{-} přítomné ve vodním menisku jsou elektrickým polem přitahovány směrem k povrchu grafenu, kde reagují s atomy uhlíku za vzniku oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, které následně unikají do okolní atmosféry. V důsledku toho dojde k odstranění grafenu pod hrotem AFM a ve vrstvě grafenu se tak vytvoří díra. Definovaným pohybem AFM hrotu po povrchu grafenu pak lze následně vytvářet nanostruktury libovolného tvaru [60, 61, 62].



Obr. 20: Schéma lokální anodické oxidace na grafenu, převzato a upraveno z [62].

V této práci byla lokální anodická oxidace prováděna jak na exfoliovaném grafenu, tak i na grafenu připraveném depozicí z plynné fáze. Jako podložní substrát byla v obou případech zvolena 280 nm tlustá vrstva termického SiO_2 na křemíku. Dosavadní pokusy o lokální anodickou oxidaci CVD grafenu nebyly úspěšné a to pravděpodobně kvůli zbytkové vrstvě PMMA, která brání jeho oxidaci. Na obrázku 21a-b je vrstva exfoliovaného grafitu s připojenými zlatými kontakty zobrazená v kontaktním režimu AFM a pomocí mikroskopie laterálních sil (LFM – *Laterál Force Microscopy*). Zlaté kontakty byly vyrobeny s využitím asistované iontové depozice zlata přes masku z PMMA připravenou pomocí elektronové litografie. Samotná lokální anodická oxidace byla prováděna v kontaktním režimu s požitím křemíkových hrotů pokovených vrstvou titanu (CSG10/TiN). Na obrázku 21c jsou rýhy v 10 nm tlusté grafitové vrstvě vytvořené lokální anodickou oxidací. Během oxidace bylo mezi hrot AFM a vrstvou grafitu přivedeno napětí -9 V. Rychlost pohybu hrotu během oxidace byla nastavena na 0,1 μms^{-1}. Z grafu 20d je patrné, že během oxidace došlo k odstranění grafitové vrstvy téměř až na podložní substrát.



Obr. 21: Tenká vrstva exfoliovaného grafitu s připojenými zlatými mikrokontakty: a) AFM topografie, b) laterální síly, c) vrstva grafitu modifikovaná pomocí lokální anodické oxidace, d) řez v obrázku 21b vyznačený modrou přerušovanou čarou.

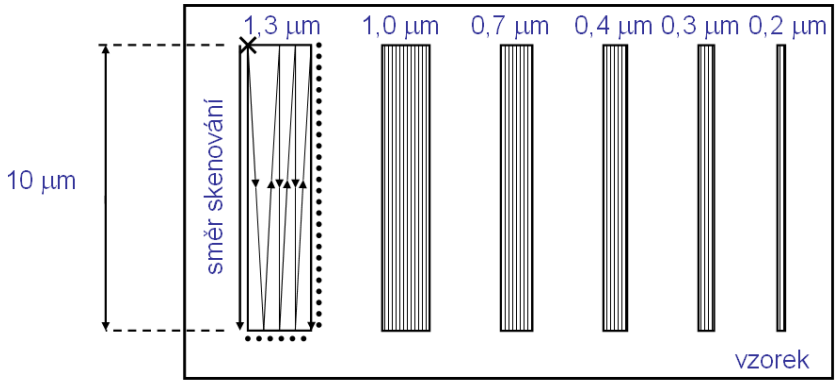
6.2 STATICKÁ AFM LITOGRAFIE NA GRAFENU

Statická AFM litografie je technika sloužící k výrobě nanostruktur přímou mechanickou interakcí mezi AFM hrotem a povrchem vzorku. Během statické AFM litografie je hrot AFM přiveden do kontaktu s povrchem vzorku a je do něj vtlačen velkou přítlačnou silou. V průběhu skenování nebo vytváření definovaných tvarů pak zůstává na povrchu vzorku za pohybujícím se hrotem stopa v podobě rýhy. Vedle statické AFM litografie existuje také dynamická AFM litografie. Rozdíl mezi těmito technikami je v tom, že zatím co ve statickém modu pracuje AFM mikroskop v kontaktním režimu, tak v dynamickém modu pracuje v poklepovém režimu [63, 64]. Vzhledem k velkým přítlačným silám během statické AFM litografie se používají velmi odolné AFM hroty, aby nedocházelo k jejich poškození během litografie, které by se projevilo v nepravidelnosti připravovaných nanostruktur. V této práci byly použity křemíkové hroty pokryté diamantovou vrstvou (DCP20).

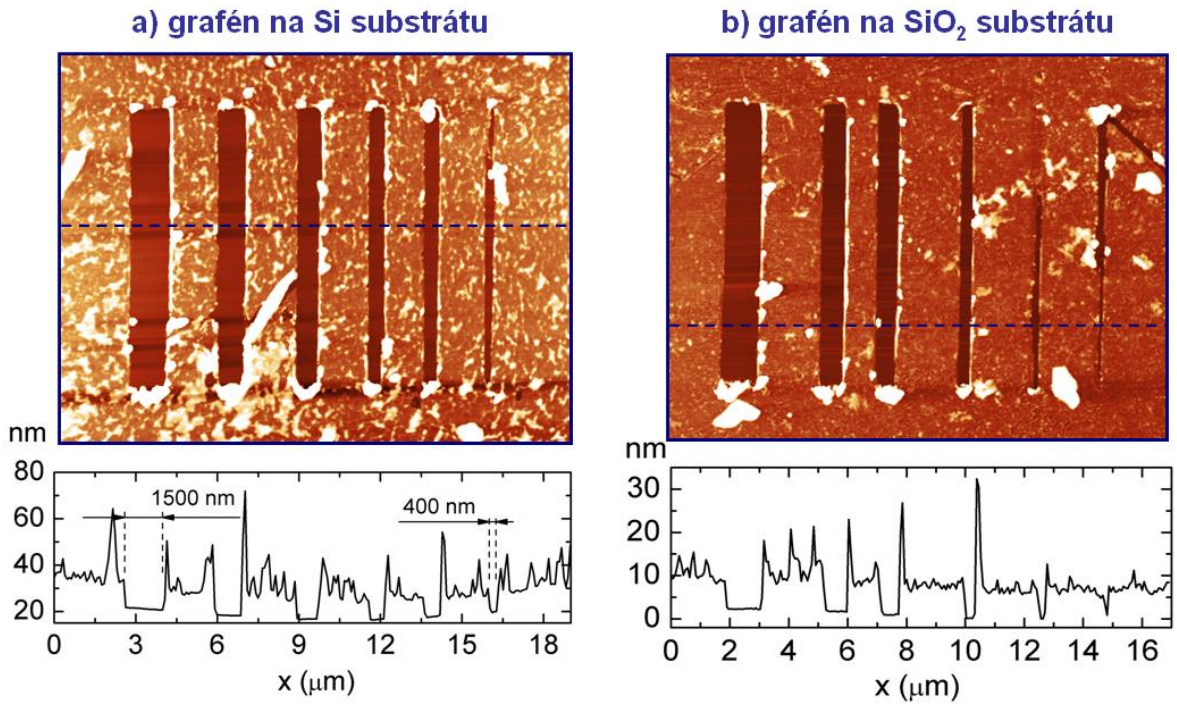
Při prvních pokusech o statickou AFM litografii na grafenu byly použity vzorky CVD grafenu na křemíkovém substrátu a na křemíku s 280 nm tlustou vrstvou termického oxidu křemičitého. Během tohoto experimentu byl povrch vzorku modifikován pomocí obdélníkových skenů o délce strany 10 μm. Šířka obdélníkového pole byla nastavená od 1,3 μm do 0,2 μm. Rychlost hrotu během skenování byla 10 μms^{-1}. Schéma celého experimentu je naznačené na obrázku 22. Křížek a šipky v levém obdélníkovém poli označují počátek a směr skenování. Během samotného skenování hrotu po vzorku dochází k nahromadění vrstvy grafenu spolu se zbytkovým PMMA na okrajích skenovaného pole. Okraje skenovaného pole, kde dochází k hromadění materiálu během skenování, jsou vyznačené v obrázku 22 pomocí tečkované čáry. Zbylé dva okraje skenovaného pole mívají pak na druhou stranu velmi dobře definovaný charakter. Výsledné struktury vzešlé z toho experimentu jsou ukázány na obrázku 23a-b.

Měřením AFM na takto připravených strukturách lze také přímo odhadnout tloušťku zbytkové vrstvy PMMA, neboť tloušťka samotné vrstvy grafenu je vzhledem k tloušťce vrstvy PMMA zanedbatelná. Na obrázku 23a je vzorek, který byl po nanesení vrstvy grafenu ponechán v acetonu po dobu jedné hodiny. Jak je z grafu pod obrázkem 23a patrné tloušťka zbytkové vrstvy PMMA se pohybuje okolo 20 nm. V případě vzorku na obrázku 23b, který byl ponechán v acetonu po dobu tří dnů, se tloušťka vrstvy PMMA pohybuje okolo 6 nm.

