VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

NANOELEKTRONICKÁ ZAŘÍZENÍ NA GRAFENU PŘIPRAVENÁ LOKÁLNÍ ANODICKOU OXIDACÍ A JEJICH CHARAKTERIZACE POMOCÍ KELVINOVY SONDOVÉ MIKROSKOPIE

NANOELECTRONIC DEVICES ON GRAPHENE FABRICATED BY LOCAL ANODIC OXIDATION AND THEIR CHARACTERIZATION USING KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
David Królikowski

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

BRNO 2021

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**David Królikowski**
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**
Akademický rok:	2020/21

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:

Nanoelektronická zařízení na grafenu připravená lokální anodickou oxidací a jejich charakterizace pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen, atomárně tenká vrstva atomů uhlíků v hexagonálním uspořádání, umožňuje zachycení vysoce–pohyblivých elektronů v rovině. Dalším laterálním litografickým tvarováním grafenu lze pak vytvářet nanoelektronické struktury nacházející uplatnění v senzorech a elektronických zařízeních nanometrových rozměrů. Cílem této práce je testovat možnosti lokální anodické oxidace prováděné hrotem rastrovacího sondového mikroskopu (SPM) při přípravě jednoduchých nanoelektronických zařízeních na grafenu.

Cíle bakalářské práce:

1. Literární rešerše uvedené problematiky s důrazem na možnosti lokální anodické oxidace při litografii grafenu.
2. Připravte následující nanostruktury na grafenu pomocí lokální anodické oxidace:
a. přerušení ve formě izolační bariéry
b. zúžení ve tvaru kvantového–bodového kontaktu.
3. Proveďte charakterizaci těchto zařízení pomocí souběžného mapování s využitím:
a. transportní odezvy a
b. Kelvinovy sondové mikroskopie

Seznam doporučené literatury:

GEIM, A. a K. NOVOSELOV. The rise of graphene. Nature Materials [online]. 2007, 6(3), 183–191 [cit. 2020-10-19]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: https://doi.org/10.1038/nmat1849

OVERWEG, Hiske, et al. Electrostatically induced quantum point contact in bilayer graphene. ArXiv.org [online]. 2018, 18(1), 553–559 [cit. 2020-10-19]. ISSN 15306984. Dostupné z: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04666

KONEČNÝ, Martin, et al. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. ACS applied materials & interfaces [online]. 2018, 10(14), 11987-11994 [cit. 2020-10-19]. ISSN 19448244. Dostupné z: https://doi.org/10.1021/acsami.7b18041

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt
Využití grafenu v elektronice je podmíněno přítomností pásu zakázaných energií grafenu. Pomocí lokální anodické oxidace grafenu lze tohoto dosáhnout. Tato práce je zaměřena na přípravu elektronických struktur pomocí této metody a charakterizaci těchto struktur pomocí Kelvinovy silové mikroskopie.

Summary
Utilization of graphene in electronics is conditioned by the presence of the energy band gap of graphene. By local anodic oxidation of graphene, this can be achieved. This thesis is focused on preparation of electronic structures using this method and characterization of these structures by Kelvin probe force microscopy.

Klíčová slova
LAO, KPFM, AFM, grafen, relativní vlhkost

Keywords
LAO, KPFM, AFM, graphene, relative humidity

KRÓLIKOWSKI, D.*Nanoelektronická zařízení na grafenu připravená lokální anodickou oxidací a jejich charakterizace pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 30 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma "Nanoelektronická zařízení na grafenu připravená lokální anodickou oxidací a jejich charakterizace pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

David Królikowski

Děkuji doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za cenné rady a odborné vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Vojtěchu Švarcovi za pomoc při práci s AFM, KPFM a LAO. Za přípravu vzorků děkuji Ing. Jakubu Piastkovi. V neposlední řadě děkuji mé rodině a blízkým za podporu.

David Królikowski

Obsah

Úvod **3**

1 Teoretická část **5**
1.1 Grafen 5
1.1.1 Výroba 5
1.1.2 Struktura 6
1.1.3 Vlastnosti 7
1.2 AFM 9
1.2.1 Popis metody 9
1.2.2 Druhy módů 10
1.3 KPFM 12
1.3.1 Popis metody 12
1.3.2 Aplikace 13
1.4 LAO 14
1.4.1 Studium a aplikace 14

2 Experimentální část **17**
2.1 Výroba vzorku 17
2.2 Vlhkost 19
2.3 Výroba první struktury 20
2.4 Měření první struktury 21
2.5 Výroba druhé struktury 23
2.6 Měření druhé struktury 24
2.7 Diskuze 25

3 Závěr **27**

Literatura **28**

Úvod

Již dlouho dobu se grafen díky svým výjimečným fyzikálním vlastnostem [1] pohybuje v zájmu mnoha vědeckých skupin. Pro využití tohoto dvoudimenzionálního materiálu v elektronice je nutné nalézt litografickou metodu, která by byla vhodná pro jeho zpracování. Jako jedna ze slibných možností se jeví lokální anodická oxidace. Její aplikaci se věnovaly například práce [2], [3], [4], kde autoři vyzdvihují přednosti této metody.

V teoretické části této bakalářské práce je nejdříve popsán grafen s jeho vlastnostmi a poté metody, kterými je upravován (lokální anodická oxidace) a charakterizován (Kelvinova silová mikroskopie). Součástí je i literární rešerše zaměřená na možnosti použité litografie.

V praktické části je popsána výroba vzorku, na kterém jsou vyrobeny dvě různé elektronické struktury. S nimi je proveden experiment, jehož cílem je nabít tyto struktury a sledovat šíření elektrického náboje v čase. Na závěr jsou uvedeny dosažené výsledky a diskuze.

Výroba elektronických zařízení na bázi grafenu, jako jsou například tranzistory či senzory, by znamenala průlom v technologiích. Výborná termální a elektrická vodivost by zajistila lepší výkon grafenových tranzistorů, zatímco vysoký poměr povrchu ku objemu grafenu by mohl sloužit pro lepší detekci částic těmito senzory. Využití grafenu by tak mohlo nahradit křemík jako vůdčí materiál, který v dnešní době naráží na své hranice.

1. Teoretická část

1.1 Grafen

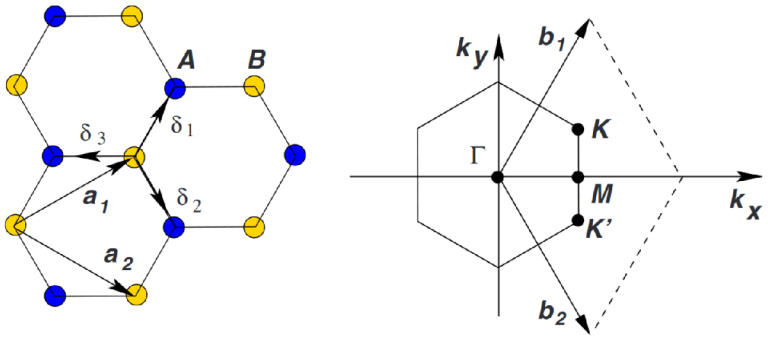
Grafen, známý také jako zázračný materiál 21. století [5], je jednoatomární vrstva atomů uhlíku uspořádaných do šesterečné krystalografické soustavy. Mezi alotropy uhlíku hraje grafen významnou roli, neboť studium jeho vlastností napomáhá k pochopení chování ostatních forem uhlíku. Mezi tyto alotropy patří například fullereny, což jsou molekuly, jejichž uhlíkové atomy jsou uspořádány sféricky a z fyzikálního hlediska se považují za nula dimenzionální struktury s diskrétními energiovými stavy. Dále uhlíkové nanotrubice, které lze získat stočením grafenu podél daného směru a následným spojením uhlíkových vazeb, díky čemuž na ně můžeme pohlížet jako na jednodimenzionální objekty. Trojdimenzionálními alotropy uhlíku jsou grafit a diamant. Vodivý grafit sestává z jednotlivých vrstev grafenu, jejichž vzájemnou soudržnost umožňují van der Waalsovy síly. Tuto formu lidstvo hojně využívá již od roku 1564, kdy byla vynalezena psací tužka [6]. Díky kubické krystalografické soustavě je diamant oproti grafitu elektrický izolant a chová se jako tepelný vodič.

1.1.1 Výroba

Ačkoliv se zmínky o velmi tenkých vrstvách uhlíku objevily již v minulém století [7], tak se grafen dostal do povědomí až poté, co jej izoloval a charakterizoval Geim a Novoselov v roce 2004 [1], za což jim byla v roce 2010 udělena Nobelova cena. Jednovrstevný grafen byl původně připravován metodou mechanické exfoliace, při které je z povrchu vysoce orientovaného pyrolitického grafitu strháván pomocí adhezivní pásky a následně nanášen na křemíkový substrát. Kromě mechanického štěpení se používají další metody pro výrobu vzorků, jsou jimi například epitaxní růst na nevodivém podkladu (SiC), depozice z plynné fáze (CVD - Chemical Vapor Deposition) na povrchu monokrystalu či kovu (Ni, Cu), obloukový výboj ve vhodných podmínkách, použití dříve vytvořeného grafitu jako výchozího materiálu, příprava odpovídajících koloidních suspenzí ve vybraných rozpouštědlech a redukce plátků oxidu grafenu [8]. Pokud je jednovrstevný grafen umístěn na vhodný podklad, kterým může být například 285 nm tlustá vrstva SiO_2 na křemíkovém substrátu, stává se i přes své rozměry viditelný pouhým optickým mikroskopem. Děje se tak z důvodu kontrastu v interferenci odraženého světla na grafenu a SiO_2 [9]. Lze tak získat hrubý, avšak rychlý přehled o kvalitě vzorku. Pro charakterizaci grafenu je často používána Ramanova spektroskopie. Pomocí této metody jde kupříkladu určit počet vrstev grafenu nacházejících se na vzorku [10].

1.1.2 Struktura

Struktura mřížky grafenu se odráží v jeho elektronických vlastnostech. Hybridizace sp^2 mezi jedním s a dvěma p orbitaly vede k trigonální rovinné struktuře se sigma vazbou formující se mezi uhlíky vzdálenými o 1,42 Å. Sigma vazba je zodpovědná za robustnost mřížky všech forem. Kvůli Pauliho principu jsou orbitaly tvořící tuto vazbu zaplněny, a proto tvoří nasycené valenční pásy. Neovlivněné p orbitaly, jež jsou kolmé k rovinné struktuře, se mohou kovalentně vázat se sousedními atomy, což vede k vytvoření π vazby. Každý atom má jednu tuto π vazbu, která je poté hybridizovaná a vytváří takzvaný π pás a π^* pás, v závislosti na tom, zda je orientován nad či pod rovinu. Jelikož každý p orbital má jeden elektron navíc, je odpovídající pás zaplněn pouze z poloviny. Tyto napůl zaplněné pásy jsou zajímavé z hlediska fyziky silně korelovaných systémů a jsou zodpovědné za většinu výjimečných elektrických vlastností grafenu [6],[11].



