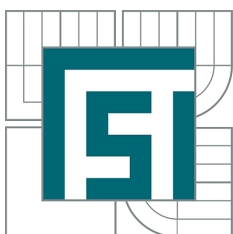


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ANALÝZA TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ GRAFENOVÝCH NANOSTRUKTUR

ANALYSIS OF THE TRANSPORT PROPERTIES OF GRAPHENE NANOSTRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN NOVÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. ZUZANA LIŠKOVÁ

Abstrakt

V této práci jsou analyzovány transportní vlastnosti grafenu. Ty jsou velmi závislé na dopování nosiči náboje. Počet nosičů náboje může být ovlivněn elektrickým polem, substrátem či povrchovou úpravou. Připravovány byly unipolární tranzistory (FET). Grafen vytvořený metodou chemické depozice (CVD) byl nakontaktován na zlaté struktury vytvořené elektronovou litografií (EBL). Sledována je závislost na elektrodové konfiguraci, hradlovém napětí a substrátu.

Summary

Graphene transport properties are analysed in this thesis. They are strongly dependent on doping with charge carriers. The number of charge carriers can be influenced by electric field, substrate or surface adsorbates. The graphene field-effect transistor (FET) has been prepared. Graphene made by chemical vapor deposition (CVD) has been contacted through gold structures made by electron beam lithography (EBL). Dependences on electrode configuration, gate voltage and used substrate are observed.

Klíčová slova

Grafen, FET, grafenový tranzistor, Al_2O_3

Keywords

Graphene, FET, graphene transistor, Al_2O_3

NOVÁK, M. *Analýza transportních vlastností grafenových nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 30 s. Vedoucí Ing. Zuzana Lišková.

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Analýza transportních vlastností grafenových nanostruktur“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následku porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona c. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona c. 140/1961 Sb.

Martin Novák

Rád bych poděkoval Ing. Zuzaně Liškové za její odborné vedení, rady a cenné zkušenosti, které jsem během této práce získal. Dále děkuji Ing. Pavlovi Procházkovi za přípravu grafenu CVD metodou a Igorovi Turčanovi za depozici titanu a zlata. V neposlední řadě chci poděkovat svojí rodině a přítelkyni za podporu a motivaci.

Martin Novák

Obsah

1	Úvod	2
2	Grafen	3
2.1	Uhlík	3
2.2	Vazby a hybridizace	4
2.3	Výroba grafenu	5
2.3.1	Mechanická exfoliace	5
2.3.2	Chemická exfoliace	6
2.3.3	Depozice z plynné fáze	7
3	Grafenové nanostruktury	8
3.1	Tranzistor	8
3.1.1	Bipolární tranzistor	8
3.1.2	Unipolární tranzistor	9
3.1.3	Grafenový tranzistor	10
3.2	Elektrické vlastnosti	10
4	Experimentální část	13
4.1	Výroba nanostruktur	13
4.1.1	Návrh struktury	13
4.1.2	Příprava substrátu	14
4.1.3	Vytvoření elektrod elektronovou litografií	15
4.1.4	Nanesení grafenu a jeho tvarování	17
4.1.5	Horní vrstva Al_2O_3 a hradlová elektroda	18
4.1.6	Kontaktování a měření	19
4.2	Rozbor výsledků	20
4.2.1	Konfigurace elektrod	20
4.2.2	Měření odporu	20
5	Závěr	27
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	30

1. Úvod

V této bakalářské práci budou pozorovány transportní vlastnosti grafenu pomocí nanostruktur z něj vyrobených. Grafen, který byl poprvé izolován v roce 2004, má díky omezeným rozměrům v jednom směru unikátní vlastnosti a je považován za polovodič bez zakázaného pásu. Tento materiál je díky svým hybridním orbitalům sp^2 a kovalentním vazbám velmi pevný, pružný a má velmi dobré elektrické vlastnosti. To dává možnost širokého využití v moderní elektronice, a proto je v poslední době velmi zkoumaným materiálem.

Pohyblivost nosičů náboje v grafenu lze ovlivňovat několika způsoby (např. dopováním, působením elektrického nebo magnetického pole atd.). Změna pohyblivosti částic lze pak pozorovat na měrném odporu nanostruktur. Působením elektrického pole na grafen se vytváří buď děrová vodivost, nebo elektronová vodivost. V obou případech se zmenšuje odpor grafenu se zvětšujícím se polem. Na pohyblivost mají negativní vliv nečistoty a vzdušná vlhkost. Za pokojových podmínek je náročné vytvořit elektronovou vodivost kvůli výše zmíněným vlivům a působením elektrického pole nelze najít Diracův bod (bod, kde se mění elektronová vodivost na děrovou vodivost a naopak).

Elektrickým polem lze působit na grafen v grafenovém polem řízeného tranzistoru (FET - field effect transistor). Takovým tranzistorem můžeme efektivně měnit proud procházející grafenovým kanálem. Díky velké pohyblivosti nosičů náboje struktura rychle reaguje na změnu elektrického pole a mohou být vytvořeny vysokofrekvenční tranzistory [1]. Nevýhodou však je, že takový tranzistor nelze přepnout do stavu, kdy neteče proud (důsledek absence zakázaného pásu). Grafenový tranzistor je nejčastěji v typu MOSFET (Metal Oxide Semiconductor FET). U takového tranzistoru má vliv na pohyblivost nosičů náboje grafenu typ substrátu. Při použití oxidu Al_2O_3 má grafen lepší vlastnosti, než běžně používaný oxid SiO_2 . V této práci bude oxid Al_2O_3 mimojiné deponován na grafen, čímž by se měl zmenšit negativní vliv okolního vzduchu na pohyblivost nosičů náboje od okolního vzduchu.

V první části této práce bude provedena rešerše týkající se grafenu. Pojednávat bude o jeho vazbách a hybridizaci orbitalů. A také o tom, jakým způsobem je grafen vyráběn a efektivita těchto metod.

Druhá část pojednává o grafenových nanostrukturách. Základem budou různé typy tranzistorů a jejich dělení. Poté jsou popsány základní elektrické vlastnosti grafenu, které budou měřeny.

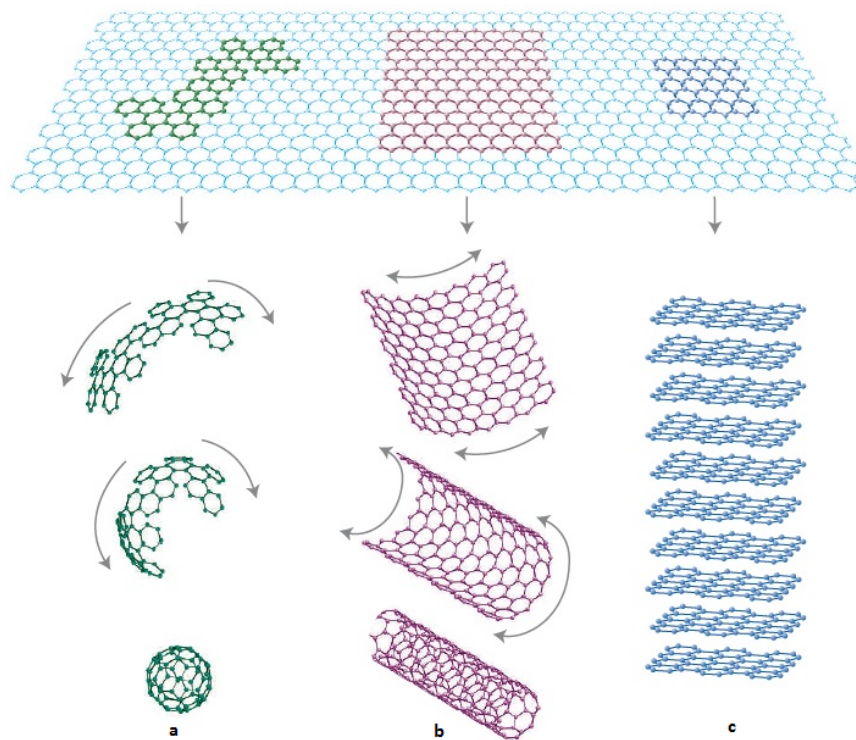
Třetí experimentální část popisuje výrobu grafenových nanostruktur. Volba substrátu, na který bude grafen nanášen, krycí vrstva, ale i tvar elektrod sloužící k měření - to vše bude mít vliv na výsledné elektrické vlastnosti.

V poslední části jsou prezentovány naměřené hodnoty (rezistivita a pohyblivost částic) a porovnávání různých typů vzorků.

2. Grafen

Grafen byl poprvé připraven v roce 2003 (publikováno v roce 2004 [2]) skupinou Andreje K. Geima na univerzitě v Manchesteru. I přes to, že bylo odvozeno, že grafen nemůže existovat kvůli termodynamické nestabilitě, dokázal Geimův tým jako první izolovat grafenovou monovrstvu pomocí metody mikromechanického štěpení grafitového krystalu (mechanické exfoliace). Za objev grafenu dostal Andrej K. Geim a jeho kolega Konstantin Novoselov v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku. Jednoduchost přípravy grafenu metodou mikromechanického štípání pomocí lepicí pásky vzbudil velký zájem ve výzkumu [3].

Grafen je monovrstva, kterou tvoří uhlíky spojené do šestiúhelníkové mřížky pomocí kovalentních vazeb (viz část 2.2). Velmi podobnou stavbu mají fullereny a nanotrubičky, které byly objeveny už v roce 1952 (nanotrubičky) a v roce 1985 (fullereny). Tyto struktury jsou znázorněny na obr. 2.1. Grafen má navíc velmi zajímavé vlastnosti. Je velmi pevným a pružným materiálem, má výbornou elektrickou i tepelnou vodivost, je průsvitný a propustný pro některé atomy a molekuly [3].



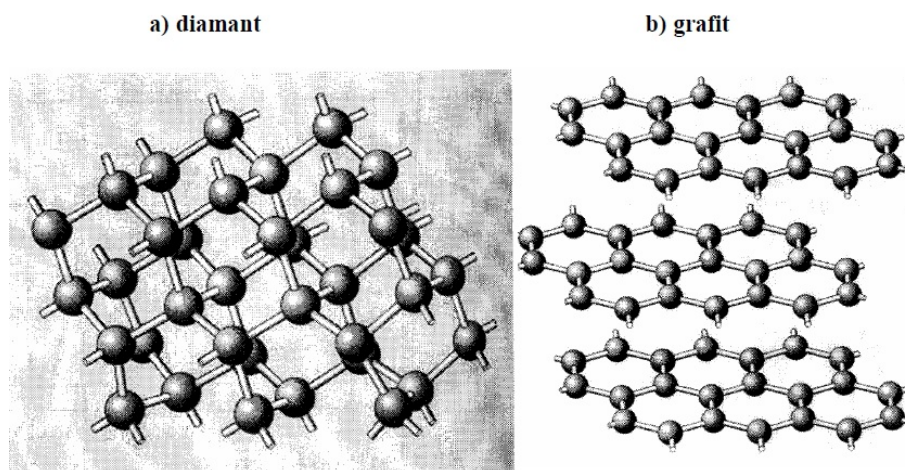
Obrázek 2.1: Znázornění různých forem uhlíku, (a) fulleren, (b) nanotrubička, (c) grafit. Převzato z [4].

2.1. Uhlík

Uhlík byl známý již v dávných dobách a je to prvek, který se nachází ve 4. skupině Mendělejevově tabulce prvků. Je to základní prvek organické chemie a život na Zemi je založen na uhlovodících. Jeho uplatnění můžeme najít i v anorganické chemii a ve fyzice. V přírodě se uhlík v čisté podobě vyskytuje ve formě amorfni látky, grafitu nebo diamantu [5].

Grafit (tuha) šedé až černé barvy se skládá z vrstev uhlíků v krystalu se šestiúhelníkovou symetrií. Mezi vrstvami působí slabé síly a tak je grafit měkký s tvrdostí 1 až 2 na Mohsově stupnici. Také chemicky je velmi málo odolný. V přírodě se běžně vyskytuje ve fosilních palivech (uhlí, ropa) jako směs grafitu a amorfního uhlíku.

