



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 GRAFENU PŘIPRAVENÉHO METODOU CHEMICKÉ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

SELECTIVE HYDROGENATION OF GRAPHENE PREPARED BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Kovařík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Štěpán Kovařík**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Bartošik, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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 grafenu připraveného metodou chemické depozice z plynné fáze

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je dvoudimenzionální materiál skládající se z uhlíkových atomů uspořádaných v hexagonální mřížce. Z elektrického hlediska lze na grafen nahlížet jako na polovodič s nulovým zakázaným pásem. A právě nepřítomnost zakázaného pásu v grafenu v okolí Fermiho hladiny představuje omezení pro jeho využití v celé řadě elektrických zařízení (například v polem řízených tranzistorech FET), kde kontrola vodivosti prostřednictvím zakázaného pásu hraje velmi důležitou roli. Ukázalo se, že částečné narušení ideální hexagonální mřížky grafenu různými defekty vede k narušení symetrie mřížky, což umožňuje vznik zakázaného pásu. Jednou z možností, jak takový zakázaný pás v grafenu vytvořit, je hydrogenace, kdy adsorbované atomy vodíku jsou kovalentně navázány k uhlíkovým atomům v mřížce.

Hlavním cílem této bakalářské práce je dosažení řízené lokální hydrogenace grafenu připraveného depozicí z plynné fáze a jeho následná charakterizace pomocí Kelvinovské silové mikroskopie (KPFM), vodivostní mikroskopie atomárních sil (cAFM) a Ramanovy spektroskopie. Dále se práce zaměří na možnost využití ozařování elektronovým svazkem pro zpětnou lokální dehydrogenaci grafenu.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte literární rešerši uvedené problematiky.
2. Provedte selektivní (lokální) hydrogenaci (CVD) grafenu s využitím atomárního zdroje vodíku a polymethylmetakrylátové (PMMA) masky připravené pomocí elektronové litografie.
3. Analyzujte hydrogenovaný grafen pomocí Kelvinovy silové mikroskopie, vodivostního AFM a pomocí Ramanovy spektroskopie.
4. Zvažte možnost využití metody ozařování elektronovým svazkem k dosažení zpětné lokální dehydrogenace grafenu.

Seznam literatury:

R. Balog et al., Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption, *Nature Materials* 9, 315-319 (2010), DOI: 10.1038/nmat2710.

D. C. Elias et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane, *Science* 323, 610-613 (2009), DOI: 10.1126/science.1167130.

W. K. Lee et al., Patterning Magnetic Regions in Hydrogenated Graphene Via E-beam Irradiation, *Advance Materials* 27(10), 1774-1778 (2015), DOI: 10.1002/adma.201404144.

B. Eren et al., Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate, *Applied Physics Letters* 102, 071602 (2013), DOI: 10.1063/1.4793197

Sadewasser, Sascha, and Thilo Glatzel, *Kelvin probe force microscopy: measuring and compensating electrostatic forces*. Vol. 48. Springer Science & Business Media, 2011. DOI: 10.1007/978-3-6-2-22566-6.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Kontrolované otevírání pásu zakázaných energií v grafenu je jednou z dovedností nutných pro aplikaci grafenu v elektronice. Jednou z možností jak otevřít pás zakázaných energií je hydrogenace grafenu. V této práci se zabýváme lokální hydrogenací grafenu vyrobeného metodou depozice z plynné fáze na Si/SiO₂ substrátu. Hydrogenace byla prováděna zdrojem atomárního vodíku. Pro lokalizaci hydrogenace jsme využili polymetylmetakrylátovou masku připravenou pomocí elektronové litografie. Přítomnost struktur tvořených hydrogenovaným grafenem jsme prokázali Ramanovou spektroskopií, Kelvinovou silovou mikroskopií a lokálním měřením elektrické vodivosti. Všechny tři metody potvrdily lokální hydrogenaci grafenu.

Klíčová slova

KPFM, AFM, grafen, hydrogenovaný grafen, PF-TUNA

Abstract

Controlled bandgap opening is one of the skills necessary for the application of graphene in electronics. The graphene hydrogenation is one of the possible ways to open the bandgap. In this work we deal with local hydrogenation of graphene prepared by chemical vapour deposition on a Si/SiO₂ substrate. The hydrogenation was performed by atomic source of hydrogen and polymethyl methacrylate pattern was used for localization of hydrogenated structures on graphene. The pattern was prepared by electron beam lithography. The presence of structures formed by hydrogenated graphene was investigated by Raman spectroscopy, Kelvin probe force microscopy and PeakForce tunneling atomic force microscopy. All three methods have confirmed the local hydrogenation of graphene.

Keywords

KPFM, AFM, graphene, hydrogenated graphene, PF-TUNA

KOVAŘÍK, Š. *Selektivní hydrogenace grafenu připraveného metodou chemické depozice z plynné fáze*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 28 s. Vedoucí Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D. a veškeré poklady, ze kterých jsem čerpal jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne

.....
Štěpán Kovařík

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za nespočetné konverzace nad otázkami mé bakalářské práce. Děkuji také Ing. Martinu Konečnému za velkou pomoc při měření Ramanovy spektroskopie. Za hydrogenaci vzorků děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. Za přípravu CVD grafenu děkuji Ing. Pavlu Procházkovi a Ing. Jakubu Piastkovi. V neposlední řadě jsem vděčný za přátelskou atmosféru Ústavu fyzikálního inženýrství.

Štěpán Kovařík

Část práce byla provedena ve sdílených laboratořích výzkumné infrastruktury CEITEC Nano, CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

	2
	3
.....	3
.....	4
.....	6
.....	6
.....	6
.....	8
	11
.....	11
.....	11
.....	11
	14
.....	14
.....	14
.....	14
.....	15
	17
.....	17
.....	17
.....	18
.....	18
.....	19
.....	20
.....	21
.....	23
	25
	26
	28

1. Úvod

V současné době je velká snaha o nalezení alternativy ke křemíku jako materiálu pro výrobu elektronických součástí, neboť nárůst výkonu a miniaturizace křemíkových struktur již naráží na fyzikální limity použitých materiálů. Jednou z možných alternativ může být grafen. Grafen je 2D struktura tvořená atomy uhlíku uspořádanými v šestiúhelníkové síti. Takto vytvořený krystal má pro elektroniku zvláště zajímavé vlastnosti. Poskytuje možnost řídit množství a charakter nosičů náboje pomocí vnějšího elektrického pole a současně má výjimečně vysokou pohyblivost nosičů náboje [], která je nutná pro efektivní funkčnost elektronických struktur s malými rozměry.

Jednou z charakteristik polovodiče je šířka pásu zakázaných energií. Čistý nedopovaný grafen má v okolí Fermiho meze nulový pás zakázaných energií []. Avšak pro využití v digitální technologii je nutná existence pásu zakázaných energií, aby bylo možné vyrobit prvek, který při určitém přiloženém napětí nevede žádný elektrický proud. Existuje několik způsobů jak vytvořit pás zakázaných energií v okolí Fermiho meze nedopovaného grafenu. Jedním z vhodných způsobů pro rozsáhlou výrobu je adsorbce vodíku na povrch grafenu. Výhodou otevírání pásu zakázaných energií pomocí vodíku je nastavitelná šíře zakázaného pásu v závislosti na množství adsorbovaného vodíku a značná stabilita vzniklé struktury.

Tato bakalářská práce je věnována lokální modifikaci grafenu pomocí vodíku a následné charakterizaci pomocí tří metod. V první části jsou vysvětleny základní principy použitých metod s důrazem na široce rozšířené metody rastrovací sondové mikroskopie. V následující části je stručný popis struktury grafenu a grafenu modifikovaného vodíkem. V poslední části jsou uvedeny dosažené experimentální výsledky.

Hlavním cílem je připravit lokálně hydrogenovaný grafen na izolujícím substrátu. Dalším úkolem je charakterizovat rozdíl mezi grafenem modifikovaným vodíkem a grafenem bez modifikace pomocí Ramanovy spektroskopie citlivé na defekty ve struktuře, Kelvinovy silové mikroskopie citlivé na výstupní práci a elektrické náboje a vodivostní mikroskopie atomárních sil citlivé na lokální elektrickou vodivost. Posledním úkolem je zvážit a případně provést lokální dehydrogenaci pomocí elektronového svazku.

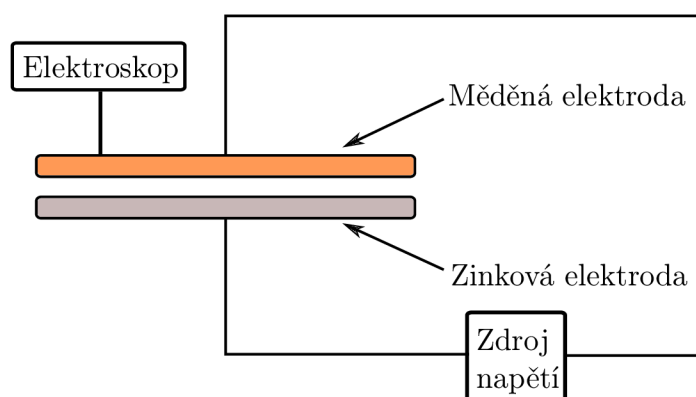
2. Kelvinova silová mikroskopie

Metody rastrovací sondové mikroskopie (SPM - Scanning Probe Microscopy) spočívají v měření interakce malé sondy se vzorkem v mnoha bodech zkoumaného vzorku, čímž vzniká mapa zkoumané interakce v dané oblasti. Pomocí SPM je možné charakterizovat mechanické, elektrické, magnetické, optické a mnohé další vlastnosti vzorků.

Kelvinova silová mikroskopie (KPFM - Kelvin Probe Force Microscopy) je jednou z metod rastrovací sondové mikroskopie sloužící k lokálnímu měření rozdílu kontaktních potenciálů vzorku a sondy mikroskopu. V dnešní době je široce využívána pro charakterizaci elektrických vlastností povrchu [,]. Hlavní předností je laterální rozlišení až na atomární úroveň [] a značné rozlišení v detekovaném rozdílu potenciálů ~ 10 meV [].

2.1. Historie

Základní princip KPFM vychází z makroskopické Kelvinovy sondy, poprvé použité W. Thomsonem v roce 1881 pro měření kontaktního potenciálu mezi měděnou a zinkovou elektrodou []. Schéma experimentu je uvedeno na obrázku .



Obrázek 2.1: Schéma Kelvinovy sondy pro měření kontaktního potenciálu

Měření spočívalo v nastavení napětí mezi měděnou a zinkovou deskou tak, aby výsledná nábojová hustota na povrchu desek byla nulová. Nastavené napětí v rovnováze je rovno rozdílu kontaktního potenciálu mezi měděnou a zinkovou elektrodou. Hlavní nevýhodou Kelvinovy sondy je značná experimentální náročnost přesného měření náboje.

V roce 1932 W. A. Zisman upravil Kelvinovu sondu nahrazením jedné z pevně umístěných elektrod elektrodou vibrující []. Po této úpravě se již nedetekoval přímo náboj na elektrodě, což je značně problematické, ale detekoval se střídavý elektrický signál. Signál vznikal v důsledku změny kapacity deskového kondenzátoru tvořeného deskami ze zkoumaných materiálů. Pro zesílení signálu bylo možné použít elektronkový zesilovač, čímž se značně zvýšila citlivost přístroje. Zesílený signál se minimalizoval připojením napětí na kondenzátor o velikosti rozdílu kontaktních potenciálů s opačnou polaritou, čímž se vyrovnal náboj na deskách kondenzátoru, a tudíž amplituda detekovaného signálu klesla na nulu.