Obrázek 1.1: Struktura grafenu (nalevo) a odpovídající Brillouinova zóna (napravo). Převzato z [6]

Na strukturu grafenu můžeme pohlížet jako na trojúhelníkovou mřížku s dvouatomovou bází (obrázek 1.1). Mřížkové vektory mohou být zapsány ve tvaru

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}\left(3,\sqrt{3}\right), \qquad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\left(3,-\sqrt{3}\right), \tag{1.1}$$

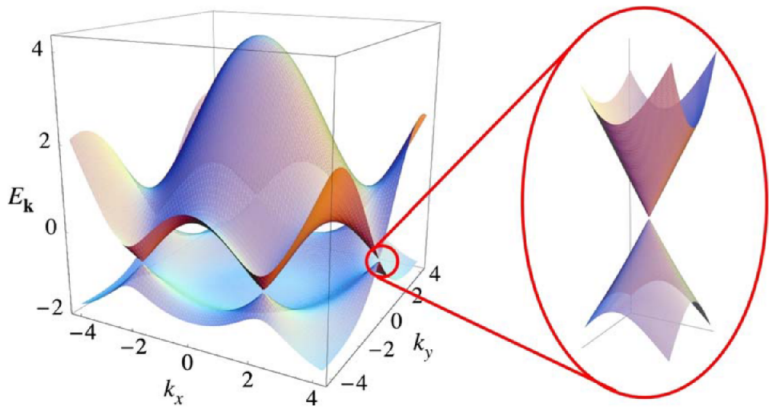
kde a je vzdálenost dvou atomů uhlíku. V reciprokém prostoru jsou vektory dány

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\left(1,\sqrt{3}\right), \qquad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\left(1,-\sqrt{3}\right). \tag{1.2}$$

Vektory

$$\delta_1 = \frac{a}{2}\left(1,\sqrt{3}\right), \qquad \delta_2 = \frac{a}{2}\left(1,-\sqrt{3}\right), \qquad \delta_3 = -a\,(1,0) \tag{1.3}$$

poté udávají vzdálenost nejbližších sousedů každého atomu v reálném prostoru. Obzvláště důležité jsou body na hranicích Brillouinovy zóny. Na obrázku 1.2 je ukázána celá pásová struktura grafenu, včetně detailu okolí Diracova bodu [6].



Obrázek 1.2: Disperzní relace grafenu s detailem na Diracův bod. Převzato z [6].

1.1.3 Vlastnosti

V okolí Diracových bodů je disperzní relace dána

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| \tag{1.4}$$

kde q je hybnost měřená vůči Diracově bodu a $v_F \approx 1 \cdot 10^6\,\mathrm{m/s}$ je Fermiho rychlost [6]. Grafen je tedy materiál s nulovým pásem zakázaných energií. Grafen dále vykazuje výrazný ambipolární jev, který umožňuje prostřednictvím přiloženého vnějšího elektrického pole (např. hradlového napětí) měnit typ nosičů náboje z děr na elektrony, a to až do koncentrací $10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ [1].

Jedním z nejzajímavějších aspektů grafenu je to, že interakce elektronů pohybujících se v periodickém potenciálu krystalové mřížky dává vzniknout kvazičásticím zvaným nehmotné Diracovy fermiony. V neutrálním grafenu chemický potenciál protíná přesně Diracův bod. Tato konkrétní disperzní závislost, platná pouze při nízkých teplotách, napodobuje chování z kvantové elektrodynamiky pro nehmotné fermiony s výjimkou toho, že v grafenu se Diracovy fermiony pohybují rychlostí 300krát menší, než je rychlost světla. Další zajímavou vlastností Diracových ferimionů je jejich necitlivost k vnějším elektrostatickým potenciálům kvůli tzv. Kleinovu paradoxu, což znamená, že Diracovy fermiony mohou se stoprocentní pravděpodobností procházet skrze, z pohledu klasické fyziky, zakázanou oblast. Chování Diracových elektronů může být ovlivněno vnějším elektrickým/magnetickým polem či změnou geometrie a/nebo topologie vzorku [6],[1].

V grafenu je na rozdíl od mnoha jiných transportních jevů kvantována rezistivita nikoliv odpor. Grafen má vysokou pohyblivost, což znamená, že nosiče náboje mohou urazit tisícinásobek meziatomových vzdáleností bez toho, aby došlo k jejich rozptylu. Tato pohyblivost může přesáhnout $15\,000\,\mathrm{cm}^2\mathrm{V}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$, a to i za běžných laboratorních podmínek, při kterých se navíc zdá být pouze slabě závislá na teplotě [1]. Měření elektrické vodivosti grafenu zhotoveného CVD metodou vykazuje lineární závislost na přiloženém hradlovém napětí, a to i ve větší vzdálenosti od Diracových bodů, což odráží působení elektrického pole na nosiče proudu. Tato lineární závislost je interpretována jako typická známka elektrického transportu limitovaného daleko působícím rozptylem

na nabitých nečistotách, který převažuje nad rozptylem na nenabitých poruchách působících na kratší vzdálenosti. Je dobře známo, že přítomnost O_2 a H_2O adsorbovaného na grafenu způsobuje silné pozitivní dotování monovrstvy, což je důležité zejména pro vzorky, které nebyly podrobeny žíhání a jsou vystaveny atmosférickým podmínkám. Navíc, toto pozitivní dotování způsobuje relativní potlačení mobility elektronů vůči mobilitě děr [12]. Tento jev byl předpovězen jako další výjimečná vlastnost nehmotných Diracových fermionů a byl několikrát ověřen konvenčním transportním měřením při průchodu stejnosměrného proudu. Schopnost udržet si pohyblivost nosičů náboje i za relativně vysoké hustoty chemického dotování potvrzuje, že elektrický transport je z největší míry ovlivněn dalekodosahovým rozptylem na nabitých nečistotách. Nečekaným výsledkem měření Burona *et al.* [12] bylo zjištění, že vysoké odchylky hodnot plošné vodivosti grafenové vrstvy v rámci většího prostorového měřítka jsou primárně způsobeny různým prostorovým rozdělením mobility nosičů náboje, nikoliv mírou elektrického dotování. Bylo zjištěno, že zmíněná mobilita se může v rámci několika milimetrů lišit až o dva řády. Z tohoto důvodu je velmi důležité zvolit buď techniku, která usnadňuje statistický přístup ke zjištění transportních vlastností CVD grafenu, nebo umožňuje prostorové mapování transportních vlastností [12].

Možné využití grafenu v elektronice bývá často zdůvodněno vysokou pohyblivostí nosičů náboje, avšak jeho skutečná výjimečnost spočívá v tom, že pohyblivost zůstává vysoká i za vysokých koncentrací nosičů náboje indukovanými elektrickým polem a že se zdá málo ovlivnitelná chemickým dotováním [1]. Realizace elektronických zařízení jako je polem řízený tranzistor vyžaduje kontrolu a dostatečné snížení elektrické vodivosti pomocí hradlové elektrody, což je obtížné z důvodu absence zakázaného pásu energií v čistém grafenu. Tento problém může být odstraněn při použití dvouvrstvého grafenu, s hodnotou pásu zakázaných energií až 0,3 eV. Z důvodu zmíněno otevření pásu zakázaných energií vykazuje několikavrstevný grafen polovodičové či izolační vlastnosti, přičemž jeho odpor se při rozsahu teplot 100–300 K téměř nemění. Při poklesu teploty pod 50 K rezistivita strmě stoupá, zatímco při ohřevu na vyšší teploty pozorujeme její značný pokles [1],[13],[14].

Poslední zmíněná zajímavost ohledně tohoto výjimečného materiálu je o grafenových nanopáskách, což jsou pruhy o maximální šířce 100 nm. Struktura pásu zakázaných energií grafenové nanopásky silně závisí na typu jejího okraje, přičemž rozlišujeme tzv. zigzag a armchair. Son *et al.* [15] provedli vodíkem pasivaci okrajů různě širokých nanopásek a zjistili, že původem pásu zakázaných energií u armchair je převážně prostorové omezení a hranový jev, zatímco pro zigzag je pás pozorován z důvodu magnetizace hran, která vytváří odstupňovaný podmřížkový potenciál na hexagonální mřížce [15].

1.2 AFM

Pojem rastrovací sondová mikroskopie (SPM – Scanning Probe Force Microscopy), který vznikl v osmdesátých letech minulého století, se týká mikroskopických technik využívajících velmi malou fyzickou sondu, která interaguje se vzorkem za účelem analýzy vlastností jeho povrchu až s atomárním rozlišením (například topografických, magnetických či elektrických). Vzdálenost mezi hrotem sondy a povrchem vzorku je regulována pomocí zpětné vazby. Prvním zkonstruovaným SPM zařízením byla rastrovací sondová mikroskopie (STM – Scanning Tunneling Microscopy) v roce 1981 zobrazující vodivé povrchy, avšak až nástup atomární silové mikroskopie (AFM – Atomic Force Microscopy) v roce 1986 vydláždil cestu k měření i na nevodivých površích [16].

AFM sonda se skládá ze substrátu, raménka a ostrého hrotu. Substrát připomíná obdélníkový čip milimetrových rozměrů a slouží jako připojovací zařízení sondy. Raménko vyčnívající ze substrátu může mít trojúhelníkový, obdélníkový či jiný tvar mikrometrových rozměrů. Hrot, část interagující s povrchem vzorku, se nachází na konci raménka a jeho velikost je v nanometrech [17]. Ve srovnání s ostatními druhy SPM je AFM výhodné především svou univerzálností, neboť může být užito pro analýzu širokého spektra materiálů (ať vodivých či nevodivých) a to i v různých prostředích (vzdušném, vakuovém, kapalném). Ve srovnání s konvenčními indentačními metodami působí AFM na vzorek menšími silami a dovoluje pořízení snímků povrchu o vysokém rozlišení před i po nanomechanických testech. Schopnost získat informace o topografii i mechanických vlastnostech činí z AFM unikátní nástroj pro charakterizaci mechanických vlastností nanomateriálů [16].

