

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

GRAFENOVÉ STRUKTURY VHODNÉ PRO POLEM ŘÍZENÉ TRANZISTORY

THE GRAPHENE STRUCTURES SUITABLE FOR FIELD EFFECT TRANSISTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARKÉTA KURFÜRSTOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/14

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Markéta Kurfürstová

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Grafenové struktury vhodné pro polem řízené tranzistory

v anglickém jazyce:

The graphene structures suitable for field effect transistors

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci bakalářské práce bude provedena rešeršní studie na téma polem řízených tranzistorů na bázi grafenových struktur. Užitím elektronové litografie budou vytvořeny struktury vhodné pro přípravu grafenových polem řízených tranzistorů. Bude připravena série grafenových kanálků různých rozměrů, budou testovány různé kontakty (Au, Ag, C, ...). Na těchto strukturách budou proměřeny základní vlastnosti připravených struktur užitím SEM, AFM a Ramanovy spektroskopie.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma polem řízených tranzistorů na bázi grafenových struktur.
- 2) Příprava grafenových zúžení na povrchu SiO₂ užitím elektronové litografie.
- 3) Realizace zlatých a uhlíkových kontaktů.
- 4) Charakterizace elektrických vlastností připravených grafenových struktur.

Seznam odborné literatury:

- [1] Kim K. K., Hsu A., Jia X., Kim S. M., Shi Y., Dresselhaus M., Palacios T., et al. Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices. ACS nano, 6(10), 8583–90, (2012).
- [2] Jang C. W., Kim J. H., Kim J. M., Shin D. H., Kim S., Choi S.-H., Rapid-thermal-annealing surface treatment for restoring the intrinsic properties of graphene field-effect transistors. Nanotechnology, 24(40), 405301, (2013).

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 23.10.2013



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu



prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou grafenových struktur vhodných pro tranzistory řízené elektrickým polem. V první části je charakterizován grafen z hlediska jeho vlastností a metod přípravy. V části druhé je shrnuta polovodičová technika se zaměřením na tranzistory s grafenovou vrstvou. Následuje popis metody elektronové litografie, která byla použita při výrobě struktur. Na závěr je popsán experimentální postup přípravy grafenových struktur.

Summary

This bachelor's thesis is focused on preparation of graphene structures suitable for field effect transistors. In the first section, graphene is characterized in terms of its properties and preparation methods. The second part sums up semiconductor technology, focusing on transistors with graphene layer. Next, electron beam lithography method is presented, which had been used for preparation of the structures. Finally, an experimental procedure of graphene structures manufacture is described.

Klíčová slova

grafen, tranzistor, FET, elektronová litografie, polovodiče

Keywords

graphene, transistor, FET, electron beam lithography, semiconductors

KURFÜRSTOVÁ, M. *Grafenové struktury vhodné pro polem řízené tranzistory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 43 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

30.5.2014

Markéta Kurfürstová

Prvně bych chtěla poděkovat Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, připomínky a cenné rady během tvorby této bakalářské práce. Dále děkuji Bc. Petru Marešovi a Ing. Martinu Konečnému za jejich pomoc při analýze vzorků Ramanovou spektroskopií. Dík patří také Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za provedení depozice platinových značek a Stanovi Bárdymu za leptání vzorků v jeho plazmovém reaktoru. Největší dík patří rodině za jejich trpělivost a podporu při studiu.

Markéta Kurfürstová

Obsah

Úvod	1
1. Grafen	3
1.1. Uhlík a jeho modifikace	3
1.2. Hybridizace sp^2	4
1.3. Vlastnosti grafenu	5
1.4. Příprava grafenové vrstvy	6
1.4.1. Metoda exfoliace	7
1.4.2. Metoda chemického odlupování	7
1.4.3. Metoda CVD	8
1.4.4. Metoda MBE	9
1.5. Ramanovo spektrum grafenu	9
2. Polovodičové součástky	11
2.1. Polovodiče typu N a P	11
2.2. P-N přechod	13
2.3. Tranzistor	14
2.3.1. Bipolární tranzistor	14
2.3.2. Unipolární tranzistor	14
2.3.3. Grafenové FE tranzistory	16
3. Elektronová litografie	21
3.1. Rastrovací elektronová mikroskopie	22
4. Příprava grafenových struktur	23
4.1. Příprava vzorku pro elektronovou litografii	23
4.2. Vytvoření struktury elektronovou litografií	24
4.3. Zkušební struktury	25
4.4. Výroba a přenos grafenu	27
4.5. Struktury vyrobené na grafenu	28
4.6. Leptání grafenu kyslíkovým plazmatem	28
4.7. Hotové grafenové struktury	30
4.8. Kontaktování grafenového kanálu	30
Závěr	35
Autorkou řešené projekty	37
Literatura	39

Úvod

Tato práce se zabývá zpracováním grafenu vyrobeného metodou CVD a jeho použitím v technologii polovodičů. Grafen je dvoudimenzionální krystalová struktura s výjimečnými vlastnostmi. Poprvé byl separován v roce 2004 vědci z Manchesterské univerzity [1], kterým byla za tento objev udělena Nobelova cena. Velké množství jeho vlastností (tvrdost, pevnost, pružnost, vysoká elektrická a teplotní vodivost, ...) ho předurčuje k tomu, aby v budoucnu nahradil dnes běžně používané materiály. Průhlednosti, vodivosti a pružnosti grafenu by se dalo využít například při výrobě ohebné elektroniky.

Díky svým elektronickým vlastnostem je grafen považován za vhodný materiál pro výrobu vysokofrekvenčních FE tranzistorů. Velká hodnota mobility nosičů náboje v grafenu je způsobena absencí pásu zakázaných energií. Na jednu stranu je tato vlastnost přínosná, jelikož jsou nosiče náboje schopny rychle reagovat na měnící se napětí. Na druhou stranu kvůli ní nejdou grafenové tranzistory přepnout do stavu „vypnuto“. Tím pádem nejsou použitelné jako spínače. V současnosti se studium grafenových tranzistorů zaměřuje na úpravu pásové struktury grafenu, aby mohly být tranzistory použity v praxi a zároveň neztratily své unikátní vlastnosti.

První část práce se zabývá popisem grafenu. Pojednává o vazbách mezi atomy uhlíku tvořících grafen, o jeho vlastnostech a také o tom, jakým způsobem jej lze separovat. Také je zde popsána metoda Ramanovy spektroskopie, která je použita k charakterizaci grafenové vrstvy.

V druhé části jsou charakterizovány polovodičové materiály a jejich využití v tranzistorových součástkách. Zaměřuje se především na popis FE tranzistorů využívajících grafenové vrstvy, jejich vlastnosti a problematiku.

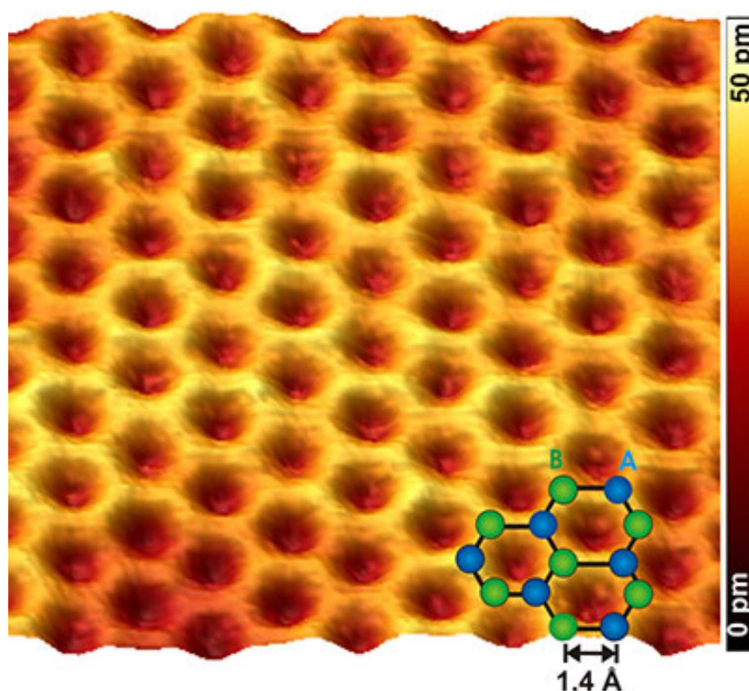
Třetí část se věnuje technologii elektronové litografie. Rovněž je zde popsán rastrovací elektronový mikroskop jakožto jedno ze zařízení používaných k tvorbě struktur elektronovou litografií.

Poslední část práce je zaměřena na tvorbu grafenových struktur. Je zde naznačen postup vedoucí k přípravě úzkých grafenových kanálů, ze kterých lze po přivedení kontaktů vytvořit FE tranzistor. Popisuje přípravu grafenu metodou CVD, jeho zpracování elektronovou litografií a následné leptání kyslíkovým plazmatem. Obsahuje fotografie zhotovených struktur a jejich analýzu Ramanovou spektroskopií.

1. Grafen

Grafen je 2D krystalografická struktura uhlíku, ve které jsou jednotlivé atomy s hybridizací sp^2 uspořádány do tvaru šestiúhelníku (obrázek 1.1). Po mnoho let byl grafen pouze záležitostí teoretických úvah, potřebných k popisu vlastností jiných modifikací uhlíku, např. grafitu, fullerenu [2] nebo uhlíkových nanotrubic [3]. Dlouhou dobu byla předpokládána nestabilita grafenové struktury kvůli teplotním kmitům mřížky. Tyto tepelné vibrace měly zabránit pravidelnému krystalickému uspořádání na velké ploše.

Avšak v roce 2004 se podařilo vědcům K. Novoselovovi a A. Geimovi grafenovou vrstvu separovat [1]. Užitím lepicí pásky byli schopni oddělit nejprve tenkou vrstvu uhlíku, kterou se jim posléze podařilo ztenčit až na tloušťku odpovídající jednomu atomu. Po tomto úspěchu se na grafen zaměřila celosvětová pozornost. Grafen se jeví mimořádným z hlediska jeho fyzikálních vlastností. Je vyhledáván například pro svou vysokou mobilitu elektronů, chemickou inertnost, velkou tepelnou vodivost a optickou propustnost [4].



Obrázek 1.1: Povrch grafenu zobrazený metodou rastrovací tunelovací mikroskopie (STM: *scanning tunnelling microscopy*). Převzato z [5].

1.1. Uhlík a jeho modifikace

Uhlík je čtyřvazný prvek, patřící do skupiny prvků známých již od starověku. V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve více krystalových modifikacích. Nejčastější modifikací je grafit,

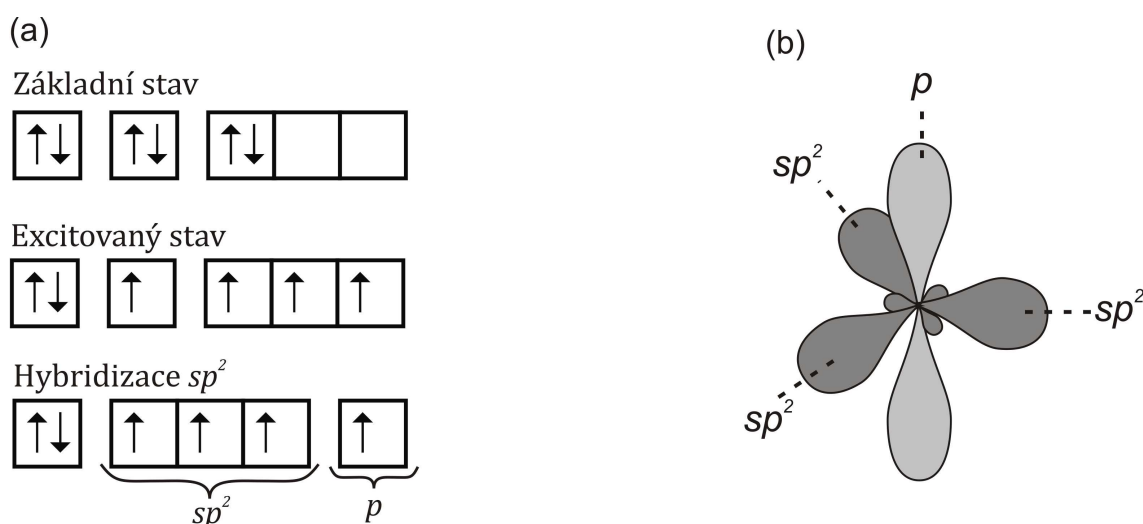
1. GRAFEN

poté amorfnní uhlík¹ nebo diamant. Díky jeho schopnosti vytvářet stabilní kovalentní vazby s jinými atomy, včetně jeho samého, tvoří sloučeniny uhlíku většinu známých chemických sloučenin. Vytváří totiž dlouhé řetězce s rozvětvenou nebo cyklickou strukturou, které jsou základem všech organických sloučenin.

Elektronová konfigurace uhlíku je $1s^2 2s^2 2p^2$. Každý uhlík má tedy šest elektronů. Orbital $1s^2$ obsahuje dva silně vázané elektrony, které se nepodílejí na tvorbě vazeb. Zbývající čtyři elektrony v orbitalech $2s^2$ a $2p^2$ jsou valenční a k jádru jsou vázány slabě. Orbitály $2s$ a $2p$ se liší jak svou energií, tak i tvarem. Rozdíl mezi vyšší hladinou energie $2p$ a nižší hladinou $2s$ je malý v porovnání s vazebnou energií. Z těchto důvodů se mohou vlnové funkce čtyř elektronů vzájemně sjednocovat. Tímto se mění obsazení $2s$ a třech $2p$ orbitalů tak, aby se zvýšila vazebná energie uhlíkového atomu s jeho sousedními atomy. Toto tvarové a energetické sjednocování atomových orbitalů se nazývá hybridizace atomu [3].

1.2. Hybridizace sp^2

Při hybridizaci sp^2 jsou hybridizovány dva $2p$ orbitály a orbital $2s$. Vznikají tři orbitály sp^2 o stejné energii a jeden orbital p . Schéma postupu hybridizace je na obrázku 1.2 (a). Jednotlivé elektronové páry ve valenční vrstvě se rozmisťují tak, aby byly od sebe co nejdál a co nejméně se odpuzovaly. Osy tří orbitalů sp^2 tedy leží v jedné rovině a směřují do vrcholů rovnoramenného trojúhelníku. Nehybridizovaný orbital p leží kolmo k rovině definované osami třech hybridizovaných orbitalů, obrázek 1.2 (b). Překrytím dvou sp^2 orbitalů různých atomů vznikne silná vazba σ , kde největší hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu je na spojnici jader. Na druhou stranu, překrytím orbitalů p vznikne slabší vazba π a π^* . U této vazby je největší hustota pravděpodobnosti výskytu elektronů mimo spojnici jader.

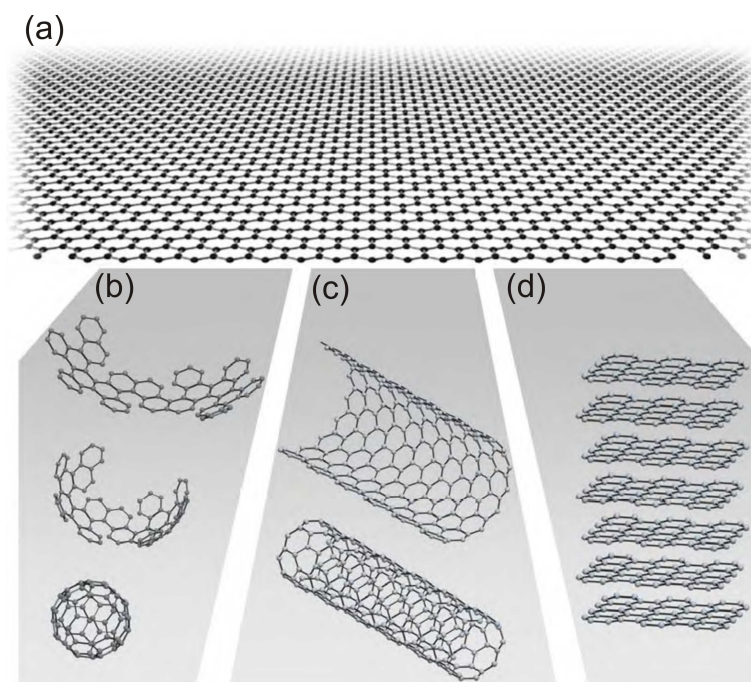


Obrázek 1.2: (a) Schematické uspořádání elektronů u sp^2 hybridizace uhlíkové molekuly, (b) schéma hybridizovaných elektronových orbitalů atomu uhlíku.

¹Amorfnní uhlík ovšem není krystalová struktura.

1.3. Vlastnosti grafenu

Grafen tvoří jednoatomární vrstva uhlíku, jejíž teoretická tloušťka je asi 0,34 nm a rozvinutá plocha povrchu až $2.6 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Disponuje vynikající tepelnou vodivostí ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a jeho elektrony také vysokou pohyblivostí ($15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) při pokojové teplotě. Pohyblivost nosičů náboje v grafenu je asi desetkrát větší než u komerčně vyráběného křemíku. Navíc nezávisí silně na teplotě. Jeho hustota je pouze 22 kg m^{-2} a hodnota mechanického napětí 1060 GPa [4, 3]. O grafenu se dá uvažovat jako o 2D základní struktuře, ze které se skládají uhlíkové látky všech dalších rozměrů. Může být zabalen do kuličky jako 0D fulleren, zatočen jako 1D nanotrubičky, nebo také poskládán ve vrstvách na sebe do formy 3D grafitu (obrázek 1.3).



Obrázek 1.3: Schematické znázornění uhlíkové struktury, (a) grafenu, (b) fullerenu, (c) uhlíkové nanotrubičky, (d) grafitu. Převzato z [6].

