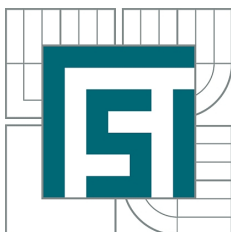


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

VÝROBA NANOSTRUKTUR NA GRAFITOVÝCH/ GRAFENOVÝCH VRSTVÁCH A MĚŘENÍ JEJICH TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ ZA POKOJOVÉ TEPLoty

FABRICATION OF NANOSTRUCTURES ON GRAPHITE/GRAPHENE LAYERS AND
MEASUREMENT ITS TRANSPORT PROPERTIES AT ROOM TEMPERATURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MILOŠ HRABOVSKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

Abstrakt

Tato bakalářska práce se věnuje výrobě vrstev grafitu/grafenu a měření jejich transportních vlastností. Grafenové šupinky byly nanášeny pomocí mechanického odlupování. Pro kontaktování grafenových šupinek byla využita elektronová litografie a na pozorování byly využity optická mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. V práci jsou popsány jednotlivé kroky pro výrobu, pozorování a měření vlastností nanesených grafenových šupinek. Výsledky, problémy a řešení těchto problému jsou uvedeny v experimentální práci.

Summary

This bachelor thesis is dedicated to fabrication of graphite/graphene layers and measurement of their transport properties. Graphene flakes were deposited by mechanical exfoliation. For contacting graphene flakes was used electron beam lithography and were observed using optical microscopy and atomic force microscopy. The thesis describes the steps for the production, observation and measurement of deposited graphene flakes. Results, problems and solutions of these problems are given in the experimental work.

Klíčová slova

grafen, LAO, AFM, EBL, grafit, litografie, van der Pauw, čtyřbodová metoda, $V-A$ měření

Keywords

graphene, LAO, AFM, EBL, graphite, lithography, van der Pauw, four point probe method, $V-A$ measurement

HRABOVSKÝ, M. *Výroba nanostruktur na grafitových/grafenových vrstvách a měření jejich transportních vlastností za pokojové teploty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 37 s. Vedoucí Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Miloš Hrabovský

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za odborné vedení této bakalářské práce, cenné rady a připomínky při jejím vypracování. Děkuji Ing. Zuzaně Liškové za odborné konzultace. Ing. Michalovi Paverovi za pomoc při postavení aparatury pro měření $V-A$ charakteristik a napsání programu pro měření. Chci poděkovat celému kolektivu Ústavu fyzikálního inženýrství za příjemnou atmosféru a umožnění vytvoření této práce. Tato práce by nevznikla bez podpory mých rodičů a to nejen během jejího vypracování, ale i po celou dobu mého studia. Chtěl bych jim touto cestou poděkovat.

Miloš Hrabovský

OBSAH

1	Úvod	2
2	Uhlík a modifikace uhlíku	3
2.1	Uhlík	3
2.1.1	Krystalické modifikace uhlíku	3
2.2	Definice grafenu	4
2.2.1	Vlastnosti grafenu	7
2.3	Výroba grafenu	9
3	Zobrazení grafenu	10
3.1	Optická mikroskopie	10
3.2	Mikroskopie atomárních sil	12
3.2.1	Kontaktní mód	13
3.2.2	Bezkontaktní mód	14
4	Kontaktování a úpravy grafenových šupinek	16
4.1	EBL	16
4.2	LAO	17
5	Měření odporu	19
5.1	Čtyřbodová metoda	19
5.2	Metoda van der Pauwa	20
6	Experimentální práce	22
6.1	Příprava vhodné grafitové/grafenové vrstvy na substrátu Si/SiO ₂	22
6.2	Identifikace grafenových šupinek na povrchu substrátu za pomoci optické mikroskopie	22
6.3	Charakterizace tloušťky za pomoci AFM	24
6.4	Vytvoření navázání na makroskopické vodiče.	25
6.5	Vytvoření nanokontaktů mezi grafenem a mikrokontakty	26
6.6	Měření transportních vlastností grafenových šupinek	28
7	Závěr	33
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	37

1. ÚVOD

Náš rychle vyvíjející se svět má neustále větší požadavky na vlastnosti moderních technologií. Abychom mohli tuto poptávku splnit, museli jsme objevit nové materiály a zkoumat vlastnosti materiálů v nanometrech. V těchto rozměrech se objevují nové dosud neprozkoumané jevy, které umožňují vyvíjet nové rychlejší a přesnější zařízení. Jedním z takových materiálů je i grafen, poprvé připraven týmem André Geima v roce 2004 z Univerzity v Manchesteru. Na grafenu byly pozorovány mnohé výjimečné vlastnosti, jejichž využití může vést k zdokonalení naší současné technologie.

V následující práci se zabývá především elektrickými vlastnostmi grafenu. Pro měření těchto vlastností, ale musejí být grafenové šupinky nejdříve vhodně umístěny na povrchu vzorku složeného z termického SiO_2 na povrchu křemíkové desky. Pro detekci grafenových šupinek byla využita optická mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Přívodní kontakty pro měření transportních vlastností byly vyrobeny pomocí elektronové litografie. Měření transportních vlastností bylo provedeno metodami van der Pauw a čtyřbodovou metodou. V závěru jsou rozebrány výsledky a plánované rozšíření této práce.

2. UHLÍK A MODIFIKACE UHLÍKU

V roce 2004 přišla skupina fyziků vedená André Geimem a Kostyou Novoselovem z Univerzity v Manchesteru ve Velké Británii s převratným objevem přípravy dvojdimenzionálních krystalů [1]. Tyto dvojdimenzionální krystaly, jinak označovány i 2D krystaly, jsou vrstvy tenké jen jeden atom. Jedním z těchto dvojdimenzionálních krystalů je taky grafen, jednoatomová vrstva uhlíku.

2.1. Uhlík

Uhlík je jedním z nejdůležitějších prvků na Zemi, tvoří základ organických sloučenin, které mohou být velice rozmanité a komplikované a které tvoří podstatu všech živých organismů. Z anorganických sloučenin je třeba zmínit oxid uhličitý, oxid uhelnatý, uhličitany nebo karbidy. Uhlík patří do IV. A skupiny, má v jádře šest protonů a šest neutronů a v elektronovém obalu šest elektronů.

2.1.1. Krystalické modifikace uhlíku

Čistý uhlík tvoří velké množství různých krystalických fází a ty se liší vazebným uspořádáním. Tato schopnost je zvaná alotropie. Některé alotropy jsou známy již velice dlouho, některé byly objeveny nebo připraveny jen nedávno. Mezi nejznámější alotropy uhlíku patří: grafit, diamant, fulleren, grafen a nanotrubičky.

Struktura grafitu (starší název tuha) (obr. 2.1a) se skládá z vrstev, které jsou tvořeny uhlíky navázanými do šestiúhelníků. Na každý uhlík jsou vázány další tři uhlíky, sp^2 hybridizace. Tvoří se zde rozsáhlý systém delokalizovaných elektronů (π -systém). Jednotlivé vrstvy spolu drží pouze pomocí slabých interakcí van der Waalsovy síly. Této vlastnosti se využívá např. při výrobě tužek, kde mletá tuha tvoří základní složku tyčinky určené pro psaní a kreslení. Grafit vede elektrický proud.

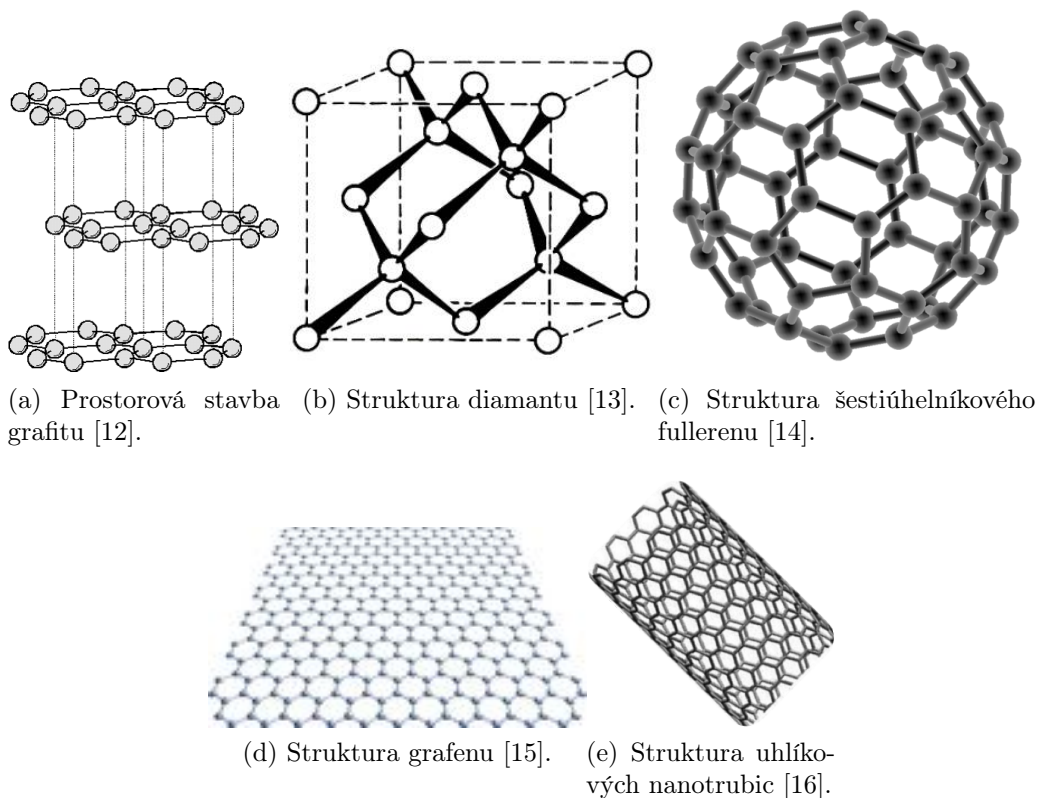
Diamant (obr. 2.1b) představuje jeden z nejvzácnějších a nejdražších minerálů. Vyskytuje se v různých barevných modifikacích od takřka průhledné až po černou. Protože ke vzniku diamantu je zapotřebí obrovských tlaků a vysokých teplot, jsou nalézány především tam, kde žhavé magma z velkých hloubek vystoupilo na povrch a ztuhlo. Diamant je nejtvrďší přírodní látka, proto se využívá například jako řezný nástroj, velice dobře vede teplo, a proto se jeho tenké vrstvy využívají jako tepelné vodiče na odvod tepla. Krystalová struktura diamantu je kubická plošně centrovaná mřížka s dvouatomovou bází.

Fulleren (obr. 2.1c) je tvořen z rovnostranných pěti- nebo častěji šestiúhelníků atomů uhlíku. V prostoru tvoří sféricky uspořádané molekuly skládající se ze sudého počtu uhlíků (od 20 výše) odolné vůči vnějším vlivům. Nejstabilnější známý fulleren je 60 atomová uhlíková koule. Čistá krystalická forma má název fullerit a má poloměr 0,8 nm. Metalofullerény jsou fullerény s vyšším počtem uhlíkových atomů (např. 80 a 82), které mají ve své dutině umístěn jeden či několik atomů kovu.

2.2. DEFINICE GRAFENU

Grafen (obr. 2.1d) je nejpevnější materiál na světě, tvoří ho monovrstva atomů uhlíku.

Uhlíkové nanotrubice (obr. 2.1e) byly objeveny před 10 až 20 lety. Jejich tvar můžeme získat z jedné grafitové vrstvy srolováním do úzké trubice. Uhlíkové nanotrubice mohou být v porovnání ke svému malému průměru velice dlouhé. Podle počtu rovin tvořících nanotrubici rozeznáváme jednostěnné nebo mnohostěnné nanotrubice.

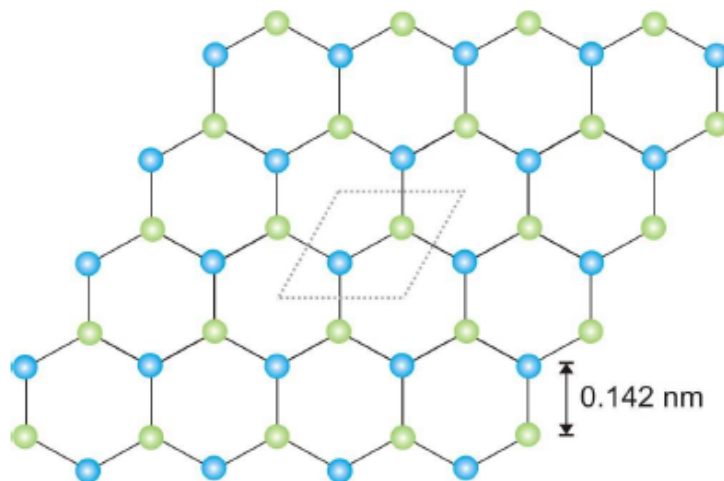


Obrázek 2.1: Různé formy alotropů uhlíku.

Podle počtu rozměrů ve kterých se krystal rozkládá, můžeme tyto nejznámější alotropy uhlíku rozdělit na trojrozměrné 3D struktury (diamant), 1D (uhlíkové nanotrubice) a "bezrozměrné" 0D struktury (fullereny). Až donedávna nebyla dvojrozměrná 2D forma uhlíku prakticky vytvořena a předpokládalo se, že kvůli své nestabilitě ani existovat nemůže. Byla považována za jakýsi "akademický" materiál, který sice není možné připravit, je však paradoxně teoreticky nejlépe prozkoumán, protože se z něj vychází při výpočtech a charakterizaci vlastností mnoha jiných alotropů uhlíku. Tato 2D forma se, jak již bylo řečeno, nyní získává z grafitu jako jeho jednoatomární vrstva a je pojmenována grafen.

2.2. Definice grafenu

Grafen je jednoatomová vrstva uhlíku, také označována jako dvojrozměrný krystal. Atomy uhlíku jsou uspořádány do hexagonální mřížky podobné včelímu plástu (obr. 2.2).



Obrázek 2.2: Krystalová mřížka grafenu. Čárkovaná oblast je elementární buňka, složená ze dvou atomů [9].

