



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ GRAFENU

MEASUREMENT OF GRAPHENE TRANSPORT PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Daniel Nečesal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kormoš

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Daniel Nečasal**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kormoš**
Akademický rok: 2017/18

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:

Měření transportních vlastností grafenu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafenové polykrystalické vrstvy, které jsou vyráběny metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) na kovových substrátech, mají oproti ideální grafenové vrstvě odlišné transportní vlastnosti. Jedním ze zásadních důvodů snížené pohyblivosti nosičů náboje v polykrystalické vrstvě je jejich rozptyl na hranicích grafenových zrn. Grafenové vrstvy tvořené velkým počtem malých zrn tak obvykle vykazují sníženou pohyblivost. Hlavním cílem této bakalářské práce bude použití jednotlivých grafenových zrn o velikosti větší než 100 mikrometrů k výrobě struktur z grafenu v uspořádání van der Pauw a Hall bar. Následně bude u těchto grafenových krystalů stanovena střední volná dráha nosičů náboje. Tato hodnota bude srovnána se střední volnou dráhou nosičů v polykrystalickém grafenu.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie k uvedené problematice.
- 2) Přenos grafenové vrstvy a jednotlivých grafenových zrn z měděné fólie na nevodivý substrát.
- 3) Použití litografie k vytvoření struktur z grafenu v uspořádání van der Pauw a Hall bar.
- 4) Měření transportních vlastností grafenové vrstvy a grafenových zrn.

Seznam doporučené literatury:

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials. 2007, (6), 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122.

ZHANG, Y., ZHANG, L., ZHOU, Ch. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. Accounts of Chemical Research. 2013, 46(10), 2329-2339. DOI: 10.1021/ar300203n. ISSN 0001-4842.

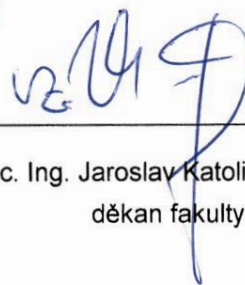
IHN, T. Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport. 1. New York: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-953442-5.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18.

V Brně, dne 26. 10. 2017



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Pro použití grafenu v elektronice je nutné vytvořit velké plochy grafenu vysoké kvality, k čemuž se využívá chemická depozice z plynné fáze (CVD). Kvalitu grafenové folie určuje pohyblivost nosičů náboje, protože je nepřímo úměrná počtu defektů grafenu, čehož bylo využito v této bakalářské práci. Byly vyrobeny vzorky s CVD grafenem pro měření transportních vlastností metodami van der Pauw a Hall bar. Grafen byl na vzorky přenesen dvěma metodami, pomocí roztoku dusičnanu železitého nebo pomocí elektrolytické delaminace. Bylo zjištěno vysoké p-dotování měřeného grafenu. U vzorku s přeneseným grafenem pomocí elektrolytické delaminace byla pozorována vysoká mobilita nosičů náboje a Diracův bod byl nalezen díky sníženému p-dotování.

Abstract

In order to create electronic devices utilizing graphene, it is necessary to manufacture large sheets of high quality graphene which can be achieved by chemical vapor deposition (CVD). Mobility plays an important role in determining quality of graphene sheet because it is inversely proportional to concentration of defects. In this work, CVD graphene samples were fabricated, and their transport properties were characterized by van der Pauw and Hall bar methods. Graphene was transferred to samples either by using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution or via electrolytic delamination process. Both methods yielded highly p-doped graphene. The electrolytic delamination transfer process resulted in a higher mobility of the graphene sheet and the Dirac point was observed due to a significant doping decrease.

Klíčová slova

Grafen, FET, van der Pauw, Hall bar, transportní vlastnosti, mobilita nosičů náboje, koncentrace nosičů náboje, Diracův bod

Keywords

Graphene, FET, van der Pauw, Hall bar, transport properties, charge carrier mobility, charge carrier concentration, Dirac point

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně za vedení vedoucího práce. Ke psaní jsem používal odbornou literaturu a jiné zdroje citované v textu a uvedené v seznamu na konci práce.

V Brně

.....

(Daniel Nečesal)

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval Ing. Lukáši Kormošovi za jeho dlouhodobé vedení, odborné připomínky a rady po celou dobu tvorby této práce. Děkuji také Ing. Jakubovi Piastkovi za řezání vzorků, Kataríně Rovenské za depozici zlata, Janovi Tesařovi za přenos grafenu, Ondrovi Wojevodovi za debaty nad fyzikálními problémy a Ing. Jakubovi Sadílkovi za cenné rady při návrhu vzorků. Nakonec bych také rád poděkoval svým rodičům, kteří mi toto studium umožnili a podporovali mě.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně a Grantové Agentury České Republiky v rámci projektu: 17-21413S.

Obsah

Úvod	1
1 Grafen	3
1.1 Elektrické vlastnosti grafenu	4
1.1.1 Dotování grafenu	4
1.1.2 Mobilita nosičů náboje	5
1.2 Výroba grafenové folie	6
1.3 Přenos grafenu	7
1.3.1 Přenos pomocí roztoku dusičnanu železitého	7
1.3.2 Přenos grafenu pomocí elektrolytické delaminace	8
2 Měření transportních vlastností	9
2.1 Metoda Hall bar	9
2.2 Metoda van der Pauw	10
3 Výroba experimentálních vzorků	13
3.1 První krok litografického procesu	13
3.1.1 UV litografie	14
Návrhy vzorků	14
Příprava vzorků	15
Nanesení rezistu	16
Výroba elektrod na vzorku	16
3.1.2 Depozice zlatých kontaktů a lift-off	17
3.2 Druhý krok litografie	17
3.2.1 Přenos grafenu	17
3.2.2 Ohraničení grafenové vrstvy	17
Nanesení rezistu	18
Elektronová litografie	18
Leptání plazmou	18
Odstranění zbylého rezistu	18
3.3 Třetí krok litografického procesu	19
4 Měření vzorků	21
4.1 Měření vzorků van der Pauw	21
4.1.1 Výsledky měření	22
4.2 Měření vzorků Hall bar	23
4.2.1 Výsledky měření	23
Literatura	29

Úvod

Grafen je alotrop uhlíku, který tvoří dvoudimenzionální hexagonální strukturu. Po svém objevení v roce 2004 výzkumnou skupinou v Manchesteru vedenou A. Geimem a K. Novoselovem [1] se ihned rozšířil ve vědecké komunitě díky svým unikátním optickým [2], mechanickým [3] a elektrickým vlastnostem [4].

V posledních letech se vývoj grafenových zařízení velmi urychlil a nabídl mnoho zajímavých aplikací. Vysokofrekvenční tranzistory (100 GHz) [5], detektory magnetického pole [6], biologické senzory [7] a ohebná optoelektronika [8] pouze čekají na masovou výrobu kvalitního grafenu. Hlavní metodou pro výrobu velké plochy grafenu je chemická depozice z plynné fáze (CVD), který má ovšem horší kvalitu grafenové folie oproti metodě mechanické exfoliace. Několik významných pokroků bylo uskutečněno v přenosu CVD grafenu [9] a v růstu velikých grafenových zrn (až 5 cm) [10]. V dnešní době je dokonce možné použít recyklované plasty k jeho výrobě [11].

Kvalita elektrických vlastností grafenu, pro použití v polovodičovém průmyslu, se odvíjí od velikosti mobility nosičů náboje. Proto je studium transportních vlastností velice důležité pro průmyslovou výrobu elektronických zařízení. Aby mohly být metody výroby a přenosu grafenové folie optimalizovány, musí být k dispozici jednoduchý způsob, jak porovnat jejich mobilitu nosičů náboje. V této práci se zaměřujeme na výrobu vzorků z CVD grafenové folie přenesené z měděné folie na křemíkový substrát dvěma metodami, a to pomocí $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a pomocí elektrolytické delaminace. Následně jsou jejich transportní vlastnosti měřeny s využitím metod van der Pauw a Hall bar.

V první kapitole této bakalářské práce provedeme rešerši vlastností grafenu. Objasníme strukturu grafenu a jakým způsobem vede k jeho zajímavým elektrickým vlastnostem. Vysvětlíme, co to je mobilita a koncentrace nosičů náboje, a proč je důležité se těmito veličinami zabývat u grafenu. Následně popíšeme proces výroby a přenosu grafenové folie na substrát.

Ve druhé kapitole se zaměříme na metody měření transportních vlastností grafenu. Popíšeme dvě geometrie používané pro měření rezistivity a mobility nosičů náboje grafenové folie. Také vysvětlíme jaké elektrické zapojení je nutné u obou geometrií použít, aby obě metody fungovaly co možná nejpresněji.

Ve třetí kapitole popíšeme přípravu grafenových vzorků. Projdeme litografickými kroky a uvedeme parametry užité při výrobě jednotlivých zařízení. Nejdříve popíšeme litografii zlatých značek a kontaktů spolu s depozicí zlata. Po přenosu grafenu na vzorek ukážeme metodu ohraničení jeho plochy do tvaru měřeného zařízení. Pro kontaktování jednotlivých zrn ukážeme metodu spojení fotografie vzorku s návrhem v programu Elphy a nákres kontaktů určených pro měření.

V poslední kapitole popíšeme zapojení přístrojů při měření pomocí metod van der Pauw a Hall bar. U obou metod znázorníme parametry zapojení a typ grafenu použitého při výrobě vzorků. Najdeme dotování jednotlivých vzorků grafenu a přibližnou polohu Diracova bodu.

1. Grafen

Grafen je dvojdimenzionální atomová vrstva uhlíku uspořádaná do hexagonální struktury, viz obr. 1.1(a). Jeho strukturu lze popsat krystalovou mřížkou s dvouatomovou bází atomů **A** a **B** s translačními vektory:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.1)$$

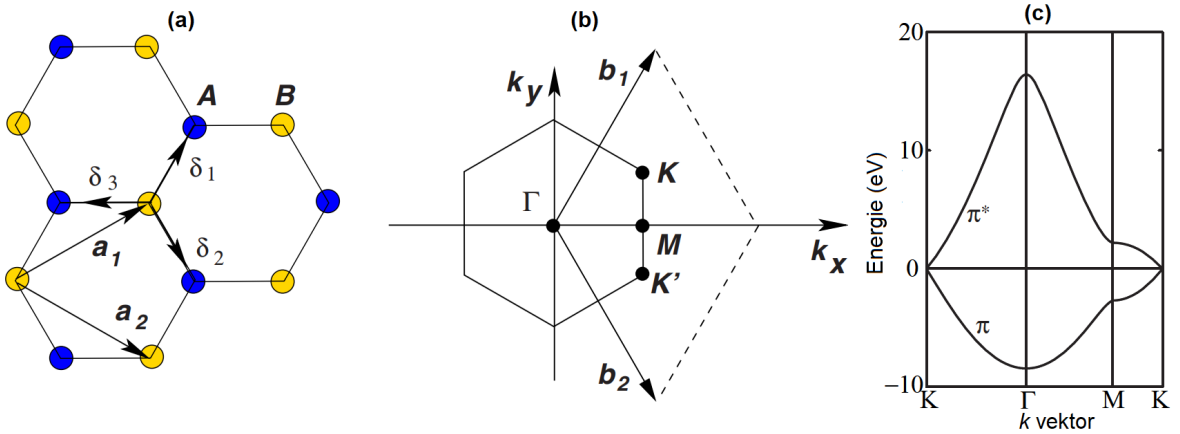
kde $a = 1,42 \text{ \AA}$. Vektory nejbližších sousedů jsou

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0), \quad (1.2)$$

V reciprokém prostoru jsou vektory reciproké mřížky určeny takto:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1.3)$$

První Brillouinova zóna obsahuje body vysoké symetrie Γ , K , K' , M , a Γ zobrazené na obr. 1.1(b).