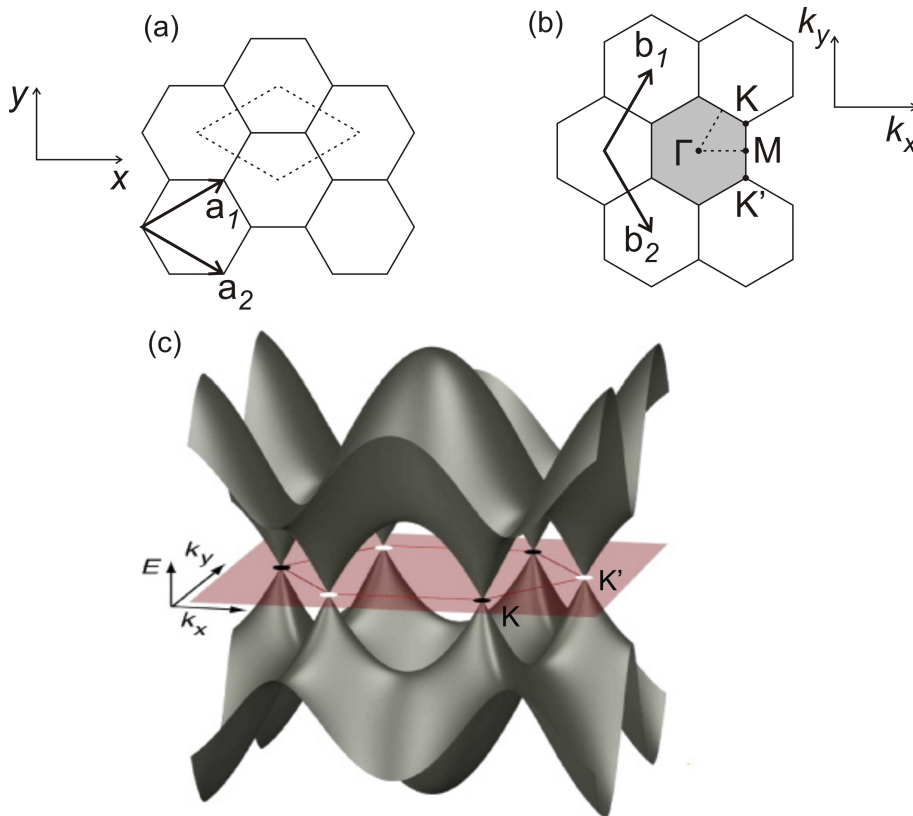
Mechanické vlastnosti grafenu závisí na jeho rozměrech. Grafenová vrstva je značně odolná při namáhání tahem a snadno se ohýbá. Proto se grafen pod vlivem přitažlivých van der Waalsových sil přizpůsobí každému povrchu [7]. Přenesení grafenové vrstvy na substrát bez toho, aby byl naprosto plochý bez jakýchkoliv záhybů a vln, je velmi obtížné. Dokonce i grafen připravený růstem zrn na kovových substrátech není dokonale rovný. Záhyby se na něm tvoří v důsledku různé teplotní roztažnosti obou látek [8].

Další z důvodů, proč se grafen jeví velmi perspektivně, je jeho unikátní charakter nosičů náboje. Ve fyzice pevných látek nám obvykle k popisu elektronických vlastností látky stačí Schrödingerova rovnice. Nicméně při teoretickém popisu grafenu a jeho nosičů náboje je nutno vzít v úvahu relativistické chování částic. Jednodušeji a přirozeněji se popisuje pomocí Diracovy rovnice. I když na elektronech pohybujících se v okolí uhlíkových atomů není nic relativistického, jejich interakce s periodickým potenciálem grafenové šestiúhelníkové struktury dává vzniknout novým kvazičásticím, které se pro nízké energie dají přesně popsat (2+1)-dimenzionální Diracovou rovnicí s efektivní rychlostí světla $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Tyto kvazičástice se nazývají Diracovy fermiony s nulovou hmotností a můžeme se na ně

1. GRAFEN

dívat jako na elektrony, které ztratily svou hmotnost, nebo neutrina, která získala náboj e [6].

Grafen se dá klasifikovat jako polovodič s nulovým zakázaným pásem, jehož valenční a vodivostní pásy se dotýkají ve dvou bodech Brillouinovy zóny² (Diracovy body $\mathbf{K}$ a $\mathbf{K}'$, obrázek 1.4). Tato skutečnost vyplývá ze symetrie grafenové struktury. V bodech $\mathbf{K}$ a $\mathbf{K}'$ se překrývají hybridizované orbitály p a vytvářejí π a π^* vazbu [1], která zajišťuje energiové spektrum bez zakázaného pásu.



Obrázek 1.4: (a) Schéma primitivní buňky (vyznačena čárkovanou čarou), $\mathbf{a}_1$ a $\mathbf{a}_2$ jsou primitivní vektory. (b) Šedý šestiúhelník značí Brillouinovu zónu, $\mathbf{b}_1$ a $\mathbf{b}_2$ jsou primitivní vektory reciprokého prostoru a body $\mathbf{K}$ a $\mathbf{K}'$ jsou tzv. Diracovy body. Převzato z [3]. (c) Pásová struktura grafenu. Červenými čarami je naznačena Brillouinova zóna. Vodivostní a valenční pás tvoří kužely dotýkající se v Diracových bodech. Převzato z [9].

1.4. Příprava grafenové vrstvy

V současné době existuje mnoho metod přípravy grafenových vrstev. Mezi nepoužívanější patří:

- exfoliace,
- chemické odlupování nebo štěpení,

²Vedeme-li kolmé řezy v polovině spojnic daného mřížového bodu reciproké mřížky se sousedními body, dostaneme základní buňku označovanou jako Brillouinova zóna. Elektronová pásová struktura v recipročném prostoru bývá obvykle popisována pomocí významných bodů z této zóny.

- chemická depozice z plynné fáze³,
- depozice uhlíku pomocí epitaxe z molekulárních svazků⁴.

V dalších odstavcích budou tyto metody popsány podrobněji.

1.4.1. Metoda exfoliace

V současné době se jedná o metodu přípravy nejkvalitnějších krystalů grafenu, které se z grafitu získávají mikromechanickým odlupováním. Tato metoda byla popsána K. Novoselovem, který za ni získal Nobelovu cenu. Ve všech případech, kdy je grafen získáván přímo z kusu grafitu, je zdrojem materiál vytěžený ze země nebo grafit nacházející se na povrchu roztaveného železa při výrobě oceli. Grafit může být v principu považován za hromadu jednotlivých na sobě ležících grafenových vrstev. Zatímco výroba kvalitního grafitu vyžaduje velmi vysoké teploty (přes 3000 K pro HOPG⁵ a skoro 1300 K při výrobě oceli), grafen lze vyrobit i při pokojových teplotách [7].

Nejjednodušší způsob výroby grafenu je tzv. exfoliace s užitím lepicí pásky, kterou K. Novoselov a A. Geim použili k přípravě prvních vzorků grafenu. Jedná se o velmi levnou metodu přípravy, při níž je vrstva vysoce kvalitního grafitu odloupnuta lepicí páskou, která je potom přiložena na povrch substrátu. Pokud je adhezní síla grafenové vrstvy a substrátu větší než síla mezi jednotlivými grafenovými vrstvami, může dojít k oddělení jednoatomární grafenové vrstvy na povrch substrátu [1].

Principiálně při této metodě může být použit jakýkoliv substrát, pokud má dostatečnou adhezní sílu vůči grafenu. Optická mikroskopie je nejpoužívanější způsob detekce grafenové vrstvy o mikrometrových rozměrech, a proto jsou některé substráty pro tento účel vhodnější. Nejpoužívanějším materiálem je Si s 280nm vrstvou termického oxidu SiO₂. Takto tlustá vrstva SiO₂ dokáže vytvořit až 15% kontrast mezi vrstvou a substrátem pro některé vlnové délky [10]. Na obrázku 1.5 je znázorněna závislost kontrastu na vlnové délce světla a tloušťce oxidu.

Následně bylo ovšem zjištěno, že grafenová zařízení na SiO₂ substrátech mají poněkud neuspořádanou strukturu, lokální fluktuace ve Fermiho energii a disponují relativně malou pohyblivostí nosičů náboje. Dalším používaným substrátem je hexagonální nitrid boritý (h-BN). Grafen na jeho povrchu neobsahuje tolik poruch jako na SiO₂, proto je vhodnější. Na druhou stranu nevýhodou h-BN je velmi malý kontrast grafenu. Tudíž lze opticky velice špatně rozpoznat [7].

1.4.2. Metoda chemického odlupování

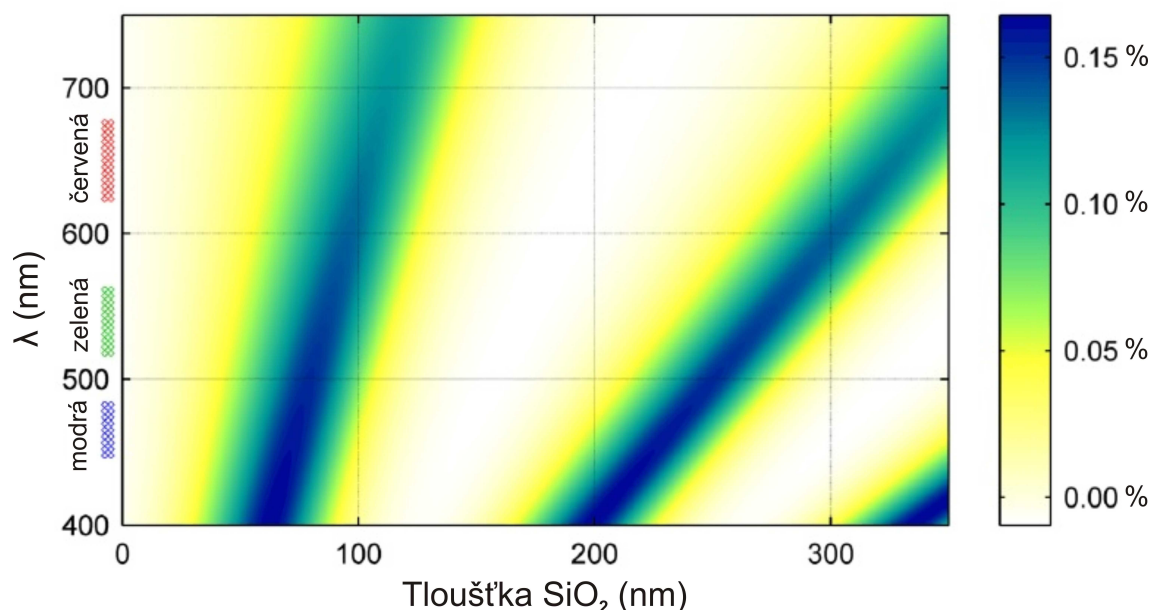
Nejbližší metodě mikromechanické exfoliace je chemické odlupování, které má kořeny již v roce 1859 ve studiích profesora Brodieho [12]. Tato metoda vytváří velice tenké, někdy dokonce jednovrstvé, vločky oxidu grafitu, které mohou být potom redukovány na grafen. Grafenové vločky vyrobené touto metodou mají mnoho poruch nejen na okrajích, ale i na povrchu. I když tyto poruchy mohou mít význam při výrobě kompozitních materiálů, pro grafen jako vodivou součást elektronických přístrojů jsou velmi nežádoucí.

³Metoda CVD (*chemical vapor deposition*)

⁴Metoda MBE (*molecular beam epitaxy*)

⁵*Highly oriented pyrolytic graphite* - nejkvalitnější syntetický grafit

1. GRAFEN



Obrázek 1.5: Kontrast grafenu jako funkce vlnové délky světla a tloušťky SiO₂ vrstvy. Měřítka na pravé straně zobrazuje očekávaný kontrast. Převzato z [11].

1.4.3. Metoda CVD

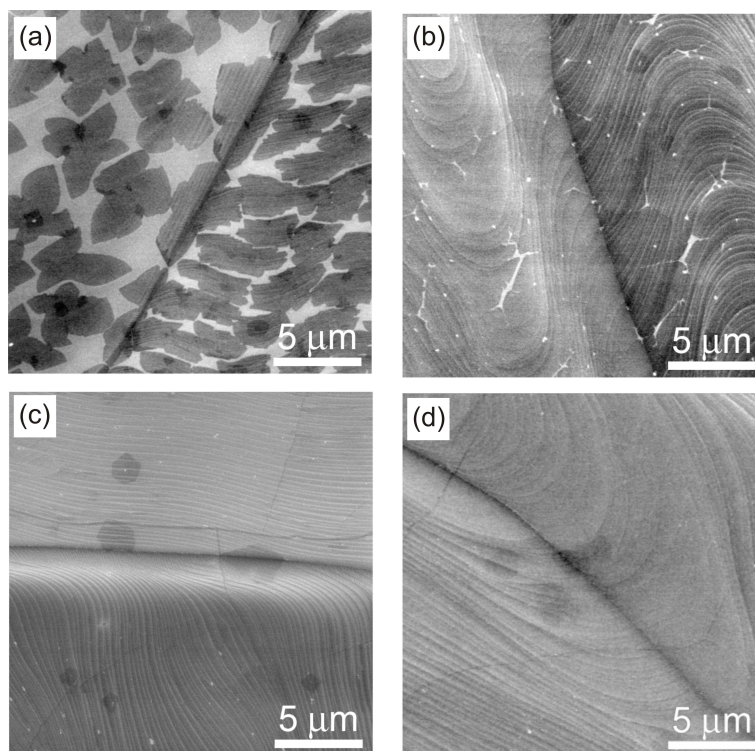
Růst grafenových vrstev na podpůrných substrátech je v současnosti považován za jeden z procesů, který by se v budoucnu mohl používat k produkci grafenu v polovodičovém průmyslu. Při této CVD metodě se za vysoké teploty na povrchu podpůrného substrátu (katalyzátoru) rozkládají krátké uhlovodíkové molekuly (metan, acetylen, ...). Mezi nej-používanější katalyzátory patří niklové nebo měděné krystaly nebo polykrystalické fólie.

Růst grafenu na niklu je omezen malou velikostí zrn a přítomností více vrstev na hranicích zrn [13]. Během přípravy uhlík difunduje dovnitř niklového substrátu a po ochlazení precipituje na povrch. Nastavení optimálních parametrů pro vznik rovnoměrné jednoatomární vrstvy grafenu je velmi obtížné. Proto se častěji jako katalyzátor používá měď.

Uhlík má v mědi malou rozpustnost a jen velmi malé množství difunduje dovnitř měděného substrátu. Grafenová vrstva je tvořena převážně uhlíkem, který na povrch adsorboval. Během procesu se grafenová zrna, která mohou mít různou orientaci, postupně spojují do ucelené rovnoměrné vrstvy, obrázek 1.6. Grafen vyroben za teploty $T = 1000^\circ\text{C}$ s použitím směsi metanu a vodíku byl na povrchu tvořen jednoatomární vrstvou grafenu s méně než 5 % dvou- až třívrstevnými grafenovými vločkami [14].

Takto připravený grafen lze potom ze substrátu přenést na jiný substrát. Přenos může být realizován pomocí tzv. mokré metody, kde je nejprve z důvodů růstu grafenu na obou stranách měděné fólie potřeba jej z jedné její strany odleptat. To lze provést například v kyslíkovém plazmatu. Grafen na substrátu je následně pokryt vrstvou roztoku PMMA⁶ a chlorbenzenu. Vzorek je poté ponořen do roztoku dusičnanu železitého asi na 12 hodin. Tím je odleptán měděný substrát. Výsledná vrstva grafenu a PMMA je omyta deionizovanou vodou a umístěna na cílový substrát. Nakonec je PMMA odleptáno acetonem [15].

⁶Polymetylmetakrylát, běžně známý jako tekuté plexisklo.



Obrázek 1.6: Obrázky grafenu na měděném substrátu pro různé časové intervaly pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). (a) $t = 1$ min, (b) $t = 2,5$ min, (c) $t = 10$ min a (d) $t = 60$ min. Převzato z [14].

1.4.4. Metoda MBE

Metoda MBE využívá svazků atomů nebo molekul v prostředí s ultravysokým vakuem⁷ jako zdrojů materiálu pro vrstvu rostoucí na krystalickém substrátu. Substrát lze nahřívat na zvýšenou teplotu a tímto způsobem dodat dopadajícím částicím dostatečné množství energie, kterým lze ovlivnit charakter a fyzikální vlastnosti výsledné vrstvy. Prostředí ultravysokého vakua zajišťuje minimální kontaminaci povrchu rostené vrstvy.

Částice se ve vakuu pohybují téměř bez kolizí tzv. efuzním tokem a na konci své dráhy narazí buď na substrát, nebo na studený povrch vakuové komory. Zde kondenzují a jsou čerpáním bezpečně odstraněny ze systému. Doba vystavení substrátu svazku atomů nebo molekul je ovládána clonou, což umožňuje přesně kontrolovat složení rostoucí vrstvy. Složení svazku lze dokonce změnit za dobu kratší, než je potřeba k růstu jednoatomární vrstvy [16].

Grafen byl pomocí metody MBE připraven na substrátu karbidu křemíku (SiC), který byl leštěním zbaven povrchových defektů. Jedna jeho strana byla pokryta wolframem pro snadnější bezkontaktní přenos tepla radiací v UHV komoře. Svazek byl tvořen atomy uhlíku sublimujícími ze zahřátého grafitového (HOPG) vlákna. Teplota růstu byla udržována mezi 1000 - 1100 °C [17].