1.2.1 Popis metody

Princip působení AFM je založen na síle, která se objevuje, pokud atomy tvořící hrot sondy interagují s atomy povrchu vzorku. Hrot, často zhotoven např. z křemíku nebo nitridu křemíku, je vytvarován tak, aby jeho konec tvořil vrchol s poloměrem křivosti přibližně 10 nm. Samotný hrot je přichycen k ohebnému raménku, které charakterizuje konstanta pružnosti k a jehož účelem je konvertovat silové interakce mezi hrotem a vzorkem na svůj ohyb, který může být kladný, pokud jsou působící síly odpudivé, či záporný v případě přitažlivých sil. Původ sil působících mezi neutrálními atomy hrotu a vzorku je dán přitažlivou van der Waalsovou interakcí a odpudivou interakcí v důsledku Pauliho vylučovacího principu. Zjednodušeně lze takové silové působení mezi dvěma atomy popsat pomocí Lennard-Jonesova ponteciálu [Introduction to solid state physics]

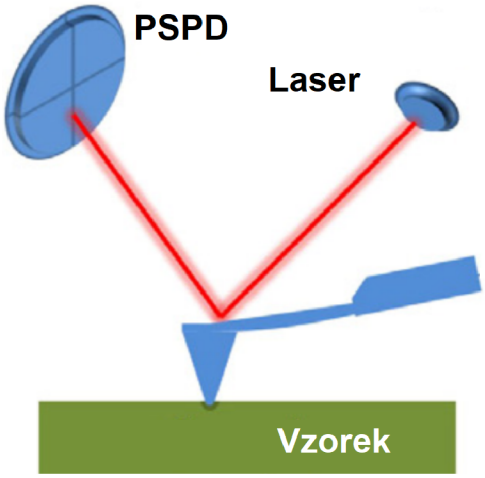
$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \tag{1.5}$$

kde r značí vzdálenost mezi atomy a σ a ϵ představují empirické konstanty. Závislost r^{-12} charakterizuje odpudivé síly, zatímco r^{-6} přitažlivé [16].

Sílu lze pak vyádřit jako [18]:

$$F_{LJ}(r) = -\frac{\partial V_{LJ}(r)}{\partial r} \tag{1.6}$$

Jednou z častých metod detekce raménka je optická metoda. Tato metoda využívá laserový paprsek, který se odráží od povrchu raménka směrem ke čtyřkvadrantové fotodiodě, která analyzuje vychýlení paprsku a mění jej na elektrický signál (PSPD – Position Sensitive PhotoDiode). Pohyby s přesností v řádu 0,1 nm v jednotlivých souřadných osách zajišťují piezoelektrické materiály [16]. Celé uspořádání AFM je schematicky zobrazeno na obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Schéma AFM. Převzato z [17]

1.2.2 Druhy módů

Existují tři nejčastěji používané provozní módy, kontaktní, bezkontaktní a poklepový (obrázek 1.4)[16].

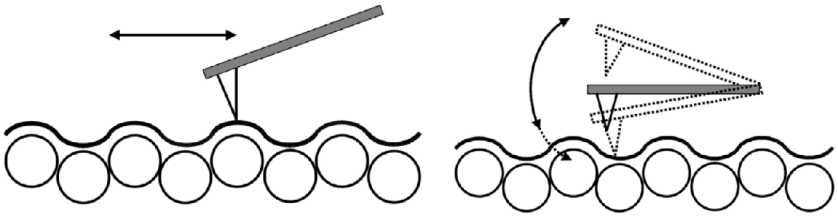
V režimu konstantní síly kontaktního módu je pomocí elektronické zpětnovazebné smyčky síla (úměrná prohnutí raménka ve směru osy z) udržována na konstantní hodnotě. V tomto režimu je hrot v permanentním fyzickém kontaktu se vzorkem. Snímek topografie povrchu je vytvořen na základě měření signálu přijatého fotodiodou, kde tento signál rovněž slouží pro udržení konstantní působící síly. Typická velikost použité síly v režimu konstantní síly se pohybuje v řádu nN, avšak může se lišit v závislosti na nastavení [19].

Vedlejší účinky interakcí hrotu se vzorkem, jakým je kupříkladu tření, nejsou vždy příznivé, obzvláště pokud jsou snímány velmi měkké materiály. Za účelem omezení tření a případného poškození vzorku mohou být použity tzv. dynamické módy, které využívají raménka oscilujícího ve směru osy z. Mezi tyto dynamické módy patří dále níže popsaný bezkontaktní a poklepový mód.

Při použití bezkontaktního módu hrot osciluje na své rezonanční frekvenci ve vzdálenosti, kde působí převážně přitažlivé síly. Topografie povrchu vzorku je detekována

skrze změny rezonanční frekvence, anebo v atmosférických podmínkách častěji používané dekce změny amplitudy (amplitudová detekce) [16].

Poklepový mód je variantou bezkontaktního módu, při němž raménko osciluje s větší amplitudou než v bezkontaktním módu. Tento mód, též nazývaný semikontaktní mód, se vyznačuje tím, že hrot je přerušovaně v kontaktu s povrchem v nejnižším bodě výchylky raménka (odtud název poklepový mód). Změny v amplitudě oscilací způsobené odlišnou interakcí s povrchem jsou poté detekovány [19].



Obrázek 1.4: Kontaktní a poklepový mód. Převzato z [19].

1.3 KPFM

Kelvinova silová mikroskopie (KPFM – Kelvin Probe Force Microscopy) byla představena jako nástroj pro měření lokálního rozdílu kontaktních potenciálů mezi vodivým AFM hrotem a vzorkem. Slouží tedy pro mapování výstupní práce nebo povrchového potenciálu vzorku, a to s vysokým prostorovým rozlišením. Toto rozlišení je přibližně rovno rozměru vrcholu použitého hrotu. Od doby, kdy byla poprvé představena Nonnenmacherem *et al.* v roce 1991, byla KPFM hojně užívána jako unikátní metoda k charakterizaci elektrických a elektronických vlastností kovových a polovodičových povrchů a z nich vyráběných zařízení nanometrových rozměrů. Poskytnutý detailní průběh potenciálu nese důležité informace o vadách a jejich vlivu na výkon těchto zařízení [20].

1.3.1 Popis metody

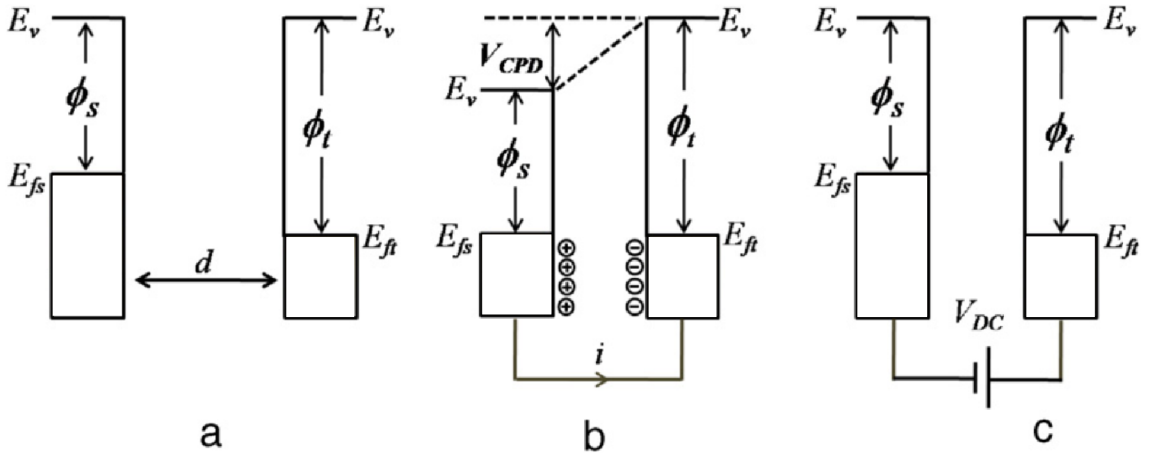
KPFM je primárně založena na instrumentaci AFM systému. Kontaktní rozdíl potenciálů (CPD – Contact Potential Difference) mezi hrotem a vzorkem je definován jako [20]

$$V_{CPD} = \frac{\phi_t - \phi_s}{-e}, \tag{1.7}$$

kde ϕ_s a ϕ_t jsou výstupní práce vzorku a hrotu a e představuje elementární náboj. Pokud se AFM hrot přiblíží k povrchu vzorku, začne mezi nimi působit elektrická síla, a to z důvodu jejich rozdílných hladin Fermiho energie. Obrázek 1.5 ukazuje diagram energiových hladin hrotu a povrchu vzorku, kde ϕ_s a ϕ_t jsou různé. Obrázek 1.5a znázorňuje energiové hladiny hrotu a vzorku v momentě, kdy vzorek od hrotu dělí vzdálenost d a oba nejsou vodivě spojeny. Pro dosažení rovnováhy je nutné, aby se v ustáleném stavu Fermiho energie vyrovnaly. K tomuto může dojít za podmínky toho, že se hrot vodivě spojí se vzorkem přes obvod měřící aparatury. Během elektrického kontaktu se Fermiho hladiny vyrovnají skrze proud elektronů tekoucích do materiálu s nižší Fermiho energií a systém přejde do rovnovážného stavu (obrázek 1.5b). Hrot a povrch vzorku se nabijí a vytvoří se patrný V_{CPD}. Na kontaktní oblast poté začne působit elektrická síla, která může být vynulována (obrázek 1.5c). Pokud je přiloženo vnější napětí V_{DC} o stejné velikosti jako V_{CPD}, avšak opačné polarity, dojde v této oblasti k eliminaci povrchového náboje. Hodnota přiloženého napětí, které vynuluje elektrické síly, je rovna rozdílu výstupních prací hrotu a vzorku. Je-li tedy známa výstupní práce hrotu, lze z předchozího dopočítat výstupní práci vzorku [20].

Výstupní práce vzorku se měří současným působením střídavého (V_{AC}) a stejnosměrného (V_{DC}) napětí na AFM hrot. V_{AC} generuje oscilující elektrickou sílu mezi hrotem a vzorkem a V_{DC} generuje stejnosměrnou složku síly. Pro extrakci složky síly o frekvenci ω (F_ω), která je funkcí V_{CPD} a V_{AC}, je použit lock-in zesilovač. Výstupní signál lock-in zesilovače je přímo úměrný rozdílu mezi V_{CPD} a V_{DC}. Hodnota V_{CPD} může být určena tím způsobem, že necháme působit V_{DC} na hrot tak, aby došlo k vynulování výstupního signálu zesilovače a F_ω se vyrušila. Následně je získána hodnota

V_{DC} pro každý bod povrchu vzorku a vznikne tak mapa výstupní práce či povrchového potenciálu celého vzorku [20].



Obrázek 1.5: Energiové hladiny AFM hrotu a vzorku v situaci, kdy jsou vzorek a hrot: (a) oddáleny a nejsou vodivě spojeny, (b) v elektrickém kontaktu a (c) připojeny k vnějšímu napětí, které vynuluje CPD. E_v je hladina volných elektronů, E_{fs} a E_{ft} jsou hladiny Fermiho energie vzorku a hrotu. Převzato z [20].

1.3.2 Aplikace

Při měření CPD polovodičových povrchů je třeba vzít v úvahu to, že může dojít k nahromadění náboje do povrchových vrstev vzorku, a je proto nutné podle toho patřičně upravit výpočty [20].

