

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI GRAFENOVÝCH VRSTEV BĚHEM JEJICH PŘENOSU

TRANSPORT PROPERTIES OF GRAPHENE LAYERS DURING THEIR TRANSFER

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Gryga

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka

BRNO 2016



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Michal Gryga</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Pavel Procházka</b>
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:

## Transportní vlastnosti grafenových vrstev během jejich přenosu

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) umožňuje v současné době růst velkých ploch grafenu na kovových substrátech. Její výhodou je možnost odleptání kovového substrátu a následného přenosu vytvořené vrstvy. Během leptání však mezi grafenem a leptadlem dochází ke vzniku chemických vazeb, které vytváří rozptylová centra pro nosiče náboje a zhoršují tak transportní vlastnosti grafenu. Hlavním cílem práce bude studium vlivu různých leptadel kovů na pohyblivosti nosičů náboje v grafenu.

### Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie o současném stavu vývoje výroby grafenu metodou CVD a jeho přenosu.
- 2) Experimentální studium vlivu různých leptadel kovových substrátů na transportní vlastnosti grafenu.
- 3) Experimentální studium vlivu plazmatického čištění křemíkových substrátů před nanesením grafenových vrstev na jejich vlastnosti.
- 4) Optimalizace přenosu grafenu za účelem zvýšení pohyblivosti nosičů náboje a diskuze dosažených výsledků.

### Seznam literatury:

K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306, 5696, 666-669, (2004).

A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. Nature Materials 6, 3,183-191, (2007).

Y. Zhang, L. Zhang, et al., Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. Acc. Chem. Res. 46, 10, 2329-2339, (2013).

G. B. Barin, Y. Song, et al., Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance. Carbon 84, 82-90, (2015).

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**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium transportních vlastností grafenu, který byl vyroben metodou chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD) na měděné fólii a následně přenesen na křemíkový substrát s 280 nm oxidu křemičitého. V práci byl zkoumán vliv různých rozpouštědel mědi a vliv plazmatického čištění křemíkových substrátů před nanesením grafenu na jeho výslednou kvalitu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

CVD, přenos grafenu, leptání mědi, plazmatické čištění, FET.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis is focused on the measurement of the transport properties of graphene, which was produced by chemical vapor deposition (CVD) method on a copper foil and subsequently transferred onto a silicon substrate covered by 280 nm of silicon dioxide. In this work we studied an influence of different types of copper etchants and influence of plasma cleaning of silicon substrates prior to the graphene deposition.

## **KEYWORDS**

CVD, graphene transfer, copper etching, plasma cleaning, FET.

GRYGA, Michal *Transportní vlastnosti grafenových vrstev během jejich přenosu*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2016. 35 s. Vedoucí práce Ing. Pavel Procházka



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Transportní vlastnosti grafenových vrstev během jejich přenosu“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

Brno .....

.....

(podpis autora)





## Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval Ing. Pavlu Procházkovi za odborné vedení a cenné připomínky během tvorby této bakalářské práce. Rovněž bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během celého studia.

Michal Gryga



# OBSAH

Úvod	1
<b>1 Vlastnosti grafenových vrstev</b>	<b>3</b>
1.1 Struktura grafenu . . . . .	3
1.2 Elektrické vlastnosti grafenu . . . . .	4
1.3 Grafenový polem řízený tranzistor . . . . .	5
<b>2 Metody přípravy grafenu</b>	<b>9</b>
2.1 Exfoliace grafitu . . . . .	9
2.2 Grafen na SiC . . . . .	10
2.3 CVD metoda . . . . .	11
2.3.1 Růst grafenu . . . . .	11
2.3.2 Přenos grafenu . . . . .	16
<b>3 Experimentální část</b>	<b>19</b>
3.1 Příprava grafenových polem řízených tranzistorů . . . . .	19
3.1.1 Růst a přenos grafenu metodou CVD . . . . .	19
3.1.2 Měření transportních vlastností . . . . .	19
3.2 Přenos grafenu užitím různých rozpouštědel mědi . . . . .	21
3.2.1 Leptání mědi nonahydrátem dusičnanu železitého . . . . .	21
3.2.2 Leptání mědi roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	24
3.2.3 Leptání mědi roztokem $\text{CuCl}_2$ . . . . .	25
3.3 Funkčnost grafenových polem řízených tranzistorů . . . . .	28
3.4 Vyhodnocení výsledků . . . . .	29
<b>4 Závěr</b>	<b>31</b>
<b>Literatura</b>	<b>33</b>
<b>Seznam symbolů a zkratek</b>	<b>35</b>

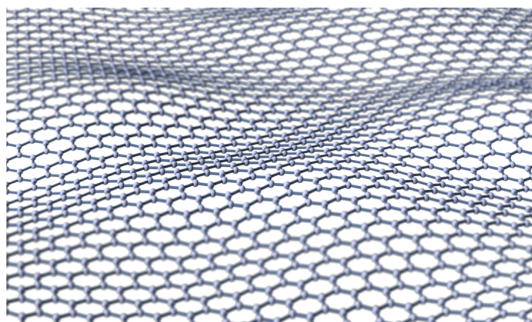


# ÚVOD

Grafen je dvourozměrná struktura uhlíku, v níž jsou všechny atomy uspořádané do pravidelné struktury šestiúhelníků a vázané vazbami  $sp^2$ . Lze jej zabalit do 0D fullerenu, srolovat do 1D nanotrubic nebo naskládat do 3D struktury grafitu [1]. Velmi mnoho z jeho materiálových parametrů, jako např. mechanická tuhost, vysoká elektrická a tepelná vodivost, pevnost, pružnost a jeho poměr hmotnosti k ploše, je vůbec nejvyšší v porovnání s doposud známými materiály. Tyto vlastnosti naznačují, že v budoucnu by mohl grafen nahradit některé materiály v mnoha existujících aplikacích.

Ve 30. letech minulého století byla vytvořena teorie Landauem a Peirlesem, ze které vyplývá, že tepelné kmity mřížky v nízkodimenzionálních strukturách jsou větší než meziatomové vzdálenosti [2, 3]. Z tohoto důvodu by se jakákoliv tenká vrstva stala nestabilní a docházelo by k formování shluků atomů. V roce 2004 však byla na univerzitě v Manchesteru objevena vrstva grafenu, která se stává stabilní mírným zvlněním povrchu tak, jak je ukázáno na obr. 1.

Grafen je v současné době objektem studia mnoha vědeckých skupin. Byla vyvinuta řada metod vytváření kvalitního grafenu. Mezi nejpoužívanější patří metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition), která umožňuje růst velkých ploch grafenu na kovovém substrátu. Další je např. růst grafenu na karbidu křemíku (SiC) nebo exfoliace grafitu. Cílem celé řady výzkumů je zkvalitnění přípravy grafenu k získání grafenu s lepšími vodivostními, mechanickými a chemickými vlastnostmi.



Obr. 1: Schematické znázornění struktury grafenu, který se stává stabilní mírným zvlněním jeho povrchu.



# 1 VLASTNOSTI GRAFENOVÝCH VRSTEV

## 1.1 Struktura grafenu

Grafen je tvořen atomy uhlíku uspořádanými do pravidelné struktury šestiúhelníků. Kosočtverečná primitivní buňka grafenu, ukázána na obr. 1.1a, obsahuje dva ekvivalentní atomy. Pro vektory reálné mřížky platí

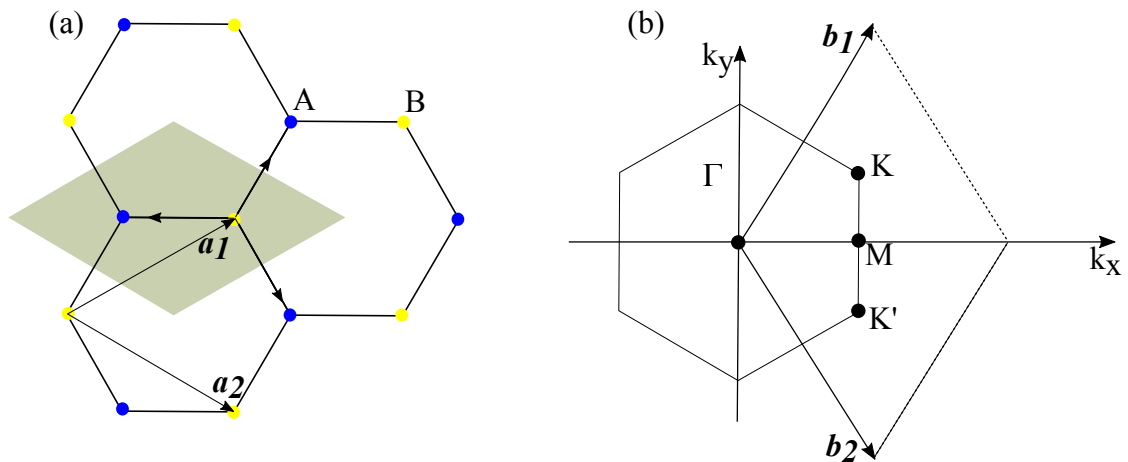
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

kde  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  je mřížková konstanta. Vektory reciproké mřížky, ukázané na obr. 1.1b, jsou dány vztahy

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

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1.4)$$



Obr. 1.1: (a) Schematické znázornění grafenové hexagonální mřížky v reálném prostoru. Mřížka obsahuje dva atomy uhlíku (A a B) na jednu elementární buňku. (b) Schematické znázornění první Brillouinovy zóny v recipročném prostoru.

Valenční a vodivostní pás se dotýkají na okrajích Brillouinovy zóny v tzv. Diracových bodech (K, K'), jejichž pozice v  $k$ -prostoru jsou [4]

$$K = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad (1.5)$$

$$K' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (1.6)$$

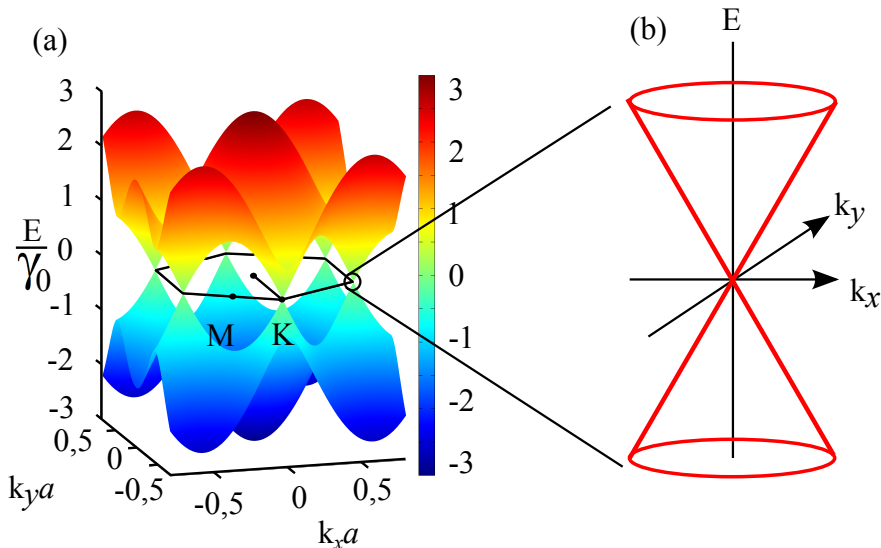
## 1.2 Elektrické vlastnosti grafenu

$Sp^2$  hybridizace orbitalů v rovině grafenu vede k silné vazbě mezi jeho uhlíkovými atomy. Právě  $\sigma$  vazby mezi atomy uhlíku v grafenu jsou zodpovědné za jeho výjimečnou pevnost. Nehybridizovaný  $p$  orbital, který je kolmý na rovinnou strukturu grafenu, je zodpovědný za tvorbu daleko slabší vazby  $\pi$ .

