



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA GRAFENU A VÝZKUM JEHO FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

FABRICATION OF GRAPHENE AND STUDY OF ITS PHYSICAL PROPERTIES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Pavel Procházka

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

BRNO 2018

Abstrakt

Tato dizertační práce je zaměřena na výrobu grafenových vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) a jejich využití při výrobě a charakterizaci vlastností polem řízených tranzistorů. Teoretická část práce se převážně zabývá různými způsoby výroby grafenových vrstev a měřením jejich transportních vlastností. V experimentální části je nejdříve zkoumán růst polykrystalické struktury grafenu a jednotlivých grafenových zrn o velikosti až 300 μm . Dále byl proveden růst grafenu na atomárně hladkých měděných substrátech, které byly vyrobeny za účelem zvýšení kvality grafenu. Následně byly z vytvořených vrstev vyrobeny polem řízené tranzistory a měřeny jejich transportní vlastnosti. Poslední dvě kapitoly se zabývají dopováním grafenu galliovými atomy a rentgenovým zářením. Zatímco během depozice galliových atomů na povrch grafenu dochází k jeho dopování vlivem přenosu náboje z gallia, ozáření grafenového polem řízeného tranzistoru rentgenovým svazkem vyvolává v dielektrické vrstvě ionizaci kladně nabitých defektů, které elektrostaticky grafenovou vrstvu dopují.

Summary

This doctoral thesis is focused on the preparation of graphene layers by Chemical Vapor Deposition (CVD) and their utilization for fabrication and characterization of field effect transistors. The theoretical part of the thesis deals with different methods of graphene production and measurement of its transport properties. In the first part of the experimental section the growth of polycrystalline graphene and individual graphene crystals with sizes up to 300 μm is investigated. Further, graphene layer was also grown on an atomically flat copper foils, which were fabricated in order to achieve the growth of graphene of higher quality. Subsequently, the transport properties of field effect transistors produced from the grown layers were measured. The last two chapters deal with a doping of graphene layer by gallium atoms and X-ray radiation. Whereas the deposition of gallium atoms on the graphene surface causes chemical doping of graphene layer by charge transfer, X-ray irradiation of graphene field effect transistors induces the ionization of positively charged defects in dielectrics, which electrostatically dope a graphene layer.

Klíčová slova

CVD grafen, grafenová zrna, polem řízený tranzistor, transportní vlastnosti, atomárně rovné fólie, dopování grafenu.

Keywords

CVD graphene, graphene crystals, field effect transistor, transport properties, atomically flat foils, graphene doping.

PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu a výzkum jeho fyzikálních vlastností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 139 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

Prohlašuji, že jsem předloženou dizertační práci vypracoval samostatně za odborného vedení prof. RNDr. Petra Duba, CSc. Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Ing. Pavel Procházka

Velmi rád bych na tomto místě poděkoval především prof. RNDr. Petru Dubovi, CSc., a prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc., za odborné vedení a cenné připomínky během tvorby této dizertační práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., doc. Janu Čechalovi, Ph.D., prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, CSc., a také Ing. Zuzaně Liškové, Ph.D., za jejich všestrannou pomoc v průběhu celého studia.

Ing. Pavel Procházka

Obsah

1	Úvod	3
1.1	Cíle dizertační práce	7
1.2	Struktura dizertační práce	7
2	Uhlík, grafen, grafit a diamant	9
3	Vlastnosti a aplikace grafenu	11
3.1	Elektrické transportní vlastnosti	11
3.2	Vliv substrátu	11
3.3	Grafenový tranzistor	11
3.4	Využití grafenu v elektronice	12
3.5	Mechanické a optické vlastnosti	12
3.6	Chemická reaktivita	12
4	Výroba grafenu	13
4.1	Exfoliace grafitu	13
4.2	Exfoliace oxidovaného grafitu	13
4.3	Chemická depozice z plynné fáze	13
4.3.1	Rozpustnost uhlíku v kovech	14
4.3.2	Vliv vodíku při depozici grafenu	14
4.3.3	Vliv nečistot na růst grafenu	14
4.3.4	Čištění měděných substrátů	15
4.3.5	Růst grafenových zrn	15
5	Struktura grafenu	17
5.1	Ramanovo spektrum grafenu	17
5.2	Poruchy grafenové mříže	21
5.3	Hrany grafenové vrstvy	24
6	Transportní vlastnosti tenkých vrstev	27
6.1	Elektron v elektromagnetickém poli	27
6.2	Shubnikovovy-de Hassovy oscilace	32
7	Metody měření transportních vlastností	37
7.1	Měření měrného odporu ve struktuře „Hall bar“	37
7.2	Polem řízený tranzistor	39
7.3	Metoda van der Pauw	41
7.3.1	Měření měrného odporu metodou van der Pauw	44
8	Růst grafenu metodou CVD	45
8.1	Vysokoteplotní pec pro výrobu grafenu	45
8.1.1	Růst polykrystalického grafenu	46
8.1.2	Růst grafenových zrn za vysokého tlaku	46
8.1.3	Růst grafenových zrn v uzavřených měděných fóliích	49
8.2	Zařízení Plasma Pro 100	56
8.2.1	Růst polykrystalického grafenu v Plasma Pro System 100	57
8.2.2	Transportní vlastnosti grafenu z Plasma Pro System 100	60

9	„Hall bar“ struktura	61
9.1	Příprava struktury	61
9.2	Charakterizace struktury Ramanovým mikroskopem	61
9.3	Měření funkčnosti kontaktů střídavým proudem	62
9.4	Měření funkčnosti kontaktů stejnosměrným proudem	66
9.5	Výpočet měrného odporu	67
9.6	Transportní vlastnosti „Hall bar“ struktury	68
10	Atomárně rovné měděné fólie	71
11	Depozice gallia na grafenový tranzistor	75
11.1	Teoretický popis rozhraní mezi grafenem a okolím	75
11.1.1	Rozhraní mezi grafenem a kovy	75
11.1.2	Rozhraní mezi grafenem a galliem	76
11.1.3	Rozhraní mezi grafenem a zlatem	77
11.2	Transportní vlastnosti grafenu během depozice gallia	78
11.2.1	Příprava grafenových tranzistorů	78
11.2.2	Uspořádání experimentu	79
11.2.3	Elektrické zapojení grafenových tranzistorů	79
11.2.4	Vzorek Ga1: Testovací depozice gallia na grafen	80
11.2.5	Vzorek Ga2: Kalibrace deponovaného gallia	85
11.2.6	Vzorek Ga3: Vliv doby depozice gallia	87
11.2.7	Vzorek Ga4–6: Vliv kyslíku a vody po depozici gallia	92
12	Ovlivnění grafenového tranzistoru rentgenovým zářením	97
12.1	Vzorek Rtg1	98
12.1.1	První ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem	99
12.1.2	Opakované ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem	100
12.1.3	Transportní vlastnosti vzorku Rtg1 po ozáření	103
12.1.4	Obnovení transportních vlastností vzorku Rtg1	104
12.1.5	Vývoj polohy Diracova bodu vzorku Rtg1 v čase	106
12.1.6	Vliv teploty	110
12.1.7	Postupné ozařování vzorku při nastaveném hradlovém napětí	111
12.2	Vzorek Rtg2: První ozáření při $V_G = 0$	112
12.3	Vzorek Rtg3: První ozáření při různých hodnotách V_G	113
12.4	Vzorek Rtg4: Tranzistor bez pasivační vrstvy	114
12.5	Vzorek Rtg5: Vliv tvrdého rentgenového záření	116
12.6	Vzorek Rtg6: Vliv změny dielektrické vrstvy	117
12.7	Model: Neutralizace nabitých defektů	118
13	Závěr	121
13.1	Shrnutí výsledků a výstupy práce	123
	Literatura	125
	Tvůrčí činnost autora	137
	Přehled použitých zkratk	139

1 Úvod

Vznik všech atomů ve vesmíru byl podle teorie Velkého třesku umožněn přibližně před 13,7 miliardami let. Velmi krátce po Velkém třesku, v období tzv. kosmické inflace (10^{-36} – 10^{-32} s), začal vesmír, který byl vyplněný vysoce homogenní energií, exponenciálně zvětšovat svůj objem, a tím zmenšovat svoji energetickou hustotu. Během tohoto období se teplota vesmíru mnohonásobně zmenšovala a zároveň docházelo ke vzniku velmi rychle se pohybujících pevných částic. Po konci inflace (10^{-12} s) se zrychlování růstu vesmíru zpomalilo, jeho rozpínání však nikdy neskončilo. Do doby 10^{-5} s vytvářely kvarky, leptony a gluony velmi husté plazma, které znemožňovalo vznik chemických vazeb. S postupným rozšiřováním a chladnutím vesmíru docházelo k vázání kvarků a gluonů do hadronů a po několika minutách po Velkém třesku byl vesmír vyplněn ze 75 % vodíkem a 25 % heliem. Dalších přibližně 100 milionů let se vesmír rozšiřoval. Atomy se následně vlivem gravitační síly shlukovaly a vytvářely objekty podobné dnešním hvězdám, přičemž však byly mnohem větší a vytvořeny výhradně z vodíku a helia. Jadernou fúzí vodíku ve hvězdách dále vznikalo helium, jehož koncentrace klesala směrem do středu hvězd. Vysoká teplota a tlak uvnitř hvězd umožnila pokračování jaderné fúze, a tím i vytvoření nových prvků včetně uhlíku, který je v současnosti po vodíku, heliu a kyslíku čtvrtým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru.

Uhlík je základním prvkem všech organických sloučenin, a tím zcela zásadním pro vznik života na Zemi. U těchto sloučenin je uhlík schopen vázat čtyři atomy různých prvků jednoduchými vazbami, jako např. u metanu CH_4 , u kterého jsou k uhlíku vázány čtyři atomy vodíku. Mezi uhlíkovými atomy vznikají ale také i dvojně nebo trojně vazby. Materiály tvořené pouze uhlíkovými atomy mohou existovat v různých strukturních formách s velmi odlišnými fyzikálními vlastnostmi.

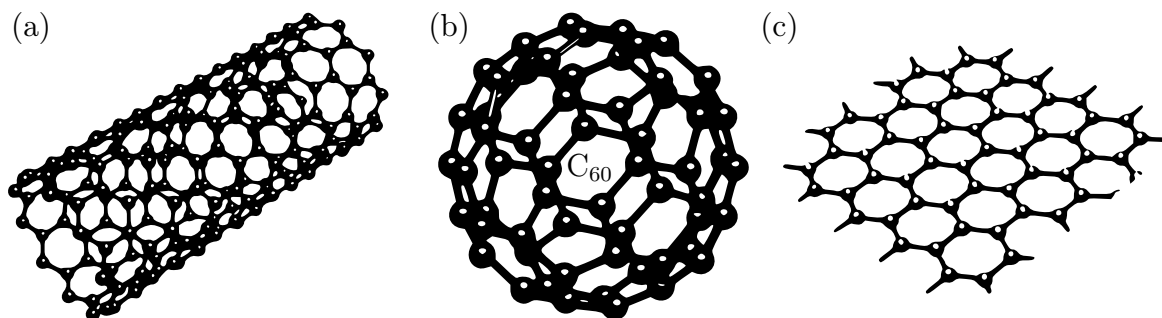
Diamant, grafit a amorfní uhlík ve formě dřevěného uhlí jsou známy již tisíce let, avšak do konce 18. století nebylo zřejmé, že se jedná o různé formy stejné látky. V roce 1772 byl francouzským chemikem A. Lavoisierem proveden experiment, ve kterém bylo do uzavřených nádob umístěno stejné množství přesně zváženého diamantu a dřevěného uhlí. Tyto vzorky byly následně soustředěnými slunečními paprsky roztaveny. Bylo pozorováno, že v obou případech vzniklo stejné množství oxidu uhličitého bez přítomnosti vodních par, z čehož A. Lavoisier usoudil, že se jedná o materiály ze stejné látky. Podobným experimentem v roce 1779 C. W. Scheele a v roce 1886 C. L. Berthollet dokázali, že i spalováním grafitu vzniká oxid uhličitý. Při tomto procesu však současně docházelo i ke vzniku malého množství železa, které bylo v té době považováno za nezbytnou součást struktury grafitu. Pro formu uhlíku vznikající při spalování grafitu byl zaveden název Carbo (značka C), který z latinského překladu znamená dřevěné uhlí. V roce 1789 ve svém pojednání o základech chemie [1] zařadil A. Lavoisier uhlík jako prvek a je tak považován za jeho objevitele. Až v roce 1855 B. Brodie spalováním grafitu dokázal, že se jedná pouze o materiál z uhlíku bez příměsí železa. O sto let později bylo za vysokých teplot a tlaků dosaženo přeměny grafitu na diamant [2].

Vlastnosti všech materiálů se výrazně mění při zmenšování jejich tloušťky. Velké množství výzkumu se proto zaměřilo na tvorbu co možná nejtenčích vrstev. Od roku 1935 však vznikaly teorie [3, 4], podle kterých nemůže být jakýkoliv dvourozměrný

krystal termodynamicky stabilní, protože tepelné kmity jeho krystalové mříže by byly větší než meziatomové vzdálenosti. I následně provedené experimenty prokázaly, že se teplota tání tenkých vrstev silně zmenšuje a u tloušťky několika desítek vrstev atomů dochází k jejich přeuspořádání. U tenkých grafitových vrstev mělo docházet k přeuspořádání uhlíkových atomů do ostrůvku, popř. do struktury amorfního uhlíku. V roce 1952 byla objevena nová stabilní uhlíková struktura, uhlíkové nanotrubic, u kterých jsou uhlíkové atomy uspořádány do rovinné struktury šestiúhelníků a srolovány do válce o průměru 1–100 nm, schematicky znázorněného na obr. 1.1a. Jejich vlastnosti, tedy nízká hmotnost, vysoká pevnost a vodivost, jsou vhodné pro výrobu lehkých kompozitních materiálů, tkanin a jednoelektronových tranzistorů. Další modifikací uhlíku jsou fullereny, které byly objeveny v roce 1985 [5]. Uhlíkové atomy jsou v tomto případě uspořádány do pěti a šestiúhelníků na povrchu pomyslné koule či elipsoidu. Nejstabilnějším a nejčastějším fullerenem je molekula C_{60} ukázaná na obr. 1.1b, která obsahuje 60 atomů uhlíku. Pokud fullereny uzavírají nějaký atom nebo molekulu, jsou jejich vlastnosti silně ovlivněny. Obecně jsou ale velmi stabilní a odolné vůči vnějším vlivům. V současnosti se výzkum v oblasti fullerenů zaměřil převážně na jejich využití v lékařství [6]. Za jejich objev obdrželi R. Curl, H. Kroto a R. Smalley v roce 1996 Nobelovu cenu za chemii.

Zlomový okamžik v oblasti dvourozměrných krystalů nastal v roce 2004, když se podařilo lepicí páskou experimentálně oddělit jednu vrstvu grafitu a nanést ji na křemíkový substrát [7]. Byl tak vytvořen dvourozměrný uhlíkový krystal, grafen, s jedinečnými fyzikálními vlastnostmi, který se stává stabilním v důsledku mírného zvlnění jeho povrchu. Teoretický popis pásové struktury grafenu vytvořil již v roce 1947 P. R. Wallace v práci zaměřené na vlastnosti grafitu [8], která se později stala i základem pro popis vlastností uhlíkových nanotubic a fullerenů. I když byla existence grafenu dříve považována za nemožnou, atomárně tenké materiály, silně vázané k substrátům, byly vyráběny i před jeho objevem [9]. Metodou exfoliace se však před rokem 2004 nepodařilo vyrobit stabilní grafitové vrstvy o tloušťce menší než 20 nm [10].

Uhlíkové atomy jsou ve vrstvě grafenu uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníků a vázány silnou kovalentní vazbou, která způsobuje jeho vysokou ohebnost a pevnost. Grafen také absorbuje pouze malou část světla a velmi dobře vede elektrický proud, čehož je možné využít např. pro výrobu tranzistorů, průhledných vodivých vrstev, fotovoltaických článků nebo senzorů plynů. Vysoká pohyblivost nosičů náboje grafenu navíc umožňuje pozorovat kvantové jevy i za pokojových teplot. Je tedy zřejmé, že výzkum nových materiálů a jejich vlastností je neoddelitelnou součástí vývoje tech-



Obr. 1. 1: Schematické znázornění uspořádání uhlíkových atomů v různých modifikacích. (a) Uhlíková nanotrubic, (b) molekula fullerenu C_{60} a (c) struktura grafenu.

nologií a velmi často může vést i k překvapivým výsledkům. Objevitelům grafenu, K. Novoselovovi a A. Geimovi, byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku.

Výkon současných moderních technologií se odvíjí především od počtu tranzistorů umístěných na určité ploše a jejich kvality. Podle tzv. Moorova zákona se tento počet při zachování stejné ceny každých 18 měsíců zdvojnásobí [11]. I když je do definice možné zahrnout i různé vlivy, jako je např. spotřeba energie, hlavním cílem je zmenšování velikostí tranzistorů. Tato miniaturizace však není možná do nekonečna. U vzdáleností několika nanometrů se silně projevuje vliv kvantového chování částic a dochází k průchodu proudu, který správnou funkčnost tranzistorů znemožňuje. V krajním případě je velikost tranzistoru limitována velikostí atomu. Technologické nároky na výrobu malých tranzistorů jsou velmi vysoké, protože i malé nepřesnosti ve výrobě či nesouměrnost materiálu mají v případě kvantového světa velký vliv na chování vyrobených zařízení. Pokud má být Moorův zákon zachován v platnosti, pak je výzkum vlastností nových materiálů v oblasti nanotechnologie nezbytně nutný.

Grafen je ideálním objektem pro zkoumání právě těchto vlastností. Nejvyšší grafenové vrstvy jsou v laboratořích připravovány mechanickou exfoliací grafitu, při které však vznikají vrstvy o velikosti maximálně několika desítek mikrometrů. Pro budoucí uplatnění grafenu je ale nezbytně nutná výroba jeho velkých ploch. Téma této práce je proto zaměřeno na zdokonalování výroby grafenových vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) a měření jejich vlastností.

1.1 Cíle dizertační práce

Hlavním cílem teoretické části této dizertační práce je popis různých způsobů výroby grafenových vrstev a teoretický popis měření jejich transportních vlastností. Cílem druhé, experimentální části práce je výroba kvalitních grafenových vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze na měděné fólii a jejich aplikace při výrobě polem řízených tranzistorů, které jsou použity pro detekci depozice galliových atomů a detekci rentgenového záření.

1.2 Struktura dizertační práce

První část dizertační práce, kapitoly 2–7, je zaměřena na teoretický popis grafenu. V kapitole 2 je popsána struktura grafenu, která určuje jeho jedinečné mechanické, optické a elektrické vlastnosti. Kapitola 3 se zabývá vlivem substrátu, defektů a adsorbovaných molekul na kvalitu grafenových zařízení. V této kapitole je také popsáno možné využití grafenu v polem řízených tranzistorech, průhledných displejích, fotovoltaických článcích a senzorech plynů. V kapitole 4 jsou uvedeny nejčastěji používané metody pro výrobu grafenu, tedy exfoliace grafitu, exfoliace oxidovaného grafitu a CVD metoda. Nejpodrobněji z nich je popsána právě metoda CVD, na kterou je zaměřena i experimentální část této práce. V kapitole 5 jsou popsány defekty grafenové mřížky a Ramanovo spektrum grafenu. Kapitola 6 popisuje pohyb elektronu v rovině, na který působí elektrické a magnetické pole. V této kapitole jsou zavedeny složky měrné vodivosti a měrného odporu, které jsou dále využity pro výpočet koncentrace nosičů náboje a jejich pohyblivosti v grafenu. V této kapitole je dále popsáno i kvantové chování částic, které při měření vodivosti tenkých vrstev způsobuje tzv. Shubnikovovy-de Hassovy oscilace. Poslední část teoretické práce, kapitola 7, se zabývá způsoby měření transportních vlastností tenkých vrstev. Nejdříve je popsán výpočet měrného odporu tenké vrstvy v uspořádání „Hall bar“. Následně je ukázána možnost změny koncentrace nosičů nábojů v tenké vrstvě a měření jejich pohyblivosti v uspořádání polem řízeného tranzistoru.

V druhé části práce, kapitolách 8–12 jsou popsány experimentální výsledky dosažené v průběhu doktorského studia. Kapitola 8, je zaměřena na různé způsoby výroby grafenu metodou chemické depozice z plynné fáze na měděných fóliích. Za různých podmínek růstu bylo dosaženo tvorby polykrystalické struktury grafenu i jednotlivých grafenových zrn o velikosti až 300 μm . V kapitole 9 jsou uvedeny výsledky z transportních měření grafenu pomocí polem řízených tranzistorů, které byly provedeny při nízkých teplotách v magnetickém poli. Poslední dvě kapitoly 11 a 12 z experimentální části práce jsou zaměřeny na studium vlivu depozice galliových atomů a rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenových polem řízených tranzistorů. V obou případech bylo pozorováno velmi silné dopování grafenové vrstvy. Při depozici galliových atomů je však toto dopování způsobeno přenosem náboje z deponovaných atomů, zatímco při osvětlení grafenového tranzistoru rentgenovým zářením dochází k elektrostatickému dopování grafenové vrstvy vyvolané vznikem kladně nabitých defektů v nevodivé vrstvě.

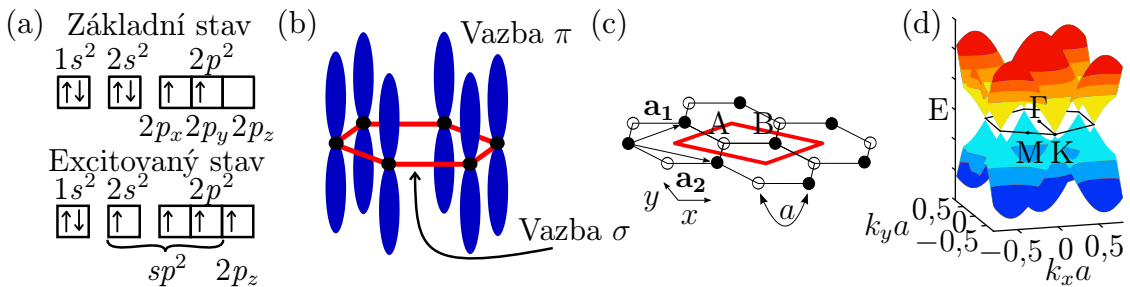
2 Uhlík, grafen, grafit a diamant

Uhlík je chemický prvek obsahující šest elektronů, z nichž dva jsou v základním stavu vazebné. V této formě se však uhlík nachází velmi zřídka (např. oxid uhelnatý). V prvním excitovaném stavu přechází jeden elektron z orbitalu $2s$ do orbitalu $2p$, jak je ukázáno na obr. 2.1a.

Při vzniku grafenu dochází k hybridizaci valenčních orbitalů a vytvoření vazby σ mezi sousedními uhlíkovými atomy, ve které jsou orbitály maximálně překryté na spojnici atomů (obr. 2.1b). Uhlíkové atomy jsou tak v grafenu uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníků a velmi silně vázány. Toto uspořádání je schematicky znázorněno na obr. 2.1c, ve kterém světlé a tmavé body znázorňují pozice atomů. Kosčtverečná primitivní buňka je popsána dvěma vektory \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 a obsahuje dva uhlíkové atomy A a B ve vzdálenosti $a = 0,142$ nm. Čtvrtý valenční elektron v orbitalu $2p_z$, orientovaném kolmo na rovinu grafenu, se podílí na mnohem slabší vazbě π - π^* . Tato vazba se projevuje také například u grafitu. Jednotlivé grafenové vrstvy jsou k sobě v grafitu vázány van der Waalsovými silami.

Elektronová struktura grafenu je jiná než u klasických polovodičů [8, 12]. Valenční a vodivostní pás je v případě polovodičů oddělen pásem zakázaných energií a k elektronové či děrové vodivosti dochází po jeho překročení elektrony. Jak je možné vidět na obr. 2.1d, valenční a vodivostní pásy se v případě grafenu dotýkají v Diracových bodech a blízké okolí těchto bodů může být popsáno lineární disperzní relací. Proto je grafen též někdy označován jako polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu.

Diamant je také materiál vytvořený pouze z uhlíkových atomů. Jeho vlastnosti jsou však ve srovnání s grafenem značně odlišné. Všechny čtyři valenční elektrony hybridizují v sp^3 konfiguraci a vytváří pevné vazby. Každý uhlíkový atom je tak silně vázán na jeho čtyři nejbližší uhlíkové atomy. Diamant vzhledem ke své struktuře a vazbám nevede elektrický proud.



Obr. 2.1: Schematické znázornění zaplnění orbitalů šesti elektronů v atomu uhlíku. V excitovaném stavu přechází jeden elektron z orbitalu $2s$ do $2p$. Ve vrstvě grafenu elektrony v orbitalech $2s$, $2p_x$ a $2p_y$ hybridizují (sp^2) a vytváří pevné vazby σ , čtvrtý valenční elektron v orbitalu $2p_z$ vytváří slabší vazbu π - π^* . (b) Grafické znázornění vazeb σ a π - π^* ve vrstvě grafenu. (c) Hexagonální mříž grafenu v reálném prostoru obsahující dva atomy (A, B) na primitivní buňce. (d) Elektronová struktura grafenu. Valenční pás se s vodivostním dotýká v Diracových bodech. Černá čára při nulové energii představuje první Brillouinovu zónu v recipročním prostoru.

3 Vlastnosti a aplikace grafenu

3.1 Elektrické transportní vlastnosti

Pravidelné uspořádání uhlíkových atomů v grafenu, vycházející ze silných vazeb σ v jeho rovině, umožňuje téměř bezeztrátové vedení elektrického proudu. Pokud krystalová mříž obsahuje pouze malé množství rozptylových center a adsorbovaných molekul, dochází k balistickému transportu na delší vzdálenosti a nosiče náboje se mohou pohybovat jako tzv. nehmotné Diracovy fermiony. Jinými slovy se elektrony a díry mohou bez rozptylu pohybovat i do vzdáleností několika mikrometrů [13, 14]. Ve srovnání s křemíkem má grafen mnohonásobně vyšší pohyblivost nosičů náboje, dokonce i za pokojových teplot. V ideálním případě se může tato hodnota blížit až ke $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [15].

3.2 Vliv substrátu

U reálných zařízení je nutné téměř vždy umístit grafen na substrát. Ten mnohdy ovlivňuje jeho vodivostní vlastnosti. Při použití SiO_2 jako substrátu dochází v grafenu za pokojových teplot k rozptylu nosičů náboje převážně na fononech substrátu, který značně převládá nad jejich rozptylem na fononech grafenu. Tím je pohyblivost nosičů limitována na hodnoty kolem $40\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [16]. Experimentálně bylo dokázáno, že pohyblivost nosičů v grafenu je téměř nezávislá na teplotě v rozmezí 10–100 K [17, 18]. Je tedy zřejmé, že za těchto teplot je podíl fononů nevýrazný a hlavním zdrojem rozptylu jsou defekty.

3.3 Grafenový tranzistor

Vyrobené polem řízené tranzistory umožňují změnou hradlového napětí měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu. Jedná se tedy o tzv. elektrostatické dopování. Ze změn hodnot vodivostí grafenu při různých hradlových napětí je poté možné získat informaci o pohyblivosti nosičů. V případě, že je valenční pás zaplněn elektrony a vodivostní pás prázdný, koncentrace volných nosičů náboje je nulová a hodnota vodivosti grafenu klesá na minimum. U kvalitního grafenového tranzistoru toto nastává v blízkosti nulové hodnoty hradlového napětí. Lineární disperzní závislost energie na hybnosti v okolí Diracova bodu na obr. 2.1d naznačuje, že pohyblivost nosičů náboje by měla být lineární v závislosti na jejich koncentraci a stejná pro elektrony a díry [19]. Reálná zařízení však mohou vykazovat odlišné hodnoty pohyblivosti pro elektrony a díry, což je částečně způsobeno dopováním grafenu přívodními kontakty [20–22]. Dalšími příčinami mohou být dopování grafenu adsorbovanými molekulami a průchod proudu z hradla tranzistoru při vysokých napětích.

3.4 Využití grafenu v elektronice

Využití grafenu jako materiálu pro výrobu nové generace vysoce rychlých tranzistorů s nízkou spotřebou energie je samozřejmě velmi lákavé. Pro správnou funkčnost tranzistoru je však nutný nenulový pás zakázaných energií a do současné doby se nenašel způsob, jak grafenový tranzistor úplně vypnout, tj. dostat jej do stavu, ve kterém přestává vést elektrický proud. Teoreticky by sice měl být odpor grafenu při nulové koncentraci nosičů náboje nekonečně velký, toho se však bez zásadních úprav grafenu doposud nepodařilo experimentálně dosáhnout [23, 24]. Pro vytvoření zakázaného pásu v grafenu, a tím umožnění výroby použitelného grafenového tranzistoru, bude v budoucnosti pravděpodobně potřeba zásadně změnit základní uspořádání této součástky. Dále je v elektronice možné použít grafen například na výrobu vlnovodů [25], kvantových teček [26] a Hallovy sond [27], které jsou velmi citlivé na přítomnost magnetického pole.

3.5 Mechanické a optické vlastnosti

Grafen absorbuje pouze přibližně 2,3% dopadajícího světla [28]. Jeho průhlednost je ve spojení s vysokou vodivostí ideální pro použití v průhledných displejích, displejích z tekutých krystalů [29] a organických fotovoltaických článcích [30]. Ve srovnání s obvykle používanými dotykovými displeji vyrobenými z oxidů india a cínu je také grafen mnohem pevnější. Ve skutečnosti je to nejpevnější známý materiál na světě, s pevností přibližně stokrát větší než u oceli [31].

3.6 Chemická reaktivita

Molekuly adsorbované na povrchu grafenu značně ovlivňují jeho odpor, čehož je možné využít v senzorech plynů [32]. I jediná molekula dusíku může vyvolat pozorovatelnou změnu odporu [33]. Je nutné však poznamenat, že ideální grafenová vrstva, stejně jako uhlíkové nanotrubičky, nemá na svém povrchu volné vazby. Usazené zbytky nečistot, hranice zrn grafenu či defekty citlivost vyrobených senzorů zvyšují, protože ve vrstvě vazby aktivují, a tím umožní lépe molekuly adsorbovat.

4 Výroba grafenu

4.1 Exfoliace grafitu

V roce 2004 se A. Geimovi a K. Novoselovovi podařilo experimentálně vytvořit jednu vrstvu grafitu metodou tzv. mechanické exfoliace, při které je pro oddělování vrstev grafitu použita lepicí páska [7]. Za objev grafenu a výzkum v oblasti dvourozměrných krystalů obdrželi v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku. Princip této metody výroby grafenu spočívá v tom, že je tlustá vrstva grafitu nanесena na lepicí pásku a jejím následným přehýbáním dochází k postupnému odlupování grafitových vrstev až do tloušťky několika vrstev. Dále se vrstvy i s páskou přiloží k požadovanému substrátu a odtrhnou. Pokud je adheze mezi substrátem a grafitem vyšší než výsledné působení meziatomárních sil jednotlivých grafitových vrstev, dochází k odloupení pouze několika málo vrstev grafitu, v ideálním případě jedné. Hlavní výhodou této metody je, že vyrobené vrstvy jsou velmi kvalitní, obvykle bez defektů, a při výrobě nepříjdou do styku s žádným jiným materiálem s výjimkou substrátu. Poměrně snadná výroba kvalitních vrstev přispěla k rychlému rozvoji základního výzkumu grafenu. Nevýhodou této metody je však malá plocha vyrobených vrstev, která i v případě použití sofistikovanějších metod exfoliace dosahuje maximálně několika desítek mikrometrů [34]. Pro výrobu velkých ploch grafenu v budoucnu bude pravděpodobně nutné použít jiné metody.

4.2 Exfoliace oxidovaného grafitu

Další možností výroby je exfoliace oxidovaného grafitu, což je materiál, který vzniká oxidací grafitu v silných kyselinách [35]. Při této oxidaci dochází k nárůstu vzdáleností mezi jednotlivými rovinami grafitu, čímž je umožněno snadnější oddělení vrstev. Suspenze je následně redukována na grafen. Ve srovnání s klasickou exfoliací je tento grafen méně kvalitní. Obsahuje více poruch mřížce a volných vazeb, čehož je však možné využít v citlivých grafenových senzorech. Do současné doby vzniklo pro přípravu grafenu i několik alternativních metod, jako jsou např. redukce oxidu uhličitého [36], rotační nanášení nanotrubic [37], rozevírání nanotrubic [38] a nanášení grafenových vrstev ze spreje [39]. Pro rozvoj aplikace grafenu v průmyslu jsou však nejdůležitější metody umožňující výrobu kvalitních vrstev na velké ploše. Jedna z nich je epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku [40], při kterém dochází za vysokých teplot k vypařování křemíkových atomů z povrchové vrstvy krystalu, a tím k formování grafenu. Takto vytvořená vrstva je však velmi silně vázána k substrátu.

4.3 Chemická depozice z plynné fáze

Od roku 2008 se značně rozvíjí metoda chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) umožňující výrobu velkých ploch kvalitního grafenu na povrchu

kovových substrátů [41]. Aktivační energie potřebná k formování grafenu je obvykle dodána ve formě tepla a značně snížena vlivem použitého kovu – katalyzátoru. Zdrojem uhlíku je obvykle metan CH_4 , popř. jiný uhlovodík, který v reaktoru za nízkých tlaků proudí přes substrát. Při teplotách kolem $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je metan na povrchu kovu rozložen a uhlík vytváří grafenovou vrstvu. Složitá dynamika proudění plynů v reaktoru za různých podmínek vedla k tomu, že se CVD proces výroby grafenu stal předmětem výzkumu nejen z experimentálního, ale i teoretického hlediska [42, 43].

4.3.1 Rozpustnost uhlíku v kovech

Růstem grafenu na kovových substrátech jako Cu, Ni, Ru, Ir, Pt Co, Pd a Re bylo dokázáno, že jejich různé katalytické účinky a rozpustnost uhlíku značně ovlivňují kvalitu vrstev [44]. Vysoká rozpustnost uhlíku uvnitř substrátu kvalitu vrstev snižuje, protože při snižování teploty po růstu dochází k precipitaci uhlíku zpět na povrch, a tím k růstu dalších grafenových vrstev. Z výše uvedených kovů vykazuje nejmenší rozpustnost uhlíku měď, proto se válcované měděné fólie staly nejčastěji používanými substráty pro růst grafenu. Kvalitu vyrobených vrstev také velmi ovlivňuje rekrystalizace substrátu za vysokých teplot, při které dochází ke značným změnám morfologie povrchu.

4.3.2 Vliv vodíku při depozici grafenu

Před samotným růstem je obvykle potřebné měděné fólie žíhat ve vodíku. Dochází tak k odstraňování oxidů z povrchu a k jeho vyrovnávání. Přítomnost vodíku je ale také naprosto zásadní pro růst grafenu. Molekulární vodík H_2 na zahřátém povrchu mědi disociuje a vytváří aktivní vodíkové atomy, které podporují rozklad metanu na jednodušší, více aktivní radikály. Bez přítomnosti vodíku je rozkládání metanu i na povrchu mědi energeticky náročné a téměř k němu nedochází [45]. Další velmi důležitou vlastností vodíku je, že v grafenu odstraňuje slabě vázané uhlíkové atomy. To je možné pozorovat v růstu pravidelných šestiúhelníkových grafenových zrn, popřípadě v postupném leptání od jejich středu či od jejich defektů [46, 47]. Nelze tedy obecně říci, že s rostoucí dobou depozice úměrně roste i pokrytí grafenem. Výsledky jsou ale závislé i na poměru toků plynů, jejich teplotě i tlaku.

4.3.3 Vliv nečistot na růst grafenu

Růst jednotlivých grafenových zrn začíná od míst s vyšší povrchovou energií, tedy od defektů a hranic zrn substrátu. Čím vyšší je koncentrace těchto defektů, tím vyšší je i počet míst, ze kterých grafen roste. V závěrečné fázi růstu obvykle dochází k propojení různě krystalograficky orientovaných grafenových zrn, a tím k tvorbě polykrystalického grafenu. Pro jeho kvalitu je však důležitá velikost grafenových zrn, protože hranice těchto zrn v polykrystalické struktuře obvykle zásadně zhoršují elektrické transportní vlastnosti [48, 49]. Převážně z tohoto důvodu se velké množství výzkumu zaměřilo na tvorbu co možná největších jednotlivých grafenových krystalů. V současnosti je možné vyrábět i zrna větší než milimetr [50].

4.3.4 Čištění měděných substrátů

Aby bylo možné vyrábět velká grafenová zrna zmíněná v předchozím odstavci, je nutné měděné fólie nejdříve elektrochemicky čistit, protože bývají ošetřeny protikorozními náterými nerozpustitelnými v organických rozpouštědlech [50]. Před samotným růstem je také nutné fólie velmi dlouho žíhat, popřípadě úplně roztavit [51]. Dochází tak k odstranění zbytkových nečistot, které na povrchu mědi iniciují růst grafenu na nežádoucích místech [52].

4.3.5 Růst grafenových zrn

Dříve často používaný způsob růstu grafenu za nízkých tlaků není pro výrobu velkých zrn vhodný. Při nízkém tlaku a za vysokých teplot dochází k rychlému vypařování měděných atomů z povrchu fólie, čímž je značně zvýšena koncentrace nežádoucích nukleačních míst pro růst grafenu. Rychlost vypařování měděných atomů je silně snížena při atmosférickém tlaku [50, 53], nebo na vnitřních částech přehnutých měděných fólií. K jeho dosažení je vhodné použít nosný plyn jako je argon nebo dusík. Celkové uklidnění a zpomalení bouřlivé reakce růstu grafenu na povrchu mědi je také možné podpořit malým procentuálním zastoupením metanu a vodíku v nosném plynu.

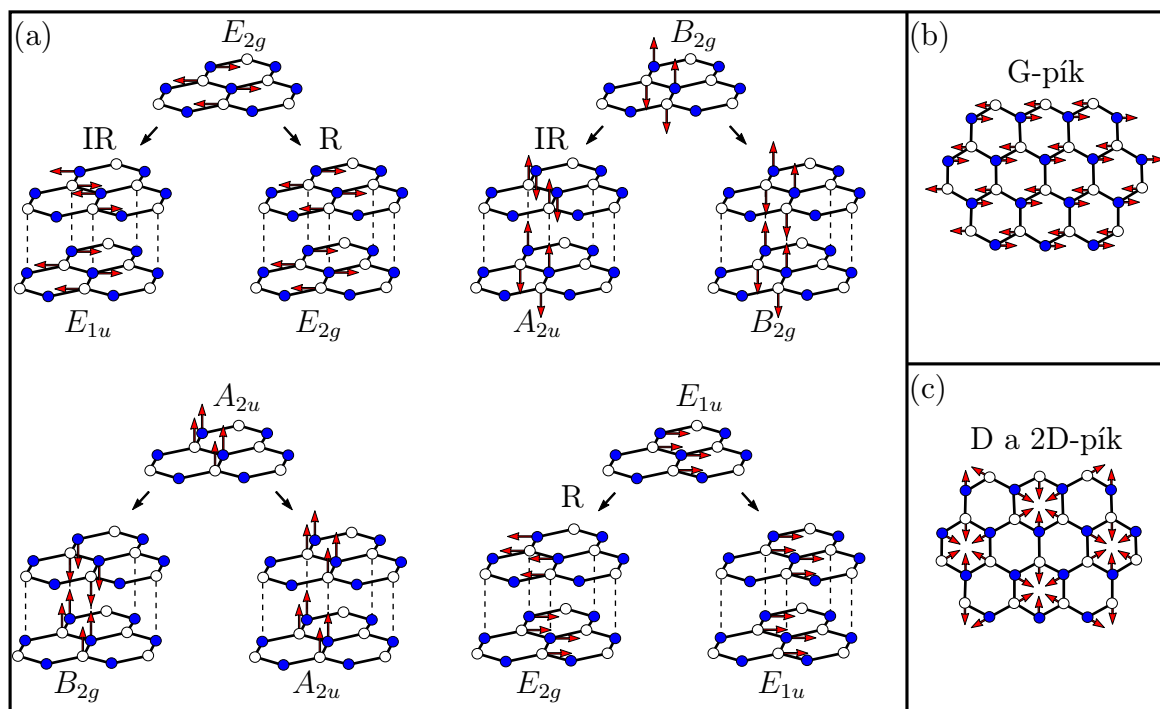
Jak je tedy zřejmé, proces výroby grafenu metodou CVD je závislý na mnoha, někdy i protichůdných, faktorech. Růst je silně ovlivněn teplotou, tlakem, dobou depozice, rychlostí chlazení, poměrem použitých plynů, dynamikou proudění a uspořádáním experimentu, proto je pro dosažení požadovaného výsledku poměrně obtížné obecně optimalizovat výrobní postupy. CVD metoda však umožňuje výrobu velkých ploch kvalitního grafenu, které jsou nutné pro jeho budoucí uplatnění.

5 Struktura grafenu

5.1 Ramanovo spektrum grafenu

Ramanova spektroskopie je v současné době jednou z nejrozšířenějších metod pro charakterizaci grafenu. Hlavní výhodou této metody je poměrně rychlé a nedestruktivní měření počtu grafenových vrstev a jejich kvality. Z Ramanových spekter grafenové vrstvy je navíc možné získat velmi mnoho užitečných informací o jeho struktuře, mechanickém napětí [54, 55], poruchách [56], typech hran [57, 58], ale také i o transportních vlastnostech [59, 60], dopování [61–63] a vlivu elektrického [64] a magnetického pole [65, 66]. Měření Ramanova spektra grafitu bylo provedeno již v roce 1970 [67], následně se ale tato metoda ukázala i velmi užitečná pro charakterizaci uhlíkových nanotrubic [68], fullerenů [69] a od roku 2006 také grafenu [70].

Základním principem Ramanovy spektroskopie je měření vibračních spekter atomů excitovaných monochromatickým světlem ve viditelné, popř. infračervené (IR) oblasti. Po dopadu světla na atom nebo molekulu dochází nejčastěji k Rayleighovu rozptylu, tedy pružnému rozptylu, u kterého se nemění vlnová délka fotonů. Tyto fotony nenesou žádnou přímou informaci o materiálu, na který dopadly. Pokud ale při dopadu světla dojde k excitacím nebo deexcitacím v materiálu, vlnová délka vyzářených fotonů se



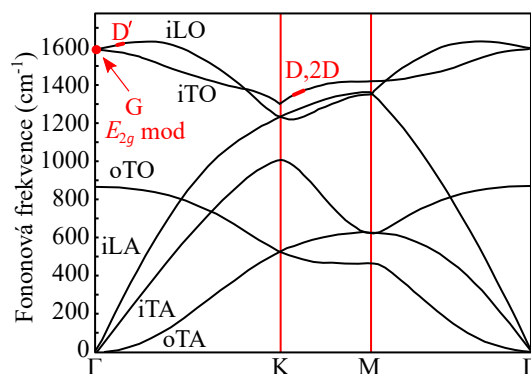
Obr. 5.1: (a) Vibrace krystalové mříže grafenu a grafitu. Modré a bílé kroužky značí pozice uhlíkových atomů, červené šipky jejich výchylky a černé šipky přechody těchto modů od grafenu ke grafitu. Mody aktivní v Ramanově nebo IR oblasti jsou označeny R a IR. (b) E_{2g} mod vrstvy grafenu aktivní v Ramanově spektru, který souvisí s G-píkem ukázaným na obr. 5.3a a obr. 5.4d. (c) Vibrace krystalové mříže grafenu, které v Ramanově spektru grafenu vytvářejí D a 2D-pík. Obrázek byl převzat a upraven z [71, 72].

mění, a po odfiltrování intenzivního pozadí související s Rayleighovým rozptylem je možné tyto změny použít pro analýzu zkoumaného materiálu. Při absorpci části světla (vedoucí ke kreaci fononů), a s ní související vyzáření fotonu s větší vlnovou délkou, se jedná o Stokesův rozptyl. V opačném případě (tj. anihilaci fononů) vyzáření fotonu o nižší vlnové délce, a tedy o vyšší energii, se jedná o anti-Stokesův rozptyl.

Elementární buňka grafenu obsahuje dva uhlíkové atomy. Existuje tedy šest různých vibračních stavů grafenové atomární mříže [71, 72], které jsou schematicky ukázány na obr. 5.1a: $E_{2g} + B_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$, z nichž E_{2g} a B_{2g} jsou degenerované. Vibrační mod E_{2g} je aktivní v Ramanově spektru, zatímco B_{2g} není aktivní v Ramanově ani IR spektru. U grafitu obsahuje elementární buňka čtyři uhlíkové atomy a dvojnásobný počet optických modů. Jak je schematicky znázorněno na obr. 5.1a, mod E_{2g} v grafitu vytváří E_{1u} mod aktivní v IR a E_{2g} mod aktivní v Ramanově spektru. B_{2g} mod vytváří A_{2u} mod aktivní v IR a B_{2g} neaktivní v Ramanově spektru. Pro počet modů grafitu tedy platí: $2(E_{2g} + B_{2g} + A_{2u} + E_{1u})$.

Fononová disperzní závislost, související s kmity uhlíkových atomů v grafenové mříži, je ukázána na obr. 5.2. Červeně označená místa v této závislosti souvisí s píky v Ramanově spektru grafenu na obr. 5.3a. Ramanovo spektrum grafenu obsahuje dva základní píky. Prvním z nich je G-pík na hodnotě Ramanova posuvu přibližně 1580 cm^{-1} , který odpovídá E_{2g} vibračním modům na obr. 5.1b a obr. 5.2. Druhým je D-pík na hodnotě přibližně 1350 cm^{-1} , který souvisí s kmity grafenové mříže, schematicky znázorněné na obr. 5.1c a obr. 5.2. Existence těchto kmitů, a tedy i D-píku, je však podmíněna poruchami ve vrstvě grafenu. Jak je ukázáno na obr. 5.3b, jeho pozice velmi silně závisí na excitační energii dopadajícího světla [73]. Dalším velmi výrazným píkem v Ramanově spektru je 2D-pík na hodnotě přibližně 2700 cm^{-1} , který je vyšší harmonickou vibrací D-píku a souvisí s excitací dvou fononů s opačnými vlnovými vektory [74]. Při této excitaci platí zákon zachování hybnosti, a proto, na rozdíl od D-píku, se velmi intenzivní 2D-pík objevuje i v Ramanově spektru grafenu bez poruch.

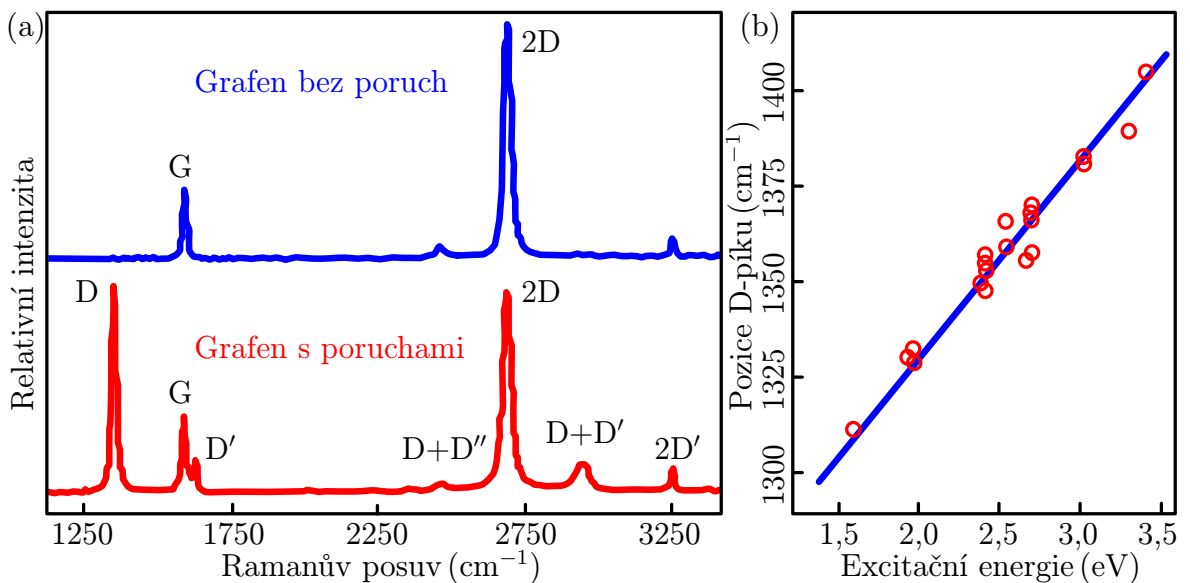
Intenzity, pozice a tvary D, G a 2D-píku se značně mění při zvyšujícím se počtu grafenových vrstev [70]. Na obr. 5.4a je ukázáno Ramanovo spektrum D-píku, měřené na hraně grafitového zrna a jedné vrstvy grafenu. D-pík je u grafitu tvořený ze dvou píků, D_1 na hodnotě přibližně 1350 cm^{-1} a D_2 na hodnotě 1365 cm^{-1} . Mnohem podrob-



Obr. 5. 2: Vypočítaná fononová disperzní závislost kmitů atomů v grafenové mříži. Kmity označené písmenem „i“ se vztahují ke kmitům v rovině grafenu (in-plane), kmity označené písmenem „o“ ke kmitům kolmým k rovině grafenu (out-of-plane). Červeně označená místa souvisejí s existencí různých píků v Ramanově spektru grafenu, které jsou ukázány a popsány v obr. 5.3a. Převzato a upraveno z [72].

nější informace o počtu vrstev grafenu je ale možné získat z analýzy 2D-píku, který lze měřit i na bezporuchovém místě grafenu. Na obr. 5.4b je ukázáno spektrum 2D-píku jedné, dvou, pěti a deseti vrstev grafenu včetně spektra grafitu, excitované laserem o vlnové délce 514 nm. Podobně jako u D-píku, Ramanovo spektrum 2D-píku je u grafitu vytvořeno ze dvou hlavních píků. Pro jednu vrstvu grafenu je typický úzký 2D-pík s Lorentzovým tvarem. U dvou vrstev grafenu už ale dochází k jeho velmi podstatnému rozšíření. 2D-pík je v tomto případě tvořený čtyřmi menšími píky: $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$, z nichž prostřední dva mají vyšší intenzitu. Ze spekter na obr. 5.4c je také zřejmé, že intenzity a tvary těchto píků závisí na použité vlnové délce laseru, což se projevuje ve výsledném tvaru 2D-píku. Při analýze grafenu je tedy vždy nutné vzít v úvahu vlnovou délku použitého světla. Při zvyšujícím se počtu vrstev grafenu dále dochází ke změnám tvaru a pozice 2D-píku, od pěti vrstev grafenu je už ale Ramanovo spektrum téměř nerozeznatelné od spektra grafitu.

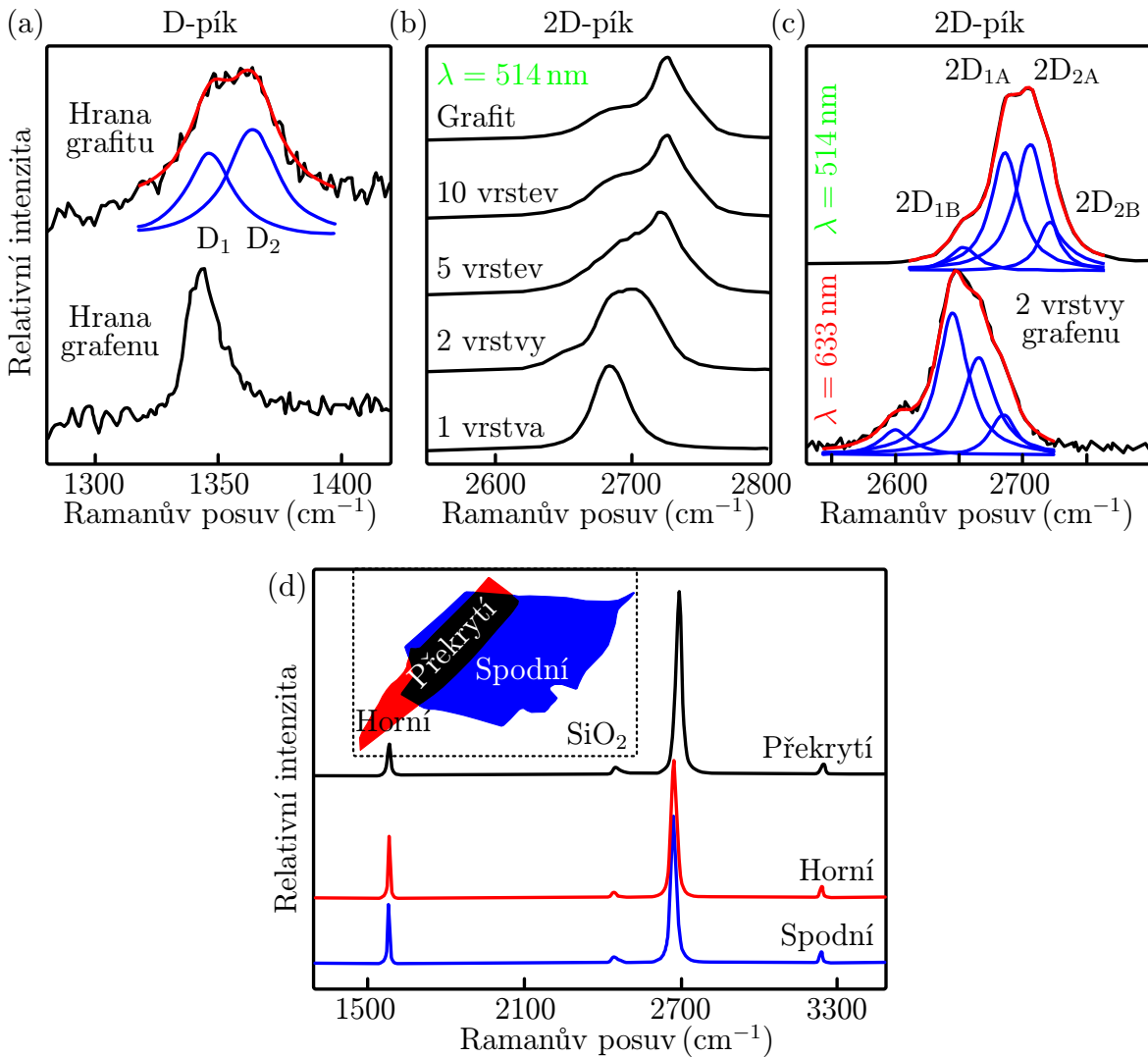
Poměrně často je při interpretaci Ramanových spekter grafenu používáno tvrzení, že pokud je intenzita 2D-píku vyšší než intenzita G-píku, jedná se o jednu vrstvu. To však není vždy pravda. Poměr intenzit těchto píků závisí z velké části na vazbách mezi grafenem a použitým substrátem [75]. Obecně je tak pro charakterizaci počtu vrstev mnohem vhodnější analyzovat 2D-pík. Na druhou stranu i šířka nebo tvar 2D-píku mohou být ovlivněny různými faktory, obzvláště pak v případě, pokud se jedná o různě orientované grafenové vrstvy, které jsou na sebe naskládány [72]. Tento případ, tedy Ramanova spektra dvou vrstev grafenu, které na sebe byly položeny pod různými úhly, je ukázán na obr. 5.4d. Spodní i horní vrstva grafenu vykazují téměř identické Ramanovo spektrum. Na místě překrytí grafenových vrstev však pro tento úhel natočení zůstává 2D-pík symetrický, pouze se rozšiřuje. Dokonce při tomto úhlu dochází i ke zvýšení poměru intenzit 2D a G-píků, což bývá typické pro jednu vrstvu grafenu. Bez důkladnějšího zkoumání by tak velmi snadno mohlo být toto spektrum přiřazeno jedné vrstvě grafenu. Tvar 2D-píku tedy nese informaci i o různém natočení grafenových rovin. V těchto případech bývá vhodné výsledná Ramanova spektra po-



Obr. 5.3: (a) Ramanovo spektrum exfoliovaného grafenu s poruchami a bez poruch. Písmeny jsou označeny typické píky ve spektru grafenu. (b) Poloha D-píku v závislosti na různých vlnových délkách laseru. Data v (a) byla převzata z [72], data v (b) z [73].

rovnat i s jinými metodami, jakými mohou být například mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy – AFM), rastrovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy – STM) nebo rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy – SEM). Tvary G a D-píku se často používají také pro určení typů hran a poruch. Toto téma je podrobněji popsáno v kapitole 5.3.

Měřitelné změny v Ramanově spektru grafenu mohou být také vyvolány mechanickou deformací grafenu [54, 55] nebo elektrickým [64] a magnetickým polem [65, 66]. Ramanova spektroskopie je tedy užitečná nejen při charakterizaci počtu grafenových vrstev a jejich kvality, ale i pro zkoumání vnějších vlivů na vlastnosti grafenu.



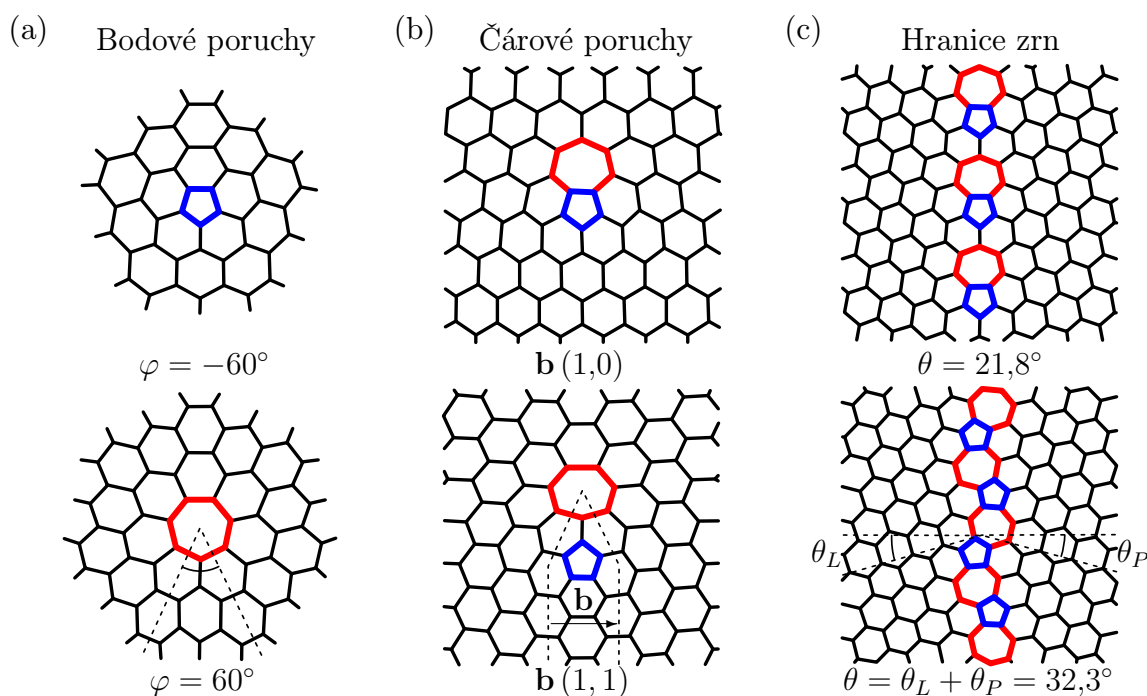
Obr. 5.4: (a) Ramanovo spektrum D-píku měřené na hraně grafitového zrna a hraně grafenu. V případě hrany grafitu je D-pík vytvořen ze dvou píků: D₁ a D₂. (b) Ramanovo spektrum 2D-píku grafitu a grafenu o různém počtu vrstev. Z tvarů, šířek a intenzit 2D-píků je možné odlišit jednu až čtyři vrstvy grafenu. Pro více než pět vrstev grafenu je Ramanovo spektrum této vrstvy téměř identické se spektrem grafitu. Při měření byla použita vlnová délka světla $\lambda = 514 \text{ nm}$. (c) Ramanovo spektrum 2D-píku vytvořené ze čtyř menších píků: 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A}, 2D_{2B}, při jehož měření byl použit laser o vlnové délce $\lambda = 514 \text{ nm}$ a $\lambda = 633 \text{ nm}$. (d) Ramanova spektra dvou vrstev exfoliovaného grafenu, které přes sebe byly položeny pod různými úhly krystalografické orientace. Data v (a–c) byla převzata z [70], data v (d) z [72].

5.2 Poruchy grafenové mříže

Nepravidelnosti ve struktuře všech dvourozměrných materiálů mohou silně ovlivňovat jejich vlastnosti. U polykrystalického grafenu vyrobeného metodou CVD se poruchy vyskytují nejčastěji na hranicích různě krystalograficky orientovaných grafenových zrn, ve kterých jsou uhlíkové atomy obvykle uspořádány do pěti a sedmiúhelníků. Podobné poruchy byly pozorovány u grafitu již v roce 1960 elektronovým mikroskopem [76] a později také rastrovací tunelovou mikroskopií, která navíc umožnila i měření jejich vlivu na lokální elektrické vlastnosti [77, 78].

Ve struktuře grafenu existují tři základní typy poruch zachovávající sp^2 vazby mezi uhlíkovými atomy – bodové poruchy, čárové poruchy a hranice zrn [79]. Nejjednodušším případem jsou bodové poruchy ukázané na obr. 5.5a, u kterých jsou uhlíkové atomy přeuspořádány odebráním (vložením) grafenového klínu s vrcholovým úhlem $\varphi = 60^\circ$ z (do) jeho základní šestiúhelníkové struktury. V místě vrcholu klínu jsou pak uhlíkové atomy vázány do pěti, popř. sedmiúhelníku vazbou sp^2 . Stabilita těchto poruch je však podmíněna silným zvlněním povrchu, které se projevuje například u fullerenu. U grafenu se takovéto osamocené bodové poruchy objevují jen zřídka.

Čárové poruchy u grafenu, ukázané na obr. 5.5b, vznikají vložením grafenového pásu o šířce \mathbf{b} do jeho struktury. V místě jeho rozšíření pak obvykle bývají dvě komplementární bodové poruchy. Pro popis čárových poruch je vhodné použít tzv. Burgersův vektor \mathbf{b} vyjadřující velikost a směr posunutí různých částí krystalu vůči jeho ideální



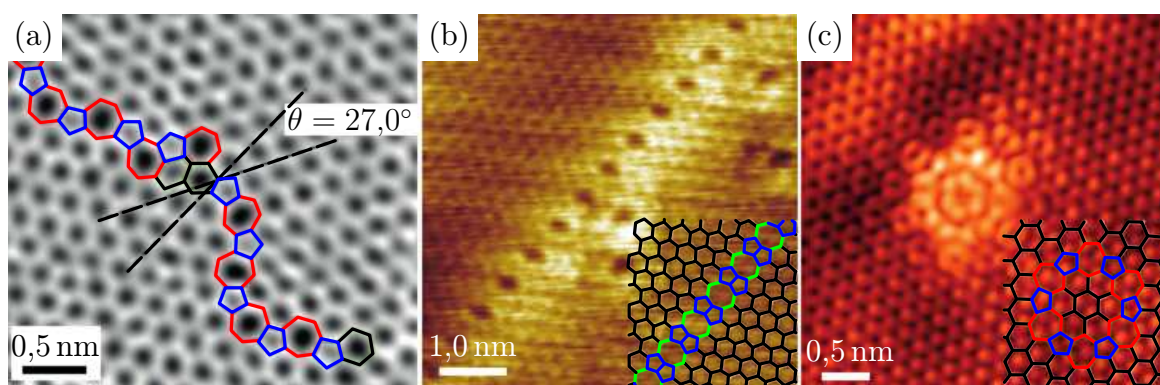
Obr. 5.5: Schematické znázornění základních poruch grafenové mříže. (a) Bodové poruchy vzniklé odebráním a přidáním grafenového klínu s vrcholovým úhlem φ , pro které je charakteristické silné zvlnění povrchu. (b) Čárové poruchy vytvořené ze dvou komplementárních bodových poruch, které se projevují vložením grafenového pásu o šířce Burgersova vektoru \mathbf{b} . (c) Hranice zrn spojující pod úhlem θ dvě krystalograficky různě orientovaná grafenová zrna. Jedná se o uspořádané řetězce čárových poruch.

strukturu. Jak je ukázáno na obr. 5.5b, nejmenší Burgersův vektor $\mathbf{b}(1,0)$ o velikosti jedné mřížkové konstanty vzniká přímým spojením pěti a sedmiúhelníku. Větší vzdálenosti mezi těmito bodovými poruchami vedou ke zvětšování Burgersova vektoru, a tím i k rozšiřování vloženého grafenového pásu.

Hranice zrn jsou uspořádané řetězce čárových poruch, které umožňují spojení různě krystalograficky orientovaných grafenových rovin v rozmezí úhlů jejich vzájemného natočení $\theta = 0-60^\circ$. Dva případy poměrně stabilních hranic zrn vytvořených z pěti a sedmiúhelníků, pro úhly $\theta = 21,8^\circ$ a $\theta = 32,3^\circ$, jsou ukázány na obr. 5.5c. Vliv velikosti úhlu $\theta < 10^\circ$ na hustotu poruch může být popsán tzv. Frankovou rovnicí [80]. Pro malé úhly θ mezi grafenovými rovinami jsou typické větší vzdálenosti mezi sousedními poruchami, a tedy jejich menší hustota.