¹V roce 1892 povýšen do šlechtického stavu jako lord Kelvin z Largs.

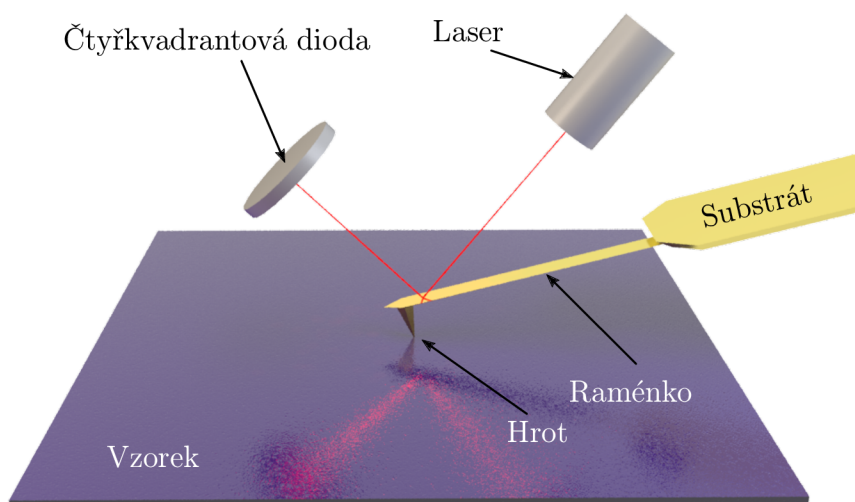
2.2. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Touto metodou lze detekovat rozdíly kontaktního potenciálu řádu 10^{-6} V. Nedostatek této metody spočívá především v měření průměrné hodnoty kontaktního potenciálu přes celou desku kondenzátoru. Plochu elektrod kondenzátoru nelze libovolně zmenšovat, protože se zmenšující se plochou kondenzátoru klesá amplituda detekovaného signálu.

Při KPFM se vibrující deska kondenzátoru nahradí ostrým hrotem sondy mikroskopu atomárních sil, druhou elektrodou je samotný vzorek. Dále se nedetekuje střídavý elektrický signál z kondenzátoru o proměnné kapacitě, ale detekuje se přímo síla působící mezi hrotem a vzorkem. Měření sil velikosti řádu 10^{-18} N umožnil až objev mikroskopie atomárních sil (AFM - Atomic Force Microscopy) v roce 1986 []. Metoda KPFM byla poprvé představena v roce 1991 [].

2.2. Mikroskopie atomárních sil

AFM je metoda určování topografie povrchu na základě měření sil působících mezi sondou a vzorkem. Sonda je tvořena substrátem $\sim 1 \times 2$ mm, ze kterého vystupuje raménko ~ 100 μ m, na jehož konci se nachází ostrý hrot s koncovým poloměrem ~ 10 nm. Schéma sondy v blízkosti povrchu je znázorněno na obrázku č. . Působením sil od povrchu



Obrázek 2.2: Schéma uspořádání mikroskopu AFM v okolí povrchu vzorku

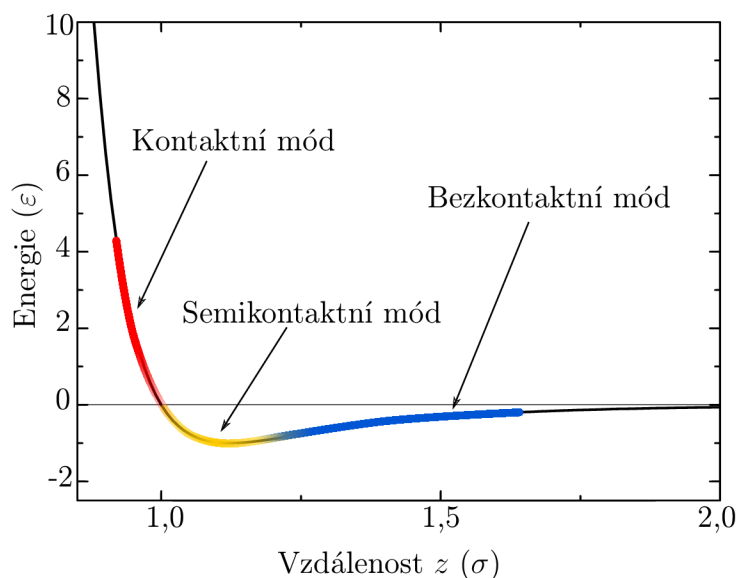
vzorku na hrot se mění prohnutí raménka nebo vlastní frekvence kmitů sondy. Oba vlivy působení povrchu na sondu lze měřit pomocí odrazu laserového paprsku od raménka sondy. Odražený paprsek dopadá na čtyřkvadrantovou diodu, z jejíhož signálu lze určit přesnou polohu dopadu laserového paprsku, tudíž výchylku raménka.

Závislost potenciální energie na vzdálenosti konce hrotu od povrchu z lze aproximovat Lenard-Jonesovým potenciálem 12-6 (), který popisuje interakci dvou atomů.

$$V(z) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

Významy jednotlivých konstant jsou ukázány v grafu na obrázku .

2. KELVINOVA SILOVÁ MIKROSKOPIE



Obrázek 2.3: Graf závislosti potenciální energie na vzdálenosti hrotu od vzorku dle Lenard-Jonesova potenciálu. Konstanta σ určuje vzdálenost s nulovou potenciální energií a ϵ určuje hloubku vzniklé potenciálové jámy. Barevně jsou vyznačeny oblasti ve kterých se pohybuje hrot při měření v jednotlivých módech AFM.

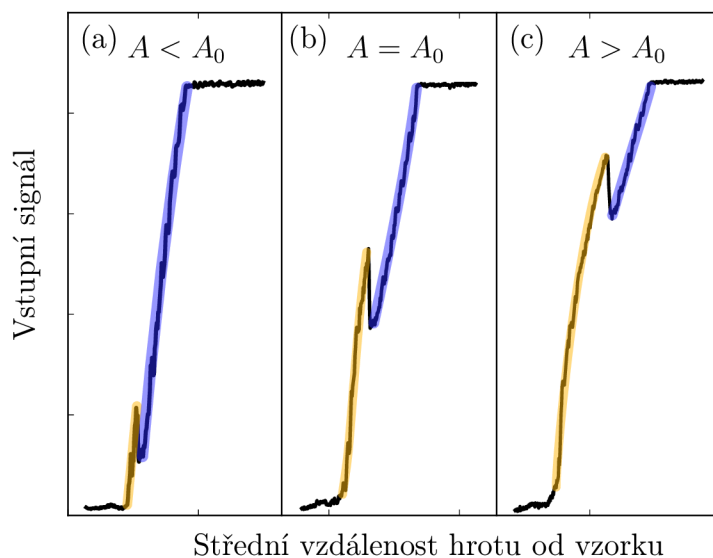
Dle oblasti potenciálu, ve které se během měření pohybuje hrot, lze rozdělit AFM na kontaktní a bezkontaktní mód. Kontaktní mód pracuje v oblasti označené na obrázku červenou barvou a bezkontaktní v oblasti označené barvou modrou. Třetím módem je mód semikontaktní, který pracuje v oblasti označené barvou žlutou.

Pro měření topografie během KPFM se nejčastěji používá mód semikontaktní nebo bezkontaktní. Kontaktní mód by třením hrotu o zkoumaný povrch znehodnotil měření kontaktního potenciálu na izolujících vzorcích [].

Během měření topografie v semikontaktním nebo bezkontaktním módu je sonda mechanicky rozkmitávána, nejčastěji pomocí piezoelektrického krystalu, na frekvenci blízké k vlastní rezonanční frekvenci sondy. Volbou velikosti amplitudy kmitů hrotu lze upřednostnit bezkontaktní nebo semikontaktní mód měření. Dalším faktorem ovlivňujícím mód je střední vzdálenost hrotu od vzorku, jejíž hodnotu lze nastavit pomocí zpětné vazby []. Vstupní signál zpětné vazby je úměrný amplitudě oscilací raménka, která závisí na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku. V systému zpětné vazby se minimalizuje rozdíl požadované hodnoty vstupního signálu a detekované hodnoty signálu pomocí nastavení střední vzdálenosti hrotu od vzorku. Střední hodnota vzdálenosti hrotu od vzorku je nastavována pomocí piezoelektrického krystalu, tudíž topografii vzorku lze určit z přiloženého napětí na piezoelektrický krystal.

Závislosti signálu vstupujícího do zpětné vazby na relativní změně střední vzdálenosti hrotu a vzorku jsou na obrázku . Maxima jednotlivých křivek odpovídají hodnotám signálu detekovanému při volných kmitěch hrotu. Minima odpovídají signálu detekovanému v situaci, kdy je hrot v kontaktu s povrchem. Vzdálenost hrotu od vzorku, ve které dochází k přechodu z bezkontaktního módu do semikontaktního zjevně závisí na volbě velikosti amplitudy volných kmitů.

2.3. ZÁKLADNÍ PRINCIP KPFM



Obrázek 2.4: Závislost signálu vstupujícího do zpětné vazby na střední vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem pro tři nastavení amplitudy A volných kmitů hrotu ve velké vzdálenosti od vzorku. Amplituda volných kmitů je volena (a) nejmenší, (b) střední a (c) největší. Oblast bezkontaktního módu je vyznačena modrou barvou a semikontaktního žlutou barvou.

2.3. Základní princip KPFM

KPFM je metoda, při níž se měří pomocí AFM topografie a následně nebo současně se měří rozdíl kontaktních potenciálů (CPD - Contact Potential Difference) mezi hrotem a vzorkem. Je-li rozdíl kontaktních potenciálů měřen současně s topografií vzorku nebo až následně, dělíme KPFM na jednopřechodové (single pass) a dvoupřechodové (second pass). Ze znalosti CPD a výstupní práce hrotu lze určit lokální výstupní práci ($E_v - E_f$) vodivých vzorků, případně rozdělení náboje v blízkosti povrchu vzorku.

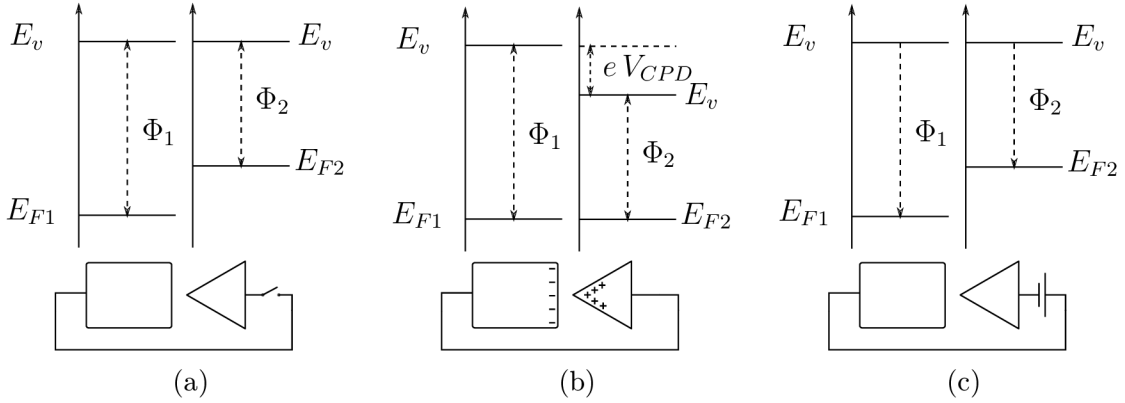
2.3.1. Kontaktní potenciál

Pokud elektricky spojíme dva materiály s různou výstupní prací, vytvoří se mezi nimi napětí V_{CPD} v důsledku přesunu nosičů náboje z materiálu s vyšší Fermiho energií E_{F2} do materiálu s nižší Fermiho energií E_{F1} (obrázek). Přesunem nosičů náboje dojde k vyrovnání Fermiho energií. Pokud mezi materiály přiložíme napětí opačné polarity k V_{CPD} náboje na obou materiálech se vyrovnají (obrázek) a síly působící mezi nimi zaniknou.

