



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

DEPARTMENT OF PHYSICAL ENGINEERING

**APLIKACE KELVINOVOY SILOVÉ MIKROSKOPIE NA  
DVOUROZMĚRNÝCH STRUKTURÁCH**

APPLICATION OF KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY ON TWO-DIMENSIONAL STRUCTURES

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Ing. Vojtěch Švarc**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**

**BRNO 2024**



## ABSTRAKT

Přítomnost molekul vody silně ovlivňuje funkci biosenzorů v roztocích a senzorů plynů v běžné atmosféře obsahující vzdušnou vlhkost. Molekuly vody urychlují pohyb náboje na povrchu izolujících částí, způsobují hysterezi senzorů a ovlivňují stabilitu, odporovou odezvu a citlivost senzorů. Proto je důležité porozumět chování pohybu náboje ovlivněného vodou na povrchu senzorů. Pro lepší pochopení chování senzorů a jejich blízkého okolí při kontrolované vlhkosti využívá tato práce měření transportních vlastností a souběžné měření makroskopické odporové odezvy s mapováním lokálního povrchového potenciálu pomocí Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM). Jako zvolený model byly vyrobeny a optimalizovány 2D grafenové struktury ve tvaru Hall baru v architektuře polem řízeného tranzistoru (FET). Výsledky ukazují, že šíření náboje z hlavního grafenového kanálu do jeho izolujícího okolí exponenciálně roste s relativní vlhkostí. Množství tohoto unikajícího náboje je možné dále ladit napětím na hradle FET senzoru. Další poznatky ukazují, že náboj difundující do přilehlých SiO<sub>2</sub> částí ovlivňuje vodivost hlavního kanálu grafenu pouze minimálně. Souběžné měření rezistivity a KPFM na senzorech na bázi grafenu prohlubuje znalosti o vlivu vody na aktivní části senzoru a na difúzi náboje na pasivních izolujících částech. Tyto poznatky by mohly být přínosné při budoucím návrhu tvarů struktur aktivních částí senzoru a povrchových uprav izolujících částí.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Kelvinova silová mikroskopie, KPFM, mikroskopie atomárních sil, grafen, Hall bar, povrchový potenciál, polem řízený tranzistor, povrchová vodivost.

## ABSTRACT

The presence of water molecules strongly influences the function of solution-based biosensors and ambient operating gas sensors. Water molecules accelerate the charge diffusion on the surface of insulating parts, induce sensor hysteresis, and affect sensors' stability, resistance response, and sensitivity. Therefore, it is essential to understand the behaviour of charge motion influenced by water on the sensor surface. To better understand sensor behaviour and its immediate surroundings under controlled humidity, this study utilizes measurements of transport properties and simultaneous measurement of macroscopic resistance response with mapping of the local surface potential using Kelvin probe force microscopy (KPFM). As a chosen model, the 2D graphene Hall bar structure in the field-effect transistor (FET) architecture was fabricated and optimized. The results indicate that the charge dissipation from the main graphene channel to its insulating surroundings exponentially increases with relative humidity. The amount of this leakage charge can be further tuned by the gate voltage of the FET sensor. Further findings show that the charge diffusing into adjacent SiO<sub>2</sub> parts minimally influences the conductivity of the graphene main channel. Simultaneous measurements of resistivity and KPFM on graphene-based sensors deepen the understanding of water's impact on the sensor's active parts and the diffusion of charge on passive insulating parts. These findings could benefit future designs of active graphene parts of the sensor and surface modifications of its insulating parts.

## KEYWORDS

Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM, Atomic Force Microscopy, Graphene, Hall Bar, Surface Potential, Field Effect Transistor, Surface Conductivity.



ŠVARC, Vojtěch. *Aplikace Kelvinovy silové mikroskopie na dvourozměrných strukturách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2024, 95 s. Disertační práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.



# Prohlášení autora o původnosti díla

**Jméno a příjmení autora:** Ing. Vojtěch Švarc  
**VUT ID autora:** 133344  
**Typ práce:** Disertační práce  
**Akademický rok:** 2023/24  
**Téma závěrečné práce:** Aplikace Kelvinovy silové mikroskopie na dvourozměrných strukturách

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno .....

.....  
podpis autora\*

---

\*Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.



## PODĚKOVÁNÍ

Velmi rád bych poděkoval především své rodině za jejich podporu, obrovskou trpělivost, že mi dovolila věnovat se studiím a povzbudila mě i v těch nejtěžších chvílích. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné připomínky a diskuze k experimentům. Také bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc., doc. Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, CSc., doc. Ing. Radkovi Kalouskovi, Ph.D., Ing. Martinovi Konečnému, Ph.D., Ing. Zuzaně Liškové, PhD., Ing. Davidovi Nezvalovi, Ing. Jakubovi Piastkovi a Ing. Lindě Supalové za jejich všestrannou pomoc v průběhu celého studia.

Vojtěch Švarc

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.



# Obsah

Úvod	1
<b>1 Grafen</b>	<b>3</b>
1.1 Hybridizace uhlíku	3
1.2 Struktura a elektronické vlastnosti grafenu	4
1.3 Výroba grafenu	8
<b>2 Transportní vlastnosti</b>	<b>9</b>
2.1 Elektrická vodivost	9
2.1.1 Objemová a povrchová vodivost	10
2.2 Elektron v elektromagnetickém poli	11
2.3 Hallův jev	12
<b>3 Povrch SiO<sub>2</sub> a jeho vodivost</b>	<b>15</b>
3.1 Vlastnosti SiO <sub>2</sub> vrstvy	15
3.2 Vodivost povrchu SiO <sub>2</sub>	16
3.3 BET teorie a hydrofilnost povrchu	17
3.4 Model přeskokování elektronů	18
3.5 Difúze	19
3.6 Šíření potenciálu na povrchu oxidu	20
<b>4 Sondová rastrovací mikroskopie</b>	<b>23</b>
4.1 Kelvinova silová mikroskopie	23
<b>5 Metody přípravy</b>	<b>25</b>
5.1 Litografické postupy	25
5.2 Depozice kovových vrstev	28
5.2.1 Magnetronové napařování	29
5.2.2 Vakuové napařování	30
5.3 Suché leptání	31
5.4 Elektronová mikroskopie	32
5.4.1 Rozlišení elektronového mikroskopu	32
5.5 Litografie elektronovým svazkem	34
5.5.1 Příprava designu	36
5.5.2 Příprava substrátu	36
5.5.3 Zvýšení adheze substrátu	37
5.5.4 Rezisty pro EBL	38
<b>6 Hall bar struktura v polem řízeném tranzistoru</b>	<b>41</b>
6.1 Polem řízený tranzistor	43

<b>7</b>	<b>Příprava Hall bar struktur</b>	<b>51</b>
7.1	Návrh Hall bar struktur . . . . .	51
7.2	Výroba Hall bar struktur . . . . .	54
7.2.1	Výroba kontaktů . . . . .	55
7.2.2	Přenos grafenu . . . . .	56
7.2.3	Tvarování grafenu . . . . .	58
<b>8</b>	<b>Měření transportních vlastností na grafenovém Hall baru</b>	<b>61</b>
8.1	Sestavení experimentu . . . . .	61
8.2	Výsledky měření . . . . .	62
8.3	Odečet odporu grafenu z povrchového potenciálu při průchodu proudem .	65
<b>9</b>	<b>Souběžné měření rezistivity a KPFM</b>	<b>67</b>
9.1	Popis měření . . . . .	67
9.2	Naměřené hodnoty rezistivity a povrchového potenciálu . . . . .	69
9.3	Rezistivita povrchu oxidové vrstvy . . . . .	71
9.4	Interpretace souběžného měření rezistivity a KPFM . . . . .	75
9.5	Vliv náboje zachyceného na hraně grafenu . . . . .	77
	<b>Závěr</b>	<b>81</b>
	<b>Publikační a tvůrčí činnost autora</b>	<b>83</b>
	<b>Literatura</b>	<b>83</b>

# Úvod

Obor nanotechnologií se zabývá objekty, které mají alespoň jeden rozměr v řádu nanometrů. Do této skupiny tedy můžeme podle rozměru zařadit 2D (tenké vrstvy), 1D (nanodráty a nanoproužky) a 0D objekty (kvantové tečky, nanočástice).

Hlavním cílem výroby nanoelektronických zařízení je jejich miniaturizace. S klesajícími rozměry zařízení klesá spotřeba elektrické energie, ztrátový tepelný výkon a rostoucí výkon. Ideálními kandidáty na výrobu těchto zařízení jsou dvoudimenzionální materiály. Oproti 1D a 0D materiálům mají výhodu jednodušší manipulace a možnosti úpravy do komplexních tvarů. Nezbytnost zkoumat jejich vlastnosti pokrývá vědní odvětví zabývající se 2D materiály, které se rozmohlo již první publikací o grafenu, který poprvé připravili a popsali Geim a Novoselov [1]. 2D materiály mohou být tvořeny monovrstvou stejných atomů nebo monovrstvou sloučenin různých atomů. Mezi 2D materiály tvořeny jedním typem atomů nepatří jen grafen, ale také např. borofen, silicen, germanen, bismuten a fosforen. Mezi 2D materiály s více druhy atomů patří nitrid boru se šesterečnou strukturou, zástupci skupiny dichalkogenidů přechodných kovů a zástupci karbidů a nitridů přechodných kovů [2].

Grafen je v současné době stále jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů pro výrobu senzorů, zejména kvůli své citlivosti na adsorbované molekuly, vysoké pohyblivosti nosičů náboje, nízkému elektronickému šumu, možnosti funkcionalizace a biokompatibilitě. Většina senzorů nebo biosenzorů, kde je grafen použit jako sensorický materiál (materiál citlivý na danou látku), pracuje na principu měření odporové odezvy grafenu umístěném na izolujícím substrátu, nejčastěji  $\text{SiO}_2$ , v architektuře polem řízeného tranzistoru (FET – *Field Effect Transistor*). Při detekci specifických molekul je grafen v senzoru vystaven současně i molekulám vody z okolního prostředí nebo přímo z vodného roztoku. S rostoucí relativní vlhkostí roste množství molekul vody na povrchu  $\text{SiO}_2$  i grafenu, což může ovlivnit senzor několika efekty. Voda adsorbovaná na povrchu grafenu jej dopuje dírami a zvyšuje jeho rezistivitu. Dále funguje jako zásobárna náboje, což se může projevit hysterezí při měření. Voda na  $\text{SiO}_2$  usnadňuje difúzi náboje z grafenu a zvyšuje svodové proudy z funkční části senzoru. Přítomnost molekul vody je tedy nedílnou součástí fungování těchto senzorů a při měření nelze zanedbat jejich vliv.

Na šíření náboje do izolujícího okolí aktivních částí lze pohlížet dvěma způsoby. Za prvé, u senzorů, kde je sensorickým materiálem grafen, je nutné co nejvíce omezit vodivost izolující vrstvy, protože změna měřené rezistivity grafenu je zde pouze v řádu jednotek procent a jakýkoliv únik proudu mimo hlavní kanál je nežádoucí [3, 4]. Lze očekávat, že akumulace náboje v okolí grafenového senzoru může ovlivňovat jeho vlastnosti nežádoucími změnami rezistivity, citlivosti a stability v čase (hystereze systému) [5], které nejsou způsobené detekovanými molekulami. Za druhé, senzory mohou být založeny přímo na vodivosti izolujících částí. Vzhledem k faktu, že vodivost povrchu  $\text{SiO}_2$  roste exponenciálně s relativní vlhkostí, Song et al. [6] mohli vytvořit senzor vlhkosti s vysokou citlivostí, při kterém se charakteristická veličina tohoto senzoru, časová konstanta, zvýšila  $890\times$  při nárůstu relativní vlhkosti z 19 % na 71 %.

U obou typů senzorů je tedy důležité znát chování akumulovaného náboje v okolí funkčních částí grafenu a dopad tohoto náboje na vodivost grafenu. Dále ze šíření náboje na izolujících pasivních částech senzoru je možné zjistit množství unikajícího náboje spojeného se svodovým proudem a povrchovou vodivostí těchto izolujících částí senzoru. Informace o akumulovaném náboji a o šíření náboje na povrchu pak mohou být dále využity při návrhu senzorů a biosenzorů v souvislosti s jejich strukturou a materiály použitými pro jejich výrobu. Šíření náboje na povrchu funkčních senzorů a množství lokálně akumulovaného náboje lze studovat pomocí Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*), která umožňuje detekovat změny povrchového potenciálu (odpovídá změně množství náboje) v laterálním směru v řádu nanometrů. V kombinaci s makroskopickým měřením rezistivity aktivní grafenové části je možné sledovat dopad unikajícího a akumulovaného náboje na celkovou rezistivitu grafenu.

## Cíle disertační práce

Cílem této práce je studovat senzory na bázi palem řízených tranzistorů s grafenovou strukturou typu Hall bar umístěnou na izolující  $\text{SiO}_2$  vrstvě. Při využití souběžného měření makroskopických transportních vlastností a povrchového potenciálu pomocí KPFM můžeme získat informace o unikání náboje z grafenové struktury, hromadění náboje v okolí grafenu a zároveň zkoumat dopad tohoto unikajícího náboje na rezistivitu grafenového Hall baru. Dále je možné z časového vývoje povrchového potenciálu na  $\text{SiO}_2$  (měřeného pomocí KPFM) spočítat povrchovou rezistivitu  $\text{SiO}_2$  a odhadnout svodové proudy z grafenu na okolní  $\text{SiO}_2$ . Vzhledem k faktu, že rezistivita čistého  $\text{SiO}_2$  se pohybuje v řádu  $10^{10} \Omega/\square$  [7] a výše [8], by bylo přímé makroskopické měření této rezistivity na funkčních senzorech dosti náročné.

Výše zmíněný hlavní cíl lze pak rozčlenit na tyto dílčí cíle:

- rešerše zaměřená na popis základních vlastností grafenu a metod jeho výroby (kapitola 1), měření transportních vlastností (kapitola 2), vodivosti  $\text{SiO}_2$  vrstvy (kapitola 3), sondové rastrovací mikroskopie (kapitola 4) a metod výroby nanoelektronických zařízení (kapitola 5)
- návrh a výroba grafenových palem řízených tranzistorů s Hall bar strukturou (kapitola 7),
- charakterizace základních transportních vlastností těchto struktur, jako je rezistivita, míra dopování grafenu a s ním spojená koncentrace a pohyblivost nosičů náboje (kapitola 8),
- souběžné měření rezistivity grafenového Hall baru a povrchového potenciálu Kelvinovou silovou mikroskopií na funkčním FET senzoru (kapitola 9),
- využití časového vývoje povrchového potenciálu (pohyb náboje na povrchu  $\text{SiO}_2$ ) pro výpočet rezistivity izolujících částí senzoru,
- zkoumání vlivu náboje zachyceného na izolující vrstvě u hran grafenových struktur.

# 1 Grafen

Grafen není jediným materiálem patřícím do skupiny 2D materiálů. 2D materiály mohou být tvořeny jedním i více druhy různých atomů. Do skupiny 2D materiálů tvořených jedním typem atomů patří spolu s grafenem také např. borofen, silicen, germanen, bismuten a fosforen [2]. Mezi nejvýznamnější 2D materiály s více druhy atomů patří nitrid boru se šesterečnou strukturou (hBN – *Hexagonal Boron Nitride*), zástupci skupiny dichalkogenidů přechodných kovů (TMDC – *Transition Metal Dichalcogenide Monolayers*) a zástupci karbidů a nitridů přechodných kovů (MXene). 2D TMDC zástupci jsou tenké polovodiče typu  $\text{MX}_2$ , kde M jsou přechodné kovy, jako např. Mo a W, V, a X jsou zástupci chalcogenů, jako např. S, Te, Se. 2D TMDC se vyznačují zesílenými excitonickými efekty, díky kterým mohou absorbovat velké množství dopadajícího světla a najít tak uplatnění v extrémně citlivých fotodetektorech [9]. Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny jsou  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  [10]. MXene zástupci jsou dvourozměrné sloučeniny typu  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ , kde M jsou přechodné kovy, X jsou C, N, nebo CN, a T jsou další funkční skupiny jako O, F, OH, nebo H. MXene mají laditelné povrchové zakončení a bylo ukázáno, že jsou slibnými materiály pro aplikace k uchování energie [11], čištění vody [12] aj. Příkladem MXenů jsou  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  a další [13, 14].

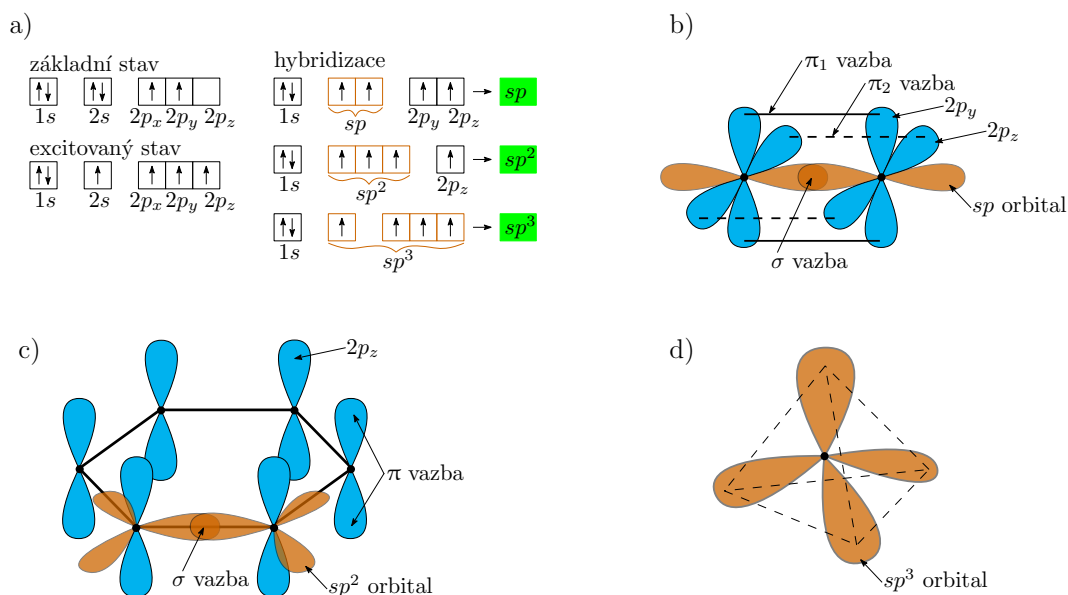
Grafen, monovrstva atomů uhlíku v šesterečné soustavě, se stal perspektivním materiálem pro výrobu senzorů [15–19] a biosenzorů [20–23]. Pro tyto aplikace jsou zásadní vlastnosti grafenu jako například: extrémní citlivost na adsorbované molekuly, vysoká pohyblivost nosičů náboje, nízký elektronický šum, možnost funkcionalizace grafenu specifickou chemickou skupinou zvyšující selektivitu senzoru, vysoký poměr plochy k objemu, biokompatibilita a možnost tvarování různými litografickými postupy [3, 15–19, 22, 24, 25].

Ve většině aplikací, kde je grafen použit jako sensorický materiál (materiál citlivý na danou látku), jako v případě senzorů plynů [6] nebo biosenzorů [26–31], je tento materiál umístěn na nevodivý substrát, nejčastěji oxid křemičitý [3, 32], nitrid [33] nebo polymer [34, 35]. V některých případech je grafen při detekci specifických molekul (například  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , nebo glukózy) vystaven současně i molekulám vody z prostředí [6] nebo přímo z roztoků detekovaných molekul [26–31, 36] a je měřena jeho odezva na adsorbované a detekované molekuly změnou jeho rezistivity.

## 1.1 Hybridizace uhlíku

Uhlík je prvek IV.A skupiny se čtyřmi valenčními elektrony. V základním stavu jsou vazebné elektrony pouze dva a v excitovaném stavu přechází jeden elektron z  $2s$  orbitalu do  $2p$  orbitalu, jak je znázorněno na obr. 1.1a. V přírodě se uhlík vyskytuje ve formě nerostů ve dvou alotropických modifikacích – grafitu a diamantu. Uhlík však může existovat i v mnoha dalších formách, mezi které patří např. grafen, fullereny a nanotrubky. V dalších formách se atomy uhlíku mohou vyskytovat v jedné nebo i více hybridizacích.

Hybridizace  $sp$  je typická pro uhlík v trojné vazbě a její  $sp$  orbitály mají lineární tvar. Trojná vazba je zde tvořena jednou  $\sigma$  a dvěma  $\pi$  vazbami. Vazba  $\sigma$  je tvořena elek-



**Obrázek 1.1:** a) Znázornění jednotlivých stavů uhlíku a to základního, excitovaného a jeho hybridizací  $sp$ ,  $sp^2$  a  $sp^3$ . V excitovaném stavu přechází jeden elektron z  $2s$  orbitalu do  $2p$  orbitalu ze základního stavu. b) Grafické znázornění orbitalů ve formě  $sp$  hybridizace. Elektronů z orbitalů  $2s$ ,  $2p_x$  hybridizují v  $sp$  lineární orbitaly a vytvářejí ekvivalentní  $\sigma$  vazby. Zbylé elektrony v  $2p_{y,z}$  vytvářejí  $\pi_{1,2}$  vazby. Vazba  $\sigma$  spolu s vazbami  $\pi_1$  a  $\pi_2$  vytváří trojnou vazbu mezi uhlíky. c) Znázornění orbitalů ve formě  $sp^2$  hybridizace a vazeb ve vrstvě grafenu. Ve struktuře grafenu elektrony z orbitalů  $2s$ ,  $2p_x$  a  $2p_y$  hybridizují v  $sp^2$  a tyto hybridizované elektrony vytváří  $\sigma$  vazby, které spojují jednotlivé uhlíky. Zbýlý elektron v  $2p_z$  orbitalu vytváří slabou  $\pi$  vazbu. d) Znázornění uhlíku v  $sp^3$  hybridizaci, kde jednotlivé orbitály směřují do vrcholů čtyřstěnu znázorněného čárkovaně.

tronem z jednoho  $sp$  orbitalu a  $\pi$  vazby jsou tvořeny elektrony ze zbývajících elektronů z  $2p$  orbitalů (obr. 1.1b). Hybridizace uhlíku  $sp^2$  se vyznačuje tím, že 3 ze 4 valenčních elektronů se podílí na  $\sigma$  vazbách a zbylý valenční elektron vytváří pouze slabou  $\pi$  vazbu. Touto slabou, van der Waalsovou, vazbou jsou drženy například jednotlivé vrstvy grafitu, nebo více vrstevnatého grafenu. Jednotlivé  $sp^2$  hybridizované orbitály směřují k vrcholům rovnostranného trojúhelníku a vytváří rovinné  $\sigma$  vazby mezi atomy uhlíku a zbývajících  $2p_z$  orbital je kolmý na rovinu grafenu (obr. 1.1c). V  $sp^3$  hybridizaci tvoří atomy uhlíku silné kovalentní  $\sigma$  vazby, které jsou zodpovědné za vysokou tvrdost diamantu. Čtyři hybridizované  $sp^3$  orbitály zde směřují do vrcholů pravidelného trojbokého jehlanu (obr. 1.1d).

## 1.2 Struktura a elektronické vlastnosti grafenu

Krystalová struktura grafenu se skládá z atomů uhlíku v  $sp^2$  hybridizaci, které vytváří pravidelnou šestiúhelníkovou síť, obr. 1.2a. Jednotková buňka grafenu obsahuje 2 atomy (A a B) s bázovými vektory

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad (1.1)$$

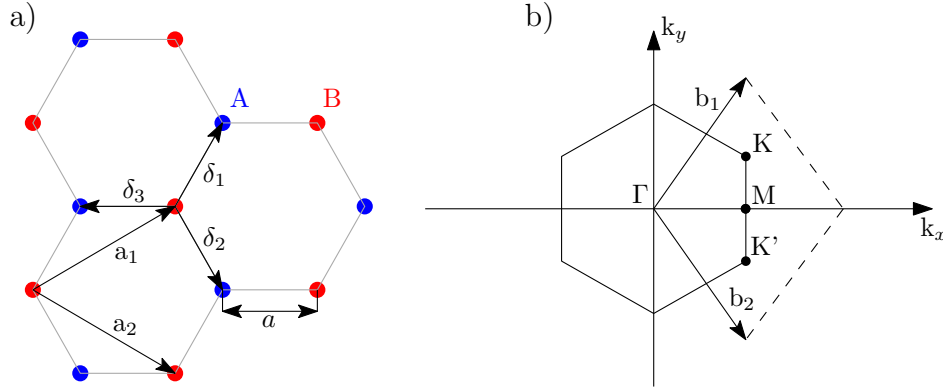
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

kde  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  je vzdálenost mezi nejbližšími sousedními atomy. Přechod k reciprokému prostoru (obr. 1.2b) je popsán vektory reciproké mřížky

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}), \quad (1.4)$$

kde  $\vec{n}$  je jednotkový vektor kolmý na rovinu definovanou vektory  $\vec{a}_1$  a  $\vec{a}_2$  [37].



**Obrázek 1.2:** a) Krystalová mřížka grafenu s bázovými vektory  $\vec{a}_1$  a  $\vec{a}_2$ . Vzdálenost mezi nejbližšími sousedy popisují vektory  $\vec{\delta}_1$ ,  $\vec{\delta}_2$  a  $\vec{\delta}_3$ . b) Odpovídající první Brillouinova zóna v reciprokém prostoru definovaná vektory reciproké mřížky  $\vec{b}_1$  a  $\vec{b}_2$ . Upraveno z [37].

V  $sp^2$  hybridizaci přispívá grafen třemi ze svých valenčních elektronů do  $\sigma$  vazeb se sousedními atomy v rovině monovrtsvy, z čehož plyne také vysoká hodnota Youngova modulu, která byla pro grafen bez defektu experimentálně stanovena na  $E = 1 \text{ TPa}$  [38]. Zbývající elektron se nachází v  $2p_z$  orbitalu kolmém na rovinu grafenu, který pomocí  $\pi$  vazby s orbitaly  $2p_z$  sousedních atomů vytváří delokalizované  $\pi$  pásy (obr. 1.3).

Matematický popis pásové struktury grafenu lze odvodit pomocí metody těsné vazby [37], čímž získáme vztah

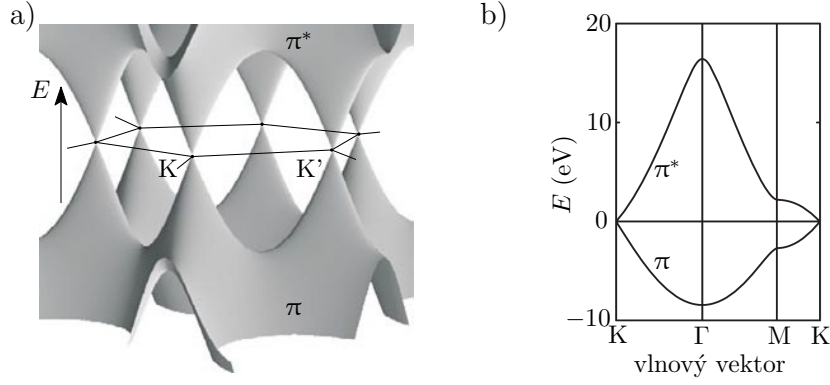
$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t\sqrt{3 + f(\vec{k})} - t'f(\vec{k}), \quad (1.5)$$

kde

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right), \quad (1.6)$$

kde  $t$  je přesková energie k nejbližšímu sousednímu atomu,  $t'$  je přesková energie k druhému nejbližšímu sousednímu atomu a  $k_{x,y}$  jsou složky odpovídajícího vlnového vektoru elektronu  $\vec{k}$  [37].

Mnohé z unikátních elektrických vlastností grafenu vznikají v bodech vysoké symetrie  $K$ ,  $K'$  na hranici první Brillouinovy zóny v reciprokém prostoru, které jsou určeny



**Obrázek 1.3:** Znázornění pásové struktury grafenu s detailním pohledem na valenční a vodivostní pásy (a) ve 3D a (b) v řezu přes body vysoké symetrie v recipročném prostoru. Upraveno z [39].

vektory

$$\vec{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad (1.7)$$

$$\vec{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (1.8)$$

Při uvážení  $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$  a  $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$  v okolí Diracova bodu můžeme rovnici 1.5 zjednodušit do podoby:

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F |\vec{q}|, \quad (1.9)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $v_F$  je Fermiho rychlost dána jako

$$v_F = \frac{3ta}{2\hbar} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}. \quad (1.10)$$

V těchto tzv. Diracových bodech se valenční a vodivostní pásy dotýkají na úrovni Fermiho hladiny a vykazují lineární závislost energie na vlnovém vektoru. V polovodičích a kovech se běžně setkáváme s parabolickou závislostí energie na vlnovém vektoru

$$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m^*}, \quad (1.11)$$

kde  $m^*$  je efektivní hmotnost nosičů náboje. Druhá derivace této parabolické závislosti je poté úměrná efektivní hmotnosti nosičů náboje. Oproti tomu lze lineární disperzní závislost nosičů náboje v grafenu připodobnit disperzní závislosti relativistických částic s nulovou klidovou hmotností  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ , kde  $m_0 = 0$ . Avšak nosiče náboje v grafenu mají nenulovou hmotnost a pohybují se tedy tzv. Fermiho rychlostí  $v_F \approx 10^6 \text{ ms}^{-1} (\ll c)$ . Z těchto důvodů se pro nosiče náboje v grafenu používá označení Diracovy fermiony [40].

Průnik Fermiho hladiny s bodem dotyku mezi valenčním a vodivostním pásem odpovídá situaci, kdy jsou nosiče náboje (elektrony a díry) v grafenu v rovnováze a hodnota elektrické vodivosti je zde minimální. Skutečný grafen se obvykle vyznačuje počáteč-

ním dopováním a podle převládajícího typu nosičů náboje v grafenu definujeme děrovou (p-dopování), nebo elektronovou (n-dopování) vodivost. Toto dopování může být způsobeno např. poruchami v grafenové vrstvě, defekty v podložním substrátu, nebo náboji zachycenými na rozhraní grafen/substrát. Změny koncentrace nosičů náboje, a tedy i míry dopování, lze docílit přiložením elektrického pole, adsorpcí atomů nebo molekul na grafenu a substitucí atomů uhlíku heteroatomy, atomy jinými než C a H [41, 42]. Existuje minimální hodnota elektrické vodivosti grafenu, pro kterou platí  $\sigma_{\min} \neq 0$ . Něktými studii podle teorie o 2D plynu Diracových fermionů bylo minimum predikováno jako  $\sigma_{\min} = e^2/h$  [43], ale většina teorií předpokládala hodnotu  $\sigma_{\min} = e^2/\pi h$  [43, 44]. Poprvé byla hodnota minimální elektrické vodivosti experimentálně naměřena Novoselovem et al. [43] jako  $\sigma_{\min} = 4e^2/h$ . V dalších pracích byly tyto hodnoty naměřeny v rozmezí  $2-12e^2/h$ , což může souviset se zbytkovou indukovanou nehomogenní distribucí hustoty náboje na vzorcích [45, 46].

Pravidelné uspořádání grafenu, plynoucí ze silných vazeb  $\sigma$ , a delokalizované vodivostní a valenční pásy  $\pi$ , umožňují nosičům náboje v grafenu cestovat na dlouhou vzdálenost bez srážek i v řádu několika mikrometrů [47]. Tato vzdálenost se nazývá střední volná dráha nosičů náboje  $l$  a je definována jako násobek Fermiho rychlosti  $v_F$  a střední doby života nosiče náboje  $\tau$  podle vztahu [45, 48]

$$l = v_F \tau. \quad (1.12)$$

Střední doba života nosičů náboje je značně ovlivněna nečistotami, dopováním a poruchami v mřížce a závisí na tzv. efektivní hustotě nosičů náboje  $n_{\text{ef}}$  a vodivosti grafenu s malým množstvím defektů  $\sigma_d$  podle vztahu [45, 48]

$$\tau = \hbar \sigma_d \left( \frac{\pi}{n_{\text{ef}}} \right) \frac{1}{e^2 v_F}. \quad (1.13)$$

Efektivní hustotu nosičů náboje můžeme vyjádřit jako  $n_{\text{ef}} = n_0 + \bar{n}$ , kde  $n_0$  je vlastní hustota nosičů náboje a  $\bar{n}$  je hustota nosičů náboje indukovaná nabitými nečistotami v grafenu. Vodivost grafenu s malým množstvím defektů  $\sigma_d$  je dána vztahem [45, 48]

$$\sigma = C_g \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{n_{\text{ef}}}{n_i}, \quad (1.14)$$

kde  $C_g$  je kapacita hradla na jednotku plochy<sup>1</sup> (měrná kapacita), kterou můžeme definovat jako  $C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_r / d$  pro šířku dielektrika  $d$ , a  $n_i$  je hustota nečistot na grafenu. Zahrnutím rovnic 1.12–1.14 můžeme střední volnou dráhu nosiče náboje přepsat do tvaru

$$l = \frac{C_g}{2} \frac{n_{\text{ef}}^{\frac{1}{2}}}{\pi} \frac{1}{n_i}. \quad (1.15)$$

Z rovnice 1.15 je patrné, že střední volná dráha nosičů náboje je ovlivněna efektivní hustotou nosičů náboje, ale hlavní vliv na střední volnou dráhu  $l$  má hustota nečistot  $n_i$ . Typickými dopujícími nečistotami zkracujícími střední volnou dráhu nosičů náboje

<sup>1</sup>Jednotkou kapacity hradla na jednotku plochy je  $[C_g] = \text{Fm}^{-2}$ .

mohou být například uvězněné náboje ( $\text{OH}^-$  ionty) v podobě  $-\text{OH}$  zakončení  $\text{SiO}_2$  povrchu při přenosu grafenu na  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  substrát [48].

Vzhledem k faktu, že pohyblivost nosičů náboje  $\mu$  přímo závisí na střední době života nosičů náboje  $\tau$  podle rovnice  $\mu = e\tau/m_e$  (podrobněji v následujících kapitolách) tak je zřejmé, že hodnota pohyblivosti nosičů náboje klesá s množstvím defektů, dopujících nečistot a uvězněných nábojů na rozhraní grafen/substrát. V ideálním případě se hodnota pohyblivosti může blížit až k hodnotám vyšším než  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro volně stojící grafen při velmi nízké teplotě, ale pro grafen umístěný na  $\text{SiO}_2$  je hodnota řádově  $10\times$  menší [49].

### 1.3 Výroba grafenu

V současnosti se k výrobě grafenu používají především tyto metody: mechanická exfoliace, epitaxní růst na  $\text{SiC}$  a chemická depozice z plynné fáze (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Při mechanické exfoliaci se využívá slabých van der Waalsových vazeb mezi jednotlivými vrstvami grafitu a opakovaným použitím lepící pásky dochází ke ztenčování krystalů grafitu, až se objeví oblasti obsahující jedno- či vícevrstevnatý grafen. Kvůli své jednoduchosti a vysoké kvalitě exfoliovaného grafenu je tato metoda často využívána v oblasti základního výzkumu vlastností grafenu a prototypování grafenových zařízení. Další metodou je epitaxní růst grafenu termálním rozkladem  $\text{SiC}$  (při teplotách vyšších než  $1400^\circ\text{C}$ ) obvykle v podmínkách ultra vysokého vakua (UHV – *Ultra High Vacuum*), při kterém dochází k vypařování atomů křemíku z povrchu a vytvoření grafitické vrstvy. Takto získanou vrstvu grafenu ovšem není téměř možné přenést z  $\text{SiC}$  na jiný substrát, což omezuje využití této metody v mnoha odvětvích. Chemická depozice z plynné fáze je poté nejvíce perspektivní metoda pro rozsáhlé využití v průmyslu. Nabízí možnost velkoplošné výroby grafenu, který je možné přenést na libovolný substrát [50].

Standardní CVD postup pro růst grafenu [51] využívá termálního rozkladu prekurzoru nebo jeho chemické reakce se substrátem za vysokých teplot a nízkých tlaků. Konkrétní podmínky růstu záleží na volbě prekurzoru (nejčastěji metan nebo etylén) a substrátu (nejčastěji měď [51, 52], nikl [53], nebo platina [54]). V prvním kroku je substrát vyžhán při vysoké teplotě (většinou  $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) ve vodíkové atmosféře, aby došlo k odstranění adsorbovaných molekul a vyhlazení povrchu substrátu. Následně je do komory napuštěn prekurzor ( $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ), který poskytne atomy uhlíku pro zahájení růstu grafenové vrstvy na povrchu substrátu. Z počátku se formují pouze tzv. růstová centra, která se následně rozšíří a vytvoří zrna, která se při dalším růstu spojí do monovrstvy polykrystalického grafenu. Pro zlepšení kvality povrchu grafenu lze při růstu grafenu CVD metodou použít ultrahladkou měděnou fólii [55]. Obecně má CVD grafen horší elektrické vlastnosti oproti monokrystalu grafenu, protože hranice zrn mohou fungovat jako rozptylová centra nosičů náboje. Přesto bylo ale pomocí elektrických a magneto-transportních měření za nízkých teplot dokázáno, že CVD grafen s velkými zrny (až  $250\ \mu\text{m}$ ) má kvalitu srovnatelnou s monokrystalickým grafenem [56].

## 2 Transportní vlastnosti

### 2.1 Elektrická vodivost

Síla  $\vec{F}$  působící na elektron s nábojem  $-e$  v elektrickém poli  $\vec{E}$  je rovna  $-e\vec{E}$ . Hybnost volného elektronu  $\vec{p}$  souvisí s vlnovým vektorem  $\vec{k}$  a můžeme ji zapsat jako  $\vec{p} = m_e\vec{v} = \hbar\vec{k}$ , kde  $m_e$  je hmotnost elektronu. Newtonův pohybový zákon je tedy možné psát ve tvaru [57, 58]

$$\vec{F} = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (2.1)$$

Zavedeme Fermiho kouli, která představuje systém obsazených elektronových hladin se středem v centru  $k$ -prostoru, kde stavy s nejvyšší energií, tzv. Fermiho energií  $E_F$ , leží na povrchu této koule a odpovídá jim vlnový vektor  $\vec{k}_F$ . Pokud nedojde ke srážkám, tak se Fermiho koule bude pohybovat v  $k$ -prostoru vlivem konstantního elektrického pole konstantní rychlostí. Integrací rovnice 2.1 dostaneme

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = \frac{e\vec{E}t}{\hbar}. \quad (2.2)$$

Posun Fermiho koule v recipročním prostoru je ve stacionárním stavu omezen tzv. relaxační dobou  $\tau$ , která představuje střední dobu mezi srážkami s poruchami mřížky, příměsmi nebo fonony. Vlivem elektrického pole se Fermiho koule ve stacionárním stavu posune o  $\delta\vec{k}$ , což můžeme pomocí vyjádření hybnosti propojit s driftovou rychlostí  $\vec{v}$ , neboli střední rychlostí elektronu. Posun  $\delta\vec{k}$  a rychlost  $\vec{v}$  jsou dány vztahy [57, 58]

$$\delta\vec{k} = -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar}, \quad (2.3)$$

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m_e}. \quad (2.4)$$

Ze znalosti rychlosti elektronů je možné dopočítat hustotu elektrického proudu [57, 58]

$$\vec{J} = n(-e)\vec{v} = \frac{ne^2\tau\vec{E}}{m_e}, \quad (2.5)$$

kde  $n$  je hustota náboje (koncentrace nosičů náboje). Z Ohmova zákona  $\vec{J} = \sigma\vec{E}$  získáme tvar pro elektrickou měrnou vodivost [57, 58]

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (2.6)$$

Měrný elektrický odpor je definován převrácenou hodnotou vodivosti [57, 58]

$$\varrho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_e}{ne^2\tau}. \quad (2.7)$$

Dále můžeme definovat kladnou veličinu pohyblivost  $\mu$ , která je konstantou úměrnosti rychlosti nosičů náboje a elektrického pole ( $\mu = |v|/E$ ), danou vztahem [57, 58]

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e}. \quad (2.8)$$

Dosazením rovnice 2.8 do rovnice 2.6 získáme vztah vyjadřující závislost měrné elektrické vodivosti na pohyblivosti nosičů náboje

$$\sigma = ne\mu. \quad (2.9)$$

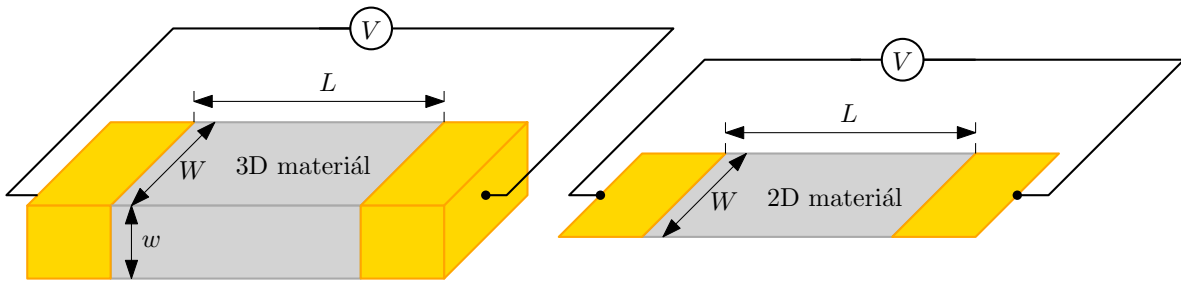
Pro výpočet elektrické vodivosti u polokovů je nutné započítat vliv obou nosičů náboje, a to elektronů  $n_e$  i děr  $n_h$ , a tak rovnice 2.9 přejde do tvaru

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h), \quad (2.10)$$

kde jednotlivé hodnoty pohyblivosti nosičů náboje jsou dány jejich efektivními hmotnostmi a relaxačními dobami podle vztahů

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}, \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (2.11)$$

### 2.1.1 Objemová a povrchová vodivost



**Obrázek 2.1:** Schéma vodivého materiálu ve tvaru kvádru (vlevo) a plošného vodivého materiálu (vpravo). Ve schématu jsou jednotlivé rozměry vodivého kanálu označeny jako  $L$  délka kanálu,  $W$  šířka kanálu a  $w$  hloubka kanálu ve 3D.

Uvažujeme vodivý materiál ve tvaru kvádru (obr. 2.1), kde  $W$  je šířka,  $w$  hloubka a  $L$  délka vodivé vrstvy. Hustota elektrického proudu<sup>1</sup> v objemu je rovna  $J = I/(wW)$ . Kombinací tohoto vztahu, Ohmova zákona a rovnice 2.7 získáme vztahy pro měrný elektrický odpor<sup>2</sup> a po úpravě celkový odpor kvádru ve tvarech

$$\varrho = \frac{E}{J} = \frac{U}{I} \frac{wW}{L}, \quad (2.12)$$

$$R = \frac{U}{I} = \frac{\varrho}{w} \frac{L}{W}, \quad (2.13)$$

<sup>1</sup>Jednotka hustoty elektrického proudu je  $[J] = \text{Am}^{-2}$ .

<sup>2</sup>Jednotka měrného elektrického odporu je  $[\varrho] = \Omega\text{m}$ .

kde  $I$  je proud tekoucí kvádrem.

Při redukci kvádrů na plošný útvar ( $w \rightarrow 0$ ), znázorněný na obr. 2.1, zavedeme veličiny: plošná hustota elektrického proudu  $J_s$ , povrchová rezistivita  $\varrho_s$  ( $\frac{\varrho}{w} \rightarrow \varrho_s$ ) a plošný odpor  $R_s$ , pro které platí

$$J_s = \frac{I_s}{W}, \quad (2.14)$$

$$\varrho_s = \frac{E}{J_s} = \frac{U W}{I_s L}, \quad (2.15)$$

$$R_s = \frac{U}{I_s} = \varrho_s \frac{L}{W}. \quad (2.16)$$

kde  $I_s$  je proud tekoucí plochou. Jednotka plošného odporu je  $[R_s] = \Omega$ . Aby bylo možné od sebe jednoduše oddělit veličiny  $\varrho_s$  a  $R_s$ , které mají stejné rozměry jednotek, je běžné zavádět pro povrchovou rezistivitu jednotku  $[\varrho_s] = \Omega/\square$ .