Stabilita grafenových hranic zrn vytvořených z pěti a sedmiúhelníků byla dokázána jak teoretickými výpočty [81,82], tak i přímým měřením jejich struktury [83]. Na obr. 5.6a je ukázáno spojení dvou grafenových zrn, které jsou vůči sobě natočeny pod úhlem $\theta = 27,0^\circ$. Hranice zrn však není přímá jako na obr. 5.5c pro $\theta = 21,8^\circ$. Na hranicích grafenových zrn se však objevují i méně časté typy poruch. U grafenu vyrobeného metodou CVD na niklu byla například pozorována přímá hranice zrn vytvořená z osmiúhelníků spojených dvěma pětiúhelníky (obr. 5.6b, [84]). Byla tak propojena dvě stejně krystalograficky orientovaná zrna. Tento typ poruch je tedy možné vyrobit i uměle ze souvislé vrstvy grafenu. Další možné poruchy, jako např. na obr. 5.6c, mohou vznikat uzavřením hranic zrn do smyček [85]. Stabilní grafenová struktura v tomto případě vzniká na karbidu křemíku propojením uhlíkových atomů do pěti a sedmiúhelníků.

Pro vznik hranic zrn je rozhodující jejich formovací energie γ a termodynamická rovnováha. Na obr. 5.7a je ukázána závislost dvou případů vypočítaných hodnot energie γ na úhlu mezi různě krystalograficky orientovanými zrny θ [81]. První případ, v obr. 5.7a značený plnými symboly, byl vypočítán pro rovný povrch grafenu, ve kterém jsou atomy silně vázané k substrátu, a nemohou se tedy vychylovat ve směru kolmém na rovinu grafenu. Formovací energii poruch γ je v tomto případě možné, stejně jako u pevných materiálů, popsat Readovou-Shockleyovou rovnicí [86], která je plnou čarou

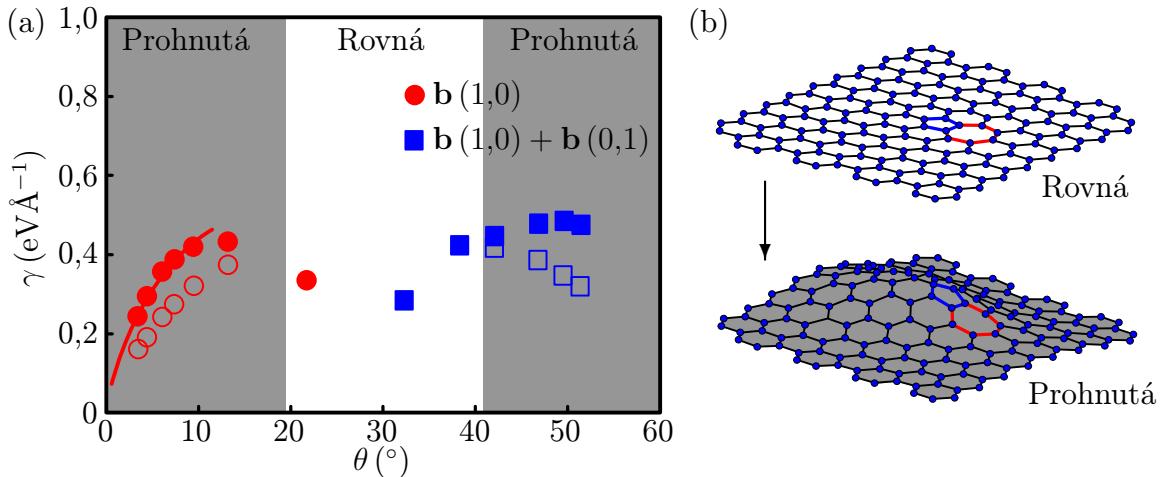


Obr. 5.6: (a) Hranice dvou různě krystalograficky orientovaných grafenových zrn, která byla měřena prozařovacím elektronovým mikroskopem. Černou barvou jsou znázorněny uhlíkové atomy uspořádané do šestiúhelníků, modrou do pětiúhelníků a červenou do sedmiúhelníků. Zrna jsou natočena pod úhlem $\theta = 27,0^\circ$ (převzato z [83]). (b) STM měření přímé hranice zrn, která byla pozorována u grafenu na niklu. Jak je ukázáno na vloženém obrázku, atomy jsou v tomto defektu uspořádány do osmi a pětiúhelníků (převzato z [84]). (c) STM měření hranice zrn uzavřené do smyčky u grafenu na karbidu křemíku (převzato z [85]).

ukázána na obr. 5.7a. Formovací energie γ klesá při úhlech $\theta \rightarrow 0^\circ$ a $\theta \rightarrow 60^\circ$, které odpovídají malým úhlům mezi různě orientovanými grafenovými zrny. Při snižujícím se úhlu θ dochází k zmenšování Burgersova vektoru a hustoty poruch, čímž dochází i ke zmenšování formovací energie γ . U nejvyšších hodnot natočení grafenových zrn, tzn. v okolí úhlu $\theta = 30^\circ$, je Burgersův vektor srovnatelný se vzdálenostmi mezi poruchami, ale překvapivě s lokálním minimem formovací energie γ . Její snížení je v tomto případě způsobeno malým elastickým napětím v rovině mezi poruchami. Dva případy s poměrně malými formovacími energiemi $\gamma = 0,34 \text{ eV\AA}^{-1}$ a $\gamma = 0,28 \text{ eV\AA}^{-1}$ pro úhly $\theta = 21,8^\circ$ a $\theta = 32,3^\circ$ jsou ukázány na obr. 5.5c.

Druhý případ, na obr. 5.7a značený prázdnými symboly, byl vypočítán pro volnou grafenovou membránu, které je umožněn pohyb i ve směru kolmém na její povrch. U malých odchylek krystalografických orientací grafenových zrn $\theta \rightarrow 0^\circ$ a $\theta \rightarrow 60^\circ$ dochází v okolí hranic zrn ke značnému prohýbání vrstvy, což se projevuje snížením formovací energie γ . Pro větší odchylky $\theta \rightarrow 30^\circ$ dochází k vyrovnávání povrchu a formovací energie γ je stejná jako u grafenu silně vázaného k substrátu. Na obr. 5.7b je schematicky znázorněno prohnutí povrchu vlivem čárové poruchy s Burgersovým vektorem $\mathbf{b}(1,0)$, které bylo pozorováno například u grafenu na povrchu iridia [87].

Stabilita hranic zrn v grafenu také souvisí se vznikem volných vazeb v místě poruch. Tyto vazby umožňují adsorbovat různé molekuly, a tím ovlivňovat vlastnosti grafenu. V převážné většině experimentů hranice zrn transportní vlastnosti grafenu zhoršují. Bylo dokázáno, že na těchto místech velmi často dochází k rozptylu nosičů náboje, nebo i k jejich úplnému odrazu [88]. I měření lokálních transportních vlastností STM mikroskopii prokázalo snížení vodivosti v okolí hranic zrn a poruch [89]. Navíc se ukázalo, že jsou hranice zrn ve srovnání s okolním grafenem více negativně dopovány [90]. Na těchto místech se však zpravidla usazují molekuly, které obvykle dopují grafen pozitivně a mohou se tak na malých plochách vytvářet PN přechody. Z hlediska mechanické pevnosti však hranice zrn grafenu výrazně neovlivňují [91].



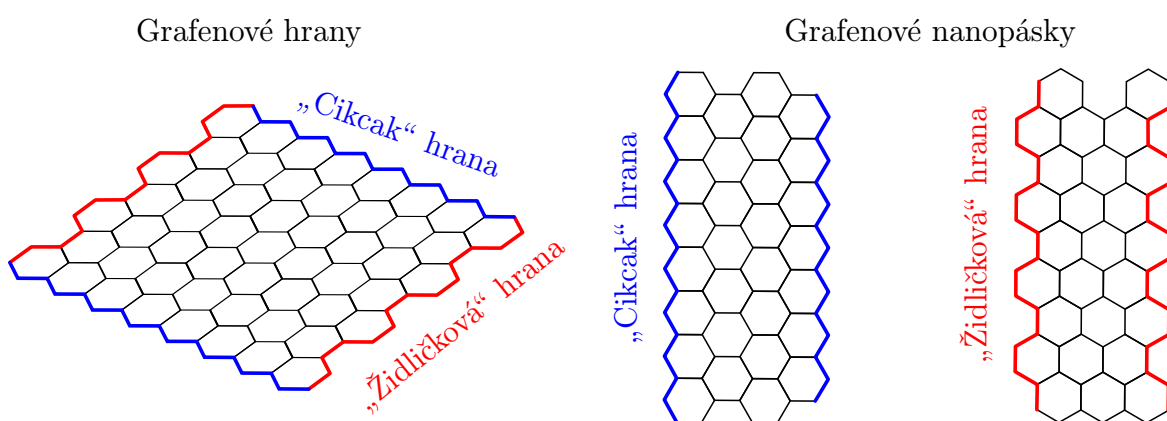
Obr. 5.7: (a) Formovací energie hranic zrn dvou různě orientovaných grafenových zrn v závislosti na jejich vzájemném úhlu natočení θ pro různé konfigurace Burgersova vektoru. Plnými symboly jsou znázorněny výsledky výpočtu pro grafen silně vázaný k substrátu, kterému není umožněn pohyb ve směru kolmém na jeho povrch. Prázdné symboly značí výsledky výpočtu pro grafenovou membránu (data byla převzata z [81]). (b) Schematické znázornění prohnutí grafenové vrstvy vlivem čárové poruchy $\mathbf{b}(1,0)$ ukázané na obr. 5.5b.

5.3 Hraný grafenové vrstvy

Při vzniku defektů v grafenu, popsaných v kapitole 5.2, může také mezi uhlíkovými atomy dojít k úplnému přerušení sp^2 vazeb, a tím k vytvoření různých typů grafenových hran. Tyto hraný, stejně jako poruchy, silně ovlivňují transportní, chemické, magnetické a optické vlastnosti grafenu.

Na obr. 5.8 jsou ukázány dva základní typy hran grafenu zachovávající šestiúhelníkovou strukturu mezi uhlíkovými atomy. Další typy hran mohou vzniknout také jejich kombinacemi. Uhlíkové atomy na první z nich, tzv. „cikcak“ hraně (zigzag), obsahují nepárový elektron umožňující adsorpci různých molekul. U druhé hraný, tzv. „židličkové“ (armchair), však tyto nepárové elektrony vytvářejí trojné vazby mezi sousedními uhlíkovými atomy a obecně je tedy tato hrana více stabilní a méně reaktivní.

Grafenové hraný mohou být i místa s poruchami krystalové mříže. Dva časté případy takovýchto hran jsou ukázány na obr. 5.9. V prvním případě jsou uhlíkové atomy uspořádány ve dvou řadách do pěti a sedmiúhelníků. Ve druhém případě, podobně jako u přímého grafenového defektu na obr. 5.6b, jsou uhlíkové atomy uspořádány do osmiúhelníků spojených dvěma pětiúhelníky. Tyto poruchy na hranách grafenu mohou samozřejmě ovlivňovat vlastnosti vrstvy, obzvláště pak v případě grafenových nanopásek, u kterých se rozměry pohybují v řádech jednotek či desítek nanometrů [92, 93]. Těmito defekty bývají transportní vlastnosti nanopásek většinou zhoršeny, na druhou stranu je však možné využít volných vazeb na hranách nanopásek k detekci různých molekul. Vlastnosti nanopásek, podobně jako uhlíkových nanotrubic, jsou ale také určeny geometrickými rozměry a typem hran. U určitých šířek nanopásek bez defektů s „židličkovou“ hranou dochází k vytvoření zakázaného pásu. U šířky nanopásky 15 nm byla naměřena hodnota zakázaného pásu 0,2 eV [94] a u šířky 2,5 nm až 0,5 eV [95]. I výpočty potvrdily, že při snižující se šířce grafenových nanopásek s „židličkovou“ hranou dochází ke zvětšování zakázaného pásu [96]. Naopak u nanopásek s „cikcak“ hranou je zakázaný pás vždy nulový.

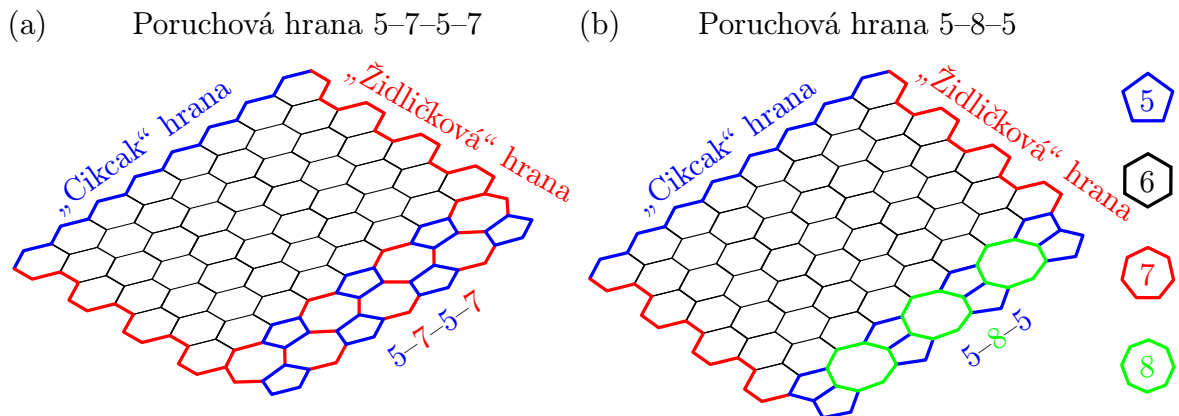


Obr. 5.8: Schematické znázornění uspořádání uhlíkových atomů na hranách grafenu a grafenových nanopásek. U tzv. „cikcak“ hraný, v obrázku značené modrou barvou, jsou krajní atomy uhlíku ve vrcholu šestiúhelníku vázány k sousedním atomům sp^2 vazbou a obsahují nepárový elektron, který ovlivňuje transportní vlastnosti této vrstvy. Uhlíkové atomy na hraně šestiúhelníků u tzv. „židličkové“ hraný, v obrázku značené červenou barvou, mezi sebou vytvářejí trojné vazby, které podporují vyšší stabilitu hraný.

K zobrazení struktury, defektů a hran grafenu je velmi často používán prozařovací elektronový mikroskop s vysokým rozlišením (High Resolution Transmission Electron Microscope – HRTEM) umožňující přímé zobrazení struktury grafenu. Výhodou pro charakterizaci grafenových hran tímto způsobem je nejen atomární rozlišení při velkém zvětšení, ale i zvýraznění hran při menším zvětšení, čehož bylo využito při měření přeuspořádání hran grafenu vlivem jeho zahřívání [97]. Při tomto experimentu byla na dvě elektrody, mezi kterými procházel konstantní elektrický proud, vložena grafenová nanopáska. Po vystavení této struktury elektronovému svazku docházelo k vytváření nepravidelných poruch, a tím k růstu elektrického napětí mezi elektrodami. Nanopáska tak byla ohřívána Joulovým teplem a docházelo k rekrytalizaci jejich hran do téměř výhradně „cikcak“ a „židličkových“ typů hran. Tímto způsobem je tedy možné vyrovnávat poměrně hrubé hrany grafenových nanopásek, což výrazně zlepšuje jejich transportní vlastnosti.

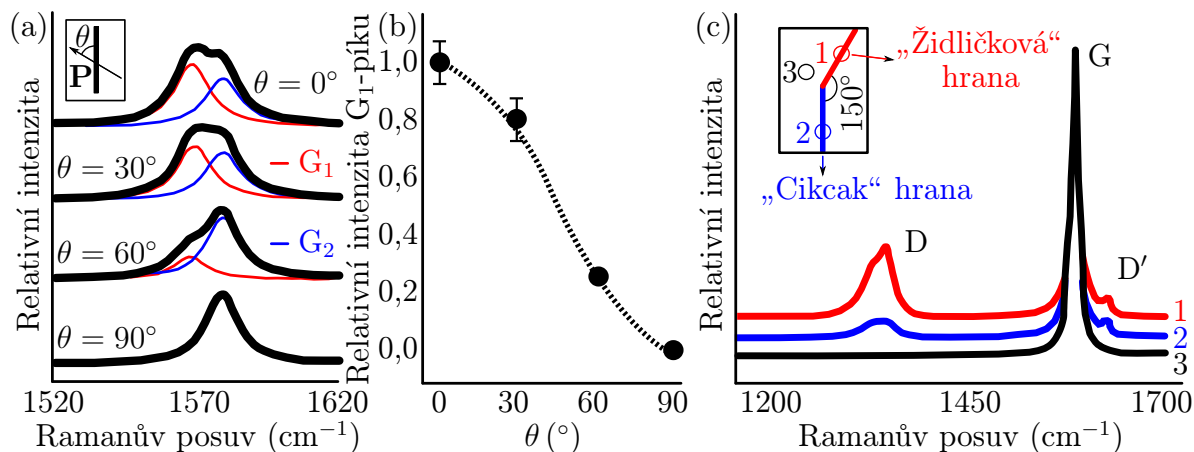
Další metodou, umožňující charakterizaci „cikcak“ a „židličkových“ typů hran, je Ramanova spektroskopie. Ramanovo spektrum G-píku grafenových hran na grafitu silně závisí na jejich orientaci θ vzhledem k polarizaci dopadajícího světla [57]. Jak je ukázáno na obr. 5.10a, G-pík je tvořen dvěma píky: G₁-píkem na hodnotě 1568 cm⁻¹ a G₂-píkem na 1579 cm⁻¹. Pozice G₂-píku, která se při změně polarizace světla θ nemění, souvisí s grafitovým substrátem. Pozice G₁-píku je však na hodnotě polarizace závislá a její intenzitu je možné popsat závislostí $\cos^2 \theta$ (obr. 5.10b), vycházející ze vztahu mezi pravděpodobností absorpce světla $W(\mathbf{k})$ a vlnového vektoru elektronu \mathbf{k} , $W(\mathbf{k}) \propto |\mathbf{P} \times \mathbf{k}|^2/k^2$, ve kterém je \mathbf{P} polarizační vektor dopadajícího světla. Pro úhel $\theta = 90^\circ$, tedy pokud je směr polarizace světla kolmý na orientaci grafenové nanopásky, dochází k útlumu G₁-píku. Využitím této závislosti je tedy možné odlišit „cikcak“ hranu od „židličkové“. Další možností pro rozlišení těchto hran je použití D-píku na hodnotě přibližně 1380 cm⁻¹. Kombinací STM a Ramanova měření, ukázaného na obr. 5.10c, bylo zjištěno, že intenzita D-píku je po jejím normování ke G-píku u „cikcak“ hrany přibližně třikrát menší než u „židličkové“ hrany [58].

Výroba grafenových nanopásek, a s ní úzce související výroba grafenových hran, je možná několika různými způsoby. Jedním z nich je rozevírání uhlíkových nanotrubic v kyselině sírové (H₂SO₄) a manganistanu draselném (KMnO₄), které narušují vazby



Obr. 5.9: Hrany grafenu s defekty. (a) Uhlíkové atomy uspořádané ve dvou řadách do pěti a sedmiúhelníků. (b) Atomy uhlíku jsou v tomto případě uspořádané do osmiúhelníku, které jsou spojeny dvěma pětiúhelníky. Podobným způsobem může být vytvořena i přímá hranice zrn, jak je ukázáno na obr. 5.6b.

mezi uhlíkovými atomy [98]. Vyrobené nanopásky jsou obvykle několikavrstvé, 4 μm dlouhé a 100–500 nm široké. Další možností výroby nanopásek je jejich růst metodou CVD [99], který je, podobně jako při růstu grafenu, podmíněn katalyzátorem upevněným k jejich konci. Při použití malých částic karbidu železa Fe_3C jako katalyzátoru dochází za teplot 400–700 $^\circ\text{C}$ k růstu nanovláken o tloušťce 10–100 nm, délce přibližně 10 μm a šířce 100–700 nm. Velmi kvalitní grafenové nanopásky o šířce několika nanometrů je možné vyrábět STM litografií [95]. Grafenové nanopásky s „židličkovými“ hranami, na kterých byl naměřen pás zakázaných energií o šířce 0,5 eV, byly vyrobeny právě touto metodou.



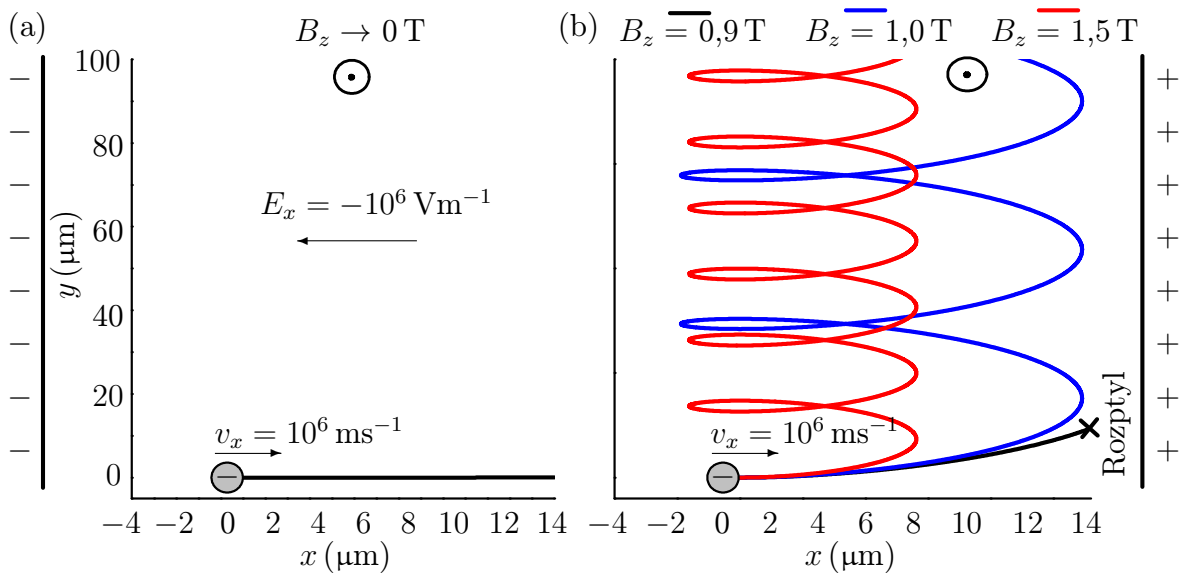
Obr. 5.10: (a) Ramanova spektra grafenových nanopásek pro různé hodnoty úhlu dopadu θ polarizovaného světla. Výsledný G-pík, v obrázku značený černou barvou, je složen ze dvou píků G_1 a G_2 . Intenzita G_1 -píku je nulová pro úhel polarizace $\theta = 90^\circ$ a maximální pro úhel $\theta = 0^\circ$. (b) Závislost relativní intenzity G_1 -píku na úhlu θ z obrázku (a), kterou je možné popsat funkcí $\cos^2 \theta$. Data byla převzata z [57]. (c) Ramanova spektra přerušené vrstvy grafenu na grafitu. Ve vloženém obrázku jsou modrou a červenou barvou znázorněny hrany grafenu a čísla 1–3 označena místa Ramanova měření. Typy hran na těchto místech byly ověřeny STM mikroskopem. Data byla převzata z [58].

6 Transportní vlastnosti tenkých vrstev

6.1 Elektron v elektromagnetickém poli

Jedinečné vlastnosti grafenu úzce souvisí s měrnou vodivostí definovanou v této kapitole. Je-li vložen vodič do elektrického pole, dochází vlivem elektrické síly k přeuspořádání náboje tak, aby byla výsledná intenzita elektrického pole \mathbf{E} uvnitř vodiče nulová. Tím dočasně vzniká ve vodiči elektrický proud I , který je definován jako množství elektrického náboje prošlého daným řezem za jednotku času. V případě pohybu náboje ve směrech os x a y je možné definovat v těchto směrech i proudy.

Elektron o hmotnosti m_e a s nábojem $-e$ s nulovou počáteční rychlostí vložený do homogenního elektrického pole je urychlován elektrickou silou $\mathbf{F}_e = -e\mathbf{E}$ a pohybuje se po přímce. Síla působící na elektron je vůči směru intenzity elektrického pole opačně orientována. Trajektorie elektronu s nenulovou počáteční rychlostí je dána vzájemnou orientací elektrického pole a směrem pohybu částice. Na obr. 6.1a je ukázán příklad pohybu, ve kterém nepůsobí magnetické pole $B_z \rightarrow 0$ T a směry počáteční rychlosti elektronu a intenzity elektrického pole jsou současně rovnoběžné s osou x . Je zřejmé,



Obr. 6.1: Trajektorie volně se pohybujícího elektronu v homogenním elektrickém poli o velikosti $E_x = -10^6 \text{ Vm}^{-1}$ s počáteční rychlostí $v_x = 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Směr intenzity elektrického pole a počáteční rychlosti elektronu jsou rovnoběžné se směrem osy x . (a) Pohyb elektronu není ovlivňován magnetickým polem a neexistuje tak žádná síla, která by jej vychylovala ve směru osy y . Elektron je tedy urychlován pouze elektrickým polem a pohybuje se po přímce v kladném směru osy x . (b) Magnetické pole vychyluje elektron ve směru osy y . U reálných materiálů bývá ve slabších magnetických polích (v tomto případě $B_z = 0,9$ T) znemožněn nerušený pohyb nejčastěji rozptylem elektronu na poruchách krystalové mříže. Vlivem silnějšího magnetického pole o velikosti $B_z = 1,0$ T a $B_z = 1,5$ T dokončuje elektron oběhy kružnic dříve, než je rozptýlen. Navíc je unášen ve směru osy y , i když by se zdánlivě měl pohybovat ve směru osy x .

že na částici nepůsobí žádná síla, která by ji vychylovala ve směru osy y . V tomto směru je tedy složka elektrického proudu nulová a proud prochází pouze ve směru osy x . V obecném případě nenulové počáteční rychlosti elektronu ve směru osy y je trajektorii parabola a v y -ovém směru prochází konstantní proud.

Volný elektron, pohybující se v rovině xy kolmé na magnetické pole $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$, je vychylován magnetickou silou $\mathbf{F}_m = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, kde \mathbf{B} je vektor magnetické indukce a \mathbf{v} je vektor rychlosti elektronu. V případě konstantní rychlosti elektronu o velikosti v a hmotnosti m_e se tato síla rovná dostředivé $F_d = m_e v^2 / r$ a elektron se pohybuje po kružnici o poloměru $r = m_e v / B_z e$. Kinetická energie částice se nemění, dochází pouze ke změně vektoru rychlosti elektronu a magnetické pole práci nekoná. Pokud navíc působí v rovině xy ve směru osy x elektrické pole \mathbf{E} , je částice vychylována Lorentzovou silou $\mathbf{F}_L = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Pro pohybové rovnice v jednotlivých směrech platí

$$m_e \frac{dv_x}{dt} = -e(E_x + v_y B_z), \quad (1)$$

$$m_e \frac{dv_y}{dt} = e v_x B_z. \quad (2)$$

Jejich řešením jsou pro složky rychlosti rovnice

$$v_x = -(v_{y0} + v_D) \sin(\omega_c t) + v_{x0} \cos(\omega_c t), \quad (3)$$

$$v_y = -v_D + v_{x0} \sin(\omega_c t) + (v_{y0} + v_D) \cos(\omega_c t) \quad (4)$$

a pro polohu elektronu popisující jeho trajektorii

$$x = \int v_x dx = \frac{(v_{y0} + v_D)}{\omega_c} \cos(\omega_c t) + \frac{v_{x0}}{\omega_c} \sin(\omega_c t), \quad (5)$$

$$y = \int v_y dx = -v_D t - \frac{v_{x0}}{\omega_c} \cos(\omega_c t) + \frac{v_{y0} + v_D}{\omega_c} \sin(\omega_c t). \quad (6)$$

V rovnicích (3–6) byla zavedena cyklotronová frekvence $\omega_c = eB_z/m_e$ a driftová rychlost $v_D = E_x/B_z$. Konstanty v_{x0} a v_{y0} jsou hodnoty počáteční rychlosti elektronu ve směru os x a y .

Výše vedené rovnice popisují cykloidní pohyb nabitě částice o úhlové frekvenci ω_c po kružnici, jejíž střed se pohybuje konstantní driftovou rychlostí $-v_D$ ve směru osy y , i když intuitivně by se měl pohybovat ve směru elektrického pole. Při snižujícím se magnetickém poli dochází ke zvyšování poloměru kružnic obíhaných elektronem, což je názorně ukázáno na obr. 6.1b. V ideální vrstvě bez defektů mohou elektrony bez problému tento pohyb vykonávat při jakémkoliv nenulovém magnetickém poli. Situace se ale mění v případě, pokud je do výpočtu zahrnut rozptyl elektronů na defektech. Jak je ukázáno na obr. 6.1b pro případ $B_z = 0,9 \text{ T}$, pokud je střední doba mezi srážkami τ nebo magnetické pole B_z příliš malé ($eB_z/m_e \tau \ll 2\pi$), dochází k rozptylu elektronu dříve, než dokončí oběh první kružnice. Po srážce se elektron pohybuje obdobným způsobem v jiném směru, dokud není znovu rozptýlen. Podobně jako v případě pohybu bez rozptylu se bude elektron pohybovat driftovou rychlostí, která však nebude mít složku pouze ve směru osy y . Při výpočtu této rychlosti se předpokládá, že elektron má po srážce směr rychlosti orientovaný nezávisle na směru rychlosti před srážkou a k této změně dochází okamžitě. Pro složky driftové rychlosti poté platí

$$v_{Dx} = -v_D \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \quad (7)$$

$$v_{Dy} = -\omega_c \tau v_D \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2}. \quad (8)$$

Pokud je střední doba mezi srážkami velmi dlouhá ($\tau \rightarrow \infty$), pak stejně jako pro případ bez rozptylu platí $v_{Dx} \rightarrow 0$ a $v_{Dy} \rightarrow -v_D$. Pro nulové magnetické pole z rovnic (7) a (8) vyplývá, že $v_{Dy} \rightarrow 0$ a $v_{Dx} \rightarrow -E_x e \tau / m_e$, což odpovídá pohybu částice urychlené pouze elektrickým polem. Konstanta úměrnosti mezi driftovou rychlostí při nulovém magnetickém poli a elektrickou intenzitou se nazývá pohyblivost elektronu

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e}. \quad (9)$$

Vektorová veličina, kterou je možné popsat lokální rozložení elektrického proudu, se nazývá hustota elektrického proudu \mathbf{J} . Její velikost je možné vypočítat s přihlédnutím na určitou koncentraci nosičů náboje pohybujících se ve směru vektoru driftové rychlosti \mathbf{v}_D . V tomto uvažovaném případě s elektrony, které se mohou pohybovat pouze v rovině xy , je hustota elektrického proudu $\mathbf{J} = -n_e e \mathbf{v}_D$, kde n_e je plošná koncentrace elektrického náboje s rozměrem (m^{-2}), tedy počet elektronů na jednotkovou plochu. Jednotlivé složky proudové hustoty ve směrech os x a y jsou tedy

$$J_x = -n_e e v_{Dx} = n_e e v_D \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} E_x, \quad (10)$$

$$J_y = -n_e e v_{Dy} = n_e e \omega_c \tau v_D \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \omega_c \tau \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} E_x. \quad (11)$$

Ohmův zákon v diferenciálním tvaru $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ popisuje lineární závislost mezi hustotou elektrického proudu a elektrickým polem. Konstantou úměrnosti mezi těmito složkami je tenzor měrné vodivosti, jehož prvky jsou z rovnic (10) a (11)

$$\sigma_{xx} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \quad (12)$$

$$\sigma_{xy} = \omega_c \tau \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2}. \quad (13)$$

Na obr. 6.2 je vykreslena závislost obou složek na magnetickém poli a pohyblivosti nosičů při různých koncentracích elektronů. Stejným způsobem výpočtu pro elektrické pole působící ve směru osy y je možné získat složky měrné vodivosti σ_{yx} a σ_{yy} . Platí, že $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$ a $\sigma_{yy} = \sigma_{xx}$, tedy

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Měrný odpor ρ je definován jako převrácená hodnota měrné vodivosti.¹ V případě tenzoru z rovnice (14) se jedná o tenzor inverzní

¹Měrný odpor ρ je u klasických trojrozměrných struktur geometricky definován jako $\rho = RS/L$, kde R je naměřený odpor struktury, S je obsah jejího kolmého průřezu a L je její délka. Jednotka měrného odporu je v tomto případě Ωm . U dvourozměrných struktur, a tedy i v celé této práci, bývá měrný odpor definován jako $\rho = RW/L$, kde R je opět odpor naměřené struktury, W její šířka a L její délka. Jednotka měrného odporu dvourozměrných struktur je tedy Ω .

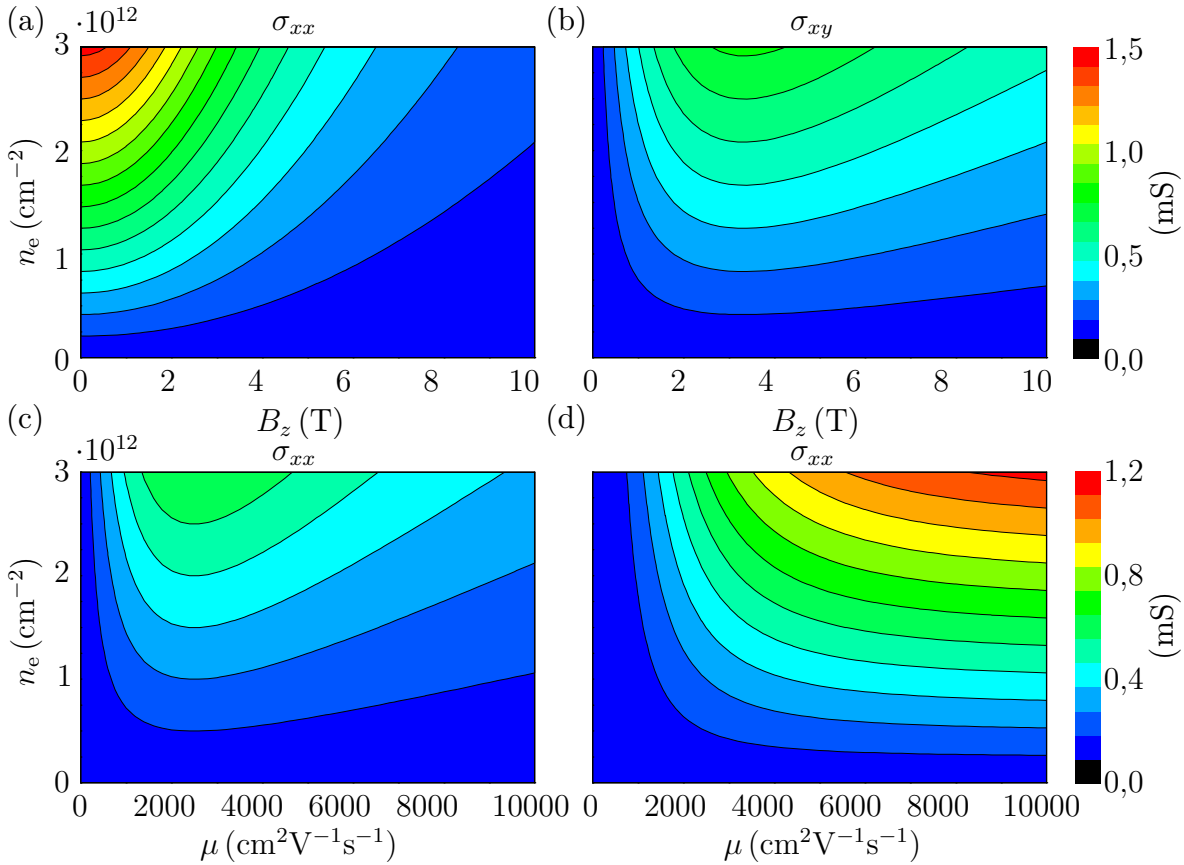
$$\rho = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

kde ρ_{xx} značí tzv. podélnou a ρ_{xy} příčnou složku měrného odporu, pro které platí

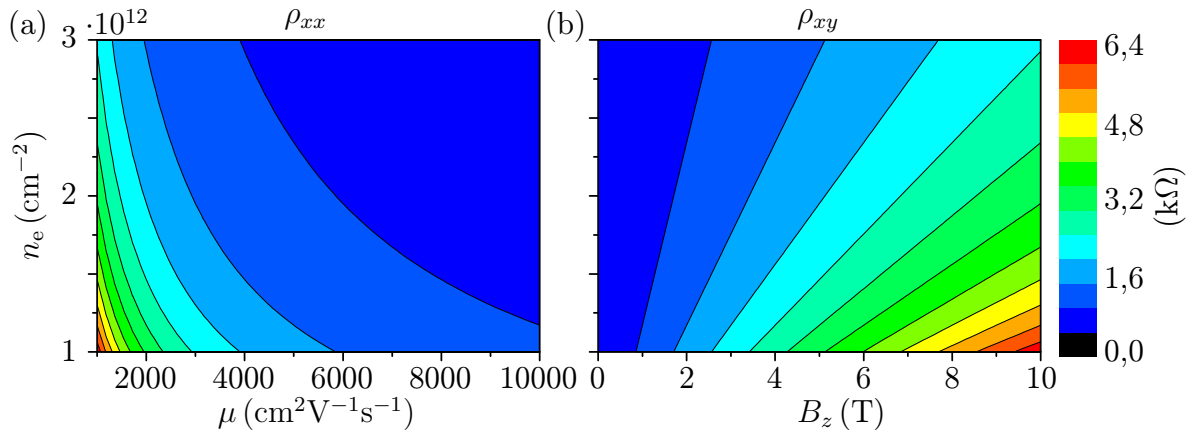
$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2} = \frac{m_e}{n_e e^2 \tau}, \quad (16)$$

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2} = \frac{B_z}{n_e e}. \quad (17)$$

Jak je možné vidět z rovnic (16) a (17), jejichž závislost je ukázána na obr. 6.3, složka ρ_{xx} nezávisí na magnetickém poli B_z a ρ_{xy} na střední době mezi srážkami τ . Toho je možné využít při měření koncentrace elektronů a jejich pohyblivosti. Koncentraci elektronů lze snadno vypočítat z rovnice (17), protože příčná složka měrného odporu ρ_{xy} je přímo úměrná magnetickému poli ($n_e = B_z / \rho_{xy} e$).



Obr. 6.2: (a, b) Složky měrné vodivosti σ_{xx} a σ_{xy} v závislosti na koncentraci nosičů náboje n_e a magnetickém poli B_z . Výpočet byl proveden pro zvolenou hodnotu pohyblivosti elektronů $\mu = 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, která z rovnice (9) odpovídá střední době mezi srážkami $\tau \approx 1,7 \text{ ps}$. Složka σ_{xy} je bez přítomnosti magnetického pole nulová pro jakékoliv hodnoty koncentrace nosičů a driftová rychlost má tedy složku pouze ve směru působení elektrické síly. (c, d) Složky měrné vodivosti σ_{xx} a σ_{xy} v závislosti na koncentraci nosičů náboje n_e a jejich pohyblivosti μ pro zvolenou hodnotu magnetického pole $B_z = 4 \text{ T}$.



Obr. 6.3: (a) Závislost podélné složky měrného odporu ρ_{xx} na koncentraci nosičů náboje n_e a jejich pohyblivosti μ . Výsledná hodnota není závislá na magnetickém poli a roste do nekonečna pro nulovou koncentraci elektronů nebo pohyblivost. (b) Závislost příčné složky měrného odporu ρ_{xy} na koncentraci nosičů náboje n_e a magnetickém poli B_z . Při zvětšujícím se magnetickém poli hodnota této složky lineárně roste, což je možné vidět v konstantní velikosti vzdáleností mezi černými čarami pro jakoukoliv hodnotu koncentrace elektronů.

Pokud je rovnice (9) dosazena do rovnice (16) pro výpočet složky ρ_{xx} , výslednou pohyblivost je možné vypočítat pomocí známé hodnoty koncentrace elektronů a podélné složky měrného odporu jako

$$\mu = \frac{1}{n_e e \rho_{xx}}. \quad (18)$$

6.2 Shubnikovovy-de Hassovy oscilace

V kapitole 6.1 je uveden popis transportních vlastností grafenu, který platí ve slabém magnetickém poli. Při vyšším magnetickém poli je však nutné vzít v úvahu i kvantové chování částic, které způsobuje tzv. Shubnikovovy-de Hassovy (SdH) oscilace složek měrné vodivosti σ a měrného odporu ρ s periodou $1/B$.

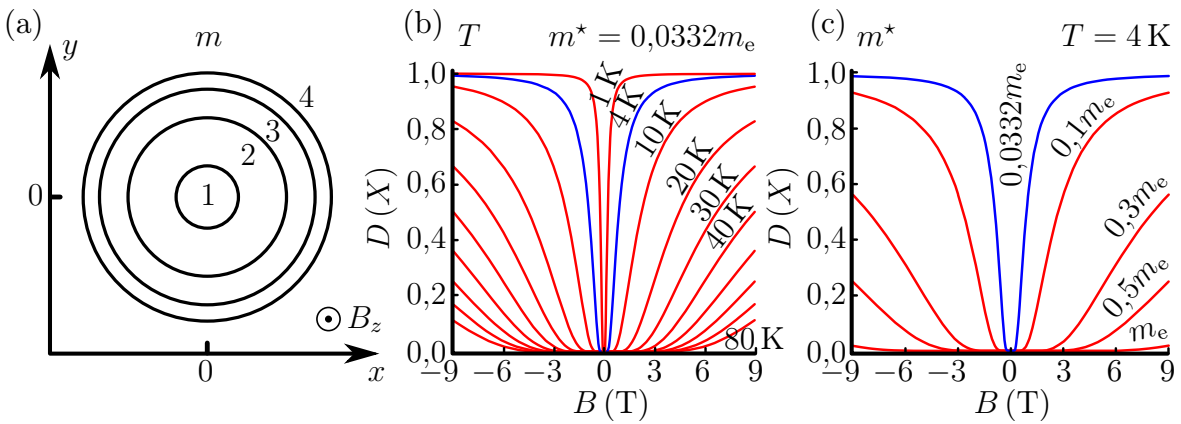
Energie elektronů pohybujících se v magnetickém poli po kružnici je kvantována, a elektrony tak mohou existovat pouze na určitých, tzv. Landauových, hladinách. Z hlediska vlnového charakteru částic je možné elektron považovat za vlnu, která se šíří po kružnici o poloměru r a interferuje sama se sebou. Tato vlna však může existovat pouze v případě, pokud dochází ke konstruktivní interferenci. Poloměry těchto kružnic elektronů jsou

$$r_m = \sqrt{\frac{2m\hbar}{eB}}, \quad (19)$$

kde m je přirozené číslo. Je tedy zřejmé, že při rostoucím magnetickém poli poloměry kružnic klesají $r_m \sim \sqrt{1/B}$. Na obr. 6.4 jsou pro různé hodnoty m tyto kružnice schematicky znázorněny. Energie elektronů obíhajících po těchto kružnicích je užitím rovnice (19) možné vypočítat jako

$$E_m = \frac{1}{2}m_e\omega_c^2 r_m^2 = \hbar\omega_c m. \quad (20)$$

Výpočet složek měrné vodivosti σ_{xx} a σ_{xy} je v tomto případě obsáhlejší a je uveden např. v [100]. V jejich výpočtu je zahrnuto kvantové chování částic, vliv teploty a rozšiřování Landauových hladin, které je způsobeno převážně rozptylem nosičů náboje. Pro složku měrného odporu ρ_{xx} , která se složkami měrné vodivosti σ_{xx} a σ_{xy}



Obr. 6.4: (a) Schematické znázornění možných trajektorií elektronů pohybujících se v rovině xy kolmé na magnetické pole B_z v případě, že je jejich energie kvantována. Elektrony se pohybují po kružnicích o poloměru $r_m = \sqrt{2m\hbar/eB}$, kde m je přirozené číslo. (b) Závislost funkce $D(X)$ z rovnice (22) na magnetickém poli B , vyjadřující tepelný útlum SdH oscilací. Výpočet byl proveden pro zvolenou hodnotu efektivní hmotnosti $m^* = 0,0332m_e$ v rozmezí teplot 1–80 K. Při vyšších teplotách jsou tedy i při vysokém magnetickém poli SdH oscilace silně utlumeny. (c) Závislost funkce $D(X)$ pro různé hodnoty efektivní hmotnosti m^* při teplotě $T = 4$ K. Závislosti funkce $D(X)$, které jsou v obrázcích (b) a (c) zobrazeny modrou barvou, jsou identické a vypočítány pro teplotu $T = 4$ K a efektivní hmotnost $m^* = 0,0332m_e$.

souvisí podle rovnice (16), poté platí

$$\rho_{xx} = \frac{m^*}{ne^2\tau} (1 - 2e^{-\pi/\omega_c\tau_q} D(X)C(Y)), \quad (21)$$

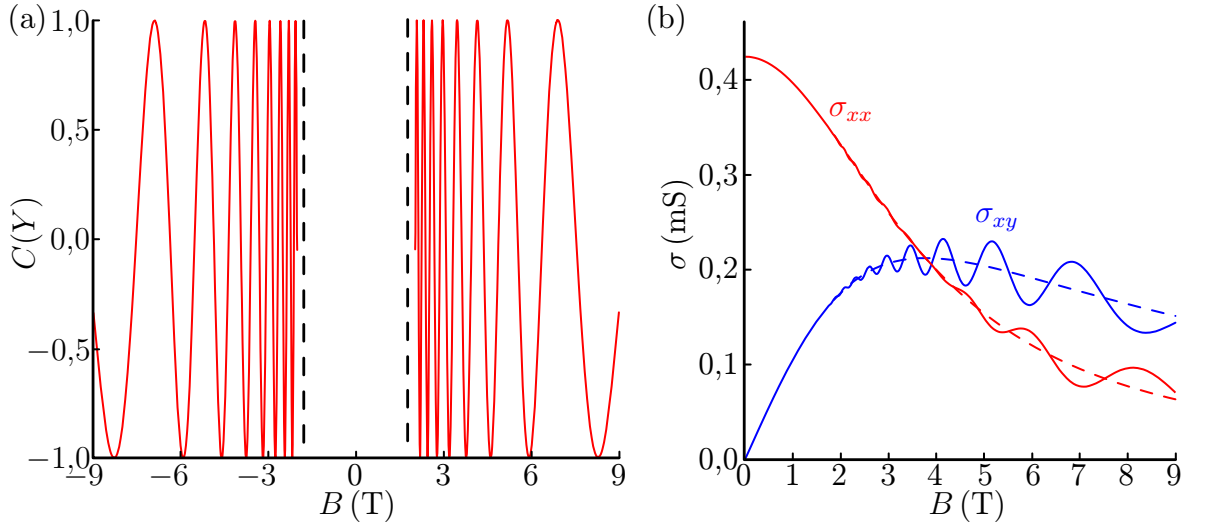
kde výraz před závorkou je konstanta daná vztahem (16), kolem které složka měrného odporu ρ_{xx} osciluje, m^* je efektivní hmotnost, τ_q je doba života kvantové soustavy a $D(X)$ je funkce popisující tepelný útlum

$$D(X) = \frac{X}{\sinh(X)}, \quad (22)$$

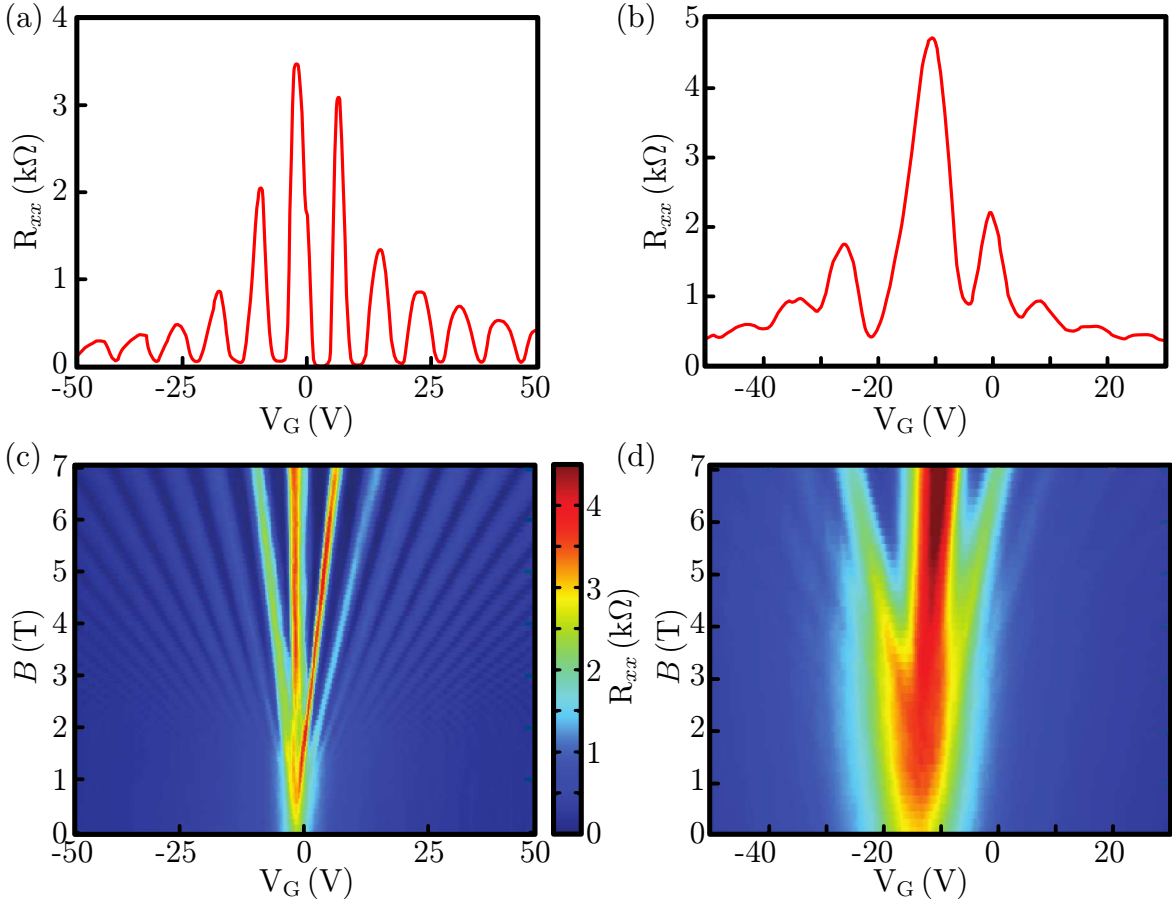
ve které $X = 2\pi^2 k_B T / \hbar\omega_c$. Poslední člen $C(Y)$ v rovnici (21), zahrnující změnu hustoty stavu při měnícím se magnetickém poli ($1/B$) včetně rozšiřování Landauových hladin, vyjadřuje SdH oscilace složky měrného odporu

$$C(Y) = \cos(Y), \quad (23)$$

kde $Y = \cos(2\pi^2 \hbar n / eB)$. Funkce tepelného útlumu SdH oscilací $D(X)$ je v závislosti na magnetickém poli B pro různé teploty ukázána na obr. 6.4b. Výpočet byl proveden při zachování efektivní hmotnosti $m^* = 0,0332m_e$. Je zřejmé, že při zvyšující se teplotě dochází k silnému útlumu oscilací. Podobná závislost je ukázána také na obr. 6.4c pro různé efektivní hmotnosti při teplotě 4 K. Vyšší efektivní hmotnost m^* tedy způsobuje větší tlumení SdH oscilací. Žádné další veličiny na tento člen vliv nemají. Závislost funkce $C(Y)$ na magnetickém poli je ukázána na obr. 6.5a. Funkce kosinus popisuje



Obr. 6.5: (a) Závislost funkce $C(Y)$ na magnetickém poli B z rovnice (23) pro koncentraci nosičů náboje $n = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Funkce $C(Y)$ popisuje SdH oscilace složky měrného odporu ρ_{xx} s periodou $1/B$. V intervalu magnetických polí mezi přerušovanými čarami není funkce $C(Y)$ vykreslena, protože se její perioda limitně zmenšuje k nule. V reálných experimentech bývají tyto oscilace při nízkých magnetických polích silně tepelně utlumeny faktorem $D(X)$ ukázaným na obr. 6.4b. (b) Složky měrné vodivosti v závislosti na magnetickém poli B . Přerušovanými čarami jsou vykresleny složky σ_{xx} a σ_{xy} z rovnic (12) a (13), které nezahrnují vliv kvantového chování částic. Výpočet byl proveden pro zvolenou hodnotu koncentrace nosičů náboje $n = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, efektivní hmotnosti $m^* = 0,0332m_e$, střední doby mezi srážkami $\tau = 50 \text{ fs}$, doby života kvantové soustavy $\tau_q = 50 \text{ fs}$ a teploty $T = 4 \text{ K}$.



Obr. 6.6: (a) Odpor R_{xx} jedné vrstvy exfoliovaného grafenu v závislosti na různých hodnotách hradlového napětí V_G při magnetickém poli $B = 7$ T. Lokální maxima odporu R_{xx} značí splnění podmínky 20. (b) Stejné měření jako v (a), ale pro dvě vrstvy exfoliovaného grafenu. (c) Závislost odporu R_{xx} jedné vrstvy exfoliovaného grafenu při různých hodnotách hradlového napětí V_G a magnetického pole B . SdH oscilace s periodou $1/B$ je možné pozorovat při zachování určité hodnoty hradlového napětí V_G . Při zvyšování hodnoty V_G , která odpovídá změnám koncentrace nosičů náboje n funkce $C(Y)$ v rovnici 23, dochází i ke zmenšování periody SdH oscilací. (d) Stejně měření jako v (c), ale pro dvě vrstvy exfoliovaného grafenu. Data byla převzata a upravena z [101].

oscilace, jejichž perioda ($1/B$) roste při zvyšujícím se magnetickém poli. Člen $C(Y)$ dále mění pouze hustota nosičů náboje n , kterou je možné z měření SdH oscilací určit. Ve slabém magnetickém poli se zmenšuje i perioda oscilací, ty jsou však utlumeny funkcemi $D(X)$ a $2e^{-\pi/\omega_c\tau_q}$. Na obr. 6.5b je vykresleno srovnání složek měrné vodivosti σ_{xx} a σ_{xy} vypočtených klasicky a se zahrnutím SdH oscilací, které se začínají projevovat u magnetických polí $B > 2$ T.

K poklesu složky měrné vodivosti ρ_{xx} v rovnici (21) dochází v lokálních minimech funkce $C(Y)$. Pro její argument pak platí $2\pi^2\hbar n/eB = \pi(1 + 2l)$, kde l je přirozené číslo. Pokud by tedy bylo zřejmé o jaké minimum (l) se jedná, bylo by možné vypočítat koncentraci nosičů náboje n pouze z jedné polohy minima. Obvykle však bývá vhodnější informaci o koncentraci nosičů náboje získat z měření dvou nejbližších minim, pro které platí

$$\frac{1}{B_{l+1}} - \frac{1}{B_l} = \frac{(3+2l)e}{2\pi\hbar n} - \frac{(1+2l)e}{2\pi\hbar n} = \frac{e}{\pi\hbar n} \rightarrow n = \frac{e}{\pi\hbar} \left(\frac{1}{B_{l+1}} - \frac{1}{B_l} \right). \quad (24)$$

Při znalosti více minim SdH oscilací je možné jejich polohy vykreslit i jako funkci $1/B$ v závislosti na l . Tato závislost, tedy $1/B_l = (1+2l)e/2\pi\hbar n$, je rovnicí přímky se směrnici $e/\pi\hbar n$, ve které je jedinou neznámou pouze koncentrace nosičů náboje n . Při nízkých teplotách, kdy v rovnici (21) převládá člen $e^{-\pi/\omega_c\tau_q}$ nad tepelným útlumem $D(X)$, je možné určit také konstanty τ_q a m^* .

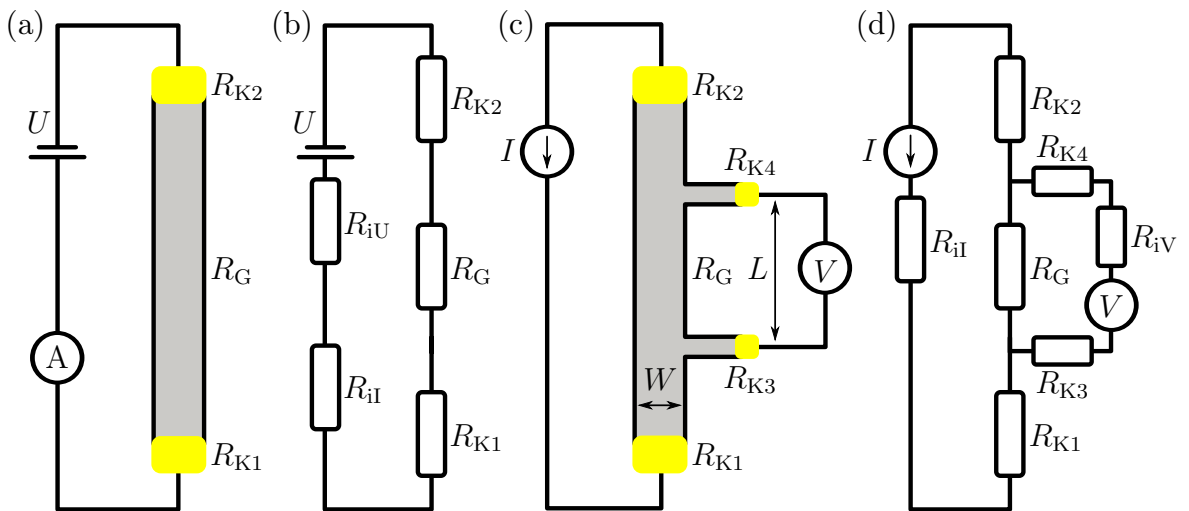
Na obr. 6.6 jsou ukázány výsledky měření odporu R_{xx} jedné a dvou vrstev grafenu v závislosti na magnetickém poli a hradlovém napětí [101]. Měřené struktury o velikosti přibližně $5\ \mu\text{m}$ byly připraveny mechanickou exfoliací grafenu na křemíkový substrát s $280\ \text{nm}$ SiO_2 a nakontaktovány ve struktuře „Hall bar“. Na obr. 6.6c jsou ukázány SdH oscilace naměřené pro jednu vrstvu grafenu. Tyto oscilace jsou zřejmé pro magnetické pole $B > 2\ \text{T}$. Měřený odpor R_{xx} dosahuje maxim v případech, kdy je splněna podmínka (20). Pro nulovou koncentraci nosičů náboje, v tomto případě na hodnotě $V_G = -2\ \text{V}$, však ke měřitelným SdH oscilacím nedochází, což odpovídá i členu $C(Y)$ v rovnici (23), ve které je koncentrace nosičů n nulová. Podobné výsledky pro dvě vrstvy grafenu jsou ukázány na obr. 6.6d, ve kterém jsou SdH oscilace zřejmé pro magnetické pole $B > 3\ \text{T}$.

7 Metody měření transportních vlastností

7.1 Měření měrného odporu ve struktuře „Hall bar“

Dvoubodové měření odporu R_G , schematicky znázorněné na obr. 7.1, není obvykle vhodné, protože je ovlivněno hodnotami vnitřních odporů sériově zapojených přístrojů R_i a kontaktů R_K . Pro celkový odpor obvodu, který je ukázán na obr. 7.1b, tak platí, že $R = R_{iU} + R_{iI} + R_{K1} + R_G + R_{K2}$, kde R_{iU} je vnitřní odpor napěťového zdroje a R_{iI} je vnitřní odpor ampérmetru. Při výpočtu odporu struktury R_G je pak nutné tyto odpory odečíst, což může být obtížné, protože odpory kontaktů R_K nebývají vždy známé. V magnetickém poli navíc dochází i k vzájemnému ovlivňování složek měrného odporu ρ_{xx} a ρ_{xy} , a např. pro strukturu, jejíž délka je srovnatelná s šířkou, platí, že $\rho = \sqrt{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}$.

Pro výpočet podélné složky měrného odporu ρ_{xx} je vhodnější měřit napětí V na kontaktech vytvořených ke hraně vzorku podle obr. 7.1c. V tomto případě je výhodnější použití proudového zdroje, protože proud I procházející měřenou strukturou je přesně definován a nezávisí na velikostech vnitřních odporů přístrojů R_i a přívodních kontaktů R_K . Odpor měřené struktury R_G bývá mnohem menší než vnitřní odpor voltmetru, na obr. 7.1d značeného jako R_{iV} , a proto je proud procházející tímto voltmetrem možné zanedbat. Pokud je zanedbána i tloušťka měřené vrstvy, pak pro proudovou hustotu a intenzitu elektrického pole platí $J = I/W$ a $E = V/L$, kde W je šířka vrstvy a L je vzdálenost mezi kontakty, na kterých je měřeno napětí V . Po dosazení těchto výrazů do



Obr. 7.1: (a) Schematické znázornění dvoubodového měření struktury s odporem R_G , ve kterém U značí napětí zdroje, A ampérmetr a R_K odpory kontaktů. (b) Elektrické schéma obvodu z obrázku (a), včetně vnitřního odporu napěťového zdroje R_{iU} a vnitřního odporu ampérmetru R_{iI} . (c) Schematické znázornění čtyřbodového měření podélné složky měrného odporu ρ_{xx} , ve kterém I značí proudový zdroj. Napětí V je na struktuře s odporem R_G měřeno mezi dvěma kontakty s odpory R_{K3} a R_{K4} , které jsou umístěny na jedné straně struktury o šířce W ve vzdálenosti L . (d) Elektrické schéma obvodu z obrázku (c). R_{iV} je vnitřní odpor voltmetru a R_{iI} vnitřní odpor proudového zdroje.

Ohmova zákona ve tvaru $E = \rho_{xx} J$ je možné z naměřených hodnot vypočítat podélnou složku měrného odporu

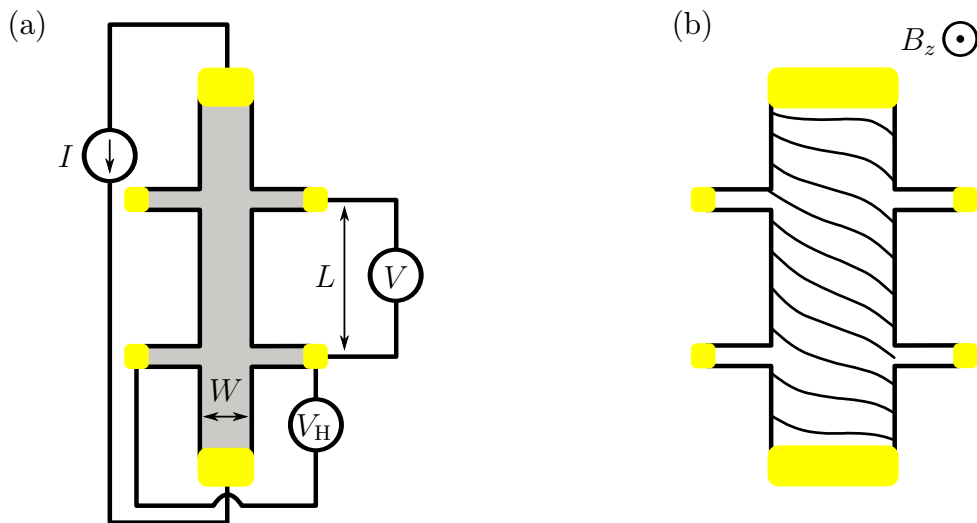
$$\rho_{xx} = \frac{V W}{I L}. \quad (25)$$

Měření Hallova napětí V_H v magnetickém poli B_z orientovaném kolmo k rovině vzorku, a s ním související měření příčné složky měrné vodivosti ρ_{xy} , se provádí na kontaktech přivedených k opačným stranám vzorku. Takto vytvořená struktura, schematicky znázorněna na obr. 7.2a, se nazývá „Hall bar“. Na obr. 7.2b jsou zaznačena místa stejného elektrického potenciálu, která jsou v krajích vzorku rovnoběžná s proudovými kontakty. Kontakty Hallova napětí je od těchto míst vhodné umístit do vzdálenosti alespoň čtyřikrát větší než je šířka struktury W . Příčná složka měrné vodivosti je pak definována jako

$$\rho_{xy} = \frac{V_H}{I}. \quad (26)$$

Koncentraci nosičů náboje n je tak možné vypočítat dosazením složky ρ_{xy} do rovnice (17) a poté i jejich pohyblivost μ dosazením složky ρ_{xx} do rovnice (16). Pro koncentraci nosičů náboje tedy platí $n = B/(\rho_{xy} e)$ a pro jejich pohyblivost $\mu = 1/(ne\rho_{xx})$.

Měření těchto veličin na struktuře „Hall bar“ je u polem řízených tranzistorů možné i bez použití magnetického pole. Pro změnu koncentrace nosičů náboje je používáno hradlové napětí přivedené k substrátu, který je od struktury „Hall bar“ oddělen nevodivou vrstvou. Podrobněji je tento způsob měření popsán v kapitole 7.2.