Obrázek 1.1: (a) Krystalová mřížka s dvouatomovou bází složenou z atomů **A** a **B**. Jsou zde vyznačeny translační vektory $\mathbf{a}_1$ a $\mathbf{a}_2$ a vektory nejbližších sousedů δ_1 , δ_2 a δ_3 . (b) První Brillouinova zóna v reciprokém prostoru s Diracovými body v bodech vysoké symetrie K a K' . (c) Disperzní závislost grafenu v první Brillouinově zóně. V okolí bodů K je závislost lineární. Převzato a upraveno z [12] a [13].

1.1 Elektrické vlastnosti grafenu

Každý atom uhlíku v grafenu má 3 elektrony v σ vazbách se sousedními uhlíky a jeden elektron v p_z orbitalu. Překrývající se p_z orbitály sousedních uhlíků tvoří π vazby. Ve fyzice pevných látek se takto označuje vznik vazebních π a antivazebních π^* pásů. Tyto pásy se potkávají v bodech vysoké symetrie $\mathbf{K}$ a $\mathbf{K}'$, což je zobrazeno na obr. 1.1(c). V jejich okolí je disperzní relace nosičů náboje lineární [4] a dá se vyjádřit jako

$$E(\mathbf{k}) \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}|, \quad (1.4)$$

kde $\hbar$ je redukovaná Plankova konstanta, v_F je Fermiho rychlost a $\mathbf{k}$ je vektor v reciprokém prostoru blízko Diracova bodu $\mathbf{K}$. K porovnání lze uvážit vzorec pro energii relativistické částice, který po úpravě vypadá takto

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{m_0^2 v_F^4 + \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{k} - \mathbf{K}|^2}, \quad (1.5)$$

kde m_0 je klidová hmotnost nosiče náboje. Nosiče náboje grafenu lze tedy považovat za relativistické částice s téměř nulovou klidovou hmotností ($\approx 0,06m_e$) [1], kde m_e je klidová hmotnost elektronu. Fermiho rychlost je pak ($\approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$), což je 0,33 % rychlosti světla.

Díky této disperzní závislosti má grafen při pokojové teplotě unikátní elektrické vlastnosti a je možné na něm pozorovat kvantový Hallův jev [14], supravodivost [15], vysokou koncentraci a mobilitu nosičů náboje [4].

1.1.1 Dotování grafenu

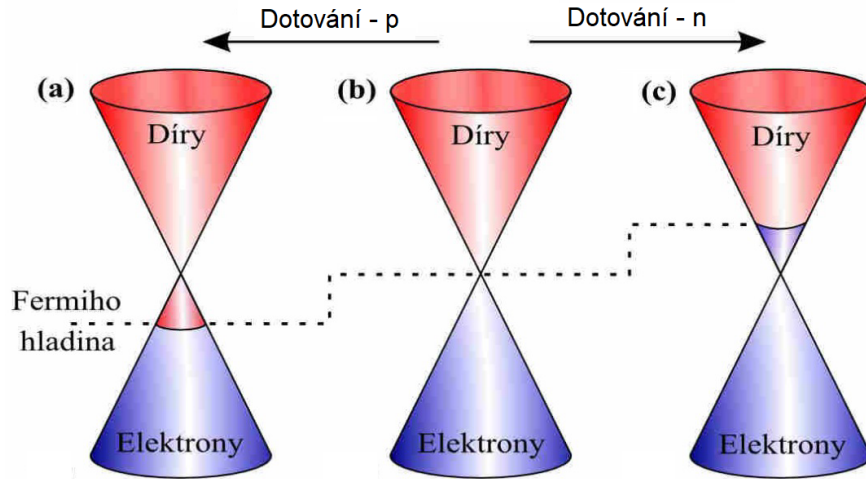
Grafen v čisté formě má téměř nulovou koncentraci nosičů náboje. Důvodem je malý počet stavů, které mohou elektrony v oblasti Diracových bodů obsadit. Pro výrobu mnoha elektronických zařízení je však potřeba přesná koncentrace nosičů náboje určitého typu a nenulová šířka zakázaného pásu.

Jeden ze způsobů, jak změnit koncentraci nosičů náboje, je chemické dotování: například pomocí dusíku, kyslíku či různých kovů. Tento způsob se hodí spíše pro masovou výrobu a vkládá do grafenu defekty [16].

Koncentraci nosičů náboje ve grafenu jde také měnit přiložením elektrického pole, poté co je zapojen jako tranzistor řízený elektrickým polem (FET - *Field Effect Transistor*). Grafen je položen na substrát křemíku, který má na sobě izolační vrstvu např. SiO_2 . Přivedením napětí V_G mezi grafen a křemíkový substrát lze měnit koncentraci nosičů náboje v aproximaci deskového kondenzátoru jako

$$\Delta n = \frac{\varepsilon V_G}{d e}, \quad (1.6)$$

kde d je tloušťka nevodivé vrstvy a ε její absolutní permitivita. Kladné napětí V_G na hradle tranzistoru způsobí zvýšení koncentrace nosičů nábojů ve prospěch elektronů, záporné ve prospěch děr. [17]



Obrázek 1.2: Dotování grafenu pomocí přiloženého napětí způsobující posun Fermiho energie: (a) pod Diracův bod, typ P, (b) do Diracova bodu, (c) nad Diracův bod, typ N. Převzato z [18].

1.1.2 Mobilita nosičů náboje

Odpor materiálu je na mikroskopické úrovni způsoben rozptylovými mechanismy. Mezi ně patří rozptyly nosičů náboje na nabitých částicích na povrchu grafenu nebo kmity a poruchy jeho krystalové mřížky. Pokud je na grafen přivedeno elektrické pole E_x , nosiče náboje se začnou pohybovat rychlostí

$$v_x = \pm \mu E_x, \quad (1.7)$$

kde znaménko plus platí pro díry a znaménko mínus pro elektrony. Konstanta μ se nazývá mobilita nosičů náboje a je definovaná jako

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}, \quad (1.8)$$

kde q je náboj nosičů náboje, m^* je jejich efektivní hmotnost a τ je střední doba mezi rozptyly nosičů náboje na defektech.

Grafen má malé kmity a málo poruch mřížky [19], proto hlavním důvodem snižování pohyblivosti nosičů náboje jsou adsorbované částice na povrchu grafenu. U grafenových zařízení s vysokou koncentrací nosičů náboje $\approx 5\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, je možné detekovat i jednotlivé molekuly plynu [20]. Mobilita určuje i maximální frekvenci operací v grafenovém zařízení [5]. Na substrátu SiO_2 může pohyblivost nosičů náboje dosahovat až $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro nízké teploty $T < 4\text{ K}$ [21].

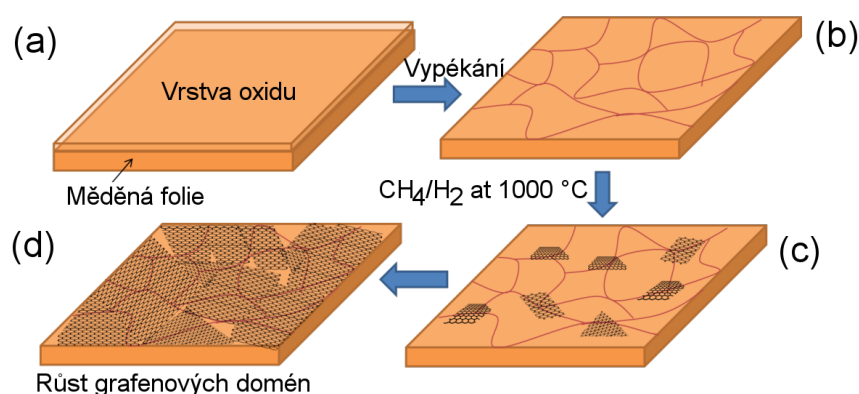
1.2 Výroba grafenové folie

Pro výrobu grafenu byla využita metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD – *chemical vapor deposition*). Její hlavní výhodou je vysoká rychlost a velikost plochy vytvořeného grafenu. Proces výroby je zobrazený na obr. 1.3. Grafen rostlý touto metodou je obecně horší kvality než grafen vyrobený mechanickou exfoliací. Technika mechanické exfoliace spočívá v odlupování jednotlivých vrstev grafenu z velice čistého krystalu grafitu.

Do vyčerpané komory vyhřáté na 1000 °C je vložena kovová folie, ke které se následně připouští metan. Metan se při této teplotě na povrchu folie rozkládá na vodík, který je čerpán pryč z komory a na uhlík, který dosedá na povrch kovového substrátu a tvoří grafenovou vrstvu.

Pro tuto bakalářskou práci byl použit CVD grafen rostený na měděné folii, který vyrobil Ing. Pavel Procházka. Měď má příznivé vlastnosti pro růst grafenu, protože díky nízké rozpustnosti uhlíku v mědi grafen roste pouze na povrchu substrátu. Po pokrytí povrchu jednou vrstvou grafenu už měď nemůže reagovat s metanem, a proto se proces v tomto místě zastaví [22].

Grafen vyrobený touto metodou začíná růst v mnoha místech měděné folie, a to obvykle na hranicích zrn mědi nebo na nečistotách. Dalším připouštěním metanu dochází k růstu grafenu v jednotlivých nukleačních bodech do té doby, dokud grafen nepokryje celý substrát. Orientace jednotlivých grafenových domén nemusí být nutně stejná, a proto grafen vzniklý touto metodou má polykrystalický charakter složený ze zrn viz 1.3(d) [23]. Tento proces lze zastavit dříve, než se jednotlivá zrna spojí v monovrstvu a zůstanou na povrchu nespojené grafenové krystaly viz obr. 1.3(c).



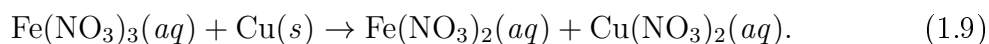
Obrázek 1.3: Metoda CVD výroby grafenu na měděné folii. Uvnitř pece je měděná folie vyhřátá na 1000 °C. Zároveň je vystavena metanu, který se při kontaktu s folií rozkládá na vodík odsávaný ven z komory a uhlík, jenž se usazuje na její povrch. Tímhle způsobem dochází ke tvorbě grafenové monovrstvy. Převzato z [24].

1.3 Přenos grafenu

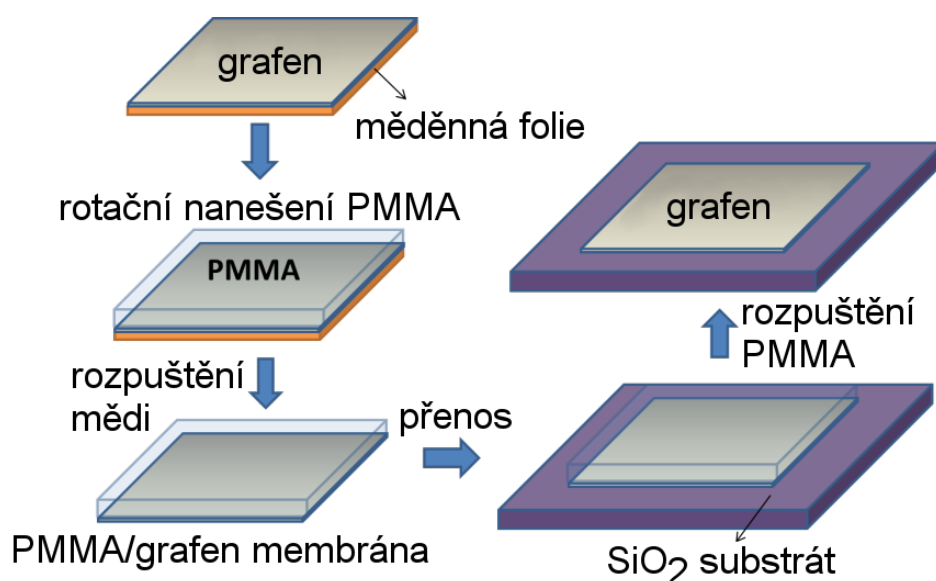
Pro experimentální použití grafenu je nutné ho nejdříve přesunout na nevodivý substrát. Nejefektivnější metodou je v současné době odleptání kovové folie pomocí chemického rozpouštědla a následné podebrání grafenu vhodným substrátem. Tento postup je ukázán na obr. 1.4. Nejdříve se pomocí rotačního nanášení nanese zpevňující vrstva polymethylmetakrylátu (PMMA) na grafen a opačná strana měděné folie se následně očistí kyslíkovou plazmou. Tento krok je nutný pro zajištění čistoty grafenu, jelikož zadní strana je pokryta nečistotami a kusy grafenu, který zde narostl.

