

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

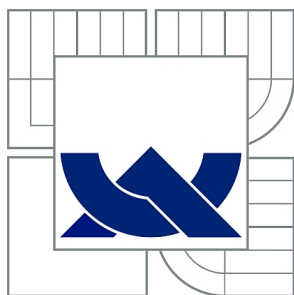
PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VZORKŮ PRO EXPERIMENTY V UHV
PODMÍNKÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

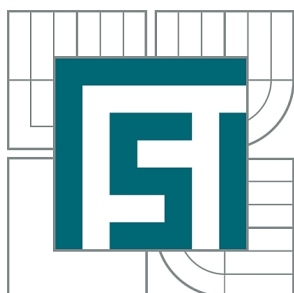
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID MAREČEK

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VZORKŮ PRO EXPERIMENTY V UHV PODMÍNKÁCH

PREPARATION OF GRAPHENE SAMPLES FOR EXPERIMENTS UNDER UHV CONDITIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID MAREČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): David Mareček

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:

Příprava grafenových vzorků pro experimenty v UHV podmínkách

v anglickém jazyce:

Preparation of graphene samples for experiments under UHV conditions

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Navrhněte vhodný držák substrátů, způsob kontaktování vzorků a vhodnou metodu pro dosažení čistých grafenových vzorků v UHV podmínkách.

Cíle bakalářské práce:

1. Stručně popište vlastnosti grafenu s ohledem na řízení jeho elektronických vlastností pomocí hradlového napětí.
2. Navrhněte vhodný držák vzorků a způsob kontaktování grafenu.
3. Nalezněte vhodný postup pro dosažení čistých vzorků v UHV podmínkách.

Seznam odborné literatury:

[1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim: The electronic properties of graphene, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).

[2] Články v odborné literatuře.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 20.11.2014

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o elektrické vodivosti grafenu a přípravě grafenového plem řízeného tranzistoru. Teoretická část popisuje elektrické vlastnosti grafenu, jeho přípravu pomocí metody CVD a přenos na SiO_2 . Experimentální část této práce se zabývá přípravou grafenového plem řízeného tranzistoru s velkou vzdáleností elektrod. Kapitola se věnuje návrhu držáku vzorku a přivedením kontaktů v UHV podmínkách. Poslední část popisuje naměření závislosti vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí se zřetelem na polohu Diracova bodu při úpravě vzorku v UHV podmínkách

KLÍČOVÁ SLOVA

grafen, chemická depozice z plynné fáze, Diracův bod, Ramanova spektroskopie, disperze, SiO_2 .

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with electrical conductivity of a graphene sample and preparation of a graphene field-effect transistor. In the theoretical part of the thesis, we describe electronic properties of graphene, preparation of graphene by CVD and its transfer to SiO_2 . Experimental part of this thesis is focused on the preparation of a graphene field-effect transistor with long distance between Source and Drain electrodes. Thesis deals with a design of a chip expander for contact of graphene in UHV conditions. The last part describes measurement of dependency of graphene layer conductivity on the gate voltage with emphasis on the position of Dirac point during adjustments of the sample in UHV conditions.

KEYWORDS

graphene, chemical vapor deposition, Dirac point, Raman spectroscopy, dispersion, SiO_2 .

MAREČEK, David *Příprava grafenových vzorků pro experimenty v UHV podmínkách*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 42 s. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Příprava grafenových vzorků pro experimenty v UHV podmínkách“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za trpělivé vedení mé činnosti v laboratořích, za čas mně věnovaný a za cenné rady. Také bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi za přípravu grafenu, vedení mé činnosti v laboratoři a zodpovídání mých dotazů. Dále Ing. Zuzaně Liškové za pomoc při kontaktování vzorku. Taktéž prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D. za motivaci ke studiu. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině za podporu při studiu a všem ostatním, kteří se jakkoli podíleli na vzniku této práce.

David Mareček

OBSAH

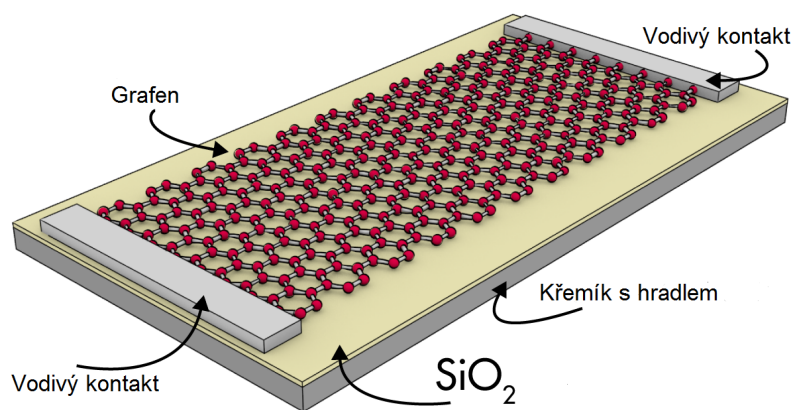
1	Úvod	1
2	Grafen	3
2.1	Úvod	3
2.2	Základní vlastnosti	4
2.3	Ramanova spektroskopie grafenu	7
3	Elektrické vlastnosti grafenu	9
3.1	Pásová struktura	9
3.2	Vodivost	10
4	CVD grafen	15
4.1	Reaktor pro výrobu grafenu	15
4.2	Volba katalyzátoru	16
4.2.1	Nikl	16
4.2.2	Měď	17
4.3	Přenos grafenu na vzorek	17
5	Příprava grafenových vzorků do UHV	21
5.1	Dvousložkové vodivé lepidlo	21
5.2	Dvousložkové lepidlo v UHV	22
5.3	Kontaktování grafenu s čip expandérem	24
5.3.1	Čip expandér	24
5.3.2	Příprava vzorku	26
6	Měření	29
6.1	Měření odporu grafenu v závislosti na přiloženém hradlovém napětí .	29
6.2	In situ měření odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí v průběhu žíhání	32
6.2.1	Příprava	32
6.2.2	In situ měření odporu grafenové vrstvy v průběhu žíhání . . .	32
6.3	Zpracování dat	34
6.3.1	Teorie	34
6.3.2	Výsledky	36
7	Závěr	37
	Literatura	39

1 ÚVOD

Cílem této práce je vytvořit grafenový vzorek pro experimenty v UHV podmínkách. Příprava takového vzorku vyžaduje použití speciálních materiálů, které nezhoršují UHV podmínky, a to ani při zvýšené teplotě, která je nutná pro vyčištění vzorku. Naším cílem je sestavit grafenový polem řízený tranzistor (FET), viz obr. (1.1). Tento tranzistor musí být možné připevnit na paletku, která se vkládá do komor s velmi vysokým vakuem v komplexu komor Antonín na ÚFI.

Pro proměření vztahu mezi vodivostí a přiloženým hradlovým napětím bylo zapotřebí kontaktovat vzorek na třech místech. V první řadě bylo nutné nakontaktovat hradlo. V tomto experimentu jsme použili spodní hradlo (v literatuře označované jako backgate). Dalšími dvěma kontakty byl nakontaktován samotný grafen. Grafen byl vyroben metodou CVD (depozice z plynné fáze) a byl přenesen na substrát. Substrátem je křemík s 280 nm širokou dielektrickou vrstvou SiO_2 . Dielektrická vrstva zabraňuje elektrickému kontaktu mezi hradlovou elektrodou a samotným grafenem.

Výstupem této bakalářské práce je postup pro výrobu grafenového polem řízeného tranzistoru. Na tomto tranzistoru lze změřit odpor grafenu v závislosti na hradlovém napětí (V_G). Podle grafu z neměřených dat by se měla dát určit poloha Diracova bodu, to je hodnota hradlového napětí (V_G), kdy je odpor grafenu maximální. Dalším úkolem je pokusit se posunout Diracův bod směrem k nule pomocí čištění a žíhání grafenové vrstvy. Diracův bod měřený při nulovém hradlovém napětí je známkou čistoty vzorku.

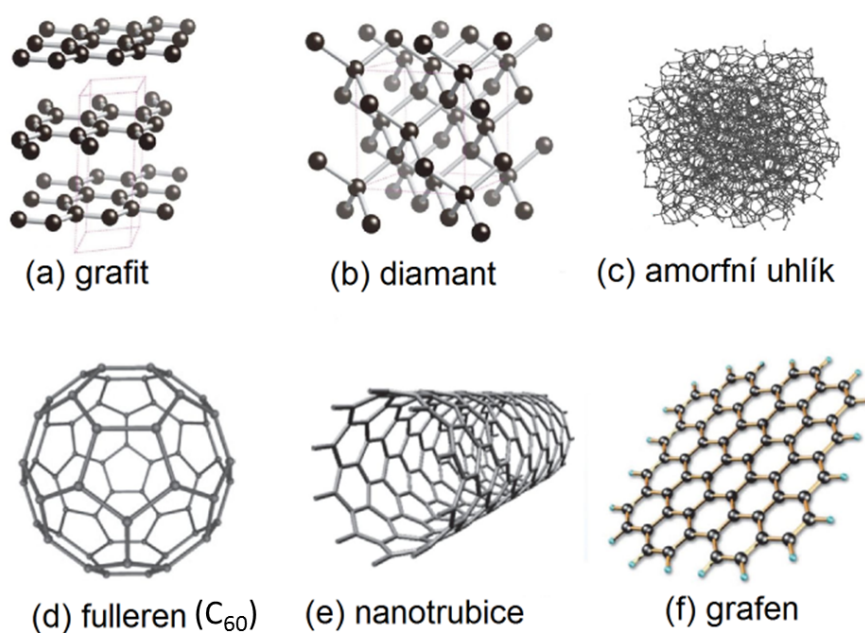


Obr. 1.1: Schéma kontaktování grafenu na polem řízeném tranzistoru. Přejato a upraveno z [1]

2 GRAFEN

2.1 Úvod

Uhlík je základem života a studuje se napříč vědními obory. Zabývá se jím chemie, biologie i fyzika. Fyzika se zaměřuje hlavně na struktury čistého uhlíku. Díky flexibilitě svých vazeb vykazuje uhlík velké množství struktur s velmi odlišnými fyzikálními vlastnostmi. Nejznámější formy čistého uhlíku jsou na obrázku (2.1).



Obr. 2.1: Obrázek základních struktur, které je uhlík schopen tvořit: (a) grafit, (b) diamant, (c) amorfnní uhlík, (d) fullereny (C₆₀), (e) uhlíková nanotrubic a (f) grafen. Přejato a upraveno z [2]

Teoreticky byla předpovězena existence grafenu již v roce 1946 [3] a byla popsána i jeho pásová struktura, z které vychází mnoho zajímavých vlastností grafenu. To vedlo ke zvýšenému studiu této látky v období po druhé světové válce. Nikomu se však nepovedlo izolovat dostatečně tenkou vrstvu grafenu, protože již 10 monovrstev grafitické struktury má stejné vlastnosti jako objemový grafit [4]. Kvůli známé pásové struktuře a skutečnosti, že grafen tvoří základ uhlíkových struktur, se pomocí grafenu počítaly vlastnosti později objevených uhlíkových struktur, např. fullerenů (1985) nebo nanotubic (1991) [5].

Grafen byl poprvé experimentálně připraven v roce 2003 na univerzitě v Manchesteru týmem André Geima [6, 7]. Nobelova cena za tento objev byla udělena již v roce 2010. Grafenovou vrstvu se jim podařilo separovat pomocí lepicí pásky, kterou

oddělili několik vrstev grafenu z objemového grafitu. Následně se jim podařilo separovat jednu vrstvu grafenu, na které se podařilo pozorovat její zvláštní vlastnosti. Tento objev vedl k usměrnění pozornosti na grafen a k zakládání nových laboratoří, které ze začaly zabývat grafenem.

Grafen je dvojrozměrný atomový krystal [7] s velice zajímavými vlastnostmi. Nositelem náboje v grafenu jsou částice s nulovou efektivní hmotností, tzv. Diracovy fermiony. Grafenová vrstva je citlivá na výskyt nečistot, což je vlastnost, která se dá využít v citlivých senzorech. Díky optické propustnosti se grafen jeví jako ideální materiál pro fotovoltaiiku a displeje. Grafen je s pevností v tahu 130 GPa teoreticky nejpevnější materiál. [8]. Grafen je nepropustný pro plyny a kapaliny. Tyto a další vlastnosti dělají z grafenu jednu z nejkoumanějších látek současnosti.

2.2 Základní vlastnosti

Grafen je monovrstva uhlíku, kde jednotlivé uhlíkové atomy tvoří hexagonální mřížku. Každý atom uhlíku v grafenu k sobě váže tři nejbližší uhlíky. Elektronové hladiny atomů uhlíku jsou v grafenu hybridizovány. Jedná se o hybridizaci sp^2 . Mezi jednotlivými atomy se vytváří σ vazba. Tyto vazby leží v jedné rovině a mezi sebou svírají úhel 120° . Vazba σ v grafenu je velice silná a způsobuje jeho vysokou pevnost. Čtvrtý valenční elektron v atomu uhlíku se nachází v p orbitalu. Orbital p je orientován kolmo k ploše grafenu, mezi p -orbitály vedlejších atomů existuje π vazba [9]. Elektron v p orbitalech způsobují vysokou vodivost grafenu. Schéma je na obr. (2.2).

Grafenová vrstva je považována za základní strukturu, od které se odvíjí další 0D, 2D a 3D struktury uhlíku. Z grafenu můžeme vytvořit 0D molekuly fullerenu nebo 1D nanotrubičky, či 3D strukturu grafitu, která je vytvořena naskládanými vrstvami grafenu, které u sebe drží van der Waalsovými silami.

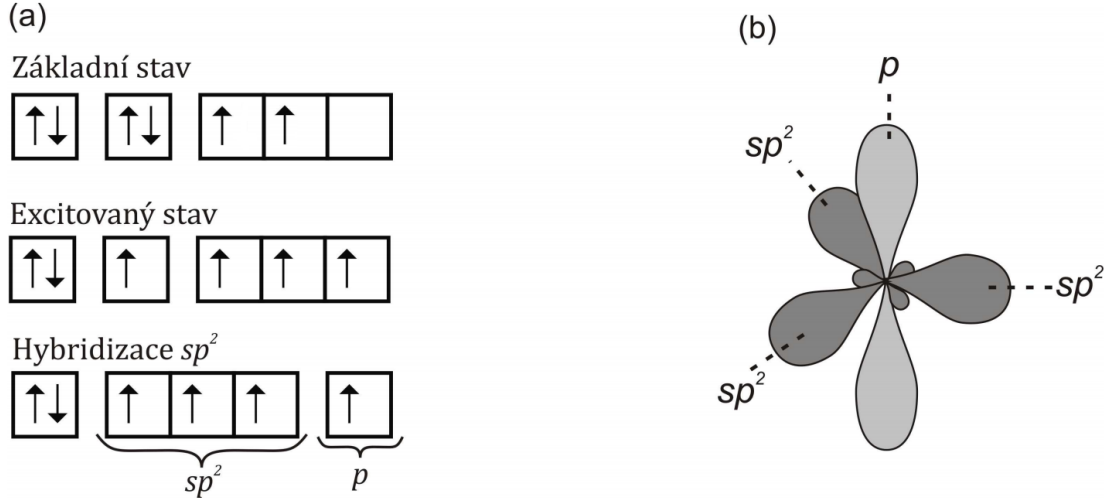
Elementární buňka grafenu obsahuje dva krystalograficky neekvivalentní atomy A a B. Pro vektory reálné mřížky platí:

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a\vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_y \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{3}{2}a\vec{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_y \quad (2.2)$$

kde a je mřížková konstanta ($a \approx 1,42\text{\AA}$), $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$ jsou jednotkové vektory kartézské soustavy souřadnic a $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$ jsou jednotkovými vektory reálné mřížky. Pro vektory reciproké mřížky platí:

$$\vec{b}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a}\vec{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{e}_y \quad (2.3)$$



Obr. 2.2: Schéma sp^2 hybridizace. (a) Rozmístění elektronů v uhlíku v základním stavu, v excitovaném stavu a ve stavu sp^2 hybridizace. (b) Model orbitalů uhlíku při sp^2 hybridizaci.

$$\vec{b}_2^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \vec{e}_y, \quad (2.4)$$

kde $\vec{b}_1^*$ a $\vec{b}_2^*$ jsou jednotkové vektory mřížky reciproké, $\vec{n}$ je jednotkový vektor kolmý na rovinu, ve kterém vektory $\vec{e}_x$ a $\vec{e}_y$ leží.