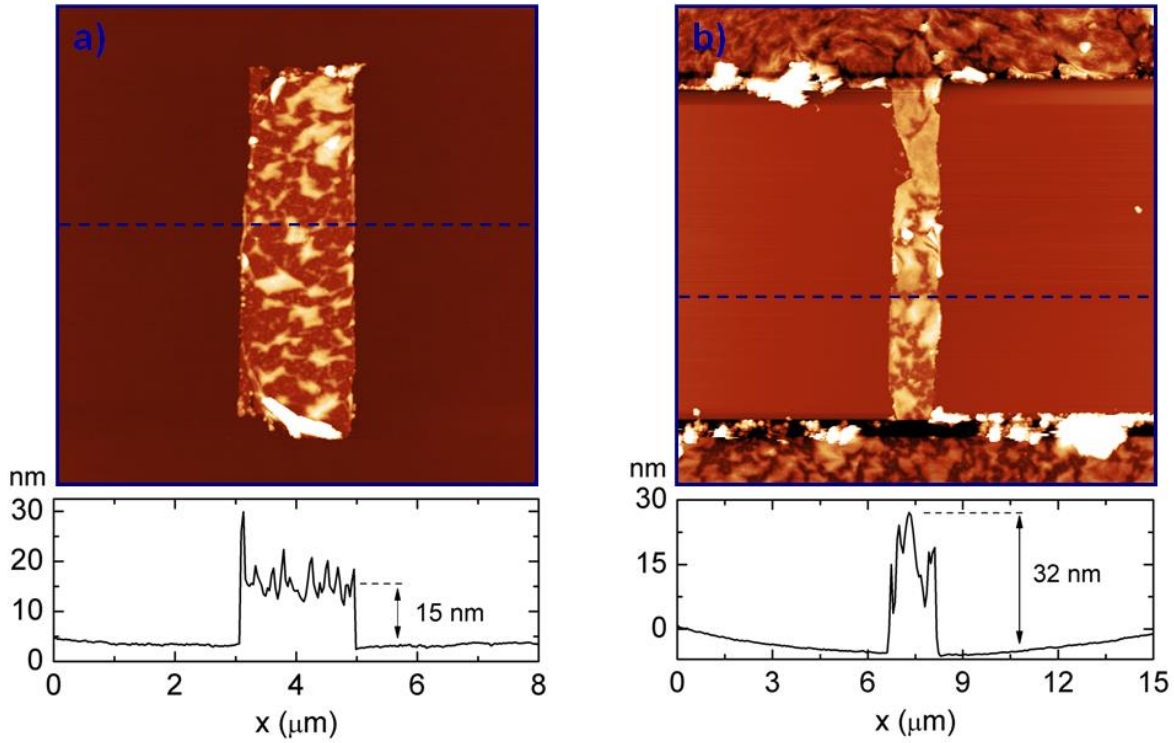
Statická AFM litografie na grafenu se ukázala být velice slibnou technikou při výrobě grafenových nanostruktur a může být použita jako alternativní metoda k elektronové litografii či metodě FIB. Na obrázku 18a-b a 19a-b jsou ukázány další grafenové nanostruktury, které lze touto technikou vyrobit.



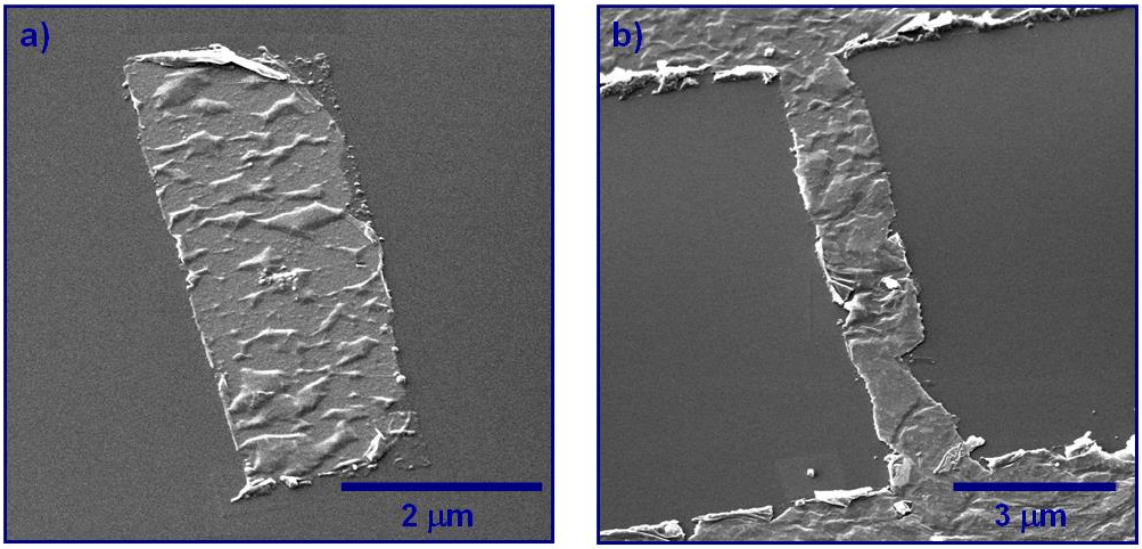
Obr. 22: Schématické znázornění prvního experimentu o statickou AFM litografii na grafenu.



Obr. 23: Struktury připravené statickou AFM litografií během experimentu schématicky naznačeného na obrázku 22: a) grafén na Si substrátu, b) na grafén na SiO_2 substrátu.



Obr. 24: Příklady využití statické AFM litografie: a) izolovaný obdelníkový kus vrstvy grafenu, b) vytváření grafenových mikro/nanožeber pomocí statické AFM litografie.



Obr 25: SEM obrázek struktur připravených statickou AFM litografií ukázaných taktéž na obrázku 24: a) izolovaný obdélníkový kus vrstvy grafenu, b) vytváření grafenových mikro/nanožeber. Oba obrázky byly pořízeny skenováním pod úhlem 45°.

7 APLIKACE KPM NA GRAFENU

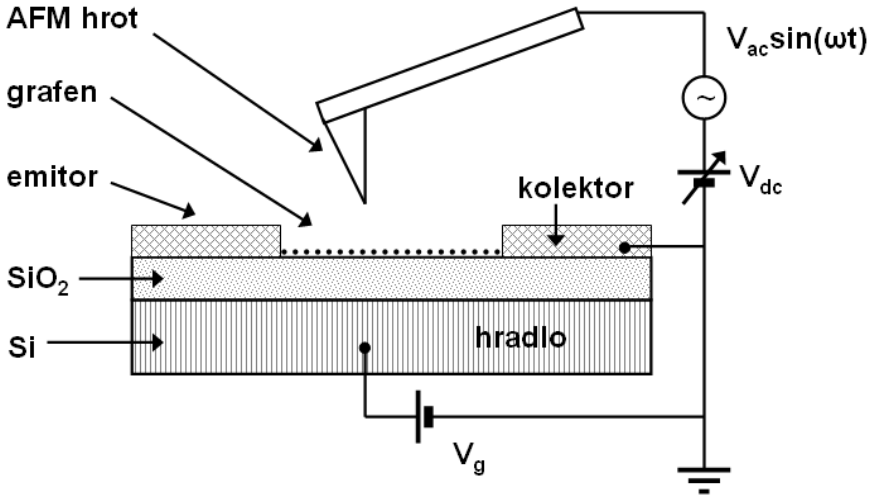
Kelvinova hrotová mikroskopie se velmi často využívá k rozlišení různých materiálů přítomných na povrchu vzorku, kdy přechod z jednoho materiálu na druhý je jen těžko pozorovatelný pomocí AFM. Rozlišit takové dva materiály lze na základě jejich rozdílné hodnoty výstupní práce, kdy během KPM měření je možné pozorovat materiálový kontrast v důsledku různých hodnot naměřeného povrchového potenciálu, který odpovídá kontaktnímu napětí mezi AFM hrotem a daným materiálem. Materiálový kontrast je pak dán rozdílem kontaktních napětí ΔV_{CPD} na daných dvou materiálech a lze ho vyjádřit vztahem:

$$\Delta V_{CPD} = V_{1,CPD} - V_{2,CPD} = \frac{1}{e}\left(\Phi_1 - \Phi_{hrot}\right) - \frac{1}{e}\left(\Phi_2 - \Phi_{hrot}\right) = \frac{1}{e}\left(\Phi_1 - \Phi_2\right), \qquad (7.1)$$

kde $V_{1,CPD}$ a $V_{2,CPD}$ je kontaktní napětí měřené na jednom a druhém materiálu, e je elementární náboj a Φ_{hrot}, Φ_1, Φ_2 jsou výstupní práce materiálu hrotu a vzorku. Jestliže je přesně známá hodnota výstupní práce hrotu, je dále možné ze vztahu (1.4) vypočítat výstupní práci materiálu přítomném na povrchu vzorku. Filleter *et al.* [65] provedl KPM měření na epitaxním grafenu na SiC substrátu. Pomocí KPM byli schopni jednoduše rozlišit oblasti s jednou či dvěmi vrstvami grafenu. Mezi povrchovým potenciálem měřeným na monovrstvě a dvojvrstvě grafenu byl pozorován rozdíl (135 ± 9) mV. Bylo zjištěno, že výstupní práce dvojvrstvy grafenu je o 135 meV větší než je tomu v případě monovrstvy. Yu *et al.* [66] provedl obdobná KPM měření na exfoliovaném grafenu na SiO_2 susbtrátu. Z těchto měření byla určena hodnota výstupní práce (4,57 ± 0,05) eV a (4,66 ± 0,05) eV pro monovrstvu a dvojvrstvu grafenu. Hodnota (4,57 ± 0,05) eV pro monovrstvu grafenu je blízká k hodnotě 4,66 eV pro intrinsický grafen určené ve výpočetní studii, kterou provedl Shan *et al.* [67]. Obdobné měření jako provedl Yu *et. al.* provedl také Lee *et al.* [68]. Zde naměřená hodnota výstupní práce 5,078 eV pro monovrstvu grafenu se výrazně liší od hodnoty, kterou naměřil Yu *et al.*, ale je srovnatelná s hodnotou 5,11 eV určenou ve výpočetní studii, kterou provedl Mattausch *et al.* [69]. Oproti poznatkům Yu *et al.* a Filleter *et al.* dále Lee *et al.* pozoroval, že s rostoucím počtem vrstev grafenu klesá hodnota jeho výstupní práce a blíží se výstupní práci grafitu 4,6 eV. Rozdílné hodnoty výstupních prací grafenu naměřených v různých experimentálních studiích mohou být dány odlišným způsobem přípravy vzorků grafenu. Například bylo zjištěno, že žíhání, které se často využívá při odstraňování vrstvy PMMA použité během přípravy kovových kontaktů, může vést k silnější interakci grafenu s podložním SiO_2 substrátem. Tato silnější interakce pak následně vede k výraznému posunu Fermiho meze v důsledku dopování, což následně ovlivní i hodnotu výstupní práce grafenu [29, 70].