## 2.2 Elektron v elektromagnetickém poli

Pohybová rovnice pro posuv Fermiho koule popisující částice, na které působí síla  $\vec{F}$ , je dána vztahem

$$\hbar \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta \vec{k} = \vec{F}, \quad (2.17)$$

kde člen  $\hbar(d/dt)\delta\vec{k}$  odpovídá zrychlení volných částic a vliv srážek je reprezentován členem  $\hbar\delta k/\tau$ . Umístíme-li částici do homogenního magnetického pole  $\vec{B}$ , můžeme zapsat její pohybovou rovnici jako [57, 58]

$$\hbar \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta \vec{k} = m_e \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = \vec{F} = -e \left( \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right), \quad (2.18)$$

kde  $\vec{F} = -e \left( \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right)$  je Lorentzova síla působící na elektron. Síla  $\vec{F}_e = -e\vec{E}$  urychluje elektron proti směru elektrického pole. Při pohybu elektronu konstantní rychlostí  $\vec{v}$  v rovině  $xy$  kolmo ke statickému magnetickému poli  $\vec{B} = (0, 0, B)$  dochází ke stáčení elektronu díky síle  $\vec{F}_m = -e \left( \vec{v} \times \vec{B} \right)$ , kde  $\vec{B}$  je vektor magnetické indukce. Síla  $\vec{F}_m$  je rovna dostředivé síle  $\vec{F}_d$  působící na elektron, který se pohybuje po kružnici. Pro elektron platí

$$\vec{F}_m = evB = m_e \frac{v^2}{r} = \vec{F}_d, \quad (2.19)$$

kde  $r$  je poloměr kružnice, po které se elektron pohybuje, a  $m_e$  je hmotnost elektronu. Z rovnice 2.19 můžeme vyjádřit cyklotronovou frekvenci [57, 58]

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m_e}. \quad (2.20)$$

Pohybové rovnice pro jednotlivé směry v kartezském souřadném systému z rovnice 2.18 při magnetickém poli  $\vec{B} = (0, 0, B)$  jsou [57, 58]

$$\begin{aligned} m_e \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x &= -e (E_x + v_y B), \\ m_e \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y &= -e (E_y - v_x B), \\ m_e \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z &= -e E_z. \end{aligned} \quad (2.21)$$

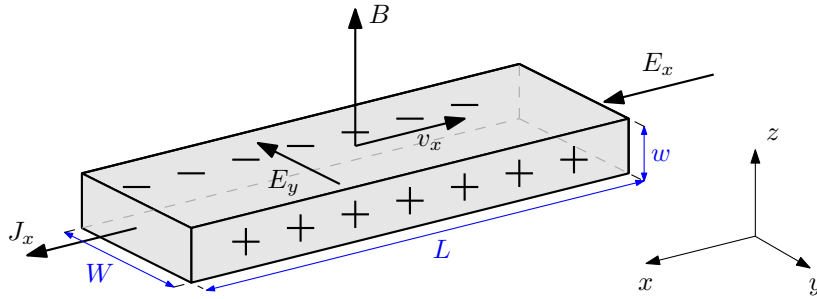
V ustáleném stavu a statickém elektrickém poli jsou časové derivace z rovnic 2.21 rovny nule, takže po dosazení  $\omega_c$  do rovnice 2.21 dostaneme

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y, \quad (2.22)$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y + \omega_c \tau v_x, \quad (2.23)$$

$$v_z = -\frac{e\tau}{m_e} E_z. \quad (2.24)$$

## 2.3 Hallův jev



**Obrázek 2.2:** Schématická ilustrace Hallova jevu. Proud  $I$  proudí ve směru hustoty elektrického proudu  $J_x$  skrz vodičný trámek o šířce  $W$ , délce  $L$  a hloubce  $w$  a elektron se pohybuje ve směru jeho rychlosti  $v_x$ . Trámek je vložen do magnetického pole  $B$  kolmého na tento trámek, díky kterému na elektron začne působit Lorentzova síla, která způsobuje vychýlení elektronu do strany trámku a indukování elektrického pole  $E_y$ . Velikost tohoto indukovaného pole pak můžeme zjistit z měření Hallova napětí  $V_H$ , kterým měříme potenciálový rozdíl mezi náboji po stranách trámku.

Pokud necháme vodičem ve tvaru kvádru (obr. 2.2) procházet proud ve směru osy  $x$  a tento vodič vložíme do magnetického pole, začnou se elektrony vychylovat vlivem Lorentzovy síly ve směru osy  $y$ . V tomto směru však nemůže téci proud a rychlost  $v_y$  musí být rovna nule. Z rovnice 2.22 po dosazení  $v_y = 0$  plyne

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x. \quad (2.25)$$

Dále je z rovnic 2.21 zřejmé, že musí existovat elektrické pole  $E_y$ , pro které platí

$$E_y = v_x B = -\frac{e\tau}{m_e} E_x B. \quad (2.26)$$

Toto indukované elektrické pole působící na šířce trámku  $W$  můžeme měřit jako Hallovo napětí, které je definováno jako potenciálový rozdíl přes šířku trámku, nebo jej můžeme definovat pomocí tekoucího proudu jako:

$$V_H = E_y W = -\frac{BI}{nwe}, \quad (2.27)$$

$$I = J_x W w = -nev_x W w. \quad (2.28)$$

Definujeme Hallovu konstantu (Hallův koeficient) [57, 58]

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{E_y}{\sigma E_x B} = \frac{eB\tau E_x/m_e}{ne^2\tau E_x B/m_e} = -\frac{1}{ne}. \quad (2.29)$$

Tato veličina je záporná pro volné elektrony a měření  $R_H$  je důležitou metodou měření koncentrace nosičů náboje. Pro kladně nabitě částice by tento Hallův koeficient vyšel jako  $R_H = 1/qn$ . Z tohoto důvodu může nabývat Hallův koeficient i kladných hodnot pro některé kovy, nebo pro polovodiče, kde převládá děrová vodivost [58]. V systémech, kde jsou zastoupeny oba typy nosičů náboje s různými pohyblivostmi, je nutné pro Hallovu konstantu tyto nosiče započítat. Typickým příkladem systému s oběma nosiči náboje jsou polokovy a Hallův koeficient lze u nich přepočítat podle vztahu

$$R_H = \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{e(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2}. \quad (2.30)$$



## 3 Povrch SiO<sub>2</sub> a jeho vodivost

Oxid křemičitý je stále jeden z nejpoužívanějších dielektrických materiálů ve světě polovodičů. Při výrobě integrované elektroniky, kde je kladen důraz na miniaturizaci, je SiO<sub>2</sub> nahrazován izolátory s vyšší dielektrickou pevností, např. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a HfO<sub>2</sub>, které jsou obvykle nanášeny metodou depozice atomárních vrstev (ALD – *Atomic Layer Deposition*) [59]. Vyšší dielektrická pevnost umožňuje nanášet podstatně tenčí izolační oxidy při zachování stejné kapacity. Vrstva SiO<sub>2</sub> umožňuje oddělit kovové elektrody od polovodičů a zároveň jednotlivé části integrovaných obvodů, a stala se tak základem pro výrobu struktur v uspořádání kov-izolátor-kov (MIM – *Metal-insulator-metal*) a kov-izolátor-polovodič (MOS – *Metal-oxide-semiconductor*). Dále má také velké využití ve výrobě polem řízených tranzistorů (MOSFET – *Metal-oxide-semiconductor Field-effect Transistor*) [60, 61].

Při využití SiO<sub>2</sub> vrstvy v senzorech/biosenzorech (např. se sensorickým materiálem grafenem), kde jednotlivé elektronické části nemohou být zcela odděleny od prostředí, je nutné znát povrchové vlastnosti této oxidové vrstvy. Již v předchozích studiích bylo dokázáno, že se zvýšením relativní vlhkosti (RH – *Relative Humidity*) roste pokrytí povrchu SiO<sub>2</sub> molekulami vody, díky kterým exponenciálně roste rychlost šíření náboje po povrchu SiO<sub>2</sub> (roste povrchová vodivost) [7, 62–66]. V následující části jsou popsány základní vlastnosti SiO<sub>2</sub> vrstvy, princip šíření náboje na povrchu oxidu a vliv molekul vody na vodivost povrchu SiO<sub>2</sub>.

### 3.1 Vlastnosti SiO<sub>2</sub> vrstvy

Základní strukturní jednotka většiny pevných forem oxidu křemičitého je tetraedr s atomem křemíku uprostřed a se čtyřmi kyslíky ve vrcholech tetraedru spojených kovalentními vazbami. Vazebný úhel mezi jednotlivými atomy O–Si–O může nabývat úhlů v rozmezí od 120° až do 180°. Díky této vlastnosti se amorfnní SiO<sub>2</sub> může navázat na krystalický povrch křemíku bez potrhání jednotlivých vazeb [67]. Relativní permitivita, která určuje kolikrát se zmenší elektrické pole uvnitř dielektrika, se pro oxid křemičitý pohybuje v rozmezí  $\epsilon_r = 3,7–3,9$  [60]. Odolnost SiO<sub>2</sub> vrstvy vůči elektrickému poli je definována jako dielektrická pevnost ( $\approx 10^7$  V/cm), která definuje velikost nejnižšího napětí, při kterém dojde k průrazu dielektrika v závislosti na tloušťce. S dielektrickou pevností souvisí vysoký měrný elektrický odpor ( $\approx 10^{17}$  Ωcm), který dělá z SiO<sub>2</sub> vrstvy velmi dobrý izolátor. Velmi důležitou vlastností SiO<sub>2</sub> je také jeho nízká teplotní expanze (řádově podobná čistému křemíku), díky které mají křemíkové desky s vrstvou SiO<sub>2</sub> nízké pnutí ve vrstvách [61, 67].

Nejběžnější metodou růstu oxidů je termální oxidace, patřící mezi techniky depozice z plynné fáze (CVD). Termální oxidace obecně probíhá při teplotách od 400–1200 °C v čisté křemenné vyhřívané trubici za stálého toku procesních plynů. Křemíkové desky jsou zde umístěny tak, že tok plynů je nasměrován kolmo na tyto desky, které jsou nastojato umístěny v křemenných lodičkách. Tato metoda růstu oxidů se dále rozděluje na tzv. „suchou“ a „mokrou“ oxidaci. U „suché“ oxidace jsou procesními plyny O<sub>2</sub>

a  $N_2$ , zatímco u „mokrých“ oxidací se na procesu oxidace podílí navíc molekuly vody. Molekuly vody se při „mokrých“ oxidacích získávají buď konstantním tokem kyslíku přes přehřátý probublávač (*bubbler*) s velmi čistou vodou, nebo se tyto molekuly vody získávají reakcí plynů  $H_2$  a  $O_2$ <sup>1</sup>. „Mokrých“ oxidů rostou přibližně 10× rychleji než „suché“ oxidy za dané teploty, ale vyznačují se vyšší pórovitostí a nižší dielektrickou pevností. Do prostoru mezi jednotlivými atomy amorfni oxidové vrstvy se mohou dostávat různé plyny, molekuly vody, nebo také iontové kontaminace způsobené např.  $Na^+$  a  $K^+$  ionty. Veškeré tyto kontaminanty dále pak snižují dielektrickou pevnost těchto oxidů [68, 69]. Z tohoto důvodu se pro růst tenkých oxidů využívá v zásadě „suchá“ metoda oxidace a pro tlusté oxidy se využívá kombinace metod „suchá-mokrý-suchá“ oxidace, díky čemuž se porézní oxid uzavře mezi dvě kvalitnější oxidové vrstvy [67].

Dalšími metodami depozice z plynné fáze  $SiO_2$  jsou plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), atmosférická depozice z plynné fáze (APCVD – *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*), nízkotlaká depozice z plynné fáze (LPCVD – *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) a již zmiňované ALD. Oxidové vrstvy lze nanášet i technikami depozice z pevné fáze (PVD – *Physical Vapor Deposition*), ale takto nanášené vrstvy mají obecně horší vlastnosti, než vrstvy nanášené z plynné fáze.

## 3.2 Vodivost povrchu $SiO_2$

Podle Shockleyho et al. [62] povrchová vodivost  $SiO_2$  silně závisí na polaritě molekul, kterými byl povrch ošetřen. Polární molekuly, jako methanol nebo voda, zvyšují vodivost povrchu a naopak nepolární molekuly, jako benzen, snižují vodivost povrchu. Za normálních podmínek jsou v ovzduší přítomny molekuly vody, jejíž přítomnost má tedy zásadní vliv na povrchovou vodivost  $SiO_2$ . Závislost vodivosti povrchu  $SiO_2$  dále zkoumali Ho et al. [19] a Castagne et al. [65] a vytvořili model ekvivalentního elektrického obvodu popisující nabíjecí a vybíjecí proudy způsobené migrováním náboje na povrchu oxidu. Voorthuyzen et al. [7] také zjistili, že kontaminace povrchu oxidu draselnými a sodnými ionty snižuje povrchovou rezistivitu oxidu, a tento jev ověřili oplachem povrchu deionizovanou vodou, který odstranil tyto ionty, v důsledku čehož se povrchová rezistivita zvýšila. Dále na povrch aplikovali různé chemické sloučeniny zamezující přístupu vody a zkoumali jejich vliv na povrchovou rezistivitu (výsledky jsou znázorněny v tabulce 3.1).

Na atomární úrovni může být vodivost povrchu  $SiO_2$  vysvětlena pomocí kombinace BET (Brunauer, Emmet a Teller) teorie o kondenzaci molekul na povrchu a takzvaného modelu přeskokování elektronů (*electron hopping model*) [7, 65, 66]. Na druhou stranu z makroskopického hlediska může být přesun náboje na povrchu oxidu určen pomocí dvoudimenzionální difúzní rovnice [7, 63, 65, 66].

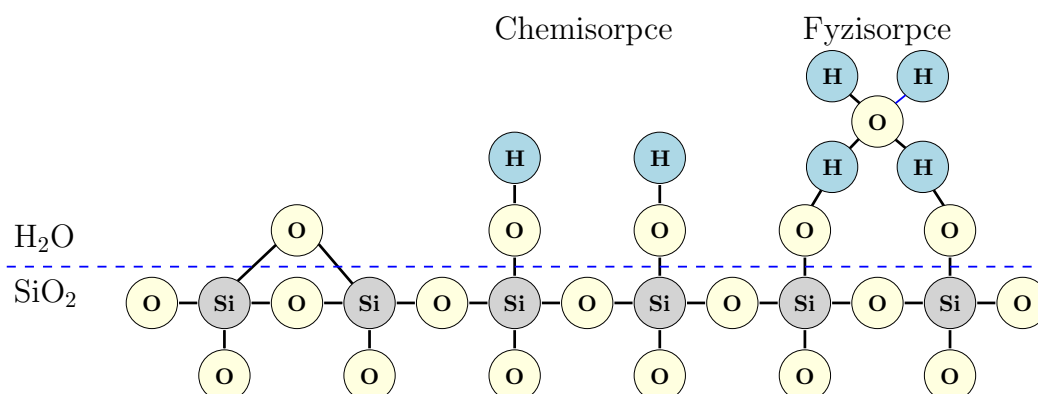
---

<sup>1</sup>Obecně je reakční metoda preferovanější z důvodu vysoké čistoty molekul vody.

**Tabulka 3.1:** Velikosti povrchové rezistivity pro různě upravený povrch SiO<sub>2</sub> podle Voorthuyzena et al. [7] při relativní vlhkosti 100 %.

Úprava povrchu SiO <sub>2</sub>	$\rho_s$ ( $\Omega/\square$ )
Neupravený povrch	$10^{10}$
Deionizovaná voda	$10^{12}$
HMDS – hexamethyldisilazan	$10^{15}$
DCDMS – dichlordimethylsilan	$10^{16}$
TMVS – trimethoxyvinylsilan	$10^{14}$

### 3.3 BET teorie a hydrofilnost povrchu



**Obrázek 3.1:** Schéma adsorpce molekul vody na povrchu SiO<sub>2</sub>. Postupné znázornění povrchu SiO<sub>2</sub> bez adsorbovaných molekul vody, molekul vody adsorbovaných chemisorpcí ve formě –OH vazeb a fyzisorpcí, kde je na chemisorbované –OH vazby přichycena molekula vody. Fyzisorbovaná vazba je tvořena vodíkovými můstky.

Existují dva typy adsorpce molekul vody, které se vyskytují na povrchu SiO<sub>2</sub>, a to chemisorpce a fyzisorpce (obr. 3.1). Chemisorbované molekuly jsou vázány chemickou vazbou (Si–OH). Tento proces adsorpce je nevratný při teplotách do 180 °C. Při teplotách mezi 180–400 °C je chemisorpce vratný proces, avšak nad 400 °C dochází k desorpci veškerých adsorbovaných molekul vody a žádná další chemisorpce vody již není možná. Proces fyzisorpce probíhá na chemisorbovaných molekulách vody a za pokojových podmínek je vratným procesem [7]. Termodynamickou rovnováhu mezi vypařováním a kondenzací fyzisorbovaných molekul vody popisuje BET teorie (Brunauer, Emmet a Teller) [70]. BET teorie popisuje místa bez adsorbovaných molekul a místa s monovrstvou nebo s více vrstvami vody. Míra zaplnění povrchu jednou nebo více vrstvami vody je dána mírou pokrytí  $R_c$ , závisující na relativní vlhkosti  $RH$  podle vztahu [65]

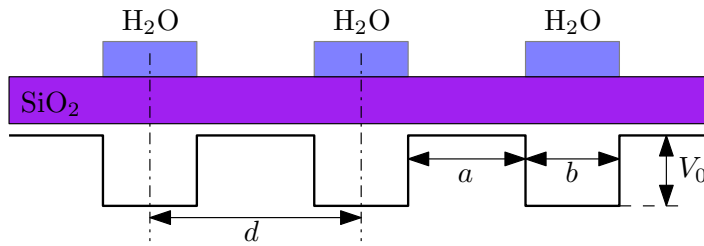
$$R_c = \frac{k \cdot RH}{1 + (k - 1) \cdot RH}, \quad (3.1)$$

kde  $k$  je bezrozměrná konstanta specifická pro danou úpravu a čistotu povrchu. Pro neupravený povrch SiO<sub>2</sub> je tato konstanta rovna hodnotě  $k = 0,05$  [7]. U upraveného povrchu může být tato konstanta řádově vyšší, jako např. v práci Konečného et al. [66],

kde nabývala hodnoty  $k = 2,7$  na povrchu  $\text{SiO}_2$  s odškrabanou vrstvou grafenu. Toto mnohonásobné navýšení konstanty  $k$  je dáno zvýšenou drsností povrchu  $\text{SiO}_2$ , způsobenou poškrábáním povrchu mikroskopem atomárních sil, a zbytky uhlíku z odškrabaného grafenu. Tato zvýšená drsnost a zbytky po grafenu zvyšují schopnost vázat molekuly vody na tento povrch a zvyšuje se tak jeho hydrofilnost.

Zvýšení hydrofilnosti se dá docílit vystavením povrchu substrátu kyslíkovému plazmatu, čištěním substrátu v chemické sloučenině zvané *Piranha* (směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku v poměru  $3 \text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{H}_2\text{O}_2$ ), nebo vystavením povrchu zředěné kyselině chlorovodíkové [71]. Hydrofobnost povrchu je možné zvýšit pokrytím povrchu substrátu chemickými látkami s  $-\text{CH}_3$  zakončením. Tyto látky poté znesnadní adsorpci vody na povrchu  $\text{SiO}_2$ , případně zcela zabrání adsorpci vody při úplném pokrytí povrchu. Mezi tyto látky patří například trimethylchlorsilan (TMS), triethoxymethylsilan (TEMS), trimethoxyvinylsilan (TMVS), dichlordimethylsilan (DCDMS) nebo hexamethyldisilazan (HMDS) [7, 72]. Nejběžněji používanou látkou pro zvýšení hydrofobnosti povrchu je v litografickém průmyslu HMDS.

### 3.4 Model přeskokování elektronů



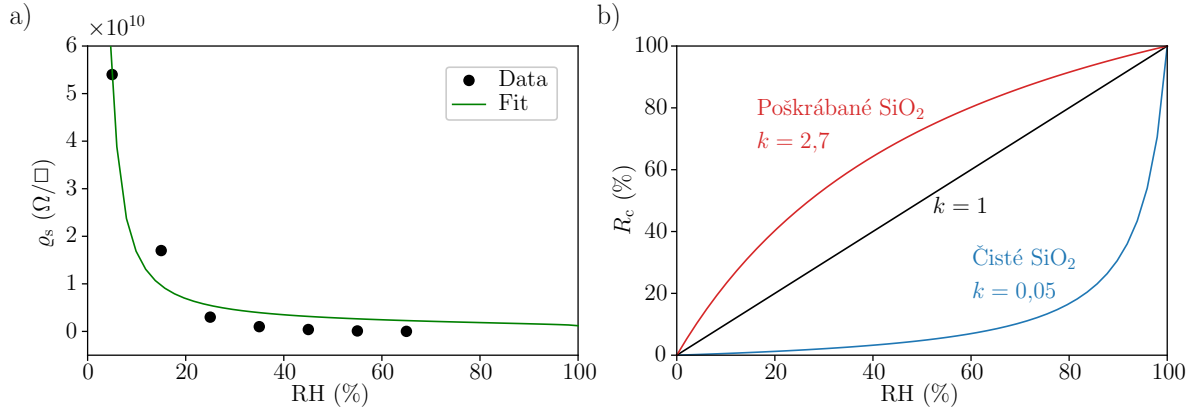
**Obrázek 3.2:** Schéma potenciálových bariér na povrchu  $\text{SiO}_2$ . Jednotlivé oblasti shluků molekul vody na povrchu  $\text{SiO}_2$  jsou zde odděleny vzdáleností  $d$  a samotná velikost těchto shluků odpovídá velikosti  $b$ .  $V_0$  odpovídá výšce potenciálové bariéry jednotlivých částí  $\text{SiO}_2$  bez adsorbovaných molekul vody a velikost  $a$  odpovídá šířce této bariéry.

V BET teorii se v principu předpokládá, že adsorpce molekul vody na povrchu není uniformní, ale že existují místa, kde se voda nevyskytuje vůbec, místa s jednou monovrstvou vody a místa s několika vrstvami molekul vody. Model přeskokování elektronů vychází z předpokladu, že se elektron přesouvá po povrchu tunelováním mezi místy s fyzisorbovanými molekulami vody a místa s čistým povrchem oxidu fungují jako potenciálové bariéry [65]. Schéma povrchu oxidu s místy adsorbované vody je znázorněno na obr. 3.2.

Povrchová rezistivita, daná modelem přeskokování elektronů, je rovna [65, 66]

$$\varrho_s = \varrho_s^{(RH=100\%)} \exp \left\{ \left( -a \frac{\sqrt{2m_e V_0}}{\hbar} \right) \right\}, \quad (3.2)$$

kde  $\varrho_s^{(RH=100\%)}$  je povrchová rezistivita při relativní vlhkosti 100%,  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta,  $V_0$  je výška potenciálové bariéry a  $a$  je



**Obrázek 3.3:** Ukázka naměřených dat z Konečný et al. [66]. a) Znázornění naměřených hodnot povrchové rezistivity  $\text{SiO}_2$  povrchu pro relativní vlhkosti 5–65 % a proložení těchto dat exponenciální rovnicí 3.3, popisující závislost povrchové rezistivity na relativní vlhkosti. b) Znázornění míry pokrytí povrchu  $\text{SiO}_2$  molekulami vody v závislosti na vlhkosti dané rovnicí 3.1 pro různé konstanty  $k$ , které definují povrch  $\text{SiO}_2$  a souvisí s hydrofilností povrchu. Jednotlivé křivky odpovídají experimentálně naměřenými daty (červeně), lineární závislosti (černě) a typickému povrchu čistého  $\text{SiO}_2$  (modře).

vzdálenost mezi hranami potenciálové bariéry. Vzdálenost  $a$  závisí na relativní vlhkosti<sup>2</sup> a vyjadřuje průměrnou velikost míst s čistým  $\text{SiO}_2$ . Při předpokladu, že šířka místa s adsorbovanou vodou  $b$  nezávisí na  $RH$  (respektive pokud s rostoucí vlhkostí roste pouze počet míst s adsorbovanou vodou a ne plocha těchto míst), pak pro rovnici 3.2 platí [65, 66]

$$\varrho_s = \varrho_s^{(RH=100\%)} \exp \left\{ \left( -\frac{\sqrt{2m_e V_0}}{\hbar} b \sqrt{\frac{1-RH}{k \cdot RH}} \right) \right\}. \quad (3.3)$$

Na obr. 3.3a je znázorněna závislost naměřených dat povrchové rezistivity na relativní vlhkosti a proložení těchto dat pomocí rovnice 3.3 [66].

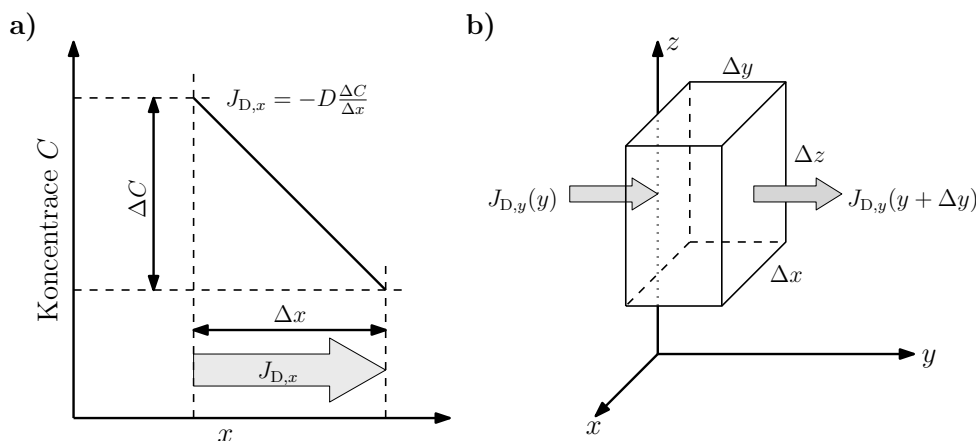
## 3.5 Difúze

Pro šíření potenciálu na povrchu oxidu byl použit model difúze. Teorie difúze popisuje samovolný tok částic z oblasti s vyšší koncentrací částic do oblasti s nižší koncentrací částic. Rovnice popisující proces difúze se nazývají Fickovy zákony podle práce Adolfa Ficka z roku 1855 [73].

První Fickův zákon popisuje tok difundujících částic, které mohou být atomy, molekuly nebo ionty. V izotropním prostředí v jedné dimenzi může být tento tok popsán rovnicí

$$J_{D,x} = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3.4)$$

<sup>2</sup>Pro malá  $k$  platí  $\frac{b}{a} \approx \sqrt{\frac{k \cdot RH}{1-RH}}$ , z čeho vyplývá  $a = d - b = b \left( \sqrt{\frac{1-RH}{k \cdot RH}} - 1 \right)$ .



**Obrázek 3.4:** Znázornění teorie difúze. a) Ilustrace prvního Fickova zákona v jedné dimenzi, kde  $J_{D,x}$  popisuje tok jednotlivých atomů, molekul nebo iontů. b) Nekonečně malý testovací objem, ve kterém je znázorněna komponenta difúzního toku v ose  $y$ . Komponenty difúzního toku v ostatních osách jsou analogické, ale pro přehlednost obrázku nejsou zobrazeny.

kde  $J_{D,x}$  je tok částic ve směru osy  $x$ ,  $C$  je koncentrace těchto částic a  $D$  je takzvaný difúzní koeficient (difuzivita). Negativní znaménko popisuje opačný směr difúzního toku oproti gradientu koncentrace. Ilustrace prvního Fickova zákona v jedné dimenzi je znázorněna na obr. 3.4a. První Fickův zákon můžeme jednoduše převést do tří dimenzí ve tvaru

$$\vec{J}_D = -D\vec{\nabla}C,^3 \quad (3.5)$$

kde  $C$  je skalární pole koncentrací  $C(x, y, z, t)$  a vektor gradientu koncentrace vždy směřuje do směru nejvyššího nárůstu koncentračního pole a jeho velikost se rovná maximální rychlosti nárůstu koncentrace v daném bodě. Ilustrační zobrazení difúzního toku v nekonečně malém testovacím objemu je znázorněno na obr. 3.4b. Pro přehlednost je zde zobrazena pouze komponenta toku v ose  $y$ . Komponenty difúzního toku v osách  $x$  a  $z$  jsou analogické.

## 3.6 Šíření potenciálu na povrchu oxidu

Kombinací Ohmova zákona pro plochu

$$\vec{J}_s = -\rho_s^{-1}\vec{\nabla}U_{SP},^4 \quad (3.6)$$

kde  $U_{SP} = U_{SP}(x, y, t)$  je povrchový elektrický potenciál, a rovnice kontinuity při zachování náboje

<sup>3</sup>Operátor nabla je v tomto případě třírozměrný a je roven  $\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ .

<sup>4</sup>Operátor nabla je v tomto případě dvourozměrný a je roven  $\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}\right)$ .

$$\frac{\partial \rho_{2D}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s, \quad (3.7)$$

kde  $\rho_{2D} = \rho_{2D}(x, y, t)$  je povrchová (dvoudimenzionální) hustota náboje, získáme difúzní rovnici popisující přesun náboje po povrchu SiO<sub>2</sub> analogickou druhému Fickovu zákonu ve tvaru [66]

$$\frac{\partial \rho_{2D}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\varrho_s^{-1} \vec{\nabla} U_{SP}). \quad (3.8)$$

Uvažujme vzájemný vztah mezi povrchovou hustotou náboje  $\rho_{2D}$  a povrchovou kapacitancí  $C_s$  podle vztahu

$$\rho_{2D} = C_s U_{SP} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{w} U_{SP}, \quad (3.9)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita SiO<sub>2</sub>. Dále pokud předpokládáme vzájemnou relaci mezi difúzním koeficientem  $D_s = D_s(x, y)$  a povrchovou rezistivitou  $\varrho_s = \varrho_s(x, y)$  popsanou následujícím vztahem

$$D_s = \left( \frac{1}{\varrho_s C_s} \right) = \left( \frac{w}{\varrho_s \varepsilon_0 \varepsilon_r} \right), \quad (3.10)$$

poté dosazením výrazů 3.9 a 3.10 do rovnice 3.8 získáme dvoudimenzionální difúzní rovnici popisující šíření povrchového potenciálu po povrchu izolantu ve tvaru

$$\frac{\partial U_{SP}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_s \vec{\nabla} U_{SP}) = \vec{\nabla} D_s \vec{\nabla} U_{SP} + D_s \Delta U_{SP}.^5 \quad (3.11)$$

Při předpokladu, že difúzní koeficient  $D_s$ , (respektive povrchová vodivost  $\varrho_s = const \neq \varrho_s(x, y)$ ) nezávisí na souřadnicích  $x, y$  a je konstantní  $D_s = const \neq D_s(x, y)$ , pak lze rovnici 3.11 zjednodušit do tvaru dvoudimenzionální difúzní rovnice na homogenním povrchu oxidové vrstvy

$$\frac{\partial U_{SP}}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 U_{SP}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_{SP}}{\partial y^2} \right). \quad (3.12)$$

---

<sup>5</sup>  $\Delta$  je v tomto případě skalární Laplaceův operátor ve dvou rozměrech a je roven  $\Delta = \nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ .



## 4 Sondová rastrovací mikroskopie

Sondová rastrovací mikroskopie (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) je skupina technik umožňujících zkoumání základních vlastností povrchu až na atomární úrovni. Techniky jsou založeny na detekci interakcí mezi sondou (s vrcholovým poloměrem v řádu nanometrů) a povrchem substrátu. Sonda se nad povrchem pohybuje v řádcích a její pohyb je řízen piezomanipulátory. Informace o interakcích jsou ukládány v každém bodě rastru a následně jsou převedeny do formy topografického nebo jiného snímku.

Historicky první SPM technikou byla rastrovací tunelová mikroskopie (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) představena Gerdem Binnigem a Heinrichem Röhlerem v roce 1981 [74], kteří zobrazovali (110) povrch  $\text{CaIrSn}_4$  a (110) povrch Au. Dalšími zobrazovanými povrchy byly Si(111) a GaAs(111) [75]. Při experimentech se projevilo silové působení mezi hrotem a substrátem. Toto silové působení se stalo základem pro sestavení mikroskopu atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*) v roce 1986 Gerdem Binnigem, Calvinem F. Quatem a Christophem Gerberem. Metoda AFM byla schopna měřit síly řádově  $10^{-18}$  N s laterálním rozlišením 3 nm. Důležitou vlastností této metody byla možnost měření nevodivých substrátů bez destrukce povrchu při rastrování [76]. O rok později již bylo možné měřit AFM s laterálním rozlišením pod 2,5 Å [77].

Dalšími významnými a postupně se vyvíjejícími SPM technikami byly mikroskopie magnetických sil (MFM – *Magnetic Force Microscopy*), umožňující měření statických a dynamických magnetických polí [78, 79], mikroskopie elektrostatických sil (EFM – *Electrostatic Force Microscopy*), schopná měřit elektrostatické síly [80, 81] a Kelvinova silová mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*), detekující kontaktní potenciálový rozdíl s rozlišením pod 0,1 mV [82, 83].

### 4.1 Kelvinova silová mikroskopie

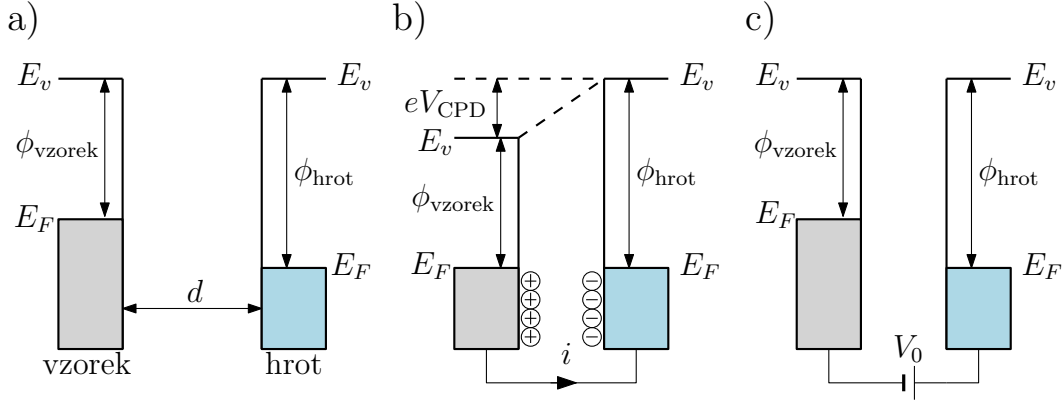
Kelvinova silová mikroskopie je metoda detekující kontaktní potenciálový rozdíl mezi hrotem a vzorkem. KPFM metody dělíme na jednokrokové (*Single Pass*) nebo dvoukrokové metody (*Double Pass*). U jednokrokové metody je kontaktní potenciálový rozdíl měřen spolu s topografií vzorku, zatímco u dvoukrokové techniky je KPFM měřeno až po získání topografie z AFM.

Kelvinova silová mikroskopie byla poprvé představena roku 1991 v práci Nonnenmachera et al. a umožňovala současně zobrazovat topografii i kontaktní potenciálový rozdíl s laterálním rozlišením pod 50 nm [82].

Pomocí KPFM sondy je možné detekovat kontaktní potenciálový rozdíl  $V_{\text{CPD}}$  daný vztahem

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\phi_{\text{hrot}} - \phi_{\text{vzorek}}}{-e}, \quad (4.1)$$

kde  $\phi_{\text{hrot}}$  je výstupní práce hrotu a  $\phi_{\text{vzorek}}$  je výstupní práce vzorku. Pokud je vzdálenost mezi povrchem a hrotem velká, nedojde k žádnému ovlivnění jejich Fermiho hladin



**Obrázek 4.1:** Znázornění změn energiových hladin při přiblížení hrotu k povrchu kovového vzorku [61].

(obr. 4.1a). Při přiblížení hrotu k povrchu dojde k vyrovnání Fermiho hladin a vytvoření napětí  $V_{\text{CPD}}$  (obr. 4.1b), které lze kompenzovat napětím s opačnou polaritou  $V_0$  (obr. 4.1c) [84].

U dvoustupňové metody Kelvinovy silové mikroskopie je v prvním kroku změřena topografie povrchu pomocí AFM techniky, většinou v pokleповém nebo bezkontaktním modu. V následujícím kroku se vodivá sonda vzdálí nad povrch o  $\Delta h$  ( $\approx 10\text{--}30\text{ nm}$ ) a opíše stejnou trajektorii. Protože se hrot pohybuje v konstantní výšce  $\Delta h$  nad povrchem, působící Waalsova síla je konstantní. Mezi hrot a substrát je přivedeno stejnosměrné  $V_0$  a střídavé  $V_{\sim} \sin(\omega t)$  napětí. Střídavé napětí generuje změny v elektrostatické síle. Celkovou elektrostatickou sílu lze rozdělit do tří složek<sup>1</sup>,  $F_{\text{DC}}$ ,  $F_{2\omega}$  a  $F_{\omega}$ , která je důležitá pro měření Kelvinovy silové mikroskopie a je rovna [84]

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z}(V_0 \pm V_{\text{CPD}})V_{\sim} \sin(\omega t), \quad (4.2)$$

kde  $\partial C(z)/\partial z$  je gradient kapacity mezi hrotem a povrchem,  $t$  čas a  $\omega$  je frekvence střídavého napětí nastavená na rezonanční frekvenci raménka. Při KPFM měření je v každém bodě rastru měněna zpětnovazebním členem hodnota napětí  $V_0$  tak, aby se vyrovnala hodnotě  $V_{\text{CPD}}$  a došlo k vynulování složky  $F_{\omega}$ .

V této práci se KPFM využívá pro mapování povrchu grafenu a šíření náboje kolem grafenu [85] nebo redukovaného oxidu grafenu [86]. Verdaguer et al. [85] zjistili, že s rostoucí dobou nabíjení a s rostoucím napětím roste povrchový náboj na izolované grafenové struktuře a rychlost poklesu tohoto náboje, šířícího se po povrchu  $\text{SiO}_2$ , roste s relativní vlhkostí. Shen et al. [86] popsali přesun náboje z nabitě do nenabitě struktury vyrobené z redukovaného grafen oxidu. Na práci navázal Konečný et al. [66, 87], který studoval šíření náboje mezi grafenovými strukturami, vyrobenými AFM litografií, na povrchu  $\text{SiO}_2$  a analyzoval difuzní koeficient a povrchovou rezistivitu škrábaného  $\text{SiO}_2$  povrchu pro různé vzdálenosti mezi strukturami.

<sup>1</sup> $F_{\text{DC}}$  způsobuje konstantní prohnutí raménka a  $F_{2\omega}$  je složka důležitá pro kapacitní mikroskopii.

## 5 Metody přípravy

V dnešní době lze většinu nanofabričních technik rozdělit do dvou velkých skupin a to do „bottom-up“ a „top-down“ metod. „Bottom-up“ techniky v zásadě začínají u atomů nebo molekul, které se uspořádají do větších shluků materiálu. Typickým příkladem těchto technik je příroda sama, kdy se z pár atomů postupně vytváří drobné organické sloučeniny, které nakonec vytvoří molekuly DNA, a pomocí nich jsou vytvořeny buňky tvořící složité organismy. Mezi tyto techniky, které se používají při výrobě nanostruktur, patří nanášecí techniky jako depozice atomárních vrstev (ALD – *Atomic Layer Deposition*), depozice z plynné fáze (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), epitaxe z molekulárních svazků (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) aj. „Top-down“ nanofabriční postup začíná u objemového materiálu, na kterém se rezistovými nebo bezrezistovými technikami vytváří dané struktury a nanostruktury. Mezi techniky tohoto přístupu výroby patří hlavně litografické a leptací metody.

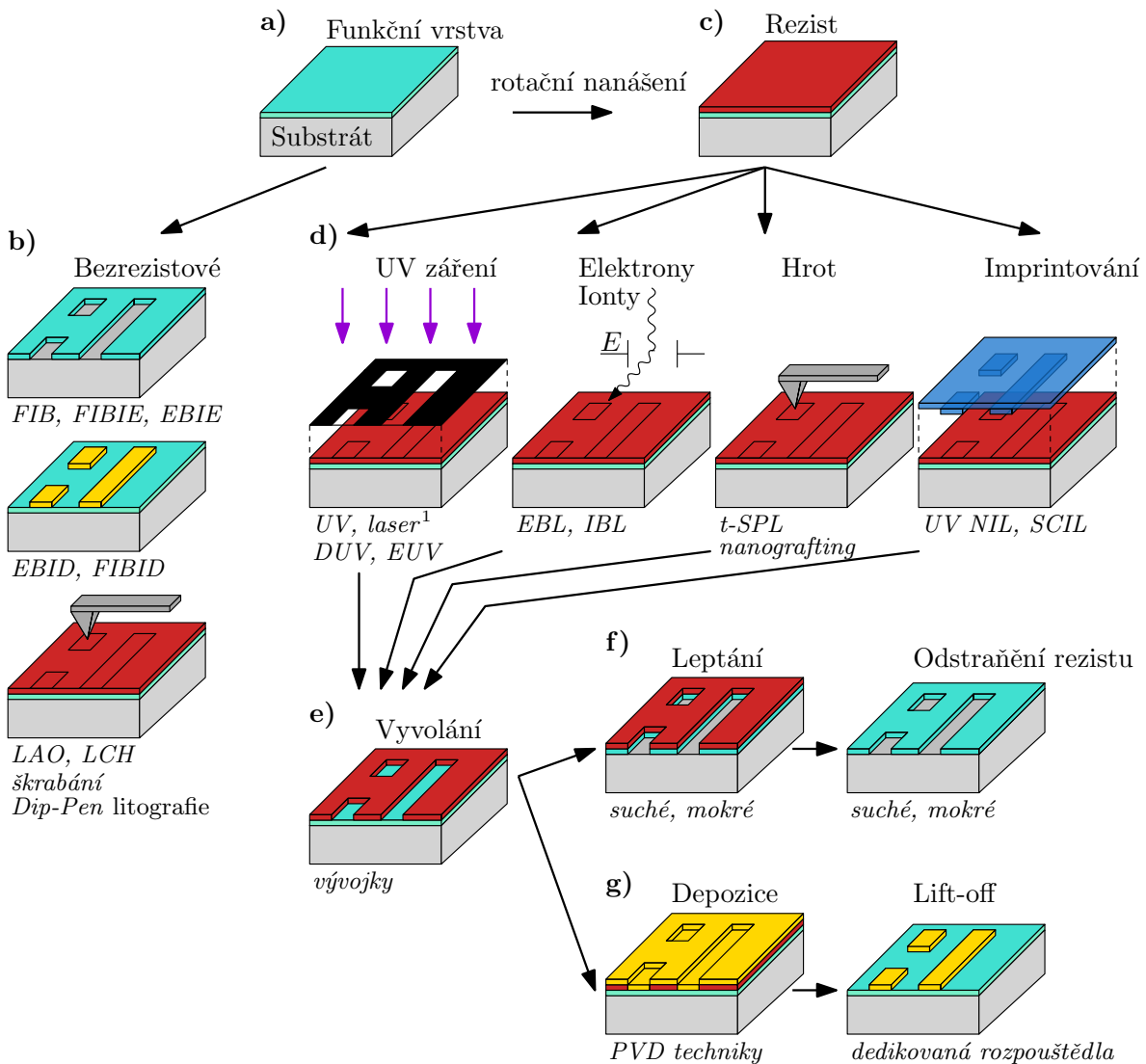
Ve většině výrobních postupů složitějších struktur se využívá kombinace obou těchto přístupů, nicméně většina kroků výroby je tvořena „top-down“ technikami. Výroba funkčních vzorků je komplikovaný proces, který se sestává z několika tzv. litografických kroků. Příkladem použití jednoho litografického kroku je výroba plazmonických struktur [88] nebo jednoduchých struktur pro měření transportních vlastností kovových vrstev (tvarování do jednoduchých struktur pro měření měrného odporu, pohyblivosti nosičů náboje, koncentrace nosičů náboje, Hallovy konstanty aj.). Při výrobě složitějších elektronických součástek integrovaných obvodů může být použito těchto litografických kroků v řádu desítek (operační zesilovače, senzory, diody, jednoduché paměti aj.), u výroby nejmodernějších procesorů může jejich počet dokonce přesahovat číslovku sto.

### 5.1 Litografické postupy

Typický litografický krok je znázorněn na obr. 5.1. Začíná se výběrem vhodného substrátu, případně substrátu s požadovanou funkční vrstvou (obr. 5.1a). Tento substrát je nutné řádně očistit od prachových částic a kontaminantů, díky kterým by mohlo dojít k otisku těchto nečistot (při některém z následujících kroků) do výsledných struktur na vzorku. Na takto připraveném substrátě jsou pak struktury vyráběny přímo bezrezistovými technikami (obr. 5.1b) nebo nepřímo za použití rezistu (obr. 5.1c). Rezist je nejčastěji polymerní látka, u které je za určitých podmínek možné lokálně měnit její vlastnosti, a je tak snadněji nebo hůře odstranitelná.

#### Techniky bez rezistu

Mezi bezrezistové techniky bychom mohli zařadit metody spočívající ve využití fokusovaného iontového/elektronového svazku pro leptání, nebo depozici materiálu. Pro leptání se používá přímo fokusovaný iontový svazek (FIB – *Focused Ion Beam*) nebo kombinace systému vstřikování plynů (GIS – *Gas Injection System*) s iontovým (FIBIE – *Focused Ion Beam Induced Etching*) nebo elektronovým (FEBIE – *Focused Electron Beam Induced Etching*) svazkem. Při těchto kombinovaných procesech se materiál,



**Obrázek 5.1:** Znárodnění jednoho typického litografického kroku při mikrofabricačních a nanofabricačních postupech skládající se z následujících kroků: a) Výběr substrátu případně substrátu s funkční vrstvou a jeho důkladné čištění od nečistot a prachových částic. b) Použití bezrezistových leptacích nebo nanášecích technik, které nepotřebují aktivní vrstvu. c) Rotační nanášení opticky, tepelně, nebo na osvit elektrony/ionty aktivní vrstvy (rezistu) na vzorek. d) Expozice rezistu pomocí světelného záření, osvětlením elektrony/ionty, hrotu AFM (tepelně nebo mechanicky) nebo pomocí kombinace osvit a razítkování. e) Vyvolání rezistu pomocí vývojky reagující s exponovanými částmi rezistu. f) Leptání substrátu a odstranění zbytků rezistu. g) Depozice kovu a tzv. lift-off (odplavení přebytečného kovu pomocí rozpuštění krycího rezistu).

tzv. prekurzor, indukuje (aktivuje) elektronovým/iontovým svazkem a v těchto místech začne rychleji reagovat s povrchem a odleptávat danou vrstvu. Typickým příkladem je použití plynu XeF<sub>2</sub>, který při osvitu ionty odleptává lokálně křemík. Mezi depoziční metody můžeme zařadit opět FIB (velmi malé toky iontů neodprašují materiál, ale ionty se implantují se do vrstev nebo deponují na povrch) a depozice indukované elektronovým (FEBID – *Focused Electron Beam Induced Deposition*) nebo iontovým svazkem (FIBID – *Focused Ion Beam Induced Deposition*). V těchto technikách se opět používá plynný prekurzor, který se osvitom (elektrony/ionty) rozkládá a deponuje se z něj kovový materiál [89]. Za bezrezistové metody lze považovat i techniky využívající hrot mikroskopu atomárních sil AFM (*Atomic Force Microscopy*). Jednou ze základních litografických AFM metod, je mechanické škrábání, kde se tvrzený hrot (obvykle pokrytý tenkou vrstvou diamantu) tlačí silou do povrchu a ten pak odškrabává daný materiál z povrchu vzorku. Při aplikaci stejnosměrného napětí na hrot můžeme pak techniky rozdělit na lokální anodickou oxidaci (LAO – *Local Anodic Oxidation*) a lokální katodickou hydrogenaci (LCH – *Local Cathodic Hydrogenation*), podle toho, jestli na hrot aplikujeme záporné nebo kladné napětí. Dalším příkladem bezrezistové AFM techniky je *Dip-Pen* nanolitografie, která slouží k nanášení materiálu z hrotu namočeného do inkoustu (roztok organických nebo anorganických molekul) [90].