V Brillouinově zóně, která je dána vektory $\vec{b}_1^*$ a $\vec{b}_2^*$ budeme definovat další čtyři důležité body. To jsou body Γ , K , K' a M , tyto body jsou definovány vektory $\vec{\gamma}$, $\vec{k}$, $\vec{k}'$ a $\vec{m}$.

$$\vec{\gamma} = 0\vec{e}_x + 0\vec{e}_y, \quad (2.5)$$

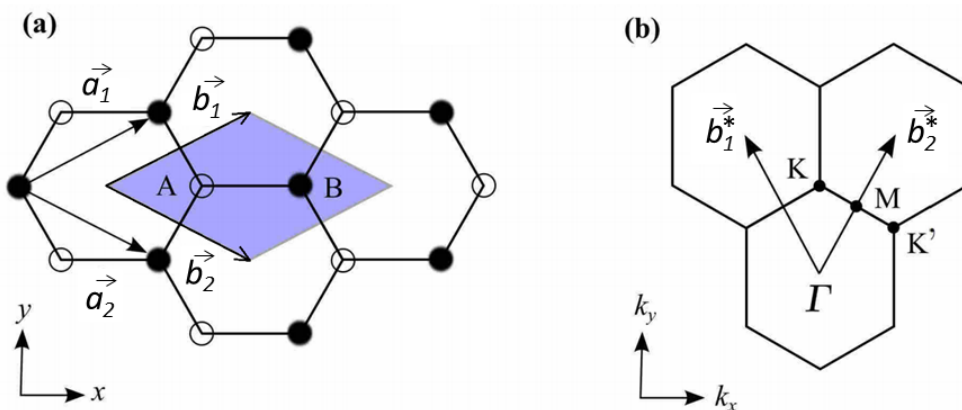
$$\vec{k} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \vec{e}_y, \quad (2.6)$$

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \vec{e}_y \quad (2.7)$$

$$\vec{m} = \frac{2\pi}{3a} \vec{e}_x + 0\vec{e}_y \quad (2.8)$$

Tyto body jsou společně s vektory reciproké mřížky znázorněny na obr. (2.3(b)).

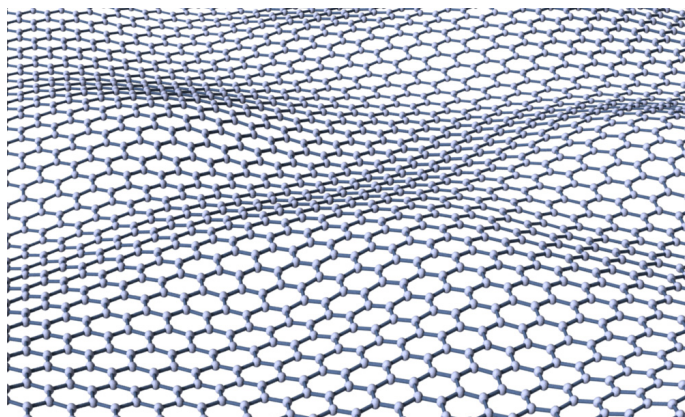
Před experimentálním připravením grafenu v roce 2003 se mělo za to, že jedna vrstva grafenu nemůže samostatně vůbec existovat. Fyzikové Landau a Peierls provedli nezávisle na sobě termodynamické úvahy a dospěli k závěru, že se v případě vytvoření grafenu hned rozpadne nebo se izoluje do malých ostrůvků v důsledku své termodynamické nestability. Po té, co byly připraveny větší grafenové vzorky, se



Obr. 2.3: (a) Hexagonální mřížka grafenu s vyznačenými vektory reálné mřížky. Grafen má v elementární buňce dva atomy uhlíku. Modrou oblastí je znázorněna Wigner-Seitzova primitivní buňka. (b) Schéma reciproké mřížky grafenu v první Brillouinově zóně, vyznačeny jsou vektory reciproké mřížky a Diracovy body K , K' , M a Γ , přejato a upraveno z [10].

přišlo na to, že existence stabilní vrstvy grafenu je možná díky zvlnění, následkem kterého se grafen nerozpadá, obr. (2.4). Toto zvlnění je mnohem větší než meziatomová vzdálenost a jeho typická výška je asi $h = 0,2$ nm [9].

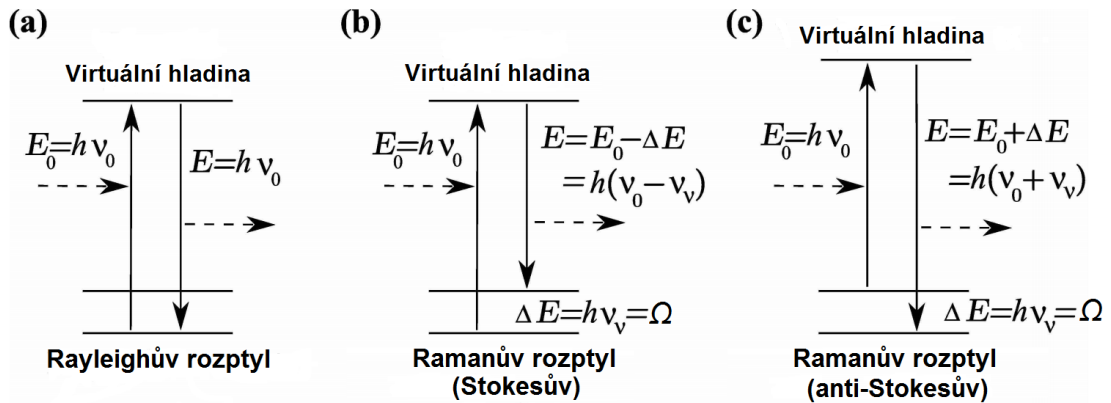
Zvlnění je přítomno samozřejmě na samostatném grafenu, ale i na grafenu, který je na substrátu. U grafenu vyráběného metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) se vyskytuje další typ zvlnění, který je způsobený rozdílnou teplotní roztažností grafenu a kovu.



Obr. 2.4: Obrázek ideálního grafenu se zvlněním, které může za jeho termodynamickou stabilitu. Přejato z [1]

2.3 Ramanova spektroskopie grafenu

Ramanova spektroskopie je spektroskopická metoda, která slouží k analýze materiálu. Princip Ramanovy spektroskopie je založený na rozptýlení fotonů ve zkoumaném vzorku. Většina fotonů se rozptýlí pružně, ale část (asi 1 z 10^5 fotonů) se rozptýlí nepružně. Pokud se rozptýlí pružně, tak se jedná o Rayleighův rozptyl, tento příklad je zobrazen na obrázku (2.5(a)). Tyto dva fotony na obrázku mají stejnou energii a jsou technicky vzato stejné. Druhá část fotonů je rozptýlena při excitaci. Většina fotonů rozptýlených při excitaci má nižší energii než fotony rozptýlené pružně. Vzniká energiový rozdíl, který je způsobený excitací fotonu na virtuální hladinu a jeho vrácením na excitovanou hladinu. Tento případ je naznačen na obrázku (2.5(b)). V tomto případě se jedná o Stokesův Ramanův rozptyl. Virtuální hladina zaniká po vyzáření fotonu. Poslední možností je, že foton je excitován z prvního excitovaného stavu do virtuálního stavu a pak se vrátí do základního stavu, v tomto případě je energie vyzářeného fotonu vyšší, než v případě klasického rozptylu, obr. (2.5(c)). V tomto případě se jedná o anti-Stokesův Ramanův rozptyl.

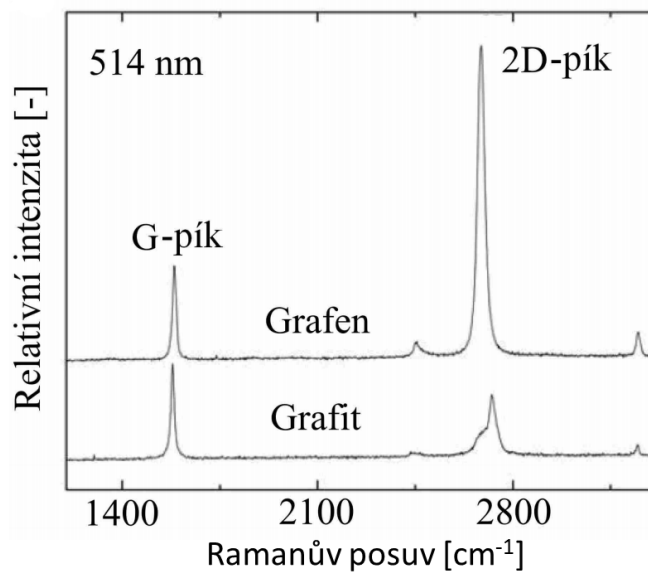


Obr. 2.5: Znázornění možných rozptylů: (a) Rayleighův rozptyl (b) Stokesův Ramanův rozptyl (c) anti-Stokesův Ramanův rozptyl. Přejato a upraveno z [14].

Celý tento proces se dá popsat vztahem, který spojuje vlnovou délku fotonu s jeho energií. $E = \hbar\omega \pm \Omega$, kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta, ω je kruhová frekvence, Ω je rozdíl energií mezi nerozptýleným a rozptýleným fotonem. Znaménko $\pm$ vyjadřuje, zda se jedná o Stokesův Ramanův rozptyl nebo anti-Stokesův Ramanův rozptyl. Podle hodnoty Ω je možné určit některé vlastnosti vazeb v materiálu.

V grafenovém spektru máme v intervalu od 1300 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} tři významné píky, viz obr. (2.6). Jsou to píky D, G a 2D (v literatuře někdy označovaný jako D'-pík). D-pík leží přibližně na hodnotě 1350 cm^{-1} , tento pík je spojen s defekty grafenové vrstvy. V kvalitních grafenových strukturách se tento pík nevyskytuje.

Druhý je G-pík, ten se nachází přibližně na 1590 cm^{-1} a jeho relativní výška vypovídá o počtu vrstev. Třetí a poslední je 2D-pík, který se nachází zhruba na 2800 cm^{-1} , jeho šířka vypovídá o vodivosti grafenu. Čím je širší a čím více je posunutý do vysokých hodnot, tím je horší vodivost. Obecně můžeme říci, že pro kvalitní grafen by D-pík neměl být ve spektru zastoupený a 2D-pík by měl být asi dvakrát vyšší než G-pík. Spektrum mnohovrstevnatého grafenu se blíží spektru grafitu [11–13], obr. (2.6).



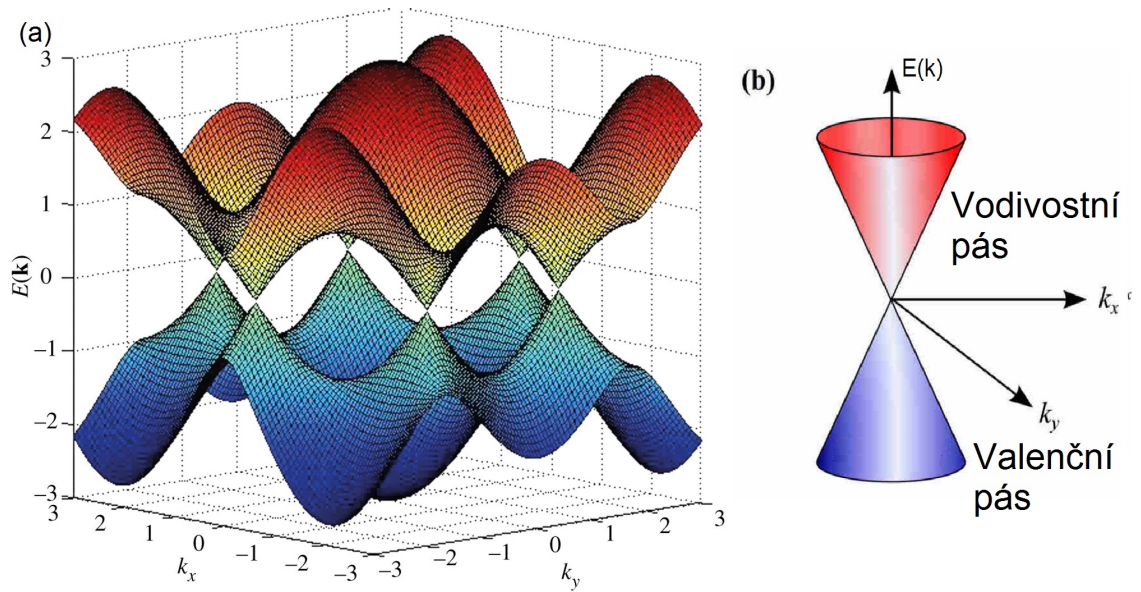
Obr. 2.6: Porovnání Ramanova spektra ideálního grafenu a grafitu. Přejato a upraveno z [14]

3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI GRAFENU

3.1 Pásová struktura

Elektrické vlastnosti jsou dány způsobem vazby v grafenu. Jak bylo napsáno v grafenu se tři sp^2 orbitály účastní kovalentní σ vazby se sousedním atomem uhlíku. V tomto pásu je pravděpodobnost výskytu elektronu nejvyšší na spojnici jader. Tato vazba definuje hlavně mechanické vlastnosti grafenu. Poslední elektron vytváří slabší π vazbu. Elektron v π pásu se podílí na elektrických vlastnostech grafenu.

Struktura grafenu může být popsána dvěma posunutými hexagonálními mřížkami. Existence těchto dvou jednotkových buněk vede ke vzniku dvou typů energetických pásů. Pásky se dotýkají v bodech K a K' , které leží na okrajích Brillouinovy zóny. Těmto bodům se říká body vysoké symetrie nebo tzv. Diracovy body. Schéma je na obrázku (3.1(a)).



Obr. 3.1: (a) 3D schéma pásové struktury grafenu v závislosti na vlnových číslech k_x a k_y . (b) Disperze energetických pásů v Diracových bodech, disperze je lineární a kužely se vrcholy dotýkají. Přejato a upraveno z [15].

Energetické pásky grafenu byly spočítány pomocí metody těsné vazby (Tight Binding Model) už ve čtyřicátých letech minulého století. Z tohoto modelu vychází, že pásová struktura grafenu je dána vztahem [16]:

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \cos \frac{3 k_x a}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

kde γ_0 je vazebná energie ($\approx 2,8$ eV), a mřížková konstanta. Mínus před odmocninou se vztahuje k valenčnímu pásu a kladné znaménko se vztahuje k vodivostnímu pásu. Dostatečně blízko bodům dotyku se dá disperze aproximovat kuželovou disperzí (3.1(b)), kde se vrcholy kuželů valenčního a vodivostního pásu dotýkají. Pásky se dotýkají v šesti bodech, tři body K a tři v body K' . Energiová disperze je s efektivní hmotností svázána vztahem [17].