Kelvinova hrotová mikroskopie může být dále využita při demonstraci polem řízených tranzistorů využívajících vrstvu grafenu jako vodivý kanál mezi dvěma elektrodami sloužícími jako emitor a kolektor. V polem řízených tranzistorech je vodivost kanálu mezi emitorem a kolektorem kontrolována pomocí připojeného napětí na hradlové elektrodě, která je oddělená od vodivého kanálu izolační vrstvou. V případě grafenu je pro tento experiment nejvhodnější podložní substrát sestávající se například z 280 nm tlusté vrstvy termického oxidu křemičitého na vysoce dopovaném křemíku. Dopovaný křemík zde následně funguje jako hradlová elektroda a vrstva SiO_2 jako izolační vrstva mezi vodivým kanálem z grafenu a hradlovou elektrodou. Na vrstvu grafenu pak stačí přivést dva kovové kontakty sloužící jako emitor a kolektor. Schéma celého experimentu je na obrázku 26. Ukázalo se, že pomocí napětí připojeného na hradlovou elektrodu lze měnit koncentraci a typ nosičů náboje vedoucí k elektronové či děrové vodivosti vrstvy grafenu. Koncentrace nosičů náboje se mění

v důsledku posunu Fermiho hladiny, což se projeví následně i ve změně výstupní práce grafenu. Posun Fermiho hladiny vzhledem k hradlovému napětí lze monitorovat pomocí Kelvinovy hrotové mikroskopie [66, 68].



Obr. 26: Schématické znázornění zařízení k měření povrchového potenciálu na grafenu v závislosti na velikosti připojeného hradlového napětí.

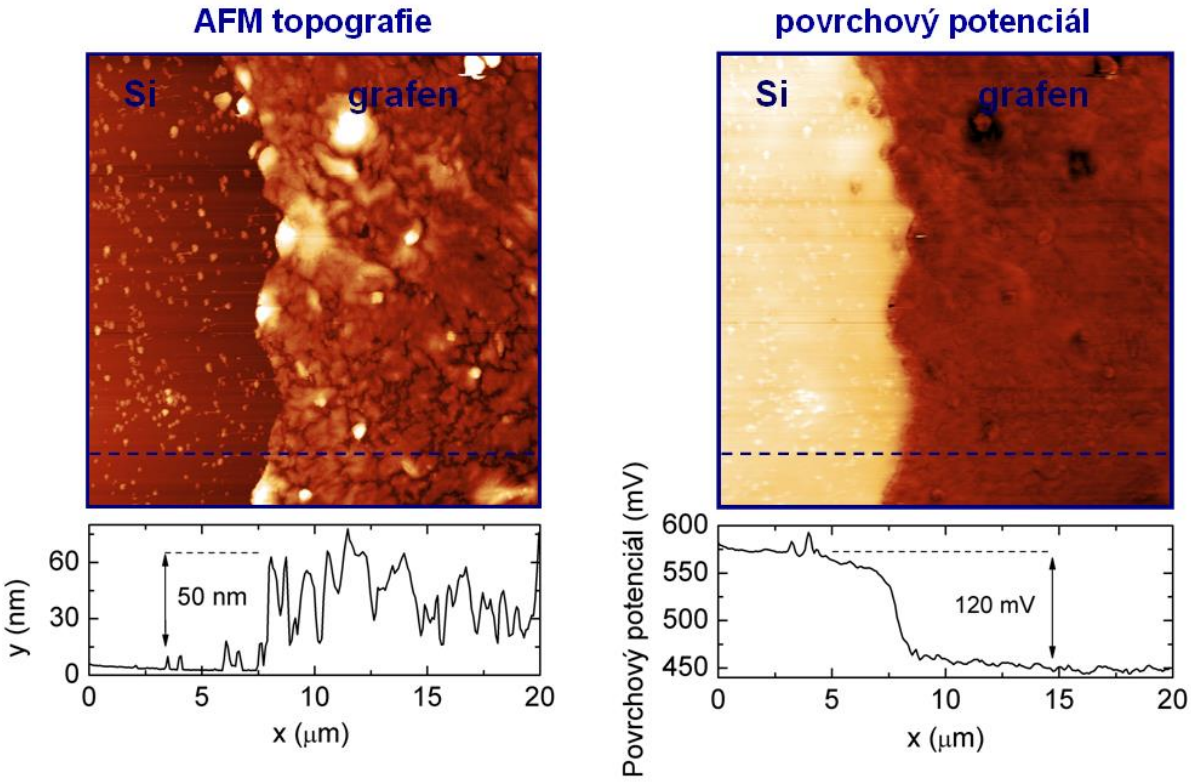
Poloha Fermiho hladiny grafenu v okolí Diracova bodu a tedy i jeho vodivost je dále velmi citlivá na přítomnost adsorbovaných molekul plynu, které se zde chovají jako akceptory nebo donory elektronů. To předurčuje grafen jako velmi vhodný materiál pro konstrukci zařízení sloužících k detekci plynů. Ukázalo se například, že přítomnost molekul NO_2 na povrchu grafenu vede k p-dopování a naopak přítomnost amoniaku (NH_3) k n-dopování grafenu [71]. Pearce *et al.* [72] využili Kelvinovy hrotové mikroskopie při monitorování změn polohy Fermiho hladiny epitaxního grafenu na SiC vzhledem k přítomnosti různých plynů a byli tak schopni určit jakým způsobem ovlivňují dané molekuly plynu polohu Fermiho hladiny. Dále pozorovali, že poloha Fermiho hladiny monovrstvy grafenu je výrazně citlivější na změny okolního atmosférického prostředí, než je tomu u dvojvrstvy grafenu. Rozdíl v citlivosti monovrstvy a dvojvrstvy grafenu je dán rozdílným tvarem jejich energetických spekter, kde je hustota stavů v okolí Diracova bodu u dvojvrstvy grafenu větší, než je tomu u monovrstvy. Malá změna koncentrace nosičů náboje způsobená dopováním monovrstvy grafenu má pak za následek ve srovnání s dvojvrstvým grafenem výraznější posun Fermiho hladiny, což se projeví i během měření povrchového potenciálu pomocí KPM. Kehayia *et al.* [73] zkoumali možnost využití šupinek grafen oxidu pro detekci změn v okolním prostředí. Během svých experimentů vystavili grafen oxid postupně acetonu a amoniaku. Pomocí KPM byli následně schopni určit místa, kde dochází k adsorpci molekul acetonu nebo amoniaku V důsledku adsorpce molekul acetonu nebo amoniaku pozorovali změnu velikosti povrchového potenciálu měřeného na povrchu šupinek grafen oxidu a následný návrat k původní hodnotě, poté co došlo k obnovení počátečních podmínek.

V této práci byl pomocí KPM měřen povrchový potenciál na hranici mezi vrstvou grafenu a podložním substrátem, dále na grafenových membránách a na strukturách připravených pomocí statické AFM litografie. Vzhledem k neznámé hodnotě výstupní práce použitého hrotu (NSG10/Au) nebylo možné z naměřených hodnot povrchového potenciálu přímo určit výstupní práce daných materiálů.

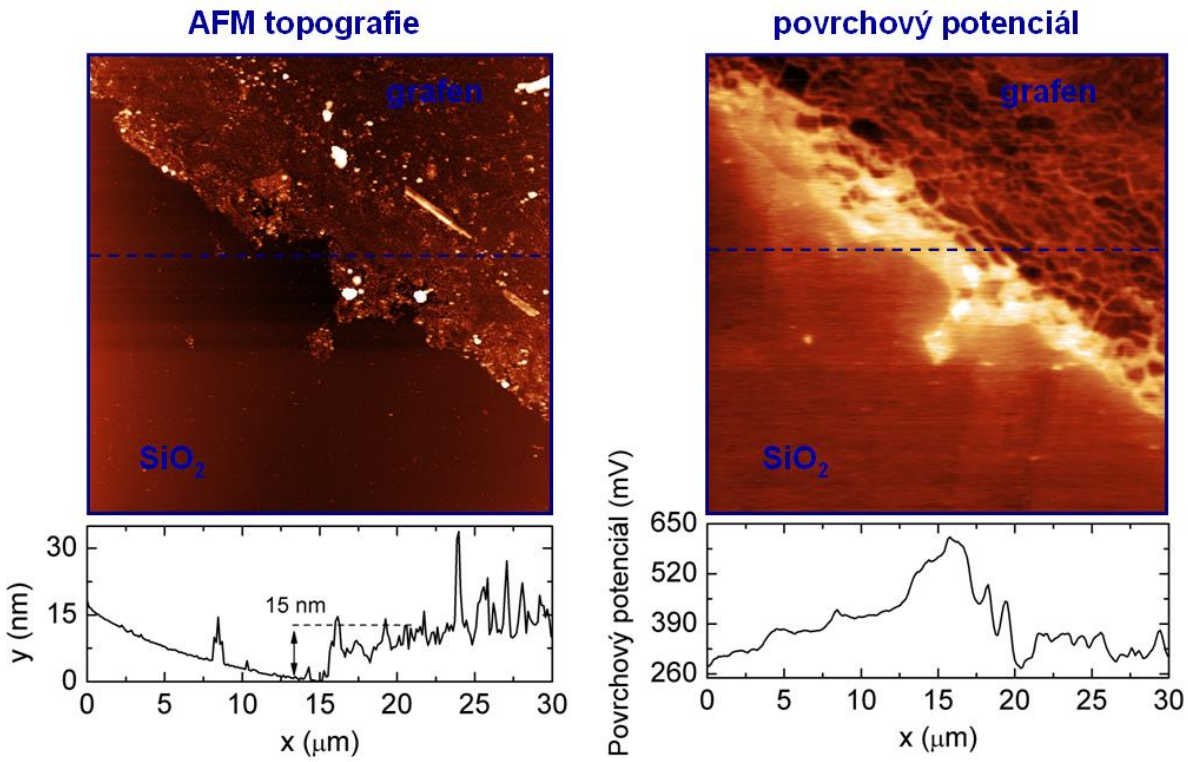
7.1 KPM NA HRANICI MEZI GRAFENEM A SUBSTRÁTEM.

