



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ HYDROGENACE/OXIDACE CVD GRAFENU POMOCÍ AFM

SELECTIVE HYDROGENATION/OXIDATION OF CVD GRAPHENE USING AFM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Přikryl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Vojtěch Přikryl**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

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:

Selektivní hydrogenace/oxidace CVD grafenu pomocí AFM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je velmi slibným materiálem pro budoucí elektronické aplikace díky svým mimořádným transportním vlastnostem (vysoká pohyblivost nosičů náboje). Za účelem využití grafenu v aplikacích je nezbytné vytvarovat grafen vhodnými litografickými technikami. Tvarování neumožňuje pouze usměrnění toku nosičů náboje, ale také zásadní změny elektronových vlastností grafenu, například otevření zakázaného pásu v grafenových nanovláknkách. Vedle všeobecně používané elektronové litografie (EBL) se jako vhodná metoda pro tvarování grafenu v nanometrových rozměrech jeví litografie pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM), která je založena na lokální hydrogenaci/oxidaci.

Bakalářská práce se soustřeďuje na napětím řízenou selektivní hydrogenaci/oxidaci grafenu připraveného depozicí z plynné fáze (CVD) pomocí hrotu AFM a ověření této skutečnosti prostřednictvím měření Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM) a Ramanovy spektroskopie.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte rešerši uvedeně problematiky.
2. Testujte různé metody čištění grafenu pro následnou oxidaci/hydrogenaci.
3. Testujte vliv napětí přiloženého mezi hrot a vzorek na lokální oxidaci/hydrogenaci grafenu.
4. Provedte analýzu lokální oxidace/hydrogenace
 - a) pomocí KPFM,
 - b) pomocí Ramanovy spektroskopie.

Seznam doporučené literatury:

Byun, I.-S.; Yoon, D.; Choi, J. S.; Hwang, I.; Lee, D. H.; Lee, M. J.; Kawai, T.; Son, Y.-W.; Jia, Q.; Cheong, H.; et al. Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation. ACS nano 2011, 5 (8), 6417–6424.

Chuang, M.-C.; Chien, H.-M.; Chain, Y.-H.; Chi, G.-C.; Lee, S.-W.; Woon, W. Y. Local Anodic Oxidation Kinetics of Chemical Vapor Deposition Graphene Supported on a Thin Oxide Buffered Silicon Template. Carbon 2013, 54, 336–342.

Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. Nature materials 2007, 6 (3), 183–191.

Castro Neto, A. H.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. Reviews of Modern Physics 2009, 81 (1), 109–162.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Grafen je perspektivní materiál v elektronice, z důvodu své vysoké pohyblivosti nosičů náboje. Má-li však být aplikovatelný v praxi, je třeba u něj otevřít zakázaný pás. Jedním ze způsobů jak toho dosáhnout, je úprava grafenu hydrogenací nebo oxidací. Tato práce se zabývá možností využití AFM k lokální hydrogenaci/oxidaci grafenu v závislosti na napětí mezi hrotem a vzorkem. Přítomnost hydrogenace/oxidace byla zkoumána pomocí Kelvinovy silové mikroskopie a Ramanovy spektroskopie. Možnost oxidace byla potvrzena, ale hydrogenace potvrzena nebyla.

Summary

Graphene is a perspective material for utilization in electronics due to its high charge carrier mobility. However, in order to be applicable in practice the bandgap opening is necessary. One way of achieving this is modification of graphene by hydrogenation or oxidation. This work concerns the possibility of using AFM for local hydrogenation/oxidation of graphene depending on the bias voltage between the tip and the sample. The presence of hydrogenation/oxidation was examined by Kelvin probe force microscopy and Raman spectroscopy. The possibility of oxidation was proved but hydrogenation was not proved.

Klíčová slova

AFM, grafen, hydrogenace, oxidace, KPFM, Ramanova spektroskopie

Keywords

AFM, graphene, hydrogenation, oxidation, KPFM, Raman spectroscopy

PŘIKRYL, V. *Selektivní hydrogenace/oxidace CVD grafenu pomocí AFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 29 s. Vedoucí Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Selektivní hydrogenace/oxidace CVD grafenu pomocí AFM, vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne

Vojtěch Přikryl

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za trpělivé vedení a za četnou diskuzi ohledně výsledků měření. Dále děkuji Ing. Martinu Konečnému za poskytnutí vzorku k experimentu a za pomoc s měřením Ramanovy spektroskopie, a také Ing. Pavlu Procházkovi za poskytnutí vzorku k experimentu.

Vojtěch Přikryl

Obsah

1	Úvod	2
2	Teoretická část	3
2.1	Grafen	3
2.1.1	Historie	3
2.1.2	Elektronické vlastnosti	4
2.1.3	CVD grafen	5
2.1.4	SiC grafen	5
2.1.5	Hydrogenovaný grafen	5
2.1.6	Oxidovaný grafen	6
2.2	Metody AFM	7
2.2.1	Kontaktní mód	8
2.2.2	Semikontaktní mód	8
2.2.3	Lokální anodická oxidace	9
2.3	Analytické metody	10
2.3.1	Kelvinova silová mikroskopie	10
2.3.2	Ramanova spektroskopie	11
3	Rešerše	13
3.1	Parametry experimentů	13
3.1.1	Počet vrstev grafenu	13
3.1.2	Rychlost pohybu hrotu	13
3.1.3	Napětí mezi hrotem a vzorkem	13
3.1.4	Vlhkost vzduchu	14
3.1.5	Přítlačná síla na hrotu	14
3.2	Výstupní práce	14
3.2.1	Výstupní práce čistého grafenu	14
3.2.2	Výstupní práce oxidovaného grafenu	15
3.2.3	Výstupní práce hydrogenovaného grafenu	16
3.3	Změny Ramanových spekter	17
3.3.1	Ramanovo spektrum oxidovaného grafenu	17
3.3.2	Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu	17
4	Experimentální část	18
4.1	Oxidace/hydrogenace SiC grafenu	18
4.2	Oxidace/hydrogenace CVD grafenu	21
4.3	Ramanova spektroskopie	24
5	Závěr	26
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	29

1. Úvod

Grafen je struktura složená z atomů uhlíku uspořádaných do dvoudimenzionální hexagonální mřížky. Tento materiál vykazuje některé vlastnosti, které lze výhodně využít v elektronice. Zejména jde o vysokou pohyblivost nosičů náboje a o možnost měnit převládající typ nosičů náboje mezi p a n pomocí hradla [1].

Jednou z nejzajímavějších vlastností grafenu je to, že se jedná o polovodič s nulovým zakázaným pásem [2]. Pro praktické využití je však třeba zakázaný pás vytvořit, jelikož mnohé elektronické prvky jej potřebují ke správnému provozu. Jednou s možností úpravy grafenu je ovlivnění jeho povrchu jinými prvky. Tento postup teoreticky umožňuje buďto úpravu elektronických vlastností, anebo vytvoření lokální nevodivé oblasti. K řízené úpravě povrchu materiálu se již dříve ukázaly vhodné metody využívající hrotu pro mikroskopii atomárních sil (AFM) [3, 4].

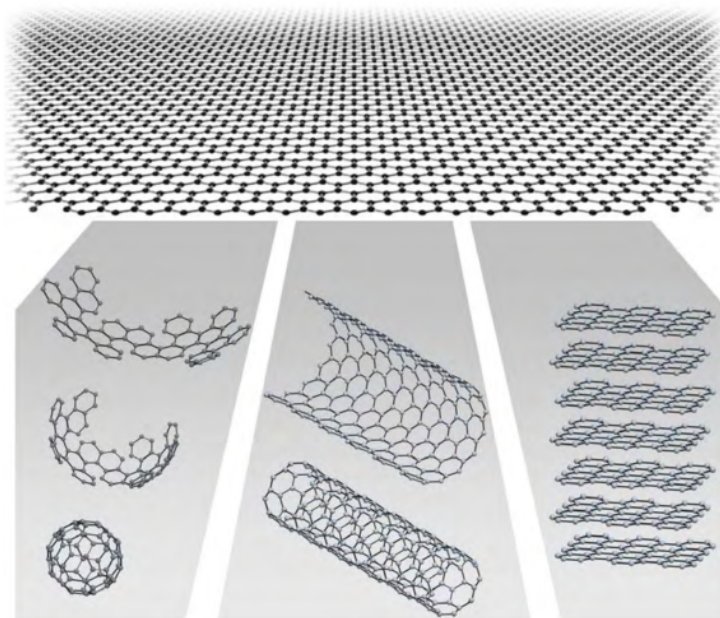
Tato práce se zabývá možností využití metod založených na principu AFM k lokální úpravě grafenu vytvořeného pomocí dekompozice karbidu křemíku (SiC) a depozice z plynné fáze (CVD). V první části se nachází stručný popis grafenu a struktur vytvořených jeho úpravou. V druhé části je uveden popis jednotlivých metod použitých k přípravě a zkoumání vzniklých struktur. V třetí části je uvedena rešerše uvedené problematiky. V poslední části jsou pak uvedeny výsledky experimentů.

Cílem této práce je povrchově upravit grafen za použití hrotu AFM, zjistit rozdíly těchto struktur pro různá napětí mezi hrotem a vzorkem nebo pro různé metody čištění vzorku a nakonec analyzovat tyto změny pomocí Ramanovy spektroskopie a Kelvinovy silové mikroskopie.

2. Teoretická část

2.1. Grafen

Grafen je jednoatomová vrstva tvořená atomy uhlíku uspořádanými do tvaru hexagonální sítě. Podobná struktura se v přírodě vyskytuje ve formě grafitu, což je v podstatě mnoho grafenových vrstev naskládaných na sebe. Grafen se od svého objevu prokázal jako velmi zajímavý materiál díky svým vlastnostem jako jsou například pevnost nebo vysoká pohyblivost nosičů náboje [1].



Obrázek 2.1: Grafen ve všech svých formách: jako 2D vrstva (nahore), svinutý do kuličky jako 0D fullerén (vlevo dole), srolovaný jako 1D nanodrát (dole uprostřed) a naskládaný na sebe jako 3D grafit. Převzato z [1].

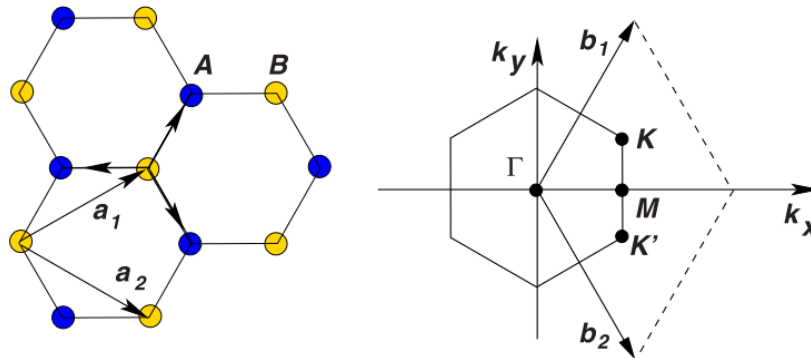
2.1.1. Historie

Grafen jako samostatná vrstva byl poprvé objeven až v roce 2004 Geimem a Novoselovem, kteří za tento počin v roce 2010 získali Nobelovu cenu. Jednoatomové vrstvy byly do té doby považovány za termodynamicky nestabilní [1]. Způsob přípravy byl založen na systematickém přelepování a odtrhávání lepicí pásky. Tímto způsobem se počet vrstev zmenšoval až do dostatečně nízkého počtu [5]. Vzhledem k povaze tohoto postupu je možné, že grafen byl připraven už dříve, náhodou. Grafen je totiž sám od sebe běžným okem neviditelný. Z tohoto důvodu se grafen běžně přenáší na substrát křemíku pokrytý vrstvou SiO_2 o tloušťce kolem 300 nm. Na takovémto substrátu je díky interferenci světla grafen snadno odlišitelný od nepokrytého podkladu. I 5% odchylka od předepsané tloušťky oxidu křemičitého způsobí, že grafen je neviditelný [1]. Od té doby byly objeveny mnohé další metody přípravy grafenu i jiných 2D vrstev.