1.3.1 Přenos pomocí roztoku dusičnanu železitého

Takto připravená měděná folie je nastříhána a následně položena očištěnou stranou na hladinu roztoku dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Folie drží na povrchu díky povrchovému napětí roztoku. Měď se na povrchu tohoto roztoku rozpustí



Následně je grafen přenesen na hladinu vody kvůli odstranění zbytků rozpouštědla. Poté je nabrán pomocí již připraveného vzorku, na kterém schne za pokojové teploty po dobu 30 minut. Pro dobré přilnutí grafenu k povrchu SiO_2 je následně vzorek vypékán při postupném zvyšování teploty $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ až na teplotu 200°C . Při tomto procesu PMMA změkne, částečně depolymerizuje [25] a umožní kontakt grafenu s povrchem. Vzorek je následně ponořen do dioxolanu na 24 hodin kvůli rozpuštění vrstvy PMMA. Poté je vzorek očištěn pomocí isopropylalkoholu (IPA) a deionizované vody.

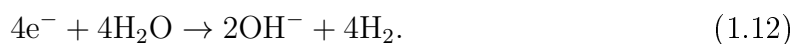
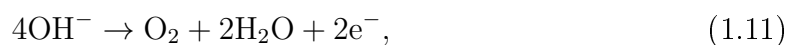


Obrázek 1.4: Postup přenosu grafenu z měděné folie na SiO_2 substrát. Převzato z [24].

1.3.2 Přenos grafenu pomocí elektrolytické delaminace

Další možností přenosu grafenu je elektrolytická delaminace za použití vodného roztoku hydroxidu sodného (NaOH) [26]. Měděná folie s grafenem je nastříhána na požadovaný tvar a poté uchycena jako katoda. Kus čisté měděné folie slouží jako anoda a obě elektrody jsou ponořené do vodného roztoku NaOH.

Při přenosu je na napěťovém zdroji nastaveno napětí 3 V, přičemž roztokem prochází proud 0,2 A. Průchodem stejnosměrného proudu probíhá v roztoku elektrolýza vody dle



Hydroxid sodný se v roztoku vody rozpadá na kationt Na^+ a aniont OH^- dle rovnice (1.10). Děj probíhající na kladné elektrodě je popsán rovnicí (1.11). Záporně nabitě ionty OH^- na kladné elektrodě odevzdávají náboj a při tomto ději vzniká voda a kyslík. Reakce probíhající na záporné katodě tj. měděnou folii pokryté grafenem je označena rovnicí (1.12). Náboj zde interaguje s vodou, vznikají hydroxidové anionty OH^- a vodík. Vodík vznikající na rozhraní grafen/měděná folie způsobuje delaminaci grafenu s PMMA z měděné folie.

Následně jsou kusy grafenu podebrány vzorkem, vysušeny a PMMA je smyto jako v předchozí sekci.

2. Měření transportních vlastností

2.1 Metoda Hall bar

Měření rezistivity ρ a Hallova napětí V_H je důležité pro výpočet koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje v materiálu. Pro toto měření se používá grafen s geometrií znázorněnou na obr. 2.1. Musí platit, že vzdálenost bočních kontaktů L je alespoň dvakrát než šířka vzorku W .

Ke vzorku je přiloženo elektrické pole E_x . Nosiče náboje získávají podle vzorce 1.7 rychlost v_x , takže vzorkem teče proud v ose x . Následně pokud zapneme magnetické pole B_z začnou nosiče náboje pociťovat Lorentzovou silou

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (2.1)$$

díky které se začnou jejich trajektorie stáčet a mezi jednotlivými rozptyly opisují cyklotronové trajektorie. Magnetické pole dá nosičům nenulovou složku rychlosti v_y a způsobí vznik Hallova úhlu θ mezi driftovou rychlostí nosičů náboje v_D a vektorem elektrické intenzity E_x . Úhel θ je definovaný jako

$$\tan \theta = \frac{v_y}{v_x} = \mu B. \quad (2.2)$$

Tento jev vytvoří hromadění náboje a tvorbu Hallovo napětí V_H v ose y .

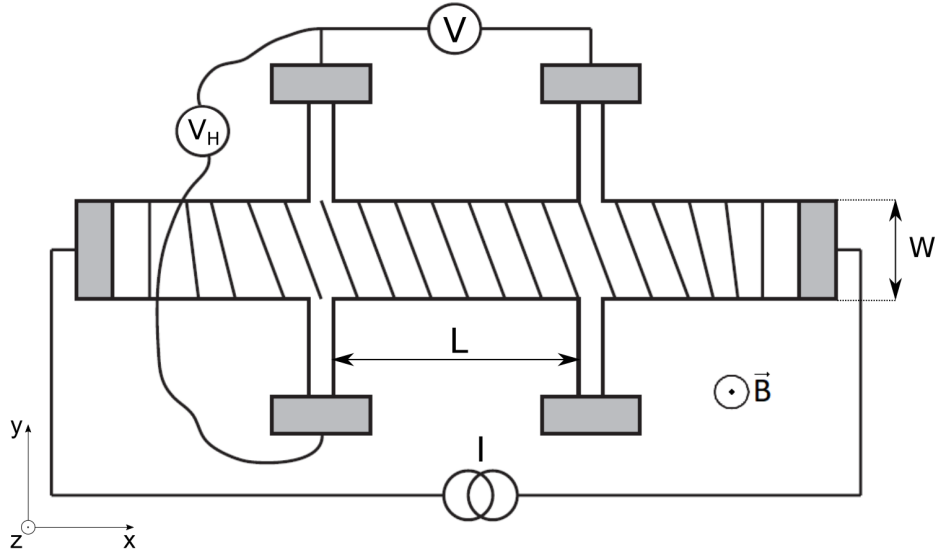
Pro výpočet mobility a koncentrace nosičů náboje je třeba znát složky tenzoru rezistivity ρ podle vzorců

$$\rho_{xx} = \frac{V}{I} \frac{W}{L}, \quad (2.3)$$

$$\rho_{xy} = \frac{V_H}{I}, \quad (2.4)$$

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

kde V je napětí mezi dvěma terminály na straně vzorku, V_H je Hallovo napětí mezi terminály naproti sobě, L je vzdálenost dvou terminálů, I je proud tekoucí vzorkem, j proudová hustota a W je šířka vzorku, viz obr. 2.1.



Obrázek 2.1: Zapojení vzorku pro měření metodou Hall bar. Šedé jsou zlaté elektrody a bílý grafen. Čáry na grafenu znázorňují ekvipotenciální plochy elektrického potenciálu. Magnetické pole je kolmé k rovině vzorku. Převzato z [13]

Pro získání koncentrace nosičů náboje je potřeba znát xy složku rezistivity ρ tzv. Hallovu rezistivitu, která je přímo úměrná B_z . Koncentrace nosičů náboje se vypočítá

$$n_s = \frac{1}{|e|d\rho_{xy}/dB|_{B=0}} \quad (2.6)$$

a jejich mobilita

$$\mu = \frac{d\rho_{xy}/dB|_{B=0}}{\rho_{xx}(B=0)}. \quad (2.7)$$

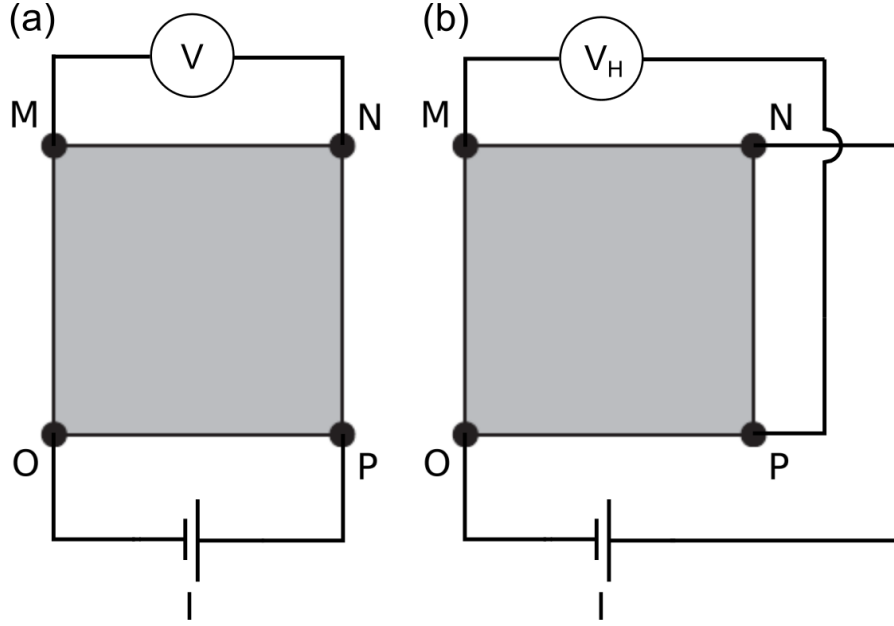
2.2 Metoda van der Pauw

Metoda van der Pauw byla vyvinuta v roce 1958 jako odpověď na otázku jak měřit materiály, které jsou moc malé a křehké na vyrobení geometrie Hall bar [27]. Lze s ní měřit ploché materiály libovolného tvaru za splnění předpokladů:

- (a) vzorek neobsahuje díry a je homogenní tloušťky,
- (b) kontakty leží na okraji vzorku
- (c) kontakty jsou alespoň o řád menší oproti velikosti vzorku.

Experimentální zapojení vzorku pro měření rezistivity s kontakty M, N, O a P je zobrazené na obr. 2.2(a). Mezi body O a P je puštěn proud I_{OP} a mezi M a N je měřeno napětí V_{MN} . Potom odpor $R_{OP,MN}$ je definovaný jako

$$R_{OP,MN} = \frac{V_{MN}}{I_{OP}}. \quad (2.8)$$



Obrázek 2.2: Zapojení vzorku pro měření metodou van der Pauw. (a) Zapojení pro měření rezistivity vzorku. (b) Zapojení pro Hallův jev pro měření mobility a koncentrace nosičů náboje.