Obr. 7. 2: Schematické znázornění způsobu měření podélné a příčné složky měrného odporu ρ tzv. struktury „Hall bar“, ve kterém I značí proudový zdroj, V_H měřicí přístroj Hallova napětí, V měřicí přístroj napětí pro výpočet podélné složky měrného odporu ρ_{xx} , W šířku struktury a L vzdálenost mezi kontakty pro měření napětí V . (b) Místa stejného elektrického potenciálu struktury „Hall bar“, kterou v magnetickém poli B_z prochází elektrický proud I .

7.2 Polem řízený tranzistor

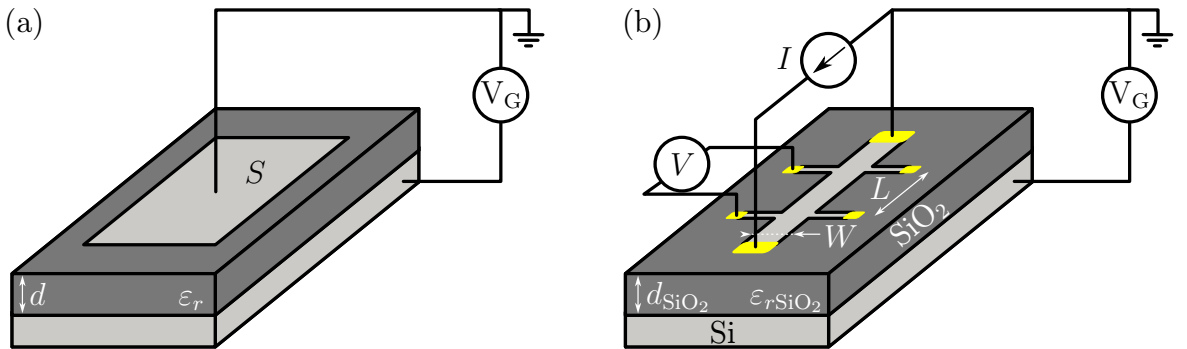
Jak bylo uvedeno v kapitole 7.1, koncentraci nosičů náboje v tenkých vrstvách a jejich pohyblivost je možné určit měřením v magnetickém poli. Pro změnu koncentrace nosičů náboje v grafenu však existuje i jiná možnost. Přenesením grafenu na substrát s tenkou nevodivou vrstvou, kterou velmi často bývá křemík s 280 nm SiO_2 , je možné přivedením vodivých kontaktů na grafen a křemík vytvořit polem řízený tranzistor (Field Effect Transistor – FET). Následným přiložením hradlového napětí V_G na křemík dochází k hromadění nosičů náboje v grafenu stejně jako na elektrodách rovinného kondenzátoru ukázaného na obr. 7.3a, tedy

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} V_G, \quad (27)$$

kde ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ε_r je relativní permitivita prostředí mezi elektrodami (pro SiO_2 je $\varepsilon_{r\text{SiO}_2} = 3,9$), S je plocha menší elektrody a d je tloušťka nevodivé vrstvy. Celkový náboj v grafenu Q je pak roven součinu počtu nosičů náboje N a elementárního náboje e ($Q = Ne$). Pro koncentraci nosičů náboje v grafenu, definovanou jako $n = N/S$, pak platí

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r\text{SiO}_2}}{ed_{\text{SiO}_2}} V_G = p V_G. \quad (28)$$

Z rovnice (28) je zřejmé, že koncentrace nosičů náboje v grafenu je přímo úměrná přiloženému hradlovému napětí, protože parametr p ($\approx 7,7 \cdot 10^{14} \text{ V}^{-1} \text{ m}^{-2}$) zůstává při měření obvykle konstantní. I když koncentrace nosičů náboje v tomto případě nezávisí na velikosti plochy grafenu, pro přesné určení podélné složky měrného odporu, a tedy pohyblivosti nosičů náboje, je vhodné použít strukturu se známými rozměry, jakou může být např. „Hall bar“ struktura ukázaná na obr. 7.3b.



Obr. 7. 3: (a) Základní schéma polem řízeného tranzistoru (FET), který se po připojení hradlového napětí V_G k vodivému substrátu chová jako rovinný kondenzátor. Substrát je od horní vrstvy oddělen nevodivou vrstvou o tloušťce d a relativní permitivitě ε_r . Horní vrstva o ploše S se podle rovnice (27) nabíjí nábojem Q . (b) Měření podélné složky měrného odporu ρ_{xx} polem řízeného tranzistoru vytvořeného na křemíku s vrstvou SiO_2 o tloušťce d_{SiO_2} a relativní permitivitě $\varepsilon_{r\text{SiO}_2}$. Hradlovým napětím V_G je v „Hall bar“ struktuře podle rovnice (28) možné měnit koncentraci nosičů náboje n a tím i měnit její vodivost. Z naměřených hodnot měrného odporu ρ_{xx} při různých koncentracích nosičů náboje n může být následně podle rovnice (29) vypočítána i jejich pohyblivost μ .

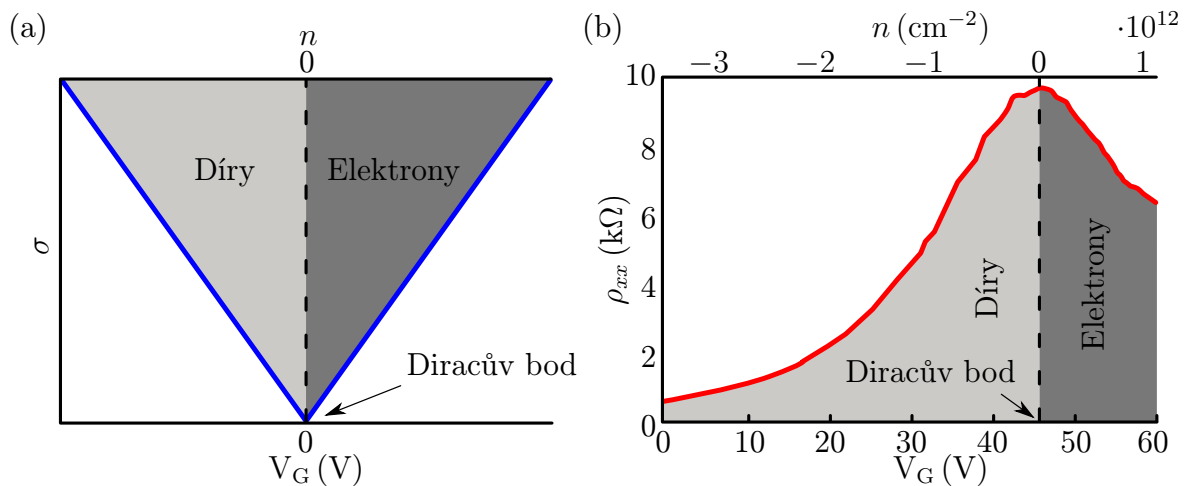
Transportní měření ideální grafenové vrstvy je schematicky znázorněno na obr. 7.4a. Diracův bod, tedy místo minimální vodivosti při nulové koncentraci nosičů náboje, se v tomto případě nachází v místě nulové hodnoty hradlového napětí. Při zvyšujícím se hradlovém napětí na křemíku dochází vlivem elektrického pole k hromadění elektronů v grafenu, které přispívají k elektronové vodivosti. V případě záporného hradlového napětí jsou nosiči náboje v grafenu díry. Jejich pohyblivost je pak možné získat pomocí jednoho měření pro nenulovou hodnotu V_G ze vztahu

$$\mu = \frac{1}{ne\rho_{xx}}. \quad (29)$$

Hodnota podélné složky měrného odporu ρ_{xx} grafenové struktury o délce L a tloušťce W je podle rovnice (25) vypočtena z měřeného napětí V jako $\rho_{xx} = (VW)/(IL)$.

U reálných grafenových zařízení však často vlivem dopování a adsorpce molekul dochází k posuvu Diracova bodu, jako např. na obr. 7.4b. Ke stanovení pohyblivosti nosičů jsou pak nutné alespoň dvě měření měrného odporu ρ_{xx} pro různé hodnoty hradlového napětí. Pokud je hodnota ρ_{xx} větší pro nižší hradlové napětí, pak jsou v měřeném rozmezí nosiči náboje pravděpodobně elektrony. V opačném případě díry. Tímto způsobem však nelze určit pozici Diracova bodu a koncentraci nosičů, pro jakou byla pohyblivost naměřena.

Mnohem vhodnějším způsobem je tedy měření podélné složky měrného odporu ρ_{xx} pro větší množství hradlových napětí. Složka ρ_{xx} může být následně přepočítána na složku měrné vodivosti $\sigma_{xx} = 1/\rho_{xx}$ a výsledky vykresleny do závislosti měrné vodivosti σ_{xx} na koncentraci nosičů náboje n . Tato závislost by podle rovnice (29) měla být pro určitou koncentraci elektronů a děr lineární, tedy $\sigma_{xx} = e\mu n$. Ze směrnice této přímky $e\mu$ je pak možné pohyblivost vypočítat.



Obr. 7.4: (a) Transportní měření ideálního grafenového polem řízeného tranzistoru, který při nulové hodnotě hradlového napětí V_G nevede elektrický proud. Při zvyšující se hodnotě V_G dochází k hromadění elektronů v grafenu, a tím ke zvyšování jeho vodivosti. V záporných hodnotách V_G jsou nosiči náboje díry. (b) Čtyřbodové měření podélné složky měrného odporu ρ_{xx} podle obr. 7.3b. Polykrytalický grafen vyrobený metodou CVD byl z komerční měděné fólie přenesen na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 a následně vytvarován do struktury o délce $L = 20 \mu\text{m}$ a šířce $W = 4 \mu\text{m}$. Diracův bod je posunut do hodnoty $V_G = 46 \text{ V}$, což odpovídá p-dopovanému grafenu koncentrací $n \approx 3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

7.3 Metoda van der Pauw

Metoda van der Pauw [102] byla vytvořena v roce 1958 pro měření transportních vlastností tenkých vzorků, ze kterých není možné vytvořit strukturu „Hall bar“. Při odvození rovnic popisujících pohyblivost a koncentraci nosičů náboje je nejdříve vhodné uvažovat velmi tenkou rovinu uzemněnou v nekonečnu, ke které byl přiveden do bodu A proud I . Tento případ je ukázán na obr. 7.5a. Proud I tedy teče od bodu A všemi směry a se vzdáleností r od bodu A bude proudová hustota klesat jako

$$J(r) = \frac{I}{2\pi r}. \quad (30)$$

Pro intenzitu elektrického pole $E(r)$ v bodě r tedy z Ohmova zákona platí

$$E(r) = \frac{J(r)}{\sigma_{xx}} = \frac{I}{2\pi\sigma_{xx}r}. \quad (31)$$

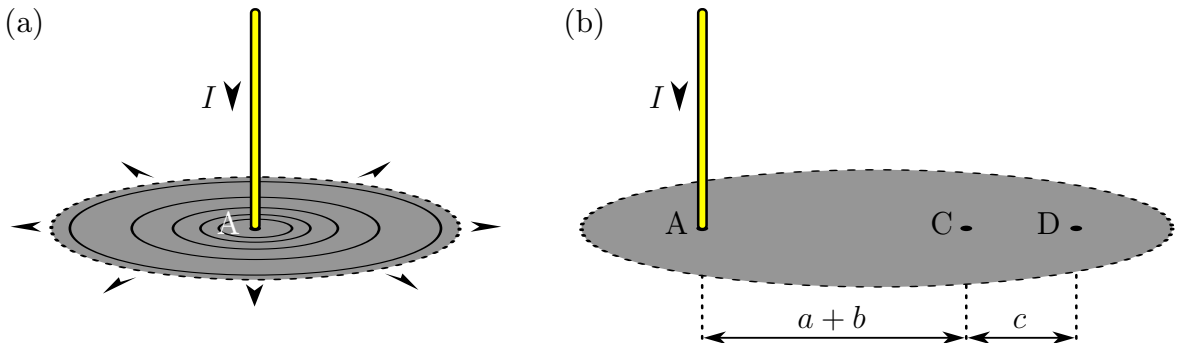
Tento výsledek zůstává v platnosti i v případě, pokud je bodový zdroj proudu nahrazen kruhovým. Rozdíl potenciálů φ v bodech C a D, ukázaných na obr. 7.5b, které leží na přímce s bodem A, je

$$V_{CD}^* = \varphi_D - \varphi_C = - \int_C^D E(r) dr = - \frac{I}{2\pi\sigma_{xx}} \int_C^D \frac{1}{r} dr = - \frac{I}{2\pi\sigma_{xx}} \ln \left(\frac{a+b+c}{a+b} \right). \quad (32)$$

Pokud jsou tyto body umístěny na hraně poloroviny ukázané na obr. 7.6a, proud I nemůže procházet ve směru kolmém na vnější stranu hrany, a pro rozdíl potenciálů mezi body C a D platí podobná rovnice jako (32). Při výpočtu je pouze nutné vzít v úvahu dvakrát větší proudovou hustotu, která se v této rovnici projeví do hodnoty proudu $2I$, tedy

$$V_{CD1} = - \frac{I}{\pi\sigma_{xx}} \ln \left(\frac{a+b+c}{a+b} \right) = 2V_{CD}^*. \quad (33)$$

Případ (b) na obr. 7.6 je podobný případu (a), k bodu B je však přiveden kontakt, ze kterého vytéká proud $-I$. Pro napětí V_{DC} mezi body C a D tedy platí



Obr. 7.5: (a) Schematické znázornění dvourozměrné vodivé vrstvy uzemněné v nekonečnu, ke které byl přiveden do bodu A proud I . Plně černé čáry značí místa se stejnou proudovou hustotou. (b) Geometrické uspořádání bodů na vodivé rovině z (a), které bylo v rovnici (32) použito pro výpočet rozdílu elektrického potenciálu V_{CD}^* mezi body C a D.

$$V_{CD2} = \varphi_D - \varphi_C = - \int_C^D E(r) dr = - \frac{-I}{\pi\sigma_{xx}} \int_C^D \frac{1}{r} dr = \frac{I}{\pi\sigma_{xx}} \ln \left(\frac{b+c}{b} \right). \quad (34)$$

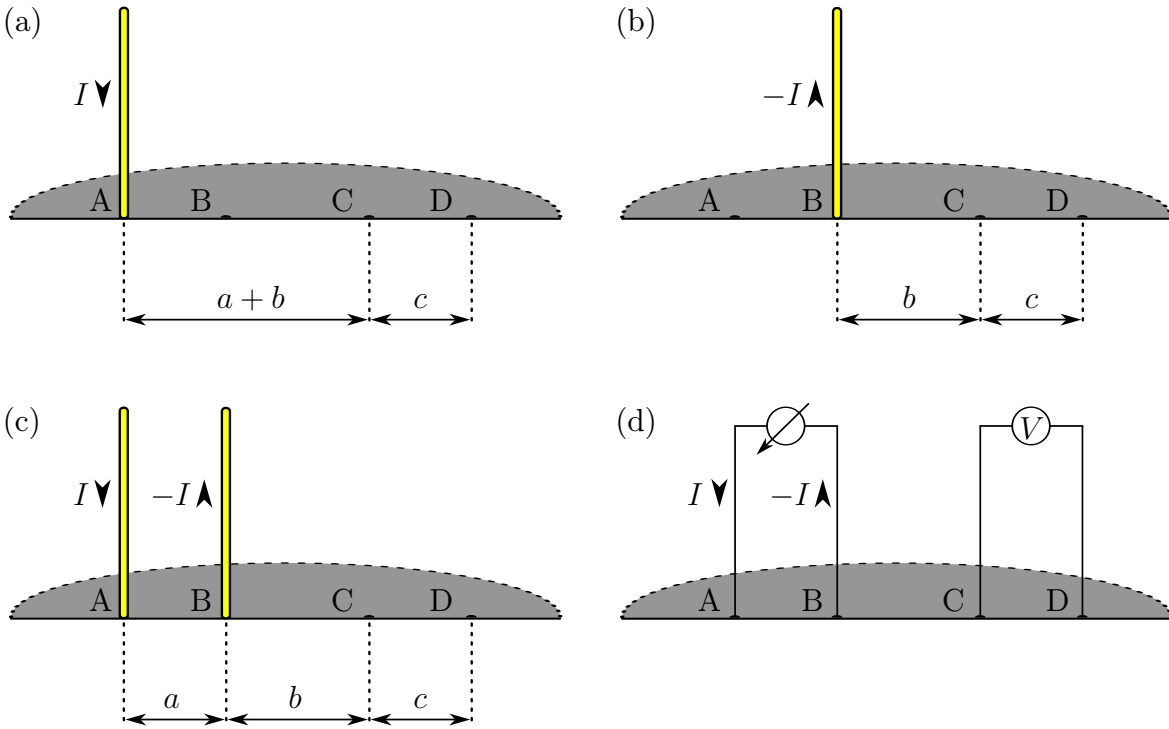
Složením případů (a) a (b) na obr. 7.6, vzniká (c), které odpovídá přivedení dvou kontaktů proudového zdroje do bodů A a B na hraně vzorku a měření napětí v bodech C a D. Napětí mezi body C a D je po sečtení rovnic (33) a (34)

$$V_{CD} = V_{CD1} + V_{CD2} = \frac{I_{AB}}{\pi\sigma_{xx}} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}. \quad (35)$$

Odpor $R_{AB,CD}$ je poté definován jako

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} = \frac{1}{\pi\sigma_{xx}} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}. \quad (36)$$

Podobným způsobem je také možné definovat i další odpor $R_{BC,DA}$, který odpovídá připojení proudového zdroje na vnitřní kontakty B, C a měření napětí na vnějších kontaktech D a A



Obr. 7.6: (a) Geometrické uspořádání bodů A, B, C, D na hraně vodivé poloroviny uzemněné v nekonečnu. Proud I přivedený do bodu A teče k uzemněným částem roviny podobně jako na obr. 7.5a. V tomto případě však proud nemůže téct ve směru kolmém na vnější hranu vzorku a proudová hustota J je tedy ve vzdálenosti r od bodu A dvakrát větší. Napětí V_{CD1} mezi body C a D popisuje rovnice (33). (b) Z bodu B, umístěného na hraně poloroviny, vytéká proud $-I$. Napětí V_{CD2} mezi body C a D je v tomto případě popsáno rovnicí (34). (c) Složením případů (a) a (b), které odpovídá připojení proudového zdroje do bodů A a B. Napětí V_{CD} mezi body C a D v rovnici (35) je možné vypočítat součtem jednotlivých napětí V_{CD1} a V_{CD2} . (d) Elektrické schéma obvodu z (c) při použití proudového zdroje a voltmetru.

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} = \frac{1}{\pi\sigma_{xx}} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ac}. \quad (37)$$

Rovnice (36) a (37) mohou být přepsány do tvarů

$$\frac{b(a+b+c)}{(a+b)(b+c)} = e^{-\pi\sigma_{xx}R_{AB,CD}}, \quad \frac{ac}{(a+b)(b+c)} = e^{-\pi\sigma_{xx}R_{BC,DA}}. \quad (38)$$

Jejich sečtením vzniká tzv. van der Pauwova rovnice

$$e^{-\pi\sigma_{xx}R_{AB,CD}} + e^{-\pi\sigma_{xx}R_{BC,DA}} = 1, \quad (39)$$

ve které se již nevyskytují vzdálenosti a , b , c , d . Po dosazení naměřených odporů $R_{AB,CD}$ a $R_{BC,DA}$ je tedy možné vypočítat hodnotu měrné vodivosti σ_{xx} a jí odpovídající složku podélného měrného odporu

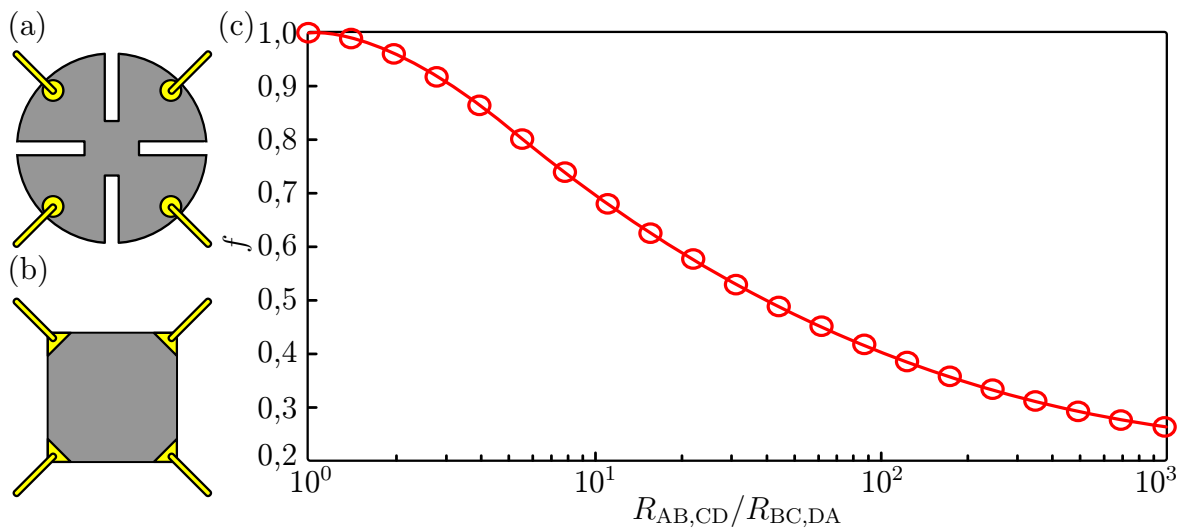
$$\rho_{xx} = \frac{1}{\sigma_{xx}} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right), \quad (40)$$

kde funkce $f(x)$, ukázaná na obr. 7.7c, je definována jako

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh}\left(\frac{1}{2} \exp\left[\frac{\ln 2}{f}\right]\right). \quad (41)$$

Bylo dokázáno, že výše uvedené rovnice platí i pro vzorky konečných rozměrů, ke kterým jsou přivedeny kontakty podle obr. 7.7a, b. Nejméně jsou výsledky zatíženy chybou při měření na struktuře ukázané na obr. 7.7a, velmi často se také ale používá i čtvercový vzorek s kontakty na jeho rozích, který je ukázán na obr. 7.7b. Tato uspořádání jsou vhodná nejen pro měření složky ρ_{xx} z rovnice (40), ale při použití magnetického pole B kolmo orientovaného k rovině vzorku i pro měření Hallova napětí V_H , se kterým souvisí příčná složka měrného odporu

$$\rho_{xy}(B) = R_{AC,BD}(B) - R_{AC,BD}(0). \quad (42)$$



Obr. 7. 7: (a, b) Schematická znázornění často používaných geometrií vzorků, které jsou vhodné pro metodu van der Pauw. (c) Závislost funkce f z rovnice (41) na poměru velikostí odporů $R_{AB,CD}$ a $R_{BC,DA}$.

7.3.1 Měření měrného odporu metodou van der Pauw

Stanovení hodnot koncentrace nosičů náboje n a jejich pohyblivosti μ , které je uvedené v předchozí kapitole 7.3, je možné zpřesnit větším počtem měření odporů R v různém uspořádání. U homogenních a izotropních vzorků platí zákon reciprocity, tedy $R_{AB,CD} = R_{CD,AB}$ a $R_{BC,DA} = R_{DA,BC}$. Výslednou hodnotu odporů je pak možné vypočítat ze dvou měření jako jejich průměr, tedy

$$R_1 = \frac{R_{AB,CD} + R_{CD,AB}}{2}, \quad (43)$$

$$R_2 = \frac{R_{BC,DA} + R_{DA,BC}}{2}. \quad (44)$$

Dále je také možné použít i změny polarity proudu. Hodnoty odporů R_1 a R_2 jsou pak průměrem čtyř naměřených hodnot

$$R_1 = \frac{R_{AB,CD} + R_{CD,AB} + R_{BA,DC} + R_{DC,BA}}{4}, \quad (45)$$

$$R_2 = \frac{R_{BC,DA} + R_{DA,BC} + R_{CB,AD} + R_{AD,CB}}{4}. \quad (46)$$

Dosazením odporů R_1 a R_2 do van der Pauwovy rovnice (39), a jejím následným řešením rovnicí (40), je získána hodnota podélné složky měrného odporu ρ_{xx} .

Při měření koncentrace nosičů náboje v magnetickém poli B je pro zpřesnění výsledků také vhodné využít různých uspořádání kontaktů, polarit proudu a polarit magnetického pole B . Rovnice (42) tak přechází na

$$\rho_{xy}(B) = \frac{R_{AC,BD}^*(B) + R_{BD,AC}^*(B) + R_{CA,DB}^*(B) + R_{DB,CA}^*(B)}{8}, \quad (47)$$

ve které $R^*(B)$ značí rozdíl odporů měřený v magnetickém poli B s kladnou a zápornou polaritou, tedy $R^*(B) = R(B) - R(-B)$. Ze znalosti složky ρ_{xy} je tak podle rovnice (17) možné vypočítat hodnotu koncentrace nosičů náboje

$$n = \frac{B}{\rho_{xy}e} \quad (48)$$

a následným dosazením složky ρ_{xx} do rovnice (16) i jejich pohyblivost

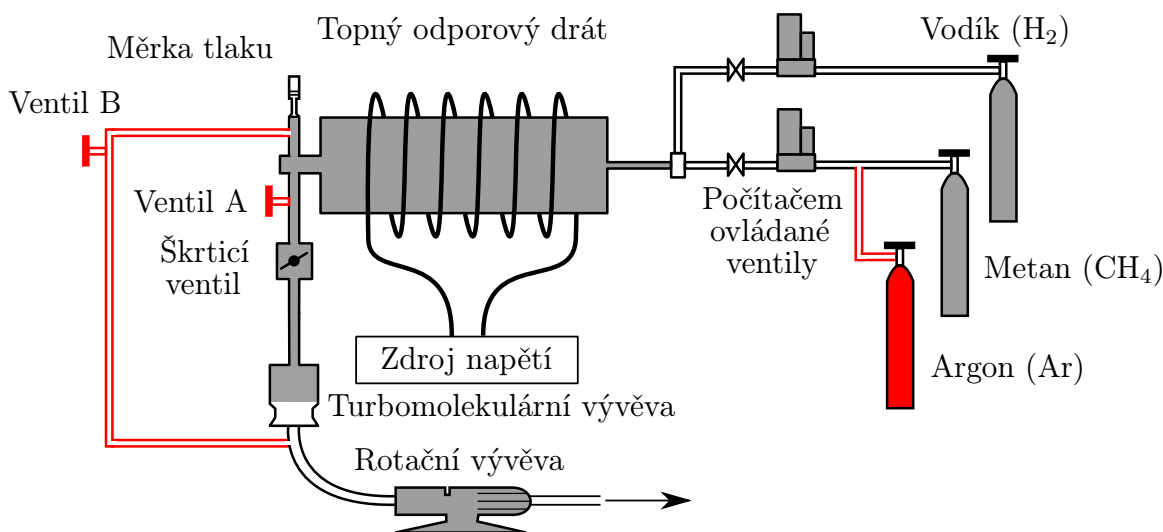
$$\mu = \frac{1}{ne\rho_{xx}}. \quad (49)$$

8 Růst grafenu metodou CVD

V této kapitole jsou popsány experimentální výsledky růstu grafenu na měděné fólii, které byly provedeny ve vysokoteplotním CVD reaktoru a komerčním zařízení Plasma Pro 100. První část kapitoly je za účelem zvýšení kvality grafenu zaměřena převážně na růst jednotlivých grafenových zrn o velikosti až $300\ \mu\text{m}$, kterého bylo při nízkých tlacích dosaženo na vnitřních stranách přehnutých a uzavřených fólií. V druhé části kapitoly jsou popsány výsledky růstu polykrystalické struktury grafenu v zařízení Plasma Pro 100.

8.1 Vysokoteplotní pec pro výrobu grafenu

Na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně byl v rámci mé diplomové práce v roce 2012 sestaven počítačem ovládaný CVD reaktor [103], který je schematicky znázorněn na obr. 8.1. Vakuová aparatura byla zpočátku používána výhradně pro růst polykrystalického grafenu na komerčních měděných fóliích při nízkém tlaku. Množství vodíku a metanu vstupující do reaktoru je možné regulovat pomocí počítače v rozmezí 0–10 sccm a 0–100 sccm (standardní centimetr krychlový za minutu). Škrticí ventil umístěný před rotační a turbomolekulární vývěvou je použit k nastavení požadovaného tlaku. Pro ohřev reaktoru z křemenné trubky na teplotu kolem $1000\ ^\circ\text{C}$ je použit topný odporový drát připojený ke zdroji stejnosměrného napětí.



Obr. 8.1: Vysokoteplotní reaktor pro výrobu grafenu metodou CVD. Toky plynů, proudící reaktorem do turbomolekulární a rotační vývěvy, jsou regulovány počítačem ovládanými ventily. Škrticí ventil je použit pro nastavení požadovaného tlaku při depozici za daného toku plynů. Ohřev reaktoru je prováděn odporovým drátem připojeným ke zdroji stejnosměrného napětí. Červeně znázorněné části byly k reaktoru připojeny pro umožnění depozice grafenu při atmosférickém tlaku.

8.1.1 Růst polykrystalického grafenu

Typický růst polykrystalického grafenu byl obvykle prováděn na válcovaných měděných fóliích of firmy MTI corporation (EQ-bccf-25u, 99,99%) o tloušťce 25 μm , které bylo při zahřívání reaktoru na teplotu 1000 $^{\circ}\text{C}$ nejdříve nutné žíhat při toku vodíku 2 sccm po dobu 30 minut. Následným připouštěním metanu tokem 35 sccm docházelo k formování grafenu. Souhrn experimentálních parametrů je uveden v tabulce 8.1A. Nízký tlak při depozici a poměrně krátká doba žíhání zvyšují počet nukleačních míst pro růst grafenu, což způsobuje, že k vytvoření souvislé vrstvy grafenu za těchto podmínek dochází již přibližně po 30 s od začátku depozice ze zrn menších než 2 μm . Pohyblivost nosičů náboje měřena čtyřbodovou metodou van der Pauw, která byla popsána v kapitole 7.3, se na takto vyrobeném grafenu a přeneseném na SiO_2 pohybuje v rozmezí 100–900 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

8.1.2 Růst grafenových zrn za vysokého tlaku

Elektrické transportní vlastnosti polykrystalického grafenu vyrobeného metodou CVD jsou značně ovlivněny velikostí grafenových zrn, protože na jejich hranicích často dochází k rozptylu nosičů náboje [48]. Za účelem zvýšení kvality grafenu a pohyblivosti nosičů náboje byly provedeny experimenty růstu velkých grafenových zrn.

Nukleační místo grafenových zrn, obvykle jejich střed, však bývá místo s několika vrstvami grafenu. Pro výrobu kvalitních grafenových zařízení je tak vhodné vytvořit zrno alespoň dvakrát větší než je vytvářené zařízení a následně z něj použít pouze místa s jednou vrstvou grafenu bez defektů. První experimenty růstu větších grafenových zrn byly zaměřeny na testování vlivu základních parametrů depozice, tedy na velikost toku metanu (2–100 sccm) a vodíku (0–100 sccm), tlaku (2–500 Pa) a doby depozice. Největší samostatná grafenová zrna o velikosti přibližně 6 μm , ukázaná na obr. 8.2a, vznikla při podmínkách růstu uvedených v tabulce 8.1B. Delší doba depozice bohužel tvorbu větších zrn nepodporuje, protože vlivem vodíku dochází k jejich odleptávání.

Velmi často používaným způsobem výroby velkých grafenových zrn metodou CVD je růst grafenu za atmosférického tlaku. Pro jeho dosažení bylo však nutné zásadně změnit uspořádání aparatury, schematicky znázorněné červenou barvou na obr. 8.1. Do výstupní části reaktoru byly přidány dva ruční ventily. Ventil A umožňuje po vyčerpání komory odstavit turbomolekulární vývěvu a ventil B poté slouží k přesnému nastavení požadovaného tlaku. Dále byla do vstupní části reaktoru umístěna tlaková láhev s argonem, který v experimentech potlačuje rychlost odpařování mědi a zpomaluje růst grafenových zrn.

Pro odstranění protikorozních nátěrů a usazených nečistot na povrchu mědi, které při depozici iniciují růst grafenu, byly komerčně vyráběné měděné fólie před depozicí nejdříve elektrochemicky čištěny. Chemický roztok byl připraven ze 75 ml kyseliny fosforečné (H_3PO_4), 50 ml isopropylalkoholu a 100 ml vody. Následně byly do roztoku vnořeny dvě měděné fólie, na které bylo po dobu 1 minuty přivedeno stejnosměrné napětí 1 V. Anoda, tedy kladně nabitá elektroda určená k růstu grafenu, vylučuje kationty mědi Cu^{2+} , a tím také dochází k odstraňování nečistot usazených na jejím povrchu. Zbytky kyseliny fosforečné byly následně z povrchu měděné fólie odstraněny acetonem a vodou.

Tabulka 8. 1: Podmínky použité při výrobě grafenu metodou CVD. V řadě A jsou uvedeny podmínky pro růst polykrystalického grafenu na komerčních fóliích za nízkého tlaku. Při růstu grafenu za podmínek v řadě B dochází k tvorbě jednotlivých krystalů o velikosti přibližně $d_{\max} = 6 \mu\text{m}$. Největší grafenová zrna o velikosti až $100 \mu\text{m}$ vznikla za atmosférického tlaku při podmínkách v řadě C. Podmínky uvedené v řadě D byly použity pro růst grafenu na atomárně rovných měděných fóliích popsanych v kapitole 10. Růst grafenových zrn na přehnutých měděných fóliích od firmy Alfa Aesar byl testován v rozmezí parametrů uvedených v řadě E.

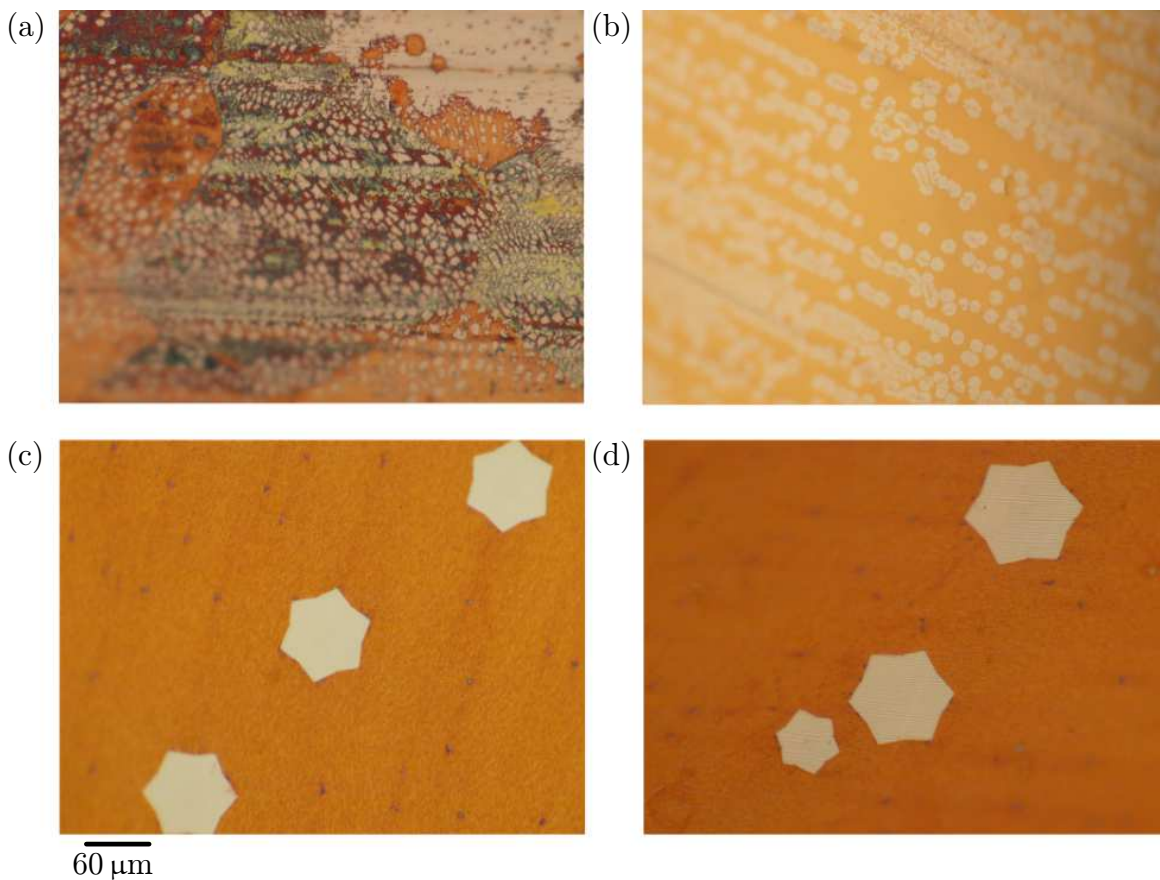
	T (°C)	$t_{\text{žihání}}$ (min)	$t_{\text{růstu}}$ (min)	f_{H_2} (sccm)	f_{CH_4} (sccm)	$p_{\text{žihání}}$ (Pa)	$p_{\text{růstu}}$ (Pa)	d_{\max} (μm)
A	1000	30	30	2	35	6	67	2
B	1000	30	15	4	10	6	40	6
C	1080	90	10	5	8	$0,8 \cdot 10^5$	$0,8 \cdot 10^5$	90
D	1000	30	30	4	40	10	70	30
E	1000–1040	30–60	2–60	0–50	2–100	2–40	10–100	6

Před žiháním měděné fólie byl reaktor nejdříve vyčerpán rotační a turbomolekulární vývěvou na základní tlak 10^{-3} Pa. Poté byly uzavřením ventilů A a B odstaveny vývěvy a reaktor napuštěn směsí vodíku (5 sccm) a argonu (100 sccm). Při zachování proudění plynů byl regulováním ventilu B udržován tlak na stálé hodnotě, obvykle $0,8 \cdot 10^5$ Pa. Následně při ohřevu reaktoru probíhalo žihání substrátu, po jehož dokončení byly uzavřeny všechny ventily včetně ventilů pro přívodní plyny. Připouštěn byl pouze metan tokem 8 sccm po dobu 60 s, což odpovídá jeho procentuálnímu zastoupení v reaktoru přibližně 0,15 %. Růst grafenu tedy probíhal při tlaku $0,8 \cdot 10^5$ Pa ve směsi argonu, vodíku a metanu po dobu 20 minut. Po ukončení růstu grafenu byl reaktor ochlazen a při teplotách kolem 500°C opět vyčerpán rotační a turbomolekulární vývěvou na základní tlak.

Výsledky jsou ve srovnání s depozicí grafenu při nízkém tlaku značně odlišné. Za výše uvedených podmínek byla hustota nukleačních míst mnohem menší, a jak je ukázáno na obr. 8.2b, na některých místech substrátu došlo k růstu pravidelných grafenových zrn o velikosti přibližně $10 \mu\text{m}$. Povrch měděné fólie je také mnohem rovnější, což dokazuje, že při vyšším tlaku je potlačeno rychlé odpařování mědi z jejího povrchu. Následnou optimalizací parametrů bylo za podmínek uvedených v tabulce 8.1C dosaženo růstu grafenových zrn až o velikosti $90 \mu\text{m}$, které jsou ukázány na obr. 8.2c, d. Nejvíce ovlivnila růst zrn teplota depozice, protože největší zrna narostla v místech téměř roztavené měděné fólie, což odpovídá teplotě blízké se k 1085°C . Značný vliv má také žihání substrátu, při kterém dochází k odstraňování zbytkových nečistot, a tím ke snížení počtu nukleačních míst pro růst grafenu.

Zásadní nevýhodou růstu grafenových krystalů při těchto podmínkách je požadavek na nastavení velmi specifické teploty v reaktoru tak, aby docházelo pouze k částečnému roztavení měděné fólie. Oblast vzniku grafenových zrn je navíc omezena pouze na vzdálenost přibližně 2 mm od roztavených okrajů, což jsou místa, která je při následném přenosu možné pokrývat vrstvou PMMA pouze omezeně. Po plazmatickém leptání grafenu na druhé straně měděné fólie jsou její okraje navíc odstřiženy, a zbývá tak pouze velmi malé množství krystalů, které často nejsou ani pokryté vrstvou PMMA.

Další možností výroby velkých grafenových zrn při nízkých tlacích je růst grafenu na vnitřních stranách přehnutých a uzavřených měděných fólií. Snížené množství odpařované mědi z povrchu na vnitřních stranách fólie by mělo na těchto místech snížit hustotu nukleačních míst pro růst grafenu, a tím podpořit tvorbu velkých grafenových zrn. Námi provedené experimenty na měděných fóliích s nízkým obsahem kyslíkových nečistot od firmy MTI prokázaly, že na vnitřních stranách ke snížení počtu nukleačních míst opravdu dochází, opět však ani za různých podmínek uvedených v tabulce 8.1E nedochází k růstu grafenových zrn větších než $6\ \mu\text{m}$. Právě množství kyslíkových atomů je pro růst velkých grafenových krystalů zásadní. Jejich význam, včetně experimentů růstu grafenu na vnitřních stranách přehnutých a uzavřených fólií s vysokým obsahem kyslíku, je podrobně popsán v následující kapitole 8.1.3.

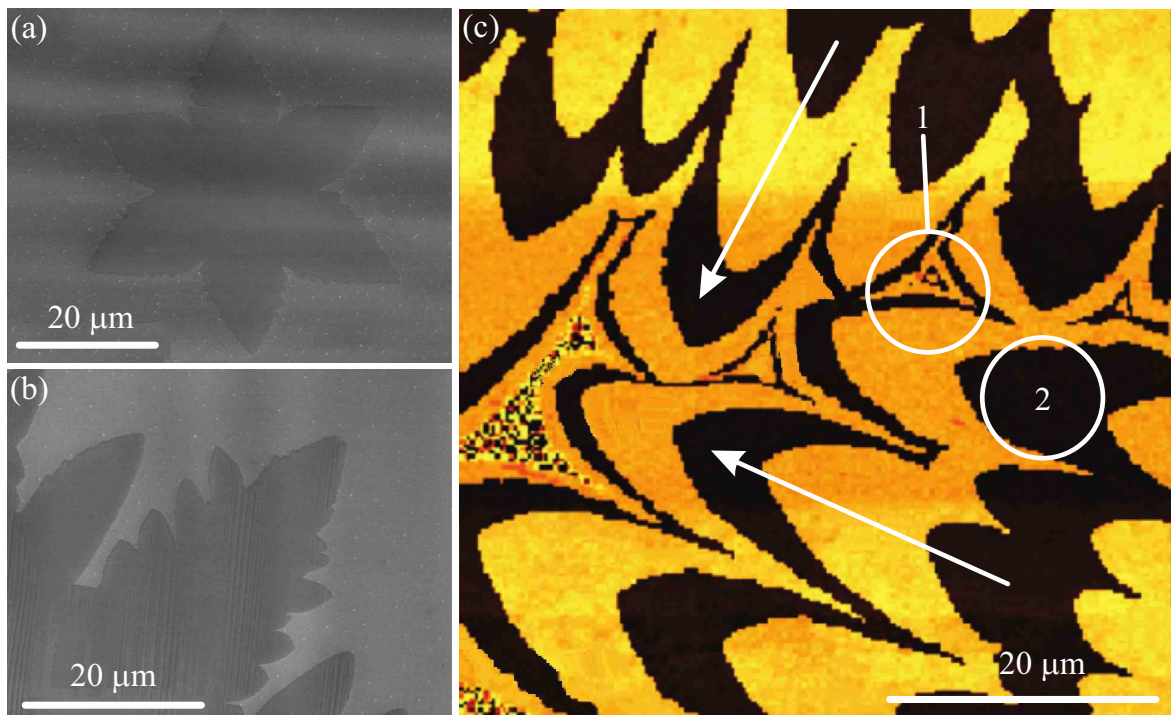


Obr. 8.2: Povrch měděných fólií po ukončení růstu grafenových zrn měřený optickým mikroskopem. Fólie byly po depozici zoxidovány na vzduchu při teplotě $210\ ^\circ\text{C}$. Světlá místa, která se při zahřátí nepokryla oxidem, značí oblasti s grafenem. Grafenová zrna na měděné fólii po růstu grafenu: (a) Při nízkém tlaku za podmínek uvedených v tabulce 8.1B, (b) při atmosférickém tlaku, (c, d) za podmínek uvedených v tabulce 8.1C, které byly optimalizovány pro růst velkých krystalů za vysokého tlaku.

8.1.3 Růst grafenových zrn v uzavřených měděných fóliích

Výzkumná skupina pod vedením prof. Ruoffa v roce 2011 zjistila, že k růstu velkých grafenových zrn metodou CVD může docházet i při nízkém tlaku na vnitřních stranách přehnuté a uzavřené měděné fólie [104]. Na těchto místech je během růstu značně snížena hustota iniciačních míst, což umožňuje tvorbu grafenových zrn o velikosti až 500 μm . Na obr. 8.3a je ukázána první fáze růstu, při které obvykle dochází k vytvoření grafenových zrn pravidelných šestiúhelníkových tvarů o velikosti několika desítek mikrometrů. Jak je ukázáno na obr. 8.3b, následně na hranách zrn dochází k dendritickému růstu grafenu. V práci bylo dále ukázáno, že se na vnějších stranách fólií při nižších tlacích a delších dobách depozice po zformování první vrstvy začínají objevovat i velké krystaly dvou a tří vrstev grafenu.

K charakterizaci postupného růstu grafenových zrn na vnitřních stranách fólií byla použita detekce různých izotopů uhlíku [105]. Během devadesátiminutového růstu grafenu byly po deseti minutách střídány toky metanu $^{12}\text{CH}_4$ a $^{13}\text{CH}_4$. Vzhledem k tomu, že izotopy uhlíku ^{12}C a ^{13}C mají rozdílnou hmotnost, mají i rozdílnou odezvu v Ramanově spektru grafenu, což bylo využito k jejich charakterizaci. Na obr. 8.3c je ukázána Ramanova mapa rozložení izotopů uhlíku určeného z pozice D-píku grafenového zrna udávající informaci o postupném formování grafenové vrstvy. Z výsledků je zřejmé, že nejpomaleji dochází k růstu grafenu v místech ohraničených grafenem (bod 1), tedy



Obr. 8.3: (a) První fáze růstu grafenových zrn za nízkého tlaku na vnitřních stranách přehnutých měděných fólií. Grafenové krystaly rostou v pravidelných šestiúhelníkových tvarech. (b) U větších zrn dochází k dendritickému růstu. Zobrazeno elektronovým mikroskopem. (c) Ramanova mapa rozložení izotopů uhlíku určeného z pozice D-píku grafenového zrna. Grafen střídavě rostl ze dvou izotopů uhlíku, které mají různou hmotnost, a mají tak i jinou odezvu v Ramanově spektru. Černou barvou je označen izotop uhlíku ^{13}C , žlutou izotop ^{12}C . Růst probíhal ve směru šipek. Data byla převzata a upravena z [104].

v místech s malou pravděpodobností zachycení atomů uhlíku. Naopak velmi rychlý růst probíhá v místech, která růstu grafenu nebrání (bod 2). Tato zrna byla následně přenesena na křemíkový substrát s vrstvou SiO_2 o tloušťce 280 nm. Pohyblivost nosičů náboje měřená v klasickém uspořádání polem řízeného tranzistoru převyšovala $4000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Přesný mechanismus růstu grafenu na vnitřních částech měděné fólie v té době nebyl znám. Předpokládalo se pouze, že malá hustota iniciačních míst pro růst grafenu uvnitř uzavřených fólií souvisí s rovnovážným stavem odpařené mědi a malým procentuálním zastoupením metanu a nečistot [106]. Z těchto důvodů se stal výzkum růstu grafenu na přehnutých fóliích zájmem i jiných vědeckých skupin [107–109]. V roce 2016 opět skupina prof. Ruoffa publikovala práci zaměřenou na růst velkých krystalů dvouvrstvého grafenu na vnějších stranách přehnuté fólie [110]. V této práci bylo ukázáno, že zcela zásadním parametrem ovlivňujícím jak růst velkých krystalů na vnitřních stranách fólie, tak dvouvrstvého grafenu na vnějších stranách fólie, je množství kyslíku uvnitř mědi. Při růstu grafenu byly použity dva druhy měděných fólií s koncentrací kyslíku 10^{-2} a 10^{-6} procenta, ze kterých byly přehnutím jejich okrajů vytvořeny substráty pro růst. Schematicky je výroba uzavřených měděných fólií ukázána na obr. 8.4. Mezera v přehnutých místech bývá přibližně 4–8 μm velká, při žíhání se však zmenšuje na hodnotu 200–400 nm, což je za normálních podmínek růstu grafenu přibližně o tři řády menší velikost než střední volná dráha metanu. Metan se tak dostává do vnitřních částí fólií Knudsenovou difuzí a růst grafenu a počet nukleačních míst je tak na těchto místech značně potlačen.

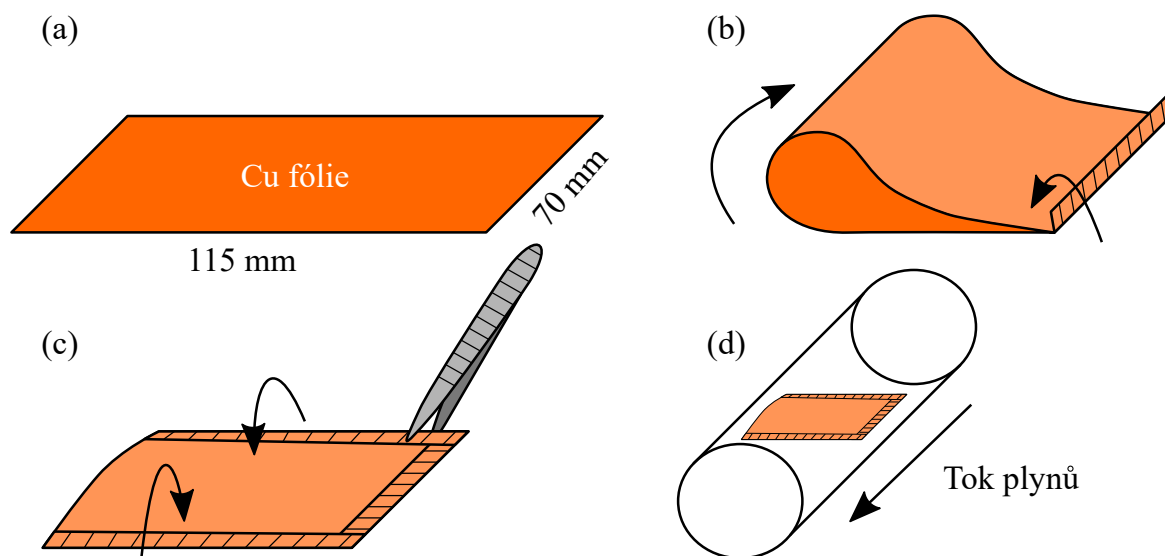
Při použití čistých fólií s malým obsahem kyslíku docházelo na vnějších stranách zabalených fólií i za různých podmínek téměř vždy k růstu jedné vrstvy polykrystalického grafenu a na vnitřních stranách pouze k malým grafenovým krystalům. Růst dvou vrstev grafenu na vnějších stranách fólií a velkých grafenových krystalů na vnitřních stranách fólií byl dosažen pouze v případě použití fólií s vysokým obsahem kyslíku. Překvapivým zjištěním dále bylo, že růst více vrstev grafenu na vnějších stranách fólií s vysokým obsahem kyslíku pokračuje i v případě, že je vnější strana úplně pokryta grafenem, zastaví se však, pokud grafen pokryje vnitřní stranu. Použitím detekce izotopů uhlíku ^{12}C a ^{13}C bylo zjištěno, že formování dalších vrstev grafenu probíhá mezi povrchem mědi a první grafenovou vrstvou. Tento způsob růstu může být vysvětlen difuzí uhlíku z povrchu vnitřních částí přehnuté fólie skrz měď a následným formováním velkých grafenových krystalů na vnější straně fólie pod již vytvořenou grafenovou vrstvou. Difuze uhlíku v mědi je ale velmi energeticky náročná v případě jeho navázání na vodík nebo jiný uhlík [111]. V tomto případě ale zastává zásadní roli kyslík ve fólii, který na jejím povrchu napomáhá úplné dehydrogenaci uhlovodíku, a umožňuje tím difuzi uhlíku skrz měděnou fólii.

Větší zastoupení kyslíku v měděných fóliích může být také nahrazeno vpuštěním menšího množství kyslíku do reaktoru před růstem grafenu. Vhodnějším způsobem pro růst velkých grafenových zrn je však použití čistých měděných fólií s vysokým zastoupením kyslíku, který umožňuje úplnou dehydrogenaci prekursoru a následnou difuzi uhlíku skrz měděný substrát.

Výroba přehnutých měděných substrátů

Pro experimenty zaměřené na růst velkých grafenových krystalů na vnitřních částech přehnutých fólií ve vysokoteplotní peci byla zakoupena žíhaná měděná fólie o tloušťce $25\ \mu\text{m}$ s vysokým obsahem kyslíku ($\sim 10^{-2}\%$) od firmy Alfa Aesar (č. 46365, 99,8%). Povrch fólie byl nejdříve elektrochemicky čištěn v roztoku kyseliny fosforečné, opláchnut isopropylalkoholem a vysušen v toku dusíku. Fólie byla poté nastříhána do obdélníkového tvaru o velikosti $70 \times 115\ \text{mm}$. Způsob přehýbání fólie je zcela zásadním pro růst velkých grafenových krystalů, a je proto ukázán na obr. 8.4. V prvním kroku přehýbání, ukázaným na obr. 8.4b, jsou k sobě přiloženy kratší okraje fólie tak, aby je bylo možné následně o 5 mm přeložit a silně pinzetou přimáčknout. Po uvolnění pinzety nesmí docházet k otevírání fólie. Poté jsou stejným způsobem přeloženy i zbylé dva okraje fólie a znovu všechny hrany silně přimáčknuty. Jak je schematicky ukázáno na obr. 8.4c, vnitřní plochy fólií by se neměly dotýkat. Elektrochemické čištění a přehýbání fólií bylo prováděno vždy těsně před růstem grafenu proto, aby nedocházelo k jejich zbytečnému oxidování. Takto vyrobená fólie byla v posledním kroku výroby vložena do vysokoteplotní pece. Jak je ukázáno na obr. 8.4d, vnější hrany fólie jsou v přímém kontaktu s křemenným reaktorem.

Vnější části fólií byly při experimentech růstu grafenu za podmínek uvedených v tabulce 8.2 vždy pokryty polykrystalickou vrstvou grafenu, nebo malými grafenovými krystaly o velikosti maximálně $4\ \mu\text{m}$. Následující experimenty byly tedy zaměřeny na růst grafenu na vnitřních částech měděných fólií.

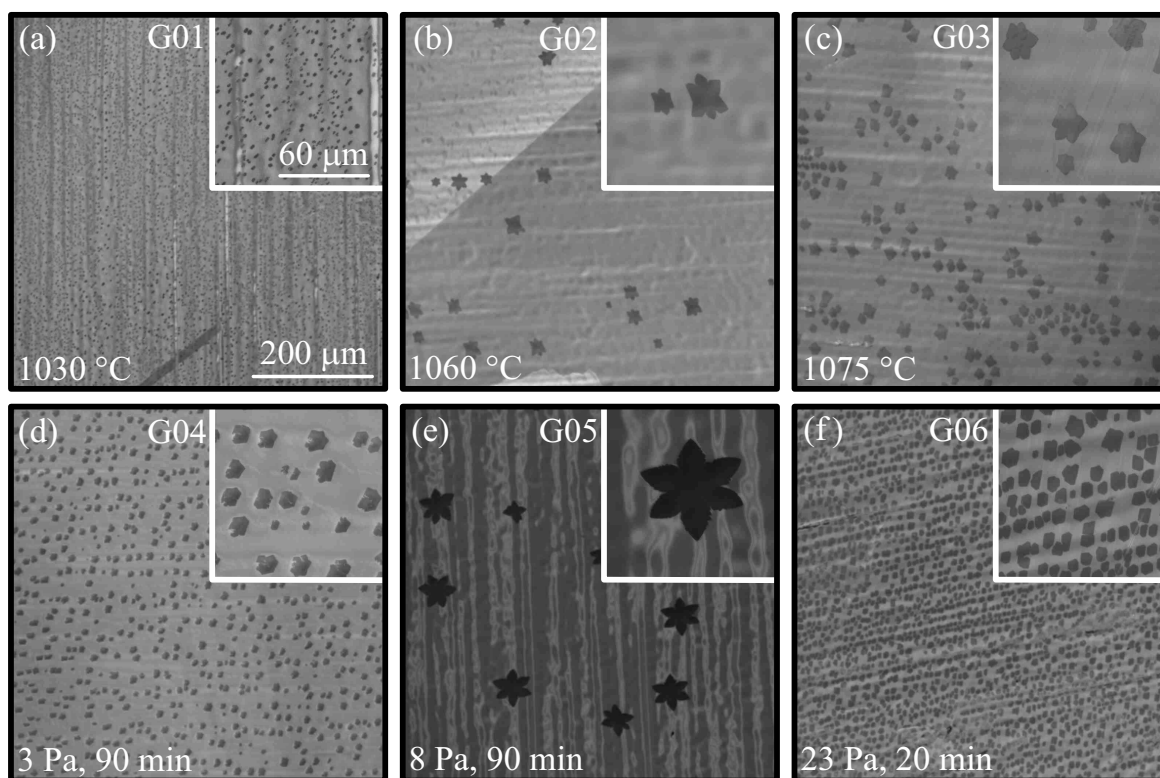


Obr. 8.4: Schematické znázornění výroby zabalených měděných substrátů pro růst velkých grafenových krystalů. (a) Měděná fólie s vysokým obsahem kyslíku je nastříhána do obdélníkového tvaru o velikosti $70 \times 115\ \text{mm}$. (b) Měděná fólie po prvním kroku zabalení a přehnutí její jedné strany. (c) Následně dochází k přehnutí i zbylých dvou stran fólie. V posledním kroku výroby jsou všechna přehnutá místa fólie několikrát silně zmáčknuta pinzetou. (d) Měděný substrát je po vložení do reaktoru vysokoteplotní pece v přímém kontaktu s křemenným reaktorem.

Vliv teploty při depozici

Růst grafenových zrn na vnitřních plochách přehnutých měděných fólií byl proveden při různých parametrech růstu, které jsou uvedeny v tabulce 8.2 na straně 54. Pro optimalizaci výrobního postupu za účelem zvětšení velikosti grafenových zrn byl povrch měděných fólií po růstu grafenu charakterizován elektronovým mikroskopem (Tescan, Vega, 30 kV). První růst grafenových krystalů na vzorku G01 byl proveden při teplotě 1030 °C. Fólie byla za této teploty dvacet minut žhána v toku vodíku 30 sccm a tlaku 7,5 Pa. Poté byl do reaktoru dalších dvacet minut připouštěn metan tokem 1,5 sccm. Celkový tlak během růstu byl 8,0 Pa.

Výsledky růstu grafenových krystalů za těchto podmínek jsou ukázány na obr. 8.5a. Povrch fólie hustě pokryt malými grafenovými krystaly o velikosti přibližně 2 μm. Jak je ale možné vidět na obr. 8.5b vzorku G02, při zvýšení teploty depozice na hodnotu 1060 °C a zachování ostatních růstových parametru dochází k silnému potlačení hustoty iniciačních míst růstu grafenu. Velikost grafenových zrn navíc dosahuje až 30 μm. Na obr. 8.5c jsou ukázány výsledky růstu grafenu při teplotě 1075 °C, která je již velmi blízko teploty tání mědi. Během růstu v tomto případě však dochází k rychlému odpařování mědi a ke značnému zvětšení hustoty grafenových zrn. V následujících experimentech byla tedy vždy použita teplota 1060 °C.



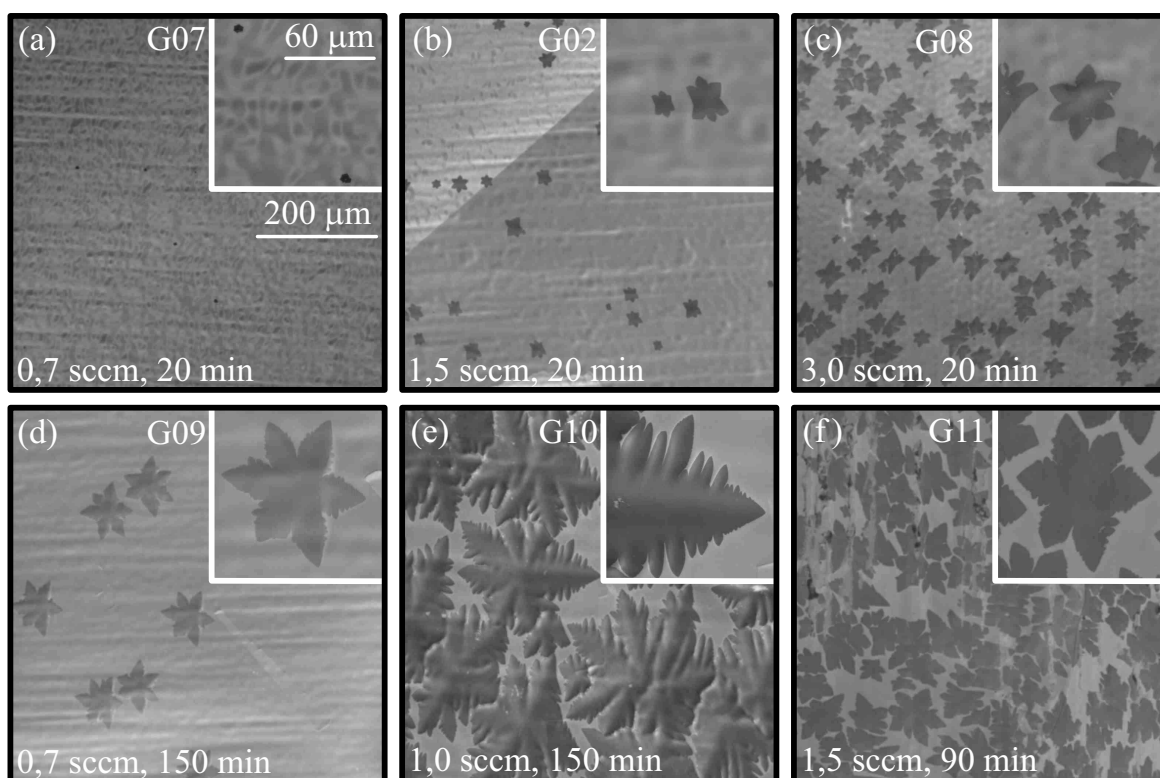
Obr. 8.5: Povrch vnitřních částí zabalených měděných fólií po růstu grafenových krystalů. Měřeno elektronovým mikroskopem. (a-c) Vliv různých teplot při růstu. Nejvhodnější teplotou pro růst velkých grafenových krystalů je v tomto případě 1060 °C, při které došlo ke snížení hustoty iniciačních míst. (d-e) Vliv různých tlaků na růst grafenových krystalů. Příliš vysoký i nízký tlak zvyšuje při růstu hustotu iniciačních míst. Ideálním tlakem je v tomto případě 8 Pa. Všechny parametry použité během růstu jsou uvedeny v tabulce 8.2 na straně 54.

Vliv tlaku při depozici

Na obr. 8.5d-f jsou ukázány výsledky růstu grafenových zrn, které byly prováděny při tlacích 3 Pa, 8 Pa a 23 Pa. Při tlacích 3 Pa a 8 Pa růst probíhal 90 minut v toku metanu 0,7 sccm. Je zřejmé, že při snížení tlaku na 3 Pa, podobně jako v případě změny teploty, dochází ke zvýšení počtu grafenových krystalů a zmenšení jejich velikosti. Zvýšením tlaku na 23 Pa došlo k urychlení růstu, opět také ale docházelo ke zvýšení hustoty grafenových zrn. Dále byl tedy v experimentech použit tlak 8 Pa, při kterém v případě vzorku G05 narostla zrna o velikosti až 80 μm .

Vliv toku metanu při depozici

Dalším velmi důležitým parametrem při růstu grafenových krystalů je množství metanu v reaktoru. Na obr. 8.6a-c jsou ukázány výsledky růstu grafenu, které byly prováděny při tlaku 8 Pa v různých tocích metanu. Při použití toku 0,7 sccm (G07) došlo po dvaceti minutách růstu grafenu k vytvoření velmi malých zrn o velikosti přibližně 6 μm , které od sebe byly obvykle vzdáleny více než 100 μm . Při zvýšení toku metanu na hodnotu 1,5 sccm a 3,0 sccm (G02, G08) se velmi urychluje růst grafenu. Za stejnou dobu se tedy vytvoří zrna o velikosti až 30 μm a 50 μm . U těchto toků však dochází i ke značnému



Obr. 8.6: Povrch vnitřních částí zabalených měděných fólií po růstu grafenových krystalů. Měřeno elektronovým mikroskopem. (a-c) Vliv různých toků metanu. Nejmenší hustota inicičních míst růstu grafenu vznikla po dvaceti minutách při použití toku metanu 0,7 sccm. Při zvýšení toku na 1,5 sccm a 3,0 sccm se značně zvýšila rychlost růstu, zvýšil se však i počet grafenových zrn. (d-f) Vliv toku metanu a doby depozice na velikost grafenových zrn. Nejvhodnějším tokem metanu, který neumožňuje během depozice růst nových grafenových zrn, je 0,7 sccm. U grafenových krystalů větších než několik desítek mikrometrů přechází růst v dendritický. Všechny parametry použité během růstu jsou uvedeny v tabulce 8.2 na straně 54.

zvýšení hustoty iniciačních míst růstu, což je zcela nevhodné pro růst větších zrn. Další nevýhodou, související se zvýšenou hustotou míst iniciace, je také růst zrn různých velikostí, který značí, že k růstu nových zrn dochází i v průběhu depozice.