Počátky zkoumání grafenu sahají poměrně daleko do historie. Už v polovině minulého století byly teoreticky vypočítány jeho fyzikální a termodynamické vlastnosti, jako například jeho elektronová pásová struktura. Grafen byl využit jako základ pro popis trojrozměrného (3D) grafitu. Podobně grafen nedávno posloužil při výpočtech elektrických vlastností uhlíkových nanotrubek i fullerénů. Mnoho výjimečných vlastností grafenu bylo známo již dávno, ale vzhledem k tomu, že grafen nebyl prakticky připraven, nebyla jim věnována pozornost. To se ale změnilo v roce 2004 kdy se Andre Geimovy a jeho skupině podařilo na Univerzitě v Manchesteru využitím lepicí pásky odloupnout vrstvu grafenu z povrchu grafitu. Pro depozici byl využit substrát SiO_2 , pro jeho nevodivé vlastnosti. Tato metoda byla nazvána Scotch tape.

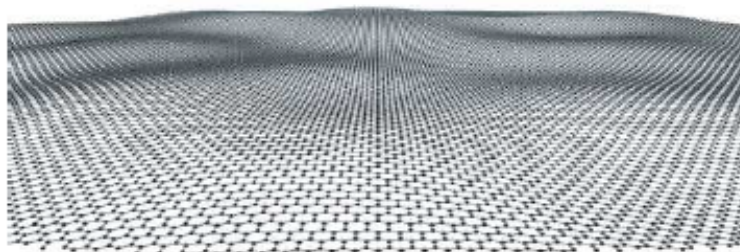
Proč neměl grafen jako materiál vůbec existovat? Fyzikové Peierls a Landau nezávisle provedli základní termodynamické úvahy, jejichž výsledkem bylo, že tento materiál by neměl být stabilní. Za libovolné teploty by se měl rozpadnout nebo minimálně separovat do izolovaných ostrůvků. Tento problém se stal obzvláště naléhavým poté, co byla připravena samostatná izolovaná membrána grafenu (obr. 2.3). Tato skutečnost definitivně vyloučila potřebu substrátu pro existenci grafenu. Dnešní litografické metody nám již umožňují připravit membrány o průměru $100\ \mu\text{m}$, což je skoro makrospická velikost. Stabilita grafenu se v současnosti vysvětluje existencí mírného zvlnění na škále řádově větší než vzdálenost nejbližších atomů (obr. 2.4). Toto zvlnění poskytuje grafenu dostatečnou odolnost vůči termálním fluktuacím, minimálně však ovlivňuje elektronovou pásovou strukturu tohoto materiálu, který tak z hlediska elektrických vlastností zůstává 2D systémem.

Kde přesně položit hranici mezi 3D a 2D systémem? Při nanorozměrech je takové rozlišení často složité, ale u grafenu je tato situace jednoduchá. Pro rozdělení se používá elektronová struktura, která se vyvíjí s vyšším počtem vrstev. Monovrstva a taky dvojvrstva grafenu má jednoduché elektronové spektrum, má podobné vlastnosti jako polovodič s nulovým zakázaným pásem (obr. 2.5). Tři a vícevrstvý grafen už nemá jednoduché elektronové spektrum, jeho valenční a vodivostní pásy se začínou překrývat. Za

2.2. DEFINICE GRAFENU



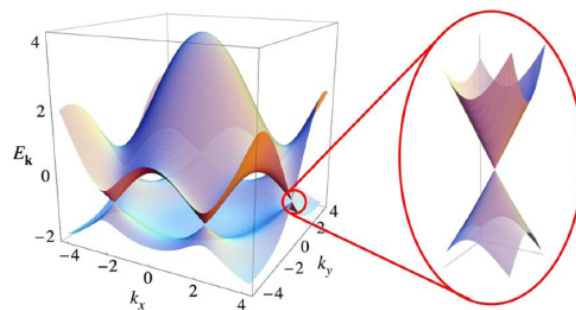
Obrázek 2.3: Samonosná grafenová membrána umístěná na kovové mřížce zobrazená transmisním elektronovým mikroskopem. Rozměrová škála je dána bílou čarou vlevo dole, která reprezentuje vzdálenost 500 nm [6].



Obrázek 2.4: Prostorové zvlnění grafenu, které je patrně zodpovědné za jeho překvapivou termodynamickou stabilitu [7].

pomocí tohoto chování můžeme grafen rozdělit na různé typy dvojrozměrných krystalů („grafenu“):

- jednovrstvý grafen
- dvojitý grafen
- grafen o několika vrstvách (3 až 10 vrstev)



Obrázek 2.5: Energiové pásy grafenové mřížky se šestičetnou symetrií [8].

2.2.1. Vlastnosti grafenu

Vlastnosti grafenu můžeme rozdělit do několika kategorií:

Z hlediska mechanických vlastností patří grafen mezi jeden z nejpevnějších materiálů, které známe. Svou pevností se vyrovná například uhlíkovým nanotrubicím, ale zároveň se jeho roviny mohou ohnout pod vlivem mechanické síly. Jeho pevnost vyjádřená Youngovým modulem pružnosti je 10^3 GPa, což je hodnota blízká pevnostem zjištěným na uhlíkových nanotrubicích (obr. 2.6). Tyto vlastnosti vyplývají z jeho velké čistoty a vysoké uspořádanosti mřížky, ve které se prakticky nenacházejí žádné defekty. Využitím mechanických vlastností jsou například povrchy odolné vůči poškrábání nebo membrány na měření tlaků.

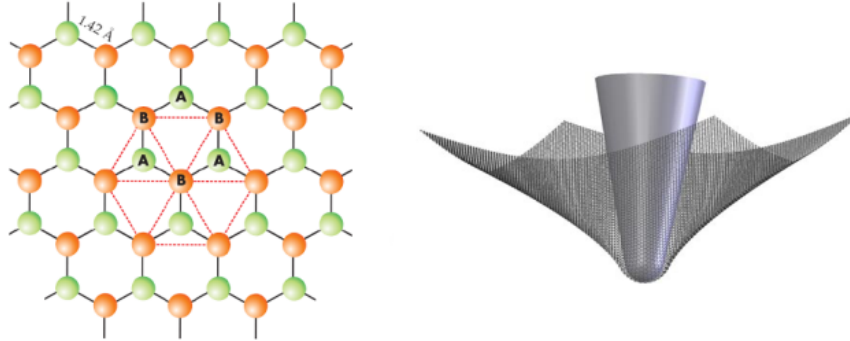
Optické vlastnosti grafenu byly zkoumány na samonosných membránách, které umožnili experimentálně stanovit absorpci grafenu. Absorpce je prakticky nezávislá na vlnové délce světla, což je v souladu s teoretickou předpovědí pro ideální Diracovy fermiony, a činí $\pi\alpha$. Konstanta jemné struktury α charakterizuje sílu elektromagnetické interakce, definovaná vztahem: $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$. To znamená, že absorpce na grafenu je dána rychlostí světla, Planckovou konstantou, permitivitou vakua a elementárním nábojem (všechno jsou to konstanty). Dosahuje překvapivě vysoké hodnoty $\pi\alpha \approx 2.3\%$. Grafen je s velkou pravděpodobností jediný materiál, u kterého můžeme pozorovat univerzální chování v čistě optickém experimentu. Reálné využití optických vlastností je v solárních článcích a obrazovkách [9].

Elektrické vlastnosti grafenu souvisí s tím, že omezíme—li se jenom na malé okolí bodů K (obr. 2.7), zjistíme, že elektrony skoro imitují chování relativistické částice s nulovou klidovou hmotností $E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2$. Protože si však zachovávají svůj náboj e (narozdíl od fotonů), lze magnetickým a elektrickým polem ovlivňovat jejich pohyb. Elektrony v grafenu dostali název Diracovy fermiony a díky "nehmotné" povaze dosahují $1/300$ rychlosti světla ve vakuu (10^6 m/s). Sice je analogie Diracových fermionů s relativistickými částicemi v kvantové elektrodynamice nečekaně hluboká, nejedná se o relativitu [9]. Bez defektů má grafen velkou elektrickou vodivost, elektrony se mohou pohybovat aniž by byly rozptýleny na nedokonalostech mřížky. Také srážek s okolními atomy při pokojové teplotě je relativně málo. Střední volná dráha elektronu v grafenu je až $0,3 \mu\text{m}$ při pokojové teplotě a nastává tzv. balistický neboli bezesrážkový transport. Hlavní výhodou grafenu oproti křemíku i ostatním uvažovaným materiálům je vysoká pohyblivost nosičů, výrazně přesahující za pokojové teploty hodnotu $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$, která by výrazně zrychlila stávající elektroniku a zároveň snížila její energetickou náročnost. Křemík ($0,14 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [23]) nebo GaAs ($0,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [23]), momentálně nejpoužívanější materiály v elektronice, nepřesahují pohyblivost $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ a je tak minimálně řádově nižší než v grafenu.

Na výjimečnost grafenu ukazují nejen jeho mechanické vlastnosti, ale i jeho pásová struktura, od které se odvíjí spousta zajímavých jevů. Jako například vodivost, citlivost grafenu na vnější magnetické pole či vysoká absorpce světla. Tyto vlastnosti jsou hlavně díky sp^2 konfiguraci valenčních elektronů. Orbital s a orbitály p ležící v rovině krystalu vedou k velmi silné kovalentní vazbě a mechanické pevnosti. Naopak orbital p , který je

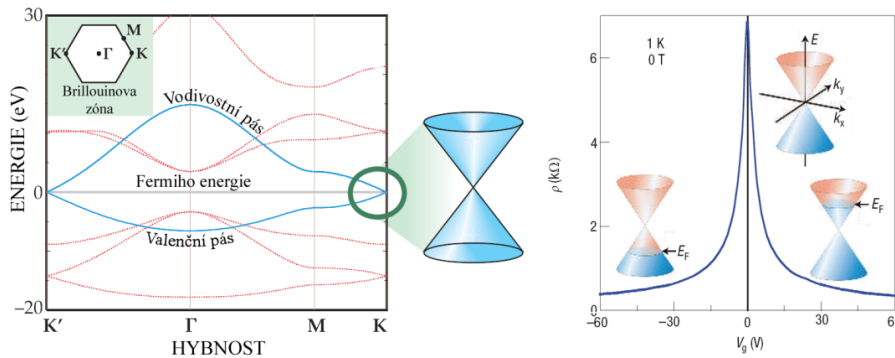
2.2. DEFINICE GRAFENU

orientovaný kolmo k rovině grafenu vede ke vzniku π pásů, které ovlivňují jeho elektronové vlastnosti.



Obrázek 2.6: Mřížka grafenu [6] a zkouška pevnosti diamantovým hrotem [5].

Jak již bylo zmíněno, pásová struktura grafenu je teoreticky známa již padesát let. Výše zmíněné s a p orbitály v rovině grafenu zabezpečují jeho pevnost, zbylý p orbital kolmý na grafenovou vrstvu vede ke vzniku π pásů, které určují jeho unikátní chování v mnoha transportních a optických vlastnostech. Na obrázku 2.5 jsou dva π pásy, valenční a vodivostní, které se navzájem dotýkají v bodech K a K' v rozích Brillouinovy zóny ve tvaru pravidelného šestiúhelníku, v řezu na obrázku 2.7. V těchto místech mají pásy kuželovitý tvar a charakter polovodiče s nulovým pásem zakázaných energií. Právě v této oblasti lze nosiče náboje považovat za volné částice, jejichž energie závisí lineárně na hybnosti a jejich chování téměř dokonale imitují relativistické částice s nulovou klidovou hmotností.



Obrázek 2.7: Pásová struktura grafenu – valenční a vodivostní pás v oblasti Brillouinovy zóny a posun Fermiho meze, který je způsoben přiloženým napětím a zajišťuje děrovou nebo elektronovou vodivost. Při nulovém napětí je odpor největší [4].

Přiložením napětí můžeme v grafenu měnit typ vodivosti, kdy se Fermiho mez posune nahoru nebo dolů pod dotyk kuželů a získáme elektronovou nebo děrovou vodivost (obr. 2.7). Přidáme-li kladné napětí vzniká elektronová, naopak přidáním záporného napětí vzniká děrová vodivost. Nejmenší vodivost se nachází v místě označovaném Diracovým bodem (je to místo dotyku kuželů). Při pokojové teplotě v magnetickém poli můžeme v grafenu pozorovat Hallův jev, kdežto v každém jiném materiálu tento jev vymizí při teplotách několik desítek Kelvinů [9].

2.3. Výroba grafenu

Metody přípravy grafenu lze rozdělit na:

Mechanické metody, z nichž nejznámější je mechanické odlupování (scotch tape), při které se využívá grafitu a lepicí pásky s nízkou adhezí. Vrstvy o různých tloušťkách se zachycují na lepicí pásce, které se potom přenesou na křemíkové vzorky s 250 až 300 nm termického SiO_2 s využitím mechanického narušování. Další metody jsou například tření broušeného grafitu o vzorek s povrchem SiO_2 nebo využití grafitové prášky, kterým se posype vzorek s SiO_2 povrchem (obr. 2.8).

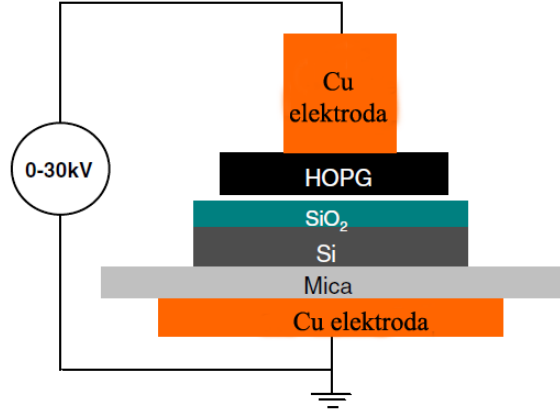
Základ chemických metod je výroba oxidu grafenu z grafitu a jeho redukce na grafen na povrchu substrátu. Oxid grafenu se vyrábí například pomocí upravené Hummersovy metody nebo Offermanovou metodou. Redukce se provádí například vystavením nasyceným parám monohydrátu hydrazinu nebo pomocí UV záření [38].

Elektrostatické metody k depozici grafenu, byly objeveny při pozorování grafenu za pomoci STM hrotu. Byl využit HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), který byl ošetřen lepicí páskou a poté přilepen na jednu elektrodu (substrát tvořil elektrodu druhou). Za pomoci této metody byly sice nanесeny monovrstvy grafenu, ale díky Ramanově spektroskopii byly pozorovány poruchy ve vazbách mezi atomy uhlíku. Při aplikaci napětí od 5 kV do 30 kV se z grafitu uvolní od jedné do 10 a výše vrstev (obr. 2.9) [3].