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\vec{k})}{dk_x dk_y}, \quad (3.2)$$

kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J · s [18]), m^* je efektivní hmotnost a k_x a k_y jsou vlnová čísla.

Jak bylo popsáno, tak v dostatečném přiblížení k bodům dotyku se disperze může uvažovat jako lineární kužel. Na špičce kužele (v bodě dotyku) je křivost disperze nekonečná, tedy

$$\frac{d^2 E(\vec{k})}{dk_x dk_y} = \infty. \quad (3.3)$$

Z toho plyne, že člen $\frac{1}{m^*} = \infty$, pak tedy platí, že $m^* = 0$.

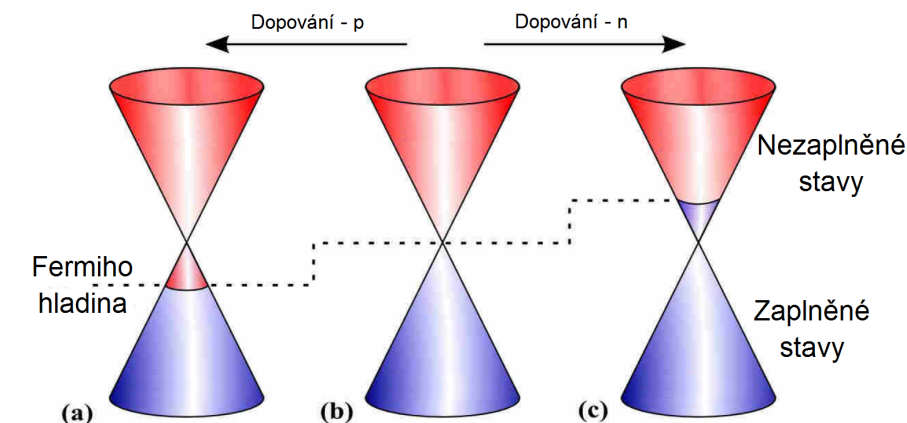
Elektrony v grafenu mají nulovou efektivní hmotnost a chovají se tedy jako relativistické částice s konstantní rychlostí nezávislou na energii. Jsou podobné fotonům, které se šíří rychlostí světla. Na rozdíl od fotonů mají elektrony v grafenu náboj a jejich chování se dá ovlivnit magnetickým nebo elektrickým polem [16].

3.2 Vodivost

Grafenová monovrstva je polovodič s nulovým zakázaným pásem. Jak je patrné z obrázku (3.1), valenční a vodivostní pásky se dotýkají. Fermiho hladina (nejvyšší hladina obsazená elektrony za absolutní nuly) prochází v případě ideálního vzorku přímo v místě dotyku (bod K a K') pásů, (obr 3.2(b)). Posunutím Fermiho hladiny do nižších energiových hodnot se dominantním nositelem náboje stávají díry a jedná se o polovodič typu p (3.2(a)). V opačném případě jsou nositelem náboje elektrony a jedná se o polovodič typu n (3.2(c)).

Fermiho hladinu lze posunout dotováním. Dotování na polovodič typu p je jednoduché, protože samotný vzduch a vzdušná vlhkost grafen dopují. Dopování grafenu na polovodič typu n je složitější a provádí se pomocí kovů s nízkou výstupní prací nebo NO_2 .

Dalším způsobem, jak posunout Fermiho hladinu, je použitím externího elektrického pole. Přiložené elektrické pole způsobí, že se v grafenu zvýší koncentrace

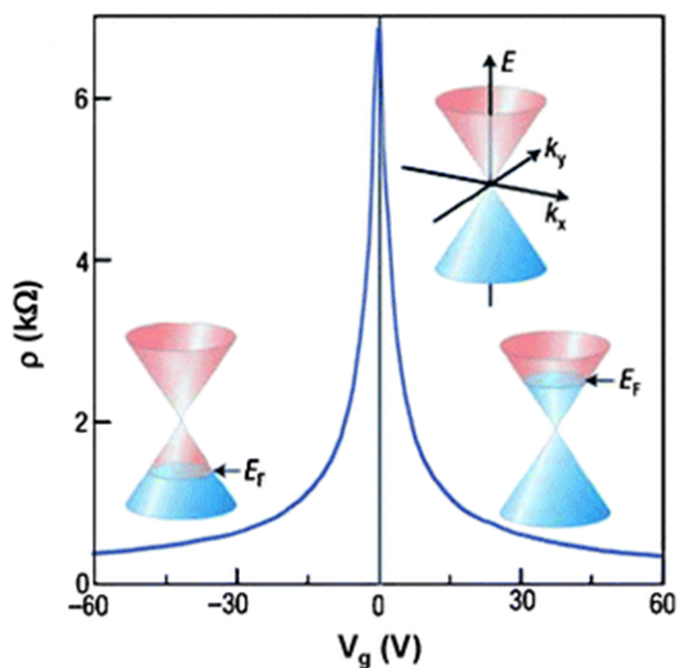


Obr. 3.2: Schéma lineární disperze a posunu Fermiho meze dotováním. (a) Při snížené Fermiho hladině jsou nosičem náboje díry, dopování-p. (b) Fermiho hladina v ideálním grafenovém vzorku. Při této hodnotě Fermiho energie má grafen největší odpor. (c) Fermiho hladina se nachází nad Diracovým bodem, jedná se o dopování-n, přejato a upraveno z [14].

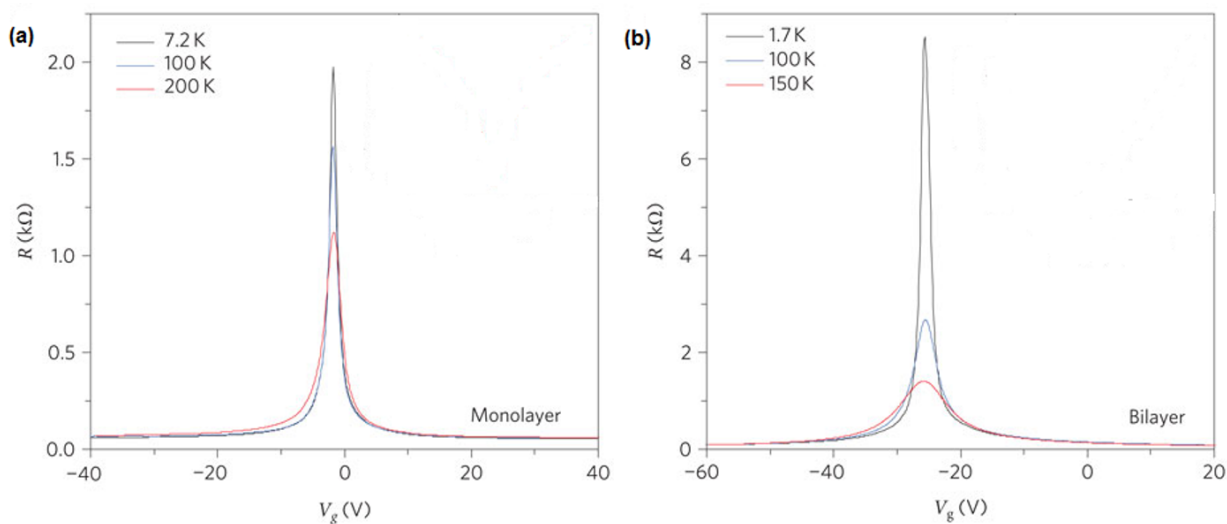
nosičů náboje. V případě záporného přiloženého napětí jsou nosiči náboje díry, v opačném případě elektrony. Toto je základní myšlenka polem řízeného tranzistoru (FET - Field-Effect Transistor) a tato práce se zabývá jeho konstrukcí.

Elektrický odpor grafenu závisí na poloze Fermiho meze, tedy na míře dopování vrstvy. V ideálním vzorku je odpor grafenu nejvyšší v Diracově bodě [16]. Hodnotu odporu v Diracově bodě silně ovlivňuje teplota a to díky rozmazání Fermiho meze a uvolněním nosičů náboje (3.4(a)). Při nízkých teplotách je odpor grafenu nejvyšší [19]. Teoretický průběh odporu monovrstvy grafenu při teplotě 1 kelvin je na obr. (3.3). Vidíme, že odpor grafenu v závislosti na hradlovém napětí pozvolna stoupá do hodnoty hradlového napětí $V_G = -20$ V a pak prudce stoupá do píku odporu při $V_G = 0$ V, pak zase symetricky klesá. Pík je ostrý z důvodu nízké teploty.

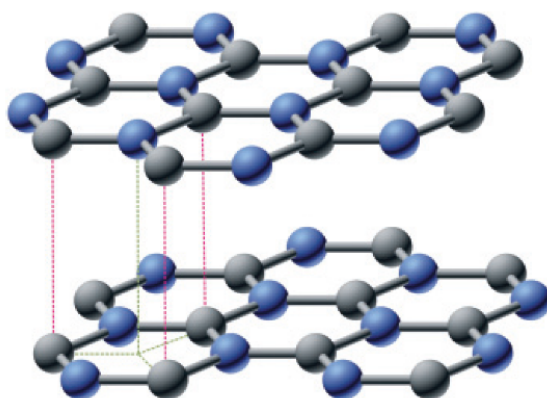
Grafenová dvojvrstva je, co se její vlastností týče, dosti vzdálena od monovrstvy grafenu. Grafenové vrstvy neleží v zákrytu [20] jsou v takzvaném A-B či Bernalově uspořádání [21], obr. (3.5). Každý druhý atom uhlíku v tomto uspořádání má svého souseda o patro níž. Zbylá polovina je v zákrytu za středem šestiúhelníku. Elektrické vlastnosti dvojvrstvého grafenu jsou jiné než vlastnosti monovrstvy. Energiové pásy se stále dotýkají, ale disperze už není lineární. Elektrony už mají nenulovou efektivní hmotnost. Změna počtu vrstev a poruch mřížky má velký vliv na elektrické vlastnosti grafenu [22]. Velká změna nastává u deseti vrstev poskládaných na sebe. Od tohoto počtu zcela zanikají vlastnosti grafenu a celá struktura začne mít vlastnosti podobné grafitu.



Obr. 3.3: Průběh teoretického odporu v závislosti na hradlovém napětí při nulovém magnetickém poli a teplotě 1 kelvin. Přejato z [23].



Obr. 3.4: (a) Průběh odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí pro tři teploty (7,2 K, 100 K a 200 K). (b) Průběh odporu v závislosti na hradlovém napětí pro grafenovou dvojvrstvu pro tři teploty (1,7 K, 100 K a 150 K). Přejato a upraveno z [19].



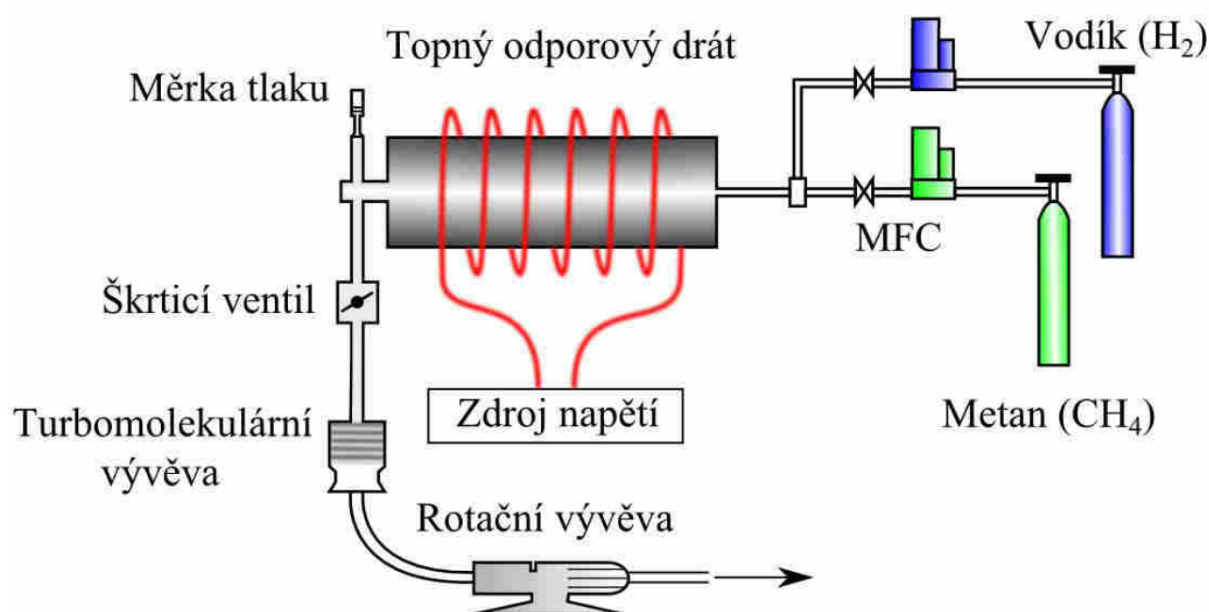
Obr. 3.5: (a) Grafické uspořádání grafenové dvojvrstvy. Přejato z [24].

4 CVD GRAFEN

4.1 Reaktor pro výrobu grafenu

Existuje mnoho způsobů výroby grafenu, mezi nejznámější patří exfoliace [4], CVD metoda [25], redukce karbidu křemíku a epitaxní růst [8]. Pro měření elektrických vlastností používáme grafen vyrobený metodou CVD (Chemical Vapor Deposition), v češtině známé jako chemická depozice z plynné fáze. Proto se budeme touto metodou zabývat v následujících odstavcích.

Grafen vzniká v reaktoru pro výrobu grafenu. Reaktor se skládá ze 3 základních částí: vstupní, reaktorová a výstupní část, obr. (4.1). Vstupní část slouží k regulaci toku plynů, které vstupují do reaktoru. Do reaktoru vstupuje vodík s metanem v typickém poměru 20:1. Tok vstupních plynů do reaktoru je nastavován pomocí MFC (Mass Flow Controllers). Reaktor je zahříván na vysokou teplotu pomocí topného drátu. Vysoká teplota způsobí rozklad prekursoru (CH_4) na katalyzátoru a růst grafenu na povrchu. Výstupní část slouží k regulaci tlaku v reaktoru.



Obr. 4.1: Schéma reaktoru pro výrobu grafenu metodou CVD, přejato z [14].

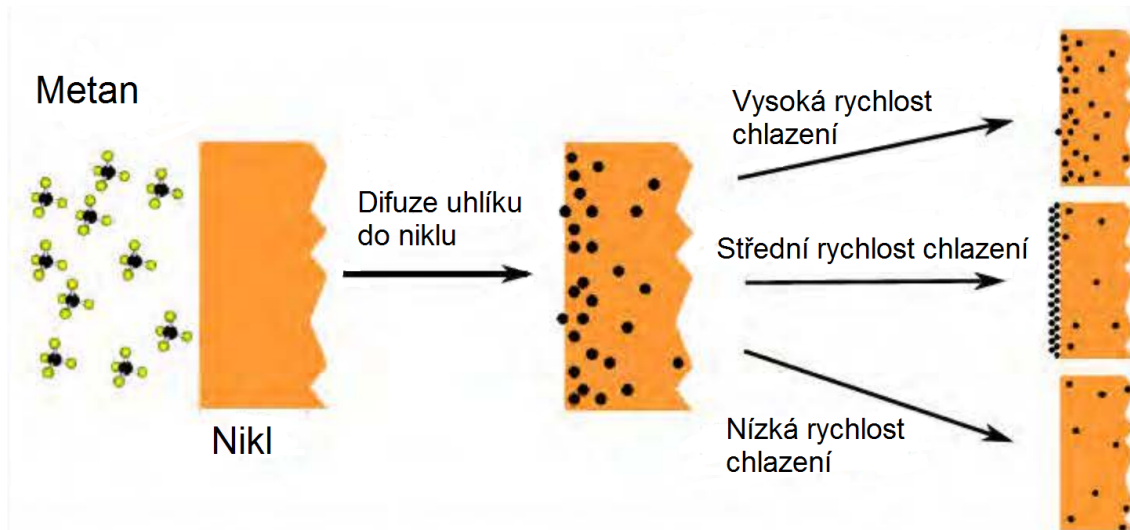
K rozkladu prekursoru dochází na povrchu katalyzátoru v reaktoru. Uhlíkové atomy se pohybují po povrchu katalyzátoru, dokud se nepřipojí ke kousku grafenu či nevytvoří zárodek grafenu. Tento růst je pomalý a jeho rychlost je regulovaná množstvím vodíku. Vodík slouží k leptání malých zárodků grafenu. Rozklad prekursoru probíhá při teplotách kolem $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kvalita grafenu je úzce svázaná s kvalitou katalyzátoru, kterým bývá nejčastěji nikl nebo měď. Čím méně je na katalyzátoru defektů a čím jsou jeho zrna větší, tím kvalitnější grafen na něm může růst.