### Techniky využívající rezist

Techniky, u kterých je nutné použít rezist, můžeme rozdělit do čtyř kategorií podle toho, co způsobuje změnu vlastností rezistu, a to: ultrafialové záření (UV – *Ultraviolet*), tok elektronů/iontů, hrot AFM nebo imprintování (obr. 5.1d). Kategorii založenou na UV záření můžeme dále rozdělit do dvou větších celků na metody maskové a bezmaskové. V prvním případě se rezist osvětluje skrz masku, v tom druhém se pro osvit používá laserový svazek. V případě, kdy laser svítí neustále do jednoho bodu a pohybuje se jen stolek se vzorkem, jde o tzv. vektorový zápis laserem. Tato metoda je relativně pomalá. Z tohoto důvodu je důležitým prvkem v optické sestavě laserových litografů (DWL – *Direct Laser Writer*) akustooptický modulátor světla vychylující svazek světla do stran (ve směru kolmém na posun stolku), díky kterému metoda umožňuje osvětlit větší plochu rezistu při jednom průjezdu v ose. Může obsahovat i druhý akustooptický modulátor definující intenzitu UV záření v daném místě a umožňující grey-scale litografii (po vyvolání má rezist lokálně různou tloušťku). Pro další zrychlení přímého zápisu laserem se v zařízení (MLA – *Maskless Aligner*) využívá prostorový optický modulátor světla, díky kterému se osvětlují větší plochy rezistu dané rozlišením a počtem pixelů×pixelů prostorového optického modulátoru, který se skládá ze samostatných programovatelných hliníkových mikrozrcadel [91].

Dalšími zařízeními využívající UV záření k osvitu rezistu jsou projekční litografy osvětlující vzorek přes masku. Tato maska se skládá ze skleněné desky pokryté pro světlo nepropustným materiálem, ve kterém jsou díry v místech, kde má světlo procházet. Tyto projekční litografy můžeme rozdělit na *Mask Aligner* a *Stepper*. *Mask Aligner* osvětluje substrát v poměru 1:1 (maska:substrát) a design na masce projekčně přenese přímo na substrát. *Mask Alignery* jsou stále nejvíce využívané zařízení v průmyslu pro

výrobu integrovaných součástek a typicky pracují na vlnové délce 365 nm. Pro zvýšení rozlišení osvitu se začalo využívat projekční litografie v poměru 4:1 a více v zařízení *Stepper* (maskám pro *Steppery* se říká *reticle*). Dlouhodobým standardem v průmyslu byly *Steppery* s vlnovou délkou 193 nm. Dalším vývojovým skokem UV litografie bylo vytvoření nejmodernějších EUV (*Extreme UV*) *Stepperů* pracujících na vlnové délce 13,5 nm. Na takto nízké vlnové délce není možné použít projekční masku a z tohoto důvodu se zde využívá odrazných masek.

Metodami využívajícími urychlené elektrony/ionty jsou elektronová litografie EBL (*Electron Beam Lithography*) a iontová litografie IBL (*Ion Beam Lithography*). Elektrony/ionty jsou v těchto metodách vychylovány elektrostatickými a elektromagnetickými čočkami a dopadají na rezist na vzorku, kde reagují s rezistem, který je následně vyvolán [89].

Do metod využívající hrot AFM patří například teplotní sondová rastrovací mikroskopie (t-SPL – *Thermal Scanning Probe Lithography*) a tzv. nanoštěpování (*Nanografting*). T-SPL používá speciálně upravené raménko ve kterém protékající proud zahřívá oblast hrotu. Tento zahřátý hrot při rastrování rozkládá nebo přímo odpařuje rezist v místě dotyku.

Poslední skupinou technik využívající rezist jsou založené na vtiskování (imprintování). Razítko (*Stamp*), na kterém jsou dané struktury vytvořeny, se zamáčkne do UV aktivního rezistu a po zalisování razítka se tímto světlem vytvrdí. Pro nanoimprintovací litografii (UV NIL – *Nanoimprint Lithography*) se historicky používala tvrdá razítka (tzv. *hard-NIL*). Razítko bylo vytvořeno z masivní křemenné desky a oblast osvitu byla přibližně jen  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ . Tuto techniku nahradila variace NIL s měkkým razítkem (*soft-NIL*). Měkké razítko může přizpůsobit svůj tvar (i nedokonale rovnému) substrátu (SCIL – *Substrate Conformal Imprint Lithography*) a je tedy možné ho použít i na osvit celých waferů. Další výhodou je možnost kopírování měkkého razítka (např. PDMS vrstva na podpurném materiálu) z tzv. *master* razítka, takže nedochází k ničení tvrdého razítka jako u *hard-NIL* technik.

Po modifikaci rezistu jednou z předešlých metod je nutné tento změněný rezist odstranit nebo odstranit jeho zbytky. Tomuto procesu se říká vyvolávání a odstraňování reziduí. Ve finální části litografického kroku je možné leptat v místě vytvořené masky v rezistu, nebo do této masky nanášet materiál pomocí PVD depozičních technik. Po leptání nebo depozici je nutné tuto rezistovou masku odstranit dedikovanými rozpouštědly.

## 5.2 Depozice kovových vrstev

Rozlišujeme dvě základní metody nanášení tenkých vrstev, a to fyzikální depozici z plynné fáze (PVD – *Physical Vapor Deposition*) a chemickou depozici z plynné fáze (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). PVD metody jsou založeny na depozici jednotlivých atomů nebo shluků atomů přímo na povrch, kde vytváří tenkou vrstvu bez účasti chemických reakcí. Příkladem PVD metod jsou magnetronové napařování (Magnetron Sputtering), vakuové napařování (Evaporation) a iontové napařování (IB(A)D – *Ion*

*Beam (Assisted) Deposition*). Základem CVD metod jsou chemické reakce prekurzorů (kapalných nebo plyných) na povrchu substrátu za vytvoření požadovaného materiálu. CVD procesy probíhají výhradně při vysokých teplotách. V dnešní době se stává nejvíce studovanou oblastí nanášecích technik metoda ALD, která se při nutnosti miniaturizace integrovaných obvodů stává jednou z nejdůležitějších technik výroby tenkých vrstev. Množství vrstev (např. kovů, oxidů a nitridů), které je možné nanášet pomocí ALD se neustále zvyšuje [92].

Zásadní technologický rozdíl mezi depozicemi PVD nebo CVD technikami spočívá ve směru depozice. Zatímco PVD techniky nanášejí materiál výhradně v přímém směru od zdroje deponovaného materiálu, CVD nanášejí deponovaný materiál na celém povrchu substrátu (v celém objemu komory), tedy například i na stěny příkopů (*trench*). Srovnání depozicičních technik je znázorněné v Tabulce 5.1.

**Tabulka 5.1:** Porovnání depozicičních technik používaných pro výrobu integrovaných součástek, jmenovitě metodami ALD, CVD, nanášením materiálu z roztoku, naprašováním a napařováním. Srovnání je zde zobrazeno od **A** (nejlepší) do **F** (nejhorší). Převzato a upraveno z [59].

Nanášecí technika	ALD	CVD	Roztok	napraš.	napař.
Pokrytí v jednom kroku	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>F</b>	<b>D</b>	<b>D</b>
Kontrola tloušťky	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>C</b>
Kontrola uniformity	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>F</b>	<b>C</b>
Kvalita rozhraní	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>C</b>
Kompatibilita s flexibilními substráty	<b>C</b>	<b>F</b>	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Velkoplošná škálovatelnost	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>A</b>	<b>D</b>	<b>C</b>
Rychlost růstu	<b>E</b>	<b>D</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>D</b>
Procesní teplota	<b>B</b>	<b>E</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Cena výroby	<b>F</b>	<b>D</b>	<b>B</b>	<b>D</b>	<b>D</b>

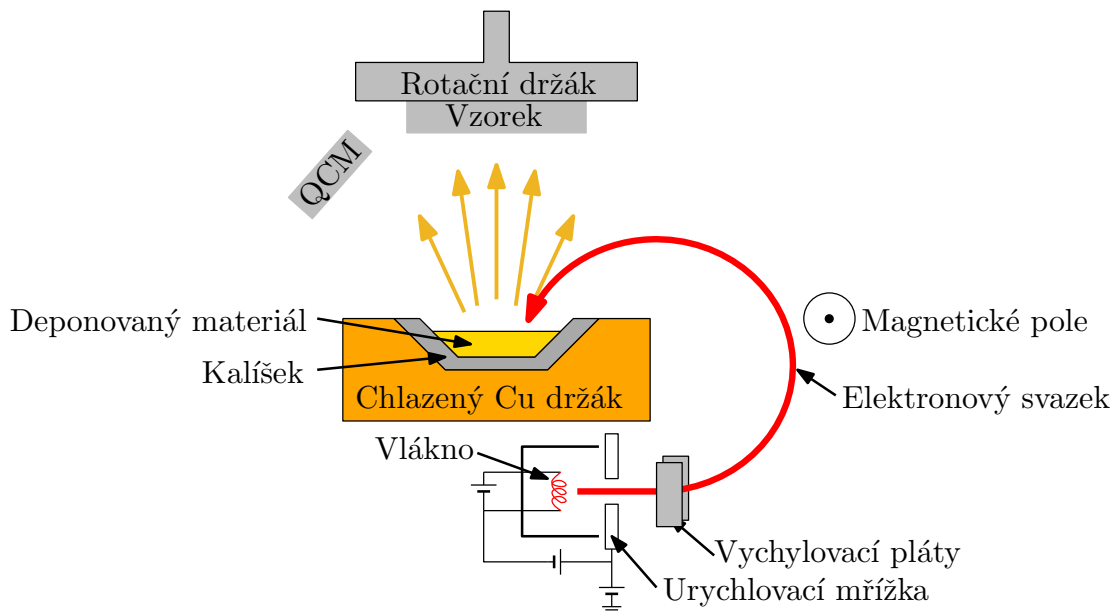
### 5.2.1 Magnetronové napařování

Magnetronové napařování slouží k rychlým depozicím kovů, slitin a sloučenin na širokou škálu materiálů s tloušťkami vrstev přibližně do 5  $\mu\text{m}$  [93]. Terč slouží jako katoda, která je bombardována energetickými ionty získanými z doutnavého výboje. Tyto ionty (urychlené předpětím na katodě) vyrážejí atomy z terče, které pak dosedají na substrát jako tenká vrstva. Sekundární elektrony, které jsou při procesu také emitovány, hrají důležitou roli při udržování plazmatu [94]. Procesními plyny magnetronového napařování jsou obvykle inertní plyny, jako je argon. Pro efektivní přenos hybnosti by mělo být hmotnostní číslo procesního plynu podobné jako hmotnostní číslo terče. Z tohoto důvodu je výhodné pro lehčí materiály použít neon jako procesní plyn a pro těžší materiály krypton nebo xenon.

## 5.2.2 Vakuové napařování

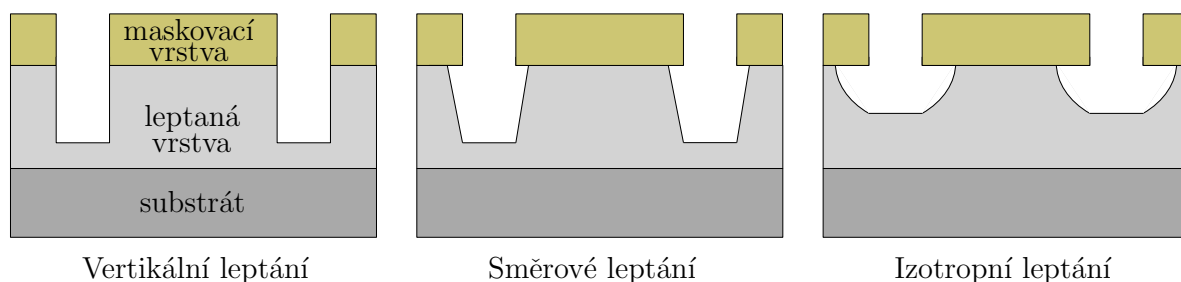
Při vakuovém napařování jsou páry produkovány z materiálu umístěném ve zdroji, který je zahříván přes odpor, zářením, vířivými proudy, elektronovým svazkem, laserovým svazkem nebo doutnavým výbojem. Procesy napařování jsou obvykle prováděny za velmi nízkých tlaků ( $10^{-7}$  mbar až  $10^{-8}$  mbar). Z tohoto důvodu mají odpařené atomy ze zdroje dlouhou volnou dráhu letu a nedochází k jejich srážkám s jinými atomy. Ke kondenzaci atomů dochází až na povrchu substrátu, který bývá uzemněn [95].

Ve vakuové napařovací aparatuře (schéma a popis na obr. 5.2) s materiálem v kalíšku žhaveným elektronovým svazkem je elektronové dělo umístěno pod kalíškem, aby nedocházelo k depozici materiálu z vlákna (termoemisní wolframová katoda) na substrát. Elektronový svazek je zahnut o  $270^\circ$  silným magnetickým polem a směřuje na povrch materiálu v kalíšku. V místě dopadu elektrony předávají svoji energii a zahřívají obsah kalíšku, ze kterého se vypařuje materiál směrem k substrátu [96].



**Obrázek 5.2:** Schéma napařovacího zařízení s elektronovým svazkem. Ze žhaveného wolframového vlákna jsou emitovány elektrony. Tyto elektrony jsou urychleny napětím přiloženým na urychlovací mřížku. Pomocí silného magnetického pole je elektronový svazek vychýlen ze spodní strany chlazeného měděného držáku směrem k deponovanému materiálu, kde se o jemné doladění pozice svazku starají vychylovací pláty, nebo složitější vychylovací systém. Tento tok elektronů předá svou energii do materiálu umístěného v kalíšku a ohřeje lokálně tento materiál, který se začne odpařovat do prostoru komory, tudíž i na vzorek. Kalíšek je umístěn do tzv. srdce, které je neustále chlazené. Pro zachování homogenity deponovaného materiálu je vzorek rotován během napařování. Tloušťka materiálu je měřena pomocí mikrováhy z křemenného krystalu (QCM – *Quartz Crystal Microbalance/Monitor*), pracující na principu změny rezonanční frekvence křemenného rezonátoru při depozici materiálu na jednu jeho stranu.

## 5.3 Suché leptání



**Obrázek 5.3:** Porovnání průběhu anizotropního leptání, které může být vertikální nebo směrové, a izotropního leptání v celém objemu.

Suché leptání je proces používaný k úpravě povrchů, pokud není možné použít leptání mokré (leptání v chemických roztocích) nebo je výhodnější použít leptání suché. Suché leptání se dělí na fyzikální, chemické nebo kombinaci obojího. Leptání povrchu u těchto technik může být izotropní i anizotropní (směrové nebo vertikální) v závislosti na parametrech leptání (obr. 5.3).

Fyzikální suché leptání je založeno na odprašování povrchu pomocí vysokoenergetických částic, zpravidla iontů. Fyzikální leptání je málo selektivní a odprašuje veškerý exponovaný materiál. S rostoucí energií částic roste rychlost leptání, které je anizotropní. Při fyzikálním leptání dochází k implementování iontů do povrchu, promíchání vrstev a redepozici odprašovaného materiálu na stěny a okolí leptaných struktur [96]. Jako procesní plyn se pro iontové odprašování používá obvykle argon.

Proces plazmatického chemického leptání je prostředkem na odstranění organických nečistot, rezistů nebo ztenčování rezistů nebo objemového leptání materiálu specifickým leptacím plynem. Toho je dosaženo pomocí mikrovlnného plazmatu, která produkuje velké množství chemicky aktivních látek spolu s nízkoenergetickými ionty, které bombardují povrch. Kyslíkové plazma vytváří kyslíkové radikály a molekuly kyslíku, ty pak reagují s atomy uhlíku organických látek a vytváří oxid uhličitý a vodu, které jsou ze systému odčerpávány vývěvou. Tento proces leptání je velmi selektivní a izotropní.

Reaktivní iontové leptání (RIE – *Reactive Ion Etching*) je metoda kombinující chemické i fyzikální leptání (obvykle směrové leptání). Plazma je produkováno z doutnavého výboje mezi elektrodami, kde jedna elektroda je kapacitně svázána s vysoko-frekvenčním RF (*Radio Frequency*) zdrojem (katoda) a druhá elektroda je uzemněna (anoda). Substrát je umístěn na katodě se záporným napětím, které se nazývá samopředpětí (*Self-bias*). Díky tomuto předpětí jsou ionty urychlovány ve směru kolmém na katodu. Tyto urychlené ionty pak podporují chemické leptání na povrchu substrátu [97]. Výhodami RIE oproti klasickému iontovému leptání jsou vysoká selektivnost leptání a zvýšená rychlost leptání materiálu z důvodu použití konkrétních leptacích plynů pro daný materiál (například  $\text{CHF}_3$  pro leptání křemíku). Již v roce 1979 bylo v publikaci Coburn et al. [98] ukázáno, že leptání křemíku pouze pomocí samostatných  $\text{Ar}^+$  iontů nebo plynu  $\text{XeF}_2$  bylo řádově pomalejší než leptání pomocí kombinace  $\text{Ar}^+$  iontů a plynu  $\text{XeF}_2$ .

## 5.4 Elektronová mikroskopie

V letech 1937–1940 Manfred von Ardenne publikoval důležité práce, ve kterých jasně vyjádřil principy, na nichž je založena rastrovací mikroskopie, a v těchto letech sestavil i experimentální rastrovací transmisní elektronový mikroskop (později nazvaný STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy) [99]. Výzkum na rastrovacích elektronových mikroskopech pokračoval a v roce 1942 byla publikována práce vedená Zworykinem et al. [100] o technice rastrovací elektronové mikroskopie na neprůhledných substrátech (SEM). V následující sekci bude rozebráno několik základních informací o elektronové mikroskopii.

### 5.4.1 Rozlišení elektronového mikroskopu

Analogií k elektronové mikroskopii je optická mikroskopie. Procházející vlnění kruhovým otvorem difraktuje a vytváří soustředné kružnice interferenčních maxim a minim, tzv. Airyho disky. Rozlišitelnost dvou bodů je pak definována tzv. Rayleighova rozlišovacím kritériem, při kterém se centrální maximum prvního bodu protíná s prvním minimem druhého bodu. Zohledněním tohoto kritéria můžeme pak rozlišovací schopnost optického mikroskopu  $d_d$  podle Abbeho vztahu definovat jako

$$d_d = 0,61 \frac{\lambda_0}{NA} = 0,61 \frac{\lambda_0}{n \sin \alpha_0}, \quad (5.1)$$

kde  $\lambda_0$  je vlnová délka použitého světla.  $NA$  je numerická apertura objektivu, definovaná jako  $NA = n \sin \alpha_0$ , kde  $n$  je index lomu prostředí před objektivem a  $\alpha_0$  je úhlová apertura objektivu.

Pro určení rozlišovací schopnosti elektronového mikroskopu je nutné znát vlnovou délku elektronů  $\lambda$  fokusovaných ve svazku, která je dána vztahem Louise de Broglieho

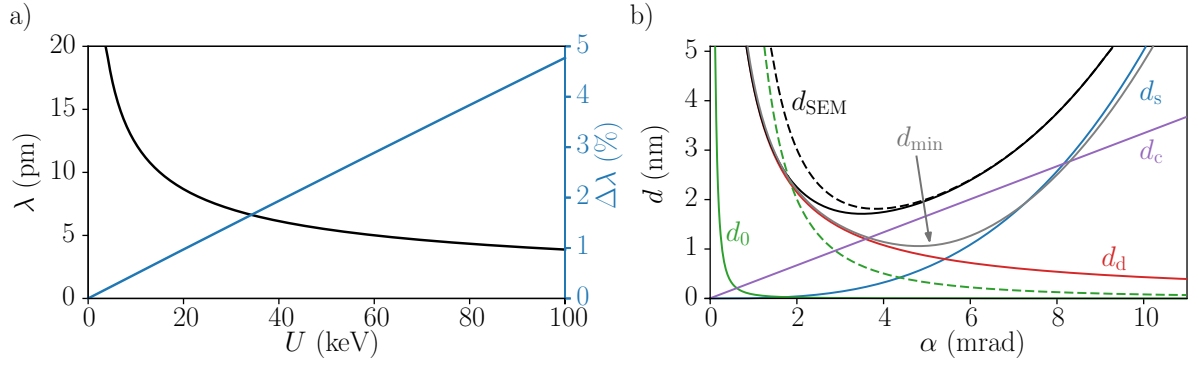
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U_r}}, \quad (5.2)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $p$  hybnost,  $m_0$  klidová hmotnost elektronu a  $E_k$  kinetická energie elektronu, která je definována součinem elementárního náboje elektronu  $e$  a urychlovacího napětí zdroje  $U_r$ . Při vysokém urychlovacím napětí je nutné zavést relativistickou korekci vlnové délky elektronu  $\lambda_{\text{rel}}$  a rovnice 5.1 přejde do tvaru [101]

$$\lambda_{\text{rel}} = \frac{h}{p_{\text{rel}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U_r (1 + e U_r / 2m_0 c^2)}}, \quad (5.3)$$

kde  $p_{\text{rel}}$  je relativistická hybnost a  $c$  rychlost světla ve vakuu. Na obr. 5.4a je znázorněna závislost vlnové délky na urychlovacím napětí a rozdíl oproti relativistické vlnové délce.

U zobrazování elektrony můžeme určit tzv. mezní rozlišení  $d_{\text{min}}$  (obr. 5.4b), které je dáno pouze sférickou (otvorovou) vadou a difrakcí. Rozlišení dané difrakční vadou  $d_d$  (rovnice 5.1) můžeme zjednodušit na tvar  $d_d = 0.61 \lambda / \alpha$ , ve kterém byl index lomu položen jedné a vzhledem k malým úhlům svazku elektronů  $\alpha$  lze člen  $\sin \alpha$  zapsat jako  $\alpha$ . Chromatická vada a astigmatismus se při určování mezního rozlišení neuvažují, ale



**Obrázek 5.4:** Znázornění rozlišení elektronového svazku. a) Znázornění vlnové délky elektronů v závislosti na urychlovacím napětí podle rovnice 5.2 (černě) a procentuální rozdíl ( $\Delta\lambda = \lambda/\lambda_{rel} - 1$ ) oproti relativistické vlnové délce elektronů (modře). b) Závislost jednotlivých příspěvků k rozlišení elektronového mikroskopu s urychlovacím napětím  $U_r = 30$  kV v závislosti na úhlu svazku elektronů  $\alpha$ , jmenovitě: difrakční rozlišení  $d_d$  (červeně), sférické rozlišení  $d_s$  (modře), rozlišení dané chromatickou vadou  $d_c$  (fialově), rozlišení  $d_0$  dané proudem ve svazku  $I_e = 100$  pA (zeleně-plná) a  $I_e = 10$  nA (zeleně-čárkovaná). Křivka  $d_{min}$  znázorňuje mezní rozlišení mikroskopu. Závislost celkového rozlišení je zde znázorněna křivkami  $d_{SEM}$  pro proudy  $I_e = 100$  pA (černě-plná) a  $I_e = 10$  nA (černě-čárkovaná). Jednotlivé parametry pro výpočet byly zvoleny následovně:  $C_s = 10$  mm,  $C_c = 10$  mm,  $\Delta U = 1$  eV a  $\beta = 5 \cdot 10^5$  Acm $^{-2}$ mrad $^{-1}$ .

mají velký podíl na reálném rozlišení mikroskopu. Druhá mocnina mezního rozlišení  $d_{min}$  je dána součtem čtverců sférického rozlišení  $d_s$  a difrakčního rozlišení podle vztahu [101]

$$d_{min}^2 = d_s^2 + d_d^2 = (0,5C_s\alpha^3)^2 + \left(0,61\frac{\lambda}{\alpha}\right)^2, \quad (5.4)$$

kde  $C_s$  je konstanta sférické vady. U tohoto výrazu můžeme najít jeho minimální hodnotu pro  $\alpha \approx (\lambda/C_s)^{1/4}$ . Mezní rozlišení je dáno vztahem  $d \approx 0,41(\lambda^3 C_s)^{1/4}$ .

Na reálném rozlišení elektronového mikroskopu se podílí příspěvek velikosti stopy daný proudem  $I_e$  tekoucím ve svazku  $d_0$  a příspěvek daný chromatickou vadou  $d_c$ . Chromatickou vadu definuje konstanta chromatické vady  $C_c$ , vycházející z konstrukce mikroskopu, a energiová šířka elektronů  $\Delta U$  při daném urychlovacím napětí  $U_r$ . Celkový průměr stopy svazku  $d_{SEM}$  tedy můžeme vyjádřit pomocí vztahu [101, 102]

$$d_{SEM}^2 = d_0^2 + d_s^2 + d_d^2 + d_c^2 = \frac{4I_e}{\beta\pi^2\alpha^2} + (0,5C_s\alpha^3)^2 + \left(0,61\frac{\lambda}{\alpha}\right)^2 + \left(C_c\alpha\frac{\Delta U}{U_r}\right)^2, \quad (5.5)$$

kde  $\beta$  je jas zdroje elektronů, katody. Znázornění celkového rozlišení elektronového mikroskopu pro zvolené parametry je znázorněn na obr. 5.4b. V modernějších zařízeních SEM nebo EBL systémech se používá jako zdroj elektronů Schottkyho katoda (FEG – *Field Emission Gun*), která má hodnotu jasu katody přibližně  $\beta \approx 10^8$  Acm $^{-2}$ mrad $^{-1}$ .

## 5.5 Litografie elektronovým svazkem

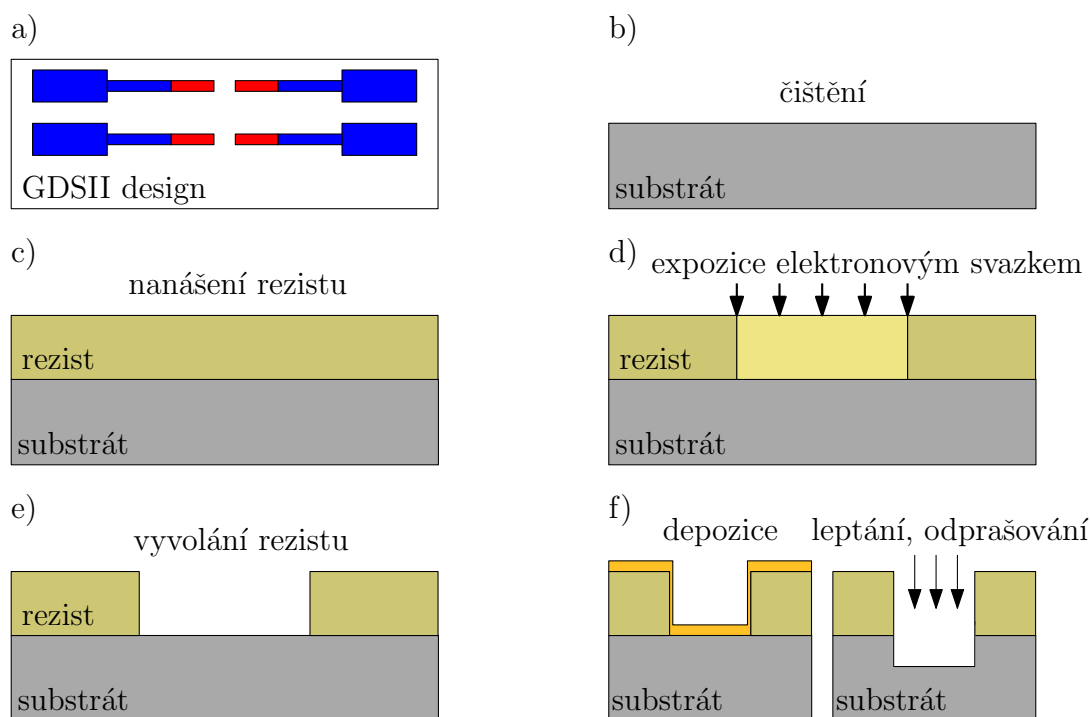
Litografie elektronovým svazkem (EBL – *Electron Beam Lithography*) je díky svému rozlišení, blížícímu se jednotkám nanometrů, důležitou metodou přípravy detailních struktur. Mezi nejdůležitější uplatnění EBL patří výroba prototypů (s rozměry struktur od jednotek nanometrů do desítek mikrometrů), příprava masek pro optickou litografii, nebo příprava razítek na nanoimprintovací litografii. Metoda EBL je založena na řádkovém rastrování přes vrstvu citlivou na osvit elektrony. Nejjednodušším zařízením schopným elektronové litografie je jakýkoliv elektronový mikroskop, který je schopen řízeně vychylovat svazek elektronů po povrchu substrátu, případně vylepšený o elektrostatický vychylovač svazku (*Electrostatic Beam Blanker*) umožňující zamezit průchodu svazku elektronů na vzorek. Taková zařízení jsou ale dosti limitována přesností a stabilitou expozice.

Elektronová litografie je velmi časově náročná technika a vyžaduje tedy stabilní a přesné součásti. V moderních elektronových litografích se jako zdroj elektronů používá výhradně tzv. Schottkyho katoda složená z wolframového vlákna, na které je navářený monokrystalický wolframový drátek s vyleptanou špičkou se zásobníkem  $ZrO_2$  pro snížení výstupní práce. Tento zdroj elektronů je termoautoemisní a je schopen dlouhodobě udržovat vysoké a stabilní emisní proudy, tudíž i proudy ve svazku elektronů ( $> 100\text{ nA}$ ). Jednotlivé detaily v konstrukci tubusů se liší a liší se také jejich systémy chlazení. Ve vysoce stabilních EBL systémech bývají chlazené důležité součásti jako jsou: elektromagnetické čočky, elektronové dělo, vychylovačky aj., aby nedocházelo k pohybu kovových částí nebo změnám elektromagnetického pole a tím i ke změně cesty svazku elektronů. Celé zařízení bývá umístěno na místo se stabilní teplotou, odstíněné od vnějšího elektromagnetického pole, akustických a mechanických vibrací.

V zařízení EBL jsou elektrony emitovány z katody a vytahované pomocí extraktoru. Následně jsou urychlené anodou a zaostřeny první elektromagnetickou kondenzorovou čočkou C1 do kondenzorové čočky C2. Mezi těmito čočkami je svazek elektronů ořezán aperturní clonou (může být měnitelná) a vycentrován pomocí cívek centrování děla (*Gun Alignment*). Kondenzorovou čočkou C2 je svazek fokusován do křižště, ve kterém se obvykle nachází elektrostatický beam blanker, a následně je opět ořezán druhou aperturní clonou. Čočky C1 a C2 v kombinaci s měnitelnou, nebo pevnou první aperturní clonou definují konečný proud elektronů ve svazku. Z kondenzorové čočky C2 svazek elektronů směřuje do finální elektromagnetické objektivové čočky, kterou jsou elektrony zaostřeny na vzorek do tzv. pracovní vzdálenosti. Mezi kondenzorovou čočkou a objektivovou čočkou mohou být umístěny další elektromagnetické čočky většinou zužující svazek elektronů a prodlužující hloubku ostrosti. Mezi předposlední a objektivovou čočkou bývá umístěn elektromagnetický oktupól korigující astigmatickou vadu svazku elektronů.

V těsné blízkosti nad objektivovou čočkou se nachází systém elektrostatických vychylovaček starající se o vychylování elektronů v rámci jednoho zápisového pole. Při litografii jsou elektrostatické vychylovačky řízeny tzv. vysokofrekvenčním *Pattern Generátorem*, což je velice precizní digitálně-analogový 12-bit až 20-bit převodník (DAC – *Digital-to-analog Converter*). Rychlost pattern generátorů se u dostupných elektro-

nových litografií pohybuje v rozmezí 6–200 MHz. Urychlovací napětí elektronových litografií se pohybuje v rozmezí 20–200 keV podle jejich využití. Precizní jednorázová výroba nanostruktur vyžaduje vyšší rozlišení svazku, a tedy i vyšší urychlovací napětí, zatímco u výroby masek je větší důraz kladen na rychlost zápisu a využívá se nižších urychlovacích napětí. Elektronové litografy mají obecně velmi omezenou velikost zápisového pole, při kterém je možné korigovat mimoosové aberační vady mezi které patří: koma, zklenutí pole (rozostření na okrajích pole) a zkreslení (deformace obrazu, kde obraz zůstává ostrý, ale neodpovídá skutečnosti). Velikost zápisového pole elektronových litografií bývá v rozmezí 100  $\mu\text{m}$ –1 mm. Speciálně upravené elektronové litografy na masky (*Mask Writer*) mohou mít zápisová pole větší než  $> 10$  mm. Vzhledem k malým velikostem zápisového je nutné tato pole sesazovat (sešít) s velkou přesností ( $< 10$  nm). Z tohoto důvodu bývá v EBL zařízeních umístěn interferometrický stolek, který se stará o precizní pohyb vzorku s vysokou přesností. Litografické stolky obvykle postrádají schopnost rotace, tudíž je nutné transformovat souřadný systém vzorku  $XY$  do souřadného systému  $UV$  litografu. O tento převod se stará software litografií. Samotná EBL procedura, znázorněná na obr. 5.5, je komplexní proces skládající se z několika dílčích částí [103, 104].



**Obrázek 5.5:** Znázornění jednotlivých kroků litografie elektronovým svazkem, jimiž jsou: (a) příprava designu pro samotnou litografii, (b) příprava substrátu, (c) nanášení rezistu na substrát, (d) osvětlení rezistu elektronovým svazkem a (e) vyvolání osvětleného rezistu pomocí rozpouštědla. (f) Znázornění technik prováděných po procesu litografie elektronovým svazkem, které kterými mohou být depozice, leptání, odprašování aj.

### 5.5.1 Příprava designu

V dnešní době se designy struktur pro expozici ukládají do hierarchických databází. Nej-používanějším formátem je GDSII (*Graphic Design System II*). Tento formát umožňuje uložit informace o vrstvách, dávkách a obsahuje speciální struktury, jako text, bitmapy, křivky, obdélníky, polygony aj. Pro EBL systémy samotné GDSII formáty nestačí a je zapotřebí dalších nástaveb na tento formát. To způsobuje, že designy nejsou plně kompatibilní a to, co v jednom systému funguje, v druhém nemusí. Typickým příkladem jsou kruhové, nebo elipsoidní objekty, které GDSII formát nepodporuje. Nejnovějším formátem a nástupcem GDSII formátu je OASIS (*Open Artwork System Interchange Standard*). Tento formát umožňuje ukládání a tvorbu velkých designů, které by nebylo možné vytvořit v GDSII [105]. Další výhodou tohoto formátu je možnost ukládat další informace o objektech, což u klasického GDSII formátu možné není a bylo tak nutné psát dokumentaci k vrstvám mimo tento GDSII soubor. Existují i další formáty pro ukládání designů, typicky vytvořené výrobcí EBL zařízení, jako DrawBeam projektový datový formát od firmy Tescan nebo CSF formát od firmy Raith.

Mezi zástupce volně přístupných softwarů pro tvorbu a úpravu GDSII a OASIS formátů patří program K-layout [106]. Tento software podporuje programování v kódech Ruby a Python a má mnoho funkcí, mezi které patří: kontrola pravidel designu (DRC – *Design Rule Checking*), porovnávání designu a schématu (LVS – *Layout Versus Schematic Checking*), funkce najít a nahradit (slouží k rychlé modifikaci objektů, jako např. přetvoření obdélníků do polygonů), manažer technologických balíčků, správa parametrických cell, tvorba vlastních parametrických cell a mnoho dalších.

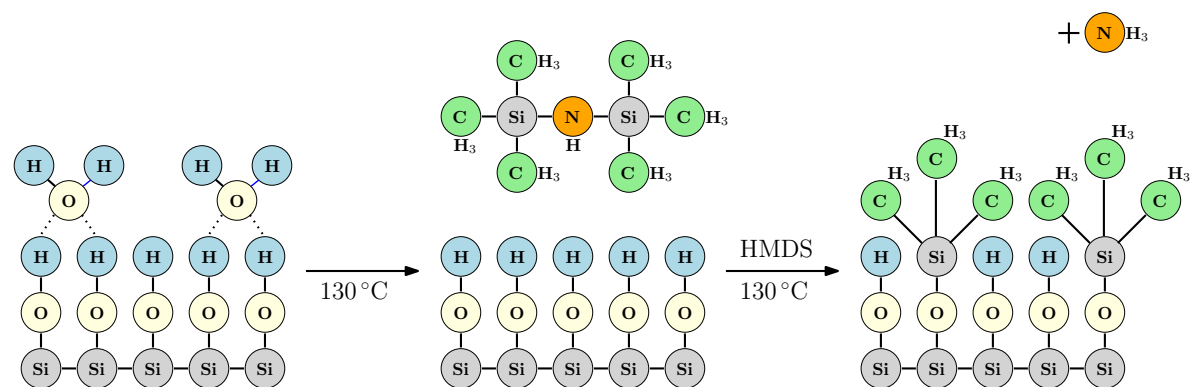
### 5.5.2 Příprava substrátu

Před nanesením rezistu je nutné substrát vyčistit od prachových částic a organických kontaminací (nečistoty mohou způsobit nerovnoměrné nanášení rezistu a chyby ve vrstvě rezistu). Standardní čistící procedura zahrnuje mokré chemické čištění v acetonu, isopropylalkoholu, ethanolu (methanolu) a deionizované vodě v tomto pořadí. Je důležité, aby se molekuly acetonu nebo isopropylalkoholu samovolně nezaschly na povrchu, jinak by mohlo dojít k vytvoření nerozpustitelného organického povlaku na substrátu. Při velkém znečištění substrátu je možné provést chemické čištění pomocí roztoku piranha (roztok kyseliny sírové a 30% peroxidu vodíku v poměru 3:1, nebo 7:3) nebo RCA čištění [107]. Procedura RCA čištění se skládá ze tří kroků: čištění zásaditou piranhou od organických a jiných nečistot (roztok deionizované vody, 30% hydroxidu amonného a 30% roztoku peroxidu vodíku v poměrech 5:1:1), odstranění iontů (roztok deionizované vody, 37% kyseliny chlorovodíkové a 30% roztoku peroxidu vodíku v poměrech 6:1:1) a případné odstranění nativního oxidu slabým 1–2% roztokem HF. Dále je nutné z povrchu odstranit fyzisorbované molekuly vody vyhříváním substrátu (pokud je to možné tak na 180 °C po dobu alespoň 30 min).

Alternativou k mokrému chemickému čištění od případných reziduí organických látek nebo molekul vody na povrchu substrátu je čištění tzv. suchou metodou prováděnou plazmovým leptáním nebo reaktivním iontovým leptáním v čistém kyslíkovém

plazmatu. Nevýhodou suchého čištění je neschopnost odstranit větší částice z povrchu substrátu a možnost poškození substrátu ionty (i při malých výkonech v RIE, může být self-bias v řádu desítek až stovek voltů a kyslíkové ionty tedy mohou odprašovat povrch substrátu). Dále by kyslíkové plazma nemělo být použito na oxidující materiály, jako je například měď, železo aj. z důvodu výskytu vysoce reaktivních kyslíkových radikálů v plazmatu, které by povrchy zoxidovaly a tedy znehodnotily. Výhodou suchého čištění je absence zacházení s chemickými látkami (např. piranha je vysoce reaktivní a korozivní sloučenina, která s látkami jako je aceton, může explodovat), schopnost odstranit veškeré organické kontaminace z povrchu, a také schopnost odstranit fyzisorbované molekuly vody v podobě  $\text{OH}^-$  iontů. V zásadě je pro dokonalé vyčištění substrátu ideální použít kombinaci jak mokrého tak suchého čištění, kdy mokré čištění odstraní velké částice a nečistoty a suché čištění dočistí povrch.

### 5.5.3 Zvýšení adheze substrátu



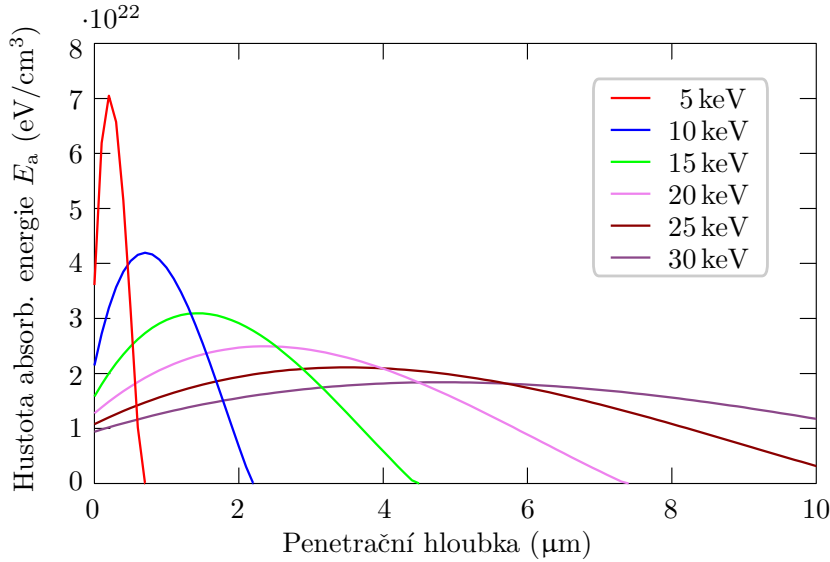
**Obrázek 5.6:** Znázornění průběhu nanášení HMDS z plynné fáze. Nejdříve se odstraní fyzisorbované molekuly vody z povrchu substrátu vypečením a v následujícím kroku se aplikuje HMDS, které vytvoří na povrchu  $\text{CH}_3$  skupiny.

Volitelné chemické kroky přípravy substrátu mohou být depozice různých funkčních vrstev pro zamezení usadnutí vody na povrchu a zvýšení adheze nanášených materiálů. Pro zvýšení adheze těsně před nanášením rezistu je nutné substrát vypéct, případně na něj nanést tzv. adhezní promotor. Velmi používaný adhezní promotor je hexamethyldisilazane (HMDS), který se chemicky naváže jeho Si atomy na atomy kyslíku z  $-\text{OH}$  zakončení  $\text{SiO}_2$  povrchu při současném uvolnění amoniaku ( $\text{NH}_3$ ). Methylové skupiny, které z HMDS zůstanou na povrchu, zvyšují hydrofobicitu a zabraňují ulpění molekul vody na povrchu. HMDS se nanáší depozicí z plynné fáze na substrát v uzavřené komoře vyhřívané na  $\approx 130^\circ\text{C}$ . Do této vyhřáté komory je vpuštěno požadované množství HMDS, to se vypaří, a následně se v komoře nechá zreagovat se substrátem. V následujícím kroku se komora propláchne vzduchem a odčerpá se přebytečný HMDS a vedlejší produkt reakce, amoniak<sup>1</sup>. Průběh reakce je znázorněn na obr. 5.6. Alternativou k HMDS aplikovatelnou rotačním nanášením je například AR 300-80 od firmy Allresist,

<sup>1</sup>Vyhřívané zařízení nanášející HMDS z plynné fáze se nazývá *Vapor Primer*.

která se skládá z roztoku dimethoxydiphenylsilanu (DDS). Mezi další způsoby zvýšení adheze patří depozice adhezivních kovů, mezi které patří např. Ti, Cr nebo Ta.

### 5.5.4 Rezisty pro EBL



**Obrázek 5.7:** Znázornění závislosti hustoty absorbované energie na penetrační hloubce pro PMMA a materiály s podobnou hustotou.

Jak již bylo řečeno v úvodu kapitoly 5.1, rezist je látka, která při osvitu elektrony projde chemickou změnou a změní se její rozpustnost ve vývojkách. Podle reakce na osvit elektrony se rezisty dělí na dvě základní skupiny, pozitivní a negativní. Dále se uvádí dva základní parametry rezistů, citlivost a kontrast.

Citlivost rezistu je definována expoziční dávkou potřebnou k úplnému vyvolání rezistu (typicky v jednotkách  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Změny v rezistu nezávisí přímo na absorbovaném náboji, ale na celkové energii pohlcené rezistem  $E_a$ , která lze zapsat vztahem [108]

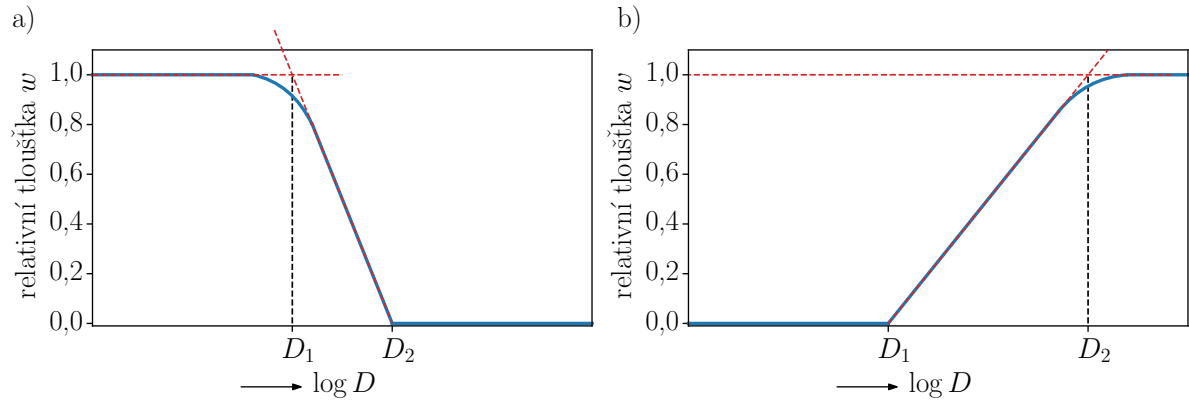
$$E_a = \frac{QE_0}{eR_g} \lambda\left(\frac{z}{R_g}\right), \quad (5.6)$$

kde  $Q$  je expoziční dávka,  $E_0$  primární energie elektronů,  $e$  elementární náboj elektronů,  $R_g$  dolet elektronů v dané látce a funkce  $\lambda\left(\frac{z}{R_g}\right)$  je polynomicnou funkcí normalizovaného průniku. Dolet elektronů je roven  $R_g = 0,046E_0^{1,75}/\rho$ , kde  $\rho$  je hustota látky kterou prolétají elektrony. Závislost hustoty absorbované energie na hloubce penetrace (modelový příklad pro PMMA s hustotou  $1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) je pro vybrané energie elektronů znázorněna na obr. 5.7.