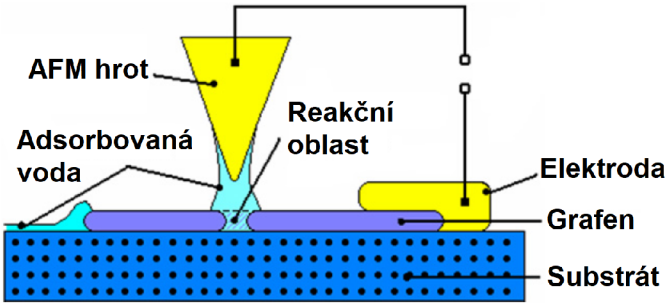
Mimo jiné lze pomocí této metody také sledovat šíření náboje v povrchových vrstvách vzorku. Kovové nanostruktury v zařízeních jako vysoce účinné heterogenní katalyzátory a senzory s vysokou citlivostí jsou vhodným předmětem pro užití této metody, neboť šíření náboje mezi nimi a substrátem je pro jejich popis a porozumění zcela zásadní [20].

1.4 LAO

Použití ostrého AFM hrotu jako katody umožňuje velmi lokalizovanou oxidaci vybraného povrchu anody, tedy vzorku (obrázek 1.6). Z klasického pohledu spočívá lokální anodická oxidace (LAO – Local Anodic Oxidation) v pohybu iontů, způsobeného elektrickým polem, do reakční oblasti skrze vodní vrstvu adsorbovanou na povrchu. Zásadní rozdíl mezi LAO a klasickou oxidací však tvoří vysoká hodnota intenzity zmíněného pole. Například pro vzdálenost hrotu od vzorku $d = 10\,\mathrm{nm}$ a použité napětí $U = 10\,\mathrm{V}$ dosahuje (podle vztahu 1.8) intenzita elektrického pole E hodnot $10^9\,\mathrm{V/m}$, což je dostatečné pro disociaci vodních molekul na reaktivní H^+ a OH^- ionty [21].

$$E = \frac{U}{d} \tag{1.8}$$

Elektrické pole působící mezi hrotem a uhlíkovým povrchem může za přítomnosti vodního můstku způsobit oxidaci povrchu. Hlavními faktory, které jsou zásadní pro vlastnosti výsledné struktury, jsou relativní vlhkost okolního vzduchu (RH – Relative Humidity), intenzita elektrického pole, doba působení a pracovní mód AFM. Při oxidaci dochází k vytváření oxidových struktur vyčnívajících z povrchu [2]. Kvůli sp^3 hybridizaci většiny uhlíkových atomů se oxidovaný grafen (s vysokým poměrem O vůči C) chová jako izolant se širokým pásem zakázaných energií [22].



Obrázek 1.6: Schematické uspořádání LAO grafenu. Převzato z [23].

1.4.1 Studium a aplikace

Masubuchi *et al.* na jednovrstvém, dvouvrstvém a vícevrstvém grafenu ukázali, že šířka zoxidované izolující oblasti závisí nepřímo úměrně na počtu grafenových vrstev a rychlosti, kterou se hrot pohybuje po vzorku. Pro experiment užili mechanicky exfoliovaný grafen umístěný na 300 nm tlusté vrstvě SiO_2. Litografie byla zhotovena v poklepovém módu AFM, kdy bylo ke grafenu přiloženo napětí 35 V. Autoři dále připravili struktury, na kterých například pozorovali poločíselný kvantový Hallův jev a ukázali tak, že LAO litografie je efektivní technika pro tvorbu grafenových nanozařízení [3].

Při použití vodivého křemíkového hrotu v poklepovém módu bylo pozorováno, že za určitých podmínek se na povrchu exfoliovaného grafenu mohou formovat hrboly či příkopy. O tomto výstupu LAO litografie rozhoduje kombinace dvou faktorů, a to

vzdálenost hrotu od vzorku a napětí přiložené na hrot. Obecně platí, že při menších napětích a/nebo větších vzdálenostech se spíše vytváří hrboly a opačně. Tento úkaz může být způsoben částečnou oxidací a začleněním kyslíku do mřížky grafenu, namísto vzniku nestálého uhlíkového oxidu [24].

Mezi důležité faktory ovlivňující spolehlivost a rozlišení této litografické metody patří napětí přiložené na hrot, RH, rychlost hrotu, přítlačná síla a vodivost substrátu. Ve vzdušném prostředí byly na jednovrstvém a dvouvrstvém exfoliovaném grafenu, umístěném na 300 nm vrstvu SiO_2, provedeny LAO řezy v kontaktním módu AFM. Pokud však bylo napětí na hrotu nedostatečné, vznikaly tzv. pseudořezy, které elektrické vlastnosti grafenu nezměnily. Tyto pseudořezy nejsou AFM výškovou topografií spolehlivě rozeznatelné od skutečných řezů. Dají se však odhalit transportním měřením či pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Při nižších rychlostech hrotu a vyšší relativní vlhkosti, než těch použitých pro měření (rychlost 50 nm/s a 50% RH), se šířka řezů zvýšila pouze slabě. Mnohem více se šířka zdá být ovlivněna vlastnostmi samotného hrotu, nejpravděpodobněji poloměrem vrcholu hrotu. Dále bylo zjištěno, že příkopy zhotovené za malých napětí občas během pár hodin či dní zcela vymizí, zatímco ty za velkých napětí zůstávají neměnné po dobu několika týdnů [25].

Morgenstern *et al.* použili pro přípravu grafenových kvantových teček LAO litografii a vyhnuli se tak použití nevodivého rezistu, jehož rezidua mohou nepříznivě ovlivňovat další měření [26].

Ramanova spektroskopie litografií ošetřených oblastí naznačuje, že vazba mezi uhlíkovými a kyslíkovými atomy není převládajícím faktorem pro modifikaci vlastností takto upraveného grafenu [4].

Quesada *et al.* se svým přístrojem v roce 2019 provedli LAO nebývale velkých oblastí (větších než několika mm^2) jednovrstvého grafenu v řádu několika minut, čímž otevřeli možnosti přípravy rozsáhlejších struktur a studia oxidačních procesů ve větším měřítku. Tento přístroj je schopen pracovat v poklepovém i kontaktním módu, při kterých operuje rychlostí až 15 mm/s [27].

V praxi je LAO litografie časově brzděna nároky na přípravu mikroelektrod vodivě napojených na vzorek. Existuje však bezelektrodová varianta, která umožňuje výrobu vzorů s vysokou přesností (šířka příkopu přibližně 10 nm) a to bez přítomnosti oxidových reziduí. Na rozdíl od klasické LAO využívající stejnosměrné napětí je u bezelektrodové LAO aplikováno vysokofrekvenční (více než 10 kHz) střídavé napětí skrze nevodivý substrát, čímž odpadá potřeba připojení grafenu na elektrodu [28].

Bylo zjištěno, že během LAO litografie v kontaktním módu, která vyžaduje stálé napětí, dochází v oxidové vrstvě k nahromadění náboje, což limituje další reakci. Naproti tomu v poklepovém módu lze vytvářet struktury s vysokým poměrem stran z důvodu pulzujícího napětí, které minimalizuje šířku vodního menisku. Dále byly popsány různé experimenty založené na přeměně vodivého grafenu na méně vodivou formu pomocí LAO, jako například tvorba nanopásek či nanoprstenců [2].

V roce 2008 byl prezentován názor, že přerušení provedené LAO se může uskutečnit pouze tehdy, pokud začíná na okraji grafenového plátku. Předpokládalo se totiž, že na jiných místech byly uhlíkové vazby příliš silné nato, aby byly přerušeny [23].

Byly zkoumány elektrické vlastnosti zařízení sestávajícího z grafenu přerušeného

vrstvou zoxidovaného grafenu. Pro různé míry oxidace bylo pozorováno, že oxidovaný grafen může vykazovat polovodičové chování, přičemž jeho vodivost klesá s napětím přiloženým na hrot při jeho zhotovení [29].

2. Experimentální část

V úvodu experimentální části je věnována pozornost popisu výroby dvou typů vzorků grafenu, které byly při experimentu použity. Následně je uveden proces zhotovení měřených struktur, včetně stručného popisu laboratorní aparatury a jejího nastavení. Nakonec jsou prezentovány výsledky experimentů, jejichž cílem bylo zhotovit izolující oblasti na povrchu grafenu pomocí LAO, přivést na ně elektrický náboj a poté sledovat a charakterizovat jeho šíření v těchto oblastech metodou KPFM. K provedení všech měření byl použit mikroskop atomárních sil NTEGRA Prima od firmy NT-MDT.

2.1 Výroba vzorku

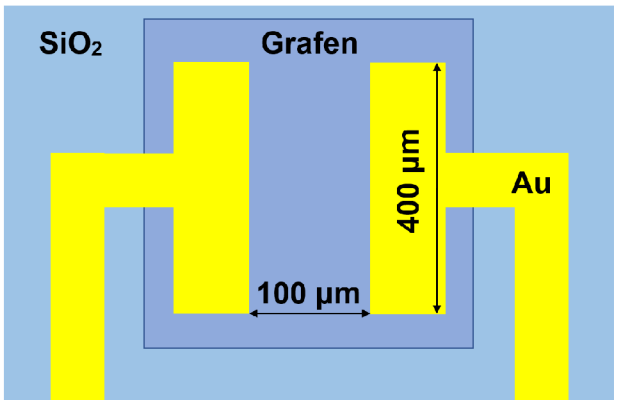
Pro tuto práci byly použity jednoduché vzorky určené pro dvoubodové měření, jejichž základem je grafen zhotovený CVD metodou umístěný na Si/SiO_2 substrátu, a k němuž jsou napojeny přívodní elektrody.

První fází výroby je vytvoření ochranné vrstvy tvořené polymetylmetakrylátem (PMMA) na křemíkovém substrátu o tloušťce 525 µm s 285 nm tlustou vrstvou SiO_2. Proces, kterým je PMMA naneseno, se nazývá rotační nanášení (Spin coating). Před nanesením ochranné vrstvy je třeba vždy povrch očistit. Z křemíkového substrátu je oddělena potřebná část. Ta je ponořena do acetonu a po dobu jedné minuty umístěna do ultrazvukové čističky. Stejným způsobem je poté další minutu ponechána v isopropylalkoholu (IPA). Touto procedurou je povrch substrátu zbaven nečistot různého původu, které ztěžují nanesení ochranné vrstvy. Poté je substrát vypékán po dobu 45 minut při teplotě 180 °C, aby došlo k odstranění adsorbované vody z jeho povrchu. Další možností, jak povrch zbavit nečistot, je použití plazmy. Tento typ čištění však nebyl použit. Při nanášení PMMA je dbáno zvýšené opatrnosti, neboť přítomnost vzduchových bublin může způsobit jeho nerovnoměrné rozprostření. Takto připravený substrát je vložen do spin coateru, kde se v závislosti na typu PMMA a počtu otáček za minutu vytvoří vlivem odstředivé síly požadovaná krycí vrstva. Pro dokončení procesu je třeba ponechat substrát 5 minut na plotně ohřáté na 150 °C, aby došlo k vytvrzení vrstvy PMMA. Tato vrstva PMMA slouží při řezání substrátu diamantovým nožem na menší části (čtverce velké přibližně 1 cm^2) jako ochrana proti kontaminaci nečistotami vzniklými řezáním. Po nařezání je však třeba ji odstranit pomocí ultrazvukové lázně, kde jsou destičky ponechány po dobu pěti minut v acetonu a pěti minut v IPA.