2.3.2. Měření rozdílu kontaktních potenciálů pomocí KPFM

Během měření CPD pomocí KPFM je hrot umístěn v konstantní vzdálenosti $\sim 10 - 200$ nm nad povrchem vzorku, aby podíl van der Waalových sil na celkové interakci hrotu se vzorkem byl minimální. Na vzdálenosti hrotu od vzorku závisí rozlišení KPFM, které s rostoucí vzdáleností klesá. Je vhodné volit nejmenší možnou vzdálenost, kdy již

2. KELVINOVA SILOVÁ MIKROSKOPIE



Obrázek 2.5: Schématické znázornění význačných energiových hladin během měření KPFM, kde vzorek a hrot jsou (a) elektricky nespojené; (b) elektricky spojené a (c) s přiloženým napětím o velikosti $-V_{CPD}$.

nejsou pozorovatelné artefakty z topografie. Mezi hrot a vzorek je přivedeno budící napětí s časovou závislostí:

$$V_b(t) = V_{DC} + V_{AC} \sin(2\pi ft), \quad (2.2)$$

kde V_{DC} je stejnosměrné napětí a V_{AC} amplituda střídavé složky s frekvencí f . Pokud systém hrot-povrch budeme uvažovat jako kondenzátor, kde jednou elektrodou je sonda a druhou povrch vzorku, můžeme zapsat energii takto tvořeného kondenzátoru jako:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} C(z) [V_b(t) - V_{CPD}]^2 \\ &= \frac{1}{2} C(z) \left\{ (V_{DC} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} + 2(V_{DC} - V_{CPD}) \sin(2\pi ft) - \frac{V_{AC}^2}{2} \cos(4\pi ft) \right\}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Tudíž síla působící na desky ve směru normály k povrchu vzorku je dána vztahem:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left\{ \Delta V^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} + 2\Delta V \sin(2\pi ft) - \frac{V_{AC}^2}{2} \cos(4\pi ft) \right\}, \quad (2.4)$$

kde $\Delta V = V_{DC} - V_{CPD}$. Elektrická síla působící na sondu obsahuje tři složky, jejichž velikost se mění v čase s frekvencí 0, f a $2f$

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left(\Delta V^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right) \quad (2.5)$$

$$F_f = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} \Delta V \sin(2\pi ft) \quad (2.6)$$

$$F_{2f} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{V_{AC}^2}{4} \cos(4\pi ft) \quad (2.7)$$

Konstantní síla daná vztahem () je při měření elektrických vlastností nežádoucí, neboť přispívá k topografickému signálu při měření jednorůchodovou metodou. Síla oscilující s frekvencí f () je detekována při mikroskopii elektrostatických sil (EFM - Electrostatic Force Microscopy). V případě KPFM se detekuje síla oscilující s frekvencí f a pomocí zpětné vazby, která minimalizuje ΔV nastavením V_{DC} , se hledá minimum její amplitudy. Síla s frekvencí $2f$ se detekuje při provádění Rastrovací kapacitní mikroskopie (SCM - Scanning Capacitance Microscopy).

2.3. ZÁKLADNÍ PRINCIP KPFM

2.3.3. Metody měření KPFM

Síla $F_f(z_0, t)$ je periodická s frekvencí f a amplitudou $A_f(z) = \left. \frac{\partial C(z)}{\partial z} \right|_z \Delta V$. Pohyb sondy lze aproximovat pomocí harmonických buzených kmitů oscilátoru za předpokladu malých výchylek z rovnovážné polohy z_0 . Amplitudu elektrické síly lze aproximovat konstantní hodnotou $A_f(z_0)$. Pohybová rovnice sondy v této aproximaci má tvar:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{F_f}{m} = \frac{A_f(z_0)}{m} \sin(\omega_b t), \quad (2.8)$$

kde konstanty ω_b , ω_0 a Q jsou vyjádřeny vztahy $\omega_b = 2\pi f$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ a $Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma}$, ve kterých k označuje tuhost raménka, m hmotnost raménka a γ koeficient hydrodynamického útlumu prostředí. Řešení rovnice () je vztah pro výchylku z rovnovážné polohy v závislosti na čase:

$$z(t) = C_1 \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q}t\right) \sin(\omega_r t + C_2) + A \sin(\omega_b t + \theta_0), \quad (2.9)$$

kde první člen popisuje přechodové děje, které jsou za čas $\frac{2Q}{\omega_0}$ utlumeny faktorem $\frac{1}{e}$, a druhý člen popisuje soustavu pro $t \rightarrow \infty$. Konstanty C_1 a C_2 lze určit z počátečních podmínek a pro konstanty ω_r , A a θ_0 platí vztahy:

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad (2.10)$$

$$A = \frac{A_f/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_b^2)^2 + \left(\frac{\omega_r \omega_b}{Q}\right)^2}} \quad (2.11)$$

$$\theta_0 = \arctan\left[\frac{\omega_0 \omega_b}{Q(\omega_b^2 + \omega_0^2)}\right]. \quad (2.12)$$

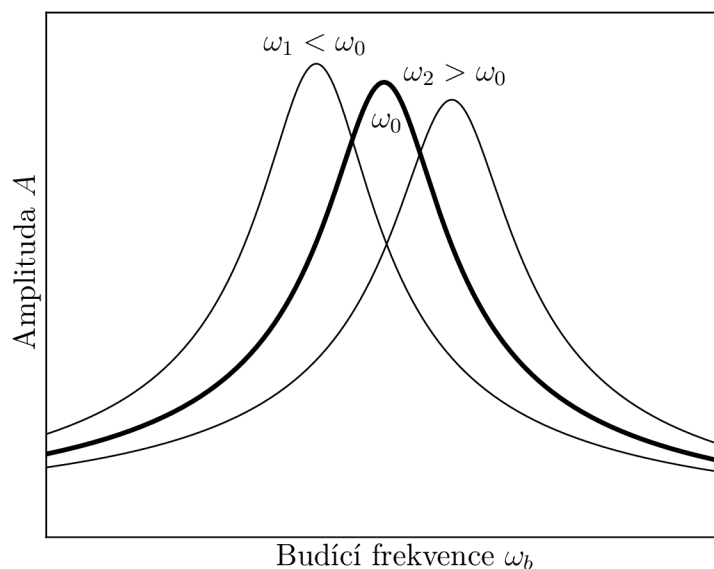
Pro popsání chování sondy v nehomogenním elektrickém poli nahradíme pravou stranu rovnice () Taylorovým rozvojem budící síly do prvního řádu, tudíž rovnice nabývá tvaru:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{1}{m} \left[F_f(z_0, t) + \left. \frac{\partial F_f(z, t)}{\partial z} \right|_{z_0} (z - z_0) \right]. \quad (2.13)$$

Přítomnost gradientu sil v rovnici () má za důsledek změnu rezonanční frekvence sondy podle vztahu:

$$\omega_{ef} = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m} \left. \frac{\partial F_f(z, t)}{\partial z} \right|_{z_0}}. \quad (2.14)$$

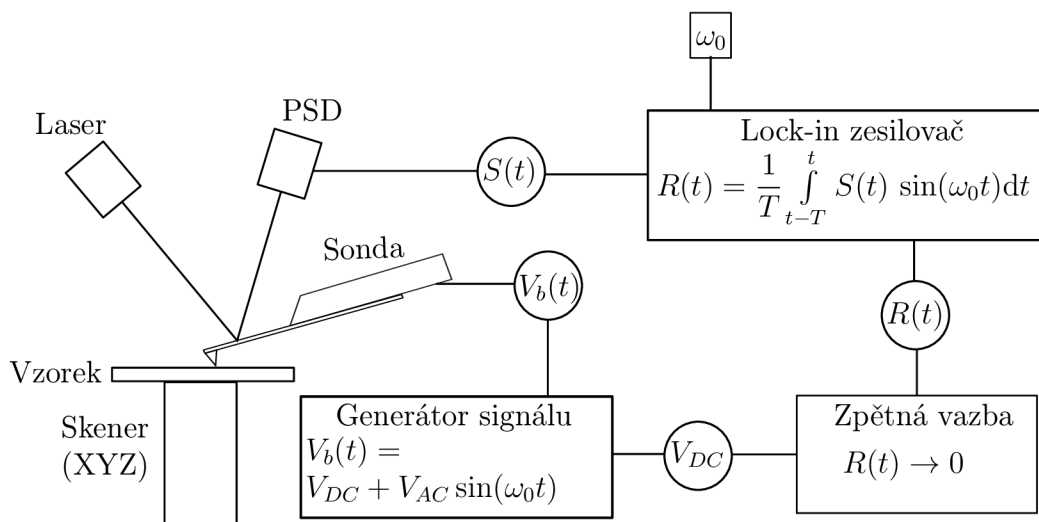
Vliv změny rezonanční frekvence na rezonanční křivku sondy je znázorněn na obrázku . Podle detekce změny síly nebo gradientu síly dělíme KPFM na amplitudově modulované (AM-KPFM) a frekvenčně modulované (FM-KPFM).



Obrázek 2.6: Rezonanční křivky pro tři různé hodnoty rezonanční frekvence

AM-KPFM

V okolí rezonanční frekvence má rezonanční křivka maximum, tudíž volba frekvence f budícího napětí umožňuje použití menší amplitudy střídavé složky budícího napětí, což vede ke zvýšení citlivosti. Během měření AM-KPFM je detekována přímo amplituda oscilací sondy na frekvenci f pomocí lock-in zesilovače a zpětnou vazbou nastavující hodnotu V_{DC} je signál minimalizován. Schéma uspořádání při měření je uvedeno v obrázku .



Obrázek 2.7: Schéma součástí pro měření AM-KPFM

Výhodou je možnost použití jediného lock-in zesilovače, pokud je AM-KPFM měřeno dvouprůchodově. Nevýhodou je obtížná realizovatelnost v podmínkách UHV, kde faktor kvality Q nabývá vysokých hodnot, tudíž přechodové stavy sondy v řešení pohybové rovnice () znemožňují rychlou reakci zpětné vazby.

2.3. ZÁKLADNÍ PRINCIP KPFM

FM-KPFM

Během měření FM-KPFM se nedetekuje přímo síla F_f působící na sondu, ale její gradient, který mění rezonanční frekvenci sondy podle vztahu (). Během měření je sonda mechanicky rozkmitávána. Změna rezonanční frekvence se detekuje pomocí zpětné vazby citlivé na fázi vzhledem k budícímu signálu (PLL - Phase Locked Loop). Výhodou detekce gradientu síly namísto síly samotné je větší laterální rozlišení díky strmější závislosti gradientu síly na vzdálenosti od povrchu. Na interakci sondy s povrchem se podílí výrazně menší část hrotu. Nevýhodou je menší rozlišení v detekovaných rozdílech potenciálů.