Kontrast rezistu (obr. 5.8) udává, jak strmý je přechod mezi dávkou  $D_1$ , která nijak nezmění vlastnosti rezistu a dávkou  $D_2$ , která plně změní exponovaný rezist. Hodnoty  $D_1$  i  $D_2$  jsou extrapolovány z lineární směrnice, která nám zobrazuje závislost relativní tloušťky rezistu  $w$  v závislosti na exponované dávce. Rezisty s nízkým kontrastem jsou

vhodné pro výrobu 3D struktur, zatímco s vysokým kontrastem jsou vhodné pro tvorbu detailních struktur. Kontrast rezistu  $\gamma$  je definován vztahem [89, 103, 108, 109]

$$\gamma = \left( \log_{10} \frac{D_1}{D_2} \right)^{-1}. \quad (5.7)$$



**Obrázek 5.8:** Křivky závislosti relativní tloušťky rezistu s rostoucí expoziční dávkou pro (a) pozitivní a (b) negativní rezist.

### Pozitivní rezisty

Pozitivní rezisty jsou většinou tvořeny polymery s dlouhými řetězci. Osvit elektrony způsobí štěpení dlouhých molekulárních řetězců na kratší. Kratší molekuly jsou rychleji rozpustné v rozpouštědlech (vývojkách) a k jejich odstranění (vyvolání) dojde rychleji.

Nejnámější a nejvyužívanější pozitivním rezistem je PMMA (polymethylmetakrylát). PMMA rezist bývá vyráběn s různými délkami řetězců od 50k do 950k. S rostoucí délkou řetězce se snižuje citlivost rezistu a roste jeho kontrast. Používanými rozpouštědly PMMA jsou anisol, chlorbenzen a ethyl laktát. V závislosti na použitém rozpouštědle a koncentraci PMMA v roztoku lze vytvořit vrstvy PMMA tlusté od desítek nanometrů do jednotek mikrometrů. Typicky používanou vývojkou je roztok Methylisobuthylketonu (MIBK) a Isopropylalkoholu (IPA). S vyšší koncentrací MIBK v roztoku roste citlivost rezistu a klesá rozlišení. Typická dávka pro vyvolání PMMA je přibližně  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  při 30 kV (v roztoku MIBK:IPA 1:3).

Dalšími příklady pozitivních rezistů jsou rezisty s obchodními názvy CSAR 62 (firma Allresist) a ZEP 520 (firma Zeon). Jsou to rezisty s velmi vysokým kontrastem, s vysokým rozlišením (pod 10 nm), s nízkou expoziční dávkou ( $<100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  při 30 kV) a s přibližně dvojnásobnou odolností při suchém leptání oproti PMMA. Na vyvolávání těchto rezistů se používá amylester kyseliny octové (*Amyl Acetate*). Tyto rezisty není možné odstranit pomocí acetonu. Na odstranění rezistu CSAR se používá směs dioxolanu a PGME (1-methoxy-2-propanol) s obchodním názvem AR 600-71 (firma Allresist).

### Negativní rezisty

Při expozici negativních rezistů dochází k zesíťování krátkých řetězců a tyto dlouhé řetězce se pak stávají nerozpustnými ve vývojce. Příklady negativních rezistů jsou HSQ

(*Hydrogen Silsesquioxane*) a AR-N 7520 (firma Allresist). HSQ je rezist s vysokým rozlišením a vysokou expoziční dávkou (větší než  $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  při 30 kV). Po osvitě elektrony vytváří strukturu podobnou  $\text{SiO}_2$  odolnou vůči suchému leptání v kyslíkovém plazmatu (kapitola 5.3). Tento rezist má velmi nízkou životnost, která se dá zvýšit uchováváním v kapalném dusíku. Při manipulaci s tímto rezistem může docházet k jeho samovolné přeměně na gel při kontaktu se skleněnými nádobami, s vodou nebo vodními parami. AR-N 7520 je velmi citlivý negativní polymerní rezist ( $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  při 30 kV).

### Nanášení rezistu

Po vyčištění substrátu (kapitola 5.5.2) je rezist obvykle nanášen pomocí metody rotačního nanášení (*Spin Coating*). Tato metoda spočívá v nanesení malého množství rezistu na substrát, který je roztočen na danou úhlovou rychlost. Požadovaná tloušťka vrstvy rezistu je pak dána úhlovou rychlostí při nanášení (s vyššími otáčkami klesá tloušťka vrstvy) a koncentrací rezistu v rozpouštědle (s rostoucí koncentrací rezistu v rozpouštědle roste tloušťka vrstvy). Po nanesení rezistu s rozpouštědlem na substrát je nutné tento substrát zahřát, aby došlo k odpaření rozpouštědla a vytvoření jedolité vrstvy rezistu. Na takto upravený rezist je pak možné v případě potřeby nanášet další vrstvy rezistů (kombinace různě citlivých rezistů). V závislosti na frekvenci otáček odstředování  $\omega_r$ , koncentraci roztoku  $c$  a konstantě  $k_\eta$  zahrnující vlastnosti roztoku a parametry spin coateru můžeme výslednou tloušťku rezistu  $w_r$  vyjádřit rovnicí [108]

$$w_r = k_\eta \frac{c^2}{\omega_r^2}. \quad (5.8)$$

V případě elektronové litografie na nevodivých substrátech (elektrony způsobují nabíjení vrstvy) je nutné, aby byl povrch rezistu pokrytý vodivou vrstvou. Vytvoření vodivého povrchu je možné více způsoby, mezi které patří například depozice kovové vrstvy (např. 10 nm Al nebo Cr) nebo nanesení vodivého vodou rozpustného polymeru Electra 92 od firmy Allresist.

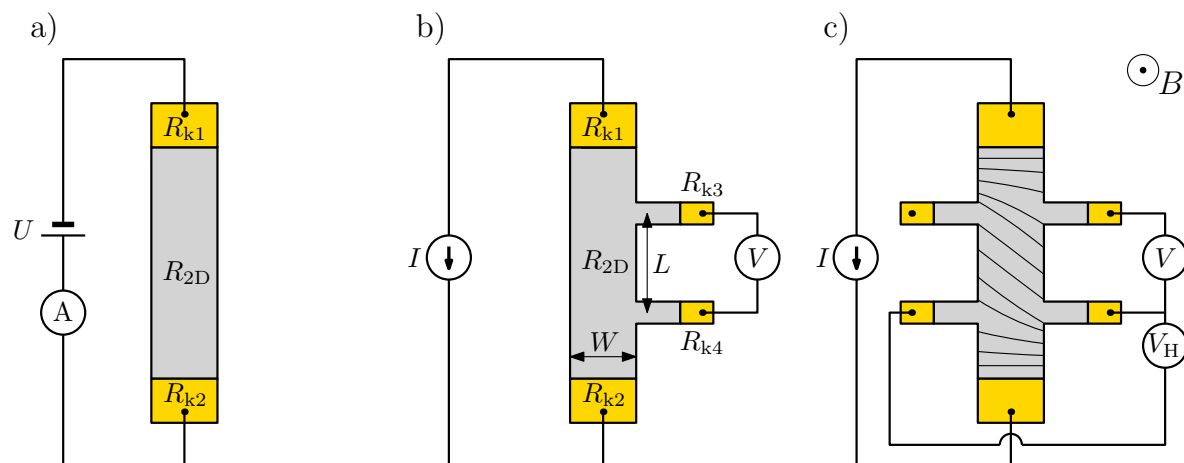
### Expozice a vyvolání

Před expozicí elektronovým svazkem je design převeden do mříže jednotlivých bodů (pixelů). Maximální počet pixelů v exponovaném poli (*Write Field*) je dán rozlišením D/A převodníku. Při expozici volíme krok paprsku (*Step Size*), udávající vzdálenost mezi dvěma pixely, proud svazku a expoziční dávkou (téměř lineárně roste s urychlovacím napětím). Z těchto parametrů je dopočítána doba setrvání paprsku na jednom místě (*Dwell Time*). Spodní hranici této doby limituje rychlost pattern generatoru.

Na rychlost vyvolávání rezistů a jejich kontrast nemá vliv jen koncentrace vývojek, ale také samotný proces vyvolávání. Obecně platí, že s klesající teplotou vývojek klesá jejich citlivost, ale roste jejich kontrast. Po vyvolání rezistu je v některých případech nutné odstranění reziduí rezistu pomocí reaktivního iontového leptání nebo plazmového leptání.

## 6 Hall bar struktura v polem řízeném tranzistoru

Magnetotransportní jevy ve vodivém vzorku vznikající při protékajícím proudu  $I$  v kolmém magnetickém poli popsal v roce 1879 Edwin Herbert Hall [110]. Detailnější popis Hallova jevu se nachází v kapitole 2.3.



**Obrázek 6.1:** Schématické znázornění struktur pro měření transportních vlastností. (a) Struktura pro dvoubodového měření odporu  $R_{2D}$  2D materiálu, ve kterém  $U$  značí napětí zdroje,  $A$  ampérmetr a odpory kontaktů jsou označeny jako  $R_{k1}$  a  $R_{k2}$ . (b) Znázornění čtyřbodového měření s přiloženým proudem  $I$  a měřeným napětím  $V$  mezi kontakty s odpory  $R_{k3}$  a  $R_{k4}$  na struktuře s odporem  $R_{2D}$ . Boční kontakty jsou od sebe ve vzdálenosti  $L$  a šířka hlavního kanálu je rovna  $W$ . (c) Znázornění měření napětí  $V$  a Hallova napětí  $V_H$  na struktuře typu *Hall bar* umístěného do magnetického pole  $B$  a znázornění ekvipotenciálních čar, které jsou na krajích hlavního kanálu rovnoběžné s kontakty. Jednotlivé kontaktní odpory přívodních vodičů na hlavním kanálu ani na bočních kanálech nezasahují do měření.

Při měření odporu je možné použít několik různých konfigurací a způsobů elektrického zapojení, mezi které patří dvoubodové měření odporu, lineární čtyřbodové zapojení, měření ve struktuře *van der Pauw* a měření ve struktuře *Hall bar*. Dvoubodové měření odporu  $R_{2D}$  dvoudimenzionálních struktur (grafen, dvoudimenzionální elektronový plyn) je jednoduchá metoda, při které je měřen procházející proud  $I$  při přiloženém napětí  $U$  (obr. 6.1a). V sérii s měřeným odporem se nachází vnitřní odpor zdroje  $R_{iU}$ , vnitřní odpor ampérmetru  $R_{iI}$  a odpory jednotlivých kontaktů  $R_{k1}$  a  $R_{k2}$ . Jednotlivé odpory nebývají vždy známé a není tedy jednoduché určit přesnou hodnotu odporu  $R_{2D}$ . Z těchto důvodů bývá dvoubodová metoda měření odporu čistě orientační.

Pokud chceme omezit vliv odporu kontaktů, je nutné připojit kontakty na měření napětí  $V$  na hranu struktury a nechat protékat hlavním kanálem proud  $I$  (obr. 6.1b). Vnitřní odpor ampérmetru a odpory kontaktů na hlavním kanále nijak nezasahují do měření, protože jsou mimo měřenou smyčku voltmetru. Dále má voltmetr v tomto pří-

padě odpor řádově větší než měřená struktura 2D materiálu<sup>1</sup> a proud tekoucí smyčkou s voltmetrem je zanedbatelný, takže odpory kontaktů  $R_{k3}$  a  $R_{k4}$  a vnitřní odpor voltmetru  $R_{iV}$  nijak neomezuují samotné měření odporu  $R_{2D}$ . Pokud by byl naopak odpor měřené struktury řádově větší než  $G\Omega$ , bylo by výhodnější na strukturu aplikovat napětí a měřit procházející proud obvodem. Za předpokladu, že má struktura zanedbatelnou tloušťku,  $L$  je vzdálenost mezi kontakty a  $W$  je šířka struktury, platí pro intenzitu elektrického pole  $E = V/L$  a proudovou hustotu  $j = I/W$ . Z těchto výrazů lze určit podélnou složku rezistivity  $\varrho_{xx}$  jako [39]

$$\varrho_{xx} = \frac{E}{j} = \frac{VW}{IL}. \quad (6.1)$$

Měření Hallova napětí  $V_H$  a určení příčné složky rezistivity  $\varrho_{xy}$  v magnetickém poli  $B$  kolmém na rovinu 2D struktury je nutné provádět na kontaktech umístěných na protějších stranách dané struktury. Struktura umožňující měřit jak podélnou  $\varrho_{xx}$ , tak příčnou složku rezistivity  $\varrho_{xy}$  se nazývá Hall bar a je znázorněna na obr. 6.1c. Příčná složka rezistivity  $\varrho_{xy}$  se určí z měření Hallova napětí  $V_H$  a je definována výrazem [39]

$$\varrho_{xy} = \frac{V_H}{I}. \quad (6.2)$$

Příčné a podélné složky rezistivity jsou na sobě nezávislé a závisí na složkách vodivosti  $\sigma_{xx}$  a  $\sigma_{xy}$   $2 \times 2$  rozměrného tenzoru vodivosti. Jednotlivé komponenty tenzoru vodivosti grafenového Hall baru umístěného do magnetického pole dle Drudeho modelu [39] lze zapsat ve tvaru

$$\sigma_{xx}(B) = \frac{ne^2\tau}{m_e} \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2}, \quad (6.3)$$

$$\sigma_{xy}(B) = \frac{ne^2\tau}{m_e} \frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2}, \quad (6.4)$$

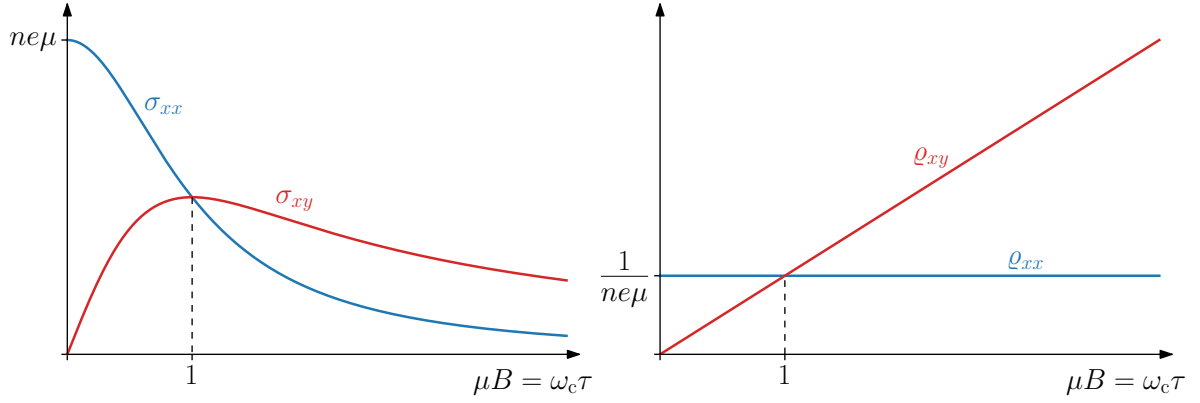
kde  $\omega_c$  je cyklotronová frekvence a  $\tau$  je střední doba mezi srážkami. Zbývající složky tenzoru vodivosti nabývají hodnot  $\sigma_{yy} = \sigma_{xx}$  a  $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$ . Závislost složek měrných rezistivit v závislosti na složkách tenzoru vodivosti lze poté vyjádřit jako

$$\varrho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{m_e}{ne^2\tau}, \quad (6.5)$$

$$\varrho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{B}{ne}. \quad (6.6)$$

Z rovnic 6.5 a 6.6 je patrné, že podélná složka rezistivity nezávisí na magnetickém poli a je tedy konstantní s rostoucím magnetickým polem, zatímco příčná složka rezistivity lineárně roste s magnetickým polem. Jednotlivé závislosti příčných a podélných hodnot rezistivit a vodivostí jsou znázorněny na obr. 6.2.

<sup>1</sup>Typický odpor ručních voltmetrů je v řádu  $M\Omega$ , ale kvalitnější voltmetry mohou mít vnitřní odpor v řádu  $T\Omega$  a více.



**Obrázek 6.2:** (a) Znáznornění jednotlivých složek tenzoru vodivosti grafenového Hall baru dle Drudeho modelu podle rovnic 6.3 a 6.4 v závislosti na součinu pohyblivosti nosičů náboje a magnetického pole  $\mu B$ , kde pro  $\mu B = 1$  platí  $\sigma_{xx} = \sigma_{xy}$ ,  $\omega_c$  je cyklotronová frekvence a  $\tau$  je střední doba mezi srážkami. (b) Závislost podélné a příčné (Hallovy) složky rezistivity v magnetickém poli v závislosti na součinu  $\mu B$  podle rovnic 6.5 a 6.6. Převzato a upraveno z [39].

Měření dvou nezávislých složek rezistivity nám umožňuje určit hodnoty koncentrace nosičů náboje  $n$  a jejich pohyblivost  $\mu$  ve 2D struktuře v externím magnetickém poli. Koncentrace nosičů náboje je přímo úměrná magnetickému poli a lze tedy určit z Hallovy rezistivity  $\rho_{xy}$  podle vztahu

$$n = \frac{1}{e} \left( \frac{\partial \rho_{xy}}{\partial B} \Big|_{B=0} \right)^{-1}. \quad (6.7)$$

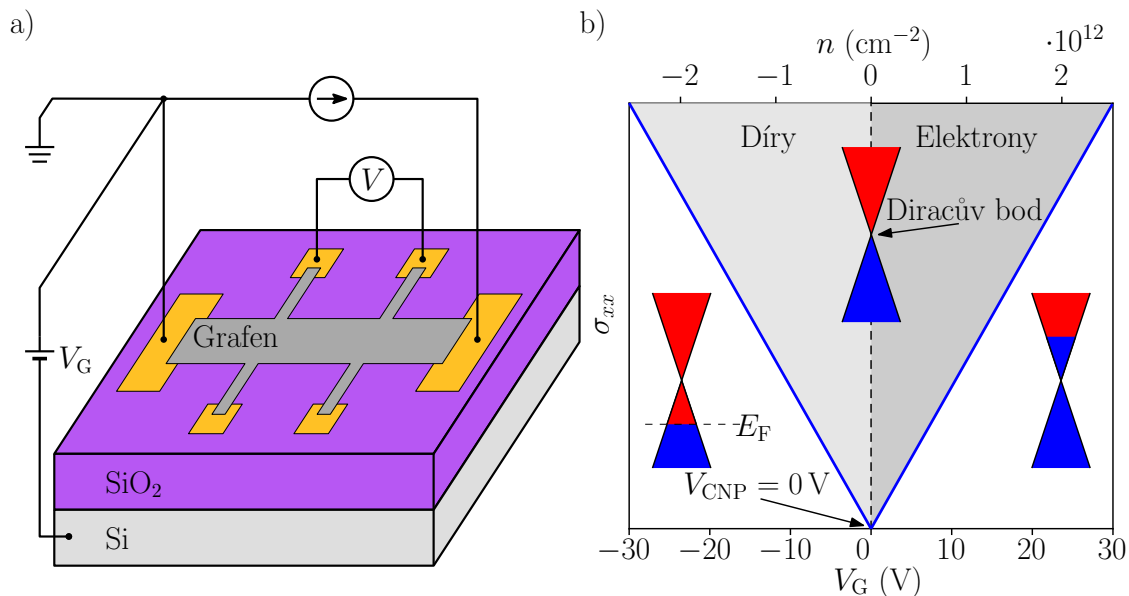
Pohyblivost nosičů náboje je poté nepřímo úměrná podélné složce rezistivity, která je nezávislá na magnetickém poli. Hodnotu pohyblivosti nosičů náboje můžeme vyjádřit pomocí vztahu

$$\mu = \frac{1}{\rho_{xx}(B=0)} \frac{\partial \rho_{xy}}{\partial B} \Big|_{B=0}. \quad (6.8)$$

Koncentrace nosičů náboje a jejich pohyblivost se dá určit i bez umístění struktury do magnetického pole, a to ve struktuře polem řízeného tranzistoru (FET – *Field-effect Transistor*), kde je koncentrace nosičů náboje měněna pomocí přikládání hradlového napětí  $V_G$ . Výhodou tohoto zapojení je jednoduchý způsob nalezení polohy maximálního odporu grafenového Hall baru. Detailní popis zapojení polem řízeného tranzistoru se nachází v následující kapitole 6.1.

## 6.1 Polem řízený tranzistor

Jak bylo zmíněno výše, pomocí měření v magnetickém poli je možné určit koncentraci nosičů náboje a jejich pohyblivost. Koncentraci nosičů lze měnit přikládáním hradlového napětí  $V_G$  v uspořádání polem řízeného tranzistoru. Ve FET struktuře je grafen přenesen na tenký izolující materiál (na vodivém substrátě) o tloušťce  $d$  a relativní



**Obrázek 6.3:** Polem řízený tranzistor s grafenovou vrstvou a transportní měření na grafenu. (a) Schématické znázornění polem řízeného tranzistoru s grafenovou Hall bar strukturou se spodním hradlem. Pomocí hradlového napětí  $V_G$  je možné měnit koncentraci nosičů náboje  $n$  podle rovnice 6.10 a měnit tak měrnou vodivost  $\sigma_{xx}$ , respektive rezistivitu, grafenu umístěného na Si substrátu s nevodivou  $\text{SiO}_2$  vrstvou. Naměřené hodnoty podélného napětí  $V$  se podle rovnice 6.1 přepočítají na podélnou složku rezistivity  $\rho_{xx} = V/I \cdot W/L$ . (b) Měření podélné rezistivity ideálního grafenového polem řízeného tranzistoru s bodem neutrality náboje ve  $V_{\text{CNP}} = 0$ . Při nulovém hradlovém napětí  $V_G = 0$  je vodivost grafenu minimální (avšak nenulová) a vlastní (intrinsická) koncentrace nosičů náboje  $n_{0,2\text{D}}$  je dána pouze teplotou  $T$  a Fermiho rychlostí  $v_F$ .

permitivitě  $\epsilon_r$ . Mezi vodivý substrát a grafen je přivedeno hradlové napětí, a díky tomuto napětí dochází k hromadění náboje. Množství tohoto nahromaděného náboje  $Q$  odpovídá množství náboje deskového kondenzátoru daného vztahem

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V_G, \quad (6.9)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua s hodnotou  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$  a  $S$  je plocha deskového kondenzátoru pod vytvarovanou strukturou z grafenu. Schéma polem řízeného tranzistoru s přiloženým hradlovým napětím  $V_G$ , procházejícím proudem hlavním kanálem  $I$  a s měřeným napětím mezi bočními elektrodami  $V$  je znázorněno na obr. 6.3a. Koncentrace nosičů náboje v grafenu je definována vztahem  $n = N/S$ , kde  $N$  je celkový počet nosičů elementárního náboje  $e$ . Pro celkové množství nahromaděného náboje platí  $Q = Ne$ . Dosazením tohoto vztahu do rovnice 6.9 získáme vztah závislosti koncentrace nosičů náboje v grafenu na hradlovém napětí při zanedbání kvantové kapacity ve tvaru [111]

$$n = \frac{Q}{eS} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{ed} V_G. \quad (6.10)$$

Při zahrnutí kvantové kapacity podle Fanga et al. [111] by koncentrace nosičů náboje

daná hradlovým napětím  $n$  byla redukována koncentrací danou kvantovou kapacitou  $n_Q$ . Koncentrace nosičů náboje se zahrnutím kvantové kapacity  $n_{Q+G}$  nabývá hodnoty

$$n_{Q+G} = n - n_Q \left( \sqrt{1 + 2 \frac{n}{n_Q}} - 1 \right), \quad (6.11)$$

kde tradiční koncentrace nosičů náboje je již zmíněná  $n = n(V_G)$  z rovnice 6.10 a hodnota  $n_Q$  je dána vztahem [111]

$$n_Q = \frac{\pi}{2} \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} \cdot \frac{\hbar v_F}{e} \right)^2, \quad (6.12)$$

kde  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Js je redukována Planckova konstanta a  $v_F \approx 10^6$  ms<sup>-1</sup> je Fermiho rychlost.

Z rovnice 6.10 je zřejmé, že koncentrace nosičů náboje  $n$  již nezávisí na ploše grafenové struktury, a také že její hodnota přímo úměrně roste s hradlovým napětím (při zanedbání kvantové kapacity). Ostatní parametry polem řízeného tranzistoru jsou obvykle při měření konstantní a souhrnně se spojují do konstanty  $\alpha$  dané vztahem  $\alpha = \varepsilon_0 \varepsilon_r / ed$ . V polem řízeném tranzistoru s SiO<sub>2</sub> nevodivou vrstvou o tloušťce  $d = 285$  nm a s relativní permitivitou  $\varepsilon_{r,\text{SiO}_2} = 3,9$  je parametr  $\alpha$  roven hodnotě  $\alpha = 7,56 \cdot 10^{10}$  V<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. V případě nulového hradlového napětí je koncentrace nosičů náboje, a to jak elektronů  $n_e$ , tak děr  $n_h$ , rovna pouze vlastní (intrinsické) koncentraci nosičů náboje 2D struktury grafenu  $n_{0,2D}$ , která závisí pouze na teplotě  $T$  a Fermiho rychlosti  $v_F$  podle vztahu [111]

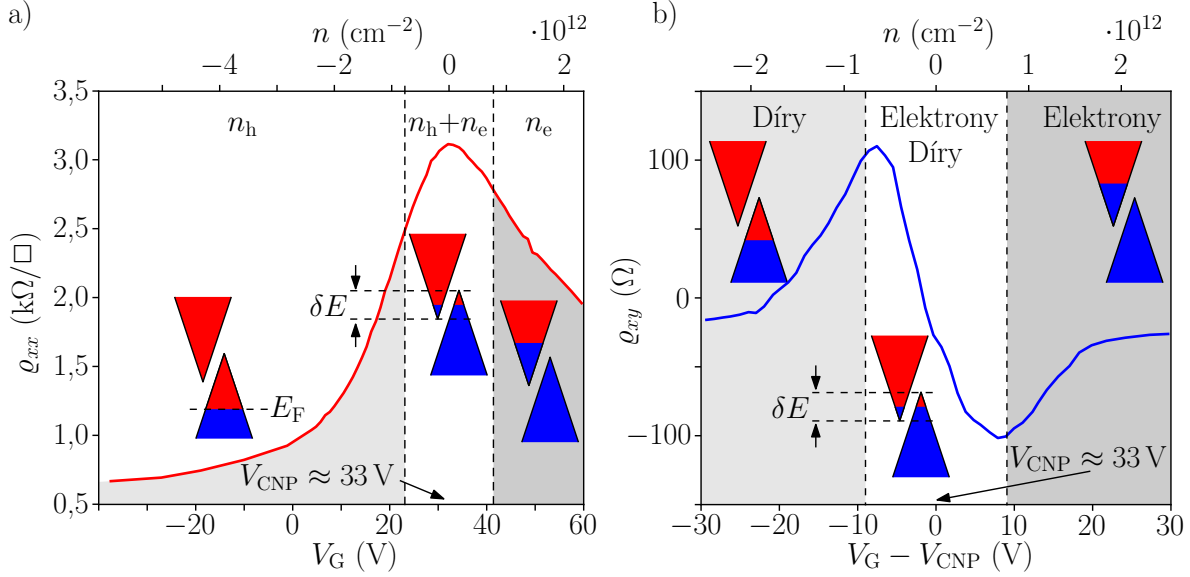
$$n_e = n_h = n_{0,2D} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2, \quad (6.13)$$

kde  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> je Boltzmanova konstanta. Hodnota vlastní koncentrace elektronů a děr v grafenu při pokojové teplotě je rovna  $n_{0,2D}(T = 20 \text{ K}) \approx 9 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> [111].

Ve struktuře polem řízeného tranzistoru je možné vyjádřit podélnou složku rezistivity  $\rho_{xx}$  z měřené hodnoty napětí  $V$  a ze známých rozměrů grafenového Hall baru, tj. šířky  $W$  a délky  $L$  podle rovnice 6.1, tj.  $\rho_{xx} = V/I \cdot W/L$ . V ideálním grafenovém Hall baru dosahuje podélná složka rezistivity  $\rho_{xx}$  svého maxima, a také podélná složka měrné vodivosti  $\sigma_{xx}$  svého minima, právě při hodnotě hradlového napětí  $V_G = 0$ . Tato pozice neutrální koncentrace nosičů náboje se nazývá tzv. bod neutrality náboje (CNP – *Charge Neutrality Point*) a grafen je zde ve stavu, ve kterém Fermiho hladina protíná Diracův kužel právě v Diracově bodě (obr. 1.3). Hodnota napětí  $V_{\text{CNP}}$  v tomto bodě je v ideálním grafenu bez dopantů rovna  $V_{\text{CNP}} = 0$  V. Při zvyšování hradlového napětí roste koncentrace nosičů náboje, kterými jsou v tomto případě elektrony, a Fermiho hladina stoupá a grafen se stává n-dopovaným. Naopak při snižování hradlového napětí do záporných hodnot jsou majoritními nosiči náboje díry, Fermiho hladina klesá a grafen je p-dopovaný (obr. 6.3b). Závislost měrné vodivosti grafenového Hall baru by měla lineárně růst s celkovou koncentrací nosičů náboje podle vztahu  $\sigma_{xx} = e\mu n$ , což je převrácená hodnota měrné rezistivity  $\rho_{xx} = \sigma_{xx}^{-1}$ . Pohyblivost nosičů náboje grafenu  $\mu$  je možné v ideálním případě získat z jednoho měření podélné složky rezistivity ze

vztahu

$$\mu = \frac{1}{ne\rho_{xx}}. \quad (6.14)$$



**Obrázek 6.4:** Měření transportních vlastností na p-dopovaném grafenu, kde  $V_{CNP} \approx 33$  V. (a) Měření závislosti podélné složky rezistivity na hradlovém napětí. Pro jednotlivé části měření je zde vyobrazena pásová struktura, míra dopování grafenu (daná polohou Fermiho hladiny) a majoritní nosiče náboje v dané oblasti. (b) Závislost příčné složky rezistivity, tzv. Hallovy rezistivity, na  $(V_G - V_{CNP})$  v magnetickém poli  $B$ . V okrajových částech převládá pouze jeden typ nosičů náboje, z čehož vyplývá  $\rho_{xy} \propto V_G^{-1}$ . Okolo CNP se však nachází přechodná oblast, ve které jsou zastoupeny jak elektrony, tak díry, a oblast reflektuje fakt, že  $\rho_{xy}$  závisí na rozdílu koncentrací děr a elektronů, jako u polokovů s oběma nosiči náboje (viz rovnice 2.30). Pásová struktura znázorňuje přesah valenčního a vodivostního pásu  $\delta E$  vysvětlující výskyt obou nosičů náboje v přechodné oblasti.

Avšak u reálných grafenových zařízení dochází k několika dalším jevům, které je potřeba zohlednit. Jedná se především o nesymetrii děrové a elektronové vodivosti, nelineární závislost měrné vodivosti na koncentraci nosičů náboje a posuv bodu neutrality náboje vlivem adsorbovaných molekul, které dopují grafen. Tento posuv je zohledněn ve vztahu [4, 112]

$$n = \frac{Q}{eS} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} (V_G - V_{CNP}). \quad (6.15)$$

Pro určení pohyblivosti při posunutém  $V_{CNP}$  je nutné naměřit více hodnot podélných složek rezistivit pro různá hradlová napětí, a to nejméně dvou hodnot s nižším napětím než  $V_{CNP}$  a dvou hodnot s vyšším napětím. Dále je potřeba z hodnot hradlových napětí vypočítat koncentraci nosičů náboje, z hodnot rezistivit přepočítat hodnoty měrné vodivosti a následně vynést závislost měrné vodivosti na koncentraci nosičů náboje. Ze směrnice  $e\mu$  přímelek  $\sigma_{xx} = e\mu n$  je pak možné získat pohyblivost nosičů náboje [113],

a to jak pohyblivost elektronů  $\mu_e$  (v hodnotách  $V_G > V_{\text{CNP}}$ ), tak děr  $\mu_h$  (v hodnotách  $V_G < V_{\text{CNP}}$ ). Podle majoritních nosičů náboje při nulovém hradlovém napětí se grafen označuje jako n-dopovaný v případě vyšší koncentrace elektronů, nebo p-dopovaný v případě vyšší koncentrace děr. Na obr. 6.4a je znázorněno měření podélné složky rezistivity v závislosti na hradlovém napětí pro p-dopovaný grafen s hodnotou  $V_{\text{CNP}} \approx 33$  V.

Charakteristickou závislost příčné složky rezistivity  $\varrho_{xy}$  na hradlovém napětí vystihuje obr. 6.4b, ve kterém byla pro názornost data posunuta o hodnotu  $V_{\text{CNP}}$  ( $V_G - V_{\text{CNP}}$ ). Příčná rezistivita daleko od bodu CNP následuje předpokládané chování a její hodnoty jsou zde úměrné  $\varrho_{xy} \propto V_G^{-1} \propto n^{-1}$ , jak pro velkou koncentraci elektronů, tak i děr, a řídí se vztahem  $\varrho_{xy} = B/ne$  (vycházející z rovnice 6.7). V oblasti kolem bodu CNP je křivka závislosti  $\varrho_{xy}$  v přechodném stavu, kde v místě CNP se hodnota  $\varrho_{xy}$  blíží nule a je ohraničena polohami, kde hodnoty  $\varrho_{xy}$  nabývají extrémů pro elektrony i díry. Toto chování bylo popsáno v práci Novoselova et al. [1] a vysvětleno pomocí energiového přesahu  $\delta E$  mezi valenčním a vodivostním pásem v pasové struktuře grafenu. Tento přesah vodivostního a valenčního pásu je typický pro polokovy (viz kapitola 2.3). Z důvodu tohoto přesahu se v oblasti kolem CNP mohou zároveň vyskytovat elektrony i díry a celková koncentrace následuje vztah  $n = n_h - n_e$  a v bodě CNP je koncentrace nosičů děr a elektronů vzájemně kompenzována, tedy  $n_h = n_e = 1/2 \cdot n_{0,\delta E}$ , kde  $n_{0,\delta E}$  je hodnota koncentrace nosičů náboje v přechodném stavu v místě CNP bodu [1]. Hodnota energiového přesahu je úměrná koncentraci nosičů náboje v přechodném stavu  $\delta E \propto n_{0,\delta E}$  a následuje rovnici

$$\delta E = n_{0,\delta E} \frac{\pi \hbar^2}{2m_e}. \quad (6.16)$$

Vztah pro příčnou rezistivitu  $\varrho_{xy}$  v tomto přechodném stavu můžeme vyjádřit pomocí Hallovy konstanty  $R_H$  pro polokovy s oběma nosiči náboje (viz kapitola 2.3) a daného magnetického pole  $B$  jako

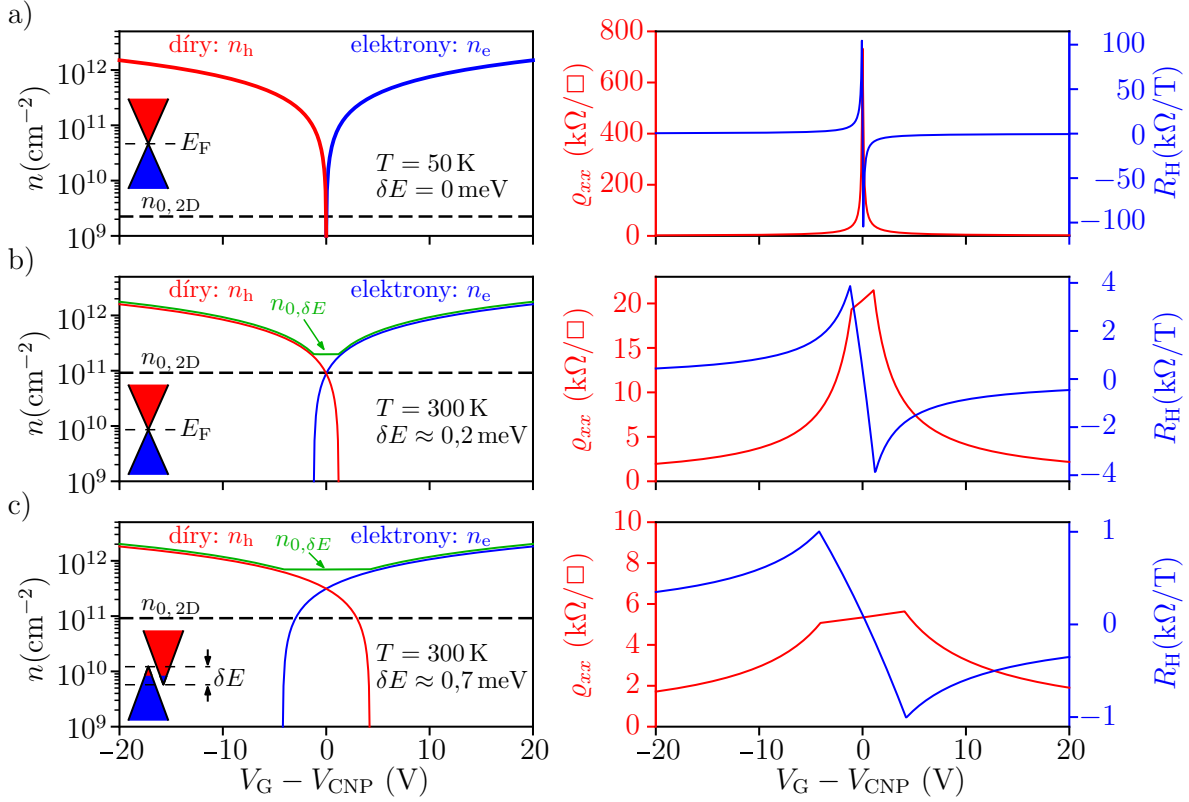
$$\varrho_{xy} = R_H B = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} B. \quad (6.17)$$

V přechodném stavu dochází i k ovlivnění hodnoty podélné rezistivity  $\varrho_{xx}$ . Z tohoto důvodu nemá maximum  $\varrho_{xx,\text{max}}$  ostrý pík v oblasti bodu CNP (jak by tomu bylo u ideálního grafenu, viz obr. 6.3b a výpočet na obr. 6.5a), ale dochází zde ke změně těchto hodnot (obr. 6.4a). Změna podélné rezistivity  $\varrho_{xx}$  v oblasti CNP vychází ze vztahu měrné vodivosti  $\sigma$  pro polokovy viz kapitola 2.1, rovnice 2.10, a lze ji vyjádřit jako [1]

$$\varrho_{xx} = \frac{1}{\sigma_{xx}} = \frac{1}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)}. \quad (6.18)$$

Pro rovnice 6.18 a 6.17 je nutné zdůraznit, že hodnoty koncentrace elektronů  $n_e$  a děr  $n_h$  jsou vzájemně provázané veličiny přes hodnotu Fermiho energie  $E_F$  v pasové struktuře grafenu (obr. 6.4b).

Na obr. 6.5 jsou znázorněny výpočty (model zahrnující vztahy z této kapitoly) vývoje podélných složek rezistivit (rovnice 6.18) a Hallových koeficientů (na základě rovnice 6.17) v závislosti na hradlovém napětí grafenu ve struktuře polem řízeného tranzistoru



**Obrázek 6.5:** Model závislostí koncentrace nosičů náboje, měrných rezistivit  $\rho_{xx}$  a Hallových koeficientů  $R_H$  pro různé termodynamické teploty systému a různé přesahy Fermiho hladin. Společné parametry u modelu byly zvoleny následovně: tloušťka oxidu  $d = 285$  nm, relativní permitivita  $\varepsilon_r = 3,9$ , pohyblivost elektronů  $\mu_e = 1800$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a děr  $\mu_h = 2000$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Další parametry měněné při výpočtu byly termodynamická teplota  $T$  a přesah Fermiho hladiny  $\delta E$ , a to následovně: (a)  $T = 50$  K,  $\delta E = 0$  meV, (b)  $T = 300$  K,  $\delta E \approx 0,2$  meV (přesah je způsoben vlastní koncentrací nosičů náboje při dané teplotě), (c)  $T = 300$  K,  $\delta E \approx 0,7$  meV (odpovídá součtu vlastního přesahu s umělým přesahem rovným  $\delta V_G = \pm 3$  V  $\approx \delta E = 0,5$  meV).

s SiO<sub>2</sub> vrstvou o tloušťce  $d = 285$  nm a relativní permitivitě  $\varepsilon_r = 3,9$ , s pohyblivostmi elektronů  $\mu_e = 1800$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a děr  $\mu_h = 2000$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. V rámci výpočtu byly využity rovnice 6.10–6.12 pro změnu koncentrace nosičů náboje na hradlovém napětí se zahrnutím kvantové kapacity a vlastní koncentrace nosičů náboje byla vypočítána z rovnice 6.13. Kvantová kapacita má při tloušťce oxidu  $d = 285$  nm pouze malý vliv na hodnotu koncentrace nosičů generovaných hradlovým napětím a snižuje hodnotu  $n(V_G)$  pouze o jednotky procent. Při nízké termodynamické teplotě  $T = 50$  K je vlastní koncentrace nosičů náboje  $n_{0,2D}(T = 50$  K) =  $2 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup> řádově nižší než koncentrace nosičů náboje přidávaných hradlovým napětím a má tedy zanedbatelný vliv na celkovou koncentraci nosičů, rezistivitu a Hallův koeficient (obr. 6.5a). Zvýšením teploty ( $T = 300$  K) dochází ke zvýšení vlastní koncentrace  $n_{0,2D}(T = 300$  K) =  $8 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> (obr. 6.5b). Tato vlastní koncentrace výrazně navyšuje celkovou koncentraci nosičů náboje v okolí bodu CNP ( $n_{0,\delta E} = 2n_{0,2D} \approx 1,6 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>), a vytváří tak přesah Fermiho hladiny rovný hodnotě  $\delta E(T = 300$  K)  $\approx 0,2$  meV (rovnice 6.16). Pro představu, hod-

nota tohoto přesahu při teplotě  $T = 50 \text{ K}$  je pouze  $\delta E(T = 50 \text{ K}) \approx 0,5 \text{ } \mu\text{eV}$ . Vysoká koncentrace vlastních nosičů v oblasti bodu CNP při teplotě  $T = 300 \text{ K}$  limituje maximální hodnoty jak podélných složek rezistivit, tak i hodnot Hallových koeficientů. Při rozdílné pohyblivosti nosičů náboje budou mít hodnoty  $\varrho_{xx}$  právě jednu maximální hodnotu. V případě rovnosti pohyblivosti nosičů náboje (pro elektrony a díry:  $\mu_e = \mu_h$ ) budou hodnoty  $\varrho_{xx}$  v přechodné oblasti rovny konstantní hodnotě. Zahrnutím přidaného energiového přesahu  $\delta E$  mezi valenčním a vodivostním pásem (podle Novoselova et al. [1]) se dále navyšuje hodnota koncentrace nosičů náboje v oblasti bodu CNP ( $n_{0,\delta E} \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) a dochází k dalšímu snížení maxim hodnot  $\varrho_{xx}$  a  $R_H$  (obr. 6.5c). Hodnota  $\delta E$  byla ve výpočtu nastavena pomocí posunu funkcí závislosti koncentrací obou nosičů na hradlovém napětí  $n(V_G)$  o  $\delta V_G = 3 \text{ V}$  pro elektrony a  $\delta V_G = -3 \text{ V}$  pro díry a nabývá hodnoty  $\delta E(T = 300 \text{ K}, \delta V_G = \pm 3 \text{ V}) \approx 0,7 \text{ meV}$ . Přidaný energiový přesah pomocí posunu hradlového napětí odpovídá hodnotě  $\delta E(T = 300 \text{ K}, \delta V_G = \pm 3 \text{ V}) - \delta E(T = 300 \text{ K}) \approx 0,5 \text{ meV}$ .

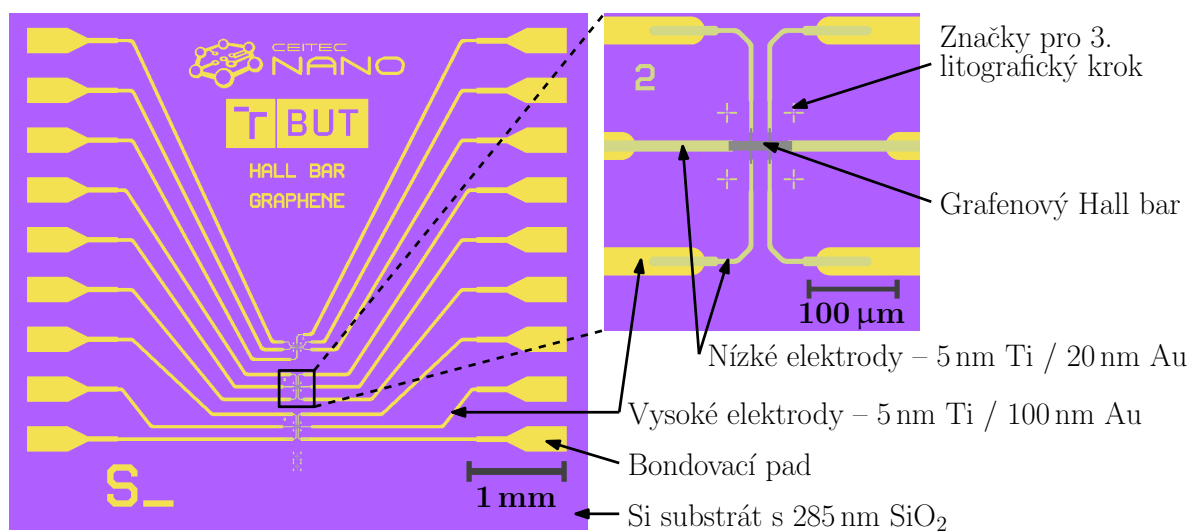


## 7 Příprava Hall bar struktur

Polem řízený tranzistor se strukturami Hall bar je komplexní zařízení a při jeho návrhu a výrobě je nutné se zaměřit na několik základních aspektů, které definují jeho funkčnost.