2.1. GRAFEN

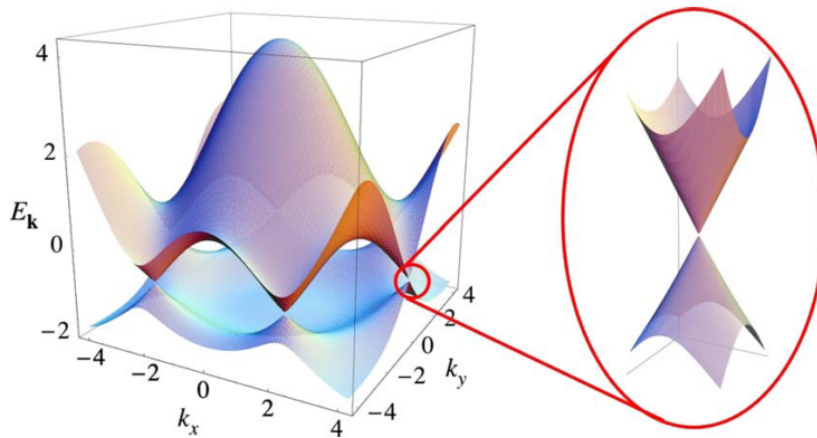
2.1.2. Elektronické vlastnosti

Atomy grafenu jsou navzájem vázány kovalentní vazbou mezi hybridizovanými sp^2 orbitaly, zatímco třetí nehybridizovaný p orbital je kolmo orientován na rovinu grafénu. Krystalografická struktura grafenu je tvořena opakující se bází tvořenou dvěma uhlíkovými atomy. Na tuto strukturu lze také pohlížet jako na dvě prolínající se trojúhelníkové podmřížky. Tomuto rozložení mřížky odpovídá Brillouinova zóna uvedená na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Vlevo: Šestiúhelníková mřížka. Trojúhelníkové podmřížky jsou vyznačeny žlutě resp. modře. $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ - mřížkové translační vektory. Vpravo: Mřížka v reciprokém prostoru. K a K' jsou body reciproké mřížky odpovídající Diracovým bodům. Převzato a upraveno z [2].

Diracovy body uvedené v obrázku 2.2 jsou místa, ve kterých se valenční a vodivostní pás grafenu dotýkají. Názornější pohled na Diracovy body a disperzní závislost pro grafen je uveden na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Disperzní relace pro grafen a přiblížení jednoho Diracova bodu. Převzato z [2].

V okolí Diracových bodů je disperzní relace elektronů lineární a navíc těmito body prochází hodnota Fermiho energie. Proto je grafen často nazýván polovodičem s nulovým zakázaným pásem [2].

2.1.3. CVD grafen

První objevený způsob přípravy grafenu, tedy exfoliace, už byl krátce diskutován výše. Protože je ale grafen materiálem, který je poměrně citlivý na způsob přípravy je třeba uvést způsob, kterým byly vytvořeny vzorky potřebné k provedení experimentu.

Depozice z plynné fáze (CVD - z anglického chemical vapor deposition) je jedním z nejpoužívanějších způsobů přípravy grafenu. Tato metoda je založena na principu termálního rozkladu plynných uhlovodíků na povrchu některých kovů, nejčastěji mědi. Na kov se takto vytvoří uhlíkové struktury převážně ve formě jednovrstvého grafenu. Na povrch takto vytvořené struktury se pak nanese vrstva PMMA (polymethylmethakrylát), která slouží k usnadnění následného přenosu grafenu. Měděný podklad je pak odleptán a grafen s PMMA je přenesen na křemíkový substrát s 300 nm tlustou vrstvou SiO_2 . PMMA je nakonec odstraněno, nejčastěji pomocí acetonu [5].

2.1.4. SiC grafen

Druhým vzorkem použitým v experimentu je grafen připravený z krystalu karbidu křemíku. Postup přípravy je následující: krystal SiC orientovaný ve směru (0001) je žíhán ve vodíkové atmosféře za teploty 1550°C za účelem odstranění nečistot a nativního oxidu na povrchu vzorku. V dalším kroku se vzorek znovu žihá v argonové atmosféře za teploty 1650°C . Křemíkové atomy se takto odpařují z povrchu vzorku vrstva po vrstvě a zbývají jenom atomy uhlíku. Tímto postupem se na povrchu vzorku vytvoří vrstva grafenu, která kopíruje topografii krystalu SiC, tedy terasy orientované ve směru (0001). Takto vytvořené terasy mají šířku v řádu několika mikrometrů. V některých oblastech vzorku ale dochází ke tvorbě více než jedné vrstvy grafenu a oblasti pokryté monovrstvou mají různé rozměry [5].

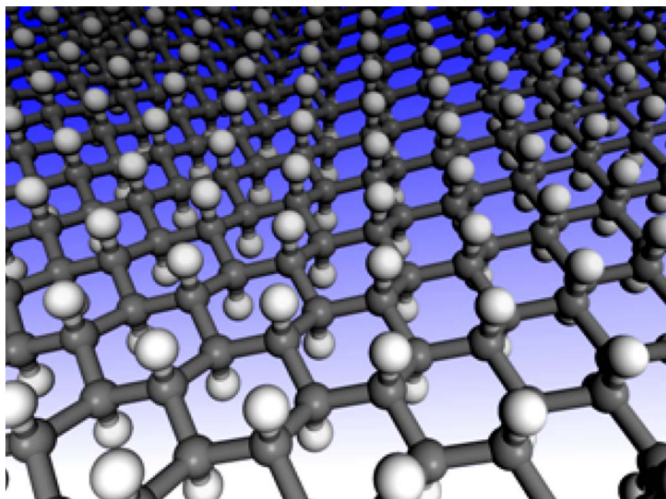
Chování SiC grafenu je ovlivněno tím, že mezi grafenem a krystalem SiC je tzv. mezivrstva grafenu, která je tvořena uhlíkovými atomy v šesterečné mřížce, které jsou kovalentně spojeny s křemíkovými atomy na povrchu SiC krystalu.

2.1.5. Hydrogenovaný grafen

Hydrogenovaný grafen je podobně jako grafen čistý dvoudimenzionální látkou. Jeho strukturu tvoří dvojice uhlíku a vodíku v poměru 1:1. Na rozdíl od čistého grafenu jsou orbitály hydrogenovaného grafenu hybridizované v konfiguraci sp^3 . Poslední p orbital tvoří kovalentní vazbu s uhlíkem. Oproti grafenu je hydrogenovaný grafen klasickým polovodičem se zakázaným pásem šířky 3,5 nebo 3,7 eV (teoretický výpočet pro plně hydrogenovaný grafen), podle toho jestli je vodík na uhlíky navázán na přeskáčku pod a nad rovinou - židličková konformace, nebo jsou-li vždy dva vodíky na stejné straně vedle sebe - vaničková konformace. Další změnou oproti nemodifikovanému grafenu je prodloužení vazebných vzdáleností mezi uhlíky. Vzdálenost uhlíků v hydrogenovaném grafenu se spíše blíží diamantu než své čisté formě [6]. Navzdory všem rozdílům si hydrogenovaný gra-

2.1. GRAFEN

fen stále uchovává vysokou pohyblivost nosičů náboje, což jej činí zajímavým objektem dalšího studia.

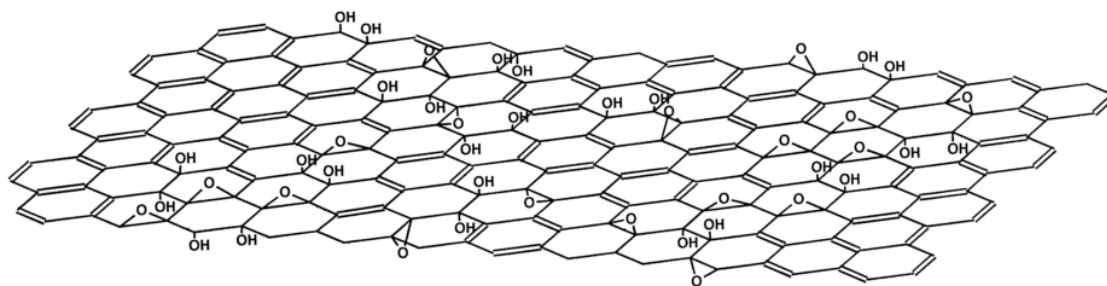


Obrázek 2.4: Struktura hydrogenovaného grafenu v židličkové konformaci, šedě jsou označeny uhlíky a bíle vodíky. Převzato z [6].

2.1.6. Oxidovaný grafen

Oxidovaný grafen je podobně jako mnohé oxidy nevodičem. Z tohoto důvodu je často vyráběn pouze jako jakýsi mezikrok mezi oxidovaným grafitem a grafenem, který z něj lze připravit redukcí [7]. Možnost přípravy lokálního izolujícího prostředí má ale různá využití v praxi [4, 8].

Nejčastější přijímaný model popisující strukturu oxidovaného grafenu je tzv. Lerfův-Klinowského model, který předpokládá, že kyslíkaté komponenty oxidovaného grafenu jsou různé, včetně alkoholových, epoxy a alkenových skupin 2.5 [9].



Obrázek 2.5: Lerfův-Klenowského model oxidovaného grafenu. Převzato a upraveno z [10].

Přestože tento model byl původně vytvořen pro oxidovaný grafit je vzhledem k tomu, že oxidovaný grafit a oxidovaný grafen mají stejný vztah jako grafit a grafen, použitelný i v tomto případě.

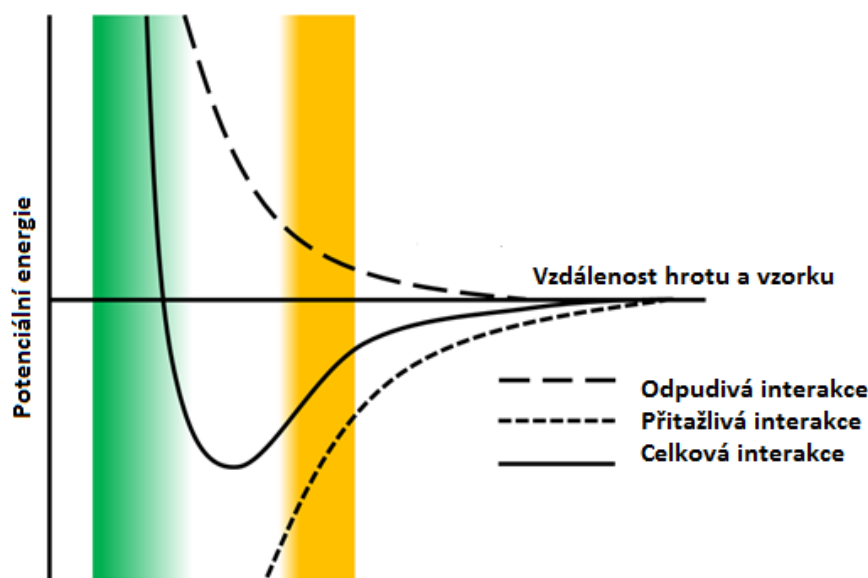
2.2. Metody AFM

Mikroskopie atomárních sil (AFM - z anglického atomic force microscopy) je technika využívající přitažlivé van der Waalsovy síly a odpudivé síly způsobené Pauliho vylučovacím principem k určení topografie povrchu s rozlišením až v řádu nanometrů. Základem metody je přiblížení sondy, tvořené atomárně ostrým hrotem připevněným na ohebné raménko, na vzdálenost, ve které na něj začnou silně působit výše uvedené síly.