3. Ramanova spektroskopie

Předmětem Ramanovy spektroskopie je analýza spektra nepružně rozptýleného světla na vzorku. Posuny vlnových délek v důsledku rozptylu jsou úzce spjaty se strukturou a složením vzorku, na kterém se záření rozptyluje. Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metodou, která umožňuje určit složení vzorku a jeho strukturu. Velkou výhodou je možnost použití Ramanovy spektroskopie na vzorky pevné, kapalné i plynné. V návaznosti na grafen se Ramanova spektroskopie používá pro odhad počtu vrstev uhlíku [] a pro určení výskytu defektů ve struktuře [].

3.1. Historie

Ramanův rozptyl představil experimentálně C. V. Raman a K. S. Krishnan v roce 1928 []. Pro experiment použili fokusované sluneční záření a dvojici komplementárních filtrů. V uspořádání, kde byly umístěny oba filtry mezi zdrojem světla a vzorkem, nepropouštěly žádné záření, ale v případě, kdy jeden byl před vzorkem a k němu komplementární byl umístěn mezi vzorek a pozorovatele, záření procházelo. Tímto experimentem byl prokázán posuv vlnových délek v důsledku rozptylu při průchodu vzorkem.

V dnešní době se jako zdroj záření používá laser, jehož vlnová délka se před detektorem odfiltruje a detekuje se spektrální složení zbylého záření.

3.2. Základní princip

Při dopadu záření na vzorek dochází k rozptylu fotonů na rozptylových centrech vzorku. Rozptyl může být pružný nebo nepružný. Při pružném (Rayleigho) rozptylu má rozptýlený foton stejnou energii E_s jako foton dopadající E_i . Při nepružném rozptylu se energie rozptýleného fotonu liší o rozdíl energií E_v vibračních stavů, ve kterých se systém nacházel. V případě, kdy je systém po rozptylu ve vyšším vibračním stavu, tudíž rozptýlený foton má menší energii než foton dopadající, jedná se o foton přispívající k Stokesově spektrální čáře. V případě opačném, kdy je systém v nižším vibračním stavu než po rozptylu, přispívá rozptýlený foton k anti - Stokesově spektrální čáře. Energetické přechody jsou schematicky znázorněny na obrázku .

Změny energie záření mají za důsledek změny frekvence f a vlnové délky λ podle vztahů:

$$E = h f \tag{3.1}$$

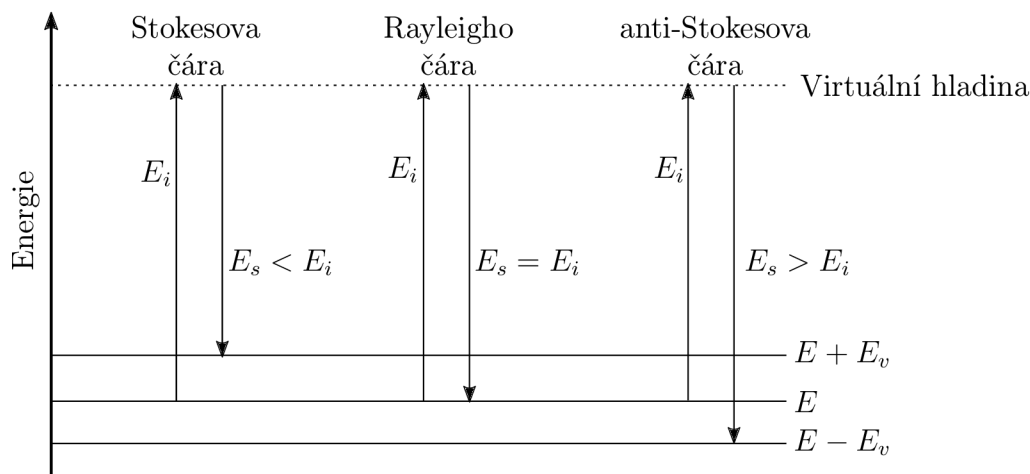
$$= \frac{h c}{\lambda} \tag{3.2}$$

kde c je rychlost světla a h Planckova konstanta. Změny vlnových délek jsou detekovány pomocí spektrometru.

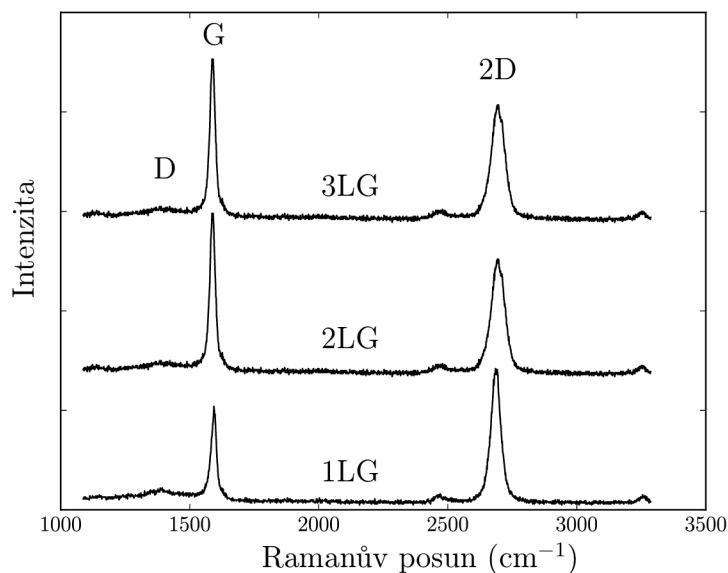
3.3. Ramanovo spektrum grafenu

Ramanovo spektrum grafenu je uvedeno na obrázku s označením 1LG. Jako měřítko na vodorovné ose je použit rozdíl vlnového čísla dopadajícího fotonu a fotonu odraženého.

3.3. RAMANOVO SPEKTRUM GRAFENU



Obrázek 3.1: Schéma energetických přechodů během rozptylu fotonu



Obrázek 3.2: Spektra jedné, dvou a tří vrstev uhlíku na SiO₂ substrátu. Označení jednotlivých spekter je shodné s označením v obrázku , kde číslice před písmeny LG značí počet vrstev uhlíku.

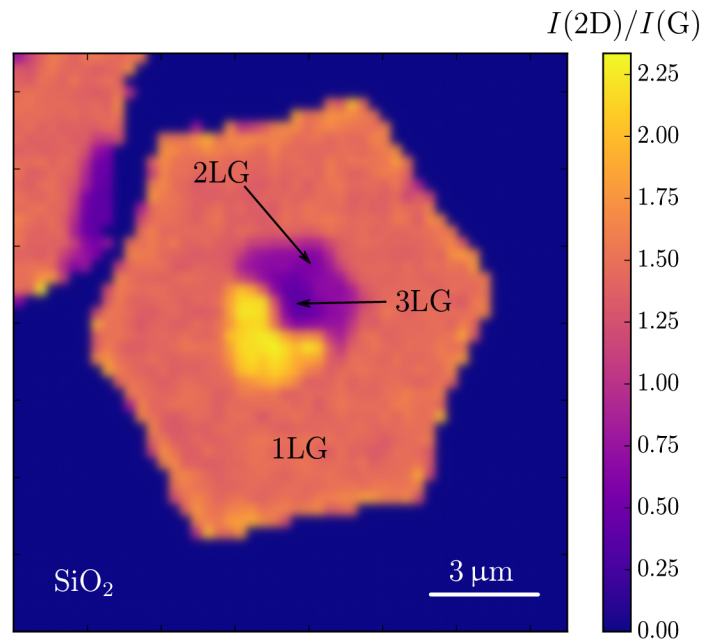
Ve spektru grafenu se nachází několik výrazných peaků, které se označují po řadě zleva jako D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$) a 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Pro zkoumání množství defektů je klíčový peak D, jehož intenzita závisí na množství defektů v pravidelné struktuře grafenu.

Defekty ovlivňující intenzitu D peaku mohou být vakance ve struktuře v důsledku poškození během přenosu nebo čištění. Dalším typem defektu jsou atomy uhlíku s sp^3 hybridizací namísto atomů s hybridizací sp^2 , které se ve struktuře vyskytují po navázání atomů na povrch grafenu.

Intenzita jednotlivých peaků je závislá na nastavení přístroje. Z tohoto důvodu je vhodné mezi různými vzorky porovnávat poměry intenzit jednotlivých peaků. Na obrázku

3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

je zobrazena mapa poměru intenzit 2D a G peaku na monokrystalu grafenu na SiO_2 substrátu. Spektra z jednotlivých oblastí jsou zobrazena v grafech na obrázku .



Obrázek 3.3: Mapa poměru 2D a G peaku monokrystalického grafenu na SiO_2 substrátu. V oblastech s vyšším počtem vrstev uhlíku poměr intenzit klesá v důsledku nárůstu intenzity G peaku. Oblast ve středu monokrystalu s vysokým poměrem intenzit je zbytek nerozpuštěné ochranné vrstvy z přenosu grafenu. Spektra z vybraných oblastí jsou uvedena v grafu

4. Hydrogenovaný grafen

Grafen je dvoudimenzionální krystal tvořený atomy uhlíku uspořádanými do šestiúhelníkové struktury. Grafen vykazuje nezvyklé elektrické vlastnosti díky unikátní elektronové struktuře. Významnou vlastností grafenu je vysoká mobilita nosičů náboje. Pro budoucí využití grafenu v elektronice je klíčovou vlastností možnost regulace koncentrace a charakteru nosičů náboje pomocí vnějšího elektrického pole. Pro využití v polovodičovém průmyslu je překážkou absence pásu zakázaných energií v elektronové struktuře grafenu.

Pás zakázaných energií lze vytvořit dvěma způsoby. Prostorové omezení grafenových struktur se jeví jako nevhodný způsob z důvodu velké citlivosti na velikost struktur a malé šířky otevřeného pásu [1]. Druhým způsobem je chemická modifikace adsorbci atomů na povrch grafenu. Vhodným prvkem pro otevření pásu zakázaných energií se v dnešní době zdá vodík. Vodík se na uhlík v grafenu váže kovalentní vazbou, tudíž vytvořená struktura je značně stabilní. Další výhodou vodíku je možnost nastavení šířky pásu zakázaných energií pomocí množství adsorbovaného vodíku [2].

4.1. Historie

Teoreticky byly elektrické vlastnosti grafenu popsány v práci P.R. Wallace roku 1947 [3]. Wallace popsal strukturu grafenu při popisu vlastností grafitu, když v prvním přiblížení zanedbal interakci mezi jednotlivými vrstvami a v aproximaci těsné vazby analyzoval vlastnosti takto vytvořeného systému. Existence grafenu jako izolovaného materiálu byla dlouhodobě zpochybňována. Planární krystal byl považován za termodynamicky nestabilní strukturu [4]. Stabilita struktury v důsledku zvlnění roviny krystalu byla objasněna až v roce 2007 [5]. Grafen byl poprvé izolován v roce 2004 K. S. Novoselovem a A. Geimem [6].