Termické metody např. dekompozicí karbidu křemíku, při zahřátí krystalu SiC na teplotu nad 1000°C se z povrchu uvolňují atomy křemíku a zbylé uhlíkové atomy se přeuspořádají do grafenové vrstvy. Nedávno se také podařilo syntetizovat grafen na povrchu kovů, kupř. na rutheniu a mědi [24].



Obrázek 2.8: Depozice grafenu metodou scotch tape [2].



Obrázek 2.9: Schéma zařízení pro elektrostatičnou depozici grafenu [3].

3. ZOBRAZENÍ GRAFENU

Vzhledem k tomu, že v roce 2004 byl připraven grafen o jedné atomové vrstvě a začal přitahovat čím dál tím více pozornosti, bylo potřebné jej nějak zviditelnit. I když grafen je produkováný pokaždé když použijete tužku, je velice náročné najít šupinku správné tloušťky. Ve skutečnosti žádná moderní vizualizační technika (včetně AFM, STM a elektronové mikroskopie) není schopna najít grafén kvůli jejich velmi nízké výkonnosti na potřebném atomovém rozlišení nebo absence jasných znaků rozlišujících jednotlivé atomové monovrstvy od hrubších šupinek. Dokonce ani Ramanova mikroskopie, která se v poslední době osvědčila jako výkonný nástroj pro rozlišení grafenových monovrstev není dostatečně výkonná při hledání mikrometrových grafenových šupinek na několika milimetrovém vzorku. Nejúčinnější je vyhledávat grafenové šupinky pomocí optické mikroskopie. Podstatou zobrazení grafenu pomocí optického mikroskopu je kontrast mezi grafenovou šupinkou a substrátem určité tloušťky.

3.1. Optická mikroskopie

Při výrobě grafenu metodou mechanické exfoliace získáváme velké množství nesouvislých grafitových šupinek, z nichž pouze některé jsou dostatečně tenké a blíží se svými vlastnostmi grafenu. Právě pomocí optické mikroskopie je možné najít na vzorku dostatečně tenkou grafenovou šupinku. Podstatu toho, proč lze atomárně tenký grafen pozorovat v optickém mikroskopu je možné vysvětlit pomocí kontrastu mezi intenzitou světla odraženého na grafenu a substrátu vhodného složení. Uvažujme případ, kdy bílé světlo dopadá ze vzduchu (index lomu $n_0 = 1$) na třívrstvou strukturu (obr. 3.1), skládající se z grafenu, SiO_2 a Si. U vrstvy Si předpokládáme, že je polonekonečná a charakterizována indexem lomu $n_3(\lambda)$, který je závislý na vlnové délce světla. Vrstva SiO_2 je charakterizována tloušťkou d_2 a indexem lomu závislým na vlnové délce světla $n_2(\lambda)$. Monovrstva grafenu má tloušťku d_1 , která je rovna prodloužení π orbitalů mimo rovinu [25] a komplexní refrakční index lomu $n_1(\lambda) \approx 2,6 - 1,3i$, který je nezávislý na vlnové délce světla.

S použitím popsané geometrie si můžeme odraženou intenzitu světla popsat [10]:

$$I(n_1) = \left| \left(r_1 \exp^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 \exp^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 \exp^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 \exp^{i(\phi_1 - \phi_2)} \right) \right| \times$$

3. ZOBRAZENÍ GRAFENU

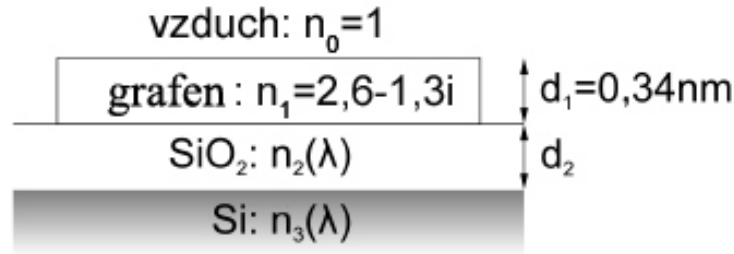
$$\times \left(\exp^{i(\phi_1+\phi_2)} + r_1 r_2 \exp^{-i(\phi_1-\phi_2)} + r_1 r_3 \exp^{-i(\phi_1+\phi_2)} + r_2 r_3 \exp^{i(\phi_1-\phi_2)} \right)^{-1} \Big|^2 \quad (3.1)$$

kde

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (3.2)$$

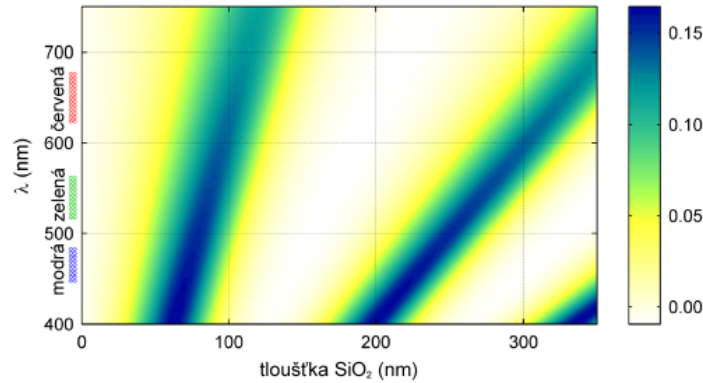
jsou relativní indexy lomu. $\Phi_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$ a $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$ jsou posuny fáze způsobené změnou optické dráhy. Změna relativní odrazivosti (kontrast) je pak definována jako relativní intenzita odraženého světla s grafenem na povrchu ($n_1 \neq 1$) a bez něj ($n_1 = n_0 = 1$):

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1 \neq 1)}{I(n_1 = 1)} \quad (3.3)$$



Obrázek 3.1: Třívrstvá struktura skládající se z grafenu, SiO_2 a Si [10].

Na obrázku 3.2 můžeme vidět graf kontrastu jako funkci tloušťky SiO_2 a vlnové délky. Z grafu je patrné, že při vhodné tloušťce podložního SiO_2 a použití světla vhodné vlnové délky lze docílit potřebného kontrastu a "zviditelnit" grafenové šupinky. Tento graf může být použit k určení vhodného barevného filtru pro danou tloušťku SiO_2 . Je jasné, že při využití uzkopásmových filtrů může být grafen zviditelněn skoro na jakékoli tloušťce SiO_2 . Čípky lidského oka jsou nejcitlivější na zelenou barvu (555 nm), a proto tloušťka vrstvy SiO_2 90 nm nebo 280 nm je nejlepší volbou pro pozorování při zeleném filtru jako při pozorování jenom v bílém světle.



Obrázek 3.2: Rozložení kontrastu při zobrazení grafenu, který je nanesen na vrstvy SiO_2 o různých tloušťkách a osvětlen různou vlnovou délkou. Kontrast je vypočten z rovnice 3.3 [10].

3.2. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Pro pozorování byl využit optický mikroskop od výrobce Nikon třídy Eclipse model L150 (obr. 3.3). Jako zdroj světla slouží 100 W halogenová lampa a 75 W xenonová lampa. Mikroskop obsahuje zelený filtr pro usnadnění práce a dovoluje posuv ve všech třech osách x, y a z. Mikroskop má 3 optické zvětšení 10x, 50x a 100x, v horní části je připevněná kamera, která umožňuje pořizovat digitální fotografie pro pozdější zpracování.



Obrázek 3.3: Nikon Eclipse L150 [18].

3.2. Mikroskopie atomárních sil

AFM (atomic force microscopy) mikroskopie na bázi atomárních sil umožňuje zobrazit povrch vzorku až na atomární úroveň. S AFM lze zobrazovat grafitovou šupinku a na základě její tloušťky lze odhadnout počet monovrstev, které ji tvoří. Tloušťka grafitové monovrstvy tj. grafenu by v ideálním případě měla být 0,34 nm [26]. Pro zobrazení grafitových vrstev byl v této práci používán kontaktní a bezkontaktní mód.

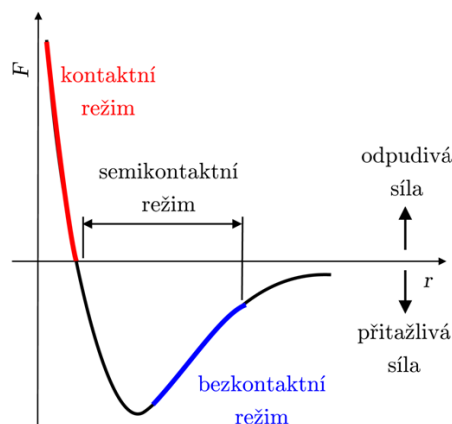
Silovou interakci, odpudivé síly krátkého dosahu a přitažlivé van der Waalsovy síly, mezi hrotem AFM a povrchem lze přibližně popsat pomocí Lennard–Jonesova potenciálu [20].

$$w(r) = 4w_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

r reprezentuje vzdálenost atomů, σ je konstanta a platí pro ni $w(r = \sigma) = 0$, w_0 je hodnota minima potenciálu nacházející se v bodě $r = 1,12 \sigma$. Interakční síla mezi atomy je pak dána vztahem [20]:

$$F(r) = -\frac{\partial w}{\partial r} = 24w_0 \left(2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \quad (3.5)$$

Graf reprezentující průběh síly najdeme na obrázku 3.4



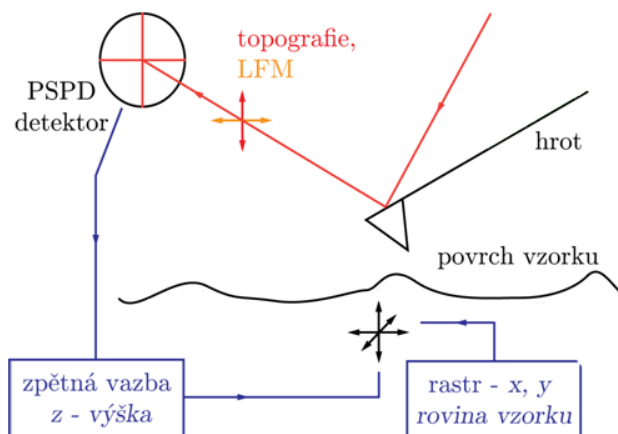
Obrázek 3.4: Průběh interakční síly [17].

Kontaktní měření se provádí v oblasti kde převládají odpudivé interakce sil (obr. 3.4) úměrné r^{-13} . Podstata této složky síly se vysvětluje na základě Pauliho vylučovacího principu (dva stejné elektrony nemohou mít stejné všechny kvantová čísla). Přiblížení atomů způsobí překrytí elektronových obalů, což způsobí přechod některých elektronů do stavu s vyšší energií. Tento přechod do vyšších stavů pak způsobuje odpudivou sílu.

Bezkontaktní měření se provádí v oblasti, kde převládají přitažlivé interakce sil (obr. 3.4) úměrné r^{-7} . Podstata této složky síly je van der Waalsova síla, která působí mezi elektrickými dipóly v atomech (molekulách) vznikající v důsledku fluktuace náboje [20].

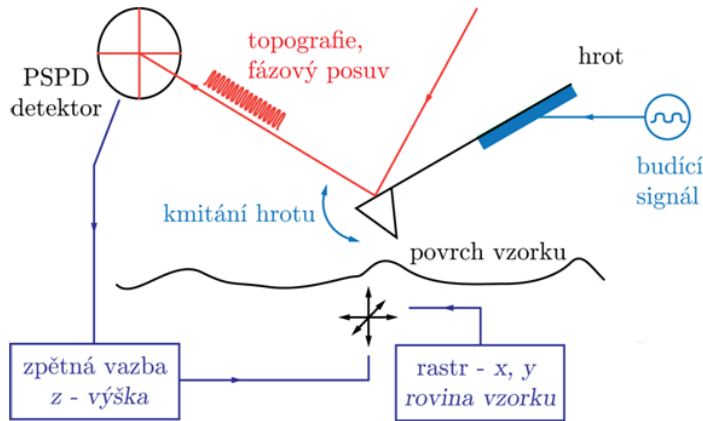
3.2.1. Kontaktní mód

Hrot se přiblíží ke vzorku na vzdálenost, kde převládají odpudivé interakce sil. Ramínko se vlivem působení odpudivých sil prohýbá. Průhyb je detekován opticky za pomoci laserového svazku dopadajícího na povrch raménka, které je pro lepší odrazivost většinou potáhnuté zlatou vrstvou. V kontaktním módu AFM může fungovat v režimu konstantní síly (prohnutí raménka) nebo v režimu konstantní výšky. Kromě topografie je možné v kontaktním módu měřit laterální síly LFM (lateral force microscopy). Ramínko se při pohybu po vzorku mírně kroutí (ve směru kolmém k směru měření), co způsobuje různou drsnost povrchu. Schéma měření pomocí kontaktního módu je patrné z obr. 3.5.

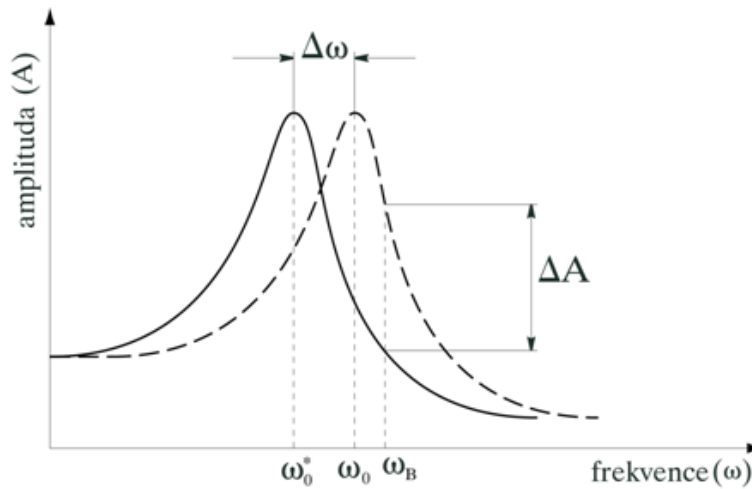


Obrázek 3.5: Schéma kontaktního módu AFM [17].

3.2.2. Bezkontaktní mód



Obrázek 3.6: Schéma bezkontaktního módu AFM [17].



Obrázek 3.7: Závislost amplitudy ustálených kmitů raménka na frekvenci. Nepřerušovaná křivka odpovídá menší vzdálenosti mezi hrotem a povrchem nežli přerušovaná křivka. V grafu je vyznačená změna frekvence ($\Delta\omega$) a změna amplitudy kmitů (ΔA) pro frekvenci ω [17].