Lze odvodit vztah pro xx složku rezistivity ρ grafenového vzorku jako [13]

$$\rho_{xx} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{OP,MN} + R_{OM,PN}}{2} f\left(\frac{R_{OP,MN}}{R_{OM,PN}}\right), \quad (2.9)$$

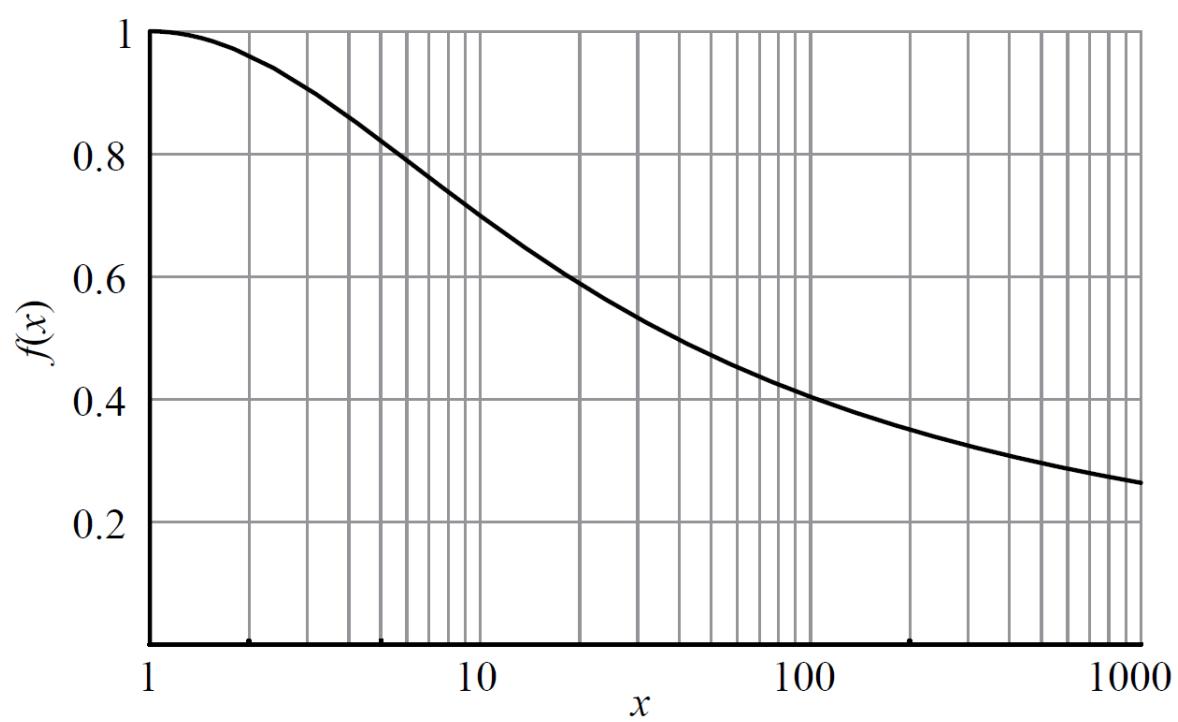
kde funkce $f(x)$ je zobrazena na obr. 2.3.

Pro získání koncentrace a mobility nosičů náboje pomocí vzorců 2.6 resp. 2.7 je ještě nutné znát Hallovu rezistivitu. Ta lze získat zapojením vzorku v magnetickém poli B kolmo k rovině měřeného materiálu, tak že mezi body O a N je pouštěn proud I_{ON} a mezi M a P je měřeno napětí V_{MP} , což je zobrazeno na obr. 2.2(b). Potom odpor $R_{ON,MP}(B)$ bude definován jako

$$R_{ON,MP}(B) = \frac{V_{MP}}{I_{ON}}. \quad (2.10)$$

a Hallova rezistivita jako

$$\rho_{xy} = \frac{R_{ON,MP}(B) - R_{ON,MP}(-B) + R_{NM,PO}(B) - R_{NM,PO}(-B)}{2}. \quad (2.11)$$



Obrázek 2.3: Funkce $f\left(\frac{R_{OP,MN}}{R_{OM,PN}}\right)$. Převzato z [13]

3. Výroba experimentálních vzorků

Byly vyrobeny tři typy vzorků pro měření transportních vlastností. Vzorky polykrystalického grafenu, které využívají metodu van der Pauw (I) a Hall bar (II) a jednotlivé krystaly grafenu využívající metodu van der Pauw (III). Vzorky polykrystalického grafenu podstoupili dva litografické kroky, vzorky s grafenovými zrny tři. Postup výroby vzorků je následující:

1. UV litografie

- (a) Očištění substrátu
- (b) Rotační nanesení UV pozitivního litografického rezistu
- (c) Vyvolání litografické struktury
- (d) Depozice zlata + lift-off
- (e) Řezání substrátu na jednotlivé vzorky

2. Přenos grafenu na vzorek

3. Elektronová litografie

- (a) Rotační nanesení negativního litografického rezistu
- (b) Vyvolání litografických struktur
- (c) Čištění vzorku kyslíkovou plazmou
- (d) Odstranění zbytku rezistu

4. Elektronová litografie (III)

- (a) Rotační nanesení EBL pozitivního litografického rezistu
- (b) Vyvolání litografické struktury
- (c) Depozice zlata
- (d) Lift-off

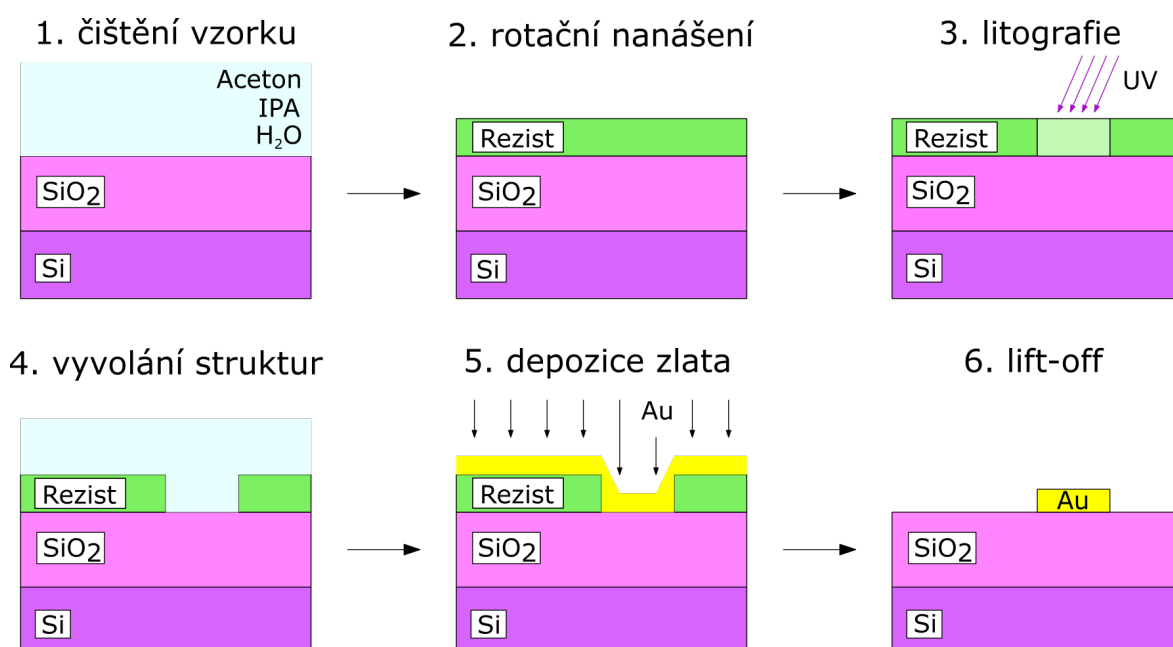
3.1 První krok litografického procesu

V prvním kroku litografie je potřeba vytvořit zlaté kontakty, řezací značky a zaměřovací kříže na substrátu. Kontakty jsou vyvedeny do zlatých destiček pro jednoduché zapojení grafenového vzorku do měřicí soustavy. Aby byla výroba efektivnější, v prvním kroku je vyrobeno mnoho vzorků na velký kus substrátu. Zlaté řezací značky jsou použity pro následné rozřezání substrátu na jednotlivé vzorky. Zaměřovací křížky jsou důležité pro druhý a třetí krok litografie, více o nich později. Celý postup prvního kroku je zobrazen na obr. 3.1

3.1.1 UV litografie

Způsob jakým vytvořit mnoho vzorků v krátkém čase, je použít ultra fialového (UV) světla pro expozici pozitivního rezistu. Substrát se pokryje chemickou sloučeninou s dlouhými uhlíkatými spletenými řetězci (polymery), které při dodání energie ultra fialovým zářením štěpí na kratší, více reaktivní. Následně pomocí správně zvoleného rozpouštědla (vývojka) se rozpustí oblasti s krátkými řetězci, zatímco místa s dlouhými řetězci jsou převážně neovlivněny.

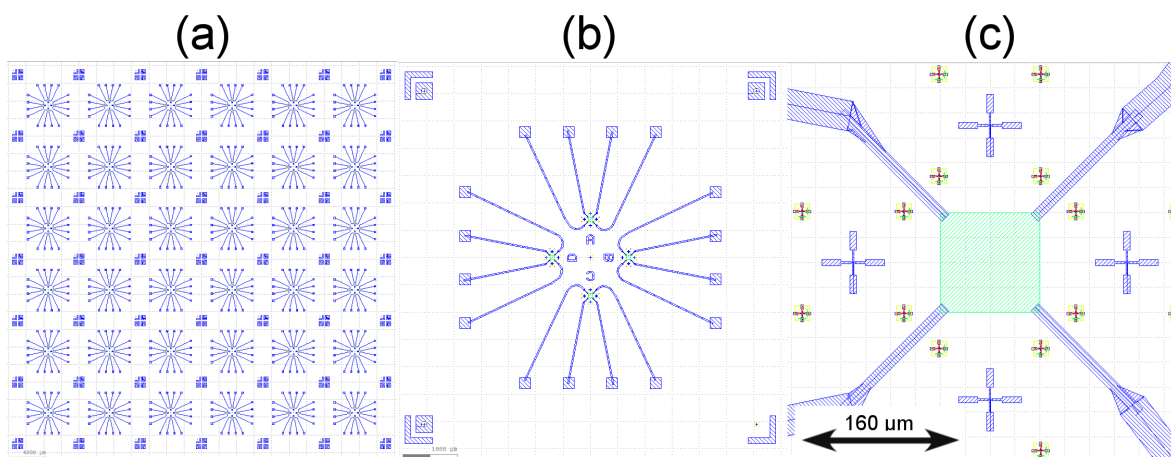
UV litografie má oproti jiným metodám litografie své výhody a nevýhody. Má nižší energii, a tudíž musí být rezist více citlivý. Toto ztěžuje manipulaci se vzorkem, jelikož se za normálního osvětlení vyvolá. Dále, kvůli velké vlnové délce světla je omezena nejmenší velikost vyrobených struktur na jednotky mikrometrů. Výhoda UV litografie oproti elektronové litografii je její rychlost a možnost použití v atmosféře.



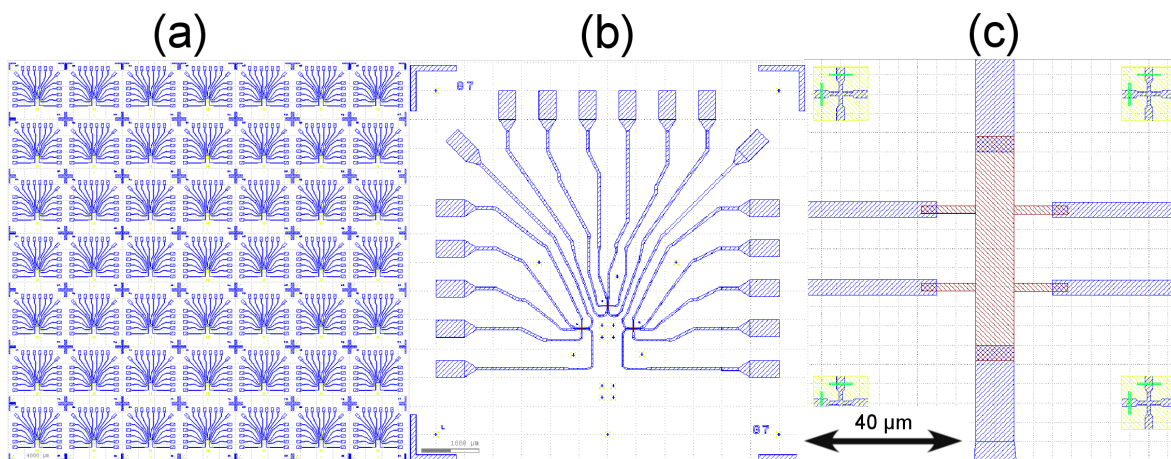
Obrázek 3.1: Proces prvního kroku litografie na SiO₂ substrátu.