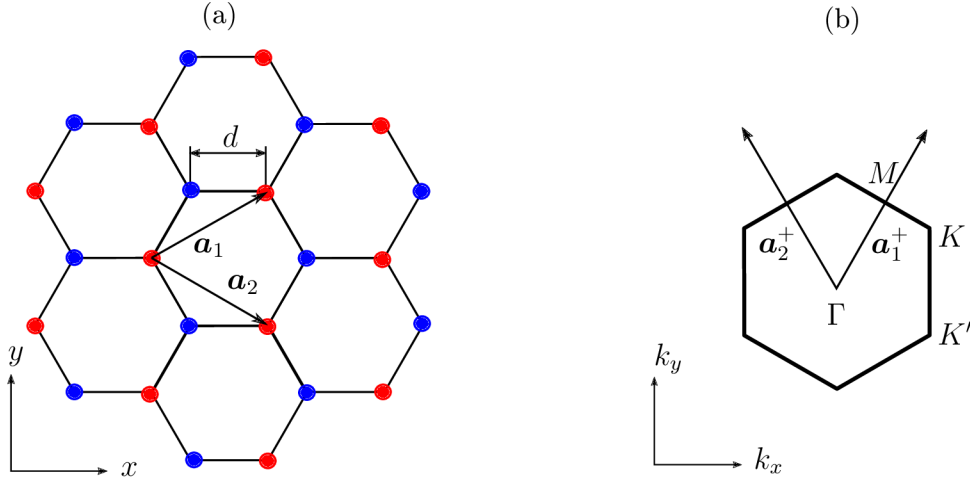
Existence stabilní struktury hydrogenovaného grafenu byla teoreticky předpovězena v roce 2007 pomocí *ab initio* výpočtů [7]. Experimentálně byl hydrogenovaný grafen poprvé připraven v roce 2009 vystavením grafenu na SiC substrátu atomárním vodíku [8].

4.2. Struktura

4.2.1. Struktura grafenu

Šestiúhelníkové uspořádání atomů uhlíku v krystalu grafenu je znázorněno na obrázku 4.1. Každý atom je vázán ke třem nejbližším atomům uhlíku kovalentní vazbou mezi hybridizovanými sp^2 orbitaly. Třetí p orbital je nehybridizovaný a je orientován kolmo na rovinu grafenu. Vzdálenost mezi jednotlivými atomy uhlíku je $d = 0,142$ nm. Báze je tvořena dvojicí atomů uhlíku (na obrázku 4.1 označené červenou a modrou barvou). Mřížkové translační vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 lze zvolit se stejnou velikostí $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = d\sqrt{3}$. Na šestiúhelníkovou mřížku lze také nahlížet jako na průnik dvou trojúhelníkových podmřížek, jedné tvořené červenými a druhé modrými body.

Vytvořené mřížce odpovídá reciproká mřížka v k -prostoru s dvojicí vektorů \mathbf{a}_1^+ a \mathbf{a}_2^+ s velikostí $|\mathbf{a}_1^+| = |\mathbf{a}_2^+| = \frac{2}{3d}$. V reciproké mřížce lze vytvořit Brillioniovu zónu, jak je vyznačena na obrázku 4.2. Body K a K' se nazývají Diracovy body. V Diracových



Obrázek 4.1: (a) Struktura grafenu s vyznačenými primitivními translačními vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 . Barevně jsou odlišeny atomy příslušející různým podmřížkám. (b) Schéma Brillouinovy zóny s vyznačenými vektory reciproké mřížky \mathbf{a}_1^+ a \mathbf{a}_2^+ .

bodech se dotýká valenční a vodivostní pás v elektronové struktuře čistého grafenu. Dále v nich leží Fermiho mez a závislost energie na velikosti vektoru \mathbf{k} má v jejich okolí lineární průběh.

Disperzní relaci elektronů v grafenu $E(\mathbf{k})$ lze vyjádřit v aproximaci těsné vazby pomocí výrazu:

$$E(\mathbf{k})_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (4.1)$$

kde t je energetická bariera mezi sousedními atomy uhlíku náležící různým trojúhelníkovým podmřížkám a t' bariera mezi atomy náležícími stejné trojúhelníkové podmřížce []. Funkce $f(\mathbf{k})$ má tvar:

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y d) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y d\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x d\right). \quad (4.2)$$

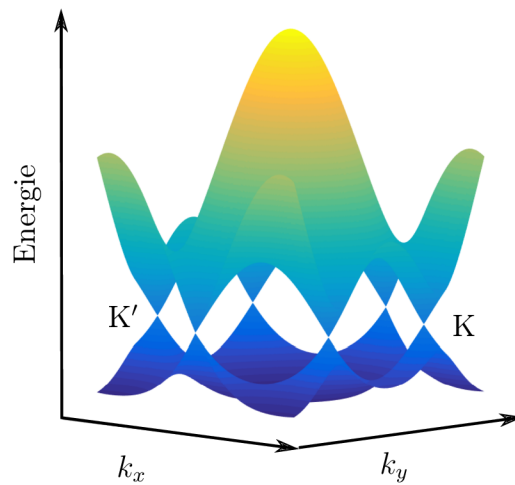
Znaménko $+$ a $-$ v rovnici () odpovídá vodivostnímu respektive valenčnímu pásu. Graf disperzní závislosti podle vztahu () je uveden na obrázku

4.2.2. Struktura hydrogenovaného grafenu

Hydrogenovaný grafen je oproti grafenu složen z uhlíků s hybridizací sp^3 . Čtvrtý hybridizovaný orbital tvoří kovalentní vazbu s adsorbovaným vodíkem na povrch grafenu. V důsledku přechodu uhlíku ze stavu s sp^2 hybridizací do stavu s sp^3 se mění parametry mřížky a elektronové struktury vzhledem k čistému grafenu. Změny jsou závislé na polohách, ve kterých je vodík navázán []. V případě, kdy je vodík vždy na sousedních atomech uhlíku navázán do poloh opačných vzhledem k rovině tvořené uhlíky, jedná se o židličkovou konformaci. V případě, kdy na jednom ze sousedních atomů uhlíku je vodík navázán do polohy na stejné straně, jedná se o konformaci vaničkovou. Parametry obou mřížek, vypočtené pomocí *ab initio* výpočtů celkové energie, jsou uvedeny v tabulce .

V důsledku navázání vodíků na uhlíky se také mění elektronová struktura. V okolí Diracova bodu se otevírá pás zakázaných energií. Šířka pásu zakázaných energií je závislá

4.2. STRUKTURA



Obrázek 4.2: Graf disperzní relace elektronů v grafenu

Tabulka 4.1: Parametry mřížky hydrogenovaného grafenu pro obě konformace [1]

Konformace		Židličková	Vaničková
Délka vazby (nm)	C-C	1,52	1,56
	C-H	1,11	1,1
Vazebná energie (eV/atom)		6,56	6,5

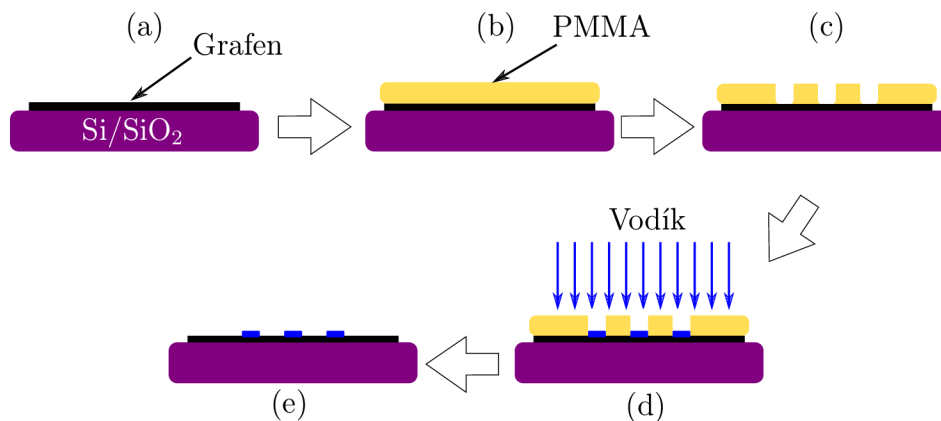
na možnost adsorbovaného vodíku a na konformaci. Teoreticky určená šířka zakázaného pásu plně hydrogenovaného grafenu je 3,5 eV v židličkové konformaci a 3,7 eV ve vaničkové [1]. Pro obě konformace plně hydrogenovaného grafenu je pás zakázaných energií přímý v bodě Γ Brillouinovy zóny. V případě, kdy je grafen hydrogenovaný jen z jedné strany roviny tvořené uhlíky, je teoreticky určená šířka pásu zakázaných energií pouze 0,43 eV [1]. Pás zakázaných energií v takto hydrogenovaném grafenu je mezi maximem valenčního pásu v bodě K a minimem vodivostního pásu v bodě Γ .

Stav, kdy je vodík navázán na grafen pouze z jedné strany, je stabilní díky značné energetické bariéře 3,7 eV [1] průchodu atomu vodíku středem uhlíkového šestiúhelníku na opačnou stranu roviny.

5. Experiment

Cílem experimentální části je připravit vzorek CVD grafenu na elektricky izolujícím substrátu s lokální hydrogenací a následně provést měření KPFM, cAFM a Ramanovy spektroskopie. Pro lokalizaci hydrogenace na povrchu grafenu byla použita maska z polymetylmetakrylátu (PMMA), připravená pomocí elektronové litografie. Pro hydrogenaci byl použit zdroj atomárního vodíku podle návrhu Ing. Jindřicha Macha, Ph.D.

5.1. Příprava vzorku



Obrázek 5.1: Schéma postupu při přípravě vzorku lokálně hydrogenovaného grafenu.

Přehled kroků přípravy vzorky je znázorněný na obrázku . Prvním krokem byla příprava CVD grafenu na Si/SiO₂ substrátu (a). V následujícím kroku bylo pomocí rotačního nanášení na grafen naneseo PMMA (b). Místa, kde bude grafen hydrogenován, byla určena pomocí otvorů ve vrstvě vytvořených elektronovou litografií (c). Po vytvoření masky z PMMA byl vzorek hydrogenován pomocí atomárního zdroje vodíku (d). V posledním kroku byla maska z PMMA rozpuštěna v acetonu (e).

5.1.1. Příprava substrátu s grafenem

Grafen na vzorky byl vyrobený metodou CVD na povrchu hladké měděné folie Ing. Jakubem Piastkem a Ing. Pavlem Procházkou. Pro přenos grafenu z měděné folie je nutné pokrýt grafen na povrchu měděné folie ochrannou vrstvou.

Jako ochranná vrstva bylo naneseo na grafen PMMA ve třech vrstvách pomocí rotačního nanášení (Spin coating). Pro vrstvu v kontaktu s grafenem bylo zvoleno PMMA s molekulární hmotností řetězců 5×10^4 amu ve formě 8% roztoku v anisolu. Pro zbylé dvě vrstvy bylo použito PMMA s molekulární hmotností řetězců $4,95 \times 10^5$ amu ve formě roztoku v anisolu o koncentraci 4%. Celková tloušťka ochranné vrstvy PMMA je odhadována na ~ 500 nm. Použití nižší molekulární hmotnosti PMMA v kontaktu s grafenem usnadňuje odstranění PMMA z povrchu grafenu po přenosu.

Po naneseo ochranné vrstvy na grafen byla opačná strana měděné folie očištěna nejprve argonovou a následně kyslíkovou RF plasmou při tlaku 40-50 Pa. Čištění měděné fólie umožní přístup leptadla k mědi.

5.1. PŘÍPRAVA VZORKU

Po čištění byly z měděné folie s grafenem odstřiženy části o velikosti 3×3 mm. Odstřižené části folie byly umístěny na hladinu leptadla měděnou folií směrem do kapaliny. Leptání probíhalo v roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ o koncentraci 0,3 g/ml po dobu 60 min. Po odleptání mědi se na hladině leptadla nacházel grafen s krycí vrstvou PMMA. Několikanásobným přenesením na hladinu deionizované vody byl grafen zbaven zbytků leptadla. Nakonec byl grafen podebráním z hladiny nanesen na substrát tvořený křemíkovou deskou s vrstvou termálního oxidu křemíku o tloušťce 275 nm. Substrát s grafenem byl po přenosu zahříván na teplotu 50°C po dobu 20 min. Zahříváním se napomáhalo odstranění vody z rozhraní mezi grafenem a substrátem. V případě, kdy nebyla odstraněna voda z rozhraní, docházelo k potrhání grafenu při rozpouštění ochranné vrstvy PMMA. Ochranná vrstva PMMA se rozpouštěla v acetonu po dobu 3-24 h. Nebyla pozorována přímá závislost čistoty grafenu na době rozpouštění PMMA v acetonu pro časy delší než 3 h.