Hrot se přiblíží ke vzorku na vzdálenost, kde převládají přitažlivé interakce sil. Tato síla je slabá, proto se neměří prohnutí raménka, ale změna rezonanční frekvence raménka. Raménko je rozkmitáno na svojí vlastní rezonanční frekvenci (obvykle mezi 50 až 400 kHz) s amplitudou 10^0 – 10^1 nm. Souvislost mezi rezonanční frekvencí raménka a změnami topografie vzorku se dá vysvětlit následujícím způsobem. Velikost rezonanční frekvence raménka ω_{rez} v blízkosti povrchu vzorku je možné vyjádřit pomocí vztahu [17]:

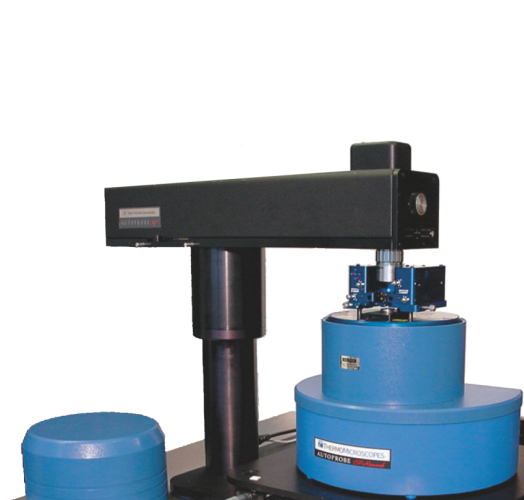
$$\omega_{rez} = \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}} \quad (3.6)$$

kde m je hmotnost raménka a k_{ef} je efektivní tuhost raménka (tuhost raménka v blízkosti vzorku). Efektivní tuhost k_{ef} lze dále rozepsat ve tvaru [20]:

$$k_{ef} = k_z - \frac{\partial F}{\partial r} \quad (3.7)$$

3. ZOBRAZENÍ GRAFENU

kde k_z reprezentuje vlastní tuhost raménka, r je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem a $\partial F/\partial r$ je gradient síly působící na hrot během interakce s povrchem. Se změnou rezonanční frekvence dochází ke změně amplitudy ustálených kmitů pro určitou danou frekvenci ω (obr. 3.7).



(a) Autoprobe CP-R (Veeco)[35].



(b) NTEGRA Prima (NT-MDT)[36].

Obrázek 3.8: AFM.

Změna amplitudy je detekována za pomoci laserového svazku. Bezkontaktní mód AFM může fungovat v režimu konstantní amplitudy nebo v režimu konstantní výšky. Kromě topografie je možné měřit fázový kontrast. V bezkontaktním módu je často prováděno i měření elektrostatických sil (EFM—electrostatic force microscopy) a povrchového potenciálu (KPM—kelvin probe microscopy), u nichž je však navíc na hrot priváděno napětí. Bezkontaktní mód velice dobře vysvětluje obrázek 3.6.

Všechny měření byly prováděny s využitím mikroskopů NTEGRA Prima (NT-MDT) (obr. 3.8b) a Autoprobe CP-R (Veeco)(obr. 3.8a).

4. KONTAKTOVÁNÍ A ÚPRAVY GRAFENOVÝCH ŠUPINEK

Za účelem provedení vodivostních měření je třeba, aby ke grafenovým šupinkám na nevodivém substrátu SiO_2 byly přivedeny vodivostní kontakty, což lze docílit pomocí elektronové litografie (EBL—electron beam lithography). Pomocí EBL případně lokální anodické oxidace (LAO—local anodic oxidation) lze zároveň upravit šupinku do potřebného laterálního tvaru.

4.1. EBL

Pro účely výroby nanostruktur je elektronová litografie vhodné řešení s vysokou kvalitou a průměrnou rychlostí zápisu. Pro výrobu struktur pomocí EBL je potřebný rezist. K dispozici máme dva druhy rezistu:

- pozitivní rezist: místo, které je ozářeno, se po vyvolání v MIBK (methyloisobutylketon):IPA (isopropyl) roztoku odplaví
- negativní rezist: místo, které je ozářeno se po vyvolání v MIBK:IPA roztoku zachová (odplaví se neozářené místo)

Jako zdroj ozáření se v této práci používá svazek elektronů, jejichž zdrojem je rastrovací elektronový mikroskop (SEM—scanning electron microscope)(obr. 4.1) Vega od firmy Tescan. Svazek elektronů je vychylován magnetickými vychylovacími cívkami na přesně určené místo, které je dané litografickou maskou při přesném proudu a dávce. Software od výrobce umožňuje naprogramovat a ozářit elektrony specifický vzor.



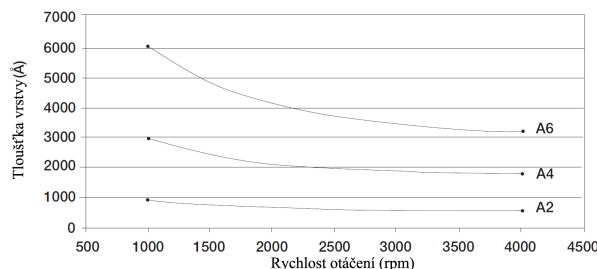
Obrázek 4.1: Skenovací elektronový mikroskop (SEM) Vega [11].

Pro účely této práce byl používán pozitivní organický rezist PMMA (polymethylmethakrylát methakrylát). Pro nanášení PMMA se používá spin coater, který za pomoci vysoké rychlosti rovnoměrně rozloží PMMA po povrchu vzorku. Tloušťka vrstvy záleží od dvou

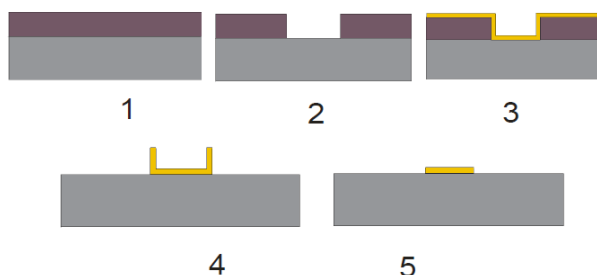
4. KONTAKTOVÁNÍ A ÚPRAVY GRAFENOVÝCH ŠUPINEK

parametrů: hustoty PMMA a rychlosti otáčení spin coateru (obr. 4.2). Vzorek se nechá přibližně při teplotě 180°C po dobu 90 sekund ztvdnout.

Vzorky pro experimenty byli připraveny metodou „lift–off“ (obr. 4.3), která se skládá z nanesení rezistu, ozáření příslušných míst podle litografické masky, vyvolání v roztoku MIBK:IPA, nadeponování příslušné vrstvy materiálu (v tomto případě 3 nm Ti a 100 nm Au) a rozpuštění v acetonu (zlato se v acetonu nerozpouští) s pomocí sonikace v ultrazvuku.



Obrázek 4.2: Závislost tloušťky nanesené vrstvy rezistu na koncentraci roztoku a rychlosti spin coateru pro 2–6 % roztok PMMA v Anizolu [39].



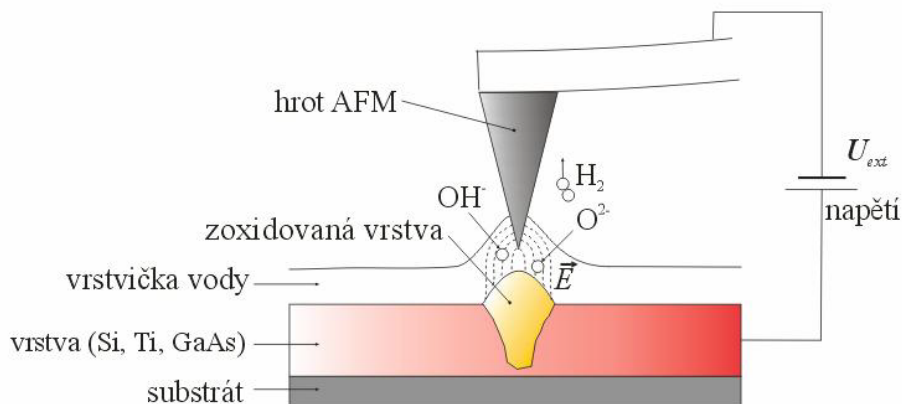
Obrázek 4.3: Metoda lift–off: 1–nanesený rezistu, 2–vyvolání (expozice), 3–depozice tenké vrstvy, 4– odstranění rezist v acetonu, 5–odstranění otřepů [19].

4.2. LAO

LAO je technika umožňující výrobu struktur nanometrových rozměrů. Pomocí LAO je možné v laboratorních podmínkách vytvářet oxidové izolanty, které mohou být použity při výrobě nanoelektronických zařízení např. jednorozměrný tranzistor nebo kvantový bodový kontakt.

Při LAO je mezi hrot AFM a povrch vzorku, který se chová jako anoda, přiloženo elektrické napětí (obr. 4.4). V atmosférických podmínkách (pokojová teplota, relativní vlhkost $> 10\%$) a v dostatečně malé vzdálenosti je hrot s povrchem spojen vodním meniskem. V menisku se vytváří oxidové anionty O^{2-} a OH^- z neutrálních molekul vody. Na povrchu pak vzniká oxidová vrstva a silné elektrické pole ($E \geq 10^7 V/cm$) zajišťuje transport aniontů přes oxidovou vrstvu směrem do vzorku, a tím dochází k dalšímu růstu oxidu.

4.2. LAO



Obrázek 4.4: Lokální anodická oxidace pomocí AFM [20].

První lokální anodická oxidace byla provedena v roce 1990 Dagatou et al. pomocí STM. Mezi vodíkem pasivovaný vzorek křemíku a hrot bylo přiložené napětí následkem čehož vyrostla na povrchu křemíku vrstva oxidu. Pokusy byly později provedeny pomocí AFM se stejnou úspěšností. LAO lze provádět na kovech (Ti [29]) i polovodičích (Si [20], GaAs [20], SiN [30]). Úspěšně byla tato metoda aplikována rovněž na grafen [31][32][33]. Za pomoci oxidace je možno vytvořit na grafenové šupince drážky široké 30 nm. Podle autorů bylo možné vytvořit drážky, jen pokud linie oxidace začne mimo grafenové šupinky. Uprostřed šupinky se oxidace prokázala skoro nemožná [31]. Za pravděpodobnou příčinu autoři označují silné vazby mezi C–C. Naproti tomu v jiné publikaci [32] bylo možné drážky vytvořit i když linie oxidace začala uprostřed šupinky. V principu je tedy možné „vyříznout“ jakýkoliv tvar (kvantové bodové kontakty nebo kvantové tečky) a otevírá možnosti pro úpravy grafenových šupinek a výrobu nanozařízení. Za pomoci lokální oxidace byl vyroben grafen–oxid grafenu–grafen přechod, který při přiložení dostatečně velkého hradlového napětí vykazuje nelineární V–A charakteristiky. Toto chování se dá vysvětlit pomocí termionického emisního modelu nad Schottkyho bariérou [33].

5. MĚŘENÍ ODPORU

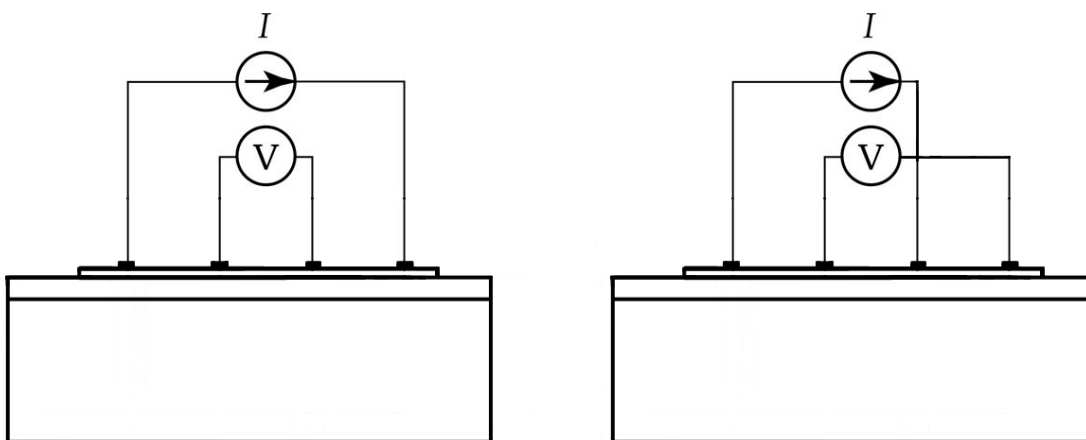
Jestliže měříme relativně malé odpory, například když odpor přívodních kontaktů a vodičů není zanedbatelný vzhledem k odporu měřené struktury, pak lze použít měření:

- čtyřbodovou metodou,
- metodou van der Pauwa.

5.1. Čtyřbodová metoda

Pokud jsou rozměry vzorku podstatně větší než vzdálenosti mezi elektrodami, můžeme pro měření použít čtyřbodovou metodu. Nejčastější zapojení elektrod na vzorku znázorňuje obr. 5.1a. Proud I je dodáván vnějšími elektrodami a výsledný pokles napětí V je měřeno mezi vnitřními elektrodami. Výsledný odpor je dán [27]:

$$\rho_{\square} = \frac{V\pi}{I\ln 2} \quad (5.1)$$



(a) Normální zapojení.

(b) Duální zapojení.

Obrázek 5.1: Schéma pro měření čtyřbodovou metodou.