Další fází je nanesení zlatých elektrod, které umožňují dvoubodové měření grafenu. Na vzorek se nanese PMMA rezist, který se vytvrdí za dvě minuty při 150 °C. Elektronovou litografií je v PMMA vytvořen požadovaný vzor (energie 30 keV, expoziční

dávka 330 $\mu C/cm^2$). Ozářený PMMA je rozpuštěn během 90 s v roztoku metylisobutylketolu a IPA. Elektronovým naprašováním je deponována vrstva Au o tloušťce 40 nm. Nakonec se z neozářených míst odstraní rezist a Au pomocí acetonu po dobu 9 h. Pro naše účely, LAO litografie a KPFM měření, by byla postačující jediná elektroda, která by sloužila jen jako vodivé propojení grafenu s měřicí aparaturou.

V další souběžně probíhající fázi je odleptávána měď, na které je uchycený grafen a ten je následně přenesen na vzorek. K tomuto účelu je použit jednomolární roztok $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, na jehož hladinu se položí kousky měděné folie nastříhané na čtverce o hraně 4 až 8 mm s grafenem umístěným na jejich horní straně. Pokud je dolní strana folie před leptáním očištěna, probíhá leptání v tomto roztoku kratší dobu a snižuje se riziko kontaminace. Po odleptání mědi zůstává na hladině pouze grafen s PMMA, který je podebrán a zachycen na předpřipravenou křemíkovou destičku. Destička s grafenem je pomocí pinzety postupně přenášena do čtyř kádinek s deionizovanou vodou, čímž dojde k odplavení zbytků leptacího roztoku. Poté je vzorek s grafenem umístěn na pět minut do 5% roztoku HCl a je zopakována procedura přenášení přes čtyři kádinky s deionizovanou vodou. Jako poslední je grafen přenesen do kádinky s ethanolem. Při přenášení je nutné pracovat opatrně, aby nedošlo k potopení grafenu pod hladinu. Před přenesením grafenu z ethanolu na vzorek je třeba vzorek nejdříve vyžíhat při 180 °C po dobu 45 minut. Poté se celý vzorek lehce osuší tlakovou pistolí s dusíkem a nechá se jeden den zaschnout.

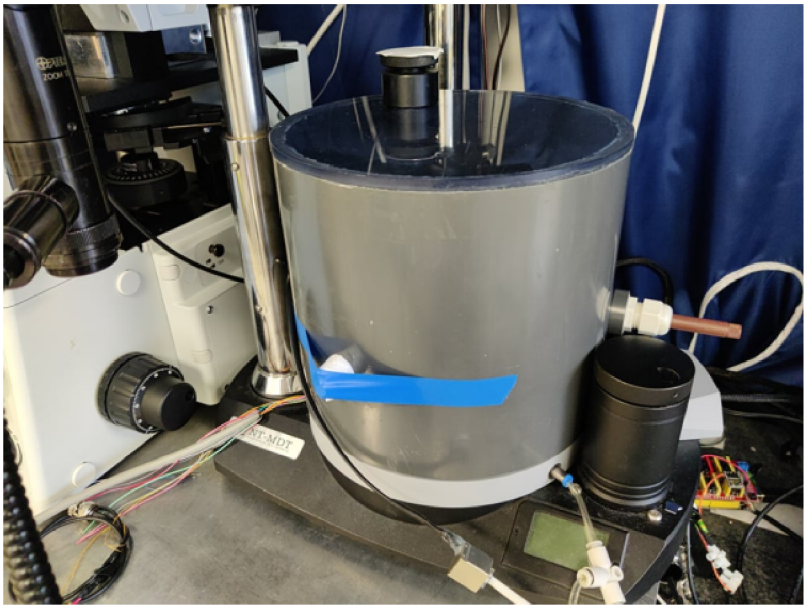


Obrázek 2.1: Schematické znázornění vzorku.

Po přenesení grafenu na vzorek se na grafenu stále nachází vrstva PMMA a je nutné ji odstranit. Nejprve je třeba odpařit z povrchu zbytkovou vodu pomocí žíhání. To je prováděno za postupného zvyšování teploty v pětiminutových intervalech na 40, 60, 80 °C a nakonec žíháním při 105 °C po dobu půl hodiny. Při žíhání je teplota zvyšována postupně proto, aby nedocházelo k popraskání grafenu z důvodu pnutí. Následně je vzorek přenesen do zkumavky s acetonem, kde se po dobu 1,5 hodiny rozpouští PMMA při pokojové teplotě. Poté je proces rozpouštění podpořen ohřátím acetonu na teplotu 52 °C, kde vzorek setrvá další hodinu. Nakonec se vzorek zbavený PMMA omyje v IPA a ethanolu a nechá se vyschnout.

2.2 Vlhkost

Důležitým faktorem při měření byla vlhkost vzduchu v laboratoři, jejíž hodnotu vyjadřujeme pomocí veličiny RH. Její zřejmý vliv byl například pozorován při výrobě struktur LAO litografií, kdy při nízkých hodnotách RH (měřeno při RH 20%) nebyly na povrchu vzorku pozorovány téměř žádné změny. Dále bylo při mapování povrchového potenciálu grafenu za příliš vysoké vlhkosti (měřeno při RH 35%) pomocí metody KPFM nemožné získat podrobný záznam šíření náboje, neboť během doby potřebné na získání kvalitního snímku se všechen přivedený náboj rozptýlil. Hodnota RH měla vliv také na nastavení měřící aparatury přístroje AFM, například bylo třeba upravit pozici PSPD, či se přizpůsobit drobným změnám v rezonanční frekvenci AFM hrotu. Studiu vlivů RH na různé parametry a jejich původu se věnovala pozornost například v [30], [31], [32], [33].

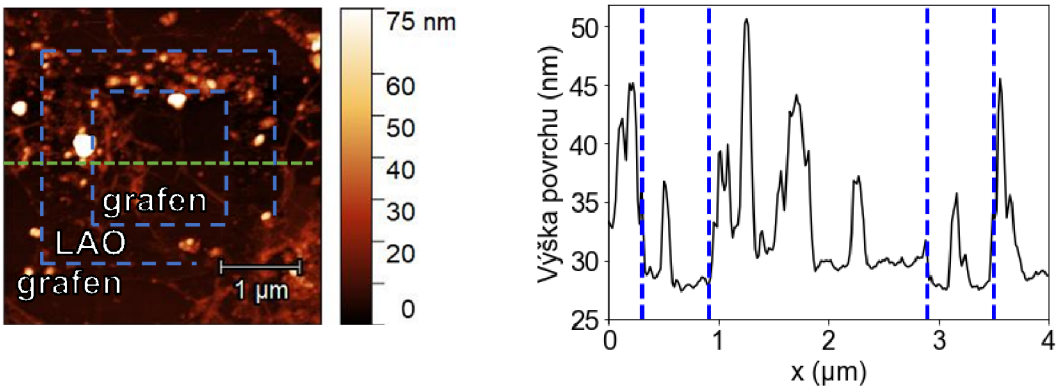


Obrázek 2.2: Enviromentální komora usazená na AFM.

Aby měření probíhalo za požadované hodnoty RH, byla použita enviromentální komora umístěná na AFM přístroji (obrázek 2.2). Do komory je vháněn dusík z plynové bomby, který je veden jedním přívodem přímo do komory, a dochází tak k snížení hodnoty RH, a druhým, který prochází přes laboratorní baňku s vodou, jejíž molekuly na sebe váže a transportuje je do komory, čímž dochází ke zvýšení RH. Součástí komory je také čidlo, které poskytuje zpětnou vazbu pro píst řízený elektromotorem, který automaticky reguluje hladinu RH s odchylkou přibližně 2%. Tímto způsobem lze v řádu minut dosáhnout krajních hodnot RH od 1 do 80%. Pro rychlejší získání požadované hladiny RH byla místa, kde enviromentální komora dosedá k AFM, přelepena izolační páskou (zevnitř).

2.3 Výroba první struktury

První zhotovenou strukturou byl izolovaný čtvercový ostrůvek grafenu. Hrana vnitřního čtverce byla zvolena 1,5 µm a okolo něj byl umístěn zoxidovaný pás o tloušťce 0,5 µm. Tyto rozměry byly voleny pouze s ohledem na jednodušší přípravu a měly sloužit jako výchozí bod pro další měření. Před samotným začátkem experimentu bylo nutné nalézt vhodnou oblast pro jeho vykonání, neboť kvalita použitého grafenu bohužel nebyla velmi příznivá. Na povrchu vzorku se nacházel velký počet nečistot různých velikostí a také byl poset mnohými rýhami a prasklinami, jejichž rozměry občas přesáhly velikost snímané oblasti a nebylo tak možné okamžitě rozhodnout, zda se na studované části povrchu grafen vůbec nachází. Jak bylo zmíněno v teoretické části, tyto nečistoty mohou nepříznivě ovlivňovat výsledky měření.



Obrázek 2.3: Výšková topografie první struktury.

Pro zhotovení první struktury metodou LAO byly zvoleny následující parametry. Hodnota RH byla nastavena na 50% po celou dobu této procedury. Litografie byla provedena v kontaktním módu AFM v režimu konstantní síly. V tomto režimu byl klíčový parametr zvaný setpoint (charakterizující přítlačnou sílu) nastaven na hodnotu 2. Parametr zpětné vazky (feedback gain) byl nastaven na hodnotu 0,2. Rozlišení použité při litografii bylo 256x256 bodů a hrot při něm přejížděl po povrchu rychlostí 3,2 µm/s. Napětí přiložené na hrot oxidující grafen mělo hodnotu −10 V.