Diamant je naopak čirá lesklá látka a je nejtvrdší na Mohsově stupnici. Tvrdost je dána kovalentními vazbami v plošně centrované kubické mřížce. I když je diamant velmi tvrdý, na druhou stranu je velmi křehký. Látka je to nevodivá a za normálních teplot je stálá. Při zahřátí na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ se s přístupem vzduchu mění na CO_2 a bez přístupu vzduchu se při teplotě $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mění na grafit. Vyrobit se dá v extrémních podmínkách za vysokých teplot a tlaků. V přírodě takové podmínky jsou ve středu Země, přičemž vzniklé krystaly mohou být sopečnou činností vyneseny blíže k povrchu, což umožňuje diamant těžit v dolech. Nemusí být nalezen pouze čirý, ale může být zbarven podle příměsí.



Obrázek 2.2: Základní mřížky uhlíku, (a) diamant, (b) grafit. Převzato z [5].

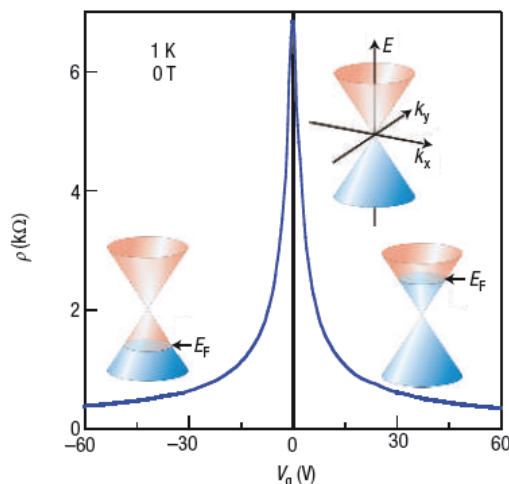
2.2. Vazby a hybridizace

Uhlík v základním stavu má elektronovou konfiguraci $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Tato konfigurace uhlíku naznačuje, že může vytvořit pouze 2 vazby. Při vytváření vazeb však dochází k formální excitaci [6], což znamená přesun elektronu do orbitalu s vyšší energií. V tomto případě dochází k excitaci elektronu z orbitalu $2s$ do $2p$. V takto excitovaném stavu se elektrony už mohou párovat se 4 elektrony poskytnutými jinými atomy a uhlík se stává čtyřvazným. I když je vždy zapotřebí dodat energii pro excitaci, u uhlíku je tato energie velmi malá. Po přesunu elektronu do $2p$ orbitalu, který má blízkou energii jako $2s$ orbital, se vzdálí od sebe elektrony a zmenší se odpuzivé síly. Této excitaci říkáme formální nebo-li pomyslná, protože nejde o samostatný děj, ale ihned po excitaci následuje tvorba vazeb.

U uhlíkových orbitalů navíc dochází k hybridizaci, při které se valenční orbitály energeticky sjednotí. Přitom celková energie všech hybridních orbitalů zůstává stejná jako celková energie před hybridizací. Do hybridizace přednostně vstupují orbitály s nižší energií. Podle toho, které orbitály prošly hybridizací, mají hybridní orbitály konkrétní označení. V atomu uhlíku mohou orbitály hybridizovat třemi způsoby (sp^3 , sp^2 , sp). Konfigurace hybridních orbitalů sp^3 znamená, že hybridizovány jsou všechny valenční orbitály (jeden

s orbital a tři p orbitaly). Vytváří se tak tetraedrické uspořádání, které se například nachází u alkanů (typicky methan CH_3) nebo diamantu. Konfigurace sp^2 hybridních orbitalů nastává při zapojení jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p. Tyto hybridní orbitaly vytváří trigonální rovinné uspořádání např. v alkenech nebo v grafenu. Poslední konfigurace hybridních orbitalů sp vzniká z jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p a vytváří lineární uspořádání jako třeba u alkynů (např. ethyn $\text{HC}\equiv\text{CH}$).

Právě díky hybridizaci sp^2 má grafen svoje unikátní vlastnosti. Tři elektrony vytvářejí silné vazby, což dodává pevnost materiálu. Zbylý elektron v 2p orbitalu se uplatňuje ve vodivosti. Grafen může být nadopován nosiči náboje a vzniká tak elektronová či děrová vodivost. Má nulový zakázaný pás a zvyšováním nebo snižováním Fermiho energie je vodič dopován elektrony nebo děrami (znázorněno na obrázku obr. 2.3.)



Obrázek 2.3: Závislost měrného odporu ρ na hradlovém napětí V_g . Společně s hradlovým napětím se mění i Fermiho energie E_F . Pozitivní V_g vyvolává elektronovou vodivost, negativní V_g vyvolává děrovou vodivost. Rychlé zmenšení odporu souvisí s vysokou pohyblivostí nosičů náboje. Převzato z [4].

2.3. Výroba grafenu

Metod přípravy grafenu je v současné době několik. Metody se liší v několika faktorech jako je časová a cenová náročnost metody, velikost jednotlivých zrn a celková výsledná kvalita (čistota, spojitost). Metody můžeme rozdělit na:

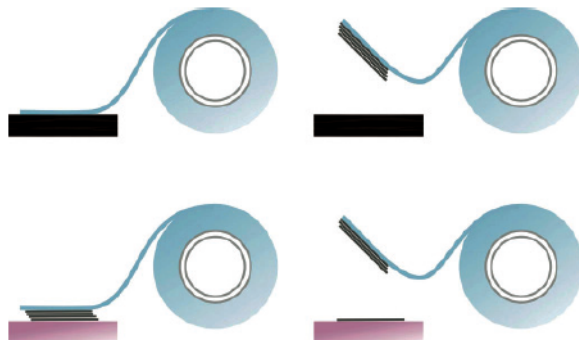
- mechanické (mechanická exfoliace),
- chemické (chemická exfoliace, depozice z plynné fáze).

Tyto metody budou podrobněji popsány v následujících částech.

2.3.1. Mechanická exfoliace

Mechanická exfoliace byla pro izolování grafenových zrn použita jako první. Metoda je známa i pod názvy „metoda izolepy“ či „metoda mikromechanického štípání“ [3]. V

anglickém jazyce je používáný název „Scotch tape method“. Samotná příprava grafenu sestává z několika kroků, které jsou znázorněny na obrázku 2.4. Pomocí lepicí pásky se odloupne tenká vrstva uhlíku z přírodního nebo pyrolytického grafitu. Překládáním pásky se získají tenčí vrstvy. Poté se páska s grafenovými zrnky přitiskne na substrát, na nějž se po odstranění pásky přichytne určité množství grafenových šupinek. Výhodou metody je, že je jednoduchá a nevyžaduje velké investice (je dostupná). Výsledný grafen je velmi čistý a kvalitní. Nevýhodou však je, že nelze ovlivnit velikost zrn a jejich umístění (metoda je neefektivní).



Obrázek 2.4: Mechanická exfoliace. Lepicí páska se přitiskne na grafit a odloupne se vrstva uhlíku. Páska s vrstvami grafitu se poté přitiskne na substrát a po odstranění pásky zůstane na substrátu grafen. Převzato z [3].

2.3.2. Chemická exfoliace

Další metodou výroby grafenu, která využívá oddělování 2D částí, je chemická exfoliace. Profesor B. C. Brodie nechal na grafit působit kyselinu a získal tak oxidovaný grafit [3]. Oxidovaný grafit je grafit s interkalovanými atomy kyslíku a hydroxylovými skupinami. Z toho důvodu je oxidovaný grafit hydrofilní a ve vodě disperguje. K přípravě oxidovaného grafenu se používá několik metod. Nejpoužívanější Hummersova metoda používá roztoky kyseliny dusičné, kyseliny sírové a manganistanu draselného. Kromě Hummersovy metody jsou známé i Staudenmaierova a Brodieho metoda.

Následná redukce oxidovaného grafenu může být provedena několika způsoby. Každá metoda má vliv na výslednou kvalitu grafenu. U termické redukce je výsledek závislý na rychlosti zahřátí. Vznikající molekuly CO a CO₂ z funkčních skupin oxidovaného grafenu mohou roztrhat jednotlivé krystaly grafenu a vytvářet tak defekty. Další možností je fotoredukce. Může být použit záblesk xenonové lampy či femtosekundový laser. Výhodou je lokalizace redukce a možnost vytváření složitějších struktur [7].

Grafen připravený metodou chemické exfoliace a následnou redukcí oxidovaného grafenu (tzv. redukováný grafenový oxid) má zrna o velikosti srovnatelné s metodou mechanické exfoliace. Obsahuje však mnohem více defektů. Takto připravený grafen je vhodný pro aplikace jako např. grafenové kompozity [8].

2.3.3. Depozice z plynné fáze

Jednou z metod pro přípravu tenkých vrstev materiálů je depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition - CVD). Substrát je vystaven prekurzorům, které se za vysokých teplot (okolo 1000 °C) disociují a chemicky reagují se substrátem, na němž vzniká tenká vrstva materiálu [9]. Tento proces probíhá v reaktoru, do kterého je kontrolovatelně vháněn plyn, a kde se udržuje stálá teplota pomocí topného tělesa. Pro kvalitní vrstvy je však velmi náročné najít správné konfigurace (tok plynů, teplota a tlak v reaktoru, typ substrátu a čas depozice). Během těchto reakcí vznikají vedlejší produkty, které jsou odčerpávány mimo reaktor pomocí vakuových vývěv.

Kvalita grafenových vrstev vyráběných CVD je značně ovlivněna typem substrátu. Při použití např. niklu dochází za vysokých teplot k poměrně značné difúzi uhlíkových atomů do jeho vnitřních částí. Při následném chlazení se tyto atomy vysráží na povrchu a vytváří nežádoucí vrstvy grafenu. Z tohoto důvodu je výhodnější měď, do které velmi obtížně difundují atomy uhlíku i za vysokých teplot.

Před růstem grafenu na měděné fólii je nutné nejdříve reaktor vyčerpát a napustit vodíkem. Při následném zahřátí dochází k žíhání substrátu, tedy odstraňování oxidu a nečistot z povrchu. Dále je do reaktoru připouštěn uhlovodík (obvykle metan), který je na povrchu rozložen na uhlík a vodík. Uhlíkové atomy pak na měděné fólii vytváří grafenová zrna s různou krystalografickou orientací.

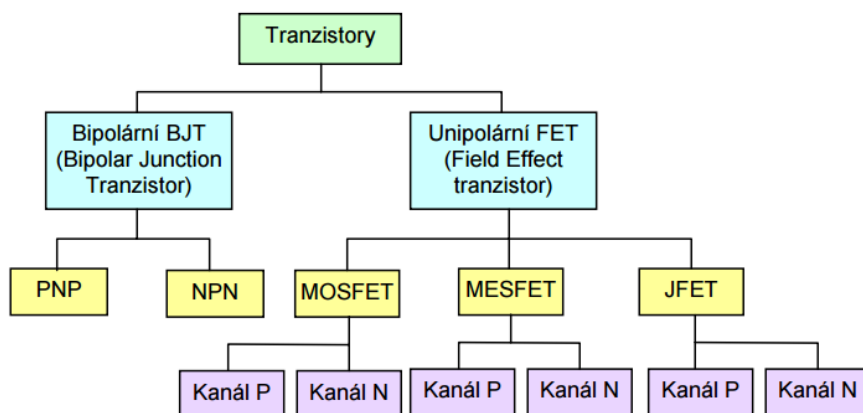
Zhotovený grafen je poté přenesen z fólie na povrch vzorku. Nejdříve musí být odstraněn katalyzátor (niklová nebo měděná fólie) ponořením do leptadla, kde se katalyzátor rozpustí. Grafenová vrstva na povrchu leptadla je podebrána vzorkem, na který chceme grafen dostat, opakovaným ponořením do vody je očištěna od zbytku leptadla. Druhou a spolehlivější možností přenosu je před leptáním grafen pokryt vrstvou PMMA (polymethylmethakrylát). Následně je katalyzátor rozpuštěn v leptadle a na povrchu zůstane vrstva PMMA s grafenem. Vrstva se očistí vodou od leptadla a je přenesena na požadovaný vzorek. Ten je poté ponořen do acetonu. PMMA se rozpustí a grafen zůstane na požadovaném místě.