Pásovou strukturu grafenu odvodil jako první již v roce 1947 Philip R. Wallace [5]. Pro popis energiových pásem je možné použít modelu tzv. těsné vazby (Tight Binding Model). Pásová struktura grafenu je pak vyjádřena rovnicí

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left( 1 + 4 \cos^2 \frac{1}{2} k_y a + 4 \cos \frac{1}{2} k_y a \cdot \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right)}, \quad (1.7)$$

kde  $\gamma_0$  je vazebná energie ( $\approx 2,8 \text{ eV}$ ). Plus před odmocninou v rovnici 1.7 se vztahuje k vodivostnímu pásu a minus k valenčnímu.



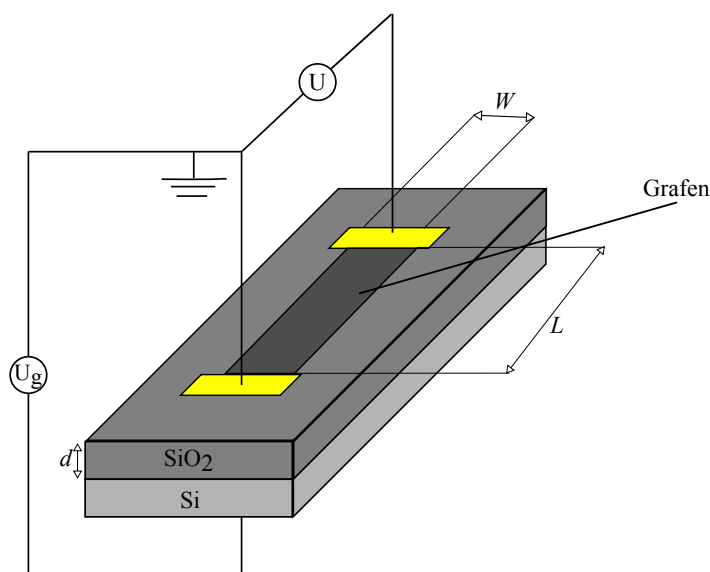
Obr. 1.2: (a) Pásová struktura grafenu. Valenční a vodivostní pás se protínají v šesti bodech  $k$ -prostoru (třech bodech K a třech bodech K'). (b) Energiové spektrum grafenu v blízkosti Diracova bodu vykazuje lineární disperzi.



Vodivostní a valenční pás se protínají v šesti bodech  $k$ -prostoru (třech bodech  $K$  a třech bodech  $K'$ ). V okolí těchto bodů vykazuje energiové spektrum grafenu kuželovitou disperzi. Elektronů se tedy v blízkosti Fermiho meze chovají jako tzv. nemotné Diracovy fermiony [6], tedy relativistické částice s konstantní rychlostí  $v_F = 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  nezávislou na jejich hybnosti. Grafen je tedy možné chápat i jako polovodič s nulovým pásem zakázaných energií.

### 1.3 Grafenový polem řízený tranzistor

Grafenový polem řízený tranzistor (Field Effect Transistor – FET) je zařízení, u kterého je uzemněná grafenová vrstva oddělena od hradlové elektrody tenkou nevodivou vrstvou. Po přiložení hradlového napětí je podobně jako u deskového kondenzátoru možné měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu, která ovlivňuje měřený odpor vrstvy. Na obr. 1.3 je schematicky znázorněno uspořádání takového tranzistoru.



Obr. 1.3: Schematické znázornění měření transportních vlastností grafenu v uspořádání polem řízeného tranzistoru (FET). Grafen je přenesen na křemík s vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce  $d$ . Na grafen je přivedeno hradlové napětí  $U_g$ . Koncentrace nosičů nábojů v grafenu je přímo úměrná přiloženému napětí.

Ke grafenové pásce o délce  $L$  a šířce  $W$  jsou přivedeny dva kontakty, ke kterým je přivedeno napětí  $U$ . Grafenovou páskou tedy prochází proud  $I$ , který určuje její odpor. Měrný odpor  $\rho$ , který souvisí s geometrií měřené vrstvy, je poté určen jako

$$\rho = \frac{U W}{I L}. \quad (1.8)$$

Po přiložení napětí  $U_g$  k elektrodám kondenzátoru dochází k hromadění náboje  $Q$ . Kapacita kondenzátoru  $C$  je poté dána poměrem nahromaděného náboje a přiloženého napětí, tedy

$$C = \frac{Q}{U_g}. \quad (1.9)$$

V případě deskového kondenzátoru je kapacita určená geometrickým uspořádáním elektrod a materiálem mezi nimi. Pro kapacitu tedy platí, že

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}, \quad (1.10)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita prostředí mezi deskami kondenzátoru (pro  $\text{SiO}_2$  je  $\varepsilon_{r\text{SiO}_2} = 3,9$ ),  $S$  je plocha desek kondenzátoru a  $d$  je vzdálenost mezi deskami (v případě FET tloušťka nevodivé vrstvy,  $d_{\text{SiO}_2} = 280 \text{ nm}$ ). Porovnáním rovnic 1.9 a 1.10 dostaneme

$$\frac{Q}{U_g} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}. \quad (1.11)$$

Celkový náboj  $Q$  v rovnici 1.11 může být vyjádřen jako  $N$  násobek elementárního náboje elektronu  $e$  ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ). Rovnice 1.11 může být přepsána do tvaru

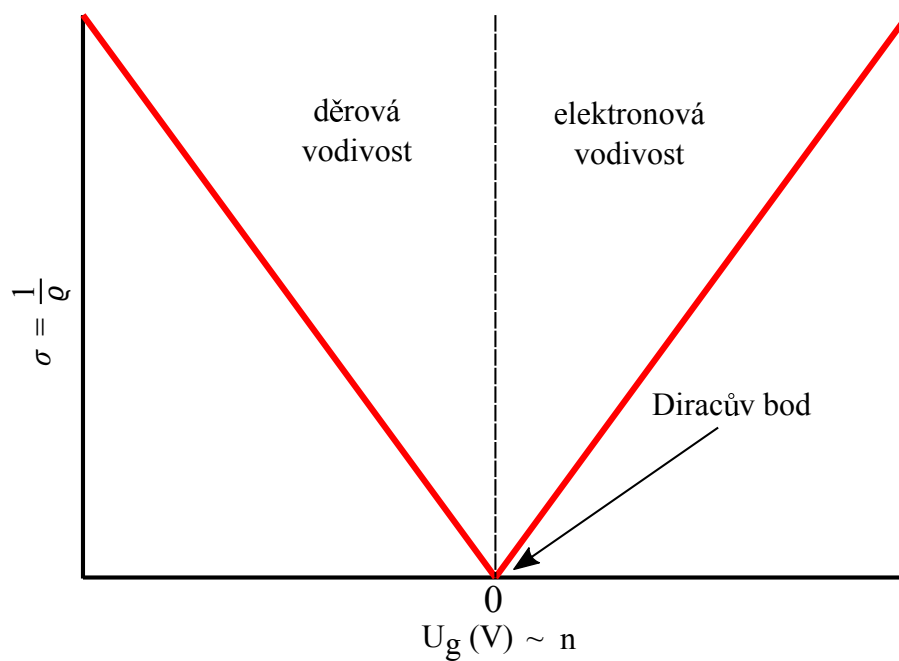
$$\frac{Ne}{U_g} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}. \quad (1.12)$$

Pro koncentraci nosičů nábojů v grafenu definovanou jako  $n = N/S$  pak platí vztah

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} U_g. \quad (1.13)$$

Z rovnice 1.13 je vidět, že koncentrace nosičů nábojů je přímo úměrná přiloženému napětí, protože hodnota  $\varepsilon_0 \varepsilon_r / ed$  je během celého měření obvykle konstantní ( $\varepsilon_0 \varepsilon_{r\text{SiO}_2} / ed_{\text{SiO}_2} = k \approx 7,7 \cdot 10^{14} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Tudíž změnou hradlového napětí je možné měnit počet nosičů nábojů.

Vzhledem k tomu, že podle Drudeho modelu je vodivost vrstvy přímo úměrná koncentraci nosičů náboje a jejich pohyblivosti ( $\sigma = ne\mu$ ), je možno změnou hradlového napětí, a tedy koncentrace nosičů náboje, přímo ovlivňovat vodivost vrstvy a určit tak pohyblivost. Na obr. 1.4 je ukázána závislost vodivosti ideálního grafenu na hradlovém napětí. V nulové hodnotě  $U_g$  je vodivost nulová, protože všechny díry jsou zaplněny elektrony a ve vrstvě nejsou žádné nosiče, které by přispívaly k vodivosti. Při zvýšení hradlového napětí dochází k hromadění elektronů v grafenu a vodivost se zvětšuje. Při snížení hradlového napětí se hromadí v grafenu díry a vodivost také vzrůstá. U reálných grafenových zařízení však obvykle vlivem adsorbovaných molekul dochází k dopování grafenu a místo minimální vodivosti, Diracův bod, se posouvá.



Obr. 1.4: Vodivost ideální grafenové vrstvy v závislosti na koncentraci nosičů nábojů, která je úměrná hradlovému napětí. Při nulovém hradlovém napětí  $U_g$  je vodivost nulová. Po přiložení záporného hradlového napětí jsou majoritními nosiči náboje díry, po přiložení kladného elektrony. Strmost směrnice určuje pohyblivost nosičů.

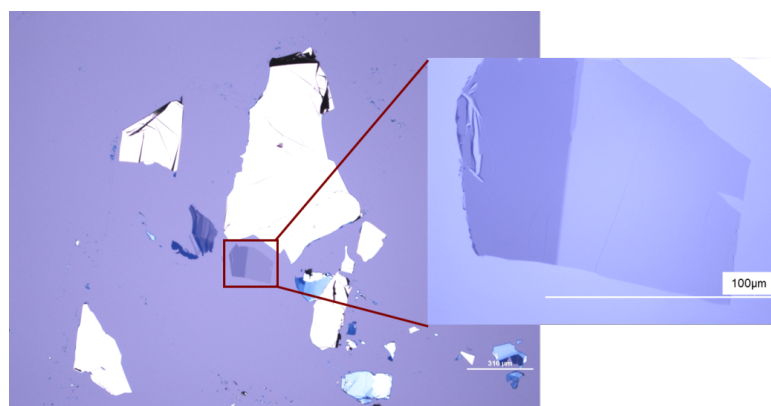


## 2 METODY PŘÍPRAVY GRAFENU

### 2.1 Exfoliace grafitu

Grafen byl poprvé připraven a charakterizován v roce 2004 na univerzitě v Manchesteru skupinou A. Geima a K. Novoselova. Pro jeho výrobu byla použita metoda exfoliace grafitu, při níž dochází pomocí lepicí pásky k mechanickému oddělování jednotlivých vrstev grafitu [7]. K vytvoření vrstvy grafenu vyžaduje tento proces obvykle více exfoliačních kroků. Nejdříve jsou jednotlivá grafitová zrna nanášena na lepicí pásku a několikrát přeložena tak, aby docházelo k jejich ztenčení. Následně se tato zrna s páskou přiloží na požadovaný substrát, kde mezi poslední grafitovou vrstvou a substrátem dochází k vytvoření vazeb, které jsou mnohem silnější než vazby mezi jednotlivými grafitovými vrstvami. Po odtrhnutí lepicí pásky pak mohou být vytvořena grafenová zrna o velikosti i několika mikrometrů.