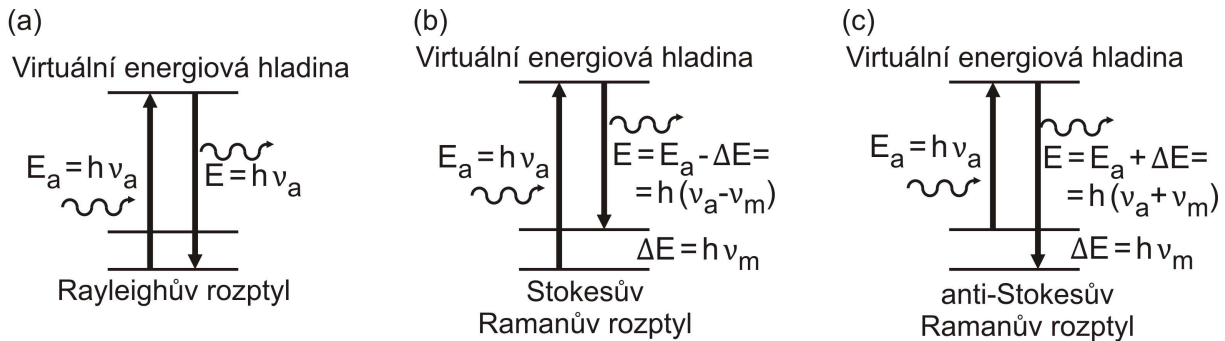
1.5. Ramanovo spektrum grafenu

Ramanova spektroskopie je technika založená na ne pružném rozptylu monochromatického světla, nejčastěji laseru. Fotony laserového světla jsou absorbovány vzorkem a následně

⁷UHV (*ultra-high vacuum*), tlak $p_{\text{UHV}} < 5 \times 10^{-6}$ Pa.

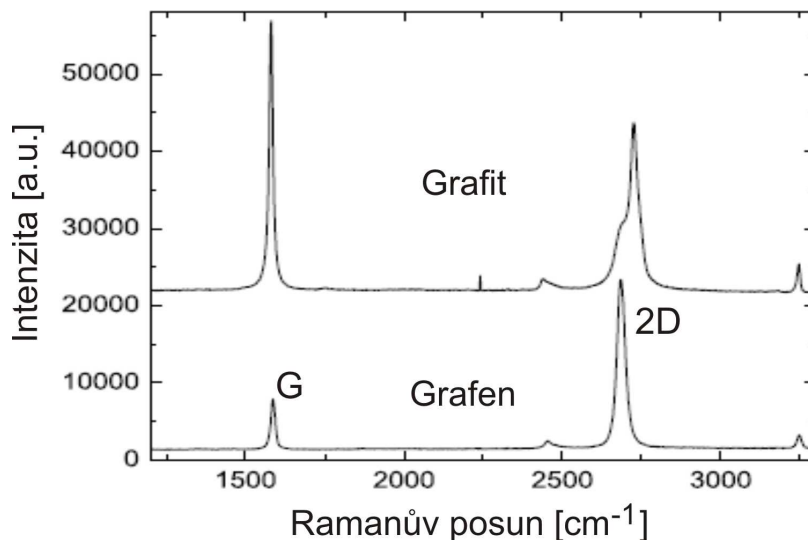
1. GRAFEN

emitovány. Většina emitovaných fotonů má stejnou energii jako dopadající fotony. Elektron je excitován dopadajícím fotonem ze základního do virtuálního stavu a při návratu zpět na základní stav vyzáří foton o stejné frekvenci. Jedná se o pružný rozptyl a nazývá se Rayleighův (obrázek 1.7 (a)). Malá část fotonů je ovšem rozptýlena nepružně. U nepružného rozptylu mohou nastat dvě situace: elektron nacházející se na základní hladině je vybuzen na virtuální hladinu. Poté spadne na první excitovanou hladinu a je vyzářen foton o nižší frekvenci (Stokesův Ramanův rozptyl, obrázek 1.7 (b)). Nebo elektron nacházející se na první excitované hladině po excitaci spadne na základní hladinu a vyzářený foton má vyšší frekvenci (anti-Stokesův Ramanův rozptyl, obrázek 1.7 (c)).



Obrázek 1.7: Schéma Rayleighova (a) a Ramanových Stokesových (b) a anti-Stokesových (c) rozptylů.

Ramanovo spektrum grafenu obsahuje dva významné píky, jak lze pozorovat na obrázku 1.8. První, ležící na hodnotě zhruba 1582 cm^{-1} , se nazývá G-pík, který znázorňuje sp_2 hybridizaci uhlíkových atomů. Další pík se nachází na hodnotě zhruba 2700 cm^{-1} a je charakteristický pro jednu vrstvu grafenu. Nazývá se 2D-pík (někdy G'-pík) a u grafenu je vždy větší než G-pík. Pro rostoucí počet grafenových vrstev se G-pík posunuje doprava a rozšiřuje se. Ve spektru se někdy může nacházet ještě třetí pík charakterizující přítomné defekty. Nazývá se D-pík a na kvalitních vzorcích grafenu se téměř nevyskytuje [18].



Obrázek 1.8: Porovnání Ramanova spektra grafenu a grafitu. Převzato z [19].

2. Polovodičové součástky

Materiály lze rozdělit do tří základních skupin – vodiče, izolanty a polovodiče. Vodiče jsou takové materiály, které samy o sobě vedou elektrický proud. Obsahují volné částice s elektrickým nábojem. Zpravidla jsou nosiči náboje elektrony, ale mohou jimi být i kladné nebo záporné ionty (např. v oxidu zirkoničitém ZrO_2). Nejčastěji používanými vodiči je např. měď, hliník nebo stříbro. Na druhou stranu materiály, které elektrický proud nevedou, se nazývají izolanty. Ideální izolant je látka absolutně nevodivá, která neobsahuje žádné nosiče náboje. V reálném izolantu se ve skutečnosti vždy vyskytuje alespoň malé množství nosičů náboje, tím pádem jím po přiložení elektrického pole prochází velmi malý proud. K izolantům řadíme například umělé hmoty, sklo, keramiku.

Třetí skupinou materiálů jsou polovodiče. Jejich elektrická vodivost závisí na vnitřních či vnějších podmínkách a těmito podmínkami se dá snadno ovlivnit. Těmto materiálům můžeme z vnějšku dodat energii, nejčastěji tepelnou, elektrickou nebo světelnou. Vnitřní podmínky lze ovlivnit příměsí jiného materiálu. Mezi nejběžnější polovodiče patří křemík, germanium nebo selen.

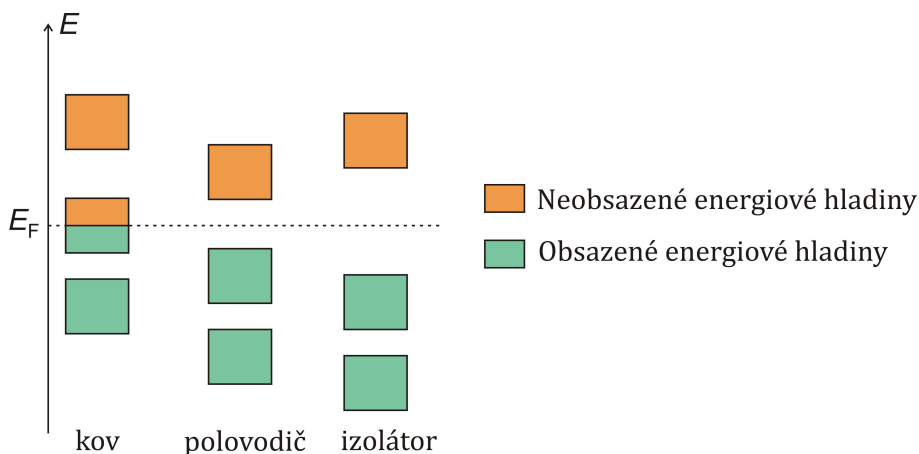
2.1. Polovodiče typu N a P

Porovnáme-li závislost rezistivity na teplotě polovodiče a vodiče zjistíme, že s rostoucí teplotou rezistivita polovodiče klesá, naproti tomu rezistivita vodiče roste. Tento jev lze vysvětlit pomocí pásové teorie pevných látek. Energie elektronu v atomu je kvantována, což znamená, že elektron může obsadit pouze hladiny s určitou energií. Jestliže jsou tyto hladiny blízko sebe (rozdíly mezi energiemi jsou velmi malé), lze soubor těchto blízkých hladin považovat za energiový pás. Důležitou skutečností je existence tzv. zakázaného energiového pásu, kde se elektrony s danou energií nesmí vyskytovat. Podle Pauliho vylučovacího principu elektrony zaplňují pásovou strukturu od nejnižší energie po vyšší tak, aby na každé přístupné energiové hladině bylo pouze dva elektrony.

V pásové teorii je velmi důležitá tzv. Fermiho hladina (s příslušející Fermiho energií¹). Pro $T = 0 \text{ K}$ je to poslední zcela zaplněná hladina. Všechny energiové hladiny pod ní jsou plné a všechny hladiny nad ní jsou prázdné. Pro vyšší teploty je tak označována hladina, kde je pravděpodobnost zaplnění 50 %. Elektrony v okolí Fermiho hladiny mohou přeskakovat do vyšších volných energiových pásů, kdežto elektrony s nízkými energiemi nemají kde přeskóčit, protože hladiny nad nimi jsou již obsazeny. Pozice Fermiho hladiny v pásové struktuře určuje vodivý charakter materiálu, obrázek 2.1. V materiálu bývá více energiových pásů. Velmi zajímavé jsou především dva - valenční a vodivostní. Valenční pás obsahuje nejvyšší zaplněnou energiovou hladinu, vodivostní je prázdný pás hned za valenčním. V izolantech a polovodičích jsou tyto pásy rozděleny energiovou mezerou -

¹Fermiho energie je definována jako energie nejvyššího zaplněného energiového pásu systému elektronů v základním stavu.

2. POLOVODIČOVÉ SOUČÁSTKY



Obrázek 2.1: Schéma pásové struktury kovů, polovodičů a izolátorů. E_F značí energii Fermiho hladiny (Fermiho energie).

pásem zakázaných energií. V kovech nejsou vodivostní a valenční pás odděleny. Částečně se překrývají a společně tvoří tzv. vodivostně-valenční pás, obrázek 2.1.

V kovech (nejtypičtějších zástupcích vodičů) leží Fermiho hladina blízko středu vodivostně-valenčního pásu. Po přiložení elektrického napětí kovem protéká proud. Elektrony na Fermiho hladině mají nad sebou plno dostupných prázdných hladin, na které mohou přeskóčit. Odpor v kovech je způsoben termálním pohybem iontů, v jejichž okolí se elektrony pohybují a rozptylují se. Čím vyšší je teplota, tím více ionty vibrují a elektrony se více rozptylují.

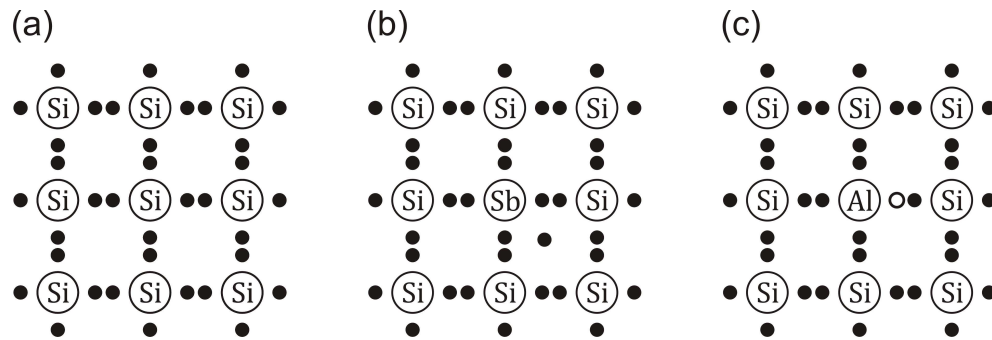
Na druhou stranu, v polovodičích s vlastní vodivostí (bez příměsí) leží Fermiho hladina v pásu zakázaných energií mezi valenčním a vodivostním pásem. To znamená, že při teplotě $T = 0\text{ K}$ je valenční pás zcela zaplněn, elektrony nemají kam přeskakovat a odpor je teoreticky nekonečný. Nicméně při zvyšování teploty elektrony získají dostatek energie pro překonání pásu zakázaných energií, tudíž koncentrace nosičů náboje ve vodivostním páse se zvyšuje.

Rezistivita, respektive i vodivost, polovodiče se dá ovšem ovlivnit i dopováním. Dopování je proces, při kterém se do krystalové mřížky polovodičového materiálu zavádí malé množství příměsových atomů. Tímto vznikne dopovaný materiál, který může být typu N a P². Princip dopování je znázorněn na obrázku 2.2.

Pro ilustraci vezměme křemík se čtyřmi valenčními elektrony, které se podílejí na tvorbě vazeb. Jeden atom v krystalové mřížce křemíku nahradíme atomem s pěti valenčními elektrony (např. fosforem nebo antimonem). Čtyři valenční elektrony atomu fosforu utvoří vazbu s čtyřmi valenčními elektrony křemíku. Pátý nevyužitý elektron je slabě vázán k jádru fosforu a může lehce excitovat a přeskóčit do vodivostního pásu, kde se může podílet na vodivosti. Atom fosforu v tomto případě nazýváme „donorem“. Polovodiče, které jsou dopovány donory, se nazývají polovodiče typu N a hlavními nosiči elektrického proudu jsou elektrony.

Pokud do krystalové mřížky křemíku dodáme prvek se třemi valenčními elektrony (např. bor nebo hliník), vznikne polovodič typu P. Valenční elektrony křemíku mohou utvořit vazbu pouze se třemi valenčními elektrony hliníku, přičemž u čtvrté vazby chybí elektron a vznikne zde „díra“. Stačí jen málo energie k tomu, aby sousední elektron tuto „díru“ zaplnil. Na jeho původním místě však vznikne nová „díra“. Takto se mohou

²Od slov negativní a pozitivní.



Obrázek 2.2: Schématické znázornění dopování polovodičů. Černými tečkami jsou vyznačeny elektrony. (a) Krystalová mřížka čistého křemíku. (b) Nahrazení jednoho atomu křemíku atomem antimonu s pěti valenčními elektrony. Pátý elektron neúčastní se žádné vazby může být snadno excitován do vodivostního pásu. (c) Nahrazení jednoho atomu křemíku atomem hliníku se třemi valenčními elektrony. V jedné vazbě chybí elektron, vzniká tedy „díra“. Do ní může přeskočit elektron ze sousední vazby a díra se tak může pohybovat krystalovou mřížkou.

„díry“ pohybovat skrz materiál. V polovodičích typu P jsou majoritními nosiči právě tyto „díry“. V tomto případě příměsový atom nazýváme „akceptorem“.

2.2. P-N přechod

P-N přechod vznikne na místě rozhraní dvou polovodičových materiálů dopovaných z jedné strany donory a z druhé akceptory. Pro zjednodušení si představme, že na sebe přitlačíme polovodič typu N a polovodič typu P. Jelikož je v polovodiči typu N mnoho volných elektronů, elektrony na hranici přechodu mohou difundovat do polovodiče typu P a zaplňovat „díry“. Dochází k tzv. rekombinaci. Podobně ale difundují přes rozhraní opačným směrem děrové nosiče náboje. Pohyby obou nosičů tvoří difuzní proud.

Difuze elektronů a děrových nosičů náboje přes rovinu přechodu vytváří na každé straně prostorový náboj. Elektrony, které difundují do části P, za sebou nechávají kladně nabitě nepohyblivé ionty. Původně je přebytečný elektrický náboj iontů kompenzován volnými elektrony, ty ale postupně mizí, a tak tento efekt zaniká. Na straně N se proto blízko roviny přechodu tvoří kladný prostorový náboj. Podobný proces se odehrává i v polovodiči typu P. Když se do této oblasti dostane volný elektron, spojí se s iontem, kterému chybí jeden elektron pro vytvoření vazby. Tímto se na straně P v oblasti přechodu vytváří záporný prostorový náboj. Tyto dvě oblasti prostorových nábojů tvoří tzv. ochuzenou zónu. Prostorový náboj vytvořený difuzí elektronů a děr vytváří na ochuzené zóně elektrické pole směřující z oblasti N do oblasti P. Toto napětí brání další difuzi. Každý elektron, který se přiblíží ochuzené zóně, se zároveň přiblíží k oblasti nízkého potenciálu, proto se obrátí zpět na stranu N. Díry jsou zase odpuzovány na stranu P oblastí s vyšším potenciálem.

Pokud na oblast N přivedeme záporné napětí ze zdroje (stejně nebo větší než difuzní), začne přechodem procházet proud. Důvodem je, že záporné napětí odpuzuje elektrony z oblasti N přes přechod do oblasti P a podobně kladné napětí vyhání díry z oblasti P do oblasti N.

Na druhou stranu, pokud na oblast P přivedeme napětí záporné a na oblast N napětí kladné, jsou elektrony a díry od přechodu spíše odpuzovány a přechodem neprochází téměř

2. POLOVODIČOVÉ SOUČÁSTKY

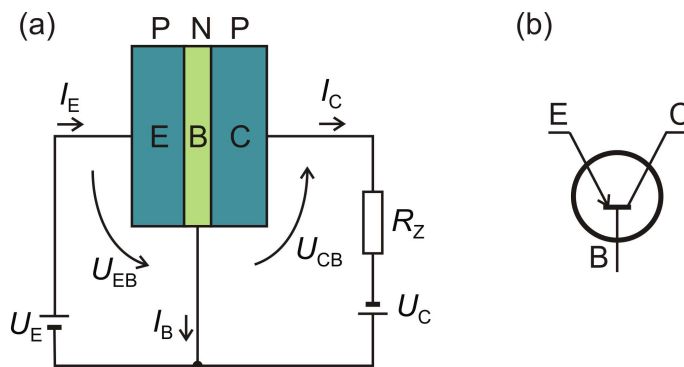
žádný proud. Volné elektrony a díry jsou přitahovány ke krajům kladným, popř. záporným potenciálem, oblast prostorového náboje se ještě více rozšíří.