3. Grafenové nanostruktury

V kapitole 2 o grafenu byly nastíněny jeho transportní vlastnosti. Grafen má nulový zakázaný pás a koncentraci nosičů náboje lze měnit elektrickým polem (viz část 3.1.2). Nosičem náboje je pak elektron nebo díra a podle toho, který převládá rozlišujeme buď vodivost typu N (elektronová vodivost) a nebo typu P (děrová vodivost). Chování částic v grafenu má přímý vliv na elektrické vlastnosti struktur. Proto musí být zavedeno několik veličin (např. odpor, pohyblivost nosičů náboje), dle kterých se pak mohou porovnávat vlastnosti různých nanostruktur (viz více v kapitole 3.2). Struktura, ve kterých lze pozorovat tyto vlastnosti, je grafenový tranzistor.

3.1. Tranzistor

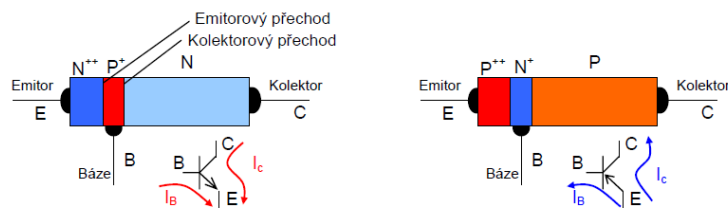
Tranzistor je polovodičová součástka, bez které by se dnešní počítačový svět neobešel. Nalezneme jej v integrovaných obvodech čipů, paměti a používají se i jako zesilovače či spínače atd. Tranzistor má obecně tři kontakty. Tranzistorem lze regulovat či zesilovat proud. Rozlišujeme více typů tranzistorů a můžeme je dělit do dvou základních skupin (bipolární a unipolární), které se dále dělí na další podskupiny. Schéma rozdělení tranzistorů je na obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Základní rozdělení tranzistorů. Převzato z [12].

3.1.1. Bipolární tranzistor

Bipolární tranzistor se skládá s polovodičů typu P a typu N. Spojením těchto dvou polovodičů vzniká polovodičový přechod PN. V bipolárním tranzistoru jsou dva PN přechody a jejich kombinací vzniká tranzistor typu PNP a typu NPN (obr. 3.2). Každý polovodič má svoji elektrodu a ty se označují jako kolektor (C - collector), emitor (E - emitter) a báze (B - base). Přiložíme-li mezi kolektor a emitor napětí, skrz tranzistor neprojde žádný proud, protože jeden z PN přechodů je v závěrném směru. Pokud přivedeme napětí i na bázi, začne proud téct mezi kolektorem a emitorem [13]. V elektronice se využívají tři základní zapojení - se společným emitorem, společnou bází a společným kolektorem.



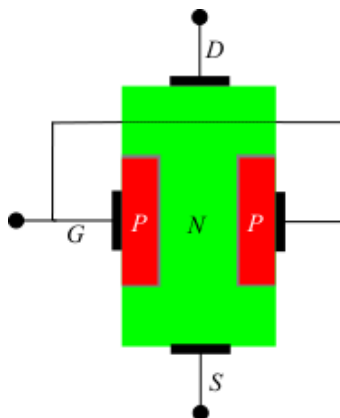
Obrázek 3.2: Schéma bipolárních tranzistorů, a) NPN, b) PNP. Převzato z [12].

3.1.2. Unipolární tranzistor

Unipolární tranzistor se také nazývá polem řízený tranzistor (FET field-effect transistor). U tohoto tranzistoru se elektrody nazývají kolektor (D - drain), emitor (S - source) a hradlo (G - gate). U unipolárního tranzistoru do hradla neteče proud a proud mezi S a D je řízený pouze napětím mezi hradlem a emitorem. Tento fakt umožňuje integrovat více unipolárních tranzistorů do jednoho čipu, a proto mají velké uplatnění ve výpočetní elektronice. Další výhodou je téměř lineární voltampérová charakteristika v prvním kvadrantu. Unipolárních tranzistorů je více druhů, podrobněji budou popsány JFET a MOSFET.

JFET

JFET (junction field-effect transistor) má nejčastěji válcový tvar, který je vytvořen z polovodiče typu N a jeho plášť je vytvořen z polovodiče typu P (viz obr. 3.3). Proud který protéká mezi kolektorem a emitorem je řízen napětím mezi emitorem a hradlem. Proud tekoucí do řídicí elektrody je zanedbatelný.

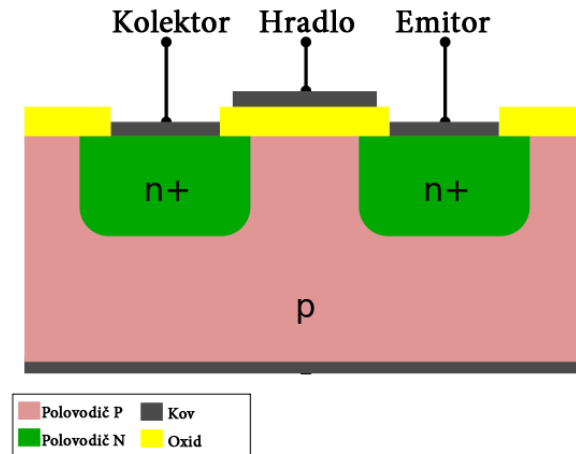


Obrázek 3.3: Řez tranzistorem JFET, D - kolektor, S - emitor, G - hradlo, P - polovodič typu P, N - polovodič typu N.

MOSFET

MOSFET (metal oxide semiconductor field-effect transistor) je tranzistor, který má název odvozený od struktury kov/oxid/polovodič (viz obr. 3.4). Tento tranzistor se v dnešní době používá ve většině elektronických zařízení (čipy, paměti atd.). Nejčastěji se vyrábí z křemíku (křemík se snadno dopuje na N nebo P polovodič a jednoduchá je i výroba jeho

oxidu - SiO_2). Existují i MOSFET tranzistory na bázi SiC (karbidu křemíku) a GaAs (galium arsenidu).



Obrázek 3.4: Schéma tranzistoru MOSFET.

3.1.3. Grafenový tranzistor

Použití grafenu v uspořádání jako unipolárního tranzistoru má velké uplatnění díky tomu, že pohyblivost jeho nosičů náboje lze ovlivnit různými způsoby, například elektrickým polem. Díky velké pohyblivosti nosičů náboje (až $10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [14]) a rychlou reakcí na změnu elektrického pole je možné vytvořit vysokofrekvenční grafenové polem řízené tranzistory a tím i rychlé zesilovače [1]. Pohyblivost částic lze měnit i změnou pH na povrchu grafenu a mohou sloužit jako účinné pH indikátory [15]. Grafenové tranzistory mají však oproti běžným tranzistorům tu nevýhodu, že není možné zastavit protékající proud kvůli nulovému zakázanému pásu grafenu.

3.2. Elektrické vlastnosti

Charakteristickou vlastností každého vodiče je jeho odpor R [Ω]. Ten lze zavést podle Ohmova zákona

$$U = RI, \quad (3.1)$$

kde odpor R je konstanta úměrnosti mezi přiloženým napětím U [V] a protékajícím proudem I [A] vodičem. Pro měření odporu existují dvě metody (dvoubodová a čtyřbodová metoda). Dvoubodová metoda měří napětí na elektrodách, kterými je do struktury pouštěn proud. Čtyřbodová metoda má na pro měření napětí další dvě elektrody na vrstvě. Tím je tato metoda přesnější a naměřené hodnoty neovlivňují parazitní odpory kontaktů. Při porovnávání vlastností nanostruktur budou použity obě metody.

Odpor R je závislý na materiálu vodiče, jeho délce L [m] a obsahu průřezu S [m^2]. Každý materiál má svoji charakteristickou objemovou rezistivitu (měrný odpor), který se vyjádří ze vztahu

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}. \quad (3.2)$$

Grafen je však 2D materiál a tak se místo objemové rezistivity zavádí vrstevná rezistivita ρ_s . Místo obsahu průřezu vodiče se dosazuje šířka vodiče W [m], protože tloušťka vrstvy je zanedbatelná,

$$\rho_s = \frac{R \cdot W}{L}. \quad (3.3)$$

Objemová rezistivita má jednotku Ωm . Pro rozlišení vrstevné rezistivity od odporu se používá jednotka Ω/sq .

Struktura v uspořádání, které je podobné tranzistoru s vodivou vrstvou na povrchu, tedy například křemík/oxid/grafen, může být chápána jako kondenzátor s dielektrikem. Náboj Q [C] na kondenzátoru se řídí dle vztahu

$$Q = CV_g = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V_g, \quad (3.4)$$

kde C [F] je kapacita kondenzátoru, V_g [V] je napětí na kondenzátoru (hradlové napětí), ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita dielektrika, S je plošná velikost kondenzátoru [m^2] a d [m] je tloušťka dielektrika [11].

Plošná koncentrace nosičů náboje se počítá ze vztahu

$$n = \frac{N}{S} = \frac{Q}{qS}, \quad (3.5)$$

kde N je celkový počet nosičů náboje a q je náboj jednoho nosiče. Dosazením náboje na kondenzátoru 3.4 do vztahu 3.5 se získá vztah závislosti koncentrace nosičů náboje na hradlovém napětí

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{qd} V_g. \quad (3.6)$$

Vztah mezi měrným odporem materiálu a koncentrací nosičů náboje je dán jako

$$\rho = \frac{1}{\mu n q} = \frac{1}{\sigma}, \quad (3.7)$$

kde q je jednotkový náboj, μ je pohyblivost nosičů náboje a σ je vodivost materiálu. Dosazením koncentrace nosičů náboje (vztah 3.6) do vztahu 3.7, dostáváme závislost vodivosti na hradlovém napětí.

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \mu V_g. \quad (3.8)$$

V případě, že jsou ve struktuře přítomny dvě vrstvy různých oxidů (křemík/oxid 1/oxid 2/grafen), kapacita se počítá jako dva sériově zapojené kondenzátory. Celková kapacita takto zapojených kondenzátorů je

$$C = \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)^{-1} = \epsilon_0 S \frac{\epsilon_{r1} \epsilon_{r2}}{\epsilon_{r2} d_1 + \epsilon_{r1} d_2}. \quad (3.9)$$

Dosazením vztahu 3.9 do vztahu pro náboj 3.4 a koncentraci nosičů náboje 3.5 vznikne vztah pro koncentraci nosičů náboje ve struktuře se dvěma vrstvami oxidů

$$n = \frac{\epsilon_0}{q} \frac{\epsilon_{r1} \epsilon_{r2}}{\epsilon_{r2} d_1 + \epsilon_{r1} d_2} V_g. \quad (3.10)$$

A z toho dostáváme vztah pro konduktivitu v případě přítomnosti dvou různých vrstev oxidu

$$\sigma = \epsilon_0 \frac{\epsilon_{r1}\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r2}d_1 + \epsilon_{r1}d_2} \mu V_g. \quad (3.11)$$

Pokud je hradlové napětí měněno cyklicky ze záporných do kladných hodnot a naopak, jako v našich experimentech, dochází během těchto změn napětí za určitých podmínek u měrného odporu k hysterezi [16]. Hystereze znamená, že veličina nezávisí jenom vstupní proměnné, ale i na počáteční podmínce. Velikost hystereze je přímo úměrná počáteční podmínce [17]. Velikost hystereze je vyjádřena v procentech podle vztahu

$$H = \frac{\int_{-}^{+} \rho_s(Vg) - \int_{+}^{-} \rho_s(Vg)}{\int_{-}^{+} \rho(Vg)} \cdot 100\%. \quad (3.12)$$

Meze + a - jsou symbolicky označené pro cestu z kladných hodnot napětí do záporných a naopak. Čím blíže bude hodnota H k nule, tím menší hysterezi dochází. Vztah 3.12 platí za předpokladu, že při změně hradlového napětí ze záporných hodnot do kladných je odpor větší než při opačné cestě. Pokud tomu tak nebude (zjistí se až při měření), meze budou prohozeny.

4. Experimentální část

Cílem experimentální části práce je charakterizovat grafen vyrobený CVD metodou. Úkolem je změřit transportní vlastnosti, nastínit vliv substrátu a zjistit rozdíly pro různou konfiguraci elektrod.