Při přenášení vrstvy CVD grafenu na podložní substrát je také možné pokrýt grafénem pouze část vzorku, což následně umožňuje měřit AFM topografii a povrchový potenciál na hranici vrstvy grafenu a podložním substrátu. Jako podložní substrát pro přenesený grafen byl zde i v následujících kapitolách zvolen n-dopovaný Si(100) s měrným odporem R = 0,0089 - 0,0093 Ω·cm a 280 nm tlustá vrstva termického SiO_2 na p-dopovaném Si(100) s měrným odporem R = 0,0010 - 0,0015 Ω·cm. Na obrázku 27 je AFM topografie a povrchový potenciál změřený na hranici grafenu a křemíkového podložního substrátu. V případě křemíkového substrátu byl naměřen rozdíl v povrchovém potenciálu mezi grafenem a křemíkovým substrátem okolo 120 mV. Na obrázku AFM topografie je patrné, že tloušťka zbytkové vrstvy PMMA místy dosahuje až 50 nm. Bylo pozorováno, že tloušťka vrstvy PMMA je obvykle větší poblíž hranice vrstvy grafenu, než jak je tomu v jejím středu, kde byla tato tloušťka určena AFM měřením po odstranění vrstvy grafenu spolu s PMMA statickou AFM litografií. V případě vzorku na obrázku 27 se tloušťka zbytkové vrstvy PMMA ve středu grafenové vrstvy pohybovala okolo 20 nm.

V případě grafenu na SiO_2 substrátu nebyl pozorován výrazný rozdíl mezi povrchovým potenciálem změřeným na SiO_2 substrátu a na vrstvě grafenu. Výsledky tohoto měření jsou ukázány na obrázku 28. Oproti těmto výsledkům Lee *et al.* [68] pozoroval, že hodnota povrchového potenciálu na SiO_2 substrátu je přibližně o 60 mV větší než hodnota povrchového potenciálu změřená na exfoliovaném grafenu.



Obr. 27: AFM topografie a povrchový potenciál měřený na hranici mezi grafeném a substrátem.



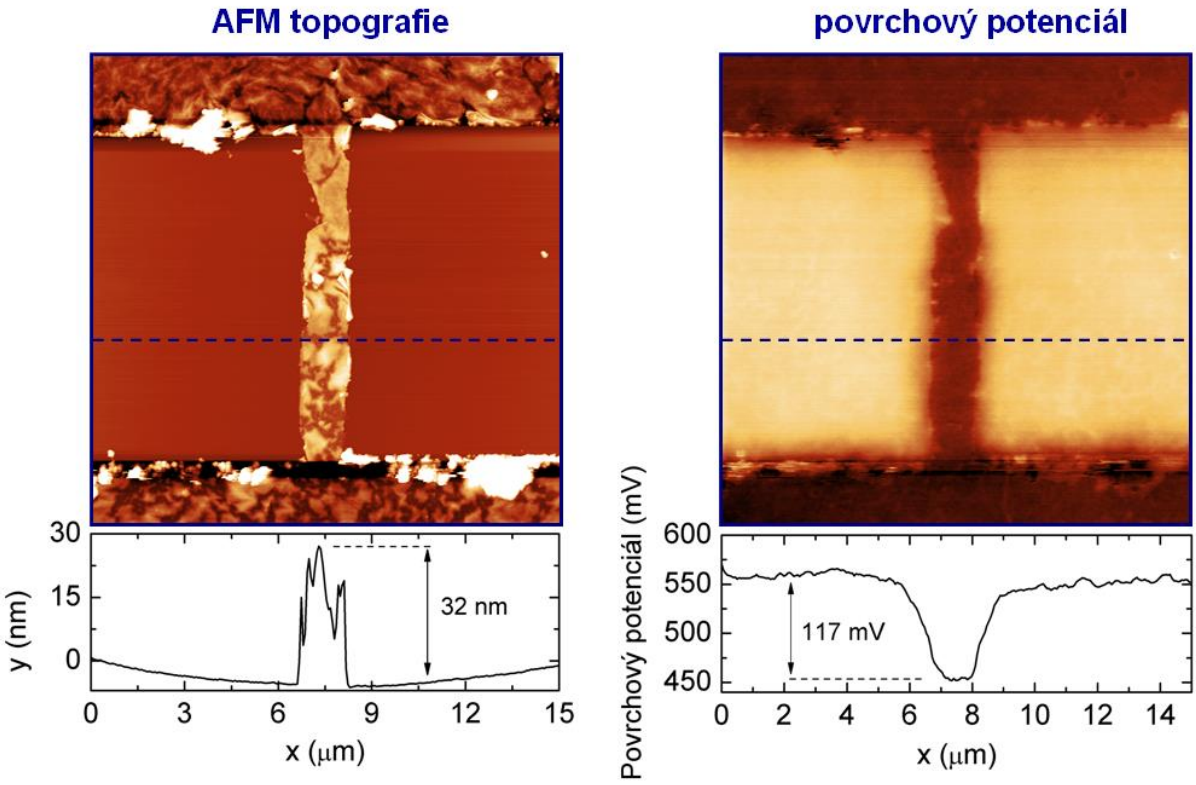
Obr. 28: AFM topografie a povrchový potenciál měřený na hranici mezi grafeném a SiO_2 substrátem.

Vzhledem k přítomnosti zbytkové vrstvy PMMA na povrchu grafenu vyvstává otázka, do jaké míry tato vrstva ovlivňuje měřené hodnoty povrchového potenciálu. Zda-li se jedná o povrchový potenciál příslušející grafenu a ovlivněný vrstvou PMMA nebo zda-li se jedná o povrchový potenciál příslušející samotné vrstvě PMMA daný její výstupní prací. Uváděná hodnota výstupní práce PMMA je 4,68 eV a je dána energií mezi hladinou vakua a středem mezi nejvyšším obsazeným a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem [74]. Na předešlou otázku by se dalo odpovědět pomocí experimentu, kdy by se na křemíkový substrát nanesla vrstva PMMA obdobné tloušťky jako u zbytkové vrstvy a provedla se měření povrchového potenciálu. Jestliže by hodnoty povrchového potenciálu odpovídaly hodnotám na obrázku 20, pak by bylo zřejmé, že měřený povrchový potenciál na vrstvě grafenu ve skutečnosti přísluší vrstvě PMMA. Nicméně vzhledem k časové tísni nebyl tento experiment doposud proveden.

7.2 KPM NA STRUKTURACH PŘIPRAVENÝCH STATICKOU AFM LITOGRAFIÍ

Během přípravy grafenových nanostruktur pomocí statické AFM litografie, nebylo jisté, zda-li při odškrabování vrstvy PMMA a grafenu hrotem AFM skutečně dochází i k odstranění vrstvy grafenu nebo zda-li tato vrstva na podložním substrátu zůstává. Nejjednodušší způsob, jakým by to bylo možné ověřit, je využití Ramanovy spektroskopie. Nicméně i s pomocí KPM lze na tuto otázku odpovědět. Na obrázku 29 je AFM topografie a povrchový potenciál změřený na žebru grafenu připraveném pomocí statické AFM litografie. Z obrázku povrchového potenciálu je patrné, že rozdíl povrchového potenciálu změřeném na grafenovém žebru a na místě, kde byla vrstva grafenu a PMMA odškrábnuta, se pohybuje okolo 117 mV. Tato hodnota je srovnatelná s rozdílem povrchového potenciálu mezi grafénem a Si substrátem, který byl naměřen na obrázku 27. Z toho lze usoudit, že během

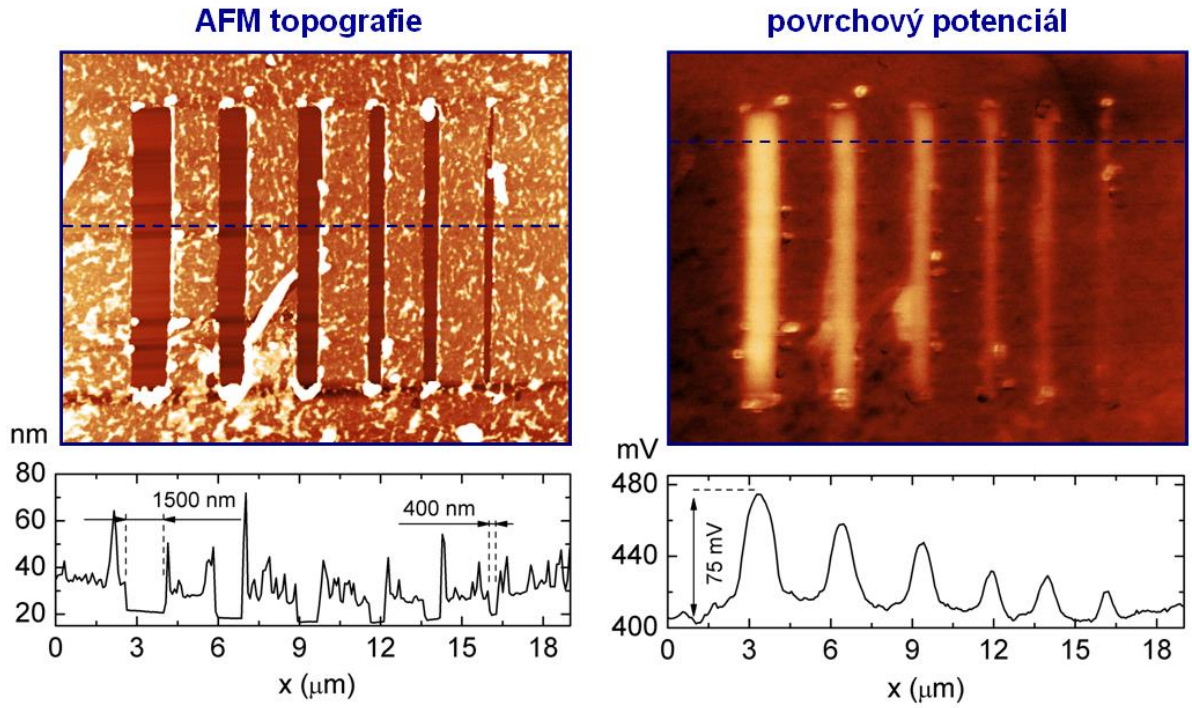
statické AFM litografie skutečně dochází k odškrábnutí vrstvy PMMA i spolu s vrstvou grafenu.