2.3. Tranzistor

Tranzistor je nejdůležitější polovodičová součástka obsažená prakticky v každém moderním elektronickém zařízení. Používá se k zesilování nebo vypínání elektronického signálu. Je tvořen polovodičem s dvěma P-N přechody. Střední část polovodiče se nazývá báze B a je PN přechody oddělena od krajních částí pojmenovaných emitor E a kolektor C. Tranzistory mohou být typu NPN nebo PNP podle toho, jak je která část dopována. Dělí se na bipolární a unipolární.

2.3.1. Bipolární tranzistor

Na činnosti bipolárního tranzistoru se podílí oba typy nosičů náboje - elektrony i díry. Princip uspořádání bipolárního PNP tranzistoru a jeho schématická značka je na obrázku 2.3. Napětí vnějšího zdroje je na PNP tranzistor připojeno tak, aby byl kladný pól napojen na emitor a záporný na kolektor. Část tohoto potenciálového rozdílu je přivedena na bázi. Vůči emitru je báze záporná, vůči kolektoru kladná. Působením napětí mezi emitorem a bází díry přecházejí z P oblasti emitru do N oblasti báze. Odtud jsou vlivem napětí mezi bází a kolektorem hnány přes druhý PN přechod a P oblast kolektoru ke kolektorovému vývodu. Proud, který vtéká do emitru, se tedy dělí na proud vytékající z báze a z kolektoru. Pro NPN tranzistor je princip stejný, pouze vnější napětí mají obrácenou polaritu. Podobně schématická značka NPN tranzistoru se liší pouze obrácením šipky ven z kruhu [20].

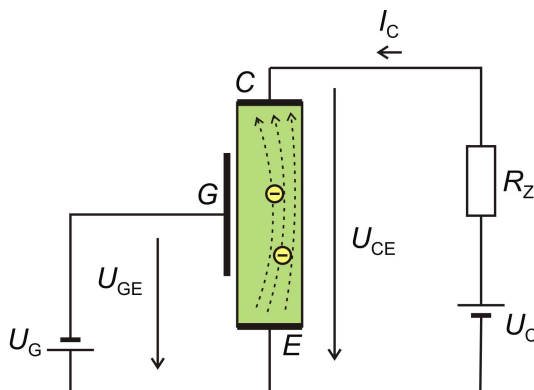


Obrázek 2.3: (a) Schéma uspořádání bipolárního PNP tranzistoru. Tranzistor je složený z emitru E, báze B a kolektoru C. Na emitor je přiveden kladný pól napětí U_E a vtéká do něj proud I_E . Na kolektor je přiveden záporný pól U_C . Působením napětí mezi emitorem a bází U_{EB} přecházejí nosiče náboje přes první PN přechod (část nosičů tvoří proud I_B), aby byly vlivem napětí mezi bází a kolektorem U_{CB} přesunuty přes druhý PN přechod ke kolektorovému vývodu (proud I_C). Převzato z [21]. (b) Schématická značka PNP tranzistoru.

2.3.2. Unipolární tranzistor

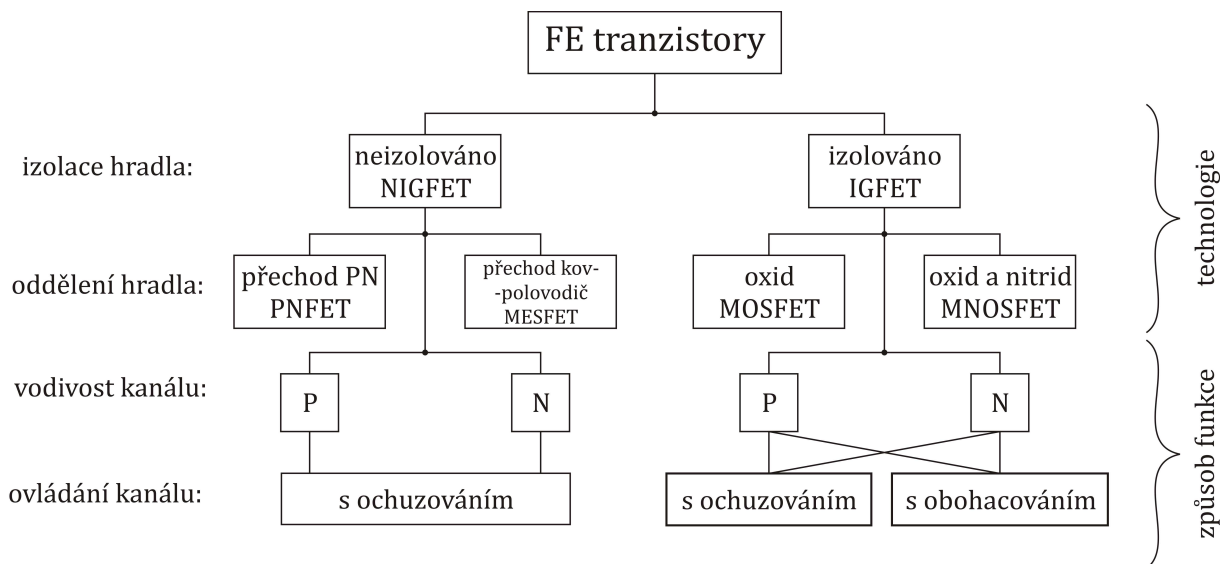
V bipolárním tranzistoru jsou všechny elektrody vodivě spojeny a jejich proudy se navzájem ovlivňují. Avšak v unipolárním tranzistoru proud procházející mezi dvěma elektrodami je ovlivňován pouze napětím na elektrodě třetí a je tvořen nosiči náboje jednoho

typu. Unipolární tranzistory se také nazývají FE tranzistory nebo FET³. Schématické uspořádání zapojení unipolárního tranzistoru je na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma uspořádání FE tranzistoru. Do výstupního obvodu je zapojena baterie U_C a zatěžovací odpor R_Z . Napětí U_{CE} mezi emitorem a kolektorem vytvoří v polovodiči vodivý kanál (v tomto případě typu N), kudy procházejí nosiče náboje (elektrony). Napětí U_{GE} mezi emitorem a hradlem ovlivňuje šířku tohoto kanálu a tím také hodnotu výstupního proudu I_C . Převzato z [21].

Na polovodičový materiál jsou přivedeny tři elektrody - emitor E (někdy také označována jako S - „source“), kolektor C (také D - „drain“) a hradlo (G - „gate“). Hradlo je obvykle od polovodičové destičky odděleno jiným materiálem. V destičce je mezi emitorem a kolektorem vytvořen vodivý kanál (typ vodivosti závisí na tom, jak je polovodič dopovaný). Šířku tohoto kanálu lze ovlivnit řídicím napětím na hradle. Mění se tak velikost výstupního proudu [21].



Obrázek 2.5: Klasifikace FE tranzistorů. Převzato z [21].

Existuje mnoho typů FE tranzistorů, lišících se mechanickým uspořádáním nebo způsobem funkce. Nejčastěji jsou klasifikovány podle způsobu oddělení hradla od polovodičové destičky. Schéma takového rozdělení je na obrázku 2.5. Hradlo může být od polovodiče

³Z anglického *field effect transistor* - tranzistor řízený elektrickým polem.

2. POLOVODIČOVÉ SOUČÁSTKY

odděleno izolační vrstvou (IGFET⁴) zhotovenou buď z oxidu (MOSFET⁵) nebo oxidu a nitridu křemíku (MNOSFET⁶). Naproti tomu lze hradlo také oddělit PN přechodem (PNFET⁷) nebo přechodem kov-polovodič (MESFET⁸). Také rozlišujeme FE tranzistor z pohledu typu vodivosti kanálu.

2.3.3. Grafenové FE tranzistory

Díky velké mobilitě nosičů náboje je grafen vhodný materiál pro výrobu tranzistorů schopných pracovat na vysokých frekvencích. V současnosti se grafenové tranzistory vyrábějí a testují pouze v laboratořích, jelikož výroba grafenu zatím není přizpůsobena produkci v polovodičovém průmyslu. Předpokládá se, že grafen by mohl vystřídat polovodičové materiály ze skupiny III - V v roce 2021 [22]. V této době nebudou polovodičové materiály schopny vyhovět pokročilejším nárokům na vlastnosti tranzistorů.

FE tranzistory se používají hlavně jako zesilovače či spínače. Důležitou skutečností je absence pásu zakázaných energií mezi vodivostním a valenčním pásem. Základní grafenový FE tranzistor tedy nemůže být ve stavu „vypnuto“. Toto je velmi nežádoucí vlastnost pro využití tranzistoru jako spínače. Je ovšem možné pásovou strukturu grafenu modifikovat tak, aby se valenční a vodivostní pás rozdělily a vznikl mezi nimi pás zakázaných energií. Modifikace může být provedena třemi způsoby:

- omezením grafenové vrstvy v jednom rozměru a vytvořením nanovláknů [23],
- přivedením elektrického napětí na dvouvrstvý grafen [24],
- zatížením grafenu mechanickým napětím [25].

Všechny tyto metody jsou v současnosti studovány v laboratořích a prozatím zdaleka nejsou použitelné v běžné praxi [26].

Typická hodnota mobility nosičů náboje v grafenu, který byl vyroben mikromechanicou exfoliací a přenesen na substrát křemíku s 280nm vrstvou SiO₂, je 10 000 - 15 000 cm² V⁻¹ s⁻¹ [27]. Z teoretických výpočtů vychází, že pro tento typ grafenu zbaveného nečistot, zvlnění a záhybů by mobilita nosičů náboje mohla dosáhnout až 200 000 cm² V⁻¹ s⁻¹ [28]. Ještě vyšší hodnota mobility (10⁶ cm² V⁻¹ s⁻¹) byla naměřena na grafenu upevněném mezi dvěma elektrodami tak, aby nebyl v kontaktu se substrátem [29].

Tyto vysoké hodnoty byly ovšem naměřeny na grafenové vrstvě o relativně velké ploše, která disponuje nulovým pásem zakázaných energií. Pro použití grafenového FE tranzistoru jako spínače je ovšem potřeba, aby byl valenční a vodivostní pás grafenu oddělen. Obecný trend pro polovodiče je, že čím širší je pás zakázaných energií, tím menší je mobilita nosičů náboje. Ten samý trend byl předpovězen i pro grafenová nanovláknů [30]. To znamená, že velká mobilita nosičů náboje by sice zvýšila rychlost zařízení s grafenovými FE tranzistory, na druhou stranu by ale bylo obtížné zařízení vypnout [26].

První tranzistor s grafenovou vrstvou byl vyroben v roce 2004 stejnou vědeckou skupinou (K. S. Novoselov a kol.), které se jako první podařilo separovat jednoatomární grafenovou vrstvu. Grafen byl připraven metodou mikromechanické exfoliace z HOPG

⁴Insulated-gate field effect transistor

⁵Metal oxide semiconductor field effect transistor

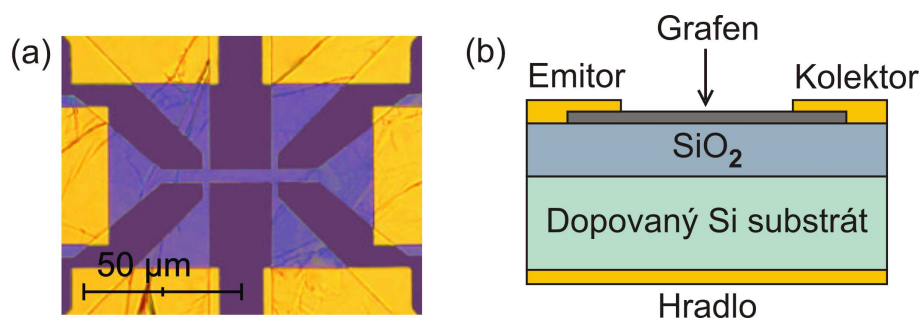
⁶Metal nitride oxide field effect transistor

⁷P-N junction field effect transistor

⁸Metal-semiconductor field effect transistor

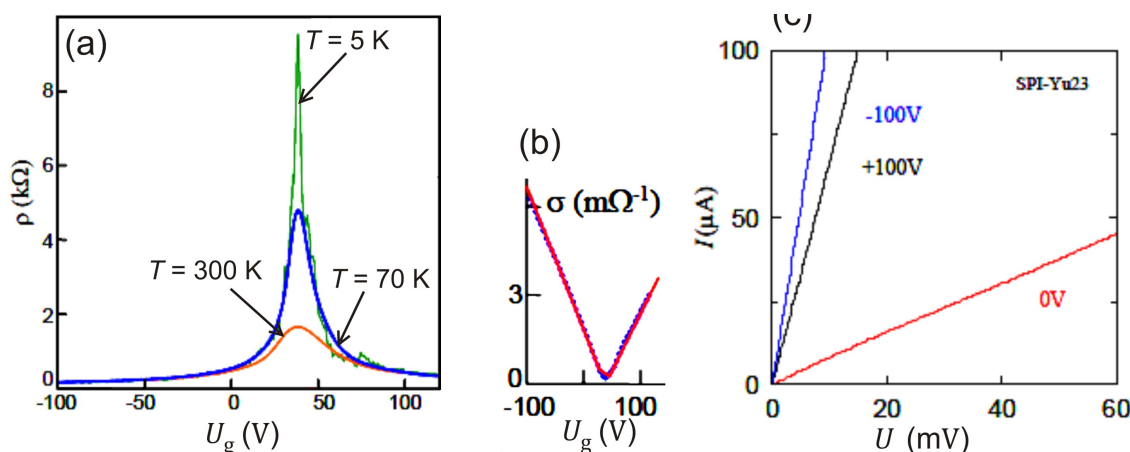
a přenesen na křemíkový substrát s 300nm vrstvou SiO_2 ⁹. Byla použita kombinace optické, elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil (AFM¹⁰) pro výběr vhodných vzorků, které by byly tlusté pouze pár grafenových vrstev (jednu, dvě nebo tři). Jelikož hroty AFM mikroskopu do grafenových vrstev dělaly rýhy a trhaly je, nebylo možné zjistit přesný počet atomárních vrstev použitého grafenu [31].

Elektronovou litografií byla vytvořena požadovaná struktura (obrázek 2.6 (a)) a grafen ležící mimo masku byl odleptán kyslíkovým plazmatem. Druhým litografickým krokem byly vytvořeny plochy pro kontakty. Následovala depozice 100nm vrstvy zlata (s podkladem z 5 nm chromu). Tato vrstva byla poté odplavena společně s rezistem a zůstala pouze na místech, odkud byl po vyvolání rezist odstraněn. Dopovaný křemík sloužil jako hradlo izolované od grafenové vrstvy dielektrickým oxidem křemičitým, obrázek 2.6 (b) [27].



Obrázek 2.6: (a) Obrázek prvního FE tranzistoru s grafenovou vrstvou pozorovaný v bílém poli optického mikroskopu. Tmavě fialové oblasti jsou místa, odkud byl odleptán grafen v kyslíkovém plazmatu. Převzato z [31]. (b) Schématické uspořádání tohoto tranzistoru. Převzato z [26].

Mobilita nosičů náboje byla měřena pro různé vzorky, její hodnota se pohybovala od $3\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ do $10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Bylo zjištěno, že je prakticky nezávislá na teplotě a i přes svou vysokou hodnotu je limitována rozptýlením na poruchách krystalové mřížky. Na obrázku 2.7 je znázorněn efekt elektrického pole na tranzistor [27].



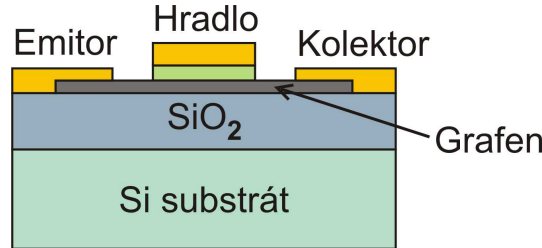
Obrázek 2.7: (a) Závislost rezistivity ρ grafenu na napětí na hradle pro různé teploty. (b) Závislost vodivosti σ grafenu na napětí na hradle. Závislost byla získána převrácením křivky rezistivity při $T = 70\text{ K}$ (modré tečky). Převzato z [27] (c) Voltampérová charakteristika pro tři různá napětí na hradle. Převzato z [31].

⁹V této době byla metoda mikromechanické exfoliace jedinou dostupnou metodou pro výrobu grafenu.

¹⁰Atomic force microscopy

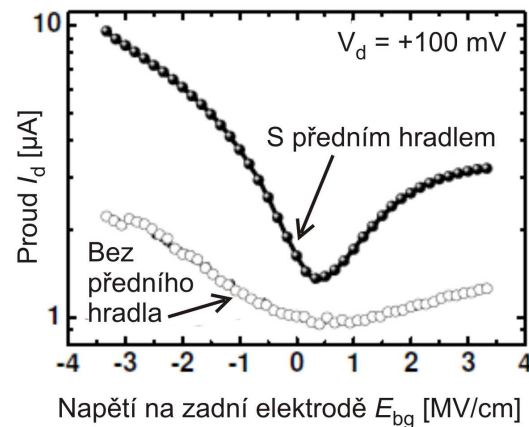
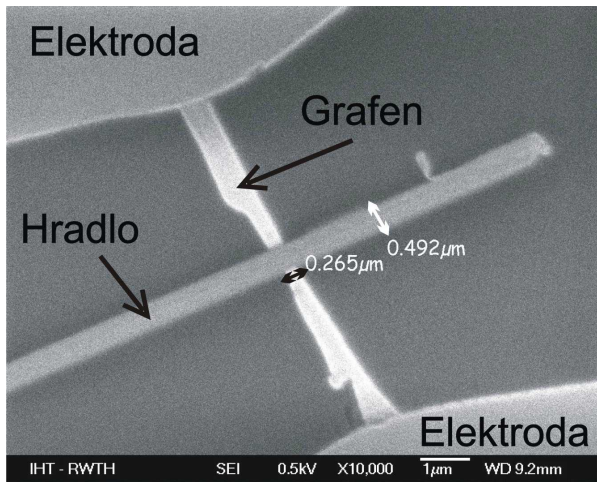
2. POLOVODIČOVÉ SOUČÁSTKY

Obecně mají tranzistory s hradlem na zadní straně jednu nevýhodu. Kvůli tloušťce dielektrika a vodivé vrstvy mezi hradlem a kanálem, kterým prochází proud, je obtížné zařízení ovládat malým napětím. Pro prokázání funkčnosti grafenových zařízení bylo takové uspořádání dostačující, v praxi je ale mnohem výhodnější použít uspořádání s hradlem na přední straně tranzistoru, obrázek 2.8.