Zvýšením doby depozice při různých tocích metanu na obr. 8.6d-f dochází ke zvětšení grafenových zrn. Vzorek G11, který rostl za stejných podmínek jako G02 při toku metanu 1,5 sccm, je po devadesáti minutách pokryt grafenovými krystaly o velikosti až 90 μm . Stejně ale jako v předchozím případě, během depozice dochází k růstu nových krystalů, které znemožňují růst větších grafenových zrn. Při snížení toku metanu u vzorku G10 na 1,0 sccm je značně snížena hustota iniciačních míst, a grafenová zrna na některých místech po 150 minutách růstu dosahují velikosti až 250 μm . Téměř všechna zrna se ale již dotýkají. Před spojením zrn se v těchto místech růst grafenu obvykle zpomalí, protože se zde snižuje pravděpodobnost zachycení uhlíkových atomů. Jednotlivá zrna je tak často možné odlišit i po jejich zdánlivém spojení. Snížením toku metanu na 0,7 sccm u vzorku G09 dochází za stejných podmínek ke zmenšení velikosti zrn na 90 μm . Snížila se však i hustota iniciačních míst růstu a grafenová zrna mají přibližně stejnou velikost. Při tomto toku metanu tedy grafenové krystaly začínají růst pouze při vpuštění metanu a během depozice nová zrna nerostou, což jsou ideální podmínky pro růst velkých krystalů. Grafenová zrna v těchto případech rostou podobným způsobem, který byl ukázán v práci prof. Ruoffa [104]. Do velikosti několika desítek mikrometrů rostou zrna v pravidelných šestiúhelníkových tvarech a dále přechází tento růst v dendritický.

Tabulka 8.2: Podmínky použité při růstu velkých grafenových krystalů na vnitřních částech přehnuté měděné fólie. V objemu použité fólie se vyskytuje velké množství kyslíku, které při růstu grafenu napomáhá dehydrogenaci metanu. Výsledný povrch měděných fólií s grafenovými zrny, charakterizovaný elektronovým mikroskopem, je ukázán na obr. 8.5–8.7. Průměrná velikost grafenových zrn je uvedena v posledním sloupci.

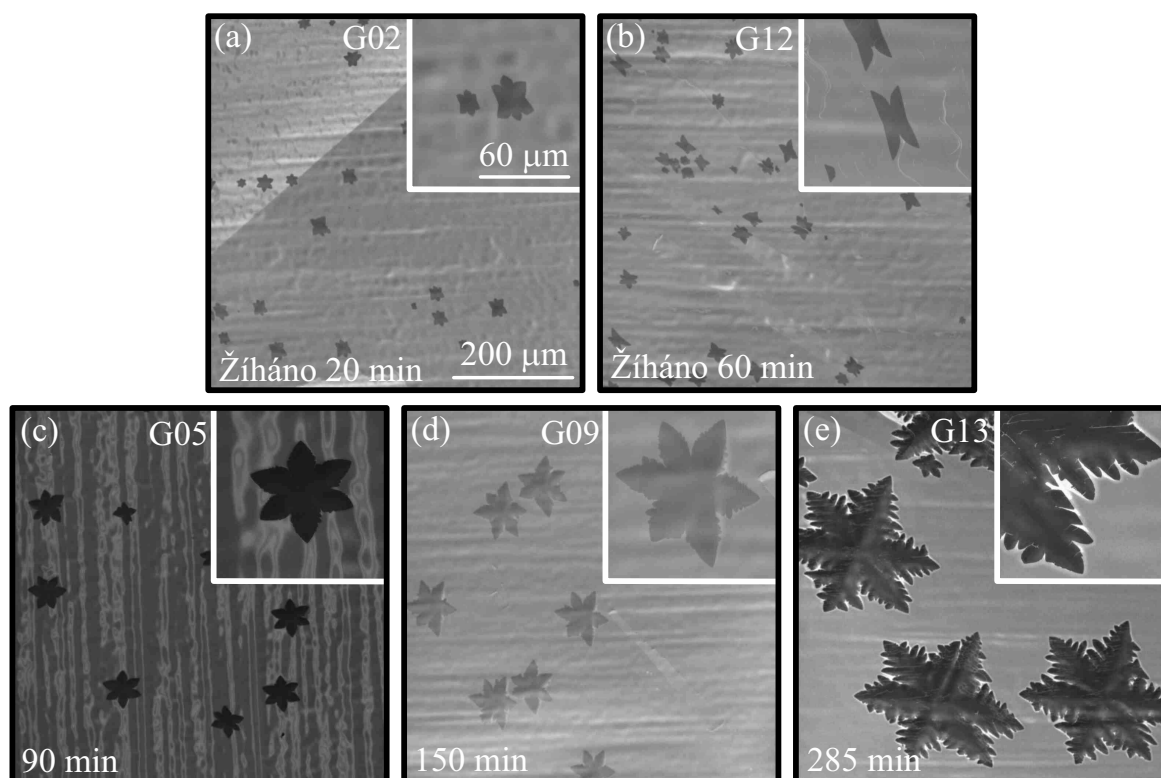
	T (°C)	t_{žihání} (min)	t_{růstu} (min)	f_{H₂} (sccm)	f_{CH₄} (sccm)	p_{žihání} (Pa)	p_{růstu} (Pa)	d (μm)
G01	1030	20	20	30	1,5	7,5	8,0	2
G02	1060	20	20	30	1,5	7,5	8,0	30
G03	1075	20	20	30	1,5	7,5	8,0	25
G04	1060	20	90	15	0,7	2,7	3,0	12
G05	1060	20	90	30	0,7	7,5	8,0	80
G06	1060	20	20	50	1,5	22,7	23,0	10
G07	1060	20	20	30	0,7	7,5	8,0	6
G08	1060	20	20	30	3,0	7,5	8,4	50
G09	1060	20	150	30	0,7	7,5	8,0	90
G10	1060	20	150	30	1,0	7,5	8,0	250
G11	1060	20	90	30	1,5	7,5	8,0	90
G12	1060	60	20	30	1,5	7,5	8,0	35
G13	1060	20	285	30	0,7	7,5	8,0	300

Vliv žihání při depozici

Před růstem grafenu jsou měděné fólie vždy žihány. Na obr. 8.7a, b jsou ukázány grafenové krystaly po růstu na měděných fóliích, které byly žihány 20 a 60 minut. Žádný znatelný rozdíl ve velikosti a hustotě grafenových zrn však nebyl pozorován. Tvary zrn se na různých místech fólií mohou lišit, většina však byla na obou vzorcích šestiúhelníkového tvaru. Dvacetiminutové žihání fólií je tedy dostatečné.

Vliv doby depozice

Na obr. 8.7c-e jsou ukázány výsledky růstu grafenových krystalů při různých dobách depozice. Parametry depozice byly zvoleny z jejich předchozí optimalizace pro růst velkých krystalů. Fólie byla tedy nejdříve dvacet minut žihána v toku vodíku 30 sccm při tlaku 7,5 Pa a teplotě 1060 °C. Následně byl do reaktoru vpuštěn metan tokem 0,7 sccm a depozice probíhala při tlaku 8,0 Pa. Během depozice za těchto podmínek nedochází ke vzniku nových grafenových zrn, ale pouze k růstu těch, které vznikly při vpuštění metanu. Po 285 minutách depozice narostla zrna o velikosti až 300 μm , což odpovídá rychlosti růstu přibližně 530 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Tato doba depozice je však při použité teplotě a tlaku růstu hraniční, protože na některých místech fólie již dochází k úplnému odpaření mědi.



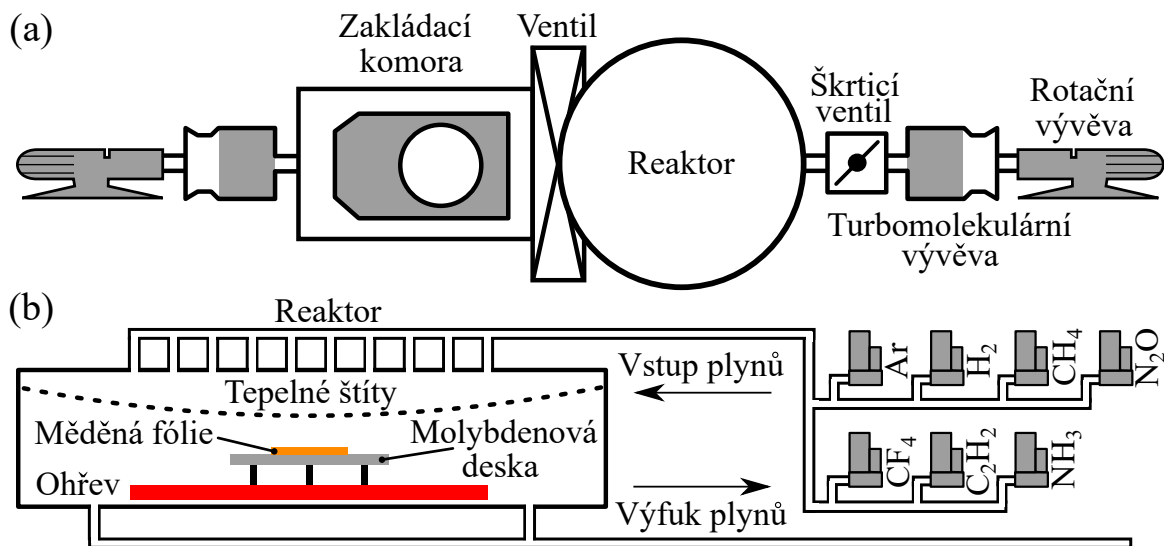
Obr. 8.7: Povrch vnitřních částí zabalených měděných fólií po růstu grafenových krystalů. Měřeno elektronovým mikroskopem. (a,b) Vliv doby žihání mědi před růstem grafenu. Žihání neovlivňuje hustotu iniciačních míst ani velikost grafenových zrn. (c-e) Vliv doby depozice. Grafen byl deponován za podmínek, které byly optimalizovány pro růst velkých grafenových zrn (při toku metanu 0,7 sccm). Po 285 minutách depozice narostla grafenová zrna o velikosti až 0,3 mm. Všechny parametry použité během růstu jsou uvedeny v tabulce 8.2 na straně 54.

8.2 Zařízení Plasma Pro 100

Plasma Pro System 100 od firmy Oxford Instruments je komerční zařízení určené pro růst tenkých vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze aktivované plazmatem (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Plazma je zdrojem dodatečné energie potřebné pro inicializaci chemické reakce plynů vedoucí k tvorbě tenkých vrstev, což může být v určitých případech nezbytné pro zachování struktury substrátu. Při teplotách kolem $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ je možné vytvořit např. vrstvy oxidu křemičitého (SiO_2), nitridu křemičitého (Si_3N_4), oxynitridu křemíku (SiON), amorfního křemíku (Si) nebo karbidu křemíku (SiC). Teploty kolem $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mohou být použity pro růst křemíkových nanovláken. Maximální teplota, kterou je možné v reaktoru dosáhnout, je $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při teplotách vyšších než $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ je nutné do reaktoru vložit tepelné štíty, které zabraňují poškození vnitřních částí aparatury. Při jejich vložení není možné použít plazmu, teploty jsou však dostatečné pro růst grafenu na měděné fólii klasickou metodou CVD.

Aparatura Plasma Pro System 100, schematicky zobrazena na obr. 8.8, je plně automatizována a ovládaná počítačem. Programové rozhraní umožňuje manuální ovládání jednotlivých prvků reaktoru, ale i vytváření automatizovaných procedur pro depozice. Vzorky jsou vkládány do zakládací komory, která je od reaktoru oddělena těsnícím ventilem. Zakládací komora i reaktor jsou zvláště čerpány rotačními a turbomolekulárními vývěvami na základní tlak menší než 10^{-3} Pa . Přesun vzorku do reaktoru je umožněn pouze v případě, že jsou obě komory vyčerpané na základní tlak a teplota v reaktoru je menší než $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

K reaktoru jsou standardně připojeny plyny jako argon (Ar), vodík (H_2), metan

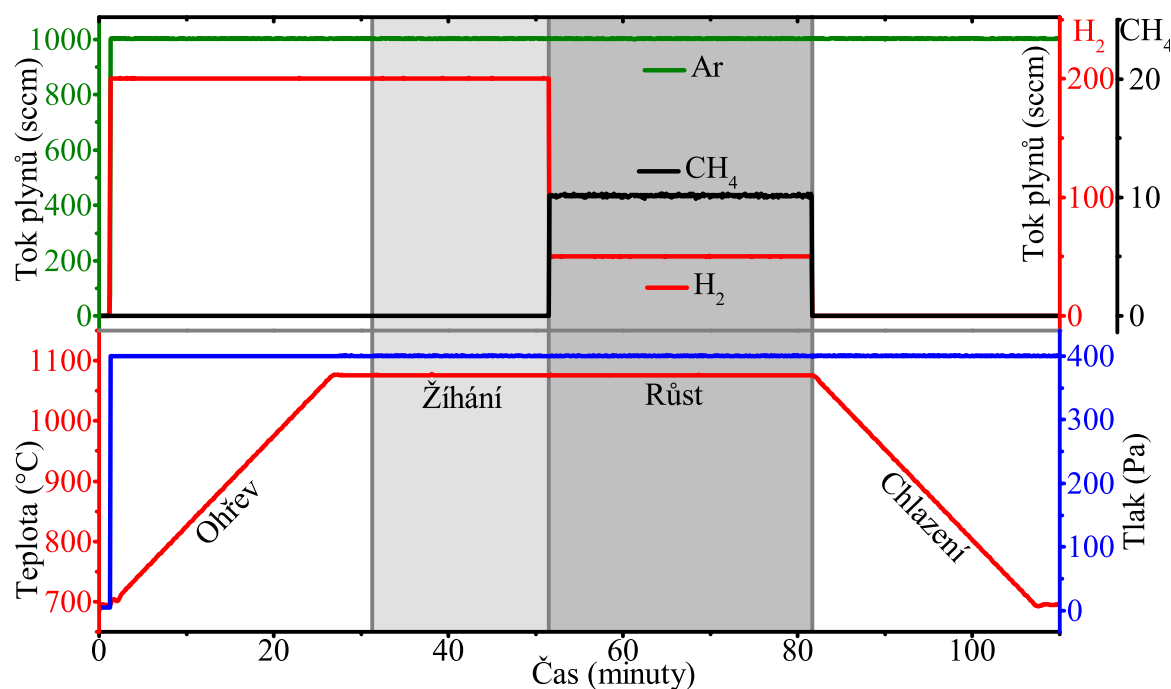


Obr. 8.8: Schematické znázornění zařízení Plasma Pro System 100 pro výrobu tenkých vrstev metodou PECVD. (a) Horní pohled na aparaturu. Zakládací komora je od reaktoru oddělena těsnícím ventilem a obě komory jsou zvláště čerpány rotačními vývěvami na základní tlak menší než 10^{-3} Pa . Škrťací ventil je možné při růstu vrstev použít k nastavení požadovaného tlaku uvnitř reaktoru. (b) Boční pohled průřezem reaktoru. Plyny vstupující horní stranou do reaktoru proudí při růstu grafenu kolmo na povrch měděné fólie, která je položena na molybdenový držák a ohřívána ze spodní strany topným odporovým drátem. Při teplotách vyšších než $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ je nutné použít tepelné štíty.

(CH₄), oxid dusný (N₂O), fluorid uhličitý (CF₄), acetylen (C₂H₂) a amoniak (NH₃), jejichž toky jsou řízeny počítačem ovládanými ventily. Vstup těchto plynů je homogenně rozložen v horní straně reaktoru tak, aby bylo zajištěno jejich rovnoměrné proudění na povrchu substrátu. Plyny jsou následně čerpány spodní stranou reaktoru přes škrťací ventil, kterým je nastavován tlak uvnitř reaktoru v rozmezí 0,1–700 Pa. Spodní strana vzorku je ohřívána topným odporovým drátem zabudovaným v reaktoru, který je připojen ke zdroji stejnosměrného napětí.

8.2.1 Růst polykrystalického grafenu v Plasma Pro System 100

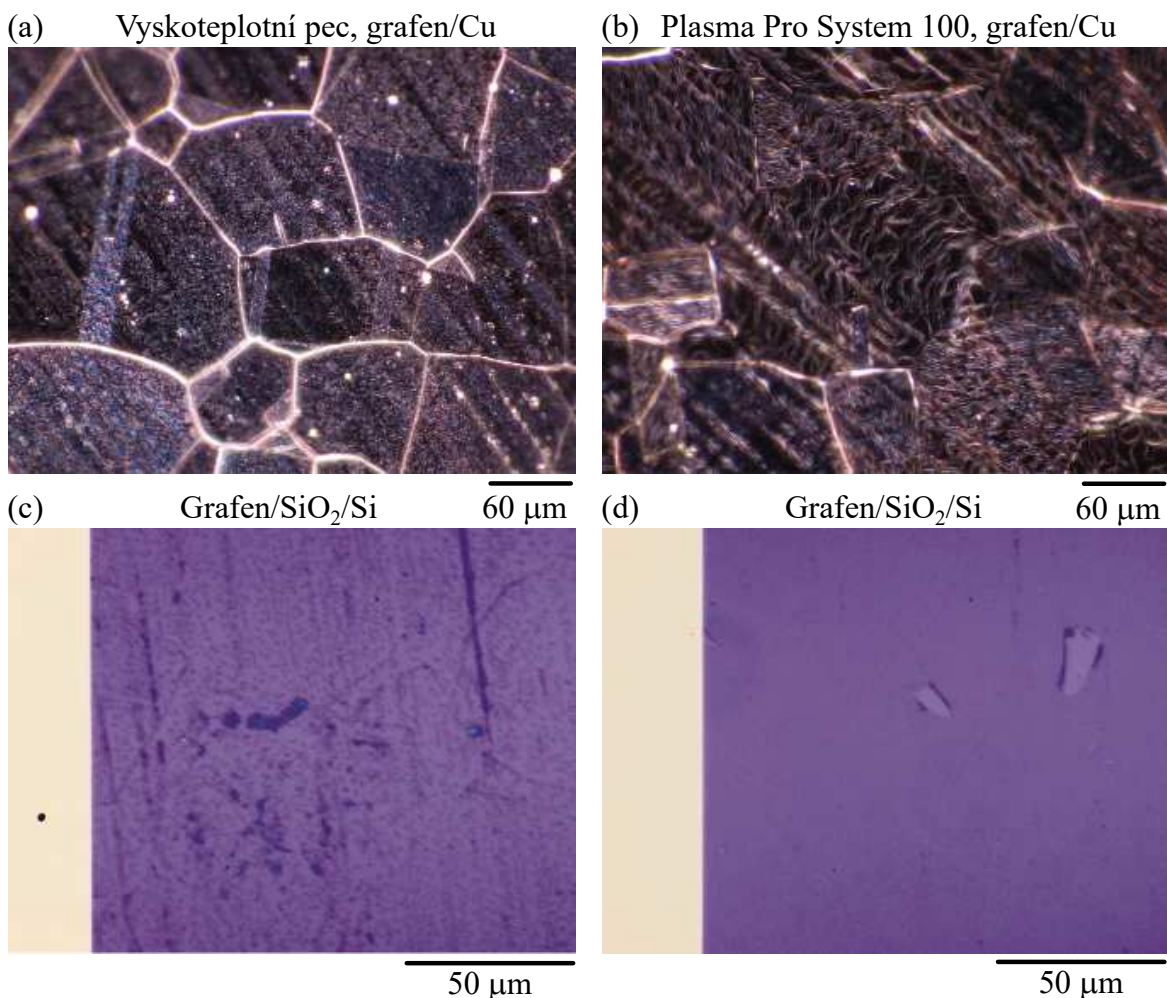
V reaktoru Plasma Pro System 100 byl za podmínek uvedených na obr. 8.9 proveden růst polykrystalického grafenu klasickou metodou CVD. Komerční měděná fólie o tloušťce 25 μm a rozměrech 50 × 50 mm byla položena do zakládací komory na molybdenový držák a poté i s držákem přesunuta do reaktoru, který byl zahřát na teplotu 695 °C. Následně byl do reaktoru vpuštěn vodík a argon tokem 200 sccm a 1000 sccm. Tlak byl při celé proceduře udržován na hodnotě 400 Pa. Za těchto podmínek byla po dobu třiceti minut zvyšována teplota reaktoru na 1075 °C. Měděná fólie se následně po dobu dvaceti minut žihala v toku vodíku a argonu. Růst grafenu byl poté proveden připouštěním 10 sccm metanu po dobu třiceti minut. V posledním kroku byl vzorek třicet minut chlazen na teplotu 695 °C v toku argonu a následně ve vakuu přesunut do zakládací komory.



Obr. 8.9: Experimentální podmínky růstu polykrystalického grafenu v aparatuře Plasma Pro System 100. Měděná fólie byla žihána při teplotě 1075 °C a tlaku 400 Pa v toku vodíku a argonu. Růst grafenu byl proveden při stejné teplotě i tlaku připouštěním velmi malého množství metanu do reaktoru.

Růst polykrystalického grafenu v komerční aparatuře je ve srovnání s růstem ve vysokoteplotní peci značně odlišný. Plyny v komerční aparatuře proudí mnohem větším tokem kolmo na povrch měděné fólie. Do reaktoru je navíc přiváděn argon, který během depozice snižuje množství mědi odpařené z povrchu fólie a celkově uklidňuje reakci na jejím povrchu. Argon při depozici také snižuje pravděpodobnost usazování nežádoucích atomů. Při růstu je navíc použito přibližně stokrát menší procentuální zastoupení metanu, což může zabránit tvorbě několikvrstvého grafenu nebo usazování shluků uhlíkových atomů. Teplota i proudění plynů jsou v komerční aparatuře homogenněji rozloženy a vzorek je možné při teplotách nižších než 695 °C ihned přesunout do zakládací komory a tím rychle zchladit.

Na obr. 8.10a, b jsou ukázány snímky povrchů měděných fólií po růstu grafenu ve vysokoteplotní peci a komerční aparatuře, které byly pořízeny optickým mikroskopem v temném poli. Měření v tomto režimu je založeno na detekci rozptýleného světla. Místa s větší drsností, jako např. hranice měděných zrn nebo nečistoty, jsou tak v obrázcích detekovány jako světlá místa na tmavém pozadí. Z výsledků je zřejmé, že grafen na

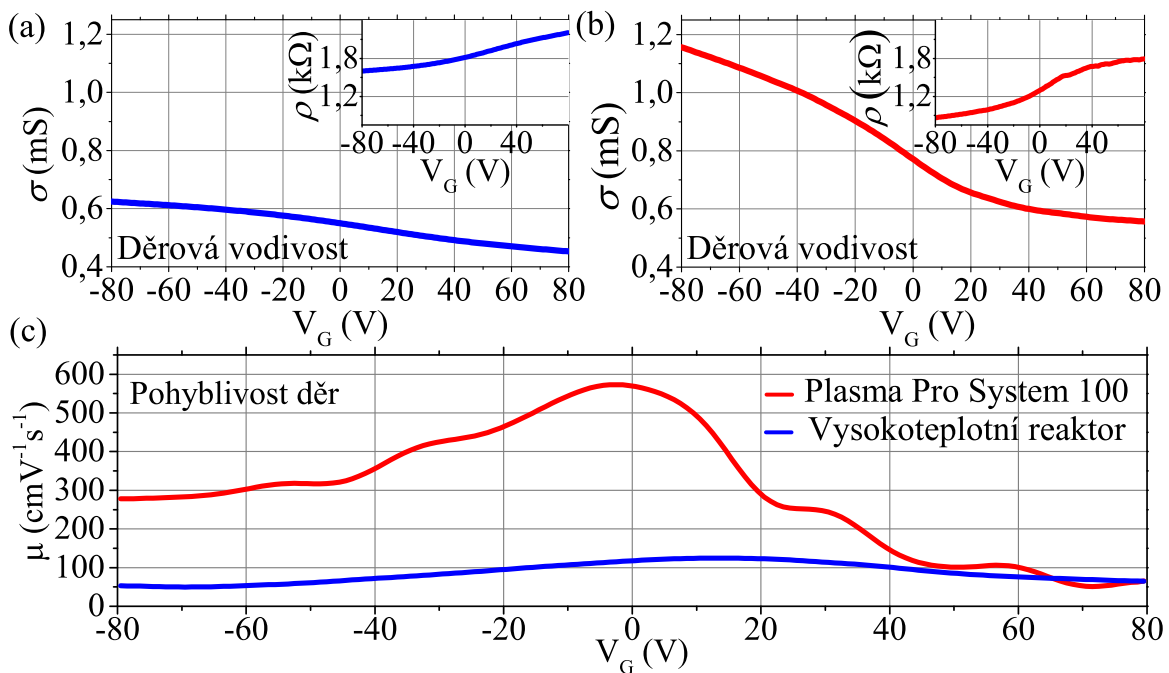


Obr. 8.10: (a, b) Povrchy měděných fólií s grafenem měřené optickým mikroskopem v temném poli. Růst grafenu na povrchu vzorku ukázaného v (a) byl proveden ve vysokoteplotní peci, na vzorku v (b) v zařízení Plasma Pro System 100. (c, d) Grafenová vrstva ze vzorků v (a, b) po jejím přenesení na křemíkový substrát s 280 nm SiO₂. Z výsledků je zřejmé, že grafen vyrobený ve vysokoteplotní peci obsahuje mnohem větší počet nečistot.

měděné fólii z vysokoteplotní pece obsahuje mnohem větší počet nečistot, které na obr. 8.10a značí světlé body. Rentgenovou energiově disperzní analýzou EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) bylo zjištěno, že většina těchto nečistot z vysokoteplotní pece je složena z křemíku a kyslíku [112]. Jejich nejpravděpodobnějším zdrojem jsou tedy stěny křemenného reaktoru, ze kterých se za vysokých teplot odpařuje SiO_2 a dopadá na povrch fólie. Dalším podstatným rozdílem mezi růsty grafenu v komerční a vysokoteplotní peci je velikost měděných zrn a atomárních teras, které na obr. 8.10b značí jejich zvýrazněné hranice. V případě růstu grafenu v komerční aparatuře dosahuje velikost měděných teras až $5 \times 5 \mu\text{m}$ a je mnohem větší než při růstu grafenu ve vysokoteplotní peci. Právě velikost těchto teras značně ovlivňuje kvalitu výsledné grafenové vrstvy. Malé měděné terasy na povrchu fólií zvyšují hustotu iniciačních míst pro růst grafenu, a zmenšují tak i velikost grafenových zrn v polykrystalické struktuře grafenu, což snižuje pohyblivost nosičů. Při přenosu grafenu z měděných fólií s menšími měděnými terasami na rovný substrát navíc častěji dochází k přehýbání grafenu, a tím k vytváření míst se třemi a více vrstvami. Na obr. 8.10c, d jsou ukázány snímky povrchů křemíkových substrátů s 280 nm SiO_2 , na které byly přeneseny grafenové vrstvy z měděných fólií na obr. 8.10a, b. Mnohem větší počet nečistot je opět pozorován u vzorku, který byl vyroben ve vysokoteplotní peci.

8.2.2 Transportní vlastnosti grafenu z Plasma Pro System 100

Z grafenu vyrobeného ve vysokoteplotní peci a zařízení Plasma Pro System 100 byly následně vytvořeny polem řízené tranzistory. Výroba, geometrické uspořádání experimentu a elektrické zapojení vzorku bylo provedeno stejným způsobem jako u grafenového tranzistoru v kapitole 11.2. Měření probíhalo na vzduchu. Měrná vodivost grafenové vrstvy vyrobené ve vysokoteplotním reaktoru v závislosti na hradlovém napětí je ukázána na obr. 8.11a. Snižující se hodnota vodivosti s rostoucím hradlovým napětím značí, že se Diracův bod nachází v kladných hodnotách hradlového napětí. Grafenová vrstva je tak pozitivně dopována a majoritními nosiči náboje jsou při měřených hodnotách hradlového napětí díry. Nejpravděpodobnějším zdrojem pozitivního dopování grafenové vrstvy jsou molekuly vzduchu usazené na jejím povrchu. Stejným způsobem byla naměřena i závislost na obr. 8.11b pro grafen vyrobený v zařízení Plasma Pro System 100. Z naměřených dat vodivosti byly následně vypočítány hodnoty děrové pohyblivosti pro různé hodnoty hradlového napětí. Výsledky jsou ukázány na obr. 8.11c. Nejvyšší děrové pohyblivosti dosahuje grafenová vrstva vyrobená v komerční aparatuře při nulovém hradlovém napětí. Podle očekávání je pohyblivost této vrstvy přibližně pětikrát vyšší než pohyblivost grafenu, který byl vyroben ve vysokoteplotním reaktoru.



Obr. 8.11: Transportní vlastnosti grafenových vrstev, které byly vyrobeny ve (a) vysokoteplotním reaktoru, (b) zařízení Plasma Pro System 100. Diracův bod se pravděpodobně nachází v kladných hodnotách hradlového napětí mimo měřený rozsah. (c) Hodnoty pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na hradlovém napětí, které byly vypočítány z dat v (a, b).

9 „Hall bar“ struktura

Tato kapitola je zaměřena na popis výroby a měření transportních vlastností „Hall bar“ struktury. Polykrystalický grafen, použitý pro její výrobu, byl přenesen na křemíkový substrát s nevodivou vrstvou SiO_2 o tloušťce 280 nm. Byl tak vytvořen polem řízený tranzistor (FET), u kterého je možné změnou hradlového napětí měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu.

9.1 Příprava struktury

Polykrystalický grafen byl pro výrobu „Hall bar“ struktury připraven metodou CVD na komerční měděné fólii za podmínek uvedených v tabulce 8.1A. V prvním kroku výroby byla grafenová vrstva přenesena na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 , na kterém byly předpřipraveny Ti/Au značky o výšce 40 nm. Rotačním nanášením byly následně na povrch grafenu nanесeny dvě vrstvy PMMA, první (50 PMMA A11) o tloušťce 50 nm a druhá (495 PMMA A11) o tloušťce 300 nm. Výhodou první méně koncentrované vrstvy je menší počet nečistot usazených na povrchu grafenu po jejím odstranění. Elektronovou litografií a iontovým naprašováním Ti/Au kontaktů o tloušťce 3/45 nm bylo poté na povrchu grafenu vytvořeno šest vodivých kontaktů.

Následným krokem bylo odstranění grafenu mezi zlatými kontakty a vytvarování struktury „Hall bar“. Na povrch grafenu byly tedy opět nanесeny stejné vrstvy PMMA a elektronovým svazkem určena místa, ze kterých byl reaktivním iontovým leptáním v kyslíku grafen odstraněn. Postupný proces výroby „Hall bar“ struktury, měřený optickým mikroskopem, je ukázán na obr. 9.1.

9.2 Charakterizace struktury Ramanovým mikroskopem

„Hall bar“ struktura, ukázaná na obr. 9.2a, byla nejdříve charakterizována skenovacím Ramanovým mikroskopem. Zkoumaná oblast byla rozdělena na 40×40 míst a v každém bodě bylo naměřeno Ramanovo spektrum v rozmezí $10\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Na obr. 9.2b jsou v těchto bodech vykresleny intenzity G, 2D a Si-píků. Ramanova spektra měřená na struktuře „Hall bar“ jsou typická pro jednu vrstvu grafenu. Málo intenzivní D-pík, obvykle na hranách struktury nebo na hranicích grafenových zrn, značí minimální množství poruch grafenové mříže. Tmavé oblasti v intenzitě G a 2D-píku na obr. 9.2b jsou místa bez grafenu, který byl odstraněn reaktivním iontovým leptáním, popř. oblasti pod zlatými kontakty, které Ramanův signál grafenu odstiňují. Nepřímou informaci o grafenu je v tomto případě možné získat i z intenzity Si-píku, která je maximální v oblastech bez grafenu, nižší pod grafenem a nulová pod zlatými kontakty.

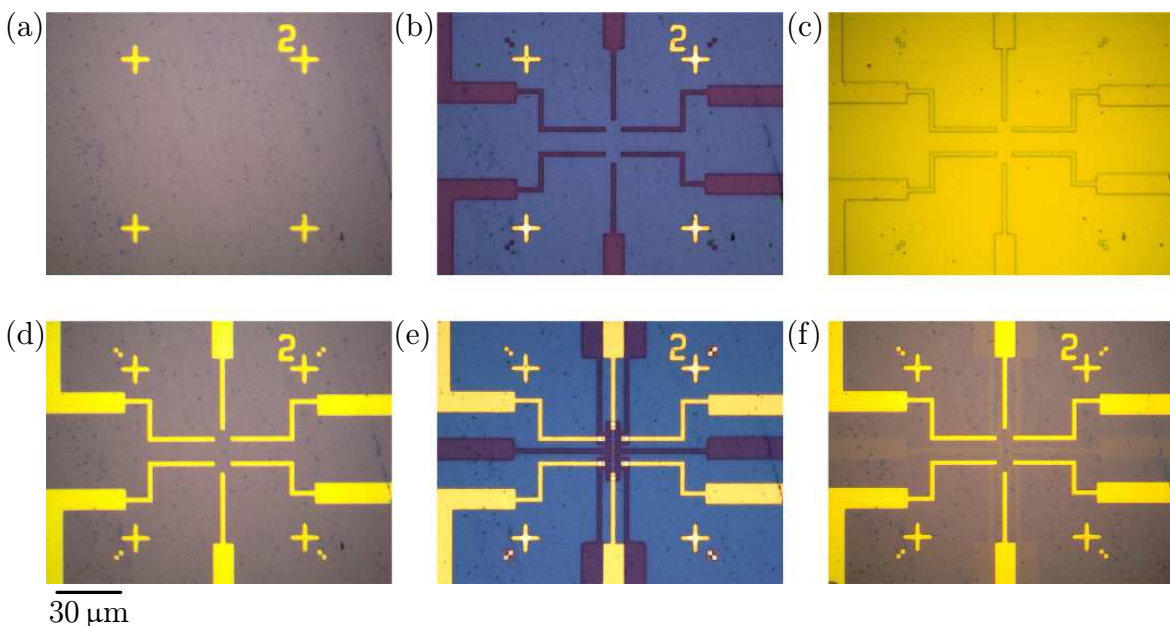
Při výrobě zlatých kontaktů však během odstraňování nepotřebného zlata na PMMA docházelo na mnoha místech i k odstranění kontaktů, jako např. na obr. 9.2c. Z následné charakterizace tohoto místa Ramanovým mikroskopem na obr. 9.2d je zřejmé, že došlo i k odstranění grafenu, který byl umístěn pod zlatým kontaktem. Vzhledem k tomu, že nedošlo k poškození žádného kontaktu ležícího pod grafenem, je pravděpodobné, že odstraňování zlatých kontaktů je způsobeno nízkou adhezí mezi grafenem

a křemíkovým substrátem. Při výrobě zlatých kontaktů elektronovou litografií je tedy nezbytné grafen pod kontakty nejdříve odstranit.

9.3 Měření funkčnosti kontaktů střídavým proudem

Prvním nepřímým měřením spojitosti kontaktů a grafenové vrstvy může být optická mikroskopie a Ramanova spektroskopie. Pro skutečné měření vodivosti vrstvy a kontaktů je však nutné vytvořit vodivé spojení mezi vzorkem a měřicími přístroji. Kontakty na obr. 9.2a byly na povrchu křemíkového substrátu spojeny se zlatými plochami o velikosti $100 \times 100 \mu\text{m}$, které byly vyrobeny současně se zlatými značkami. Pro vytvoření vodivého spojení těchto ploch s částmi držáku vzorku, které je již možné spojit s měřicími přístroji, bylo použito ultrazvukové bondování velmi tenkého zlatého drátku.

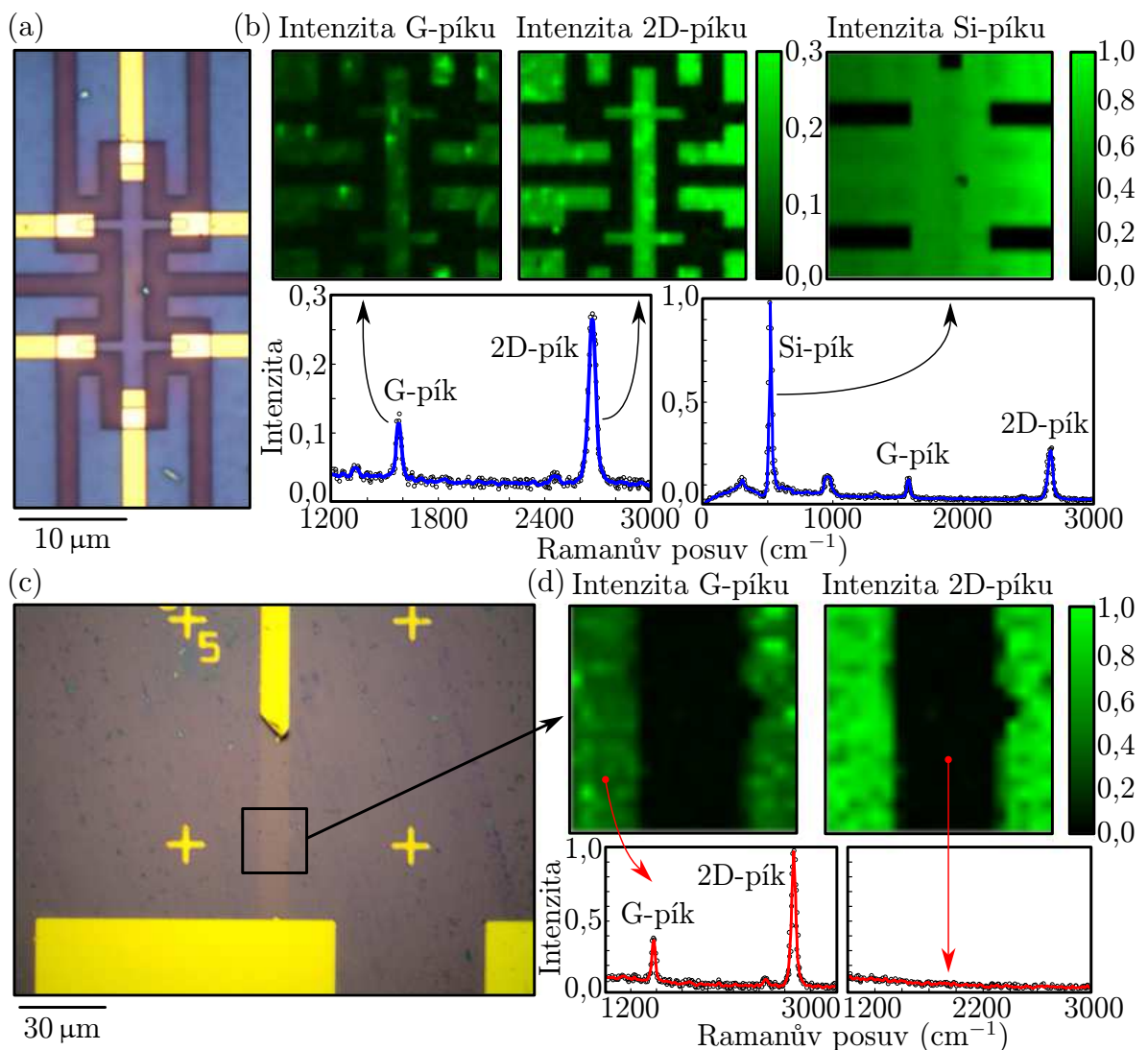
Na obr. 9.3 je znázorněno elektrické schéma zapojení v případě, že je měřen odpor mezi kontakty 1 a 3. Jako zdroj elektrického proudu I byl použit Lock-in zesilovač SR830 umožňující generovat napětí U o velikosti 0–5 V a frekvenci 1 mHz až 102 kHz. Předřadný odpor $R_P = 10 \text{ M}\Omega$, který je mnohem větší než odpor měřené struktury R_m , určuje proud procházející obvodem $I = U/R_P$. Odpor R_T o velikosti $1 \text{ k}\Omega$, který je v obvodu umístěn vždy před neuzemněným kontaktem, je určen pro ochranu vzorku a měřicích přístrojů v případě zkratu.



Obr. 9. 1: Proces výroby grafenové „Hall bar“ struktury měřený optickým mikroskopem. (a) Polykrystalický CVD grafen přenesený na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 a předpřipravenými Ti/Au značkami. (b) První krok elektronové litografie pro tvorbu zlatých kontaktů. Na povrch grafenu byly nanесeny dvě vrstvy PMMA a elektronovým svazkem ozářena místa kontaktů, ze kterých bylo PMMA odstraněno ve vývojce. (c) Iontové naprášení Ti/Au o tloušťce $3/45 \text{ nm}$. (d) Zlaté kontakty na povrchu grafenu po odstranění PMMA a nepotřebného zlata. (e) Druhý krok elektronové litografie pro odstranění grafenu kolem struktury „Hall bar“ a zlatých kontaktů. Grafen byl následně z míst bez PMMA odstraněn reaktivním iontovým leptáním v kyslíku. (f) Výsledná „Hall bar“ struktura se zlatými kontakty po odstranění PMMA z druhého litografického kroku.

V tabulce 9.1 jsou uvedeny naměřené hodnoty odporů R_m mezi kontaktem +, ke kterému byl přiveden proud I , a uzemněným kontaktem -. Při měření bylo použito napětí $U = 1$ V a frekvence 133 Hz. Výpočet proudu procházejícího měřenou strukturou je možné provést bez zahrnutí jejího odporu, protože předřadný odpor R_P je přibližně tisíckrát větší. Proud procházející vzorkem je tedy $I = U/R_P = 100$ nA. Uvedené hodnoty odporu R_m již nezahrnují odpor R_T , který byl odečten.

Odpor se podařilo naměřit pouze u třech kontaktů, na obr. 9.3a značených 1, 2 a 3. U ostatních kontaktů pravděpodobně při bondování nedošlo k vodivému spojení mezi zlatým drátkem a kontakty. Poškozené kontakty, jako např. na obr. 9.2c, v tomto případě elektrický proud vést mohou, protože jsou vodivě spojeny vrstvou grafenu. Transportní měření „Hall bar“ struktury by však těmito místy ovlivněno bylo, obzvláště pak při použití magnetického pole.



Obr. 9. 2: (a) „Hall bar“ struktura měřená optickým mikroskopem. (b) Výsledky měření rastrovacího Ramanova mikroskopu na oblasti ukázané v obrázku (a). Zkoumaná plocha byla rozdělena na 40×40 míst a v každém bodě bylo naměřeno Ramanovo spektrum. Vykreslené intenzity G a 2D-píku značí oblasti s grafenem. (c) Poškozený zlatý kontakt. (d) Ramanova spektra grafenu dokazující nízkou adhezi mezi křemíkovým substrátem a grafenem.

Tabulka 9.1: Naměřené hodnoty odporů mezi kontakty „Hall bar“ struktury.

	Pin	Pin	R_m		Pin	Pin	R_m		Pin	Pin	R_m
	+	-	(k Ω)		+	-	(k Ω)		+	-	(k Ω)
R_{12}	1	2	10,95	R_{21}	2	1	10,95	R_{12Z}	3	1, 2	15,25
R_{13}	1	3	16,45	R_{31}	3	1	16,45	R_{13Z}	2	1, 3	10,15
R_{23}	2	3	20,25	R_{32}	3	2	20,25	R_{23Z}	1	2, 3	8,25

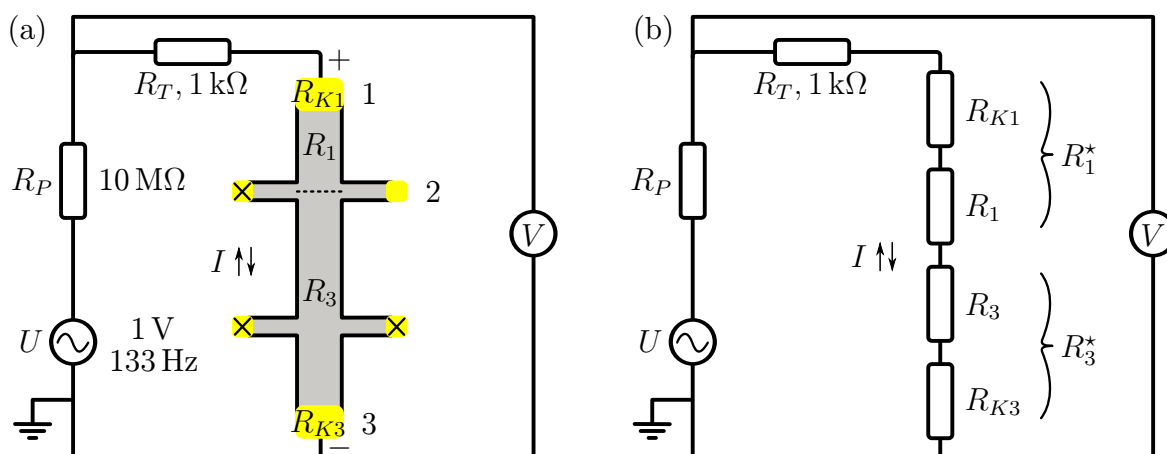
Naměřené hodnoty odporů R_m zahrnují odpory kontaktů R_K a odpory grafenové vrstvy R , která byla rozdělena na tři části podle obr. 9.4a. Pro různé konfigurace dvoubodového měření ukazaného na obr. 9.3a, ve kterém jsou tyto odpory zapojeny do série, pak platí tři rovnice se šesti neznámými, tři pro odpory grafenu R a tři pro odpory kontaktů R_K

$$R_{12} = R_{K1} + R_1 + R_2 + R_{K2} = R_1^* + R_2^*, \quad (50)$$

$$R_{13} = R_{K1} + R_1 + R_3 + R_{K3} = R_1^* + R_3^*, \quad (51)$$

$$R_{23} = R_{K2} + R_2 + R_3 + R_{K3} = R_2^* + R_3^*, \quad (52)$$

Další možné konfigurace měření byly provedeny uzemněním dvou různých kontaktů (1–3) podle obr. 9.4. V tomto modelu je uvažováno paralelní zapojení uzemněných částí grafenu. Výsledky naměřených odporů R_{XXZ} jsou uvedeny v tabulce 9.1, ve které XX značí čísla uzemněných kontaktů. Pro takto zapojené odpory pak platí další tři rovnice



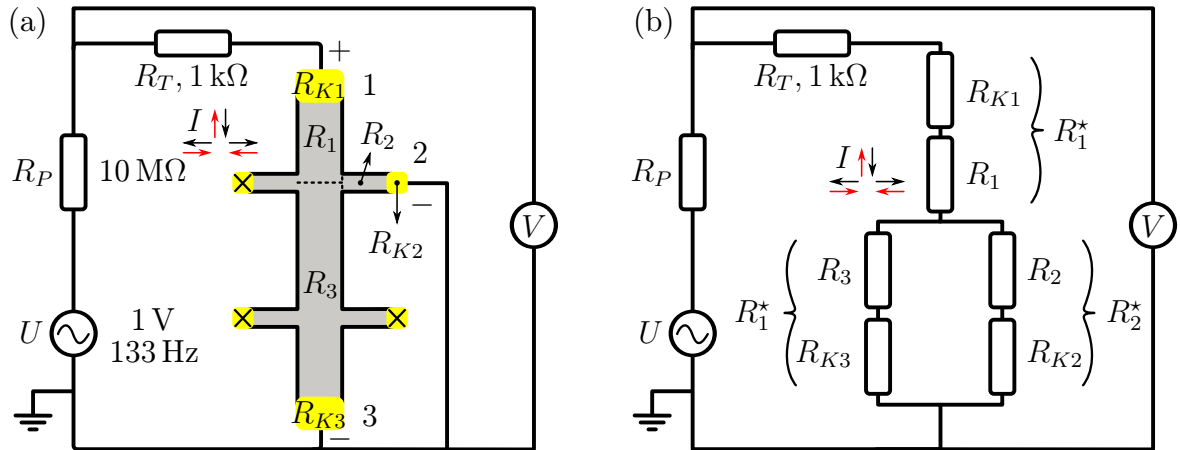
Obr. 9.3: (a) Schematické znázornění dvoubodového měření odporu „Hall bar“ struktury mezi kontakty 1 a 3. Proud $I = 100$ nA, procházející obvodem ze zdroje střídavého napětí o velikosti $U = 1$ V, je určen převážně předřadným odporem R_P , který je mnohem větší než velikosti ostatních odporů. Vrstva grafenu byla rozdělena na dvě části s odpory R_1 a R_3 . Odpory kontaktů jsou označeny jako R_{K1} a R_{K3} . Odpor R_{13} , který je roven součtu odporů kontaktu a grafenu, tedy $R_{K1} + R_1 + R_3 + R_{K3}$, je z měřeného napětí V možné vypočítat jako $R_{13} = V/I - R_T$. (b) Elektrické schéma obvodu z obrázku (a).

$$R_{12Z} = R_{K3} + R_3 + \left(\frac{1}{R_1 + R_{1K}} + \frac{1}{R_2 + R_{2K}} \right)^{-1} = R_3^* + \left(\frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_2^*} \right)^{-1}, \quad (53)$$

$$R_{13Z} = R_{K2} + R_2 + \left(\frac{1}{R_1 + R_{1K}} + \frac{1}{R_3 + R_{3K}} \right)^{-1} = R_2^* + \left(\frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_3^*} \right)^{-1}, \quad (54)$$

$$R_{23Z} = R_{K1} + R_1 + \left(\frac{1}{R_2 + R_{2K}} + \frac{1}{R_3 + R_{3K}} \right)^{-1} = R_1^* + \left(\frac{1}{R_2^*} + \frac{1}{R_3^*} \right)^{-1}. \quad (55)$$

Řešení všech šesti rovnic (50–55) však z analytického hlediska nevede ke správnému řešení, protože jsou provázány Kirchhoffovými zákony. Zahrnutím odporů kontaktů R_K do jednotlivých odporů grafenu R , tedy $R^* = R + R_K$, je však možné ověřit, zda je uvažovaný model sériově a paralelně zapojených odporů na obr. 9.4b správný. Odporů kontaktů R_K bývají mnohem menší než odpor měřené vrstvy a způsob jejich měření je popsán v [113]. Řešením rovnic (50–52) je tedy možné získat hodnoty odporů $R_1^* = 3,58 \text{ k}\Omega$, $R_2^* = 7,38 \text{ k}\Omega$, $R_3^* = 12,88 \text{ k}\Omega$ a jejich následným dosazením do rovnic (53–55) i $R_{12Z}^* = 15,28 \text{ k}\Omega$, $R_{13Z}^* = 10,17 \text{ k}\Omega$, $R_{23Z}^* = 8,26 \text{ k}\Omega$. I přes to, že uvažovaný model popisuje spíše měření odporu na třech oddělených částech grafenu, vypočítané hodnoty odporů R_{XXZ}^* se téměř shodují s naměřenými R_{XXZ} v tabulce 9.1. Tento model je tedy možné použít i při výpočtu měrného odporu „Hall bar“ struktury v kapitole 9.5.



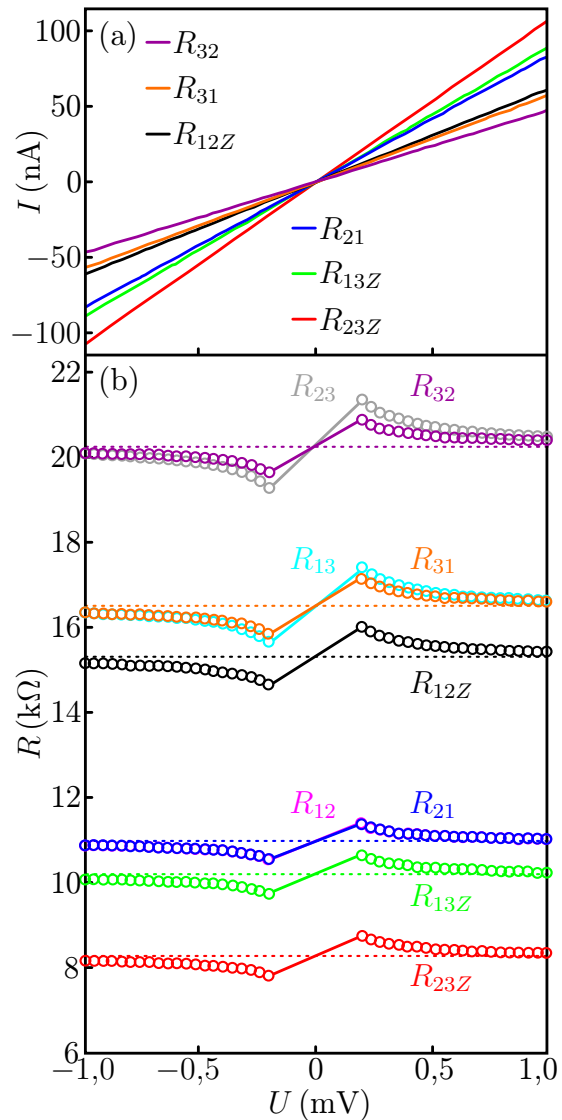
Obr. 9.4: (a) Schematické znázornění měření odporu „Hall bar“ struktury mezi kontaktem 1 a dvěma uzemněnými kontakty 2 a 3. Obvodem ze zdroje střídavého napětí prochází proud o velikosti $I = 100 \text{ nA}$. Vrstva grafenu byla rozdělena na tři části s odpory R_1 , R_2 a R_3 . Odporů kontaktů jsou označeny jako R_{K1} , R_{K2} a R_{K3} . Odpor R_{23Z} , který je roven součtu sériově a paralelně zapojených odporů podle rovnice (55), je z měřeného napětí V možné vypočítat jako $R_{23Z} = V/I - R_T$. (b) Elektrické schéma obvodu z obrázku (a).

9.4 Měření funkčnosti kontaktů stejnosměrným proudem

Odpory „Hall bar“ struktury byly měřeny také při použití zdroje stejnosměrného napětí, kterým byl v obr. 9.3 nahrazen Lock-in zesilovač a předřadný odpor R_P . Proud I , procházející ze zdroje napětí pouze odporem R_T a „Hall bar“ strukturou, byl měřen vloženým ampérmetrem.

Na obr. 9.5a jsou ukázány výsledky $I - U$ měření vodivosti různých uspořádání, které byly provedeny v rozmezí nastaveného napětí $U = \pm 1$ mV. Lineární závislost těchto velmi málo zašuměných měření může sloužit jako důkaz kvalitního vodivého spojení, protože v uvedeném rozsahu potvrzuje platnost Ohmova zákona. Tyto výsledky jsou na obr. 9.5b přepočítány i na hodnoty odporů $R = U/I$, které již nezahrnují vložený odpor $R_T = 1$ k Ω . Je zřejmé, že s rostoucí velikostí procházejícího proudu dochází k ustalování odporů k určitým, v obrázku přerušovanými čarami značeným, hodnotám. Pro napětí $U > 0,5$ mV, popř. $U < -0,5$ mV, je již však odchylka měřených dat od těchto středních hodnot menší než 3%.

Hodnoty těchto odporů se téměř shodují s odpory uvedenými v tabulce 9.1, které byly naměřeny při použití střídavého proudu. Pro měření základních transportních vlastností tohoto pole řízeného tranzistoru je tedy možné použít oba způsoby. Při následném připojení hradlového napětí byl však použit Lock-in zesilovač, který vyčítá hodnoty měřeného napětí na určité, předem nastavené, frekvenci, a minimalizuje tak vliv nežádoucího proudu, který může procházet nevodivou vrstvou z hradla.



Obr. 9.5: (a) Proud I procházející strukturou „Hall bar“ v závislosti na přiloženém napětí U pro různá zapojení funkčních kontaktů. (b) Vypočtené hodnoty odporů z (a), od kterých byl odečten odpor $R_T = 1$ k Ω .

9.5 Výpočet měrného odporu

Výpočet měrného odporu ρ je popsán v kapitole 7.1. Podobným způsobem je možné postupovat i při určování měrného odporu „Hall bar“ struktury z dat naměřených v tabulce 9.1. Vzhledem k tomu, že se však podařilo vodivě spojit pouze tři kontakty, není možné provádět přesné měření podélné složky měrného odporu ρ_{xx} , a napětí je tak vždy měřeno na kontaktech, ke kterým byl přiveden proud I . Odporů zlatých kontaktů R_K jsou ve výpočtu zanedbány.

Nejjednodušším případem je určení měrného odporu ρ_{13} mezi kontakty 1 a 3 z naměřeného odporu R_{13} . Uvažujeme-li v měřené části struktury konstantní měrný odpor ρ_{13} , pak z geometrie „Hall bar“ struktury ukázané na obr. 9.6 platí

$$R_{13} = \rho_{13} \frac{L_1}{W_1} + \rho_{13} \frac{L_3}{W_3} \rightarrow \rho_{13} = \frac{W_1 W_3}{W_1 L_3 + W_3 L_1} R_{13} = 1,732 \text{ k}\Omega. \quad (56)$$

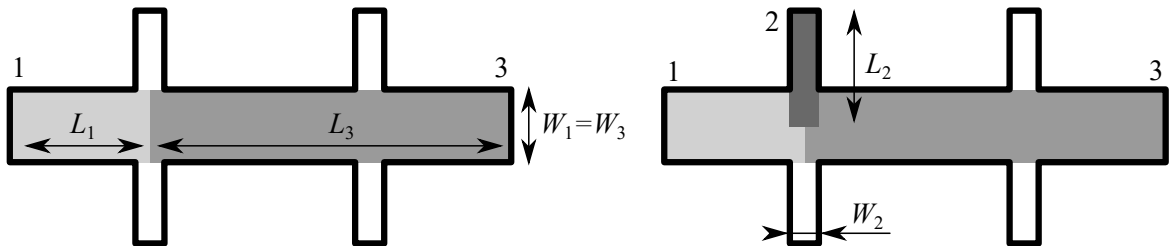
Pro určení měrných odporů ρ_{12} a ρ_{23} byl proveden podobný výpočet s odpovídajícími indexy. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.2. Vypočítané hodnoty jsou si velmi blízké, což značí poměrně homogenní grafenovou vrstvu. Složitější je ale výpočet při uzemnění dvou kontaktů. Pokud jsou uzemněny například kontakty 2 a 3, proud vycházející z kontaktu 1 se podle prvního Kirchhoffova zákona ve vzorku rozděluje. Pokud je v celé struktuře opět uvažováno konstantní rozložení měrného odporu ρ_{23Z} , pro celkový naměřený odpor R_{23Z} platí

$$R_{23Z} = \rho_{23Z} \frac{L_1}{W_1} + \left[\left(\rho_{23Z} \frac{L_2}{W_2} \right)^{-1} + \left(\rho_{23Z} \frac{L_3}{W_3} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (57)$$

z čehož je možné vypočítat hodnotu měrného odporu

$$\rho_{23Z} = \frac{W_1 (W_2 L_3 + W_3 L_2)}{W_1 L_2 L_3 + W_2 L_1 L_3 + W_3 L_1 L_2} R_{23Z} = 1,881 \text{ k}\Omega. \quad (58)$$

Stejným způsobem byl proveden i výpočet měrného odporu grafenové vrstvy při uzemnění kontaktů ve zbývajících uspořádáních, tedy ρ_{12Z} a ρ_{13Z} . Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.2. I v tomto případě jsou si výsledky vypočítaných měrných odporů velmi blízké. Nejvyšší hodnoty však dosahuje měrný odpor vždy v případě, pokud prochází proud kontaktem 2. Tento vzrůst může souviset s větším počtem poruch grafenové mřížky v okolí kontaktu. Nejpravděpodobněji se tedy v blízkosti kontaktu 2 nachází hranice grafenových zrn.



$$L_1 = 4,0 \text{ }\mu\text{m} \quad L_2 = 3,5 \text{ }\mu\text{m} \quad L_3 = 15,0 \text{ }\mu\text{m} \quad W_1 = 2,0 \text{ }\mu\text{m} \quad W_2 = 1,0 \text{ }\mu\text{m} \quad W_3 = 2,0 \text{ }\mu\text{m}$$

Obr. 9.6: Schematické znázornění geometrického uspořádání „Hall bar“ struktury. V obrázku jsou ukázány rozměry, které byly použity při výpočtu měrného odporu grafenové vrstvy.

Tabulka 9.2: Vypočítané hodnoty měrných odporů ρ mezi kontakty „Hall bar“ struktury.

	Pin +	Pin −	ρ (k Ω)		Pin +	Pin −	ρ (k Ω)		Pin +	Pin −	ρ (k Ω)
ρ_{12}	1	2	1,991	ρ_{21}	2	1	1,991	ρ_{12Z}	3	1, 2	1,738
ρ_{13}	1	3	1,732	ρ_{31}	3	1	1,732	ρ_{13Z}	2	1, 3	1,999
ρ_{23}	2	3	1,841	ρ_{32}	3	2	1,841	ρ_{23Z}	1	2, 3	1,881

9.6 Transportní vlastnosti „Hall bar“ struktury

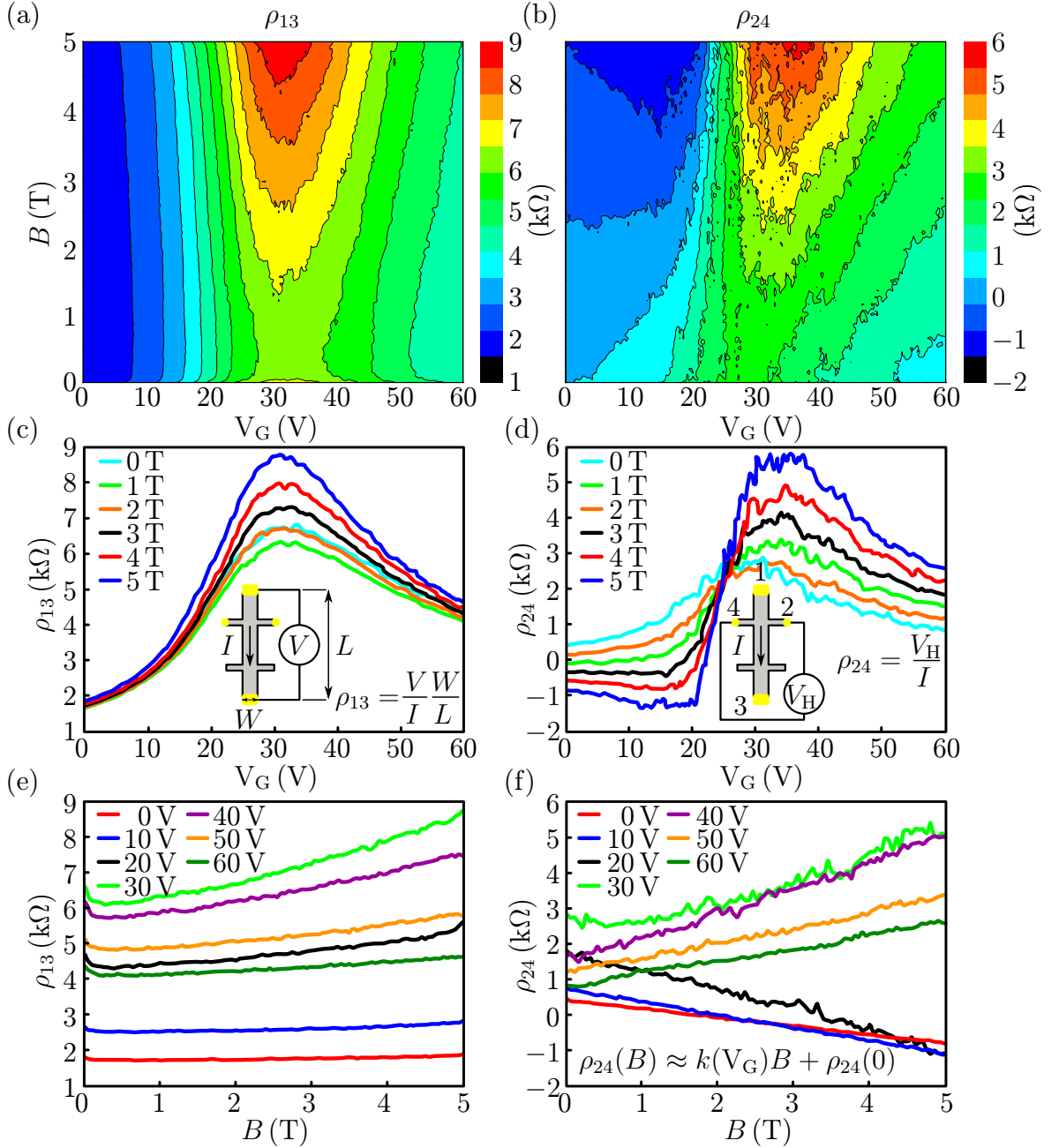
Pro měření transportních vlastností „Hall bar“ struktury byla použita speciální Dewarova nádoba s tekutým heliem, která umožňuje měření v nízkých teplotách a magnetickém poli až do hodnoty 5 T. Měření bylo provedeno na ETHZ (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) ve Švýcarsku. Vzorek byl před experimentem nejprve zasunut do vakuové komory, která byla následně vyčerpána rotační a turbomolekulární vývěvou. Pro odstranění adsorbovaných molekul vody a vzduchu z povrchu grafenu byla komora po vyčerpání i se vzorkem dvě hodiny ohřívána na teplotě 100 °C. Poté byla komora vsunuta do Dewarovy nádoby s tekutým heliem, a ochlazená tak na teplotu 4,2 K.