Potenciální energie od těchto sil se běžně aproximuje pomocí Lennard-Jonesova potenciálu (2.2) [11]:

$$U(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right],$$

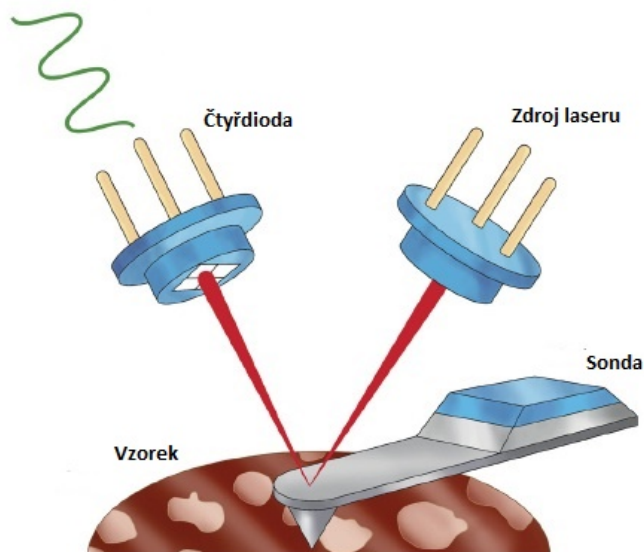
kde ϵ, σ jsou konstanty určující materiál vzorku a r je vzdálenost hrotu od vzorku. Člen úměrný r^{-6} je způsoben přitažlivými van der Waalsovými silami a člen úměrný r^{-12} odpovídá odpudivým silám vznikajícím v důsledku Pauliho vylučovacího principu.



Obrázek 2.6: Lennard-Jonesův potenciál. Zeleně je vyznačena odpudivá část, ve které operuje kontaktní mód AFM, oranžově je vyznačena přitažlivá část pro bezkontaktní mód. Převzato a upraveno z [11]

Hrot je ovlivněn odpudivými a přitažlivými silami, což se detekuje pomocí laseru, který se odráží od povrchu raménka na čtyřkvadrantovou diodu, pomocí které se měří vychýlení laseru a tedy i hrotu. Sestava k AFM měření je uvedena na obrázku 2.7.

2.2. METODY AFM



Obrázek 2.7: Detekční sestava běžného AFM mikroskopu. Převzato a upraveno z [12]

2.2.1. Kontaktní mód

V kontaktním módu AFM je hrot přitlačen na povrch měřeného vzorku. Odpuvivé síly způsobí, že se raménko nesoucí hrot prohne. Velikost tohoto prohnutí závisí na přitlačné síle, která tlačí hrot ke vzorku. Při samotném měření pohybuje přístroj hrotem po vzorku řádek po řádku. Změny v topografii vzorku se projeví změnou velikosti sil působících na hrot a tedy jiným prohnutím raménka.

Mikroskop je často nastaven tak, aby zachovával konstantní prohnutí raménka, a proto se při těchto změnách snaží upravit přitlačnou sílu. To je dosaženo přiložením napětí na piezoelektrický krystal, na kterém je měřicí sonda uchycená. Toto napětí je měřitelné a lze ho převést na informaci o povrchu vzorku [13].

Kontaktní mód má tu výhodu, že ho lze využít k modifikaci povrchu vzorku, ať už mechanické či jiné. Pokud však je ovlivnění vzorku nežádoucí, je lepší zvolit jiný vhodnější postup.

2.2.2. Semikontaktní mód

Semikontaktní mód nebo také tapping mód neměří topografii přejížděním po povrchu. Tato metoda je založena na rozkmitávání cantileveru s hrotem pomocí piezoelektrického krystalu na frekvenci blízké jeho rezonanční frekvenci. Takto rozkmitaná sonda se při každém zhoupnutí krátce dotkne povrchu. Amplituda kmitů sondy se drží na konstantní střední hodnotě. Přejede-li hrot přes nerovnost zvětší se, resp. zmenší amplituda kmitů a tento rozdíl se mikroskop bude snažit srovnat přiložením napětí na piezoelektrický krystal. Hodnota tohoto napětí je měřitelná a tedy je možné ji převést na informaci o topografii vzorku [14].

Výhodou semikontaktního módu je, že hrot stráví méně času v kontaktu se vzorkem a je tedy menší pravděpodobnost poškození jak hrotu, tak samotného vzorku.

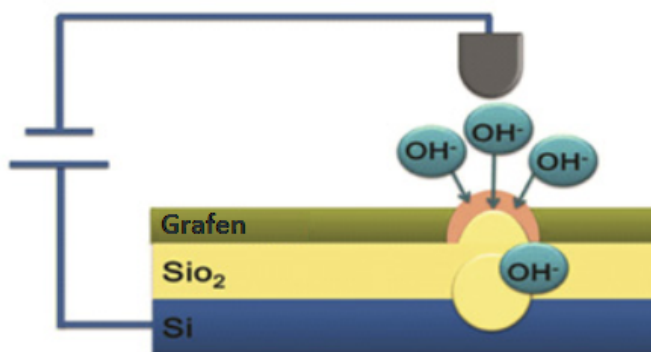
2.2.3. Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace (LAO) je technika využívající napětí, přivedeného na hrot AFM za účelem povrchové úpravy vzorku. Mezi hrotem AFM a vzorkem se přirozeně tvoří vodní meniskus kvůli vlhkosti okolního prostředí. LAO využívá právě tohoto menisku. Přivedením napětí na hrot se díky velmi malé vzdálenosti hrotu a vzorku vytvoří velmi silné elektrické pole (řádově 10^{10} V/m). Toto pole je dostatečně silné, aby došlo k disociaci vodních molekul v menisku, čímž se vytvoří nabité fragmenty H^+ , OH^- , případně O^{2-} .

V závislosti na tom, jestli je napětí na vzorku kladné, nebo záporné, jsou příslušné opačně nabité fragmenty urychlovány směrem ke vzorku. Tímto způsobem je tedy možné v závislosti na polaritě napětí vzorek buď oxidovat, nebo hydrogenovat [3].

Lokální anodická oxidace je výhodná v tom, že umožňuje provádět povrchové úpravy na specifickém místě vzorku, aniž by musela být použita jakákoliv maska, což je běžný postup při elektronové a optické litografii. Příprava modifikovaných struktur je tedy méně technicky náročná a může být i rychlejší. Dále nedochází k ovlivnění okolního vzorku, způsobeným aplikací krycí masky. Minimální rozměry takto vytvořených struktur jsou teoreticky určené rozlišením mikroskopu, tedy až v řádu nanometrů.

Nevýhodou této metody je fakt, že k jejímu správnému fungování je třeba hrot, který je pokrytý vodivou vrstvou. Dále samotné vytváření struktur je poměrně náročné na hrot a může dojít k jeho poškození.



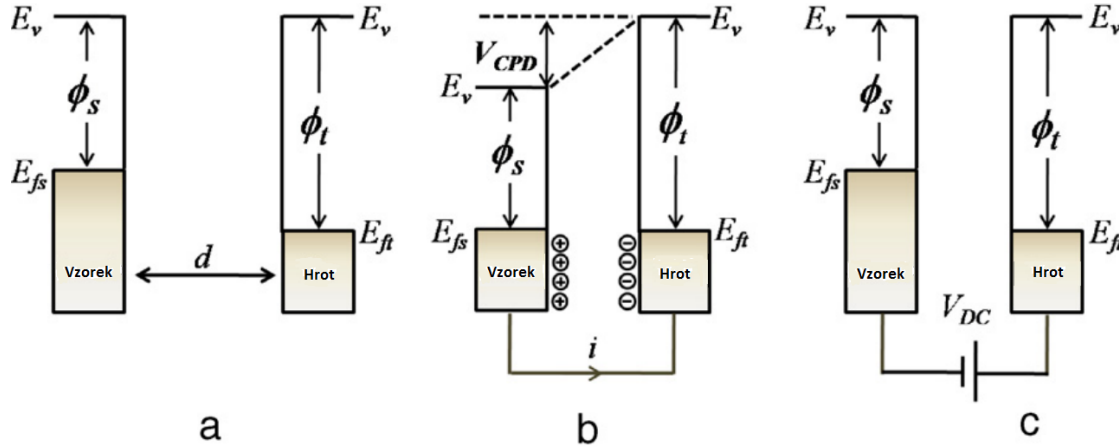
Obrázek 2.8: Schéma lokální anodické oxidace. Převzato a upraveno z [15].

2.3. Analytické metody

Tato sekce se zabývá metodami, použitými k charakterizaci struktur vytvořených úpravou grafenu pomocí LAO.

2.3.1. Kelvinova silová mikroskopie

Kelvinova silová mikroskopie (KPFM - z anglického Kelvin probe force microscopy) je technika využívající mikroskopie atomárních sil k určení povrchového elektrického potenciálu. Principem této metody je to, že pokud se vodivý hrot AFM přiblíží ke vzorku, vznikne mezi nimi elektrická síla. Tento efekt je způsoben tím, že Fermiho hladiny vzorku a hrotu jsou odlišné. Jsou-li tedy hrot a vzorek vodivě propojeny dojde k přesunu elektronů z materiálu s vyšší Fermiho hladinou do materiálu s nižší hodnotou, aby se obě hladiny srovnaly. Přesun elektronů ale znamená, že hrot i vzorek získají elektrický náboj a tedy mezi nimi bude elektrické napětí zvané kontaktní rozdíl potenciálů V_{CPD} . Tento proces je ilustrován na obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: a) Vzorek a hrot nejsou ve vodivém kontaktu, b) Vodivý kontakt, Fermiho hladiny hrotu E_{ft} a vzorku E_{fs} jsou srovnané, c) stejnosměrné napětí V_{DC} vyrovnává hladiny energie vakua E_v . Φ_s a Φ_t jsou výstupní práce vzorku resp. hrotu. Převzato a upraveno z [16].

Pro měření KPFM se často používá dvouprůchodová metoda (double pass). V prvním kroku se změří topografie vzorku hrotem AFM. V druhém kroku měření hrot kopíruje profil naměřený topograficky, aby na něj působila pouze elektrická síla způsobená kontaktním rozdílem potenciálů, která hrot vychyluje. Pomocí zpětné vazby se tento efekt odstraňuje tím, že se vzniklý rozdíl potenciálů vyvažuje pomocí opačného stejnosměrného napětí, které je přivedeno na hrot. Za účelem odstranění dolního šumu se měří pouze elektrická síla kmitající na stejné frekvenci jako je frekvence střídavého napětí přiloženého mezi hrot a vzorek. Síla působící mezi hrotem a vzorkem je popsána vzorcem 2.3.1.

$$F(z, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin \omega t]^2,$$

kde C je kapacita mezi hrotem a vzorkem, V_{DC} je stejnosměrné napětí na hrotu, V_{AC} je střídavé napětí na hrotu a ω je frekvence střídavého napětí.