Obrázek 2.8: Schéma tranzistoru s hradlem na přední straně.

První MOSFET s grafenovou vrstvou a hradlem na přední i zadní straně byl vyroben v roce 2007. Autoři porovnávali převodní charakteristiky před a po přidání hradla na přední stranu. Grafen byl připraven a selektován stejnou metodou, kterou použili Novoselov a kol. [27]. Grafen byl přenesen na křemíkový substrát s 300nm vrstvou SiO_2 a byly na něj pomocí elektronové litografie přivedeny elektrody ze zlaté vrstvy podložené titanem. Druhým litografickým procesem byla na grafenu vytvořena maska pro hradlovou elektrodu. Ta se skládala z 20 nm oxidu křemičitého, 10 nm titanu a 100 nm zlata. Ramanovou spektroskopií bylo ověřeno, že použitá vrstva byla jednoatomární [32]. Fotografie tranzistoru pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem je na obrázku 2.9 (a).

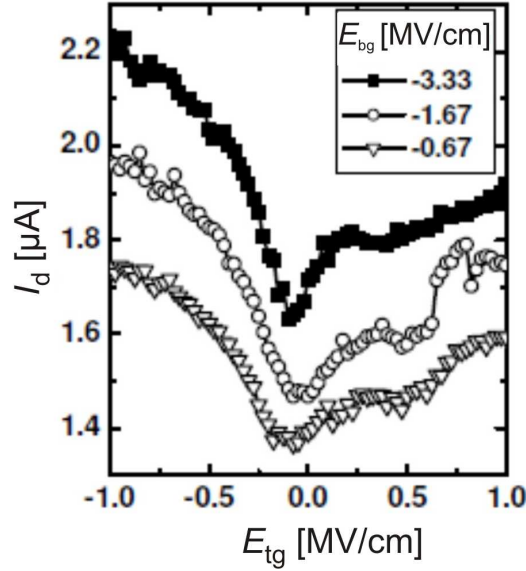


Obrázek 2.9: (a) První grafenový MOSFET. Grafenová vložka měří 7,3 μm od emitoru ke kolektoru a je 265 nm široká. Hradlo je dlouhé asi 500 nm. (b) Výstupní charakteristika naměřená na prvním MOSFE tranzistoru. Převzato z [32].

Nejprve bylo mezi emitor a kolektor přivedeno napětí $U_{ds} = 100 \text{ mV}$ a intenzita elektrického pole na zadním hradle byla postupně zvyšována z $E_{bg} = -3,5 \text{ MV cm}^{-1}$ na $E_{bg} = 3,5 \text{ MV cm}^{-1}$. Byl zaznamenáván proud procházející grafenovou vložkou, obrázek 2.9 (b). Před přidáním předního hradla bylo elektrické pole schopno modulovat proud skoro o jeden řád. Mobilita nosičů náboje v odkrytém grafenu byla pro „díry“ $\mu_h \geq 4790 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a pro elektrony $\mu_e \geq 4780 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Po přidání předního hradla byl pozorován pokles nejen proudu ale také jeho modulace. Naměřené mobility

nosičů náboje byly podstatně menší: pro „díry“ $\mu_h = 710 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a pro elektrony $\mu_e = 530 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Horní π -orbitaly grafenové vrstvy se totiž podílí na van der Waal-sových vazbách s SiO_2 vrstvou hradla, méně se překrývají a to vede ke snížení vodivosti. Avšak v porovnání s mobilitami nosičů náboje v běžných křemíkových tranzistorech ($\mu_h = 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $\mu_e = 490 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) byly i tyto výsledky velmi slibné [32].

Na obrázku 2.10 jsou převodní charakteristiky předního hradla pro tři různé intenzity elektrického pole na zadním hradle E_{bg} . Je vidět, že proud může být modulován kombinací elektrických polí na přední a zadní elektrodě.



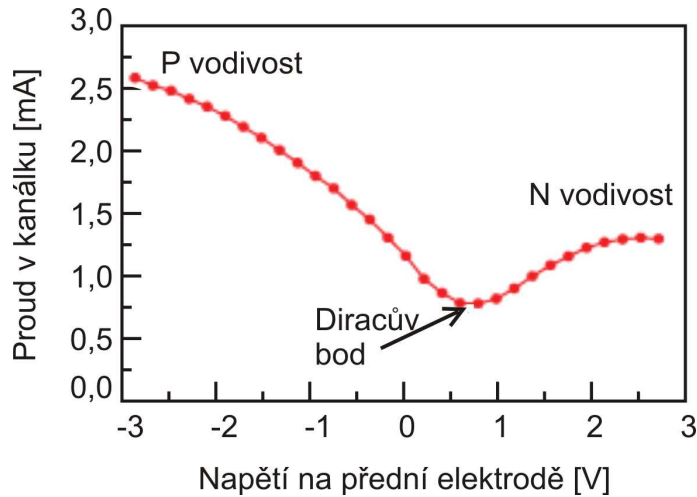
Obrázek 2.10: Převodní charakteristika prvního grafenového MOSFE tranzistoru při modulaci proudu hradlem na přední straně. E_{tg} je intenzita elektrického pole na přední elektrodě, E_{bg} na zadní. Převzato z [32].

Grafenové tranzistory mají unikátní voltampérovou charakteristiku, viz obrázek 2.11. Hustota a typ nosičů náboje je ovládán rozdílem potenciálů mezi kanálem a hradly (může být aktivní buď přední hradlo, zadní, nebo obě najednou). Velké kladné napětí způsobuje hromadění elektronů v kanálu, naopak velké záporné napětí shlukuje v kanálu „díry“. To vede k rozdělení závislosti proudu na napětí do dvou větví rozdělených Diracovým bodem. Pozice tohoto bodu závisí na:

- rozdílu výstupní práce grafenu a materiálu hradla,
- typu a hustotě nosičů náboje na horní a spodní straně kanálu vícevrstvého grafenu, které se dotýkají substrátu a hradla,
- dopování grafenu [26].

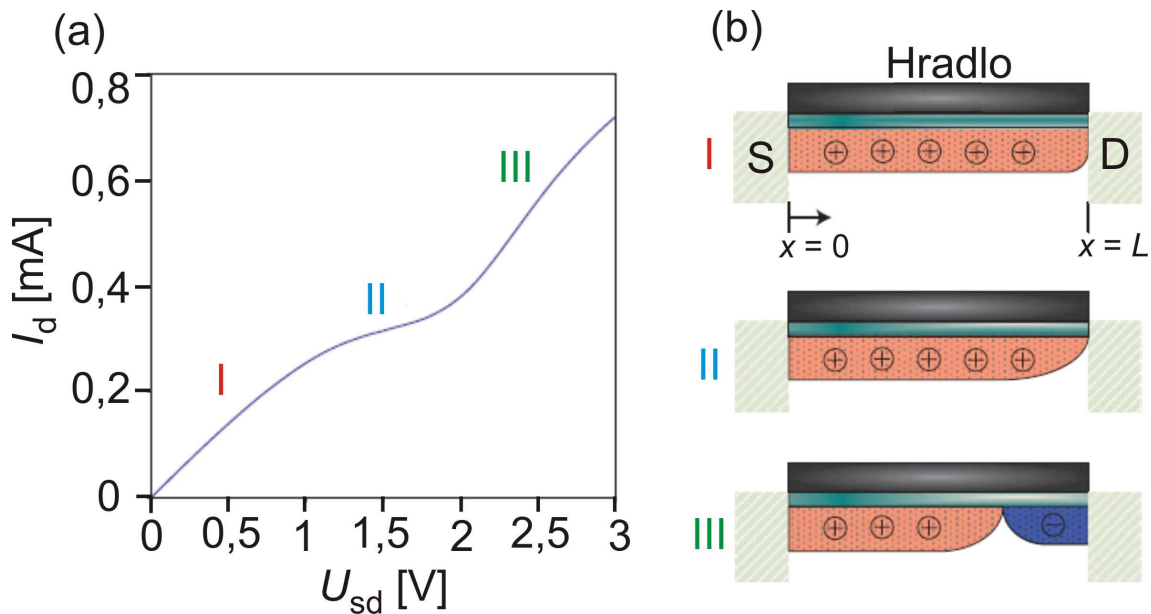
Výstupní charakteristiky mnoha grafenových MOSFE tranzistorů jsou lineární [33] bez saturace, nebo jen s malou saturací [34]. Nicméně některé disponují neobvyklou závislostí s druhou lineární oblastí [35], jak lze pozorovat na obrázku 2.12 (a). Pro malé napětí mezi emitorem a kolektorem U_{sd} je proud tvořen pohybem děrových nosičů náboje a tranzistor pracuje v lineární oblasti (obrázek 2.12 (b) I). Když se napětí U_{sd} zvyšuje, proud se začne saturovat, dokud závislost nedojde do inflexního bodu $U_{sd,krit}$ (obrázek 2.12 (b) II). V tuto chvíli potenciál na kolektoru odpovídá Diracovu bodu. Jakmile se napětí zvýší nad $U_{sd,krit}$, začne být proud tvořen pohybem elektronů a tranzistor začne pracovat

2. POLOVODIČOVÉ SOUČÁSTKY



Obrázek 2.11: Voltampérová charakteristika grafenového tranzistoru. Napětí na hradle určuje typ vodivosti. Hranice, kde se vodivost P mění na vodivost N, se nazývá Diracův bod. Převzato z [26].

v druhé lineární oblasti (obrázek 2.12 (b) III). Toto neobvyklé chování je ojedinělé pro grafenové tranzistory a je důsledkem skutečnosti, že grafenu chybí pás zakázaných energií.



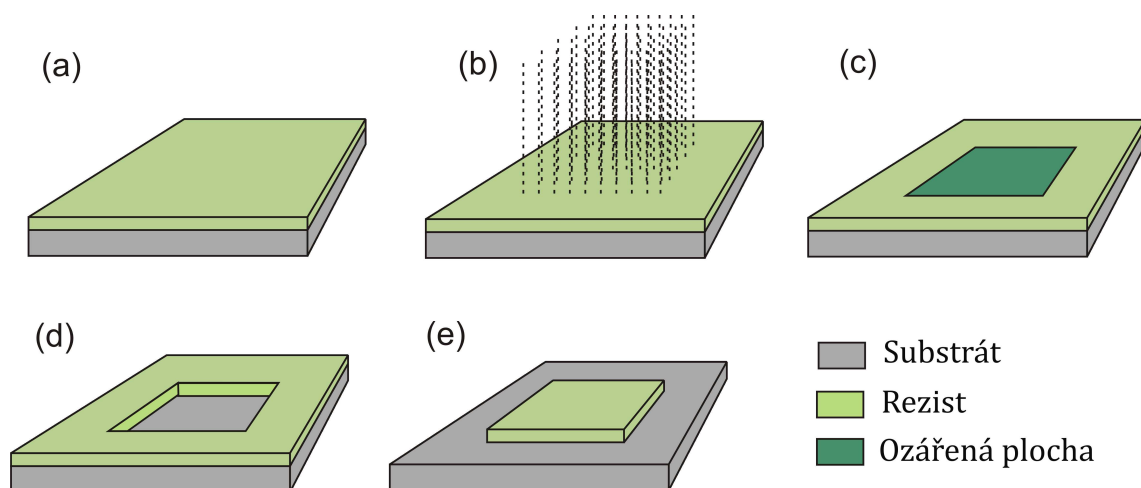
Obrázek 2.12: (a) Výstupní charakteristika grafenového MOSFE tranzistoru. (b) Schématické znázornění reakce vodivostního kanálu na napětí mezi emitorem a kolektorem U_{sd} .

Od roku 2004, kdy byl separován grafen, byl zaznamenán obrovský pokrok ve vývoji grafenových tranzistorů. Avšak tento pokrok byl také doprovázen objevy mnoha problémů. MOSFE tranzistory s kanálem tvořeným grafenem s relativně velkou plochou se dají obtížně vypnout, což je nežádoucí pro jejich použití jako spínačů. Neobvyklé saturační chování proudu je zase dělá nepoužitelnými pro rádiový průmysl. Primárním cílem je tedy objevení praktické a řízené metody pro vytvoření pásu zakázaných energií v energetické struktuře grafenu, což by umožnilo tranzistory jednodušeji vypnout a také by bylo možné se vyhnout grafenové neobvyklé saturační charakteristice.

3. Elektronová litografie

Elektronová litografie je proces vytváření struktur o rozměrech v řádu mikro- až nanometrů užitím látky citlivé na interakci s elektrony. Taková látka se nazývá rezist. Elektronový svazek rastruje vybraná místa rezistu (expozice) a ovlivňuje tak jeho rozpustnost. Po ponoření vzorku do příslušného rozpouštědla (vyvolání) je odstraněna buď ozářená nebo neozářená část rezistu. Takto vytvořené struktury se poté dají přenést na substrát, obvykle pomocí leptání. Na rozdíl od optické litografie, pro výrobu struktur elektronovou litografií není potřeba použít litografickou masku.

Pro elektronovou litografii se jako rezisty nejčastěji používají roztoky organických polymerních látek, zejména PMMA. Jako rozpouštědlo zpravidla slouží chlorbenzen nebo anizol. Existují dva typy rezistů - pozitivní a negativní. Liší se tím, jak reagují na ozáření elektronovým svazkem. Při interakci svazku s polymerem vznikají v rezistu degradační a síťovací procesy. Pokud převládají degradační procesy, jedná se o pozitivní rezist. Při ozáření vznikají části polymerů s nižší molární hmotností a po vyvolání je odstraněna exponovaná část. Rezist je negativní, jestliže převládají síťovací procesy. Ozářené molekuly vytvářejí trojrozměrnou síť a molární hmotnost polymeru se na těchto místech zvyšuje. Po vyvolání zůstane rezist pouze v ozářené části, všude jinde se rozpustí. Schéma procesu elektronové litografie při použití pozitivního a negativního rezistu je znázorněno na obrázku 3.1 [36].



Obrázek 3.1: Schématické znázornění procesu elektronové litografie. (a) Substrát s vrstvou rezistu, (b) ozáření elektronovým svazkem, (c) rezist po ozáření, (d) pozitivní rezist po vyvolání, (e) negativní rezist po vyvolání.

Při proniknutí elektronů do rezistu dochází k jejich rozptylu. Většinou se jedná o dopředný rozptyl, kdy je úhlová odchylka od původního směru menší než 90° . Svazek uvnitř rezistu má tedy větší průměr než na povrchu. Jakmile elektrony projdou skrz rezist do substrátu, mohou se odrazit zpětně (úhlová odchylka od původního směru je větší než

3. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

90°). Tyto zpětně odražené elektrony způsobují tzv. *proximity effect*. Elektrony odražené od substrátu se vracejí zpět skrz rezist v relativně velké vzdálenosti od svazku a způsobují dodatečné ozáření rezistu. Vlivem *proximity effectu* může dojít ke změnám rozpustnosti částí, které nebyly svazkem ozářeny, a tím se znehodnotí vyráběné struktury [37].

3.1. Rastrovací elektronová mikroskopie

Jedno ze zařízení používaných k výrobě struktur elektronovou litografií je rastrovací elektronový mikroskop (SEM¹). Přístroj svazkem elektronů rastruje po povrchu vzorku. Dopadající elektrony se vzorkem interagují a vytvářejí tak různé signály, které mohou být detekovány, a které přenášejí informaci o topologii a složení povrchu vzorku. Jedná se například o sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, rentgenové záření, atd. SEM může dosáhnout menšího rozlišení než 1 nm.

V typickém rastrovacím elektronovém mikroskopu jsou elektrony emitovány z elektronové trysky vybavené wolframovou katodou. Katoda může být termoemisní nebo autoemisní. Častěji se používá termoemisní, jelikož proud emitovaných elektronů je stabilnější a dávka energie přenášená na vzorek při litografii je neměnná. Po extrakci z vlákna jsou elektrony urychlovány směrem k povrchu vzorku urychlovacím napětím. Svazek je fokusován několika čočkami (v případě elektronových mikroskopů se jedná o cívký) a také prochází vychylovacími cívkami, které zajišťují jeho rastrovací pohyb po vzorku. Tubus mikroskopu obvykle obsahuje také další čočky určené pro korekci aberací.

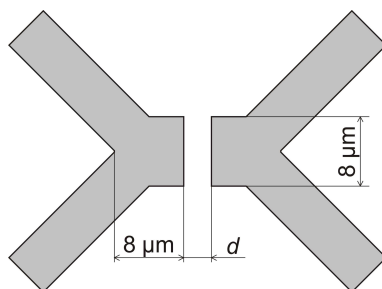
Když elektron dopadne na povrch vzorku, začne ztrácet svou energii náhodnými opakovánými odrazy a absorpcí uvnitř určitého "interakčního" objemu vzorku. Jeho velikost závisí na původní energii elektronu a materiálu, ze kterého je vzorek vyroben. Obvykle má tvar kapky a bývá 100 nm až 5 μ m hluboký. Výměna energie mezi elektrony a vzorkem může vést např. k emisi sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů nebo rentgenového záření. Tyto a jiné signály ze vzorku potom mohou být detekovány a analyzovány.

