



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SOUBĚŽNÉ MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO POTENCIÁLU A TRANSPORTNÍ ODEZVY GRAFENOVÝCH HALLOVÝCH STRUKTUR

SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF SURFACE POTENTIAL AND TRANSPORT RESPONSE OF
GRAPHENE HALL BARS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUKÁŠ ŠTRBA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Lukáš Štrba
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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 diplomové práce:

Souběžné měření povrchového potenciálu a transportní odezvy grafenových Hallových struktur

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen, jednovrstevná hexagonální struktura atomů uhlíku s vysokou pohyblivostí nosičů náboje a citlivostí na přítomnost adsorbovaných molekul, je vhodným materiálem pro výrobu povrchových elektronických nanozařízení a senzorů. Pro tyto účely je nezbytné grafen tvarovat pomocí vhodných litografických technik a testovat izolační schopnosti takto připravených bariér.

V rámci této diplomové práce bude prováděno souběžné měření makroskopické transportní odezvy a povrchového potenciálu pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie (KPFM) na Hallových strukturách připravených s využitím elektronové litografie (EBL). Hallové struktury budou dále modifikovány pomocí nanolitografických technik na bázi rastrovací sondové mikroskopie (SPM nanolithography) s cílem testovat použití těchto metod při tvorbě povrchových elektronických a senzorických nanozařízení.

Cíle diplomové práce:

1. Provedte rešerši uvedené problematiky.
2. Provedte souběžné měření makroskopické transportní odezvy a KPFM na grafenovém Hall baru.
3. Testujte možnosti přerušení a modifikace Hall baru pomocí SPM nanolitografických technik: mechanické litografie (ML) a lokální anodické/katodické oxidace/hydrogenace (LAO/LCH).
4. Testujte možnosti zvýšení odporu bariér pomocí vhodné hydrofobní povrchové úpravy.
5. Porovnejte účinnost jednotlivých metod.

Seznam doporučené literatury:

SHEN, Y., X. ZHANG, Y. WANG, X. ZHOU, J. HU, S. GUO a Z. ZHANG. Charge transfer between reduced graphene oxide sheets on insulating substrates. Applied Physics Letters. 2013, 103(053107), 5. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4817252>.

SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. Nature Materials. 2007, 6(9), 652-655. DOI: 10.1038/nmat1967.

VERDAGUER, A., M. CARDELLACH, J. J. SEGURA, G. M. SACHA, J. MOSER, M. ZDROJEK a A. BACHTOLD, J. FRAXEDAS. Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. Applied Physics Letters. 2009, 94(233105), 6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3149770>.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Grafén je polokov s nulovým pásmom zakázaných energií. Pomocou hradlového napätia je možné meniť polohu jeho Fermiho hladiny a tým meniť koncentráciu voľných nosičov náboja. V tejto práci sme súbežne merali povrchový potenciál pomocou Kelvinovej sondovej silovej mikroskopie (KPFM) a transportnú odozvu grafénovej Hallovej štruktúry, pri rôznych relatívnych vlhkostiach a pri priloženom hradlovom napätí. Taktiež sa pozorovala transportná odozva grafénovej Hallovej štruktúry po modifikácií metódou lokálnej anodickej oxidácie (LAO).

Summary

Graphene is a semimetal with zero band gap. Position of Fermi level can be changed by applied gate voltage, which results in a change of free carrier concentration. This work focuses on a simultaneous measurement of surface potential by Kelvin probe force microscopy (KPFM) and transport response of graphene Hall bars in different relative humidities and with applying gate voltage. The transport response was also observed in case of graphene Hall bar structure modified by local anodic oxidation (LAO).

Klíčové slová

grafén, KPFM, relatívna vlhkosť, hradlové napätie, LAO, transportné meranie

Keywords

graphene, KPFM, relative humidity, gate voltage, LAO, transport measurements

ŠTRBA, L. *Souběžné měření povrchového potenciálu a transportní odezvy grafenových Hallových struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 46 s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému Souběžné měření povrchového potenciálu a transportní odezvy grafenových Hallových struktur vypracoval samostatne s použitím literatury a prameňov uvedených v zozname literatury na konci práce.

Bc. Lukáš Štrba

Ďakujem doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za trpezlivé vedenie počas písania mojej diplomovej práce. Ďalej ďakujem Ing. Vojtěchu Švarcovi za výrobu vzoriek a za pomoc s experimentálnou zostavou. Taktiež chcem poďakovať Ing. Jakobovi Piastkovi za prípravu CVD grafénu. V neposlednej rade chcem poďakovať svojej rodine za podporu počas štúdia.