4.1. Výroba nanostruktur

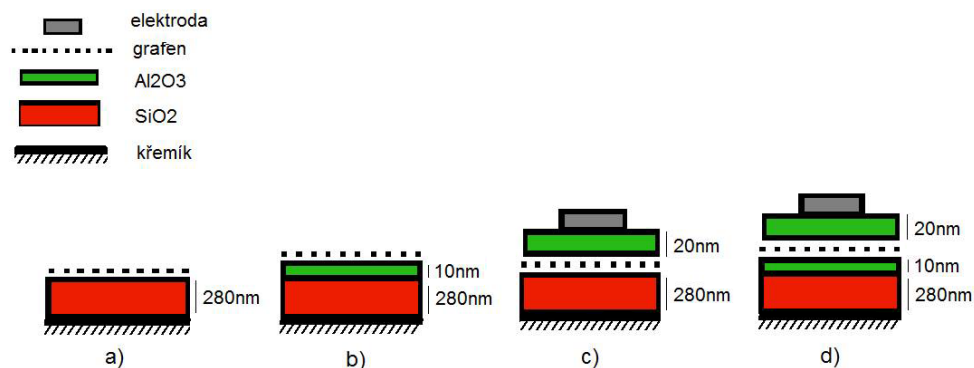
Vzorky s grafenovými nanostrukturami pro měření transportních vlastností byly připraveny v několika krocích. Ačkoliv se struktury liší v detailech, provedení (např. podložní substrát či konfigurace elektrod) lze shrnout do několika bodů, které budou postupně podrobněji popsány.

- Návrh struktury.
- Příprava substrátu.
- Vytvoření elektrod elektronovou litografií.
- Nanesení grafenu a jeho tvarování.
- Horní vrstva Al_2O_3 a hradlová elektroda.
- Kontaktování a měření.

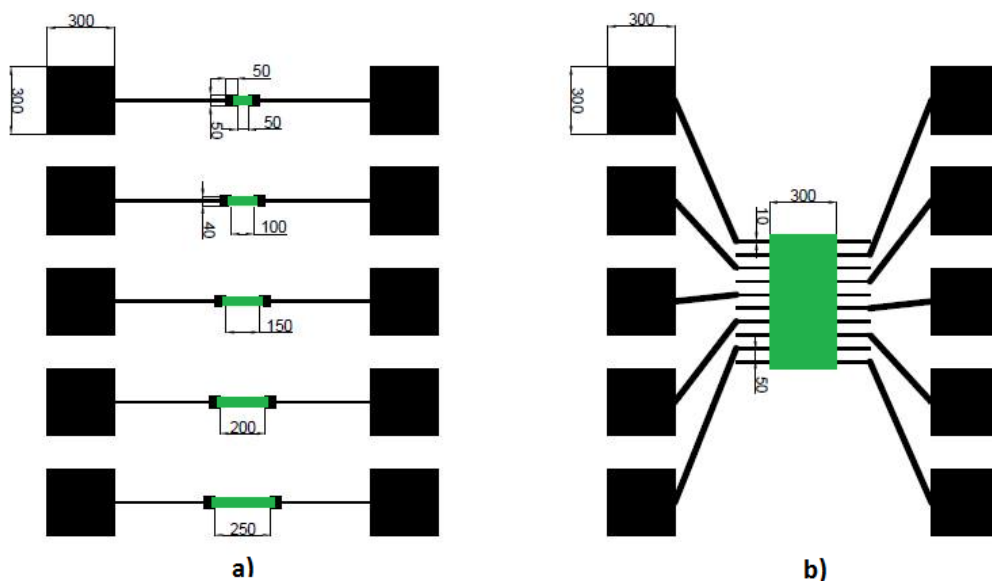
4.1.1. Návrh struktury

V první části musí být zvolen vhodný substrát, na kterém bude celá struktura postavena. Struktura bude postavena jako grafenový tranzistor. Na základě tohoto předpokladu je zvolena deska, připravená z monokrystalu křemíku, s vrstvou oxidu SiO_2 nařezány na vzorky 10x10 mm. Na nevodivé vrstvě oxidu SiO_2 , která je na křemíkové desce, budou vytvořeny elektrody a položen grafen. Křemík bude sloužit jako hradlo a jeho pomocí bude řízeno elektrické pole působící na strukturu ležící na oxidu. Struktura je znázorněna na obr. 4.1 a). Na některých vzorcích bude přidán oxid Al_2O_3 . Tento oxid o tloušťce 10 nm bude deponován na SiO_2 a teprve na něj bude položen grafen (obr. 4.1 b)). Obě popsané konfigurace budou poté upraveny tranzistor s horním hradlem (top gate) tak, že na grafen bude deponována vrstva Al_2O_3 , na které bude vytvořena hradlová elektroda (obr. 4.1 c), d)).

Pro rozložení elektrod byly navrženy dvě konfigurace znázorněné na obr. 4.2. První návrh ukazuje přesně dané rozestupy elektrod (obr. 4.2 a)). Nevýhoda návrhu spočívá v nemožnosti měřit odpor čtyřbodovou metodou. Této nevýhodě se snaží předejít návrh na obr. 4.2 b)). Tato konfigurace nabízí mnohem rozmanitější možnosti měření na různé vzdálenosti. Elektrický proud může být veden přes libovolné dvě elektrody, přičemž ostatní elektrody nebudou zapojeny do obvodu. Nepoužívané elektrody by neměly mít vliv na elektrické vlastnosti grafenu.



Obrázek 4.1: Schéma různých uspořádání oxidů.



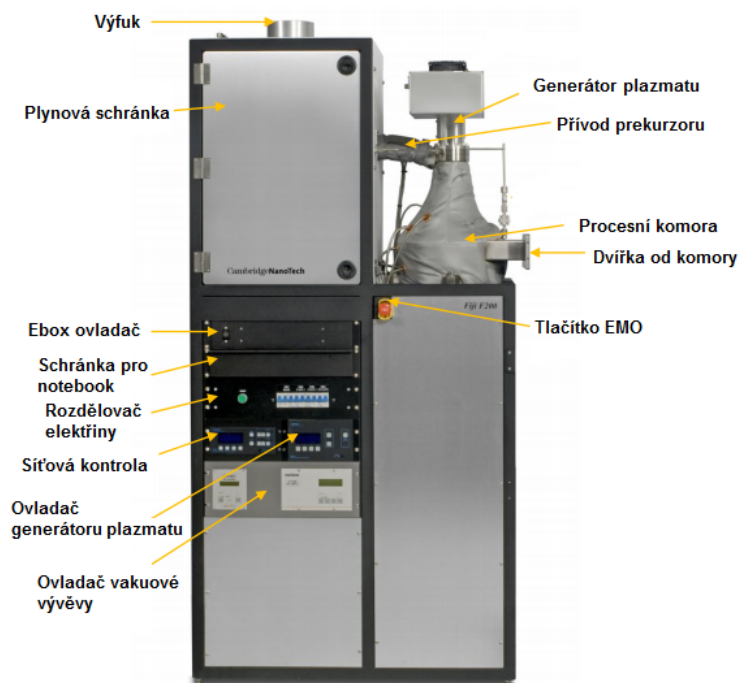
Obrázek 4.2: Konfigurace elektrod. Elektroda - černá barva, grafen - zelená barva. Rozměry jsou v jednotkách μm .

4.1.2. Příprava substrátu

Křemíkové vzorky jsou nařezány z křemíkové desky na čtverce 10×10 mm. Křemík reaguje se vzdušným kyslíkem a vzniká nativní oxid křemičitý SiO_2 . Nativní oxid dosahuje tloušťky okolo 5 nm, ale pro vytváření MOSFET tranzistorů je potřeba mít silnější vrstvu oxidu (pro dosažení lepší izolace). Použity tedy jsou křemíkové desky, na kterých je vytvořena vrstva SiO_2 o tloušťce 280 nm. Výhodou je, že na tomto substrátu je grafen viditelný díky interferenci světla [18].

Vrstva oxidu hlinitého Al_2O_3 pro druhý typ vzorků je vytvořena depozicí. Oxid je deponován na stejné křemíkové destičky s oxidem křemičitým s tloušťkou 280 nm. Křemík opět slouží jako hradlo a SiO_2 je zcela zakrytý oxidem hlinitým a grafen leží pouze na Al_2O_3 . Tloušťka oxidu hlinitého na základě [16] byla zvolena 10 nm. Celková tloušťka oxidů je 290 nm (obr. 4.1 b)).

Depozice Al_2O_3 byla provedena pomocí přístroje ALD (Atomic Layer Deposition) Fiji 200 (obr. 4.3). Postup vytváření tenkých vrstev metodou ALD se podobá CVD metodě. Do komory, kde je vložen substrát, se za nízkých tlaků po pulzech zavádí prekurzor s kovem. Ten je vystaven oxidaci (pomocí vody nebo kyslíkového plazmatu) nebo dusíkatému plazmatu. Po rozpadu prekurzoru se na substrátu vytváří vrstva materiálu. Proces probíhá za teplot v komoře od $150\text{ }^\circ\text{C}$ do $300\text{ }^\circ\text{C}$ a vytvořené vrstvy mají tloušťku na atomární úrovni. Opakováním reakce je dosažena požadovaná tloušťka. Konkrétně proces pro vytvoření oxidu Al_2O_3 probíhá za teploty $200\text{ }^\circ\text{C}$, využívá prekurzor TMA (trimethylaluminium) a oxidaci pomocí vody. Jeden cyklus vytvoří vrstvu Al_2O_3 o tloušťce $0,1\text{ nm}$, pro vytvoření vrstvy o tloušťce 10 nm se cyklus opakuje stokrát.



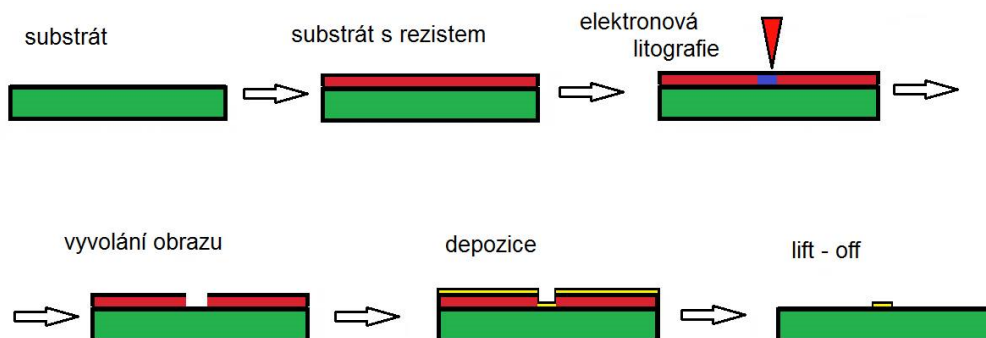
Obrázek 4.3: Atomic Layer Deposition Fiji 200.

4.1.3. Vytvoření elektrod elektronovou litografií

Konfigurace elektrod byla navržena tak, aby bylo možné měřit jak dvoubodovou metodou, tak čtyřbodovou metodou, a byly dostatečně odolné (jak mechanicky, tak i chemicky). Zvoleným materiálem pro kontakty je zlato. Samotné zlato má špatnou adhezi na vrstvě oxidu. Z tohoto důvodu bude nejprve na oxid deponována tenčí vrstva titanu, která zajistí přilnavost. Tloušťky vrstev jsou zvoleny 3 nm pro titanovou vrstvu a 50 nm pro zlatou vrstvu (pro zajištění dobré vodivosti).

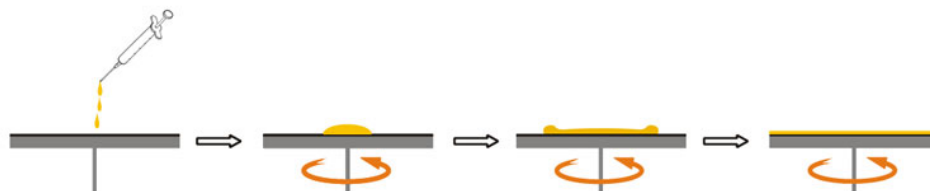
Litografií elektronovým svazkem lze na substrátu vytvořit požadované struktury. Substrát pokrytý rezistem je vložen do elektronového mikroskopu, kde je provedena elektronová litografie. Elektrony osvítlí vzorek podle masky struktury a obraz je pak chemicky vyvolán. Na substrát je pak deponován materiál, ze kterého mají být struktury. Metodou lift-off se pak odstraní rezist a na substrátu zůstane požadovaná struktura (viz obr. 4.4).