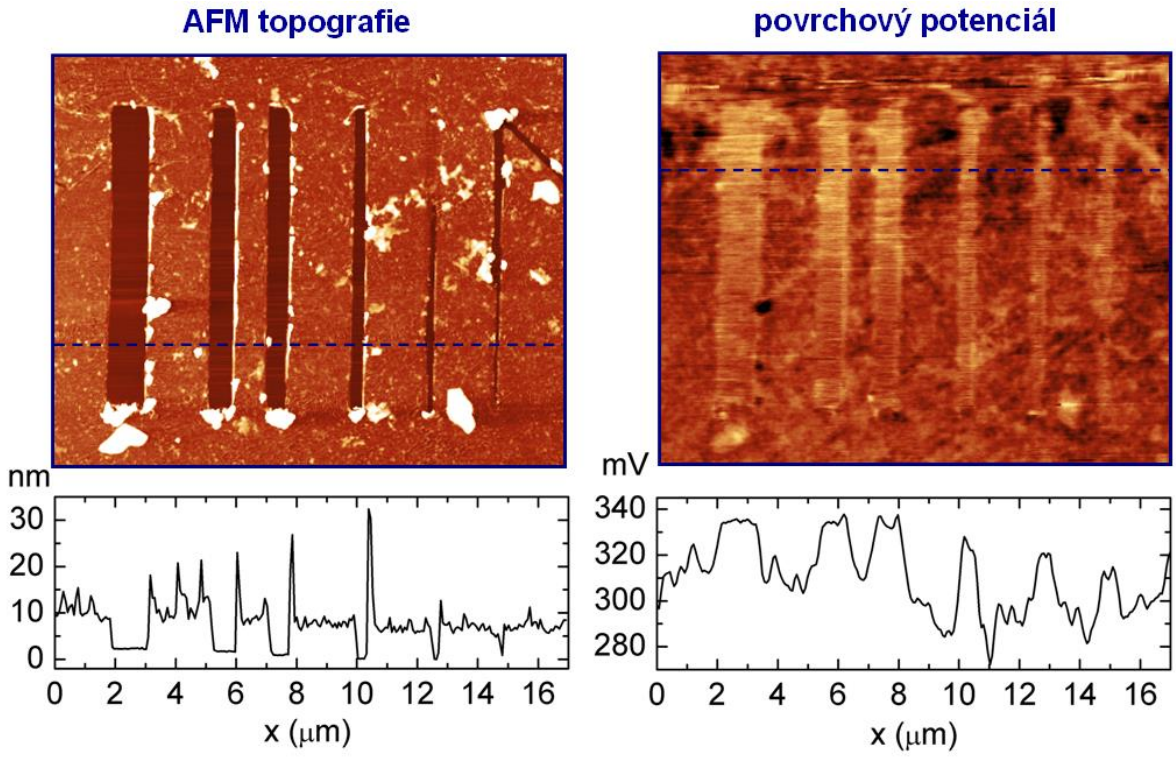
Obr. 29: AFM topografie a povrchový potenciál změřený na grafenovém žebru připraveném pomocí statické AFM litografie.

Měření povrchového potenciálu pomocí KPM bylo provedeno i na strukturách ukázaných na obrázku 30 a 31. Tyto struktury byly připraveny statickou AFM litografií, kdy byla ve vrstvě grafenu na Si (obr. 30) a SiO_2 (obr. 31) substrátu vytvořena obdélníková okénka různých šířek. V případě grafenu na křemíkovém substrátu byl pozorován postupný nárůst povrchového potenciálu na Si okénkách v závislosti na jejich šířce. Rozdíl v povrchovém potenciálu mezi Si a grafenem se pak postupně blíží k hodnotě naměřené na obrázcích 27 a 29. Tento postupný nárůst povrchového potenciálu lze vysvětlit ohybem energiových pásů v okolí rozhraní mezi křemíkem a grafénem v důsledku vyrovnání jejich Fermiho hladin. Skutečnost, že rozdíl povrchového potenciálu mezi grafenem a nejširším okénkem na obrázku 30 je stále menší než obrázku 27 a 29, naznačuje, že k ohybu energiových pásů dochází v důsledku přeskupování náboje minimálně ještě ve vzdálenosti 750 nm od hranice mezi křemíkem a vrstvou grafenu.

Na obdobných strukturách vytvořených ve vrstvě grafenu na podložním substrátu z SiO_2 se naopak rozdíl povrchového potenciálu mezi grafénem a SiO_2 pohyboval okolo 30 mV nezávisle na šířce okének (obr 31). To odráží skutečnost, že SiO_2 je izolant a ohyb energiových pásů nastává, ale pouze na velmi krátké vzdálenosti, v důsledku tunelování náboje mezi SiO_2 a grafenem. Povrchový potenciál na SiO_2 odpovídá kontaktnímu napětí daného rozdílem výstupní práce hrotu a SiO_2. Výstupní práce SiO_2 není definována jako u kovů rozdílem energie mezi Fermiho hladinou a hladinou vakua, ale je dána afinitou elektronů příslušejících povrchovým stavům lokalizovaných okolo okrajových atomů na povrchu SiO_2 [39].



Obr. 30: Grafen na Si substrátu: AFM topografie a povrchový potenciál měřený na strukturách vyrobených statickou AFM litografií.

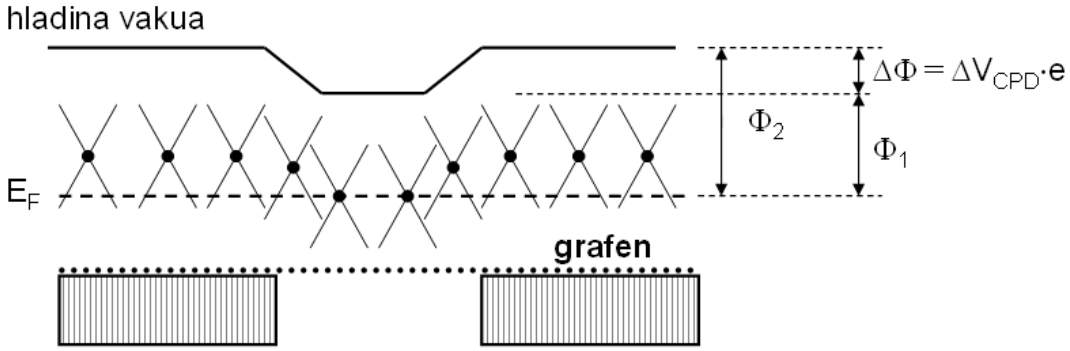


Obr. 31: Grafen na SiO_2 substrátu: AFM topografie a povrchový potenciál měřený na strukturách vyrobených statickou AFM litografií.

7.3 KPM NA GRAFENOVÝCH MEMBRÁNÁCH

Tato podkapitola se zabývá možností využití KPM při monitorování změn polohy Fermiho hladiny grafenu vzhledem k Diracovu bodu v důsledku interakce vrstvy grafenu s podložním substrátem. Jak už bylo popsáno v podkapitole 4.3, přesun nosičů náboje mezi grafenem a podložním substrátem vede k posunu Fermiho hladiny nad nebo pod Diracův bod, což má za následek n-dopování nebo p-dopování grafenu. V případě grafenových membrán, v důsledku nepřítomnosti podložního substrátu, je efekt přesunu nosičů náboje potlačen a grafenovou membránu pak lze v ideálním případě považovat za grafen s Fermiho hladinou na úrovni Diracova bodu. Obrázek 32 schématicky znázorňuje polohu Fermiho hladiny vůči Diracovu bodu v případě zavěšeného grafenu přes otvor v podložním substrátu způsobujícího p-dopování grafenu. Symboly Φ_1 a Φ_2 označují výstupní práci grafenové membrány a grafenu na podložním substrátu. Rozdíl těchto výstupních prací ($\Delta\Phi$) pak určuje velikost posunutí Fermiho hladiny grafenu na podložním substrátu vůči Diracovu bodu. Vzhledem ke vztahu (7.1) je velikost $\Delta\Phi$ rovna rozdílu mezi povrchovým potenciálem na grafenové membráně a na grafenu na podložním substrátu vynásobeného elementárním nábojem. Porovnáním hodnoty povrchového potenciálu na grafenové membráně a na grafenu na podložním substrátu lze tedy následně přímo určit polohu Fermiho hladiny vzhledem k Diracovu bodu a tedy i typ vodivosti grafenu na daném podložním substrátu.