### 7.1 Návrh Hall bar struktur

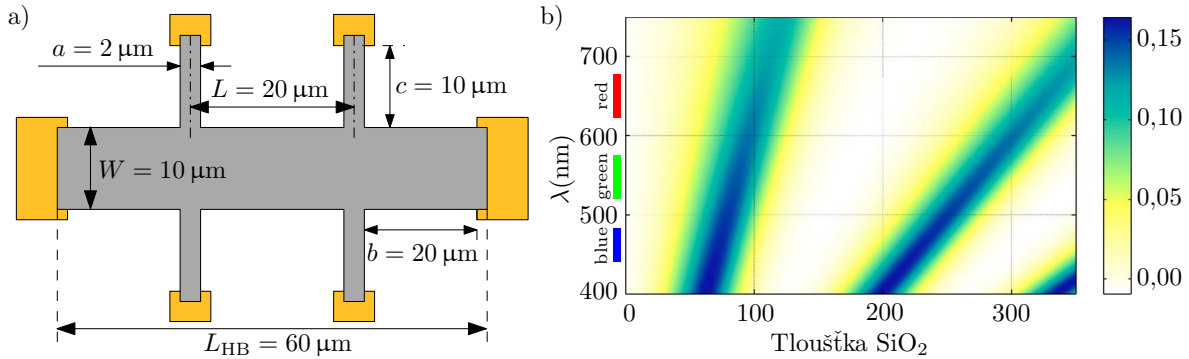
Na obr. 7.1 je znázorněn finální návrh vyráběných struktur a dále jsou v této kapitole zdůvodněna některá rozhodnutí zásadní pro postup výroby.



**Obrázek 7.1:** Schématické znázornění návrhu grafenových Hall bar struktur.

Za prvé, jak již bylo řečeno v úvodu kapitoly 6, obrovskou výhodou struktury Hall bar je možnost měřit jak podélné, tak příčné složky rezistivity bez vlivu kontaktních odporů a odporů přívodních elektrod. Samotný tvar Hall baru je definovaný při výrobě a nezáleží tak na velikosti kontaktních elektrod. Nevýhodou této struktury jsou vysoké nároky na přesnost výroby. Například, pokud by boční elektrody nebyly kolmé na hlavní kanál, nebo pokud by se lišily jejich vzdálenosti, dávala by měření nekorektní výsledky. Další nevýhodou je také nutnost mít minimálně šest kontaktů v případě měření rezistivity, homogenity rezistivity (homogenita materiálu Hallovy sondy) a Hallovy koeficientů oproti čtyřem kontaktům, které jsou potřeba při měření ve struktuře van der Pauw. Stejně jako každá elektronická struktura, musí i struktura Hall bar splňovat několik základních rozměrových parametrů. Tyto parametry byly stanoveny v technické normě ASTM F76-08 [114] pomocí poměrů vybraných rozměrů (celková délka Hall baru  $L_{HB}$  a šířka jeho hlavního kanálu  $W$ , šířka  $a$  a délka  $c$  bočních elektrod, vzdálenost mezi bočními elektrodami a koncem hlavního kanálu  $b$ ) následovně:  $L_{HB} \geq 5W$ ,  $W \geq 3a$ ,  $b \geq 2W$ ,  $c \geq 1/2W$ . Celková délka Hall baru by měla být v rozmezí  $L_{HB} = 1-1,5$  cm. Tento rozměr je ale pro měření v AFM/KPFM (rozsah skeneru  $< 100 \mu\text{m}$ ) příliš velký, proto byly alespoň zachovány poměry rozměrů a celý Hall bar byl navržen menší. Spodním limitem při výrobě grafenového Hall baru byla šířka bočních elektrod, která byla

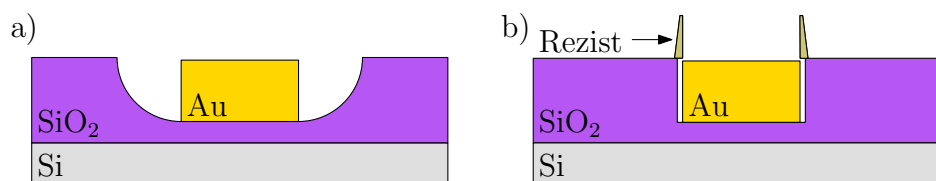
zvolena jako  $a = 2 \mu\text{m}$ . Výsledné rozměry navrženého grafenového Hall baru jsou znázorněny na obr. 7.2a.



**Obrázek 7.2:** Parametry definující výrobu polem řízeného grafenového tranzistoru ve formě Hall baru. (a) Rozměry grafenového Hall baru dle technické normy ASTM F76-08 [114]. Základním rozměrem je šířka Hall baru  $W$  a ostatní parametry jsou odvozeny tak, aby normu splňovaly. (b) Mapa závislosti optického kontrastu grafenu v závislosti na tloušťce  $\text{SiO}_2$  vrstvy a vlnové délce vycházející z rovnic podle Blakeho et al. [115] (mapa závislosti převzata a upravena z [115]).

Za druhé, grafenová vrstva musí být viditelná na substrátu pro jednodušší manipulaci a musí být oddělena dielektrikem od vodivého podložního substrátu ve struktuře FET. Z tohoto důvodu byl pro výrobu Hall bar FET vybrán vysoce vodivý n-dopovaný křemíkový substrát (100) s 285 nm tlustou vrstvou  $\text{SiO}_2$  rostlou suchou termální metodou (kapitola 3.1). Vysoce vodivý substrát s hodnotou rezistivity  $\rho_{\text{SiO}_2, \text{bulk}} = 0,0010\text{--}0,0015 \Omega \cdot \text{cm}$  byl vybrán z důvodu jeho použití jako spodní elektrody při aplikaci hradlového napětí a suchý oxid z důvodu vyšší kvality tohoto oxidu oproti mokrému oxidu (kapitola 3.1). Vzhledem k tomu, že lidské oko je z viditelného spektra nejvíce citlivé na zelenou barvu, je vhodné zvolit takovou tloušťku oxidu  $\text{SiO}_2$ , aby intenzita interferujících vln v místě s grafenem měla nejvyšší kontrast s intenzitou interferujících vln na čistém  $\text{SiO}_2$  právě v oblasti zelené části spektra. Takovými tloušťkami  $\text{SiO}_2$  jsou podle Blakeho et al. [115] 90 a 280 nm. Závislost optického kontrastu vzhledem k vlnové délce světla a tloušťce oxidu  $\text{SiO}_2$  je znázorněna na obr. 7.2b. Z obrázku je zřejmé, že nejvýhodnější tloušťka oxidu je 90 nm z důvodu vysokého kontrastu v širší části spektra. Z elektronického pohledu je ale v této práci výhodnější použít tlustější vrstvu oxidu, a to právě  $\approx 280$  nm, z důvodu větší robustnosti oxidu a menší náchylnosti na průraz od hradlové elektrody. Větší tloušťky hradlového oxidu již nemají význam, protože by bylo nutné používat velmi vysoké hodnoty hradlového napětí při hledání bodu CNP ( $> 200$  V) a dále by výroba tak tlustého suchého oxidu trvala příliš dlouho (doba výroby oxidu tloušťky 500 nm oproti 285 nm by byla více než  $2\times$  delší).

Za třetí, spojení elektricky vodivých cest s grafenem by mělo mít co nejmenší kontaktní odpor, samotné vodivé cesty musí být netečné vůči vlhkosti a atmosférickým podmínkám obecně a zároveň by kontakty měly být snadno napojitelné na expandér čipů (paletka s přívodními kontakty). Napojování vzorku na expandér bývá prováděno pomocí ultrazvukového svařování – bondování (*wire bonding*) zlatým, nebo hliníkovým



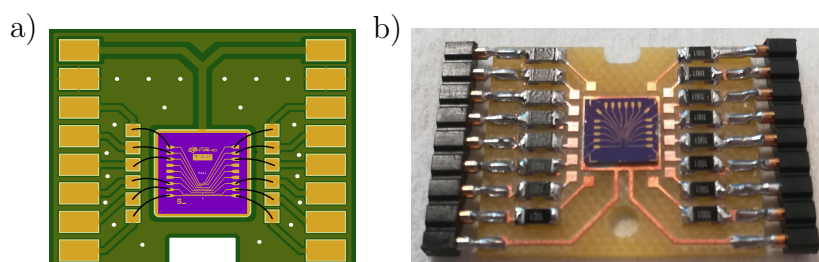
**Obrázek 7.3:** Schématické znázornění zapouštění elektrod (a) mokrou cestou a následnou depozicí kovu a (b) kombinací suché a mokré cesty leptání a následnou depozicí.

drátkem. Používají se dva druhy ultrazvukového svařování, a to pomocí speciálního klínu (*wedge bonding*) nebo kapilárou (*ball bonding*). V obou případech je drátek zataven do kontaktních plošek na čipu a expandéru. Svár drátku s ploškou je vytvořen ultrazvukovým kmitáním bondovací hlavy pomocí smykového tření (smykové tření vytvoří dostatečnou teplotu pro zatavení drátku do plošky). Pro bondování je nutné, aby kontaktovaná vrstva kovu na ploškách neměla na povrchu moc silnou vrstvu oxidu (tenkou vrstvu oxidu je schopno odstranit kmitání nástroje při bondování) a zároveň aby měla dostatečnou tloušťku a nedocházelo k odtrhnutí této vrstvy ze vzorku. Pro účely bondování je tedy vhodné mít dostatečně tlustý bondovaný materiál na kontaktovacích ploškách, a to v případě zlata alespoň 60 nm.

Nízkého kontaktního odporu a odporu vodičů je docíleno vytvořením vodivých cest ze zlata. Tyto zlaté kontakty jsou také inertní vůči atmosférickým podmínkám a lehce čistitelné před přenosem grafenu v kyslíkovém plazmatu. Výhodné je také vytvoření elektrod v prvních krocích a přenos grafenu a jeho tvarování udělat až v krocích dalších, aby bylo s grafenem manipulováno co nejméně. Také bylo dokázáno, že grafen umístěný na zlaté elektrody má nižší kontaktní odpor než grafen pod elektrodami [116].

V oblastech, ve kterých probíhá měření KPFM, je žádoucí, aby elektrody co nejméně ovlivňovaly samotná měření, což vysoké kontakty nesplňují z důvodu velkého topografického rozdílu, který může KPFM měření zkreslovat. V zásadě existuje několik postupů jak docílit omezení vlivu vysokých kontaktů v okolí grafenu, a to prodloužením grafenových elektrod, zapuštěním zlatých elektrod do oxidové vrstvy, ztenčením zlatých elektrod, nebo kombinací předchozích. Prodlužování grafenových elektrod je možné pouze v případě velkých ploch nepopraskaného grafenu, kde jakákoliv prasklina ve funkční části způsobí, že celá Hall bar FET struktura je nepoužitelná pro další měření. Zapuštění Au elektrod může být provedeno pomocí mokrého leptání oxidu ve směsi 40% fluoridu amonného  $\text{NH}_4\text{F}$  a 49% kyseliny fluorovodíkové HF v poměru 7:1 přes polymerní masku (rezist) a následnou depozicí kovu do vytvořených děr přes stejnou masku (obr. 7.3a). Tato metoda zapuštění ale vytváří mezery vedle elektrod rovné hloubce zapuštění elektrod [61]. Dalším způsobem zapuštění elektrod je využití kombinace suchého leptání pro vytvoření děr do oxidu (směs plynů  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$  v RIE) a mokrého leptání pro rozšíření děr o jednotky nm, aby bylo možné materiál elektrod nadeponovat do vytvořených děr. Při leptání suchou cestou a po depozici kovu při této metodě vznikají na hranách vyleptaných děr obtížně odstranitelné vysoké a úzké zbytky rezistu (pravděpodobně s obsahem Si, F, Ti a Au), které způsobují při přenosu grafenu jeho potrhání (obr. 7.3b). Poslední metodou je ztenčování elektrod, jejíž nevýhodou je nutnost výroby

elektrod ve dvou litografických krocích, kde v prvním kroku se vytvoří tenké elektrody (oblast KPFM skenu) a ve druhém elektrody tlustší (bondování). I přes nutnost dvou litografických kroků se poslední metoda prokázala jako nejvíce opakovatelná s nejlepšími výsledky a navíc omezila trhání grafenu při přenosu. Výsledné elektrody tedy byly navrženy pro výrobu ve dvou litografických krocích, kde v prvním kroku byly vytvořeny tenké elektrody (20 nm Au) v oblasti, kde se napojuje grafen a na zbytku substrátu včetně místa bondovacích ploch byly připraveny vysoké elektrody (100 nm Au).



**Obrázek 7.4:** (a) Model navržených desek plošných spojů určených pro měření transportních vlastností. (b) Jedna z prvních verzí desky vyrobená na frézce pro plošné spoje s předřadnými odpory.

Za čtvrté, vzorek musí být umístěný na expandér, na kterém bude možné měřit transportní vlastnosti v magnetickém poli a zároveň by měl umožňovat měření rezistivity při mapování povrchového potenciálu v KPFM. Kontakty na expandéru by měly být odolné vůči vlhkosti a vzájemně od sebe odizolované, aby nedocházelo ke svodům mezi jednotlivými kontakty. Pro účely měření byl navrhnut expandér v softwaru Autodesk Eagle (obr. 7.4a). První verze expandéru byly vyráběny ze sklolaminátu FR-4 s vrstvou mědi na frézce pro plošné spoje ProtoMat E44 z vytvořených návrhů (obr. 7.4b). Pro vysokou stabilitu měření byly paletky osazeny kontaktními pozlacenými piny preci-dip.

## 7.2 Výroba Hall bar struktur

Celý proces výroby grafenových Hall barů se skládá ze tří litografických kroků a je rozdělen na tři samostatné části a to: výroba kontaktů na substrátu ve dvou litografických krocích, přenos grafenu na substrát a tvarování grafenu do požadované struktury. Při výrobě FET struktur byla použita tato zařízení: RIE PlasmaPro 80 od firmy Oxford, Magnetron a Evaporator od firmy BESTEC, EBL zařízení Tescan MIRA/Raith LIS (elektronový mikroskop opatřený Beam Blankerem od firmy Tescan s interferometrickým stolcem a pattern generátorem od firmy Raith), Wire Bonder TPT HB 16 od TPB, spincoater RCD8 a LabSpin6 od SUSS a spincoater WS-650-23B od Laurell ve sdílených laboratořích CEITEC Nano.

## 7.2.1 Výroba kontaktů

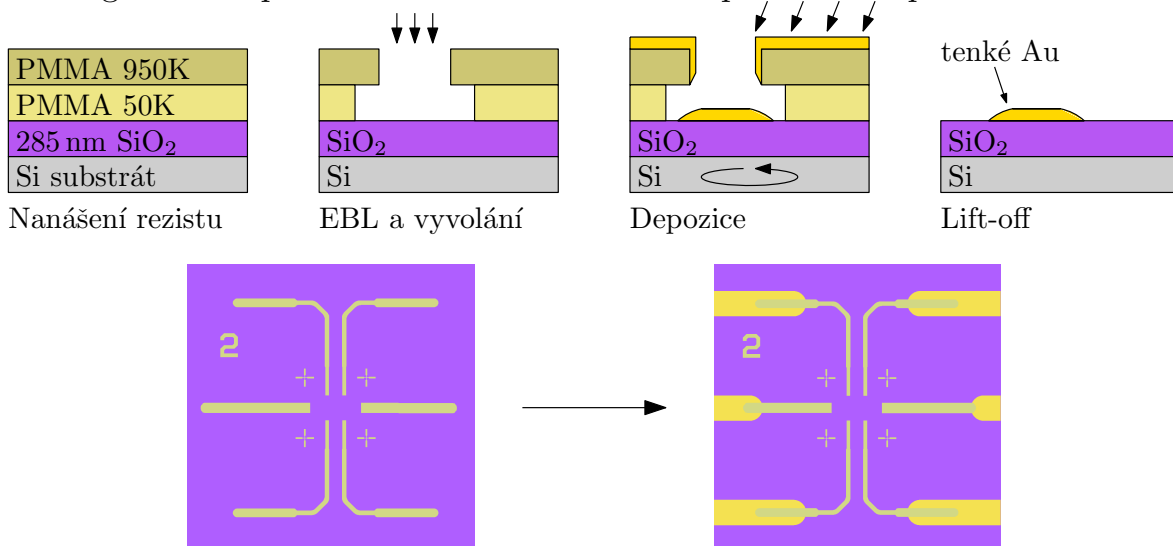
Z výše popsaných důvodů je nutné provést dva litografické kroky pro výrobu nízkých a vysokých elektrod (obr. 7.5). Níže bude popsána metoda, při které byly použity oba kroky pomocí litografie elektronovým svazkem (EBL). Později byla výroba elektrod zrychlena využitím maskovací litografie optickými rezisty. Metoda výroby elektrod maskovací optickou litografií je popsána v diplomové práci Ing. Lindy Supalové [40].

V první části je křemíkový (100) substrát (*wafer*) s 285 nm tlustou suchou vrstvou SiO<sub>2</sub> zakryt krycím rezistem na straně oxidu (obvykle PMMA, AZ 701 MiR, nebo jakýkoliv jiný) a předřezán ze zadní strany pomocí laserového řezání na čipy 7 mm × 7 mm. Z takto předřezaného waferu jsou vylomeny čtverce obsahující 5 × 5 čipů (pro zefektivnění výroby elektrod) a tyto čtverce jsou očištěny od rezistu, mikroskopických nečistot a iontových kontaminantů. Čištění takto vylomené části obvykle zahrnuje několik kroků, a to: čištění v organických rozpouštědlech (acetón → isopropanol → ethanol, nebo AR 600-71 – směs dioxolanu a PGME, viz kapitola 5.5.4 → ethanol), čištěním substrátu piranhou (kapitola 5.5.2), slabým roztokem HCl od povrchových iontů a očištění deionizovanou vodou (DI voda – *DI Water*, nebo-li *DIW*). Následně je nutné substrát vypéct na 180 °C na 60 min, aby byly odstraněny molekuly vody zanořené do oxidové vrstvy. Pro odstranění chemisorbovaných molekul vody (kapitola 3.3) v podobě zakončení –OH na povrchu SiO<sub>2</sub> je substrát vystaven reaktivnímu iontovému leptání v kyslíkovém plazmatu (kapitola 5.3) po dobu 5 min (leptací proces v čistém kyslíkovém plazmatu používaný jak pro čištění substrátu, tak pro leptání rezistu a grafenu:  $P = 50 \text{ W}$ ,  $p = 40 \text{ mbar}$ ,  $V_{\text{self bias}} \approx 240 \text{ V}$ ). Pro zvýšení adheze rezistu a zamezení přístupu molekul vody k povrchu je substrát pokryt adhezním promotorem AR 300-80 (kapitola 5.5.3) ihned po RIE.

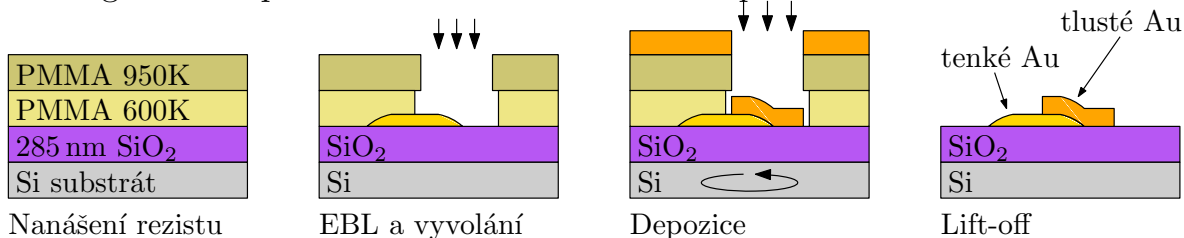
V prvním litografickém kroku se kromě kontaktů s grafenem vytvoří také značky pro následující litografické kroky (obr. 7.5 nahoře). Na substrát je nanášena dvouvrstva rezistů PMMA s délkami řetězců 50K a 950K. Spodní vrstva PMMA s kratším řetězcem potřebuje menší dávku elektronů na vyvolání a z tohoto důvodu se po osvitě a vyvolání odstraní větší množství spodní než horní vrstvy PMMA a vytvoří se tak podleptaná díra (tzv. *undercut*). Před depozicí jsou po vyvolání odstraněny zbytky rezistu v kyslíkovém RIE po dobu 15 s, tzv. *descum*. Do takto připravených struktur v PMMA se pomocí magnetronového naprašování pod úhlem a při rotaci vzorku nanese adhezní vrstva titanu (5 nm) a vrstva zlata (20 nm). Horní rezist při depozici pod úhlem částečně stíní oblast depozice a vytvoří se tak elektrody se zakulacenými hranami. V následujícím kroku je přebytečný nanášený materiál odplaven metodou *lift-off* v ultrazvuku, při kterém je neosvícený rezist rozpuštěn ve směsi dioxolan/PGME a substrát je očištěn ethanolem.

Na začátku druhého litografického kroku (obr. 7.5 dole) je substrát opět vypéčen, očištěn v kyslíkovém plazmatu a je na něj nanášena vrstva adhezního promotoru. Následuje nanášení dvouvrstvy PMMA 600K a 950K. V tomto kroku není potřeba tak velké podleptání, ale je nutné, aby spodní vrstva PMMA byla tlustší než deponovaný materiál a bylo tak vybráno PMMA 600K. Při expozici elektrony jsou využity značky z prvního kroku umožňující sesazení jednotlivých litografických kroků. Před depozicí

1. litografie a depozice 5 nm Ti a 20 nm Au napařováním pod úhlem



2. litografie a depozice 5 nm Ti a 100 nm Au napařováním v kolmém směru



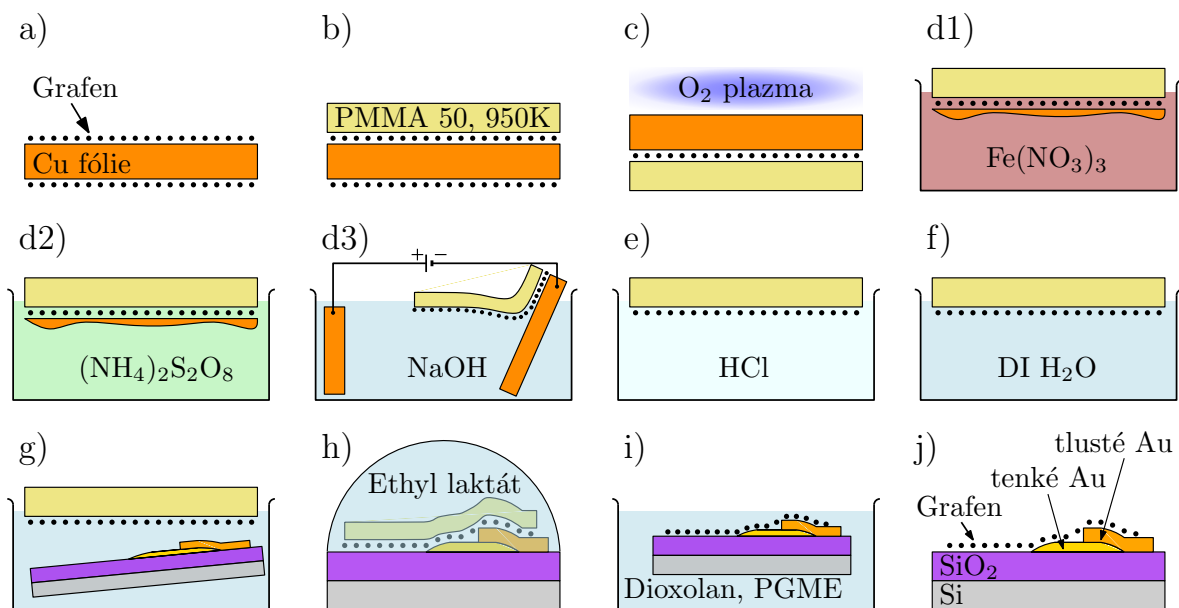
**Obrázek 7.5:** Znázornění výroby elektrod ve dvou litografických krocích s detailním pohledem na oblast vzorku, kde je později prováděno tvarování grfenu.

je opět nutné provést *descum*. V následujícím kroku jsou do struktur v kolmém směru napařeny adhezní vrstva titanu (5 nm) a vrstva zlata (100 nm) a proveden *lift-off* přebytečného depozitu, čímž je dokončena výroba kontaktů na substrátu. Nyní je nutné na takto připravený substrát přenést CVD grafen.

## 7.2.2 Přenos grafenu

Grafen, narostlý depozicí z plynné fáze (CVD), je přenášen mokrou metodou přenosu pomocí podpůrné PMMA vrstvy [117]. Jednotlivé čipy z předřezaného kusu substrátu s elektrodami je nutné vylámat. Pro tento krok se substrát zakrývá krycí vrstvou PMMA, aby křemíkový prach při lámání nenasedal na SiO<sub>2</sub> a ani na elektrody. Jednotlivé čipy jsou před přenosem grafenu opět očištěny organickými rozpouštědly, vypékáním na 180 °C po dobu 45 min a kyslíkovým plazmatem.

Obr. 7.6 znázorňuje kompletní proceduru přenosu grafenu. CVD grafen roste na obou stranách měděné fólie (obr. 7.6a). První experimenty byly provedeny s grafenem narostlým v laboratořích ústavu fyzikálního inženýrství Ing. Jakubem Piastkem, v pozdějších experimentech byl použit grafen z firmy Graphenea. Přední vrstva fólie s grafenem se zakryje krycí dvouvrstvou PMMA 50K a 950K (obr. 7.6a). PMMA vrstva s kratšími řetězci je lépe odstranitelná a vrstva s delšími řetězci slouží jako nosná vrstva

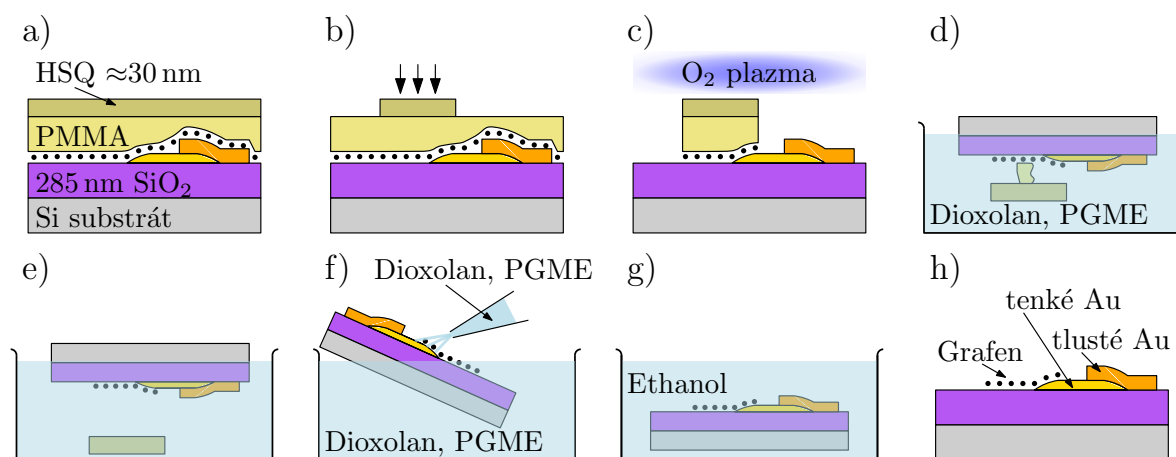


**Obrázek 7.6:** Mokrý PMMA-asistovaná metoda přenosu grafenu složená z následujících kroků: a) Růst grafenu CVD metodou na obou stranách měděné fólie. b) Nanesení podpurné vrstvy PMMA rezistu z přední strany. c) Odleptání spodní vrstvy grafenu pomocí RIE v kyslíkovém plazmatu. d) Odstranění mědi z grafenu jednou z metod, a to: d1) leptáním v roztoku dusičnanu železitého, d2) pomalým leptáním v roztoku persíranu amonného, nebo d3) elektrolytickou delaminací. e–f) Odstranění iontové kontaminace z grafenu pomocí slabého roztoku HCl a odstranění zbytků solí deionizovanou vodou. Tyto dva kroky se obvykle opakují několikrát pro zajištění čistoty grafenu. g) Podebrání grafenu substrátem s elektrodami z DI vody na požadovanou oblast na čipu. h) Umístění kapky rozpouštědla na grafen pro lepší přilnutí grafenu k substrátu. i) Odstranění podpurného PMMA pomocí směsi dioxolan/PGME. j) Konečná úprava grafenu na substrátu s elektrodami je vypečení grafenu pro odstranění zbytků vody a lepší přilnutí grafenu k substrátu.

pro grafen při přenosu. Ze zadní strany Cu fólie se pomocí kyslíkového plazmatu odstraní nepotřebný grafen (obr. 7.6b). V následujícím kroku se měď z grafenu odstraňuje jednou z metod (obr. 7.6d1–d3), a to: leptáním v 1 mol roztoku dusičnanu železitého, nebo v 0,1 mol roztoku persíranu amonného, nebo oddělením mědi elektrolytickou delaminací grafenu z mědi [118] v 1 mol roztoku hydroxidu sodného, tzv. bublinkovou metodou. Grafen oddělený od mědi elektrolytickou delaminací mívá vyšší pohyblivost nosičů náboje než po chemickém leptání mědi [119], ale zároveň býval více potrhaný po přenosu. Nejvíce využívanou metodou odstranění mědi proto zůstalo leptání v 1 mol roztoku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . V následujících krocích probíhá dočišťování grafenu od zbytků solí z roztoku, solí vzniklých při leptání a zbytků iontů slabým roztokem kyseliny chlorovodíkové a DI vodou (obr. 7.6e, f). Tento krok se několikrát opakuje. Následně je grafen s PMMA vrstvou podebrán z DI vody substrátem s elektrodami a voda z povrchu se nechá odpařit nebo je za slabého foukání  $\text{N}_2$  odstraněna (obr. 7.6g). Kroky d)–g) byly ve většině případů prováděny Ing. Jakubem Piastkem. Pro uvolnění stresu v krycí vrstvě PMMA a pro lepší přilnutí grafenu k substrátu je krycí vrstva PMMA

popuštěna malým množstvím rozpouštědla (v našem případě ethyl laktát), nebo přímo slabým roztokem tekutého PMMA v rozpouštědle (obr. 7.6h). Vzorek s tekutým PMMA je umístěn do směsi dioxolan/PGME nebo acetonu do úplného rozpuštění a odstranění PMMA vrstvy (obr. 7.6i). Zvýšení čistoty grafenu po přenosu lze dosáhnout dočišťováním v horkém acetonu nebo v horké směsi dioxolan/PGME. V posledním kroku (obr. 7.6j) je čip s grafenem vypečen s pozvolným zvyšováním teploty při ohřívání až na 180 °C a na této teplotě ponechán 20 min.

### 7.2.3 Tvarování grafenu



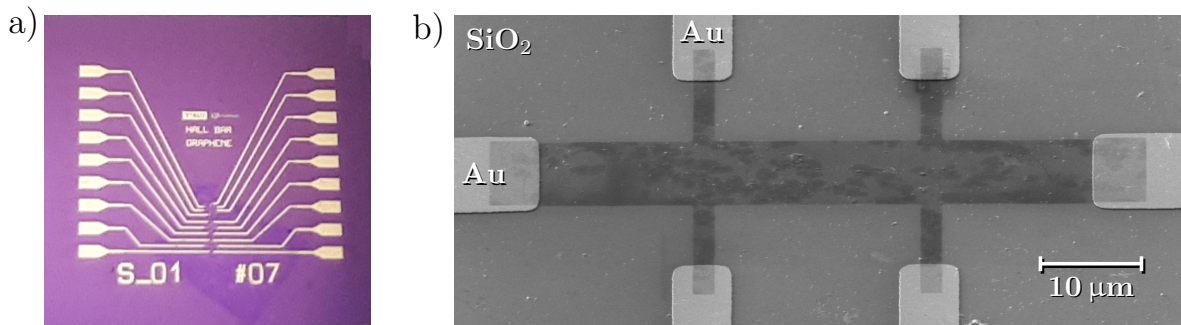
**Obrázek 7.7:** Schéma tvarování grafenu pomocí odolné HSQ masky, zahrnující následující kroky: a) nanášení rezistů, b) osvit a vyvolání HSQ, c) odstranění nežádoucího PMMA a grafenu, d) odleptání PMMA ve směsi dioxolan/PGME, e) odpadnutí masky HSQ, f) dočištění substrátu proudem rozpouštědla, g) odstranění rozpouštědel ethanolem a h) konečné vypečení vyrobené FET struktury na 180 °C.

Tvarování grafenu je obecně prováděno jeho leptáním kyslíkovým plazmatem přes masku. Tato maska je vyráběna litografií přímo na grafenu, nebo na materiálu zakrývajícím grafen, jako například další polymer nebo kov. Typickou maskou pro leptání grafenu, který je umístěn přímo na substrátu Si/SiO<sub>2</sub>, je například tenká vrstva zlata tvarovaná pomocí mokrého leptání roztokem KI. Při umístění grafenu na elektrodách je výhodnější používat polymerní masky, nebo mít grafen alespoň polymerem zakryt z důvodu náročnosti selektivního leptání masky, a ne elektrod samotných. Při přenosu grafenu je dosti běžné, že se na výsledném čipu nachází místa s více vrstvami grafenu, s přehnutým grafenem, nebo s větší kontaminací způsobenou například zbytky PMMA. Tato místa dosti často spojují elektrody a při nedostatečném odstranění grafenu (nebo jiných zbytků uhlíku) z těchto oblastí může docházet ke zkratům elektrod. Tyto kontaminace na povrchu pak definují dobu leptání kyslíkovou plazmou nutnou pro vytvarování grafenu. Dalším aspektem, který je nutné vyřešit, je doba expozice elektronovým svazkem. Pro tvarování grafenu je výhodné jako masku použít negativní rezist (kapitola 5.5.4), protože je nutné svítit pouze oblast grafenového Hall baru. Negativní rezisty se ale obecně po vytvrzení osvitom často hůře odstraňují a je tedy žádoucí

oddělit negativní rezist od grafenu lehce odstranitelným pozitivní rezistem, například PMMA s krátkým řetězcem. Vzhledem k původně dlouhé době leptání grafenu v RIE (cca 5–8 min) bylo nutné použít masku odolnou vůči kyslíkovému plazmatu, nebo velmi vysoký polymerní rezist. Z výše uvedených důvodů byla tedy leptací maskou pro grafen zvolena dvouvrstva PMMA/HSQ, kde rezist HSQ sloužil jako odolná maska (tzv. *hard mask*) pro leptání v kyslíkovém RIE. Další výhodou této masky je vysoké rozlišení rezistu HSQ a možnosti použít velmi tenkou vrstvu rezistu pro leptání. HSQ rezist má ovšem i mnoho nevýhod popsaných v kapitole 5.5.4.

Proces tvarování grafenu pomocí dvouvrstvy PMMA/HSQ je znázorněn na obr. 7.7. Po vypečení substrátu z předchozí části (kapitola 7.2.2) je na substrát nanášeno rotačním nanášením přibližně 100 nm rezistu PMMA a v ideálním případě se nechá pouze zaschnout (24 hod). Těsně před nanášením HSQ se substrát zahřeje na 110 °C, aby se odpařila voda z povrchu. Na zchlazené PMMA se nanese vrstva HSQ rotačním nanášením při rychlosti otáčení 4000 ot./min s vysokou akcelerací roztočení ( $> 1000$  ot./min/s) pro získání velmi tenké a homogenní vrstvy HSQ, a to  $\approx 30$  nm. Vzorek s vrstvou HSQ se vypeče na teplotu 80 °C po dobu 4 min (obr. 7.7a) a je ihned umístěn k expozici do elektronového mikroskopu. Na vyvolání (obr. 7.7b) je použita vývojka na bázi TMAH (hydroxid tetramethylamonný), aby nedocházelo ke kontaminaci grafenu sodíkovými ionty (vysoce kontrastní a běžně používanou vývojkou pro HSQ je slabý roztok NaOH). Po vyvolání je přes odolnou HSQ masku leptán grafen v kyslíkovém RIE do úplného odstranění nežádoucí vrstvy PMMA a grafenu v okolí Hall bar struktury (obr. 7.7c). HSQ rezist má po osvitu strukturu podobnou SiO<sub>2</sub> vrstvě a je tedy rozpustitelný pouze v kyselině fluorovodíkové, kterou ale na jeho odstranění není možné použít, jelikož by zároveň došlo k leptání SiO<sub>2</sub> vrstvy na povrchu substrátu. Je tedy zvolen takový postup, při němž se vrstva HSQ pouze odplaví. Celý vzorek je položen vrchní stranou na hladinu roztoku dioxolan/PGME (obr. 7.7d) a je tak ponechán, dokud se nerozpustí celá vrstva PMMA a HSQ neodpadne na dno kádinky (obr. 7.7e). Doba nutná pro úplné rozpuštění PMMA značně závisí na velikosti Hall baru, protože je nutné podleptat celou vrstvu odolné HSQ masky. Pod hladinou rozpouštědel je vzorek otočen a pomalu vytahován z kádinky při neustálém oplachování povrchu proudem rozpouštědel ze stříčky tak, aby došlo k případnému odplavení HSQ rezistu (obr. 7.7h). Rozpouštědla jsou ze vzorku odstraněna pomocí ethanolu (obr. 7.7g) a proudem dusíku je vzorek zcela osušen (obr. 7.7h).

Vzhledem k tomu, že HSQ rezist od Dow Corning již na trhu neexistuje a alternativy tohoto rezistu jsou příliš drahé, nebo nejsou identické s původním rezistem, bylo nutné upravit proceduru leptání grafenu do dnešní podoby, jak je uvedeno v diplomové práci Ing. Lindy Supalové [40]. Leptání grafenu je zde provedeno ve dvou krocích. V prvním kroku je na grafen nanášena dvouvrstva CSAR (elektronový lak) a AZ 701 MiR (optický lak) a optickou litografií přes masku je osvětlen téměř celý vzorek, až na oblast kolem Hall baru (obdélník). Následně je pomocí kyslíkového RIE odleptáno celé okolí Hall baru (okolí obdélníku). V druhém kroku je na vzorek nanášena nová vrstva CSAR, která slouží jako maska pro druhé leptání v kyslíkovém RIE (po provedení EBL na této vrstvě CSAR).



**Obrázek 7.8:** a) Substrát s elektrodami a grafenem připraveným na jeho tvarování po přenosu. b) Snímek grafenového Hall baru z elektronového mikroskopu.

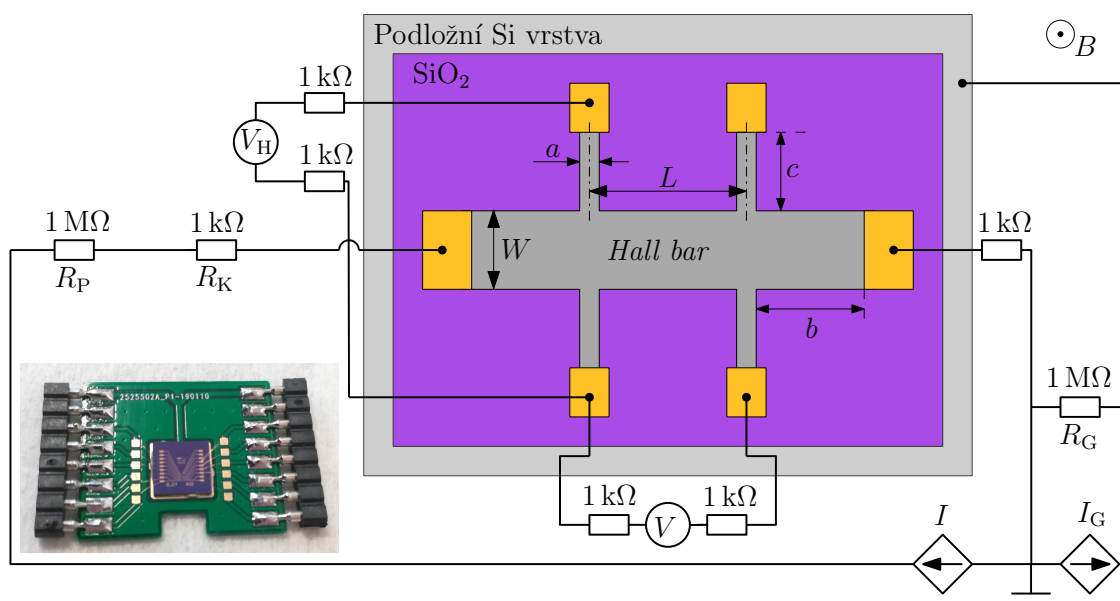
Při úspěšném vytvarování přeneseného grafenu bez jeho potrhání je vzorek přilepen na připravené čip expandéry pomocí vodivé stříbrné pasty. Elektrické spojení kontaktovacích plošek vzorku s čip expandérem je zajištěno pomocí zlatých nebo hliníkových drátků napojených pomocí ultrazvukového svařování. Finální čip expandéry byly navrženy v softwaru Eagle a jejich výroba byla zadána do společnosti JLCPCB. Na obr. 7.8 je znázorněn vzorek po přenosu grafenu před jeho tvarováním a snímek úspěšně vytvarovaného grafenového Hall baru se zlatými přívodními kontakty pořízený elektronovým mikroskopem.

## 8 Měření transportních vlastností na grafenovém Hall baru

Pro charakterizaci a kontrolu funkčnosti grafenových Hall barů bylo nutné proměřit jejich transportní vlastnosti. V této kapitole je popsáno měření těchto vlastností na vybraném grafenovém FET senzoru.

### 8.1 Sestavení experimentu

Před začátkem měření je nutné zkontrolovat funkčnost všech vodivých cest grafenového Hall baru nalepeného na čip expandér (obr. 8.1) a zda-li není proraženo jeho spodní hradlo. Při bondování může dojít k tak rozsáhlému poškození oxidové vrstvy, že při zvýšení napětí na hradle bude krycím oxidem procházet proud. Vzhledem k tomu, že není možné použít klasický voltmetr (protože obvykle posílá do obvodu proud až 1 mA, který by spálil tenké grafenové kontakty), je nutné pro testování použít Keithley Nanovoltmeter 2182A s vysokým vnitřním odporem.

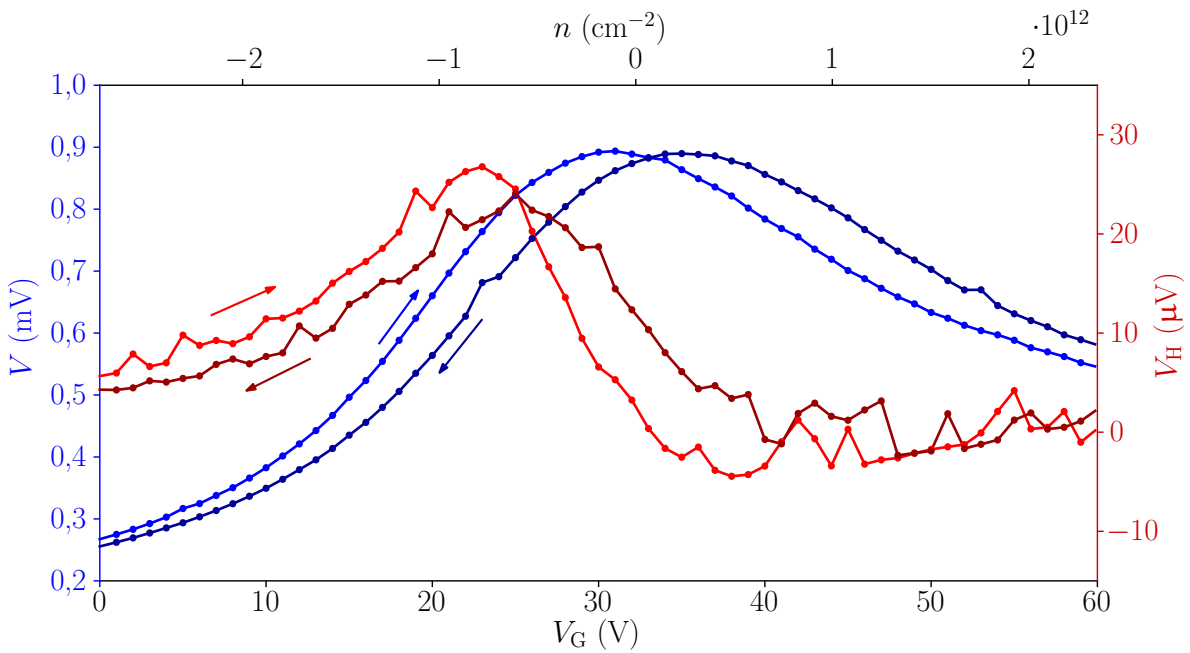


**Obrázek 8.1:** Schéma zapojení při měření transportních vlastností a čip expandér se vzorkem a připájenými kontakty. Na hlavní kanál je přiveden proud  $I$  a jsou měřeny složky podélného  $V$  a příčného  $V_H$  napětí. Hradlové napětí  $V_G$  je měněno generováním proudu tekoucího přes hradlový odpor.