Odpor vzorku se vypočte pomocí:

$$\rho = \rho_{\square} d \quad (5.2)$$

kde d je tloušťka vzorku. Uvedené vztahy jsou teoreticky platné jen pro nekonečnou vrstvu. Pro různé velikosti a tvary vzorku existuje korekční faktor c . Reální odpor ρ_r vypočteme:

$$\rho_r = c\rho \quad (5.3)$$

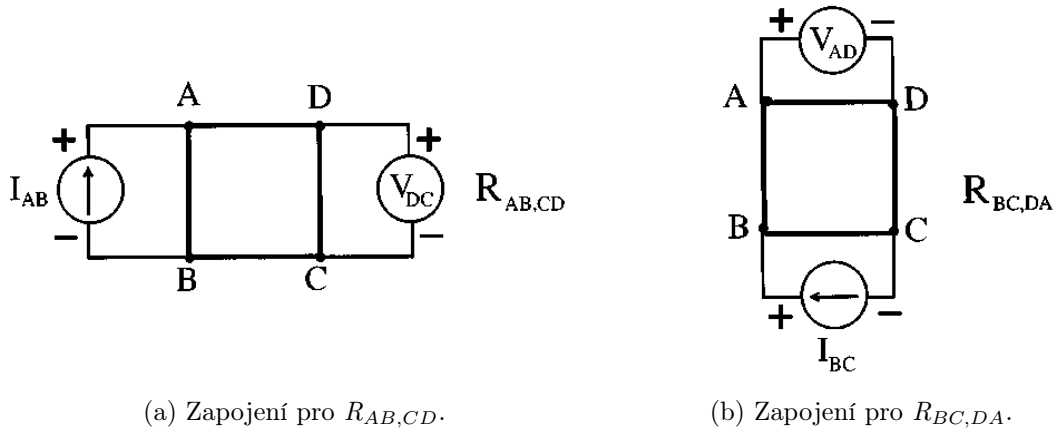
Korekční faktor závisí od rozměrů vzorku, teploty prostředí, rozložení a velikosti elektrod. Díky chybám, které vznikají v pozici elektrod je v geometrické korekci unikátní

5.2. METODA VAN DER PAUWA

statická chyba. Použitím duální konfigurace: první měření se provádí podle (obr. 5.1a), druhé měření se provádí podle (obr. 5.1b), odstraníme statickou chybu pozice i geometrické chyby [28].

5.2. Metoda van der Pauwa

S řešením přišel roku 1958 L.J. van der Pauw. Jeho metoda je založená na teorému, který platí pro ploché (tenké) vzorky libovolného tvaru, jestliže kontakty jsou dostatečně malé a umístěny na obvodu vzorku. Dále vzorek nemůže obsahovat žádné díry a musí mít konstantní tloušťku d . Na měření pak stačí čtyři dostatečně tenké kontakty na okraji vzorku. Nejdříve změříme odpor $R_{AB,CD}$ tak, že kontakty A a B jsou připojeny na konstantní zdroj proudu, mezi kontakty C a D měříme napětí. Pro odpor $R_{BC,DA}$ připojíme konstantní zdroj proudu na kontakty B a C a napětí měříme mezi kontakty A a D (obr. 5.2a).



Obrázek 5.2: Schéma zapojení pro metodu van der Pauw [21].

Odpory vypočítáme podle:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (5.4)$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (5.5)$$

Van der Pauw prokázal, že za výše uvedených předpokladů, platí pro vzorek libovolného tvaru formule [22]:

$$1 = \exp\left(-\frac{\pi R_{AB,CD}d}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{BC,DA}d}{\rho}\right) \quad (5.6)$$

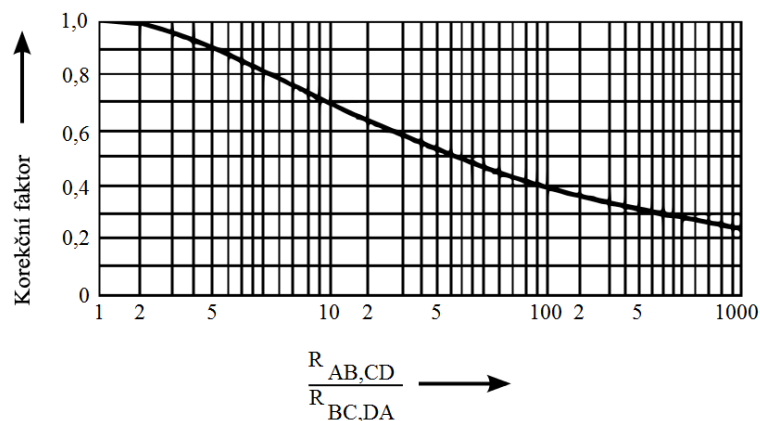
Rovnice 5.6 může být řešená numericky nebo lze prokázat [22], že měrný odpor lze vyjádřit ve tvaru:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (5.7)$$

f je funkce poměru odporů a je řešením rovnice [22]:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f_{arccosh}\left[\frac{\exp(\ln \frac{2}{f})}{2}\right] \quad (5.8)$$

Řešení pro f se vypočte numericky nebo se může použít hodnota odečtená z grafu (obr. 5.3).



Obrázek 5.3: Graf závislosti korekčního faktoru na poměru odporů [22].

Povrchový odpor $\rho_{\square}$ se vypočte podle vztahu 5.2: Chyby mohou být eliminovány volbou standardních tvarů vzorků. Například tenký vzorek čtvercového tvaru (o délce l a šířce w) připojený v rozích čtyřmi tenkými kontakty má povrchový odpor [22]:

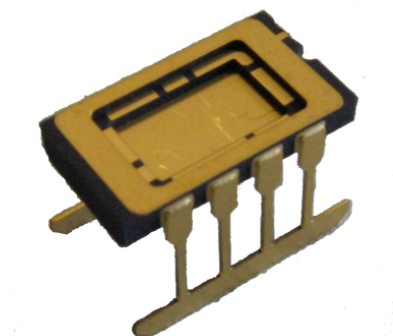
$$\rho_{\square} = \rho \frac{l}{dw} \quad (5.9)$$

6. EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

Tato kapitola popisuje postup při výrobě grafenových nanostruktur. Je zaměřena na postupy, výsledky, ale i problémy, které provázely vytváření této práce.

6.1. Příprava vhodné grafitové/grafenové vrstvy na substrátu Si/SiO₂

Nejdříve musel být zvolen vhodný substrát, aby byly grafenové šupinky s ním v dobrém kontrastu. Substrát se skládá z křemíkových desek s vrstvou termického SiO₂, jehož tloušťka 280 nm byla určena za pomoci grafu (obr. 3.2). Nařezané vzorky přesné velikosti 5x7 mm (dané limitovanou velikostí kontaktovací patice obr. 6.1) byly před nanášením grafenu očištěny v acetonu, pak v IPA, v destilované vodě a ofouknuty dusíkem. Kvůli jednoduššímu pozdějšímu vyhledávání grafenových šupinek, byla na vzorku provedena první elektronová litografie (viz část 6.4) s naváděcím systémem. Pro nanášení šupinek byly jako zdroj grafenu použity grafitové kamínky pocházející z Madagaskaru a Indie dodané firmou NGS Naturgraphit GmbH. Pro nanášení bylo použito mechanické odlupování (metoda „scotch tape“). Páska byla ke vzorku přitisknuta a hlazena po dobu 10 minut. Po nanášení byl vzorek opětovně očištěn v acetonu, pak v IPA, v destilované vodě a ofouknut dusíkem, kvůli odstranění nečistot z lepicí pásky na povrchu vzorku. Drobné pozůstatky lepidla se totižto mohou jevit jako grafenové šupinky při optickém pozorování.

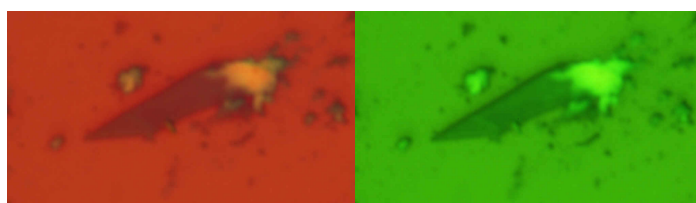


Obrázek 6.1: Patice pro měření V–A charakteristiky.

6.2. Identifikace grafenových šupinek na povrchu substrátu za pomoci optické mikroskopie

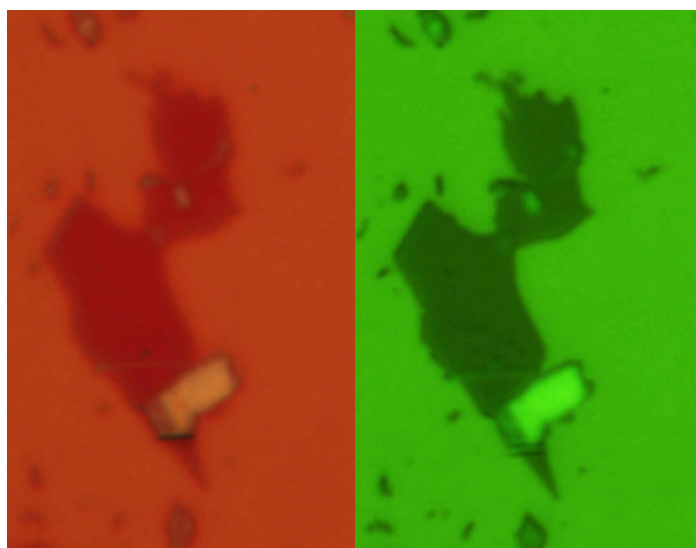
Pro nalezení grafenových šupinek byl každý vzorek pozorován v optickém mikroskopu Nikon Eclipse L150 (viz část 3.1). Na obrázcích pořízených jeho CCD kamerou se mírně liší barva substrátu. To je způsobeno malými rozdíly v tloušťce vrstvy SiO₂ (nepřesnost leptání), ale hlavně intenzitou osvětlení a nastavením snímání na CDD kameře. Nejtenčí grafenové šupinky (tri a méně vrstev) mají barvu velice blízkou substrátu a jsou na povrchu vidět spíše jako stíny. Šupinky větší tloušťky se jeví tmavomodře a nejtlustší šupinky jsou spíše zlaté barvy. Barva se jemně mění i v závislosti na zvětšení mikroskopu, proto

je nejlepší používat při hledání grafenových šupinek co největší zvětšení. To platí pro pozorování v bílém světle.



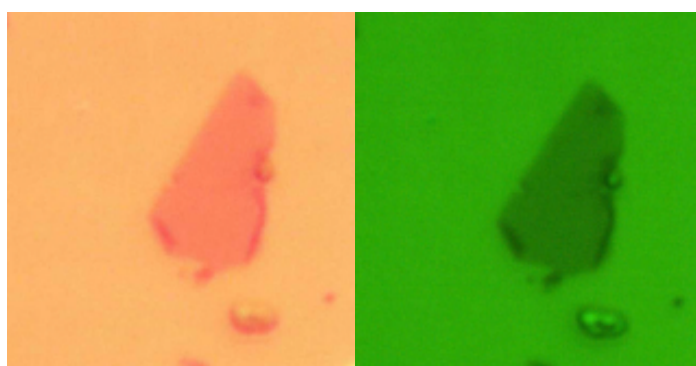
(a) 2B3–G1.

(b) 2B3–G1.



(c) 5B1–G2.

(d) 5B1–G2.



(e) 6A1–G4.

(f) 6A1–G4.

Obrázek 6.2: Ukázky grafenových šupinek při 100 násobném zvětšení v optickém mikroskopu při použití bílého (6.2a 6.2c 6.2e) a zeleného (6.2b 6.2d 6.2f) filtru (snímky vlevo a vpravo si odpovídají).

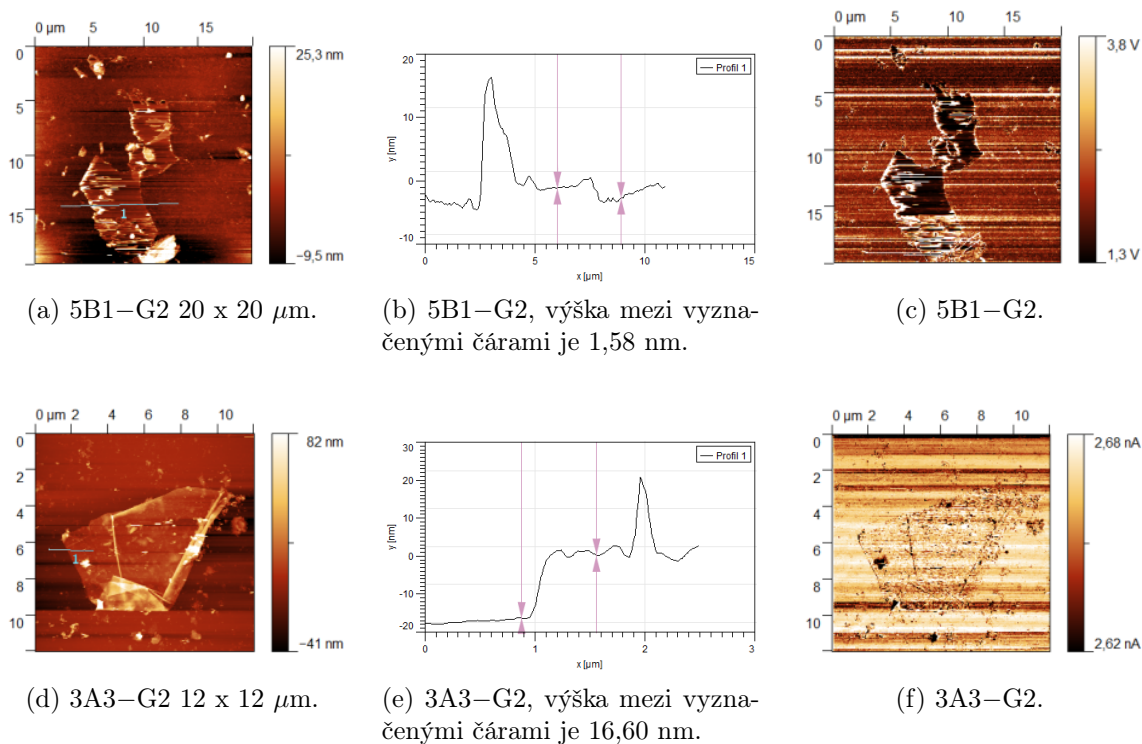
Grafenové šupinky byly pozorovány v bílém světle s použitím zeleného filtru (maximální propustnost na vlnové délce 547 nm s pološířkou 11 nm), aby bylo dosaženo lepšího kontrastu. Tenké části se pod zeleným světlem zvýrazní, což umožňuje jejich lepší hledání na vzorku. Ovšem zelené světlo zvýrazní nejen tenké grafenové šupinky, ale také šupinky s větší tloušťkou, což znamená, že pro definitivní určení tloušťky grafenové šupinky jsem

6.3. CHARAKTERIZACE TLOUŠTKY ZA POMOCÍ AFM

musel zkombinovat několik metod.