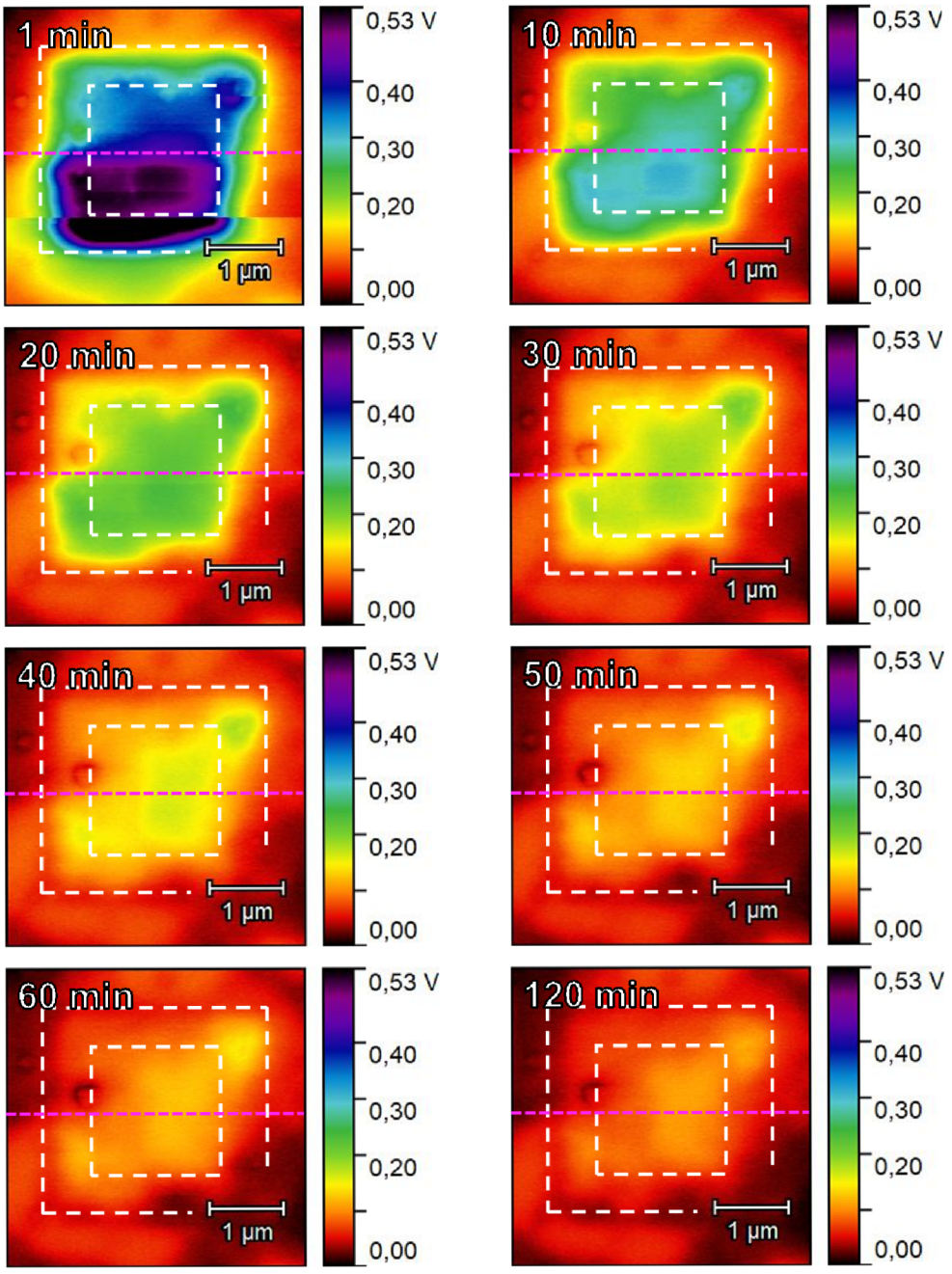
Při této metodě byly použity hroty pro kontaktní měření CSG10/Au. Konstanta pružnosti těchto hrotů je uváděna v rozmezí 0,01 až 0,5 N/m. Špička vrcholu hrotu má poloměr křivosti 35 nm.

Oproti mechanické litografii, kdy hrot jezdící po povrchu fyzicky odstraňuje grafenovou vrstvu, nedochází při LAO litografii k nahromadění materiálu okolo opracovaných oblastí. Není proto nutné upravovat směr, ve kterém hrot systematicky přejíždí po vzorku, z toho důvodu, aby se odstraněný materiál nedostával do nechtěných míst, v našem případě na prostřední ostrůvek. Díky tomuto poznatku stačilo v režimu Litho nahrát předpřipravený grafický soubor s požadovanou strukturou (bílý čtverec v černém poli), namísto provedení čtyř po sobě jdoucích snímků v režimu rastrování hrotem po povrchu (Scan). Jediným problémem s touto funkcí bylo to, že software invertoval výběr nahraného vzoru, a bylo nutné na vnější okraj černé oblasti umístit ještě bílou

čáru o šířce několika pixelů. Poté vše probíhalo v pořádku.

Navzdory nečistotám na vzorku, je patrné, že průměrný výškový rozdíl mezi centrální neoxidovanou a krajními oxidovanými oblastmi je přibližně 2 až 3 nm (Obrázek 2.3). Do obrázku jsou vloženy značky vyznačují hrany jednotlivých oblastí(modrá) a řádek, ze kterého byla vynesena topografie(zelená).

2.4 Měření první struktury

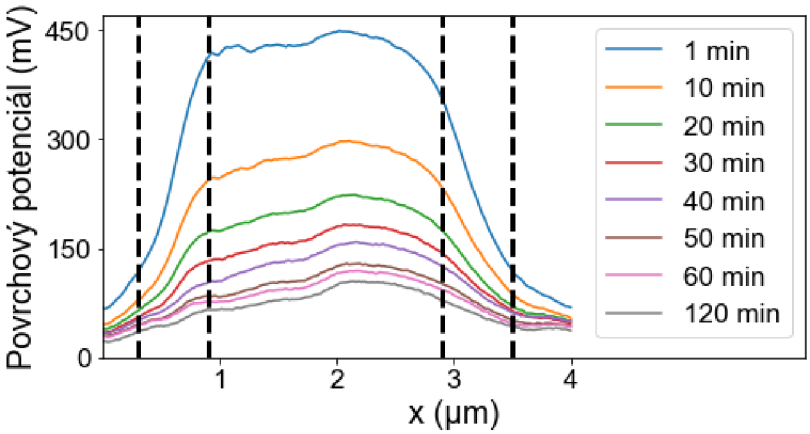


Obrázek 2.4: KPFM měření první struktury.

Po zhotovení první litografické struktury přišlo na řadu její měření pomocí KPFM. Pro tento účel byly použity bezkontaktní křemíkové hroty NSG10/Au, které jsou pokryty zlatou vrstvou. Uváděná rezonanční frekvence kmitání těchto hrotů je 250 kHz a jejich konstanta pružnosti činí 11 N/m.

Prvním krokem tohoto měření bylo nabití vnitřního čtverce elektrickým nábojem. Na hrot bylo přivedeno kladné napětí 10 V, kterým byl poté grafen po dobu jedné minuty nabíjen v kontaktním módu AFM při nastavené hodnotě set point 1. Aby bylo dosaženo co nejpomalejšího rozptylování náboje přes zoxidovaný pás, byla hodnota RH nastavena na 1%.

Poté, co byl vzorek nabit, bylo AFM přenastaveno do bezkontaktního módu, ve kterém probíhalo měření metodou KPFM. Během dvou hodin, po které měření trvalo, bylo pořízeno celkem osm snímků, z nichž prvních sedm bylo získáno v průběhu prvních šedesáti minut a poslední byl zhotoven na konci. Pořízené snímky (obrázek 2.4) jsou doplněny o bílé značky, které představují hranice oblastí.



Obrázek 2.5: Časový vývoj povrchového potenciálu první struktury s vyznačenými hranami neoxidovaných a oxidovaných oblastí.

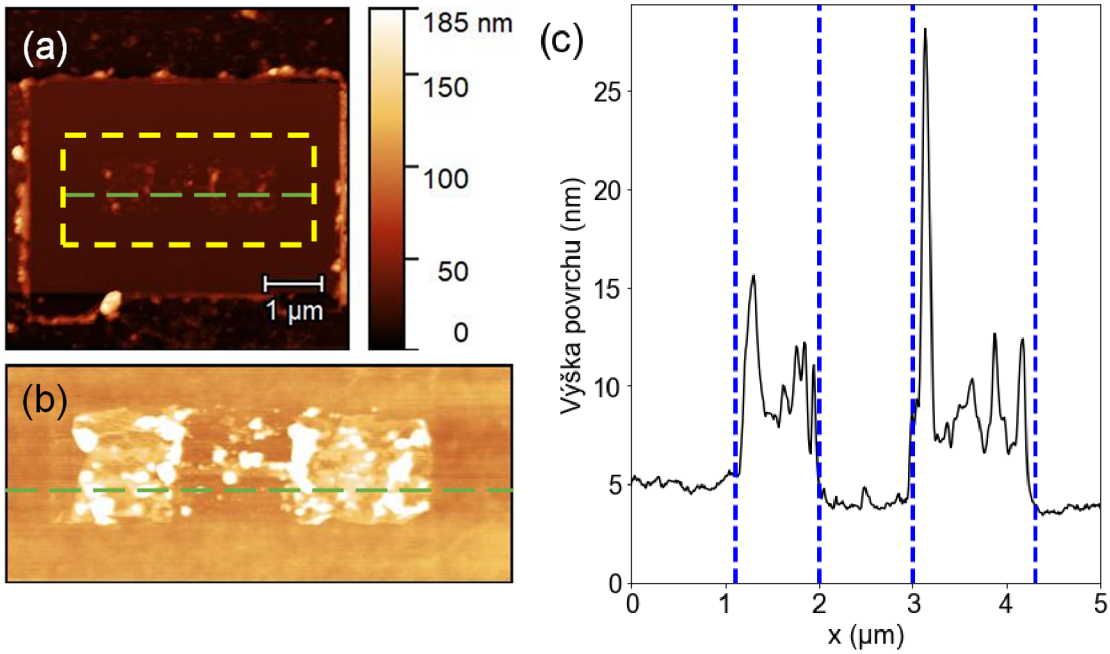
Dále se na nich nachází růžová čára, která vyznačuje řádek, ze kterého byl do grafu vynesen horizontální průběh povrchového potenciálu (obrázek 2.5).

Z map (obrázek 2.4) i profilů (obrázek 2.5) povrchového potenciálu lze vidět, že náboj přivedený na strukturu se během doby měření téměř rozplynul. Na základě tohoto poznatku byly při druhém experimentu některé výrobní parametry upraveny (hodnota RH při LAO a šířka zoxidované oblasti). Z výsledků je dále patrné, že pokles potenciálových profilů není rovnoměrný, avšak s každým měřením zpomaluje. Z tohoto vyplývá, že rychlost, kterou náboj uniká ze středové struktury, s postupem času klesá. Šíření náboje je více rozebráno v diskuzi.