Složka elektrické síly o stejné frekvenci jako střídavé napětí je úměrná rozdílu V_{DC} a V_{CPD} a je tedy možné minimalizací amplitudy této síly při známém V_{DC} získat hodnotu V_{CPD} [16].

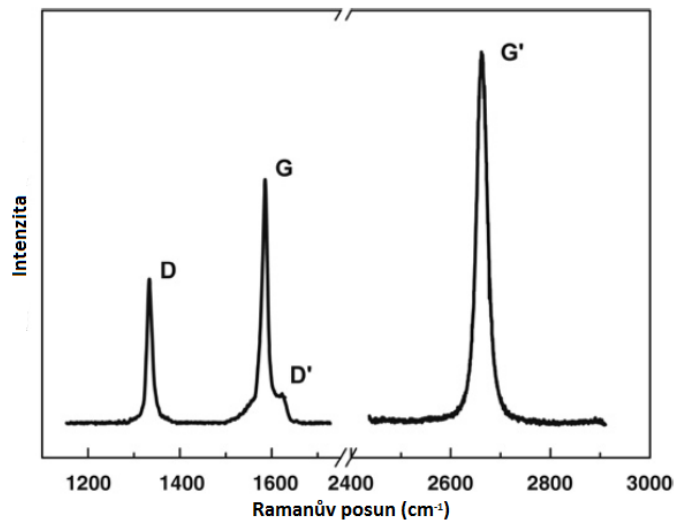
Jelikož metoda potřebuje vodivý vzorek je třeba všechny nevodivé vzorky nejprve na kontaktovat. Podobně jako pro lokální anodickou oxidaci potřebuje i KPFM hroty pokryté vodivou vrstvou.

2.3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda využívající principu rozptylu světla. Vzorek měřený touto metodou se ozáří laserem o známé frekvenci, což způsobí excitaci jeho elektronů. Excitované elektrony mají tendenci vracet se do základního stavu. Pokud se elektron vybudí ze základního stavu do excitovaného a pak se vrátí opět na původní hodnotu energie, vyzaří se foton o stejné vlnové délce jako měl laser. Tento druh rozptylu se nazývá Rayleighův a nenese žádnou informaci o vzorku. Pokud se ale excituje elektron z vyššího než základního stavu, nebo se vyzařením dostane elektron na vyšší než základní hladiny, mají fotony takto vzniklé menší, resp. větší vlnovou délku. Tyto fotony nazýváme Anti-Stokesovské, resp. Stokesovské. Z rozdílu jejich vlnových délek od vlnové délky laseru lze sestavit Ramanovo spektrum, ze kterého lze porovnáním určit o jaký materiál se jedná [17].

Ramanovo spektrum grafenu má několik typických píků. Jedná se o píky označené G, G', D a D'. Píky G a G' většinou dominují spektru a jsou typické pro čistý grafen. Pík G' je také nazýván 2D pík, protože se objevuje na dvojnásobné frekvenci než pík D. Pík D se v čistém grafenu nevyskytuje a je způsoben defekty grafenové mřížky. Z tohoto důvodu je nepostradatelný při charakterizaci povrchových úprav, které narušují symetrii čistého grafenu. Pík D' je také způsoben defekty, ale není tak výrazný [18].

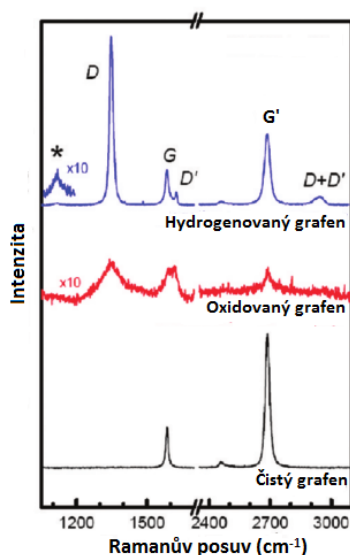
2.3. ANALYTICKÉ METODY



Obrázek 2.10: Ramanovo spektrum monovrstvy grafenu pro exitační energii laseru 2,41 eV. Převzato a upraveno z [18].

Je-li grafen hydrogenován objeví se v jeho spektru silné D a D' píky z důvodu narušení symetrie mřížky. Tento efekt je dále zvýrazněn objevem kombinovaného píku D+D'. Intenzita píku G' se oproti čistému grafenu dosti sníží. Dále se objeví slabý pík označený *, který je typickým průvodcem hydrogenace.

Oxidovaný grafen má také D pík kvůli defektům, ten ale má menší intenzitu než při hydrogenaci. Dále dojde k zeslabení píku G'. Pík G je pak rozšířen a posunut na o něco vyšší frekvenci [3].



Obrázek 2.11: Srovnání Ramanova spektra monovrstvy čistého, oxidovaného a hydrogenovaného grafenu. Převzato a upraveno z [3].

3. Rešerše

Tato sekce se zabývá výsledky podobně sestavených experimentů, za účelem vytvoření povědomí o tom, jak by se alespoň rámcově měl experiment vyvíjet.

3.1. Parametry experimentů

Většina experimentů zahrnujících LAO na grafenu byla prováděna na grafenu připraveném mechanickou exfoliací [3, 19, 20, 21], ale také na CVD grafenu [15]. Vrstvy grafenu byly přeneseny na standardní Si substrát s vrchní vrstvou 300 nm SiO₂.

LAO bylo prováděno především na monovrstvě grafenu, případně dvojvrstvě. S rostoucím počtem vrstev se LAO stává méně účinným a nelze změny jím způsobené dobře pozorovat [19].

Rozměry struktur vytvořených pomocí metody LAO se ukázaly závislé na velkém počtu faktorů. Jsou to například rychlost pohybu hrotu, vlhkost vzduchu, napětí přiložené mezi hrot a vzorek a přitlačná síla působící na hrot.

3.1.1. Počet vrstev grafenu

Protože LAO je technika, která ovlivňuje převážně povrch je nejefektivnější pro co nejmenší tloušťku materiálu. Je sice pravda, že dřívější experimenty prokázaly jisté ovlivnění pro vrstvy těsně pod povrchem, ale i tak není tato metoda určena k úpravám v celém objemu. Grafenová monovrstva z tohoto důvodu nejsilněji reaguje na LAO.

Výsledky experimentů ukazují, že pro monovrstvu grafenu se při LAO vytvoří příkop, který je po obou stranách ohraničen vyvýšeninami. Rozdíl mezi příkopy a vyvýšeninami je vysvětlován tak, že příkopy vznikají při oxidaci grafenu na těkavé oxidy uhlíku, zatímco vyvýšeniny jsou vysvětlovány jako částečná oxidace grafenu na oxid grafenu a zároveň zabudováním kyslíku do grafenové mříže. Pro dvě vrstvy grafenu vzniká podobná příkopová struktura, ale vyvýšeniny na okraji mají menší rozměry. Při stejných pokusech na více vrstvách grafenu už se příkopy objeví pouze jsou-li vhodně nastaveny ostatní parametry. Jejich velikost je však o mnoho menší [19].

3.1.2. Rychlost pohybu hrotu

Výsledky měření zabývající se závislostí šířky vytvořených struktur na rychlosti pohybu hrotu se všeobecně shodují v tom, že čím rychleji se hrot pohybuje, tím užší jsou čáry, které mohou být vytvořeny během jednoho průchodu hrotu po vzorku. Zvýšením rychlosti hrotu je tedy možné vylepšit rozlišení LAO. Tímto způsobem bylo dosaženo šířky struktur až 61 nm pro napětí na hrotu o velikosti 10 V a rychlost hrotu 10 $\mu\text{m/s}$ [3].

3.1.3. Napětí mezi hrotem a vzorkem

Napětí, kterým se LAO provádí, je jedním z nejdůležitějších parametrů, které ovlivňují rozměry vytvořených struktur. Závislost těchto rozměrů na velikosti napětí byla všeobecně vypořádována jako rostoucí [3], přestože tento růst není lineární [20]. Jelikož pole mezi hrotem a vzorkem musí být dostatečně intenzivní, aby dokázalo rozdělit molekuly vody v menisku, který hrot a vzorek spojuje, existuje minimální hodnota napětí,

3.2. VÝSTUPNÍ PRÁCE

které je třeba přiložit na vzorek, aby LAO proběhlo. Velikost tohoto minimálního napětí se různí v závislosti na ostatních parametrech experimentu. Například pro LAO na mechanicky exfoliovaném grafenu při rychlosti pohybu hrotu 50 nm/s byla hodnota tohoto napětí -5 V [20].

3.1.4. Vlhkost vzduchu

Lokální anodická oxidace je zcela závislá na přítomnosti vodního menisku mezi hrotem a vzorkem. Z tohoto důvodu je vliv vlhkosti vzduchu patrný v rozměrech struktur vytvořených pomocí LAO. V případě grafenu je tento efekt nadále ovlivněn tím, že grafen je hydrofóbní.

Bylo vyzkoušeno, že snížením vlhkosti je možné zmenšit rozměry struktur. Je-li ale vlhkost příliš snížena, stává se nemožným provádět LAO jinak, než že se začne hrotem pohybovat od okraje vzorku [3]. Vazby na okraji grafenu jsou totiž méně pevné než ve středu, protože mají volné konce.

Hydrogenovaný grafen je narozdíl od čistého grafenu hydrofilní. Je tedy možné pomocí lokální hydrogenace měnit jak vzorek reaguje na vodu. Dále se na hydrogenované oblasti kvůli tvorbě vodíkových můstků výrazně zvýší třecí síla [3].

3.1.5. Přítlačná síla na hrotu

Přítlačná síla, což je jeden ze základních parametrů každého AFM měření, má také poměrně zajímavý vliv na tvar LAO struktur. Bylo vyzkoušeno, že vhodnou kombinací přítlačné síly a napětí mezi hrotem a vzorkem je možné tvořit pomocí LAO buďto vyvýšeniny, nebo naopak příkopy. Pro menší přítlačnou sílu a/nebo menší napětí vznikají vyvýšeniny, zatímco pro vyšší hodnoty obou těchto parametrů vznikají příkopy. Na mechanicky exfoliovaném grafenu bylo otestováno, že pro vysoké hodnoty přítlačné síly vznikají příkopy. Naopak pro minimální hodnotu přítlačné síly vznikají vyvýšeniny. Následný experiment postupným zvyšováním přítlačné síly našel hodnotu, při které lze změnou velikosti napětí mezi hrotem a vzorkem přecházet mezi příkopy a vyvýšeninami. Tyto výsledky byly naměřeny za použití vodivého křemíkového hrotu. Přesné hodnoty přítlačných sil nebyly uvedeny [21].

3.2. Výstupní práce

Protože výsledky Kelvinovy mikroskopie silně závisí na hodnotě výstupní práce daného materiálu, je třeba zkoumat rozdíly mezi výstupní prací čistého grafenu a jeho modifikovaných forem.