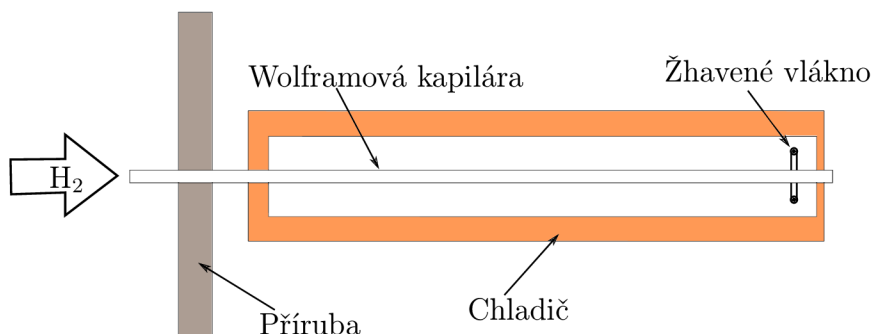
5.1.2. Příprava masky pro hydrogenaci

Jako materiál masky byly zvoleny dvě vrstvy PMMA o celkové odhadované tloušťce ~ 200 nm. Vrstvy PMMA byly vytvořeny na povrchu grafenu pomocí rotačního nanášení. Vrstva v kontaktu s povrchem grafenu byla tvořena PMMA s hmotností molekulárních řetězců 5×10^4 amu, nanesená z roztoku o koncentraci 3% PMMA v anisolu při 4000 ot./min. Po vytvrzování trvajícím 90 s na teplotě 180°C byla stejnou technikou nanesená vrstva PMMA s molekulární hmotností řetězců $4,95 \times 10^5$ amu z roztoku o koncentraci 4% PMMA v anisolu. Vrstva byla opět vytvrzována na teplotě 180°C po dobu 90 s.

Pro vytvoření otvorů v dvouvrstvě PMMA rezistu byla použita elektronová litografie. Litografie byla prováděna na elektronovém mikroskopu Vega2 výrobce TESCAN. Zvolené struktury byly kruhové otvory ve vrstvě rezistu o průměru $5\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$ a čtvercové ostrůvky rezistu vytvořené expozicí okolní oblasti. Čtvercové ostrůvky měly délky stran $5\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ a $1,5\ \mu\text{m}$.

5.1.3. Hydrogenace grafenu pomocí atomárního zdroje

Schéma řezu vodíkovým atomárním zdrojem podle návrhu Ing. Jindřicha Macha, Ph.D. je zobrazeno na obrázku .



Obrázek 5.2: Schéma použitého atomárního zdroje

Vodík do komory prochází wolframovou kapilárou. U konce kapiláry je umístěno wolframové žhavené vlákno sloužící jako zdroj elektronů. Mezi vláknem a kapilárou je

udržováno konstantní napětí 2 kV. V důsledku rozdílu potenciálů jsou elektrony emitované ze žhaveného vlákna urychlovány směrem ke kapiláře, na kterou dopadají. Dopadem elektronů je kapilára zahřívána na vysokou teplotu potřebnou k homolytickému rozštěpení molekul H_2 . Vodíkové radikály se šíří dále na povrch vzorku. Energie takto vytvářených vodíkových radikálů je pouze termální, tudíž nepřesahuje hodnoty 0,5 eV.

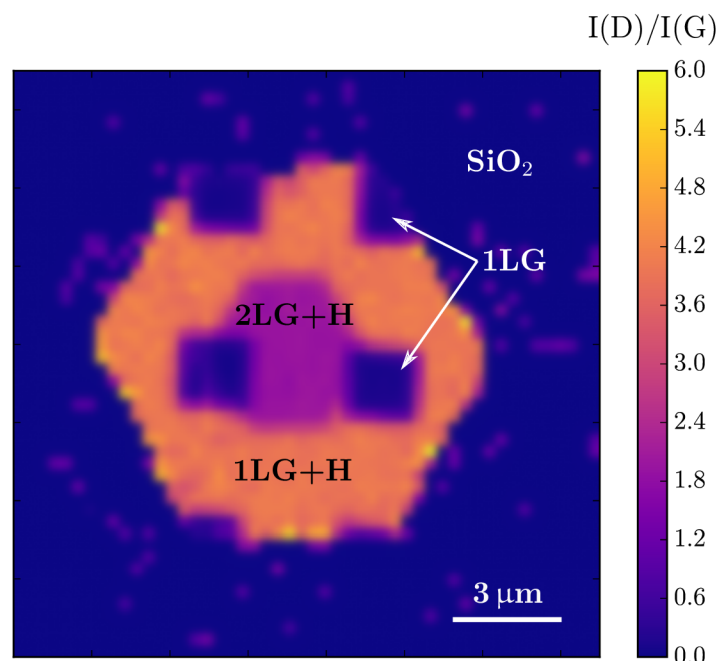
Základní tlak v komoře před spuštěním atomárního zdroje se u většiny vzorků pohyboval v rozmezí $(5 \pm 3) \times 10^{-6}$ Pa. Po spuštění zdroje byl tlak vždy nastaven velikostí toku vodíku na hodnotu $5,5 \times 10^{-5}$ Pa. Hydrogenace vždy probíhala po dobu 120 min.

Po vystavení vzorku atomárnímu vodíku byla maska vytvořená z PMMA rozpuštěna v acetonu.

5.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi standardní metody charakterizace grafenu. Pro detekci vodíku adsorbovaného na grafenu je Ramanova spektroskopie vhodná, neboť je citlivá na defekty v periodické struktuře grafenu. Přítomnost defektů ve struktuře se projevuje zvýšením intenzity D peaku, jehož střed se nachází v okolí hodnoty 1380 cm^{-1} .

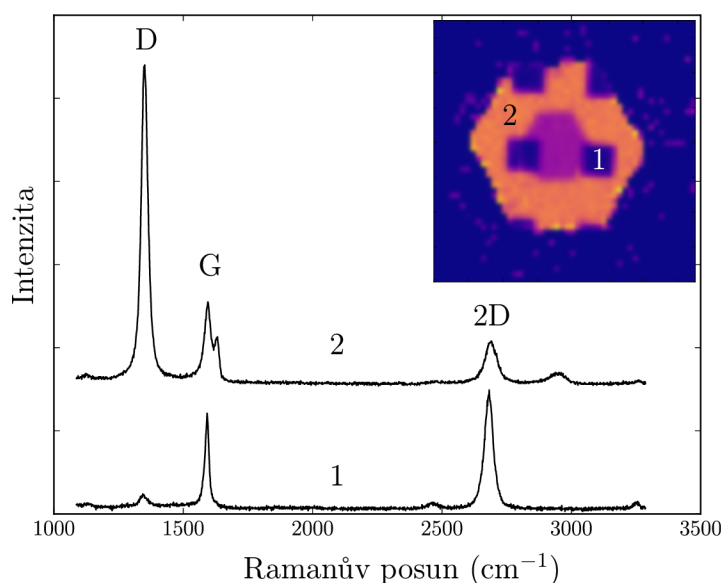
Pro zobrazení mapy hydrogenovaných a nehydrogenovaných míst je vhodné zvolit jako mapovanou veličinu poměr mezi intenzitou D a G peaku. Mapováním poměru dvou intenzit jsou data zbavena závislosti na nastavení zařízení použitým pro měření. Excitace byla prováděna laserem s vlnovou délkou 532 nm o výkonu menším než 5 mW na přístroji NTEGRA Spectra od výrobce NT-MDT. Mapa poměru intenzit D a G peaku na hydrogenovaném monokrystalickém grafenu je zobrazena na obrázku .



Obrázek 5.3: Mapa poměru intenzity D a G peaku. V oblasti označené 1LG je grafen nehydrogenovaný (při hydrogenaci krytý vrstvou PMMA). V oblasti označené 1LG+H je hydrogenovaný grafen. Střed označený 2LG+H je hydrogenovaná dvojvrstva uhlíku.

5.3. KELVINOVA SILOVÁ MIKROSKOPIE

Na obrázku jsou zobrazena Ramanova spektra ze dvou bodů na monokrystalu. V bodě 1 byl grafen během hydrogenace krytý vrstvou PMMA, tudíž nemohlo docházet k adsorbci vodíku na povrch grafenu. Spektrum v bodě 1 nejeví výrazné změny proti spektru čistého grafenu, což dokazuje nepřítomnost vodíku pod vrstvou PMMA. Poměr intenzit D a G peaku se v těchto oblastech blíží k nule, neboť použitý monokrystalický grafen byl téměř bez defektů. Spektrum v bodě 2 vykazuje intenzivní D peak. Grafen byl v tomto bodě vystaven atomárnímu vodíku, který adsorboval na jeho povrch. Adsorbci došlo k vytvoření defektu v podobě sp^3 hybridizace. V důsledku zavedení defektů došlo k nárůstu D peaku. Poměr mezi intenzitou D a G peaku dosahuje v hydrogenovaných oblastech střední hodnoty 3,9. Naměřená hodnota poměru intenzit je ve shodě s prací, kde byla pro hydrogenaci použita vodíková plasma a pro lokalizaci hydrogenace křemíková maska [].



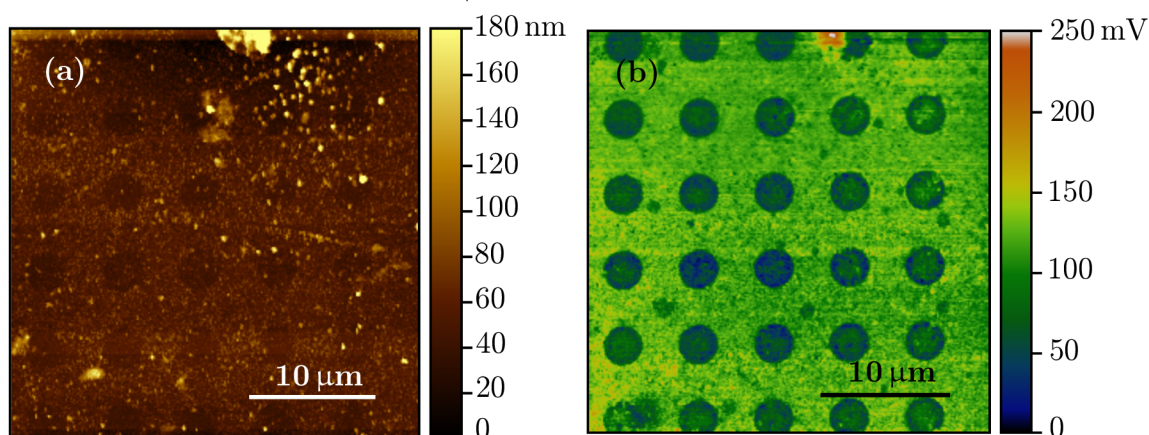
Obrázek 5.4: Ramanova spektra z míst vyznačených na mapě. Číslo 1 je spektrum nehydrogenovaného grafenu. Číslo 2 je spektrum hydrogenovaného grafenu

5.3. Kelvinova silová mikroskopie

KPFM je metoda citlivá na rozdíl kontaktních potenciálů povrchu vzorku a sondy. Rozdíl kontaktních potenciálů je ovlivněn hodnotou výstupní práce hrotu a vzorku. Během měření KPFM lze považovat výstupní práci hrotu za konstantní, tudíž lze mapovat změny výstupní práce vzorku v pozorované oblasti. Bohužel jednoznačně určit absolutní hodnotu výstupní práce vzorku pomocí KPFM je v atmosferických podmínkách obtížné vzhledem k velkým změnám výstupní práce grafenu v závislosti na vlhkosti a nečistotách přítomných v atmosféře.