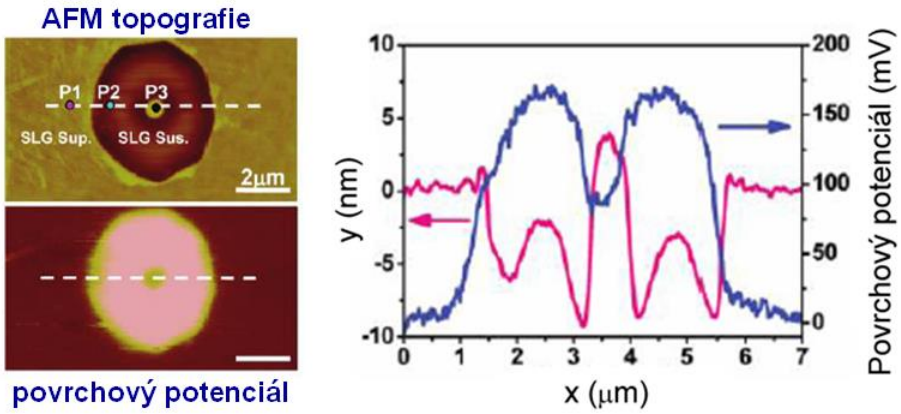
Wang *et al.* [75] provedl obdobná měření na membránách tvořených exfoliovaným grafenem zavěšeným přes otvory vytvořené v SiO_2 substrátu. Mezi povrchovým potenciálem změřeným na grafenové membráně a na grafenu ležícím na SiO_2 susbtrátu pak následně pozoroval rozdíl okolo 150 mV. Výsledky tohoto experimentu jsou ukázány na obrázku 33.



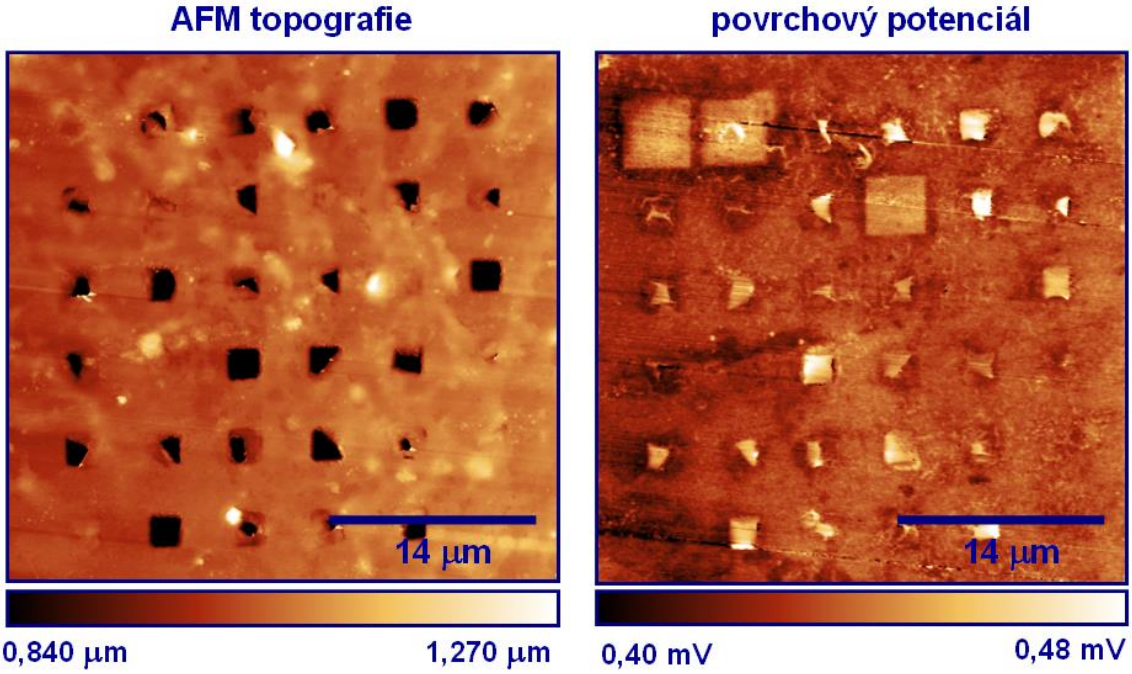
Obr. 32: Schématické znázornění polohy Fermiho hladiny E_F vůči Diracovu bodu zavěšeného grafenu a grafenu na podložním substrátu způsobujícího p-dopování grafenu.

V této práci byl povrchový potenciál měřen na grafenových membránách vyrobených na měděné fólii a na Si a SiO_2 substrátech. Způsob výroby grafenových membrán je detailně popsán v kapitole 4. Výsledky měření povrchových potenciálů na vzorcích s těmito membránami jsou na obrázcích 34, 35 a 36. Jak je z obrázků patrné, nebyl pozorován žádný rozdíl mezi povrchovým potenciálem na grafenových membránách a na okolním grafenu ležícím na podložním substrátu. Světlé čtverce na obrázku 34 povrchového potenciálu odpovídají místům, kde byly před samotným měřením KPM pořízeny detaily grafenových membrán pomocí elektronového mikroskopu. Vyšší povrchový potenciál těchto čtverců je pravděpodobně způsoben nabitím nevodivé vrstvy PMMA během skenování elektronovým svazkem. Na obrázcích 34 a 35 je možné pozorovat změnu povrchového potenciálu v místě čtvercových děr, kde došlo k protržení grafenových membrán během jejich výroby. Tento

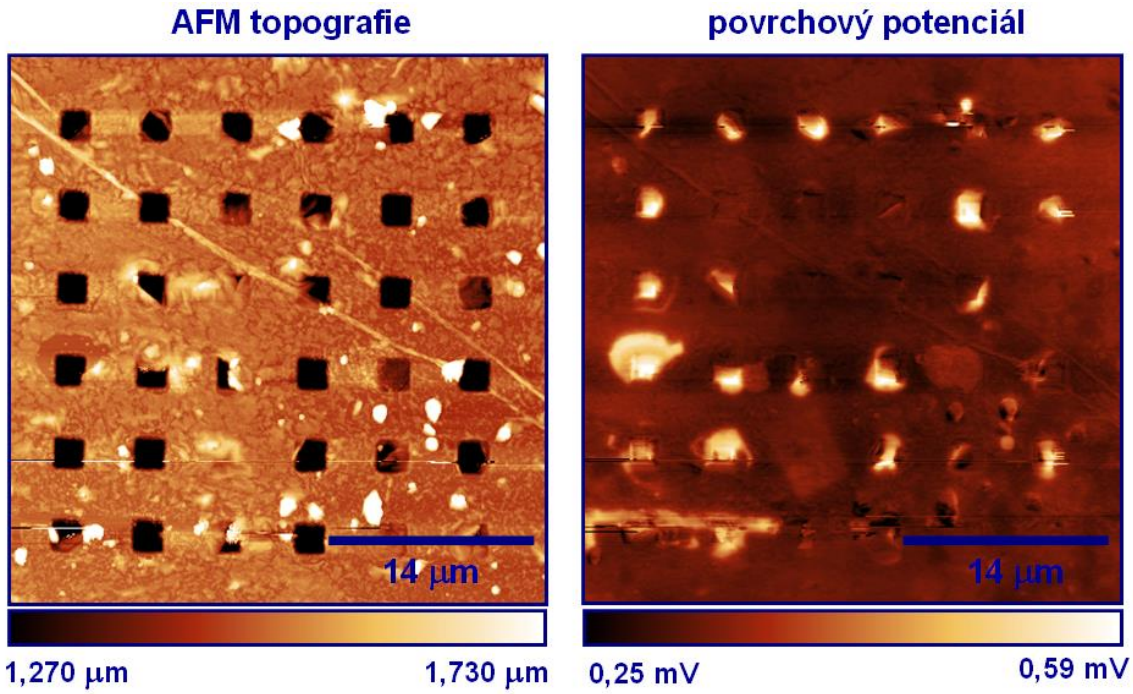
povrchový potenciál přísluší v případě obrázku 35 n-dopovanému křemíkovému substrátu a v případě obrázku 34 p-dopovanému křemíku nacházejícím se pod vrstvou SiO_2, která byla v místě čtvercový děr odstraněna během úpravy podložního substrátu metodou FIB. Skutečnost, že nebyl pozorován žádný rozdíl mezi povrchovým potenciálem na grafenových membránách a jejich okolí, je v případě membrán na Si a SiO_2 substrátu pravděpodobně způsobena zbytkovou vrstvou PMMA, která byla použita pro přenos vrstvy grafenu. Povrchový potenciál naměřený na vrstvě grafenu pak ve skutečnosti odpovídá povrchovému potenciálu PMMA. V případě grafenových membrán na měděné fólii pak možná nedošlo k úplnému odleptání měděné fólie pod membránou, což by mělo za následek, že poloha Fermiho hladiny grafenu vzhledem k Diracovu bodu, je stejná na membráně i v jejím okolí.