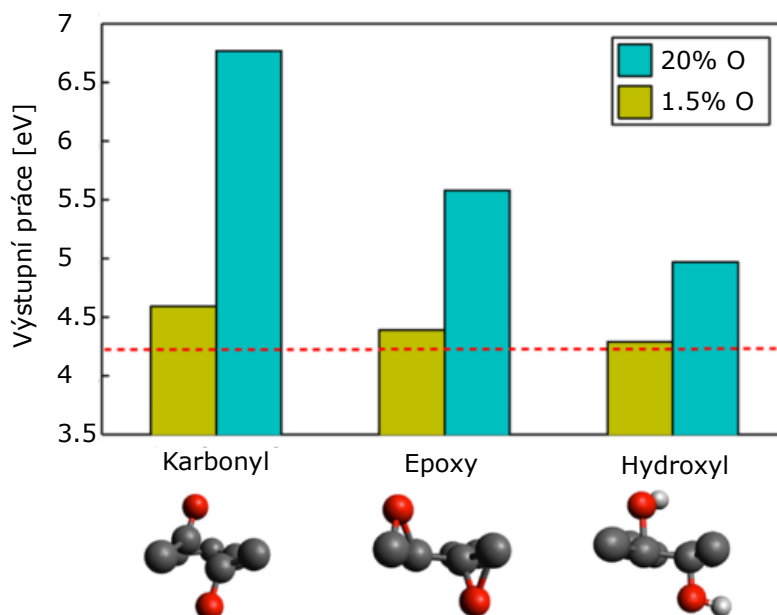
3.2.1. Výstupní práce čistého grafenu

Výstupní práce monovrstvy grafenu byla pomocí *ab initio* DFT metod spočtena na hodnotu 4,2 eV [22]. Tyto výpočty byly prováděny pro čistou vrstvu grafenu bez substrátu. Tento výsledek se poměrně dobře blíží hodnotě výstupní práce grafitu, která je 4,6 eV [23]. Výstupní práce grafenu je tedy ovlivněna počtem vrstev.

Pro SiC grafen dochází k rozdílům od čistého grafenu. Jelikož SiC grafen leží na mezivrstvě grafenu dochází k ovlivnění mimo jiné i výstupní práce. Tento efekt se projeví zvýšením výstupní práce oproti volnému grafenu asi o 1 eV [24].

3.2.2. Výstupní práce oxidovaného grafenu

Oxidovaný grafen je struktura složená z mnoha kyslíkatých skupin navázaných na grafenovou mřížku. Podle druhu a zastoupení těchto skupin se také mění výstupní práce celku. Pomocí výpočtů využívajících klasickou molekulární dynamiku a *ab initio* DFT metody bylo spočteno, že nejvyšší nárůst hodnoty výstupní práce je způsoben karbonylovými skupinami. Dále k nárůstu výstupní práce přispívají po řadě podle velikosti příspěvku epoxy skupiny a hydroxylové skupiny. Porovnání změn výstupní práce způsobených jednotlivými skupinami je na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Nárůst výstupní práce grafenu podle zastoupení kyslíkatých skupin pro 20% a 1,5% celkového zastoupení kyslíku. Červená čára značí výstupní práci čistého grafenu. Šedě jsou označeny atomy uhlíku, červeně atomy kyslíku a bíle atomy vodíku. Převzato a upraveno z [22].

Z grafu je zřejmé, že oxidací se výstupní práce grafenu vždy zvýší a záleží na rozložení kyslíkatých skupin jaký tento nárůst bude. Nabízí se také možnost kontrolovat hodnotu výstupní práce ovlivněním poměrů kyslíkatých skupin [22].

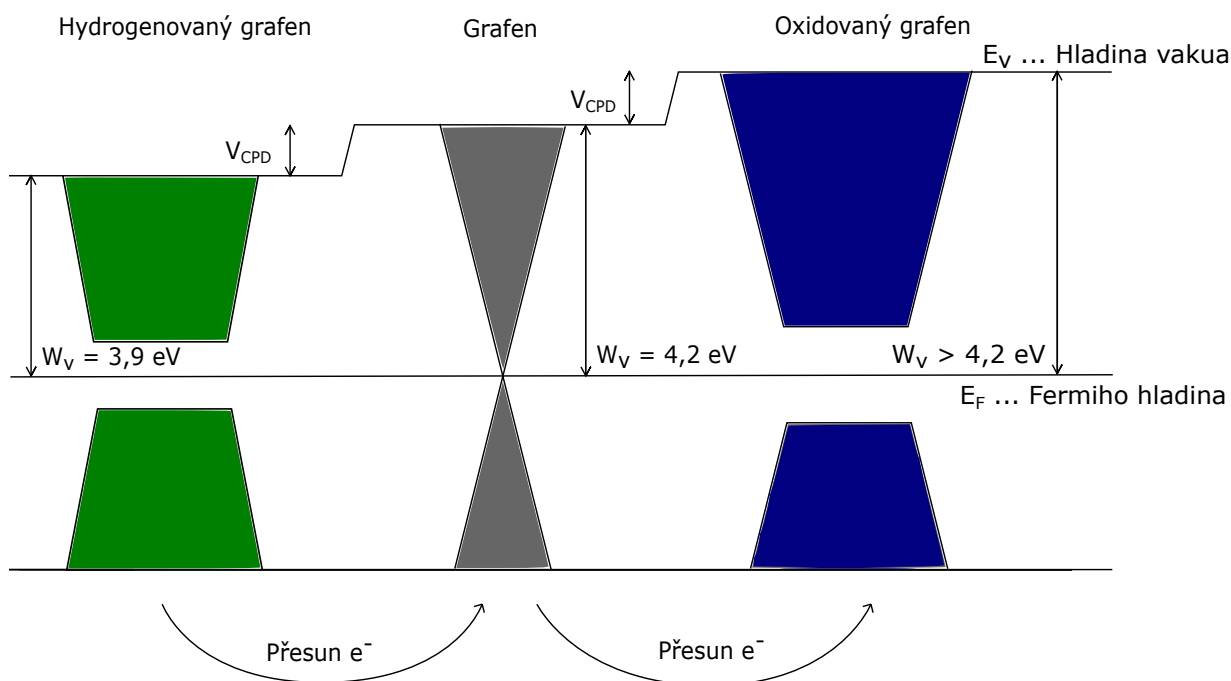
3.2. VÝSTUPNÍ PRÁCE

3.2.3. Výstupní práce hydrogenovaného grafenu

Hydrogenace má na výstupní práci grafenu opačný vliv než oxidace. Experimentálně bylo zjištěno, že je-li CVD grafen ošetřen vodíkovou plasmou, dojde k poklesu výstupní práce v oblastech, které byly v kontaktu s plasmou. Hodnota výstupní práce hydrogenovaného grafenu byla určena z rozdílů povrchového potenciálu mezi čistým a hydrogenovaným grafenem. Tyto rozdíly byly změřeny pomocí Kelvinovy silové mikroskopie a ukazují, že výstupní práce hydrogenovaného grafenu je zhruba 3,9 eV .

Tento efekt je vysvětlen tak, že méně negativní vodíkové atomy dodávají grafenu elektrony [25].

Vzájemné porovnání velikostí výstupních prací hydrogenovaného, čistého a oxidovaného grafenu po vyrovnání Fermiho hladiny je zachyceno na obrázku 3.2. Je zřejmé, že elektrony se budou přesunovat od hydrogenovaného grafenu (nejmenší výstupní práce) směrem k čistému a dále k oxidovanému grafenu (nejvyšší výstupní práce). V důsledku toho se při měření potenciálu (KPFM) jeví oxidovaný grafen jako záporně nabitý vzhledem k čistému grafenu a hydrogenovaný grafen se jeví jako kladně nabitý vzhledem k čistému grafenu.



Obrázek 3.2: Schematické porovnání výstupní práce hydrogenovaného, čistého a oxidovaného grafenu. Naznačen směr, ve kterém došlo k přesunu elektronů při vyrovnání Fermiho mezí, jenž zároveň určuje polaritu elektrostatické síly resp. stejnosměrného napětí při měření KPFM.

3.3. Změny Ramanových spekter

3.3.1. Ramanovo spektrum oxidovaného grafenu

Ramanovo spektrum několika vrstev oxidovaného grafenu vytvořeného vrstva po vrstvě na zlatém povrchu prokazuje velký nárůst píku D, způsobeného narušením grafenové mřížky. Vzhledem k tomu, že po žíhání se intenzita tohoto píku zjevně snižuje, je zřejmé, že kyslíkaté skupiny narušují grafenovou strukturu. Žíháním se oxidy odstraní a grafen tak znovu získává své hexagonální uspořádání.

Další pík, který se ve spektru oxidovaného grafenu objeví je pík na 1610 cm^{-1} . Tento pík je blízko k běžné poloze grafenového píku G a jedná se tedy o posun maxima tohoto píku důsledkem oxidace. Tento posun je vysvětlen překryvem G píku s blízkým píkem D' a také přítomností dvojvazeb izolovaných funkčními skupinami oxidovaného grafenu [26].

Spektrum neukazuje žádný pík v oblasti kolem 2700 cm^{-1} , což je oblast jindy velmi silného grafenového píku G'. Tyto výsledky se kvalitativně shodují s výsledky naměřenými pro lokální anodickou oxidaci grafenu [3].

3.3.2. Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu

Ramanovo spektrum grafenu připraveného mechanickou exfoliací grafitu a následně ošetřeného vodíkovou plasmou vykazuje podobný průběh jako spektrum uvedené v teoretické části (2.3.2). Hydrogenace způsobuje vznik ostrých píků D a D'. Pík D je pozorován při 1342 cm^{-1} a je výrazně větší než pro čistý grafen s poruchami. Tento efekt je přisuzován změnou sp^2 C-C vazeb na sp^3 C-H vazby. Dále je pozorováno rozšíření a snížení píku G' vzhledem k píku G. Efekt sp^3 C-C vazeb se ve spektru neprojeví, protože je výrazně nižší než efekt zbylých sp^2 vazeb [27].

4. Experimentální část

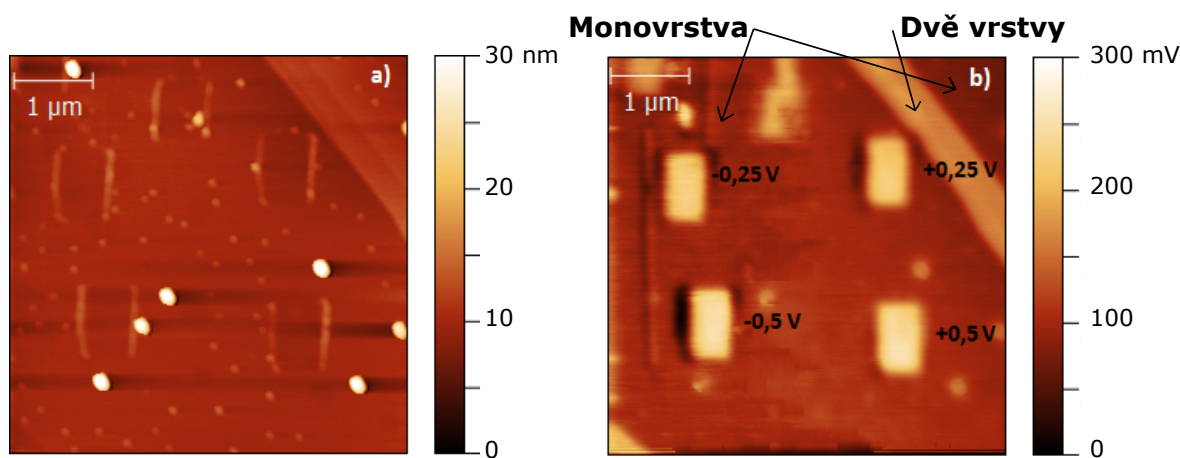
4.1. Oxidace/hydrogenace SiC grafenu

Prvním krokem experimentální části bylo vyzkoušet lokální anodickou oxidaci na grafenu vyrostlém na povrchu krystalu SiC (2.1.4). Důvodem použití tohoto vzorku k počátečním experimentům bylo to, že grafen je rozmístěn spojitě po povrchu vzorku a není tedy třeba řešit problémy s kontaktováním míst, na kterých se bude provádět experiment. SiC grafen také bývá čistější než CVD grafen. Veškerá AFM měření byla provedena na přístroji NTEGRA Prima od výrobce NT-MDT.