2.5 Výroba druhé struktury

Jako druhá byla zhotovena grafenová obdélníková struktura o rozměrech 3x1 µm odizolovaná pomocí mechanické litografie (ML) pásem širokým minimálně 1 µm. ML byla použita z toho důvodu, neboť se u ní předpokládaly lepší izolační vlastnosti opracovaných oblastí než u LAO litografie. Prostřední obdélník je přerušen zoxidovaným pásem. Jeho šířka byla na základě prvního experimentu rozšířena na 1 µm, tak aby lépe izoloval. Vznikly tak dva izolované ostrůvky grafenu, z nichž jeden byl nabit a bylo sledováno šíření náboje do druhého. Litografii bylo třeba provést v pořadí nejdříve LAO, a až poté ML, neboť v opačném případě nebylo již možné LAO provést z důvodu izolační bariéry mezi prostředním obdélníkem a zlatými elektrodami.

Pro silněji zoxidovaný grafen byla hodnota RH nastavena na 70%. Ostatní parametry LAO byly ponechány stejné jako při prvním experimentu. V případě ML byla v kontaktním módu AFM hodnota set point rovna 10 a hrot přejížděl po povrchu vzorku rychlostí 2,2 µm/s. ML byla vyhotovena ve čtyřech snímcích a poté bylo přes odryté oblasti provedeno ještě několik menších snímků, aby byly z izolačních oblastí odstraněny rezidua grafenu a nečistot.

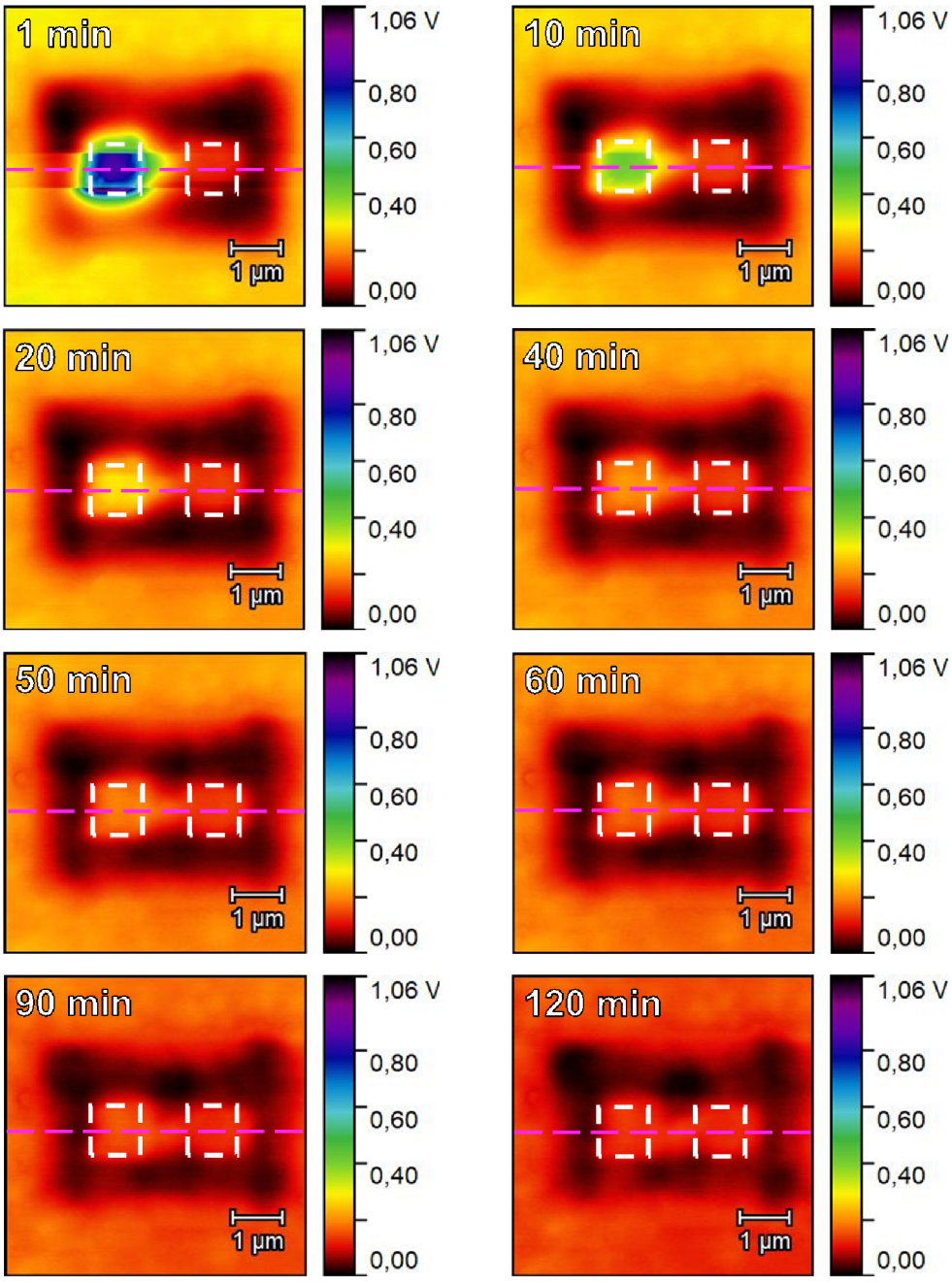


Obrázek 2.6: Výšková topografie druhé struktry (a), její detail (b) a odpovídající řez profilem (c).

LAO litografie byla opět provedena hrotem CSG10/Au. Pro ML byl použit hrot se špičkou pokrytou diamantovou vrstvou DCP20. Jeho konstanta pružnosti leží v rozmezí 28 až 91 N/m. Poloměr křivosti vrcholu hrotu je uváděn mezi 50 až 70 nm.

Z údajů o výškové topografii druhé struktury (obrázek 2.6) se výška obou ostrůvků zdá být přibližně o 3 nm větší než výška oblastí, kde působila LAO.

2.6 Měření druhé struktury



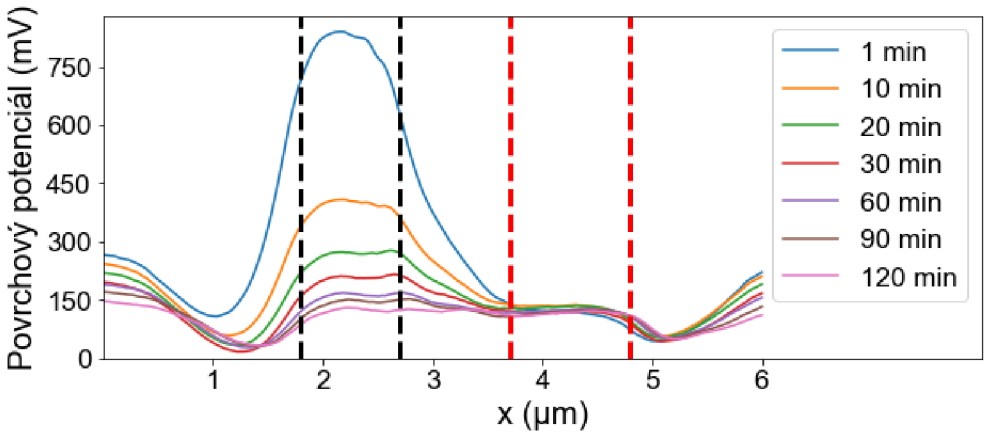
Obrázek 2.7: KPFM měření druhé struktury.

Pro měření povrchového potenciálu druhé struktury byly použity stejné hroty NSG10/Au jako v prvním případě. Hodnota RH, doba nabíjení a velikost nabíjecího napětí zůstaly rovněž zachovány.

Po nabití struktury byly po dobu dvou hodin pořizovány snímky KPFM metodou v desetiminutových odstupech.

Ze získaných snímků bylo vybráno osm, do kterých byly bílou přerušovanou čarou doplněny hranice oblastí (obrázek 2.7).

Růžová přerušovaná čára byla opět použita pro vyznačení řádku, ze kterého byl do grafu vynesen horizontální průběh povrchového potenciálu (obrázek 2.8).



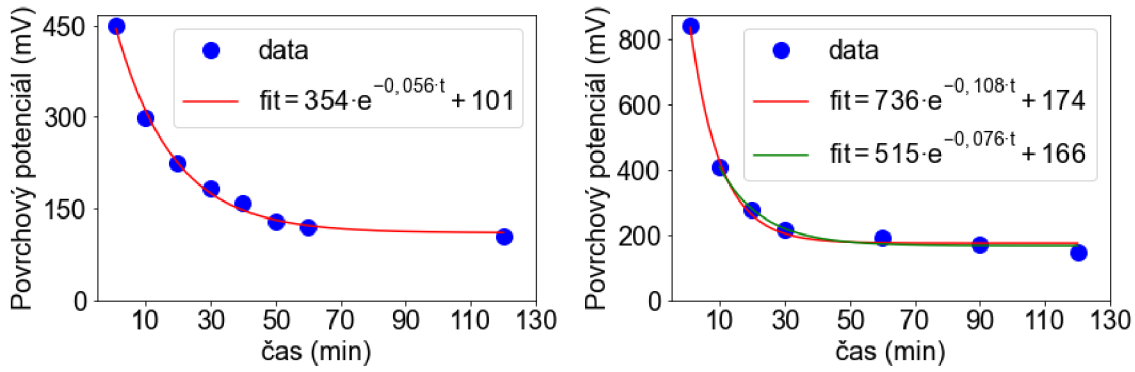
Obrázek 2.8: Časový vývoj povrchového potenciálu druhé struktury s vyznačenými hranami oblastí.

2.7 Diskuze

Na obrázcích 2.3 a 2.6 lze pozorovat snížení profilu vzorku v oblastech, kde působila LAO, oproti okolnímu grafenu. Velikost tohoto snížení činí v obou experimentech přibližně 3 nm. V grafu výšky povrchu na obrázku 2.6 se zdá být oblast ošetřená LAO stejně vysoká jako ta, kde byla použita ML. Je tedy možné, že při použitých hodnotách napětí bylo elektrické pole dostatečně silné na to, aby došlo k odleptání grafenu. Po okrajích těchto oblastí byly pozorovány naopak výstupky. O jejich původu nelze z důvodu nečistot jednoznačně rozhodnout, avšak v experimentech [3] byly podobné výstupky popsány jako důsledek LAO. Dalo by se tak předpokládat, že na okrajích byla intenzita elektrického pole slabší, a došlo k tvorbě oxidových struktur namísto leptání.