Grafen vyrobený touto metodou je velmi kvalitní. Nevýhodou však je, že vyrobené plochy jsou velmi malé, což znesnadňuje využití této metody v průmyslu. Jako substrát pro přenos grafenu je velmi často používán křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$ . Tloušťka oxidu je zvolena tak, aby byl optický kontrast při detekci jedné vrstvy grafitu co největší a bylo tak možné grafen snadněji lokalizovat. Na obr. 2.1 je ukázán povrch substrátu  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  po exfoliaci grafitu, který byl měřen optickým mikroskopem. Zvětšená oblast na obrázku je místo s jednou vrstvou grafenu.

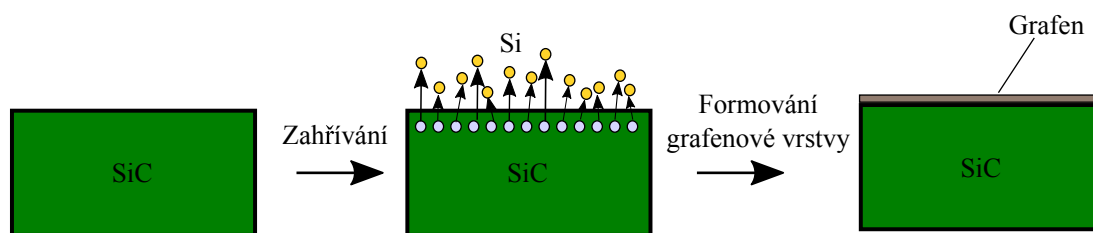


Obr. 2.1: Grafen exfoliovaný na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$ . Měřeno optickým mikroskopem. Převzato z [8].

## 2.2 Grafen na SiC

Alternativní metodou přípravy grafenových vrstev je jejich růst na karbidu křemíku (SiC). Tato metoda spočívá v odpaření křemíkových atomů z povrchu krystalu a formování vrstvy grafenu ze zbylých uhlíkových atomů. Touto metodou je možno získat velké plochy poměrně kvalitního grafenu, nevýhodou jsou však silné vazby grafenu k substrátu, které silně ovlivňují jeho transportní vlastnosti. Nevýhodou této metody je rovněž její časová a finanční náročnost.

Nejpoužívanějšími typy krystalu SiC jsou 6-H SiC(0001) a 4-H SiC(0001), které se odlišují krystalografickým uspořádáním. Při růstu grafenu na typu 4-H však obvykle dochází k vytvoření několika vrstev grafenu. Pro růst jedné vrstvy grafenu je výhodnější typ 6-H. Ačkoliv jsou povrchy těchto krystalů poměrně rovné, je nutné SiC nejprve žíhat ve vodíkové atmosféře za vysokých teplot (větších než 1400 °C). Žíhání je rovněž možno provádět v podmínkách velmi vysokého vakua při teplotě 1100 °C. Následně se při zvýšení teploty na 1500 °C z povrchu vzorku odpaří křemíkové atomy a uhlíkové vytvoří grafenovou vrstvu. Schematicky je tento proces zobrazen na obr. 2.2



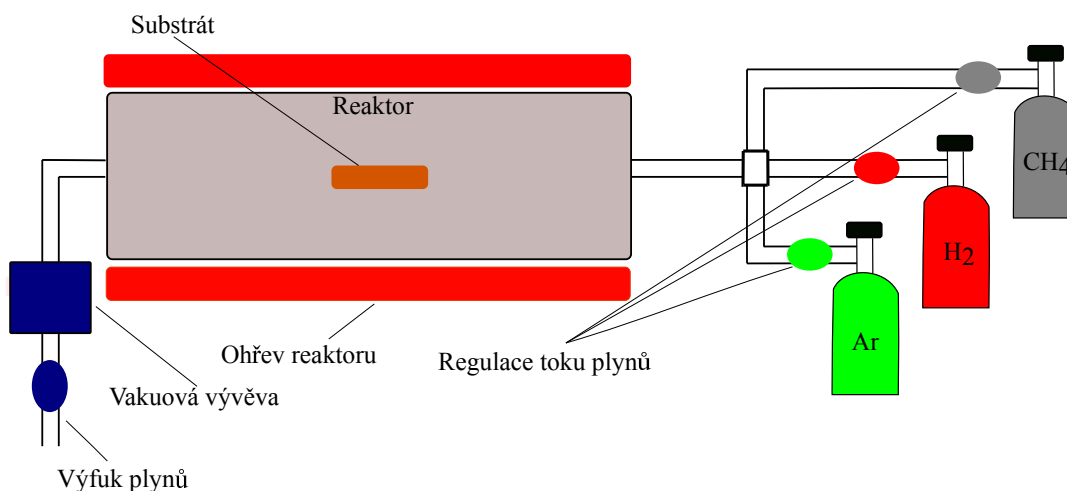
Obr. 2.2: Schematické znázornění epitaxního růstu grafenu na krystalu SiC. Po ohřevu krystalu na požadovanou teplotu (související s tlakem) dochází k odpařování křemíkových atomů a formování vrstvy grafenu.

## 2.3 CVD metoda

V současné době je pro výrobu grafenu nejpoužívanější metoda chemické depozice z plynné fáze (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), která umožňuje výrobu velkých grafenových ploch na kovových substrátech. Hlavní výhodou této metody oproti exfoliaci grafitu je právě výroba velkých ploch, což je uplatnitelné v mnoha aplikacích, zejména pak v sensorice. Nevýhodou je však obvykle polykrystalická struktura grafenu a jeho drsnost, která je určena především drsností povrchu kovového substrátu sloužícího jako katalyzátor.

### 2.3.1 Růst grafenu

Schematický náčrt možné pece pro CVD výrobu grafenu je ukázán na obr. 2.3. Během CVD procesu je prekurzor (uhlovodík – obvykle metan, acetylen, benzen) za zvýšené teploty (400 - 1100 °C) přiveden do reaktoru. Na povrchu kovu, který slouží jako katalyzátor pro snížení aktivační energie [9], se pak uhlovodík rozkládá na uhlíkové radikály a zbytkové plyny. Následně se v závislosti na použitém substrátu a podmínkách depozice (teplota, tlak, rychlost chlazení a jiné) tvoří jedna, nebo několik vrstev grafenu. Důležitým parametrem ovlivňujícím kvalitu vyrobeného grafenu je čistota katalyzátoru, protože růst grafenu začíná přednostně na místech s vyšší povrchovou energií, tedy v místě defektů a na hranicích zrn. Velké množství těchto poruch zvyšuje počet iniciačních míst pro růst grafenu, a v případě polykrystalické struktury grafenu se tak zmenšuje velikost grafenových zrn, což zhoršuje transportní vlastnosti vrstvy.



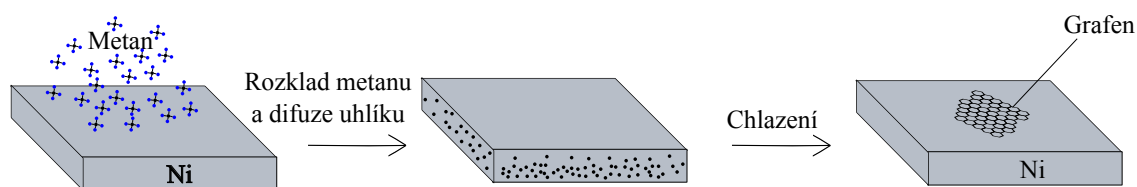
Obr. 2.3: Schematické znázornění aparatury pro CVD výrobu grafenu.

Proces rozkladu uhlíku na povrchu katalyzátoru je obvykle ukončen po zformování jedné vrstvy grafenu. Tvorba více vrstev obvykle souvisí s difuzí uhlíkových atomů ze substrátu při chlazení.

Nejčastěji používané substráty pro syntézu grafenu jsou z hlediska nízké rozpustnosti uhlíku nikl a měď. Průběh růstu na těchto substrátech je popsán v následujících kapitolách.

## Růst grafenu na niklu

Prvním krokem CVD růstu grafenu na niklovém substrátu (obvykle válcované fólie) je jeho žhání v toku vodíku při teplotě (900 – 1000 °C) [9]. Při tomto procesu dochází k odstraňování nečistot a vyrovnávání povrchu niklu, což při následném růstu grafenu zmenšuje hustotu iniciačních míst, a tím se zvyšuje kvalita výsledné vrstvy. Při růstu grafenu je následně do reaktoru připouštěn uhlovodík, který se na povrchu substrátu rozkládá na atomy uhlíku a vodíku. Uhlíkové atomy při tomto procesu formují vrstvu grafenu, ale také difundují dovnitř katalyzátoru. Při chlazení substrátu pak dochází k precipitaci difundovaných uhlíkových atomů zpět k povrchu a formování více vrstev grafenu. Doba a podmínky chlazení mají velký vliv na tloušťku a kvalitu grafenu. Bylo zjištěno, že během chlazení o rychlosti  $10\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$  dochází k formování méně než 4 vrstev grafenu [10]. Na obr. 2.4 je schematicky znázorněn celý výše popsaný proces.

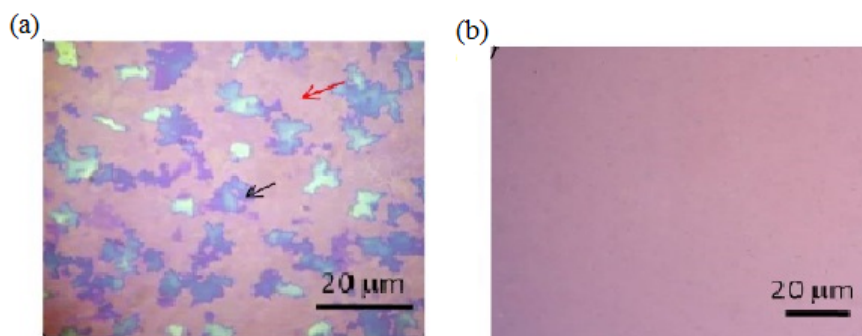


Obr. 2.4: Schematické znázornění růstu grafenu na niklovém substrátu. Metan se za zvýšené teploty rozkládá na atomy vodíku a uhlíku. Uhlíkové atomy tvoří na povrchu substrátu vrstvu grafenu a rovněž do něj difundují. Při následném chlazení precipitují usazené uhlíkové atomy na povrch a vytvářejí více vrstev grafenu.



## Růst grafenu na mědi

Pro výrobu jedné vrstvy grafenu je vhodné používat jako katalyzátor měď, která má ve srovnání s niklem i za vysokých teplot mnohem menší rozpustnost uhlíku. Uhlíkové atomy se tedy téměř neusazují uvnitř katalyzátoru a při chlazení difunduje pod narostlou vrstvou pouze malé množství uhlíku. Při růstu grafenu tedy obvykle dochází k formování jedné vrstvy, a to i v případě, že je koncentrace uhlovodíku vysoká a doba růstu dlouhá. Na obr. 2.5 je ukázán povrch křemíkového substrátu s 280 nm SiO<sub>2</sub> měřený optickým mikroskopem, na který byl nanesen CVD grafen vytvořený na niklovém substrátu a měděném substrátu.