Příklady pozorování grafenových šupinek pomocí optické mikroskopie jsou viditelné na obrázku 6.2. Grafenová šupinka se většinou nepřichytí na vzorku jako jedna celistvá vrstva, ale obsahuje oblasti o různé tloušťce (častokrát velice vysoké oblasti řádově jednotky μm) přechod mezi vysokými a nízkými oblastmi můžeme vidět na obrázcích 6.2a 6.2b 6.2c 6.2d. Někdy se grafenová šupinka při depozici díky hlazení přeloží sama přes sebe a na vzorku můžeme pozorovat jemné zvýšení v určitých oblastech (častokrát na okrajích jako je vidět na obrázcích 6.2e 6.2f).

6.3. Charakterizace tloušťky za pomoci AFM

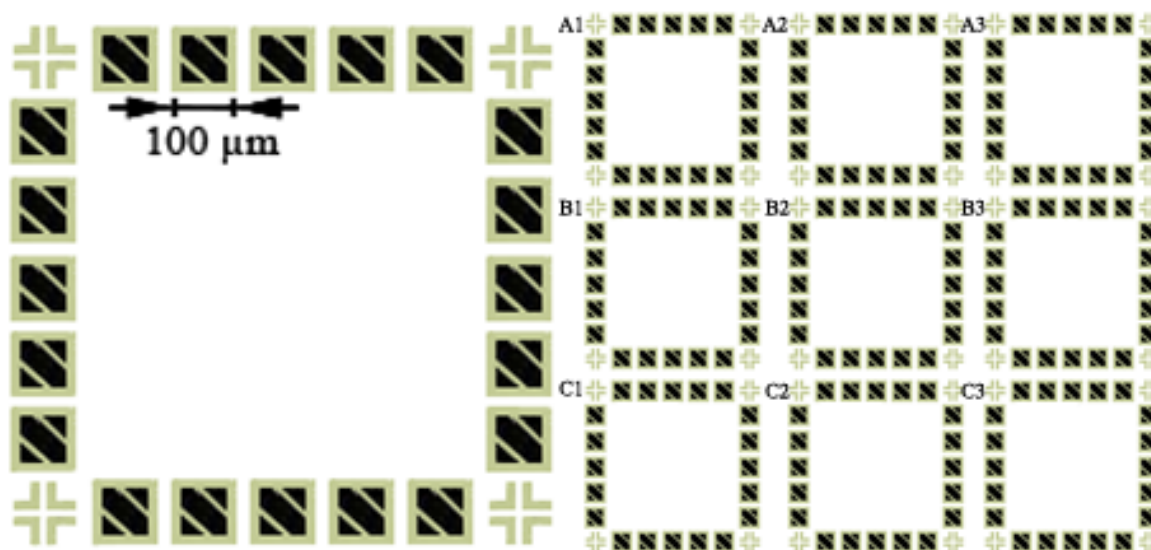


Obrázek 6.3: Ukázky grafenových šupinek zobrazených pomocí AFM (6.3a 6.3d), jejich výškové profily (6.3b 6.3e) a zobrazení pomocí LFM (6.3c 6.3f).

Chceme-li zjistit skutečnou (blízkou skutečnosti) tloušťku grafenové šupinky, musíme ji změřit v kontaktním módu AFM (kontaktní mód je přesnější vzhledem k vertikálnímu rozlišení, bezkontaktní vzhledem k laterálnímu rozlišení). Reálnou tloušťku šupinky může ovlivnit mnoho faktorů, jako například nečistoty na vzorku, typ AFM hrotu, přitlačná síla hrotu AFM nebo vlhkost. Při pozorováních bylo zjištěno, že grafenové šupinky se lépe zobrazují pomocí LFM díky většímu kontrastu v drsnosti povrchu mezi SiO_2 a grafenem, nežli při topografii. Proto LFM v této práci slouží k rozeznání a lepší identifikaci grafenové šupinky na povrchu vzorku.

6.4. Vytvoření navázání na makroskopické vodiče.

Pro nakontaktování grafenových šupinek potřebujeme mikrokontakty, které přepojí nanosvět s makrosvětlem. K tomu využijeme EBL. Za pomoci softwaru Drawbeam od firmy Tescan a litografické masky, kterou vytvořila Ing. Zuzana Lišková, jsem vytvořil mikrokontakty (obr. 6.4). Na vzorku se nachází 9 litografických struktur (obr. 6.4) s označením A1 až A3, B1 až B3 a C1 až C3. Písmeno označuje řádek a číslovka sloupec.



Obrázek 6.4: Litografická maska pro EBL a ukázka rozložení na vzorku. Vytvořila Ing. Zuzana Lišková.

Na očištěný vzorek byl nanesen elektronový rezist PMMA A5,5 495. Rezist byl nanesen pomocí spin coateru od firmy Laurell TECHNOLOGIES CORPORATION, model WS-40BZ-6NPP LITE. Pro lepší spojení rezistu a vzorku je vhodné zajistit odpaření nežádoucí vody. Vzorek byl proto zahříván po dobu minimálně 30 minut při teplotě 180 °C. Po uchycení na držáku spin coateru byl na povrch nanesen rezist v tekutém stavu o objemu 25 μl . Poté se vzorek nejdříve roztočí na 500 otáček za minutu po dobu 30 sekund kvůli zvýšení kvality vrstvy. Následovně byl vzorek roztočen na 4000 otáček za minutu po dobu 90 sekund. Nakonec se vzorek nechá vysušit při teplotě 180 °C po dobu 90 sekund.

Samotná litografie po nastavení elektronového mikroskopu probíhá při proudu okolo 12 000 pA (proud má menší odchylky v závislosti na charakteru wolframového vlákna), stopě okolo 998 nm (stopa je závislá od proudu a nastavení mikroskopu) a dávce 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Rozměry čtverců jsou 100 μm na 100 μm . Čas litografie závisí na proudu, dávce a velikosti objektů.

Další krok je vyvolání v roztoku MBIK:IPA po dobu 90 sekund. Jedná se o pozitivní rezist, a proto jsou odplaveny jenom ty části, které byly ozářeny. Dále byl vzorek neutralizován v IPA po dobu minimálně 30 sekund, omyt v destilované vodě a ofouknut v dusíku. Za pomoci asistované iontové depozice (IBAD—ion beam assisted depositon) byla naprášena na povrch vzorku vrstva 3 nm Ti (Ti je kvůli rozdílným mřížkovým parametrům

6.5. VYTVOŘENÍ NANOKONTAKTŮ MEZI GRAFENEM A MIKROKONTAKTY

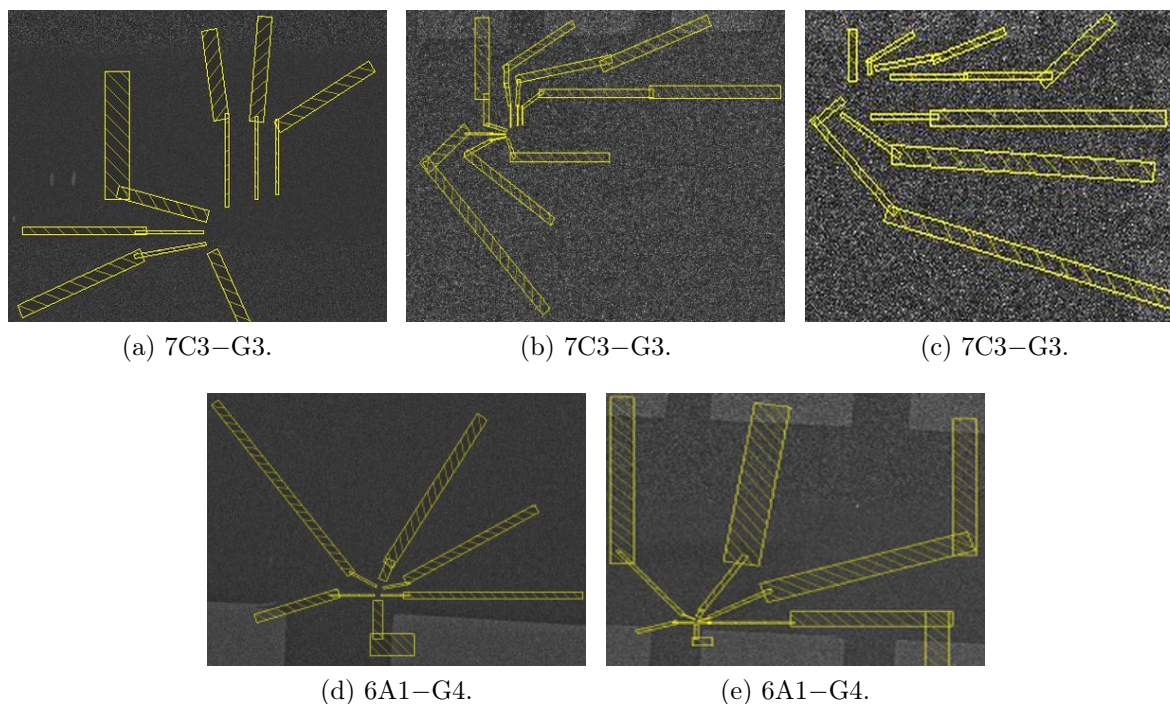
využíván pro větší stabilitu vrstvy Au na vzorku) a 100 nm Au.

Posledním krokem bylo rozpuštění zbylého rezist metodou „lift off“. Vzorek byl ponořen v acetonu po dobu minimálně 24 hodin. Kvůli zbytkovému rezistu na povrchu vzorku, jsem použil ultrazvuk k jeho odstranění. Dále byl vzorek neutralizován v IPA, omýt v destilované vodě a ofouknut dusíkem.

Nakontaktování mezi mikrokontakty a patičí pro měření $V-A$ se nazývá bonding. Celý tento proces byl proveden na ústavu mikroelektroniky na fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií.

6.5. Vytvoření nanokontaktů mezi grafenem a mikrokontakty

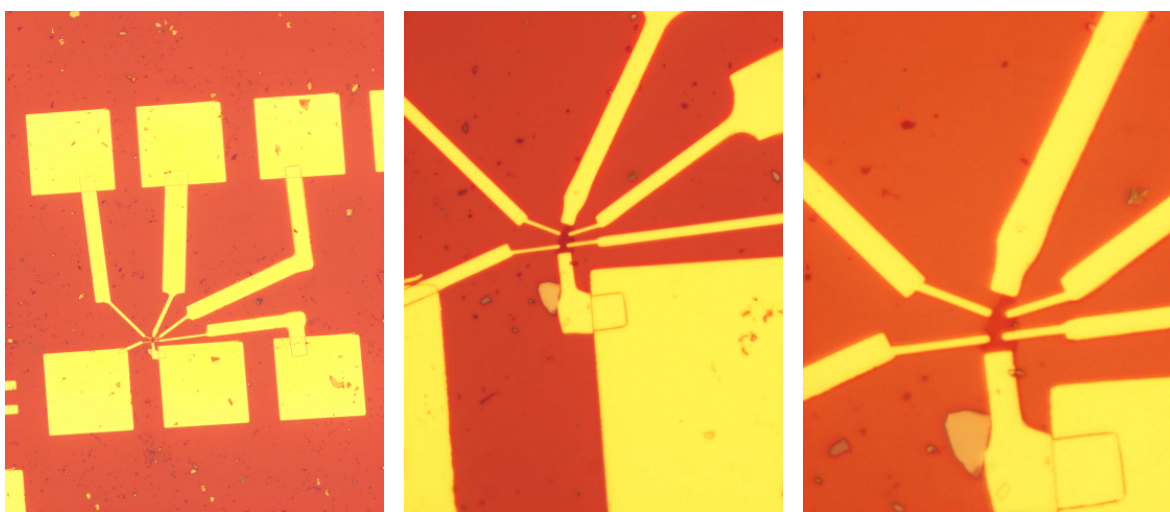
K vytvoření nanokontaktů mezi grafenovou šupinkou a mikrokontakty byla opětovně využita EBL (viz část 6.4). Grafenové šupinky nejsou v elektronovém mikroskopu viditelné, proto je potřebné orientovat se podle zlatých mikrokontaktů, které jsou v elektronovém mikroskopu viditelné. Má-li být toto možné provést musí mít rezist dostatečnou tloušťku, aby se nenarušila celá vrstva během zaměřování. K tomu byl využit rezist A5,5 495, který vytvoří vrstvu tlustou cca 300 nm.



Obrázek 6.5: Litografie malých (6.5a 6.5d), středních (6.5b) a velké (6.5e) nanokontaktů.

Nanokontakty musí být vytvořeny individuálně pro každou šupinku, a proto každá maska musí být vytvořena přesně každému vzorku zvlášť. Pro měření bylo třeba mi-

minimálně 4 kontakty na každé grafenové šupince. Software od výrobce umožnil vložit a upravit černobíle fotky pořízené v optickém mikroskopu. Nejmenší kontakty mají šířku 700 nm, při proudu 6 pA a dávce 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Následující postup je stejný jako v předchozí kapitole (viz část 6.4). Liší se sice jenom očištěním vzorků s grafenovými šupinkami v chloroformu, ale představuje veliký rozdíl ve vlastnostech grafenové šupinky. Při klasickém čištění jenom v acetonu nebylo možno aplikovat metodu LAO na grafenovém vzorku. Po delším zkoumání bylo zjištěno, že na povrchu vzorku se nachází zbytková vrstva nerozpuštěného rezistu. Chemické vazby mezi PMMA a grafenem jsou tak silné, že je aceton při pokojové teplotě nedokáže kompletně narušit. Po konzultaci s autory článku [33] bylo nalezeno vhodné řešení pomocí přidaného kroku: čištění v chloroformu po dobu minimálně jedné hodiny.



(a) Vzorek 6A1–G4 optické zvětšení 10x.

(b) Vzorek 6A1–G4 optické zvětšení 50x.

(c) Vzorek 6A1–G4 optické zvětšení 100x.

Obrázek 6.6: Po nadeponování vrstvy 3 nm Ti a 100 nm Au.

Grafenová šupinka není v elektronovém mikroskopu viditelná, proto pro litografii bylo potřeba použít fotografie z optického mikroskopu (na fotce se musela nacházet minimálně jedna jakákoliv zlatá struktura, protože jenom vodivé struktury jsou v elektronovém mikroskopu viditelné). Software od výrobce to umožňuje, ale musí být nejdříve provedeny na černobíle. Po správné orientaci fotografie k poloze zaměřovací struktury, bylo možné vytvořit pomocí DrawBeamu (software od firmy Tescan) struktury a nadefinovat jejich dávku a rozměry. Malé kontakty, které mají šířku 700 nm a délku podle potřeby jsou vidět na obrázcích 6.5a 6.5d spojují grafenovou šupinku a střední kontakty na obrázku 6.5b široké 5 μm , které většinou slouží k přepojení mezi velkými kontakty (někdy nejsou potřeba, když se vzorek nachází blízko mikrokontaktů). Velké kontakty na obrázcích 6.5c 6.5e jsou široké od 7 μm a více a slouží k připojení na mikrokontakty.