Nejčastěji jsou rastrovací elektronové mikroskopy vybaveny detektorem sekundárních elektronů. Signál je zesilován elektronickými zesilovači a poté je zobrazen na monitoru. Každý pixel je spojen s určitou pozicí svazku. Výsledný obraz je tedy mapa intenzity signálu emitovaného z naskenované oblasti vzorku.

¹Z angl. *scanning electron microscope*.

4. Příprava grafenových struktur

Cílem bakalářské práce bylo vyrobit grafenové struktury, které by se daly využít jako vodivé kanály ve FE tranzistorech. Schéma připravených struktur je na obrázku 4.1. V horní a dolní části struktury jsou místa vyhrazená pro elektrody, mezi nimi je vodivý kanál. Struktury byly připraveny elektronovou litografií na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA II společnosti Tescan. Nejprve bylo na substrátu křemíku s 280 nm SiO_2 vyrobeno několik zkušebních struktur o různých šířkách d kanálu. Ty sloužily k seznámení se s technologií elektronové litografie a byla na nich testována míra intenzity elektronového svazku vhodná pro zvolené geometrické uspořádání.



Obrázek 4.1: Schéma grafenové struktury, kde šedá část je ozářena elektronovým svazkem.

Následně byl metodou CVD vyroben grafen a přenesen na křemíkový substrát s 280nm vrstvou SiO_2 . Vzorek byl pokryt rezistem, který byl na vybraných oblastech ozářen elektronovým svazkem (šedá místa na obrázku 4.1). Poté byl vzorek vyvolán, přičemž z ozářených oblastí byl odstraněn rezist. Odhalený grafen byl odleptán kyslíkovým plazmatem. Ramanovou spektroskopií byla ověřena přítomnost grafenu a schopnost plazmatu jej leptat z míst nepokrytých rezistem. Tím byl vytvořen úzký grafenový kanál.

4.1. Příprava vzorku pro elektronovou litografii

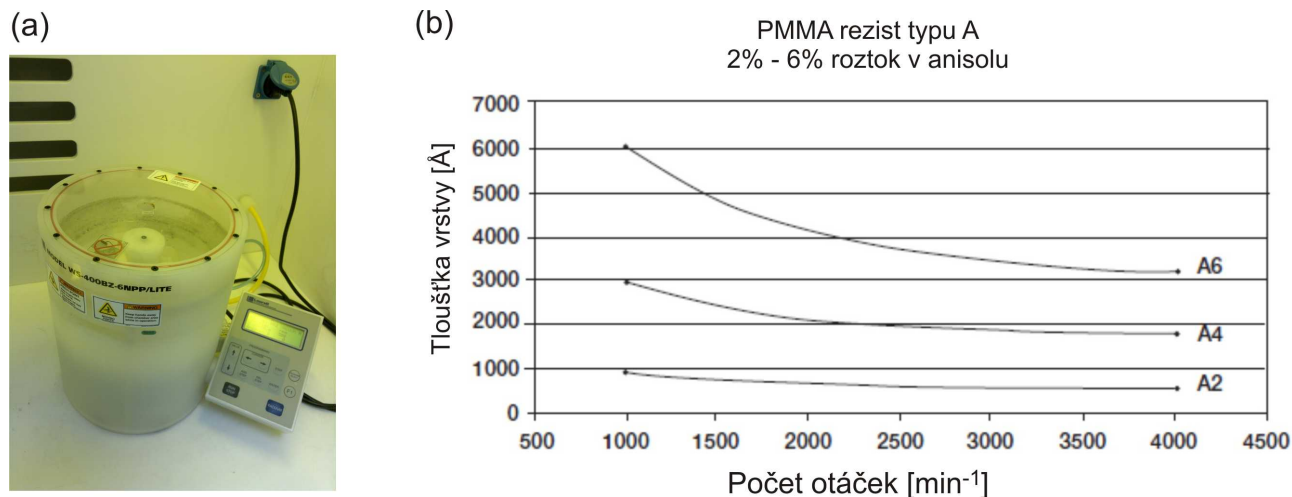
Pro úspěšnou litografii je potřeba, aby vrstva rezistu byla na vzorek nanášena rovnoměrně. K tomuto se používá zařízení „spin coater“ a metoda rotačního lití¹. Vrstva byla vytvořena na spin coateru společnosti „Laurell Technologies Corporation“, model „WS-40BZ-6NPP“ (viz obrázek 4.2 (a)). Předtím umístěním vzorku na „spin coater“, se z jeho povrchu musí odpařit voda, která na něj adsorbovala ze vzduchu. Vzorek byl z těchto důvodů ponechán 30 min na plotýnce rozehráté na 180 °C. Poté byl umístěn na držák „spin coateru“, kde je uchycení realizováno podtlakem. Před nanášením rezistu byl povrch vzorku ofouknut dusíkem, aby byl zbaven prachových částic.

Jako rezist byl použit 5,5% roztok PMMA rozpuštěného v anisolu. Na vzorek byl pipetou nanášen rezist a pak byl roztočen. Vrstva byla nanášena dohromady 50 s. Ze začátku

¹Substrát rotuje a vlivem odstředivé síly je roztok rovnoměrně rozprostírán po povrchu substrátu.

4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

vzorek rotoval 5 s frekvencí 500 min^{-1} , poté 45 s s frekvencí 4000 min^{-1} . Při použití těchto parametrů by tloušťka vrstvy měla být 280 nm. Závislost tloušťky vrstvy na typu rezistu a frekvenci otáček je na obrázku 4.2 (b). Po nanesení vrstvy byl vzorek znovu položen na plotýnku o teplotě 180°C a ohříván po dobu 90 s, aby došlo k odpaření rozpouštědla a vytvrzení polymeru.



Obrázek 4.2: (a) Spin coater společnosti Laurell Technologies Corporation, model WS-40BZ-6NPP. (b) Závislost tloušťky vrstvy rezistu na použité frekvenci otáček. Převzato z [38].

4.2. Vytvoření struktury elektronovou litografií

Po nanesení rezistu byl vzorek připraven na zpracování elektronovou litografií. Ta byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA II společnosti TESCAN, obrázek 4.3 (a). Vzorek byl do mikroskopu umístěn společně s Faradayovou celou² a kalibračním vzorkem³ (viz obrázek 4.3 (b)). Použité urychlovací napětí bylo 30 kV. Nejprve byl na kalibračním vzorku svazek nastaven tak, aby byly minimalizovány chyby optiky (astigmatismus a sférická vada) a aby byl proud elektronů co největší. Svazek byl nastavován pro proud $PC 10^4$. Poté byl pomocí Faradayovy cely změřen proud elektronů.

Mechanickými manipulátory byl držák posunut tak, aby byl vzorek v zorném poli mikroskopu. V ovládacím softwaru mikroskopu byla nakreslena požadovaná struktura a nastavena dávka ozáření (množství náboje dopadajícího na plochu). Po spuštění litografického procesu byla elektronovým svazkem ozářena zvolená místa.

Struktura byla vyvolána ponořením do směsi MIBK⁵ a IPA⁶ v poměru 1:3 na 90 s. Následně byl vzorek opláchnut IPA a deionizovanou vodou, aby došlo k zastavení rozpouštěcího procesu a byly odstraněny zbytky MIBK. Struktury byly po vyvolání kontrolovány na optickém mikroskopu „Olympus MX51“.

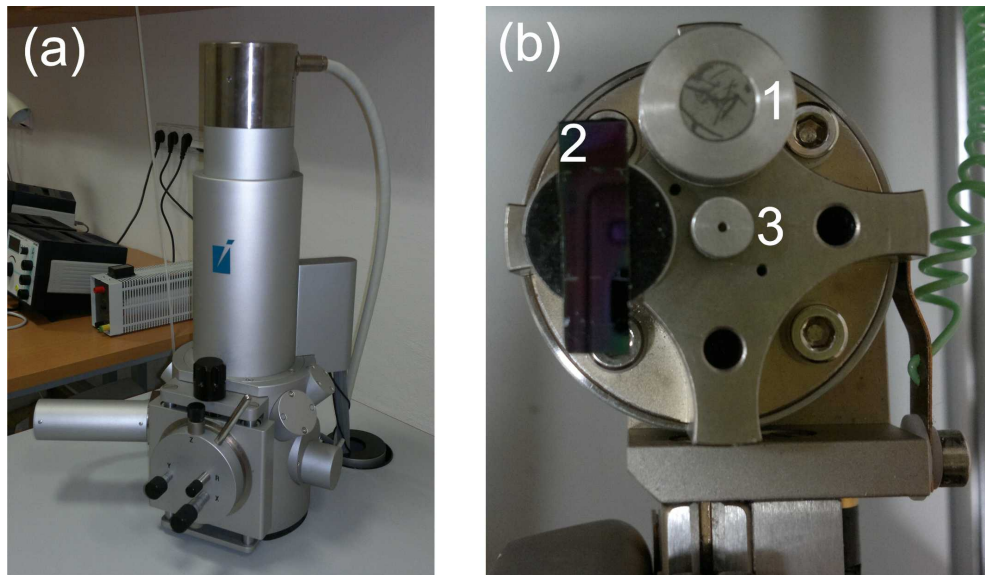
²Faradayova cela je otvor v kovu vyroben tak, že z něj nevylétávají žádné sekundární elektrony a všechna dopadající energie je měřena v podobě elektrického proudu ampérmetrem. Používá se k měření reálného proudu elektronového svazku.

³cínové kuličky na uhlíku

⁴Na mikroskopu je možno zvolit $PC 1-20$. Čím větší je index PC , tím více je svazek zacloněn. Na vzorek dopadá méně elektronů a jejich stopa je menší.

⁵methyloisobutylketon

⁶isopropylalkohol



Obrázek 4.3: (a) Fotografie rastrovacího elektronový mikroskop VEGA II společnosti TE-SCAN. (b) Pohled shora na držák s kalibračním vzorkem 1, zpracovávaným vzorkem 2 a Faradayovou celou 3.

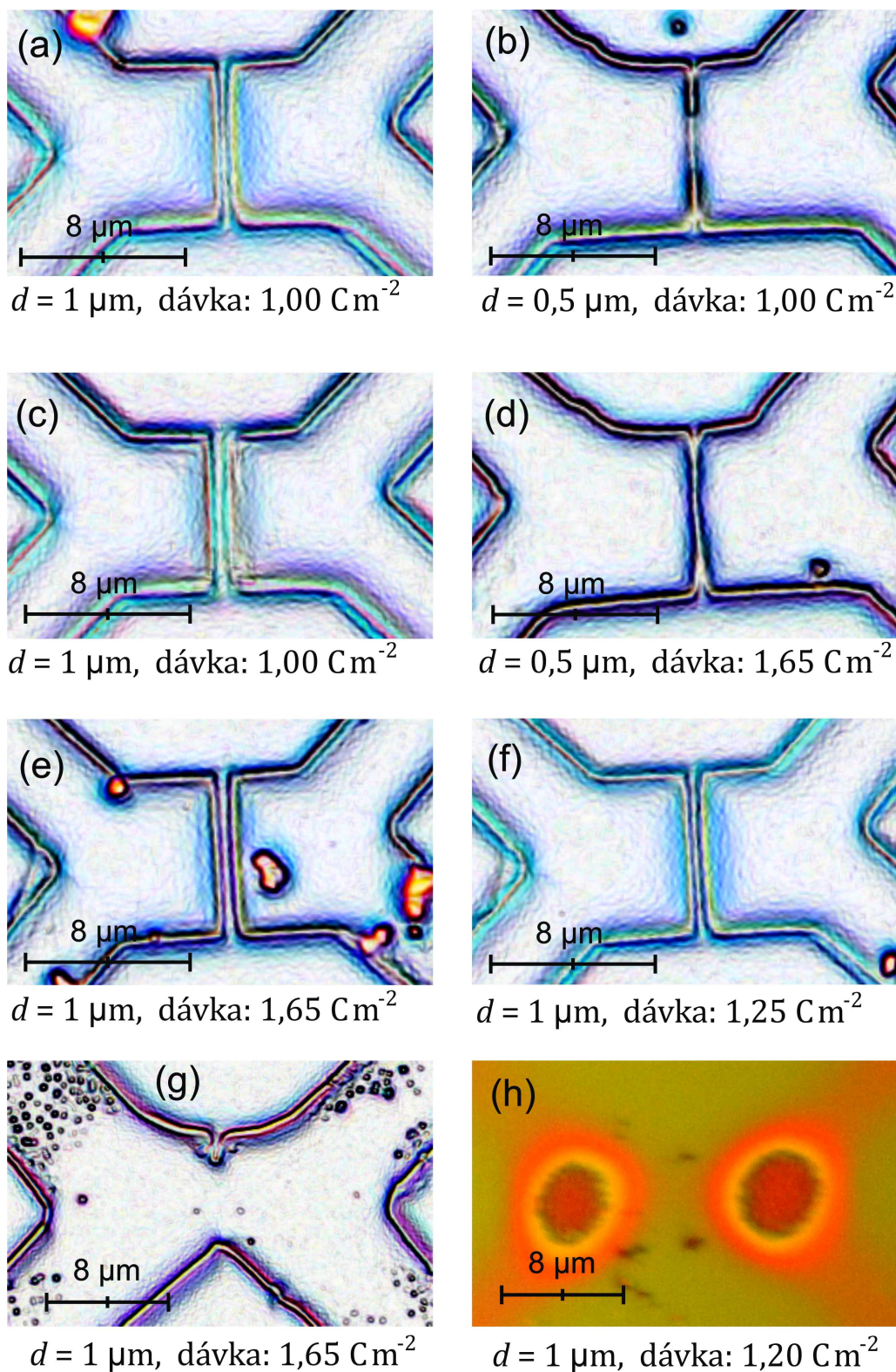
4.3. Zkušební struktury

Nejprve bylo vytvořeno několik zkušebních struktur, aby bylo možné odhadnout nejlepší parametry pro výrobu úzkého kanálu bez zbytečné kontaminace grafenové vrstvy. Předpokládalo se totiž, že výroba mapy pro leptání grafenu nebude na první pokus úspěšná a rezist ze substrátu bude muset být několikrát odstraněn a znovu nanesen. Pro tyto zkušební vzorky byl použit substrát křemíku s 280nm vrstvou SiO_2 . Bylo vytvořeno několik struktur s různou šířkou d kanálu a s použitím různých dávek, obrázek 4.4.

Hledání optimálních parametrů pro úspěšnou litografii bylo velmi obtížné. Mnohdy nebyla zvolená dávka dostatečná a po vyvolání vzorků se zjistilo, že v ozářených místech nebyl rezist zcela odstraněn (obrázek 4.4 (h)). Nebo naopak zvolená dávka byla moc velká a v důsledku *proximity effectu* (popsán v kapitole 3) byla elektronovým svazkem ovlivněna i oblast kanálu a při vyvolání byla odplavena spolu s rezistem z exponovaných částí (obrázek 4.4 (b), (g)).

Další problémy nastaly při snaze o zopakování experimentu. Když byla nalezena dávka, při které byly vyrobené struktury v pořádku, další opakování litografie za stejných podmínek nedávalo ty samé výsledky (obrázek 4.4 (e), (g)). Struktura byla opět ozářena málo nebo moc. Příčinou mohlo být špatné nastavení svazku elektronů, při kterém nebyly odstraněny optické vady mikroskopu. Svazek také mohl během procesu ozařování driftovat (po dokončení skenování řádku by nenavázal na přesný začátek druhého, ale o kousek vedle). Nepodařilo se najít jednu optimální dávku pro litografii zvolené struktury, ale na základě dosavadních zkušeností a výsledků byla alespoň určena vhodná šířka kanálu. Během experimentu bylo zjištěno, že struktury s šířkou $d = 0,5 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m}$ byly častěji nevydařené. Proto bylo rozhodnuto, že na grafenu budou připravovány struktury širší ($d \geq 3 \mu\text{m}$).

4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR



Obrázek 4.4: Zkušební struktury kanálu vytvořené elektronovou litografií na křemíkovém substrátu s 280nm vrstvou SiO_2 . Struktury (a) - (g) byly foceny v tmavém poli optického mikroskopu a upraveny v grafickém editoru, aby byly hrany kontrastnější. Struktura (h) byla focena ve světlém poli optického mikroskopu.

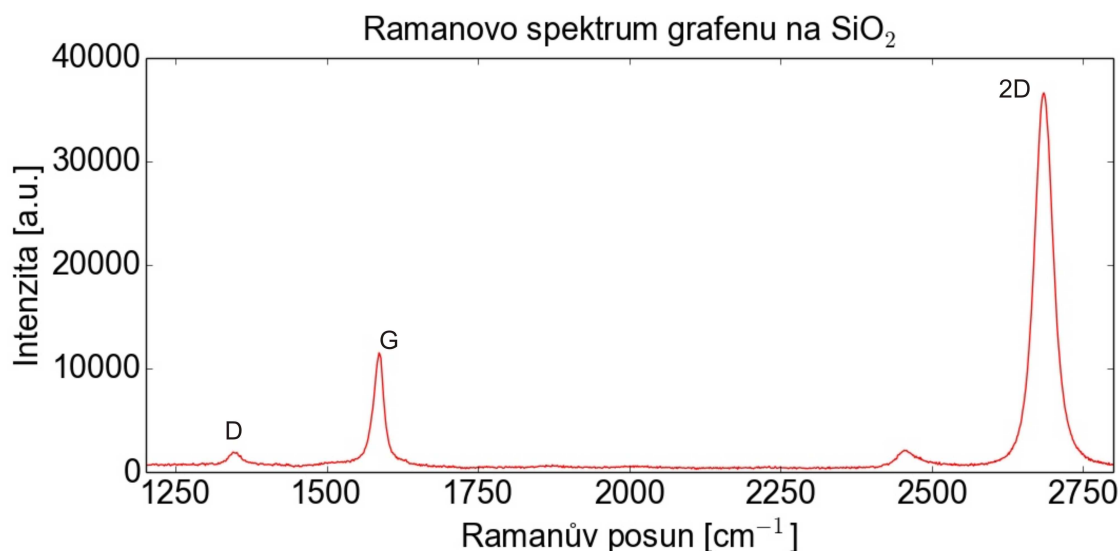
4.4. Výroba a přenos grafenu

Grafen byl vyroben Ing. Jindřichem Machem, Ph.D. metodou CVD. Jako substrát pro růst grafenu byla použita měděná fólie tloušťky 0,15 mm. Po očištění izopropylalkoholem byla vložena do vysokoteplotního reaktoru, kde byla žhána ve vodíkové atmosféře (tlak $p = 5$ Pa) při teplotě 1000 °C po dobu 30 min. Během žhání povrch fólie rekrystalizuje a vyhlazuje se.