Bc. Lukáš Štrba

Obsah

1	Úvod	2
2	Teória	3
2.1	Grafén	3
2.1.1	Štruktúra grafénu	3
2.1.2	Základné metódy výroby grafénu	5
2.1.3	Elektrické vlastnosti grafénu	5
2.1.4	Oxidovaný grafén	7
2.1.5	Hydrogenovaný grafén	7
2.2	Mikroskopia atomárnych sil	8
2.2.1	Kontaktný mód	10
2.2.2	Bezkontaktný mód	12
2.2.3	Pokleповý mód	14
2.2.4	Elektrická silová mikroskopia	15
2.2.5	Kelvinova sonda silová mikroskopia	16
2.3	Hallova štruktúra	16
3	Rešerš	18
3.1	Rastrovacia sondová litografia	18
3.1.1	Lokálna anodická litografia	18
3.1.2	Lokálna katodická hydrogenácia grafénu	20
3.1.3	Mechanická rastrovacia sondová litografia	21
3.2	HMDS a grafén	21
3.3	Transportná odozva grafénu	22
3.4	Výstupná práca	23
4	Experimentálna časť	25
4.1	Grafénová Hallova štruktúra	25
4.2	Experimentálne usporiadanie	25
4.3	Súbežné meranie odporu a KPFM	27
4.4	Záporné U_G a RH=50%	28
4.5	Záporné U_G a RH=15%	32
4.6	Kladné U_G a RH=50%	36
4.7	Povrchový potenciál a odpor grafénu	38
4.8	Vplyv lokálnej anodickej oxidácie na odpor grafénu	40
5	Záver	41
6	Zoznam použitých skratiek a symbolov	46

1. Úvod

Grafén je monovrstva atómov uhlíku usporiadaných do hexagonálnej mriežky, ktorý má pozoruhodné mechanické a elektrické vlastnosti. Patrí medzi polokovy a má nulový pás zakázaných energií. Pomocou hradlového napätia je možné meniť polohu Fermiho hladiny a tým ovplyvniť jeho elektrické vlastnosti (najmä typ a koncentracia nosičov náboja), čo je možné pozorovať ako zmenu elektrického odporu grafénu.

Kelvinova sondová silová mikroskopia slúži na získanie mapy povrchového potenciálu vzorky, ktorá je funkciou výstupnej práce vzorky a výstupnej práce hrotu sondy. Zmena polohy Fermiho hladiny grafénu ovplyvní nielen odpor grafénu, ale aj jeho výstupnú prácu, čo je možné pozorovať zmenou povrchového potenciálu grafénu.

Pre použitie grafénu v rôznych aplikáciách, je potrebné pripraviť rôzne nanoštruktúry grafénu, ako napríklad grafénové nanostuhy. Zmenou štruktúry grafénu sa otvorí jeho zakázaný pás, čo je veľmi potrebné pre aplikácie v nanoelektronike. Pomocou mikroskopie atomárnych síl je možné modifikovať grafénovú štruktúru metódou lokálnej anodickej oxidácie, lokálnej katodickej hydrogenácie a mechanickou litografiou.

V prvej časti tejto práce sa nachádza popis grafénu, jeho elektrických vlastností a popis mikroskopie atomárnych síl. Druhá časť obsahuje rešerš rastrovacej sondovej litografie, použitia HDMS pri graféne, transportnej odozvy grafénu a výstupnej práce. V tretej časti sú popísané experimenty, pri ktorých bol pozorovaný povrchový potenciál pomocou KPFM a súčasne s odporom grafénovej Hallovej štruktúry v usporiadaní polom riadeného tranzistoru. Experimenty boli vykonávané pri rôznych relatívnych vlhkostiach a pri rôznom priebehu priloženého hradlového napätia. Taktiež bol pozorovaný vplyv modifikácie povrchu grafénu metódou LAO na transportnú odozvu grafénu.

2. Teória

2.1. Grafén

2.1.1. Štruktúra grafénu

Valenčná sféra v základnom stave atómu uhlíka je tvorená dvomi spárovanými elektrónmi nachádzajúcimi sa v 2s orbitále, dva nespárované elektróny v dvoch 2p orbitáloch a jeden neobsadený 2p orbitál [1]. Dôsledkom dvoch nespárovaných elektrónov v 2p orbitáloch je schopnosť uhlíka vytvoriť v tejto konfigurácii maximálne 2 väzby. K zvýšeniu počtu väzieb atómu uhlíka môže dôjsť v prípade, ak sa zníži energia systému, oproti prípadu kedy dochádza k väzbe s uhlíkom v základnom stave. V takomto prípade dôjde k hybridizácii, teda preusporiadaniu konfigurácie valenčných elektrónov, tak že jeden 2s elektrón obsadí prázdny 2p orbitál. Uhlík s touto elektrónovou konfiguráciou sa nachádza v excitovanom stave. Existujú tri spôsoby ako môže uhlík hybridizovať.