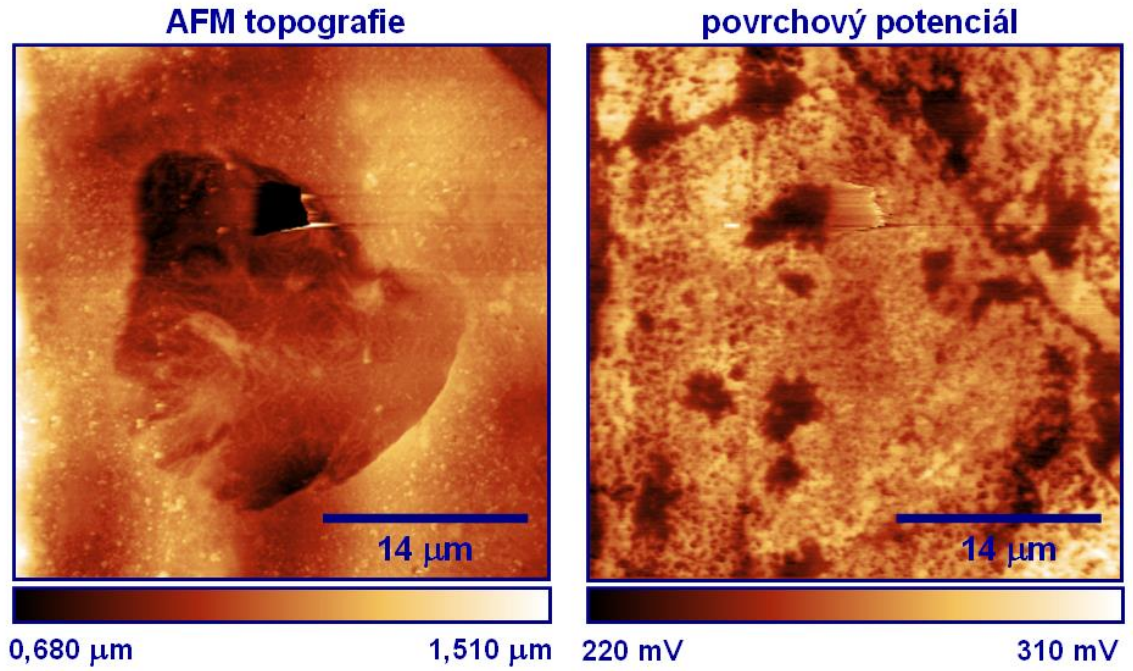
Obr. 33: Výsledky experimentu, který provedl Wang *et al.*: AFM topografie a povrchový potenciál změřený na grafenové membráně zavěšené přes otvor v SiO_2 substrátu. Převzato z [75].



Obr.34: AFM topografie a povrchový potenciál změřený na vzorku s grafenovými membránami zavěšenými přes díry vytvořené v SiO_2 substrátu.



Obr. 35: AFM topografie a povrchový potenciál změřený na vzorku s grafenovými membránami zavěšenými přes díry vytvořené v Si substrátu.



Obr. 36: AFM topografie a povrchový potenciál změřený grafenové membránami zavěšené přes otvor měděné fólii.

ZÁVĚR

Příprava grafenu na měděných fóliích pomocí depozice z plynné fáze se jeví jako velice slibná metoda z pohledu možné budoucí velkoplošné průmyslové výroby. Možnost přenosu grafenu na libovolný podložní substrát pak dále umocňuje potenciál jeho možného budoucího využití. Jeho vhodnou volbou lze například kontrolovat elektrické vlastnosti grafenu. Pro účely této práce byly vrstvy grafenu přenášeny z měděné folie na zvolený podložní substrát pomocí podpůrné vrstvy PMMA. Nicméně se ukázalo, že nelze dosáhnout úplného odstranění této vrstvy PMMA pouhým rozpouštěním v acetonu. Na povrchu grafenu tak zůstává zbytková vrstva PMMA, která snižuje výslednou kvalitu grafenových vrstev a která se ukázala být klíčovým faktorem této práce.

Tloušťka zbytkové vrstvy PMMA byla určována pomocí AFM měření na strukturách vytvořených statickou AFM litografií. Nejmenší naměřená tloušťka zbytkové vrstvy PMMA se pohybovala okolo 6 nm v případě vzorku, který byl po nanesení vrstvy grafenu ponechán v acetonu po dobu tří dnů. Statická AFM litografie se ukázala být velice užitečnou metodou pro nanostrukturalizaci CVD grafenu, s jejímž využitím bylo možné vytvářet struktury s dobře definovaným tvarem. Skutečnost, že během skenování diamantového hrotu po povrchu vzorku dochází k odškrabování PMMA spolu s vrstvou grafenu, byla potvrzena pomocí Kelvinovy hrotové mikroskopie. Statická AFM litografie může být v budoucnu použita jako alternativa k metodě FIB pří výrobě funkčních grafenových nanostruktur.

Největší pozornost je v práci věnována změnám polohy Fermiho hladiny grafenu v důsledku jeho interakce s podložním substrátem. Byl navržen experimentální postup zabývající se možností využití Kelvinovy hrotové mikroskopie při monitorování posunu Fermiho hladiny vzhledem k Diracovu bodu vedoucí ke změně typu vodivosti grafenu (n-typ, p-typ). Za tímto účelem byly připravovány grafenové membrány na měděné fólii a na Si a SiO_2 substrátu. V případě membrán na Si a SiO_2 substrátu byly na povrchu substrátu vytvořeny metodou FIB čtvercové díry, které byly následně překryty vrstvou grafenu. Membrány na měděné fólii byly vyrobeny lokálním odleptáním měděné fólie pod vrstvou grafenu s využitím masky připravené pomocí elektronové litografie. Předpokládalo se, že v porovnání s okolím nepřítomnost podložního substrátu pod grafenovou membránou povede ke změně povrchového potenciálu na grafenové membráně. Porovnáním hodnoty povrchového potenciálu na grafenové membráně a na jejím okolí by bylo následně možné přímo určit velikost posunu Fermiho hladiny vzhledem k Diracovu bodu. Nicméně pomocí KPM měření nebyl zaznamenán doposud žádný rozdíl mezi povrchovým potenciálem na membráně a jejím okolí. Skutečnost, že nebyl pozorován žádný rozdíl v povrchovém potenciálu v případě membrán na Si a SiO_2 substrátu, je pravděpodobně způsobena zbytkovou vrstvou PMMA, kdy povrchový potenciál naměřený na vrstvě grafenu pak ve skutečnosti odpovídá povrchovému potenciálu na PMMA. V případě grafenových membrán na měděné fólii pravděpodobně nedošlo k úplnému odleptání vrstvy mědi pod membránou, což by vysvětlovalo stejnou hodnotu povrchového potenciálu na membráně a na jejím okolí.

Jak je patrné, tak snaha o využití KPM při monitorování elektrických vlastností grafenu s využitím grafenových membrán nebyla příliš úspěšná. Nicméně již samotná úspěšná příprava grafenových membrán si zaslouží velkou pozornost vzhledem k jejich možnému uplatnění v řadě aplikací.

Jedním z cílů této práce bylo, jakým způsobem reaguje vrstva CVD grafenu na změny povrchového potenciálu Si substrátu vyvolané lokálním ozářením substrátu fokusovaným iontovým svazkem. V důsledku ozáření substrátu iontovým svazkem dochází ke změně způsobu terminace povrchu Si substrátu, což má za následek lokální změnu povrchového potenciálu [35]. Nanesením vrstvy CVD grafenu na takto upravený Si substrát pak následně

dochází ke stínění lokálních změn povrchového potenciálu. Vzhledem ke zbytkové vrstvě PMMA nalézající se na povrchu grafenu je nicméně samotný mechanismus stínění vrstvou grafenu těžko analyzovatelný. Z tohoto důvodu bylo od daného cíle práce upuštěno.

I přes veškeré problémy, s kterými se potýkala experimentální část této práce, se dílčí výsledky jeví jako velice významné. Zejména lze vyzdvihnout možnost přípravy grafenových membrán a možnost nanostruturalizace CVD grafenu pomocí statické AFM litografie. Poznatky získané během vypracovávání této práce pak mohou posloužit jako odrazový můstek pro budoucí rozvíjení těchto technik.

DODATKY

V následující tabulce jsou uvedeny parametry hrotů použité při měření. Hroty jsou od výrobce NT-MDT.

Tab. 1: Parametry použitých hrotů

Hrot	Tuhost raménka (N/m)	Rezonanční kmitočet (kHz)	Poloměr křivosti hrotu (nm)	Výška hrotu (μm)
NSG10/Au	11,5	255	10	10-15
CSG10/TiN	0,11	22	35	10-15
DCP20	48	420	100	10-15

POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

[1] K. S. Novoselov, V. I. Fal´ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012).

[2] M. Nonnenmacher, M.P. Oboyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. **58**, 2921-2924 (1991).

[3] S. Sadewasser, T. Glatzel, Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and Compensating Electrostatic Forces. 1. vyd. Heidelberg: Springer, 2012. ISBN 978-3-642-22565-9.

[4] M. Bartošík, Aplikace AFM v nanotechnologiích, disertační práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, 2008.

[5] V. L. Mironov, Fundamentals of scanning probe microscopy, The Russian Academy of Science, Novgorod, 2004.

[6] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe microscopy and its application, *Surface Science Reports* **66**, 1-27 (2011).

[7] Focused ion beam systems: basics and applications. Editor Nan Yao. Cambridge: Cambridge University Press, 2007, xi, 395 s. ISBN 978-0-521-83199-4.

[8] A. K. Geim, A.H. MacDonald, Graphene: Exploring carbon flatland. *Phys. Today* **60**, 35-41 (2007).

[9] A. K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Mat.* **6**, 183-191 (2007).

[10] P. Procházka, Příprava grafenu metodou CVD, diplomová práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, 2012.

[11] J. Berashevich, T Chakraborty, Graphene and graphane: New stars of nanoscale electronics. arXiv preprint arXiv:1003.6044 (2010).

[12] A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects. *Science* **324**, 1530-1534 (2009).

[13] A. H. Castro Neto, F. Guiena, N.M.R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109-162 (2009).

[14] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nano* **3**, 563-568 (2008).

[15] A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguireb, N. S. Hosmane, Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *J. Mat. Chem.* **21**, 9491-9493 (2011).

[16] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* **468**, 549-552 (2010).

[17] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern graphene growth for stretchable electrodes. *Nature* **457**, 706-710 (2010).

[18] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Valakamanni, I. Jung, E. Tuřic, S. K. Banerjee, L Colombo, R. S. Ruoff, Large-area synthesis of highquality and uniform graphene films on copper. *Science* **324**, 1312-1314 (2009).

[19] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, Th. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Mat.* **8**, 203-207 (2009).

[20] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, H. Kageshima, Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 154008-154020 (2012).

[21] M. Konečný, Hydrogenation of graphene, Semestrální práce na Technické univerzitě v Eindhovenu (2012).

[22] W. Norimatsu, M. Kusonoki, Formation process of graphene on SiC (0001). *Physica E* **42**, 691-694 (2010).