Vzorek SiC grafenu použitý při experimentu byl poskytnut Ing. Martinem Konečným.

Pomocí mikroskopu AFM v semikontaktním módu byla nalezena oblast grafenu dostatečně velká k provedení experimentu. Kelvinova silová mikroskopie byla v tomto kroku využita k odlišení monovrstev grafenu od oblastí s vyšším počtem vrstev.

Při prvním pokusu bylo k úpravě povrchu využito křemíkového, zlatou vrstvou pokrytého hrotu NSG10/Au o tuhosti kolem 11,7 N/m. Úprava povrchu byla dosažena skenováním povrchu v kontaktním módu hrotem s přiloženým napětím. Takto upravované oblasti měly čtvercový tvar s hranou délky 500 nm. Rychlost pohybu hrotu byla 500 nm/s, hodnota přitlačné síly (setpointu) byla 0,5, což odpovídá síle cca 200 nN. Výsledky tohoto experimentu jsou zachyceny v obrázku 4.1.



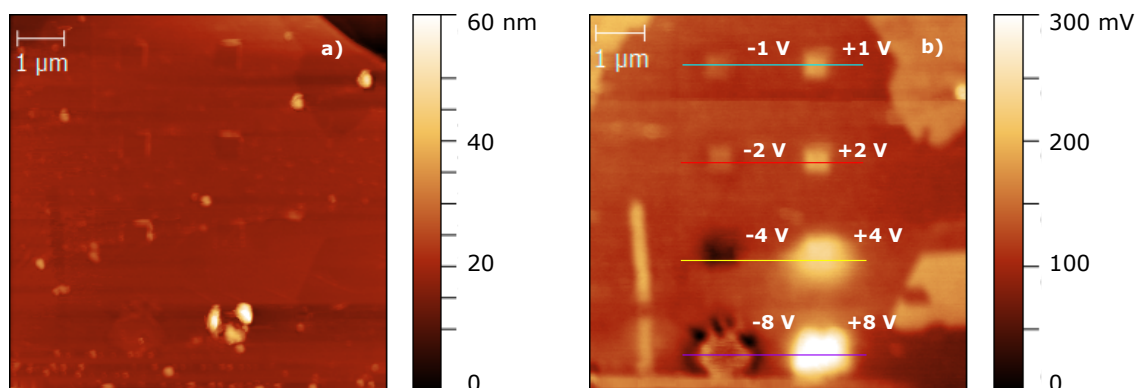
Obrázek 4.1: Úprava povrchu SiC grafenu metodou LAO hrotem NSG10/Au. Čísla v obrázku udávají napětí přiložené na hrot. a) Topografie, b) Kelvinova silová mikroskopie

Z obrázku 4.1 bylo zřejmé, že výsledek je stejný nezávisle na napětí. Následným provedením experimentu bez přiloženého napětí se ukázalo, že úprava nebyla způsobena napětím, ale že hrot NSG10/Au je příliš tuhý a v důsledku vysoké přitlačné síly ryje do povrchu vzorku.

Z tohoto důvodu se přikročilo k použití méně tuhých hrotů, přesněji hrotů typu CSG10/Au, jejichž tuhost je asi 100× menší. Obrázce vytvořené pomocí těchto hrotů byly poměrně dost odlišné od předchozích výsledků, což ukazuje na úspěšně provedenou oxidaci/hydrogenaci. Výsledky tohoto měření jsou prezentovány na obrázku 4.2. Jediný

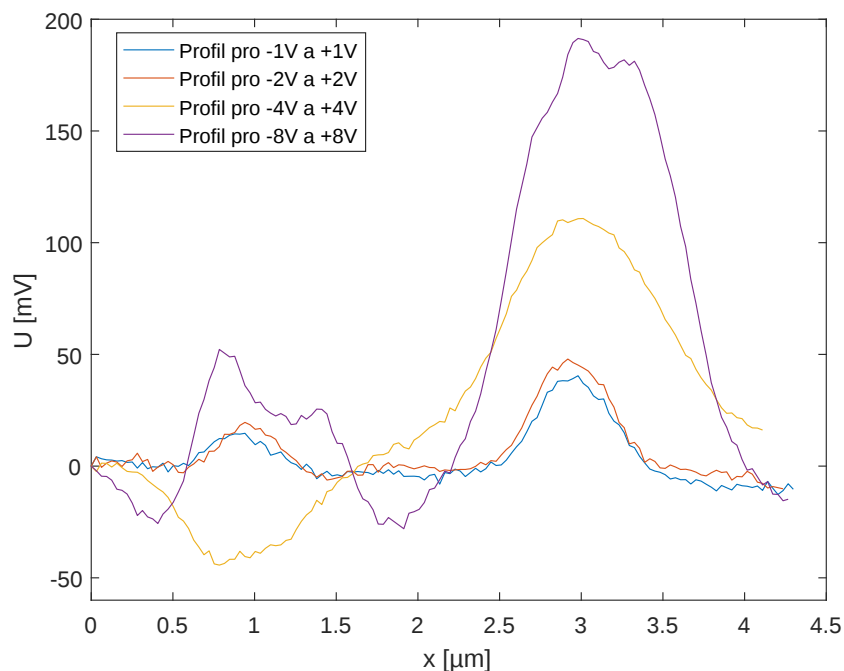
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

změněný parametr byl setpoint redukován na 0,1. Tato změna společně s výměnou hrotu znamená zhruba $200\times$ menší sílu, kterou hrot působí na vzorek, tedy $<1\text{ nN}$.



Obrázek 4.2: Úprava povrchu SiC grafenu metodou LAO hrotem CSG10/Au. Čísla v obrázku udávají napětí přiložené na hrot, barevné čáry označují linie, podle kterých se měří profil. a) Topografie, b) Kelvinova silová mikroskopie

Topografické měření uvedené na obrázku 4.2 i nadále ukazuje jistou změnu povrchu způsobenou v místě experimentu, ale Kelvinova mikroskopie ukazuje, že mezi předcházejícím a tímto pokusem jsou značné rozdíly. Především pro napětí na hrotu -4 V je patrné, že povrchový potenciál se o něco snížil. Profily jednotlivých míst z měření KPFM jsou zachyceny v obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Profil povrchových potenciálů pro jednotlivé struktury - SiC grafen.

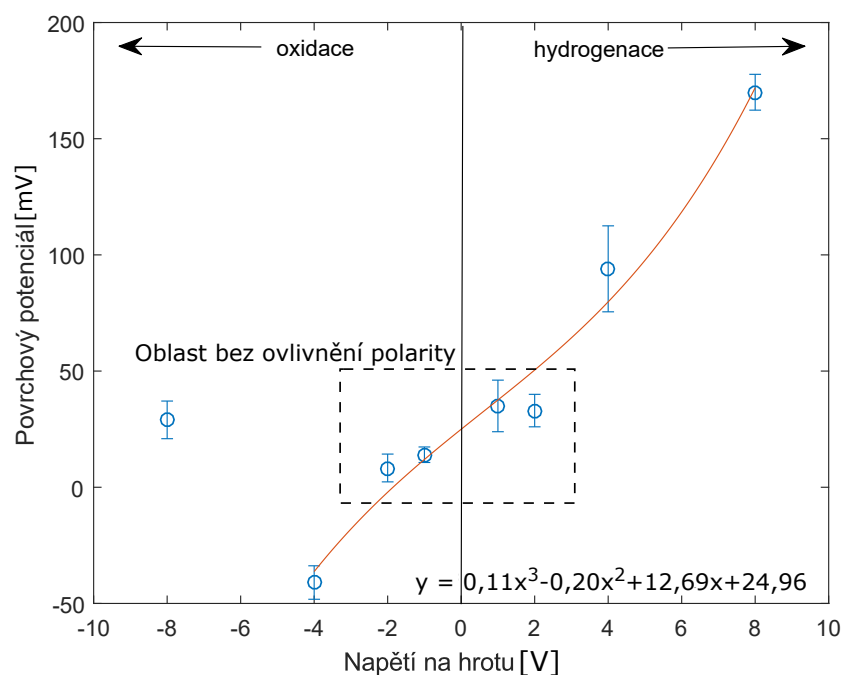
4.1. OXIDACE/HYDROGENACE SIC GRAFENU

Z profilů jednotlivých struktur je zřejmé, že napětí menší velikosti než 4 V mají v podstatě identické profily. Z této informace lze usoudit, že pro takto malá napětí nezávisí modifikace grafenu na polaritě napětí na hrotu. Napětí o velikosti 8 V se naopak zdají příliš vysoká. Obzvláště pro napětí -8 V je z obrázku 4.2 patrné, že došlo k poškození vzorku. Pro kladné napětí 8 V sice k takto výraznému poškození nedošlo, ale struktura si nezachovala původně nastavené parametry (500×500 nm) a v topografickém měření je tato oblast nejvíce ovlivněná.

Jsou to obrazce vytvořené napětím o velikosti 4 V, které vypadají nejslibněji. Při přiloženém napětí -4 V došlo k významnému poklesu povrchového potenciálu zhruba o 50 mV. Skutečnost, že se tento výsledek výrazně liší od všech ostatních experimentů naznačuje, že se podařilo vytvořit lokální vrstvu oxidovaného grafenu.

Čtverec vytvořený napětím +4 V má potenciálový rozdíl od povrchu vzorku zhruba 100 mV a jeho rozměry nejsou tak dobře definované jako pro záporné napětí. Přesto ale tyto výsledky naznačují, že se povedlo vytvořit lokální oblast hydrogenovaného grafenu.

Dále je uveden graf závislosti povrchového napětí struktur vytvořených na SiC grafenu pomocí LAO na napětí přiloženém na hrotu.