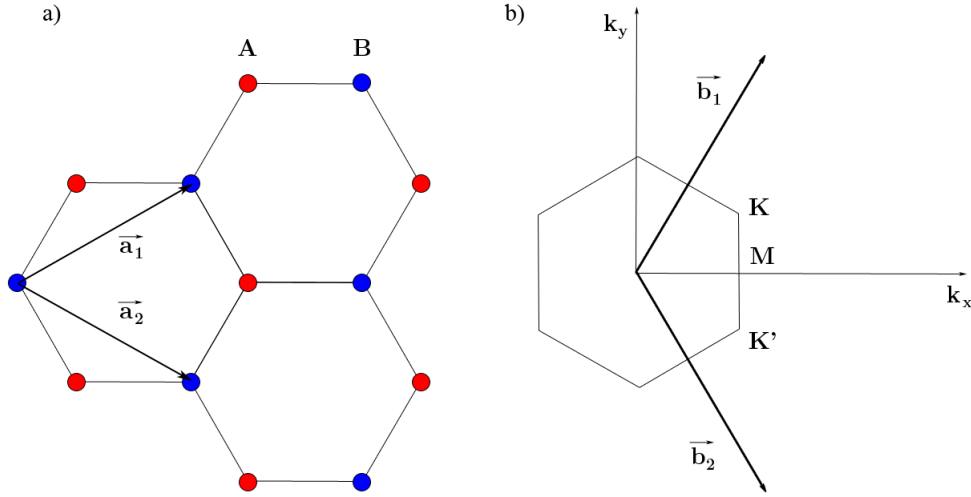
Prvý spôsob spočíva v hybridizovaní všetkých štyroch valenčných orbitálov (jeden 2s orbitál a tri 2p orbitály), čo vedie k vytvoreniu štyroch sp^3 hybridných orbitálov, ktoré obsahujú práve jeden elektrón. Tento typ hybridizácie vedie k štvorbokej geometrii. Typickým predstaviteľom sp^3 hybridizácie je diamant. Diamant má vynikajúce mechanické vlastnosti. Diamant má vysokú tepelnú vodivosť a zároveň je to izolant so zakázaným pásom o veľkosti 5,5 eV.

Druhý spôsob hybridizácie spočíva v hybridizovaní 2s orbitálu a dvoch 2p orbitálov, čo vedie k vytvoreniu troch sp^2 orbitálov. Tieto orbitály vytvárajú trigonálnu planárnu geometriu, kde uhol medzi orbitálmi navzájom má veľkosť 120° . Nezhybridizovaný 2p orbitál smeruje kolmo na plochu určenú zhybridizovanými orbitálmi. Zhybridizované orbitály sp^2 tvoria tri σ väzby a nezhybridizovaný 2p orbitál vytvorí π väzbu medzi atómami uhlíka. Typickými predstaviteľmi sp^2 hybridizácie sú etylén, benzén a grafit. Grafit je trojdimenziálny kryštál vytvorený naskladaním vrstiev, ktoré sú vytvorené sp^2 hybridizovanými atómami uhlíka. V prípade grafitu je každý atóm uhlíka spojený s ďalšími tromi atómami uhlíka pomocou σ kovalentnej väzby. σ väzba je zodpovedná za izotropné vlastnosti grafitu a π väzba je zodpovedná za slabé interakcie medzi jednotlivými vrstvami.

Tretí spôsob hybridizácie pozostáva z hybridizácie 2s orbitálu a jedného 2p orbitálu, čo vedie k vytvoreniu dvoch sp zhybridizovaných orbitálov. Výsledkom tejto hybridizácie je lineárna geometria s uhlom 180° medzi σ väzbami. Dve nezhybridizované orbitály sú kolmé na hybridizované orbitály a vytvárajú medzi uhlíkovými atómami π väzby. Typickým predstaviteľom sp hybridizácie je acetylén.