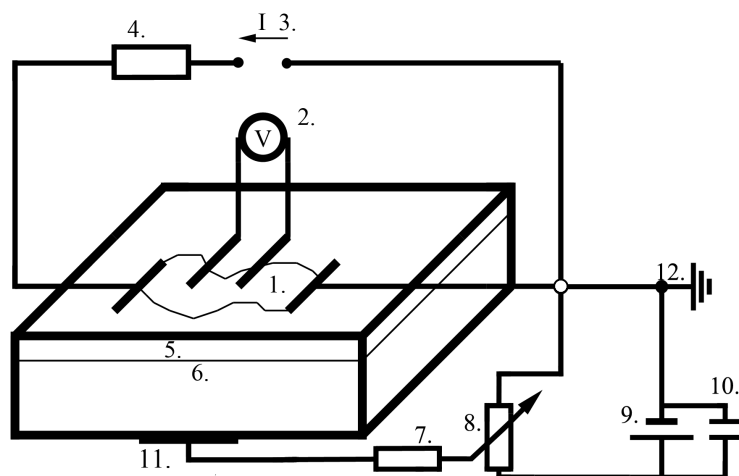
Po vyvolání ve vývojce byla pomocí asistované iontové depozice naprášena vrstva 3 nm Ti a 100 nm Au. Obrázky 6.6 byly pořízeny v optickém mikroskopu pro kontrolu celistvosti kontaktů. Ty se totiž mohou poškodit během vyvolání. Pokud kontakty obsahují vysoké vrstvy grafitu, které se mohou při sonikaci v ultrazvuku oddělit od povrchu

6.6. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ GRAFENOVÝCH ŠUPINEK

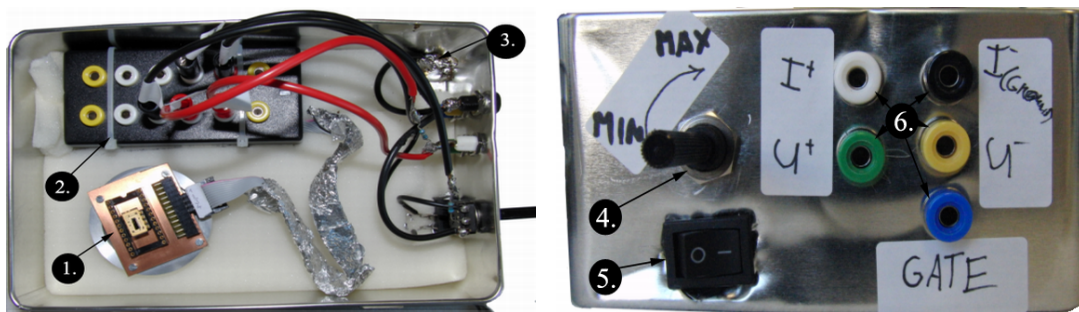
substrátu díky vysoké přilnavosti k rezistu a tak narušit kontinuitu zlatého kontaktu.

6.6. Měření transportních vlastností grafenových šupinek

Měření V–A charakteristiky grafenových šupinek bylo prováděno na vybavení od firmy KEITHLEY, model 6221 AC a DC proudový zdroj a model 2182A nanovoltmetr. Aparatura byla zapojená podle obrázku 6.7 a celá byla odstíněna od vnějších vlivů. Několik vzorků se při měření zničilo, proto byly hledány příčiny a byla vyvinuta snaha o jejich eliminaci.

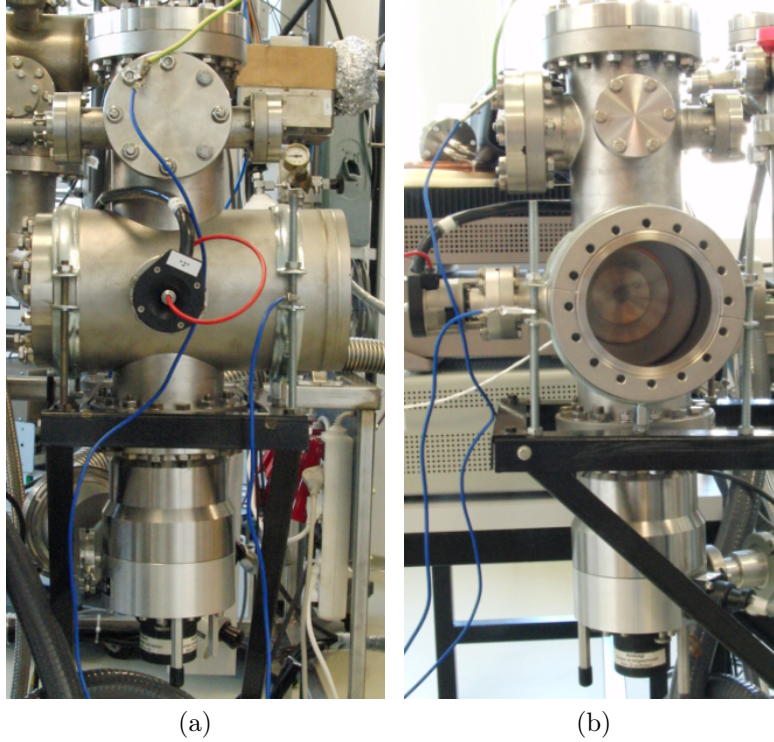


Obrázek 6.7: Schéma zapojení pro měření V–A charakteristiky grafenové šupinky: 1. grafenová šupinka, 2. nanovoltmetr, 3. proudový zdroj, 4. předřadný odpor 1 MΩ, 5. vrstva termického SiO₂, 6. křemiková deska, 7. předřadný odpor 10 MΩ, 8. potenciometr (0,8–45,7 kΩ), 9. napěťový zdroj, 10. kondenzátor 100 μF, 11. elektroda pro připojení hradlového napětí, 12. uzemnění.

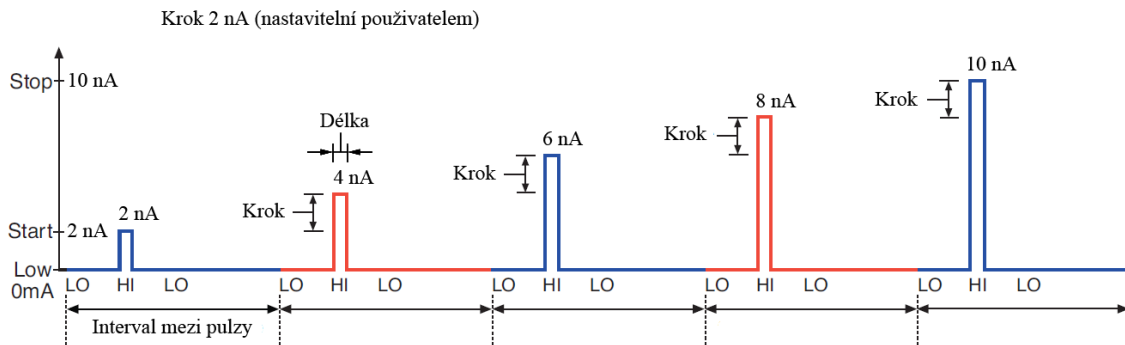


(a) Pohled shora: 1. plošný spoj pro umístění patice, 2. měnič měřících kanálů, 3. propojení stínění se společnou zemí měřící soustavy. (b) Boční pohled: 4. potenciometr (0,8–45,7 kΩ), 5. spínač pro hradlový obvod, 6. zdíčky pro připojení měřících přístrojů.

Obrázek 6.8: Vyrobená odstíněná plechová krabička pro V–A měření.



Obrázek 6.9: Vakuová komora (boční 6.9a a vnitřní 6.9b pohled) pro měření $V-A$ charakteristiky.



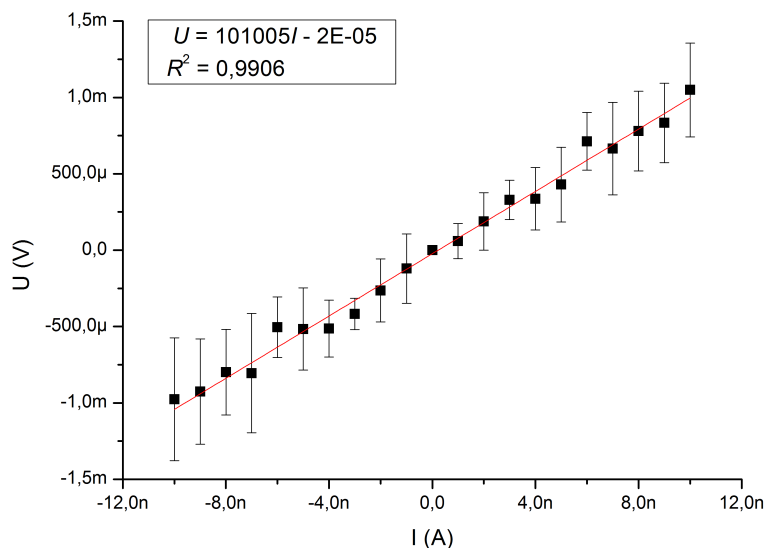
Obrázek 6.10: Charakter delta pulzů [37].

První předpokládaná příčina bylo zahřívání přívodních kontaktů na přechodu mezi zlatem a grafenovou šupinkou kvůli zbytkovému rezistivitu na grafenu (ne všechny rezistivity se odstraní při vyvolání ozářených míst). Kvůli této příčině bylo omezeno napětí, které se může generovat na vzorku, byl zapojen předřadný odpor mezi vzorek a proudový zdroj (obr. 6.7 č. 4) o velikosti $1\text{ M}\Omega$.

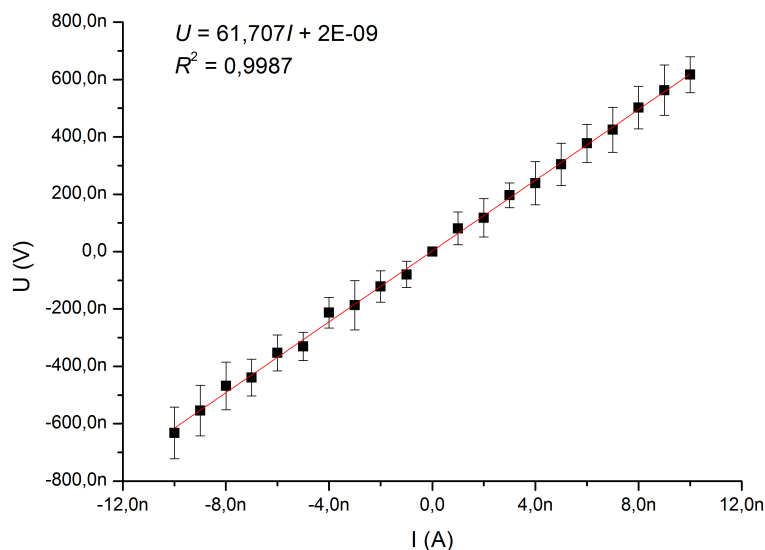
Druhá předpokládaná příčina byl výboj v napěťovém zdroji hradlového napětí, proto byl obvod hradlového napětí opatřen potenciometrem ($0,8-45,7\text{ k}\Omega$) (obr. 6.7 č. 8) a předřadným odporem (obr. 6.7 č. 7) o velikosti $10\text{ M}\Omega$.

Pro odstínění vnějších vlivů byla vyrobena plechová krabice (uzemněná) s veškerými úpravami které byly navrženy výše (obr. 6.8). V pohledu shora (obr. 6.8a) je vidět plošný

6.6. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ GRAFENOVÝCH ŠUPINEK

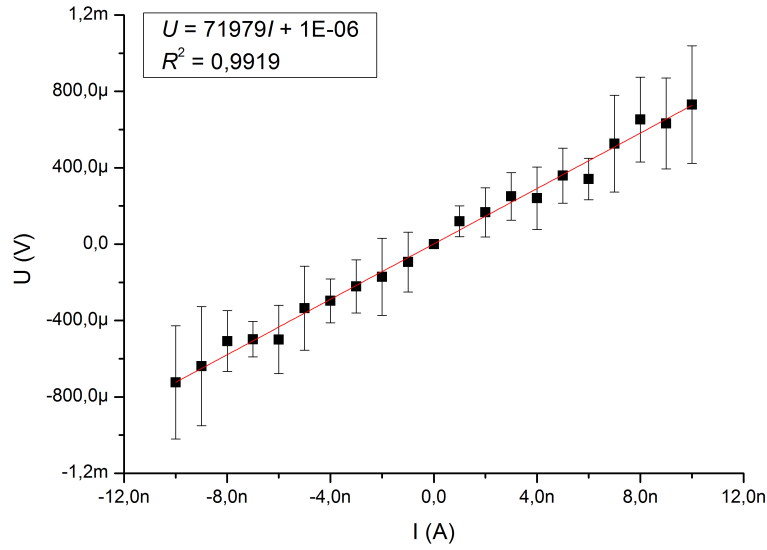


Obrázek 6.11: Graf závislosti napětí na proudu při měření čtyřbodovou metodou na vzorku 5B1–G2 při hradlovém napětí 0 V.