Návrhy vzorků

Návrhy byly nakresleny pomocí programu KLayout. V několika vrstvách byly nakresleny zlaté kontakty, značky pro druhý a třetí krok litografie a řezací značky pro rozřezání substrátu na jednotlivé vzorky. Na jeden substrát velikosti 42 × 42 mm bylo možné vložit vedle sebe 36 vzorků 7 × 7 mm. Návrh vzorků van der Pauw lze vidět na obr. 3.2, Hall bar na obr. 3.3 a zrn na obr. 3.4. Pro maximální detaily výsledných vzorků byly použity značky s korekturami pro defekty ostření UV světla. Tyto značky dodal Ing. Jakub Sadílek.



Obrázek 3.2: Návrh vzorků pro měření metodou van der Pauw. (a) Design použitý litografií v DWL, 36 vzorků. (b) Zobrazený jeden 7×7 mm vzorek. (c) Jedno měřicí pole.

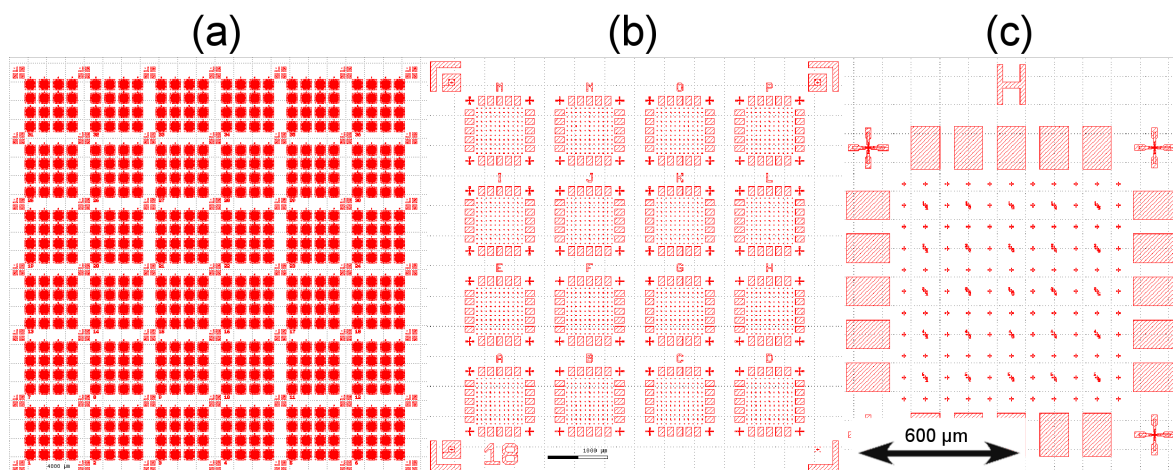


Obrázek 3.3: Návrh vzorků pro měření pomocí Hallova jevu. (a) Design použitý litografií v DWL, 36 vzorků. (b) Zobrazený jeden 7×7 mm vzorek. (c) Jedno měřicí pole.

Příprava vzorků

Vzorky byly vyrobeny ze substrátu Si s vrstvou SiO_2 na povrchu. Tloušťka SiO_2 vrstvy byla 285 nm, protože grafen pohlcuje pouze 4 % světla [28], a proto je pro jeho pozorování nutné využít interference [29].

Křemíková deska byla laserovou řezačkou nařezána na 42×42 mm kusy, které byly následně očištěny standardní procedurou čištění ultrazvukem postupně v nádobách s acetonem, isopropylalkoholem (IPA) a deionizovanou vodou. Po osušení stlačeným dusíkem (N_2) byly pro lepší adhezi ještě očištěny kyslíkovou plazmou v přístroji generujícím plazmu mikrovlnným zdrojem DIENER (Resist stripper Diener NANO Plasma cleaner). Všechny přístroje použité na výrobu vzorek jsou dostupné v sdílených laboratořích CEITEC Nano.



Obrázek 3.4: Návrh vzorků pro měření jednotlivých zrn grafenu. (a) Design použitý litografií v DWL, 36 vzorků. (b) Zobrazený jeden 7×7 mm vzorek. (c) Jedno měřící pole.

Nanesení rezistu

Pro vytvoření struktur byl použit rezist AR-P 3540, vysoce citlivý fotorezist s rozlišením až $0.7 \mu\text{m}$. Rezist je polymer rozpuštěný v propylen glykol monomethyl ether acetátu (PGMEA). Na substrát se nanáší pomocí rotačního nanášení při několika tisících otáčkách za minutu (RPM), kde vyšší rychlost otáčení a delší doba snižují tloušťku rezistu.

Podle manuálu byla rotačním nanášením při 4000 RPM po dobu 1 min nanesena vrstva $1,5 \mu\text{m}$ rezistu na celý povrch substrátu a následně vypečena při 100°C po dobu 1 min.

Výroba elektrod na vzorku

K výrobě elektrod byla použita UV litografie na přístroji UV Direct Write Laser (DWL) od firmy Heidelberg Instruments. Pro zvýšení přesnosti litografie je substrát vložen do uzavřené komory, kde se drží konstantní teplota 21°C . Je umístěn na automatický posuvný stůl s interferometrem s vysokým rozlišením, který kontroluje posuv stolku při expozici. Zaostření laseru na substrát obstarává automatický systém používající stlačený vzduch pro kontrolu vzdálenosti od vzorku. Pro manuální nastavení intenzity UV záření jsou použity filtry uvnitř trubice s laserem. Je možné vložit několik filtrů za sebou s různou mírou stínění záření.

Substrát byl nejdříve přichycen vakuovým systémem pevně ke stolku. Poté byly použity blokační filtry, které snižují intenzitu UV záření o 30 % a 10 %, což dohromady omezí výkon záření na 63 % původní intenzity. Následně byla zavřena komora, aby nedocházelo k teplotní výměně s okolím.

Pro výrobu Hall bar a van der Pauw vzorků byla expozice nastavena s parametry rozostření -35% , intenzita 80 % a výkon laseru 70 mW , které byly otestovány, aby paprsek laseru dosáhl požadovanou dávkou v rezistu 120 mJ/cm^2 s nejmenšími strukturami $1 - 2 \mu\text{m}$.

Jelikož došlo k recalibraci zařízení, byly pro výrobu vzorků na měření jednotlivých zrn použity parametry rozostření –53 %, intenzita 90 % a výkon laseru 40 mV.

Po expozici rezistu pomocí UV záření byly exponovaná místa na substrátu smyty pomocí roztoku vývojky AR 300-47 smíchané hmotnostně 1:1 s deionizovanou vodou. Do roztoku byl substrát vložen na 1 min. Po vyvolání byl substrát oplachován deionizovanou vodou po dobu 30 s.

3.1.2 Depozice zlatých kontaktů a lift-off

Elektrody byly vytvořeny pomocí elektronového evaporátoru BESTEC. Tento přístroj za pomoci elektronů vylétávajících ze žhaveného vlákna rozehřívá materiál kladně nabitého kalíšku kovu. Při dostatečném zahřátí se materiál roztaví, vypaří a následně usadí na vzorku. K měření tloušťky naneseného kovu je používán vibrující piezo krystal.

Substrát s vytvořenou maskou z optického rezistu byl nejdříve očištěn kyslíkovou plazmou pro lepší adhezi kovových elektrod k povrchu SiO_2 . Jako adhezní kov byla použita 10 nm vrstva titanu. Následně byla nanesena 90 nm vrstva zlata.

Po úspěšné depozici byl vzorek vložen v kádince s acetonem do ultrazvuku na 15 min, aby se fotorezist s přebytečným kovem rozpustil. Tomuto kroku se říká lift-off. Poté byl vzorek opláchnut pomocí IPA a deionizované vody.

3.2 Druhý krok litografie

Substrát po vytvoření zlatých struktur nařezal laserovou řezačkou Ing. Jakub Piastek na vzorky o straně 7 mm. Poté na jednotlivých vzorcích je možné začít druhý krok litografie. V tomto kroku se vytvoří krycí rezist na místě, kde bude grafen měřen. Nezakrytý grafen je odstraněn směrovou kyslíkovou plazmou. Tento rezist se následně smyje a zanechá na měřícím poli grafen, který je možné měřit přivedenými kontakty. V tomto kroku se využívá zlatých značek pro přesné zarovnání na vzorku.

3.2.1 Přenos grafenu

Na vzorky byly přeneseny čtverce grafenu o straně 4 mm pomocí metody popsané v sekci 1.3.1.

Také byl uskutečněn přenos popsáný v sekci 1.3.2 pomocí jednomolárního roztoku NaOH. Tento přenos provedl Jan Tesař [30].

3.2.2 Ohraničení grafenové vrstvy

K omezení plochy grafenu byla použita elektronová litografie (EBL). Tato metoda používá urychlené elektrony k expozici rezistu naneseného na vzorek. Elektrony předávají svojí kinetickou energii rezistu, který ji využívá ke změně své struktury v daném místě. K výrobě litografických struktur byl použit mikroskop Tescan Mira3, s RAITH interferenčně posuvným stolek a s řídicím softwarem Elphy.

Nanesení rezistu

K zakrytí grafenu byl použit negativní rezist HSQ (Hydrogen silsesquioxane). Tento rezist je složený polymerních řetězců kratších než u pozitivního rezistu a monomerů. Monomery při srážce s elektrony získávají energii k vytvoření vazby s několika polymery, což vytváří v rezistu dlouhé spletené řetězce. Neozářená místa s krátkými polymerními řetězci a monomery lze následně jednoduše smýt vývojkou.

Nejdříve byla nanесena ochranná vrstva rezistu AR-P 639.04 při 4000 RPM po dobu 1 min a následně vypečena při 150 °C 3 minuty. Poté byla rotačně nanесena vrstva rezistu HSQ při 2000 RPM a zrychlení 1000 RPM · s⁻¹ po dobu 1 min. Vzorek se následně vypekl na nižší teplotu 80 °C po dobu 4 min, aby nedošlo k narušení spodní vrstvy PMMA.

Elektronová litografie

Takto připravený vzorek byl vložen do elektronového mikroskopu Mira. Po seřízení přístroje bylo nutné spojit obraz z mikroskopu s návrhem ozáření grafenu. Program Elphy pak nakreslí požadovaný tvar grafenu na vzorek. Během expozice si Elphy pravidelně kontroluje spojení pozice na vzorku a v nákresu pomocí automatického skenování zaměřovacích značek. Byla použita dávka 550 μC při 20 kV a proudu 311 pA. Vzorek s exponovaným rezistem byl následně vyvolán pomocí vývojky Az 726 MIF ve které byl 1 min ponořen. Po vytáhnutí z vývojky byl vzorek ihned oplachován deionizovanou vodou po dobu 1 min. Tento krok je nutný kvůli snížení reziduí na vzorku.

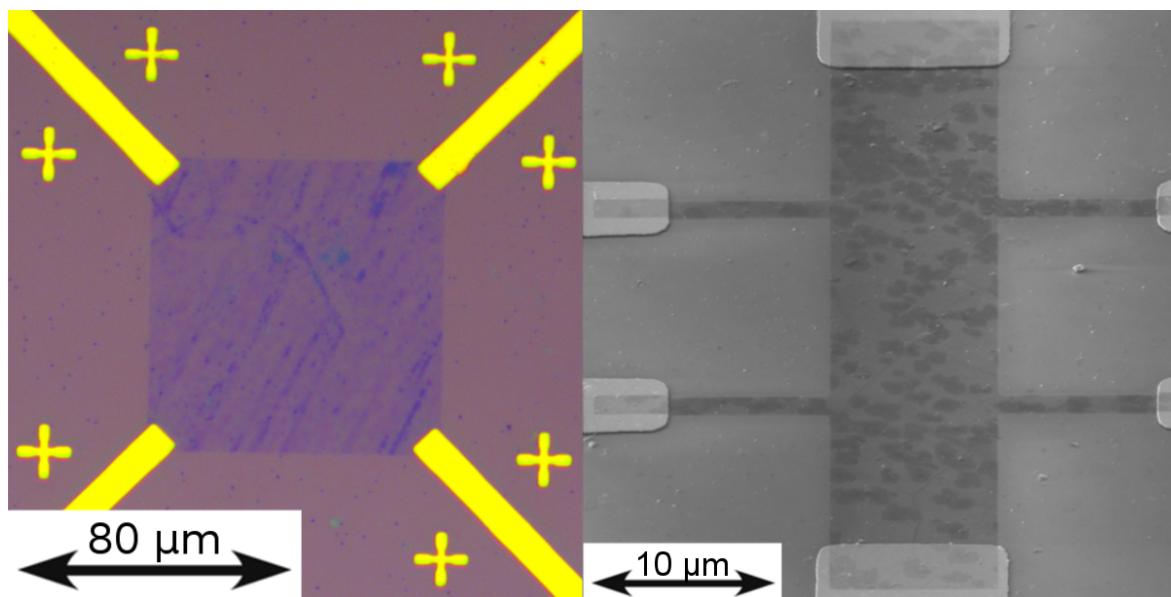
Leptání plazmou

Po následném vysušení pomocí stlačeného N₂ je vzorek připraven na oplazmování přebytečného grafenu. Pomocí přístroje PlasmaPro 80 (reaktivní iontové leptání křemíkových substrátů), který používá suché leptání pomocí chemicky reaktivní plazmy.