Po otestování funkčnosti elektrod je Hall bar umístěn do magnetického pole a zapojen dle schématu na obr. 8.1. Konstantní proud  $I$  tekoucí hlavním kanálem Hall baru je generován proudovým zdrojem Keithley 6221 AC and DC Current Source. Druhý proudový zdroj stejného typu je použit pro generování hradlového napětí v rozmezí od  $-80\text{ V}$  do  $80\text{ V}$  pomocí nastavování hradlového proudu  $I_G$  ( $\approx 1\text{ V}/1\text{ }\mu\text{A}$ ) tekoucího hradlovým rezistorem  $R_G = 1\text{ M}\Omega$ . Podélné napětí  $V$  a příčné Hallovo napětí  $V_H$  je poté

měřeno pomocí dvou nanovoltmetrů Keithley 2182A Nanovoltmeter. Všechny kontakty jsou připojeny přes odpory  $R_K = 1 \text{ k}\Omega$ , které chrání grafenovou vrstvu při připojování zařízení. Na hlavní kanál je navíc umístěn předřadný odpor  $R_P = 1 \text{ M}\Omega$ , který slouží jako ochrana před průbojem náboje akumulovaného v proudovém zdroji. Změna magnetického pole elektromagnetu je prováděna nízkošumovým a vysokoproudým zdrojem napájení pro lineární magnety Kepco BOP. Kontrola měřících zařízení a vyčítání hodnot byla prováděna pomocí software LabVIEW přes GPIB rozhraní.

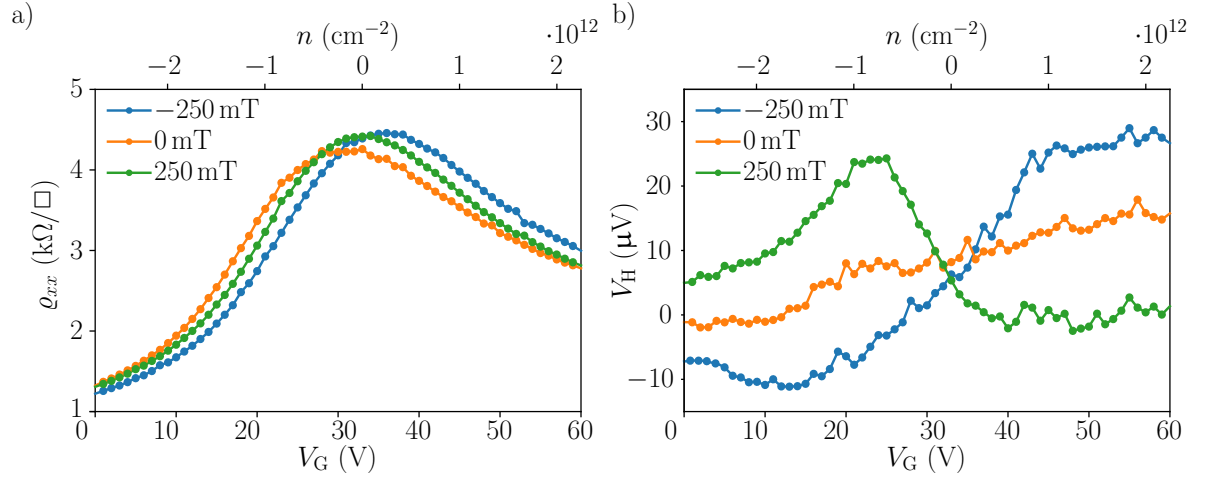
## 8.2 Výsledky měření



**Obrázek 8.2:** Znázornění ukázkového měření podélného napětí  $V$  a příčného napětí  $V_H$  na Hall baru umístěném do magnetického pole kolmého na plochu grafenu v závislosti na hradlovém napětí v dopředném a zpětném směru s bodem neutrality náboje v  $V_{\text{CNP}} = 34 \text{ V}$ .

Magnetické pole, kolmé na vzorek, bylo nastaveno na konstantní hodnotu a byly proměřeny závislosti podélné a příčné složky napětí na grafenu v závislosti na hradlovém napětí  $V_G$  s proudem procházejícím hlavním kanálem rovným  $I = 100 \text{ nA}$ . Obr. 8.2 znázorňuje typický průběh naměřených hodnot. Hradlové napětí  $V_G$  je měněno po krocích  $1 \text{ V}/1 \text{ s}$  od  $-60 \text{ V}$  do  $60 \text{ V}$  a zpět do  $-60 \text{ V}$ , ale pro názornost jsou vybrána data pouze od  $0$  do  $60 \text{ V}$ . Na horní ose je znázorněna koncentrace nosičů náboje daná hradlovým napětím vzhledem k poloze bodu CNP podle rovnice 6.15 se zahrnutím kvantové kapacity, rovnice 6.11. Vliv kvantové kapacity je však při tloušťce  $\text{SiO}_2$   $d = 285 \text{ nm}$  a teplotě  $T = 300 \text{ K}$  pouze velmi malý ( $< 3\%$ ) a téměř zanedbatelný. Měření jsou v souladu s předpoklady a modelem z kapitoly 6.1. Výrazný posun bodu CNP do kladných hodnot  $V_{\text{CNP}} = 34 \text{ V}$  (ležící u maxima podélného napětí na obr. 8.2) značí p-dopování grafenu. P-dopování grafenu se obvykle připisuje hlavně přítomnosti adsorbovaných

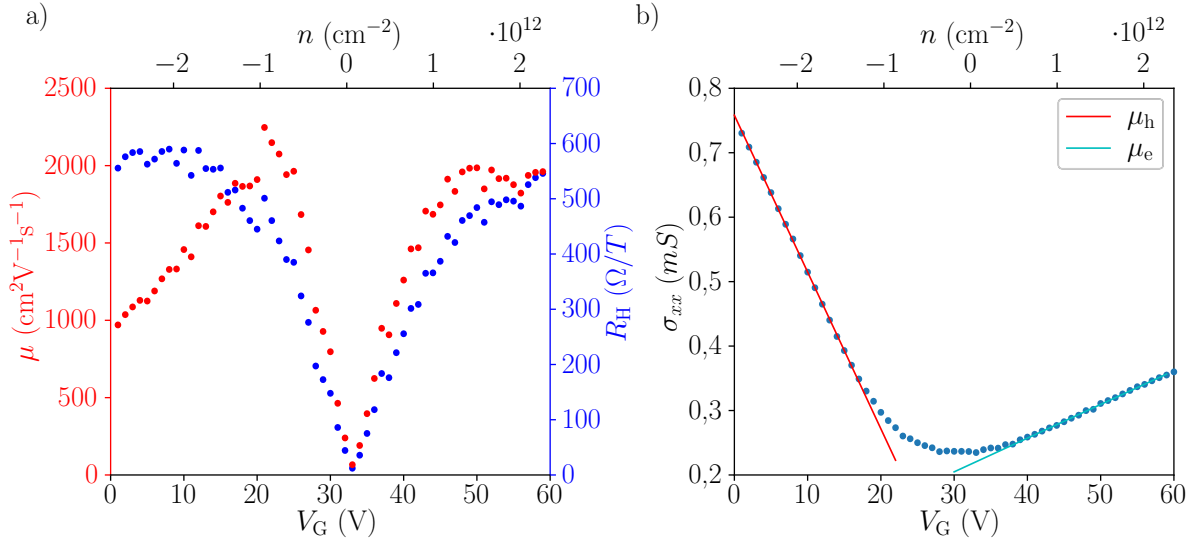
molekul vody [5, 8, 120], nebo souběžnému vlivu vody s dalšími atmosférickými plyny, např. kyslíkem [121–124]. Při dopředném a zpětném měření v závislosti na hradlovém napětí se objevuje značný posun polohy maxim podélných napětí  $V$  i středů hodnot příčných napětí  $V_H$ . Tento jev je způsobený hysterezí v souvislosti s přítomností molekul vody [5]. Pro analýzu měření v této podkapitole byly pro výpočty hodnoty dopředného a zpětného měření podélného a Hallova napětí zprůměrovány.



**Obrázek 8.3:** Závislost (a) podélné složky rezistivity  $\rho_{xx}$  a (b) Hallova napětí  $V_H$  na hradlovém napětí  $V_G$  pro různá externí magnetická pole  $B$ .

Na obr. 8.3 jsou znázorněny zprůměrované hodnoty (dopředného a zpětného měření) příčné rezistivity  $\rho_{xx} = V_H/I$  a Hallova napětí  $V_H$ , měřené v záporném ( $B = -250$  mT) a kladném ( $B = 250$  mT) magnetickém poli kolmém na vzorek a bez magnetického pole ( $B = 0$  mT). I přes skutečnost, že změna magnetického pole by neměla mít žádný vliv na hodnoty  $\rho_{xx}$ , viz. rovnice 6.5, jsou v hodnotách  $\rho_{xx}$  vidět drobné změny (obr. 8.3a). Tyto změny jsou však způsobeny nedostatečnou izolací grafenu od okolní vlhkosti ( $\approx 40\%$ ) při měření. Ze závislosti Hallových napětí je jasně zřetelné otočení průběhu funkcí  $V_H(V_G)$  při změně polarity magnetického pole (obr. 8.3b). Toto otočení průběhu však není symetrické z důvodu rozdílné pohyblivosti nosičů náboje (rovnice 6.17) v grafenu. Při rozdílné pohyblivosti také hodnota  $V_H = 0$  neprochází bodem CNP. Všechny hodnoty Hallova napětí jsou posunuty o hodnotu  $\Delta V_{H,0}$  odpovídající posunu hodnot Hallových napětí do kladných hodnot. Dále je z grafu patrné, že i při absenci magnetického pole grafenová struktura stále vykazuje odezvu v hodnotách Hallových napětí. Tyto jevy jsou spojeny s asymetrií v Hallově struktuře a mohou souviset i s měřicí aparaturou.

Z hodnot Hallových napětí  $V_H$  (v závislosti na hradlovém napětí  $V_G$ ) je možné určit průběh Hallových koeficientů podle vztahu  $R_H = I^{-1}\partial V_H/\partial B$ . Při výpočtu  $R_H$  pro jednotlivé hodnoty hradlového napětí byly použity pouze dvě hodnoty  $V_H(B)$ , a tento vztah byl zjednodušen do tvaru  $R_H = I^{-1}\Delta V_H/\Delta B$ , kde  $\Delta B = 0,5$  T a  $\Delta V_H = V_H(B = 250$  mT)  $- V_H(B = -250$  mT) (obr. 8.4a). Hallův koeficient definuje koncentraci nosičů náboje v přechodné oblasti kolem bodu CNP (v místě výskytu jak děr, tak elektronů), která je rovna  $n_{0,\delta E} = 1/eR_H = 1,06 \cdot 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ . Pomocí této hodnoty je možné zjistit

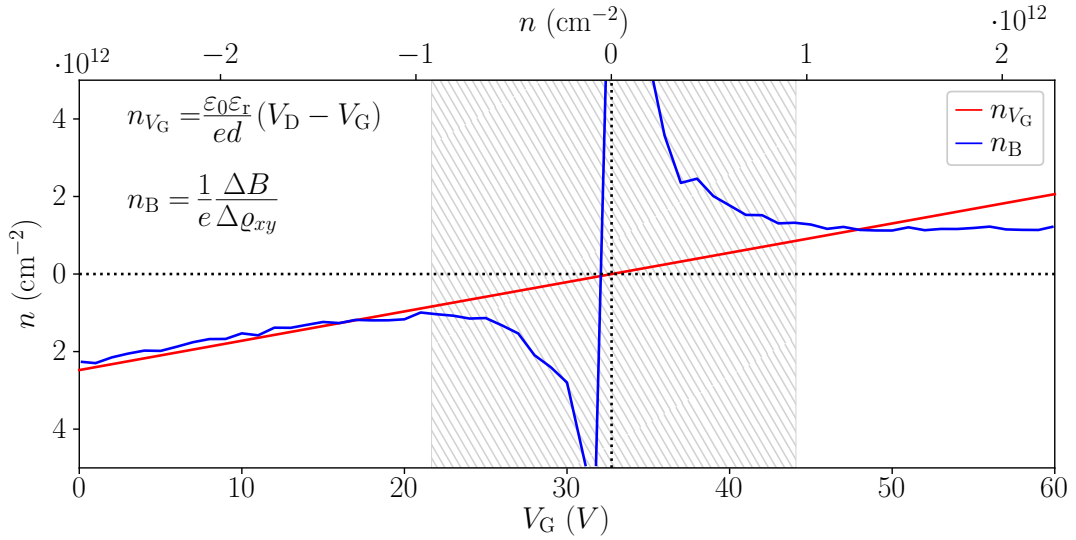


**Obrázek 8.4:** (a) Znázornění průběhu absolutních hodnot pohyblivosti nosičů náboje  $|\mu|$  a Hallovy konstanty  $|R_H|$  v závislosti na hradlovém napětí  $V_G$  měřených na FET architektuře. (b) Závislost podélné složky vodivosti v závislosti na hradlovém napětí  $\varrho_{xx}(V_G)$ , kde jednotlivé směrnice znázorňují data pro určení pohyblivosti nosičů náboje. Směrnice odpovídají pohyblivostem  $\mu_e = 420 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro elektrony (zelená) a  $\mu_h = 2010 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro díry (červená).

předpokládaný přesah valenčního a vodivostního pásu v pásové struktuře grafenu (rovnice 6.16) mající hodnotu  $\delta E \approx 1,3 \text{ meV}$ . Tato hodnota je v souladu s daty naměřenými Novoselovem a Geimem  $\delta E \approx 4 \text{ meV}$  [1] a Supalovou  $\delta E \approx 1 \text{ meV}$  [40]. Po přepočtu  $\delta E$  odpovídá posunu závislosti koncentrací na hradlovém napětí  $n(V_G)$  elektronů a děr (v opačných směrech) o hradlové napětí  $\delta V_G \approx 6 \text{ V}$  následovně:  $n_e(V_G + \delta V_G)$  pro koncentraci elektronů a  $n_h(V_G - \delta V_G)$  koncentraci děr (viz. model na obr. 6.5, kde byl tento posun  $\delta V_G \approx 3 \text{ V}$ ).

Analogicky, jako v předchozím odstavci, byl pro výpočet pohyblivosti nosičů náboje  $\mu$  podle rovnice 6.8 využit vztah  $\mu = \varrho_{xx}^{-1}(B = 0)\Delta\varrho_{xy}/\Delta B$  (obr. 8.4a). Extrémní hodnoty závislosti  $\mu(V_G)$  odpovídaly pohyblivostem nosičů náboje při pokojové teplotě, které měly hodnoty  $\mu_e = 1980 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro elektrony a  $\mu_h = 2250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro díry. Pro zjištění pohyblivosti nosičů náboje byla použita i metoda bez magnetického pole (obr. 8.4b). V této metodě je pohyblivost nosičů získána ze směrnice přímků závislosti podélné složky vodivosti na koncentraci nosičů náboje  $\sigma_{xx} = e\mu n$ . Děrová pohyblivost odpovídala hodnotě  $\mu_h = 2010 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , což bylo v souladu s předchozím měřením. Pohyblivost elektronů ale vyšla touto metodou velmi nízká, a to  $\mu_e = 420 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Tato neshoda může být vysvětlena skutečností, že velké hodnoty hradlového napětí silně ovlivňují molekuly vody na grafenu, a ty pak zkreslují měření zvyšováním odporu grafenu za bodem CNP (spojeno s efektem hystereze).

Pro výpočet koncentrace nosičů náboje vyvolané změnou hradlového napětí byla použita rovnice 6.7 a upravena do tvaru  $n_B = e^{-1}\Delta B/\Delta\varrho_{xy}$ . Koncentrace nosičů  $n_B$  byla určena pro každý bod hradlového napětí a tato závislost byla vynesena do grafu (obr. 8.5). Z výsledků je patrné, že při vysokých hodnotách koncentrace nosičů náboje



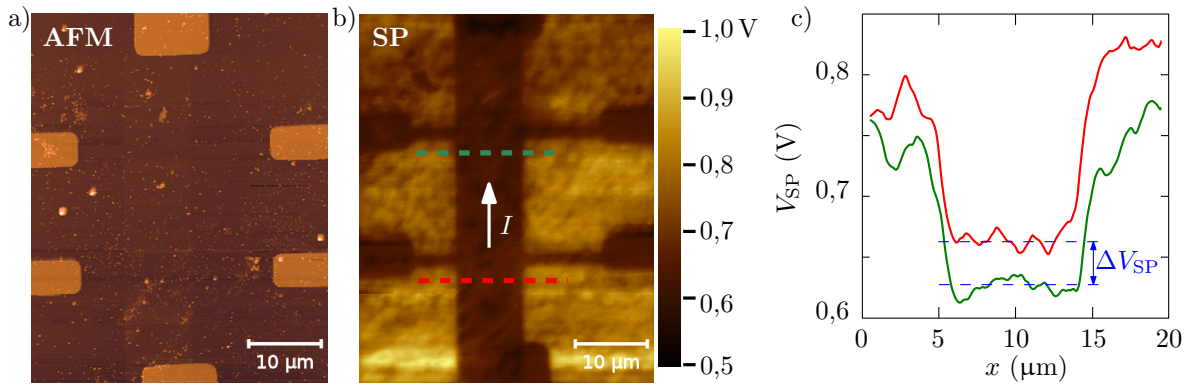
**Obrázek 8.5:** Znázornění závislosti koncentrace nosičů náboje na hradlovém napětí. Červeně je znázorněna koncentrace nosičů náboje vyvolaná přikládáním hradlového napětí  $n_{V_G}$ , kde je tato koncentrace vyvolaná množstvím náboje v deskovém kondenzátoru ve FET struktuře grafenového Hall baru. Modře je znázorněna koncentrace nosičů náboje  $n_B$  vypočítaná z naměřených hodnot příčné složky rezistivity v externím magnetickém poli. Šrafovaná oblast označuje prostor v přechodné oblasti kolem bodu CNP, ve kterém si hodnoty  $n_{V_G}$  a  $n_B$  neodpovídají.

jsou vyvolané  $n_{V_G}$  a naměřené  $n_B$  koncentrace téměř stejné (odpovídá  $n_B \propto \rho_{xy}^{-1}$ ). Zatímco v přechodné oblasti (šrafovaná oblast na obr. 8.5) by bylo nutné zakomponovat do výpočtu oba nosiče náboje a použít pro výpočet kombinaci rovnic pro závislosti  $n(V_D - V_G)$  pro oba nosiče (rovnice 6.15) a  $n(\rho_{xy})$  (nutno vyjádřit z rovnice 6.17).

### 8.3 Odečet odporu grafenu z povrchového potenciálu při průchodu proudem

Další technikou, jak je možné měřit odpor grafenové vrstvy, je použití KPFM a z naměřených hodnot povrchového potenciálu (SP – *Surface Potential*) na grafenu určit spád potenciálu a z něj určit odpor dané části grafenu. Mikroskopie atomárních sil a Kelvinova silová mikroskopie byla měřena na komerčním zařízení NTEGRA Prima značky NT-MDT dvouprůchodovou technikou (AFM měřeno v prvním průchodu a KPFM v druhém).

Na hlavní kanál Hall baru byl připojen proudový zdroj generující stejnosměrný proud  $I = 10 \mu\text{A}$  po dobu 120 min. Poté byla na grafenovém Hall baru naměřena topografie pomocí AFM v poklepovém modu (obr. 8.6a) a v druhém průchodu mapa povrchového potenciálu pomocí KPFM (obr. 8.6b). Vzdálenost hrotu od povrchu vzorku byla při KPFM  $\Delta z = 30$  nm, aby se eliminovalo vytvoření kontaktu hrotu s povrchem a zkratu mezi hrotem a grafenem. Hodnota povrchového potenciálu na grafenu i na oxidové vrstvě je vyšší v místech, kde je vyšší napětí na grafenu. Obě tyto hodnoty klesají ve směru



**Obrázek 8.6:** (a) Znázornění topografického AFM snímku pořízeného v poklepovém modu. (b) Znázornění povrchového potenciálu s vyznačeným směrem tekoucího proudu  $I$ , kde zelená čára a červená čára představují místa výběru dat pro charakterizaci povrchového potenciálu. (c) Graf závislosti povrchového potenciálu na poloze, kde znázorněná data odpovídají výběru z předešlého snímku povrchového potenciálu. Modře je znázorněn rozdíl povrchových potenciálů z jednotlivých částí hlavního kanálu grafenového Hall baru.

proudu  $I$ . Tento jev je v souladu s výsledky [66, 85], kde množství prosakujícího náboje po povrchu  $\text{SiO}_2$  roste s aplikovaným napětím. Potenciálový rozdíl na grafenovém Hall baru mezi místy umístění bočních elektrod byl  $\Delta V_{SP} = 28 \text{ mV}$  (obr. 8.6c), což řádově odpovídá hodnotě odporu  $R_{xx} = \Delta V_{SP}/I = 2,8 \text{ k}\Omega$ . Hodnota odporu grafenu mezi bočními elektrodami byla měřena pouze před KPFM a měla hodnotu  $R_{xx} = 1860 \Omega$ , což odpovídá hodnotě získané ze spádu povrchového potenciálu. Souběžné měření odporu a povrchového potenciálu nebylo v tomto případě možné z důvodu vysokého proudu na hlavním kanále. Při souběžném měření docházelo ke kontaktu hrotu s bočními elektrodami Hall baru a proud  $I = 10 \mu\text{A}$  byl přes tyto elektrody sveden do hrotu. Tenké grafenové elektrody ( $a = 2 \mu\text{m}$ ) tento proud často nevydržely a docházelo tak k jejich odpaření.

## 9 Souběžné měření rezistivity a KPFM

V předchozích studiích již bylo dokázáno, že se zvýšením relativní vlhkosti (*RH* – *Relative Humidity*) roste pokrytí povrchu SiO<sub>2</sub> molekulami vody, díky kterým exponenciálně roste rychlost šíření náboje po povrchu SiO<sub>2</sub> (roste povrchová vodivost) [7, 62–66]. Šíření náboje lze zkoumat pomocí Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*) [28, 66, 85, 125], která je schopná detekovat změny povrchového potenciálu (SP – *Surface Potential*), a tedy i šíření náboje, v laterálním směru v řádu nanometrů. Mapování SP může být navíc použito pro zkoumání lokálních vlastností pracujících zařízení [126]. Kombinace KPFM a makroskopického transportního měření již byla použita pro charakterizaci senzorů založených na Si nanodrátech [127], MoS<sub>2</sub> [128], grafen oxidu [129] a grafenu [126, 130]. V těchto studiích ale nebyl kladen důraz na vliv přirozeného výskytu vodních molekul v okolí senzoru [126, 130], nebo zcela zamezili přístupu těchto molekul vody k senzoru (použitím atmosféry suchého vzduchu, nebo dusíku) [129]. Sensory plynů nebo biosensory však obvykle pracují za normálních atmosférických podmínek (nebo dokonce ve vodných roztocích) a při jejich činnosti tedy není možné vliv molekul vody z měření zcela vyřadit.

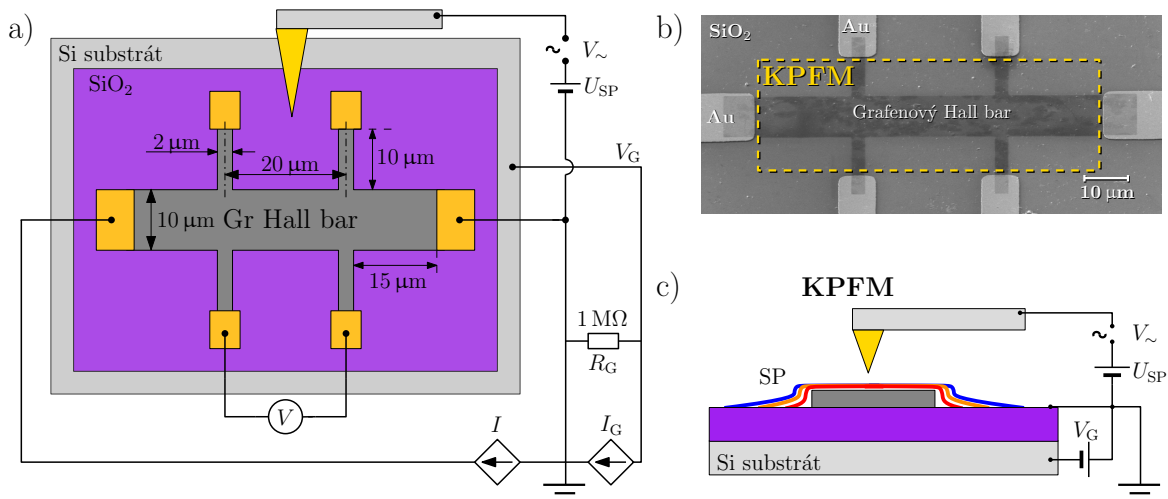
V rámci této kapitoly bylo provedeno souběžné měření 2D rezistivity grafenového Hall baru  $\rho_{xx}$  a rozložení náboje pomocí KPFM při atmosférických podmínkách s regulovanou vlhkostí. Byl studován časový vývoj šíření náboje (respektive povrchového potenciálu) v závislosti na relativní vlhkosti a byla vypočtena povrchová rezistivita SiO<sub>2</sub> v okolí grafenového Hall baru. Výsledky z této kapitoly byly publikovány v Švarc et al. [8].

### 9.1 Popis měření

Pro souběžné měření byl grafenový Hall bar ve FET uspořádání vyroben pomocí postupu z kapitoly 7.2 a umístěn na čip expandér. Před samotným KPFM měřením byl celý expandér s nalepeným a nabondovaným grafenovým čipem vypečen na 120 °C po dobu přibližně 4 h, aby se odstranilo co nejvíce molekul vody adsorbovaných na povrchu SiO<sub>2</sub> a zachycených ve vrstvě SiO<sub>2</sub> (teplota vypékání je omezena odolností expandéru).

Následně byl expandér umístěn do mikroskopu atomárních sil a zapojen dle elektronického schématu (obr. 9.1a). V tomto zapojení bylo měřeno podélné napětí  $V$  při průchodu proudu  $I = 100$  nA hlavním kanálem Hall baru, aby bylo možné vypočítat podélnou složku rezistivity  $\rho_{xx} = W/L \cdot V/I$ . Uzemnění proudových zdrojů a AFM bylo provedeno na společnou elektrodu. Na takto zapojeném Hall baru byla zkontrolována jeho funkčnost a ověřena pozice bodu CNP. Bod CNP se vyskytoval vždy v kladných hodnotách hradlového napětí  $V_{\text{CNP}} = 15\text{--}40$  V a grafen byl tedy p-dopován, což je v souladu s předchozími publikacemi [5, 8, 120]. Měření pozice CNP probíhala při normálních pokojových podmínkách ( $T = 25$  °C,  $RH \approx 30$  %).

AFM a KPFM bylo měřeno na zařízení NTEGRA Prima od NT-MDT s vlhkostní komorou vyrobenou na ústavu fyzikálního inženýrství. Požadovaná relativní vlhkost (*RH* – *Relative Humidity*) v komoře je regulována pomocí zpětnovazebního nastavení

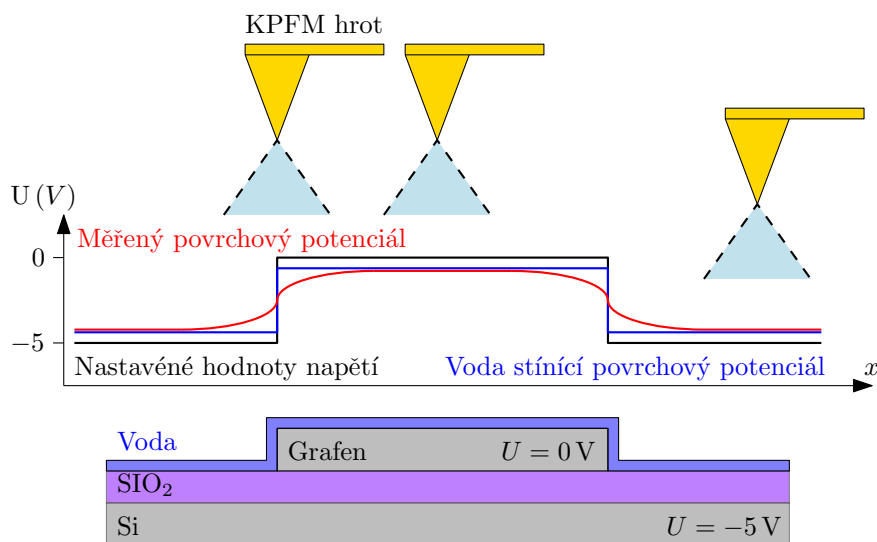


**Obrázek 9.1:** (a) Schématické znázornění elektrického zapojení při souběžném měření podélné složky rezistivity grafenového Hall baru a povrchového potenciálu měřeného pomocí KPFM při proudu tekoucím hlavním kanálem a aplikovaným hradlovým napětím. (b) Snímek vyrobeného Hall baru z elektronového mikroskopu se znázorněním mapované oblasti pomocí KPFM (žlutý čárkovaný obdélník). (c) Boční pohled na řez vzorkem a vyobrazení předpokládaného průběhu časového vývoje povrchového potenciálu.

toku dusíku přímo do komory (pro snížení relativní vlhkosti), nebo přes nádobu s vodou (proud dusíku strhne molekuly vody do komory a zvýší relativní vlhkost) [5, 131]. V této komoře je možné nastavit vlhkost v rozmezí 0–70 %. Měření probíhala dvouprůchodovou technikou (topografický signál AFM v prvním průchodu a KPFM ve druhém) v pokleповém modu se vzdáleností hrotu od povrchu při měření KPFM  $\Delta z = 20$  nm. Pro měření byl použit pozlacený hrot s vrcholovým poloměrem 35 nm (NSG10/Au od NT-MDT) a rychlost rastrování byla  $50 \mu\text{m/s}$ . Oblast KPFM měření je znázorněna na snímku z elektronového mikroskopu (obr. 9.1b) žlutým čárkovaným obdélníkem.

Před KPFM měřením je nutné z grafenu a z povrchu  $\text{SiO}_2$  odvést zbytkový povrchový náboj. Odvedení zbytkového náboje je možné provést zvýšením vlhkosti v komoře na 70 % po dobu 1–3 h se všemi elektrodami přepojenými do společné země. Při vyšší vlhkosti nastane zvýšení vodivosti oxidu a náboj vzniklý připojením elektrod a hledáním bodu CNP je tímto odveden do společné země. Následně se nastaví požadovaná vlhkost a proměří se počáteční mapa SP na grafenu a jeho okolí.

Souběžné mapování prosakujícího náboje z grafenu do okolního  $\text{SiO}_2$  a měření rezistivity grafenu  $\rho_{xx}$  bylo provedeno při relativních vlhkostech 0 % a 30 %. Proud tekoucí hlavním kanálem grafenu byl nastaven po celou dobu měření na hodnotu  $I = 100$  nA. Během měření bylo hradlové napětí nastaveno na hodnotu  $V_G = -5$  V po dobu 60 min a po zbytek měření změněno zpět na  $V_G = 0$  V. Nasnímání každé mapy SP trvalo 12 min ve směru rastrování zespodu-nahoru. Boční pohled na schéma zapojení a prosakující náboj je znázorněn na obr. 9.1c. Při každé změně hradlového napětí a při změnách relativní vlhkosti byla vypínána zpětná vazba KPFM a hrot KPFM byl tímto způsobem oddálen od vzorku, aby nedocházelo k nežádoucímu poškození grafenu.



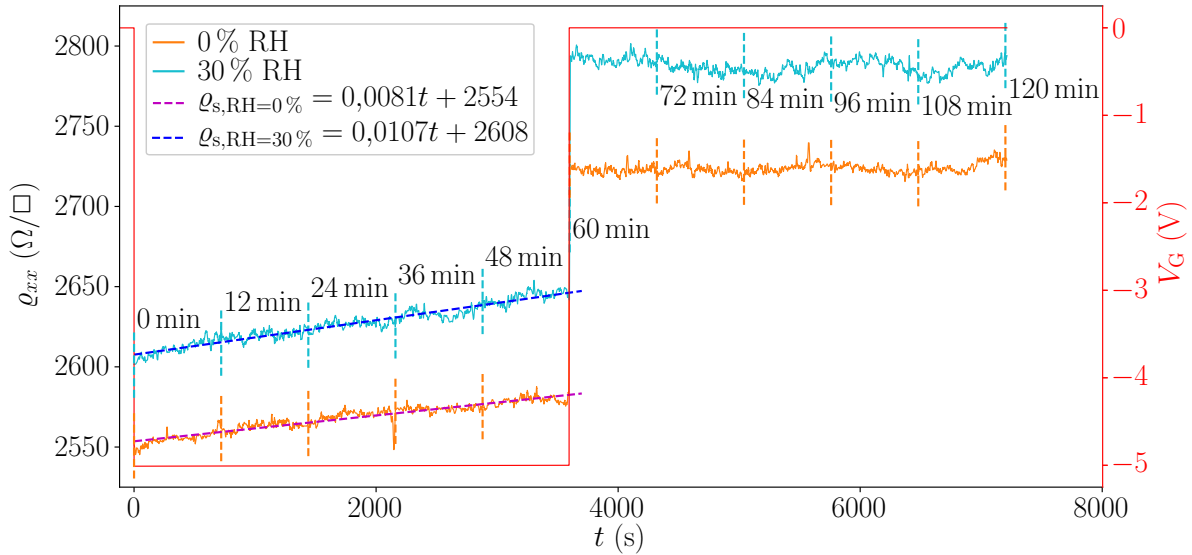
**Obrázek 9.2:** Schéma KPFM měření, kde modrý kužel znázorňuje oblast průměrování povrchového potenciálu a červená křivka značí výsledné hodnoty povrchového potenciálu. Černá křivka znázorňuje nastavené hodnoty napětí na struktuře, které jsou ovlivněny elektrostatickým stíněním vody (modrá křivka).

Je nutné podotknout, že povrchový potenciál měřený pomocí KPFM nemusí zcela odpovídat reálným hodnotám napětí přímo na povrchu struktur. V zobrazované oblasti na rozhraní grafen-SiO<sub>2</sub> je velký rozdíl v hodnotách napětí při aplikaci hradlového napětí, a to 5 V (obr. 9.2 – černá křivka). Měřený potenciálový rozdíl je redukován adsorbovanými molekulami vody elektrostatickým stíněním, které bylo ověřeno Sugimuro et al. [132] (obr. 9.2 – modrá křivka). Dále KPFM při měření průměruje povrchový potenciál z malé oblasti (hrotem vzdáleným od povrchu), a díky tomuto jevu jsou ostrá rozhraní napětí v oblasti grafen-SiO<sub>2</sub> rozmazána (obr. 9.2 – červená křivka).

## 9.2 Naměřené hodnoty rezistivity a povrchového potenciálu

Na obr. 9.3 je znázorněn časový vývoj rezistivity grafenu  $\rho_{xx}(t)$  během změny hradlového napětí pro dvě hodnoty relativních vlhkostí (0 % a 30 %). Rezistivita grafenu během prvních 60 min narostla o 1 %, zatímco při změně hradlového napětí ( $-5\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ ) rychle narostla o 6 % (za méně než 50 s) a následně zůstala téměř stejná (fluktuační  $\rho_{xx}$  menší než 0,2 %). Při vyšší relativní vlhkosti byl nárůst  $\rho_{xx}$  rychlejší (směrnice přímků  $\rho_{xx}(t)$  při 30 % RH byla 0,0107 oproti 0,0081 při 0 % RH) a také byla celá křivka závislosti  $\rho_{xx}(t)$  pro vyšší relativní vlhkost posunuta do kladných hodnot o  $(2,4 \pm 0,6)\%$ . Dále je z grafu patrné, že dopad změny hradlového napětí z  $-5\text{ V}$  na  $0\text{ V}$  (v p-dopovaném grafenu) je větší než vliv změny vlhkosti +30 %, což je v souladu s Bartošíkem et al. [5].

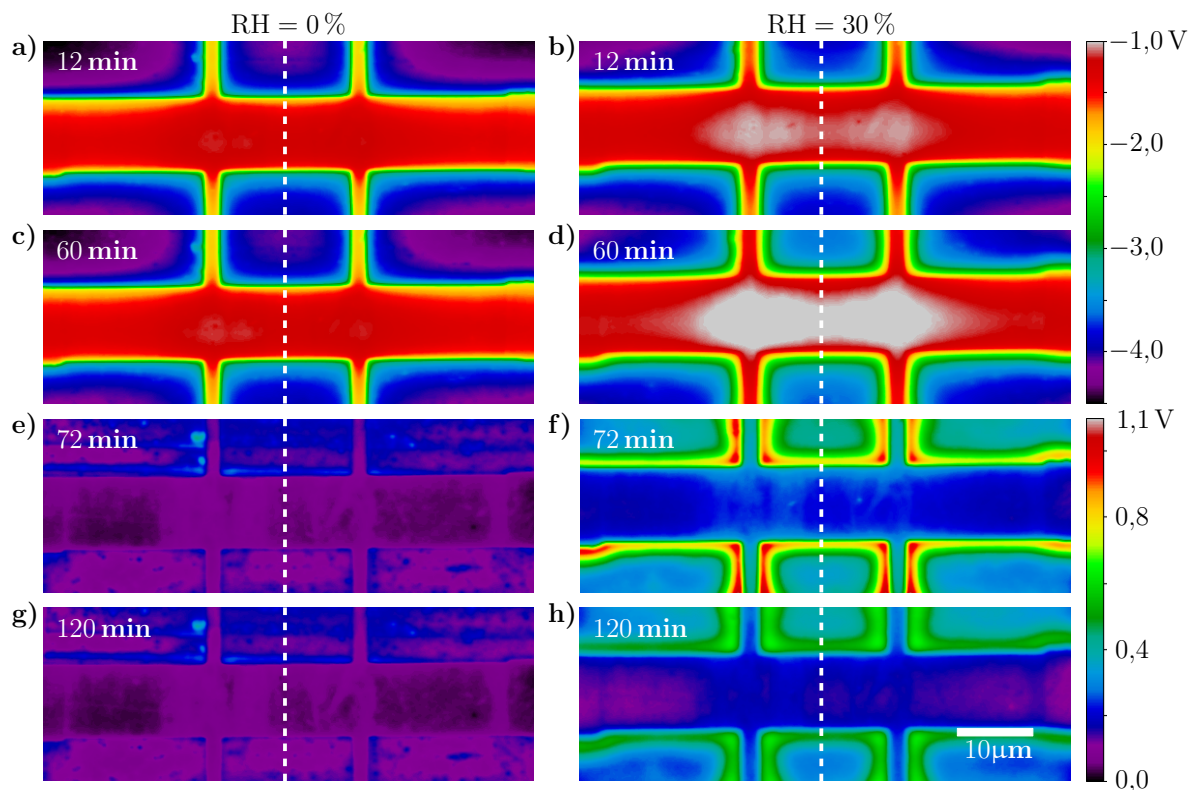
Před aplikací hradlového napětí na grafenu byla proměřena počáteční mapa povrchového potenciálu při nastavené relativní vlhkosti s proudem na hlavním kanálu



**Obrázek 9.3:** Časový vývoj rezistivity grafenového Hall baru  $\rho_{xx}(t)$  při aplikaci hradlových napětí ( $V_G = -5$  V prvních 60 min, následováno  $V_G = 0$  V po zbytek měření) pro relativní vlhkosti 0 % a 30 %. Vertikální čárkované přímky označují začátek každého rastru KPFM (pořízení každé mapy SP trvalo 12 min) měřeného souběžně s rezistivitou.

$I = 100$  nA. Řezy této počáteční mapy SP v místě hlavního kanálu grafenového Hall baru v čase  $t_0$  jsou znázorněny na obr. 9.5a, 9.5c pro 0 % RH a na obr. 9.5b, 9.5d pro 30 % RH modrou křivkou. Snímky časového vývoje SP z KPFM a odpovídající řezy SP v místě hlavního kanálu grafenového Hall baru před a po aplikaci hradlového napětí jsou znázorněny na obr. 9.4 a 9.5. Při relativní vlhkosti 0 % jsou mapy SP, pořízené v časech 12 min (obr. 9.4a) a 60 min (9.4c), téměř identické. Je tedy zřejmé, že při změně hradlového napětí na  $-5$  V téměř nedochází ke změně rozložení náboje v okolí grafenu, a tudíž ani k přesunu náboje na  $\text{SiO}_2$  vrstvu. Tento fakt je velice zřetelný na odpovídajících řezech SP (obr. 9.5a). Podobný efekt je patrný i na snímcích SP po vrácení hradlového napětí zpět na  $V_G = 0$  V v čase 72 min (obr. 9.4e) a 120 min (obr. 9.4g) a odpovídajících řezech SP (obr. 9.5c). Se zvýšením RH na 30 % se náboj z grafenu začal šířit na okolní  $\text{SiO}_2$  povrch a tento náboj zvyšoval SP v okolí grafenu a oddaloval ekvipotenciální čáry SP od grafenu (obr. 9.4b, 9.4d, 9.5b). Po nastavení hradlového napětí zpět na  $V_G = 0$  V, začal náboj zachycený na  $\text{SiO}_2$  difundovat zpět z okolí do uzemněného grafenu. Hodnota SP v těsné blízkosti grafenu byla po uzemnění hradla  $\approx 1$  V a postupně klesala na hodnotu 0,7 V.

Povrchový potenciál v oblasti, kde se nachází grafen, by měl vždy mít hodnotu blízkou nule (i při nenulovém hradlovém napětí), protože grafen je uzemněn na společnou zem s měřicími zařízeními. Grafen je ale příliš tenký, aby zcela odstínil silné elektrostatické pole od hradla (z Si substrátu přes  $\text{SiO}_2$  vrstvu pod grafenem), které přes grafen proniká. Hodnota SP, měřená na hlavním kanálu Hall baru, při 0 % RH zůstala konstantní na hodnotě  $-1,2$  V po celou dobu aplikace hradlového napětí  $V_G = -5$  V (obr. 9.5a). Avšak při zvýšení RH stínící efekt grafenové vrstvy rostl v čase a hodnota naměřeného SP v oblasti grafenu rostla z hodnoty  $-1,2$  V na  $-1,0$  V (obr. 9.5b). V tomto případě



**Obrázek 9.4:** Znázornění povrchového potenciálu měřeného pomocí KPFM v různých časech s hradlovým napětím rovným: (a–d)  $V_G = -5\text{ V}$  a (e–f)  $V_G = 0\text{ V}$  pro relativní vlhkosti 0 % (vlevo) a 30 % (vpravo). Bílá vertikální čárkovaná čára odpovídá řezům SP na obr. 9.5. V obrázku jsou znázorněny koncové časy získání dané mapy SP.

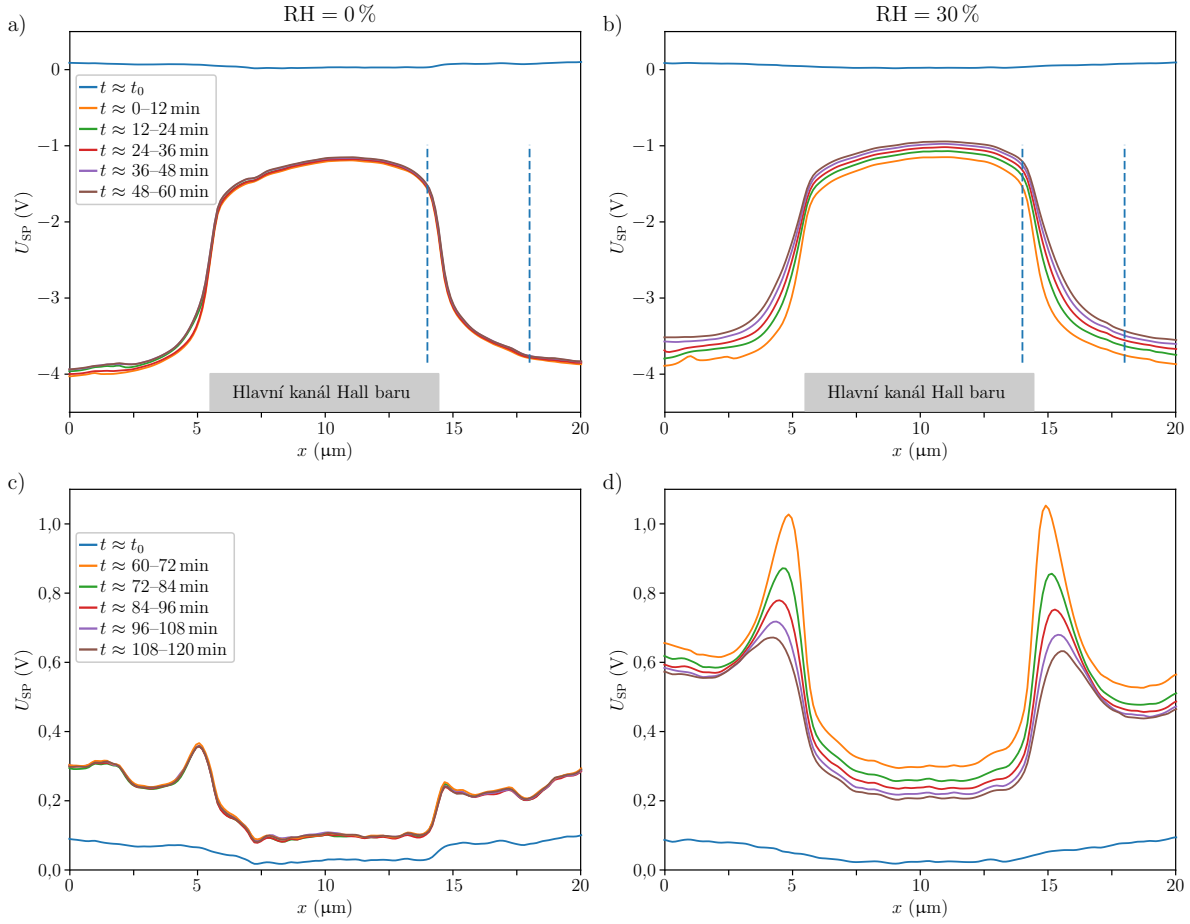
se molekuly vody na povrchu grafenu postupně polarizovaly a fungovaly jako pomalu se nabíjející kondenzátor. Tento kondenzátor měl opačnou polaritu napětí než hradlo a zvyšoval tedy stínění hradlového napětí v oblasti grafenu. Nastavením hradla zpět na  $V_G = 0\text{ V}$  se efekt otočil (kondenzátor z molekul vody se vybíjel) a hodnoty SP v oblasti grafenu klesaly z hodnoty 0,3 V na 0,2 V (obr. 9.5d).