Růst grafenu byl proveden ihned po žhání fólie, z toho důvodu, že zavzdušnění komory by mělo za následek kontaminaci povrchu mědi oxidy. Za teploty 1000 °C byl do reaktoru vpuštěn metan. Tato teplota byla udržována po dobu 30 min, kdy rostla grafenová vrstva. Následně byl reaktor postupně ochlazován.

V dalším kroku byl proveden přenos grafenu na nevodivý substrát, v tomto případě se jednalo o křemík s 280nm oxidu křemičitého. Vzorek byl vyjmut z reaktoru a rotačním nanášením pokryt vrstvou PMMA. Poté byl položen na hladinu roztoku dusičnanu železitého nonahydrátu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,05 \text{ g ml}^{-1}$, kde byla odleptána měděná fólie a na hladině zůstala pouze grafenová vrstva pokrytá PMMA. Křemíkový substrát s vrstvou SiO_2 byl ponořen do roztoku v dostatečné vzdálenosti od grafenu. Poté byl opatrně umístěn přímo pod grafen a pozvednut tak, aby na něm ležela celá vrstva. Takto byl grafen přenesen na hladinu deionizované vody. Substrát se ve vodě od grafenu oddělí a klesne na dno, zatímco ze strany nepokryté PMMA se odstraňují zbytky rozpouštědla. Po 360 min byla vyčištěná grafenová vrstva opět stejným způsobem přenesena na substrát. Vzorek byl vysušen na plotýnce při teplotě 50 °C. V posledním kroku byla acetonem rozpuštěna vrstva PMMA.

Vyrobený grafen byl analyzován na Ramanově spektrometru „Renishaw inVia“ v laboratořích Masarykovy univerzity. Změřené Ramanovo spektrum grafenu na oxidu křemičitém je na obrázku 4.5. Spektrum obsahuje tři píky charakteristické pro grafen. Jejich význam je popsán v kapitole 1.5.

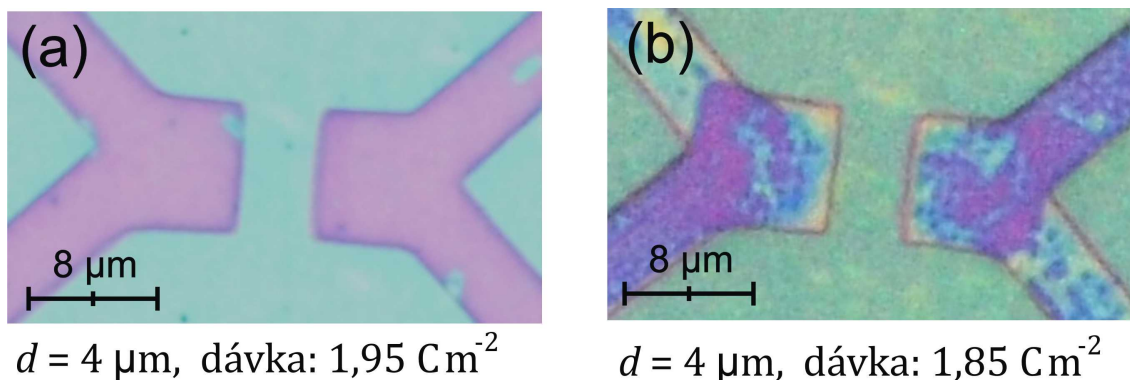


Obrázek 4.5: Změřené Ramanovo spektrum grafenu vyrobeného metodou CVD na substrátu SiO_2 s charakteristickými grafenovými píky.

4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

4.5. Struktury vyrobené na grafenu

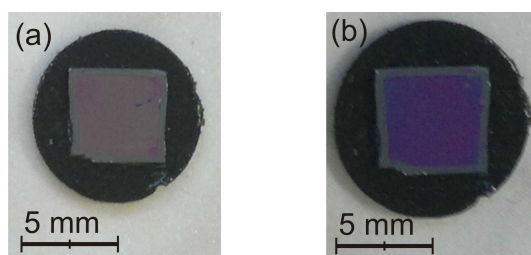
Grafen vyrobený metodou CVD byl přenesen na křemíkový substrát s 280nm vrstvou SiO_2 a vzorek byl připraven na elektronovou litografii. Při výrobě struktur na grafenu byla zvolena jedna šířka kanálu d a litografie této struktury byla na jednom vzorku opakována několikrát. Každá struktura byla vystavena svazku s jinou intenzitou. Tak bylo zaručeno, že alespoň jedna bude vyhovující. Šířka d byla vybrána tak, aby vlivem *proximity effectu* nedošlo k porušení kanálu, a zároveň aby nebyl kanál moc široký. Fotografie struktur na grafenu pořízené pomocí optického mikroskopu jsou na obrázku 4.6.



Obrázek 4.6: Struktury kanálu vytvořené elektronovou litografií na grafenu umístěném na křemíkovém substrátu s 280nm vrstvou SiO_2 . (a) Dávka $1,95 \text{ C m}^{-2}$ byla tentokrát vyhovující, okraje struktury jsou jasně definované a veškerý rezist byl z ozářených míst odplaven. (b) Dávka $1,85 \text{ C m}^{-2}$ nebyla dostatečná, v rozích struktury jsou málo ozářená místa, odkud rezist nebyl po vyvolání odstraněn.

4.6. Leptání grafenu kyslíkovým plazmatem

Pro leptání grafenu z míst, odkud byl po vyvolání odstraněn rezist, byl použit plazmový reaktor navržený a sestavený Stanislavem Bárdym [39], pracující s kyslíkovým plazmatem. Reaktor byl nastaven na výkon 5 W. První vzorek byl v plazmatu ponechán dohromady 30 s. Po 10s intervalech byl kontrolován na optickém mikroskopu. Z měnící se barvy rezistu bylo vidno, že PMMA je odleptáváno, zato na grafenové vrstvě nebyla pozorována žádná změna barvy či struktury. Na obrázku 4.7 je porovnání barvy rezistu před a po 30 s leptání.

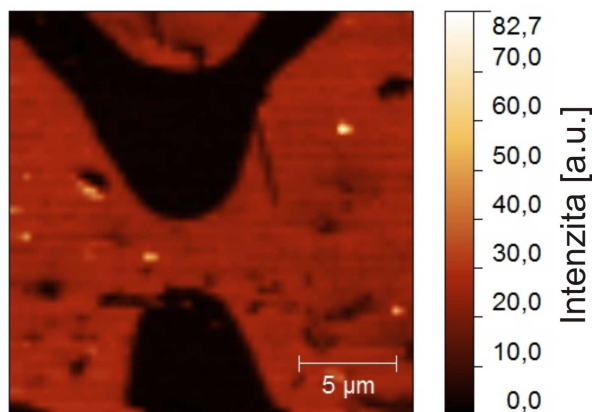


Obrázek 4.7: Vzorek před (a) a po (b) 30 s v reaktoru s kyslíkovým plazmatem nastaveným na výkon 5 W.

Druhý vzorek byl v plazmě ponechán 90 s, poté zkontrolován na optickém mikroskopu. Vrstva PMMA byla odleptána úplně, ale na místě grafenu opět nebyla zaznamenána žádná

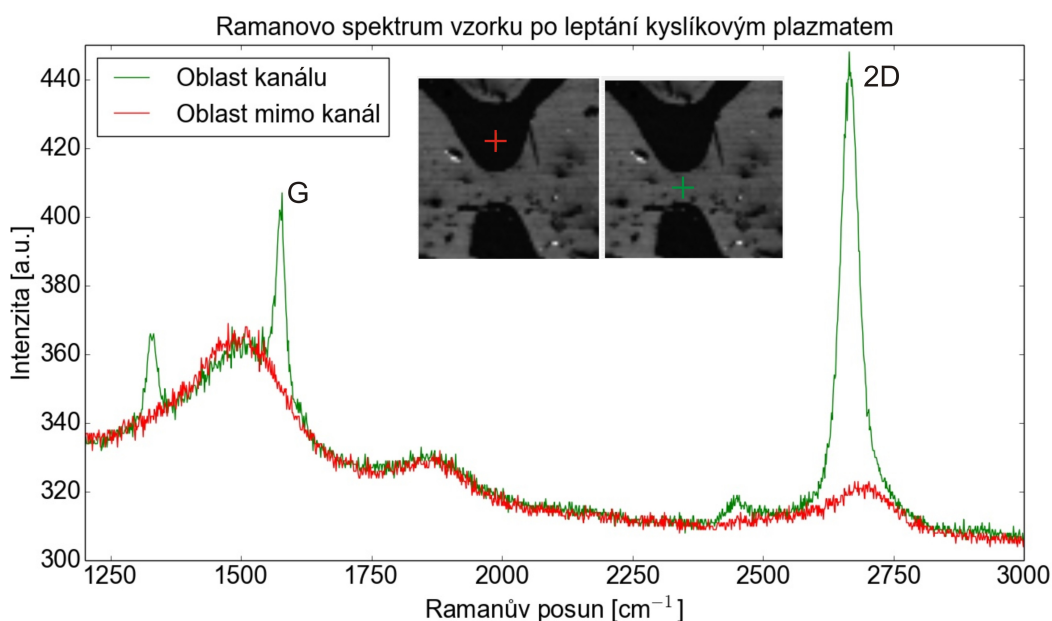
4.6. LEPTÁNÍ GRAFENU KYSLÍKOVÝM PLAZMATEM

viditelná změna. Výkon byl tedy zvýšen na 20 W a vzorek byl v plazmatu ponechán dalších 60 s. Po vyjmutí z reaktoru měla oblast grafenu stále kontrastní barvu vůči substrátu, nebylo ovšem jasné, jestli je to stále grafen nebo jen zbytky po jeho leptání. Z tohoto důvodu byly vzorky analyzovány mapovací Ramanovou spektroskopií.



Obrázek 4.8: Povrch vzorku zobrazený pomocí intenzity 2D píku Ramanového spektra. Na místech s nulovou intenzitou se grafen nenachází.

Na obrázku 4.8 je povrch vzorku v místě kanálu zobrazený Ramanovým spektrometrem s laserem o vlnové délce $\lambda = 532 \text{ nm}$. Každý bod obrázku reprezentuje velikost obsahu plochy pod 2D-píkem. Tím je tedy prokázáno, že na tmavých místech, která byla vystavena plazmatu, se grafen již nevyskytuje. Nachází se na místech světlejších, která byla po dobu leptání zakryta rezistem.



Obrázek 4.9: Ramanova spektra vzorku v místě kanálu (zelená čára) a v místě vystaveném plazmatu (červená čára). Vložené obrázky znázorňují místa vzorku, na kterých byla Ramanova spektra změřena.

Na obrázku 4.9 jsou Ramanova spektra změřená v oblasti kanálu a v místě vystaveném plazmatu. Ve spektru získaném z kanálu jsou vidět píky charakteristické pro grafen (D, G

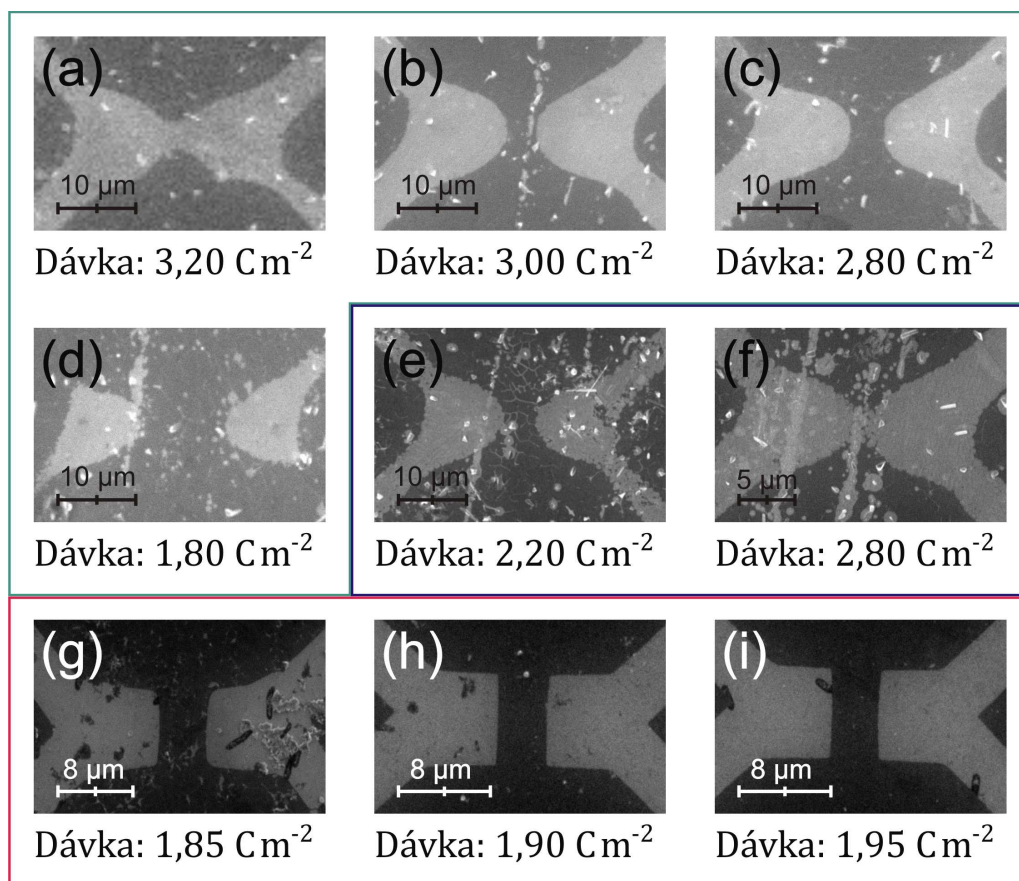
4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

a 2D), zatímco druhé spektrum, změřené na vyleptaných místech, nedisponuje žádnými výraznými píky. Zvlnění mezi 1230 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} se dá považovat za pozadí signálu, jelikož je přítomno u obou spekter a nemá tudíž vliv na výsledek analýzy.

4.7. Hotové grafenové struktury

Po vyjmutí z plazmového reaktoru byly vzorky namočený na 2 h do chloroformu, aby se odleptal zbylý rezist. Poté byly omyty pod tekoucí deionizovanou vodou a zkontrolovány na elektronovém mikroskopu, obrázek 4.10.

Na prvním vzorku (v obrázku 4.10 zelený rámeček) bylo v pořádku 5 struktur z 25 (například 4.10 (b) a (c)). U ostatních byl buď kanál přerušen (4.10 (a)) nebo naopak nebyl z okolí kanálu odstraněn na dostatečné ploše (4.10 (d)). Na druhém vzorku (modrý rámeček) byly v dobrém stavu 3 struktury z 6, avšak grafen nebyl příliš kvalitní a rýhy v něm kanál poškodily (4.10 (f)). Grafen v prostoru některých kanálů při leptání popraskal (4.10(e), detail prasklin je na obrázku 4.11). Struktury na třetím vzorku byly v nejlepším stavu ze všech vyrobených (červený rámeček).

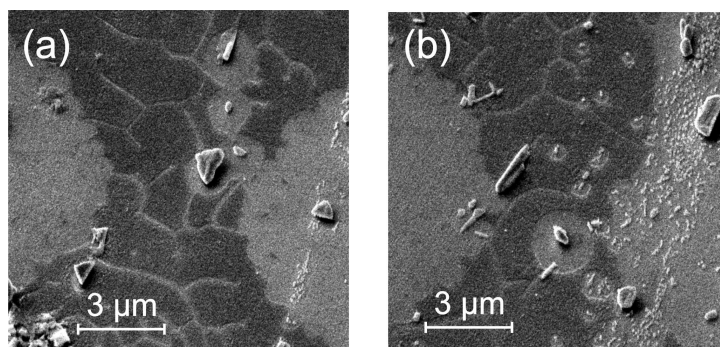


Obrázek 4.10: Hotové grafenové struktury zobrazené metodou SEM. Barevné rámečky označují struktury ležící na jednom vzorku.

4.8. Kontaktování grafenového kanálu

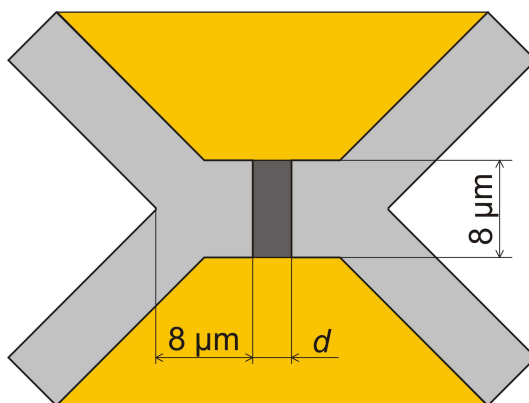
Pro přivedení kontaktů na grafenový kanál bylo potřeba provést druhý litografický krok. Grafen s vyhotovenými strukturami byl znovu pokryt rezistem a připraven pro elektro-

4.8. KONTAKTOVÁNÍ GRAFENOVÉHO KANÁLU



Obrázek 4.11: Detail prasklin na grafenu z druhého vzorku.

novou litografií. Elektronovým svazkem bylo třeba ozářit plochy, kde by měly elektrody ležet (žluté oblasti na obrázku 4.12). Zjistilo se ale, že struktury nejsou pod vrstvou rezistu v elektronovém mikroskopu viditelné. Signál sekundárních elektronů z grafenové vrstvy se ztratí v signálu z rezistu, který je převážně také tvořen uhlíkem.