Nanosení tenké vrstvy rezistu PMMA (polymethylmethakrylát) se provádí odstředivým litím na přístroji spin coater Laurel 400. Pro odstranění vzdušné vlhkosti z připra-



Obrázek 4.4: Postup vytváření struktur pomocí EBL. Nejprve se na substrát nanese rezist do rezistu jsou elektronovou litografií vytvořeny struktury. Chemicky se vyvolá obraz, na celý povrch se deponuje kov a metoda lift-off zanechá struktury na substrátu.

vených křemíkových destiček je nutné je předem zahřát na horké plotýnce minimálně na 150 °C. Poté se jedna konkrétní destička přichytí na střed rotoru pomocí vakua. Na destičku se nanese pipetou dávka roztoku PMMA (cca 30 μ l) a pomocí vysokých otáček spin coateru (v řádech tisíců otáček za minutu) se odstředivou silou vytvoří z rezistu souvislá a tenká vrstva (viz obr. 4.5). Dle rychlosti rotace může být dosažena různá tloušťka vrstvy. Tloušťka závisí i na typu a koncentraci roztoku PMMA. Použitý roztok je PMMA 495¹ o koncentraci A5,5² a je vytvořena vrstva tloušťky okolo 350 nm při 4000 otáček za minutu [19]. Po vytvoření vrstvy jsou destičky opět položeny na horkou plotýnku o teplotě 180 °C minimálně na 90 sekund aby se vrstva PMMA na destičce vytvrdila.



Obrázek 4.5: Vytváření tenkých vrstev spin coaterem. Na substrát se nanese tekutý rezist, který se vysokými otáčkami rozprostře po celém povrchu.

Litografie do rezistu je provedena pomocí EBL (electron beam lithography) rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). K pozorování vzorků využívá elektronový mikroskop elektrony, má vysoké rozlišení a zvětšení až 1 000 000x. Elektronový svazek vychází ze zdroje elektronů, který je urychlován anodou. Energie elektronu je v rozmezí od 5 do 30 kV. Elektromagnetickými čočkami je elektronový svazek zakřívován pro docílení ostré stopy. Stopa se pohybuje řádek po řádku (rastr) a tímto skenováním vzorku se vytváří obraz. Fokusem elektronů dopadají na vzorek, kde se odrazí nebo ze vzorku vyrazí jiné elektrony. Detektorem pak zachytáváme buď odražené (primární) elektrony nebo vyražené (sekundární) elektrony ze vzorku.

¹Číslo označuje molární hmotnost PMMA

²Písmeno označuje typ rozpouštědla (A - anisol, C - chlorbenzen) a číslo koncentraci PMMA v roztoku.

Rezist je osvícen elektrony s energií 30 kV podle masky znázorněné na obrázku 4.2. Obraz je pak vyvolán v roztoku methyl-isobutyl ketonu (MBIK) a isopropylalkoholu (IPA)³. Roztok je v poměru 1:3 (MBIK:IPA) a na vzorky působí po dobu 90 s. Poté jsou vzorky opláchnuty postupně čistým isopropylalkoholem a demineralizovanou vodou a následně vysušeny dusíkem. Optickým mikroskopem je zkontrolována kvalita litografie.

Vzorky jsou poté vloženy do aparatury s Kaufmanovým zdrojem, která provádí iontové naprašování tenkých vrstev kovů. V této aparatuře ionty argonu (Ar^+) s energií 600 eV vylétávají z širokosvazkového iontového zdroje a narážejí na terč z materiálu, jenž má být deponován na vzorek. Ionty argonu vyrážejí z terče atomy kovu a ty dopadají na vložený substrát. Vytváří se tak tenká vrstva kovu.

Takto je provedena depozice titanu o tloušťce 3 nm, na který je následně deponováno zlato o tloušťce 50 nm. Kov zakryje kompletně celou destičku. Ponořením vzorku do acetonu se rozpustí rezist pod kovem. Rozpouštění PMMA v acetonu může být urychleno pomocí ultrazvuku. Společně s rezistem se takto odplaví i přebytečný kov a výsledkem jsou vytvořené zlaté kontakty připravené na položení grafenu.

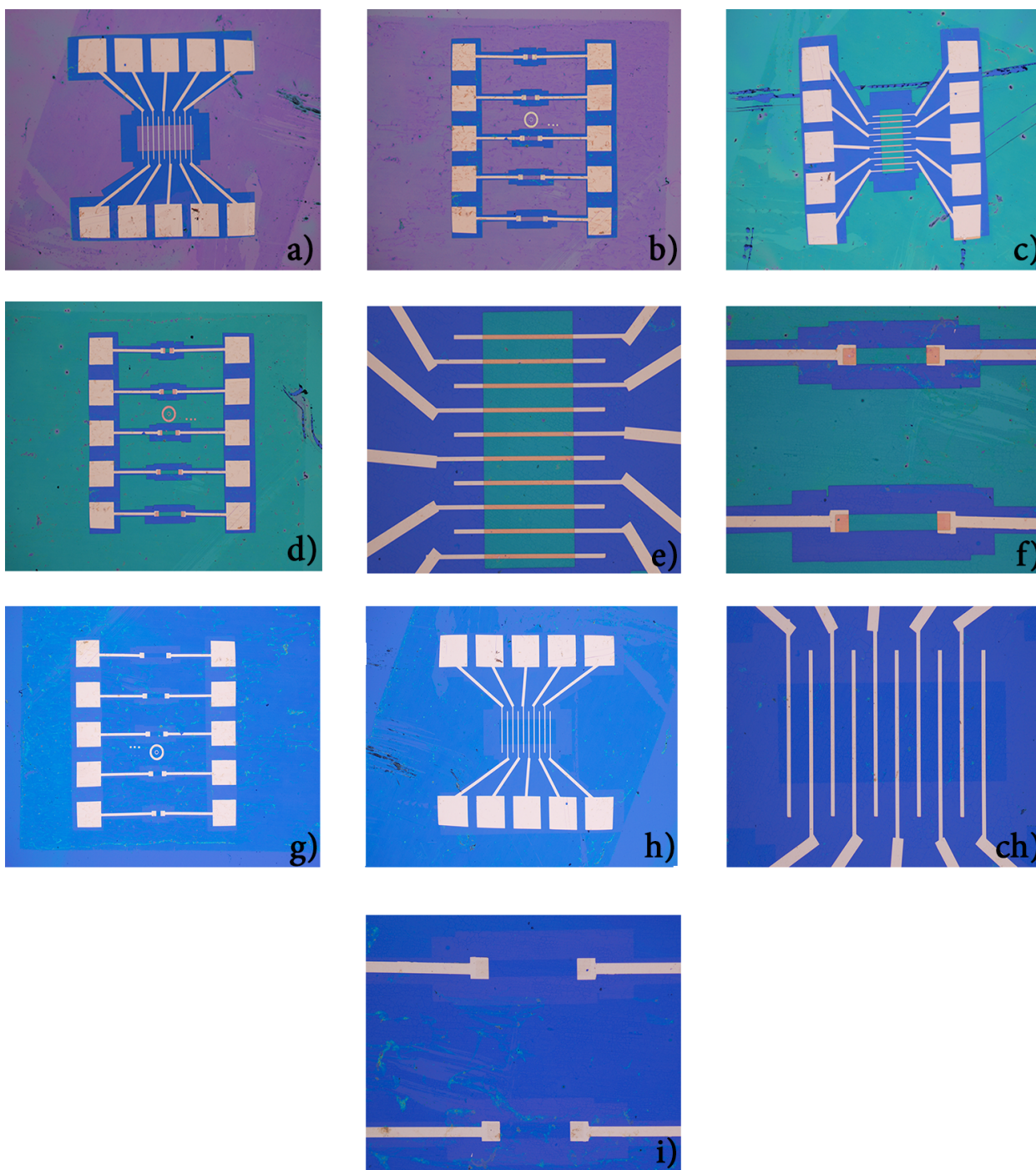
4.1.4. Nanesení grafenu a jeho tvarování

Výroba grafenu a jeho přenesení je popsáno v kapitole 2.3.3. Takto přenesený grafen zakryje celou strukturu včetně plošek na kontaktování. Grafen z těchto plošek musí být odstraněn a vytvářen tak, jak je znázorněno na obr. 4.2 zelenou barvou. Na místa, kde grafen má zůstat, se nanese ochranná vrstva a zbytek se vyleptá v kyslíkovém plazmatu.

Ochranná vrstva je z roztoku PMMA a úpravy jsou provedené litografií EBL. Postup je velmi podobný jako při vytváření elektrod v kapitole 4.1.3. Tentokrát jsou naneseny dvě vrstvy PMMA. Nejprve je vytvořena vrstva z PMMA 50 a na něm vrstva z PMMA 495. Rezist PMMA 50 se z grafenu snadněji odstraňuje a nezůstávají na něm zbytky, ale je citlivější na expozici elektronovým svazkem. Kvůli ochraně proti znehodnocení a náhodnému osvětlení v SEM je nanesena druhá vrstva PMMA 495. Během litografie nesmí být osvícen střed struktury, lze se orientovat podle zlatých plošek, které jsou viditelné i pod vrstvou PMMA. Litograficky je ohraničena plocha s požadovaným grafenem a osvětleny jsou i zlaté plošky. Po dokončení EBL je vzorek ponořen do roztoku MBIK:IPA a očištěn stejným způsobem jako u výroby elektrod.

Vzorky se pro odstranění přebytečného grafenu vloží do přístroje Resist stripper NANO Plasma cleaner. Do komory se vzorky je vháněn kyslík s argonem (v poměru 80:20) a mikrovlnným zářičem se vytváří plazma. Kyslíkové plazma reaguje s grafenem a vzniká tak CO_2 . Plazma pomalu odstraňuje i rezist, který nám kryje žádoucí grafen. Na vzorky plazma působí přesně jednu minutu a po dokončení jsou vzorky zkontrolovány v optickém mikroskopu. Podle potřeby je opakováno minutové působení plazmy, dokud nebude odstraněn přebytečný grafen. Na většině vzorcích se grafen odleptal po pěti minutách, na některých už po čtyřech. Následně jsou vzorky ponořeny do acetonu pro rozpouštění zbylého PMMA. Vzorky jsou na závěr očištěny v IPA, demineralizovanou vodou a jsou ofouknuty dusíkem. Postupné odstraňování grafenu je ukázáno na obrázku 4.6.

³PMMA je pozitivní rezist, kde se rozpustí osvětlená místa. U negativního rezistu se rozpustí neosvětlená místa



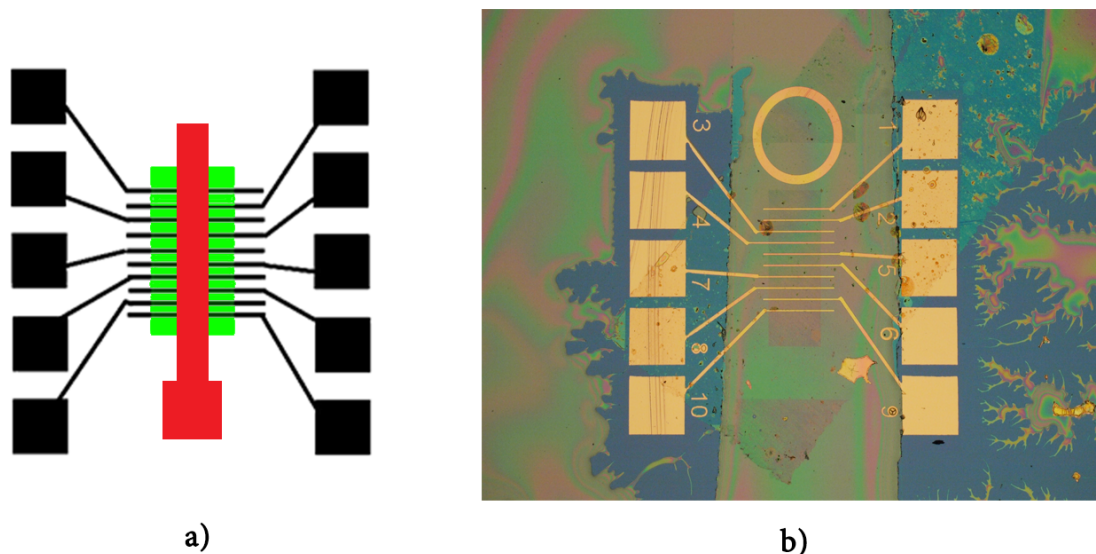
Obrázek 4.6: Odstraňování přebytečného grafenu, a-b) vzorky pokryté PMMA a litograficky odkrytý nežádoucí grafen, c-d) po čtyřech minutách působení plazmatu na vzorky, PMMA stále kryje žádaný grafen, e-f) detail na struktury, přebytečný grafen je odstraněn, g-i) Po očištění od PMMA, v detailu lze vidět grafen jako tmavší modrá.