Grafén je dvojdimenzionálny kryštál tvorený z uhlíkových atómov znázornený na obrázku 2.1. Atómy uhlíka sú v graféne periodicky usporiadané do hexagonálnej mriežky vďaka sp^2 hybridizácii. Hybridizácia sp^2 je zodpovedná za σ kovalentnú väzbu, ktorá spôsobuje vysokú mechanickú pevnosť grafénu. Nezhybridizovaný 2p orbitál vedie k vytvoreniu 2π pásov, ktoré určujú v graféne nízkoenergetickú excitáciu elektrónov.

2.1. GRAFÉN



Obr. 2.1: a) Bázové vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 v hexagonálnej sieti grafénu. Táto sieť je tvorená Bravaisovou triangulárnou mriežkou s dvojatómovou bázou: A a B atómy. b) Reciproká mriežka k triangulárnej mriežke. Bázové vektory reciprokej mriežky sú \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 . Šesť uhlolníkov v reciprokej mriežke reprezentuje Brillouinovu zónu.

Väzbové π orbitály a antiväzbové π orbitály tvoria valenčné a vodivostné pásy. Atómy uhlíka sa nachádzajú vo vrcholoch hexagonálnej mriežky.

Grafén môžeme taktiež považovať ako triangulárnu mriežku s bázou tvorenou dvoma atómami uhlíka označovanými A a B s mriežkovými translačnými vektormi \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 , ktoré majú tvar

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

kde $a=1,42 \text{ \AA}$ je vzdialenosť medzi susednými atómami uhlíka. Pre získanie translačných vektorov \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 reciprokej mriežky grafénu použijeme skalárny súčin [2]

$$\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{b}_s = 2\pi\delta_{rs}. \quad (2.2)$$

Na základe tejto implicitnej definície sa skonštruuje explicitné vyjadrenie, ktoré má tvar

$$\mathbf{b}_s = 2\pi \frac{\det \mathbf{A}}{\det \mathbf{A}_s}, \quad (2.3)$$

kde \mathbf{A} je matica, ktorej riadky sú tvorené súradnicami a_{rs} translačných vektorov \mathbf{a}_r a $\det \mathbf{A}_s$ predstavuje rozvoj determinantu podľa prvkov s -tého riadku. Pre grafén platí

$$\mathbf{A} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 & \sqrt{3} \\ 3 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \det \mathbf{A} = -\frac{a^2 3\sqrt{3}}{2}, \quad (2.4)$$

$$\det \mathbf{A}_1 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -3), \det \mathbf{A}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3). \quad (2.5)$$

Dosadením výrazov (2.4) a (2.5) do výrazu (2.3) obdržíme translačné vektory \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 mriežky reciprokej k mriežke o translačných vektorech \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 3 \end{pmatrix}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -3 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Reciproká mriežka grafénu je zobrazená na obr. 2.1 vpravo. Body v rohoch prvej Brillouinovej zóny grafénu sa nazývajú Diracove body. Na obrázku sú tieto body označené písmenami K a K'.

2.1.2. Základné metódy výroby grafénu

V súčasnej dobe existuje niekoľko základných metód výroby grafénu. Výrobu grafénu je možné rozdeliť do dvoch kategórií: top-down a bottom-up. Najznámejšia metóda výroby z kategórie top-down je mechanická exfoliácia a z kategórie bottom-up je chemická depozícia z plynnej fázy.

Metóda mechanickej exfoliácie, využitá Novoselovom et al. v roku 2004 [3], je založená na porušení Van der Waalsovej väzby medzi grafénovými vrstvami v grafitu. Sila potrebná na odštiepenie jednotlivých vrstiev od zvyšku vysoko orientovaného pyrolityckého grafitu je $3 \cdot 10^{-4} \text{ nN/mm}^2$. Lepiacou páskou sa z grafitu odlupujú jeho vrstvy. Opakovaním tohoto procesu sa tieto vrstvy ztenšujú. V záverečnom kroku tejto metódy je páska, na ktorej je grafén, priložená k substrátu, kde dochádza v náhodných miestach k zachyteniu grafénových ostrovčekov mikrometrových rozmerov. Touto metódou je možné získať monovrstvu grafénu. Nevýhodou tejto metódy je veľmi nízky výťažok monovrstvy grafénu. Na druhej strane použitím tejto metódy je možné získať grafén vysokej kvality bez defektov [4]. Novoselov et al. použili grafén vyrobený metódou mechanickej exfoliácie pre výrobu grafénového polom riadeného tranzistoru [3].