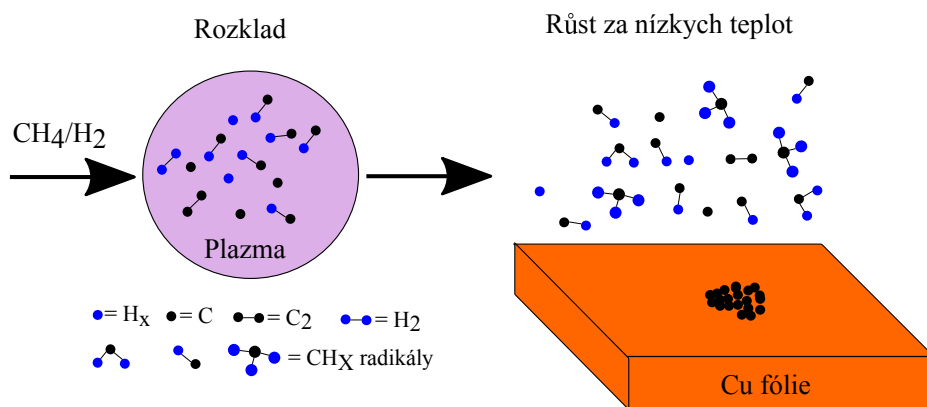
Obr. 2.5: Povrch křemíkového substrátu s 280 nm SiO<sub>2</sub> pokrytý vrstvou grafenu vyrobeného metodou CVD, který byl měřen optickým mikroskopem. Grafen byl vytvořen na (a) niklovém a (b) měděném substrátu. Převzato a upraveno z [9].

Jak bylo zmíněno výše, kvalita a čistota katalyzátoru jsou velmi důležitými faktory při výrobě grafenu metodou CVD. Pro růst grafenu jsou obvykle používány komerčně vyráběné měděné fólie, které však obsahují značné množství nečistot. Proto jsou před samotným růstem grafenu elektrolyticky očištěny. Při tomto procesu jsou do elektrolytického roztoku obvykle vloženy dvě měděné fólie, ke kterým je přivedeno elektrické napětí. Během elektrolýzy přechází ionty Cu<sup>2+</sup> z kladné elektrody, která je následně použita pro růst grafenu, na zápornou, a kladná elektroda se tak očišťuje. Měď se následně očišťuje v acetonu a isopropylalkoholu.

Proces přípravy grafenu metodou CVD na měděném substrátu je podobný růstu grafenu na niklu. Substrát je nejdříve žhán v toku vodíku a poté je do reaktoru připouštěn uhlovodík. Jak bylo ale zmíněno dříve, ve srovnání s grafenem vytvořeného na niklu je jeho kvalita odlišná.

Alternativní možností růstu grafenu metodou CVD je při použití plazmy (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*). Touto metodou bylo dosaženo vysoce kvalitního grafenu [11]. PECVD aparatura se od klasické CVD pece odlišuje

tím, že využívá zdroj plazmy ke snížení aktivační energie procesu. K růstu grafenu tedy dochází při výrazně nižších teplotách (600 °C). Na obr. 2.6 je schematicky zobrazen růst grafenu touto metodou, během kterého dochází k rozkladu metanu. Uhlíkové atomy se za snížené teploty usazují na povrchu měděné fólie, čímž tvoří vrstvu grafenu.

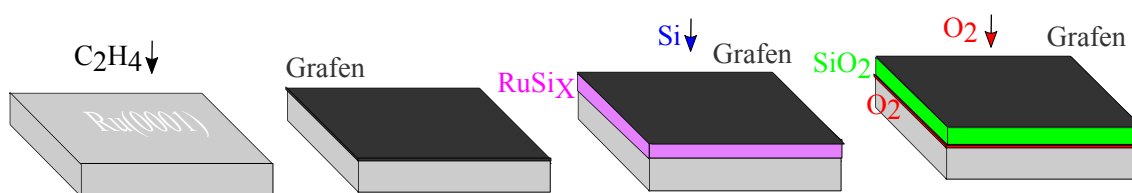


Obr. 2.6: Schematické znázornění růstu grafenu metodou CVD s využitím plazmy. Během růstu dochází k rozkladu metanu. Ve srovnání s klasickou CVD metodou dochází vlivem plazmy k růstu grafenu při mnohem nižší teplotě.

## Růst grafenu na krystalech

Jako katalyzátor pro růst grafenu metodou CVD je možné použít i krystaly kovů jako Mo [12], Ru [13], Rh [14], Pd, Ir [15], Pt [16], Ga, In nebo jejich slitin jako  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [17]. K růstu grafenu v těchto případech dochází v podmínkách velmi vysokého vakua, ve kterých je do komory s ohřátým vzorkem připouštěno malé množství uhlovodíku, obvykle ethenu ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), který se na povrchu krystalu rozkládá na uhlík a vodík.

V případě krystalu  $\text{Ni}_3\text{Al}$  je navíc možné mezi vrstvou grafenu a substrátem interkalovat kyslíkové atomy, které oxidují hliník, a vytváří tak nevodivou vrstvu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce přibližně 1.5 nm [17]. Tato vrstva narušuje vazby mezi grafenem a krystalem, což je alternativní možností k přenosu grafenu na nevodivý substrát. Pro vytvoření polemi řízeného tranzistoru je však nutná tlustší vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podobným způsobem jsou vytvořeny i interkalační systémy grafen/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu [18] nebo grafen/Ni/Al [19, 20]. Postupnou interkalací křemíkových a kyslíkových atomů je však možné vytvořit i nevodivou vrstvu  $\text{SiO}_2$  mezi vrstvou grafenu a ruthenia [13] tak, jak je ukázáno na obr. 2.7.



Obr. 2.7: Interkalace křemíkových a kyslíkových atomů mezi vrstvou grafenu a ruthenia, ze kterých je vytvářena nevodivá vrstva  $\text{SiO}_2$ . (a) Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) se za vysokých teplot rozkládá na povrchu krystalu Ru a vytváří se vrstva grafenu (b). (c) Na povrch grafenu jsou deponovány křemíkové atomy, které interkalují mezi grafen a Ru a vytváří vrstvu  $\text{RuSi}_x$ . (d) Následně je vzorek oxidován, kyslíkové atomy opět interkalují a reagují s křemíkem. Vytváří se tak vrstva  $\text{SiO}_2$ .

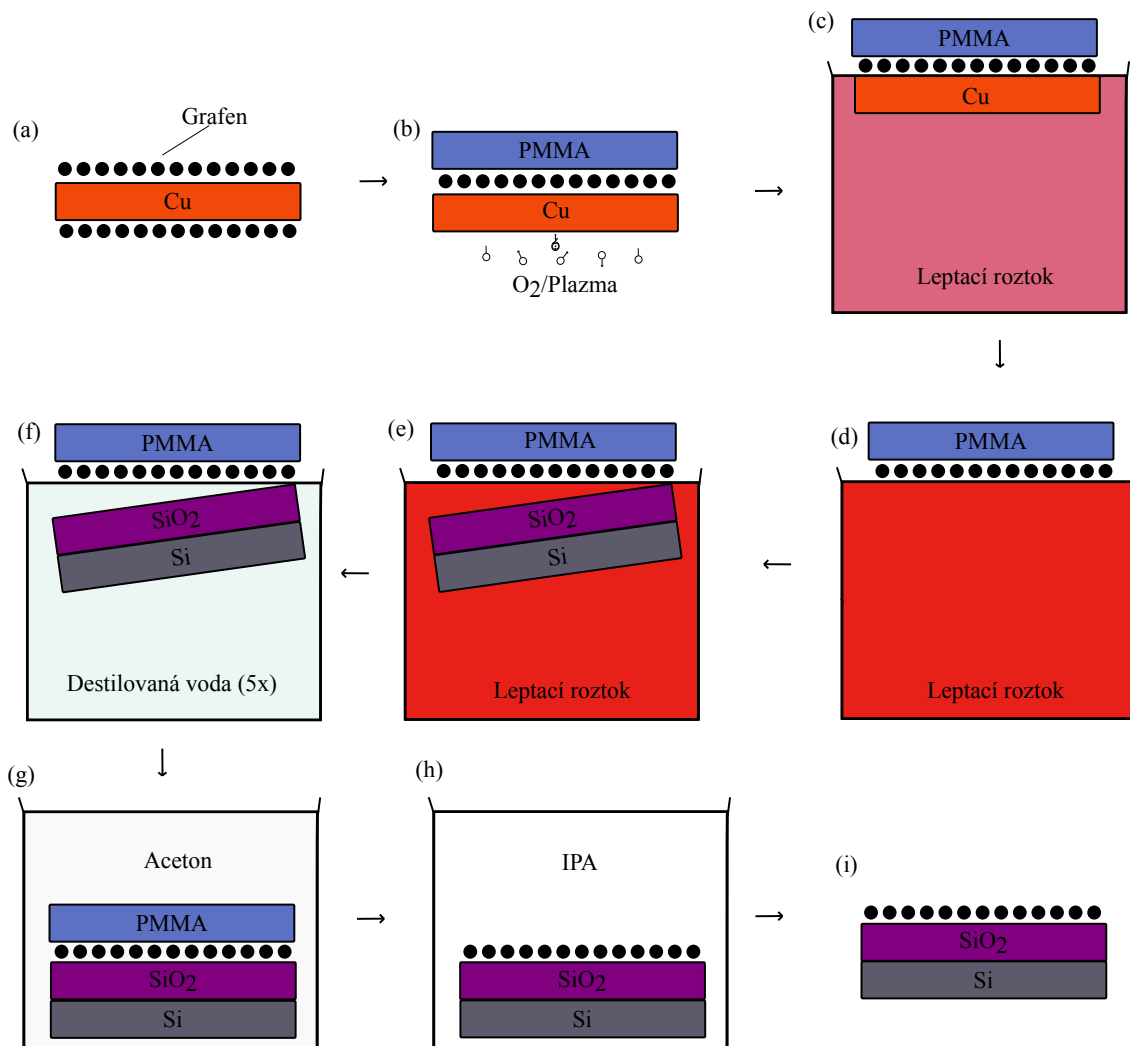
### 2.3.2 Přenos grafenu

Pro měření transportních vlastností grafenu vyrobeného metodou CVD na měděné fólii je nutný jeho přenos na nevodivý substrát, protože vodivost kovového substrátu, který je nezbytný pro růst grafenu touto metodou, je mnohem větší než vodivost grafenové vrstvy. Grafen vytvořený metodou CVD obvykle pokrývá obě strany měděné fólie tak, jak je schematicky ukázáno na obr. 2.8a. V prvním kroku přenosu je na jednu stranu fólie s grafenem nanесena tenká vrstva PMMA (polymethylmethakrylát) [21], která zabraňuje poškození grafenu během přenosu. Vrstvu PMMA je možno nahradit i PDMS (Polydimethylsiloxan), bylo však zjištěno, že při použití PMMA je počet trhlin a defektů na povrchu grafenu menší než při použití PDMS [22]. Grafen z druhé strany měděné fólie je následně odstraněn leptáním v kyslíkové a argonové plazmě (80 %O<sub>2</sub>/20 %Ar, 2 minuty, obr. 2.8b). Pokud by k odstranění této vrstvy nedošlo, stala by se během přenosu zdrojem nežádoucích uhlíkových nečistot.