4.1.5. Horní vrstva Al_2O_3 a hradlová elektroda

Některé vzorky jsou pokryty horní vrstvou oxidu. Oxid Al_2O_3 je deponován na celou strukturu o tloušťce 20 nm metodou ALD stejným postupem, jaký je popsán v kapitole 4.1.2. Aby se oxidem nepřekryly zlaté plošky na kontaktování, jsou přelepeny kaptonovou pás-

kou⁴. Tato páska je stabilní do teplot 260 °C a může být použita ve vakuu. Po skončení depozice Al_2O_3 se páska snadno odlepí a zlaté plošky zůstanou nezneškodnocené.

Na část takto zakrytých vzorků měla být elektronovou litografií vytvořena hradlová elektroda (viz obr. 4.7 a)) stejným postupem jako je popsáno v kapitole 4.1.3. Bohužel nebylo možné rovnoměrně nanést rezist na vzorky kvůli nerovnoměrné adhezi (viz obr. 4.7 b)). Rezist pokryl na vrstvu Al_2O_3 , ale zlaté plošky zůstaly nepokryté. Na takových vzorcích by pak depozice titanu a zlata spojila elektrody na grafenu a znehodnotila vzorek.



Obrázek 4.7: Horní elektroda. A) - návrh vytvoření horní elektrody (červená barva) na horní vrstvě oxidu Al_2O_3 . B) - špatné rozložení rezistu na vzorku.

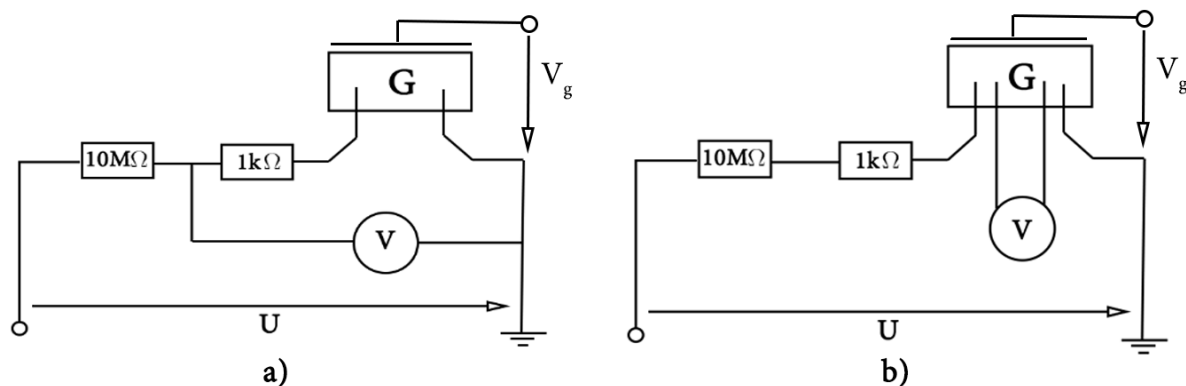
4.1.6. Kontaktování a měření

Vzorky k měření s připraveným grafenem jsou dále připevněny na keramickou destičku s dutinkovými konektory (chip expander). Na keramickou destičku se nanese PMMA, přiloží se vzorek a zahřátím na teplotu 150 °C se obě části slepí. Stříbrnou pastou je pak vodivě spojen kraj křemíkové desky s kontaktem na keramické destičce (hradlo). Další kontaktní plošky jsou s keramickou destičkou spojeny zlatým drátkem. K vytváření těchto spojení je použit přístroj Wire bonder HB 16. Tento mikropájecí přístroj slouží k vytváření kontaktů na strukturách a čipech. Kontaktovací drát může být ze zlata, hliníku nebo z mědi a k pájení se používá ultrazvuková metoda nebo termokompresa.

Nanostruktura přes chip expander je pak připojena pomocí pinů na měřicí aparaturu s frekvenčním zesilovačem (Lock-in amplifier). Tímto přístrojem lze nastavit napětí U a měřit zároveň výstupní napětí na grafenu (schéma 4.8). Napětí U je známé a jelikož první rezistor má mnohonásobně větší odpor než grafenová struktura, je jím i určena velikost proudu protékající strukturou. Z naměřeného napětí na grafenu lze spočítat odpor. Elektrické pole působící na grafen je ovládáno hradlovým napětím V_g pomocí přístroje Keithley 6221. Měření je ovládáno počítačovým programem LabView, kde mohou být nastaveny parametry (např. počet cyklů měření, meze hradlového napětí, krok atd.). Do

⁴Není žádoucí vytvářet masku pro depozici Al_2O_3 elektronovou litografií, protože vrstva PMMA se může během procesu ALD snadno odpařit a tento krok by byl bezúčelný.

textového souboru pak ukládá změřený odpor v závislosti na hradlovém napětí. Tato data jsou následně zpracována v programovacím prostředí Matlab.



Obrázek 4.8: Schéma zapojení grafenové nanostruktury. A) - dvoubodová metoda, B) - čtyřbodová metoda

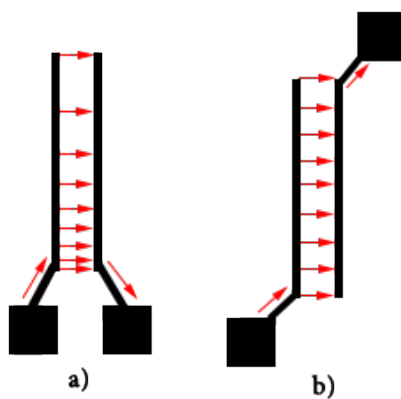
4.2. Rozbor výsledků

4.2.1. Konfigurace elektrod

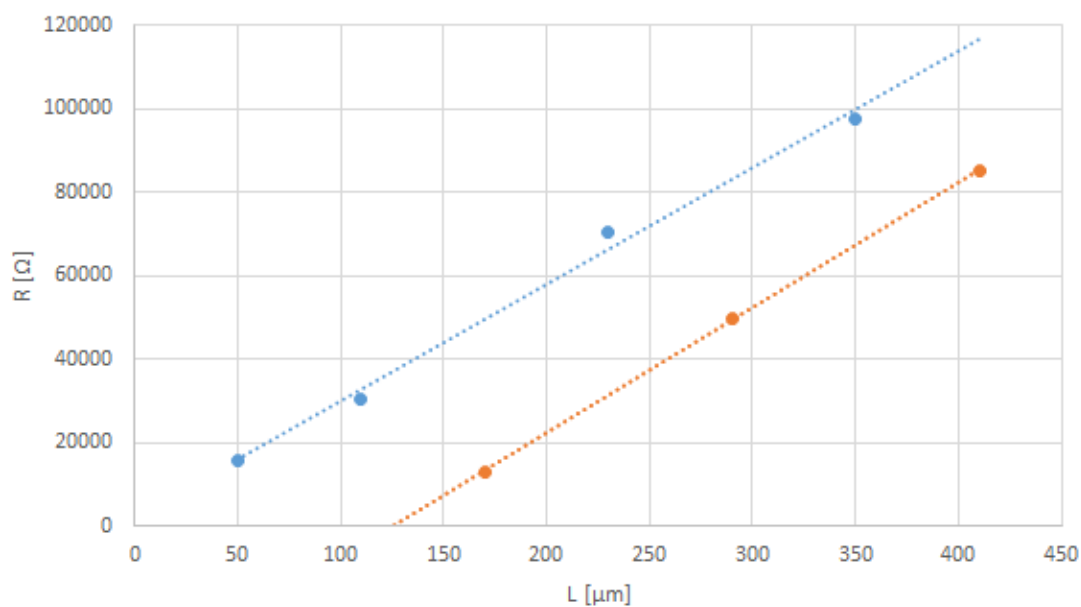
Během měření dvoubodovou metodou bylo zjištěno, že odpor závisí i na volbě elektrod. Naměřený odpor se lišil, pokud byly elektrody orientované souhlasně nebo proti sobě (obr. 4.9). Data byla vynesena v závislosti na délce úseku grafenu. V měření vychází dvě lineární závislosti (obr. 4.10) pro každou konfiguraci elektrod zvlášť. Pokud jsou elektrody orientované proti sobě, je naměřen větší odpor, než když jsou elektrody souhlasně orientované. Tento rozdíl je znát i při měření odporů čtyřbodovou metodou. Dle vztahu 3.3 je odpor grafenu lineárně závislý na délce úseku, v tomto případě hraje roli patrně délka elektrod a jiný preferovaný tok proudu. Při počítání rezistivity a dalších vlastností by tento fakt vnášel velkou nejistotu. Z toho důvodu se bude měřit jen s jednou konfigurací elektrod. Jelikož nebylo u všech vzorků možné měřit s konfigurací elektrod proti sobě, tak další měření byla provedena se souhlasně orientovanými elektrodami.

4.2.2. Měření odporu

Pro všechny vzorky byl zvolen stejný postup měření. Mezi elektrodami (kolektor a emitor) na grafenu působilo napětí v rozmezí 0,5 V až 1 V a hradlové napětí bylo měněno s krokem 2 V cyklicky z 0 V na -90 V, poté na +90 V a zpět na 0 V. Cyklus byl na různých šířkách grafenu proveden vždy třikrát, přičemž měření prvního cyklu bylo z důvodu rozdílných výchozích podmínek vyřazeno z datové sady. Odpor byl měřen dvoubodovou a čtyřbodovou metodou a přepočten na vrstvou rezistivitu dle vztahu 3.3. Všechna měření byla prováděna za normálních podmínek (za pokojových teplot na vzduchu).



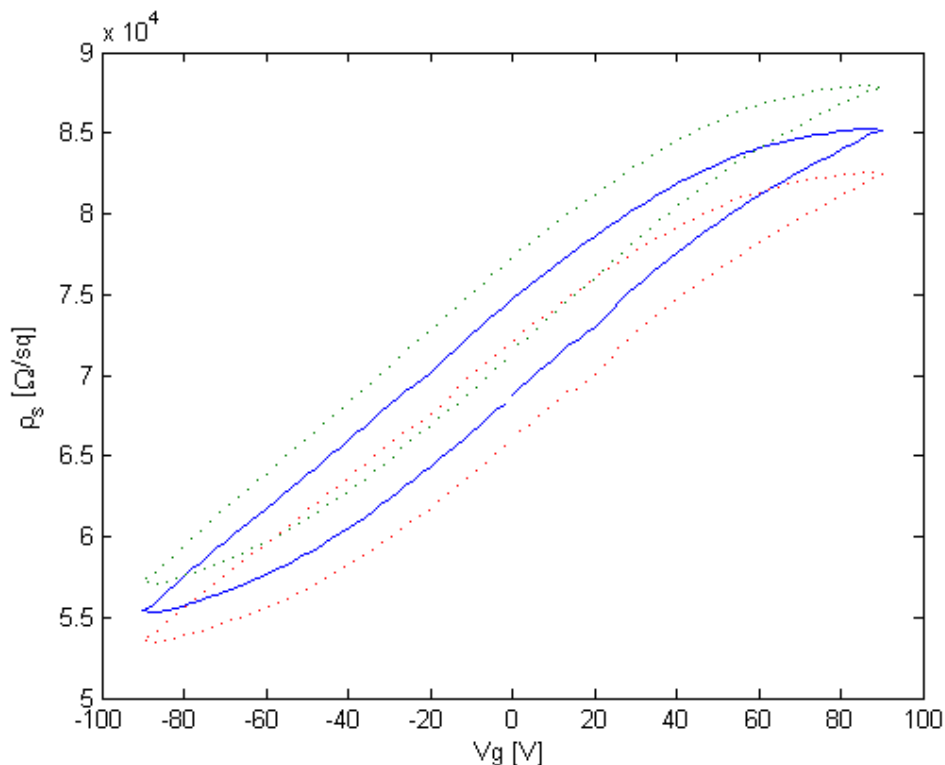
Obrázek 4.9: Orientace elektrod. Červenými šipkami je znázorněn tok proudu mezi dvěma elektrodami. Při konfiguraci a) bude mít grafen menší odpor než při konfiguraci b).



Obrázek 4.10: Vliv konfigurace elektrod. Oranžovou barvou je označen odpor při orientaci elektrod proti sobě, modrou při souhlasně orientovaných elektrodách. Měřeno na vzorku Si/Grafen.