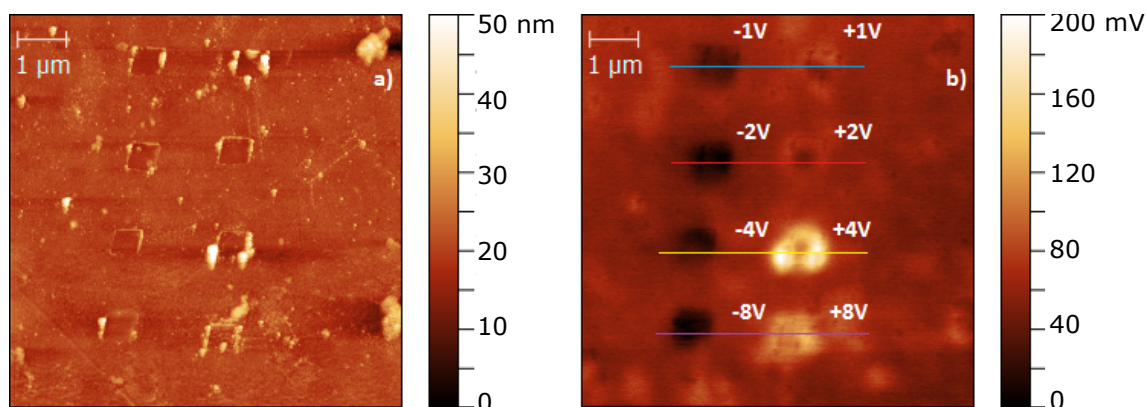


Obrázek 4.4: Graf závislosti povrchového potenciálu na přiloženém napětí mezi hrot a vzorek - SiC grafen. Statistické výpočty byly provedeny v programu Gwyddion, interpolace polynomem 3. řádu v programu Matlab.

4.2. Oxidace/hydrogenace CVD grafenu

Jako druhý typ vzorku v experimentální části byly použity monokrystaly grafenu připravené metodou CVD (2.1.3). Vzorek byl nakontaktován zlatými kontakty přivedenými mezi grafen a vrstvu SiO_2 . Tento vzorek byl poskytnut Ing. Pavlem Procházkou.

Po skenování povrchu CVD grafenu hrotem NSG10/AU nedošlo k žádné změně povrchového potenciálu, tedy nedošlo k rytí hrotu do grafenu, a proto byly hroty NSG10/AU použity k úpravě i k měření vlastností vzorku. Parametry experimentu byly nastaveny stejně jako při úspěšném pokusu na SiC grafenu - velikost útvarů byla $500 \times 500 \text{ nm}^2$, rychlost pohybu hrotu 500 nm/s a setpoint 0,1, což odpovídá síle asi 40 nN . Také napětí na hrotu mělo stejné hodnoty. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Úprava povrchu CVD grafenu metodou LAO hrotem NSG10/Au. Číslo v obrázku udává napětí přiložené na hrot, barevné čáry označují linie, podle kterých se měří profil. a) Topografie, b) Kelvinova silová mikroskopie

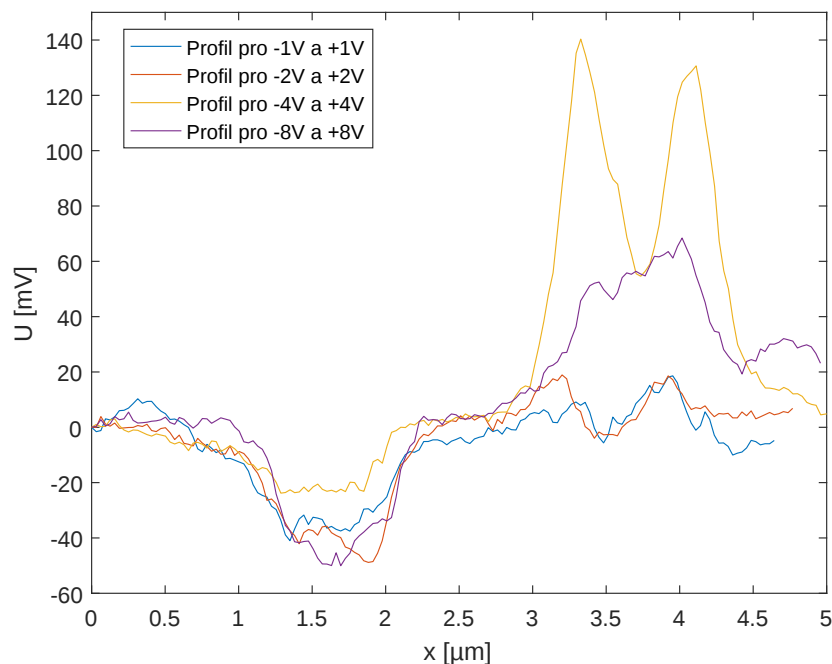
Topografické měření opět ukazuje na změny způsobené na okraji upravovaných oblastí, ale Kelvinovou mikroskopií bylo zjištěno, že mezi místy, která by měla být oxidována a těmi, která by měla být hydrogenována je značný rozdíl. Výsledky KPFM tedy naznačují, že příkopy viditelné v topografickém měření jsou způsobeny oxidací a nikoliv rytím hrotu do povrchu grafenu. Kvůli způsobu přípravy CVD grafenu je také možné, že hmota nahromaděná na okrajích obrazců je zbytkové PMMA, které ulpělo na povrchu vzorku.

Z Kelvinovy mikroskopie je vidět, že již pro nízká záporná napětí na hrotu došlo ke snížení povrchového potenciálu. Nabízí se tedy, že CVD grafen je vůči oxidaci hrotem AFM náchylnější než SiC grafen. Čtverce, které byly v kontaktu s kladným napětím však prokazují výraznější nárůst povrchového potenciálu až pro napětí o velikosti 4 V , což je výsledek, který se s SiC grafenem naopak shoduje.

Pro napětí -8 V není u CVD grafenu pozorován žádný destruktivní efekt, který se projevil pro toto napětí při předchozím experimentu. Pro kladné napětí o stejné velikosti pak není vidět žádné mimořádné topografické poškození, což je opět rozdíl oproti grafenu připravenému z SiC.

Podrobněji jsou potenciálové profily jednotlivých struktur uvedeny na obrázku 4.6.

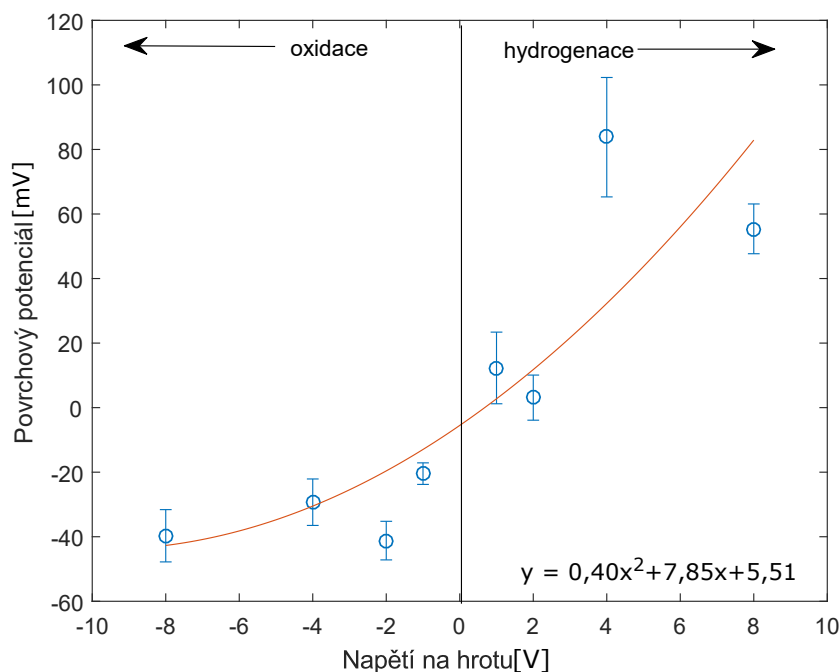
4.2. OXIDACE/HYDROGENACE CVD GRAFENU



Obrázek 4.6: Profil povrchových potenciálů pro jednotlivé struktury - CVD grafen.

Z těchto profilů je vidět, že povrchové napětí oxidovaných oblastí se pohybuje v záporných hodnotách s nejmenší hodnotou zhruba v -50 mV. Povrchový potenciál pro vyšší velikost záporného napětí vykazuje pomalý pokles.

Povrchové napětí hydrogenovaných oblastí vykazuje nárůst na okrajích struktur. Tento efekt se výrazně projevuje především pro napětí +4 V, ale lze ho pozorovat v menší míře i pro ostatní napětí. Je možné, že tento efekt je způsoben deformací grafenové struktury. Dále je zde vidět nárůst povrchového potenciálu pro vyšší napětí, ale ten není lineární, jak ukazuje graf této závislosti 4.7. Povrchový potenciál s kladným napětím zjevně roste rychleji než klesá se zápornými.



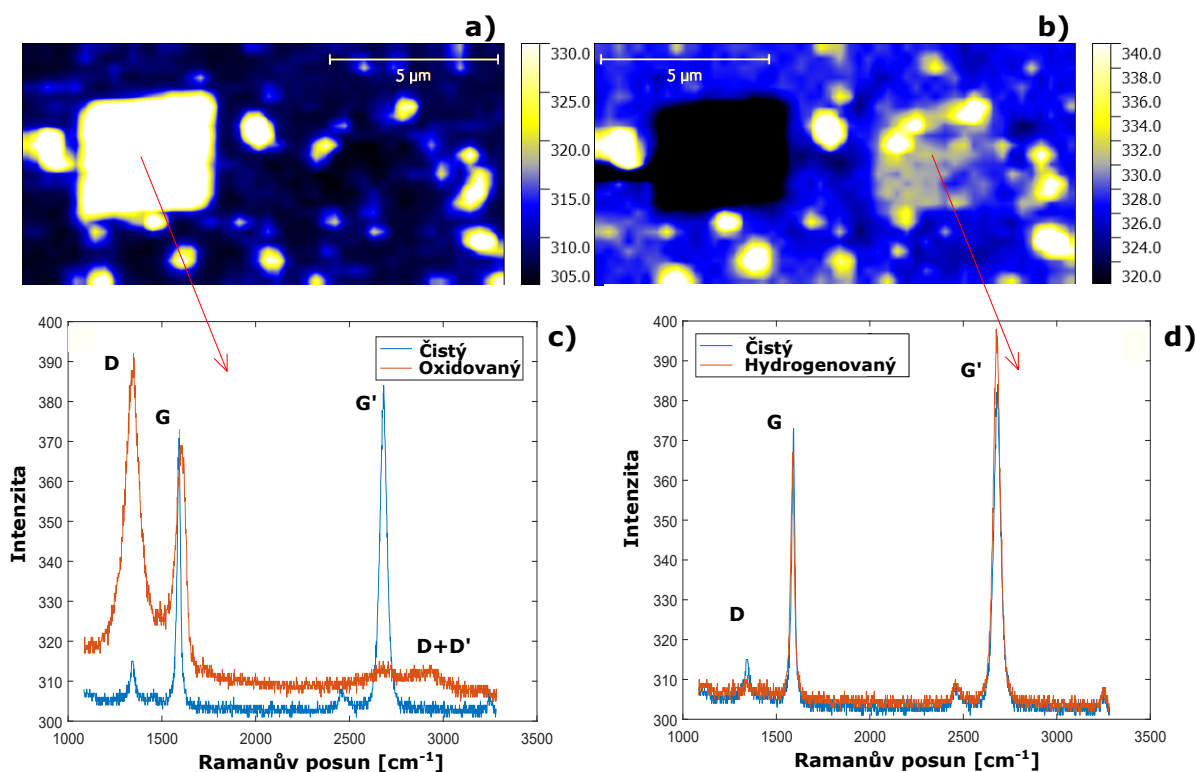
Obrázek 4.7: Graf závislosti povrchového potenciálu na přiloženém napětí mezi hrot a vzorek - CVD grafen. Statistické výpočty byly provedeny v programu Gwyddion, interpolace polynomem 2. řádu v programu Matlab.