Dále je vrstva PMMA/grafen/Cu vložena na hladinu rozpouštědla mědi, jak je ukázáno na obr. 2.8c. K odleptání mědi dochází po určitém čase, který je závislý na použitém rozpouštědle a jeho koncentraci (obr. 2.8d). Po odleptání se na hladině nachází pouze vrstva PMMA/grafen (obr. 2.8e), kterou je možno podebrat křemíkovým substrátem a přenést do destilované vody tak, jak je schematicky ukázáno na obr. 2.8f. Tento proces se pro odstranění nečistot z rozpouštědla několikrát opakuje (nejméně pětkrát). Dále je vrstva PMMA/grafen nanесena na požadovaný substrát, který je vysušen na vzduchu. V posledním kroku přenosu je odstraněna vrstva PMMA v acetonu (obr. 2.8g), vzorek opláchnut v isopropylalkoholu (IPA, obr. 2.8h) a vysušen na vzduchu (obr. 2.8i).

K leptání mědi se často používají následující leptadla: nonahydrát dusičnanu železitého (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), peroxidisíran amonný ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>8</sub>) a chlorid železitý (FeCl<sub>3</sub>). Dalšími leptadly mohou být chlorid měďnatý (CuCl<sub>2</sub>), kyselina chlorovodíková (HCl) nebo kyselina dusičná (HNO<sub>3</sub>). Chlorid železitý leptá měď pomalu a účinně a bez tvorby plynných produktů nebo sraženin. Naproti tomu při použití kyseliny dusičné jako leptadla mědi dochází k tvorbě vodíkových bublin, což způsobuje trhliny v grafenu. Kyselina chlorovodíková uvolňuje žíravé páry a leptání je velmi pomalé [22].

Dalším nežádoucím jevem vyskytujícím se během přenosu grafenu je usazování molekul vody mezi grafen a povrchem substrátu, na který je grafen nanášen. Po vytažení vrstvy PMMA s grafenem z vody na požadovaném substrátu je tedy vhodné vysušit vzorek pod úhlem 45 °, tak aby mohla voda snadněji odtéct.



Obr. 2.8: Schematické znázornění přenosu grafenu z měděného katalyzátoru na nevodivý substrát. (a) Měděná fólie, na které byl metodou CVD vytvořen grafen. (b) Grafen na horní straně fólie je rotačním nanášením pokryt vrstvou PMMA. Plazmatických čištěním je odstraněna vrstva grafenu na spodní straně fólie. (c) Vrstva PMMA/grafen na měděném substrátu je vložena na hladinu roztoku leptajícího měď. (d) Měděná fólie je odleptána. (e) Vrstva PMMA/grafen je podebrána křemíkovým substrátem a (f) přenesena na hladinu destilované vody, ve které jsou odstraněny nečistoty z rozpouštědla mědi. Tento proces je opakován nejméně pětkrát. Následně je vrstva PMMA/grafen podebrána požadovaným substrátem a vysušena na vzduchu. (g) Vrstva PMMA/grafen na  $SiO_2$  je vložena do acetonu, který rozpouští PMMA. (h) Vzorek je opláchnut v isopropylalkoholu a následně vysušen v toku dusíku. (i) Výsledná vrstva grafenu na nevodivém substrátu.



## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Příprava grafenových palem řízených tranzistorů

#### 3.1.1 Růst a přenos grafenu metodou CVD

Grafenové vrstvy byly vyrobeny metodou chemické depozice z plynné fáze na komerční měděné fólii [23]. Nejdříve byly fólie elektrolyticky čištěny v roztoku  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , IPA,  $\text{H}_2\text{O}$  při napětí 0,9 V po dobu 60 s. Do elektrolytického roztoku byly vloženy dvě měděné fólie, ke kterým bylo přivedeno elektrické napětí. Ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byly při elektrolýze přenášeny z povrchu kladné elektrody na zápornou, a tím se odstraňovaly i nečistoty usazené na povrchu kladné elektrody, která byla použita pro růst grafenu. Pro odstranění nečistot z elektrolytického roztoku byla následně kladná elektroda očištěna acetonem.

Takto připravená fólie byla vložena do reaktoru, který byl vyčerpán na základní tlak  $10^{-3}$  Pa. Před růstem grafenu byla fólie nejdříve žhána při teplotě  $1000^\circ\text{C}$  v toku vodíku  $f_{\text{H}_2} = 2$  sccm při tlaku 2,3 Pa, který byl nastaven škrticím ventilem. Žhání probíhalo po dobu  $t_z = 30$  min.

Následně byl po dobu  $t_r = 30$  min připouštěn metan tokem  $f_{\text{CH}_4} = 35$  sccm a tlak byl ustálen na hodnotě 70 Pa. Za těchto podmínek se na povrchu měděné fólie rozkládal metan na uhlík a vodík a vytvářela se polykrystalická struktura grafenu.

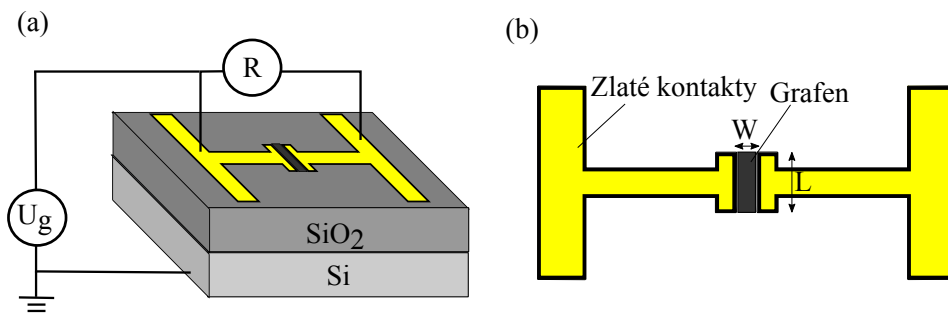
Substrát byl poté chlazen na pokojovou teplotu. Následně byla fólie z komory vytažena a nastříhána na menší části. Ty pak byly pomocí spincoateru pokryty jednou vrstvou PMMA (50 A11) a následně jednou vrstvou PMMA (495 A11). Jelikož může během procesu pokrývání jedné strany mědi PMMA část polymeru uniknout i na její druhou stranu, je nutno tuto stranu před přenosem grafenu očistit acetonem. Grafen, který se během růstu vytvořil na spodní straně měděné fólie, bylo nutné odstranit leptáním v kyslíkové plazmě ( $80\%\text{O}_2/20\%\text{Ar}$ ) po dobu 2 minut. V případě neočištění této strany plazmatickým leptáním by se tato vrstva během přenosu stala zdrojem nežádoucích uhlíkových nečistot. Následně byl měděný substrát rozpuštěn v leptacím roztoku a vrstva grafenu přenesena na požadovaný substrát. Ve všech experimentech byl jako substrát použit křemík s 280 nm  $\text{SiO}_2$ .

#### 3.1.2 Měření transportních vlastností

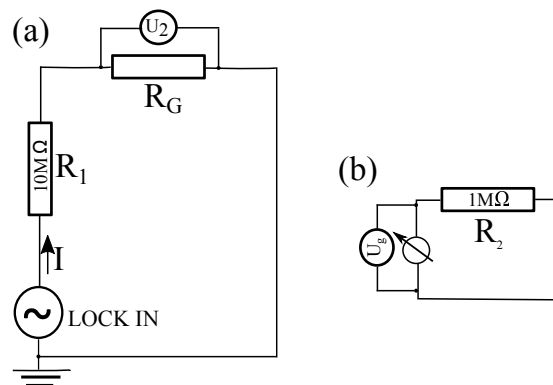
Transportní vlastnosti grafenových vrstev byly měřeny v uspořádání palem řízeného tranzistoru. Grafen byl nanesen na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  a předpři-

pravenými Ti/Au elektrodami pro měření odporu grafenu. Nákres takové struktury je ukázán na obr. 3.1

Zapojení experimentu je schematicky zobrazeno na obr. 3.2a. Odpor grafenu  $R_G$  byl měřen pomocí Lock-in zesilovače SR830, na kterém bylo nastaveno napětí  $U = 1\text{ V}$  a frekvence  $1333\text{ Hz}$ . Do obvodu byl připojen odpor  $R_1$  o velikosti  $10\text{ M}\Omega$ . Tento odpor je mnohem větší než odpor grafenu, a určuje tak proud, který prochází grafenovým vzorkem  $I = U/R_1 = 100\text{ nA}$ . Z měřeného úbytku napětí  $U_2$  je následně možné vypočítat odpor grafenu jako  $R_G = U_2/I$ . Jako zdroj hradlového napětí byl použit proudový zdroj Keithley 6220, ke kterému byl připojen odpor  $R_2$  o hodnotě  $1\text{ M}\Omega$ , jak je ukázáno na obr. 3.2b. Změně proudu v rozmezí do  $-100\text{ }\mu\text{A}$  do  $+100\text{ }\mu\text{A}$  tedy odpovídá změna hradlového napětí v rozmezí od  $-100\text{ V}$  do  $+100\text{ V}$ . Měření bylo ovládáno pomocí programu vytvořeného v prostředí LabVIEW.



Obr. 3.1: Schematický nákres struktury vytvořené na povrchu křemíkového substrátu s  $280\text{ nm SiO}_2$  pro měření transportních vlastností grafenu.



Obr. 3.2: (a) Elektrické schéma zapojení obvodu pro měření transportních vlastností. Odpor  $R_1 = 10\text{ M}\Omega$ , který je mnohem větší než odpor grafenu  $R_G$ , určuje proud procházející obvodem. (b) Zdroj hradlového napětí vytvořený z proudového zdroje Keithley 6220 a odporu  $R_2 = 1\text{ M}\Omega$ . Změně proudu v rozmezí od  $-100\text{ }\mu\text{A}$  do  $+100\text{ }\mu\text{A}$  tedy odpovídá změna hradlového napětí v rozmezí od  $-100\text{ V}$  do  $+100\text{ V}$ .