Po ochlazení vzorku bylo zjištěno, že vlivem náhlých změn teplot došlo u „Hall bar“ struktury k vytvoření nového vodivého spojení i v kontaktu 4, který je schematicky ukázán na vloženém obr. 9.7d. Tento kontakt, který leží naproti kontaktu 2, umožňuje v magnetickém poli při průchodu elektrického proudu mezi kontakty 1 a 3 měření Hallova napětí V_H . Z tohoto důvodu byl k měřicí aparatuře připojen další Lock-in zesilovač SR830, který mezi kontakty 2 a 4 umožňuje vyčítání hodnot Hallova napětí na stejné frekvenci, jako je frekvence proudu generovaného mezi kontakty 1 a 3. Podélnou složku měrného odporu ρ_{xx} nebylo možné vzhledem k nevhodnému uspořádání funkčních kontaktů měřit. V tomto směru byla zaznamenávána pouze hodnota měrného odporu mezi kontakty 1 a 3, tedy ρ_{13} .

Měření složek měrného odporu ρ_{13} a ρ_{24} probíhalo současně. Nejprve byla změřena jejich závislost na hradlovém napětí v nulovém magnetickém poli. Výsledky jsou světle modrou barvou ukázány na obr. 9.7c, d. Ze závislosti složky ρ_{13} na hradlovém napětí vyplývá, že se Diracův bod vlivem žihání a chladnutí vzorku posunul do hodnoty $V_G = 32$ V. Za těchto podmínek bylo měření složky ρ_{13} ve srovnání s měřením na vzduchu velmi stabilní a reprodukovatelné. Při měření složky ρ_{24} v závislosti na hradlovém napětí při nulovém magnetickém poli dochází k podobným změnám jako u složky ρ_{13} . Její hodnota je však podle rovnice (17) přímo úměrná magnetickému poli a nepřímo úměrná koncentraci nosičů náboje ($\rho_{24} = B_z/n_n e$). Teoreticky by tak bez použití magnetického pole měla být složka ρ_{24} nulová ve všech hodnotách hradlového napětí s výjimkou Diracova bodu, ve kterém se koncentrace nosičů náboje blíží nule. Pozorované výsledky tak značí, že při tomto měření nebylo magnetické pole zcela nulové a změny měrného odporu jsou vyvolané změnou koncentrace nosičů náboje.

V následných experimentech byly měřeny závislosti složek ρ_{13} a ρ_{24} na hradlovém napětí v různých magnetických polích s krokem 0,1 T až do hodnoty 5 T. Výsledky jsou ukázány na obr. 9.7a, b. Řezy těchto závislostí v magnetických polích s krokem 1 T jsou ukázány na obr. 9.7c, d. Podle rovnice (16) by neměla složka podélného měr-

ného odporu záviset na magnetickém poli. Z výsledků je ale zřejmé, že vlivem magnetického pole dochází k zvětšování závislosti složky ρ_{13} na hradlovém napětí a k největším změnám dochází v místě Diracova bodu. V případě dvoubodového měření složky ρ_{13} je však nutné vzít v úvahu, že výsledná závislost je ovlivněna Hallovým napětím, které pravděpodobně pozorovanou závislost vyvolává. Při hradlovém napětí $V_G = 60$ V, ve

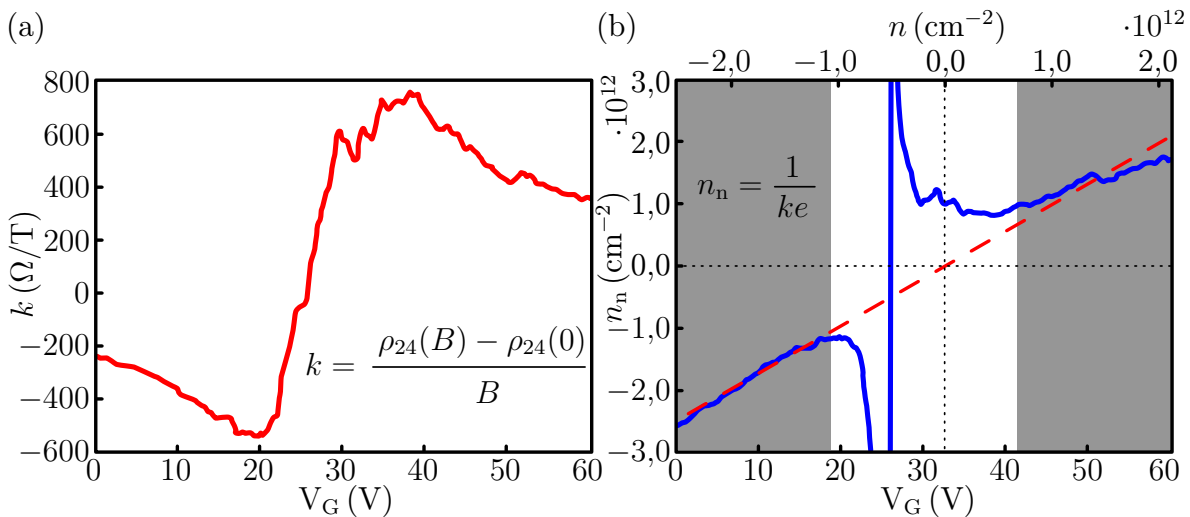


Obř. 9.7: Transportní vlastnosti „Hall bar“ struktury při teplotě 4,2 K. (a, b) Složky měřných odporů ρ_{13} a ρ_{24} v závislosti hradlovém napětí a magnetickém poli. Diracův bod se nachází na hodnotě $V_G = 32$ V. (c, d) Hodnoty měřných odporů ρ_{13} a ρ_{24} v závislosti na hradlovém napětí, které byly naměřeny v různých magnetických polích. (e, f) Řezy obrázků (a, b) v různých hodnotách hradlových napětí. Ze směrnic lineárních závislostí složek měřného odporu ρ_{24} na magnetickém poli byly následně vypočítány koncentrace nosičů nábojů v grafenu n_n při různých hradlových napětích.

kterém jsou majoritními nosiči náboje elektrony, dochází vlivem zvyšování magnetického pole k růstu odporu. Následným snižováním hradlového napětí se zmenšuje koncentrace elektronů v grafenu, a podle rovnice $\rho_{24} = B_z/n_n e$ odpor roste. Maximální hodnoty dosahuje složka ρ_{13} v blízkosti Diracova bodu, ve kterém je koncentrace nosičů náboje minimální. V hodnotách hradlového napětí kolem $V_G = 20$ V se stávají majoritními nosiči náboje díry a odpor prudce klesá, což souvisí se změnou polarity nosičů náboje. Při snižování hradlového napětí, a tedy zvyšování koncentrace děr v grafenu, dochází ve vyšších magnetických polích opět k mírnému vzrůstu odporu.

Na obr. 9.7e, f jsou ukázány řezy z obr. 9.7a, b v různých hradlových napětích. Na obr. 9.7f je zřejmá lineární závislost složky ρ_{24} na magnetickém poli, což odpovídá rovnici $\rho_{24} = B_z/n_n e$ v případě, když nedochází ke změně koncentrace nosičů. Směrnice této závislosti tedy udává hodnotu $1/n_n e$, ze které je možné vypočítat koncentraci nosičů náboje. Tato koncentrace by se měla rovnat změně koncentrace n vyvolané hradlovým napětím. Ve vyšších koncentracích nosičů náboje se tedy strmost směrnice zmenšuje. Pokud jsou majoritními nosiči náboje při měření díry, strmost směrnice je záporná. V případě elektronové vodivosti je směrnice kladná.

Lineární závislosti měrného odporu ρ_{24} na magnetickém poli byly ve všech naměřených hodnotách hradlového napětí proloženy přímkami. Na obr. 9.8a jsou ukázány jejich směrnice k v závislosti na hradlovém napětí, ze kterých byly na obr. 9.8b přepočítány koncentrace nosičů náboje jako $n_n = 1/ke$. Koncentrace nosičů náboje n , která byla vyvolána změnou hradlového napětí, je vynesena v horní části grafu. Její nulová hodnota je posunuta do polohy Diracova bodu, tedy $V_G = 32$ V. Červená přerušovaná čára v grafu značí hodnoty koncentrace nosičů náboje n_n , které odpovídají hodnotám koncentrací nosičů n vyvolaných změnou hradlového napětí. Z výsledků je zřejmé, že při koncentracích elektronů nebo děr větších než $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ jsou naměřené a vypočtené koncentrace n_n a n téměř identické. Pro určení menších koncentrací nosičů nábojů v grafenu tak není měření Hallova napětí vhodné.

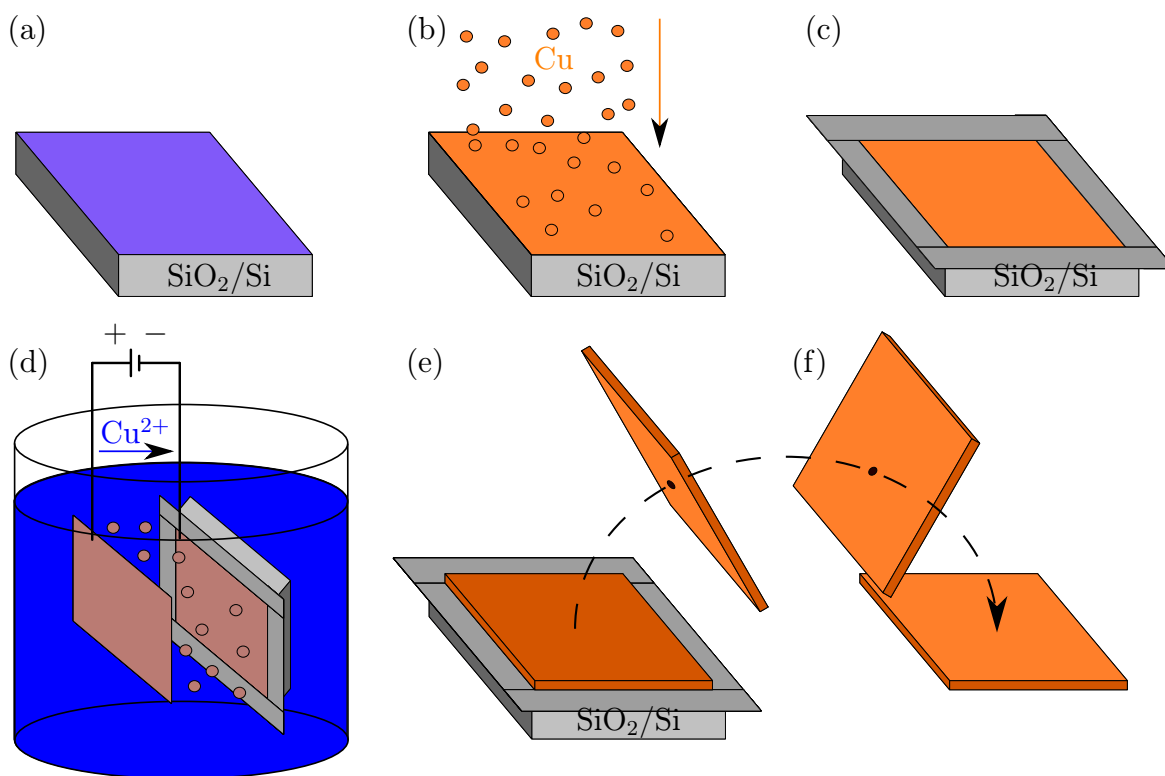


Obr. 9.8: (a) Směrnice přímk v různých hodnotách hradlového napětí, které byly určeny lineárním proložením závislosti složek ρ_{24} měrného odporu na magnetickém poli. (b) Koncentrace nosičů náboje n_n v závislosti na hradlovém napětí, která byla vypočítána ze směrnice přímk v obrázku (a). Pro koncentrace elektronů i děr větších než $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ se koncentrace vyvolaná změnou hradlového napětí n téměř shoduje s koncentrací n_n vypočtenou z Hallova napětí.

10 Atomárně rovné měděné fólie

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.3, nejčastěji používaným substrátem pro růst grafenu metodou CVD jsou válcované měděné fólie, které je vhodné před depozicí elektrochemicky čistit a následně vyrovnávat žiháním v toku vodíku za vysokých teplot. Pro odstranění vlivu nečistot, vycházející ze způsobu výroby komerčních fólií, jsme použili výrobu vlastních, atomárně rovných, měděných fólií.¹

Na obr. 10.1 je schematicky znázorněn proces jejich výroby [114]. V prvním kroku je iontovým naprašováním naneseno 800 nm velmi čisté mědi (99,999 %) na křemíkový substrát pokrytý 280 nm SiO_2 . Následně je elektrodepozicí v roztoku síranu měďnatého CuSO_4 , kyseliny sírové H_2SO_4 a vody vytvořena 24 μm tlustá vrstva mědi. Zakrytí hran vzorku před elektrodepozicí lepicí páskou, popř. nevodivým polymerem, na obr. 10.1c je nutné proto, aby nedocházelo k depozici mědi přes hrany vzorku a pronikání elektrolytu na rozhraní SiO_2 a mědi. Po elektrodepozici je vzorek několikrát opláchnut ve vodě a 24 hodin sušen na vzduchu. Mechanické odloupení měděné fólie v posledním kroku výroby je umožněno nízkou adhezí mezi SiO_2 a mědí.



Obr. 10. 1: Proces výroby atomárně rovné měděné fólie. Na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 (a) je iontovým naprašováním naneseno 800 nm velmi čisté mědi (b). Následně jsou hrany vzorku zakryty lepicí páskou či nevodivým polymerem (c) a elektrodepozicí v roztoku síranu měďnatého (CuSO_4), kyseliny sírové (H_2SO_4) a vody nanesena vrstva mědi o tloušťce 24 μm (d). Nízká adheze mezi SiO_2 a mědí umožňuje mechanické odloupení vyrobené fólie z křemíkového substrátu (e). Pohled na atomárně rovný povrch měděné fólie definovaný převážně drsností SiO_2 (f).

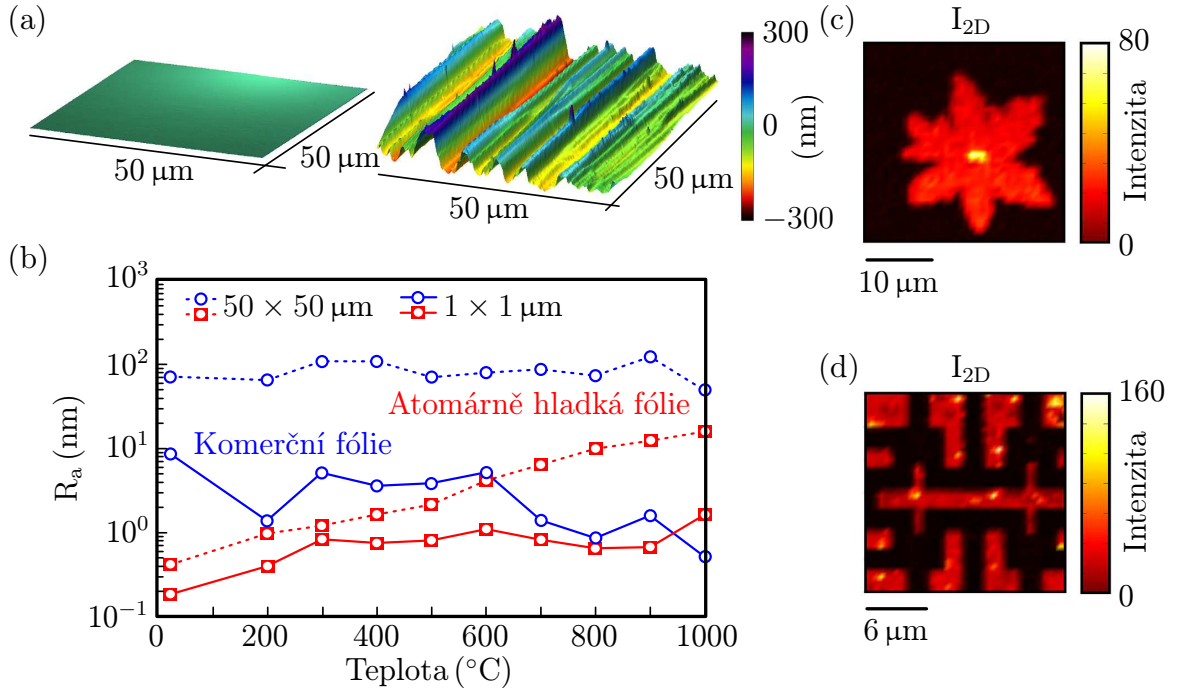
¹Výsledky experimentů výroby grafenu na atomárně hladkých měděných fóliích popsanych v této kapitole, včetně obrázků, byly autorem publikovány v roce 2014 v časopise Nanotechnology [114].

Drsnost povrchu takto vyrobené fólie je ze strany, která byla před odloupenutím v kontaktu s křemíkovým substrátem, určena především drsností SiO_2 . Na obr. 10.2a je ukázáno srovnání morfologie povrchu této a komerční měděné fólie měřené mikroskopem AFM. Drsnost povrchu na ploše $50 \times 50 \mu\text{m}$ je u komerčních fólií $R_a = 70 \text{ nm}$, zatímco u vyrobených atomárně hladkých fólií je $R_a = 0,42 \text{ nm}$, tedy přibližně o dva řády méně. Vyrobené fólie jsou také mnohem čistější. Spektra z fotoelektronové rentgenové spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) prokázala, že čistota povrchu je určena především kvalitou použité mědi při iontovém naprašování. Pozorovány byly pouze nečistoty ze vzduchu, které se po odloupenutí fólie usadily na povrchu. Před odloupenutím fólie je navíc povrch chráněn proti oxidaci, čehož je možné využít pro uchovávání neoxidovaného povrchu. Růst grafenu je také z části ovlivněn množstvím usazeného oxidu na povrchu mědi, proto je odloupenutí fólie vhodné provést těsně před depozicí. Jedna monovrstva oxidu se na povrchu mědi vytvořila přibližně pět minut po odloupenutí.

Depozice grafenu byla prováděna při podmínkách uvedených v tabulce 8.1D současně na atomárně rovné a komerční měděné fólie. Nejdříve byly zkoumány změny morfologie povrchů měděných substrátů při růstu grafenu v rozmezí teplot $200\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledky drsností povrchů měřených AFM mikroskopem na plochách $1 \times 1 \mu\text{m}$ a $50 \times 50 \mu\text{m}$ jsou ukázány na obr. 10.2b. Při zvyšující se teplotě dochází k rekrystalizaci substrátu, která se na ploše $50 \times 50 \mu\text{m}$ u atomárně rovných měděných fólií projevuje zvyšováním jejich drsnosti. U komerčních fólií tato změna není zřejmá, protože jejich drsnost je určena především velkými nerovnostmi vzniklými při jejich válcování. I přes rekrystalizaci povrchu však zůstává drsnost povrchu rovných fólií na velkých plochách mnohem menší než u komerčních fólií. Hlavní výhodou nižší drsnosti povrchu je, že se grafen při jeho přenášení na rovný substrát méně přehýbá.

Růst grafenu je na obou fóliích za stejných podmínek velmi odlišný. U komerčních fólií došlo k vytvoření souvislé polykrystalické vrstvy, zatímco na atomárně rovných fóliích vyrostla jednotlivá grafenová zrna do velikosti až $30 \mu\text{m}$. Velké množství nečistot a defektů podmiňuje formování polykrystalické struktury grafenu na povrchu komerční fólie. Naopak jejich snížené množství na povrchu atomárně rovných fólií zmenšuje koncentraci nukleačních míst pro růst grafenu, a tím podporuje růst velkých krystalů. Kvalita grafenu přeneseného na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 byla vyhodnocena Ramanovou spektroskopií a transportními experimenty.

Jak bylo uvedeno v kapitole 5.1, Ramanovo spektrum grafenu obsahuje v rozmezí $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ tři významné píky – D, G a 2D. Poruchy ve struktuře grafenu značí D-pík a z poměru intenzit G a 2D-píku je možné odhadnout počet vrstev. Tento poměr je však ovlivněn i typem substrátu [75], proto bývá vhodnější použít pro charakterizaci počtu vrstev například intenzitu 2D-píku. Na obr. 10.2c,d jsou ukázány výsledky měření rastrovacím Ramanovým mikroskopem. Měřená plocha byla v obou případech rozdělena na 30×30 pixelů, v každém bodě bylo naměřeno Ramanovo spektrum a vykreslena intenzita 2D-píku. Na obr. 10.2c je ukázáno zrno grafenu na křemíkovém substrátu s 280 nm SiO_2 , které bylo vytvořeno na atomárně hladké měděné fólii. Silnější intenzita 2D-píku uprostřed zrna značí nukleační místo růstu, ve kterém obvykle bývá více vrstev grafenu. Polykrystalický grafen z komerční měděné fólie byl nejdříve přenesen na SiO_2 a poté elektronovou litografií a plazmatickým leptáním vytvarován do struktury „Hall bar“ (obr. 10.2d), u které je možné snadněji vyhodnotit transportní vlastnosti. Místa s vyšší intenzitou 2D-píku mohou v tomto případě být nukleační místa růstu grafenu, ale i hranice zrn a defekty.



Obr. 10.2: (a) Morfologie povrchu atomárně hladké (vlevo) a komerční (vpravo) měděné fólie měřená AFM mikroskopem na ploše $50 \times 50 \mu\text{m}$ před růstem grafenu. (b) Drsnost povrchu měděných fólií po růstu grafenu za různých teplot v rozmezí 200–1000 °C na plochách $1 \times 1 \mu\text{m}$ a $50 \times 50 \mu\text{m}$. (c) Mapa intenzit 2D-píku grafenového zrna vyrobeného na atomárně hladké měděné fólii a přeneseného na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 . Vyšší intenzita uprostřed zrna značí více vrstev grafenu v nukleačním místě jeho růstu. (d) Mapa intenzit 2D-píku polykrystalického grafenu vyrobeného na komerční měděné fólii a přeneseného na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 . Grafen byl následně elektronovou litografií a plazmatickým leptáním vytvářován do struktury „Hall bar“. Místa s vyšší intenzitou 2D-píku mohou značit více vrstev grafenu, defekty a hranice zrn.

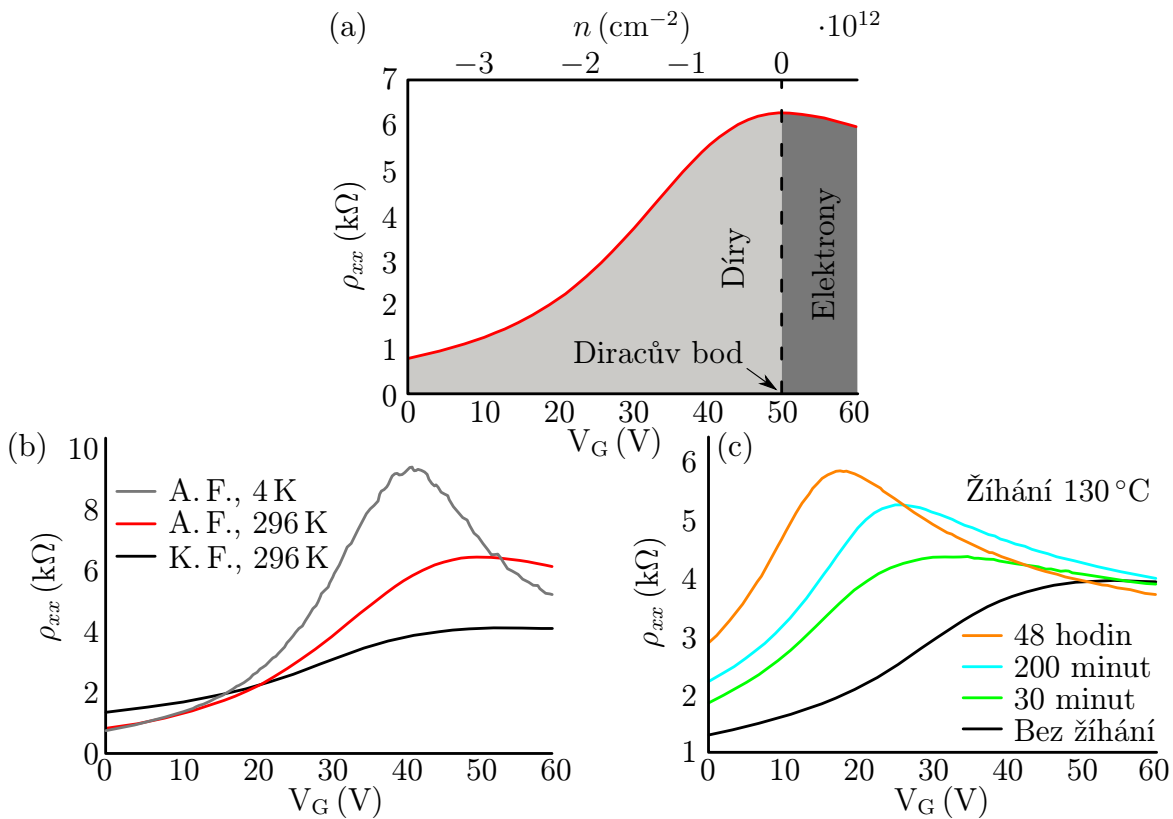
Z připravených struktur byly přivedením kontaktů na grafen a křemíkový substrát vytvořeny polem řízené tranzistory (FET). Na obr. 10.3a je ukázána závislost vypočítaného měrného odporu ρ_{xx} na hradlovém napětí V_G , která byla měřena mezi dvěma kontakty na grafenovém zrně přeneseném z atomárně hladké fólie. Šířka měřené oblasti byla v tomto případě rovna její délce $W = L$ a grafen nebyl tvarován do struktury „Hall bar“. Diracův bod leží na hodnotě 50 V, což odpovídá p-dopovanému grafenu koncentrací $n \approx 3,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Při hodnotách hradlového napětí větších než 50 V jsou tedy majoritními nosiči náboje elektrony, při menších díry. Střední vzdálenost d_s mezi srážkami nosičů náboje je možné vypočítat ze vztahu pro balistický transport [115]

$$d_s = \frac{\hbar\mu}{e} \sqrt{\pi n}, \quad (59)$$

ve kterém \hbar je redukovaná Planckova konstanta. Pohyblivost děr při jejich koncentraci $n = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ je přibližně $\mu = 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což odpovídá střední vzdálenosti mezi srážkami $d_s = 59 \text{ nm}$. Závislost měrného odporu na hradlovém napětí pro strukturu „Hall bar“ o délce $L = 19 \mu\text{m}$ a šířce $W = 2 \mu\text{m}$, tvořenou grafenem vyrobeným na komerční fólii, je ukázána na obr. 10.3c. Vypočtená hodnota pohyblivosti děr pro koncentraci $n = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ je $\mu = 1200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a střední vzdálenost mezi srážkami

$d_s = 20$ nm. Přibližně třikrát nižší pohyblivost nosičů náboje u grafenu vyrobeného na komerčních fóliích je způsobena především vyšším počtem defektů a hranicemi zrn. Měření transportních vlastností grafenového zrna vyrobeného na atomárně rovné fólii při teplotě 4 K, ukázané na obr. 10.3c, vede ke snížení počtu srážek nosičů s fonony, a tím ke zvýšení jejich pohyblivosti na hodnotu $\mu = 4400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, která odpovídá střední vzdálenosti mezi srážkami $d_s = 73$ nm.

Diracův bod je za pokojových teplot v případech obou tranzistorů na podobné hodnotě hradlového napětí. U grafenu vyrobeného metodou CVD bývá tento posuv způsoben adsorbovanými molekulami vody a organických rozpouštědel, které byly použity při jeho přenosu z měděného substrátu. Na obr. 10.3c je ukázán posuv Diracova bodu k nižším hodnotám hradlového napětí vlivem žíhání struktury „Hall bar“ ve vakuu na teplotě 130 °C, který je možný vysvětlit desorpcí molekul usazených na povrchu grafenu. Pravděpodobně, molekuly usazené na rozhraní grafenu a substrátu, které není snadné žíháním odstranit, způsobují posuv Diracova bodu na 17 V i po 48 hodinách žíhání. Pohyblivost nosičů náboje se během žíhání mírně zmenšuje [116].



Obr. 10. 3: (a) Závislost měrného odporu ρ_{xx} grafenového zrna na hradlovém napětí V_G , které bylo přeneseno z atomárně rovné měděné fólie na křemíkový substrát pokrytý 280 nm SiO_2 . Diracův bod je posunut do hodnoty $V_G = 50$ V, což odpovídá p-dopovanému grafenu o koncentraci $n \approx 3,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. (b) Srovnání transportních vlastností grafenu vyrobeného na atomárně rovné (A. F.) a komerční (K. F.) měděné fólii. Pohyblivost děr je za pokojových teplot u grafenu vyrobeného na atomárně rovné fólii přibližně třikrát větší. (c) Vliv žíhání ve vakuu při teplotě 130 °C na transportní vlastnosti grafenu vyrobeného na komerčních fóliích. Diracův bod se vlivem žíhání posouvá k nulové hodnotě hradlového napětí, zatímco pohyblivost děr po 48 hodinách mírně klesá z hodnoty $1230 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ na $1180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

11 Depozice gallia na grafenový tranzistor

Experimentální výsledky v této kapitole popisují vývoj transportních vlastností grafenových polem řízených tranzistorů během depozice gallia. V průběhu této depozice dochází mezi grafenem a galliovými atomy k vytvoření vazby a k přenosu náboje, který grafenovou vrstvu může za určitých podmínek silně dopovat.

11.1 Teoretický popis rozhraní mezi grafenem a okolím

Vazby grafenu s okolními atomy mohou silně ovlivňovat jeho valenční elektrony, způsobovat posuv Diracova bodu a také měnit typ dopování grafenu [117, 118]. Jeden z nejčastějších vlivů na transportní vlastnosti grafenu tedy souvisí s jeho vazbami k materiálům, které jsou používány jako substráty, např. SiO₂ [16, 119–121], BN [122, 123], MoS₂ [124], SiC [40] a kovy v případě grafenu vyrobeného metodou CVD [41–44]. Je však zřejmé, že elektrické vlastnosti grafenu budou ovlivněny i adsorbovanými atomy a molekulami.

11.1.1 Rozhraní mezi grafenem a kovy

Vzhledem k tomu, že pro měření transportních vlastností grafenu je nutné vytvořit vodivé spojení mezi grafenem a kovovými elektrodami, značné množství výzkumu bylo také zaměřeno na experimentální [125–128] a teoretické [129–133] studium přechodu mezi kovem a grafenem (K–G). Použitím teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory – DFT) bylo ukázáno [129], že různé druhy rozhraní K–G mohou být podle druhů vazeb rozděleny na dvě hlavní skupiny. První se vyznačuje slabšími vazbami a delšími vzdálenostmi mezi atomy (Cu, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, Al, Ga) a pro druhou jsou charakteristické silné vazby a tedy i kratší vzdálenosti mezi atomy (Ti, Cr, Co, Ni, Ru, Pd). Jedná se tak o fyzisorpci, respektive chemisorpci. Elektronové konfigurace jednotlivých kovů, a jejich rozdělení dle fyzisorpce a chemisorpce, jsou ukázané v tabulce 11.1.

Při fyzisorpci mezi kovem a grafenem nedochází k vytvoření silných chemických vazeb, a posuv Diracova bodu může být určen z rozdílu jejich výstupních prací. Tento rozdíl je však značně ovlivněn vznikem elektrického dipólu na jejich rozhraní. Kovy je u fyzisorpce možné dále rozdělit i do dvou podskupin podle typu interakce valenčního π orbitalu grafenu s valenčními elektrony kovů v sp (Al, Ga) nebo d (Ag, Cu, Au) hybridizovaných orbitalech [134]. Hliník a gallium se od ostatních kovů uvedených v tabulce 11.1 odlišují jedním elektronem v p orbitalu, který hybridizuje s elektrony v s orbitalu. Přenos náboje z kovu, a tedy i způsob dopování grafenu, je tak v těchto případech odlišný. Při chemisorpci dochází mezi valenčními orbitály kovu a grafenu k hybridizaci, která znemožňuje grafenu vést elektrický proud.

Teoretické studium rozhraní mezi kovem a grafenem může však také usnadnit i volbu katalyzátoru pro růst grafenu při chemické depozici z plynné fáze. Je známo, že katalytické vlastnosti kovů souvisí se zaplněním jejich valenčních d orbitalů [44]. Například měď ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$) má valenční d orbital zaplněn, a je proto méně reaktivní než kobalt ($[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$) nebo nikl ($[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$), v jejichž d orbitalech chybí tři nebo dva elektrony. Mezi valenčním π orbitalem grafenu a $4s$ orbitalem mědi mohou být během chemické

depozice z plynné fáze vytvářeny pouze slabé vazby, které souvisí s přeuspořádáním náboje. Měď je tedy vzhledem ke slabým vazbám ke grafenu a katalytickým účinkům nejpoužívanějším kovem pro jeho růst. Při formování vrstvy grafenu je však nutné zohlednit i rozpustnost uhlíku v kovech, která je popsána v kapitole 4.3.1. Není tak možné pouze z elektronové konfigurace prvků jednoznačně určit nejvhodnější kov pro katalýzu grafenu.

Tabulka 11.1: Elektronové konfigurace kovů, které jsou podle typů vazeb ke grafenu rozděleny na dvě skupiny. První z nich jsou kovy vázané ke grafenu chemisorpcí (Ti, Cr, Co, Ni, Ru, Pd), u kterých dochází k hybridizaci mezi valenčními d orbitaly kovu a π orbitaly grafenu. Kovy uvedené ve druhém a třetím sloupci jsou ke grafenu vázány fyzisorpcí. Vazby mezi kovem a grafenem jsou v tomto případě mnohem menší, umožňují však přenos náboje z kovu do grafenu. Hliník a gallium se od kovů uvedených ve druhém sloupci (Cu, Ag, Cd, Ir, Pt, Au) odlišují jedním elektronem v p orbitalu, který hybridizuje s elektrony v s orbitalu, což ovlivňuje i následný přenos náboje z kovu do π orbitalu grafenu [134].

Chemisorpce		Fyzisorpce			
Kov	Konfigurace	Kov	Konfigurace	Kov	Konfigurace
Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$
Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	Cd	[Kr] $4d^{10} 5s^2$		
Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	Ir	[Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$		
Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	Pt	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$		
Pd	[Kr] $4d^{10}$	Au	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$		

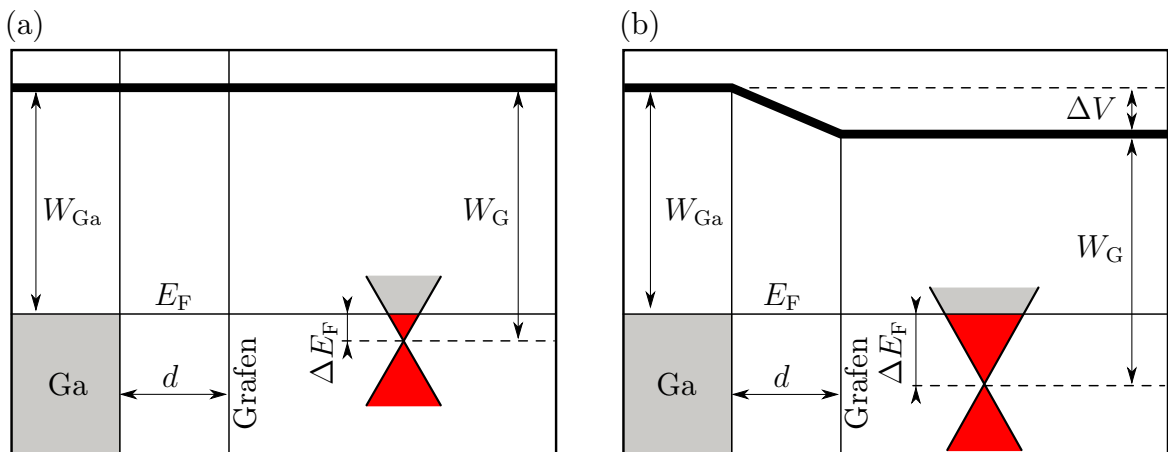
11.1.2 Rozhraní mezi grafenem a galliem

Gallium je chemický prvek III. A skupiny s protonovým číslem 31, který se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Teplota tání gallia je za standardních podmínek $29,78^\circ\text{C}$, a ve srovnání s ostatními kovy je tedy velmi lehce tavitelný. V současnosti se ve sloučeninách GaAs a GaN uplatňuje především v polovodičovém průmyslu, kde je používán pro výrobu různých typů tranzistorů a světlo emitujících diod. Ve spojení s grafenem jsou na jejich rozhraní (Ga–G) vytvořeny pouze slabší vazby a nedochází k silné hybridizaci jejich valenčních orbitalů. Tyto vazby způsobují pouze velmi malé mechanické napětí v grafenu, umožňují však přenos náboje z Ga do grafenu. Dochází tak k tzv. chemickému dopování, při kterém se mění koncentrace nosičů náboje v grafenu. U polem řízených tranzistorů se toto dopování projevuje změnou polohy Diracova bodu.

Na obr. 11.1a je ukázán energiový diagram pro Ga–G rozhraní o tloušťce d v případě fyzisorpce, u které není uvažována změna jejich výstupních prací vlivem vytvoření chemických vazeb mezi atomy. Jelikož je výstupní práce elektronů z grafenu $W_G = 4,6\text{ eV}$ větší než výstupní práce z gallia $W_{\text{Ga}} = 4,3\text{ eV}$, elektrony gallia přechází do vodivostního pásu grafenu a negativně jej dopují energií ΔE_F . Diracův bod se tak nachází pod Fermiho mezí E_F . Typ a velikost dopování jsou tak určeny pouze rozdílem výstupních prací grafenu a gallia. V tomto případě platí, že pokud je výstupní práce gallia

(popř. jiného kovu) menší než grafenu, je grafen dopován negativně, v opačném případě pozitivně. Při rovnosti výstupních prací kovu a grafenu by k žádnému přenosu náboje nedocházelo. Jedná se však pouze o modelový příklad, který ne zcela odpovídá experimentálním výsledkům.

Vhodnějším popisem je tak energiový diagram na obr. 11.1b, do kterého je zahrnuta energie spojená s vytvořením elektrického dipólu na rozhraní gallia a grafenu ΔV . Velikost této energie přímo souvisí se silou vazby mezi atomy, a tedy i se vzdáleností atomů na rozhraní, protože obvykle platí, že čím kratší jsou vzdálenosti mezi atomy, tím silnější jsou vazby mezi nimi. Zvětšování energie ΔV v tomto případě vede ke zvětšování vzdálenosti mezi Diracovým bodem a Fermiho mezí ΔE_F . Vodivostní pás grafenu by tak měl být více dopován elektrony.



Obr. 11. 1: (a) Energiový diagram pro Ga–G rozhraní v případě fyzisorpce, u které není uvažována energie spojená se vznikem elektrického dipólu ΔV . Výstupní práce elektronů z grafenu W_G je větší než z gallia W_{Ga} a Diracův bod je tak posunut o hodnotu ΔE_F pod Fermiho mez E_F . Grafen je negativně dopován. (b) Energiový diagram pro Ga–G rozhraní při zahrnutí energie, která je spojena se vznikem elektrického dipólu ΔV . Při zvětšování této energie dochází i ke zvětšování hodnoty ΔE_F a grafen je více negativně dopován.

11.1.3 Rozhraní mezi grafenem a zlatem

Pro rozhraní mezi grafenem a zlatem bylo experimentálně i teoreticky ukázáno [135], že chemické vazby, a s nimi související rozdíl výstupních prací, mohou být měněny množstvím deponovaného zlata. Bylo zjištěno, že jednotlivé atomy zlata dopují grafenovou vrstvu mnohem silněji než v případě pokrytí odpovídající monovrstvám zlata. To je způsobené tím, že při vyšším pokrytí se vytváří vazby mezi jednotlivými atomy zlata a vazba mezi grafenem a zlatem se zmenšuje. Je možné tedy uvažovat podobnou situaci jako na obr. 11.1b (výstupní práce elektronů ze zlata $W_{Au} = 5,1 \text{ eV}$ je větší než z grafenu $W_G = 4,6 \text{ eV}$), u které se však hodnota ΔV nejdříve zvětšuje a poté zmenšuje. Podobné chování bylo u grafenu pozorováno také při depozici platiny [125].

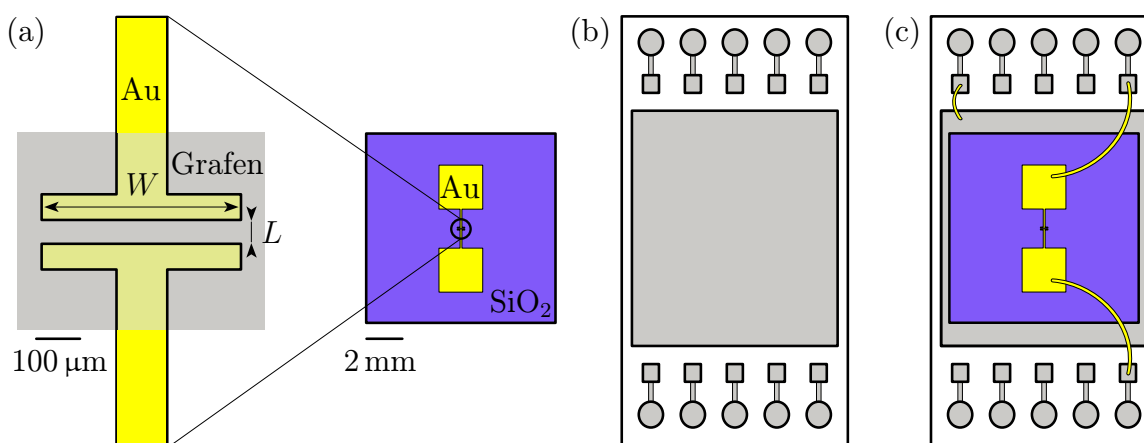
11.2 Transportní vlastnosti grafenu během depozice gallia

Gallium bylo pro depozici na grafen zvoleno vzhledem k jeho potenciálu při využití v plazmonice, sensorice a solárních člancích. Jak bylo uvedeno v kapitole 11.1.1, gallium se navíc od ostatních kovů odlišuje jedním elektronem v p orbitalu, který hybridizuje se zaplněným s orbitalem, a je tak ve srovnání s ostatními kovy během depozice gallia očekáván i odlišný přenos náboje z gallia do grafenu.

Pro měření změny dopování vrstvy grafenu vlivem depozice Ga atomů byla zvolena konfigurace polem řízeného tranzistoru, u kterého je možné měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu elektrickým polem, a tím i zaplnění valenčního, popř. vodivostního pásu elektrony. Místo nejnižší vodivosti, Diracův bod, pak určuje velikost i typ dopování. Z naměřené vodivosti grafenu v závislosti na hradlovém napětí je navíc možné vypočítat i změnu pohyblivosti nosičů náboje, která v případě jejího snižování může souviset se vznikem nových rozptylových center vlivem pevných vazeb mezi Ga a grafenem.

11.2.1 Příprava grafenových tranzistorů

Na obr. 11.2a je ukázána geometrie zlatých elektrod, které byly pro depozici Ga na grafen připraveny elektronovou litografií na křemíkovém substrátu s nevodivou vrstvou SiO_2 o tloušťce 280 nm. Na takto vyrobenou strukturu byl nanesen grafen vyrobený na komerční, nebo atomárně hladké měděné fólii za podmínek uvedených v tabulce 8.1A. Následně byl již vzorek pouze opláchnut acetonem, isopropylalkoholem a vodou.



Obr. 11.2: (a) Geometrické uspořádání zlatých elektrod na křemíkovém substrátu s 280 nm SiO_2 u grafenového polem řízeného tranzistoru pro depozici gallia. Zvětšenou oblast elektrod pokrývá polykrystalický grafen vyrobený metodou CVD. Vzdálenost elektrod L je $50 \mu\text{m}$ a jejich šířka W je $400 \mu\text{m}$. (b) Čip pro vyrobené tranzistory. Tmavé oblasti značí vodivé plochy čipu, bílé nevodivé (keramika). Větší tmavý čtverec uprostřed čipu je oblast určená pro umístění substrátu, která bude vodivě spojena s křemíkem (hradlem). Menší vodivé čtverce jsou určeny k ultrazvukovému bondování vzorku k čipu. Kruhové kontakty je následně možné vodivě spojit s průchodkami depoziční aparatury. (c) Grafenový tranzistor po připojení zlatých elektrod k čipu. Vodivé spojení mezi křemíkem a kontaktem čipu v levém horním rohu je určeno pro přivedení hradlového napětí na křemík.

Grafen tak pokrýval i oblasti mimo plochu mezi elektrodami a nebyl z těchto míst odstraněn. Bylo se tak možné vyhnout případné změně transportních vlastností grafenu při jeho ozáření elektronovým svazkem během elektronové litografie, následného narušování celistvosti vrstvy při plazmatickém leptání nepotřebných částí vrstvy a také dalšímu odstraňování litografické masky v organických rozpouštědlech.

11.2.2 Uspořádání experimentu

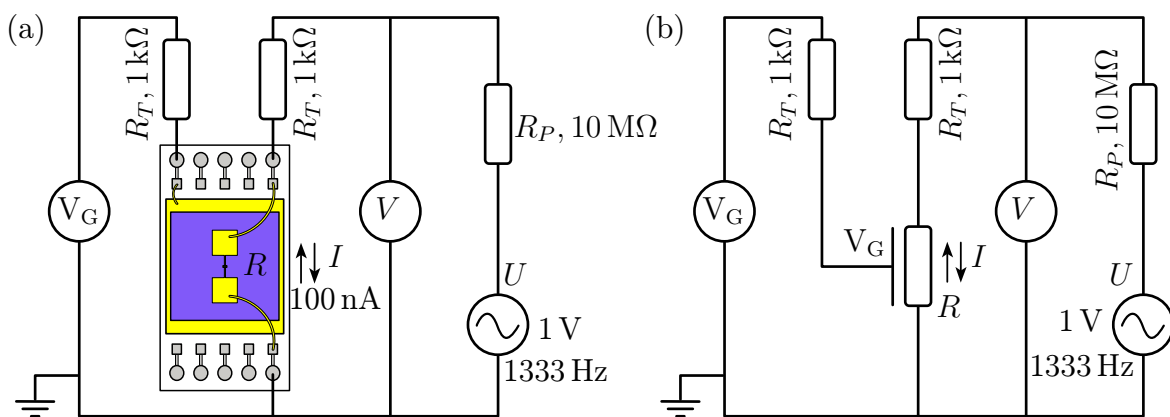
Grafenový plem řízený tranzistor, vyrobený podle obr. 11.2a na křemíkovém substrátu s 280 nm SiO₂ a zlatými elektrodami, byl stříbrným vodivým lepidlem PELCO Silver připevněn k čipu na obr. 11.2b. Následně bylo použito ultrazvukové bondování tenkého zlatého drátku pro vytvoření vodivého spojení mezi zlatými elektrodami grafenu a malými čtvercovými plochami na čipu. Tyto plochy jsou dále spojeny s kruhovými kontakty, které je již možné spojit s průchodkami depoziční aparatury. Na obr. 11.2c je ukázán grafenový tranzistor připravený pro depozici gallia. Hradlové napětí je v tomto obrázku přiváděno na křemík přes kontakt v levém horním rohu.

Jako zdroj galliových atomů byla zvolena efuzní cela Omicron EFM 3, která byla umístěna do vzdálenosti 10 cm od vzorku. Depoziční aparatura byla čerpána rotační a turbomolekulární vývěvou na základní tlak 10⁻⁵ Pa.

11.2.3 Elektrické zapojení grafenových tranzistorů

Měření transportních vlastností grafenových tranzistorů při depozici gallia bylo provedeno podle elektrického zapojení ukázaného na obr. 11.3a. Vodivost grafenové vrstvy byla měřena Lock-in zesilovačem SR830 při nastaveném napětí $U = 1$ V a frekvenci 1333 Hz. Do obvodu byl dále vložen předřadný odpor R_P o velikosti 10 M Ω a předřadný odpor R_T o velikosti 1 k Ω . Hodnota předřadného odporu R_P , která je mnohonásobně větší než ostatních odporů v obvodu, určuje velikost proudu procházejícího grafenem $I = U/R_P = 100$ nA. Odpor R_T o velikosti 1 k Ω je v obvodu použit jako ochrana proti poškození měřicích přístrojů v případě zkratu grafenové vrstvy. Výsledný odpor grafenu R je z měřené hodnoty napětí V , procházejícího proudu I a známé hodnoty odporu R_T vypočítán jako $R = V/I - R_T$. Jedná se tedy o analogii k odporovému děliči napětí, u kterého je V úbytek napětí na sériově zapojených odporech grafenu R a předřadného odporu R_T . Pro změnu hradlového napětí V_G v rozmezí až do ± 100 V byl použit zdroj stejnosměrného napětí. Odpor R_T je v tomto případě použit jako ochrana přístrojů v případě průrazu nevodivé vrstvy SiO₂ mezi křemíkem a grafenem. Elektrické schéma tohoto obvodu je ukázáno na obr. 11.3b.

Měrný odpor grafenu ρ byl z měřeného odporu R mezi zlatými elektrodami na obr. 11.2a vypočítán podle rovnice (25), tedy $\rho = RW/L$, ve které L značí vzdálenost elektrod (50 μ m) a W jejich šířku (400 μ m). Z naměřené závislosti měrného odporu na hradlovém napětí bylo poté možné určit polohu Diracova bodu a z Drudeho modelu vypočítat pohyblivost nosičů náboje.



Obr. 11.3: (a) Schematické znázornění připojení grafenového tranzistoru k přístrojům pro měření transportních vlastností. Proud I procházející grafenem o odporu R je určen převážně předřadným odporem R_P o velikosti $10\text{ M}\Omega$. Jeho velikost je tedy vzhledem k použitému napětí $U = 1\text{ V}$ přibližně $I = U/R_P = 100\text{ nA}$. Frekvence zdroje střídavého napětí je 1333 Hz . Hradlové napětí, které je na křemík přivedeno ze zdroje stejnosměrného napětí, je možné regulovat v rozmezí $\pm 100\text{ V}$, což při použití SiO_2 o tloušťce 280 nm jako nevodivé bariéry odpovídá změně koncentrace nosičů náboje v rozmezí $\pm 7,7 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. Odpory R_T jsou v obvodu použity jako ochrana přístrojů v případě zkratů měřeného vzorku. (b) Elektrické schéma zapojeného grafenového tranzistoru v obrázku (a).

11.2.4 Vzorek Ga1: Testovací depozice gallia na grafen

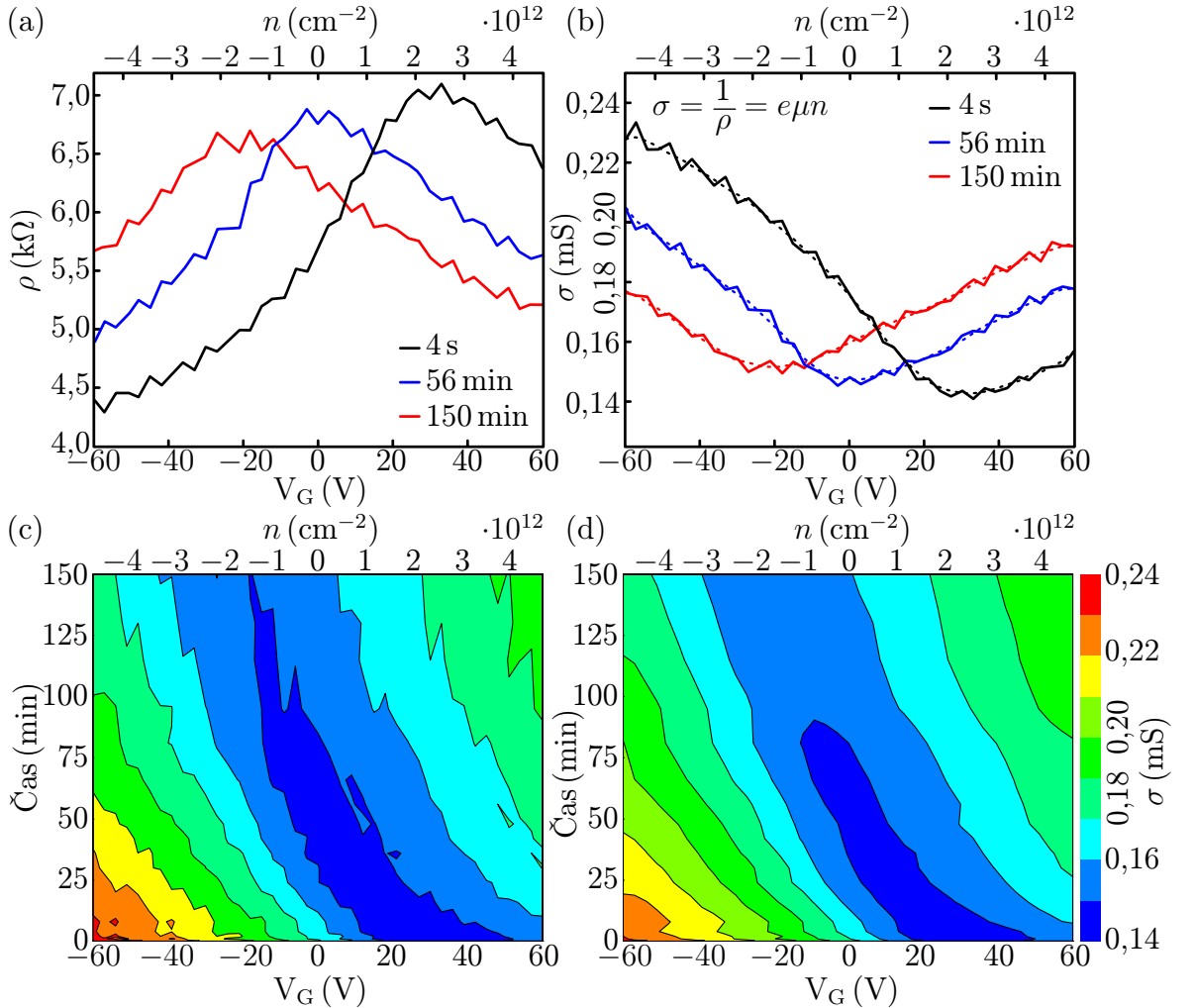
Depozice gallia na zkušební vzorek Ga1 byla provedena za účelem kalibrace základních experimentálních parametrů. Proces výroby vzorku, včetně elektrického zapojení při depozici gallia, je uveden v kapitole 11.2. Grafen, přenesený na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 , byl pro tento experiment vyroben na komerční měděné fólii za podmínek uvedených v tabulce 8.1A. Z důvodu snížení množství deponovaného gallia na grafen byl zdroj galliových atomů vyosen tak, aby nedocházelo k dopadu hlavního svazku přímo na vzorek. Na grafen tedy dopadalo pouze velmi malé množství atomů, jejichž počet nebyl definován. Jediná informace o množství deponovaného gallia tak byl pouze čas depozice.

Před začátkem depozice gallia se Diracův bod nacházel v kladných hodnotách hradlového napětí větších než 80 V . Grafen byl tedy silně p-dopován. Jednu z nejpodstatnějších informací o vlivu přenosu náboje z gallia do grafenu, pozici Diracova bodu, tak v tomto stavu nebylo možné zaznamenat. Pro snížení počtu adsorbovaných molekul vody a nečistot, které toto dopování obvykle způsobují, byl grafen nejdříve po dobu jedné hodiny žíhán ve vakuu na teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$. Diracův bod se tak posunul až na hodnotu přibližně 32 V .

Na obr. 11.4a je pro různé doby depozice gallia ukázána závislost měrného odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí V_G , kterému odpovídá koncentrace nosičů náboje n v grafenu. Po 56 minutách depozice gallia dochází k posuvu Diracova bodu přibližně na nulovou hodnotu hradlového napětí, což odpovídá změně koncentrace nosičů náboje v grafenu o hodnotu $n = 2,5 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. P-dopovaný grafen se tak stává neutrálním, což znamená, že dochází k přenosu náboje, a díry grafenu se zaplňují elektrony z gallia. Počet galliových atomů potřebných k vyvolání změny jednoho elektronu v grafenu však nebylo vzhledem k nekalibrovanému zdroji možné určit. Po 150 minutách depo-

zice gallia se Diracův bod nachází na hodnotě hradlového napětí $V_G = -21$ V. Elektroni gallia tak stále přecházejí do grafenové vrstvy a negativně ji dopují koncentrací $n = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Původně p-dopovaný grafen tak během depozice gallia změnil typ dopování z p do n.

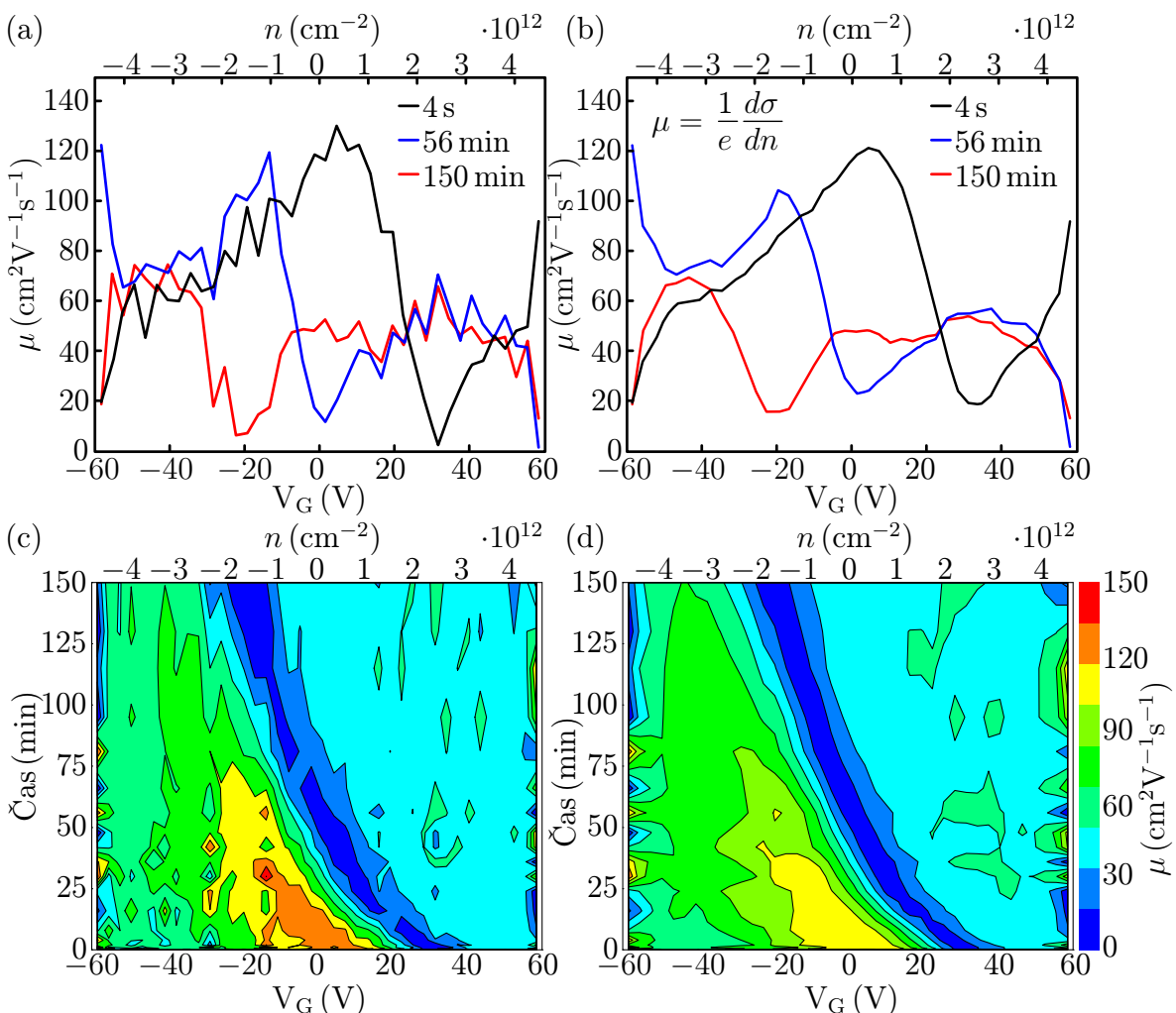
Výsledné hodnoty měrné vodivosti σ v závislosti na hradlovém napětí V_G , ukázané na obr. 11.4b, byly z naměřených hodnot měrného odporu ρ v obr. 11.4a přepočítány jako jejich převrácená hodnota $1/\rho$. Vzhledem k tomu, že je v naměřených hodnotách zřejmý poměrně velký šum související s přírodními vodiči, jsou přerušovanými čarami vykreslena i vyhlazená data. Na obr. 11.4c jsou ukázány výsledky měrné vodivosti σ v závislosti na hradlovém napětí, které byly provedeny v různých časech



Obr. 11.4: Transportní vlastnosti grafenového vzorku Ga1 během depozice gallia. (a) Závislost měrného odporu ρ na hradlovém napětí V_G , kterému odpovídá koncentrace nosičů náboje v grafenu n . S rostoucí dobou depozice, a tedy zvyšujícím se pokrytím grafenu galliem, dochází k posuvu Diracova bodu do záporných hodnot hradlového napětí V_G , které odpovídá změně typu dopování grafenu z p do n. (b) Měrná vodivost grafenu σ v závislosti na hradlovém napětí V_G , která byla přepočítána z dat v (a) jako $1/\rho$. Vyhlazená data jsou zobrazena přerušovanými čarami. (c, d) Závislost měrné vodivosti σ na hradlovém napětí a době depozice gallia. Naměřená data jsou vykreslena v (c), vyhlazená data v (d). Místo nejnižší vodivosti σ značí Diracův bod, který se s rostoucím časem depozice blíží k určité hodnotě hradlového napětí V_G .

depozice. Místo nejnižší vodivosti v tomto obrázku značí pozici Diracova bodu. Je zřejmé, že s rostoucí dobou deposice gallia se rychlost změny pozice Diracova bodu zmenšuje. K nejpodstatnějším přenosům elektronů z gallia do grafenu tedy probíhá při nízkých pokrytích. U většího počtu galliových atomů na grafenu tak dochází k mírnému útlumu přenosu náboje. U nízkého pokrytí je tedy možné, že se galliové atomy váží ke grafenu, kterému snadno předají náboj. Při delších dobách deposice se pak mohou galliové atomy shlukovat a vázat přednostně k sobě, což může snížit interakci mezi galliem a grafenem. Měrná vodivost grafenu σ v závislosti na hradlovém napětí V_G a době deposice je na obr. 11.4d vypočítána z vyhlazených dat vodivosti.

Na obr. 11.5a jsou vykresleny pohyblivosti nosičů náboje, které byly podle Drudeho modelu vypočítány pro různé hodnoty hradlových napětí V_G z vyhlazených dat na obr. 11.4b. Měrná vodivost grafenu byla v závislosti na hradlovém napětí měřena s krokem $\Delta V_G = 1$ V. Pohyblivost nosičů tak mohla být vypočtena pro dvě nejbližší hradlová napětí. Pro výpočet hodnoty pohyblivosti v bodě např. $V_G = 35,5$ V tak

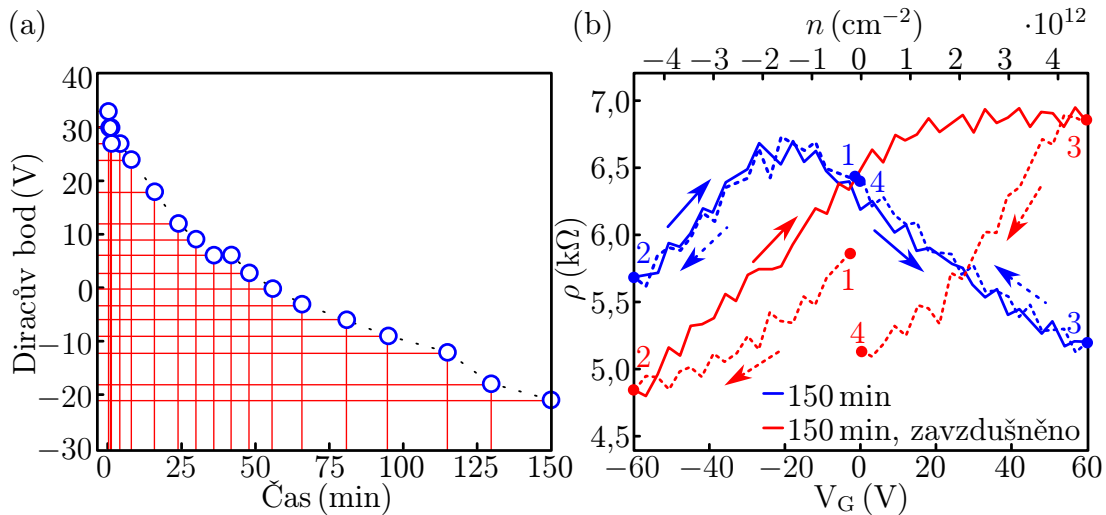


Obr. 11. 5: (a) Pohyblivost nosičů náboje μ vzorku Ga1, která byla pro různé hodnoty hradlového napětí V_G , a tedy koncentrace nosičů náboje n , vypočítána podle Drudeho modelu z vyhlazených dat vodivosti v obr. 11.4b. (b) Vyhlazená data pohyblivosti z obrázku (a). (c, d) Závislost pohyblivosti nosičů náboje μ na hradlovém napětí a době deposice gallia z obrázků (a, b). Místa nejnižší pohyblivosti značí pozici Diracova bodu.

byly použity naměřené hodnoty měrné vodivosti v bodech $V_G = 35$ V a $V_G = 36$ V. Z matematického hlediska v tomto případě závisí pohyblivost nosičů na rozdílu dvou sousedních hodnot vodivosti. Z tohoto důvodu musela být před výpočtem pohyblivosti nosičů náboje naměřená data vodivosti na obr. 11.4b nejdříve vyhlazena. Na obr. 11.5b jsou ukázány výsledky vyhlazených dat pohyblivosti z obr. 11.5a.