4.2 Volba katalyzátoru

4.2.1 Nikl

Vhodnou volbou katalyzátoru jsme schopni výrazně ovlivnit kvalitu připravovaného grafenu. Velice často užívaným katalyzátorem je nikl [26]. Metodou CVD se na niklu dají růst uhlíkové nanotrubic, kdy rozdíl mezi vznikem nanotrubic nebo grafenu je určen tlakem a jiným poměrem vstupních plynů [27]. Nikl má nevýhodu, že do intersticiálních poloh jeho krystalické mřížky při vysokých teplotách (nad 900 °C) difundují atomy uhlíku. Tyto atomy uhlíku se při chlazení vrací zpět na povrch a jsou zdrojem sekundárního růstu grafenu ze spodní strany (4.2). To vede ke vzniku druhé vrstvy grafenu.



Obr. 4.2: Obrázek popisující difundování uhlíku do intersticiálních vrstev niklu a následný vliv chlazení na formování grafenu na povrchu.

Kvůli této vlastnosti niklu jsme použili grafen rostlý na jiném katalyzátoru, kterým byla měď. Bylo by možné použít i jiné materiály, např: platinu nebo iridium, ale tyto materiály jsou velice drahé.

4.2.2 Měď

Při vysokých teplotách do niklu snadno difundují uhlíkové atomy a při chlazení dochází k jejich vracení zpět na povrch. Měď je výhodná, protože má velice malou rozpustnost uhlíku a uhlík tedy nedifunduje do krystalické mřížky. To má za následek, že při chlazení nedochází k nežádoucímu růstu grafenu. Grafen roste jen při katalytické reakci prekursoru přímo na povrchu mědi, a proto je na mědi jednodušší dosáhnout při dané teplotě a daném tlaku vytvoření jedné vrstvy grafenu. [28–30]. Tento postup vede k možnosti výroby velké plochy pokryté grafenem, která je vhodná na užití v elektrotechnice.

Nejčastěji používaným prekurzorem je metan (CH_4). Metan má jednoduchou strukturu a je stabilní. Díky své stabilitě má nízkou rychlost rozkladu i za vysokých teplot v reaktoru ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$). Nižší rychlost rozkladu ponechává uhlíku dostatek času k tomu, aby vytvořil krystalickou vazbu, pokud by se použil jiný uhlovodík, musel by se změnit i poměr vstupních plynů a zvýšit množství vodíku, aby brzdil příliš rychlé formování grafenu.

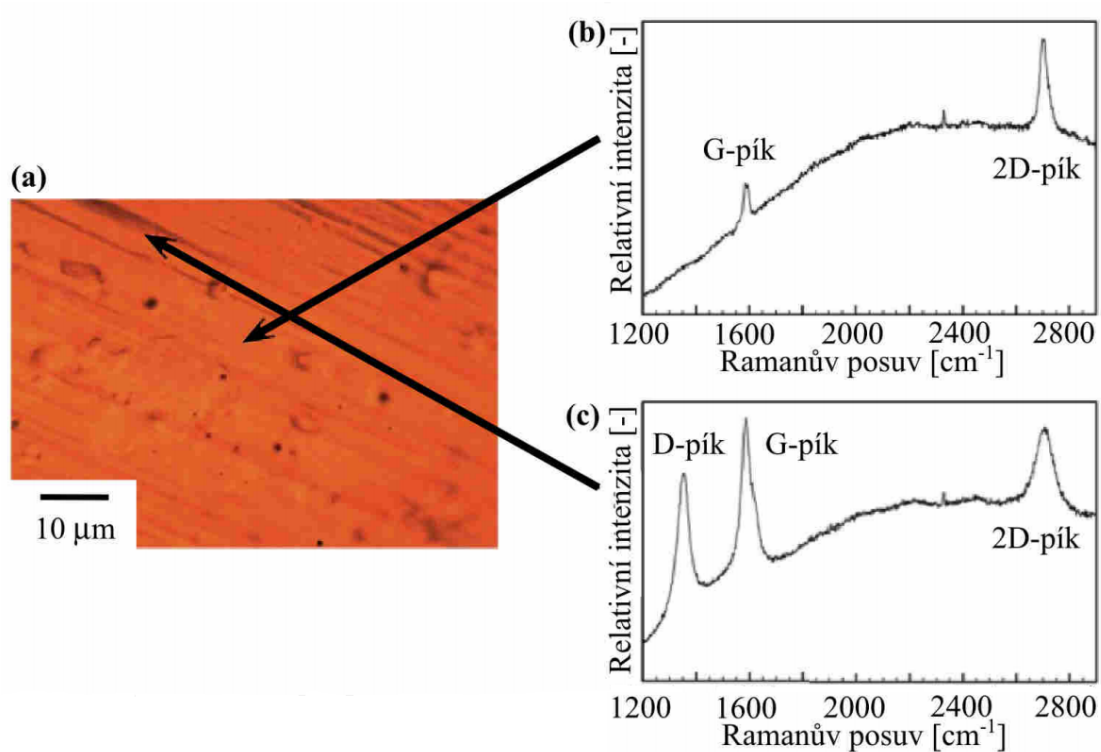
Na obr. (4.3) je grafen, který byl vyroben CVD metodou na měděném substrátu. Je přidáno Ramanovo spektrum pro světlé a tmavé oblasti vzorku.

Ramanovo spektrum grafenu z obr. (4.3) odpovídá ve světlých bodech spektru kvalitního grafenu se správným poměrem velikostí píků G a 2D. V tmavé části je výrazný D pík, který vypovídá o poruchách, a poměr velikostí píků G a 2D je typický spíše pro grafit. Rozšíření 2D píku vypovídá o zhoršení elektrických vlastností vrstvy. Z obrázku je vidět, že dominantní je světlá oblast vzorku, tedy oblast kvalitní monovrstvy grafenu.

4.3 Přenos grafenu na vzorek

Posledním krokem výroby je přenos grafenu z katalyzátoru na nevodivý vzorek. Vzorkem je ve většině případů křemík s 280nm vrstvou SiO_2 . Tato vrstva má výhodu, že je na ní možné vidět vrstvu grafenu díky konstruktivní interferenci světla.

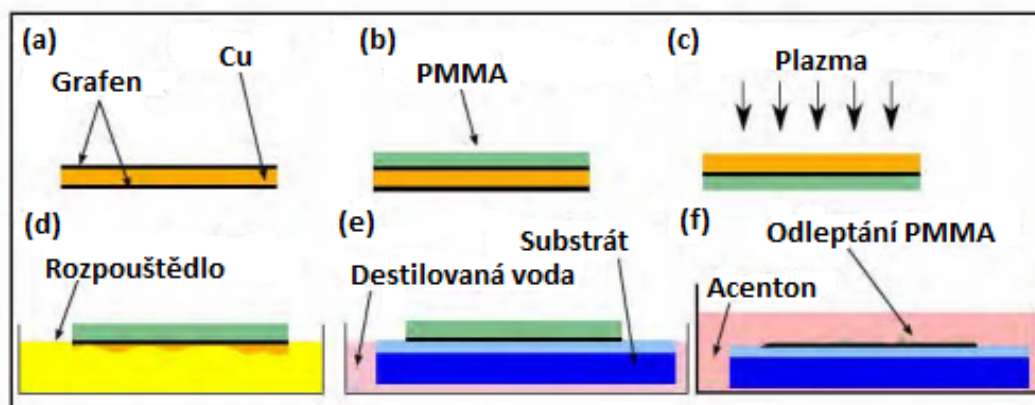
Přenos začíná nanášením vrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) na grafen pomocí rotačního nanášení (spin coating), tato vrstva slouží k ochraně a k zpevnění grafenu během celého přenosu. Na mědi se tvoří grafen z obou stran. Na stranu s kvalitnějším grafenem nanese PMMA. Na druhé straně folie je grafen odstraněn pomocí kyslíkového plazmatu. Poté se měď odleptává pomocí roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Doba leptání závisí na koncentraci roztoku a tloušťce měděného plechu. Po odstranění mědi plave na hladině vrstva grafenu s PMMA. Tuto vrstvu vytáhneme pomocí křemíkového substrátu s 280nm vrstvou SiO_2 . Tento substrát je vhodné před použitím vložit do kyslíkové plazmy. Plazma



Obr. 4.3: (a) Grafen rostlý na mědi zobrazený optickým mikroskopem. (b) Ramanovo spektrum pro světlou část. G-pík a 2D-pík jsou v poměru, který odpovídá jedné vrstvě grafenu. (c) Ramanovo spektrum pro tmavou oblast. Výrazný D-pík vypovídá o výskytu poruch. Stejná relativní intenzita G-píku a 2D-píku podobná grafitu, přejato z [14].

způsobí, že povrch se stane hydrofilním a kapka vody na něm drží, pokud by byl vzorek hydrofobní, tak by bylo velice těžké grafen vyzvednout, protože by vždy s vodou stekl ze substrátu.

Po vytažení je grafen vložen do vody, kde se čistí od zbytků leptadla. Je vhodné vrstvy vyčistit v 5-7 vodních lázních. Čím větší je počet lázní, tím čistší by měl být grafen, ale na druhou stranu s každým přenosem klesá kvalita grafenu důsledkem protrhnutí či ohnutí. Po vyčistění vrstvy grafenu a PMMA je vrstva umístěna na substrát. Aby grafen držel na substrátu při čištění PMMA je potřeba vzorek vysušit při teplotě 50 °C. Po vysušení se vzorek umístí do acetonu na cca 24 hodin, kde se odstraní vrstva PMMA [31]. Doba odstraňování vrstvy PMMA je závislá na tloušťce této vrstvy. Postup je znázorněn na obr. (4.4).

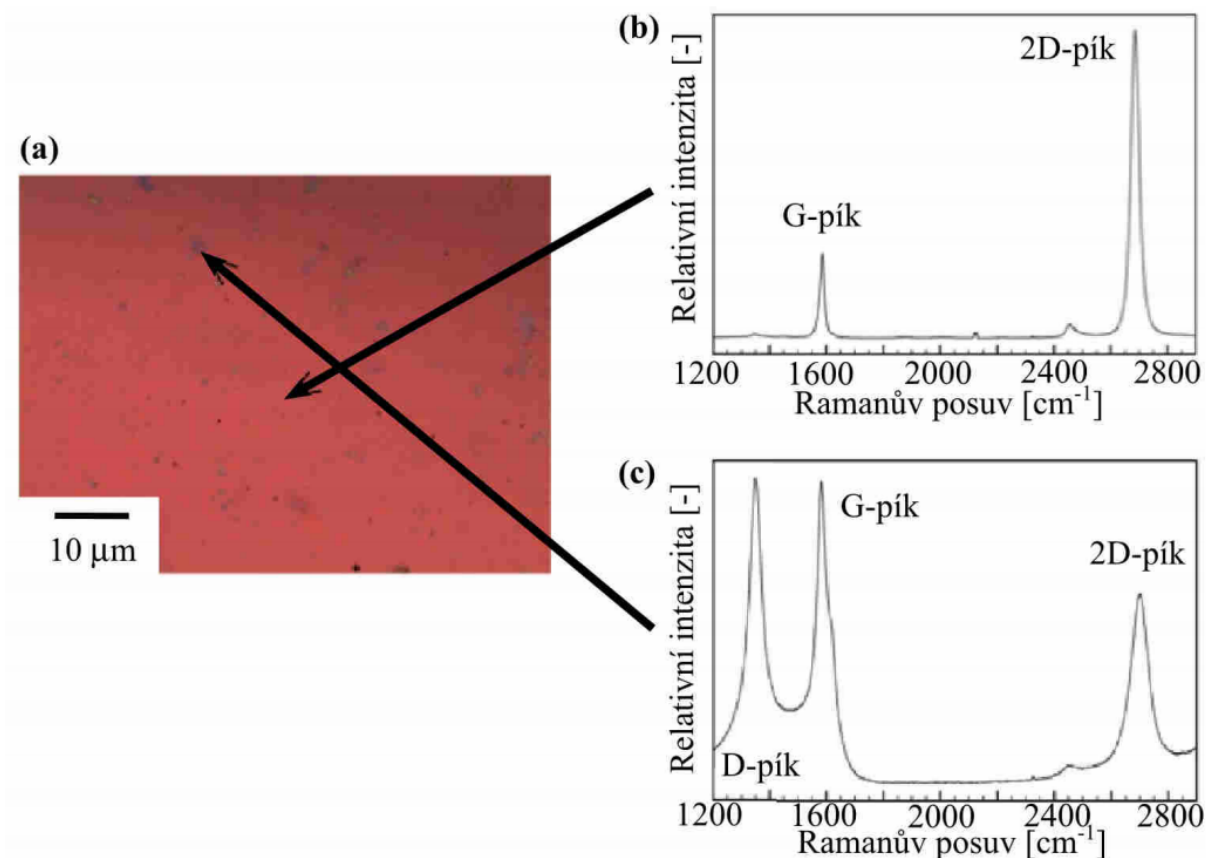


Obr. 4.4: (a) Měděná fólie pokrytá z obou stran grafenem. (b) Vrstva PMMA, která je na grafen rozprostřena pomocí rotačního nanášení (spin coating). (c) Druhá strana měděné fólie je vystavena kyslíkové plazmě, která odstraní nechráněný grafen. (d) Katalyzátor (měď) je odleptán roztokem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na hladině zůstane vrstva PMMA/grafen. (e) Pomocí křemíkového substrátu je vrstva přesunuta do H_2O , kde se očistí od zbytků rozpouštědla. (f) Po vysušení je substrát vložen do acetonu, kde je odstraněna vrstva PMMA.

Používá se i druhá metoda přenosu grafenu, takzvaný přímý přenos. Je to metoda přenosu grafenu na substrát bez použití PMMA. Metoda má stejný průběh jako metoda s použitím PMMA jenom odpadne potřeba na vzorek nanést tenkou vrstvu PMMA a na konci ji nechat 15 hodin v acetonu odstranit. Grafen přenášený přímou metodou je čistší, ale má více defektů, protože je náchylný na ohnutí.

Na obr. (4.5(a)) je snímek vrstvy grafenu rostlém na mědi a přeneseném s použitím PMMA na křemíkový substrát s 280nm vrstvou SiO_2 . Ramanovo spektrum pro světlou část je na obr. (4.5(b)), zde je spektrum naprosto ideální odpovídající spektru čistého grafenu. Na obr. (4.5(c)) je spektrum tmavé oblasti grafenu. Tato

oblast se vyznačuje vysokým D-píkem, který vypovídá o výskytu poruch mřížky. G-pík je vyšší než 2D-pík, takže se nejedná o kvalitní grafen, 2D-pík je široký a jsou tedy zhoršené elektrické vlastnosti vrstvy.