[23] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, Interaction, growth and ordering of epitaxial graphene on SiC(0001) substrates: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B* **77**, 155303-155313 (2008).

[24] A. J. M. Giesbers, P. Procházka, C. F. J. Flipse, Surface phonon scattering in epitaxial graphene on 6H-SiC. *Phys. Rev. B* **87**, 195405-195410 (2013).

[25] X. Li, Y Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Letters* **9**, 4359-4361 (2009).

[26] J. W. Suk, A, Kitt, C. W. Magnunson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff, Transfer of CVD-monolayer graphene on arbitrary substrate. *ACS Nano* **5**, 6916-6924 (2011).

[27] N. Petrone, C. R. Dean, I. Meric, A. M. Zande, P. Y. Huang, L. Wang, D. Muller, K. L. Shepard, J. Hone, Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene. *Nan oLetters* **12**, 2751-2756 (2012).

[28] J. W. Suk, W. H. Lee, J. Lee, H. Chou, R. D. Piner, Y. Hao, D Akinwande, R. S. Ruoff, Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapour deposition via controlling the effects of polymer residue. *Nano Letters* **13**, 1462-1467, (2013).

[29] Z. Cheng, Q. Zhou, Ch. Wang, Q. Li, Ch. Wang, Y. Fang, Toward intrinsic graphene surfaces: A systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO_2-supported graphene devices. *Nano Letters* **11**, 767-771 (2011).

[30] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopol, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R.S. Ruoff, R. M. Wallace, The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapour deposited graphene transferred on SiO_2. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122108-122111 (2011).

[31] M. T. Pettes, I. Jo, Z. Yao, L. Shi, Influence of polymeric residue on the termal conductivity of suspended bilayer graphene. *Nano Letters* **11**, 1195-1200 (2011).

[32] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhler, E. D. Williams, Atomic structure of graphene on SiO_2. *Nano Letters* **7**, 1643-1648 (2007).

[33] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, Intrinsic response of graphene vapour sensors, Nano Letters **9**, 1472-1475 (2009).

[34] C. Y. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. H. Jin, K. Suenaga, P. W. Chiu, Graphene annealing: How clean can it be? *Nano Letters* **12**, 414-419 (2012).

[35] J. Xue, J. S. Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K Watanabe, T. Taniguchi, P. J. Herrero, B. J LeRoy, Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials* **10**, 282-285 (2011).

[36] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, Room-temperature all-semiconducting sub-10 nm graphene nanoribbon field-effect transistors. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803-206807 (2008).

[37] J. C. Brant, J. Leon, T. C. Barbosa, E. N. D. Araujo, B. S. Archanjo, F. Plentz, E. S. Alves, Hysteresis in the resistance of a graphene device induced by charge modulation in the substrate. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 042113-042117 (2010).

[38] J. Y Kang, J. Kang, K. J. Chang, Electronic structure of graphene and doping effect on SiO_2. *Phys. Rev.* B **78**, 115404-115409 (2008).

[39] H. E. Romero, N Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. A. Tadigadapa, J. O. Sofo, P. C. Eklund, n-Type behaviour of graphene supported on Si/SiO_2 substrates.

[40] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. Brink, P. J. Kelly, First-principle study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev.* B **79**, 195425-195437 (2009).

[41] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene. *Nature* **446**, 60-63 (2007).

[42] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurements of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385-388 (2008).

[43] Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene, Royal Swedish Academy of Science. Oficiální stránky Nobelovy organizace: [cit. 2013-5-22] Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf

[44] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters* **8**, 2458-2462 (2008).

[45] M. Cha, J. Shin, J. H. Kim, I. Kim, J. Choi, N. Lee, B. G. Kim, J. Lee, Biomolecular detection with a thin membrane transducer. *Lab Chip* **8**, 932-937 (2008).

[46] S. C. O´Hern, C. A. Stewart, M. S. H. Boutilier, J. C. Idrobo, S. Bhaviripudi, S. K. Das, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, R. Karnik, Selective transport through intrinsic defects in a single layer of CVD graphene. *ACS Nano* **11**, 10130-10138 (2012).

[47] J. S. Bunch, A. M. Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* **315**, 490-493 (2007).

[48] A. M. Zande, R. A. Barton, J. S. Alden, C. S. R. Vargas, W. S. Whitney, P. H. Q. Pham, J. Park, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, Large-scale arrays of single layer graphene resonators. *Nano Letters* **10**, 4869-4873 (2010).

[49] Z. H. Ni, T. Yu, Z. Q. Luo, Y. Y. Wang, L. Liu, C. P. Wong, J. Miao, W. Huang, Z. X. Shen, Probing charged impurities in suspended graphene using raman spectroscopy. *ACS Nano* **3**, 569-574 (2009).

[50] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering in graphene nanoribbons. *Phys. Rev.Lett.* **98**, 206805-206809 (2007).

[51] K. A. Ritter, J. W. Lyding, The influence of edge structure on the electronic properties of graphen quantum dots and nanoribbons. *Nature Mat.* **8**, 235-242 (2009).

[52] D.C Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams, C. M. Marcus, Precision cutting and patterning of graphene with helium ions. *Nanotechnology* **20**, 455301 (2009).

[53] B. S. Archanjo, A. P. M Barboza, B. R. A. Neves, L. M. Malard, E. H. M. Ferreira, J. C. Brant, E. S. Alves, F. Plentz, V. Carozo, B. Fragneaud, I. O. Maciel, C. M. Almeida, A. .Jorio, C. A. Achete, The use of Ga^{+} focused ion beam to modify graphene for device apllications. *Nanotechnology* **23**, 255301 (2012).

[54] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, K. Ensslin, Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012102-012105 (2008).

[55] J. S. Bunch, Y. Yaish, M. Brink, K. Bolotin, P. L. McEuen, Coulomb oscillations and Hall effect in quasi-2D graphite quantum dots. *Nano Letters* **5**, 287 (2005).

[56] H. W. Schumacher, U. F. Keyser, U. Zeitler, R. J. Haug, K. Eberl, Nanomachining of mesoscopic electronic electronic devices using an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1107-1110 (1999).

[57] R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, M. Holland, Semiconductor quantum point contact fabricated by lithography with atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2689-2692 (1997).

[58] S. Lüscher, A. Fuhrer, R. Held, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, In plane-gate single-electron transistor in Ga[Al]As fabricated by scanning probe lithography. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2452-2455 (1999).

[59] U. F. Keyser, H. W. Schumacher, U. Zeitler, R. J. Haug, K. Eberl, Fabrication of a single-electron transistor by current-controlled local oxidation of a two-dimensional electron system. *Appl. Phys. Lett* **76**, 457-460 (2000).

[60] L. Weng, L. Zhang, Y. P. Chen, L. P. Rokhinson, Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 093107 (2008).

[61] R. K. Puddy, P. H. Scard, D. Tyndall, M. R. Connolly, C. G. Smith, G. A. C. Jones, A. Lombardo, A. C. Ferrari, M. R. Buitelaar, Atomic force microscope nanolithography: Cuts, pseudocuts, and tip current measurements. *Appl. Phys Lett.* **98**, 133120 (2010).

[62] A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K. S. Novoselov, J. C. Maan, Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. *Solid State Com.* **147**, 366-369 (2008).

[63] X. N. Xie, H. J. Chung, C. H. Sow, A. T. S. Wee, Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy lithography. *Mat. Science and Engineering* **54**, 1-48 (2006).

[64] B. Vasić, M. Kratzer, A. Matković, A. Nevosad, U. Ralević, D. Jovanović, Ch. Ganser, Ch. Teichert, R. Gajić, Atomic force microscopy based manipulation of graphene using dynamic plowing lithography. *Nanotechnology* **24**, 015303 (2013).

[65] T. Filleter, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Bennewitz, Local work function measurements of epitaxial graphene. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133117 (2008).

[66] Y. J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, P. Kim, Tuning the graphene wotk function by electric field effect. *Nano Letters* **9**, 3430-3434 (2009).

[67] B. Shan, K. Cho, First principles study of work function of single wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236602-236606 (2005).

[68] N. J. Lee, J. W. Yoo, Y. J. Choi, C. J. Kang, D. Y. Jeon, D. C. Kim, S. Seo, H. J. Chung, The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222107 (2007).

[69] A. Mattausch, O. Pankratov, Ab Initio study of graphene on SiC. *Phys. Rev Lett.* **99**, 076802 (2007).

[70] S. Ryu, L. Liu, S Berciaud, J. Y. Yu, H. T. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, L. E. Brus, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on SiO_2 substrate. *Nano Letters* **10**, 4944-4951 (2010).

[71] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Mat.* **6**, 652-656 (2007).

[72] R. Pearce, J. Eriksson, T Iakimov, L. Hultman, A. L. Spetz, R. Ykimova, On the differing sensitivity to chemical gating of single and double layer epitaxial graphene explored using scanning Kelvin probe microscopy. *ACS Nano* **7**, 4647-4656 (2013).

[73] Ch. E. Kehayias, S. MacNaughton, S. Sonkusale, C. Staii, Kelvin probe microscopy and electronic transport measurements in reduce graphene oxide chemical sensors. *Nanotechnology* **24**, 245502-245509 (2013).

[74] D. W. van Krevelen, Properties of polymers, Elsevier Science, 1990, pp 331.

[75] R. Wang, S. Wang, D. Zhang, Z. Li, Y. Fang, X. Qiu, Control of Carrier type and density in exfoliated graphene by interface engineering. *ACS Nano* **5**, 408-412 (2011).

[76] M. Kolíbal, M. Konečný, F. Ligmajer, D. Škoda, T. Vystavěl, J. Zlámal, P. Varga, T. Šikola, Guided assembly of gold colloidal nanoparticles on silicon substrates prepatterned by particle beam. *ACS Nano* **6**, 10098-10106 (2012).