Místo nejnižší pohyblivosti nosičů náboje, které vyplývá z nejmenší směrnice k vyhlazeným křivkám vodivosti na obr. 11.4b, značí pozici Diracova bodu. Z obrázku 11.5b je také zřejmé, že pohyblivosti nosičů náboje nejsou v měřeném rozsahu hradlových napětí konstantní, a navíc jsou různé pro elektrony a díry. Nejvyšších hodnot pohyblivosti dosahuje při depozici gallia grafen v případě, že nosiči náboje jsou díry o koncentraci přibližně $n = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (rozdíl v koncentraci nosičů náboje mezi polohou Diracova bodu a maximální děrové pohyblivosti), což v případě dosažení Diracova bodu odpovídá snížení hradlového napětí o hodnotu přibližně 23 V.

Závislosti vývoje pohyblivosti nosičů náboje na hradlovém napětí v průběhu depozice gallia jsou ukázány na obr. 11.4c, d. Data v obr. 11.4d jsou vyhlazená data pohyblivosti z obr. 11.4c. Očekávaným výsledkem vývoje pohyblivosti v průběhu depozice gallia by měl být její pokles, protože dochází ke vzniku nových rozptylových center a střední volná dráha nosičů náboje se menší [136]. Při depozici určitých atomů může docházet i k vzrůstu pohyblivosti [137], což je způsobeno neutralizací nabitých defektů ve vrstvě grafenu deponovanými atomy. Překvapivým výsledkem při depozici gallia ale je, že zatímco maximální hodnota děrové pohyblivosti v průběhu depozice klesá, elektronová mírně roste. Tento jev může souviset s tím, že k rozptylu nosičů náboje od nabitých defektů dochází silněji v případě, pokud jsou k nim přitahovány, než když jsou jimi odpuzovány [21, 138]. V tomto případě tedy během depozice gallia



Obr. 11.6: (a) Pozice Diracova bodu grafenového vzorku Ga1 v závislosti na době depozice gallia. (b) Měrný odpor vzorku Ga1 v závislosti na hradlovém napětí V_G po depozici gallia. Hradlové napětí bylo měněno z hodnoty $V_G = 0$ V do -60 V, dále do 60 V a následně zpět do 0 V, tedy po trase, která je v obrázku značena čísly 1, 2, 3, 4. Modrou barvou jsou vyneseny výsledky měření po ukončení depozice gallia, červenou po následném zavzdušnění depoziční aparatury. Diracův bod je po zavzdušnění přesunut do kladných hodnot hradlového napětí, což odpovídá změně typu dopování grafenu z n do p, které je nejpravděpodobněji způsobeno přechodem elektronů z vrstvy grafenu do molekul vody a kyslíku usazených na jeho povrchu. S tím souvisí i podstatný nárůst hystereze po zavzdušnění.

pravděpodobně dochází i k zápornému nabíjení defektů.

Na obr. 11.6a je ukázána závislost polohy Diracova bodu na době depozice gallia, ze které je zřejmé, že nejrychleji dochází k dopování grafenového tranzistoru při nejnižších pokrytích. Po depozici gallia byla znovu naměřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí, která je modrou čarou ukázána na obr. 11.6b. Měření této křivky probíhalo rychlostí $0,67 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ z hodnoty $V_G = 0 \text{ V}$ do $V_G = -60 \text{ V}$, které značí body 1 a 2. Následně bylo hradlové napětí měněno do hodnoty $V_G = -60 \text{ V}$ a poté zpět k $V_G = 0 \text{ V}$, což je ukázáno šipkou a body 3 a 4. Diracův bod se v tomto případě nachází na hodnotě hradlového napětí $V_G \approx -22 \text{ V}$ a jednotlivé trasy měření se poměrně dobře shodují. K zásadní změně křivky, která je v obr. 11.6b značena červenou křivkou, ale dochází po zavzdušnění komory. Diracův bod se velmi rychle posouvá do kladných hodnot hradlového napětí a výrazně vzrůstá i tzv. hystereze. Dochází tedy k rozšiřování jednotlivých tras měření měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí, které připomíná hysterezi při měření feromagnetických materiálů v magnetických polích. Pozitivní dopování grafenu a nárůst hystereze pravděpodobně souvisí s adsorpcí molekul kyslíku a vzduchu na povrch grafenu. Dopování grafenu molekulami vzduchu tedy značně převažuje nad přenosem náboje z galliových atomů a transportní vlastnosti polem řízeného tranzistoru se podobají jeho vlastnostem před vložením do vakua.

11.2.5 Vzorek Ga2: Kalibrace deponovaného gallia

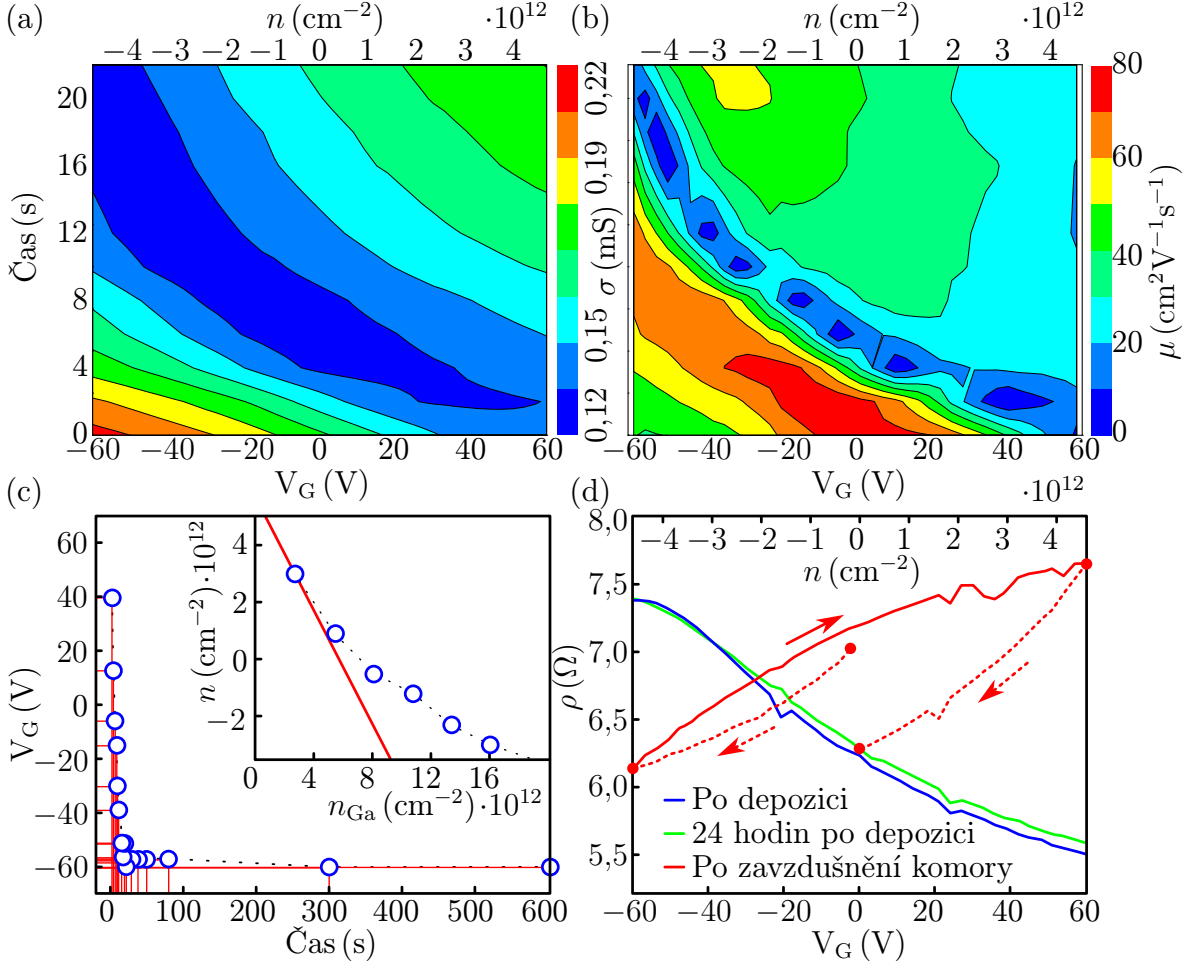
Experiment depozice gallia na grafenový tranzistor Ga2 a kalibrace množství deponovaného gallia byl proveden obdobným způsobem jako při depozici na vzorek Ga1 v kapitole 11.2.4. Hlavní rozdíl byl v množství deponovaných atomů, které bylo v tomto případě značně zvýšeno namířením zdroje galliových atomů přímo na střed vzorku Ga2. Vzhledem k tomu, že měření jedné smyčky závislosti měrného odporu na hradlovém napětí probíhalo přibližně šest minut a změny v poloze Diracova bodu byly očekávány v mnohem menším časovém měřítku, byla depozice gallia provedena vždy pouze přibližně jednu sekundu a následně byla závislost změřena.

Na obr. 11.7a je ukázána závislost měrné vodivosti σ na hradlovém napětí V_G a době depozice gallia, ve které minimální hodnota vodivosti značí polohu Diracova bodu. Před depozicí byl grafenový vzorek nejdříve žhán při teplotě 90°C pouze pět minut a Diracův bod se tedy nacházel na hodnotě hradlového napětí $V_G \approx 80\text{ V}$. Jak je zřejmé z časové osy, grafen je při depozici gallia opět velmi silně dopován elektrony, a během 20 sekund se Diracův bod nachází v záporných hodnotách hradlového napětí menších než je měřený rozsah při experimentu. Během této krátké doby se tedy vrstva grafenu nadopovala koncentrací elektronů více než 10^{13} cm^{-2} .

Hodnoty vodivostí byly, stejně jako v kapitole 11.2.4, přepočítány na hodnoty pohyblivostí. Tyto výsledky, ukázané na obr. 11.7b, vývoje pohyblivosti vzorku Ga2 během depozice gallia se podobají výsledkům naměřeným na vzorku Ga1. Grafen je negativně dopován nejrychleji v úvodu depozice a poté se rychlost dopování zpomaluje. Maximální hodnota děrové vodivosti opět klesá a elektronová roste. Vše ale probíhá přibližně čtyřikrát rychleji, což udává i nepřímou informaci o poměru toku gallia z vyoseného a nevyoseného svazku. Závislost polohy Diracova bodu na době depozice je ukázána na obr. 11.7c, ze kterého je zřejmé, že v průběhu depozice dochází ke zmenšování vlivu dopování.

Přesná kalibrace množství deponovaného gallia byla provedena při stejných podmínkách jako u vzorku Ga2, ale pouze na křemíkový substrát. Množství gallia bylo poté určeno spektroskopii Rutherfordova zpětného rozptylu (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS). Po dvou hodinách depozice bylo při nevyoseném svazku zdroje galliových atomů pokrytí 10^{16} cm^{-2} . Za jednu sekundu depozice tedy vzrůstá pokrytí povrchu galliem přibližně o $1,4 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, což je hodnota srovnatelná s koncentrací nosičů náboje, kterou je v uspořádání polem řízeného tranzistoru možné vyvolat hradlovým napětím. Za předpokladu přenosu jednoho elektronu z každého galliového atomu do grafenu by tedy k posuvu Diracova bodu z hodnoty $V_G = 80\text{ V}$ do $V_G = -60\text{ V}$ došlo během 7,8 s. Hodnoty časových souřadnic Diracova bodu z prvních šesti měření byly ve vloženém obr. 11.7c přepočítány na hodnoty koncentrace galliových atomů n_{Ga} . Koncentrace nosičů nábojů n byla vypočítána z hodnot poloh Diracova bodu V_G . Červenou čarou je ukázán případ, který by odpovídal přenosu jednoho elektronu z každého galliového atomu. Z měření vyplývá, že reálná změna v úvodu depozice způsobená dopadem jednoho galliového atomu vyvolá změnu v koncentraci nosičů náboje přibližně rovnou jednomu elektronu. S rostoucí koncentrací galliových atomů se však změna koncentrace nosičů náboje zmenšuje. Toto může být při nízkých koncentracích způsobeno vytvářením shluků galliových atomů, mezi kterými se vytváří silná chemická vazba. Vazba mezi shlukem galliových atomů a grafenem je tedy menší než v případě jednotlivých atomů.

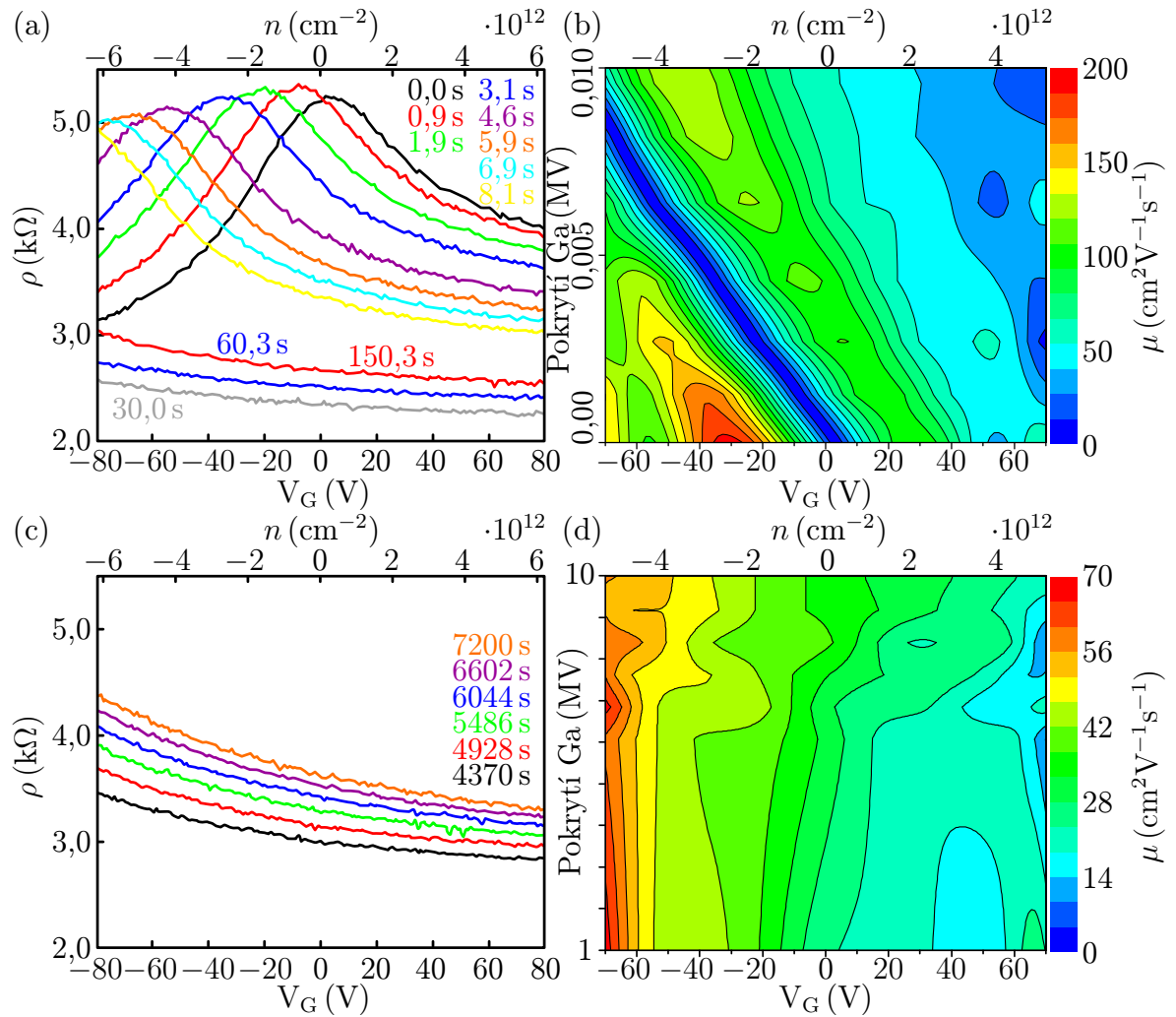
Podobně jako u vzorku Ga1, poloha Diracova bodu po depozici, která je zřejmá z modré křivky na obr. 11.7d, se nachází v záporných hodnotách hradlového napětí. I po 24 hodinách vzorku ve vakuu téměř nedochází ke změně transportních vlastností grafenu. Značný vliv však opět má zavzdušnění depoziční aparatury, které téměř okamžitě vede k pozitivnímu dopování grafenu molekulami vzduchu a vzrůstu hystereze.



Obr. 11.7: Transportní vlastnosti grafenového vzorku Ga2 během depozice gallia. (a) Měrná vodivost σ v závislosti na hradlovém napětí V_G , kterému odpovídá koncentrace nosičů náboje v grafenu n a době depozice gallia. Místa nejnižší vodivosti značí Diracův bod. (b) Pohyblivosti nosičů náboje μ , které byly vypočítány podle Drudeho modelu z dat v obrázku (a). (c) Pozice Diracova bodu v závislosti na době depozice gallia. Vložený obrázek je zvětšená část prvních šesti měření. Svislá osa byla přepočítána na koncentraci nosičů náboje podle hradlového napětí, vodorovná na koncentraci galliových atomů podle doby depozice na kalibrační vzorek. Červená čára značí stejnou změnu obou koncentrací, tedy že depozicí jednoho atomu gallia dojde k přenosu náboje odpovídajícímu jednomu elektronu, k čemuž dochází pouze v malých koncentracích deponovaného gallia. Při vyšších koncentracích atomů Ga velikost přeneseného náboje vztažená na jeden Ga atom klesá. (d) Měrný odpor v závislosti na hradlovém napětí V_G po depozici gallia. Modrou barvou jsou vyneseny výsledky měření po ukončení depozice gallia, zelenou 24 hodin po depozici a červenou po následném zavzdušnění depoziční aparatury. Posuv Diracova bodu do kladných hodnot a nárůst hystereze po zavzdušnění je srovnatelný s výsledky ukázanými na obr. 11.6b.

11.2.6 Vzorek Ga3: Vliv doby depozice gallia

Depozice gallia na grafenový tranzistor Ga3 byl proveden podobným způsobem jako při depozici vzorku Ga2, tedy při nevyoseném svazku zdroje galliových atomů s rychlostí depozice $5 \text{ MV}\cdot\text{h}^{-1}$ (monovrstev za hodinu, jedna monovrstva gallia je definována koncentrací $9,5\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Závislost měrného odporu na hradlovém napětí po vyžehání vzorku při teplotě 90°C je ukázána černou křivkou na obr. 11.8a. Diracův bod se nachází na hodnotě hradlového napětí $V_G = 3 \text{ V}$. Následně bylo v krátkých časových



Obr. 11.8: (a) Závislost měrného odporu na hradlovém napětí vzorku Ga3 během prvních sekund depozice gallia. Časy v obrázku značí celkovou dobu depozice, během které dochází k posuvu Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí. Měření jednotlivých křivek probíhalo vždy mezi depozicemi. (b) Vývoj pohyblivostí nosičů náboje z dat v obrázku (a) v závislosti na hradlovém napětí a době depozice, které odpovídá pokrytí galliem v monovrstvách. Během depozice dochází ke snižování děrové a zvyšování elektronové pohyblivosti, což pravděpodobně souvisí se vznikem záporně nabitých defektů. (c) Transportní vlastnosti grafenového tranzistoru při delších dobách depozice. Zvyšování odporu jednotlivých křivek značí posuv Diracova bodu ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. (d) Vývoj pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na hradlovém napětí při pokrytích odpovídajících jedné až deseti monovrstvám gallia.

intervalech deponováno gallium. Mezi jednotlivými depozicemi byla vždy změřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí. Tyto výsledky jsou ukázány na obr. 11.8a, ve kterém časy vztahující se k jednotlivým křivkám udávají celkovou dobu depozice. Při depozici gallia opět dochází k dopování grafenu elektrony a přibližně po sedmi sekundách, které odpovídají pokrytí přibližně 0,01 MV grafenu galliem, je Diracův bod posunut mimo měřitelný rozsah. Na obr. 11.8b jsou hodnoty vývoje měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí v prvních sekundách depozice přepočítány na hodnoty pohyblivosti nosičů náboje a pokrytí gallia v monovrstvách. Stejně jako u vzorku Ga1 a Ga2, i v tomto případě děrová pohyblivost v průběhu depozice klesá a elektronová roste.

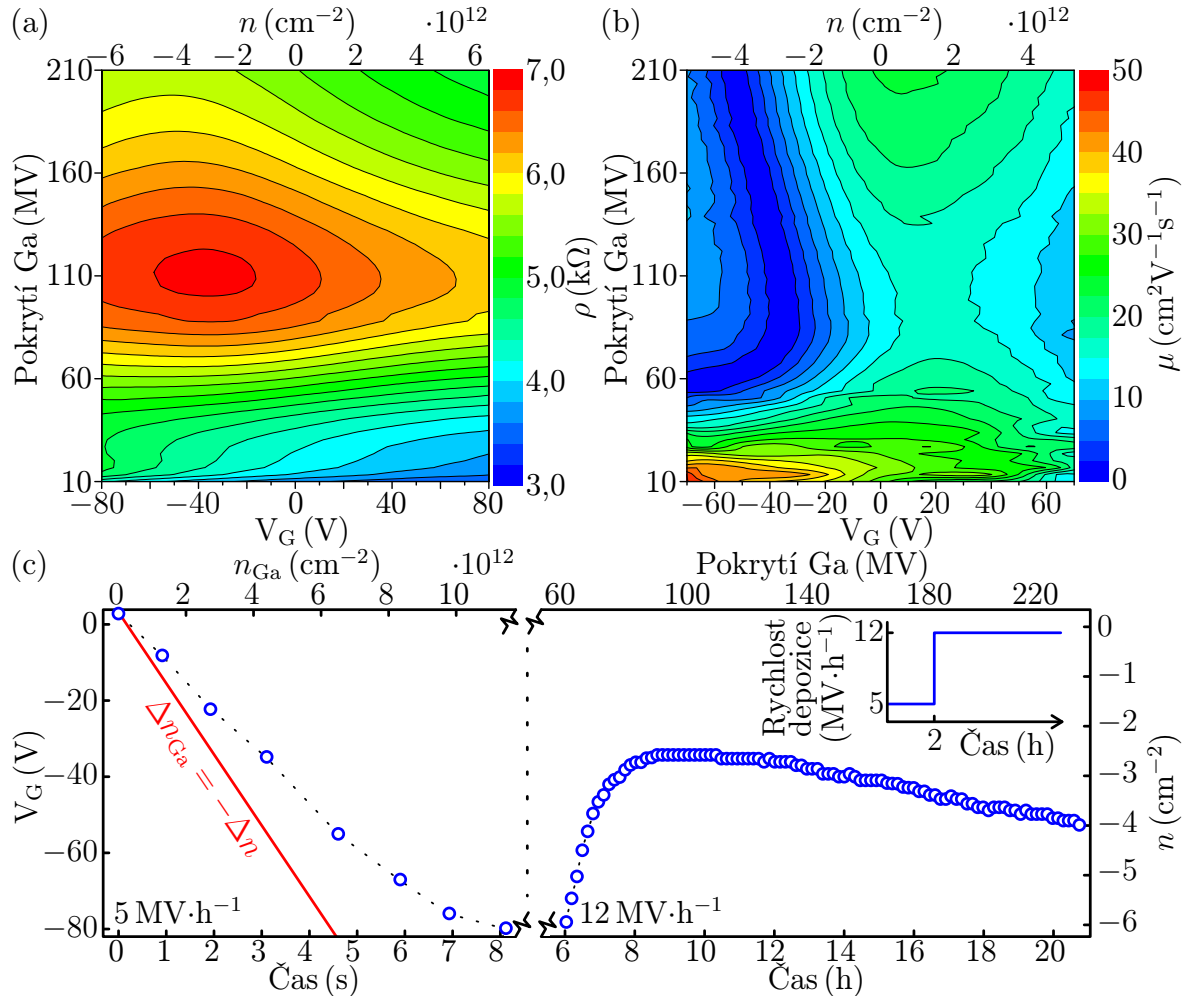
Během negativního dopování grafenu se Diracův bod posouvá do záporných hodnot hradlového napětí a odpor v kladných hodnotách klesá. U křivek po depozici gallia v časech 30,0 s, 60,3 s a 150,3 s však hodnota odporu vzrůstá, což může souviset s pozitivním dopováním grafenu nebo snižováním pohyblivosti nosičů náboje. Aby bylo možné pozitivní dopování grafenu potvrdit novou detekcí Diracova bodu v měřeném rozsahu, pokračovala depozice gallia rychlostí $5 \text{ MV} \cdot \text{h}^{-1}$ i následující dvě hodiny. Výsledky závislosti měrného odporu na hradlovém napětí jsou v různých časech ukázány na obr. 11.8c. I při pokrytí grafenového tranzistoru odpovídající dvěma monovrstvám gallia byl pozorován vzrůst odporu. Vzhledem k tomu, že přepočítané hodnoty pohyblivosti při těchto pokrytích na obr. 11.8d vykazují pouze malé změny, předpokladem pro vzrůst odporu byl posuv Diracova bodu.

Po dvou hodinách depozice gallia na grafen byl tedy zvýšen tok z $5 \text{ MV} \cdot \text{h}^{-1}$ na $12 \text{ MV} \cdot \text{h}^{-1}$. I při této rychlosti depozice byly pozorovány pouze pomalé změny v transportních vlastnostech vzorku, a závislost měrného odporu na hradlovém napětí, která je ukázána na obr. 11.9a, tak mohla být v následujících devatenácti hodinách měřena současně při depozici. Z výsledků vyplývá, že k vrácení Diracova bodu do měřeného rozsahu dochází. Vývoj polohy Diracova bodu je ale přehlednější z přepočítaných dat pohyblivosti nosičů náboje na obr. 11.9b. Při depozici gallia od 10 do 60 monovrstev pravděpodobně dochází ke snižování elektronové pohyblivosti. Po depozici 60 monovrstev se objevuje Diracův bod, který se současně se zvyšujícím pokrytím posouvá ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. Grafenová vrstva je tak při vyšších pokrytích galliem pozitivně dopována. Toto dopování je možné vysvětlit i jako snižování vlivu negativního dopování, které bylo způsobeno depozicí galliových atomů při nižších pokrytích. K ustálení polohy Diracova bodu na hodnotě $V_G = -38 \text{ V}$ došlo při pokrytí 90 monovrstev. Pohyblivosti nosičů náboje grafenu u těchto pokrytí klesly ve srovnání s pohyblivostmi před depozicí zhruba na desetinu, což je zřejmě způsobeno vytvořením nových rozptylových center.

Transportní vlastnosti grafenové vrstvy je i při takto vysokých pokrytích galliem možné měřit z toho důvodu, že na povrchu grafenu dochází k vytváření velkých, vzájemně oddělených, galliových ostrůvků. Počet monovrstev je tak v tomto případě uváděn pouze jako nominální údaj vztahující se k počtu deponovaných atomů. Vývoj polohy Diracova bodu v čase depozice, který přímo souvisí s pokrytím vrstvy grafenu galliem, je ukázán na obr. 11.9c. Červenou čarou je u nízkých pokrytí galliem ukázán případ, který odpovídá přenosu jednoho elektronu z jednoho galliového atomu. Naměřená data ukazují, že depozice jednoho galliového atomu vyvolá v prvních sekundách depozice změnu přibližně 0,64 elektronu. Během sedmi sekund však Diracův bod klesá do hodnot menších než 80 V. Po šesti hodinách depozice, při které je nanášeno množství Ga odpovídající přibližně 60 monovrstev gallia na grafenu, dochází k vrácení

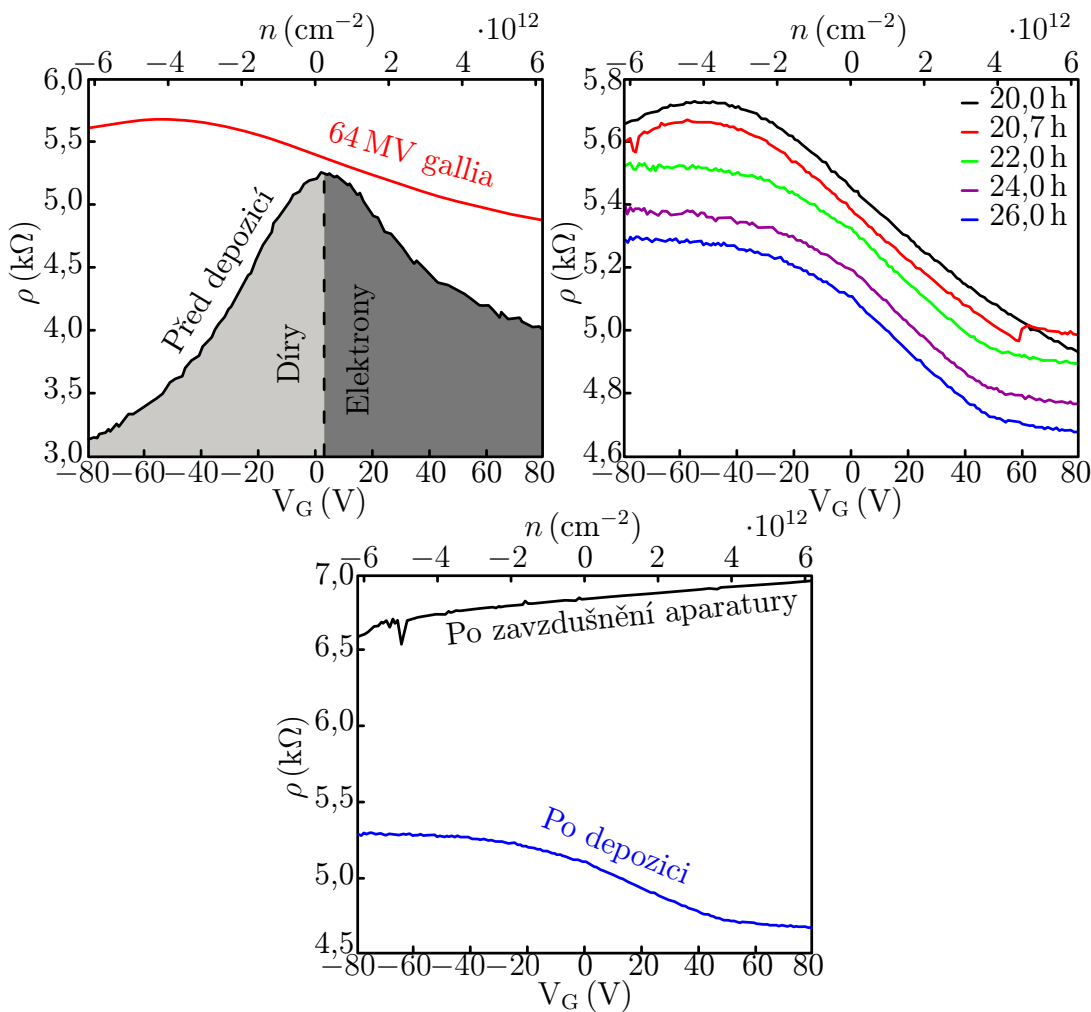
Diracova bodu zpět do měřeného rozsahu.

Na obr. 11.10a je ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí grafenového tranzistoru Ga3 před a po depozici 64 monovrstev gallia, při kterých se Diracův bod nachází na hodnotách $V_G = 3\text{ V}$ a $V_G = -60\text{ V}$. Ze zmenšení strmosti křivek je zřejmé snížení elektronové i děrové pohyblivosti. Během depozice gallia došlo při malých pokrytích k negativnímu dopování grafenové vrstvy do hodnot hradlového napětí menších než $V_G = -80\text{ V}$. Přibližně při pokrytí 0,04 monovrstvy gallia, která odpovídá 30,0s depozice, došlo při zvyšování pokrytí grafenu galliem k zmenšování vlivu negativního dopování a Diracův bod se vrátil zpět do měřeného rozsahu.



Obr. 11. 9: (a) Vývoj měrného odporu v závislosti na hradlovém napětí během depozice gallia na grafenový tranzistor Ga3. Množství deponovaného gallia odpovídá 10 až 210 monovrstvám. (b) Pohyblivost nosičů náboje vypočítaná z dat na obrázku (a). Minimální hodnota pohyblivosti značí polohu Diracova bodu, který se do měřeného rozsahu hradlových napětí vrací po depozici přibližně 60 monovrstev gallia. Během depozice 60 až 90 monovrstev gallia se Diracův bod posouvá k hodnotě $V_G = -38\text{ V}$. Zdánlivá změna polohy Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí při pokrytích více než 90 vrstev souvisí se vzrůstem děrové pohyblivosti, která je během depozice pravděpodobně způsobena vznikem nových záporně nabitých defektů. (c) Vývoj polohy Diracova bodu v čase depozice, který souvisí s množstvím gallia na povrchu grafenu. Červená přímková v prvních sekundách depozice odpovídá přenosu jednoho elektronu z každého deponovaného atomu gallia.

Po depozici více než 90 monovrstev gallia dochází opět ke zdánlivému posuvu Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí. Tento posuv je však způsoben zmenšováním děrové pohyblivosti, což je znázorněno na obr. 11.10b, ve kterém jsou ukázány závislosti měrného odporu na hradlovém napětí při velkých pokrytích. V průběhu depozice se strmost závislosti vztahující se k dířám zmenšuje, což v případě její téměř konstantní hodnoty vyvolá zdánlivou změnu polohy Diracova bodu. Zmenšování děrové pohyblivosti souvisí s vytvářením nových záporně nabitých defektů, na kterých dochází k silnějšímu rozptylu děr [21, 138]. Diracův bod tak i po depozici 90 monovrstev gallia pravděpodobně zůstává na stejné hodnotě hradlového napětí $V_G = -38$ V. I po 26 hodinách depozice, kterým odpovídá pokrytí přibližně 300 monovrstev gallia, je možné transportní vlastnosti grafenového tranzistoru měřit. Výsledky jsou ukázány na obr. 11.10c. Po zavzdušnění komory dochází, stejně jako v u vzorků Ga1 a Ga2,



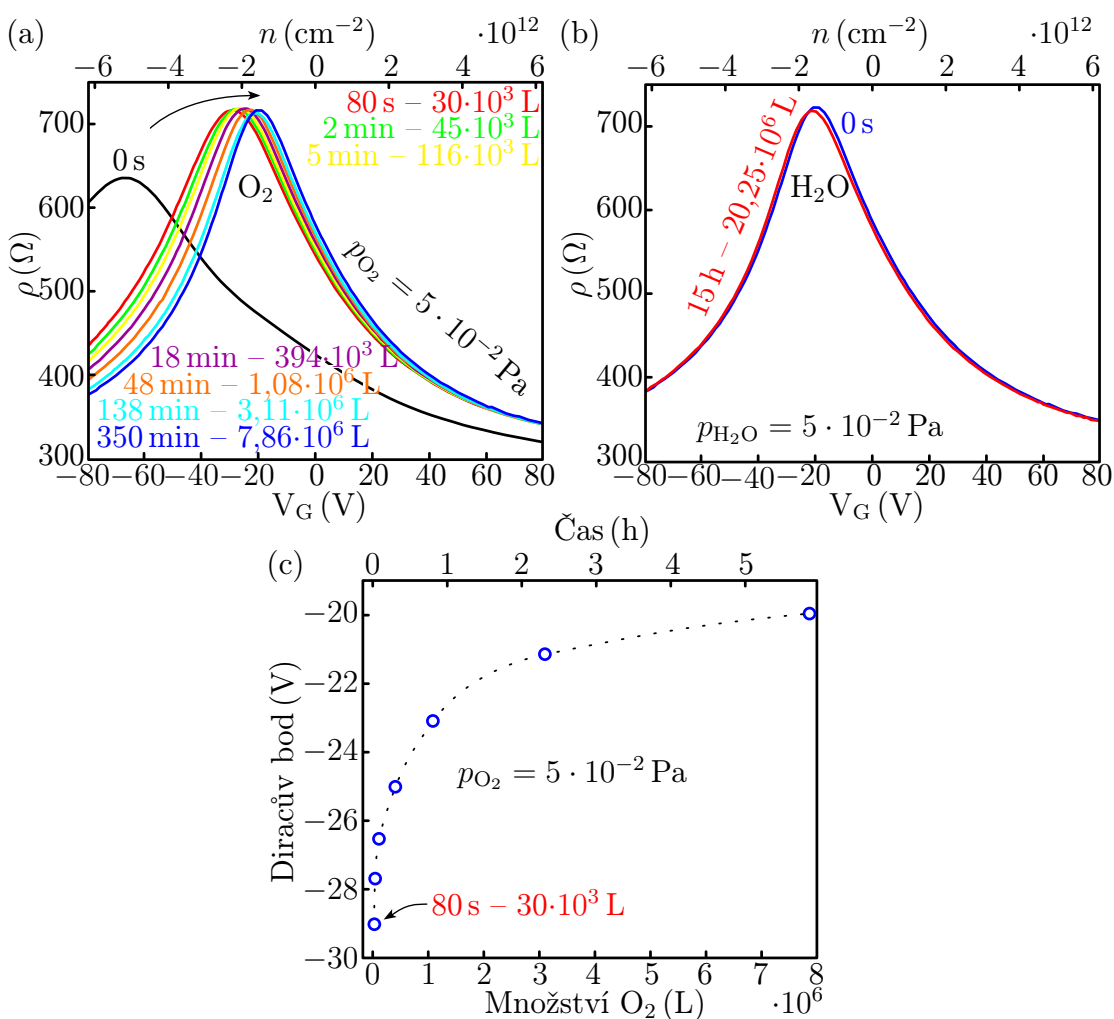
Obr. 11.10: (a) Transportní vlastnosti vzorku Ga3 před a po depozici 64 monovrstev gallia. Vlivem depozice došlo k negativnímu dopování vrstvy grafenu a snížení pohyblivosti nosičů náboje, které souvisí s přenosem náboje z gallia do grafenu a vytvářením nových rozptylových center. (b) Vývoj závislosti měrného odporu na hradlovém napětí po dvaceti hodinách depozice, při které dochází ke snižování děrové pohyblivosti. (c) Vliv zavzdušnění depoziční aparatury na transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Ga3 po depozici gallia. Posuv Diracova bodu do kladných hodnot hradlového napětí souvisí s dopováním grafenu molekulami vzduchu.

k pozitivnímu dopování grafenu. Pohyblivost nosičů náboje grafenu již však zůstává deponovaným galliem ovlivněna.

Depozicí gallia na grafenový tranzistor Ga3 bylo dokázáno, že při malých pokrytích dochází k silnému negativnímu dopování grafenové vrstvy. Jednotlivé atomy gallia předávají grafenu záporně nabitý náboj, a tím jej dopují. Současně se záporným dopováním dochází i ke zmenšování děrové a zvětšování elektronové pohyblivosti, což je při depozici pravděpodobně způsobeno vytvářením záporně nabitých defektů. Při vyšších pokrytích se galliové atomy shlukují a váží se přednostně k sobě. Vazba mezi grafenem a galliovými atomy se tedy zmenšuje, a tím dochází i ke zmenšování vlivu negativního dopování. Po depozici přibližně 90 monovrstev gallia se Diracův bod ustálil na hodnotě $V_G = -38 \text{ V}$ a pohyblivosti nosičů náboje klesly na desetinu.

11.2.7 Vzorek Ga4–6: Vliv kyslíku a vody po depozici gallia

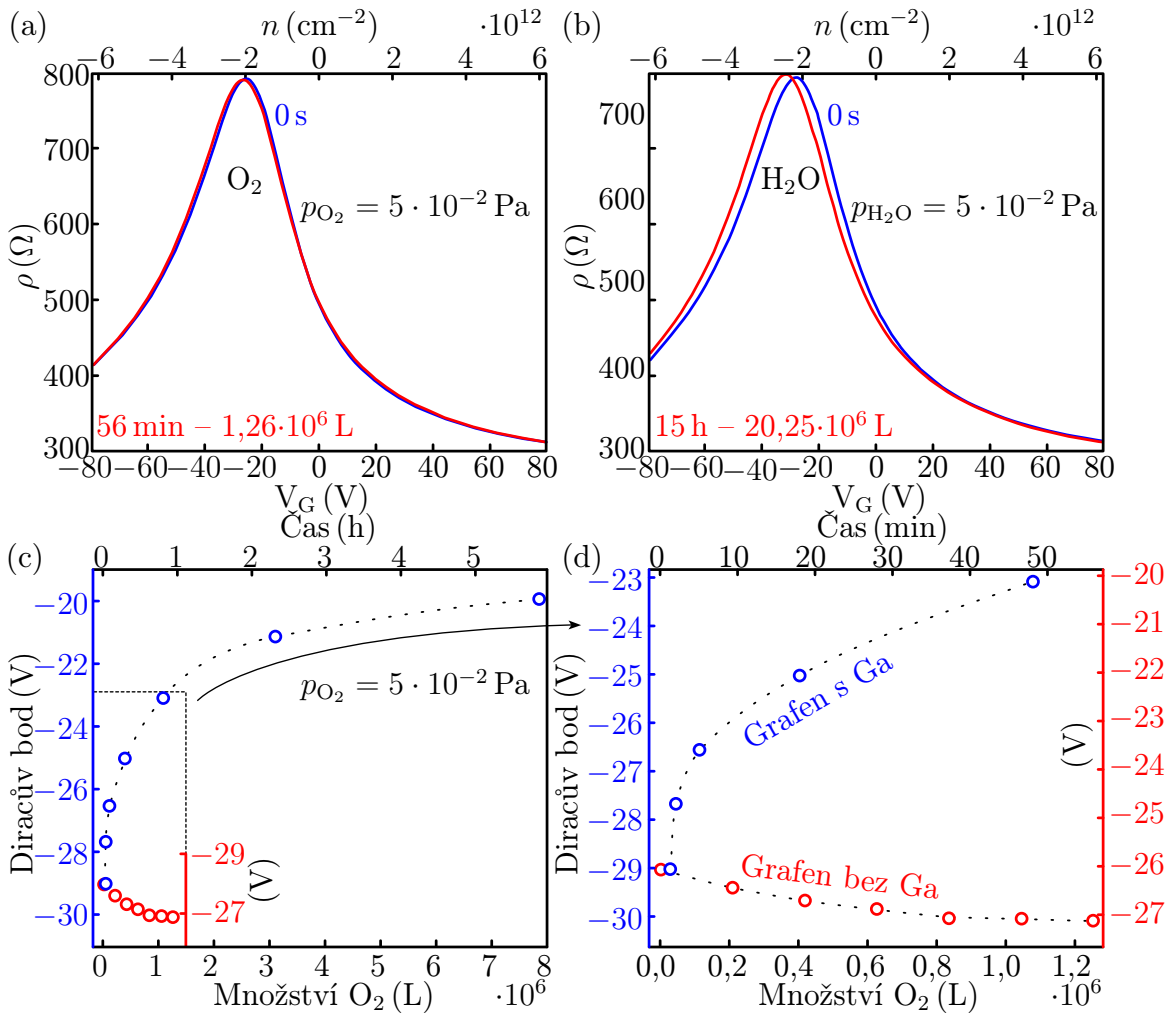
Vzorky Ga4, Ga5 a Ga6 byly vyrobeny za účelem studia transportních vlastností grafenového tranzistoru během oxidace gallia, které bylo nadeponováno na jeho povrch. Na obr. 11.11a je černou barvou ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí vzorku Ga4, na který bylo po jeho vyžihání nadeponováno 0,01 monovrstvy gallia. Grafenová vrstva tak byla negativně dopována a Diracův bod se z nulové hodnoty hradlového napětí posunul na hodnotu $V_G = -68$ V. Poté byl do depoziční aparatury vpuštěn po dobu 80 sekund kyslík při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, což odpovídá dávce $30 \cdot 10^3$ L (langmuir L, jednotka používaná při studiu adsorpcí molekul na povrch, 1 L odpovídá vystavení povrchu vzorku tlaku 10^{-6} Torr po dobu jedné sekundy). Jak je zřejmé z posuvu Diracova bodu na obr. 11.11a, po vystavení povrchu grafenového tranzistoru



Obr. 11.11: (a) Závislost vývoje měrného odporu na hradlovém napětí grafenového tranzistoru Ga4 s galliem, který byl při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa vystaven vlivu kyslíku. Černou barvou je ukázána závislost po vyžihání vzorku a depozici 0,01 monovrstvy gallia. Oxidací galliových atomů dochází ke snižování vlivu vazeb mezi galliem a grafenem. Diracův bod se tak posouvá do kladnějších hodnot hradlového napětí. (b) Vliv působení molekul vody na transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Ga4. Ke změnám v tomto případě téměř nedochází. (c) Vývoj polohy Diracova bodu vzorku Ga4 během oxidace gallia na jeho povrchu.

s galliem molekulám kyslíku dávce $30 \cdot 10^3$ L dochází ke značnému posuvu Diracova bodu k hodnotě hradlového napětí $V_G = -29$ V. Tento posuv může souviset s oxidací gallia, tedy s vázáním kyslíkových atomů k atomům gallia. Vazby mezi grafenem a galliem se stejně jako v případě tvorby galliových shluků zmenšuje, a tím dochází ke zmenšování vlivu negativního dopování grafenu. Diracův bod se tedy posouvá ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. Tomu odpovídá i následné zvyšování dávky, během které již dochází k mnohem menším posuvům. Největší změny v poloze Diracova bodu nastávají v úvodu vystavení vzorku kyslíku, při kterém nejsou žádné atomy kyslíku na gallium navázány.

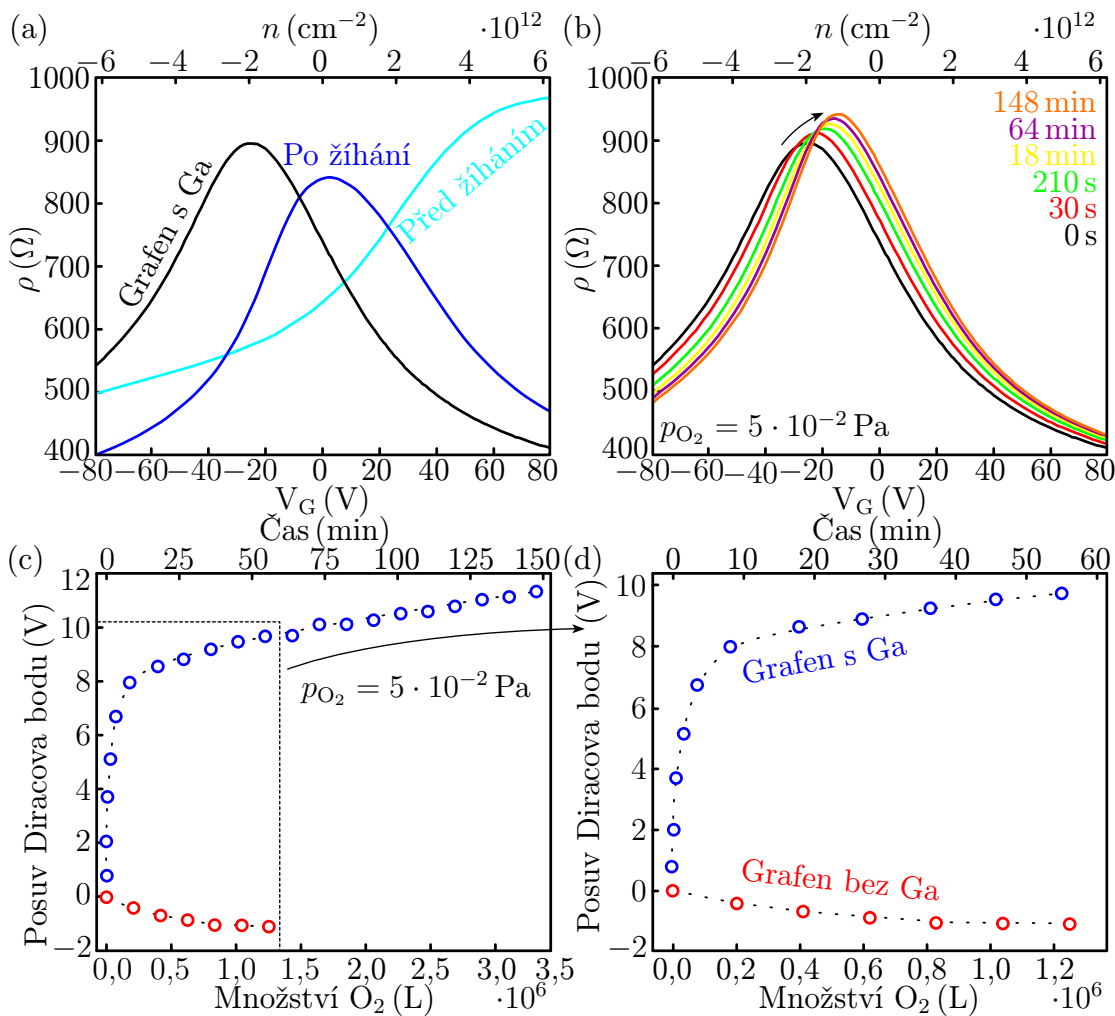
Po 350 minutách vystavení vzorku Ga4 při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, které odpovídá dávce $7,86 \cdot 10^6$ L, se Diracův bod nacházel na hodnotě hradlového napětí $V_G = -20$ V. Následně byly do depoziční aparatury při stejném tlaku připuštěny vodní páry. Jak je možné vidět na obr. 11.11b, i po 15 hodinách vystavení vzorku, které odpovídá dávce $20,25 \cdot 10^6$ L, téměř nedochází k posuvu Diracova bodu. Vázání molekul vody k povrchu



Obr. 11.12: (a, b) Transportní vlastnosti grafenového polem řízeného tranzistoru Ga5 bez gallia, který byl po vyžhání vystaven při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa molekulám kyslíku a vody. V obou případech téměř nedošlo k posuvu Diracova bodu. (c) Vývoj polohy Diracova bodu vlivem kyslíkových atomů, které byly napuštěny do depoziční aparatury se vzorky Ga4 a Ga5. (d) Zvětšená část obrázku (c). V případě grafenového tranzistoru s nadeponovaným galliem dochází vlivem jeho oxidace k mnohem větším posuvům Diracova bodu.

vzorku je tak zcela odlišné od vázání molekul kyslíku. Na obr. 11.11c jsou ukázány polohy Diracova bodu v závislosti na dávce kyslíku z dat na obr. 11.11a. Z výsledků je zřejmé, že v průběhu vystavení grafenového tranzistoru s galliém molekulám kyslíku dochází k ustalování polohy Diracova bodu.

Aby bylo možné odlišit vliv oxidace gallia od přenosu náboje souvisejícím s adsorpcí kyslíku přímo na povrch grafenu, byl do depoziční aparatury vložen nový grafenový tranzistor Ga5, na který nebylo deponováno gallium. Na obr. 11.12a je modrou barvou ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí grafenového tranzistoru po jeho 40 hodinovém vyžhání na teplotě 90 °C. Diracův bod se v tomto případě posunul na stabilní hodnotu $V_G = -26$ V. Tento posuv k záporným hodnotám hradlového napětí byl u vzorků při jejich dlouhém žhání často pozorován. Příčinou může být malé množství zlatých atomů usazených na povrchu, které byly deponovány v průběhu vytváření



Obr. 11.13: (a) Transportní vlastnosti grafenového polem řízeného tranzistoru Ga6 s galliém. Diracův bod původně pozitivně dopovaného grafenu se žháním při teplotě 90 °C posunul na hodnotu hradlového napětí $V_G = 3$ V. Následnou depozicí 0,004 monovrstvy gallia se Diracův bod posunul na hodnotu $V_G = -26$ V. (b) Vývoj transportních vlastností vzorku Ga6 po napuštění kyslíku do depoziční aparatury. (c) Změny poloh Diracova bodu vzorků Ga5 a Ga6 během působení molekul kyslíku při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. (d) Zvětšená část obrázku (c). Při oxidaci gallia dochází ke zmenšování vlivu negativního dopování vrstvy grafenu, které bylo depoziací galliových atomů způsobeno.

zlatých kontaktů. Po vystavení vyžíhaného vzorku Ga5 bez gallia molekulám kyslíku nedošlo ani po 56 minutách, které při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa odpovídají dávce $1,26 \cdot 10^6$ L, k posuvu Diracova bodu, z čehož ve srovnání s výsledky vzorku Ga4 na obr. 11.11a vyplývá, že k posuvu Diracova bodu u těchto vzorků dochází vlivem oxidace gallia.

Na obr. 11.12b jsou ukázány výsledky transportního měření při následném vystavení vzorku Ga5 vodním párá. I v tomto případě došlo při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa během 15 hodin pouze k malému posuvu Diracova bodu. Závislosti polohy Diracova bodu při vystavení grafenových tranzistorů bez a s galliem molekulám kyslíku jsou ukázány na obr. 11.12c, d. Změny v poloze Diracova bodu jsou u grafenového vzorku s galliem přibližně o řád větší.

Vzorek Ga6 byl vytvořen pro zpřesnění výsledků naměřených při oxidaci gallia na povrchu grafenového tranzistoru Ga4, u kterého nebyly změřeny transportní vlastnosti při malých dávkách kyslíku. Na obr. 11.13a je ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí vzorku Ga6. Před žiháním se Diracův bod nachází v kladných hodnotách hradlového napětí. Po hodinovém žihání na teplotě 90°C se vlivem desorpce molekul vzduchu posouvá na $V_G = 3$ V. Následnou depozicí 0,004 monovrstvy gallia dochází k posuvu Diracova bodu na hodnotu $V_G = -26$ V. Poté byl do reaktoru vpuštěn kyslík při celkovém tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. V úvodu měření bylo vystavení vzorku molekulám kyslíku prováděno v kratších časových intervalech tak, aby bylo možné sledovat malé změny v poloze Diracova bodu v čase. Některé ze závislostí měrného odporu na hradlovém napětí v různých časech po vystavení vzorku molekulám kyslíku jsou ukázány na obr. 11.13b. Vlivem oxidace galliových atomů opět dochází k posuvu Diracova bodu ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. Na obr. 11.13c, d jsou ukázány závislosti změn poloh Diracova bodu po vystavení vzorku Ga5 a Ga6 molekulám kyslíku. Pokud na grafenu není nadeponováno gallium, ke změnám téměř nedochází.

V případě, že je povrch grafenového tranzistoru při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ Pa vystaven působení molekul kyslíku nebo vody, transportní vlastnosti grafenové vrstvy se téměř nemění. Pokud je však na povrchu grafenu nadeponováno gallium, dochází vlivem kyslíku k jeho oxidování a grafenová vrstva se pozitivně dopuje.

12 Ovlivnění grafenového tranzistoru rentgenovým zářením

Jednou z nejčastěji používaných metod pro charakterizaci povrchů a tenkých vrstev, která umožňuje získat informace o jejich prvkovém složení a chemických vazbách mezi atomy, je rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). V průběhu měření je povrch vzorku osvětlen rentgenovým svazkem, který proniká do hloubky až několika mikrometrů. V celé této oblasti mohou být fotony absorbovány. Jejich energie je předána vnitřním elektronům, které jsou z atomů emitovány s určitou kinetickou energií. Tato energie je rovna rozdílu kinetické energie dopadajícího fotonu a vazebné energie elektronu v atomu. Vzniklé fotoelektrony, které mohou být následně detekovány v hemisférickém analyzátoru, unikají pouze z několika nanometrů od povrchu [139]. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je tak vysoce povrchově citlivá, což je výhodné pro její použití při charakterizaci grafenových vrstev.

V případě charakterizace grafenového polem řízeného tranzistoru metodou XPS je nutné vzít v úvahu také možný vliv rentgenového záření na ionizaci defektů v nevodivé vrstvě, což může značně ovlivnit naměřené výsledky. Výzkum zaměřený na působení ionizujícího záření na vlastnosti klasických polem řízených tranzistorů ukázal, že při současném působení ionizujícího záření a elektrického pole dochází v závislosti na kvalitě použitého dielektrika ke značným změnám v transportních vlastnostech tranzistorů [140–142]. Během ozáření tranzistoru dochází uvnitř dielektrika k tvorbě párů elektron-díra, které jsou nejdříve homogenně rozloženy. V případě SiO_2 jsou elektrony mnohem pohyblivější než díry a mohou opustit oxid během kratšího časového intervalu než pikosekunda [143]. Během této doby však určitá část elektronů a děr rekombinuje. Počet rekombinací silně závisí na přiloženém elektrickém poli. Díry se v elektrostatickém potenciálu v SiO_2 pohybují velmi pomalu a zůstávají v blízkosti míst, ve kterých byly vygenerovány. Pokud jsou však tyto díry zachyceny defekty, kterými v SiO_2 bývají obvykle kyslíkové vakance, pak jsou na těchto místech vytvořeny kladně nabitě defekty, které mohou v blízkosti povrchu SiO_2 , stejně jako kladné hradlové napětí, grafenovou vrstvu elektrostaticky negativně dopovat. Největší počet kyslíkových vakancí, které jsou schopny zachytit pohybující se díry, se nachází ve vzdálenosti 4–8 nm od povrchu SiO_2 , kde by mohl být jejich vliv na dopování grafenové vrstvy nejpodstatnější [144, 145].

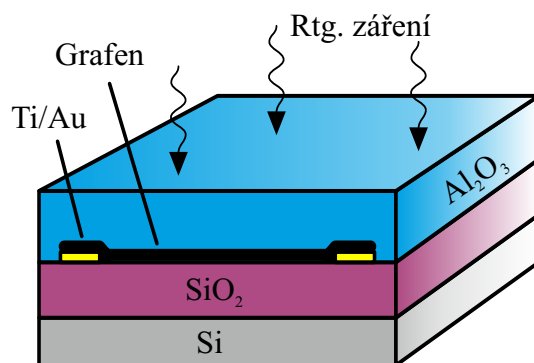
Změna transportních vlastností grafenových tranzistorů vlivem působení viditelného a ultrafialového záření byla již dříve pozorována [146–151]. V těchto experimentech dochází vždy k negativnímu elektrostatickému dopování grafenové vrstvy vlivem vytváření nabitých defektů v dielektriku. Grafenová vrstva je obvykle dopována koncentrací nosičů náboje v řádu 10^{12} cm^{-2} . Hlavní výhodou elektrostatického dopování je jeho minimální vliv na pohyblivost nosičů náboje. V případě chemického dopování vyvolaného depozicí různých atomů obvykle dochází k vytváření nových rozptylových center, které zvyšují pravděpodobnost Coulombického rozptylu nosičů nábojů v grafenu, a pohyblivost nosičů náboje se zmenšuje.

Velmi málo vědeckých prací se však doposud zabývalo vlivem rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenových polem řízených tranzistorů. Posuvu píku ve fotoelektronovém spektru vyvolaného hradlovým napětím se zabývala vědecká skupina prof. Süzera [152]. V jiné práci byla pod vlivem rentgenového záření pozorována změna

odporu grafenové vrstvy na karbidu křemíku [153]. Tato kapitola je proto zaměřena na studium vlivu rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenového polem řízeného tranzistoru, který doposud nebyl intenzivně zkoumán a podrobně vysvětlen.¹

12.1 Vzorek Rtg1

Základní uspořádání grafenového polem řízeného tranzistoru použitého pro charakterizaci vlivu rentgenového záření je ukázáno na obr. 12.1. Grafen, který byl vyroben metodou chemické depozice z plynné fáze na atomárně hladké měděné fólii, byl přenesen na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 a předpřipravenými zlatými elektrodami. Vzorek byl vyroben a elektricky zapojen stejným způsobem, který byl použit v kapitole 11.2 pro experimenty zaměřené na depozici gallia na grafenový tranzistor. Vzdálenost elektrod L je 50 μm a jejich šířka W je 400 μm . Horní strana vzorku byla v tomto případě navíc metodou ALD (Atomic Layer Deposition, při teplotě 130 °C) pokryta pasivační vrstvou Al_2O_3 o tloušťce 25 nm, která během experimentů bránila dopování grafenové vrstvy vlivem adsorpce nečistot. Grafenové polem řízené tranzistory byly ozařovány v podmínkách ultravysokého vakua zdrojem Omicron DAR 400 (záření $\text{Al K}\alpha$, 1486,6 eV). Odhadnutý tok záření na plochu měřené grafenové vrstvy se pohybuje v rozmezí 10^7 – 10^8 fotonů za sekundu.



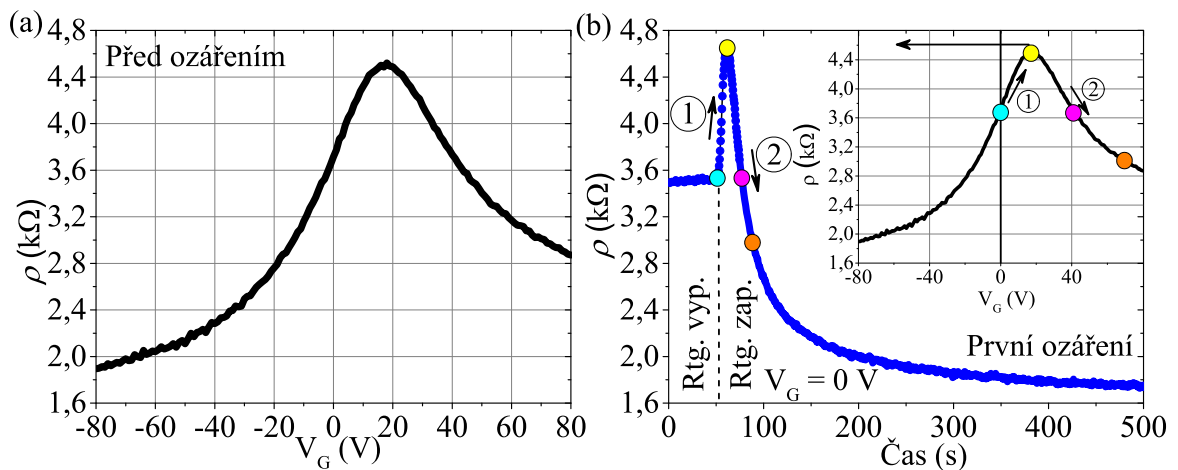
Obr. 12. 1: Schematické znázornění vytvořeného grafenového polem řízeného tranzistoru, který byl použit k charakterizaci vlivu rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenové vrstvy. Pro snížení možné adsorpce nečistot na povrch grafenu byl vzorek pokryt pasivační vrstvou Al_2O_3 o tloušťce 25 nm.

¹Výsledky experimentů ozařování grafenových tranzistorů rentgenovým svazkem, které jsou popsány v této kapitole, byly autorem publikovány v roce 2017 v časopise Scientific Reports [154].

12.1.1 První ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem

Na obr. 12.2a je ukázána závislost měrného odporu grafenového tranzistoru na hradlovém napětí po jeho vložení do vakuové komory s rentgenovým zdrojem. Ve srovnání s výsledky naměřených na vzorcích vložených do vakua bez pasivační vrstvy se Diracův bod vzorku s pasivační vrstvou nachází v menší vzdálenosti od nulové hodnoty hradlového napětí. Důvodem je, že během depozice pasivační vrstvy byl vzorek vyžíhán na teplotě 130 °C, a tím byly z povrchu grafenu odstraněny adsorbované molekuly vody a kyslíku. Vytvořením pasivační vrstvy Al_2O_3 byla možná adsorpce těchto molekul po zavzdušnění komory značně snížena. Po vložení do vakuové komory s rentgenovým zdrojem tak nemusel být vzorek znovu žíhán.

První ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem bylo provedeno při nulové hodnotě hradlového napětí, při kterém byl zaznamenáván odpor grafenové vrstvy v čase. Přepočítané hodnoty měrného odporu v závislosti na čase jsou ukázány na obr. 12.2b. Pozorované změny během tohoto ozáření jsou překvapivě značné. V prvních 11 sekundách měrný odpor prudce vzrostl z hodnoty 3,5 k Ω na 4,7 k Ω a dosáhl maxima. V následujících přibližně 400 s měrný odpor klesal na hodnotu 1,7 k Ω . Vzhledem k tomu, že maximální hodnota měrného odporu je v tomto případě velmi blízká hodnotě měrného odporu naměřeného v Diracově bodě před ozáření, je pravděpodobné, že vlivem prvního ozáření dochází k negativnímu dopování grafenové vrstvy. Tento posuv je schematicky znázorněn ve vloženém obrázku 12.2b. Vzrůst odporu v prvních sekundách ozáření je tedy způsoben snižováním koncentrace děr v grafenu. Po 11 sekundách ozáření, kdy byla naměřena maximální hodnota měrného odporu v závislosti na čase, se Diracův bod nachází v nulové hodnotě hradlového napětí. Následné snižování odporu souvisí se zvyšováním elektronové koncentrace v grafenové vrstvě.