Kelvinova silová mikroskopie u obou grafenových vzorků prokázala, že oxidací dochází ke zmenšování povrchového potenciálu a hydrogenací naopak k jeho zvyšování. Tyto výsledky korespondují se zvýšením resp. snížením povrchového potenciálu, což je v souladu s očekávanými výsledky (3.2). Kvantitativně však tyto změny nedosahují hodnot naznačených těmito předpoklady, což je průměrně 1 V u oxidace a -0,3 V u hydrogenace. Tyto velké rozdíly by mohly být vysvětleny tak, že úprava hrotem AFM byla prováděna jen z jedné strany vzorku, což mohlo způsobit menší změny výstupní práce. Kelvinova silová mikroskopie je tedy sama o sobě neschopná říct, jestli se experiment podařil, a je proto třeba využít i Ramanovy spektroskopie.

4.3. Ramanova spektroskopie

Měření pomocí AFM sice určila, že došlo k úpravě vzorků v žádaných oblastech, ale nebyla schopná s jistotou určit, došlo-li k oxidaci nebo hydrogenaci. Z tohoto důvodu bylo třeba použít Ramanovy spektroskopie. Protože tato metoda nedosahuje takového rozlišení jako atomární mikroskop bylo třeba za účelem této části experimentu vytvořit větší struktury. Na povrchu CVD grafenu byly vytvořeny dva čtverce o rozměrech $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Jeden čtverec byl oxidován napětím na hrotu -8 V a druhý hydrogenován napětím 8 V. Rychlost pohybu hrotu byla 500nm/s. Čtverec, který byl oxidován byl posléze pozorovatelný v optickém mikroskopu, totéž ale neplatí pro hydrogenovaný čtverec.

Ramanovská měření byla provedena na přístroji NT-MDT NTEGRA Spectra. Výsledky těchto měření jsou uvedeny na obrázku 4.8.



Obrázek 4.8: Ramanovská spektra útvarů vytvořených pomocí LAO na CVD grafenu. a) Graf intenzity píku D, b) Graf intenzity píku G', c) Porovnání spektra oxidovaného a čistého grafenu, d) Porovnání spektra hydrogenovaného a čistého grafenu

Z Ramanova spektra pro oxidovaný útvar jsou na první pohled vidět výrazné změny oproti čistému CVD grafenu. Zaprvé je pozorován výrazný nárůst píku D a to jak co se intenzity týče, tak také šířky. Tento pík běžně nese informaci o počtu poruch hexagonální grafenové struktury. Vzhledem k odlišné struktuře oxidovaného a čistého grafenu je tento výsledek očekávatelný, protože vložení odlišné struktury do pravidelné mřížky musí nutně způsobit poruchy. Další zjevnou změnou je výrazné zeslabení píku G'. Tato změna indikuje výrazně pozměněnou atomovou strukturu v oblasti oxidace. Změna G píku sice není tak zjevná jako pro ostatní píky, ale při bližší inspekci se pozoruje, že došlo nejen k mírnému

zeslabení intenzity, ale především k mírnému posunu tohoto píku a to o sice o 10 cm^{-1} . Poslední změnou je pak vznik D+D' píku, který je také ukazatelem defektů. Tyto výsledky se kvalitativně shodují s výsledky dosaženými dříve (3.3.1).

V případě hydrogenovaného grafenu došlo k výrazně méně drastickým změnám v Ramanově spektru. I přesto však pozorujeme změnu poměru intenzity píků G a G'. Zatímco před provedením hydrogenace byl poměr výšky G píku k píku G' zhruba 6:7 po provedení hydrogenace se tento poměr změnil až na 2:3, což je změna dostatečně velká na to, aby se nedala považovat za náhodu. Chování D píku je však jiné, než by se dalo čekat. Intenzita D píku pro hydrogenovaný grafen je srovnatelná, ne-li dokonce nižší než pro grafen čistý. Tento výsledek je překvapivý, protože by se dalo čekat, že dojde k výraznému nárůstu intenzity ze stejných důvodů jako u oxidovaného grafenu. Předchozí výsledky tento předpoklad také splňují (3.3.2). Nízká intenzita píku D spolu s absencí píků D' a D+D' naznačují, že změna spektra buď nebyla způsobena hydrogenací, nebo byla hydrogenace minimální.

5. Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo vytvořit lokální oblasti hydrogenovaného a oxidovaného grafenu úpravou grafenu pomocí AFM pro různá napětí mezi hrotem AFM a vzorkem. Upravené oblasti dále měly být charakterizovány pomocí Kelvinovy silové mikroskopie a Ramanovy spektroskopie.

K experimentu byly použity dva vzorky. První byl grafen připraven pomocí termální dekompozice SiC a druhý byl monokrystal CVD grafenu. Oba vzorky byly modifikovány zlatou vrstvou pokrytými křemíkovými AFM hroty, na kterých bylo přiloženo napětí v rozmezí -8 V až 8 V. Rozměry takto upravovaných oblastí byly $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

SiC grafen se ukázal být poměrně náchylný k mechanickému poškození hrotem AFM. Přesto se ale podařilo provést jeho úpravu bez znehodnocení vzorku. Kelvinova silová mikroskopie ukázala, že pro provedení oxidace je třeba napětí na hrotu o velikosti větší než 2 V. Dále ukázala, že oxidace má za následek zmenšení povrchového potenciálu vzorku. Hydrogenace se na stejném vzorku výrazněji projevila také až pro napětí na hrotu větší než 2 V, ale pravděpodobně slaběji probíhá už pod touto hladinou.

CVD grafen reagoval na oxidaci už pro napětí na hrotu o hodnotě -1 V. Se zvyšující velikostí záporného napětí se povrchový potenciál oxidované oblasti dále mírně zmenšoval. Pro kladná napětí na hrotu probíhala hydrogenace už od 1 V a s rostoucím napětím byl pozorován nárůst povrchového potenciálu.

Ramanova spektroskopie byla provedena na CVD grafenu hydrogenovaném a následně oxidovaném na oblastech o rozměrech $3 \times 3 \text{ } \mu\text{m}^2$. Oxidovaný grafen zaznamenal prudký nárůst D píku, který provází defekty krystalové struktury, a zároveň strmý pokles píku G', což naznačuje výraznou změnu atomární struktury. Tyto změny se poměrně dobře shodují s dříve pozorovanými výsledky [3]. Hydrogenovaný grafen zaznamenal změnu poměru píků G a G', což je také výsledek pozorovaný už dříve [3]. Nedošlo u něj však k výraznému nárůstu píku D ani objevu dalších typických píků.

Společně tyto výsledky naznačují, že se podařilo provést lokální oxidaci pomocí hrotu AFM, avšak hydrogenace při opačném napětí nebyla prokázána.

Literatura

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S.: The rise of graphene. In *Nature materials*, 6, 2007, p. 183-191. DOI:10.1038/nmat1849.
- [2] Castro Neto, A. H. et al.: The electronic properties of graphene. In *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 2009, p. 109-162. ISBN 9780080431529.
- [3] Byun, I. et al.: Nanoscale lithography on monolayer graphene using hydrogenation and oxidation. In *ACS Nano*, 5(8), p. 6417-6424, 2011, ISBN: 1936-0851.
- [4] Bartošík, M. et al.: Selective Growth of Metallic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation. In *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(10), p. 5887-5890, 2009, DOI:10.1166/jnn.2009.1251
- [5] Eletsii, A. et al.: Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. In *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 54(3), p. 227-258, 2011, ISBN: 1063-7869
- [6] Sofo, J., Chaudhari, A., Barber, G.: Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. In *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(15), p. 1-4, 2007, ISBN: 1098-0121
- [7] Stankovich, S. et al.: Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. In *Carbon*, 45(7), p. 1558-1565, 2010, ISBN: 0008-6223
- [8] Tsai, J. et al.: Fabrication of Resistive Random Access Memory by Atomic Force Microscope Local Anodic Oxidation. In *Nano*, 10(2), p. 1550028, 2015, ISSN: 1793-2920
- [9] Breyer, D. et al.: The chemistry of graphene oxide. In *The Royal Society of Chemistry*, 39(1), p. 228-240, 2010, DOI: 10.1039/B917103G
- [10] He, H. et al.: A new structural model for graphite oxide. In *Chemical Physics Letters*, 287, p. 53-56, 1998, ISBN: 0009-2614
- [11] NPTEL [online], [cit. 20.04.2017]. Dostupné z: <http://nptel.ac.in/courses/102103044/module3/lec19/4.html>
- [12] Nanotechnology Information - AZoNano.com [online], [cit. 20.04.2017]. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3010#2>
- [13] Meyer, E.: Atomic force microscopy. In *Progress in Surface Science*, 41(1), p. 3-49, 1992, DOI: 10.1016/0079-6816(92)90009-7
- [14] García, R., Pérez, R.: Dynamic atomic force microscopy methods. In *Surface Science Reports*, 47, p. 197-301, 2002, ISBN: 3491806070
- [15] Chuang, M. et al.: Local anodic oxidation kinetics of chemical vapor deposition graphene supported on a thin oxide buffered silicon template. In *Carbon*, 54, p. 336-342, 2013, ISBN: 0008-6223

LITERATURA

- [16] Melitz, W. et al.: Kelvin probe force microscopy and its application. In *Surface Science Reports*, 66(1), p. 1-27, 2011, ISSN: 0167-5729
- [17] Smith, E.: Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. 2013, Wiley, ISBN: 1118681320
- [18] Malard, L. et al.: Raman spectroscopy in graphene. In *Physics Reports*, 473, p. 51-87, 2009, ISBN: 0370-1573
- [19] Masubuchi, S. et al.: Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. In *Applied Physics Letters*, 94(8), p. 082107, 2009, ISBN: 0003-6951
- [20] Masubuchi, S., Arai, M., Machida, T.: Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene. In *Nano Letters*, 11(11), p. 4542-4546, 2011, ISBN:1530-6984
- [21] Weng, L. et al.: Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. In *Applied Physics Letters*, 93(9), p. 67-70, 2008, ISBN: 00036951
- [22] Kumar, P., Bernardi, M., Grossman, J.: The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide. In *ACS Nano*, 7(2), p. 1638-1645, 2013, ISBN: 1936-0851
- [23] Takahashi, T., Tokailin, H., Sagawa, T.: Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite. In *Physical Review B*, 32(12), p. 8317-8324, 1985, DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8317
- [24] Mattausch, A., Pankratov, O.: Ab initio study of graphene on SiC. In *Physical Review Letters*, 7, p. 1-4, 2007, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.076802
- [25] Eren, B. et al.: Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate. In *Applied Physics Letters*, 102(7), p. 1-5, 2013, DOI: 10.1063/1.4793197
- [26] Ramesha, G., Sampath, S.: Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study. In *Applied Physics Letters*, 102(7), p. 1-5, 2013, DOI: 10.1063/1.4793197
- [27] Elias, D. C. et al.: Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. In *Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), p. 7985-7989, 2009, DOI: 10.1021/jp811377n

6. Seznam použitých zkratek a symbolů

CVD	Chemical Vapor Deposition Depozice z plynné fáze
AFM	Atomic Force Microscopy Mikroskopie atomárních sil
PMMA	Polymethyl methacrylate Polymetylmetakrylát
LAO	Local Anodic Oxidation Lokální anodická oxidace
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy Kelvinova silová mikroskopie
DFT	Density functional theory Teorie funkcionálu hustoty