Vzorek je umístěn do válcové komory na kapacitní elektrodu. Díky mikrovlnnému generátoru se na elektrodě nad vzorkem zapálí plazma. Elektrony jsou vytrženy z kyslíkových atomů a urychleny na stěny komory a spodní elektrodu. Jelikož je kapacitně oddělená od země, hromadí se na ní záporný náboj a vytváří urychlovací napětí. Kladně nabité ionty kyslíku jsou urychlovány k povrchu elektrostatickou silou, což způsobuje anizotropní chemické leptání rezistu PMMA a grafenu. Kyslíkové ionty reagují s oběma sloučeninami za vzniku CO₂. Bylo použito 20 sccm O₂ po dobu 4 min za tlaku 40 mTorr při urychlovacím napětí 250 V a výkonu plazmy 50 W. Pro zapálení plazmy musel být tlak krátkodobě zvýšen na 100 mTorr.

Odstranění zbylého rezistu

K odstranění vrstvy SiO_x vytvořeného pomocí EBL z HSQ rezistu je potřeba pod ní rozpustit ochranou vrstvu PMMA. Vzorek byl vzhůru nohama vložen do rozpouštědla AR 600-71 (dioxalan) a po 2 min máchán. Ihned po vyndání vzorku z rozpouštědla byl vzorek opláchnut deionizovanou vodou a osušen. Poté byl vzorek připraven na elektrické měření.

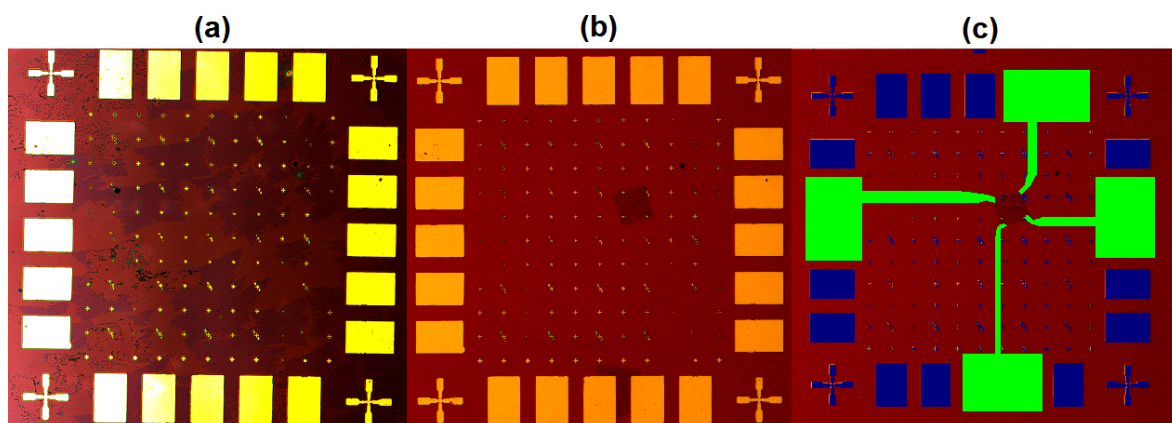


Obrázek 3.5: Vyrobené funkční vzorky grafenu pro měření transportních vlastností. (a) Pro metodu van der Pauw. Pozorováno v optickém mikroskopu. (b) Pro metodu Hall bar. Pozorováno v elektronovém mikroskopu s náklonem.

3.3 Třetí krok litografického procesu

Třetí litografický krok se týkal pouze vzorků pro kontaktování jednotlivých zrn. Ty se liší od předchozích tím, že nemají zlaté kontakty, ale pouze bondovací plošky, viz obr. 3.4. Kontakty měly být vyrobeny ve třetím kroku litografie (c), jelikož pozice zrn je náhodná po přenosu (a). Síť souřadnic v prostoru kam přijdou zrna byla užita pro lepší lokalizaci zrn.

Zrna byla přenesena a ohraničena pomocí EBL v druhém kroku litografie. Jedno ohraničené zrno je na obr. 3.6(b). Bohužel kvůli nedostatku času a technickým problémům s mikroskopem nebylo možné vytvořit kontakty k ohraničeným zrnům.



Obrázek 3.6: (a) Krystaly grafenu přenesené na vzorek. (b) Ohraničený krystal grafenu připravený na kontaktování. (c) Program Elphy ve kterém je zobrazen obrázek z elektronového mikroskopu. Zeleně jsou nakreslené kontakty pro měření a modře původní design.

4. Měření vzorků

4.1 Měření vzorků van der Pauw

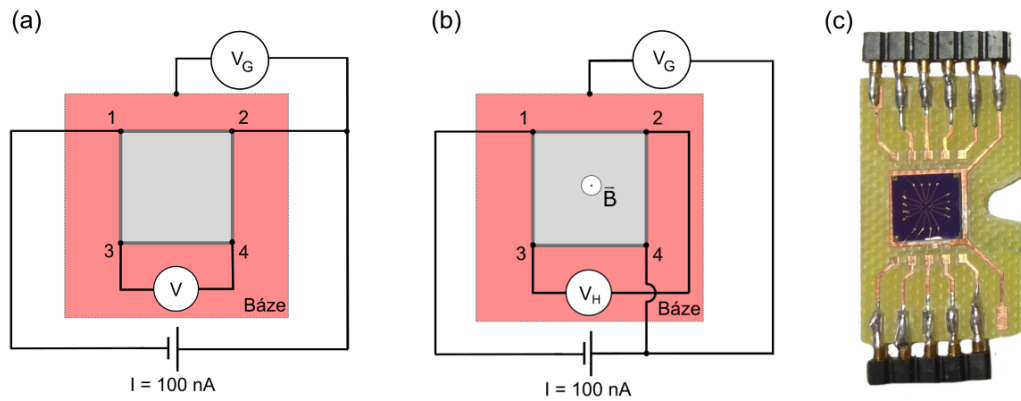
Grafen byl přenesen na 15 kusů substrátu. Následně bylo vyrobeno 7 vzorků van der Pauw, jejichž výroba je popsána v 2. kapitole. Některá grafenová pole byly však na vzorcích porušena a mnoho vzorků bylo spáleno při měření. Funkční vzorky byly roztokem stříbra přilepeny zadní stranou na hradlo měřící paletky vyrobené Ing. Vojtou Švarcem zobrazené na obr. 4.1(c). Poté byly paletky zahřáty na 150 °C po dobu 15 minut, aby roztok stříbra vytvořil vodivý kontakt mezi bází paletky a substrátem křemíku. Nakonec byly pomocí kontaktačního přístroje přivedeny zlaté drátky z elektrod na vzorku na elektrody na paletkách.

Pro omezení šumu bylo tělo paletky uzemněno. Schéma zapojení přístrojů pro měření (a) rezistivity a (b) Hallovy rezistivity je zobrazeno na obr. 4.1. Kvůli experimentálnímu zapojení byl výpočet derivace $\frac{d\rho}{dB}|_{B=0}$ nahrazen směrnici z přímky proložené body $\rho_{xy}(\pm 250 \text{ mT})$. Vzorci 2.6 a 2.7 po úpravě vypadají takto

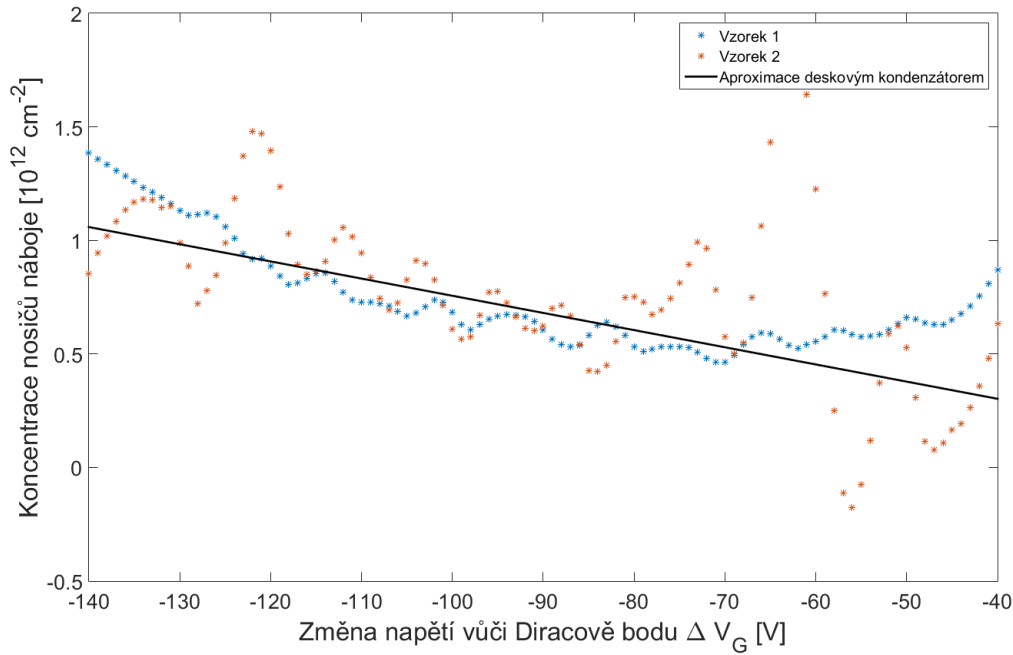
$$n_s = \frac{1}{|e|} \frac{\Delta B}{\Delta \rho_{xy}}, \quad (4.1)$$

$$\mu = \frac{\Delta \rho_{xy}}{\rho_{xx}(B=0)\Delta B}, \quad (4.2)$$

kde $\Delta \rho_{xy} = \rho_{xy}(250 \text{ mT}) - \rho_{xy}(-250 \text{ mT})$ a $\Delta B = 500 \text{ mT}$.



Obrázek 4.1: Zapojení pro měření metodou van der Pauw. (a) Měření rezistivity grafenu. (b) Měření Hallovy rezistivity grafenu. (c) Měřící paletka s nakontaktovaným vzorkem.