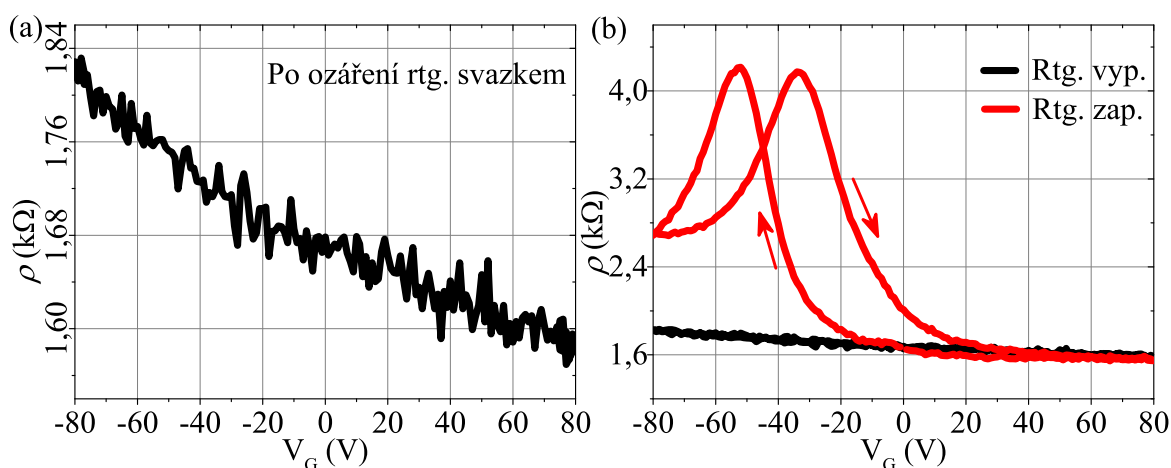


Obr. 12.2: (a) Závislost měrného odporu na hradlovém napětí grafenového polem řízeného tranzistoru s pasivační vrstvou Al_2O_3 o tloušťce 25 nm po jeho vložení do vakua. Diracův bod se nachází na hodnotě $V_G = 17$ V. (b) Závislost měrného odporu grafenového tranzistoru v čase během jeho prvního ozáření rentgenovým svazkem. Vzrůst a pokles odporu může být vysvětlen negativním dopováním grafenové vrstvy, které je schematicky znázorněno ve vloženém obrázku.

12.1.2 Opakované ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem

Na obr. 12.3a je ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí vzorku Rtg1, která byla naměřena po vypnutí rentgenového svazku. Zvyšující se měrný odpor s klesajícím hradlovým napětím značí silně negativně dopovanou grafenovou vrstvu, jejíž Diracův bod se nachází v záporných hodnotách hradlového napětí mimo měřený rozsah. Tyto výsledky potvrzují předchozí pozorování negativního dopování grafenové vrstvy vlivem jejího prvního ozáření rentgenovým svazkem. Diracův bod se však po vypnutí rentgenového svazku již neposouvá zpět ke kladným hodnotám hradlového napětí, ale zůstává v záporných. První ozáření grafenového tranzistoru rentgenovým svazkem tedy vyvolává negativní dopování grafenové vrstvy elektrony, které zůstává stále i po jeho vypnutí. Tento efekt může být vysvětlen vznikem kladně nabitých děr vlivem rentgenového záření, které se zachycují v defektech, a vytvářejí tak v blízkosti grafenové vrstvy kladně nabitě defekty. Elektrické pole v okolí těchto defektů pak vyvolává ve vrstvě grafenu změny v koncentraci nosičů náboje podobné jako při použití kladného hradlového napětí, a dochází tak k negativnímu dopování vrstvy.

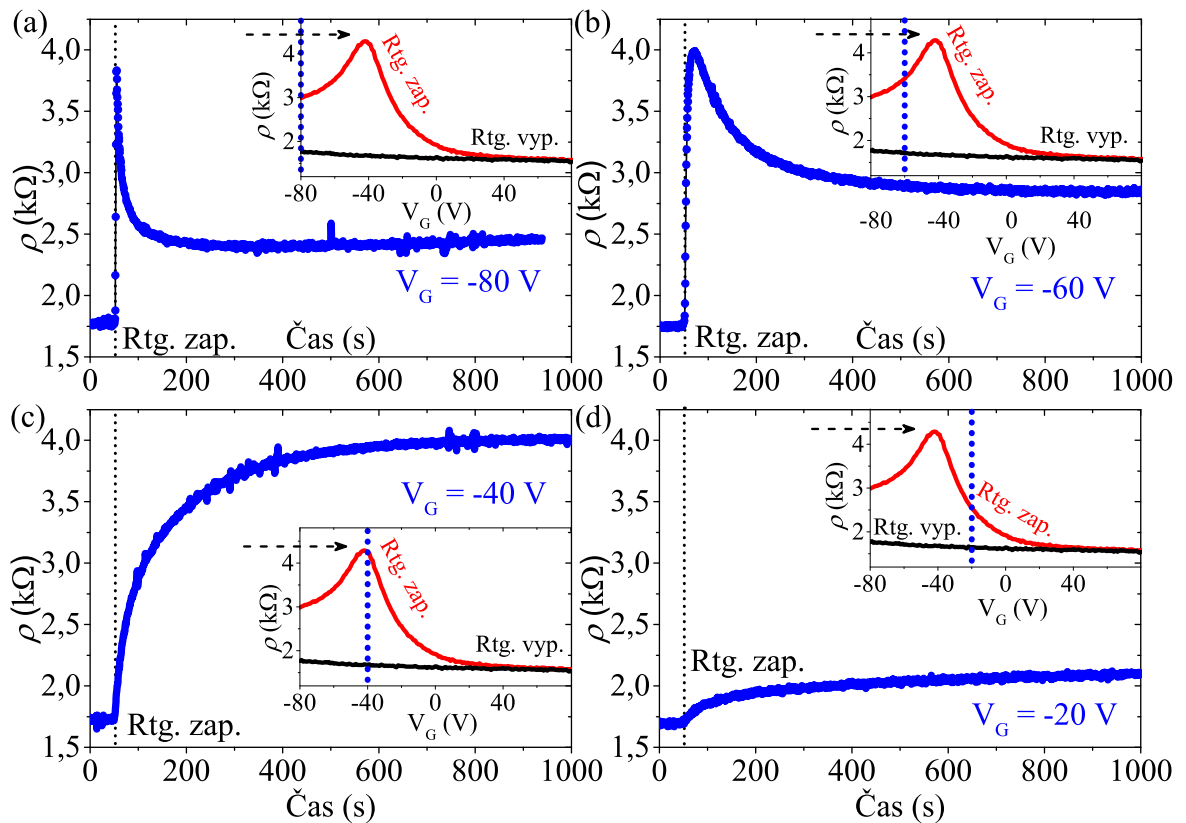
V následném experimentu byla měřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí při současném působení rentgenového záření. Výsledky jsou ukázány na obr. 12.3b. Působení rentgenového svazku vyvolalo ve vzorku neočekávané pozitivní dopování grafenové vrstvy, které nebylo u vzorků osvětlených světelnými zdroji pozorováno. Toto dopování může být způsobeno zmenšováním vlivu negativního dopování, které bylo vyvoláno při prvním osvětlení vzorku. Při současném působení rentgenového svazku a záporného hradlového napětí dochází v SiO_2 směrem ke grafenu k toku elektronů, které mohou kladně nabitě defekty neutralizovat. Posuv dvou píků během měření je tak pravděpodobně způsoben postupnou neutralizací nabitých defektů. Po vypnutí rentgenového zdroje se opět transportní vlastnosti grafenu vrací do stejného stavu jako po



Obr. 12.3: (a) Transportní vlastnosti grafenového tranzistoru s pasivační vrstvou Al_2O_3 o tloušťce 25 nm po jeho prvním ozáření. Grafenová vrstva je vlivem rentgenového svazku negativně dopována. Diracův bod se nachází v negativních hodnotách hradlového napětí mimo měřený rozsah. (b) Při novém ozáření vzorku a současném měření závislosti měrného odporu na hradlovém napětí dochází ke snižování vlivu negativního dopování. Mezi stavy transportního měření při zapnutém a vypnutém rentgenu je možné opakovaně přepínat. Červené šipky značí směr změny hradlového napětí během měření odporu grafenu.

jeho prvním ozáření, který je na obr. 12.3 ukázán černou čarou. Použitím rentgenového svazku je možné mezi těmito stavy opakovaně přepínat.

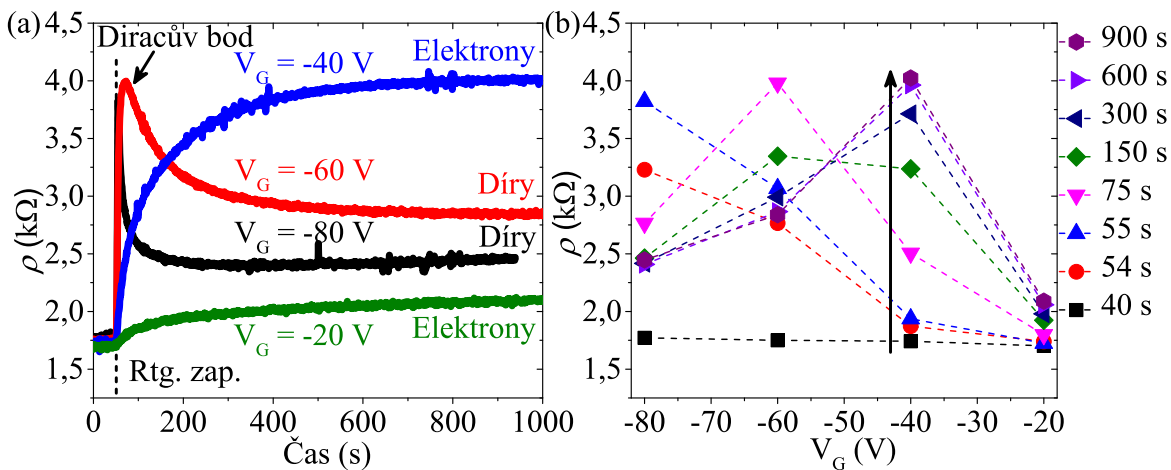
Na obr. 12.4 jsou ukázány vývoje měrného odporu v čase při ozáření grafenového tranzistoru při různých hodnotách hradlového napětí. Vzorek byl ve všech případech ozářen rentgenovým svazkem v čase 50 s. Při použití napětí $V_G = -80$ V na obr. 12.4a došlo k téměř okamžitému nárůstu měrného odporu na maximální hodnotu a poté k jeho poklesu. Ve srovnání s výsledky naměřenými při prvním ozáření vzorku je změna způsobena snižováním vlivu negativního dopování. Jak je tedy ukázáno na vloženém obrázku, vzrůst odporu souvisí se snižováním elektronové koncentrace a její pokles se zvyšováním koncentrace děr. Snížením hodnoty hradlového napětí na $V_G = -60$ V dochází ve srovnání s výsledky naměřenými při $V_G = -80$ V k pozvolnějším nárůstu i poklesu měrného odporu. Závislost měrného odporu v čase je ukázán na obr. 12.4b. Tento vývoj je způsoben tím, že při hradlovém napětí $V_G = -60$ V a vypnutém rentgenovém zdroji je koncentrace elektronů v grafenu větší než při $V_G = -80$ V. Po zapnutí rentgenu, které



Obr. 12.4: Závislost měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase během jeho osvětlení rentgenovým zářením při různých hodnotách hradlového napětí. Vzorek byl již dříve rentgenovým svazkem osvětlen. Změny transportních vlastností jsou tak vyvolané neutralizací kladně nabitých defektů, které byly vytvořeny během jeho prvního osvětlení. (a, b) Při použití hradlových napětí $V_G = -80$ V a $V_G = -60$ V se nejprve snižuje koncentrace elektronů v původně negativně dopované grafenové vrstvě a měrný odpor vzrůstá. Následné snižování odporu je způsobeno zvyšováním koncentrace děr. (c, d) Při použití hradlových napětí $V_G = -40$ V a $V_G = -20$ V dochází pouze k vzrůstu odporu, který je vyvolán snižováním elektronové koncentrace v grafenu. Schematicky je změna transportních vlastností při nastavených hradlových napětích ukázána na vložených obrázcích. Ozáření vzorku rentgenovým svazkem započalo ve všech případech v čase 50 s.

nejprve vyvolá zmenšování koncentrace elektronů, tak při hodnotě hradlového napětí $V_G = -80$ V rychleji dochází k dosažení maxima měrného odporu, Diracova bodu. Na obr. 12.4c je ukázán vývoj měrného odporu v čase vzorku Rtg1 během jeho ozáření při $V_G = -40$ V. V tomto případě dochází pouze k vzrůstu odporu, což značí, že koncentrace elektronů se v grafenu zmenšuje, Diracův bod ale hradlovým napětím neprochází. Majoritními nosiči náboje jsou tak po celou dobu měření elektrony. Osvícení vzorku při hradlovém napětí $V_G = -20$ V na obr. 12.4d vyvolá ve srovnání s osvětlením vzorku při $V_G = -40$ V mnohem menší vzrůst měrného odporu, což odpovídá i schematickým nákresům posuvu Diracova bodu vlivem rentgenového záření ve vložených obrázcích.

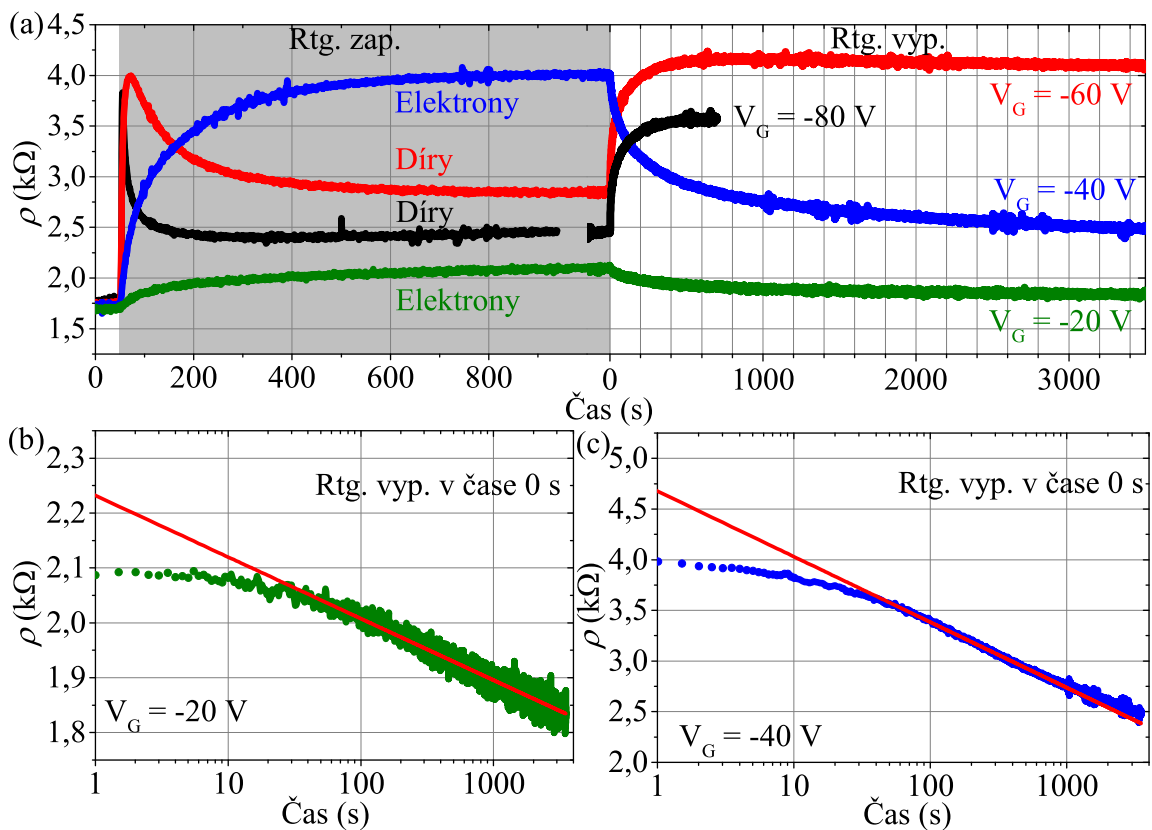
Naměřené výsledky závislosti měrných odporů v čase při různých hradlových napětích z obr. 12.4a-d jsou vykresleny v obrázku obr. 12.5a, ze kterého je zřejmé, že k nejpodstatnějším změnám v odporu dochází při všech hradlových napětích v prvních sekundách ozáření. Hodnoty měrných odporů z těchto dat byly následně pro různé časy vykresleny v závislosti na hradlovém napětí na obr. 12.5b. Diracův bod se před ozářením, v čase 40 s, nachází v záporných hodnotách hradlového napětí. Čtyři sekundy po ozáření vzorku, v čase 54 s, dochází k největším změnám odporu v hradlovém napětí $V_G = -80$ V a $V_G = -60$ V. Tyto změny jsou vyvolány snižováním koncentrace elektronů v blízkosti Diracova bodu. Diracův bod se v měřené oblasti objevuje pravděpodobně v čase 61 s, kdy měrný odpor při hradlovém napětí $V_G = -80$ V dosahuje maximální hodnoty. V časech větších než 800 s po ozáření dochází ve všech hradlových napětích k ustalování měrného odporu, což značí i ustalování polohy Diracova bodu. Neutralizace kladně nabitých defektů elektrony ve vrstvě SiO_2 vlivem rentgenového záření, které vyvolává zmenšování vlivu negativního dopování, tak přechází do rovnovážného stavu.



Obr. 12. 5: (a) Závislosti měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase z dat na obr. 12.4. Vzorek byl ozářen v čase 50 s. (b) Hodnoty měrných odporů z obrázku (a) v různých časech. Před ozářením, v čase 40 s, je grafenová vrstva negativně dopována. Vývoj měrného odporu v čase v závislosti na hradlovém napětí značí posuv Diracova bodu ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. K největším změnám dochází v prvních sekundách po ozáření vzorku. Přerušované čáry byly použity z důvodu lepší přehlednosti dat.

12.1.3 Transportní vlastnosti vzorku Rtg1 po ozáření

Na obr. 12.6a jsou ukázány vývoje měrného odporu grafenového tranzistoru při různých hradlových napětích během a po jeho opakovaném ozáření rentgenovým svazkem. Při použití $V_G = -80$ V dochází po vypnutí rentgenu k náhlému vzrůstu odporu. Vzhledem k tomu, že hlavními nosiči náboje jsou před vypnutím rentgenu díry, vzrůst odporu v tomto případě může být vysvětlen posuvem Diracova bodu k zápornějším hodnotám hradlového napětí, což odpovídá i výsledkům ukázaným na obr. 12.3. Podobný vývoj měrného odporu v čase byl pozorován i v případě použití hradlového napětí $V_G = -60$ V, u kterého jsou také před ozářením majoritními nosiči náboje díry. K opačnému vývoji měrného odporu, tedy k jeho snižování, došlo po vypnutí rentgenového svazku při hradlových napětích $V_G = -40$ V a $V_G = -20$ V. Při těchto napětích jsou před vypnutím rentgenového záření majoritními nosiči náboje elektrony. Snižování odporu tedy opět značí posuv Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí. Měrný odpor v závislosti na logaritmickém měřítku času, který je po vypnutí rentgenového svazku ukázán pro hradlová napětí $V_G = -20$ V a $V_G = -40$ V na obr. 12.6b, c,



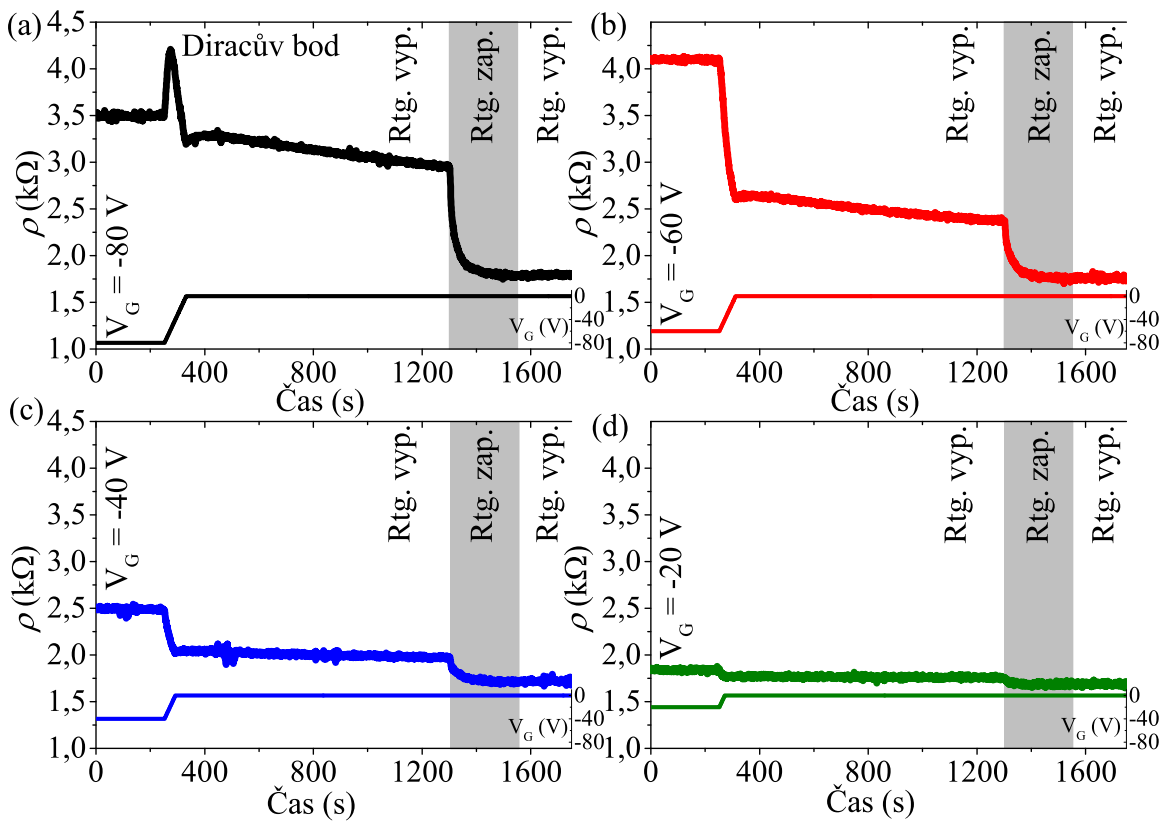
Obr. 12.6: (a) Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase při jeho opakovaném osvětlení rentgenovým svazkem. Závislosti byly měřeny při různých hodnotách hradlového napětí. Po vypnutí rentgenového zdroje dochází vlivem tunelování elektronů z neutrálních defektů v SiO_2 k jejich kladnému nabíjení. Grafenová vrstva je tak elektrostaticky negativně dopována a Diracův bod se posouvá do záporných hodnot hradlového napětí. (b, c) Vývoj měrného odporu vzorku Rtg1 po vypnutí rentgenového svazku při hradlových napětích $V_G = -20$ V a $V_G = -40$ V. Lineární vývoj odporu v logaritmickém měřítku času je typický pro tunelování elektronů v SiO_2 [142].

vykazuje po určitém čase lineární závislost, což je závislost typická pro tunelování elektronů v SiO_2 [142]. Podrobněji je model tunelujících elektronů popsán v kapitole 12.7.

Vlivem prvního ozáření vzorku rentgenovým svazkem vznikají v blízkosti grafenové vrstvy kladně nabitě defekty, které vyvolávají negativní dopování grafenu. Opakovaným ozářením vzorku rentgenovým svazkem dochází k neutralizaci těchto defektů, což souvisí se snižováním vlivu negativního dopování. Vývoj měrného odporu na obr. 12.6a a lineární závislost na obr. 12.6b, c pak značí, že po vypnutí rentgenu dochází k tunelování elektronů z neutralizovaných defektů, a tím se tyto defekty opět kladně nabíjejí. Grafenová vrstva je tak znovu elektrostaticky negativně dopována.

12.1.4 Obnovení transportních vlastností vzorku Rtg1

Po ozáření vzorku Rtg1 rentgenovým svazkem při nastavených hradlových napětích v předchozích kapitolách byl dále měřen i vývoj měrného odporu při změně hradlového napětí na $V_G = 0 \text{ V}$ a následném ozáření. Výsledky jsou ukázány na obr. 12.7. Při změně hradlového napětí z hodnoty $V_G = -80 \text{ V}$ na obr. 12.7a dochází k náhlému vzrůstu a poklesu odporu, což značí přechod Diracova bodu. Vzhledem k tomu, že zvy-

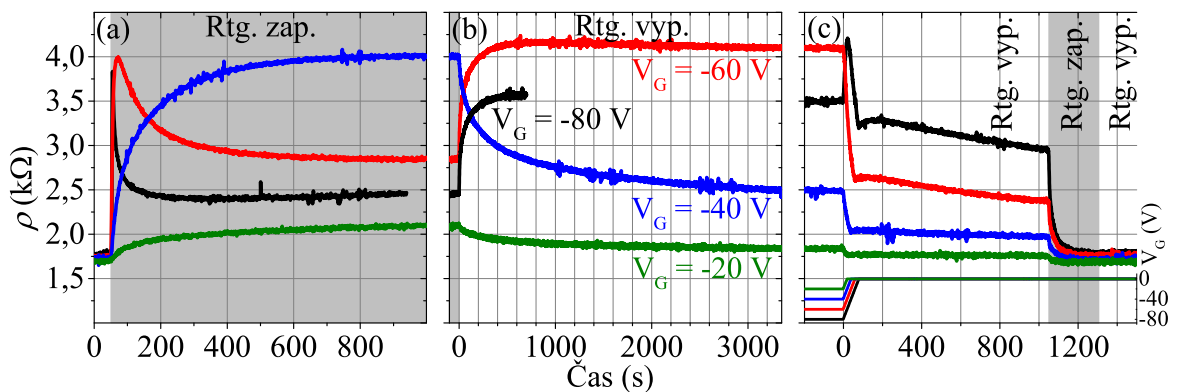


Obr. 12.7: Obnovení transportních vlastností grafenového tranzistoru Rtg1 jeho ozářením rentgenovým svazkem při nulovém hradlovém napětí. (a) Zvyšováním hodnoty hradlového napětí z $V_G = -80 \text{ V}$ na $V_G = 0 \text{ V}$ dochází ke zvýšení a snížení měrného odporu, které značí přechod Diracova bodu. Při novém ozáření vzorku rentgenovým svazkem se transportní vlastnosti grafenu vrací do stavu shodného se stavem po prvním ozáření na obr. 12.3a. Grafenová vrstva je tak silně negativně dopována. (b-d) Stejně závislosti při hradlových napětích $V_G = -60 \text{ V}$, $V_G = -40 \text{ V}$ a $V_G = -20 \text{ V}$.

šování hradlového napětí vyvolává pozitivní elektrostatické dopování grafenové vrstvy, majoritními nosiči náboje byly při $V_G = -80$ V díry. Po změně hradlového napětí na $V_G = 0$ V dochází ke snižování odporu, který v případě že jsou majoritními nosiči náboje elektrony souvisí s posuvem Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí. Při novém ozáření vzorku rentgenovým svazkem při $V_G = 0$ V však dochází k rychlému snížení odporu, tedy i k rychlému posuvu Diracova bodu k záporným hodnotám hradlového napětí, což je stav srovnatelný se stavem po prvním ozáření.

Stejný vývoj měrného odporu v čase byl pozorován i u ostatních hradlových napětích na obr. 12.7b-d. Při změně hradlového napětí pouze nedocházelo k překročení Diracova bodu, protože majoritními nosiči náboje byly u těchto experimentů po celou dobu elektrony (speciální případ nastal pouze při hradlovém napětí $V_G = -60$ V, jelikož se po vypnutí rentgenového svazku Diracův bod nacházel v blízkosti této hodnoty). Obnovení transportních vlastností novým ozářením vzorku při nulovém hradlovém napětí je způsobeno tím, že bez přítomnosti elektrického pole dochází k vytvoření nového rovnovážného stavu mezi tokem elektronů a neutralizací kladně nabitých defektů v blízkosti grafenové vrstvy. Transportní vlastnosti vzorku Rtg1 se tak novým ozářením při nulovém hradlovém napětí obnovují do stavu, který je ukázán na obr. 12.3a. Před měřeními nových závislostí vývoje měrného odporu při různých hodnotách hradlového napětí byly transportní vlastnosti vzorku vždy tímto způsobem obnoveny.

Na obr. 12.8 je ukázán úplný postupný vývoj měrného odporu při měření. V první části měření, ukázané na obr. 12.8a, bylo nastaveno požadované hradlové napětí a zapnut rentgenový svazek. Změny v měrném odporu značí pozitivní dopování, které je způsobeno neutralizací kladně nabitých defektů v blízkosti grafenové vrstvy. Po vypnutí rentgenového svazku, které je ukázáno na obr. 12.8b, dochází vlivem tunelování elektronů z kladně nabitých defektů k negativnímu dopování grafenové vrstvy. Na obr. 12.8c je ukázána změna hradlového napětí na $V_G = 0$ V a nové ozáření rentgenovým svazkem, které obnovuje transportní vlastnosti do stavu po prvním ozáření vzorku. Dále mohlo být provedeno nové měření při jiném hradlovém napětí.



Obr. 12. 8: Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase při různých hodnotách hradlového napětí. (a) Ozáření vzorku při záporném hradlovém napětí vyvolá kladné dopování grafenové vrstvy, které je způsobeno neutralizací kladně nabitých defektů v blízkosti grafenu. (b) Po vypnutí rentgenového svazku při nastaveném hradlovém napětí dochází k tunelování elektronů z nabitých defektů. Grafen je tak kladně nabitými defekty znovu negativně elektrostaticky dopován. (c) Vlivem ozáření vzorku rentgenovým svazkem při nulovém hradlovém napětí dochází k obnovení jeho transportních vlastností. Grafenová vrstva je tedy po ozáření vzorku znovu silně negativně dopována.

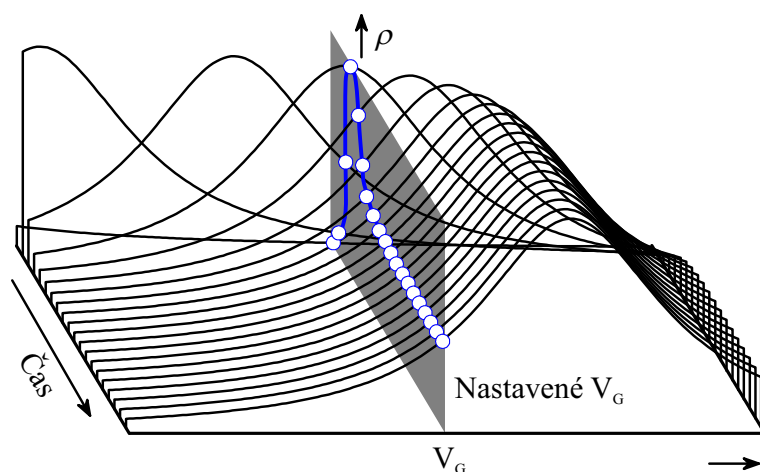
12.1.5 Vývoj polohy Diracova bodu vzorku Rtg1 v čase

Měření závislosti měrného odporu grafenového tranzistoru v čase nebylo v předchozích kapitolách automatizováno. Nastavování hradlového napětí a zapínání rentgenového svazku tak muselo být prováděno ručně, což vzhledem k době trvání jednotlivých experimentů znemožňovalo přesné měření a zvyšovalo šum v naměřených datech. Z tohoto důvodu byl v programovém rozhraní LabVIEW vytvořen program, který umožňoval komunikaci mezi zdrojem pro vyčítání hodnot odporu grafenové vrstvy, zdrojem pro nastavení hradlového napětí a zdrojem rentgenového svazku. Pro zapínání a vypínání zdroje rentgenového svazku bylo použito elektromagnetické relé.

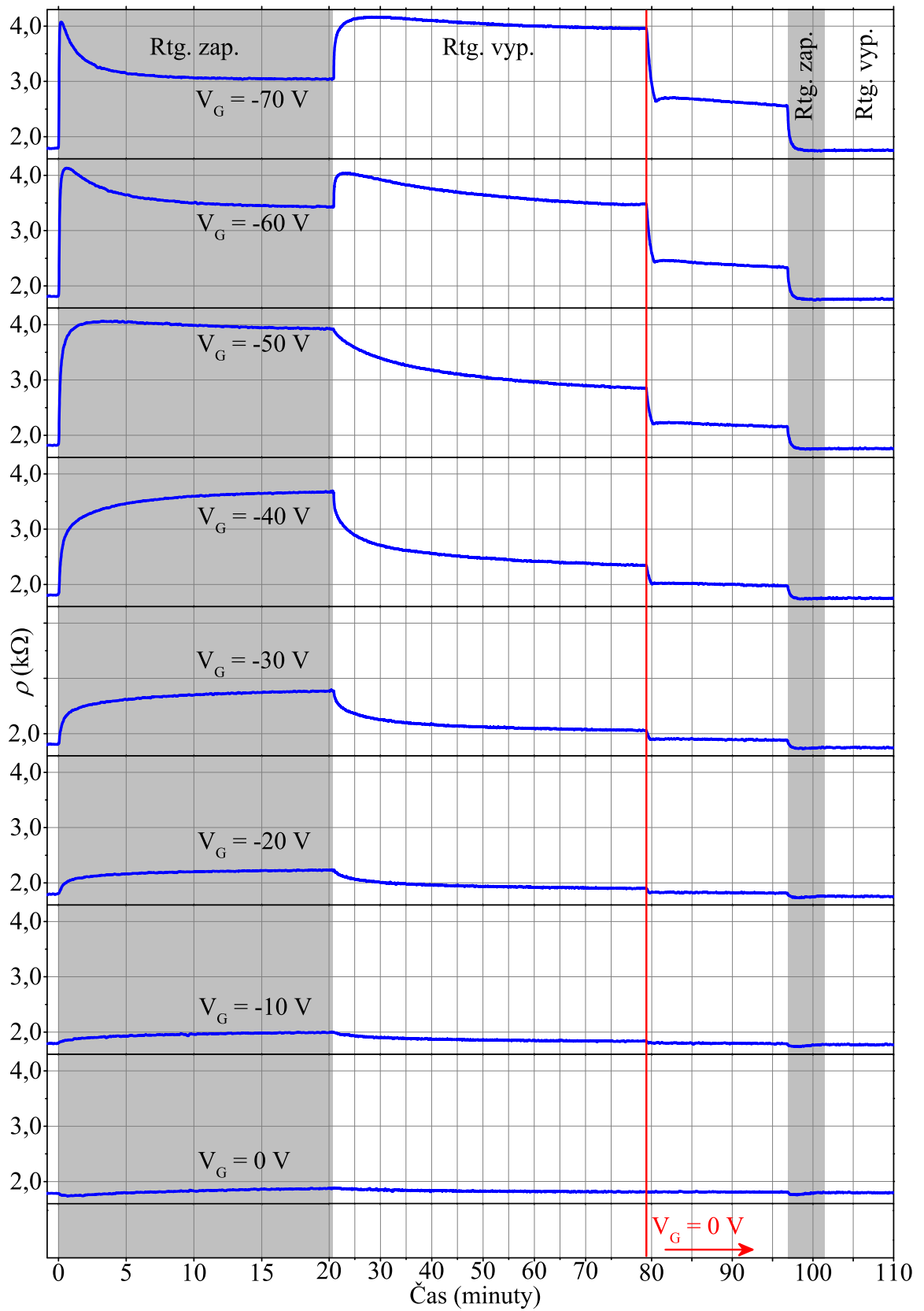
Schematicky je vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru během jeho ozáření při nastaveném hradlovém napětí ukázán na obr. 12.9. Prudký nárůst odporu je způsoben rychlým posuvem Diracova bodu ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. Čím je nastavené hradlové napětí menší (tj. více nalevo na ose hradlového napětí), tím rychleji změna proběhne. Snižování odporu dále souvisí se zvyšováním koncentrace elektronů v grafenu. Během ustalování polohy Diracova bodu již dochází pouze k menším změnám odporu. Maximální hodnota odporu tak značí stav, ve kterém není vrstva grafenu dopována.

Po vytvoření programu byly znovu změřeny závislosti vývoje měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase při jeho ozáření rentgenovým svazkem v různých hodnotách hradlového napětí. Výsledky jsou pro záporná hradlová napětí ukázány na obr. 12.10, pro kladná hradlová napětí na obr. 12.11. Měření bylo prováděno v rozmezí hradlových napětí $V_G = \pm 70$ V s krokem 10 V. Tranzistor byl nejdříve po dobu 1300 s ozářen rentgenovým svazkem, který při hradlových napětích menších než $V_G = -40$ V vyvolal nejdříve vzrůst a poté pokles odporu.

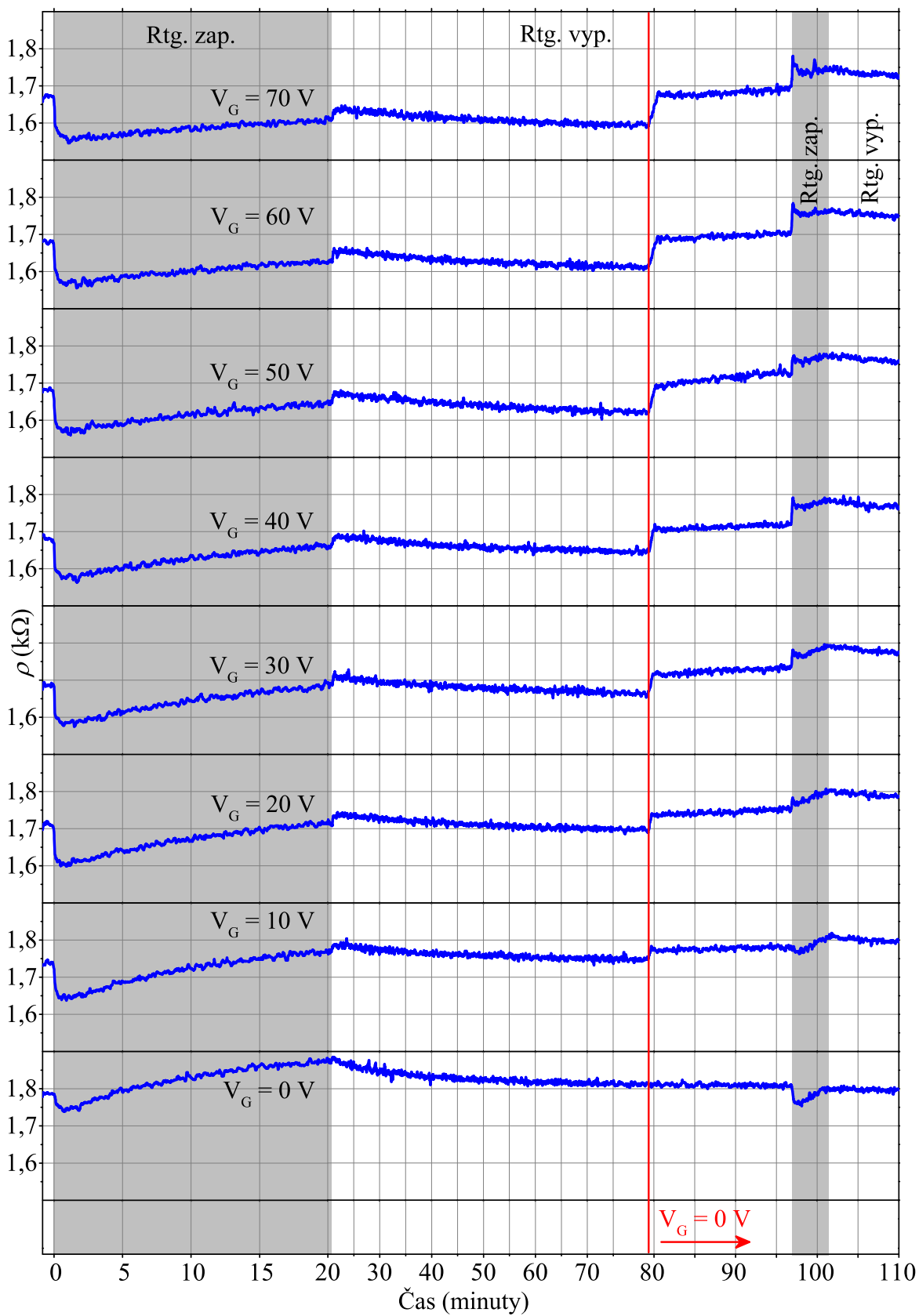
Po vypnutí rentgenového svazku byl vývoj měrného odporu po dobu 3400 s ustalován. Snižování odporu u hradlových napětí větších než $V_G = -40$ V značí negativní dopování grafenové vrstvy, které je způsobeno tunelováním elektronu z kladně nabitých defektů v SiO_2 . Po změně hradlového napětí na $V_G = 0$ V a novém ozáření vzorku



Obr. 12.9: Schematické znázornění vývoje měrného odporu v čase při nastaveném hradlovém napětí, které je vyvolané posuvem Diracova bodu ke kladnějším hodnotám hradlového napětí. Obvykle je tento vývoj odporu pozorován během ozáření vzorku rentgenovým svazkem při záporných hodnotách hradlového napětí.



Obr. 12.10: Vliv rentgenového záření na vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 při záporných hodnotách hradlového napětí.

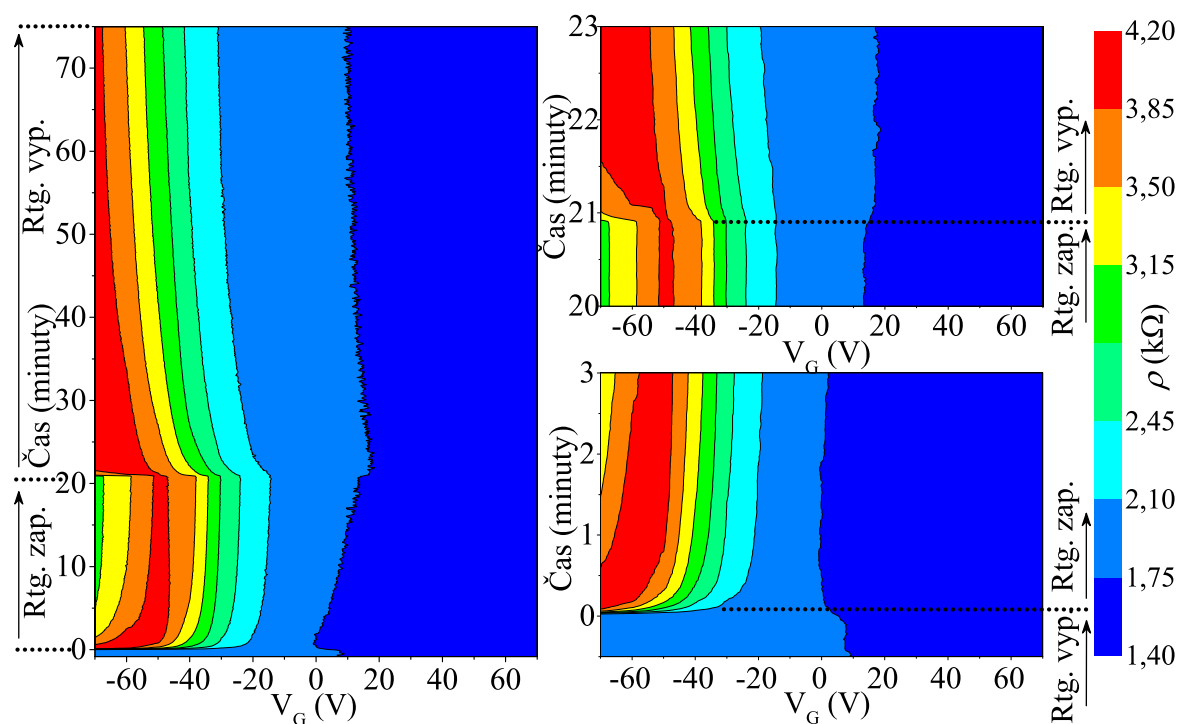


Obr. 12.11: Vliv rentgenového záření na vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 při kladných hodnotách hradlového napětí.

rentgenovým svazkem se transportní vlastnosti grafenové vrstvy opět obnovují, což souhlasí i s výsledky ukázanými v kapitole 12.1.4.

Vzhledem k počtu naměřených závislostí v různých hradlových napětích je možné z dat na obr. 12.10 a obr. 12.11 vytvořit mapu vývoje měrného odporu v závislosti na čase a hradlovém napětí. Výsledky jsou ukázané na obr. 12.12. Maximální hodnota v grafu značí polohu Diracova bodu. Před zapnutím rentgenového svazku měrný odpor grafenu roste s klesajícím hradlovým napětím, což značí stav po prvním ozáření vzorku, tedy negativně dopovanou vrstvu. Po zapnutí rentgenu v čase 0 s dochází k rychlé změně transportních vlastností grafenu a polohy Diracova bodu. Po pěti minutách ozáření se poloha Diracova bodu ustaluje na hodnotě $V_G = -47$ V. Posuvu Diracova bodu k nulovým hodnotám hradlových napětí brání nejpravděpodobněji elektrostatické dopování grafenu nabitými defekty v pasivační vrstvě Al_2O_3 , které vznikly, stejně jako ve vrstvě SiO_2 , při prvním ozáření vzorku rentgenovým svazkem. Při záporném hradlovém napětí však na tuto vrstvu nepůsobí elektrické pole, které by podpořilo jejich neutralizaci. Nové ozáření tranzistoru tedy ve vrstvě Al_2O_3 vždy způsobí její obnovení do stavu shodného se stavem po prvním ozáření. Při jakémkoliv hradlovém napětí tak bude chování vrstvy Al_2O_3 stejné, jako u vrstvy SiO_2 při nulovém hradlovém napětí na obr. 12.10. Nabitě defekty v pasivační vrstvě tedy způsobují posuv Diracova bodu do hodnoty $V_G = -47$ V, které odpovídá koncentrace nosičů nábojů $3,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Vzhledem k tomu, že měření jedné závislosti měrného odporu na hradlovém napětí v uvedeném rozsahu probíhá přibližně sedm minut a poloha Diracova bodu je ustálena do pěti minut, nebylo by možné měřením těchto závislostí určit vývoj polohy Diracova bodu v čase tak, jak je ukázán na obr. 12.12. Naměřená závislost vysvětluje i obrácenou hysterezi, která byla při měření závislostí měrného odporu na hradlovém napětí pozor-

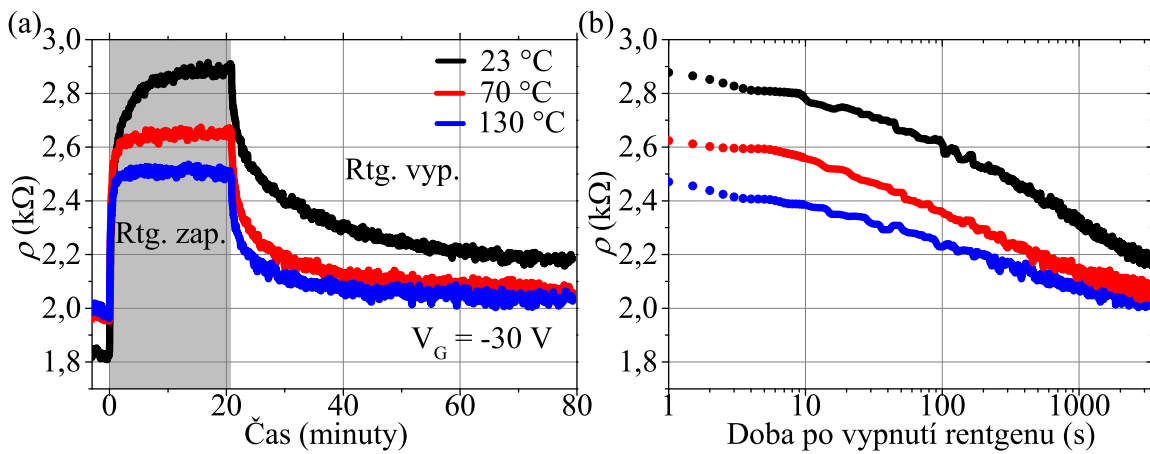


Obr. 12.12: Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v závislosti na hradlovém napětí a době ozáření rentgenovým svazkem. Obrázky na pravé straně jsou zvětšené oblasti grafu po zapnutí a vypnutí rentgenového záření.

rována na obr. 12.3. Po vypnutí rentgenového svazku je opět grafenová vrstva vlivem tunelování elektronů z kladně nabitých defektů negativně dopována.

12.1.6 Vliv teploty

Na obr. 12.13a je ukázán vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 v čase, který byl při hradlovém napětí $V_G = -30\text{ V}$ a různých teplotách ozáren rentgenovým svazkem. Vlivem vyšší teploty dochází po zapnutí rentgenového záření k rychlejšímu ustalování odporu. Tunelování elektronů z kladně nabitých defektů po vypnutí rentgenového svazku by mělo být tepelně závislé, což je pozorováno i na směrnici lineárních závislostí měrného odporu na logaritmickém měřítku času, který je ukázán na obr. 12.13b. Pozorovaná změna však může být způsobena i posuvem Diracova bodu, který byl vyvolán změnou teploty.



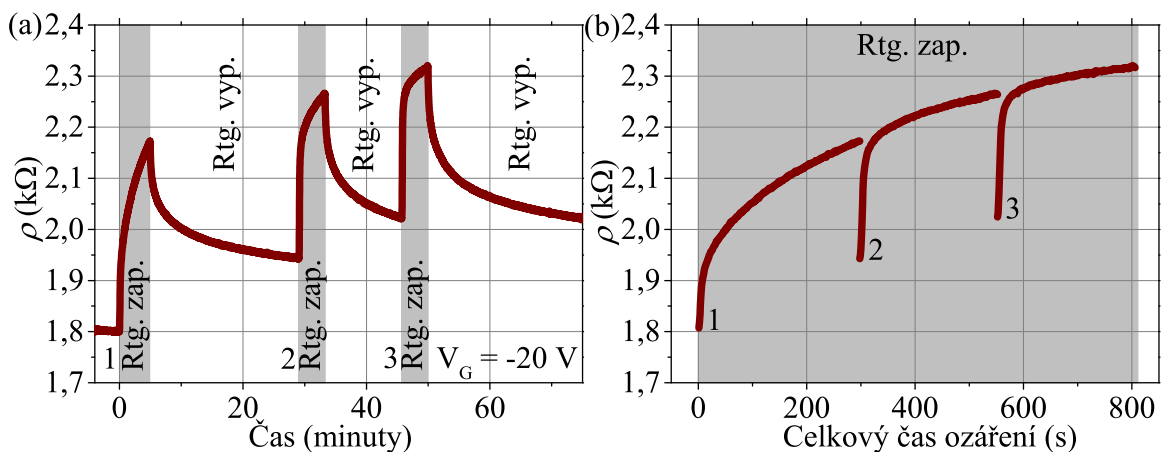
Obr. 12.13: (a) Vliv teploty na transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Rtg1 během jeho ozáření rentgenovým svazkem při hradlovém napětí $V_G = -30\text{ V}$. (b) Vývoj měrného odporu vzorku po vypnutí rentgenového svazku v závislosti na logaritmickém měřítku času. Lineární závislost je typická pro tunelování elektronů v SiO_2 .

12.1.7 Postupné ozařování vzorku při nastaveném hradlovém napětí

V případě, že je ozařování grafenového tranzistoru rentgenovým svazkem při nastaveném hradlovém napětí na určitou dobu přerušeno, dochází při novém ozáření k rychlému obnovení transportních vlastností grafenu do stavu shodného se stavem před vypnutím rentgenu. Vývoj měrného odporu v čase dále pokračuje tak, jako kdyby k přerušení působení rentgenového svazku nedošlo. Výsledky jsou pro tři postupné ozáření při hradlovém napětí $V_G = -20$ V ukázány na obr. 12.14a.

Při prvním ozáření dochází vlivem neutralizace kladně nabitých nábojů k vzrůstu měrného odporu. Grafenová vrstva je před ozářením negativně dopována a majoritními nosiči náboje jsou při hradlovém napětí $V_G = -20$ V elektrony. Vzrůst odporu tedy značí posuv Diracova bodu ke kladnějším hodnotám V_G , tedy pozitivní dopování vrstvy. Po prvním vypnutí rentgenového svazku tunelují po dobu 1400 s elektrony z kladně nabitých defektů a měrný odpor opět klesá. Při druhém zapnutí rentgenu však odpor grafenu velmi rychle narůstá na hodnotu, která je stejná jako hodnota odporu před prvním vypnutím rentgenu. Dále pak pozitivní dopování grafenové vrstvy pokračuje stejným způsobem jako při prvním ozáření. Po druhém vypnutí rentgenového svazku a třetím ozáření vzorku se transportní vlastnosti vyvíjí stejně jako u předchozího ozáření. Jednoznačně je rychlý nárůst odporu při opakovaném ozáření vzorku od pomalejšího dopování grafenové vrstvy odlišitelný na obr. 12.14b, ve kterém je měrný odpor grafenové vrstvy vynesena v závislosti na celkové době ozáření.

Rychlý nárůst odporu po opakovaném ozáření grafenového tranzistoru může být způsoben tím, že během předchozího vypnutí rentgenového svazku tunelovaly elektrony z nabitých defektů do jejich blízkého okolí. V těchto místech už nedocházelo k neutralizaci kladně nabitých defektů a zvyšoval se vliv elektrostatického dopování. Při experimentu nebylo navíc měněno hradlové napětí, které pro tunelující elektrony vytvářelo potenciálovou jámu a udržovalo je v blízkosti nabitých defektů. Při novém zapnutí rentgenového svazku pak tyto elektrony rychle neutralizují nabité defekty. Pomalejší elektrostatické dopování v delších časech ozáření je způsobeno tunelováním elektronů ze vzdálenějších míst.



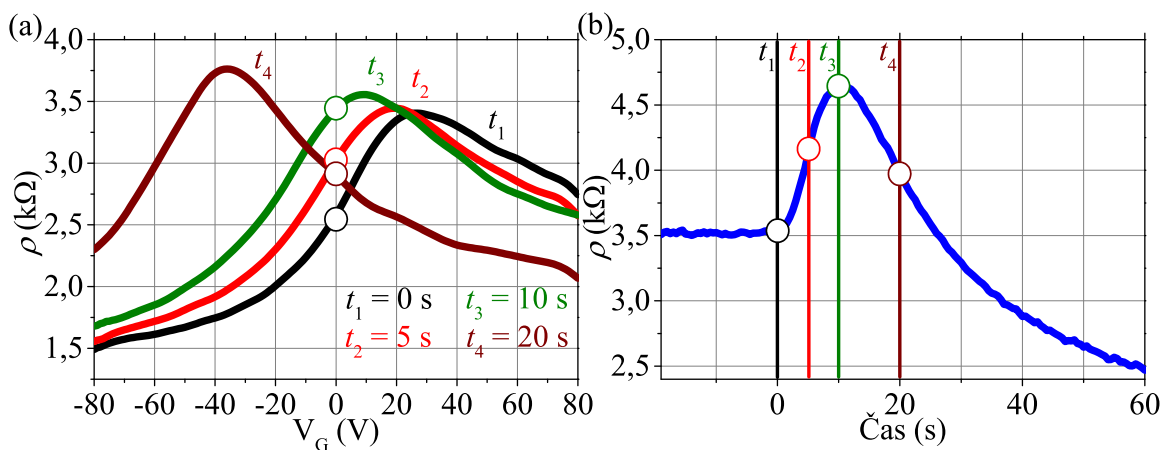
Obr. 12.14: (a) Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru R_{tg1} v závislosti na čase při jeho opakovaném ozáření rentgenovým svazkem. (b) Měrný odpor z obrázku (a) v závislosti na celkové době ozáření. Při opakovaném zapnutí rentgenového svazku hodnota měrného odporu vždy rychle vzrostla na hodnotu pozorovanou při předchozím ozáření.

12.2 Vzorek Rtg2: První ozáření při $V_G = 0$

Grafenový tranzistor Rtg2 byl vytvořen za účelem ověření vlivu prvotního ozáření vzorku rentgenovým svazkem při nulovém hradlovém napětí, který u vzorku Rtg1 na obr. 12.2 vyvolal i po jeho vypnutí silné negativní dopování grafenové vrstvy. Vzorek Rtg2 byl včetně pasivační vrstvy Al_2O_3 vyroben stejným způsobem jako vzorek Rtg1. Na obr. 12.15a je černou čarou pro čas $t_1 = 0$ s ukázána závislost měrného odporu vzorku Rtg2 na hradlovém napětí, která byla naměřena po jeho vložení do vakuové komory s rentgenovým zdrojem. Diracův bod se nachází na hodnotě hradlového napětí $V_G = 26$ V, což je srovnatelné s hodnotou naměřenou před ozářením u vzorku Rtg1.

Vzhledem k tomu, že doba měření jedné závislosti měrného odporu na hradlovém napětí je mnohem delší než čas, ve kterém dochází při prvním ozáření k největším změnám v dopování grafenu, byl vzorek postupně ozařován rentgenovým svazkem v krátkých časových intervalech, mezi kterými byly závislosti měřeny. Vzorek byl tedy nejdříve ozářen rentgenovým svazkem po dobu $t_2 = 5$ s a poté byla změřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí. Je zřejmé, že během těchto 5 s došlo vlivem rentgenového záření k nevratnému negativnímu dopování grafenové vrstvy a Diracův bod se posunul na hodnotu $V_G = 18$ V, což odpovídá změně koncentrace nosičů nábojů v grafenu $6,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, která byla vyvolána vznikem kladně nabitých defektů v blízkosti grafenové vrstvy. Při celkových dobách ozáření $t_3 = 10$ s a $t_4 = 20$ s se na obr. 12.15a posouvá Diracův bod do hodnoty $V_G = 9$ V a $V_G = -35$ V, což souhlasí s předchozím pozorováním negativního dopování grafenové vrstvy.

Na obr. 12.15b je ukázán vývoj měrného odporu vzorku Rtg1 při jeho prvním ozáření rentgenovým svazkem, na kterém jsou schematicky zaznačeny stejné časy ozáření jako v případě vzorku Rtg2. Negativní dopování grafenu a přechod Diracova bodu při jeho prvním ozáření na nulové hodnotě hradlového napětí tak bylo ověřeno.

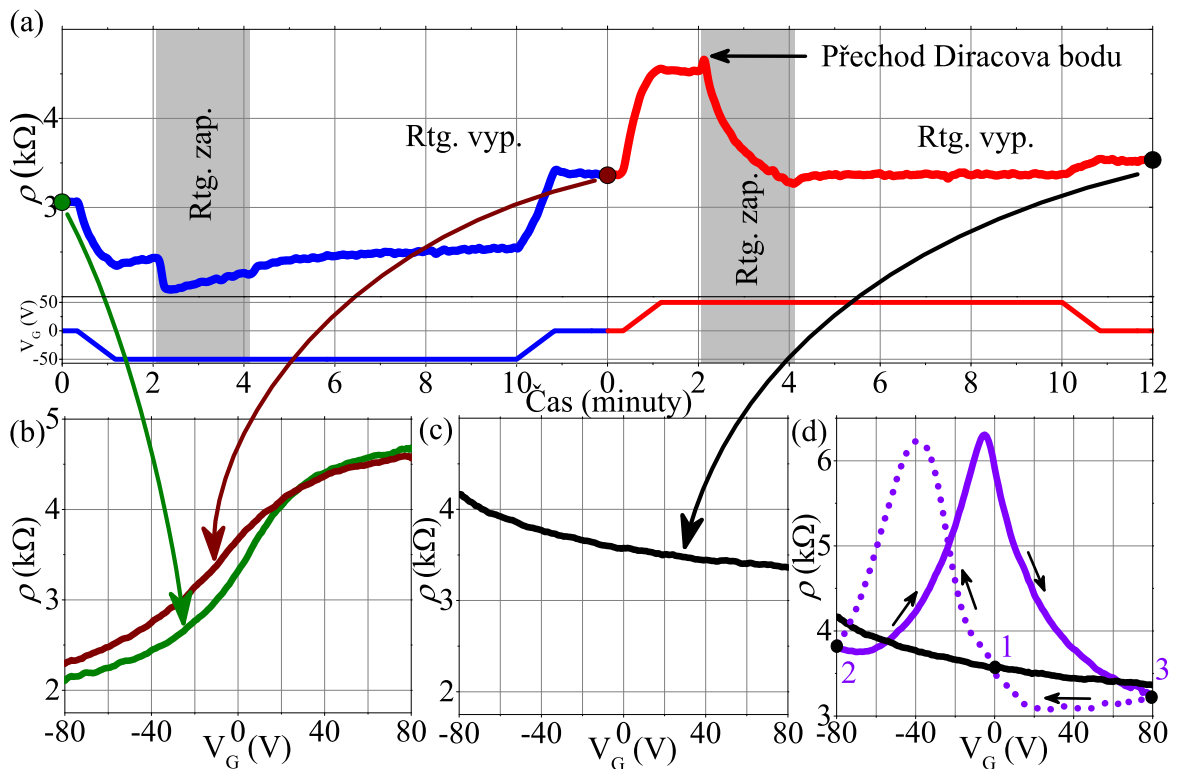


Obr. 12.15: (a) Závislost měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg2 na hradlovém napětí po jeho vložení do vakua a v různých časech prvního ozáření rentgenovým svazkem. Ozářování bylo prováděno při $V_G = 0$ V. V čase $t_1 = 0$ s byla naměřena závislost před ozářením vzorku. Diracův bod se nachází na hodnotě hradlového napětí $V_G = 26$ V. Ozáření vzorku po dobu $t_2 = 5$ s, $t_3 = 10$ s a $t_4 = 20$ s způsobilo v dielektriku vznik kladně nabitých defektů, které elektrostaticky negativně dopují grafenovou vrstvu koncentrací $6,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respektive $4,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. (b) Odpovídající vývoj měrného odporu vzorku Rtg1 v čase při jeho prvním ozáření.

12.3 Vzorek Rtg3: První ozáření při různých hodnotách V_G

První ozáření grafenových tranzistorů, které u vzorků Rtg1 a Rtg2 vyvolalo v blízkosti grafenové vrstvy vznik kladně nabitých defektů, bylo měřeno při nulové hodnotě hradlového napětí. Použitím elektrického pole v SiO_2 , tedy hradlového napětí, by však mělo být možné rychlost vzniku těchto defektů ovlivnit. Z tohoto důvodu byl vyroben nový grafenový tranzistor Rtg3, který nebyl pokryt vrstvou Al_2O_3 . Vznik kladně nabitých defektů v pasivační vrstvě není možné hradlovým napětím ovlivňovat, proto nebyla tato vrstva použita.

Na obr. 12.16b je zelenou barvou ukázána závislost měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg3 na hradlovém napětí po jeho vložení do vakuové komory. Ve srovnání s výsledky naměřených před ozářeními u vzorků Rtg1 a Rtg2 se Diracův bod nachází v kladnějších hodnotách V_G , což je způsobeno tím, že povrch vzorku Rtg3 není pokryt pasivační vrstvou, a grafenová vrstva je tak pozitivně dopována molekulami vzduchu. Následně bylo nastaveno hradlové napětí na hodnotu $V_G = -50$ V a vzorek byl dvě minuty ozářen rentgenovým svazkem. Vývoj měrného odporu v čase je při tomto ozáření ukázán modrou barvou na obr. 12.16a. Změny v hodnotách odporu jsou ve srovnání s výsledky naměřenými při prvních ozářeních vzorků Rtg1 a Rtg2 v nulové hodnotě



Obr. 12.16: (a) Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg3 v čase během jeho ozáření rentgenovým svazkem při různých hodnotách hradlového napětí. Ozáření grafenového tranzistoru při záporném hradlovém napětí vyvolalo pouze malé změny v dopování grafenu, zatímco ozáření při kladném hradlovém napětí způsobilo silné negativní dopování grafenové vrstvy. (b, c) Závislost měrného odporu vzorku Rtg3 na hradlovém napětí před a po jeho ozáření. (d) Transportní vlastnosti vzorku Rtg3 po ozáření (černá barva) a během působení rentgenového záření (fialová barva). Diracův bod se vlivem opakovaného ozáření posouvá téměř do nulové hodnoty V_G . Šipky a čísla označují směr změny hradlového napětí.

hradlového napětí značně menší. Navíc nebyl pozorován ani přechod Diracova bodu, ke kterému v předchozích případech docházelo během dvaceti sekund ozařování. Po vypnutí rentgenového svazku a zvýšení hradlového napětí na hodnotu $V_G = 0$ V byla znovu změřena závislost měrného odporu na hradlovém napětí.