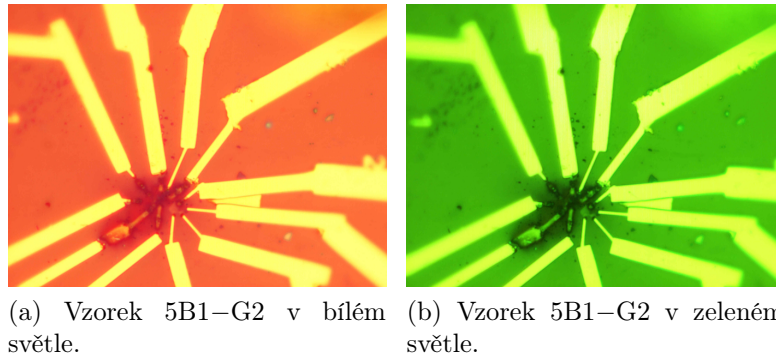


Obrázek 6.12: Graf závislosti napětí na proudu při měření dvoubodovou metodou na vzorku 6A1–G4 při hradlovém napětí 0 V.

spoj (1.) pro přepojení patice se vzorkem a měniče měřících kanálů (2.), do kterého můžeme zapojit banánky kabelů měřících přístrojů. Každý banánek může být zapojen do jedné z 8 zdírek. Pozice kabelu záleží na propojení mikrokontaktů a pinů na patici. V bočním pohledu (obr. 6.8b) je viditelný spínač (5.), který slouží jako bezpečnostní pojistka pro hradlový obvod. Pro zvýšení citlivosti nastavení napětí napěťového zdroje, byl přidán potenciometr ($0,8\text{--}45,7\text{ k}\Omega$)(4.). Zdíčky (6.) slouží k připojení měřících zařízení. Prakticky je celá soustava odizolována od vnějších vlivů (kabely od měřících přístrojů jsou



Obrázek 6.13: Graf závislosti napětí na proudu při měření čtyřbodovou metodou na vzorku 6A1–G4 při hradlovém napětí 0 V.



Obrázek 6.14: Po měření $V-A$ charakteristiky.

Vzorek	Metoda měření	Tloušťka [nm]	Povrchový odpor [$\Omega/\square$]	Odpor vzorku [Ω]
6A1-G4	dvoubodová	8,35	61,7	515 n
6A1-G4	čtyřbodová	8,35	115 k	957 μ
5B1-G2	čtyřbodová	1,58	239 k	378 μ

Obrázek 6.15: Tabulka tloušťek, metod měření a srovnání odporů jednotlivých vzorků.

odstíněny).

Pro měření byla využita i vakuová komora (obr. 6.9). Aby bylo možné dosáhnout co nejlepšího vakua v komoře, bylo možné použít jenom plošný spoj pro umístění patice. Přívodní kabely musely být nahrazeny speciálními měděnými vodiči potáhnutými nevodivou vrstvou (kaptonem) vhodnou do vakua. Pro propojení měřících přístrojů a patice uvnitř komory, sloužila speciální průchodka pro kabely. Samotná komora je z nerezů a díky tomu odstíní vnější vlivy z okolí (uzemněna). Dosažen mezní tlak byl $4,1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

6.6. MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ GRAFENOVÝCH ŠUPINEK

Pro měření byla využita funkce delta pulzů se schodovitým charakterem. Pulzy byly využity kvůli snížení průměrného příkonu, který je dodáván do grafenové šupinky. Maximální příkon je sice stejný, ale průměrný příkon je řádově 100 krát nižší jako při měření kontinuálním stejnosměrným proudem (maximální příkon je cca $2 \cdot 10^{-11}$ W a průměrný příkon je cca $1,7 \cdot 10^{-13}$ W). To by mělo vést k nižšímu zahřívání grafenové šupinky a přírodních kontaktů. Díky programu, který vytvořil Ing. Michal Pavera bylo možné kontrolovat výšku, délku, změnu výšky (krok) a interval mezi pulzy (obr. 6.10).

Vzorek 5B1–G2 se během měření (přesně nebylo určeno kdy) spálil, i když byly dodrženy všechny předem stanovené bezpečnostní podmínky a vzorek byl navrch umístěn do vakuové aparatury při mezním tlaku $4,1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Z obrázku 6.14 je vidět, že vzorek se spálil od grafenové šupinky směrem ke zlatým nanokontaktům. Samotné měření $V-A$ charakteristiky je vidět na obrázku grafu 6.11. Vypočtený povrchový odpor vzorku podle rovnice 5.1 a korekční faktor tvaru $c = w/l$ (w je vzdálenost mezi kontakty kolmá na směr proudu ve vzorku, l je vzdálenost mezi proudovými kontakty) byl $\rho_{\square} = 239 \text{ k}\Omega/\square$ a odpor vzorku byl vypočten $\rho = 378 \text{ }\mu\Omega$.

Vzorek 6A1–G4 byl nejdříve měřen pomocí dvoubodové metody, na obrázku grafu 6.12 je závislost napětí na proudu. Vypočtený povrchový odpor vzorku byl $\rho_{\square} = 61,7 \text{ }\Omega/\square$, co se shoduje se směrnici grafu a odpor vzorku byl vypočten $\rho = 515 \text{ n}\Omega$. Po měření dvoubodovou metodou nebyl vzorek poškozen. Vzorek byl taky měřen pomocí čtyřbodové metody, obrázek grafu 6.13 závislosti napětí na proudu. Vypočtený povrchový odpor vzorku byl $\rho_{\square} = 115 \text{ k}\Omega/\square$ a odpor vzorku byl vypočten $\rho = 957 \text{ }\mu\Omega$. Po měření bylo zjištěno, že vzorek se spálil někdy během měření (nebylo možno určit kdy přesně).

Z tabulky 6.12 vyplývá, že oba vzorky mají řádově stejný povrchový odpor při měření čtyřbodovou metodou. Data dvoubodové metody se značně liší od čtyřbodové metody, ale právě po měření dvoubodovou metodou vzorek neshořel, naopak při měření čtyřbodovou metodou byl vzorek vždy během měření zničen. Možné příčiny byly velký příkon na vzorek, zahřívání v důsledku nečistot na vzorku, výboj na proudovém nebo napěťovém zdroji.

7. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo změřit transportní vlastnosti grafenové vrstvy. Ta byla nanesena na povrch substrátu SiO_2 pomocí metody "Scotch tape". Drobné odchylky v nanášení vedly k změně hustoty pokrytí vzorku grafitovými vrstvami. Byla pozorována jenom změna hustoty u vrstev větší tloušťky. Zvýšené pokrytí způsobilo problémy v celistvosti přírodních nanokontaktů ke grafenové šupince. Při odstraňování rezistu z povrchu substrátu pomocí ultrazvuku dochází rovněž k odlupování grafitových šupinek, neboť grafit/grafen má vysokou přilnavost k PMMA. Odloupnuté šupinky mohou poškrábat kontakt, nebo jsou přímo součástí kontaktu. Kvůli přesnému zaměření grafenové šupinky na povrchu substrátu v elektronovém mikroskopu, musí být ozářen slabým proudem kolem 6 pA. Aby bylo toto možné provést musí mít rezist dostatečnou tloušťku kolem 300 nm, aby se nenarušila celá vrstva během zaměřování, což způsobilo menší rozlišení kontaktů. Velikost vzorku byla omezena velikostí patice pro měření transportních vlastností, což bylo 5 x 7 mm. Pro zvýšení přesnosti měření byla celá měřicí soustava odstíněna od vnějších vlivů. Kvůli zničení vzorků během měření $V-A$ charakteristiky byla přijata řada různých opatření jako například: předřadné odpory, omezení velikosti vstupního proudu a umístění do vakuové aparatury. Ale ani tyto opatření nezabránili zničení vzorků, další opatření jsou plánovaným rozšířením této práce.

LITERATURA

- [1] NOVOSELOV, K. S., et al: *Two-Dimensional Atomic Crystals*. PNAS, Vol2 102, No. 30, 2005, p. 10451–10453. ISSN 1091–6490.
- [2] HODGIN, R. C.: *Carbon one step closer to becoming viable alternative for silicon*. [online], [cit. 2012–05–03], 2007, URL:<<http://www.tgdaily.com/business-and-law-features/35334-carbon-one-step-closer-to-becoming-viable-alternative-for-silicon>>
- [3] SIDOROV, A.N., et al: *Electrostatic deposition of graphene*. Nanotechnology, Vol18 135301, 2007
- [4] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.: *The rise of graphene*. Nature Materials, Vol. 6, 2007, p. 183–191. ISSN 1476–1122.
- [5] LEE, C., et al.: *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, Vol. 321, Iss. 5887, 2008, p. 385–388. ISSN 0036–8075.
- [6] GEIM, A.K., MACDONALD, A., H.: *Graphene: Exploring carbon flatland*. Physics today, 2007, p. 35–41. ISSN 0031–9228.
- [7] MEYER, J. C., et al.: *The structure of suspended graphene sheets*. Nature, Vol. 446, 2007, p. 60–63, ISSN 0028–0836.
- [8] CASTRO NETO, A. H., et al.: *The electronic properties of graphene*. Reviews Of Modern Physics, Vol. 81, No. 1, 2009, p. 109–162. ISSN 1539–0756.
- [9] ORLITA, M.: *Diracovy fermiony v grafenu: Relativita ve fyzice pevných látek?* Národní laboratoř vysokých magnetických polí, CNRS, Grenoble, Francie.
- [10] BLAKE, P., et al.: *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, Vol. 91, Iss. 6, 2007, p. 2707–2710. ISSN 0003–6951.
- [11] VEGA. [online], Tescan a.s., Brno, Česká republika, ©1991–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://www.tescan.com>>
- [12] *Grafit*. [online], Univerzita Karlova, Praha, Česká republika, ©1348–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/gifv/grafit_1.gif>
- [13] *Uhlík* [online], Masarykova univerzita, Brno, Česká republika, ©1919–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet4.htm>>
- [14] *Fullerens*. [online], DaNa, Germany, ©2006–2012, [cit.2012–05–03], URL:<<http://www.nanopartikel.info/cms/lang/en/Wissensbasis/Fullerene>>
- [15] *Graphene*. [online], J.Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Praha, Česká republika, ©1955–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://www.nanocarbon.cz/research.html>>

- [16] *Carbon Nanotubes*. [online], DaNa, Německo, ©2006–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://www.nanopartikel.info/cms/lang/en/Wissensbasis/kohlenstoffnanoroehrchen>>
- [17] ŠKODA, D.: *Rastrovací sondovací mikroskopie*. Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, Vysoké učení technické, Brno, Česká republika.
- [18] *Nikon Eclipse L150*. [online], Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, Vysoké učení technické, Brno, Česká republika, ©1899–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://holomek.fme.vutbr.cz/drupal/content/nykon-eclipse-l150>>
- [19] *Elektronová litografie*. [online], Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, Vysoké učení technické, Brno, Česká republika, ©1899–2012, [cit. 2012–05–03], URL:<<http://physics.fme.vutbr.cz/files/159/FPIII/new%2004.pdf>>
- [20] BARTOŠÍK, M.: *Aplikace AFM v oblasti nanotechnologií*. [Disertační práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008, 102 p.
- [21] KIM, G. T., PARK, J. G., PARK, Y. W.: *Nonswitching van der Pauw technique using two different modulating frequencies*. Review Of Scientific Instruments, Vol. 70, No. 4, 1999
- [22] VAN DER PAUW, L. J.: *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape*. Philips Technical Review, Vol. 20, No. 8, 1958/59, p.220–224
- [23] SZE, S. M., IRVIN, J. C.: *Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300K*. Solid–StateElectronics, 1968, Vol.11, No.6, p.599–602. ISSN 00381101
- [24] REGMI, M., CHISHOLM, M. F., ERES, G.: *The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large–area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu*. Carbon, Vol. 50, No. 1, 2012, p134–141, ISSN 0008622,
- [25] PAULING, L.: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, Spojené štáty americké, 1960.
- [26] NI, Z., et al.: *Raman spectroscopy and imaging of graphene*. Nano Research. 2008, Vol. 1, No. 4, p. 273–291. ISSN 1998–0124,
- [27] BANASZCYK, J., et al.: *The Van der Pauw Method for Sheet Resistance Measurements of Polypyrrole–Coated Para–aramide Woven Fabrics*. Nano Research, 2008, Vol. 1, No. 4, p. 273–291, ISSN 1998–0124
- [28] KLARSKOV, M. B., et al.: *Fast and direct measurements of the electrical properties of graphene using micro four–point probes*. Nanotechnology, Vol. 22, No. 44, p. 445702–445708, ISSN 0957–4484
- [29] SAGUNOVA, I. V., et al.: *Kinetics of Local Probe Oxidation of Ultrathin V, Nb, Ta, Ti, TiN and W Metal Films*. Semiconductors, Vol. 44, No. 13, pp. 1709–1713, ISSN 1063–7826

LITERATURA

- [30] FERNANDEZ–CUESTA, I., BORRISÉ, X., PÉREZ–MURANO, F.: *Atomic force microscopy local oxidation of silicon nitride thin films for mask fabrication*. Nanotechnology, Vol. 16, No. 11, p. 2731–2737. ISSN 0957–4484
- [31] GIESBERS, A. J. M., et al.: *Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope*. Solid State Communications, Vol. 147, No.9–10, p. 366–369. ISSN 0038–1098
- [32] WENG, L., et al.: *Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene*. Applied Physics Letters, Vol. 93, No. 9, p. 093107–093110, ISSN 0003–6951
- [33] MASUBUCHI, S., et al.: *Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene*. Nano Letters, Vol. 11, No. 11, p. 4542–4546, ISSN 1530–6984
- [34] CHENG, Z., et al.: *Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet–Chemical Treatment of SiO₂–Supported Graphene Devices*. Nano Letters, Vol. 11, No. 2, p. 767–771, ISSN 1530–6984
- [35] TM MICROSCOPES CORPORATION: *AutoProbe CP–Research User’s Guide Part I: Basic Imaging Techniques*. Uživatelská příručka, Microscopes Veeco Metrology Group, 2001
- [36] NTEGRA PROBE NANOLABORATORY: *Performing measurements*. Uživatelská příručka, NT–MDT, 2007
- [37] KEITHLEY: *Model 6220 DC Current Source Model 6221 AC and DC Current Source*. Uživatelská příručka, Keithley Instruments, 2005
- [38] GENGLER, R. Y. N., SPYROU, K., RUDOLF, P.: *A roadmap to high quality chemically prepared graphene*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, Vol. 43, No. 37, p. 374015–374034. ISSN 0022–3727
- [39] *NANOTM PMMA and Copolymer*. [online], MicroChem Corp, Newton, USA, ©1982–2012, [cit. 2012–05–03],
URL:<http://www.microchem.com/pdf/PMMA_DataSheet.pdf>

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Si	křemík
SiO ₂	oxid křemičitý
LAO	lokální anodická oxidace (local anodic oxidation)
EBL	elektronová litografie (electron beam lithography)
PMMA	polymethylmethakrylát
MIBK	methylišobutylketon
IPA	isopropanol
AFM	mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
2D	dvojdímenzionální
sp ²	hybridizace orbitálu s a dvou orbitálu p
3D	trojdímenzionální
0D	nuladímenzionální
1D	jednodímenzionální
GaAs	Galium Arzén