Z grafů na obrázcích 2.5 a 2.8 byly pro jednotlivé časy vybrány maximální hodnoty povrchového potenciálu a byly vyneseny v závislosti na čase (obrázek 2.9). Z těchto grafů lze vyčíst, že během dvou hodin klesla hodnota potenciálu na 23% počáteční hodnoty v případě první struktury a 18% v případě druhé. Oba průběhy byly proloženy exponenciální funkcí, jejíž exponenciální faktor měl v prvním případě hodnotu $-0{,}056\,\mathrm{min}^{-1}$ a $-0{,}108\,\mathrm{min}^{-1}$ v případě druhém. Druhá struktura se tak vybíjela rychleji než první i přesto, že byla ohraničena dvojnásobně tlustou izolační bariérou. Důvodem mohou být různé metody litografie užité při zhotovení bariér, či fakt, že druhá struktura byla nabita na téměř dvojnásobnou hodnotu potenciálu než ta v prvním experimentu. Pro lépe porovnatelný výsledek byla druhým průběhem proložena ještě jedna exponenciála, jejíž parametry byly počítány z dat získaných až po desáté minutě měření, kdy je počáteční hodnota potenciálu srovnatelná s tou v prvním experimentu. V tomto případě měl exponenciální faktor hodnotu $-0{,}076\,\mathrm{min}^{-1}$.

Druhá struktura se tak s jistotou vybíjela rychleji.



Obrázek 2.9: Časová závislost maximální hodnoty povrchového potenciálu první a druhé struktury.

Z výsledku prvního experimentu se zdá, že náboj se skrze bariéru šíří plynule do okolního grafenu. Pokud se ovšem zaměříme na druhý experiment (obrázek 2.5), je zde vidět rozdíl v průběhu potenciálu v oblastech upravených pomocí LAO a ML. V oblastech, kde byla použita ML se nachází pokles, zatímco ve středu struktury je profil potenciálu stejný jako na ostrůvcích grafenu. Je tedy možné, že ve strukturách vytvořených LAO dochází k zadržování náboje.

Na výsledcích druhého experimentu (obrázek 2.8) nelze pozorovat výraznější nárůst potenciálu v oblasti ostrůvku, do kterého se z nabitého ostrůvku šířil náboj. Z tohoto poznatku se zdá být pravděpodobné, že se náboj přednostně šířil do okolního grafenu přes izolační část vytvořenou ML. Možným řešením, jak se tohoto problému zbavit, by mohlo být zopakování experimentu s několikanásobně větší vnější izolační bariérou.

3. Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo připravit jednoduché nanoelektronické struktury vytvořené na grafenu pomocí LAO a provést jejich charakterizaci pomocí metody KPFM.

V teoretické části byla provedena literární rešerše uvedené problematiky s důrazem na možnosti lokální anodické oxidace při litografii grafenu. Rešeršní část [3] posloužila přímo pro objasnění tvorby výstupků po stranách oblastí, ve kterých působila LAO.

Byl vyroben vzorek uzpůsobený pro dvoubodové měření, který se skládal z grafenového výstřižku umístěného na Si/SiO_2 substrát. Pro vodivé spojení s měřicí aparaturou byly zhotoveny zlaté elektrody.

Pomocí LAO a ML byly vytvořeny dvě struktury, jedna čtvercová (3x3 μm s izolujícím pásem širokým 0,5 μm) a druhá obdélníková (5x3 μm s pásem 1 μm ML izolujícím ostrůvky přerušené 1 μm LAO), za účelem získání ostrůvku/ostrůvků izolovaných od okolního grafenu. Tyto struktury byly následně nabity a pomocí KPFM bylo za vlhkosti snížené na 1% sledováno šíření náboje v čase.

Ze získaných výsledků měření bylo zjištěno, že oblasti ošetřené LAO jsou v průměru o 3 nm nižší než okolní grafen, což může být způsobeno leptáním v důsledku silného elektrického pole.

Dále byla sledována rychlost, s kterou klesá hodnota povrchového potenciálu nabitých struktur. Na základě proložení dat exponenciální funkcí byl stanoven exponenciální faktor $-0{,}056\,\mathrm{min}^{-1}$ pro první strukturu a $-0{,}076\,\mathrm{min}^{-1}$ pro druhou. Pro jednoznačné posouzení, zda se náboj šíří rychleji přes grafen opracovaný ML, by bylo vhodné provést další měření, které by nebylo zatížené odlišnostmi struktur zkoumaných v této práci.

Literatura

1. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, **6**(3), 183–191. ISSN 1476-1122. Dostupné z DOI: 10.1038/nmat1849.
2. KURRA, N.; REIFENBERGER, R. G.; KULKARNI, G. U. Nanocarbon-Scanning Probe Microscopy Synergy: Fundamental Aspects to Nanoscale Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014-05-14, **6**(9), 6147–6163. ISSN 1944-8244. Dostupné z DOI: 10.1021/am500122g.
3. MASUBUCHI, S.; ONO, M.; YOSHIDA, K.; HIRAKAWA, K. et al. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. *Applied Physics Letters*. 2009-02-23, **94**(8). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3089693.
4. ZIMMERMANN, S.; DUELLEN, A. van; WIEGHAUS, M.; BARRAGÁN, S. A. G. et al. Resist-free processing of graphene merging optical imaging and classification with scanning probe lithography. *International Journal of Optomechatronics*. 2016-08-19, **10**(3-4), 97–109. ISSN 1559-9612. Dostupné z DOI: 10.1080/15599612.2016.1217107.
5. SYDUZZAMAN, M.; PATWARY, S. Graphene - A Miracle Material of 21st Century. *SSRN Electronic Journal*. 2020, **6**(1), 43–53. ISSN 1556-5068. Dostupné z DOI: 10.2139/ssrn.3567781.
6. NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, **81**(1), 109–162. ISSN 0034-6861. Dostupné z DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
7. BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G. O.; HOFMANN, U. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1962, **316**(3-4), 119–127. ISSN 0044-2313. Dostupné z DOI: 10.1002/zaac.19623160303.
8. PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*. 2009, **4**(4), 217–224. ISSN 1748-3387. Dostupné z DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
9. NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005-07-26, **102**(30), 10451–10453. ISSN 0027-8424. Dostupné z DOI: 10.1073/pnas.0502848102.

10. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007, **143**(1-2), 47–57. ISSN 00381098. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.

11. COOPER, D. R.; D'ANJOU, B.; GHATTAMANENI, N.; HARACK, B. et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*. 2012-04-26, **2012**, 1–56. ISSN 2090-7400. Dostupné z DOI: 10.5402/2012/501686.

12. BURON, J. D.; PIZZOCCHERO, F.; JEPSEN, P. U.; PETERSEN, D. H. et al. Graphene mobility mapping. *Scientific Reports*. 2015, **5**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: 10.1038/srep12305.

13. RAO, C. N. R.; SOOD, A. K.; SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009-10-05, **48**(42), 7752–7777. ISSN 14337851. Dostupné z DOI: 10.1002/anie.200901678.

14. OOSTINGA, J. B.; HEERSCHE, H. B.; LIU, X.; MORPURGO, A. F. et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*. 2008, **7**(2), 151–157. ISSN 1476-1122. Dostupné z DOI: 10.1038/nmat2082.

15. SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*. 2006, **97**(21). ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.216803.

16. FELTIN, N.; DUCOURTIEUX, S.; CROUZIER, L.; DELVALLÉE, A. et al. Scanning probe microscopy (SPM). In: *Characterization of Nanoparticles*. Elsevier, 2020, s. 49–63. ISBN 9780128141823. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00005-5.

17. ZHANG, H.; HUANG, J.; WANG, Y.; LIU, R. et al. Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review. *Optics Communications*. 2018, **406**, 3–17. ISSN 00304018. Dostupné z DOI: 10.1016/j.optcom.2017.05.015.

18. GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*. 2003, **75**(3), 949–983. ISSN 0034-6861. Dostupné z DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.

19. JANDT, K. D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces. *Surface Science*. 2001, **491**(3), 303–332. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01296-1.

20. MELITZ, W.; SHEN, J.; KUMMEL, A. C.; LEE, S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*. 2011, **66**(1), 1–27. ISSN 01675729. Dostupné z DOI: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001.

21. KOZHUKHOV, A. S.; SCHEGLOV, D. V.; FEDINA, L. I.; LATYSHEV, A. V. The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon. *AIP Advances*. 2018, **8**(2). ISSN 2158-3226. Dostupné z DOI: 10.1063/1.5007914.

22. DIDEIKIN, A. T.; VUL', A. Y. Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers in Physics*. 2019-1-28, **6**. ISSN 2296-424X. Dostupné z DOI: 10.3389/fphy.2018.00149.

23. GIESBERS, A.; ZEITLER, U.; NEUBECK, S.; FREITAG, F. et al. Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. *Solid State Communications*. 2008, **147**(9-10), 366–369. ISSN 00381098. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ssc.2008.06.027.

24. WENG, L.; ZHANG, L.; CHEN, Y. P.; ROKHINSON, L. P. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics Letters*. 2008, **93**(9). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.2976429.

25. PUDDY, R. K.; SCARD, P. H.; TYNDALL, D.; CONNOLLY, M. R. et al. Atomic force microscope nanolithography of graphene: Cuts, pseudocuts, and tip current measurements. *Applied Physics Letters*. 2011-03-28, **98**(13). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3573802.

26. MORGENSTERN, M.; FREITAG, N.; NENT, A.; NEMES-INCZE, P. et al. Graphene Quantum Dots Probed by Scanning Tunneling Microscopy. *Annalen der Physik*. 2017, **529**(11). ISSN 00033804. Dostupné z DOI: 10.1002/andp.201700018.

27. QUESADA, S. J.; BORRÁS, F.; GARCÍA-VÉLEZ, M.; COYA, C. et al. 2D Materials Oxidation: New Concepts for Production of Scalable Single Layer Oxidized Regions by Local Anodic Oxidation of Graphene (Small 40/2019). *Small*. 2019, **15**(40). ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: 10.1002/smll.201970217.

28. LI, H.; YING, Z.; LYU, B.; DENG, A. et al. Electrode-Free Anodic Oxidation Nanolithography of Low-Dimensional Materials. *Nano Letters*. 2018-11-12, **18**(12), 8011–8015. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04166.

29. MASUBUCHI, S.; ARAI, M.; MACHIDA, T. Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene. *Nano Letters*. 2011-11-09, **11**(11), 4542–4546. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/nl201448q.

30. BARTOŠÍK, M.; ŠKODA, D.; TOMANEC, O.; KALOUSEK, R. et al. Role of humidity in local anodic oxidation: A study of water condensation and electric field distribution. *Physical Review B*. 2009, **79**(19). ISSN 1098-0121. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195406.

31. VERDAGUER, A.; CARDELLACH, M.; SEGURA, J. J.; SACHA, G. M. et al. Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*. 2009-06-08, **94**(23). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3149770.

32. SHEN, Y.; ZHANG, X.; WANG, Y.; ZHOU, X. et al. Charge transfer between reduced graphene oxide sheets on insulating substrates. *Applied Physics Letters*. 2013-07-29, **103**(5). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.4817252.

33. KONEČNÝ, M.; BARTOŠÍK, M.; MACH, J.; ŠVARC, V. et al. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018-03-09, **10**(14), 11987–11994. ISSN 1944-8244. Dostupné z DOI: 10.1021/acsami.7b18041.