Z dat na obr. 12.16b je zřejmé, že vlivem prvního ozáření grafenového tranzistoru rentgenovým svazkem při záporných hodnotách hradlového napětí k zásadním změnám v transportních vlastnostech grafenu nedochází. Kladně nabitě díry, které vznikají pod vlivem rentgenového záření ve vrstvě SiO_2 , jsou při záporném hradlovém napětí přitahovány ke křemíku a nemohou se tak v blízkosti grafenové vrstvy zachytávat. Tím je negativní elektrostatické dopování grafenové vrstvy značně potlačeno. Po následném zvýšení hradlového napětí na hodnotu $V_G = 50$ V a novém ozáření dochází na obr. 12.16a k rychlému vzrůstu a poklesu odporu. Během dvou minut ozáření, což je stejná doba, která byla použita pro ozáření vzorku při $V_G = -50$ V, se Diracův bod posouvá do záporných hodnot hradlového napětí. Na obr. 12.16c je ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí, ze které je zřejmé, že ozáření grafenového tranzistoru rentgenovým svazkem při kladném hradlovém napětí podporuje negativní dopování grafenové vrstvy. Kladně nabitě díry v SiO_2 jsou v tomto případě od křemíku odpuzovány, a rychleji se tak zachytávají v blízkosti grafenové vrstvy, což vyvolává její negativní dopování. Po novém ozáření tranzistoru Rtg3 a měření jeho transportních vlastností (obr. 12.16d) se Diracův bod posouvá téměř do nulové hodnoty hradlového napětí, což je způsobeno neutralizací kladně nabitých defektů ve vrstvě SiO_2 . Povrch vzorku nebyl v tomto případě pokryt pasivační vrstvou Al_2O_3 , která během opakovaných ozáření vzorku Rtg1 způsobovala posuv Diracova bodu do hodnoty $V_G = -47$ V.

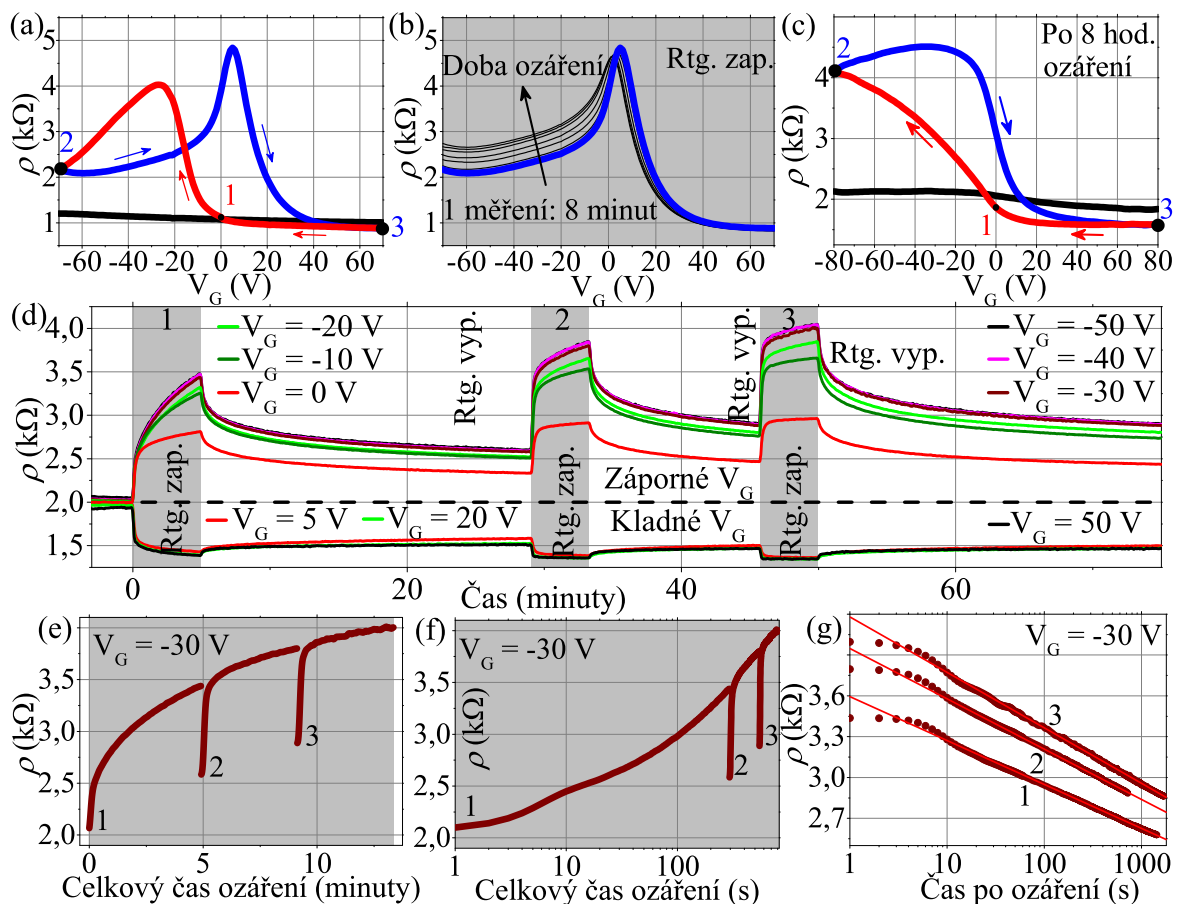
12.4 Vzorek Rtg4: Tranzistor bez pasivační vrstvy

Grafenový tranzistor Rtg4 byl vyroben bez pasivační vrstvy Al_2O_3 pro ověření jejího vlivu na negativní dopování grafenu během opakovaných ozáření rentgenovým svazkem. U vzorku Rtg1 na obr. 12.3b byl při opakovaném ozáření pozorován posuv Diracova bodu do hodnoty hradlového napětí $V_G = -47$ V, což může být vysvětleno negativním elektrostatickým dopováním grafenu, které je způsobeno kladně nabitými dírami zachycenými v pasivační vrstvě. Vzhledem k tomu, že na pasivační vrstvu nepůsobí elektrické pole vytvořené hradlovým napětím, nedochází ve vrstvě Al_2O_3 po zapnutí rentgenového svazku k rychlé neutralizaci těchto defektů stejným způsobem jako ve vrstvě SiO_2 . Grafenová vrstva je tak při ozáření vzorku s pasivační vrstvou negativně elektrostaticky dopována kladně nabitými defekty.

Na obr. 12.17a je černou čarou ukázána závislost měrného odporu vzorku Rtg3 na hradlovém napětí po jeho prvním ozáření při $V_G = 0$. Diracův bod se stejně jako v předchozích případech vlivem ozáření posunul do záporných hodnot V_G . Při opakovaném ozáření při proměnném V_G dochází k neutralizaci kladně nabitých defektů v SiO_2 a Diracův bod se posouvá k nulovým hodnotám hradlového napětí, což prokazuje, že posuv Diracova bodu při opakovaném ozáření vzorku Rtg1 s pasivační vrstvou je způsoben elektrostatickým dopováním kladně nabitých defektů v pasivační vrstvě Al_2O_3 . Šipky v závislosti ukazují směr změn hradlového napětí při měření. Pozorovaná hystereze souvisí s postupným posuvem Diracova bodu při měření.

Měření jedné závislosti měrného odporu na hradlovém napětí probíhá přibližně 8 minut. Jak je vidět na obr. 12.17b, při delších dobách ozařování vzorku Rtg3 dochází ke

snížení strmosti závislosti v záporných hodnotách hradlového napětí, která souvisí se snížením děrové pohyblivosti. Na obr. 12.17c je ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí po 8 hodinách ozařování vzorku Rtg4 při proměnném V_G . Snížení děrové pohyblivosti může být vysvětleno vznikem záporně nabitých defektů na rozhraní grafenu a SiO_2 , které se při záporném hradlovém napětí zaplňují, a způsobují tak silnější rozptyl nosičů náboje opačného náboje, tedy děr [21]. Tyto změny pohyblivosti nosičů náboje vlivem delších dob ozařování jsou značně potlačeny u vzorku Rtg1 s pasivační vrstvou Al_2O_3 . V následných experimentech byl vzorek Rtg4 třikrát ozařován rentgenovým svazkem při různých hodnotách hradlového napětí. Výsledky, které jsou ukázány na obr. 12.17d, jsou srovnatelné s výsledky naměřenými u vzorku Rtg1. U vzorku Rtg4 nebyl pouze pozorován přechod Diracova bodu v záporných hodnotách hradlového napětí, protože vlivem delších dob ozařování byla značně snížena pohyblivost děr, což určení polohy Diracova bodu znemožnilo.

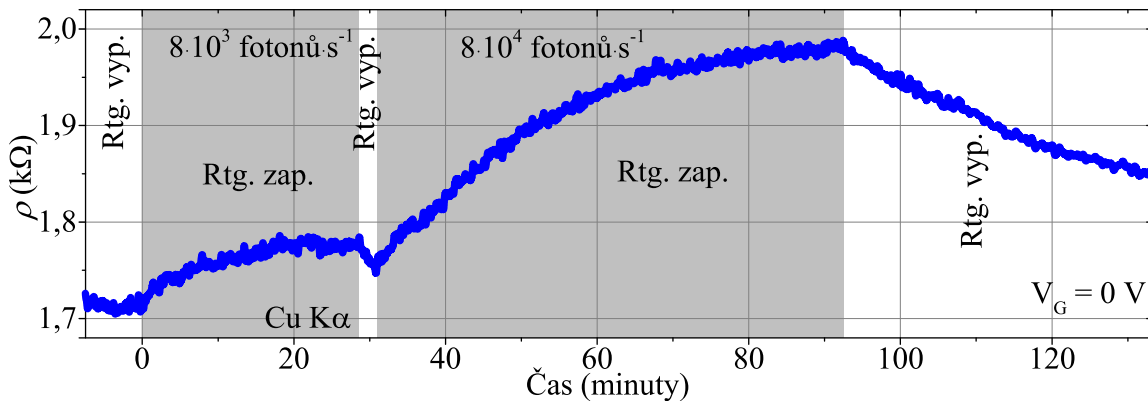


Obr. 12.17: Transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Rtg4 bez pasivační vrstvy Al_2O_3 během jeho ozařování rentgenovým svazkem. (a) Závislost měrného odporu vzorku Rtg4 na hradlovém napětí po ozařování (černá barva) a během opakovaného ozařování (modrá a červená barva). (b) Vliv delších dob ozařování vzorku. Vlivem působení rentgenového záření dochází ke snížení děrové pohyblivosti. (c) Transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Rtg4 po 8 hodinách ozařování. (d) Vývoj měrného odporu vzorku Rtg4 v čase během jeho ozařování při různých hodnotách hradlového napětí. (e) Vývoj měrného odporu tranzistoru v závislosti na celkové době ozáření při hradlovém napětí $V_G = -30$ V. (f) Hodnoty měrného odporu z obrázku (e) v závislosti na logaritmickém měřítku času. (g) Vývoj měrného odporu vzorku Rtg4 po jeho ozáření v závislosti na logaritmickém měřítku času.

Na obr. 12.17e jsou ukázány výsledky měrného odporu vzorku Rtg4 v závislosti na celkové době ozáření při hodnotě hradlového napětí $V_G = -30$ V. Rychlý vzrůst odporu na předchozí hodnotu po druhém a třetím ozáření je způsoben neutralizací kladně nabitých defektů elektrony, které po vypnutí rentgenového svazku z těchto defektů tunelovaly, a nacházely se tak v jejich blízkosti. Měrný odpor vzorku Rtg4 v závislosti na logaritmickém měřítku celkové doby ozáření na obr. 12.17f se po určité době vyvíjí lineárně, což je pozorováno i po vypnutí rentgenového svazku na obr. 12.17g. Lineární vývoj odporu v závislosti na logaritmickém měřítku času je typický pro tunelování elektronů v SiO_2 [142].

12.5 Vzorek Rtg5: Vliv tvrdého rentgenového záření

Na obr. 12.18 je ukázán vývoj měrného odporu vzorku Rtg5 s pasivační vrstvou Al_2O_3 během jeho ozáření zdrojem rentgenového záření $\text{Cu K}\alpha$ (8,04 keV) při nulové hodnotě hradlového napětí. Vzorek byl ozařován na vzduchu. Odhadnuté toky fotonů na povrch měřeného vzorku jsou $8 \cdot 10^3$ a $8 \cdot 10^4$ fotonů za sekundu, což je přibližně o čtyři řády méně než při ozařování vzorků zdrojem $\text{Al K}\alpha$ (1,49 keV) ve vakuu. I přes to, že byl vzorek ozařován na vzduchu a mnohem menším tokem, došlo vlivem rentgenového záření k pozorovatelnému vzrůstu měrného odporu vzorku, což v případě silně pozitivně dopované grafenové vrstvy značí její negativní dopování. Pokles odporu po vypnutí rentgenového svazku pravděpodobně souvisí s adsorbovanými molekulami vzduchu.

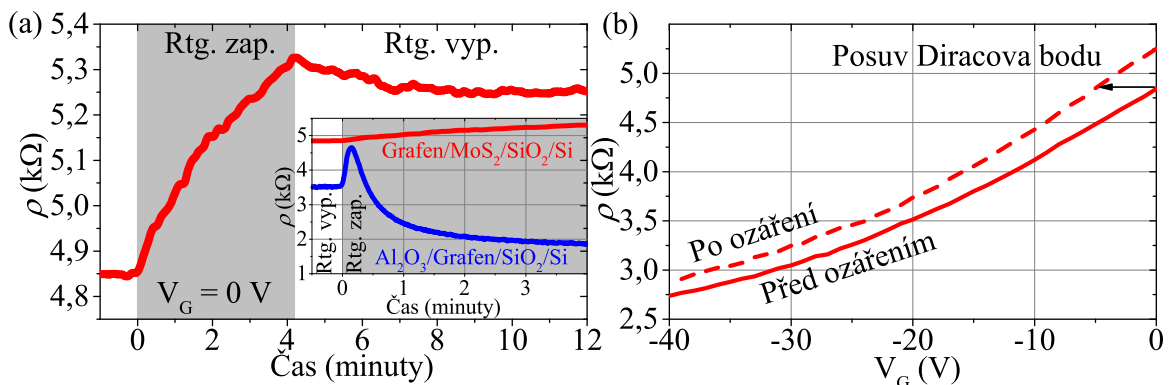


Obr. 12.18: Vliv tvrdého rentgenového záření na vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg5. Měření bylo provedeno při nulové hodnotě hradlového napětí.

12.6 Vzorek Rtg6: Vliv změny dielektrické vrstvy

Grafenový tranzistor Rtg6 byl vyroben za účelem studia vlivu substrátu na transportní vlastnosti grafenu během jeho ozáření rentgenovým svazkem. Při výrobě vzorku Rtg6 byla na křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 nejdříve exfoliována vrstva MoS_2 o tloušťce přibližně 20 nm. Poté byly elektronovou litografií vytvořeny Ti/Au kontakty a nakonec byla nanášena grafenová vrstva. Vzdálenost elektrod i jejich šířka je v tomto případě 8 μm . Povrch vzorku nebyl pokryt pasivační vrstvou, a grafen tak byl v kontaktu pouze s vrstvou MoS_2 . Na obr. 12.19b je nepřerušovanou čarou ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí, která byla naměřena na vzorku Rtg6 po jeho vložení do vakuové komory se zdrojem rentgenového záření. Zvyšující se odpor při rostoucím hradlovém napětí značí pozitivně dopovanou grafenovou vrstvu. Závislost měrného odporu je ukázána pouze pro záporné hodnoty hradlového napětí, protože v kladných hodnotách je vodivost vrstvy MoS_2 větší než vodivost grafenu [146].

Na obr. 12.19a je ukázán vývoj měrného odporu v čase během prvního osvětlení vzorku Rtg6 při nulovém hradlovém napětí. Je zřejmé, že po ozáření tranzistoru s vrstvou MoS_2 dochází k vzrůstu odporu, který souvisí s negativním dopováním grafenu. Ve srovnání s výsledky prvního ozáření vzorku Rtg1, které jsou ukázány ve vloženém obrázku, jsou změny v transportních vlastnostech vzorku mnohem menší. Při ozáření vzorku Rtg1, u kterého je grafen v kontaktu s vrstvou SiO_2 a pasivační vrstvou Al_2O_3 , došlo během 11 sekund k přechodu Diracova bodu, zatímco u vzorku Rtg6 došlo během 4 minut ozáření pouze k mírnému vzrůstu odporu. Na obr. 12.19b je přerušovanou čarou ukázána závislost měrného odporu na hradlovém napětí vzorku Rtg6 po jeho ozáření rentgenovým svazkem. Vzrůst odporu během ozáření vzorku tedy souvisel se záporným dopováním grafenové vrstvy. Vrstva MoS_2 pravděpodobně obsahuje ve srovnání s vrstvou SiO_2 mnohem menší počet poruch, ve kterých by se mohly díry vytvořené rentgenovým zářením zachytávat. Z tohoto důvodu je mnohem menší i vliv rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenového tranzistoru Rtg6.



Obr. 12.19: (a) Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg6 během jeho ozáření rentgenovým svazkem při nulové hodnotě hradlového napětí. Jako substrát byl při výrobě tranzistoru použit křemík s 280 nm SiO_2 , na který byla exfoliována vrstva MoS_2 o tloušťce 20 nm. Grafen tedy nebyl v přímém kontaktu s vrstvou SiO_2 , která ve srovnání s vrstvou MoS_2 obsahuje zpravidla mnohem větší počet poruch. Ozáření vzorku Rtg6 rentgenovým svazkem vyvolává pouze malé změny v měřeném odporu, které souvisí s negativním dopováním grafenové vrstvy. (b) Závislost měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg6 na hradlovém napětí před a po jeho ozáření.

12.7 Model: Neutralizace nabitých defektů

Při opakovaném ozáření grafenových tranzistorů v předchozích kapitolách byl po určité době pozorován lineární vývoj měrného odporu grafenu v závislosti na logaritmickém měřítku času. Podobné závislosti byly dříve naměřeny během tunelování elektronů ve vrstvě SiO₂ [142]. V modelu neutralizace nabitých defektů vyvolaných rentgenovým zářením je předpokládáno jejich homogenní rozložení v SiO₂, které je ukázáno na obr. 12.20a. Nabitý defekt ve vzdálenosti x od povrchu je neutralizován nábojem na povrchu za dobu

$$\tau(x) = \tau_0 \exp(\alpha x), \quad (60)$$

kde τ_0 je časová konstanta pro náboje na povrchu, α je konstanta související s pravděpodobností tunelování nábojů vrstvou SiO₂ a x je vzdálenost nabitého defektu od povrchu. Tato závislost je ukázána na obr. 12.20b. Po čase t klesá náboj ve vzdálenosti x na $e^{-t/\tau(x)}$ svoji původní hodnoty. Celkový náboj v SiO₂ poté je

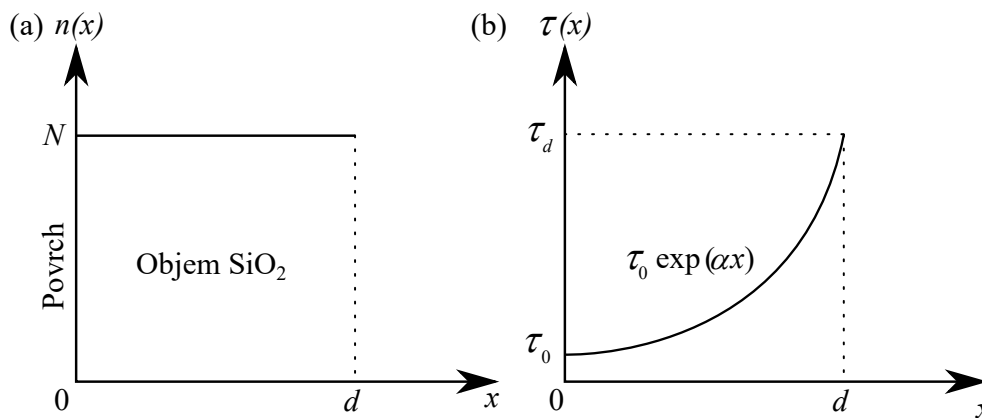
$$\sigma(t) = \int_0^d -qN e^{-t/\tau(x)} dx, \quad (61)$$

kde N je hustota nabitých defektů a d je tloušťka vrstvy, ve které dochází k neutralizaci nejčastěji (4–8 nm). Původní náboj v SiO₂ pro $t \rightarrow 0$ je

$$\sigma(i) = \sigma(0) = -qN \int_0^d \lim_{t \rightarrow 0} e^{-t/\tau(x)} dx = -qNd. \quad (62)$$

Použitím rovnic (60, 61) a (62) dostáváme

$$d\tau = \alpha\tau_0 \exp(\alpha x) dx = \alpha\tau dx, \quad (63)$$



Obr. 12. 20: (a) Rozložení hustoty kladně nabitých defektů v SiO₂, která byla použita v modelu jejich neutralizace. (b) Doba potřebná k neutralizaci kladně nabitého defektu nacházejícího se ve vzdálenosti x od povrchu.

$$\sigma(t) = \int_{\tau_0}^{\tau_d} -qN e^{-t/\tau} \frac{1}{\alpha\tau} d\tau = \frac{\sigma_i}{\alpha d} \int_{\tau_0}^{\tau_d} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} d\tau, \quad (64)$$

kde $\tau_0 = \tau(0)$ a $\tau_d = \tau(d) = \tau_0 e^{\alpha d}$. Zavedením substituce a použitím exponenciálních integrálů dále pro integrál v rovnici (64) dostáváme

$$\begin{aligned} \int_{\tau_0}^{\tau_d} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} d\tau &= \left| y = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow \tau = -\frac{t}{y} \Rightarrow d\tau = \frac{t}{y^2} dy \Rightarrow \right| = \int_{-\frac{t}{\tau_0}}^{-\frac{t}{\tau_d}} \frac{e^y}{-\frac{t}{y}} \frac{t}{y^2} dy = \\ &= - \int_{-\frac{t}{\tau_0}}^{-\frac{t}{\tau_d}} \frac{e^y}{y} dy = Ei \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) - Ei \left(-\frac{t}{\tau_d} \right), \end{aligned}$$

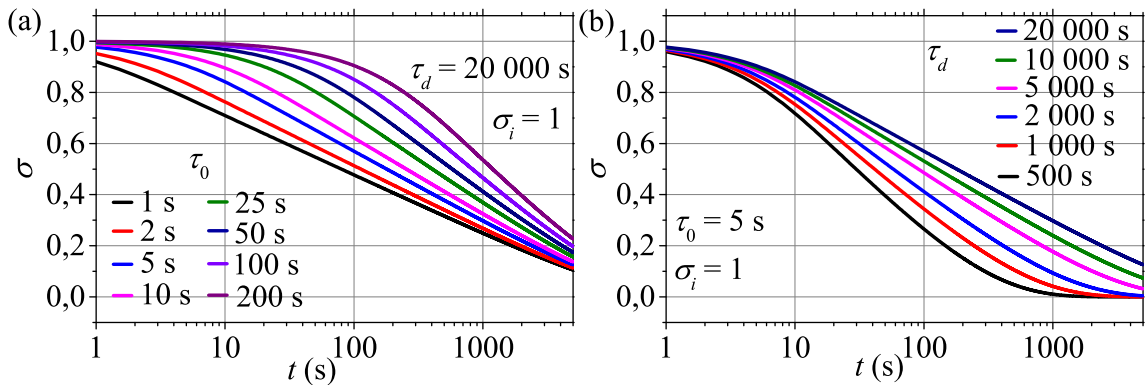
kde Ei je exponenciální integrál [155]. Celkový náboj v čase t ve vrstvě SiO_2 tedy je

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_i}{\alpha d} \left[Ei \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) - Ei \left(-\frac{t}{\tau_d} \right) \right]. \quad (65)$$

Vzhledem k tomu, že $\tau_d/\tau_0 = \exp(\alpha d)$, pak může být rovnice (65) přepsána do tvaru

$$\sigma(t) = \sigma_i \left(\ln \frac{\tau_d}{\tau_0} \right)^{-1} \left[Ei \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) - Ei \left(-\frac{t}{\tau_d} \right) \right], \quad (66)$$

ve kterém se vyskytuje pouze původní náboj σ_i a konstanty τ_0 a τ_d . Na obr. 12.21a je vykreslena závislost hodnoty σ z rovnice (66) pro různé hodnoty časové konstanty τ_0 . Počáteční náboj byl ve výpočtu zvolen $\sigma_i = 1$ a konstanta $\tau_d = 20000$ s. Z výsledků je zřejmé, že čím menší konstanta τ_0 je, tím dříve přechází závislost změny náboje v logaritmickém měřítku času na lineární. Stejným způsobem byla pro časovou konstantu $\tau_0 = 5$ s vykreslena i závislost na obr. 12.21b pro různé hodnoty τ_d . Menší časové konstanty τ_d v tomto případě souvisí s rychlejší neutralizací nábojů v SiO_2 .



Obr. 12.21: (a, b) Model neutralizace nabitých defektů ve vrstvě SiO_2 , který byl v závislosti na logaritmickém měřítku času vypočítán z rovnice (66) pro různé časové konstanty τ_0 a τ_d . Hodnota původního náboje ve vrstvě byla zvolena $\sigma_i = 1$.

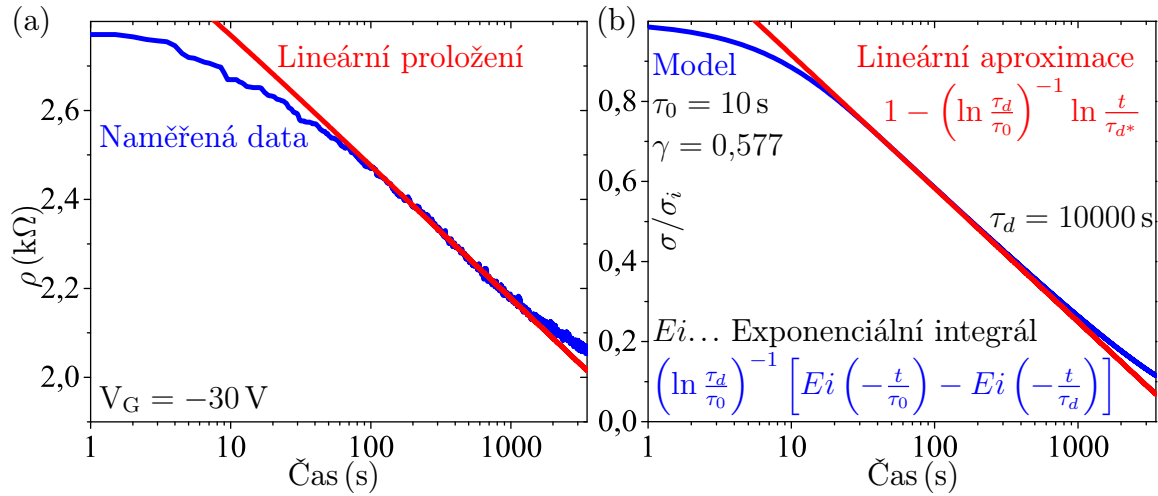
Rovnice (66) může být aproximována

$$(t < \tau_0) \rightarrow \sigma(t) = \sigma_i, \quad (67)$$

$$\begin{aligned} (\tau_0 < t < \tau_d) \rightarrow \sigma(t) &= \sigma_i \left[1 - \left(\ln \frac{\tau_d}{\tau_0} \right)^{-1} \left(\ln \frac{t}{\tau_0} + \gamma \right) \right] = \\ &= \sigma_i \left[1 - \left(\ln \frac{\tau_d}{\tau_0} \right)^{-1} \ln \frac{t}{\tau_{d^*}} \right], \end{aligned} \quad (68)$$

kde $\tau_{d^*} = \tau_0 e^{-\gamma}$ a $\gamma = 0,577$ je Eulerova konstanta.

Na obr. 12.22a je ukázán vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 po vypnutí rentgenového svazku při hradlovém napětí $V_G = -30$ V. V době mezi 40 s a 1000 s po ozáření dochází k lineárnímu poklesu měrného odporu v závislosti na logaritmickeém měřítku času. Naměřené výsledky odpovídají výpočtům neutralizace nabitých nábojů na obr. 12.22b pro časové konstanty $\tau_0 = 10$ s a $\tau_d = 10000$ s. Lineární aproximace z rovnice (68) popisuje lineární vývoj měrného odporu v závislosti na logaritmickeém měřítku času, který je typický pro tunelování elektronů v SiO_2 . Model z rovnice (66) popisuje i odchylky od této závislosti.



Obr. 12.22: (a) Vývoj měrného odporu grafenového tranzistoru Rtg1 po jeho ozáření rentgenovým svazkem při $V_G = -30$ V. Rentgenové záření bylo vypnuto v čase 0 s. Přibližně po 40 s ozáření dochází k lineárnímu vývoji měrného odporu v závislosti na logaritmickeém měřítku času. (b) Odpovídající model neutralizace nabitých defektů v SiO_2 z rovnic (66) a (68). Výpočet byl proveden pro časové konstanty $\tau_0 = 10$ s a $\tau_d = 10000$ s.

13 Závěr

Grafen, jednoatomární vrstva uhlíku, je v současné době jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě. Jedinečné vlastnosti grafenu, jakými jsou jeho pevnost, pružnost, průhlednost a především elektrická vodivost, jsou však značně ovlivněny způsobem jeho výroby. Poruchy mřížce a hranice zrn u polykrystalické struktury grafenu obvykle zvyšují pravděpodobnost rozptylu nosičů náboje, a zhoršují tak její transportní vlastnosti. Nejvyšší vrstvy, které jsou často používány v oblasti základního výzkumu vlastností grafenu, jsou připravovány metodou exfoliace z grafitu. Takto vyrobené vrstvy obsahují malý počet poruch, jejich velikost se však obvykle pohybuje pouze v řádu desítek mikrometrů. Výrobu velkých ploch grafenu, která je nutná pro jeho budoucí uplatnění, umožňuje metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD) na měděných substrátech. Nevýhodou této metody je ale drsnost grafenu, která je určena především drsností měděné fólie, a kvalita vyrobených vrstev je tak ve srovnání s grafenem vyrobeným metodou exfoliace menší.

Transportní vlastnosti grafenové vrstvy jsou však také značně ovlivněny okolním prostředím, převážně substrátem a adsorbovanými molekulami. Dizertační práce tak byla v kapitolách 2–7 zaměřena převážně na teoretický popis vlastností grafenu při různých podmínkách. V kapitolách 8–12 jsou popsány experimentální výsledky růstu grafenu metodou chemické depozice z plynné fáze. Dále jsou v těchto kapitolách vyhodnoceny výsledky transportních vlastností grafenových palem řízených tranzistorů, které byly měřeny při depozici galliových atomů a také při jejich osvětlení rentgenovým svazkem.

První část experimentální práce, kapitola 8, je zaměřena na zvyšování kvality grafenových vrstev, které byly vyráběny metodou CVD na válcovaných měděných fóliích ve vysokoteplotním reaktoru. Pohyblivost nosičů náboje v polykrystalické struktuře grafenu je nejčastěji ovlivněna velikostí zrn. Z tohoto důvodu byly provedeny experimenty za účelem růstu jednotlivých grafenových zrn. Ve směsi vodíku a metanu bylo při teplotě 1000 °C a nízkém tlaku dosaženo růstu grafenových zrn o velikosti maximálně 6 μm. Při téměř atmosférickém tlaku a teplotě 1080 °C narostla na roztavených částech měděných fólií zrna o velikosti až 90 μm. Tato zrna však velmi často obsahovala více vrstev grafenu a bylo obtížné je z roztavených míst měděných fólií přenášet. Největší grafenová zrna o velikosti až 300 μm narostla na vnitřních částech přehnutých měděných fólií s vysokým obsahem kyslíku, který na povrchu fólií podporuje úplnou dehydrogenaci metanu. Uhlíkové atomy pak mohou z vnějších částí fólií difundovat až do vnitřní části, kde vytvářejí velké grafenové krystaly.

Kapitola 9 se zabývá výrobou grafenového palem řízeného tranzistoru v „Hall bar“ uspořádání a měření jeho transportních vlastností při teplotě 4 K. Podélná i příčná složka měrného odporu byla v tomto případě měřena v závislosti na hradlovém napětí i magnetickém poli. V následující kapitole 10 je popsán způsob výroby atomárně rovných měděných substrátů, které byly použity pro růst grafenu. Z grafenových vrstev, které byly vytvořeny metodou CVD na komerční a atomárně hladké fólii, byly vyrobeny palem řízené tranzistory a měřeny jejich transportní vlastnosti. Pohyblivost nosičů náboje je u grafenu vyrobeného na atomárně hladkých fóliích přibližně třikrát vyšší.

V kapitole 11 je popsán vliv depozice galliových atomů na transportní vlastnosti grafenového polem řízeného tranzistoru. Během experimentů bylo zjištěno, že depozice malého množství atomů vyvolává silné negativní dopování grafenové vrstvy, které je způsobeno přenosem elektronů z galliových atomů. Při delších dobách depozice se však galliové atomy váží přednostně k sobě a vazby mezi galliem a grafenem se zmenšují. Zmenšuje se tak i vliv dopování grafenu. Galliové atomy během jejich depozice vytvářejí nová rozptylová centra pro nosiče nábojů v grafenu, a jejich pohyblivost tak při větších pokrytích klesá. Dále bylo zjištěno, že oxidace galliových atomů na povrchu grafenového tranzistoru kyslíkovými atomy vyvolává pozitivní dopování grafenové vrstvy.

V poslední části experimentální práce, kapitole 12, je zkoumán vliv rentgenového záření na transportní vlastnosti grafenových vrstev. Během prvního ozáření klasického grafenového polem řízeného tranzistoru dochází při nulovém hradlovém napětí k silnému negativnímu dopování grafenové vrstvy. Rentgenové záření v tomto případě vyvolává v dielektrické vrstvě SiO_2 pohyb kladně nabitých děr, které se mohou v blízkosti rozhraní grafenu a SiO_2 zachytávat. Tyto kladně nabitě defekty působí na grafenovou vrstvu stejně jako kladné hradlové napětí, a elektrostaticky ji tak záporně dopují. Během dalších ozáření grafenového tranzistoru rentgenovým svazkem však dochází ke zmenšování vlivu negativního elektrostatického dopování, což je způsobeno tunelováním elektronů do kladně nabitých defektů v SiO_2 . Použitím rentgenového svazku je tak možné dopování grafenové vrstvy opakovaně měnit. Ve srovnání s chemickým dopováním grafenu, u kterého obvykle dochází ke snižování pohyblivosti nosičů náboje, je hlavní výhodou elektrostatického dopování grafenu rentgenovým zářením minimální vliv na jeho pohyblivost.

13.1 Shrnutí výsledků a výstupy práce

Experimentální část této dizertační práce byla zaměřena na výrobu grafenových vrstev, zvyšování jejich kvality a využití grafenu pro detekci dopadu galliových atomů a rentgenového záření. Za účelem zvýšení kvality grafenu byla vyvinuta metoda pro výrobu atomárně hladkých měděných substrátů, které byly pro růst grafenu metodou CVD použity. Výsledky těchto experimentů byly publikovány v roce 2014 v časopise *Nanotechnology* [114] a některé z nich jsou popsány v kapitole 10.

Grafenové vrstvy byly následně přeneseny na nevodivé substráty a charakterizovány metodou využívající rozptylu nízkoenergiových iontů (Low Energy Ion Scattering – LEIS), což bylo publikováno v roce 2015 v časopise *Langmuir* [52]. Touto metodou, která je velmi citlivá na povrchové složení substrátu, bylo zjištěno, že po přenosu grafenu vyrobeného metodou CVD může pod grafenovou vrstvou zůstat velké množství kovových nečistot, které při růstu difundují z měděných substrátů.

Dále byly přenesením grafenové vrstvy na křemíkový substrát s nevodivou vrstvou SiO_2 vyrobeny polem řízené tranzistory a měřeny jejich transportní vlastnosti během depozice galliových atomů. Při depozici bylo pozorováno silné dopování grafenové vrstvy způsobené přenosem náboje z galliových atomů. Výsledky těchto experimentů jsou popsány v kapitole 11 a některé z nich publikovány v roce 2017 v časopise *Nanotechnology* [156]. Transportní vlastnosti grafenových tranzistorů byly měřeny také při jejich ozáření rentgenovým svazkem. V průběhu těchto experimentů bylo pozorováno velmi silné dopování grafenové vrstvy, které je však v tomto případě způsobeno elektrostatickým dopováním vrstvy od nabitých defektů v SiO_2 . Výsledky jsou popsány v kapitole 12 a některé z nich byly publikovány v roce 2017 v časopise *Scientific Reports* [154].

Následné experimenty budou zaměřeny na studium transportních vlastností grafenu při depozici i jiných kovových atomů (Al, Au) a využití metody nízkoenergiové elektronové mikroskopie (Low Energy Electron Microscopy – LEEM) při depozici a charakterizaci grafenových vrstev na kovových krystalech. Publikační činnost autora, včetně odkazů na výše zmíněné a zveřejněné články, je uvedena na straně 137.

Literatura

- [1] A. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*. Paris: Cuchet Libraire, (1789). Anglický překlad: R. Kerr, *Elements of chemistry in new systematic order*. Edinburgh, (1790).
- [2] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. W. Jun, Man-made diamonds. *Nature*, Vol. **176**, 51–55, (1955).
- [3] R. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincaré*, Vol. **5**, 177–222, (1935).
- [4] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, Vol. **176**, 250–254, (1968).
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, Vol. **318**, 162–163, (1985).
- [6] R. Partha, J. L Conyers, Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials. *International Journal of Nanomedicine*, Vol. **4**, 261–275, (2009).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Vol. **306**, 666–669, (2004).
- [8] P. R. Wallace, The band theory of graphite. *Physical Review*, Vol. **71**, 622–634, (1947).
- [9] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa, STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, Vol. **264**, 261–270, (1991).
- [10] Y. Ohashi, T. Koizumi, T. Yoshikawa, T. Hironaka, K. Shiiki, Size effect in the in-plane electrical resistivity of very thin graphite crystals. *TANSO*, Vol. **180**, 235–238, (1997).
- [11] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, Vol. **38**, 82–85, (1965).
- [12] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, Vol. **81**, 109–162, (2009).
- [13] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, et al., Micrometer scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, Vol. **11**, 2396–2399, (2011).
- [14] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A Tejeda, et al., Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, Vol. **506**, 349–354, (2014).
- [15] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, Vol. **146**, 351–355, (2008).

- [16] J. H. Chen, Ch. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, Vol. **3**, 206–209, (2008).
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Vol. **438**, 197–200, (2005).
- [18] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, Vol. **100**, 016602, (2008).
- [19] J.-C. Charlier, P. C. Eklund, J. Zhu, A. C. Ferrari. Electron and phonon properties of graphene: Their relationship with carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics*, Vol. **111**, 673–709, (2008).
- [20] B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio, D. Goldhaber-Gordon, Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Physical Review B*, Vol. **78**, 121402, (2008).
- [21] D. B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, Chemical doping and electron-hole conduction asymmetry in graphene devices. *Nano Letters*, Vol. **9**, 388–392, (2009).
- [22] W.-R. Hanne, M. Jonson, M. Titov, Electron-hole asymmetry in two-terminal graphene devices. *Physical Review B*, Vol. **84**, 045414, (2011).
- [23] R. Balog, B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, et al., Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, Vol. **9**, 315–319, (2010).
- [24] M. Dvorak, W. Oswald, Z. Wu, Bandgap opening by patterning graphene. *Scientific Reports*, Vol. **3**, 2289, (2013).
- [25] J. T. Kim, S.-Y. Choi, Graphene-based plasmonic waveguides for photonic integrated circuits. *Optics Express*, Vol. **19**, 24557–24562, (2011).
- [26] M. Bacon, S. J. Bradley, T. Nann, Graphene quantum dots. *Particle & Particle Systems Characterization*, Vol. **31**, 415–428, (2014).
- [27] S. Sonusen, O. Karci, M. Dede, S. Aksoy, A. Oral, Single layer graphene Hall sensors for scanning Hall probe microscopy (SHPM) in 3–300 K temperature range. *Applied Surface Science*, Vol. **308**, 414–418, (2014).
- [28] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Universal dynamic conductivity and quantized visible opacity of suspended graphene. *Science*, Vol. **320**, 1308, (2008).
- [29] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, et al., Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, Vol. **8**, 1704–1708, (2008).
- [30] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, et al., High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Letters*, Vol. **12**, 2745–2750, (2012).

- [31] N. Savage, Materials science: Super carbon. *Nature*, Vol. **483**, 30–31, (2012).
- [32] W. Yuan, G. Shi, Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. **1**, 10078–10091, (2013).
- [33] 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 Materials*, Vol. **6**, 652–655, (2007).
- [34] V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman, T. Ebbesen, C. Delacour, V. Bouchiat, Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite. *Nanotechnology*, Vol. **19**, 455601, (2008).
- [35] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, Vol. **45**, 1558–1565, (2007).
- [36] A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 9491–9493, (2011).
- [37] V. C. Tung, L.-M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang, Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors. *Nano Letters*, Vol. **9**, 1949–1955, (2009).
- [38] Y. Guo, L. Jiang, W. Guo, Opening carbon nanotubes into zigzag graphene nanoribbons by energy-optimum oxidation. *Physical Review B*, Vol. **82**, 115440, (2010).
- [39] D.-Y. Kim, S. Sinha-Ray, J.-J. Park, J.-G. Lee, et al., Self-healing reduced graphene oxide films by supersonic kinetic spraying. *Advanced Functional Materials*, Vol. **24**, 4986–4995, (2014).
- [40] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, Vol. **8**, 203–207, (2009).
- [41] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, Vol. **9**, 30–35, (2008).
- [42] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **115**, 17782–17787, (2011).
- [43] L. Fan, J. Zou, Z. Li, X. Li, et al., Topology evolution of graphene in chemical vapor deposition, a combined theoretical/experimental approach toward shape control of graphene domains. *Nanotechnology*, Vol. **23**, 115605, (2012).
- [44] C. Mattevi, H. Kim, Manish Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 3324–3334, (2010).

- [45] I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano*, Vol. **5**, 6069–6076, (2011).
- [46] Y. Zhang, Z. Li, P. Kim, L. Zhang, Ch. Zhou, Anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene. *ACS Nano*, Vol. **6**, 126–132, (2011).
- [47] T. Ma, W. Ren, X. Zhang, Zhibo Liu, et al., Edge-controlled growth and kinetics of single-crystal graphene domains by chemical vapor deposition. *PNAS*, Vol. **110**, 20386–20391, (2013).
- [48] H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, K. Tsukagoshi, Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, Vol. **2**, 337, (2012).
- [49] H. Zhang, G. Lee, Ch. Gong, L. Colombo, K. Cho, Grain boundary effect on electrical transport properties of graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **118**, 2338–2343, (2014).
- [50] I. Vlassiouk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov, Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*, Vol. **54**, 58–67, (2013).
- [51] Y. A. Wu, Y. Fan, S. Speller, G. L. Creeth, et al., Large single crystals of graphene on melted copper using chemical vapor deposition. *ACS Nano*, Vol. **6**, 5010–5017, (2012).
- [52] S. Průša, P. Procházka, P. Bábó, T. Šíkola, et al., Highly sensitive detection of surface and intercalated impurities in graphene by LEIS. *Langmuir*, Vol. **31**, 9628–9635, (2015).
- [53] L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, Y. Chen, et al., A systematic study of atmospheric pressure chemical vapor deposition growth of large-area monolayer graphene. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **22**, 1498–1503, (2012).
- [54] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, J. Hone, Probing strain-induced electronic structure change in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters*, Vol. **10**, 4074–4079, (2010).
- [55] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, et al., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Physical Review B*, Vol. **79**, 205433, (2009).
- [56] A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, Vol. **147**, 47–57, (2007).
- [57] L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. M.-Ribeiro, et al., Anisotropy of the raman spectra of nanographite ribbons. *Physical Review Letters*, Vol. **93**, 047403, (2004).

- [58] L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, A. Jorio, Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite Edges. *Physical Review Letters*, Vol. **93**, 247401, (2004).
- [59] J. H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, Defect scattering in graphene. *Physical Review Letters*, Vol. **102**, 236805, (2009).
- [60] Z. H. Ni, L. A. Ponomarenko, R. R. Nair, R. Yang, et al., On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene. *Nano Letters*, Vol. **10**, 3868–3872, (2010).
- [61] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Applied Physics Letters*, Vol. **91**, 233108, (2007).
- [62] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, M. S. Dresselhaus, The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene. *ACS Nano*, Vol. **4**, 6055–6063, (2010).
- [63] C. F. Chen, C. H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, et al., Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature*, Vol. **471**, 617–620, (2011).
- [64] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, et al., Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, Vol. **3**, 210–215, (2008).
- [65] C. Faugeras, M. Amado, P. Kossacki, M. Orlita, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, M. Potemski, Tuning the electron-phonon coupling in multilayer graphene with magnetic fields. *Physical Review Letters*, Vol. **103**, 186803, (2009).
- [66] C. Faugeras, M. Amado, P. Kossacki, M. Orlita, M. Kühne, A. A. L. Nicolet, Y. I. Latyshev, M. Potemski, Magneto-Raman scattering of graphene on graphite: Electronic and phonon excitations. *Physical Review Letters*, Vol. **107**, 236805, (2011).
- [67] F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **53**, 1126–1130, (1970).
- [68] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, Vol. **409**, 47–99, (2005).
- [69] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Raman scattering in fullerenes. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. **27**, 351–371, (1998).
- [70] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, Vol. **97**, 187401, (2006).
- [71] R. J. Nemanich, G. Lucovsky, Infrared active optical vibrations of graphite. *Solid State Communications*, Vol. **23**, 117–120, (1977).
- [72] A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, Vol. **8**, 235–246, (2013).

- [73] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **227**, 1083–1086, (1998).
- [74] D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari, Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, Vol. **80**, 165413, (2009)
- [75] A. Das, B. Chakraborty, A. K. Sood, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, Vol. **31**, 579–584, (2007).
- [76] S. Amelinckx, P. Delavignette, Dislocation loops due to quenched-in point defects in graphite. *Physical Review Letters*, Vol. **5**, 50, (1960).
- [77] T. R. Albrecht, H. A. Mizes, J. Nogami, S. Park, C. F. Quate, Observation of tilt boundaries in graphite by scanning tunneling microscopy and associated multiple tip effects. *Applied Physics Letters*, Vol. **52**, 362–364, (1988).
- [78] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biro, P. Lambin, V. Meunier, STM study of a grain boundary in graphite. *Surface Science*, Vol. **511**, 319–322, (2002).
- [79] O. V. Yazyev, Y. P. Chen, Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*, Vol. **9**, 755–767, (2014).
- [80] W. A. Jesser, On the extension of Frank’s formula to crystals with different lattice parameters. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. **20**, 63–76, (1973).
- [81] O. V. Yazyev, S. G. Louie, Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Physical Review B*, Vol. **81**, 195420, (2010).
- [82] Y. Liu, B. I. Yakobson, Cones, pringles, and grain boundary landscapes in graphene topology. *Nano Letters*, Vol. **10**, 2178–2183, (2010).
- [83] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. Zande, W. S. Whitney, et al., Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, Vol. **469**, 389–392, (2010).
- [84] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology*, Vol. **5**, 326–329, (2010).
- [85] E. Cockayne, G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, P. N. First, J. A. Stroscio, Grain boundary loops in graphene. *Physical Review B*, Vol. **83**, 195425, (2011).
- [86] W. T. Read, W. Shockley, Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, Vol. **78**, 275–289, (1950).
- [87] A. T. N’Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, T. Michely, Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, Vol. **10**, 043033, (2008).
- [88] O. V. Yazyev, S. G. Louie, Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nature Materials*, Vol. **9**, 806–809, (2010).

- [89] L. Tapasztó, P. N.-Incze, G. Dobrik, K. J. Yoo, C. Hwang, L. P. Biró, Mapping the electronic properties of individual graphene grain boundaries. *Applied Physics Letters*, Vol. **100**, 053114, (2012).
- [90] J. C. Koepke, J. D. Wood, D. Estrada, Z.-Y. Ong, K. T. He, E. Pop, J. W. Lyding, Atomic-scale evidence for potential barriers and strong carrier scattering at graphene grain boundaries: A scanning tunneling microscopy study. *ACS Nano*, Vol. **7**, 75–86, (2013).
- [91] G. H. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, et al., High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries. *Science*, Vol. **340**, 1073–1076, (2013).
- [92] D. Basu, M. J. Gilbert, L. F. Register, A. H. MacDonald, S. K. Banerjee, Effect of edge roughness on electronic transport in graphene nanoribbon channel metal oxide semiconductor field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, Vol. **92**, 042114, (2008).
- [93] S. M. M. Dubois, A. L. Bezanilla, A. Cresti, F. Triozon, B. Biel, J. Ch. Charlier, S. Roche, Quantum transport in graphene nanoribbons: Effects of edge reconstruction and chemical reactivity. *ACS Nano*, Vol. **4**, 1971–1976, (2010).
- [94] M. Burghard, H. Klauk, K. Kern, Carbon-based field-effect transistors for nano-electronics. *Advanced Materials*, Vol. **210**, 2586–2600, (2009).
- [95] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biró, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature Nanotechnology*, Vol. **3**, 397–401, (2008).
- [96] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, Vol. **97**, 216803, (2006).
- [97] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, et al., Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, Vol. **323**, 1701–1705, (2009).
- [98] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, Vol. **458**, 872–876, (2009).
- [99] J. C.-Delgado, J. M. R.-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, et al., Bulk production of a new form of sp^2 carbon: Crystalline graphene nanoribbons. *Nano Letters*, Vol. **8**, 2773–2778, (2008).
- [100] T. Ihn, Semiconductor nanostructures: Quantum states and electronic transport. *Oxford University Press*, United States, New York, ISBN 978-0-19-953442-5, 292–299, (2010).
- [101] S. Dröscher, Electronic properties of confined systems in single and bilayer graphene. ETH Zürich, Department of Physics, Dissertation, (2012).
- [102] L. J. van der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, Vol. **20**, 220–224, (1958).

- [103] P. Procházka, Růst grafenu metodou CVD. Vysoké učení technické v Brně, FSI, Diplomová práce, (2012).
- [104] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **113**, 2816–2819, (2011).
- [105] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Letters*, Vol. **9**, 4268–4272, (2009).
- [106] S. Chen, H. Ji, H. Chou, Q. Li, et al., Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, Vol. **25**, 2062–2065, (2013).
- [107] W. Fang, A. L. Hsu, Y. Song, A. G. Birdwell, et al., Asymmetric growth of bilayer graphene on copper enclosures using low-pressure chemical vapor deposition. *ACS Nano*, Vol. **8**, 6491–6499, (2014).
- [108] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science Advances*, Vol. **1**, e1500222, (2015).
- [109] W. Guo, F. Jing, J. Xiao, C. Zhou, Y. Lin, S. Wang, Oxidative-etching-assisted synthesis of centimeter-sized single-crystalline graphene. *Advanced Materials*, Vol. **28**, 3152–3158, (2016).
- [110] Y. Hao, L. Wang, Y. Liu, H. Cheng, et al., Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene. *Nature Nanotechnology*, Vol. **11**, 426–431, (2016).
- [111] S. Riikonen, A. V. Krasheninnikov, L. Halonen, R. M. Nieminen, The role of stable and mobile carbon adspecies in copper-promoted graphene growth. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **119**, 5802–5809, (2012).
- [112] H. Hulva, Příprava a charakterizace elektrických vlastností CVD grafenových monokrystalů. Vysoké učení technické v Brně, FSI, Diplomová práce, (2014).
- [113] K. G. Reeves, H. B. Harrison, Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. **3**, 111–113, (1982).
- [114] P. Procházka, J. Mach, D. Bischoff, Z. Lišková, et al., Ultrasooth metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, Vol. **25**, 185601, (2014).
- [115] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, Vol. **3**, 491–495, (2008).
- [116] P. Kumar, A. Kumar, Carrier type modulation in current annealed graphene layers. *Applied Physics Letters*, Vol. **104**, 083517, (2014).

- [117] E. H. Hwang, S. Adam, S. Das Sarma, Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Physical Review B*, Vol. **76**, 195421, (2007).
- [118] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, Molecular doping of graphene. *Nano Letters*, Vol. **8**, 173–177, (2008).
- [119] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Letters*, Vol. **7**, 1643–1648, (2008).
- [120] K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures. *Journal of Applied Physics*, Vol. **110**, 024513, (2011).
- [121] X. F. Fan, W. T. Zheng, V. Chihaiia, Z. X. Shen, J.-L. Kuo, Interaction between graphene and the surface of SiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. **24**, 305004, (2012).
- [122] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, et al., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, Vol. **5**, 722–726, (2010).
- [123] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, A. Zettl, Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Applied Physics Letters*, Vol. **98**, 242105, (2011).
- [124] B. Sachs, L. Britnell, T. O. Wehling, A. Eckmann, et al., Doping mechanisms in graphene-MoS₂ hybrids. *Applied Physics Letters*, Vol. **103**, 251607, (2013).
- [125] K. Pi, K. M. McCreary, W. Bao, W. Han, et al., Electronic doping and scattering by transition metals on graphene. *Physical Review B*, Vol. **80**, 075406, (2009).
- [126] P. Blake, R. Yang, S. V. Morozov, F. Schedin, et al., Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point. *Solid State Communications*, Vol. **149**, 1068–1071, (2009).
- [127] Y. Ren, S. Chen, W. Cai, Y. Zhu, C. Zhu, R. S. Ruoff, Controlling the electrical transport properties of graphene by in situ metal deposition. *Applied Physics Letters*, Vol. **97**, 053107, (2010).
- [128] W. Chen, S. Qin, X.-A. Zhang, S. Zhang, et al., Current induced doping in graphene-based transistor with asymmetrical contact barriers. *Applied Physics Letters*, Vol. **104**, 083115, (2014).
- [129] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, P. J. Kelly, Doping graphene with metal contacts. *Physical Review Letters*, Vol. **101**, 026803, (2008).
- [130] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, Graphene on metals: A van der Waals density functional study. *Physical Review B*, Vol. **81**, 071408, (2010).

- [131] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, Kyeongjae Cho, First-principles study of metal-graphene interfaces. *Journal of Applied Physics*, Vol. **108**, 123711, (2010).
- [132] F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu, P. Avouris, The origins and limits of metal-graphene junction resistance. *Nature Nanotechnology*, Vol. **6**, 179–184, (2011).
- [133] K. Nakada, A. Ishii, Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Communications*, Vol. **151**, 13–16, (2011).
- [134] M. M. Giangregorio, W. Jiao, G. V. Bianco, P. Capezzuto, A. S. Brown, G. Bruno, M. Losurdo, Insights into the effects of metal nanostructuring and oxidation on the work function and charge transfer of metal/graphene hybrids. *Nanoscale*, Vol. **7**, 12868–12877, (2015).
- [135] Y. Wu, W. Jiang, Y. Ren, W. Cai, et al., Tuning the doping type and level of graphene with different gold configurations. *Small*, Vol. **8**, 3129–3136, (2012).
- [136] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami, Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*, Vol. **4**, 377–381, (2008).
- [137] B. C. Worley, S. Kim, S. Park, P. J. Rossky, D. Akinwande, A. Dodabalapur, Dramatic vapor-phase modulation of the characteristics of graphene field-effect transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. **17**, 18426–18430, (2015).
- [138] K.-K. Bai, Y.-C. Wei, J.-B. Qiao, S.-Y. Li, L.-J. Yin, W. Yan, J.-C. Nie, L. He, Detecting giant electron-hole asymmetry in a graphene monolayer generated by strain and charged-defect scattering via Landau level spectroscopy. *Physical review B*, Vol. **92**, 121405, (2015).
- [139] J. Čechal, Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie. Vysoké učení technické v Brně, FSI, Dizertační práce, (2006).
- [140] L. Lundkvist, I. Lundström, C. Svensson, Discharge of MNOS structures. *Solid-State Electronics*, Vol. **16**, 811–823, (1973).
- [141] K. Yamabe, Y. Miura, Discharge of trapped electrons from MOS structures. *Journal of Applied Physics*, Vol. **51**, 6258, (1980).
- [142] V. Lakshmana, A. S. Vengurlekar, Logarithmic detrapping response for holes injected into SiO₂ and the influence of thermal activation and electric fields. *Journal of Applied Physics*, Vol. **63**, 4548, (1988).
- [143] T. R. Oldham, F. B. McLean, Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. **50**, 483–499, (2003).
- [144] D. J. DiMaria, Z. A. Weinberg, J. M. Aitken, Location of positive charges in SiO₂ films on Si generated by vuv photons, X-rays, and high-field stressing. *Journal of Applied Physics*, Vol. **48**, 898, (1977).
- [145] C. M. Dozier, D. B. Brown, J. L. Throckmorton, D. I. Ma, Defect production in SiO₂ by X-Ray and Co-60 radiations. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. **32**, 4363–4368, (1985).

- [146] K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, A. Ghosh, Graphene-MoS₂ hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices. *Nature Nanotechnology*, Vol. **8**, 826–830, (2013).
- [147] N. Mitoma, R. Nouchi, Gate-controlled ultraviolet photo-etching of graphene edges. *Applied Physics Letters*, Vol. **103**, 201605, (2013).
- [148] P.-H. Ho, C.-H. Chen, F.-Y. Shih, Y.-R. Chang, Precisely controlled ultrastrong photoinduced doping at graphene-heterostructures assisted by trap-state-mediated charge transfer. *Advanced Materials*, Vol. **27**, 7809–7815, (2015).
- [149] G. Imamura, K. Saikib, Effect of UV light-induced nitrogen doping on the field effect transistor characteristics of graphene. *RSC Advances*, Vol. **5**, 70522–70526, (2015).
- [150] G. Imamura, K. Saikib, Modification of graphene/SiO₂ interface by UV-irradiation: Effect on electrical characteristics. *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. **7**, 2439–2443, (2015).
- [151] J. Velasco, L. Ju, D. Wong, S. Kahn, et al., Nanoscale control of rewriteable doping patterns in pristine graphene/boron nitride heterostructures. *Nano Letters*, Vol. **16**, 1620–1625, (2016).
- [152] M. Copuroglu, P. Aydogan, E. O. Polat, C. Kocabas, S. Süzer, Gate-tunable photoemission from graphene transistors. *Nano Letters*, Vol. **14**, 2837–2842, (2014).
- [153] E. Cazalas, B. K. Sarker, M. E. Moore, I. Childres, Y. P. Chen, I. Jovanovic, Position sensitivity of graphene field effect transistors to X-rays. *Applied Physics Letters*, Vol. **106**, 223503, (2015).
- [154] P. Procházka, D. Mareček, Z. Lišková, J. Čechal, T. Šikola, X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. *Scientific Reports*, Vol. **7**, 563, (2017).
- [155] M. Abramowitz, I. A. Stegun, Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables. *Dover Publications*, United States, New York, ISBN 0-486-61272-4, 227–231, (1964).
- [156] J. Mach, P. Procházka, M. Bartošík, D. Nezval, et al., Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology*, Vol. **28**, 415203, (2017).

Tvůrčí činnost autora

Publikace v časopisech

- [1] A. Giesbers, **P. Procházka**, C. Flipse, Surface phonon scattering in epitaxial graphene on 6H-SiC. *Physical Review B*, Vol. **87**, 195405, (2013).
- [2] Z. Lišková, **P. Procházka**, M. Bartošík, J. Mach, M. Urbánek, M. Ledinský, A. Fejfar, T. Šikola, Metody charakterizace grafenu. *Jemná mechanika a optika*, roč. **58**, č. **19**, 184–186, (2013).
- [3] **P. Procházka**, J. Mach, D. Bischoff, Z. Lišková, et al., Ultrasmooth metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, Vol. **25**, 185601, (2014).
- [4] **P. Procházka**, M. Bartošík, J. Mach, Z. Lišková, B. David, J. Hulva, M. Konečný, T. Šikola, Shubnikovovy-de Haasovy oscilace na grafenu připraveném metodou CVD. *Jemná mechanika a optika*, roč. **59**, č. **6–7**, 195–198, (2014).
- [5] Z. Lišková, V. Hammerová, R. Zahradníček, J. Mach, **P. Procházka**, J. Hulva, M. Bartošík, T. Šikola, Měření Schotkyho grafen/Si přechodu metodou EBIC. *Jemná mechanika a optika*, roč. **59**, č. **6–7**, 189–191, (2014).
- [6] S. Průša, **P. Procházka**, P. Bátor, T. Šikola, et al., Highly sensitive detection of surface and intercalated impurities in graphene by LEIS. *Langmuir*, Vol. **31**, 9628–9635, (2015).
- [7] J. Mach, **P. Procházka**, M. Bartošík, D. Nezval, et al., Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology*, Vol. **28**, 415203, (2017).
- [8] **P. Procházka**, D. Mareček, Z. Lišková, J. Čechal, T. Šikola, X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. *Scientific Reports*, Vol. **7**, 563, (2017).

Konferenční příspěvky

- [1] Z. Lišková, **P. Procházka**, M. Bartošík, J. Mach, et al., Comparative studies of graphene by micro-Raman spectroscopy, AFM and reflectometry. Poster: ICN+T 2012, *International Conference on Nanoscience + Technology*, Paris, France, 24. 7. 2012.
- [2] Z. Lišková, M. Bartoš, **P. Procházka**, M. Bartošík, et al., Humidity sensing properties of graphene. Poster: IVC 2013, *International Vacuum Congress*, Paris, France, 10. 9. 2013.

- [3] M. Bartoš, Z. Lišková, **P. Procházka**, M. Bartošík, J. Mach, J. Spousta, T. Šikola, Humidity sensing properties of graphene and graphene oxide. Poster: ICN+T 2014, *International Conference on Nanoscience + Technology*, Vail, Colorado, 20. 7. 2014.
- [4] M. Bartošík, M. Konečný, J. Mach, **P. Procházka**, Z. Lišková, L. Kormoš, M. Bartoš, T. Šikola, Kelvin Probe Force Microscopy of a graphene/SiO₂/Si system at different relative humidity related to an application in nanosensors. ICN+T 2014, *International Conference on Nanoscience + Technology*, Vail, Colorado, 22. 7. 2014.
- [5] **P. Procházka**, J. Mach, J. Čechal, M. Bartošík, M. Bartoš, Z. Lišková, T. Šikola, Graphene growth on atomically flat copper surface. Poster: ECOSS 30, *European Conference on Surface Science*, Antalya, Turkey, 2. 9. 2014.
- [6] M. Bartoš, Z. Lišková, **P. Procházka**, M. Bartošík, et al., Humidity sensing properties of graphene and graphene oxide. Poster: *MRS Spring meeting and exhibit 2015*, San Francisco, California, 7. 4. 2015.
- [7] **P. Procházka**, J. Mach, J. Piastek, M. Bartošík, Z. Lišková, T. Šikola, Transport properties of polycrystalline CVD graphene during gallium deposition. Poster: ECOSS 31, *European Conference on Surface Science*, Barcelona, Spain, 31. 8. 2015.
- [8] M. Konečný, M. Bartošík, **P. Procházka**, J. Mach, P. Varga, T. Šikola, Charge transfer between separated graphene sheets studied by Kelvin probe force microscopy in ambient conditions. Poster: ECOSS 31, *European Conference on Surface Science*, Barcelona, Spain, 31. 8. 2015.
- [9] **P. Procházka**, D. Mareček, Z. Lišková, J. Čechal, T. Šikola, X-ray induced remote graphene doping via defect charging in gate dielectric. Poster: Graphene 2017, *European Conference on Graphene and 2D Materials*, Barcelona, Spain, 28. 3. 2017.
- [10] M. Bartošík, J. Mach, **P. Procházka**, D. Nezval, et al., Electronic transport properties of graphene doped by gallium. Poster: Graphene 2017, *European Conference on Graphene and 2D Materials*, Barcelona, Spain, 30. 3. 2017.

Funkční vzorky

- [1] J. Mach, **P. Procházka**, A. Seregin, Vysokoteplotní vakuová pec pro růst grafenových struktur. Vysoké učení technické v Brně, FSI, A2/518. Funkční vzorek, (2012).
- [2] J. Mach, **P. Procházka**, Sublimační zdroj atomů uhlíku. Vysoké učení technické v Brně, FSI, A2/518. Funkční vzorek, (2014).
- [3] **P. Procházka**, J. Mach, T. Šikola, Měřicí stanice transportních vlastností. Vysoké učení technické v Brně, FSI, A2/518. Funkční vzorek, (2014).

Přehled použitých zkratk

CVD	Chemická depozice z plynné fáze C hemical V apor D eposition
AFM	Mikroskopie atomárních sil A tomic F orce M icroscopy
STM	Rastrovací tunelová mikroskopie S canning T unneling M icroscopy
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie S canning E lectron M icroscopy
HRTEM	Prozařovací elektronový mikroskop s vysokým rozlišením H igh R esolution T ransmission E lectron M icroscope
FET	Polem řízený tranzistor F ield E ffect T ransistor
PECVD	Chemická depozice z plynné fáze s využitím plazmatu P lasma E nhanced C hemical V apor D eposition
XPS	Fotoelektronová rentgenová spektroskopie X -ray P hotoelectron S pectroscopy
DFT	Teorie funkcionálu hustoty D ensity F unctional T heory
RBS	Spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu R utherford B ackscattering S pectrometry
LEIS	Rozptyl nízkoenergiových iontů L ow E nergy I on S cattering
LEEM	Nízkoenergiová elektronová mikroskopie L ow E nergy E lectron M icroscopy