Obr. 4.5: (a) Snímek z optického mikroskopu grafenu rostlého na mědi přeneseného na křemíkový substrát s 280nm SiO₂ (b) Ramanovo spektrum pro světlou část vzorku (c) Ramanovo spektrum pro tmavý bod vzorku. Srovnejte s obr. (4.3). Převzato z [14].

5 PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VZORKŮ DO UHV

5.1 Dvousložkové vodivé lepidlo

Nejprve jsme měřili elektrické vlastnosti námi nakontaktovaného grafenového vzorku na vzduchu. Jako kontakty jsme použili drátky izolované kaptonem, který je jeden z mála plastů, který nezhoršuje UHV podmínky. Tyto drátky byly na obou koncích odizolovány a přilepeny na grafen a poté na křemík. Jako lepidlo jsme použili dvousložkové stříbrné vodivé lepidlo od firmy Epo-tek typ H22. Toto lepidlo je určené do UHV podmínek a je ideální pro náš experiment. Lepidlo se začne vytvrzovat po vyžhání. Žhání trvá asi 10 minut při teplotě 150 °C.

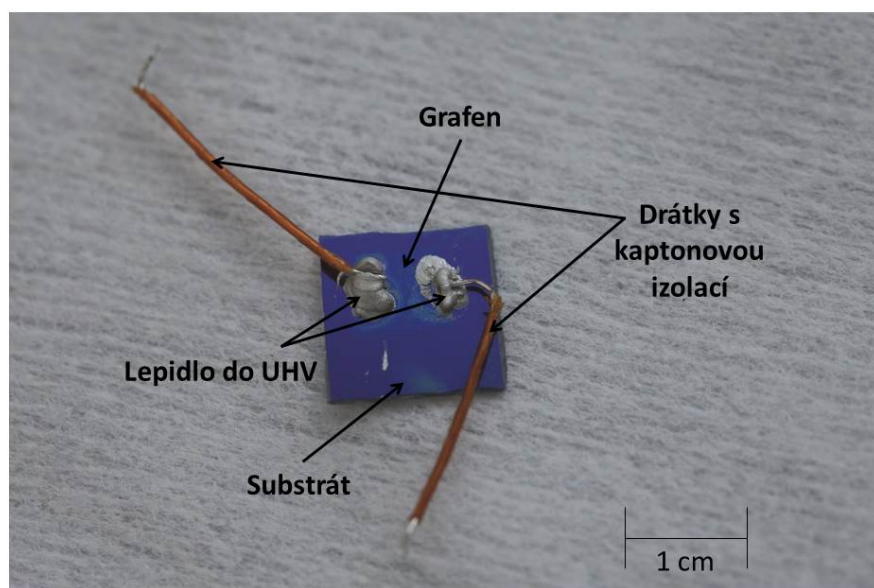
Při kontaktování grafenu jsme museli být opatrní, protože lepidlo na grafenu po nanesení vytvoří relativně velkou kapku, tato kapka musí být lokalizována v co nejmenším místě, protože grafenu se dotýkat musí, ale nemůže se po něm roztéct. Na druhou stranu se nesmí stát, aby lepidlo steklo z vrstvy SiO₂ a umožnilo tak vodivý kontakt mezi Si a grafenem. Do této kapky se potom vkládá konec odizolovaného drátku. Z principu je jasné, že tento proces se musel provádět přímo na žhací plotýnce, protože po nanesení lepidla nebylo možné se vzorkem manipulovat. Dalším problémem tohoto postupu je to, že se lepidlu na začátku žhání sníží viskozita a trochu se rozteče. To vede k tomu, že pokud grafenová vrstva má rozměry 5x5 mm², tak ve výsledku je vzdálenost mezi elektrodami asi 1 mm (5.1). Toto je malá vzdálenost, která je omezující pro další experimenty.

Po vyžhání se vzorek otočí tak, aby ležel na žhací plotýnce pouze dvěma nově vytvořenými elektrodami. Na druhou stranu vzorku (vrstva Si) se přivede poslední hradlová elektroda. Postup je stejný, pouze s výhodou, že kontakt je jenom jeden a stopa může být větší. Byl vyzkoušený i postup, kdy se odizolovaná část drátku namočila do lepidla a pak se drátek přilepil na grafen, ale tento postup měl naprosto stejné výsledky a problémy jako postup první.

Z obrázku (5.1) je vidět, že práce s lepidlem zanechá na vzorku mnoho stop. Při detailním pohledu je vidět, že vlivem difuze či roztečením v prvotní fázi žhání došlo ke kontaminaci grafenu okolo elektrody.

V první řadě, po nakontaktování grafenu, jsme se snažili proměřit jeho vlastnosti na vzduchu. Pomocí multimetru jsme se snažili zjistit, jestli se povedlo udržet lepidlo v požadované oblasti, což je oblast, kde nedojde k vodivému kontaktu mezi grafenem a křemíkem. To znamená, že odpor mezi hradlem a jakýmkoli kontaktem na grafenu je nekonečný.

V druhém kroku je nutno zkontrolovat, jestli se podařilo správně kontaktovat



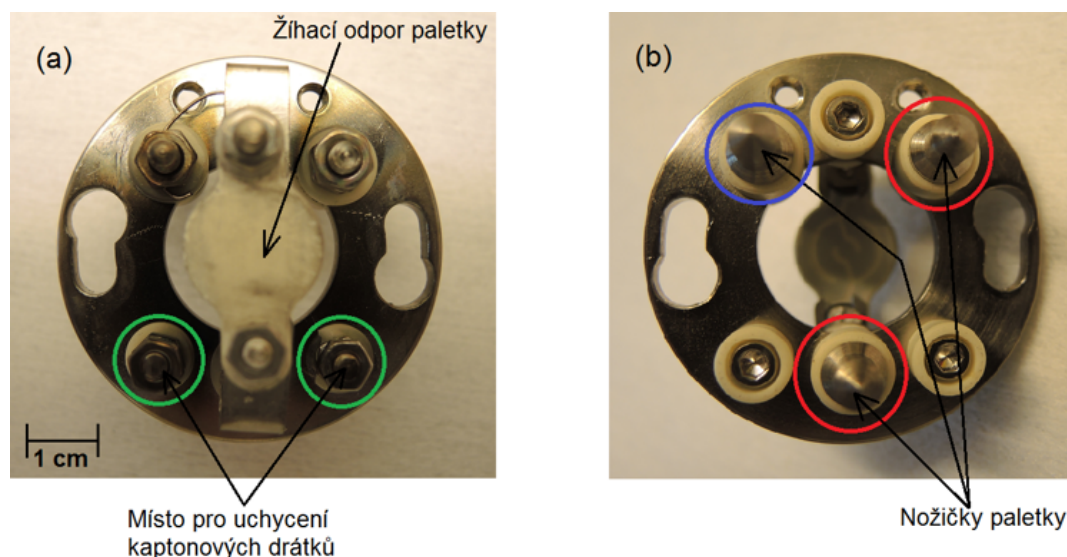
Obr. 5.1: Fotografie substrátu s grafenem kontaktovaným pomocí UHV lepidla (Epo-tek H22). Vidět jsou kaptonové drátky odizolované na koncích.

grafen, tedy jestli naměřený odpor mezi dvěma elektrodami na grafenu odpovídá odporu grafenu. Odpor grafenu je řádově v jednotkách $k\Omega$, záleží na vzdálenosti elektrod. Pokud by byl odpor nižší, tak to znamená, že je grafen znečištěn lepidlem (lepidlo se na začátku žíhání rozlilo tak, že se obě oblasti spojily) a pak nemá žádný význam cokoli měřit. Druhá možnost je, že odpor je mnohem větší než odpor očekávaný, to je většinou způsobeno špatným kontaktem lepidlo-grafen nebo lepidlo-drát. To je dosti častý jev a v tomto případě je potřeba kontakt předělat. Poškozený kontakt pokaždé nedostatečně držel a od grafenu se odloupl. Po odloupení lepidla s drátkem vyvstává otázka, jestli grafen na vzorku zůstal nebo ne. Pomocí optického mikroskopu jsme zjistili, že na substrátu grafen zůstal a vypadalo to, že se dokonce vyčistil. Při druhém kontaktování jsme měli vždy na paměti, že grafen na vzorku v místě odloupení lepidla nemusí být, proto jsme druhou stopu lepidla dělali vždy o něco větší. Zajímavým výstupem z tohoto pokusu bylo, že podruhé přilepený kontakt drží mnohem lépe a jeho porušení bylo méně pravděpodobné.

5.2 Dvousložkové lepidlo v UHV

Pro přechod do UHV podmínek jsme vzorek potřebovali přemístit na paletku zobrazenou na obr. (5.2), která se vkládá do komplexu UHV komor Antonín v čistých

prostorách na ÚFI FSI. Paletka má pět možných kontaktů, které jsou vyvedeny z komory ven. Dva z těchto kontaktů zaberou kontakty na žíhání paletky a další tři využíváme pro měření elektrické vodivosti grafenu (hradlo a dva kontakty na grafenu), jak je naznačeno na obr. (5.2).

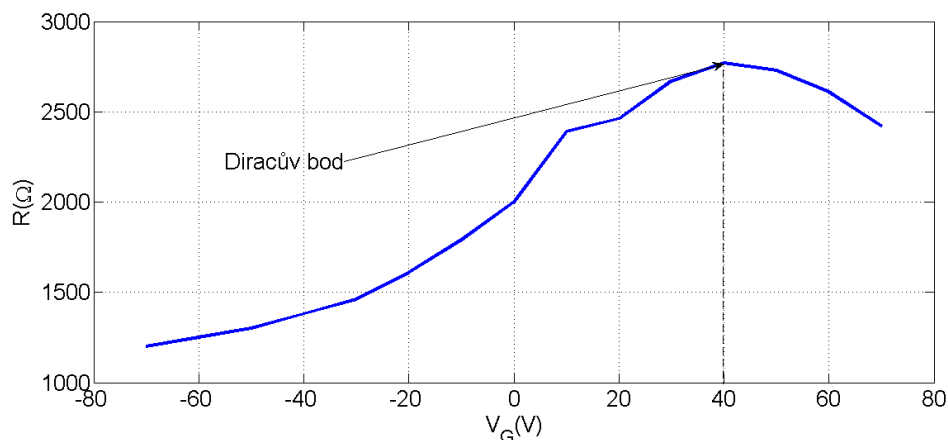


Obr. 5.2: (a) Vrchní strana paletky. Je vidět žíhací odpor a místa, na které jsou vyváděny kontakty z grafenu. (b) Spodní strana paletky (nožičky paletky) slouží k připevnění do aparatury, tvoří také elektrické kontakty. Dvě z nožiček (na obrázku zakroužkované červenou barvou) slouží jako žíhací kontakty. Na nožičku vlevo nahoře (označena modře) je vodivě napojeno hradlo.

Jak je vidět na obr. (5.2), tak je potřeba kontakty z grafenu vyvést na kontakty na paletce. Hradlo je při přechodu do UHV podmínek kontaktováno plechem. Plech leží na žíhacím odporu. K plechu je přilepený vzorek stranou od Si. Část tohoto plechu je obalena kolem drátku, který je pak vyveden na nožičku na paletce označenou na obr (5.2(b)). S vyvedením elektrod z grafenu je to složitější. Jedná se o to, že druhou stranu drátku, který je přilepen na grafen, musíme sevřít šroubkem a maticí, které jsou připevněny na drátku, jenž je uchycen na paletce (na obrázku (5.2(a)) označen zelenou barvou). Jeho konec vytváří v komoře kontakt pomocí doteku dvou drátů. Tento postup má na lepený kontakt na grafenu zvýšené nároky a velice často se stalo, že se kontaktovací lepidlo oddělilo od grafenu. Po několika pokusech se vzorek podařilo dostat na paletku.

Při proměření závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí ve vakuu jsme Diracův bod našli na 40 V, viz obr. (5.3). Protože vzorek byl na vzduchu, tak jsme jej chtěli vyžít, ale při žíhání se jeden kontakt oddělil. Kontakt byl nahrazen manipulační tyčí, protože jsme chtěli zjistit, zdali vyžítání posunulo Diracův bod.

Po chvíli měření se oddělil i druhý kontakt a měření muselo být ukončeno.



Obr. 5.3: Graf závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí. Vzorek je kontaktován lepidlem a proměřen v UHV podmínkách. Diracův bod se nachází na 40 V.

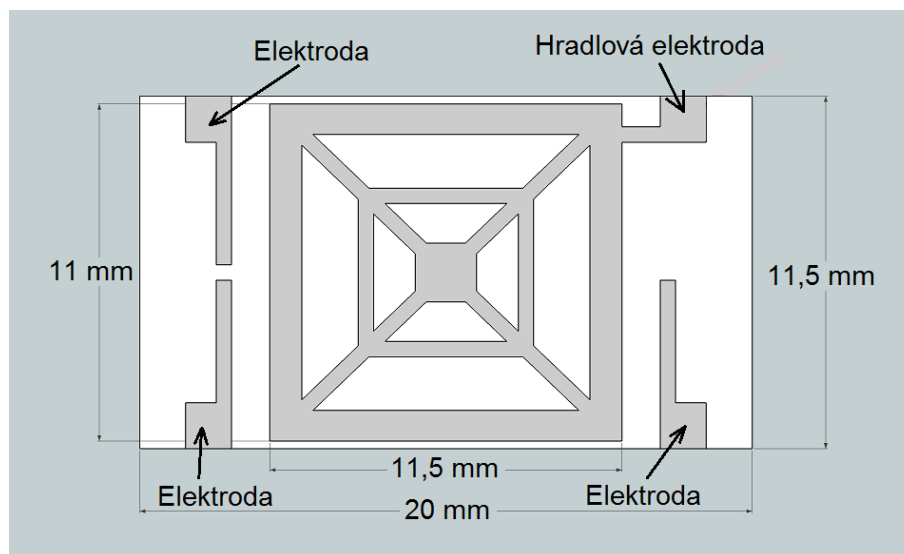
Odlepení lepidla od vzorku po vyžhání mohla zapříčinit voda, která zůstala na obou stranách grafenové vrstvy a při žhání se odpařovala a narušila už tak křehký kontakt mezi grafenem a lepidlem.