Si - SiO₂ - Grafen

Tento vzorek se základní konfigurací Si - SiO₂ (280 nm) - Grafen má velmi velkou vrstvou rezistivitu (v rozmezí 5,5 - 8,8 kΩ/sq). Rezistivita se změní maximálně o 37,5 %, je téměř lineární v závislosti na hradlovém napětí a Diracův bod nebyl nalezen (graf 4.11). Projevuje se zde pouze děrová vodivost. Hystereze byla spočítána podle vztahu 3.12 a v tomto případě je $H = (5,92 \pm 1,55)\%$. Pohyblivost částic byla zjištěna, že je zde téměř konstantní a $\mu = 2,99 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tato pohyblivost se získala ze směrnice přímky, kterou se proložila vodivost v závislosti na hradlovém napětí (vztah 3.8).



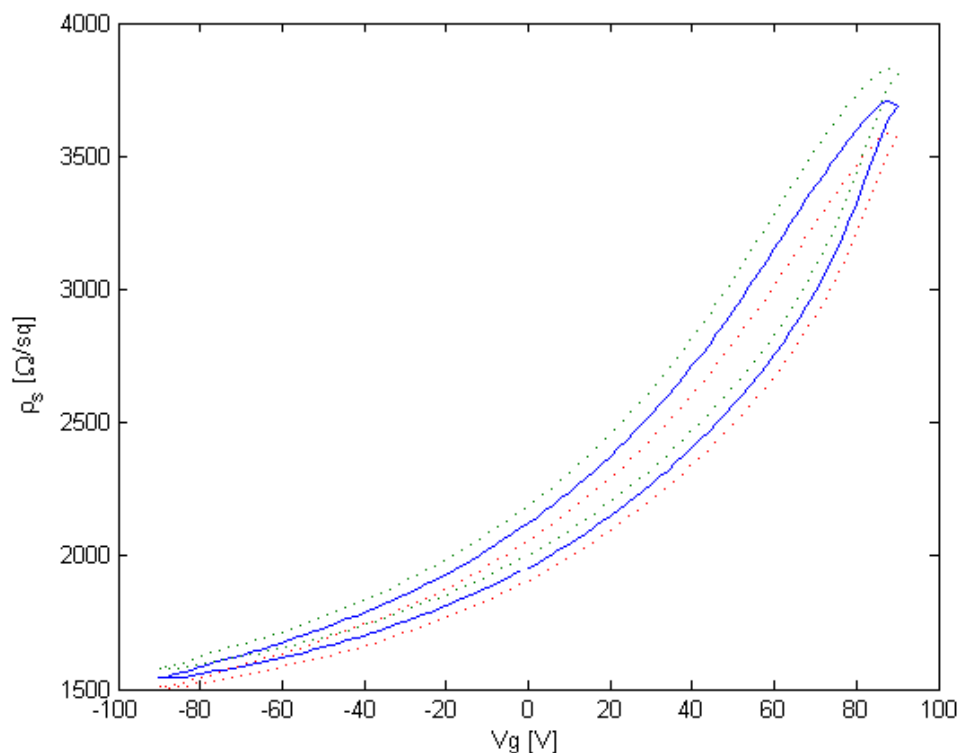
Obrázek 4.11: Rezistivita v závislosti na hradlovém napětí. Hradlové napětí se měnilo z 0 V na -90 V, poté na +90 V a zpět na nulu. Vzorek Si - SiO₂ - Grafen. Tečkovaně jsou znázorněny nejistoty.

Si - SiO₂ - Al₂O₃ - Grafen

Na tento vzorek byl deponován oxid Al₂O₃ o tloušťce 10 nm a tedy konfigurace oxidů je Si - SiO₂ (280 nm) - Al₂O₃ (10 nm) - Grafen. Po změně oxidu na podložním substrátu se výrazně snížila rezistivita grafenu. Ta se pohybuje v rozmezí 1500 - 3700 Ω/sq a rezistivita se mění až o 59,5 % (graf 4.12). Opět se zde projevuje pouze děrová vodivost a Diracův bod nelze určit. Hystereze je $(9,45 \pm 1,92)\%$ a pohyblivost nosičů náboje $\mu = 185,57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Si - SiO₂ - Grafen - Al₂O₃

Na vzorek v konfiguraci Si - SiO₂ (280 nm) - Grafen je deponována vrstva Al₂O₃ o tloušťce 20 nm. Konfigurace celé struktury je Si - SiO₂ (280 nm) - Grafen - Al₂O₃ (20 nm).

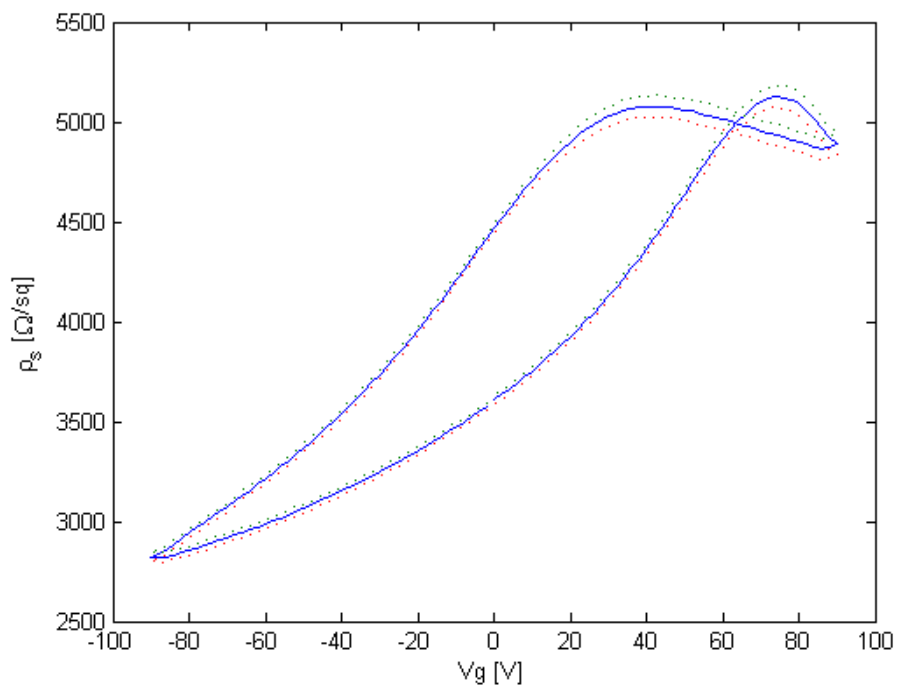


Obrázek 4.12: Rezistivita v závislosti na hradlovém napětí. Hradlové napětí se měnilo z 0 V na -90 V, poté na +90 V a zpět na nulu. Vzorek Si - SiO₂ - Al₂O₃ - Grafen. Tečkované jsou znázorněny nejistoty.

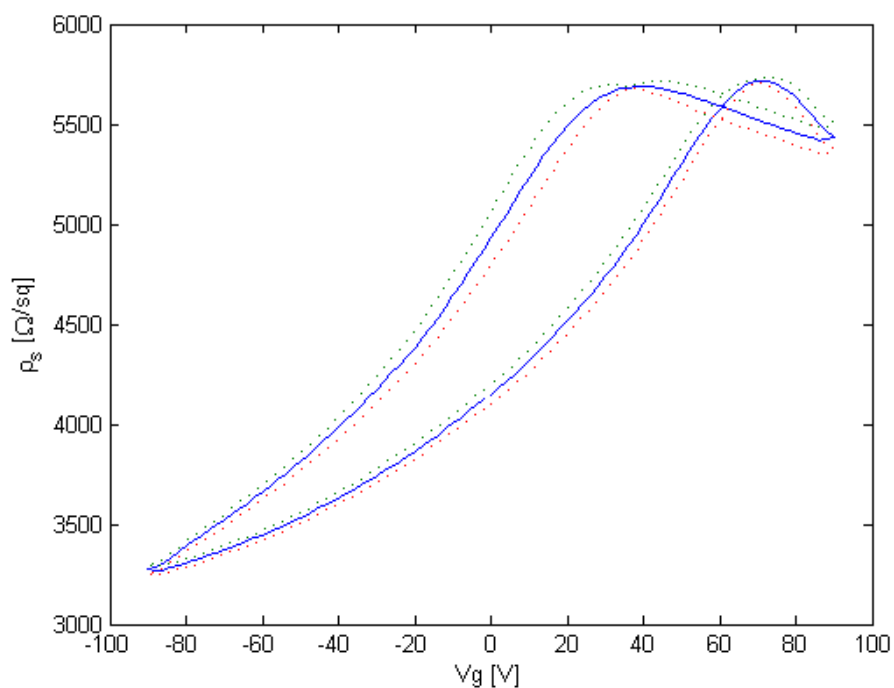
Rezistivita dosahuje hodnot v rozmezí 2800 - 5000 Ω/sq a mění se tedy o 44 % (graf 4.13). Velká je hystereze ($10,30 \pm 0,97$ %) a Diracův bod je zde určen dvakrát - při cestě od -90 V do +90 V se nachází na 40 V a při opačné cestě na 74 V. Nalevo od Diracova bodu je pohyblivost částic $\mu = 127,02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a napravo $\mu = 56,656 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Si - SiO₂ - Al₂O₃ - Grafen - Al₂O₃

Na tomto vzorku grafen leží na oxidu Al₂O₃ o tloušťce 10 nm a je pokryt druhou vrstvou Al₂O₃ o tloušťce 20 nm. Konfigurace celého vzorku je Si - SiO₂ (280 nm) - Al₂O₃ (10 nm) - Grafen - Al₂O₃ (20 nm). U tohoto vzorku nebylo možné nakontaktovat všechny zlaté plošky, ale pouze tři. Z toho důvodu se na tomto vzorku měřil odpor dvoubodovou metodou a musíme uvažovat parazitní odpory elektrod. I když je naměřená hodnota odporu v rozmezí 3200 - 5700 Ω/sq (změna o 43,86 %), jeho skutečná hodnota bude menší (graf 4.14). Při cestě od -90 V do +90 V byl Diracův bod objeven na 40 V a při opačné cestě na 70 V. Pohyblivost nosičů náboje je na levé straně od bodu $\mu = 97,25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a na pravé straně $\mu = 47,86 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hystereze je zde ($8,44 \pm 0,80$ %).



Obrázek 4.13: Rezistivita v závislosti na hradlovém napětí. Hradlové napětí se měnilo z 0 V na -90 V, poté na +90 V a zpět na nulu. Vzorek Si - SiO₂ - Grafen - Al₂O₃. Tečkovaně jsou znázorněny nejistoty.



Obrázek 4.14: Rezistivita v závislosti na hradlovém napětí. Vzorek Si - SiO₂ - Al₂O₃ - Grafen - Al₂O₃. Hradlové napětí se měnilo z 0 V na -90 V, poté na +90 V a zpět na nulu. Tečkovaně jsou znázorněny nejistoty.

Porovnávání vzorků

Všechny naměřené vlastnosti vzorků jsou sepsány do následující tabulky.