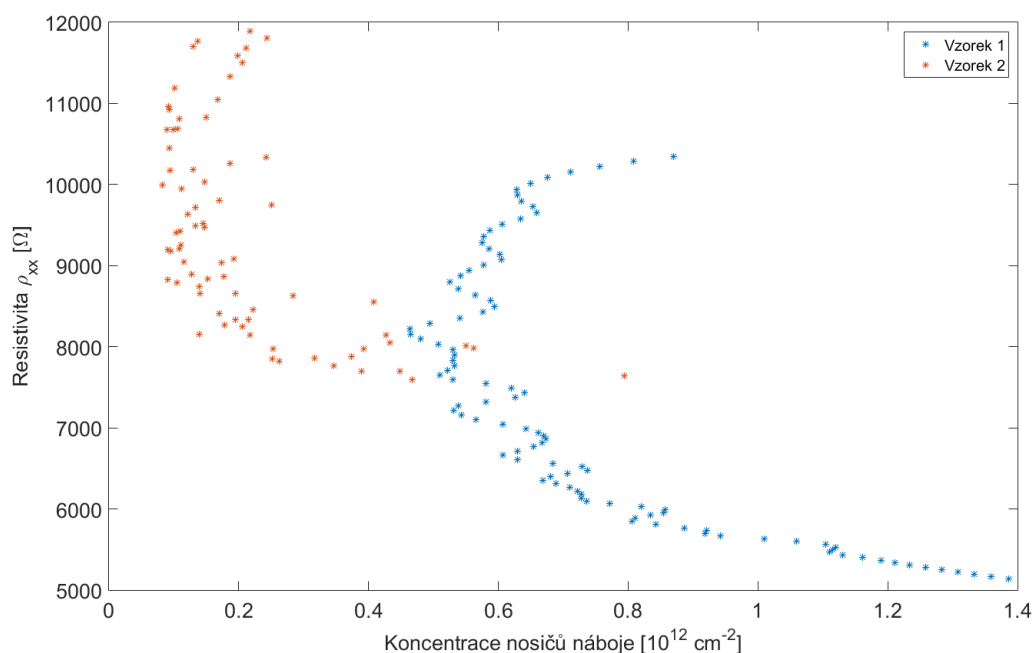
Obrázek 4.2: Koncentrace nosičů náboje na vzorcích spolu s křivkou odpovídající změně koncentrace nosičů náboje podle modelu deskového kondenzátoru.

4.1.1 Výsledky měření

Pomocí přístroje Keithley 6221 byl kontrolován proud a pomocí nanovoltmetru Keithley 2182A měřeno napětí na vzorku. Pomocí GPIB byla programem LabVIEW ovládána všechna zařízení automaticky. Bylo měřeno napětí na vzorku (V, V_H) za změny napětí na bázi v rozpětí $V_g = (-50, 50) \text{ V}$. U žádného vzorku nebyla nalezena poloha Diracova bodu, a proto bylo nutné použít aproximaci deskového kondenzátoru k odhadu dotování vzorků. Pomocí vzorce 4.1 byla vypočítána koncentrace nosičů náboje na vzorcích v závislosti na napětí na jejich bázi a vynesena do obr. 4.2. Do stejného grafu byla vykreslena křivka deskového kondenzátoru podle vzorce 1.6, kde permeabilita oxidu křemíku je $\epsilon_r = 3,9$ [31]. Výpočet posunu Diracova bodu byl proveden fitováním naměřených závislostí na křivku teoretické změny koncentrace nosičů náboje. Bylo zjištěno, že grafen je významně p-dotovaný s posunem Diracova bodu přibližně do 90 V. Pomocí vzorce 4.2 byla vypočítána průměrná hodnota mobility nosičů náboje $\mu \approx 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Protože je grafen silně p-dotovaný, byl zkuseno najít Diracův bod ve vyšším V_G . Bohužel se vrstva SiO_2 na povrchu vodivého hradla Si při vysokém V_G probila a došlo k zničení vzorku. Důvod pro silné p-dotování grafenu je nejspíše vysoká koncentrace vody, N_2 , PMMA a kovových atomů usazených na povrchu grafenu [32]. Tyto nečistoty lze odstranit pomocí vypékání (při 120°C) ve vakuové komoře po 24 h [33].

Na obr. 4.3 je vidět závislost koncentrace nosičů náboje na rezistivitě grafenové vrstvy. Se zvyšující se koncentrací nosičů náboje klesá rezistivita, jelikož je k dispozici více stavů, které mohou nosiče náboje zaujmout. Lze vidět, že při nízké koncentraci nosičů náboje je závislost anomální. Toto chování je vidět i na obr. 4.2, kdy v urči-



Obrázek 4.3: Závislost koncentrace nosičů náboje na rezistivitě grafenu. Změřeno pomocí metody van der Pauw.

tých místech se koncentrace nosičů náboje anomálně oddálí od aproximace deskovým kondenzátorem.

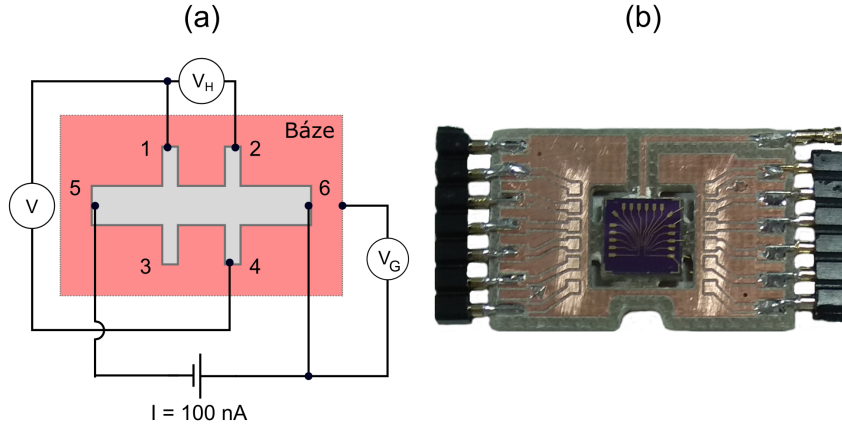
4.2 Měření vzorků Hall bar

Postup kontaktování Hall bar vzorků k elektrodám paletky byl identický jako v případě vzorků van der Pauw. Přístroje byly zapojeny podle schématu zobrazeném na obr. 4.4. K měření byl znovu použit software LabVIEW s přístroji Keithley, ovšem tentokrát bylo možné měřit rezistivitu i Hallovu rezistivitu v jednom kroku měření.

Bylo vyrobeno 5 Hall bar vzorků popsanych v kapitole 2. Bohužel kvůli probíjení vrstvy SiO_2 a pálení grafenu bylo možné změřit jen dva vzorky (A,B) s rozdílnou metodou přenosu grafenu. Vzorek A měl grafen přenesen pomocí roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Vzorek B měl grafen přenesen pomocí elektrolytické delaminace.

4.2.1 Výsledky měření

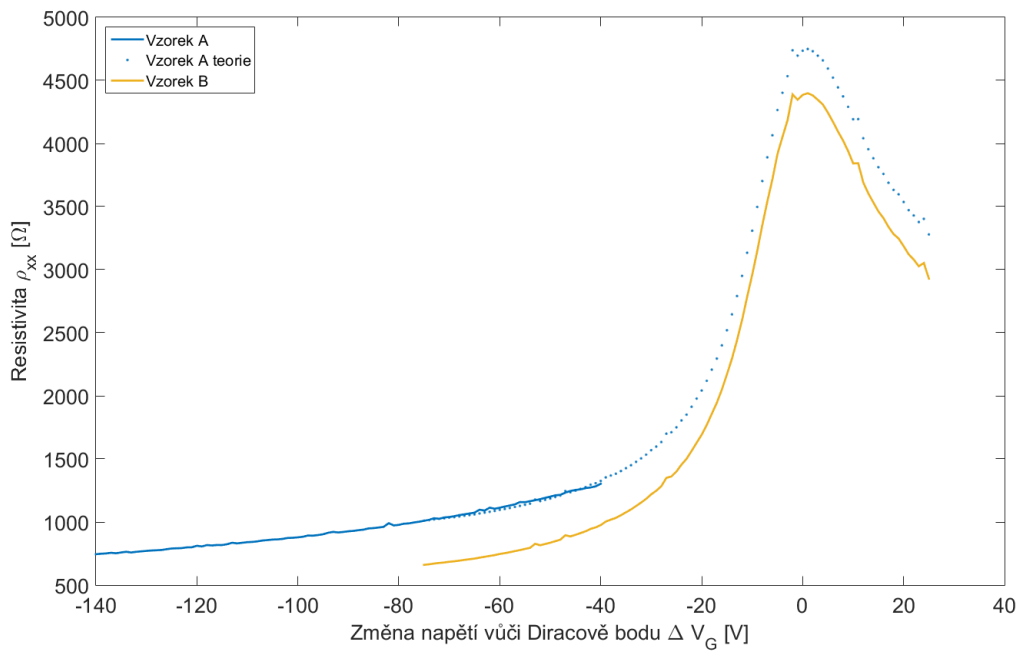
Vzorky A i B byly změřeny v rozsahu $V_g = (-50, 50)$ V. Jejich rezistivita ρ_{xx} vykreslena v závislosti na ΔV_G do obr. 4.5. Na ose x je vyznačen posun naměřených dat vůči Diracovu bodu. Vzorek B který byl přenesen bez použití $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ rozpouštědla, nebyl kontaminován kovovými atomy, a proto byl méně p-dotovaný s Diracovým bodem ve $V_G = 25$ V. Vyšší kvalita grafenu tohoto vzorku je vidět i z naměřených hodnot mobilit nosičů náboje, které dosáhly pro elektrony $\mu = 1900 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a pro díry $\mu = 2100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Celá závislost mobility nosičů náboje na jejich koncentraci je zobrazena na obr. 4.6.



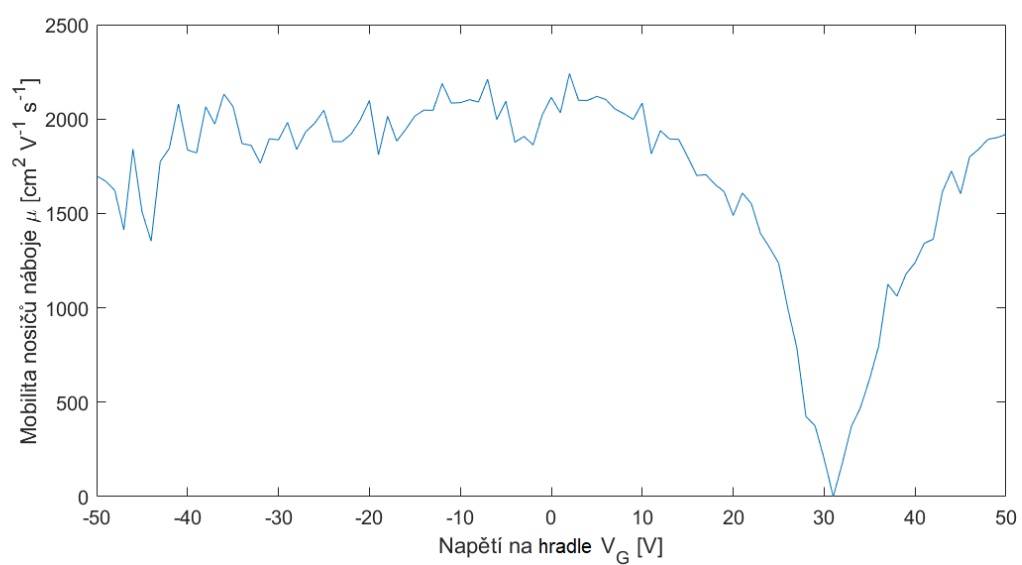
Obrázek 4.4: Zapojení pro měření vzorků Hall bar. (a) Elektrické zapojení. (b) Paletka použitá při měření.

Křivka vzorku A na obr. 4.5 byla posunuta o ΔV_G , které bylo spočítáno z rozdílu koncentrace nosičů náboje pro $V_G = 0$ V vůči vzorku B. Pro lepší vizualizaci byla do grafu také vykreslena data vzorku B, posunutá aby naznačovala pravděpodobné pokračování závislosti křivky vzorku A. Je vidět, že hodnota dotování je identická jako pro vzorky grafenu měřené metodou van der Pauw. Grafen na těchto vzorcích byl vysoce p-dotovaný s posunem Diracova bodu do přibližně $\Delta V_G = 90$ V. Průměrná mobilita nosičů náboje vzorků Hall bar byla ovšem o řád vyšší $\mu \approx 950 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Je tedy ověřené, že dotování nezávisí na způsobu měření ani velikosti grafenu. Ovšem v porovnání se vzorky měřené metodou van der Pauw má vzorek A zhruba 10× větší mobilitu. Toto je pravděpodobně způsobeno sníženým počtem přechodů hranicemi zrn, menším počtem defektů grafenu a nižším počtem usazených nečistot na povrchu grafenu.