## 3.2 Přenos grafenu užitím různých rozpouštědel mědi

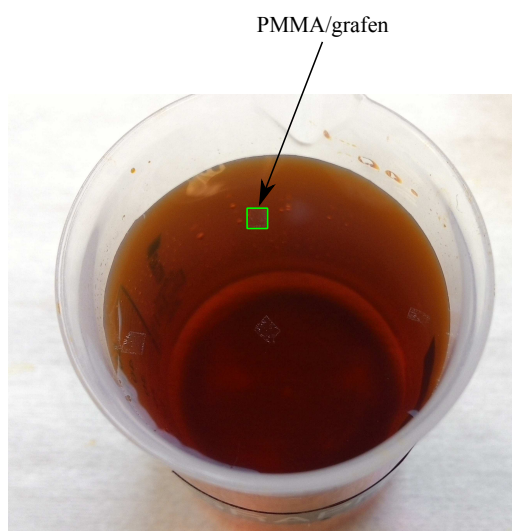
### 3.2.1 Leptání mědi nonahydrátem dusičnanu železitého

#### Přenos grafenu

Nonahydrát dusičnanu železitého  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  je za normálních podmínek krystalická látka fialové barvy, kterou je možno snadno rozpustit ve vodě. Pro leptání měděné fólie bylo 9 g dusičnanu železitého rozpuštěno v 60 ml vody, a byl tak vytvořen roztok o koncentraci  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , který měděnou fólii o tloušťce  $25 \mu\text{m}$  odleptal za třicet minut. Zvětšování koncentrace roztoku urychluje odleptávání mědi, ovlivňuje však i množství nečistot železa usazeného v grafenu po odleptání fólie. Rozpuštění mědi v tomto případě probíhá podle rovnice

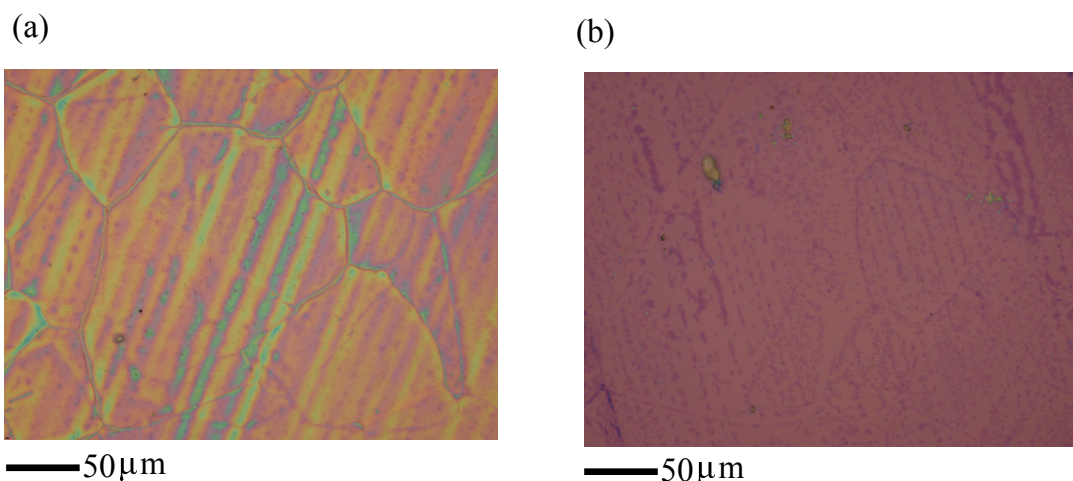


Po rozpuštění měděné fólie plave vrstva PMMA/grafen na hladině rozpouštědla tak, jak je ukázáno na obr. 3.3. Po odstranění rozpouštědla byla následně tato vrstva pětikrát přenesena na hladinu destilované vody.



Obr. 3.3: Vrstva PMMA/grafen na hladině rozpouštědla (nonahydrátu dusičnanu železitého) po odleptání měděné fólie.

V posledním kroku přenosu byla vrstva PMMA/grafen přenesena na povrch křemíku s  $280 \text{ nm SiO}_2$ . Na obr. 3.4 je ukázán povrch tohoto vzorku před a po odstranění vrstvy PMMA acetonem. Na obr. 3.4b jsou vidět tmavší místa, které značí více vrstev grafenu nebo neodstraněné nečistoty.



Obr. 3.4: (a) Křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  a přenesenou vrstvou PMMA/grafen. (b) Stejný vzorek po odstranění vrstvy PMMA v acetonu. Měděná fólie byla odstraněna roztokem  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Měřeno optickým mikroskopem.

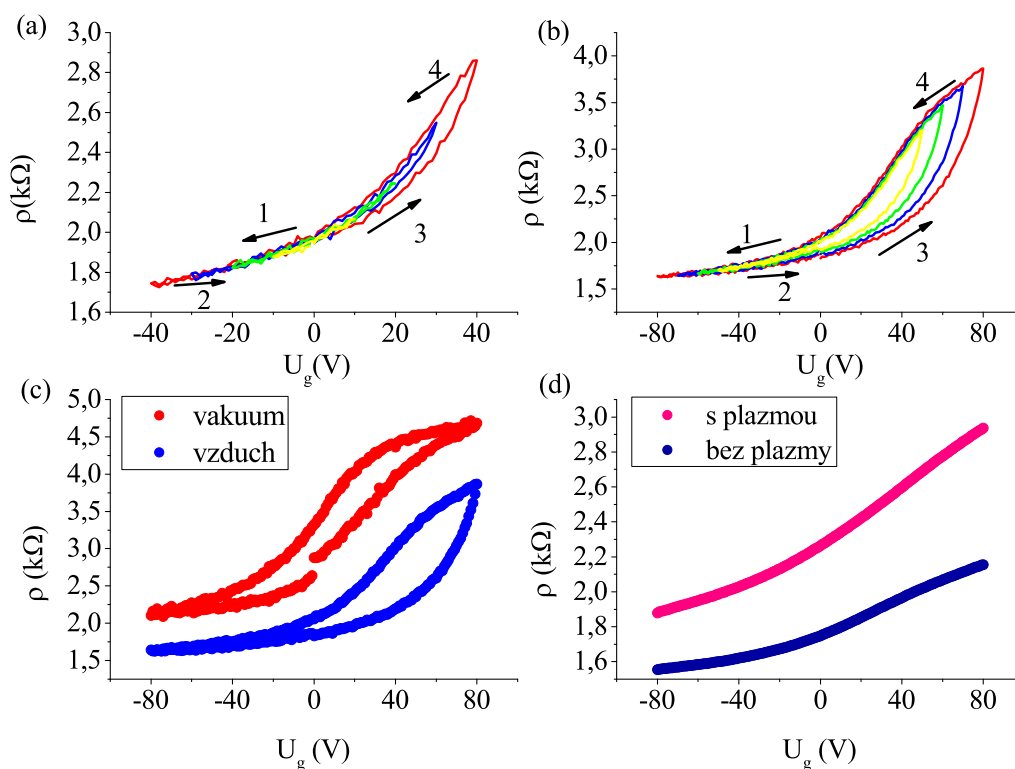
### Transportní vlastnosti

Grafen byl v tomto případě přenesen na substrát s předpřipravenými zlatými elektrodami, které definovaly šířku  $W = 200 \mu\text{m}$  a délku  $L = 200 \mu\text{m}$  vodivého kanálu. Měření těchto závislostí vždy probíhalo ve smyčkách, tedy od nulové hodnoty hradlového napětí k záporné, dále ke kladné hodnotě a poté zpět k nulové hodnotě hradlového napětí.

Hradlové napětí bylo vždy měněno rychlostí  $0,7 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Na obr. 3.5 jsou vidět smyčky pro různé rozsahy hradlových napětí, ze kterých je patrné, že při zvyšujícím se rozsahu dochází i k rozšiřování měřených závislostí odporu připomínajících hysterezi při měření feromagnetických materiálů v magnetických polích. Tato hystereze je u grafenových plem řízených tranzistorů obvykle způsobená adsorbovanými molekulami vody ze vzduchu, které se přednostně váží k defektům grafenu a v elektrickém poli ovlivňují jeho odpor.

Odpor grafenu ve všech případech roste se zvyšující se hodnotou hradlového napětí, což značí, že místo největšího odporu, Diracův bod, je v kladných hodnotách hradlového napětí, které jsou mimo měřitelný rozsah. Grafen je tedy silně p-dopovaný s koncentrací děr větší než  $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Toto je opět způsobeno molekulami adsorbovanými na povrchu grafenu ze vzduchu, které pozitivně grafen dopují.

Následně byl tento vzorek vložen do podmínek velmi vysokého vakua. Výsledná smyčka odporu grafenu je i ve srovnání s měřením na vzduchu ukázána na obr. 3.5c. Je zřejmé, že jak poloha Diracova bodu, tak i hystereze se vlivem vakuových podmínek zmenšily, což je možné vysvětlit desorpcí molekul usazených na povrchu grafenu.



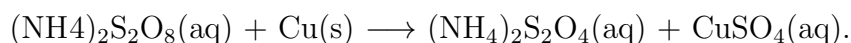
Obr. 3.5: Závislost měřeného odporu grafenu na hradlovém napětí. (a,b) Pro různé rozsahy hradlového napětí vykazují výsledné křivky hysterezi související s adsorpcí molekul vody ze vzduchu. (c) Vložením tranzistoru do vakua dochází vlivem desorpce molekul z povrchu grafenu ke snížení polohy Diracova bodu. (d) Při nanesení grafenu na plazmaticky očištěný substrát dochází ke zvýšení jeho odporu, téměř ale nedošlo ke změně pohyblivosti nosičů náboje.

V následných experimentech byl zkoumán vliv plazmatického čištění křemíkových substrátů před nanesením grafenu na jeho transportní vlastnosti. Plazmaticky neočištěné vzorky  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  vykazovaly značně hydrofobní povrch, což při vyzvedávání vrstev PMMA/grafen z vody způsobovalo značné komplikace. Z výsledků transportních měření na obr. 3.5d je patrné, že při použití plazmatického čištění došlo ke zvýšení odporu vzorku, což je pravděpodobně způsobeno změnou polohy Diracova bodu k nižším hodnotám hradlového napětí, tedy snížením dopování grafenu. Pohyblivost nosičů náboje, související ze směrnicí závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí, však zůstává téměř stejná. Vypočtené pohyblivosti děr jsou  $\mu = 116 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro vzorek plazmaticky očištěný a  $\mu = 124 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro vzorek plazmaticky neočištěný.

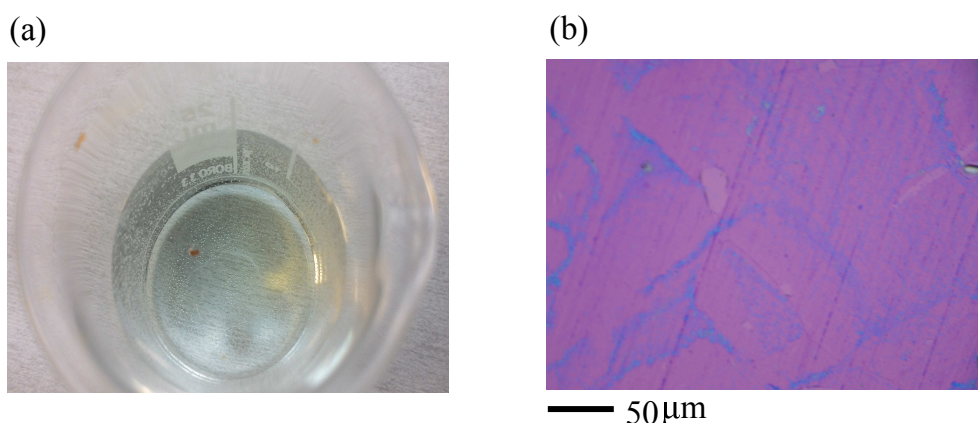
### 3.2.2 Leptání mědi roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

#### Přenos grafenu

Peroxodisíran amonný je bílá krystalická látka, která se dobře rozpouští ve vodě. Leptání mědi probíhá podle následující rovnice