5.3 Kontaktování grafenu s čip expandérem

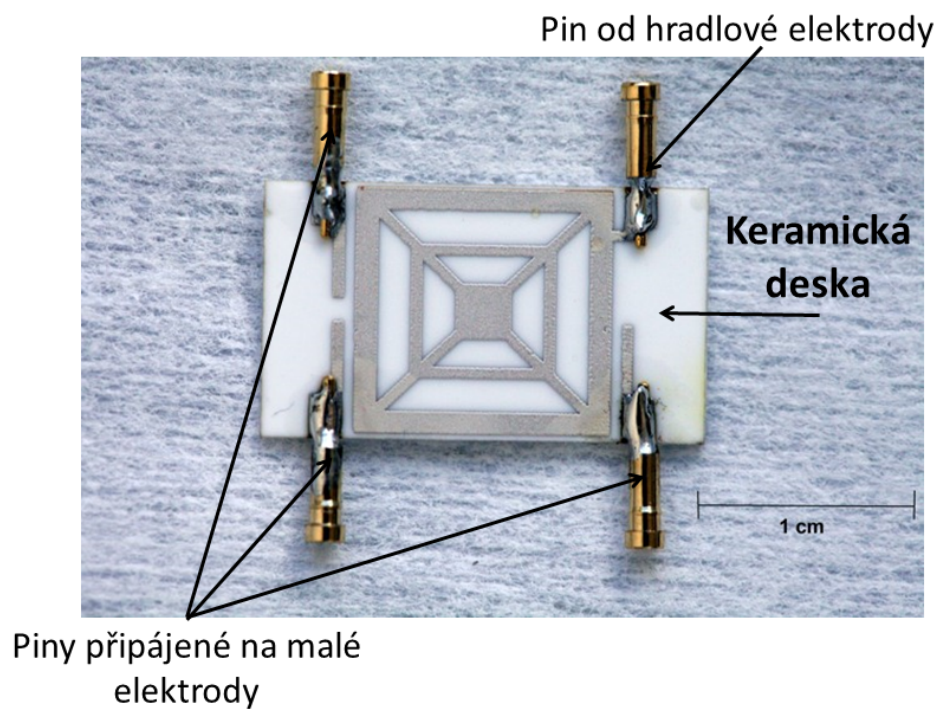
5.3.1 Čip expandér

Po neúspěších, které byly spojené s odlepováním lepidla, jsme navrhli zařadit mezi paletku a vzorek čip expandér, obr. (5.4). Expandér jsme využili pro kontaktování grafenu a z expandéru jsme pak vyvedli kontakty na paletku. Expandér se skládá z keramické nevodivé podložky, na kterou jsou připevněny tři malé elektrody a jedna velká elektroda, která je použita jako hradlo.

Na elektrody expandéru jsou připájeny čtyři zlacené mosazné piny, tři z pinů jsou připájeny k malým samostatným elektrodám, poslední pin je připájen k velké elektrodě, která slouží jako hradlová. Piny mají své protipiny, které jsou připájeny na drátek, který je přidělán na paletku. Pro propojení paletky s expandérem je nutné použít tenké měkké kaptonové drátky, aby s nimi byla snadná manipulace a nedocházelo k odštípnutí pinu. Piny a protipiny tvoří rozebíratelný elektrický kontakt. Jako pájecí slitina byla použita slitina Sn63Pb37. Tato slitina byla na ÚFI použita pro vzorky do AFM mikroskopu a při použití této slitiny nebyl zpozorován dramatický nárůst tlaku. Hotový expandér je na obr. (5.5). Čip je vyráběn firmou SEANT Technology.



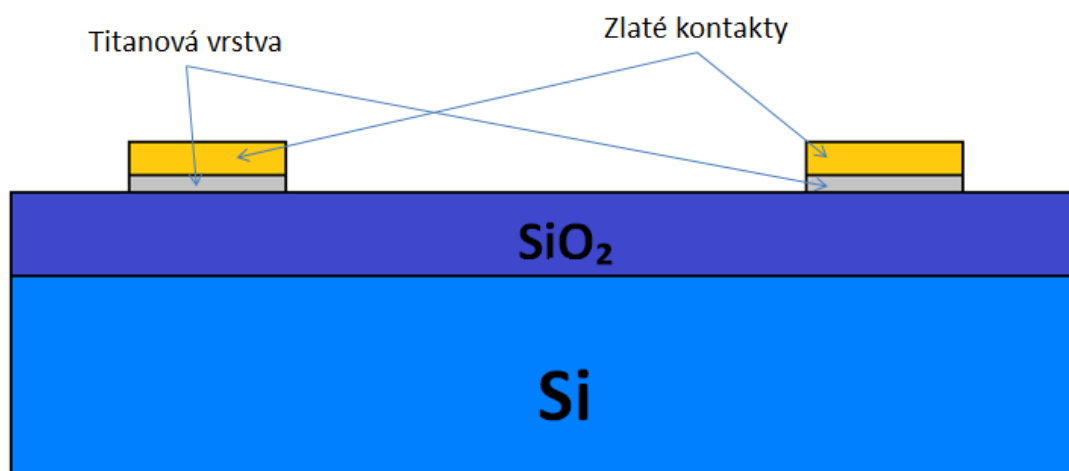
Obr. 5.4: Obrázek návrhu nového čip expandéru. Bílá barva je keramická podložka a šedá jsou kovové kontakty.



Obr. 5.5: Obrázek hotového čip expandéru, vpravo nahoře je výstup z velké hradlové elektrody. Další 3 elektrody nejsou s velkou kovovou částí vodivě spojené. Podkladem je keramická deska.

5.3.2 Příprava vzorku

Vzorek byl připraven tak, aby na křemíkovém substrátu vznikly dvě vrstvy zlata. Tyto vrstvy budou sloužit jako kontakty, protože po přenesení na nich bude grafen ležet, viz obr. (5.6).

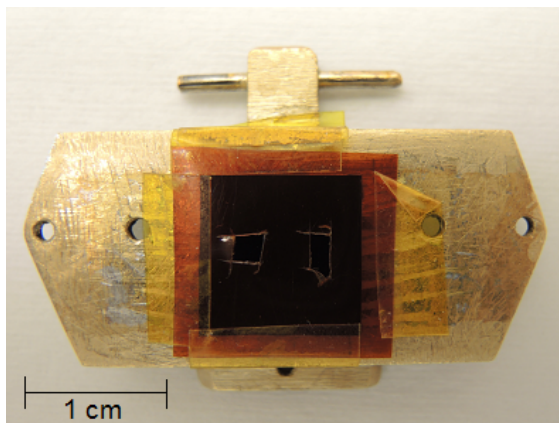


Obr. 5.6: Schéma nového substrátu pro grafen s 3nm vrstvou titanu a 100nm vrstvou zlata.

Substrát se zlatými kontakty byl vytvořen tak, že na křemík s 280nm SiO_2 byla z kaptonu vytvořena maska, která obsahovala dvě díry, viz obr. (5.7). Substrát jsme s maskou připevnili na paletku do depoziční komory a nadeponovali nejprve 3 nm titanu a poté 100 nm zlata. Po nadeponování byla masku ze substrátu odstraněna. Vrstva titanu se pod zlato dává z důvodu, že čisté zlato na SiO_2 špatně drží a i při jemném doteku se sloupne. Na takto vytvořené elektrody byl přenesen grafen (viz část pojednávající o přenosu CVD grafenu (s.19)).

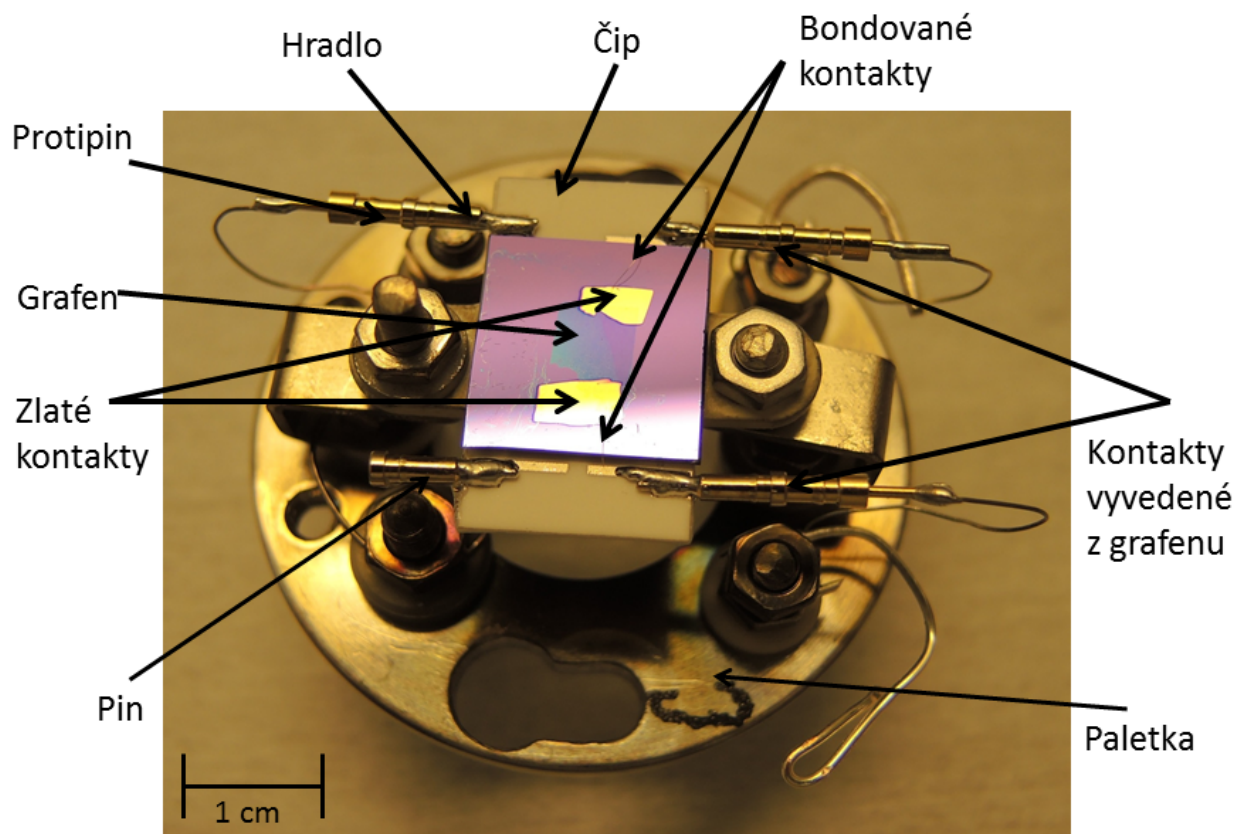
Vzorek pak byl pomocí dvousložkového vodivého lepidla (stejného jak v minulém postupu) přilepen na hradlovou elektrodu. Po vyžhání byly ze zlatých elektrod na vzorku vyvedeny kontakty na dvě ze tří elektrod, kontakty byly vyvedeny „bondováním“. Byl použit přístroj Wire bonder TPT HB16, který je v čistých prostorách na ÚFI. Bondování je metoda pevného vodivého spojení, které je vytvořeno v tomto případě zlatem. Funguje na principu lokálního roztavení zlata v místě doteku jehly. Špička jehly se namočí do zlata a vytáhne se tenký zlatý drátek.

Po vytvoření kontaktu se čip se vzorkem připojí k paletce a k žíhací části paletky se přilepí pomocí oboustranné kaptonové lepicí pásky. Připojí se protipiny a vzorek je připraven k měření elektrických vlastností v UHV podmínkách.



Obr. 5.7: Fotografie substrátu přikrytého kaptonovou maskou připevněného na paletce pro deponování v aparatuře IBAD (Kaufman) na ÚFV.

Vytvoření této paletky s pěti kontakty, viz obr. (5.8), otvírá nové možnosti pro měření elektrických vlastností grafenu na ÚFV. S takto velkou vzdáleností elektrod na vzorku je možné například měřit odpor grafenové vrstvy v závislosti na hradlovacím napětí, se současným měřením XPS, inspirováno [32].



Obr. 5.8: Fotografie paletky se všemi kontakty, se vzorkem na čip expandéru a s drátky s kontaktními protipiny. Na vzorku je vidět grafenová vrstva, zlaté kontakty a tenké „bondované“ kontakty mezi paletkou a zlatem. Na čipu jsou čtyři piny, využity jsou pouze tři.

6 MĚŘENÍ

6.1 Měření odporu grafenu v závislosti na přiloženém hradlovém napětí

Po dokončení vzorku a jeho připojení na čip expandér, následovalo připojení k paletce. Jak bylo uvedeno výše, paletka disponuje pěti možnými kontakty obr. (6.1). Nejspolehlivější z těchto kontaktů jsou kontakty, které jsou tvořeny nožkami paletky. Dva z těchto tří kontaktů se používají na žíhání. Zbývá jedna nožka a dva kontakty tvořené pouze dotykem drátů v komoře.

Rozhodli jsme se, že pro první měření použijeme pouze nožky paletky, protože špatný kontakt mezi drátky by mohl způsobit nežádoucí rušivý šum, který by znehodnotil celé měření. Toto rozhodnutí vedlo k celkovému předělání kontaktů na paletce tak, aby kontakty na grafenu byly vyvedené na nožky (označené červeně) a hradlová elektroda na poslední nožku označenou modře, obr. (5.2)(str. 23).

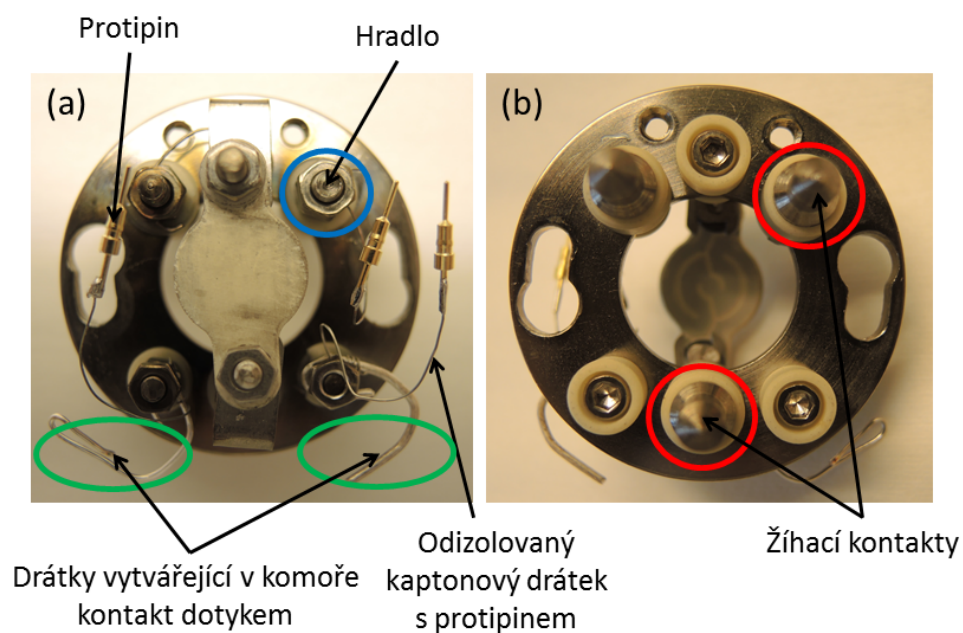
Velkou výhodou tohoto postupu je kvalita kontaktu. Daň za tuto výhodu je, že ztratíme možnost žíhání a tudíž nejsme schopni vzorek vyčistit. Teoreticky by se daly žíhací kontakty vytvořit na kontaktech tvořených dotekem drátků v UHV komoře. Zde by ale bylo nebezpečí, že by mohlo dojít k vytvoření velkého lokálního odporu v místě dotyku (nebo spíše špatného dotyku) drátků a následnému spálení kontaktu v UHV komoře.

Při měření s tímto uspořádáním jsme dostali stejné výsledky jako při měření na vzduchu. Jen šum byl trochu výraznější, protože na propojení k zařízení, které měří transportní vlastnosti, bylo potřeba více vodičů a více spojů.