Obrázek 4.5: Závislost rezistivity grafenu v geometrii Hall bar na ΔV_G .



Obrázek 4.6: Závislost mobility nosičů náboje μ v geometrii Hall bar na napětí na hradle.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo změřit transportní vlastnosti grafenu polykrystalické folie van der Pauw a Hall bar metodou a porovnání transportních vlastností mezi polykrystalickým grafenem a jeho jednotlivými krystaly.

V první kapitole byla provedena rešerše na téma grafen. Byla probírána struktura grafenu a elektrické vlastnosti vyplývající z jeho struktury. Následně byl popsán způsob výroby grafenu použitého v této práci a metody přenosu grafenu, které byly využity na výrobu vzorků.

Ve druhé kapitole byly popsány metody měření transportních vlastností grafenu. Nejdříve byla vysvětlena metoda Hall bar spolu s její požadovanou geometrií a postupem měření. Následně byla stejným způsobem popsána metoda van der Pauw.

Ve třetí kapitole jsme se zaměřili na výrobu vzorků. Výroba začala křemíkovým substrátem na kterém byly vytvořeny zlaté struktury pomocí UV litografie. Byly použity dvě metody přenosů grafenu na substrát, jeden pomocí chemického leptání a druhý pomocí elektrolytické delaminace. Následoval druhý krok EBL litografie, ve kterém jsme zakryli kusy grafenu, které byly určeny pro měření pomocí negativního rezistu HSQ a následně zbytek vzorku s grafenem a PMMA byl oplazmován. Výsledkem byly vzorky na kterých bylo možné měřit transportní vlastnosti CVD grafenu pomocí metod van der Pauw a Hall bar. Byly také přeneseny jednotlivé krystaly grafenu a vytvarovány plazmou do měřících zařízení. Z důvodu nedostatku času a technických problémů ovšem nebyly vyrobeny kontakty pro jejich měření.

Ve čtvrté kapitole byly měřeny vzorky pomocí výše uvedených metod. Vzorky používající geometrii van der Pauw měli nízké mobility v řádech desítek až stovek s průměrnou hodnotou $\mu \approx 160 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Důvodem byly defekty grafenové folie. Pravděpodobně to způsobila vysoká koncentrace nečistot po přenosu grafenu. Snížení mobility způsobily také trhliny v grafenové folii, které vznikly při přenosu grafenu a vysoký počet hranic zrn. Grafen byl také silně p-dotovaný. Odhadovaný Diracův bod byl ležel v hodnotě napětí na hradle $V_G = 90 \text{ V}$.

Vzorky Hall bar měli mobilitu v řádech tisíců. Průměrná hodnota pro přenos pomocí $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ byla $\mu \approx 950 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Zvýšení mobility bylo způsobeno menším povrchem vzorku, což snížilo počet defektů grafenové folie. Grafen přenesený metodou elektrolytické delaminace měl lepší elektrické vlastnosti. Byly jsme schopni naměřit mobilitu pro elektrony $\mu_e = 1900 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a pro díry $\mu_h = 2100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Diracův bod byl nalezen při přiloženém napětí na hradle $V_G = 25 \text{ V}$, takže grafen byl také p-dotovaný.

Výsledky obou metod měření jsou postihnuté silným šumem. Ten je způsoben elektrickým zapojením přístrojů a nabíjením nevodivé vrstvy SiO_2 . Měření Hallovo napětí

V_H nabývalo hodnot pouze v řádu 10^{-6} V a při konstantním vnějším magnetickém poli B a konstantním napětí na bráně V_G kolísalo až o 50 %. Pro snížení šumu by bylo vhodné zvýšit vnější magnetické pole, čím by se zvětšilo V_H a vylepšit stínění měřicí sestavy. Vzorky by bylo vhodné umístit do Faradayovi klece, pro odstínění vnějších elektromagnetických zdrojů šumu.

Literatura

- [1] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., AND FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 5696 (2004), 666–669. doi: [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
- [2] MOCK, A. Optical properties of graphene. *Graphene Science Handbook* (2016), 295–314. doi: [10.1201/b19642-22](https://doi.org/10.1201/b19642-22).
- [3] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W., AND HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 5887 (2008), 385–388. doi: [10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996).
- [4] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I. V., DUBONOS, S. V., AND FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* 438 (Nov 2005), 197 EP –.
- [5] LIN, Y.-M., DIMITRAKOPOULOS, C., JENKINS, K. A., FARMER, D. B., CHIU, H.-Y., GRILL, A., AND AVOURIS, P. 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* 327, 5966 (2010), 662–662. doi: [10.1126/science.1184289](https://doi.org/10.1126/science.1184289).
- [6] PISANA, S., BRAGANCA, P. M., MARINERO, E. E., AND GURNEY, B. A. Graphene magnetic field sensors. *IEEE Transactions on Magnetics* 46, 6 (June 2010), 1910–1913. doi: [10.1109/TMAG.2010.2041048](https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2041048).
- [7] PUMERA, M., AMBROSI, A., BONANNI, A., CHNG, E. L. K., AND POH, H. L. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29, 9 (2010), 954 – 965. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.011>.
- [8] POLAT, E. O., BALCI, O., KAKENOV, N., UZLU, H. B., KOCABAS, C., AND DAHIYA, R. Synthesis of large area graphene for high performance in flexible optoelectronic devices. *Scientific Reports* 5 (Nov 2015), 16744 EP –. Article.
- [9] BANSZERUS, L., SCHMITZ, M., ENGELS, S., DAUBER, J., OELLERS, M., HAUPT, F., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., BESCHOTEN, B., AND STAMPFER, C. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science Advances* 1, 6 (2015). doi: [10.1126/sciadv.1500222](https://doi.org/10.1126/sciadv.1500222).

- [10] LEE, J.-H., LEE, E. K., JOO, W.-J., JANG, Y., KIM, B.-S., LIM, J. Y., CHOI, S.-H., AHN, S. J., AHN, J. R., PARK, M.-H., YANG, C.-W., CHOI, B. L., HWANG, S.-W., AND WHANG, D. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science* 344, 6181 (2014), 286–289. doi: [10.1126/science.1252268](https://doi.org/10.1126/science.1252268).
- [11] SHARMA, S., KALITA, G., HIRANO, R., SHINDE, S. M., PAPON, R., OH-TANI, H., AND TANEMURA, M. Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition. *Carbon* 72 (2014), 66 – 73. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.051>.
- [12] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., AND GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81 (Jan 2009), 109–162. doi: [10.1103/RevModPhys.81.109](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109).
- [13] IHN, T. *Semiconductor nanostructures: quantum states and electronic transport*. Oxford Univ. Press, 2011.
- [14] JIANG, Z., ZHANG, Y., TAN, Y.-W., STORMER, H., AND KIM, P. Quantum hall effect in graphene. *Solid State Communications* 143, 1 (2007), 14 – 19. Exploring graphene. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.046>.
- [15] UCHOA, B., AND CASTRO NETO, A. H. Superconducting states of pure and doped graphene. *Phys. Rev. Lett.* 98 (Apr 2007), 146801. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.146801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146801).
- [16] WEI, D., LIU, Y., WANG, Y., ZHANG, H., HUANG, L., AND YU, G. Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Letters* 9, 5 (May 2009), 1752–1758. doi: [10.1021/nl803279t](https://doi.org/10.1021/nl803279t).
- [17] PINTO, H., AND MARKEVICH, A. Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014), 1842–1848. doi: [10.3762/bjnano.5.195](https://doi.org/10.3762/bjnano.5.195).
- [18] PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu metodou CVD*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [19] HWANG, E. H., ADAM, S., AND DAS SARMA, S. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Phys. Rev. B* 76 (Nov 2007), 195421. doi: [10.1103/PhysRevB.76.195421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195421).
- [20] SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I., AND NOVOSELOV, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* 6 (Jul 2007), 652 EP –.
- [21] HWANG, E. H., AND DAS SARMA, S. Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene. *Phys. Rev. B* 77 (Mar 2008), 115449. doi: [10.1103/PhysRevB.77.115449](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115449).

- [22] LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, R., VELAMAKANNI, A., JUNG, I., TUTUC, E., BANERJEE, S. K., COLOMBO, L., AND RUOFF, R. S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 324, 5932 (2009), 1312–1314. doi: [10.1126/science.1171245](https://doi.org/10.1126/science.1171245).
- [23] LI, X., CAI, W., COLOMBO, L., AND RUOFF, R. S. Evolution of graphene growth on ni and cu by carbon isotope labeling. *Nano Letters* 9, 12 (2009), 4268–4272. PMID: 19711970. doi: [10.1021/nl902515k](https://doi.org/10.1021/nl902515k).
- [24] KUMAR, A., AND LEE, C. H. Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and future trends, advances in graphene science. *InTech* (2013). doi: [10.5772/55728](https://doi.org/10.5772/55728).
- [25] SUN, Y., KWOK, Y. C., AND NGUYEN, N.-T. Low-pressure, high-temperature thermal bonding of polymeric microfluidic devices and their applications for electrophoretic separation. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16, 8 (2006), 1681.
- [26] WANG, Y., ZHENG, Y., XU, X., DUBUISSON, E., BAO, Q., LU, J., AND LOH, K. P. Electrochemical delamination of cvd-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS Nano* 5, 12 (Dec 2011), 9927–9933. doi: [10.1021/nn203700w](https://doi.org/10.1021/nn203700w).
- [27] VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape.
- [28] NAIR, R. R., BLAKE, P., GRIGORENKO, A. N., NOVOSELOV, K. S., BOOTH, T. J., STAUBER, T., PERES, N. M. R., AND GEIM, A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 320, 5881 (2008), 1308–1308. doi: [10.1126/science.1156965](https://doi.org/10.1126/science.1156965).
- [29] RODDARO, S., PINGUE, P., PIAZZA, V., PELLEGRINI, V., AND BELTRAM, F. The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on sio₂. *Nano Letters* 7, 9 (Sep 2007), 2707–2710. doi: [10.1021/nl071158l](https://doi.org/10.1021/nl071158l).
- [30] TESAŘ, J. *Metody přenosu grafenu vedoucí k vysoké kvalitě grafenových polem řízených tranzistorů*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Procházka.
- [31] GRAY, P. R. *Analysis and design of analog integrated circuits*, 5 ed. Wiley, 2009.
- [32] GIOVANNETTI, G., KHOMYAKOV, P. A., BROCKS, G., KARPAN, V. M., VAN DEN BRINK, J., AND KELLY, P. J. Doping graphene with metal contacts. *Phys. Rev. Lett.* 101 (Jul 2008), 026803. doi: [10.1103/PhysRevLett.101.026803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803).
- [33] MACH, J., PROCHÁZKA, P., BARTOŠÍK, M., NEZVAL, D., PIASTEK, J., HULVA, J., ŠVARC, V., KONEČNÝ, M., KORMOŠ, L., ŠIKOLA, T., AND ET AL. Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology* 28, 41 (2017), 415203. doi: [10.1088/1361-6528/aa86a4](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa86a4).

Seznam zkratek

CVD	depozice z plynné fáze (aj. <i>chemical vapor deposition</i>)
DWL	Direct Write Laser
EBL	elektronová litografie(aj. <i>electron beam lithography</i>)
FET	polem řízený tranzistor (aj. <i>field-effect transistor</i>)
GPIB	general purpose interface bus
IPA	isopropylalkohol
HSQ	hydrogen silsesquioxane
PGMEA	propylene glycol monomethyl ether acetate
PMMA	polymethylmethakrylát
RPM	otáčky za minutu (aj. <i>revolutions per minute</i>)
UV	ultra fialové (aj. <i>ultra violet</i>)