Pomocí DFT (Density Functional Theory) výpočtů byl předpovězen pokles výstupní práce grafenu v důsledku adsorbce vodíku na jeho povrch []. Změny výstupní práce grafenu mají za důsledek kontrast v KPFM mezi hydrogenovanými a nehydrogenovanými oblastmi, jak je vidět na obrázku . Měření AM-KPFM byla prováděna na mikroskopu

atomárních sil NTEGRA Prima od výrobce NT-MDT. Pro měření byly použity křemíkové hroty pokryté vrstvou zlata NSG10/Au.



Obrázek 5.5: Obrázek (a) zobrazuje topografii vzorku po hydrogenaci a rozpuštění masky v acetonu. Obrázek (b) je mapa rozdílů kontaktních potenciálů mezi vzorkem a hrotem měřená pomocí AM-KPFM se zvolenou výškou druhého kroku 10 nm. V obrázku je zřetelná struktura periodicky se opakujících uvnitř hydrogenovaných kruhů o průměru 3 μm .

Pro vyhodnocení rozdílů kontaktních potenciálů v hydrogenovaných a nehydrogenovaných oblastech byla použita analýza histogramu naměřených hodnot. Histogram naměřených hodnot zobrazených na obrázku (b) je uveden na obrázku . Naměřený rozdíl kontaktních potenciálů je o (67 ± 25) mV menší v hydrogenovaných oblastech (označeny H) než v oblastech nehydrogenovaných (označeny G).

Hodnoty rozdílů kontaktních potenciálů se mezi vzorky připravenými identickým postupem značně lišily. Nestabilita výsledku mohla být zapříčiněna nepřesným umístěním vzorku proti atomárnímu zdroji uvnitř vakuové komory. Druhým možným faktorem ovlivňujícím hodnoty naměřených rozdílů kontaktních potenciálů je kvalita použitého grafenu, která byla též v průběhu experimentů značně proměnlivá.

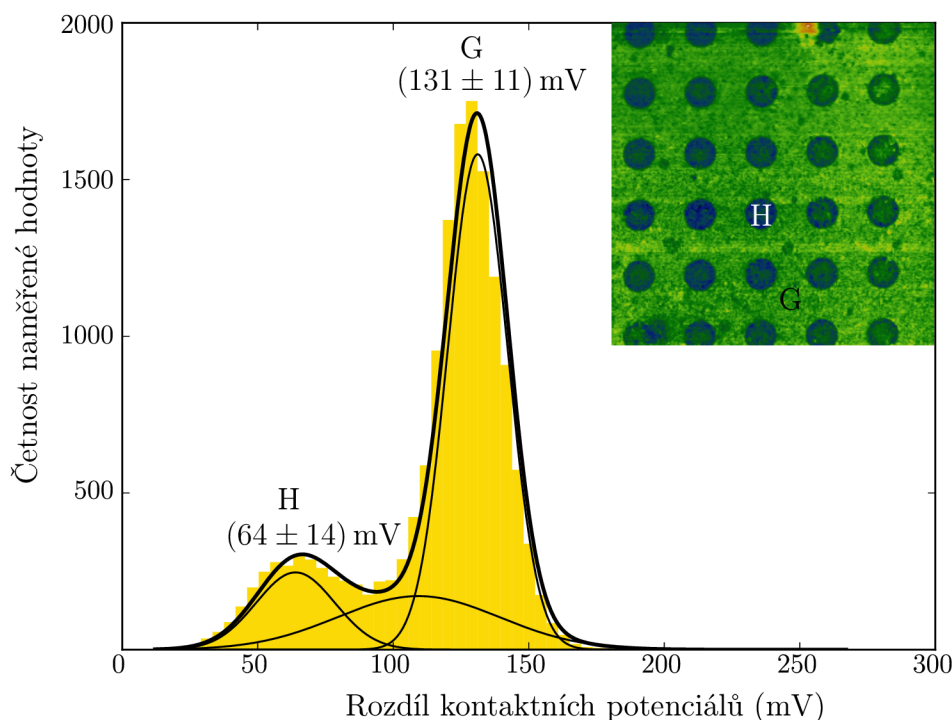
Pro stabilizaci výsledků by bylo vhodné použít jiný způsob lokalizace hydrogenace na vzorku na místo masky z PMMA. Absencí litografie v procesu přípravy vzorku by se předešlo znečištění vzorku nanášením PMMA. Vhodným způsobem lokalizace hydrogenace se zdá přiložení porézního materiálu na povrch vzorku a následná hydrogenace přes přiložený materiál. Hydrogenace by probíhala pouze v místech, kde se nacházejí póry a zbylá plocha grafenu by byla zastíněna.

5.4. Vodivostní AFM

V důsledku adsorbce vodíku na povrch grafenu je otevřen pás zakázaných energií v okolí Fermiho meze, čímž dochází k značnému snížení vodivosti grafenu. V případě, kdy je grafen hydrogenovaný z obou stran roviny uhlíků, je teoreticky pás zakázaných energií široký až 3,7 eV []. Takto široký pás zakázaných energií řadí hydrogenovaný grafen mezi izolanty.

Pro uskutečnění experimentů s lokální vodivostí hydrogenovaného grafenu nebyla použita přímo metoda vodivostního AFM (cAFM - conductive Atomic Force Microscopy).

5.4. VODIVOSTNÍ AFM



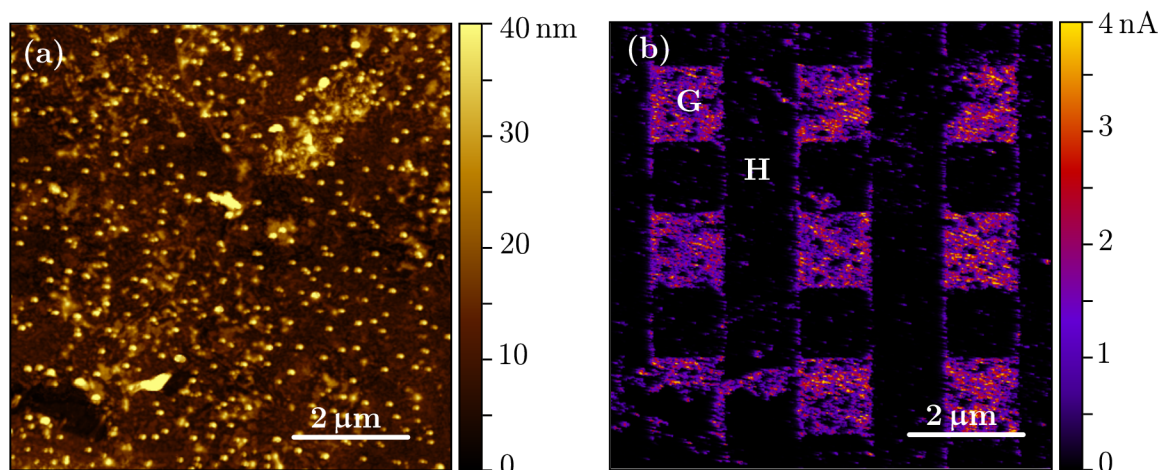
Obrázek 5.6: Histogram naměřených hodnot rozdílu kontaktních potenciálů. Písmenem G je označena oblast nehydrogenovaného grafenu. Písmenem H je označen jeden z hydrogenovaných kruhů o průměru $3\ \mu\text{m}$. Hodnoty uvedené u dvou výrazných peaků histogramu popisují polohy jednotlivých maxim.

Důvodem pro nevyužití cAFM byla technická závada na SPM systému NTEGRA Prima, kterou se bohužel nepodařilo odstranit. Pro měření lokální vodivosti byl použit systém Dimension Icon od výrobce Bruker. Sondy byly použity křemíkové SCM-PIT s Pt-Ir vodičnou vrstvou. Dimension Icon umožňuje použití metody PF-TUNA (PeakForce Tunneling Atomic Force Microscopy). PF-TUNA je spojením dvou metod. První je metoda určení topografie a mechanických vlastností pomocí PeakForce.

Metoda PeakForce spočívá v měření závislosti signálu z fotodiody na vzdálenosti vzorku od hrotu v každém bodě. Kalibrační optického systému detekce výchylky a tuhosti hrotu lze převést signál z fotodiody na sílu působící mezi hrotem a vzorkem. Při metodě PeakForce je topografie tvořena body, kde působila přednastavená síla mezi hrotem sondy a vzorkem. Ze znalosti závislosti síly na vzdálenosti mezi vzorkem a hrotem lze určit nejen topografii, ale také adhezní sílu působící mezi hrotem a vzorkem, lokální tuhost vzorku nebo deformaci vzorku způsobenou nastavenou silou. Určování topografie ze závislosti síly na vzdálenosti hrotu od vzorku má značnou výhodu oproti semikontaktnímu módu v přesné kontrole nad působící silou.

Druhou metodou je TUNA, která spočívá v měření nízkých proudů tekoucích mezi hrotem a vzorkem. Pomocí TUNA lze detekovat proudy menší než $1 \times 10^{-12}\ \text{A}$ []. Díky takto vysoké citlivosti je možné přikládat mezi hrot a vzorek malá napětí, tudíž nedochází ke vzniku velkých elektrických sil mezi hrotem a vzorkem, které mohou ovlivnit měření topografie nebo zkoumaný vzorek.

Výsledky měření metodou PF-TUNA na lokálně hydrogenovaném grafenu jsou zobrazeny na obrázku . V oblasti, kde probíhalo měření byl grafen během hydrogenace krytý



Obrázek 5.7: Výsledky měření PF-TUNA na lokálně hydrogenovaném grafenu. Obrázek (a) je topografie určená metodou PeakForce s nastavenou maximální silou 50 nN. Obrázek (b) je mapa proudu protékajícího hrotem v okamžik, kdy mezi hrotem a vzorkem působila maximální síla a na vzorek bylo přivedeno napětí 30 mV. Oblasti hydrogenovaného grafenu jsou označeny písmenem H. Oblasti během hydrogenace kryty PMMA jsou označeny písmenem G.

čtverci z PMMA o délce strany 1,3 μm . Po hydrogenaci a rozpuštění masky v acetonu zůstaly ve zkoumané oblasti čtverce nehydrogenovaného grafenu obklopeny hydrogenovaným grafenem.