Vzorek	ρ_s [k Ω /sq]	H [%]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
Si/SiO ₂ /G	5 - 9,2	5,54 $\pm$ 1,48	2,99
Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /G	1,5 - 3,7	9,45 $\pm$ 1,92	185,57
Si/SiO ₂ /G/Al ₂ O ₃	2,9 - 5,3	9,99 $\pm$ 0,26	127,02; 56,65
Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /G/Al ₂ O ₃	3,2 - 5,7	8,44 $\pm$ 0,80	97,25; 47,86

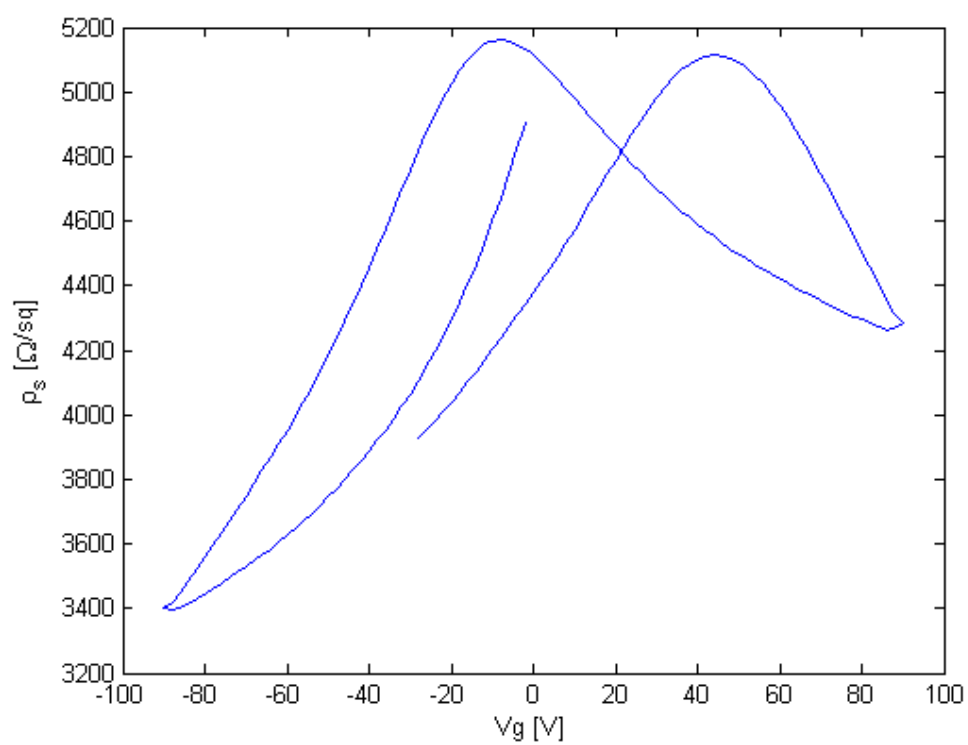
Ihned si lze všimnout, že použití oxidu Al₂O₃ ať už jako substrát nebo krycí vrstvy, má výrazný vliv na rezistivitu grafenu. U vzorku, kde grafen ležel na SiO₂, měl vrstvou rezistivitu v rozmezí 5-9,2 k Ω /sq. Po depozici vrstvy Al₂O₃ na oxid SiO₂ měl grafen za stejných podmínek (teplota, tlak, vzdušná vlhkost) měl rezistivitu v rozmezí 1,5-3,7 k Ω /sq, tedy skoro 3x menší. Dle článku [16] se během procesu depozice Al₂O₃ v ALD se za vysokých teplot grafen žihá, spolu se substrátem se „očistí“ od OH⁻ skupin tak, že reagují s kovem během depozice. Tyto skupiny se dostávají na SiO₂ ze vzdušné vlhkosti a na rozhraní grafen/SiO₂ se chovají jako nečistoty. Snižují tak střední volnou dráhu nosičů náboje a tím i jejich pohyblivost. U prvního vzorku, který neprošel tímto procesem, je pohyblivost velmi malá ($\mu = 2,99$ cm² V⁻¹ s⁻¹).

Po depozici vrstvy Al₂O₃ na oxid SiO₂ je pohyblivost nosičů náboje v grafenu 60x větší ($\mu = 185,57$ cm² V⁻¹ s⁻¹). Avšak po nanesení horní vrstvy se už takové pohyblivosti částic nedosáhlo (maximálně $\mu = 127,02$ cm² V⁻¹ s⁻¹) u konfigurace Si/SiO₂/G/Al₂O₃ a $\mu = 97,25$ cm² V⁻¹ s⁻¹). Vyžháním na 200 °C se posunul Diracův bod do nižších hodnot a byl měřitelný i na vzduchu. Obvykle se působením vzdušné vlhkosti a kyslíku opět posouvá do kladných hodnot až vymizí, zde však pravděpodobně chrání grafen krycí vrstva. V Diracově bodě je koncentrace nosičů náboje nulová a směrem do kladných hodnot se projevuje elektronová vodivost. U této vodivosti však byla pohyblivost nosičů náboje menší (u vzorku Si/SiO₂/G/Al₂O₃ je $\mu = 56,65$ cm² V⁻¹ s⁻¹ a u vzorku Si/SiO₂/Al₂O₃/G/Al₂O₃ je $\mu = 47,86$ cm² V⁻¹ s⁻¹).

Porovnáním grafů (4.11, 4.12, 4.13 a 4.14) si lze všimnout, že u vzorků s horní vrstvou oxidu Al₂O₃ má měření menší nejistotu, než u vzorků, kde grafen je přímo vystaven působení vzduchu. Lze vidět, že vzdušná vlhkost velmi ovlivňuje měření, protože reaguje s grafenovou vrstvou.

Diracovy body jsou o obou vzorků zakrytých Al₂O₃ na stejných místech (40 V a 70 V). Teoreticky (bez hystereze) by tento bod měl být jenom jeden. Tento bod se výrazně posunul oproti prvnímu cyklu měření (graf 4.15). Když se hradlové napětí měnilo z nuly na -90 V, Diracův bod byl určen na -8 V. Při cestě z -90 V do +90 V se Diracův bod posunul do 42 V. Při dalším cyklu už jsou body stabilně na hodnotách 40 V a 70 V.

V článku [16] je ještě pojednáváno o snížení hystereze po nanesení vrstvy Al₂O₃ na grafen. Pokud se budeme zabývat prvním a třetím vzorkem, kde je stejný vzorek jen s tím rozdílem, že jeden je pokryt oxidem Al₂O₃ (20 nm), tak u těchto vzorků došlo spíše k opaku. Menší hysterezi vykazoval vzorek bez žádné vrstvy Al₂O₃ (okolo 5 %). Po nanesení Al₂O₃ se hystereze dostala přibližně na 10 %. Na druhou stranu u vzorků s Al₂O₃ došlo k větším změnám rezistivity. U vzorku s konfigurací SiO₂ - Grafen byla maximální změna 37,5 %, kdežto u vzorku s konfigurací Si - SiSiO₂ - Al₂O₃ - Grafen došlo ke změně až o 59,5 %. U vzorků s horní vrstvou Al₂O₃ byla tato změna okolo 44 %.



Obrázek 4.15: Vzorek Si - SiO₂ - Al₂O₃ - Grafen - Al₂O₃, první smyčka měření. Směr je nejprve do záporných hodnot, pak do kladných.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo vytvořit grafenové nanostruktury a sledovat závislost na elektrodové konfiguraci, hradlovém napětí a použitém substrátu. V první kapitole byla vypracována studie o grafenu, jeho vlastnostech a způsobu jeho přípravy. V další kapitole byly popsány různé typy tranzistorů včetně grafenových tranzistorů, samostatná část byla věnována výpočtům elektrických vlastností.

Třetí část je experimentální a popisuje výrobu grafenových nanostruktur. Vytvořeny byly různé vzorky s různou elektrodovou konfigurací a typem substrátu. Grafen vytvořený metodou CVD byl položen na oxid SiO_2 nebo Al_2O_3 a na některé vzorky byla deponována metodou ALD další vrstva oxidu Al_2O_3 . Na horní vrstvě oxidu se v této práci nepodařilo vytvořit horní hradlovou elektrodu, tudíž jsou provedena měření pouze se spodní hradlovou elektrodou.

Odpor grafenu se měřil dvoubodovou nebo čtyřbodovou metodou. Hradlové napětí se cyklicky měnilo nejprve od 0 V do -90 V, poté od -90 V do 90 V a zpět na 0 V. Byla sledována závislost odporu. Z toho byla spočítána vrstevná rezistivita pro každý vzorek a k tomu i pohyblivost nosičů náboje a hystereze. Sledováno bylo, které nosiče náboje byly majoritní v závislosti na hradlovém napětí. Měření byla prováděna za stejných podmínek a to za pokojové teploty a atmosférického tlaku a na vzduchu.

Během depozice Al_2O_3 metodou ALD se ze substrátu a grafenu žíháním odstraní navázané OH^- skupiny, které se tam dostaly ze vzdušné vlhkosti. Tyto skupiny pak na rozhraní SiO_2 /grafen vytvářejí nečistoty, zkracují střední volnou dráhu nosičů náboje a mají negativní vliv na pohyblivost nosičů náboje. Po zahřátí a přidání oxidu Al_2O_3 se zvýšila pohyblivost částic až o dva řády a grafen měl tak mnohem menší odpor. Díky krycí vrstvě se zabránilo dalšímu ovlivnění vodivosti vzdušnou vlhkostí.

Po zakrytí struktury vrstvou oxidu Al_2O_3 byl nalezen Diracův bod a změněn typ vodivosti. Tento výsledek je neobvyklý, protože ve většině literatury se zabývají měřením ve vakuu, kde vodivost a polohu Diracova bodu neovlivňují další atomy a molekuly ze vzduchu. Pohyblivost částic byla nižší než u nezakrytého grafenu, který ležel na oxidu Al_2O_3 .

Během změny hradlového napětí docházelo k hysterezi. Předpokládalo se, že vrstvou Al_2O_3 se hystereze zmenší (viz [16]). K tomu nedošlo, naopak hystereze byla větší než u vzorku s konfigurací Si - SiO_2 - grafen.

Grafenové tranzistory s oxidem Al_2O_3 mají lepší elektrické vlastnosti, díky vyšší pohyblivosti nosičů náboje lze hradlovým napětím dosáhnout většího rozpětí odporu. Nalezen byl i Diracův bod za pokojových podmínek. Zakrytím grafenu oxidem se navíc docílilo lepší přesnosti měření. Tato měření nám dovolují zlepšit představu o procesech, které nastávají při aplikaci elektrického pole na grafenové vzorky a při jejich interakci se vzdušným prostředím.

Literatura

- [1] HAN, S., et al. High-Frequency Graphene Voltage Amplifier. *Nano Letters*. 2011, 3690-3693. DOI: 10.1021/nl2016637. ISSN 1530-6984.
- [2] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, vol. 306, issue 5696, s. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [3] NOVOSELOV, K. S. Grafén: materiály v plochem světě. *Československý časopis pro fyziku*, Vol. 62, No 1, 2012, s. 28-38.
- [4] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, Vol. 6, Issue 3, s. 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849.
- [5] KRATOCHVÍL, B. et al. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [6] ATKINS, P a J. DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [7] ZHANG, Y. et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano Today*, 2010, Vol. 5, No. 1, p. 15-20.
- [8] STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286. DOI: 10.1038/nature04969. ISSN 0028-0836.
- [9] PARK, J. a T SUDARSHAN. *Chemical vapor deposition*, 2001, Materials Park, OH: ASM International, 481 p. ISBN 08-717-0731-4.
- [10] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012.
- [11] HALLIDAY, D., R. RESNICK a J. WALKER. *Fyzika 2*. přeprac. vyd. Editor Petr Dub. Brno: VUTUM, 2013. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [12] KRATOCHVÍL, O. *Elektronika I*, 2007, Kunovice: Evropský polytechnický institut, 236 s. ISBN 978-80-7314-114-1.
- [13] SUCHÁNEK, V. *Dioda, tranzistor a tyristor názorně*, 1987, Vyd. 3., Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 303 s.
- [14] REDDY, D., et al. Graphene field-effect transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. DOI: 10.1088/0022-3727/45/1/019501. ISSN 0022-3727.
- [15] FU, W. et al. Graphene Transistors Are Insensitive to pH Changes in Solution. *Nano Letters*. 2011, 3597-3600. DOI: 10.1021/nl201332c. ISSN 1530-6984.
- [16] ZHENG, L. et al. 2014. Property transformation of graphene with Al₂O₃ films deposited directly by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*. 023112-. DOI: 10.1063/1.4861861. ISSN 0003-6951.

- [17] WANG, H., et al. Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors. *ACS Nano*. 2010, 7221-7228. DOI: 10.1021/nn101950n. ISSN 1936-0851.
- [18] ABERGEL, D. S. L., A. RUSSELL a V. I. FAL'KO. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Applied Physics Letters*. 2007, DOI: 10.1063/1.2768625. ISSN 00036951.
- [19] MICROCHEM. *PMMA datasheet* [online]. [cit. 2014-04-18]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [20] VERNON-PARRY, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*. 2000. 13(4): 40-44. DOI: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X. ISSN 09611290.

6. Seznam použitých zkratek a symbolů

ALD	Atomic layer deposition
CVD	Chemical vapor deposition
EBL	Electron beam lithography
FET	Field-effect transistor
IPA	Isopropylalkohol
P	Děrová vodivost
PMMA	Polymethylmethakrylate
MBIK	Methyl isobutyl ketone
MOSFET	Metal oxide semiconductor field-effect transistor
N	Elektronová vodivost
SEM	Scanning electron microscope