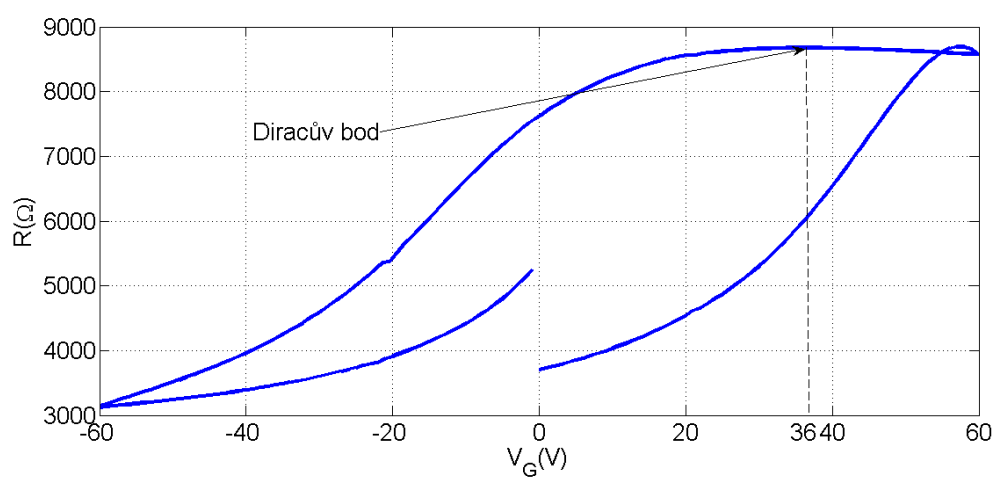
Po měřeních, kdy byly kontakty na nožkách paletky, jsme předělali paletku opět do původního stavu. Chtěli jsme vyzkoušet, jestli kontakt zprostředkovaný dotykem drátků bude natolik špatný, že měření bude zcela znehodnoceno.

Kontakty byly zapojeny na paletku tak, že hradlová elektroda byla vyvedena na nožičku označenou modře, obr. (6.1(a)), žíhací kontakty byly přivedeny na nožičky označené červeně, obr. (6.1(b)), a kontakty z grafenu byly vyvedeny pomocí kaptonových drátků do pozice označené zeleně na obr. (6.1(a)). Kaptonové drátky s protipiny jsou k paletce přidělány pomocí sevření mezi dvě matice na paletce. Při zasunutí vzorku do XPS komory dojde k doteku odizolovaných kaptonových drátků s drátky připevněnými k držáku.

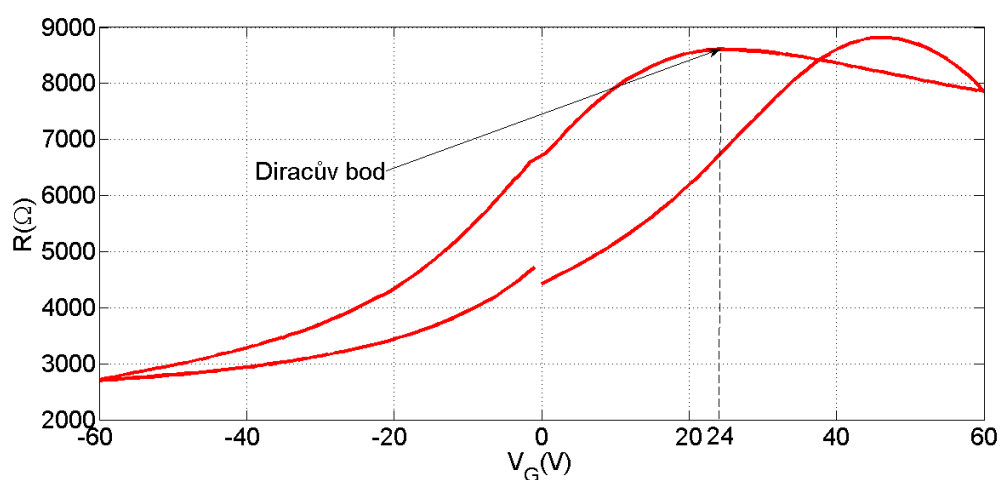
Z grafů (6.2) a (6.3) je vidět hystereze při měření. Zařízení pro měření transportních vlastností začne měření v nule a posunuje se po krocích do záporných hodnot V_G . V nejnižší hodnotě se obrátí a proměří úsek přes nulu do nejvyšší hodnoty. Zde se otočí a vrátí zpět do nuly. Počet kroků, maximální a minimální hodnotu V_G



Obr. 6.1: (a) Snímek paletky s připevněnými kontakty a s drátky s protipiny. Na snímku jsou označeny jednotlivé pozice elektrických kontaktů ze vzorku. (b) Snímek paletky a označenými žíhacími kontakty.



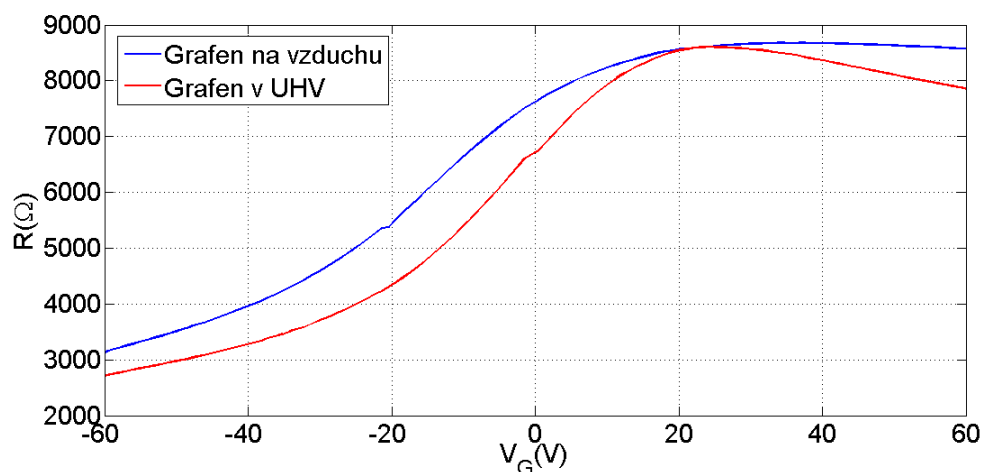
Obr. 6.2: Průběh závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí pro grafenový vzorek měřený na vzduchu.



Obr. 6.3: Průběh závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí pro grafenový vzorek měřený ve vakuu.

nastavuje uživatel. Program vytvoří smyčku, která zachycuje hysterezi materiálu. Z grafů je vidět, že ve vakuu se hystereze snížila a Diracův bod se posunul o 12 V blíže k nulové hodnotě hradlového napětí.

Do grafu (6.4) byly použity pouze data ze střední křivky, tedy od nejnižší hodnoty po nejvyšší hodnotu hradlového napětí. Z grafu je vidět posun Diracova bodu, rychlejší pokles odporu za Diracovým bodem a nárůst strmosti růstu odporu na grafenu v UHV podmínkách.



Obr. 6.4: Průběh závislosti odporu na hradlovém napětí pro vzorek měřený na vzduchu a ve vakuu. Složení středních částí křivek z grafů (6.3) a (6.2).

6.2 In situ měření odporu grafenu v závislosti na hradlovém napětí v průběhu žíhání

6.2.1 Příprava

Při prvních měřeních často docházelo k lokálním „odskokům“ odporu až na hodnoty v řádech $M\Omega$. Tyto „odskoky“ komplikovaly měření a postupem času jich přibývalo. Byly způsobeny špatným kontaktem tenkých kaptonových drátků a drátků v držáku v UHV komoře. Lepšího kontaktu jsme dosáhli, když jsme tenký kaptonový drát ukončili v místě spojení s paletkou (sevrění dvou matic) a pokračovali tlustším a tvrdším drátem ven z paletky. Tlustý drát byl v místě spojení s paletkou vodivě spojen s tenkým drátkem, který vycházel z expandéru. Touto úpravou jsme dosáhli lepšího kontaktu, který byl skoro stejný jako při připojení k nožičce paletky.

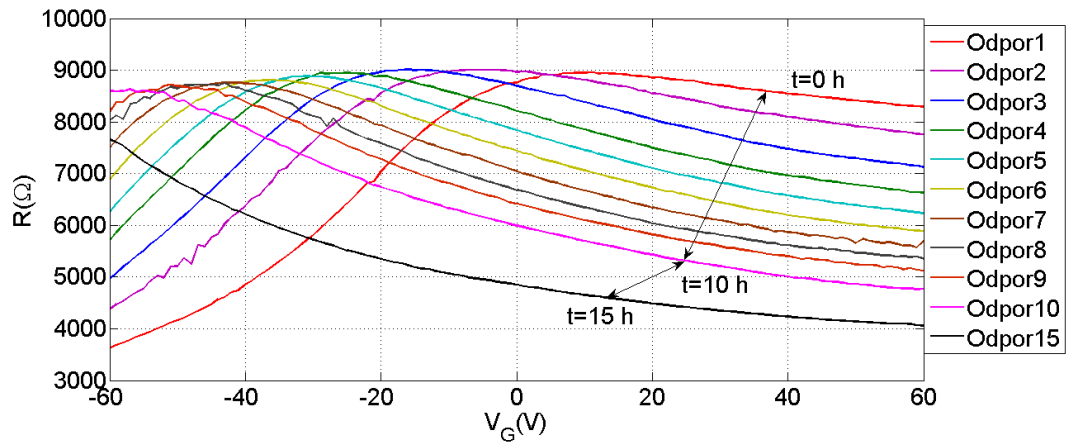
6.2.2 In situ měření odporu grafenové vrstvy v průběhu žíhání

Při procesu přenesení grafenu z katalyzátoru na křemíkový substrát se grafen kontaminuje různými látkami. Hlavním problémem je výskyt vody na grafenu a mezi grafenem a vrstvou SiO_2 . Voda se na grafen dostane při jeho čištění. Voda dopuje grafen a posouvá Diracův bod do kladných hodnot. To znamená, že z něj dělá polovodič typu n . Pomocí pomalého žíhání je možné tuto vodu odstranit a posunout Diracův bod směrem k nule. Dalším jevem, který provází toto čištění, je zvyšování strmosti hodnot odporu v závislosti na hradlovém napětí.

Měření jsme prováděli při žíhání cca na $100\text{ }^{\circ}C$ po dobu 15 hodin v UHV komoře. Křivky $Odpor_1$ až $Odpor_{15}$ jsou řazeny chronologicky za sebou. Z měření jsou použita data, kdy se proměřoval odpor grafenu v závislosti na V_G , při stoupající hodnotě V_G . Tedy od nejnižší hodnoty V_G k nejvyšší.

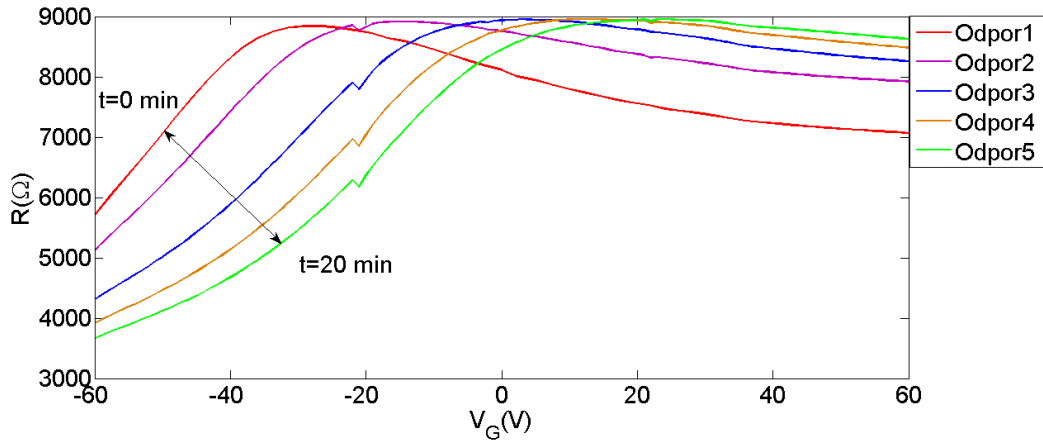
Z obr. (6.5) je vidět posun Diracova bodu v jednotlivých měřeních směrem k nule. To je očekávaný vývoj způsobený odpařováním vody. Předpokládali jsme, že posun se zastaví v kladných hodnotách V_G kolem nulové hodnoty. Experiment ukazuje, že Diracův bod prošel přes nulovou hodnotu V_G a posunoval se do záporných hodnot; z grafenu se stával polovodič typu n . Tento jev byl již dříve pozorován v UHV podmínkách a bylo ukázáno, že se jedná o kontaminaci způsobenou přítomností vakuové měřky [33].

Po přesunu vzorku z vakua jsme provedli další měření. Cílem bylo změřit, zda se z grafenu na vzduchu stane opět polovodič typu p . Graf (6.6) zachycuje návrat Diracova bodu zpět do polohy, ve které byl při prvním měření, viz obr. (6.2). Z grafu



Obr. 6.5: Posun Diracova bodu do záporných hodnot V_G vlivem žíhání. Křivky Odpor1-Odpor15 jsou řazené chronologicky (první byla změřena křivka Odpor1, poslední křivka Odpor15), každá smyčka trvala cca jednu hodinu, číslo u odporu pak vyjadřuje i dobu žíhání v hodinách.

(6.6) je vidět růst hystereze vlivem vystavení vzorku vzduchu. Návrat Diracova bodu na hodnotu $V_G = 20$ V trval cca 20 minut.



Obr. 6.6: Pozorování návratu Diracova bodu zpět do kladných hodnot V_G . Změna n -polovodiče na p -polovodič je pozorována po 20 minutách.

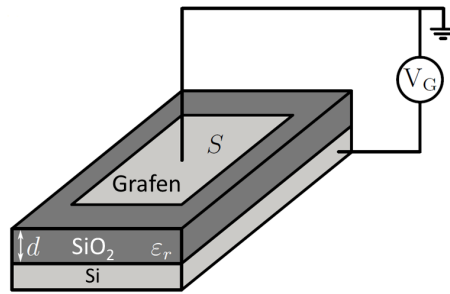
6.3 Zpracování dat

6.3.1 Teorie

Změnu koncentrace nositelů v grafenu způsobuje také přiložené hradlové napětí V_G , toto napětí je přivedeno na křemík. Grafen od křemíku odděluje 280nm vrstva SiO_2 . Přivedené napětí způsobí hromadění nosičů náboje v grafenu stejně jako v deskovém kondenzátoru, obr. (6.7), tedy

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} V_G, \quad (6.1)$$

kde ε_0 je permeabilita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$), ε_r je relativní permitivita mezi elektrodami (pro SiO_2 je $\varepsilon_{r\text{SiO}_2} = 3,9$), S je plocha menší elektrody (grafenu) a d je tloušťka nevodivé vrstvy.



Obr. 6.7: Základní schéma kontaktovaného grafenu, který se po připojení V_G chová jako deskový kondenzátor.

Celkový náboj Q v grafenu definujeme jako $Q = eN$, kde e je elementární náboj elektronu a N je počet nositelů náboje. Pro koncentraci nositelů náboje pak platí, že $n = \frac{N}{S}$, zde

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \text{SiO}_2}{ed} V_G. \quad (6.2)$$

Z rovnice (6.2) vidíme, že jedinou proměnou ve vztahu pro koncentraci nositelů náboje je hradlové napětí V_G . Můžeme tedy napsat, že $n = pV_G$, kde p je konstanta, která je dána konstrukcí a materiálem nevodivé plochy. Pro 280nm vrstvu SiO_2 má p hodnotu $7,7 \cdot 10^{-14} \text{V}^{-1} \text{m}^{-2}$.