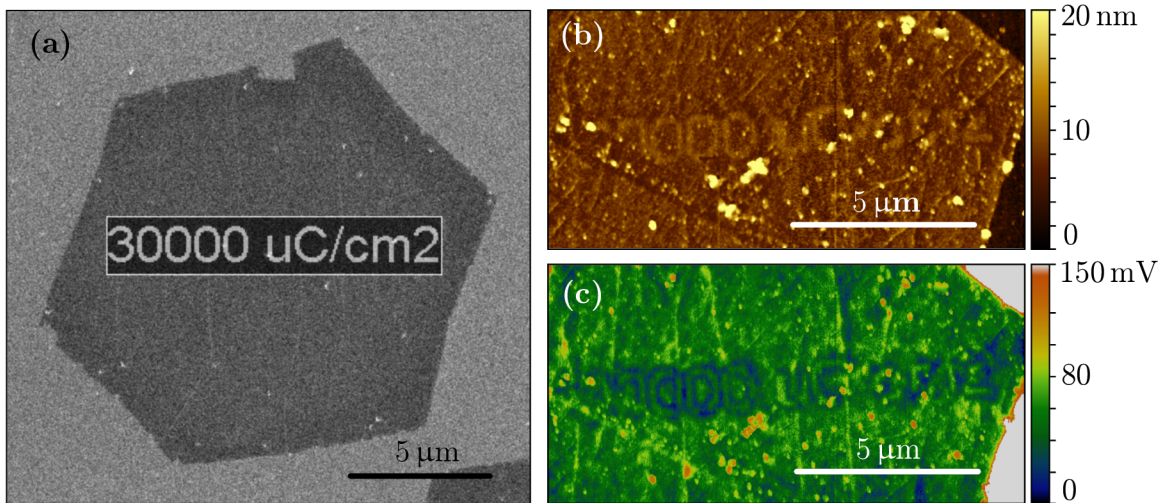
V obrázku b jsou zřejmá místa, kde se během hydrogenace nacházely čtverce z PMMA a tudíž nemohlo dojít ke změnám vodivosti grafenu (označené G). Střední hodnota proudu tekoucího při přítlačné síle hrotu k vzorku 50 nN a přiloženém napětí 30 mV byla v nehydrogenovaných místech 1,7 nA. V oblasti kde byl grafen hydrogenován došlo k výraznému snížení elektrické vodivosti v důsledku otevření pásu zakázaných energií a tudíž zde neprochází téměř žádný proud (označeno H).

5.5. Dehydrogenace hydrogenovaného grafenu

Značnou výhodou modifikace grafenu vodíkem je možnost zpětné dehydrogenace. Dehydrogenaci grafenu lze provést plošně na celém vzorku zahřátím na vysokou teplotu [] nebo lokálně pomocí elektronového svazku []. Lokální dehydrogenace elektronovým svazkem je ideální metoda pro tvorbu vodivých grafenových struktur obklopených izolujícím hydrogenovaným grafenem. Nevýhodou lokální dehydrogenace elektronovým svazkem je nutnost provádět dehydrogenaci v ultra vysokém vakuu, aby nedocházelo ke kontaminaci grafenu uhlíkovými zbytky v atmosféře aparatury. Grafen je na kontaminaci při procesu dehydrogenace značně náchylný, protože pro dehydrogenaci je třeba použít vysoké dávky elektronů $\sim 0,5 \text{ C/cm}^2$.

Pro určení vlivu vysokých dávek elektronů na grafen byly ozářeny monokrystaly nehydrogenovaného grafenu svazkem elektronů s energií 5 keV. Ozařování probíhalo v elektronovém mikroskopu Vega2 od firmy TESCAN. Vliv dávky elektronů byl vyhodnocován pomocí KPFM. Výsledky měření KPFM po ozáření monokrystalu dávkou 30 mC/cm^2 jsou uvedeny na obrázku .

5.5. DEHYDROGENACE HYDROGENOVANÉHO GRAFENU



Obrázek 5.8: (a) Snímek z elektronového mikroskopu s vyznačenou strukturou ozářenou dávkou 30 mC/cm^2 svazkem elektronů s energií 5 keV (b) Topografie měřená pomocí AFM (c) Rozdíl kontaktních potenciálů měřený pomocí KPFM.

V topografii (b) i v mapě rozdílu kontaktních potenciálů (c) je zřetelný nápis v důsledku depozice uhlíkových zbytků z atmosféry v komoře mikroskopu. Výška struktur tvořených nečistotami je 3 nm a pokles v rozdílu kontaktních potenciálů v důsledku ozáření je 25 mV. Přesto, že byla použita dávka $10\times$ menší než dávka potřebná pro dehydrogenaci, je rozdíl kontaktních potenciálů způsobený ozářením elektrony (25 mV) srovnatelný s rozdílem kontaktních potenciálů způsobeným adsorbci vodíku na povrch grafenu (67 mV). Pro značný vliv samotného elektronového svazku na grafen nebyly prováděny další experimenty s lokální dehydrogenací elektronovým svazkem v elektronovém mikroskopu Vega2.

Pro provádění experimentů s lokální dehydrogenací elektronovým svazkem by bylo nutné použít mikroskop s vysokým vakuem v komoře, aby nedocházelo ke kontaminaci grafenu adsorbci uhlíkových nečistot z atmosféry mikroskopu.

6. Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo vytvořit vzorek lokálně hydrogenovaného CVD grafenu pomocí hydrogenace atomárním zdrojem přes masku vytvořenou z PMMA pomocí elektronové litografie. Dále charakterizovat vzorek pomocí Ramanovy spektroskopie, KPFM a cAFM. A v neposlední řadě zvážit možnost lokální dehydrogenace elektronovým svazkem.

Vzorky s grafenem byly hydrogenovány pomocí atomárního zdroje vždy po dobu 2 h při tlaku $5,5 \times 10^{-5}$ Pa. Jako maska pro hydrogenaci byla použita vrstva PMMA s kruhovými otvory, případně čtvercové ostrůvky z PMMA. Maska byla po hydrogenaci odstraněna rozpuštěním v acetomu. Nevýhodou použité techniky lokalizace hydrogenace je značná kontaminace grafenu zbytkovým PMMA.

Při měření Ramanovy spektroskopie na lokálně hydrogenovaném grafenu byly pozorovány změny Ramanova spektra charakteristické pro hydrogenovaný grafen. V hydrogenovaných oblastech byla střední hodnota poměru intenzity D a G peaku 3,9. Tento výsledek je ve shodě s měřením na vzorcích lokálně hydrogenovaného CVD grafenu na SiO_2 substrátu pomocí nízkoteplotní vodíkové plasmy []. Nárůst intenzity D peaku je způsobený zvýšením počtu defektů ve struktuře grafenu v podobě sp^3 vazeb.

Měřením KPFM byl určen rozdíl kontaktního potenciálu grafenu a hydrogenovaného grafenu (67 ± 25) mV. Tento rozdíl kontaktních potenciálů je v rámci odchylky ve shodě s rozdílem kontaktních potenciálů naměřených na grafenu lokálně hydrogenovaném pomocí nízkoteplotní vodíkové plasmy []. Změna kontaktního potenciálu je způsobena poklesem výstupní práce hydrogenovaného grafenu a změnou interakce grafenu s SiO_2 substrátem [].

Měření cAFM bylo nahrazeno metodou PF-TUNA. Měřením PF-TUNA na hydrogenovaném grafenu byl potvrzen značný pokles lokální vodivosti v hydrogenovaných oblastech grafenu oproti oblastem, které nebyly vystaveny atomárnímu vodíku. Pokles lokální vodivosti je důsledek otevření pásu zakázaných energií v důsledku adsorbce vodíku.

Pro zvážení lokální dehydrogenace byly provedeny experimenty s ozařováním nehydrogenovaného grafenu elektronovým svazkem. Výsledkem experimentu bylo rozpoznání značného vlivu samotného ozařování na výsledky měření KPFM. Ozařování hydrogenovaného grafenu v elektronovém mikroskopu Vega2 nebylo provedeno, neboť vliv samotného ozařování by znemožnil jednoznačnou interpretaci případných změn kontaktních potenciálů po ozáření hydrogenovaného grafenu. Kontaminace grafenu v důsledku ozařování elektronovým svazkem je nejspíše způsobena depozicí uhlíkových zbytků z atmosféry mikroskopu. Pro prokázání lokální dehydrogenace by bylo nutné provádět ozařování hydrogenovaného grafenu v elektronovém mikroskopu s ultra vysokým vakuem uvnitř komory.

Pro odstranění kontaminace zapříčiněné použitím elektronové litografie k přípravě masky by bylo vhodné použít pro lokalizaci hydrogenace samostatnou masku. Tento postup by měl také výhodu v možnosti opakovatelného použití masky. Nevýhodou by bylo neostré rozhraní mezi hydrogenovaným a nehydrogenovaným grafenem v důsledky průniku atomárního vodíku pod masku během hydrogenace.

7. Literatura

- [1] K. S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [3] Y. Z. Zhou et al. In situ quantitative study of nanoscale triboelectrification and patterning. *Nano Letters*, 13(6):2771–2776, 2013.
- [4] A. N. Nazarov et al. Characterization of graphene layers by kelvin probe force microscopy and micro-raman spectroscopy. *physica status solidi*, 10(7-8):1172–1175, 2013.
- [5] S. Sadewasser et al. New insights on atomic-resolution frequency-modulation kelvin-probe force-microscopy imaging of semiconductors. *Physical Review Letters*, 103(26):266103, 2009.
- [6] M. Wilhelm et al. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1):1 – 27, 2011.
- [7] W. Thomson. On a method of measuring contact electricity. *Nature*, 23(598):567–568, 1881.
- [8] W. A. Zisman. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 3(7):367–370, 1932.
- [9] G. Binnig a C. F. Quate. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [10] M. Nonnenmacher et al. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [11] R. García. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47(6-8):197–301, 2002.
- [12] L. M. Malard et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6):51–87, 2009.
- [13] A. Eckmann et al. Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8):3925–3930, 2012.
- [14] C. V. Raman a K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [15] M. Y. Han et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20):1–4, 2007.
- [16] R. Balog et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, 9(4):315–319, 2010.

7. LITERATURA

- [17] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1):250–254, 1968.
- [18] J. C. Meyer et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–63, 2007.
- [19] J. O. Sofo et al. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, 75(15):1–4, 2007.
- [20] N. P. Guisinger et al. Exposure of Epitaxial Graphene on SiC (0001) to Atomic Hydrogen. *Nano Letters*, 9(4):1462–1466, 2009.
- [21] J. Zhou et al. Tuning electronic and magnetic properties of graphene by surface modification. *Applied Physics Letters*, 95(10):103108, 2009.
- [22] Y. G. Zhou et al. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 105(1):10–14, 2009.
- [23] B. Eren et al. Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate. *Applied Physics Letters*, 102(7):071602, 2013.
- [24] X. Peng et al. Engineering the work function of armchair graphene nanoribbons using strain and functional species: a first principles study. *J Phys Condens Matter*, 24(7):075501, 2012.
- [25] Ch. Li et al. Simultaneous electrical and mechanical property mapping at the nanoscale with peakforce tuna. *Application note, Bruker Corporation*, (132):31–51, 2011.
- [26] D. C. Elias et al. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009.
- [27] W. Lee et al. Patterning Magnetic Regions in Hydrogenated Graphene Via E-Beam Irradiation. *Advanced Materials*, 27(10):1774–1778, 2015.

8. Seznam použitých zkratek

SPM	Scanning Probe Microscopy Rastrovací sondová mikroskopie
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy Kelvinova silová mikroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy Mikroskopie atomárních sil
CPD	Contact Potential Difference Rozdíl kontaktních potenciálů
EFM	Electrostatic Force Microscopy Mikroskopie elektrostatických sil
SCM	Scanning Capacitance Microscopy Rastrovací kapacitní mikroskopie
UHV	Ultra-high Vacuum Ultra vysoké vakuum
PLL	Phase Locked Loop Zpětná vazba citlivá na fázi
CVD	Chemical Vapour Deposition Chemická depozice z plynné fáze
PMMA	Polymethyl methacrylate Polymethylmetakrylát
RF	Radio Frequency Radiofrekvenční
cAFM	conductive Atomic Force Microscopy Vodivostní mikroskopie atomárních sil
PF-TUNA	PeakForce Tunneling Atomic Force Microscopy PeakForce tunelovací mikroskopie atomárních sil