### 9.3 Rezistivita povrchu oxidové vrstvy

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3, je možné pohyb náboje na povrchu  $\text{SiO}_2$  popsat dvou-dimenzionální difúzní rovnicí 3.12. Pro získání difúzního koeficientu  $D_s$  a rezistivity povrchu  $\text{SiO}_2$   $\rho_{\text{SiO}_2}$  byla experimentálně naměřená data SP (odpovídají funkci  $U_{\text{SP}}(x, t)$ ) proložena komplementární chybovou funkcí. Tato funkce odpovídá Grube-Jedeleho analytickému řešení jednodimenzionální difúzní rovnice s počáteční a konstantní povrchovou koncentrací (zdrojem je konstantní schod potenciálu) danou vztahem [73]

$$U_{\text{SP}}(x, t) = U_{\text{SP,max}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right), \quad (9.1)$$

kde  $U_{\text{SP,max}}$  je maximální hodnota povrchového potenciálu měřeného na hlavním kanálu grafenu a  $x$  je vzdálenost od hrany grafenu. Ze získané hodnoty difúzního koeficientu



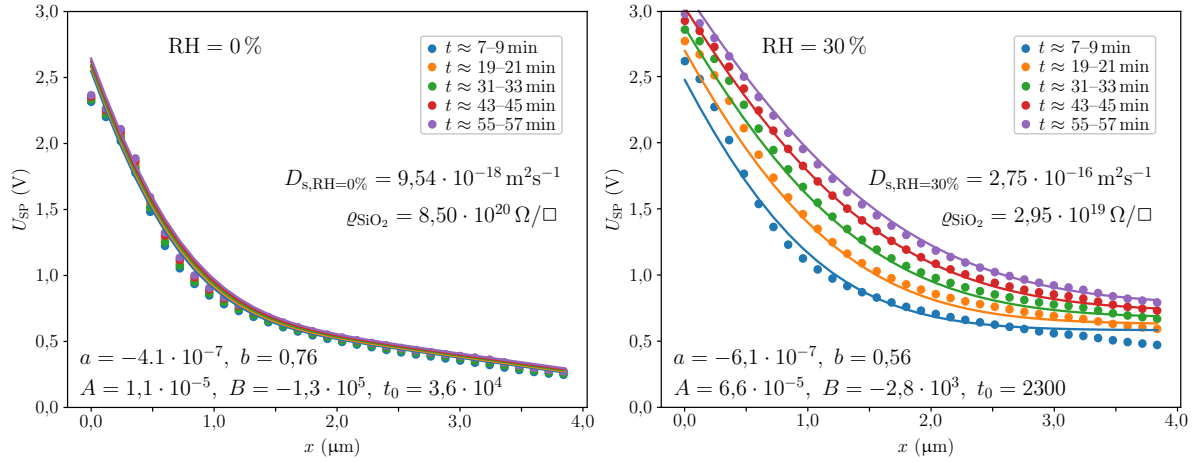
**Obrázek 9.5:** Řezy povrchového potenciálu v místě hlavního kanálu grafenového Hall baru při relativních vlhkostech 0 % (vlevo) a 30 % (vpravo) (řezy z map SP z obr. 9.4). Modré křivky znázorňují počáteční měření SP před aplikací hradlového napětí a jsou identické pro danou vlhkost. (a, b) Profily nahoře odpovídají měření SP při aplikaci hradlového napětí  $-5$  V a (c, d) profily dole vynulování hradlového napětí. Šedý obdélník označuje pozici hlavního kanálu grafenového Hall baru. Modrými čárkovanými čarami byla vybrána oblast pro charakterizaci plošné rezistivity povrchu  $\text{SiO}_2$ .

lze získat hodnotu rezistivity oxidové vrstvy, danou vztahem  $\rho_{\text{SiO}_2} = d/D_s \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , kde  $d$  je tloušťka oxidu a  $\varepsilon_r = 3,9$ .

Aby se rovnice 9.1 přiblížila více k experimentu, byla rozšířena o parametry  $a$ ,  $b$ ,  $A$ ,  $B$  a  $t_0$  následovně:

$$U_{\text{SP}}(x, t) = U_{\text{SP,max}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - a}{2\sqrt{D_s(t + t_0)}} \right) + b + At + Bx, \quad (9.2)$$

kde parametr  $a$  redukuje drift vzorku při měření,  $b$  odpovídá počátečnímu posunu hodnot SP v čase  $t = t_0$ . Dále parametr  $A$  redukuje kontinuální změnu SP během měření a  $B$  kompenzuje sklon měřených dat SP. Z důvodu velké vzdálenosti hrotu od vzorku při měření KPFM v druhém průchodu AFM měření ( $\Delta z = 20$  nm), a tím pádem průměrování dat SP z větší měřené oblasti, vzniká v naměřených hodnotách SP sklon způsobený velkým rozdílem potenciálu na grafenu a oxidové vrstvě (viz. obr. 9.2). Data pro



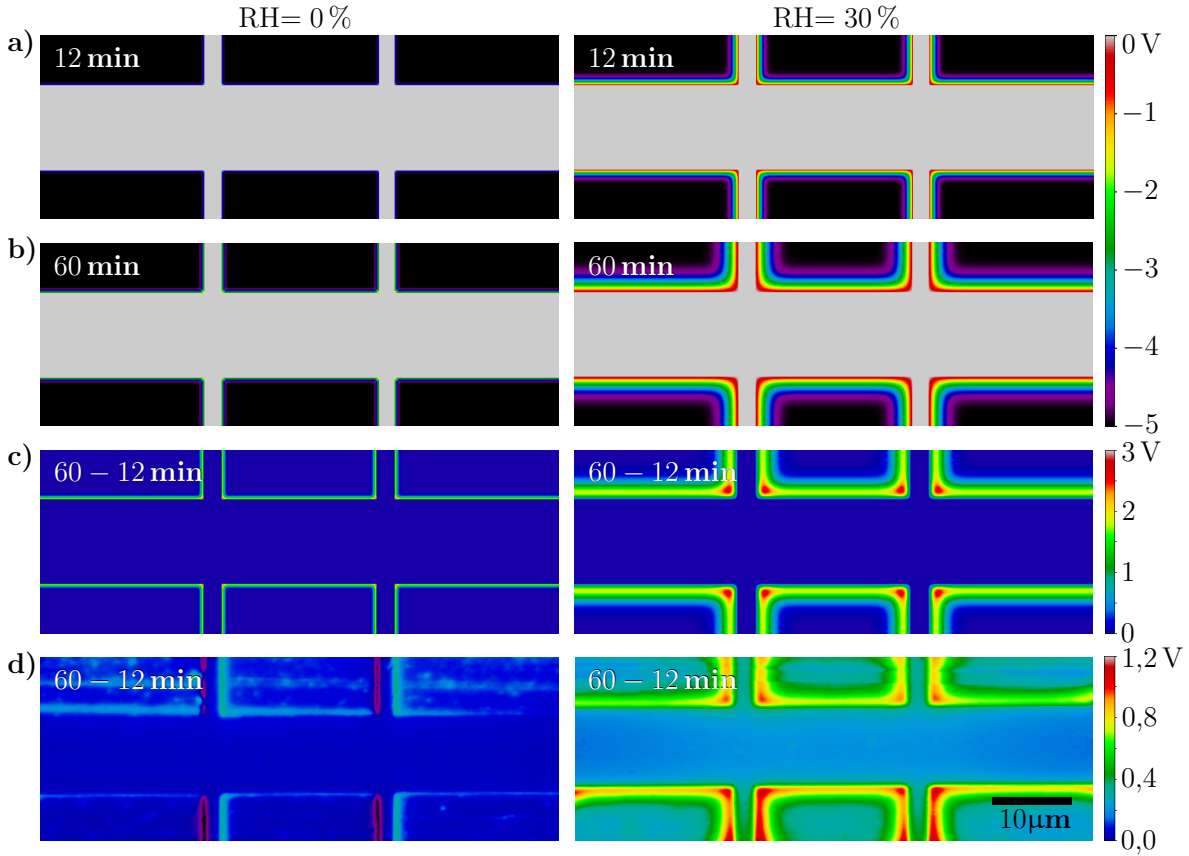
**Obrázek 9.6:** Hodnoty povrchového potenciálu z oblasti SiO<sub>2</sub> sousedící s grafenem (data vymezená ohraničenými modrými čárkovanými čarami z řezů SP z obr. 9.5) a proložení těchto hodnot analytickým Grube-Jedeleho řešením difúzní rovnice. Spojité křivky odpovídají výsledku proložení dat z řezu SP daného funkcí  $U_{SP}(x, t)$ .

proložení rovnicí 9.2 jsou vybrána z úseku vymezeného čárkovanými modrými čarami z profilů v obr. 9.5. Pro snadnější prokládání dat a větší názornost byly vybrané úseky z řezů SP posunuty do kladných hodnot odečtením minimální hodnoty SP z měření. Detail hodnot SP po posunu do kladných hodnot, jejich proložení a hodnoty jednotlivých fitovacích parametrů jsou znázorněny na obr. 9.6a pro 0 % RH a na obr. 9.6b pro 30 % RH. Difúzní parametry a z nich vypočtené hodnoty rezistivity byly následující:

- při 0 % RH:  $D_s = 9,54 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2} = 8,50 \cdot 10^{20} \Omega/\square$
- při 30 % RH:  $D_s = 2,75 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,95 \cdot 10^{19} \Omega/\square$

Z výsledků proložení je patrné, že s rostoucí relativní vlhkostí roste difúzní koeficient a klesá povrchová rezistivita SiO<sub>2</sub> vrstvy. Tyto hodnoty a trend závislosti  $D_s(RH)$  a  $\rho_{\text{SiO}_2}(RH)$  korespondují s makroskopicky měřenými hodnotami pro čisté neupravené SiO<sub>2</sub> [63, 65]. V práci Konečného et al. [66] se hodnoty difúzních parametrů a rezistivit pohybovaly v rozmezí  $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  až  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , respektive  $\rho_{\text{SiO}_2} = 5,4 \cdot 10^{10} \Omega/\square$  až  $\rho_{\text{SiO}_2} = 1,2 \cdot 10^7 \Omega/\square$  pro relativní vlhkosti 5 % až 65 %. Zvýšení vodivosti oxidové vrstvy v tomto případě způsobovaly zbytky grafenu po mechanické AFM litografii (tyto zbytky grafenu jsou vodivé a větší hrubost povrchu po odškrabání grafenu navíc navyšuje množství adsorbované vody).

Ze zjištěných difúzních koeficientů je možné vyjádřit časový vývoj povrchového potenciálu  $U_{SP}(x, y, t)$  na SiO<sub>2</sub> vrstvě v okolí grafenu pomocí 2D difúzní rovnice 3.12. Vzhledem k nízké rezistivitě grafenu (v porovnání s SiO<sub>2</sub>)  $\rho_{\text{Gr}} \approx 10^3 \Omega/\square$  je možné nastavit na grafenu při výpočtu konstantní hodnotu napětí, a to  $U_{SP} = 0$ . Při výpočtu vývoje povrchového potenciálu tedy není nutné zahrnovat difúzní koeficient grafenu. V opačném případě by bylo nutné použít difúzní rovnici pro nekonzantní difúzní koeficient podle rovnice 3.11. Data ze simulace časového vývoje povrchového potenciálu  $U_{SP}(x, y, t)$  jsou znázorněna pro časy 12 min (obr. 9.7a) a 60 min (obr. 9.7b) po aplikaci hradlového napětí  $V_G = -5 \text{ V}$  pro relativní vlhkosti 0 % a 30 %. Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, voda na povrchu měřeného vzorku obecně snižuje kontrast SP,



**Obrázek 9.7:** Numericky počítané mapy povrchového potenciálu z 2D difúzní rovnice (a) 12 min a (b) 60 min po nastavení hradlového napětí na  $-5\text{ V}$  pro relativní vlhkosti 0% a 30%. (c) Mapy povrchového potenciálu získané odečtem simulovaných hodnot SP z obrázků (b – a) a (d) odpovídající odečet experimentálně získaných SP map (z obr. 9.4).

stíní SP a tento efekt roste s relativní vlhkostí. Dále může silné pozadí elektrostatické síly (od hradlového pole) zkreslovat měření. Aby byl potlačen vliv těchto jevů, byl proveden odečet počátečního měření SP map (v čase  $t = 12\text{ min}$ ) od konečného měření SP map (v čase  $t = 60\text{ min}$ ) před změnou hradlového napětí zpět na  $0\text{ V}$ , jak pro vypočtená data (obr. 9.7c), tak pro experimentálně získaná data (obr. 9.7d). Z obrázků je zřejmé, že si tyto experimentální i vypočtené mapy SP získané odečtením počátečních od konečných hodnot SP velmi dobře odpovídají.

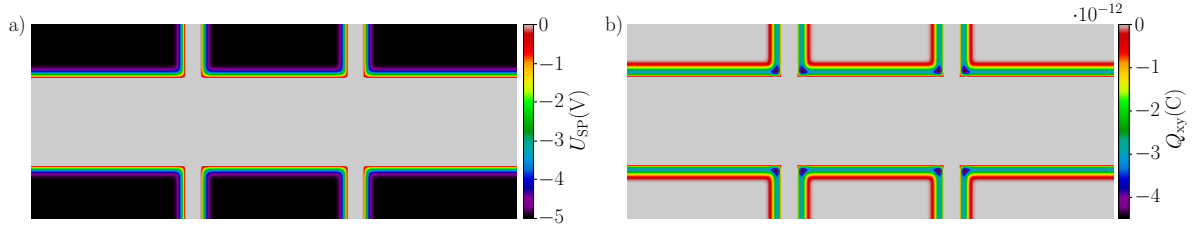
Dále může být z hodnot vypočteného povrchového potenciálu (získaného z 2D difúzní rovnice 3.12) zjištěno celkové množství uniklého náboje z oblasti grafenu a z tohoto množství náboje odhadnuta velikost svodových proudů  $I_{\text{leak}}$  z grafenu do okolní vrstvy  $\text{SiO}_2$ . Elektrické pole na povrchu  $\text{SiO}_2$  lze zapsat jako gradient povrchového potenciálu  $E = -\vec{\nabla}U_{\text{SP}}$ . Dosazením vztahu pro elektrické pole do Gaussova zákona

$$\vec{\nabla} \cdot E = \frac{\rho_{2D}}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (9.3)$$

je získána Poissonova rovnice pro povrch ve tvaru

$$\frac{\partial^2 U_{\text{SP}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_{\text{SP}}}{\partial y^2} = -\frac{\rho_{2\text{D}}(x_i, y_i)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (9.4)$$

pro plošnou hustotu náboje  $\rho_{2\text{D}}(x_i, y_i)$  na povrchu  $\text{SiO}_2$ .



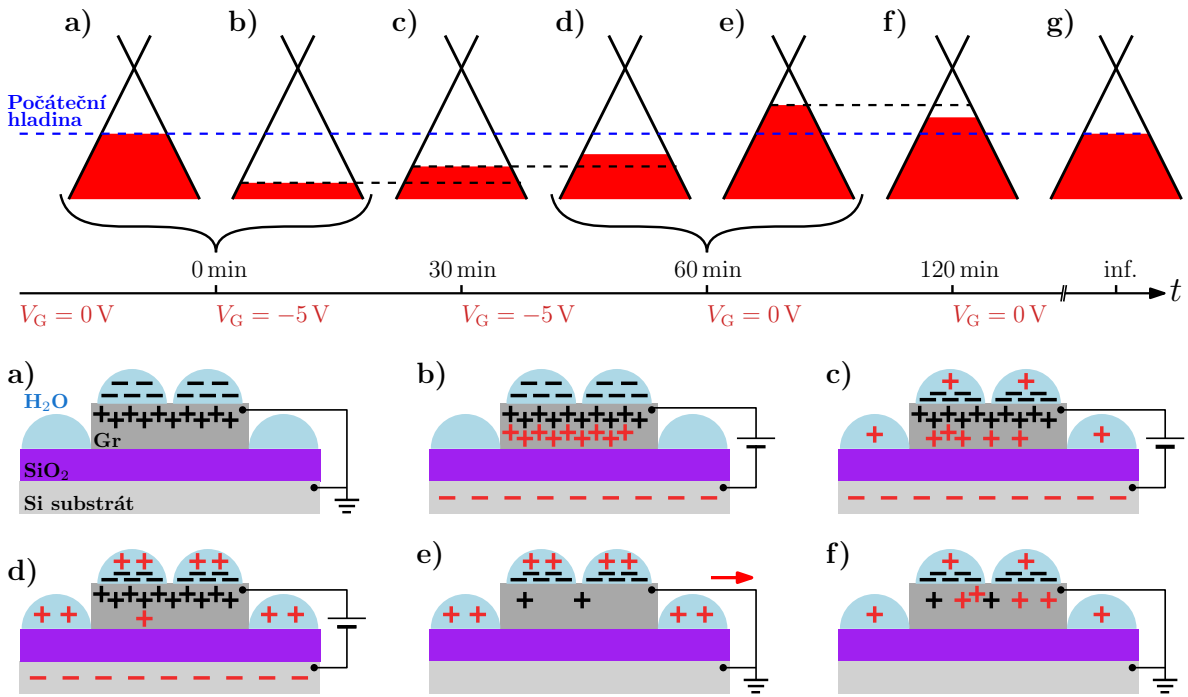
**Obrázek 9.8:** Numerický výpočet (a) povrchového potenciálu a (b) množství náboje na jednotkovou plochu na povrchu  $\text{SiO}_2$  v čase  $t = 500$  s. Znáznorněná oblast má plochu  $60 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

Z vypočtených hodnot povrchového potenciálu v daném čase (hodnoty  $U_{\text{SP}}(t = 500 \text{ s})$  znázorněny na obr. 9.8a) je pomocí rovnice 9.4 získána plošná hustota náboje  $\rho_{2\text{D}}(x_i, y_i)$ . Z této plošné hustoty náboje bylo zjištěno rozložení množství náboje na jednotkovou plochu  $Q_{xy} = \rho_{2\text{D}}(x_i, y_i) dx dy$ , kde součin  $dx dy$  představuje plochu jednotkové oblasti (v tomto případě  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). Rozložení  $Q_{xy}$  v čase  $t = 500$  s je znázorněno na obr. 9.8b. Celkové množství uniklého náboje z oblasti grafenu je pak dáno součtem všech příspěvků  $Q_{xy}$  v dané oblasti  $Q(t) = \sum Q_{xy}$ . Svodový proud z oblasti kolem grafenu pak odpovídá hodnotě  $I_{\text{leak}} = \Delta Q / \Delta t$ , kde  $\Delta Q = Q(t + \Delta t) - Q(t)$ . Svodový proud při relativní vlhkosti 30 % odpovídá hodnotě  $I_{\text{leak}} = 25 \text{ pA}$  v časovém intervalu 500–1000 s, což odpovídalo 0,025 % proudu procházejícího hlavním kanálem. Svodový proud v čase klesá a v intervalu 1000–1500 s byl už jen  $I_{\text{leak}} = 11 \text{ pA}$  a tato hodnota se dále snižovala. Hodnota svodového proudu by mohla být vyšší v případě vyšší relativní vlhkosti nebo v případě poškozeného (nebo jinak upraveného) povrchu  $\text{SiO}_2$ , například poškrábáním, které zvyšuje povrchovou vodivost  $\text{SiO}_2$  [66].

## 9.4 Interpretace souběžného měření rezistivity a KPFM

Největším rozdílem mezi měřeními při 0 % a 30 % RH v transportní odezvě (obr. 9.3) je již zmiňovaný přibližně 1% nárůst rezistivity grafenu, který je strmější při vyšší relativní vlhkosti. Tento nárůst při vyšší RH koresponduje s větším množstvím zachyceného náboje v blízkosti grafenu (obr. 9.4). Tento mechanismus byl vysvětlen pomocí difúze náboje do okolí grafenu [5]. V této práci (na základě výsledků z Švarc et al. [8]) byl zahrnut vliv opačné polarity hradlového napětí a také vliv laterálního šíření náboje do okolí grafenového Hall baru. Mechanismus zachycení náboje na grafenu a v jeho okolí je zachycen na obr. 9.9.

Na začátku měření je grafen silně p-dopovaný (Fermiho hladina pod Diracovým bodem). Toto p-dopování je znázorněno na obr. 9.9a a je způsobeno adsorbovanými molekulami vody na povrchu grafenu (neustálé žíhání substrátu při výrobě FET Hall bar struktury by mělo zamezit výskytu vody v rozhraní mezi grafenem a  $\text{SiO}_2$ ) [5,



**Obrázek 9.9:** Schématický náčrt pohybu náboje (mezi grafenem a jeho okolím) a vývoj Fermiho hladiny na grafenové FET struktuře během změny hradlového napětí. V prvním řádku je znázorněn vývoj Fermiho hladiny v čase a na dalších dvou řádkách pak korespondující vývoj rozložení náboje na grafenu, ve vodě na grafenu a ve vodě na okolním  $\text{SiO}_2$ . Jednotlivé obrázky znázorňují: (a) počáteční stav s uzemněným hradlem, (b) sepnutí hradlového napětí na  $-5\text{ V}$  v čase  $t = 0\text{ min}$ , (c) vývoj po 30 minutách a (d) 60 minutách, (e) opětovné uzemnění hradla v čase  $t = 60\text{ min}$ , (f) postupné vracení náboje zpět do grafenu a (g) navrácení hodnot do počáteční podoby v nekonečnu ( $g = a$ ).

120]. Po aplikaci hradlového napětí ve FET struktuře na  $V_G = -5\text{ V}$  vzroste rychle p-dopování grafenu, a tedy klesne jeho rezistivita (obr. 9.9b).

Následně zde nastává pomalý pohyb náboje do okolní vody (obr. 9.9c) ve dvou směrech. Zaprvé, pozitivní náboj pozvolna difunduje do vody adsorbované na povrchu grafenu a způsobuje zvyšování rezistivity v grafenu [5]. Molekuly vody se zde chovají jako zásobárna náboje, a tedy vyšší množství adsorbované vody rostoucí s RH způsobuje rychlejší nárůst rezistivity (strmější směrnice růstu rezistivity pro vyšší RH v obr. 9.3). Zadruhé, část náboje se šíří na okolní povrch  $\text{SiO}_2$ . Toto šíření exponenciálně roste s rostoucí RH [66]. Tento proces laterálního šíření náboje (odpovídá unikajícímu proudu) je jasně zřetelný z KPFM měření (obr. 9.4, 9.5). S pokračujícím laterálním a vertikálním šířením náboje roste množství akumulovaného náboje na grafenu a v jeho okolí, který dále zvyšuje rezistivitu grafenu (obr. 9.9d).

Ihned po uzemnění hradlové elektrody (obr. 9.9e) vzroste Fermiho hladina mírně nad počáteční hladinu (sníží se p-dopování), protože část pozitivního náboje je zachycena v okolní vodě a nemůže tedy přispívat k vodivosti grafenu (změna hradlového napětí odvede část původního náboje z grafenu) [5]. Nicméně náboj zachycený ve vodě je postupně odváděn zpět do hlavního kanálu grafenu a opět zvyšuje míru jeho dopování

a snižuje rezistivitu (obr. 9.9f). Tento proces odpovídá opačnému průběhu popsaném v Bartošikovi et al. [5]. I 60 min po vrácení hradlového napětí zpět na 0 V zůstává část náboje v adsorbované vodě na grafenu a v jeho okolí (na SiO<sub>2</sub>), jak je možné vidět na snímku KPFM při vyšší vlhkosti (obr. 9.4h, 9.5d). Počáteční dopování grafenu by se mělo teoreticky vrátit v nekonečném čase (obr. 9.9g), nebo může být tento proces vybití urychlen navýšením relativní vlhkosti nad 50 % [66].

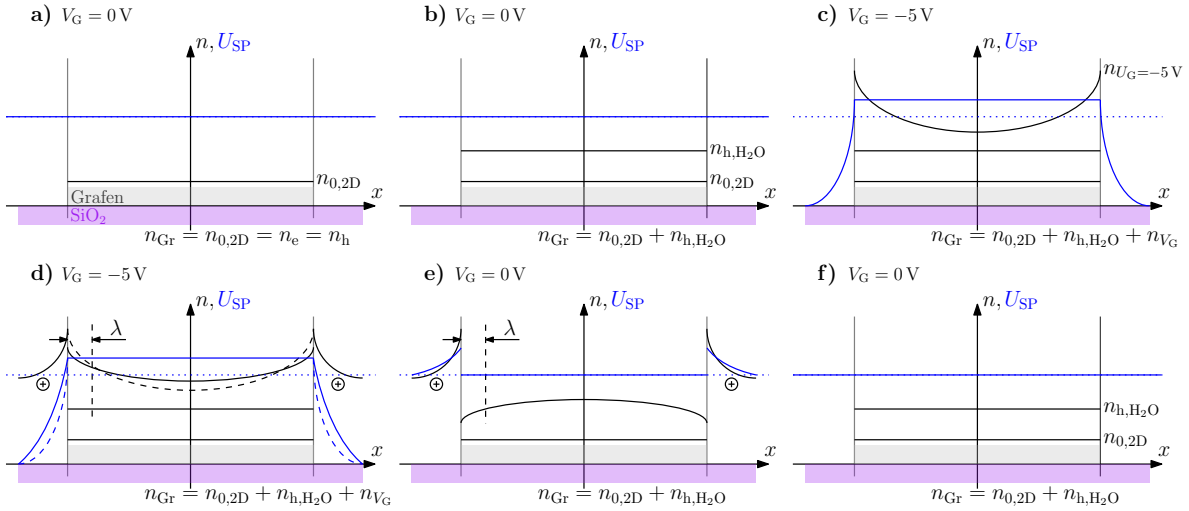
Výše popsaný mechanismus (obr. 9.9) je intenzivnější v případě vyšší relativní vlhkosti. Závěry však lze extrapolovat i na případ nulové RH, kdy je množství vody na grafenu a vedle něj dostatečně sníženo, nikoli však zcela odstraněno. Můžeme předpokládat, že množství vody vedle grafenu a odpovídající boční svodové proudy jsou téměř zanedbatelné, což lze pozorovat i z nulových nábojů zachycených podél okrajů grafenu ve snímcích KPFM (obr. 9.4e, 9.4g). Na druhou stranu přítomnost vody na grafenu nelze zcela zanedbat, protože je zodpovědná za postupný (i když nízký) nárůst odporu před nastavením napětí na hradle na nulu (obr. 9.3 – první část oranžové křivky). Tyto závěry jsou ve shodě s našimi dříve publikovanými výsledky [5], kde bylo pokrytí vodou zcela odstraněno žíháním za UHV podmínek při 300 °C po dobu 1 h, v důsledku čehož zůstal odpor při daném hradlovém napětí konstantní (neprojevovala se zde hystereze).

Vzhledem k tomu, že nasycení rezistivity (vyjádřené sklonem) pro 0 % a 30 % relativní vlhkosti se liší jen nepatrně, není příspěvek bočního úniku náboje tak významný jako zachycení náboje ve vodě na grafenu. Z tohoto závěru vyplývá důležitá otázka, jaká je minimální šířka hlavního grafenového kanálu, při které by akumulace náboje v SiO<sub>2</sub> začala hrát významnou roli v makroskopické transportní odezvě. Touto otázkou se budeme zabývat níže.

## 9.5 Vliv náboje zachyceného na hraně grafenu

Pro lepší pochopení toho, proč vývoj transportní odezvy v čase (obr. 9.3) není významně ovlivněn akumulovaným nábojem podél okrajů grafenu při vyšší relativní vlhkosti (obr. 9.4), provedeme kvalitativní a také kvantitativní analýzu koncentrace nosičů náboje uvnitř grafenového kanálu a v jeho okolí.

Kvalitativní analýza (obr. 9.10) je založena na přibližném vyhodnocení rozložení náboje a odpovídajícího povrchového potenciálu, které mohou ovlivnit vodivost grafenového kanálu. Koncentrace nosičů náboje v nedotčeném grafenu je určena pouze teplotou (obr. 9.10a) a při  $T = 300$  K má hodnotu  $n_{0,2D} \approx 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (viz kapitola 6.1). V tomto případě je koncentrace děr a elektronů stejná a povrchový potenciál nad vodivým kanálem má tedy určitou základní hodnotu danou výstupní prací grafenu, povrchu SiO<sub>2</sub>, materiálu sondy a dalšími faktory. Vzhledem k okolním podmínkám ovlivňujícím experiment (obr. 9.10b) je grafen p-dopován především v důsledku adsorbované vody [120] a koncentrace děr při  $V_{\text{CNP}} = 34$  V je  $n_{0,\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Koncentrace kladných nosičů náboje je zde rovnoměrně rozložena po celém grafenovém kanálu, protože jejich přebytek uvnitř grafenového kanálu je dán záporně nabitými těsně přilnutými molekulami vody rovnoměrně rozloženými na povrchu grafenu. Povrchový potenciál nad kanálem má základní hodnotu. Na druhou stranu po zapnutí záporného napětí na



**Obrázek 9.10:** Kvalitativní analýza časového vývoje koncentrace kladných nosičů náboje (děr) a povrchového potenciálu uvnitř grafenového kanálu a blízko jeho okrajů na SiO<sub>2</sub>. Jednotlivé obrázky ukazují (a) původní nedotčený (nedopovaný) grafen, (b) nárůst koncentrace děr způsobený adsorbovanými molekulami vody, (c) další nárůst koncentrace děr v důsledku sepnutí záporného napětí ( $-5\text{ V}$ ), (d) postupné šíření náboje na okolní SiO<sub>2</sub>, (e) stav po vypnutí napětí na hradle s nábojem zachyceným na SiO<sub>2</sub> blízko okrajů grafenu a (f) dosažení původního rovnovážného stavu po dostatečně dlouhé době.

hradle ( $-5\text{ V}$ ) nemůže být přebytek kladných nosičů náboje (tj. děr) lokálně kompenzován vzdálenou ( $285\text{ nm}$ ) záporně nabitou elektrodou hradla a pohyblivý náboj se v důsledku elektrostatického odpuzování hromadí v blízkosti okrajů grafenu (obr. 9.10c). Odpovídající povrchový potenciál je v kanálu konstantní a v oblastech SiO<sub>2</sub> rychle klesá. Následné šíření kladného náboje na povrch SiO<sub>2</sub>, které je zesíleno relativní vlhkostí, zpětně ovlivňuje rozložení náboje v kanálu a odpuzuje jej dále od okrajů zpět do kanálu (obr. 9.10d). Tento zbytkový kladný náboj zachycený na povrchu oxidu snižuje koncentraci děr blízko okrajů grafenu i po vypnutí napětí na hradle (obr. 9.10e). Po dostatečně dlouhé době zachycený náboj difunduje zpět do kanálu obklopeného SiO<sub>2</sub> (obr. 9.10f) a obnoví se původní rozložení náboje (obr. 9.10b). Na základě této kvalitativní analýzy lze vyslovit hypotézu, že tyto redistribuce náboje by mohly ovlivnit odezvu rezistivity a odpovídající změny povrchového potenciálu na hranách by mohly být viditelné pomocí měření KPFM. Následující kompletní kvantitativní analýza však vysvětluje, proč tomu tak není.

Kvantitativní analýza spočívá ve výpočtu délky stínění náboje. Stínění náboje na bočních hranách grafenu bylo popsáno Thomasovou-Fermiho teorií pomocí rovnice pro elektronovou kapalinu založené na Eulerově rovnici [133]. Problém lze považovat za jednorozměrný (1D) pro popis hustoty nosičů náboje v průřezu hlavního grafenového kanálu. Lze také předpokládat, že změny hustoty náboje v SiO<sub>2</sub> řízené pomalými difúzními procesy (viz kapitola 9.3) jsou zanedbatelné ve srovnání s rychlými elektronickými redistribucemi nosičů náboje uvnitř grafenového kanálu. Proto se můžeme soustředit na stacionární stav, kdy je hustota náboje určena pouze polohou  $x$ . S ohledem na předchozí

předpoklady se rovnice pro rozložení hustoty náboje [133] uvnitř kanálu zjednodušuje na následující tvar

$$\frac{d^2n(x)}{dx^2} - K^2 (n(x) - n_{\text{Gr}}^{3\text{D}}) = 0, \quad (9.5)$$

kde

$$K = \sqrt{\frac{n_{\text{Gr}}^{3\text{D}} e^2 3m_e}{m_e \varepsilon_0 2E_{\text{F}}}} \quad (9.6)$$

je konstanta stínění,  $n_{\text{Gr}}^{3\text{D}}$  je trojrozměrná koncentrace volně se pohybujících nosičů náboje uvnitř grafenu.

Koncentrace nosičů náboje blízko okrajů grafenu (obr. 9.10d, 9.10e) exponenciálně klesá podle  $n(x) \approx e^{-Kx}$ . Vyjádříme-li trojrozměrný (3D) ekvivalent dvojrozměrné (2D) koncentrace nosičů náboje v grafenu jako  $n_{\text{Gr}}^{3\text{D}} = n_{\text{Gr}}^{2\text{D}}/t$ , kde  $t = 0,34 \text{ nm}$  je tloušťka grafenu, a využijeme-li vztah mezi Fermiho energií a koncentrací nosičů náboje pro grafen  $E_{\text{F}} = \hbar\nu_{\text{F}}\sqrt{\pi n_{\text{Gr}}^{2\text{D}}}$ , je stínící konstanta následující

$$K = \frac{e}{\sqrt{2\hbar\varepsilon_0 t\nu_{\text{F}}}} \left(\frac{n_{\text{Gr}}^{2\text{D}}}{\pi}\right)^{1/4} \approx (n_{\text{Gr}}^{2\text{D}})^{1/4}, \quad (9.7)$$

kde koncentrace nosičů náboje byla určena na základě dvou experimentálně aplikovaných hodnot hradlového napětí  $V_{\text{G}} = -5$  a  $0 \text{ V}$  vztažených k  $V_{\text{CNP}} = 34 \text{ V}$  (kapitola 6.1) podle rovnice  $n_{\text{Gr}}^{2\text{D}} = \varepsilon_0\varepsilon_r/ed \cdot |V_{\text{G}} - V_{\text{CNP}}|$  (odvozeno od rovnice 6.15).

Délka stínění  $\lambda = 1/K$  definuje vzdálenost, ve které je nekompenzovaný boční náboj stíněn na  $1/e$  své hodnoty. Pro obě hodnoty napětí na hradle nepřekročila délka stínění hodnotu  $0,5 \text{ nm}$ . Vzhledem k takto nízké hodnotě je stínění v kanálu dostatečně vysoké, aby potlačilo vliv akumulace bočního náboje pozorovaný při vysoké relativní vlhkosti. Kvalitativně předpovězená redistribuce náboje diskutovaná v první části této podkapitoly (obr. 6.15d, 6.15e) je tedy kvantitativně příliš nízká na to, aby byla pozorována v transportu náboje (obr. 9.3) a mapách KPFM na okrajích grafenového kanálu (obr. 9.4) při  $0\%$  a  $30\%$  relativní vlhkosti.

Přestože se nepodařilo v experimentech v této práci rozlišit měřitelný vliv na koncentraci nosičů náboje na hraně grafenu v transportní odezvě a KPFM, je třeba poznamenat, že někteří autoři již pozorovali změny vlastností na hraně (např. nosičů náboje, elektrického potenciálu, výstupní práce) v důsledku způsobu výroby, tvarování, použití vyšších napětí na bočních hradlech a také využití jiných měřících nástrojů než transportních měření a KPFM. Tyto okrajové stavy v grafenových proužcích byly například charakterizovány rastrovací tunelovou spektroskopií [134–137], Ramanovou spektroskopií [138, 139] a rastrovací fotoproudovou mikroskopií [140, 141]. V těchto studiích bylo pozorováno, že grafenové proužky mohou vykazovat odlišné dopování na okrajích grafenu, než uvnitř proužku. Tento jev byl teoreticky popsán a ukazuje zvýšenou koncentraci nosičů náboje na okrajích grafenových proužků po přiložení kladného hradlového napětí [142, 143]. Panchal et al. [126] použili kombinaci KPFM a elektrostatické silové spektroskopie ke sledování lokálních vlastností grafenových proužků. Na základě měření

lokální výstupní práce grafenu zjistili, že centrální část grafenového proužku narostlého na SiC je n-dopovaná, zatímco okraje jsou p-dopované. Ukázali také, že okraje proužku mohou být dodatečně dopovány napětím na bočním hradle, zatímco dopování centrální části zůstává téměř stejné. Tento naměřený okrajový pás měl šířku přibližně 60–125 nm [126]. Rozdílnou koncentraci nosičů náboje na okrajích než v centrální části grafenového zařízení se spodním hradlem experimentálně prokázali také Chae et al. [144]. Měřili makroskopickou vodivost grafenového zařízení, přičemž grafen byl dopován spodním hradlovým napětím a lokální dopování bylo realizováno pomocí AFM hrotu s předpětím. Zjistili, že grafen v bodě neutrality náboje vykazuje stejnou vodivost bez ohledu na polohu hrotu s přepětím na grafenovém proužku. Nicméně pokud je grafen dopován dírami nebo elektrony (spodním hradlem), jeho vodivost se zvyšuje, pokud je hrot s předpětím blízko okraje grafenového zařízení.

Okrajové stavy grafenu jsou zásadní pro pochopení měření v kvantovém Hallově režimu [145], zařízení z grafenových proužků [140, 144], účinků na rezonance povrchových plazmonů [139, 146], okrajových proudů [147] a okrajových fotoproudů [141]. Proto jsou studie komplexních jevů souvisejících s okrajovými stavy grafenu nezbytné a stojí za další zkoumání.

# Závěr

Cílem této práce bylo studium senzorů na bázi palem řízených tranzistorů s grafenovou strukturou typu Hall bar a izolující  $\text{SiO}_2$  hradlovou vrstvou pomocí souběžného měření KPFM a makroskopického transportu. Pro měření obou technik současně bylo nutné vytvořit grafenovou strukturu takových rozměrů, aby byla dostatečně malá a vešla se do rastrovacího okna KPFM (rozsah piezoskenneru) a zároveň dost velká na to, aby byla vyrobitelná a použitelná pro měření elektrických transportních vlastností grafenu. Další důležitou částí práce bylo zvolit takový postup výroby, aby byly jak grafenová, tak i  $\text{SiO}_2$  vrstva co nejčistší a nejkvalitnější. Z těchto důvodů byl v praktické části optimalizován postup výroby CVD grafenových Hall bar struktur ve FET uspořádání s hlavním důrazem na výrobu elektrod a na proces tvarování grafenu pomocí tzv. tvrdé HSQ masky. Na úspěšně vyrobených strukturách byla zjištěna míra p-dopování grafenu a byly naměřeny hodnoty rezistivity a Hallovy konstanty grafenu v závislosti na hradlovém napětí ve FET uspořádání. Přechodná oblast okolo bodu neutrality náboje v měření Hallovy konstanty byla popsána pomocí hypotézy o energetickém přesahu valenčního a vodivostního pásu v pásové struktuře grafenu.

Klíčová experimentální část byla věnována souběžnému měření 2D rezistivity grafenového Hall baru v uspořádání palem řízeného tranzistoru a rozložení náboje pomocí KPFM v závislosti na vlhkosti a nastavení spodního hradlového napětí. Měřením rezistivity grafenu byl potvrzen zvyšující se trend míry p-dopování a rezistivity grafenu s rostoucí relativní vlhkostí. S narůstající vlhkostí rostla také rychlost šíření náboje z aktivní části senzoru do jeho izolujících částí, kde se zvyšovalo množství akumulovaného náboje. Z časového vývoje povrchového potenciálu na  $\text{SiO}_2$  bylo možné zjistit difúzní koeficienty a hodnoty rezistivity  $\text{SiO}_2$  proložením naměřených hodnot SP analytickým řešením jednorozměrné difúzní rovnice. Hodnoty povrchové rezistivity  $\text{SiO}_2$  odpovídaly publikovaným makroskopicky měřeným hodnotám čistého  $\text{SiO}_2$ . Vypočítané difúzní koeficienty byly použity pro simulaci časového vývoje povrchového potenciálu pomocí upravené dvoudimenzionální difúzní rovnice. Simulovaný vývoj povrchového potenciálu v čase odpovídal naměřeným hodnotám z KPFM. Pomocí přepočtu povrchového potenciálu na rozložení náboje na povrchu  $\text{SiO}_2$  mohla být určena velikost svodového proudu z grafenu do izolujících částí, která byla vůči proudu v hlavním kanálu zanedbatelná.

Ze souběžného měření 2D rezistivity a KPFM bylo zjištěno, že nahromaděný náboj v okolí grafenu měl pouze malý vliv na odezvu podélné rezistivity. Toto tvrzení je v souladu s Thomasovou-Fermiho teorií, která předpovídá účinné stínění akumulovaného náboje na okrajích hlavního grafenového kanálu díky charakteristické stínící vzdálenosti v řádu nanometrů, zatímco připravené struktury byly v řádu mikrometrů. Nicméně náboj zachycený u hran by mohl mít zásadní vliv na rezistivitu při rozměrech hlavního kanálu v řádu nanometrů. Dále bylo ze souběžného měření zjištěno, že zásadní vliv na mírný nárůst rezistivity grafenu po změně hradlového napětí měly převážně molekuly vody adsorbované přímo na povrchu měřené části grafenu. Molekuly vody na povrchu grafenu fungují jako postupně se nabíjející zásobárna náboje, kde s rostoucí relativní vlhkostí roste pokrytí těmito molekulami, a tedy roste i množství náboje, které

jsou schopny na povrchu pojmout. Tento efekt pomalu nabíjející se vody byl prokázán pomocí KPFM.

Největší výhodou KPFM a přínosem této techniky je možnost přímého pozorování difúze náboje na povrchu funkčního senzoru s laterálním rozlišením v řádu jednotek nanometrů. Navíc umožňuje určení lokální povrchové vodivosti izolujících částí v okolí aktivních částí senzoru. Souběžným makroskopickým měřením podélné rezistivity grafenu poté získáme celkový přehled o chování jak aktivní, tak izolující části senzoru. Informace o chování náboje na grafenu a v jeho okolí, v souvislosti s povrchovou vodivostí  $\text{SiO}_2$ , poté mohou být dále použity při návrhu tvarů a simulacích chování grafenových senzorů na různě upraveném izolujícím substrátu.