V ideálním grafenovém vzorku je vodivost lineární, jak ukazuje obr. (6.8(a)). Diracův bod se tedy nachází v nulové hodnotě hradlového napětí. Při zvyšujícím se hradlovém napětí V_G dochází k hromadění elektronů v grafenu a zvyšuje se jeho

elektronová vodivost. V případě záporného hradlového napětí jsou nositelem náboje díry. Pohyblivost obou druhů nositelů je možné určit pomocí vztahu

$$\mu = \frac{1}{en\rho_x}, \quad (6.3)$$

kde e je elementární náboj, n je koncentrace nosičů náboje, ρ_x je měrný odpor a μ je pohyblivost. Hodnota podélné složky měrného odporu ρ_x se spočítá ze vztahu

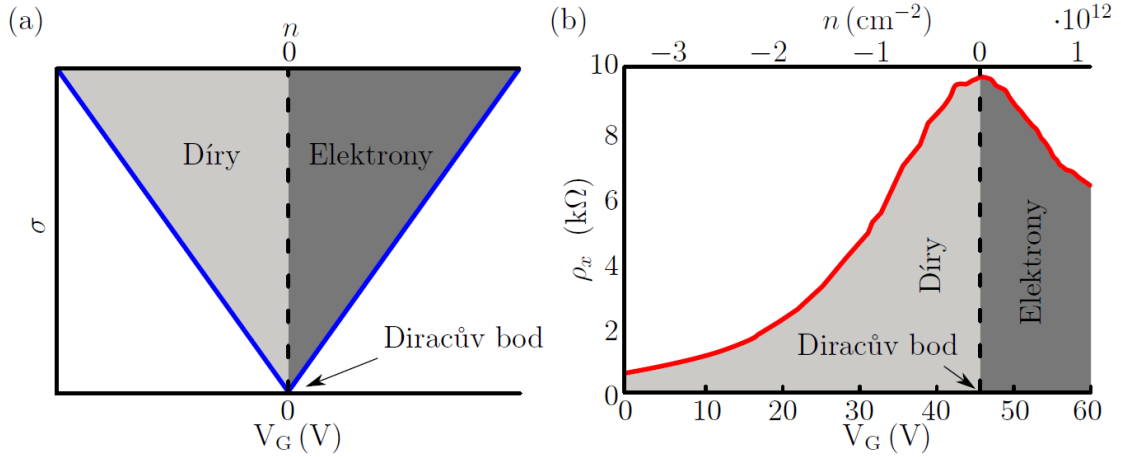
$$\rho_x = \frac{VW}{IL}, \quad (6.4)$$

kde V je napětí mezi elektrodami na grafenu, W je šířka grafenu (vodiče), I je proud protékající vzorkem a L je délka grafenu, tedy vzdálenost elektrod. Z Ohmova zákona jsme schopni spočítat odpor $R = \frac{V}{I}$, vztah přejde do verze

$$\rho_x = \frac{RW}{L}, \quad (6.5)$$

kde je měrný odpor ρ_x vztažen na tloušťku jedné monovrstvy grafenu.

V reálných grafenových zařízeních se spíše setkáváme s tím, že je Diracův bod posunutý, viz obr. (6.8(b)). To je způsobeno dotováním nebo adsorpcí molekul. Pokud je hodnota ρ_x vyšší pro nižší hradlová napětí, tak jsou dominantním nosičem náboje elektrony. V opačném případě jsou to díry.



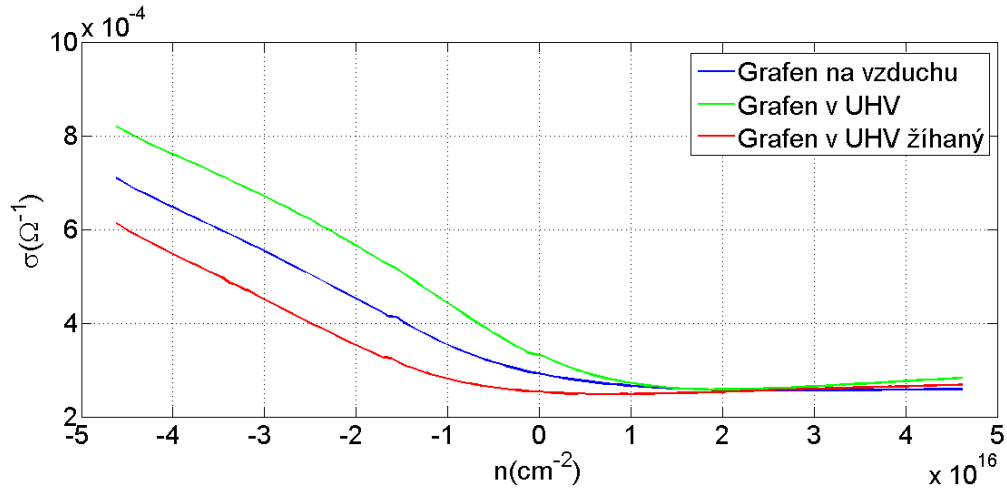
Obr. 6.8: (a) Transportní měření ideálního grafenového vzorku. Diracův bod je lokalizován v nulové hodnotě V_G . Při nulovém hradlovém napětí je tak maximální odpor. Při zvýšení napětí V_G dojde k hromadění elektronů v grafenu a tím k zvýšení vodivosti. Při záporných hodnotách V_G jsou nositelem náboje díry. (b) Měrný odpor reálného grafenového vzorku, kde je Diracův bod posunutý na hodnotu $V_G = 46$ V, což odpovídá polovodiči typu p .

Pokud chceme určit pohyblivost v reálném vzorku je nejlepší naměřit více hodnot měrného odporu v závislosti na V_G . Měrný odpor pak převedeme na měrnou vodivost, tedy $\sigma_x = \frac{1}{\rho_x}$, a výsledky vykreslíme do závislosti měrné vodivosti σ_x na koncentraci nosičů náboje n pomocí rovnice (6.2). Tato závislost by měla být lineární, tedy $\sigma_x = \mu en$. Ze směrnice této přímky μe je možné pohyblivost spočítat.

Při reálném experimentu nebude nikdy závislost měrné vodivosti σ_x na koncentraci nosičů náboje n lineární. Je to způsobeno vlivu měřících přístrojů a celé aparatury.

6.3.2 Výsledky

Způsobem, popsanám výše, byla získána data naměřená na vzduchu, ve vakuu a ve vakuu se žíháním. Vynesli jsme závislost měrné vodivosti na koncentraci nosičů náboje, viz obr. (6.9). Rozměry vzorku byly $L = 4,0 \text{ mm}$ a $W = 1,8 \text{ mm}$.



Obr. 6.9: Závislost měrné vodivosti σ_x na koncentraci nosičů náboje n . Data se vztahují ke grafenu měřenému na vzduchu (modrá křivka), grafenu ve vakuu (zelená křivka) a ke grafenu žíhaném ve vakuu (červená křivka).

Pro část lineárního poklesu vodivosti spočítáme směrnici. Směrnice $k = \mu e$. Pro grafen měřený na vzduchu pohyblivost určena tímto způsobem vychází $\mu = 757 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, pro grafen ve vakuu $\mu = 963 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pro žíhaný grafen ve vakuu se hodnota pohyblivosti příliš nezměnila a měla hodnotu $\mu = 953 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. To mohlo být způsobeno nekontrolovaným dopováním grafenu v UHV komoře vakuovou měrkou.

7 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou grafenového (polem řízeného) tranzistoru. Cílem je měření elektrických vlastností grafenu ve vakuu.

Začátek této práce se zabývá grafenem, jeho vlastnostmi a kvalitou. Důraz je kladen na transportní vlastnosti nositelů náboje v grafenové vrstvě. Zmíněný je způsob výroby grafenu metodou depozice z plynné fáze. Grafen vyrobený touto metodou při použití měděného katalyzátoru byl použit v praktické části této bakalářské práce.

Praktická část bakalářské práce pojednává o kontaktování grafenového vzorku na křemíkovém substrátu s dielektrickou vrstvou SiO_2 . Pro první kontaktování bylo použito stříbrné dvojsložkové lepidlo od firmy Epo-tek typ H22. S tímto kontaktem byla naměřena relevantní data v UHV podmínkách, slabinou tohoto kontaktování bylo, že vzorek se při žíhání od kontaktu oddělil.

V druhé části experimentu se využije přenosu grafenu z katalyzátoru na substrát. Vytvoří se křemíkový substrát s dielektrickou vrstvou SiO_2 , na kterém jsou nadeponované dvě zlaté elektrody. Elektrody se spojí CVD grafenem a ze zlata se vyvede kontakt „bondováním“ na navržený čip expandér. Expandér se dá kontaktovat z paletky pomocí drátků se speciálními piny. Vyrobení pletky s možností kontaktování grafenu otvírá nové možnosti pro studium grafenu na ÚFI.

Pro proměření elektrických vlastností ve vakuu bylo třeba upravit paletku tak, aby měla pět možných vodivých kontaktů. Po vhodné úpravě paletky se připojilo zařízení pro měření transportních vlastností. Byla proměřena závislost odporu (R) grafenu na hradlovém napětí (V_G). Z této závislosti byl nalezen Diracův bod (místo největšího odporu).

Na vzduchu je Diracův bod posunut do kladných hodnot (V_G), ve vakuu se posune trošku blíž k nule. Pro vyčištění grafenu a tedy posunu Diracova bodu k nule je potřeba vzorek vyžíhat. Při žíhání se začal Diracův bod posunovat k nule. U nuly se nezastavil a pokračoval dál do záporných hodnot. Tento výsledek je překvapivý a jeho vysvětlení bude předmětem dalšího experimentálního studia.

LITERATURA

- [1] James, HEDBERG. James hedberg: Free Science Images. *James Hedberg* [online]. 2015 [cit. 2015-05-30].
- [2] A. R. OGANOV, R. J. HEMLEY, R. M. HAZEN a A. P. JONES. Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2013-02-13, vol. 75, issue 1, s. 47-77. DOI: 10.2138/rmg.2013.75.3.
- [3] P. R. WALLACE, The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947, vol. 71, issue 9, s. 622-634. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [4] A. K. GEIM, a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, vol. 6, issue 3, s. 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849.
- [5] Sumio IJIMA,. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991-11-7, vol. 354, issue 6348, s. 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
- [6] K. S. NOVOSELOV, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004-10-22, vol. 306, issue 5696, s. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [7] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV a A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005-07-26, vol. 102, issue 30, s. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
- [8] Wobung CHOI, a Jo-Won LEE. *Graphene: synthesis and applications*. Editor Wonbong Choi, Jo-won Lee. Boca Raton: CRC Press, c2012, xv, 370 s., [8] s. barev. obr. příl. Nanomaterials and their applications (CRC Press). ISBN 978-1-4398-6187-5.
- [9] Jannik C. MEYER, A. K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH a S. ROTH. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007-3-1, vol. 446, issue 7131, s. 60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
- [10] Dong-Meng CHEN, Prathamesh M. SHENAI a Yang ZHAO. Tight binding description on the band gap opening of pyrene-dispersed graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, vol. 13, issue 4, s. 1515-1520. DOI: 10.1039/C0CP00909A.
- [11] L.M. MALARD, M.A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS a M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, vol. 473, 5-6, s. 51-87. DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.

- [12] Anindya DAS, Biswanath CHAKRABORTY, A. K. SOOD a M. HULMAN. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*. 2008, vol. 31, issue 3, s. 156-183. DOI: 10.1533/9780857099334.2.156.
- [13] A. C. FERRARI, J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH a A. K. GEIM. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. 2006, vol. 97, issue 18. DOI: 10.1103/physrevlett.97.187401.
- [14] PROCHÁZKA, Pavel. *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2011. Diplomová práce. VUT.
- [15] M. A. H. VOZMEDIANO, Renormalization group aspects of graphene. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2011-06-06, vol. 369, issue 1946, s. 2625-2642. DOI: 10.1098/rsta.2010.0383.
- [16] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, vol. 81, issue 1, s. 109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [17] Charles KITTEL. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2005, xix, 680 p. ISBN 04-714-1526-X.
- [18] David HALLIDAY, Robert RESNICK a Jearl WALKER. *Fyzika*. 2. přeprac. vyd. Editor Petr Dub. Brno: VUTIUM, c2013, 1 sv. (různé stránkování). Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [19] C. R. DEAN, A. F. YOUNG, I. MERIC, C. LEE, L. WANG, S. SORGENFREI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM, K. L. SHEPARD a J. HONE. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*. 2010-8-22, vol. 5, issue 10, s. 722-726. DOI: 10.1038/nnano.2010.172.
- [20] K. F. MAK, M. Y. SFEIR, J. A. MISEWICH a T. F. HEINZ. The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010-08-24, vol. 107, issue 34, s. 14999-15004. DOI: 10.1073/pnas.1004595107.
- [21] J. D. BERNAL. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1924-12-01, vol. 106, issue 740, s. 749-773. DOI: 10.1098/rspa.1924.0101.

- [22] Muneer AHMAD, Hyosub AN, Yong Seung KIM, Jae Hong LEE, Jongwan JUNG, Seung-Hyun CHUN a Yongho SEO. Nanoscale investigation of charge transport at the grain boundaries and wrinkles in graphene film. *Nanotechnology*. 2012-07-20, vol. 23, issue 28, s. 285705-. DOI: 10.1088/0957-4484/23/28/285705.
- [23] Da CHEN, Longhua TANG a Jinghong LI. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*. 2010, vol. 39, issue 8, s. 3157-. DOI: 10.1039/b923596e.
- [24] K. S. NOVOSELOV, Graphene: Materials in the Flatland (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2011-07-25, vol. 50, issue 31, s. 6986-7002. DOI: 10.1002/anie.201101502.
- [25] Alexander N OBRAZTSOV. Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*. 2009, vol. 4, issue 4, s. 212-213. DOI: 10.1038/nnano.2009.67.
- [26] Alfonso REINA, Xiaoting JIA, John HO, Daniel NEZICH, Hyungbin SON, Vladimir BULOVIĆ, Mildred S. DRESSELHAUS a Jing KONG. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 2009-01-14, vol. 9, issue 1, s. 30-35. DOI: 10.1021/nl801827v.
- [27] Masako YUDASAKA,, Rie KIKUCHI, Takeo MATSUI, Yoshimasa OHKI, Susumu YOSHIMURA a Etsuro OTA. Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. 1995, vol. 67, issue 17, s. 2477-. DOI: 10.1063/1.114613.
- [28] X. LI, W. CAI, J. AN, S. KIM, J. NAH, D. YANG, R. PINER, A. VELAMAKANNI, I. JUNG, E. TUTUC, S. K. BANERJEE, L. COLOMBO a R. S. RUOFF. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009-06-04, vol. 324, issue 5932, s. 1312-1314. DOI: 10.1126/science.1171245.
- [29] Mark P. LEVENDORF, Carlos S. RUIZ-VARGAS, Shivank GARG a Jiwoong PARK. Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors. *Nano Letters*. 2009-12-09, vol. 9, issue 12, s. 4479-4483. DOI: 10.1021/nl902790r.
- [30] Manish CHHOWALLA, Zhongfan LIU a Hua ZHANG. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* 2015, vol. 44, issue 9, s. 2584-2586. DOI: 10.1039/C5CS90037A.

- [31] Hyesung PARK, Patrick R. BROWN, Vladimir BULOVIĆ a Jing KONG. Graphene As Transparent Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics: Studies in Graphene Morphology, Hole Transporting Layers, and Counter Electrodes. *Nano Letters*. 2012-01-11, vol. 12, issue 1, s. 133-140. DOI: 10.1021/nl2029859.
- [32] Mehmet COPUROGLU, Pinar AYDOGAN, Emre O. POLAT, Coskun KOCA-BAS a Sefik SÜZER. Gate-Tunable Photoemission from Graphene Transistors. *Nano Letters*. 2014-05-14, vol. 14, issue 5, s. 2837-2842. DOI: 10.1021/nl500842y.
- [33] Christophe CAILLIER, Dong-Keun KI, Yuliya LISUNOVA, Iaroslav GAPO-NENKO, Patrycja PARUCH a Alberto F MORPURGO. Identification of a strong contamination source for graphene in vacuum systems. *Nanotechnology*. 2013-10-11, vol. 24, issue 40, s. 405201-. DOI: 10.1088/0957-4484/24/40/405201.