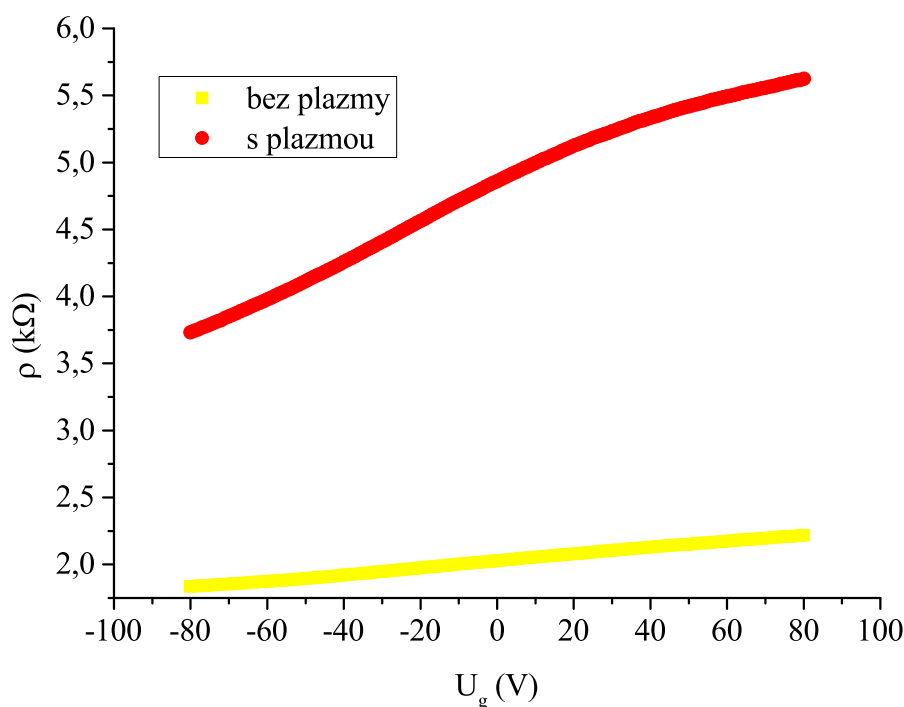
Při použití peroxodisíranu amonného jako leptadla měděné fólie byly 2 g této látky rozpuštěny v 20 ml vody, a byl tak vytvořen roztok o koncentraci  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Fólie o tloušťce 25  $\mu\text{m}$  byla rozpuštěna za 40 minut. Nevýhodou tohoto rozpouštědla byla jeho průhlednost, což je možné vidět na obr. 3.6a. Po odleptání mědi tak bylo vrstvu PMMA/grafen obtížné lokalizovat. Na obr. 3.6b je ukázán snímek grafenu přeneseného na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  po rozpuštění mědi roztokem a odstranění vrstvy PMMA acetonem.



Obr. 3.6: (a) Roztok peroxodisíranu amonného. (b) Grafen přenesený na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$ . Měděná fólie byla rozpuštěna roztokem peroxodisíranu amonného a vrstva PMMA odstraněna v acetonu.

#### Transportní vlastnosti

Měření transportních vlastností grafenu probíhalo stejným způsobem jako v kapitole 3.2.1. Některé substráty byly tedy před nanesením grafenu očištěny plazmatickým leptáním. Z naměřených závislostí odporu grafenu na hradlovém napětí na obr. 3.7 je zřejmé, že vlivem plazmatického čištění došlo ke značným změnám transportních vlastností, které jsou podobné výsledkům popsaným v kapitole 3.2.1 při použití  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  jako leptadla mědi. V tomto případě navíc vlivem plazmatického čištění došlo i ke zvýšení pohyblivosti děr z  $55 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  na  $80 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

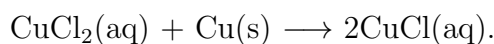


Obr. 3.7: Závislost odporu  $\rho$  grafenu na hradlovém napětí  $U_g$ . Grafen, který byl nanesen na plazmaticky očištěné vzorky vykazoval vyšší odpor. Rovněž došlo vlivem plazmatického čištění ke zvýšení pohyblivosti nosičů z hodnoty  $55 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  na  $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3.2.3 Leptání mědi roztokem $\text{CuCl}_2$

#### Přenos grafenu

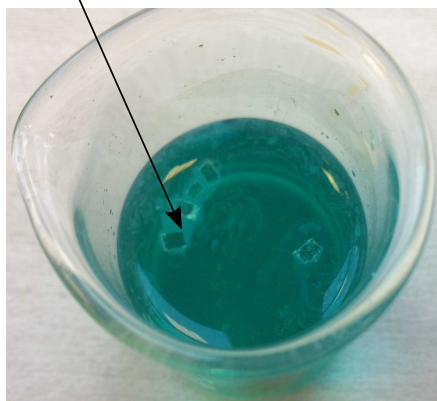
Chlorid měďnatý je zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Leptání mědi chloridem měďnatým může být vyjádřeno následující rovnicí



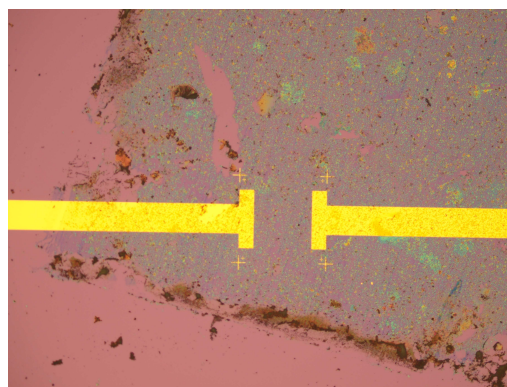
Při odleptávání mědi bylo rozpuštěno 5 g chloridu měďnatého v 20 ml vody, a byl tak vytvořen roztok o koncentraci  $1,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při této koncentraci roztoku došlo k odleptání měděné fólie za 6 hodin. Během postupného odleptávání mědi se však pod grafenem začala tvořit neprůhledná vrstva, kterou je možné vidět na obr. 3.8a. Tato vrstva znemožňovala snadný přenos grafenu na hladinu vody. Na obr. 3.8b je vidět vrstva grafenu přeneseného na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  a předpřipravenými zlatými elektrodami pro měření transportních vlastností. Na snímku je možné vidět, že vrstva je velmi potrháná a pokrytá nečistotami z rozpouštědla.

Neprůhledná vrstva

(a)



(b)

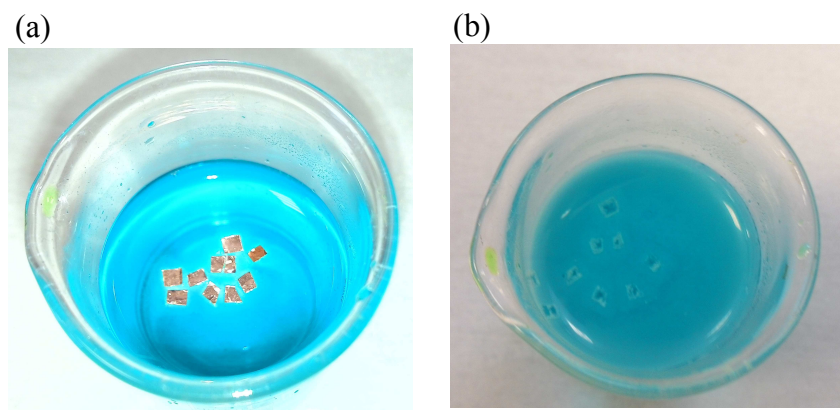


— 250 μm

Obr. 3.8: (a) Vrstva PMMA/grafen na hladině roztoku chloridu měďnatého o koncentraci  $1,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pod touto vrstvou se během rozpouštění mědi vytvořila neprůhledná vrstva, která ovlivňovala grafen během následného přenosu. (b) Grafen přenesený na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  a přivedenými zlatými kontakty. Grafen je velmi potrháný a pokrytý velkým množstvím nečistot.

Dále byl připraven roztok o nižší koncentraci. Byly rozpuštěny 3 g chloridu měďnatého v 20 ml vody. Koncentrace roztoku tak byla  $1,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Na obr. 3.9 jsou ukázány měděné fólie s grafenem a vrstvou PMMA, které byly vloženy na hladinu tohoto rozpouštědla. Při této koncentraci trvalo rozpouštění měděné fólie o tloušťce  $25 \mu\text{m}$  12 hodin. Bohužel i při těchto experimentech opět došlo k výraznému poškození vrstvy PMMA/grafen. Roztok  $\text{CuCl}_2$  po odleptání mědi tedy zřejmě ovlivňuje vrstvu PMMA nad grafenem, která se rozpouští a ničí tak i strukturu grafenu.

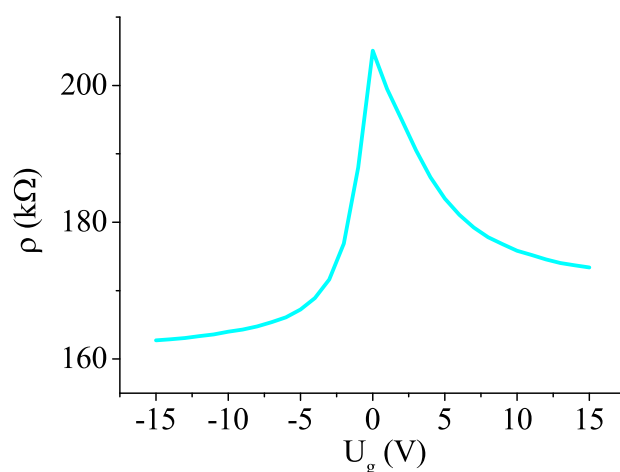




Obr. 3.9: (a) Měděná fólie s vrstvou PMMA/grafen na hladině roztoku chloridu měďnatého o koncentraci  $1,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Po uplynutí 12 hodin došlo zcela k rozpuštění měděné fólie. (b) Pod grafenem se vytvořila nežádoucí neprůhledná vrstva.

### Transportní vlastnosti

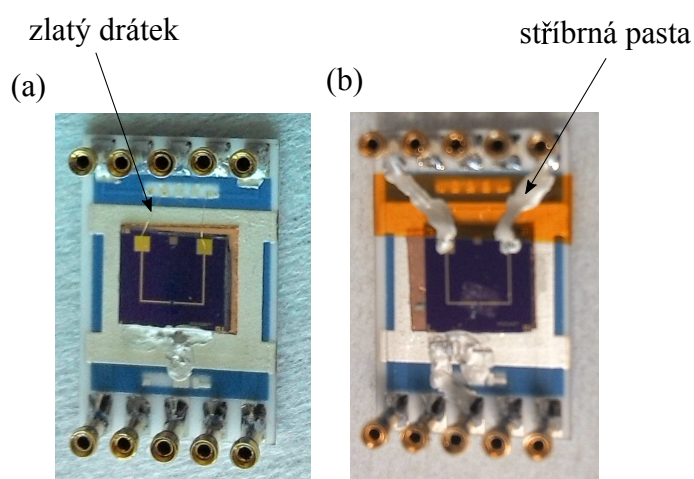
Podle očekávání byl odpor grafenu u většiny vzorků neměřitelný. U některých vzorků, jako např. na obr. 3.10, bylo možné odpor změřit, byl však ve srovnání s obvyklou hodnotou pro vrstvu grafenu (jednotky  $\text{k}\Omega$ ) velmi vysoký. Maximální hodnota odporu byla navíc přesně v nulové hodnotě hradlového napětí. To pravděpodobně souvisí s ničením struktury grafenu v roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Závislost na obr. 3.10 se tedy nevztahuje přímo k průchodu proudu grafenem, ale spíše k průchodu proudu přes  $\text{SiO}_2$ . Maximální hodnota odporu tak neznáčí Diracův bod.



Obr. 3.10: Transportní měření grafenu, který byl přenesen z měděné fólie pomocí roztoku chloridu měďnatého. Vysoké hodnoty odporu pravděpodobně značí poškozenou grafenovou vrstvu.