## Publikační činnost autora

- [1] Bartošík, Miroslav; Kormoš, Lukáš; Flajšman, Lukáš; Kalousek, Radek; Mach, Jindřich; Lišková, Zuzana; Nezval, David; Švarc, Vojtěch; Šamořil, Tomáš; Šíkola, Tomáš. Nanometer-Sized Water Bridge and Pull-Off Force in AFM at Different Relative Humidities: Reproducibility Measurement and Model Based on Surface Tension Change. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017, **121**(3), 610–619. ISSN 1520-6106. dostupné z DOI: [10.1021/acs.jpccb.6b11108](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.6b11108). doi: 10.1021/acs.jpccb.6b11108
- [2] Mach, J.; Procházka, P.; Bartošík, M.; Nezval, D.; Piastek, J.; Hulva, J.; Švarc, V.; Konečný, M.; Kormoš, L.; Šíkola, T. Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology*. 2017, **28**(41). ISSN 13616528. dostupné z DOI: [10.1088/1361-6528/aa86a4](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa86a4)
- [3] Konečný, Martin; Bartošík, Miroslav; Mach, Jindřich; Švarc, Vojtěch; Nezval, David; Piastek, Jakub; Procházka, Pavel; Cahlík, Aleš; Šíkola, Tomáš. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018, **10**(14), 11987–11994. ISSN 19448252. dostupné z DOI: [10.1021/acsami.7b18041](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18041)
- [4] Horák, Michal; Bukvišová, Kristýna; Švarc, Vojtěch; Jaskowiec, Jiří; Křápek, Vlastimil; Šíkola, Tomáš. Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography. *Scientific Reports 2018 8:1*. 2018, **8**, 1–8. ISSN 2045-2322. dostupné z DOI: [10.1038/s41598-018-28037-1](https://doi.org/10.1038/s41598-018-28037-1)
- [5] Bartošík, Miroslav; Mach, Jindřich; Piastek, Jakub; Nezval, David; Konečný, Martin; Švarc, Vojtěch; Ensslin, Klaus; Šíkola, Tomáš. Mechanism and Suppression of Physisorbed-Water-Caused Hysteresis in Graphene FET Sensors. *ACS Sensors*. 2020, **5**(9), 2940–2949. ISSN 23793694. dostupné z DOI: [10.1021/acssensors.0c01441](https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01441)
- [6] Švarc, Vojtech; Bartošík, Miroslav; Konečný, Martin; Piastek, Jakub; Nezval, David; Mach, Jindrich; Šíkola, Tomas. Side charge propagation in simultaneous KPFM and transport measurement of humidity exposed graphene FET sensor. *Carbon*. 2023, 118471. ISSN 0008-6223. dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118471>



# Literatura

1. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, **306**. ISSN 00368075. dostupné z DOI: [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
2. XIONG, Zixin; ZHONG, Lei; WANG, Haotian; LI, Xiaoyan. Structural Defects, Mechanical Behaviors, and Properties of Two-Dimensional Materials. *Materials* [online]. 2021, **14**(5) [cit. 2023-12-04]. ISSN 1996-1944. dostupné z DOI: [10.3390/ma14051192](https://doi.org/10.3390/ma14051192).
3. SCHEDIN, F.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; HILL, E. W.; BLAKE, P.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* 2007 6:9. 2007, **6**(9), 652–655. ISSN 1476-4660. dostupné z DOI: [10.1038/nmat1967](https://doi.org/10.1038/nmat1967).
4. LIŠKOVÁ, Zuzana. *Tvorba nanostruktur a nanosoučástek pro oblast nanoelektroniky a spintroniky* [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-08-15]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/51848>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
5. BARTOŠÍK, Miroslav; MACH, Jindřich; PIASTEK, Jakub; NEZVAL, David; KONEČNÝ, Martin; ŠVARC, Vojtěch; ENSSLIN, Klaus; ŠIKOLA, Tomáš. Mechanism and Suppression of Physisorbed-Water-Caused Hysteresis in Graphene FET Sensors. *ACS Sensors*. 2020, **5**(9), 2940–2949. ISSN 23793694. dostupné z DOI: [10.1021/acssensors.0c01441](https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01441).
6. SONG, Seok Ho; YANG, Hyun Ho; HAN, Chang Hoon; KO, Seung Deok; LEE, Seok Hee; YOON, Jun Bo. Metal-oxide-semiconductor field effect transistor humidity sensor using surface conductance. *Applied Physics Letters*. 2012, **100**(10), 101603. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.3691936](https://doi.org/10.1063/1.3691936).
7. VOORTHUYZEN, J. A.; KESKIN, K.; BERGVELD, P. Investigations of the surface conductivity of silicon dioxide and methods to reduce it. *Surface Science*. 1987, **187**(1), 201–211. ISSN 0039-6028. dostupné z DOI: [10.1016/S0039-6028\(87\)80132-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80132-2).
8. ŠVARC, Vojtěch; BARTOŠÍK, Miroslav; KONEČNÝ, Martin; PIASTEK, Jakub; NEZVAL, David; MACH, Jindřich; ŠIKOLA, Tomas. Side charge propagation in simultaneous KPFM and transport measurement of humidity exposed graphene FET sensor. *Carbon*. 2023, 118471. ISSN 0008-6223. dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118471>.
9. LOPEZ-SANCHEZ, Oriol; LEMBKE, Dominik; KAYCI, Metin; RADENOVIC, Aleksandra; KIS, Andras. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology* 2013 8:7. 2013, **8**, 497–501. ISSN 1748-3395. dostupné z DOI: [10.1038/nnano.2013.100](https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100).
10. CHEN, Haitao; TANG, Yutao; JIANG, Tian; LI, Guixin. *Nonlinear nanophotonics with 2D transition metal dichalcogenides*. sv. 1-5. 2019. dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-12-803581-8.11340-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11340-2).
11. LI, Xinliang; HUANG, Zhaodong; SHUCK, Christopher E.; LIANG, Guojin; GOGOTSI, Yury; ZHI, Chunyi. MXene chemistry, electrochemistry and energy storage applications. *Nature Reviews Chemistry* 2022 6:6. 2022, **6**, 389–404. ISSN 2397-3358. dostupné z DOI: [10.1038/s41570-022-00384-8](https://doi.org/10.1038/s41570-022-00384-8).
12. REN, Chang E.; HATZELL, Kelsey B.; ALHABEB, Mohamed; LING, Zheng; MAHMOUD, Khaled A.; GOGOTSI, Yury. Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Membranes. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015, **6**, 4026–4031. ISSN 19487185. dostupné z DOI: [10.1021/ACS.JPCLETT.5B01895/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2015-018957\\_0004.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B01895/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2015-018957_0004.JPEG).
13. NAGUIB, Michael; MOCHALIN, Vadym N.; BARSOUM, Michel W.; GOGOTSI, Yury. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*. 2014, **26**. ISSN 09359648. dostupné z DOI: [10.1002/adma.201304138](https://doi.org/10.1002/adma.201304138).

14. ANASORI, Babak; XIE, Yu; BEIDAGHI, Majid; LU, Jun; HOSLER, Brian C.; HULTMAN, Lars; KENT, Paul R.C.; GOGOTSI, Yury; BARSOUM, Michel W. Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes). *ACS Nano*. 2015, **9**. ISSN 1936086X. dostupné z DOI: [10.1021/acsnano.5b03591](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591).
15. VARGHESE, Seba S.; LONKAR, Sunil; SINGH, K. K.; SWAMINATHAN, Sundaram; ABDALA, Ahmed. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, **218**, 160–183. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: [10.1016/J.SNB.2015.04.062](https://doi.org/10.1016/J.SNB.2015.04.062).
16. YUAN, Wenjing; SHI, Gaoquan. Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, **1**(35), 10078–10091. ISBN 8662771149. ISSN 2050-7496. dostupné z DOI: [10.1039/C3TA11774J](https://doi.org/10.1039/C3TA11774J).
17. YAVARI, Fazel; KORATKAR, Nikhil. Graphene-Based Chemical Sensors. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, **3**(13), 1746–1753. ISSN 19487185. dostupné z DOI: [10.1021/JZ300358T](https://doi.org/10.1021/JZ300358T).
18. BASU, S.; BHATTACHARYYA, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, **173**, 1–21. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: [10.1016/J.SNB.2012.07.092](https://doi.org/10.1016/J.SNB.2012.07.092).
19. HE, Qiyuan; WU, Shixin; YIN, Zongyou; ZHANG, Hua. Graphene-based electronic sensors. *Chemical Science*. 2012, **3**(6), 1764–1772. ISSN 2041-6539. dostupné z DOI: [10.1039/C2SC20205K](https://doi.org/10.1039/C2SC20205K).
20. KUILA, Tapas; BOSE, Saswata; KHANRA, Partha; MISHRA, Ananta Kumar; KIM, Nam Hoon; LEE, Joong Hee. Recent advances in graphene-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011, **26**(12), 4637–4648. ISSN 0956-5663. dostupné z DOI: [10.1016/J.BIOS.2011.05.039](https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2011.05.039).
21. SENGUPTA, Joydip; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Graphene-based field-effect transistor biosensors for the rapid detection and analysis of viruses: A perspective in view of COVID-19. *Carbon Trends*. 2021, **2**, 100011. ISSN 2667-0569. dostupné z DOI: [10.1016/J.CARTRE.2020.100011](https://doi.org/10.1016/J.CARTRE.2020.100011).
22. ZHU, Zanzan. An Overview of Carbon Nanotubes and Graphene for Biosensing Applications. *Nano-Micro Letters 2017 9:3*. 2017, **9**(3), 1–24. ISSN 2150-5551. dostupné z DOI: [10.1007/S40820-017-0128-6](https://doi.org/10.1007/S40820-017-0128-6).
23. PEÑA-BAHAMONDE, Janire; NGUYEN, Hang N.; FANOURAKIS, Sofia K.; RODRIGUES, Debora F. Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *Journal of Nanobiotechnology 2018 16:1*. 2018, **16**(1), 1–17. ISSN 1477-3155. dostupné z DOI: [10.1186/S12951-018-0400-Z](https://doi.org/10.1186/S12951-018-0400-Z).
24. SHAO, Yuyan; WANG, Jun; WU, Hong; LIU, Jun; AKSAY, Ilhan A.; LIN, Yuehe. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis*. 2010, **22**(10), 1027–1036. ISSN 1521-4109. dostupné z DOI: [10.1002/ELAN.200900571](https://doi.org/10.1002/ELAN.200900571).
25. VISWANATHAN, Sowmya; NARAYANAN, Tharangattu N.; ARAN, Kiana; FINK, Kathryn D.; PAREDES, Jacobo; AJAYAN, Pulickel M.; FILIPEK, Slawomir; MISZTA, Przemyslaw; TEKIN, H. Cumhur; INCI, Fatih; DEMIRCI, Utkan; LI, Pingzuo; BOLOTIN, Kirill I.; LIEPMANN, Dorian; RENUGOPALAKRISHNAN, V. Graphene–protein field effect biosensors: glucose sensing. *Materials Today*. 2015, **18**(9), 513–522. ISSN 1369-7021. dostupné z DOI: [10.1016/J.MATTOD.2015.04.003](https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2015.04.003).
26. ZHANG, Meng; LIAO, Caizhi; MAK, Chun Hin; YOU, Peng; MAK, Chee Leung; YAN, Feng. Highly sensitive glucose sensors based on enzyme-modified whole-graphene solution-gated transistors. *Scientific Reports 2015 5:1*. 2015, **5**(1), 1–6. ISSN 2045-2322. dostupné z DOI: [10.1038/srep08311](https://doi.org/10.1038/srep08311).

27. MATSUMOTO, Kazuhiko; MAHASHI, Kenzo; OHNO, Yasuhide; INOUE, Koichi. Recent advances in functional graphene biosensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014, **47**(9), 094005. ISSN 0022-3727. dostupné z DOI: [10.1088/0022-3727/47/9/094005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/9/094005).
28. WANG, Jin; ZHANG, He; CAO, Guo sheng; XIE, Ling hai; HUANG, Wei. Injection and Retention Characterization of Trapped Charges in Electret Films by Electrostatic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2020, **217**(20). ISSN 18626319. dostupné z DOI: [10.1002/pssa.202000190](https://doi.org/10.1002/pssa.202000190).
29. PING, Jinglei; VISHNUBHOTLA, Ramya; VRUDHULA, Amey; JOHNSON, A. T. Charlie. Scalable Production of High-Sensitivity, Label-Free DNA Biosensors Based on Back-Gated Graphene Field Effect Transistors. *ACS Nano*. 2016, **10**(9), 8700–8704. ISSN 1936086X. dostupné z DOI: [10.1021/ACS.NANO.6B04110](https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.6B04110).
30. TIAN, Meng; XU, Shicai; ZHANG, Junye; WANG, Xiaoxin; LI, Zhenhua; LIU, Huilan; SONG, Ruihong; YU, Ziheng; WANG, Jihua. RNA Detection Based on Graphene Field-Effect Transistor Biosensor. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018, **2018**. ISSN 16878124. dostupné z DOI: [10.1155/2018/8146765](https://doi.org/10.1155/2018/8146765).
31. WU, Guangfu; MEYYAPPAN, Meyya; LAI, King Wai Chiu. Graphene field-effect transistors-based biosensors for Escherichia coli detection. *16th International Conference on Nanotechnology - IEEE NANO 2016*. 2016, 22–25. ISBN 9781509039142. dostupné z DOI: [10.1109/NANO.2016.7751414](https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751414).
32. KALITA, Hemen; PALAPARTHY, Vinay S.; BAGHINI, Maryam Shojaei; ASLAM, M. Graphene quantum dot soil moisture sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, **233**, 582–590. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: [10.1016/J.SNB.2016.04.131](https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.04.131).
33. PEARCE, R.; IAKIMOV, T.; ANDERSSON, M.; HULTMAN, L.; SPETZ, A. Lloyd; YAKIMOVA, R. Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO<sub>2</sub> detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, **155**(2), 451–455. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: [10.1016/J.SNB.2010.12.046](https://doi.org/10.1016/J.SNB.2010.12.046).
34. LOU, Zheng; CHEN, Shuai; WANG, Lili; JIANG, Kai; SHEN, Guozhen. An ultra-sensitive and rapid response speed graphene pressure sensors for electronic skin and health monitoring. *Nano Energy*. 2016, **23**, 7–14. ISSN 2211-2855. dostupné z DOI: [10.1016/J.NANOEN.2016.02.053](https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.02.053).
35. LIN, Wang De; CHANG, Hsiu Mei; WU, Ren Jang. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, **181**, 326–331. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: [10.1016/J.SNB.2013.02.017](https://doi.org/10.1016/J.SNB.2013.02.017).
36. ALMEIDA, Pedro Rodrigues de; MURAD, André Melro; SILVA, Luciano Paulino; RECH, Elibio Leopoldo; ALVES, Elmo Salomão. Development of a Graphene-Based Biosensor for Detecting Recombinant Cyanovirin-N. *Biosensors 2020, Vol. 10, Page 206*. 2020, **10**(12), 206. ISSN 20796374. dostupné z DOI: [10.3390/BIOS10120206](https://doi.org/10.3390/BIOS10120206).
37. NETO, A. H. Castro; GUINEA, F.; PERES, N. M.R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, **81**(1), 109–162. ISSN 00346861. dostupné z DOI: [10.1103/REVMODPHYS.81.109/FIGURES/38/MEDIUM](https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.81.109/FIGURES/38/MEDIUM).
38. LEE, Changgu; WEI, Xiaoding; KYSSAR, Jeffrey W.; HONE, James. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008, **321**(5887), 385–388. ISSN 00368075. dostupné z DOI: [10.1126/SCIENCE.1157996/SUPPL\\_FILE/LEE-SOM.PDF](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1157996/SUPPL_FILE/LEE-SOM.PDF).
39. IHN, Thomas. Diffusive classical transport in two-dimensional electron gases. *Semiconductor Nanostructures*. 2010, 143–174. dostupné z DOI: [10.1093/ACPROF:OS0/9780199534425.003.0010](https://doi.org/10.1093/ACPROF:OS0/9780199534425.003.0010).
40. SUPALOVÁ, Linda. *Vývoj a výroba grafenových Hallových sond* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-10-22]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/213478>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.

41. LIU, Hongtao; LIU, Yunqi; ZHU, Daoben. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, **21**. ISSN 09599428. dostupné z DOI: [10.1039/c0jm02922j](https://doi.org/10.1039/c0jm02922j).
42. LEE, Hoik; PAENG, Keewook; KIM, Ick Soo. A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*. 2018, **244**. ISSN 03796779. dostupné z DOI: [10.1016/j.synthmet.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.001).
43. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005, **438**(7065), 197–200. ISSN 00280836. dostupné z DOI: [10.1038/nature04233](https://doi.org/10.1038/nature04233).
44. ZIEGLER, K. Minimal conductivity of graphene: Nonuniversal values from the Kubo formula. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007, **75**, 233407. ISSN 10980121. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVB.75.233407](https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.75.233407)/FIGURES/1/MEDIUM.
45. TAN, Y. W.; ZHANG, Y.; BOLOTIN, K.; ZHAO, Y.; ADAM, S.; HWANG, E. H.; SARMA, S. Das; STORMER, H. L.; KIM, P. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical Review Letters*. 2007, **99**, 246803. ISSN 00319007. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVLETT.99.246803](https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.99.246803)/FIGURES/4/MEDIUM.
46. SHARMA, Pankaj; GOMEZ-DIAZ, J. S.; IONESCU, Adrian M.; PERRUISSEAU-CARRIER, J. Determination of minimum conductivity of graphene from contactless microwaves measurements. *Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology*. 2012. ISBN 9781467321983. ISSN 19449399. dostupné z DOI: [10.1109/NANO.2012.6322060](https://doi.org/10.1109/NANO.2012.6322060).
47. BANSZERUS, Luca; SCHMITZ, Michael; ENGELS, Stephan; GOLDSCHNE, Matthias; WATANABE, Kenji; TANIGUCHI, Takashi; BESCHOTEN, Bernd; STAMPFER, Christoph. Ballistic Transport Exceeding 28  $\mu\text{m}$  in CVD Grown Graphene. *Nano Letters*. 2016, **16**, 1387–1391. ISSN 15306992. dostupné z DOI: [10.1021/ACS.NANOLETT.5B04840](https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.5B04840)/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2015-04840J\_0004.JPEG.
48. ZHENG, Li; CHENG, Xinhong; CAO, Duo; WANG, Zhongjian; XIA, Chao; YU, Yuehui; SHEN, Dashen. Property transformation of graphene with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited directly by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*. 2014, **104**, 23112. ISSN 00036951. dostupné z DOI: [10.1063/1.4861861](https://doi.org/10.1063/1.4861861)/132338.
49. DU, Xu; SKACHKO, Ivan; BARKER, Anthony; ANDREI, Eva Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology 2008 3:8*. 2008, **3**, 491–495. ISSN 1748-3395. dostupné z DOI: [10.1038/nnano.2008.199](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199).
50. REINA, Alfonso; JIA, Xiaoting; HO, John; NEZICH, Daniel; SON, Hyungbin; BULOVIĆ, Vladimir; DRESSELHAUS, Mildred S.; KONG, Jing. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 2009, **9**(1), 30–35. dostupné z DOI: [10.1021/nl801827v](https://doi.org/10.1021/nl801827v).
51. LI, Xuesong; CAI, Weiwei; AN, Jinho; KIM, Seyoung; NAH, Junghyo; YANG, Dongxing; PINER, Richard; VELAMAKANNI, Aruna; JUNG, Inhwa; TUTUC, Emanuel; BANERJEE, Sanjay K.; COLOMBO, Luigi; RUOFF, Rodney S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009, **324**(5932), 1312–1314. ISSN 00368075. dostupné z DOI: [10.1126/SCIENCE.1171245](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1171245)/SUPPL\_FILE/LI.SOM.PDF.
52. YAN, Zheng; LIN, Jian; PENG, Zhiwei; SUN, Zhengzong; ZHU, Yu; LI, Lei; XIANG, Changsheng; SAMUEL, E. Loïc; KITTRELL, Carter; TOUR, James M. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS Nano*. 2012, **6**, 9110–9117. ISSN 1936086X. dostupné z DOI: [10.1021/NN303352K](https://doi.org/10.1021/NN303352K)/SUPPL\_FILE/NN303352K\_SI\_001.PDF.

53. ZHANG, Yi; GOMEZ, Lewis; ISHIKAWA, Fumiaki N.; MADARIA, Anuj; RYU, Kounghmin; WANG, Chuan; BADMAEV, Alexander; ZHOU, Chongwu. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010, **1**, 3101–3107. ISSN 19487185. dostupné z DOI: [10.1021/JZ1011466/SUPPL\\_FILE/JZ1011466\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JZ1011466/SUPPL_FILE/JZ1011466_SI_001.PDF).
54. SUTTER, Peter; SADOWSKI, Jerzy T.; SUTTER, Eli. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2009, **80**, 245411. ISSN 10980121. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVB.80.245411](https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.80.245411)/FIGURES/8/MEDIUM.
55. PROCHÁZKA, Pavel; MACH, Jindřich; BISCHOFF, Dominik; LIŠKOVÁ, Zuzana; DVOŘÁK, Petr; VAŇATKA, Marek; SIMONET, Pauline; VARLET, Anastasia; HEMZAL, Dušan; PETRENEC, Martin; KALINA, Lukáš; BARTOŠÍK, Miroslav; ENSSLIN, Klaus; VARGA, Peter; ČECHAL, Jan; ŠIKOLA, Tomáš. Ultrasoft metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology*. 2014, **25**(18). ISSN 13616528. dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/25/18/185601](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/18/185601).
56. PETRONE, Nicholas; DEAN, Cory R.; MERIC, Inanc; ZANDE, Arend M. Van Der; HUANG, Pinshane Y.; WANG, Lei; MULLER, David; SHEPARD, Kenneth L.; HONE, James. Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene. *Nano Letters*. 2012, **12**, 2751–2756. ISSN 15306984. dostupné z DOI: [10.1021/NL204481S/SUPPL\\_FILE/NL204481S\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/NL204481S/SUPPL_FILE/NL204481S_SI_001.PDF).
57. KITTEL, Charles. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1985.
58. SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9.
59. SHEN, Chengxu; YIN, Zhigang; COLLINS, Fionn; PINNA, Nicola. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides and Chalcogenides for High Performance Transistors. *Advanced Science*. 2022, **9**. ISSN 21983844. dostupné z DOI: [10.1002/advs.202104599](https://doi.org/10.1002/advs.202104599).
60. KOOL, Else. *The surface properties of oxidized silicon*. 1967. dostupné z DOI: [10.6100/IR148292](https://doi.org/10.6100/IR148292).
61. ŠVARC, Vojtěch. *Stínící efekt oxidové izolační vrstvy na povrchový potenciál měřený pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie* [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-10-22]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/41574>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
62. SHOCKLEY, W.; HOOPER, W. W.; QUEISSER, H. J.; SCHROEN, W. Mobile electric charges on insulating oxides with application to oxide covered silicon p-n junctions. *Surface Science*. 1964, **2**(C), 277–287. ISSN 0039-6028. dostupné z DOI: [10.1016/0039-6028\(64\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(64)90067-6).
63. HO, P.; LEHOVEC, K.; FEDOTOWSKY, L. Charge motion on silicon oxide surfaces. *Surface Science*. 1967, **6**(4), 440–460. ISSN 0039-6028. dostupné z DOI: [10.1016/0039-6028\(67\)90101-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(67)90101-X).
64. AWAKUNI, Y.; CALDERWOOD, J. H. Water vapour adsorption and surface conductivity in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1972, **5**(5), 1038. ISSN 0022-3727. dostupné z DOI: [10.1088/0022-3727/5/5/323](https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/5/323).
65. CASTAGNE, R.; HESTO, P.; VAPAILLE, A. Surface conductivity of the insulator of an MIS or MIM device. *Thin Solid Films*. 1973, **17**(3), 253–264. ISSN 0040-6090. dostupné z DOI: [10.1016/0040-6090\(73\)90134-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90134-X).
66. KONEČNÝ, Martin; BARTOŠÍK, Miroslav; MACH, Jindřich; ŠVARC, Vojtěch; NEZVAL, David; PIASTEK, Jakub; PROCHÁZKA, Pavel; CAHLÍK, Aleš; ŠIKOLA, Tomáš. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018, **10**(14), 11987–11994. ISSN 19448252. dostupné z DOI: [10.1021/acsami.7b18041](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18041).

67. EL-KAREH, Badih. *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*. Springer US, 1995. dostupné z DOI: [10.1007/978-1-4615-2209-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2209-6).
68. LABORIANTE, Ian; FARROKHZAD, Nassim; FISCH, Maxwell; SHAVEZIPUR, Mohammad; CARRARO, Carlo; MABOUDIAN, Roya; BAI, Qing; LIU, Maozi; HOEN, Storrs. Charging and discharging behavior in dielectric-coated MEMS electrodes probed by Kelvin probe force microscopy. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012, **22**, 065031. ISSN 0960-1317. dostupné z DOI: [10.1088/0960-1317/22/6/065031](https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/6/065031).
69. MAY, Gary S.; SPANOS, Costas J. *Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control*. IEEE, 2006. ISBN 9780471784067.
70. BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, **60**(2), 309–319. ISSN 15205126. dostupné z DOI: [10.1021/JA01269A023](https://doi.org/10.1021/JA01269A023).
71. HEDBORG, Eva; WINQUIST, Fredrik; SUNDGREN, Hans; LUNDSTRÖM, Ingemar. Charge migration on hydrophobic and hydrophilic silicon dioxide. *Thin Solid Films*. 1999, **340**, 250–256. ISSN 0040-6090. dostupné z DOI: [10.1016/S0040-6090\(98\)01443-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01443-6).
72. MATHIJSEN, Simon G.J.; KEMERINK, Martijn; SHARMA, Abhinav; CÖLLE, Michael; BOBBERT, Peter A.; JANSSEN, René A.J.; LEEUW, Dago M. De. Charge trapping at the dielectric of organic transistors visualized in real time and space. *Advanced Materials*. 2008, **20**(5), 975–979. ISSN 1521-4095. dostupné z DOI: [10.1002/ADMA.200702688](https://doi.org/10.1002/ADMA.200702688).
73. MEHRER, H. Solutions of the Diffusion Equation. *Springer Series in Solid-State Sciences*. 2007, **155**, 37–53. ISBN 978-3-540-71486-6. ISSN 21974179. dostupné z DOI: [10.1007/978-3-540-71488-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0_3).
74. BINNIG, G; ROHRER, H; GERBER, Ch.; WEIBEL, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 1982, **49**, 57–61. dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.49.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57).
75. BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*. 1983, **126**, 236–244. ISSN 0039-6028. dostupné z DOI: [10.1016/0039-6028\(83\)90716-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90716-1).
76. BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*. 1986, **56**, 930–933. ISSN 00319007. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVLETT.56.930/FIGURE/1/THUMB](https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.56.930/FIGURE/1/THUMB).
77. BINNIG, G.; GERBER, Ch; STOLL, E.; ALBRECHT, T. R.; QUATE, C. F. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. *Europhysics Letters*. 1987, **3**, 1281. ISSN 0295-5075. dostupné z DOI: [10.1209/0295-5075/3/12/006](https://doi.org/10.1209/0295-5075/3/12/006).
78. MARTIN, Y.; WICKRAMASINGHE, H. K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution. *Applied Physics Letters*. 1987, **50**, 1455–1457. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.97800](https://doi.org/10.1063/1.97800).
79. SCHÖNENBERGER, C.; ALVARADO, S. F.; LAMBERT, S. E.; SANDERS, I. L. Separation of magnetic and topographic effects in force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 1990, **67**, 7278–7280. ISSN 0021-8979. dostupné z DOI: [10.1063/1.344511](https://doi.org/10.1063/1.344511).
80. TERRIS, B. D.; STERN, J. E.; RUGAR, D.; MAMIN, H. J. Contact electrification using force microscopy. *Physical Review Letters*. 1989, **63**, 2669. ISSN 00319007. dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.63.2669](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2669).
81. NYFFENEGGER, Ralph M.; PENNER, Reginald M.; SCHIERLE, Rainer. Electrostatic force microscopy of silver nanocrystals with nanometer-scale resolution. *Applied Physics Letters*. 1997, **71**, 1878–1880. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.119425](https://doi.org/10.1063/1.119425).
82. NONNENMACHER, M.; O’BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*. 1991, **58**, 2921–2923. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.105227](https://doi.org/10.1063/1.105227).

83. JACOBS, H. O.; LEUCHTMANN, P.; HOMAN, O. J.; STEMMER, A. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 1998, **84**, 1168–1173. ISSN 0021-8979. dostupné z DOI: [10.1063/1.368181](https://doi.org/10.1063/1.368181).
84. MELITZ, Wilhelm; SHEN, Jian; KUMMEL, Andrew C.; LEE, Sangyeob. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*. 2011, **66**, 1–27. ISSN 0167-5729. dostupné z DOI: [10.1016/J.SURFREP.2010.10.001](https://doi.org/10.1016/J.SURFREP.2010.10.001).
85. VERDAGUER, A.; CARDELLACH, M.; SEGURA, J. J.; SACHA, G. M.; MOSER, J.; ZDROJEK, M.; BACHTOLD, A.; FRAXEDAS, J. Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*. 2009, **94**(23). ISSN 00036951. dostupné z DOI: [10.1063/1.3149770](https://doi.org/10.1063/1.3149770).
86. SHEN, Yue; ZHANG, Xueqiang; WANG, Ying; ZHOU, Xuejiao; HU, Jun; GUO, Shouwu; ZHANG, Yi. Charge transfer between reduced graphene oxide sheets on insulating substrates. *Applied Physics Letters*. 2013, **103**(5). ISSN 00036951. dostupné z DOI: [10.1063/1.4817252](https://doi.org/10.1063/1.4817252).
87. KONEČNÝ, Martin. *Application of Scanning Probe Microscope in Nanoscience and Nanotechnology* [online]. Brno, 2022 [cit. 2023-08-06]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/203994>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
88. HORÁK, Michal; BUKVIŠOVÁ, Kristýna; ŠVARC, Vojtěch; JASKOWIEC, Jiří; KRÁPEK, Vlastimil; ŠIKOLA, Tomáš. Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography. *Scientific Reports 2018 8:1*. 2018, **8**, 1–8. ISSN 2045-2322. dostupné z DOI: [10.1038/s41598-018-28037-1](https://doi.org/10.1038/s41598-018-28037-1).
89. ŠAMOŘIL, Tomáš. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno, 2016. dostupné také z: <http://hdl.handle.net/11012/51878>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
90. TSENG, Ampere A. *Tip-Based Nanofabrication*. Springer New York, 2011. dostupné z DOI: [10.1007/978-1-4419-9899-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9899-6).
91. DIEZ, Steffen. The next generation of maskless lithography. in: 2016, sv. 9761. ISSN 1996756X. dostupné z DOI: [10.1117/12.2211052](https://doi.org/10.1117/12.2211052).
92. KESSELS, W.M.M. *ALD database*. Eindhoven University of Technology, 2022. dostupné z DOI: <https://doi.org/10.6100/alddatabase>.
93. SWANN, S. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*. 1988, **19**, 67. ISSN 0305-4624. dostupné z DOI: [10.1088/0305-4624/19/2/304](https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304).
94. KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000, **56**, 159–172. ISSN 0042-207X. dostupné z DOI: [10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
95. SHAH, S. Ismat; JAFFARI, G. Hassnain; YASSITEPE, Emre; ALI, Bakhtyar. Chapter 4 - Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties. in: MARTIN, Peter M. (ed.). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*. Third Edition. Boston: William Andrew Publishing, 2010, s. 135–252. ISBN 978-0-8155-2031-3. dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1).
96. CAMPBELL, Stephen A. *Chapter 4 - Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties*. Oxford University Press, 2008. ISBN 9780195320176.
97. ROTH, Reece J. *Industrial Plasma Engineering: Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2001. ISBN 0-7503-0545-2.
98. COBURN, J. W.; WINTERS, Harold F. Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching. *Journal of Applied Physics*. 1979, **50**. ISSN 00218979. dostupné z DOI: [10.1063/1.326355](https://doi.org/10.1063/1.326355).

99. MCMULLAN, Dennis. The Early Development of the Scanning Electron Microscope. in: *Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy* [online]. New York, NY: Springer New York, 2008, s. 1–25 [cit. 2023-10-24]. ISBN 978-0-387-72970-1. dostupné z DOI: [10.1007/978-0-387-72972-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-72972-5_1).
100. ZWORYKIN, V. K.; HILLIER, J.; SNYDER, R. L. A scanning electron microscope. *Am. Soc. Test. Mat.* 1942, **117**, 15–23.
101. REIMER, Ludwig. *Scanning Electron Microscopy* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998 [cit. 2023-12-07]. ISBN 978-3-642-08372-3. dostupné z DOI: [10.1007/978-3-540-38967-5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5).
102. LENC, M.; LENCOVÁ, B. *Optické prvky elektronových mikroskopů. Metody analýzy povrchů 2. Elektronová mikroskopie a difrakce.* ed. ECKERTOVÁ, L.; FRANK, L. Academia, 1996.
103. MCCORD, Mark A.; ROOKS, Michael J. Electron Beam Lithography. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Volume 1: Microlithography.* 1997. dostupné z DOI: [10.1117/3.2265070.CH2](https://doi.org/10.1117/3.2265070.CH2).
104. ROOKS, M. *EBPG hardware tour.* Yale Institute for Nanoscience a Quantum Engineering, 2023. dostupné také z: <https://nano.yale.edu/ebpg-hardware-tour>.
105. MOREY-CHAISMARTIN, Philippe. Design How-To Going from GDSII to OASIS. *EE Times.* 2008. ISSN 0192-1541. dostupné také z: [https://www.eetimes.com/document.asp?doc\\_id=1276148](https://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1276148).
106. MATTHIAS KÖFFERLEIN. *K-layout.* 2023. ver. 0.28.10. dostupné také z: <https://www.klayout.de/>.
107. KERN, Werner. Evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of The Electrochemical Society.* 1990, **90**. ISSN 01616374. dostupné z DOI: [10.1149/1.2086825](https://doi.org/10.1149/1.2086825).
108. MATĚJKA, František. *Praktická elektronová litografie.* Vyd. 1. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2013. ISBN 978-80-87441-04-6.
109. SUÑÉ, Gemma Rius. *Electron beam lithography for nanofabrication.* Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2008. ISBN 9788469166093.
110. LEADSTONE, G. S. The discovery of the Hall effect. *Physics Education.* 1979, **14**. ISSN 00319120. dostupné z DOI: [10.1088/0031-9120/14/6/001](https://doi.org/10.1088/0031-9120/14/6/001).
111. FANG, Tian; KONAR, Aniruddha; XING, Huili; JENA, Debdeep. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. *Applied Physics Letters.* 2007, **91**(9), 092109. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.2776887](https://doi.org/10.1063/1.2776887).
112. VASCO, F. T. Breakdown electron-hole symmetry in graphene structure with a semiconductor gate. *ArXiv:1301.0966* [online]. 2013, 4 [cit. 2018-08-18]. dostupné z: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1301.0966V>.
113. PROCHÁZKA, Pavel. *Příprava grafenu a výzkum jeho fyzikálních vlastností* [online]. Brno, 2018 [cit. 2023-10-02]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/70294>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
114. ASTM. *Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single Crystal Semiconductors.* West Conshohocken, PA, 2016. Standard, ASTM F76-08(2016)E1. Electrical Insulation a Electronics. dostupné z DOI: [10.1520/F0076-08R16E01](https://doi.org/10.1520/F0076-08R16E01).
115. BLAKE, P.; HILL, E. W.; CASTRO NETO, A. H.; NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; YANG, R.; BOOTH, T. J.; GEIM, A. K. Making graphene visible. *Applied Physics Letters.* 2007, **91**(6), 063124. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.2768624](https://doi.org/10.1063/1.2768624).

116. BHARADWAJ, B Krishna; NATH, Digbijoy; PRATAP, Rudra; RAGHAVAN, Srinivasan. Making consistent contacts to graphene: effect of architecture and growth induced defects. *Nanotechnology*. 2016, **27**(20), 205705. dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/27/20/205705](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/20/205705).
117. LI, Xuesong; ZHU, Yanwu; CAI, Weiwei; BORYSIK, Mark; HAN, Boyang; CHEN, David; PINER, Richard D.; COLOMBA, Luigi; RUOFF, Rodney S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*. 2009, **9**(12), 4359–4363. ISSN 15306984. dostupné z DOI: [10.1021/NL902623Y](https://doi.org/10.1021/NL902623Y).
118. WANG, Yu; ZHENG, Yi; XU, Xiangfan; DUBUISSON, Emilie; BAO, Qiaoliang; LU, Jiong; LOH, Kian Ping. Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst. *ACS Nano*. 2011, **5**(12), 9927–9933. dostupné z DOI: [10.1021/nn203700w](https://doi.org/10.1021/nn203700w).
119. TESARĚ, Jan. *Metody přenosu grafenu vedoucí k vysoké kvalitě grafenových polem řízených tranzistorů* [online]. Brno, 2018 [cit. 2023-10-22]. dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/83776>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.
120. SMITH, Anderson D.; ELGAMMAL, Karim; NIKLAUS, Frank; DELIN, Anna; FISCHER, Andreas C.; VAZIRI, Sam; FORSBERG, Fredrik; RÅSANDER, Mikael; HUGOSSON, Håkan; BERGQVIST, Lars; SCHRÖDER, Stephan; KATARIA, Satender; ÖSTLING, Mikael; LEMME, Max C. Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*. 2015, **7**, 19099–19109. ISSN 2040-3372. dostupné z DOI: [10.1039/C5NR06038A](https://doi.org/10.1039/C5NR06038A).
121. NI, Zhen Hua; WANG, Hao Min; LUO, Zhi Qiang; WANG, Ying Ying; YU, Ting; WU, Yi Hong; SHEN, Ze Xiang. The effect of vacuum annealing on graphene. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, **41**, 479–483. ISSN 1097-4555. dostupné z DOI: [10.1002/JRS.2485](https://doi.org/10.1002/JRS.2485).
122. LEE, Daeung; AHN, Gwanghyun; RYU, Sunmin. Two-dimensional water diffusion at a graphene-silica interface. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, **136**, 6634–6642. ISSN 15205126. dostupné z DOI: [10.1021/JA4121988/SUPPL\\_FILE/JA4121988\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JA4121988/SUPPL_FILE/JA4121988_SI_001.PDF).
123. ARMANO, A.; BUSCARINO, G.; CANNAS, M.; GELARDI, F. M.; GIANNAZZO, F.; SCHILIRÒ, E.; AGNELLO, S. Monolayer graphene doping and strain dynamics induced by thermal treatments in controlled atmosphere. *Carbon*. 2018, **127**, 270–279. ISSN 0008-6223. dostupné z DOI: [10.1016/J.CARBON.2017.11.008](https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.11.008).
124. HAYASAKA, Takeshi; KUBOTA, Yoshihiro; LIU, Yumeng; LIN, Liwei. The influences of temperature, humidity, and O<sub>2</sub> on electrical properties of graphene FETs. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, **285**, 116–122. ISSN 0925-4005. dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.037>.
125. KONDRATENKO, S. V.; LYSENKO, V. S.; KOZYREV, Yu N.; KRATZER, M.; STOROZHUK, D. P.; ILIASH, S. A.; CZIBULA, C.; TEICHERT, C. Local charge trapping in Ge nanoclusters detected by Kelvin probe force microscopy. *Applied Surface Science*. 2016, **389**, 783–789. ISSN 01694332. dostupné z DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.07.148](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.148).
126. PANCHAL, Vishal; LARTSEV, Arseniy; MANZIN, Alessandra; YAKIMOVA, Rositza; TZALENCHUK, Alexander; KAZAKOVA, Olga. Visualisation of edge effects in side-gated graphene nanodevices. *Scientific Reports*. 2014, **4**. ISSN 20452322. dostupné z DOI: [10.1038/srep05881](https://doi.org/10.1038/srep05881).
127. YE, Sheng. *Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) for nanoelectronic device characterisation*. University of Southampton, 2016. dostupné také z: <https://eprints.soton.ac.uk/419059/>. dis. pr. University of Southampton.
128. KIM, Min Hyung; PARK, Heekyeong; LEE, Hyungbeen. COLLECTIONS ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. 2016, **4**, 100701. dostupné z DOI: [10.1063/1.4964488](https://doi.org/10.1063/1.4964488).

129. KEHAYIAS, Christopher E.; MACNAUGHTON, Samuel; SONKUSALE, Sameer; STAI, Cristian. Kelvin probe microscopy and electronic transport measurements in reduced graphene oxide chemical sensors. *Nanotechnology*. 2013, **24**, 245502. ISSN 0957-4484. dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/24/24/245502](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/24/245502).
130. PANCHAL, Vishal; PEARCE, Ruth; YAKIMOVA, Rositza; TZALENCHUK, Alexander; KAZAKOVA, Olga. Standardization of surface potential measurements of graphene domains. *Scientific Reports 2013 3:1*. 2013, **3**, 1–8. ISSN 2045-2322. dostupné z DOI: [10.1038/srep02597](https://doi.org/10.1038/srep02597).
131. BARTOŠÍK, Miroslav; KORMOŠ, Lukáš; FLAJŠMAN, Lukáš; KALOUSEK, Radek; MACH, Jindřich; LIŠKOVÁ, Zuzana; NEZVAL, David; ŠVARC, Vojtěch; ŠAMOŘIL, Tomáš; ŠIKOLA, Tomáš. Nanometer-Sized Water Bridge and Pull-Off Force in AFM at Different Relative Humidities: Reproducibility Measurement and Model Based on Surface Tension Change. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017, **121**(3), 610–619. ISSN 1520-6106. dostupné z DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b11108](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11108).
132. SUGIMURA, Hiroyuki; ISHIDA, Yuzuru; HAYASHI, Kazuyuki; TAKAI, Osamu; NAKAGIRI, Nobuyuki. Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*. 2002, **80**(8), 1459. ISSN 0003-6951. dostupné z DOI: [10.1063/1.1455145](https://doi.org/10.1063/1.1455145).
133. HOOK, J.R.; HALL, H.E. *Solid State Physics*. Wiley, 2013. Manchester Physics Series. ISBN 9781118790885. dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=1ageAAAQBAJ>.
134. RITTER, Kyle A.; LYDING, Joseph W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature Materials 2009 8:3*. 2009, **8**, 235–242. ISSN 1476-4660. dostupné z DOI: [10.1038/nmat2378](https://doi.org/10.1038/nmat2378).
135. PAN, Minghu; GIRÃO, E. Costa; JIA, Xiaoting; BHAVIRIPUDI, Sreekar; LI, Qing; KONG, Jing; MEUNIER, V.; DRESSELHAUS, Mildred S. Topographic and spectroscopic characterization of electronic edge States in CVD grown graphene nanoribbons. *Nano Letters*. 2012, **12**, 1928–1933. ISSN 15306984. dostupné z DOI: [10.1021/NL204392S/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2011-04392S\\_0004.JPEG](https://doi.org/10.1021/NL204392S/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2011-04392S_0004.JPEG).
136. TAO, Chenggang; JIAO, Liying; YAZYEV, Oleg V.; CHEN, Yen Chia; FENG, Juanjuan; ZHANG, Xiaowei; CAPAZ, Rodrigo B.; TOUR, James M.; ZETTTL, Alex; LOUIE, Steven G.; DAI, Hongjie; CROMMIE, Michael F. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nature Physics 2011 7:8*. 2011, **7**, 616–620. ISSN 1745-2481. dostupné z DOI: [10.1038/nphys1991](https://doi.org/10.1038/nphys1991).
137. ZHANG, Xiaowei; YAZYEV, Oleg V.; FENG, Juanjuan; XIE, Liming; TAO, Chenggang; CHEN, Yen Chia; JIAO, Liying; PEDRAMRAZI, Zahra; ZETTTL, Alex; LOUIE, Steven G.; DAI, Hongjie; CROMMIE, Michael F. Experimentally engineering the edge termination of graphene nanoribbons. *ACS Nano*. 2013, **7**, 198–202. ISSN 19360851. dostupné z DOI: [10.1021/NN303730V/SUPPL\\_FILE/NN303730V\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/NN303730V/SUPPL_FILE/NN303730V_SI_001.PDF).
138. CASIRAGHI, C.; HARTSCHUH, A.; QIAN, H.; PLISCANEC, S.; GEORGIA, C.; FASOLI, A.; NOVOSELOV, K. S.; BASKO, D. M.; FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Letters*. 2009, **9**, 1433–1441. ISSN 15306984. dostupné z DOI: [10.1021/NL8032697/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2008-032697\\_0013.JPEG](https://doi.org/10.1021/NL8032697/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2008-032697_0013.JPEG).
139. ABEYSINGHE, Don C.; NADER, Nima; MYERS, Joshua; HENDRICKSON, Joshua R.; CLEARY, Justin W.; WALKER, Dennis E.; CHEN, Kuei Hsien; LIU, Yongmin; MOU, Shin. Edge Doping Effect to the Surface Plasmon Resonances in Graphene Nanoribbons. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. ISSN 19327455. dostupné z DOI: [10.1021/ACS.JPCC.9B03635/ASSET/IMAGES/LARGE/JP9B03635\\_0006.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B03635/ASSET/IMAGES/LARGE/JP9B03635_0006.JPEG).
140. LEE, Eduardo J.H.; BALASUBRAMANIAN, Kannan; WEITZ, Ralf Thomas; BURGHARD, Marko; KERN, Klaus. Contact and edge effects in graphene devices. *Nature Nanotechnology 2008 3:8*. 2008, **3**, 486–490. ISSN 1748-3395. dostupné z DOI: [10.1038/nnano.2008.172](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.172).

141. KARCH, J.; DREXLER, C.; OLBRICH, P.; FEHRENBACHER, M.; HIRMER, M.; GLAZOV, M. M.; TARASENKO, S. A.; IVCHENKO, E. L.; BIRKNER, B.; EROMS, J.; WEISS, D.; YAKIMOVA, R.; LARA-AVILA, S.; KUBATKIN, S.; OSTLER, M.; SEYLLER, T.; GANICHEV, S. D. Terahertz radiation driven chiral edge currents in graphene. *Physical Review Letters*. 2011, **107**, 276601. ISSN 00319007. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVLETT.107.276601](https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.107.276601)/FIGURES/4/MEDIUM.
142. FERNÁNDEZ-ROSSIER, J.; PALACIOS, J. J.; BREY, L. Electronic structure of gated graphene and graphene ribbons. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007, **75**, 205441. ISSN 10980121. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVB.75.205441](https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.75.205441)/FIGURES/6/MEDIUM.
143. SILVESTROV, P. G.; EFETOV, K. B. Charge accumulation at the boundaries of a graphene strip induced by a gate voltage: Electrostatic approach. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2008, **77**, 155436. ISSN 10980121. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVB.77.155436](https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.77.155436)/FIGURES/6/MEDIUM.
144. CHAE, Jungseok; JUNG, Suyong; WOO, Sungjong; BAEK, Hongwoo; HA, Jeonghoon; SONG, Young Jae; SON, Young Woo; ZHITENEV, Nikolai B.; STROSCIO, Joseph A.; KUK, Young. Enhanced carrier transport along edges of graphene devices. *Nano Letters*. 2012, **12**, 1839–1844. ISSN 15306984. dostupné z DOI: [10.1021/NL2041222/SUPPL\\_FILE/NL2041222\\_SI\\_002.AVI](https://doi.org/10.1021/NL2041222/SUPPL_FILE/NL2041222_SI_002.AVI).
145. MAZO, V.; SHIMSHONI, E.; FERTIG, H. A. Edge states of bilayer graphene in the quantum Hall regime. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2011, **84**, 045405. ISSN 10980121. dostupné z DOI: [10.1103/PHYSREVB.84.045405](https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.84.045405)/FIGURES/6/MEDIUM.
146. DUAN, Jiahua; CHEN, Runkun; CHENG, Yuan; YANG, Tianzhong; ZHAI, Feng; DAI, Qing; CHEN, Jianing. Optically Unraveling the Edge Chirality-Dependent Band Structure and Plasmon Damping in Graphene Edges. *Advanced Materials*. 2018, **30**, 1800367. ISSN 1521-4095. dostupné z DOI: [10.1002/ADMA.201800367](https://doi.org/10.1002/ADMA.201800367).
147. AHARON-STEINBERG, A.; MARGUERITE, A.; PERELLO, D. J.; BAGANI, K.; HOLDER, T.; MYASOEDOV, Y.; LEVITOV, L. S.; GEIM, A. K.; ZELDOV, E. Long-range nontopological edge currents in charge-neutral graphene. *Nature* 2021 593:7860. 2021, **593**, 528–534. ISSN 1476-4687. dostupné z DOI: [10.1038/s41586-021-03501-7](https://doi.org/10.1038/s41586-021-03501-7).
148. MACH, J.; PROCHÁZKA, P.; BARTOŠÍK, M.; NEZVAL, D.; PIASTEK, J.; HULVA, J.; ŠVARC, V.; KONEČNÝ, M.; KORMOŠ, L.; ŠIKOLA, T. Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology*. 2017, **28**(41). ISSN 13616528. dostupné z DOI: [10.1088/1361-6528/aa86a4](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa86a4).