Obrázek 4.12: Schéma grafenového kanálu s kontakty.

Poloha kanálů na vzorku byla tedy označena platinovými značkami (obrázek 4.13). Značky byly vytvořeny na elektronovém mikroskopu LYRA3 XMH společnosti Tescan technologií FIBD⁷.



Obrázek 4.13: Grafenový kanál se značkami.

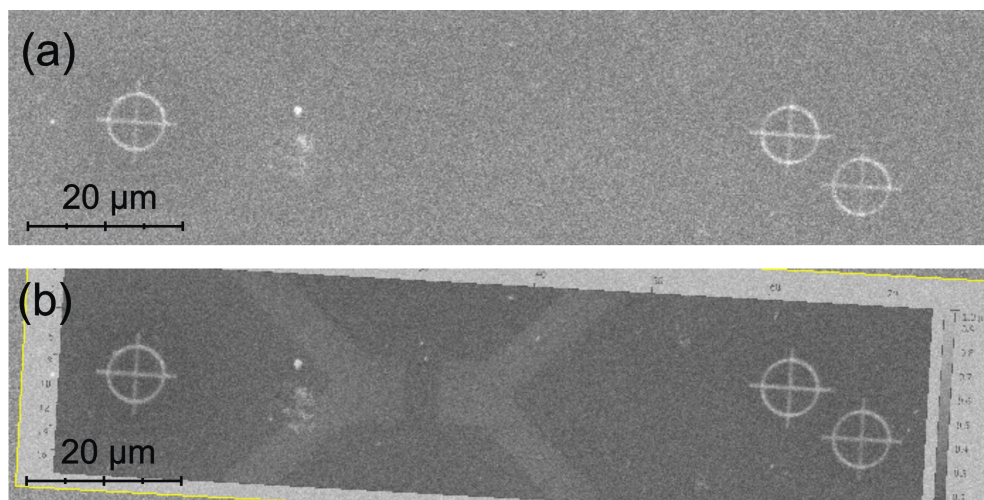
Vzorek byl opět pokryt rezistem, tentokrát byl použit 4% roztok PMMA v anisolu. Vzorek rotoval 5 s s frekvencí 500 min^{-1} a 45 s s frekvencí 5000 min^{-1} . Výsledná tloušťka rezistu by měla být asi 150 nm. Po vložení do elektronového mikroskopu bylo potřeba značky najít. To se ukázalo být velmi obtížné a časově náročné, jelikož musel být použit

⁷Focused ion beam deposition

4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

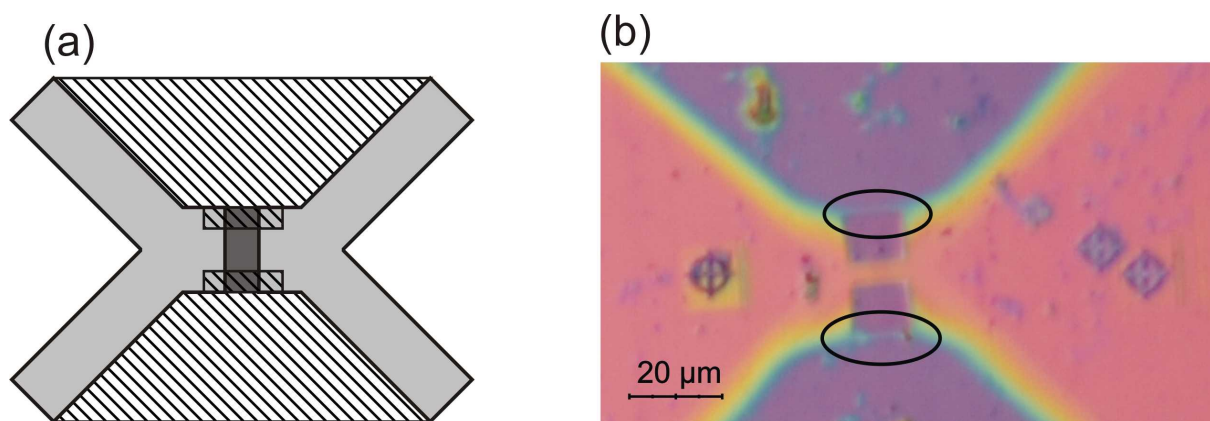
svazek s velkým indexem PC (v tomto případě PC 19), aby rezist nebyl příliš ovlivněn dopadajícími elektrony. U tak malé intenzity svazku je třeba použít nízké skenovací rychlosti, aby měl obraz dobré rozlišení. Proto hledání značek trvalo velmi dlouho.

Jakmile byly značky nalezeny, mohla být v ovládacím softwaru mikroskopu nakreslena struktura elektrod. Do softwaru byl nahrán obrázek kanálu se značkami pořízený dříve a jeho pozice byla upravena tak, aby se značky překrývaly (obrázek 4.14).



Obrázek 4.14: Zarovnání značek na vzorku a na obrázku pořízeném elektronovým mikroskopem po depozici značek.

Poté byla nakreslena struktura elektrod, obrázek 4.15 (a). Pro část ležící přímo na kanálu byl svazek nastaven na PC 10, jelikož bylo potřeba, aby zde byla litografie přesná. Tato část byla ozářena dávkou $2,2 \text{ C m}^{-2}$. Pro ozáření zbytku struktury byl svazek nastaven na PC 1. Tato plocha byla relativně velká a nebyla u ní vyžadována taková přesnost. Pro svazky s nižším indexem PC by litografie trvala příliš dlouho. Dávka ozáření byla z nepozornosti nastavena také na $2,2 \text{ C m}^{-2}$, i když měla být podstatně větší (alespoň $3,5 \text{ C m}^{-2}$). Po vyvolání byla struktura zkontrolována na optickém mikroskopu, obrázek 4.15 (b).



Obrázek 4.15: (a) Struktura elektrod v blízkosti kanálu použitá při elektronové litografii. (b) Výsledek druhého litografického kroku. Fialové oblasti byly ozářeny elektronovým svazkem a při vyvolání odstraněny. Intenzita elektronového svazku, kterým byla ozařována horní a dolní část kontaktu ovšem nebyla dostatečná a část rezistu na ozářené ploše zbyla (označen černými elipsami).

4.8. KONTAKTOVÁNÍ GRAFENOVÉHO KANÁLU

Jak bylo předpokládáno, dávka použitá pro ozáření větších ploch struktury pro kontakty nebyla dostatečná a na místech označených na obrázku 4.15 (b) zbyl po vyvolání nežádoucí rezist. Vzorek byl znova ponořen do vyvolávacího roztoku na dalších 180 s, ale ani poté nebyl přebytečný rezist rozpuštěn. Bylo rozhodnuto ponořit vzorek na 1 min do chloroformu. Tato doba ovšem byla příliš dlouhá a byl odleptán rezist z celého vzorku, včetně vytvořených struktur pro kontakty.

V rámci dalšího studia této problematiky budou vytvořeny elektrody (emitor a kolektor), mezi kterými bude protékat proud úzkým grafenovým kanálem. Tím bude umožněno změřit vlastnosti použitého grafenu. Poté bude zhotoveno hradlo a budou proměřeny charakteristiky vyrobeného tranzistoru.

4. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo seznámení se s problematikou polem řízených tranzistorů využívajících grafenové vrstvy jako vodivého kanálu. V první části byl popsán grafen z hlediska jeho složení, mechanických a elektrických vlastností a způsobu přípravy. Dále zde byla provedena rešeršní studie grafenových tranzistorů, byly popsány jejich obecné charakteristiky a technologie výroby. Také byla řešena problematika použití těchto tranzistorů v praxi.

Druhá část práce byla věnována přípravě grafenových struktur, které by se později daly použít v FE tranzistorech. Tato experimentální laboratorní činnost byla finančně podpořena projektem IMPI. Struktury byly vyráběny metodou elektronové litografie na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Nejprve bylo vyrobeno několik zkušebních struktur bez použití grafenu, na kterých byly testovány optimální výrobní parametry (tloušťka rezistu, vhodná intenzita elektronového svazku, ...). Bylo obtížné odhadnout ideální intenzitu elektronového svazku pro ozáření rezistu. Jestliže byla litografie úspěšná pro jistý soubor parametrů, opakování experimentu s těmi samými parametry nedávalo stejné výsledky.

Jelikož nebyly nalezeny optimální parametry pro výrobu, bylo rozhodnuto, že na vzorku s grafenem bude vyrobena celá řada struktur, přičemž každá bude ozářena elektronovým svazkem s různou intenzitou. Grafen byl vyroben na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně metodou CVD a přenesen na křemíkový substrát s 280nm vrstvou SiO_2 . Poté byl zpracován elektronovou litografií a leptán v kyslíkovém plazmatu. Byla také provedena analýza vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie, která potvrdila odleptání grafenu v kyslíkovém plazmatu.

Pro přivedení kontaktů na grafenové struktury bylo potřeba provést druhý litografický krok. Zde vyvstal další problém. Po pokrytí grafenu rezistem nebyly struktury na elektronovém mikroskopu pozorovatelné pod vrstvou PMMA. Poloha struktur byla tedy označena platinovými značkami, které umožnily orientaci na vzorku. Značky byly vyrobeny pomocí metody FIBD. Druhý stupeň litografie byl pro každou strukturu prováděn zvlášť. Napoprvé se opět nepodařilo odhadnout optimální intenzitu elektronového svazku, vytvořená struktura tudíž nebyla použitelná. Druhý pokus se zdál být úspěšný, ovšem z důvodu nepozornosti při nastavování intenzity elektronového svazku zbyla na místě struktury část rezistu. Proto byl vzorek ponořen na 1 min do chloroformu, aby byl rezist z tohoto místa odstraněn. Po omytí vzorku deionizovanou vodou bylo ale zjištěno, že rezist byl odstraněn z celého vzorku a s ním zmizely i struktury vytvořené druhou litografií.

V rámci dalšího studia této problematiky budou ke grafenovým strukturám přivedeny kontakty a budou testovány charakteristiky připraveného grafenu a také vlastnosti vyrobeného tranzistoru.

ZÁVĚR

Autorkou řešené projekty

- IMPI projekt (2013), FSI VUT v Brně: *Návrh a charakterizace elektrické součástky užitím grafenové vrstvy*, spoluřešitel: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Literatura

- [1] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*. 2011, roč. 83, č. 3, s. 837–849. Dostupné z: doi: 10.1103/RevModPhys.83.837.
- [2] KRÄTSCHMER, W. et al. Solid C₆₀: a New Form of Carbon. *Nature*. 1990, roč. 347, č. 6391, s. 354–358.
- [3] SAITO, R., M. S. DRESSELHAUS a G. DRESSELHAUS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998. ISBN 1-86094-093-5.
- [4] CHOI, Wobong a Jo-Won LEE. *Graphene: Synthesis and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4398-6187-5.
- [5] GROUP OF ROLAND WIESENDANGER. *Graphene* [online]. [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.de/nanojoom/index.php/en/research/current-topics/graphene.html>.
- [6] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The Rise of Graphene. *Nature Materials*. 2007, roč. 6, č. 3, s. 183–191. Dostupné z: doi: 10.1038/nmat1849.
- [7] WOLF, E. L. *Graphene: A New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics*. 1. vyd. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN 978-0-19-964586-2.
- [8] PEREIRA, V. M. et al. Geometry, Mechanics and Electronics of Singular Structures and Wrinkles in Graphene. *Physics Review Letters*. 2010, roč. 105, č. 15, s. 156603. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevLett.105.156603.
- [9] BEENAKKER, C. W. J. Colloquium: Andreev reflection and Klein tunneling in graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2008, roč. 80, č. 4, s. 1337. Dostupné z: doi: 10.1103/RevModPhys.80.1337.
- [10] ABERGEL, D. S. L., A. RUSSELL a V. I. FALKO. Visibility of Graphene Flakes on a Dielectric Substrate. *Applied Physics Letters*. 2007, roč. 91, č. 6, s. 063125–063125. Dostupné z: doi: 10.1063/1.2768625.
- [11] BLAKE, P et al. Making Graphene Visible. *Applied Physics Letters*. 2007, roč. 91, č. 6, s. 063124–063124. Dostupné z: doi: 10.1063/1.2768624.
- [12] BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859, roč. 149, s. 249–259.
- [13] KIM, K. S. et al. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*. 2009, roč. 457, č. 7230, s. 706–710. Dostupné z: doi: 10.1038/nature07719.
- [14] LI, X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009, roč. 324, č. 5932, s. 1312–1314. Dostupné z: doi: 10.1126/science.1171245.

LITERATURA

- [15] LI, X. et al. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*. 2009, roč. 9, č. 12, s. 4359–4363. Dostupné z: doi: 10.1021/nl902623y.
- [16] ARTHUR, John R. Molecular Beam Epitaxy. *Surface Science*. 2002, roč. 500, č. 1, s. 189–217. Dostupné z: doi: 10.1016/S0039-6028(01)01525-4.
- [17] MOREAU, E. et al. Graphene Growth by Molecular Beam Epitaxy Using a Solid Carbon Source. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*. 2010, roč. 207, č. 2, s. 300–303. Dostupné z: doi: 10.1002/pssa.200982412.
- [18] MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, roč. 473, č. 5, s. 51–87. Dostupné z: doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [19] FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 2006, roč. 97, č. 18, s. 187401. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [20] SUCHÁNEK, V. (ed.). *Dioda, tranzistor a tyristor názorně*. 3. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [21] ČERMÁK, J. *Kurs polovodičové techniky*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1976.
- [22] NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, roč. 490, č. 7419, s. 192–200. Dostupné z: doi: 10.1038/nature11458.
- [23] RAZA, H. a E. C. KAN. Armchair graphene nanoribbons: Electronic structure and electric-field modulation. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2008, roč. 77, č. 24, s. 245434. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.77.245434.
- [24] CASTRO, E. V. et al. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by electric field effect. *Physical Review Letters*. 2007, roč. 99, č. 21, s. 216802. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.
- [25] NI, Z. H. et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS nano*. 2008, roč. 2, č. 11, s. 2301–2305. Dostupné z: doi: 10.1021/nn800459e.
- [26] SCHWIERZ, Frank. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*. 2010, roč. 5, č. 7, s. 487–496. Dostupné z: doi: 10.1038/nnano.2010.89.
- [27] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, roč. 306, č. 5696, s. 666–669. Dostupné z: doi: 10.1126/science.1102896.
- [28] MOROZOV, S. V. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*. 2008, roč. 100, č. 1, s. 016602. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevLett.100.016602.
- [29] GEIM, Andre. Graphene update. In: *APS Meeting Abstracts*. 2010. Dostupné z: <http://meetings.aps.org/Meeting/MAR10/Event/118963>.
- [30] OBRADOVIC, B. et al. Analysis of graphene nanoribbons as a channel material for field-effect transistors. *Applied Physics Letters*. 2006, roč. 88, č. 14, s. 142102. Dostupné z: doi: 10.1063/1.2191420.
- [31] NOVOSELOV, K. S. et al. *Supporting online material for Electric field effect in atomically thin carbon films*. 2004. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666/suppl/DC1>.

- [32] LEMME, M. C. et al. A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*. 2007, roč. 28, č. 4, s. 282–284. Dostupné z: doi: 10.1109/LED.2007.891668.
- [33] LIN, Y.-M. et al. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Letters*. 2008, roč. 9, č. 1, s. 422–426. Dostupné z: doi: 10.1021/nl803316h.
- [34] LIN, Y.-M. et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*. 2010, roč. 327, č. 5966, s. 662–662. Dostupné z: doi: 10.1126/science.1184289.
- [35] MERIC, I. et al. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nature nanotechnology*. 2008, roč. 3, č. 11, s. 654–659. Dostupné z: doi: 10.1038/nnano.2008.268.
- [36] MATĚJKA, František. *Praktická elektronová litografie*. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2012. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [37] RAI-CHOUDHURY, P. (ed.). *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*. Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 1997. ISBN 0852969066.
- [38] MICROCHEM. *PMMA datasheet* [online]. [cit. 2014-04-18]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [39] BÁRDY, S. *Návrh aparatury pro VF plasmové leptání*. Brno, 2014. 44s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Jindřich MACH, Ph.D.

LITERATURA

Seznam použitých zkratek

CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (chemická depozice z plynné fáze)
FET	<i>Field effect transistor</i> (tranzistor řízený elektrickým polem)
FIBD	<i>Focused ion beam deposition</i> (fokusovaný iontový svazek)
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> (vysoce orientovaný pyrolitický grafit)
IGFET	<i>Insulated-gate field effect transistor</i> (FET s hradlem odděleným izolační vrstvou)
IPA	Isopropylalkohol
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i> (molekulární svazková epitaxe)
MESFET	<i>Metal-semiconductor field effect transistor</i> (FET s přechodem kov-polovodič)
MIBK	Methylisobutylketon
MNOSFET	<i>Metal nitride oxide field effect transistor</i> (FET s hradlem izolovaným oxidem a nitridem křemíku)
MOSFET	<i>Metal oxide semiconductor field effect transistor</i> (FET s hradlem izolovaným oxidem)
NIGFET	<i>Non-insulated-gate field effect transistor</i> (FET bez izolační vrstvy mezi hradlem a polovodičem)
PC	<i>Probe current</i> (intenzita svazku elektronů dopadajících na vzorek)
PMMA	Polymethylmetakrylát
PNFET	<i>P-N junction field effect transistor</i> (FET s P-N přechodem)
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> (rastrovací elektronový mikroskop)
STM	<i>Scanning tunnelling microscope</i> (rastrovací tunelovací mikroskop)
UHV	<i>Ultra-high vacuum</i> (ultravysoké vakuum)