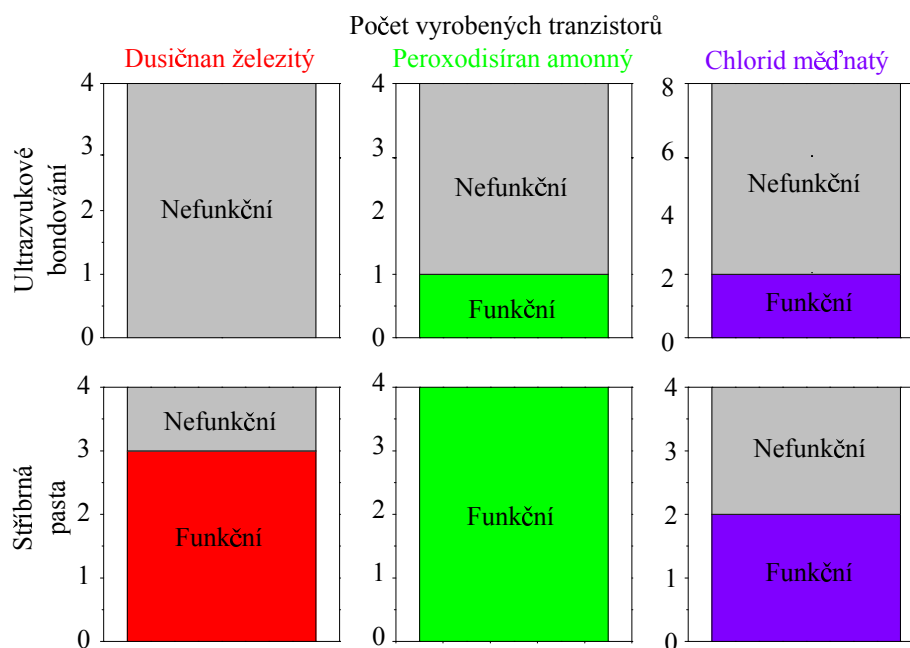
### 3.3 Funkčnost grafenových polem řízených tranzistorů

Pro kontaktování grafenových polem řízených tranzistorů bylo nejdříve použito bondování velmi tenkého zlatého drátku. Tyto kontakty, ukázané na obr. 3.11, spolehlivě vytvořily vodivé spojení mezi elektrodami pro měření odporu grafenu. Téměř u všech ale docházelo k průchodu nežádoucího proudu z hradla grafenu, a vzorky tak byly nepoužitelné pro měření pohyblivosti. Z tohoto důvodu byly vzorky následně kontaktovány stříbrnou vodivou pastou. Jak je ukázáno na obr. 3.12, vzorky kontaktované stříbrnou pastou vykazovaly mnohem větší funkčnost. Při použití ultrazvukového bondování tak pravděpodobně docházelo k proražení nevodivé vrstvy  $\text{SiO}_2$  proudem. Na základě těchto výsledků byla doporučena servisní prohlídka přístroje.



Obr. 3.11: Tranzistory kontaktované (a) ultrazvukovým bondováním a (b) stříbrnou pastou.





Obr. 3.12: Porovnání funkčnosti grafenových polem řízených tranzistorů, která souvisí s průchodem nežádoucího proudu z hradla do grafenu. Vzorky kontaktované ultrazvukovým bondováním vykazují mnohem menší funkčnost než vzorky kontaktované stříbrnou pastou. Z toho důvodu byla doporučena servisní prohlídka kontaktovacího přístroje.

### 3.4 Vyhodnocení výsledků

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že největší pohyblivost vykazuje grafen přenesený z roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého na plazmaticky neočištěný vzorek. Pohyblivost  $\mu = 124 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  se však v tomto případě lišila pouze minimálně od pohyblivosti  $\mu = 116 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  grafenu přeneseného na plazmaticky očištěný vzorek. Jelikož plazmaticky neočištěné vzorky vykazovaly značně hydrofobní povrch, byl přenos grafenu daleko obtížnější než na vzorky plazmaticky očištěné. Vhodnější je tedy před nanesením grafenu křemíkové substráty plazmaticky čistit.

Při použití peroxodisíranu amonného pro odleptání mědi vykazoval grafen nižší pohyblivost ( $\mu = 55 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro vzorky bez plazmatického čištění a  $\mu = 80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro vzorky plazmaticky očištěné). Nejméně vhodné leptadlo pro leptání mědi byl roztok chloridu měďnatého, který zcela poničil grafenovou vrstvu.



## 4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá měřením transportních vlastností grafenu vyrobeného metodou CVD, který byl přenesen z měděného substrátu na křemíkový substrát s 280 nm SiO<sub>2</sub> užitím různých rozpouštědel mědi.

První část je věnována teoretickému popisu struktury grafenu, jeho elektrickým vlastnostem a jedinečné pásové struktuře. Následně je vysvětlen princip grafenového polem řízeného tranzistoru, jakožto zařízení pro měření transportních vlastností grafenu.

Další část se zabývá různými metodami pro výrobu grafenu. V této části je zmíněna metoda exfoliace, růst grafenu na krystalu karbidu křemíku a zvláště pak metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD), která je rozdělena na několik podkapitol. Je zde zmíněn růst grafenu na různých kovových substrátech a rovněž na tzv. interkalačních systémech. Nejobsáhleji je popsán růst grafenu na niklu a mědi, jakožto nejvhodnějších substrátů pro růst grafenu z hlediska nízké rozpustnosti uhlíku. Samostatná podkapitola je věnována také procesu přenosu grafenu na nevodivý substrát.

Experimentální část je zaměřena na studium vlivu různých rozpouštědel měděné fólie a vlivu plazmatického čištění křemíkových substrátů před nanesením grafenu na jeho transportní vlastnosti. Měděné fólie s grafenem byly rozpouštěny v roztocích nonahydrátu dusičnanu železitého, peroxidisíranu amonného a chloridu měďnatého. Při leptání mědi roztokem chloridu měďnatého docházelo k ničení grafenové vrstvy, což bylo potvrzeno optickým mikroskopem i transportním měřením. Při použití peroxidisíranu amonného jako leptadla fólie byly vytvořeny funkční grafenové polem řízené tranzistory. Děrová pohyblivost dosáhla v případě substrátu očištěného plazmatickým leptáním hodnoty  $\mu = 80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a v případě substrátu neočištěného plazmatickým leptáním  $\mu = 55 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tyto hodnoty byly však nižší než hodnoty pohyblivosti, které vykazoval grafen přenesený z roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého ( $\mu = 116 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro plazmaticky očištěný vzorek a  $\mu = 124 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro plazmaticky neočištěný vzorek). Jako nejvhodnější rozpouštědlo mědi při přenosu grafenu byl tedy vyhodnocen roztok nonahydrátu dusičnanu železitého. Křemíkové substráty je před přenosem grafenu vhodnější plazmaticky čistit. I když v případě použití roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého dochází vlivem plazmatického čištění k mírnému zhoršení pohyblivosti grafenu, je jeho přenos vzhledem k zmenšení hydrofobnosti povrchu mnohem snadnější.



## LITERATURA

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. **6**, 183 – 191, (2007).
- [2] R. E. Peierls, Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare*, Vol. **5**, 177 – 222 (1935).
- [3] L. D. Landau, Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, Vol. **11**, 26 – 35 (1937).
- [4] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, Vol. **81**, 110 – 155, (2009).
- [5] P. R. Wallace, The band theory of graphite. *Physical Review*, Vol. **71**, 622 – 634, (1947).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Vol. **438**, 197 – 200, (2005).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Vol. **306**, 666 – 669, (2004).
- [8] R. Zan, Q. M. Ramasse, R. Jalil, U. Bangert, Atomic structure of graphene and h-BN layers and their interactions with metals. *Advances in graphene science*, 3 – 30, (2013).
- [9] Y. Zhang, L. Zhang, CH.Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Nature Materials*, Vol. **46**, 2329 – 2339, (2012).
- [10] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, et al., Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, Vol. **93**, 113103, (2008).
- [11] S. H. Chan, S. Chen, W. Lin, M. Li, et al., Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale Research Letters*, Vol. **8**, 285, (2013).
- [12] Y. Wu, G. Yu, H. Wang, B. Wang, et al., Synthesis of large-area graphene on molybdenum foils by chemical vapor deposition. *Carbon*, Vol. **50**, 5226 – 5231, (2012).
- [13] S. Lizzit, R. Larciprete, P. Lacovig, M. Dalmiglio, et al., Transfer-Free Electrical Insulation of Epitaxial Graphene from its Metal Substrate. *Nano Letters*, Vol. **12**, 4503 – 4507, (2012).

- [14] K. Gotterbarm, W. Zhao, O. Hofert, Ch. Gleichweit, et al., Growth and oxidation of graphene on Rh(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. **15**, 19625 – 19631, (2013).
- [15] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, et al., Growth of graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, Vol. **11**, 023006, (2009).
- [16] A. Dahal, M. Batzill, Growth from behind: Intercalation – growth of two-dimensional FeO moiré structure underneath of metal-supported graphene. *Scientific Reports*, Vol. **12**, 11378, (2015).
- [17] L. Omiciuolo, E. R. Hernandez, E. Miniussi, F. Orlando, et al., Bottom-up approach for the low-cost synthesis of graphene-alumina nanosheet interfaces using bimetallic alloys. *Nature*, Vol. **609**, 7 – 17, (2014).
- [18] K. Verguts, B. Vermeulen, N. Vrancken, K. Schouteden, et al., Epitaxial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)/Cu(111) Template Development for CVD Graphene Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **120**, 297 – 304, (2016).
- [19] E. N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, et al., Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation system. *New Journal of Physics*, Vol. **13**, 113028, (2011).
- [20] A.A. Rybkina, A.G. Rybkin, A.V. Fedorov, D.Y. Usachov, et al., Interaction of graphene with intercalated Al: The process of intercalation and specific features of the electronic structure of the system. *Surface Science*, Vol. **609**, 7 – 17, (2013).
- [21] G. B. Barin, Y. Song, I. de F. Gimenez, A. G. S. Filho, et al., Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance. *Carbon*, Vol. **84**, 82 – 90, (2015).
- [22] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Material Chemistry*, Vol. **21**, 3324 – 3334, (2010).
- [23] P. Procházka: *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FSI, Diplomová práce, (2012)

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	–	Vektory reálné mřížky.
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	–	Vektory reciproké mřížky.
$a$	–	Mřížková konstanta.
$K, K'$	–	Poloha Diracových bodů v $k$ -prostoru.
$\gamma_0$	–	Vazebná energie.
$k_x, k_y$	–	Vlnová čísla $k$ -prostoru ve směru souřadných os.
$v_F$	–	Fermiho rychlost.
$\rho$	–	Měrný odpor.
$\varepsilon_0$	–	Permitivita vakua.
$\varepsilon_r$	–	Relativní permitivita.
$e$	–	Náboj elektronu.
$\sigma$	–	Vodivost.
$\mu$	–	Pohyblivost nosičů náboje.
$U_g$	–	Hradlové napětí.
<b>FET</b>	–	Polem řízený tranzistor ( <i>Field Effect Transistor</i> ).
<b>CVD</b>	–	Chemická depozice z plynné fáze ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).
<b>PECVD</b>	–	Chemická depozice z plynné fáze podporována plazmatem ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> ).
<b>PMMA</b>	–	Polymethylmethakrylát ( <i>Polymethylmethacrylate</i> ).
<b>PDMS</b>	–	Polydimethylsiloxan ( <i>Polydimethylsiloxane</i> ).
<b>IPA</b>	–	Isopropylalkohol ( <i>Isopropylalcohol</i> ).