Chemická depozícia z plynnej fázy patrí do kategórie bottom-up výroby grafénu. Vo všeobecnosti to je proces, pri ktorom je substrát vystavený prekursorom, ktoré na povrchu substrátu reagujú medzi sebou, alebo sa rozkladajú za vzniku požadovaného materiálu, za vysokej teploty. Pri týchto procesoch sa často uvoľňujú vedľajšie produkty, ktoré sú z reakčného priestoru odvedené prúdom plynov. Pri výrobe grafénu sa ako prekursor používa uhlíkový dioksid, najmä metán a ako substrát sa používajú prechodné kovy, ktoré zároveň spĺňajú funkciu katalyzátora. K rozkladu prekursoru, v tomto prípade metánu sa používa vysoká teplota. Zároveň sa požaduje, aby k rozkladu došlo na substráte. Po rozklade sa vodík, ktorý je považovaný za vedľajší produkt, odvedie z reakčnej komory pomocou toku plynov. Substrát neslúži iba ako katalyzátor, ale taktiež určuje mechanizmus depozície grafénu, ktorý určuje hodnota rozpustnosti uhlíka v substráte. Ak substrát začneme ochladzovať, rozpustený uhlík začne na povrchu segregovať a vytvorí grafénovú vrstvu. V prípade substrátu s nízkou hodnotou rozpustnosti uhlíka, napríklad Cu, atómy uhlíka začnú vytvárať zárodky a laterálne expandovať okolo týchto zárodok a vytvárať tak grafénové domény. Ak je substrát plne pokrytý grafénovou vrstvou, proces rastu sa ukončí [5].

2.1.3. Elektrické vlastnosti grafénu

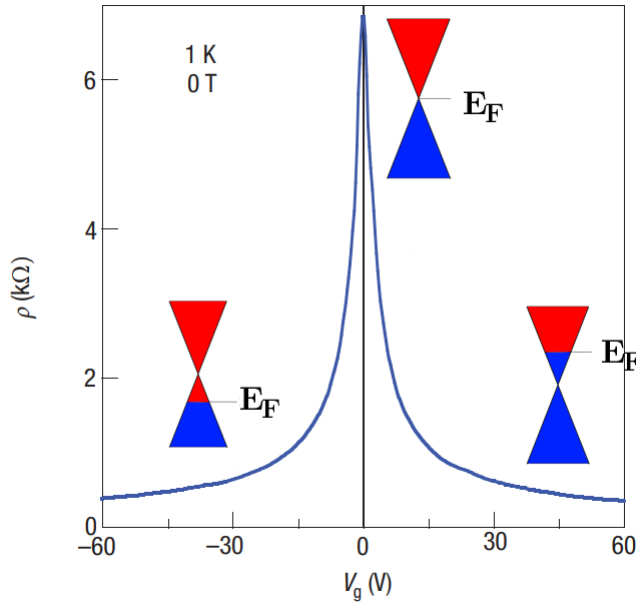
Pre výpočet pásovej štruktúry grafénu sa používa metóda tesnej väzby, pri ktorej sa uvažuje interakcia najbližších susedných atómov a ďalších najbližších susedných atómov [6]. Disperzná závislosť v okolí Diracovho bodu K , kde vlnový vektor \mathbf{k} má tvar $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, kde $\mathbf{q} \ll \mathbf{K}$, má tvar

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx v_F |\mathbf{q}|, \quad (2.7)$$

kde \mathbf{q} je vlnový vektor, ktorý má veľkosť vzťahnutú k Diracovmu bodu a $v_F = 10^6 \text{ m/s}$ je Fermiho rýchlosť. Oproti bežnému vzťahu pre disperznú závislosť $E = \mathbf{q}^2/2m$, kde m je hmotnosť elektrónu. Fermiho rýchlosť v graféne nezávisí na energii alebo hybnosti, ako je to v bežnom prípade. Disperzná závislosť voľného elektrónu v graféne v okolí Diracovho bodu je lineárna.

2.1. GRAFÉN

Zmenu typu vodivosti môžeme v graféne meniť pomocou zmeny polohy Fermiho hladiny. Jeden zo spôsobov ako zmeniť polohu Fermiho hladiny grafénu a tým zmeniť typ vodivosti je pomocou priloženého hradlového napätia [7]. Závislosť odporu na priloženom hradlovom napätí je znázornená na obrázku 2.2.



Obr. 2.2: Ambipolárny efekt elektrického poľa aplikovaného na grafén. Vložené obrázky reprezentujú kónické nízko energiové spektrum $E(k)$, kde je znázornená zmena polohy Fermiho hladiny so zmenou hradlového napätia. Kladné (záporné) hradlové napätie indukuje elektróny (diery).

Ak uvažujeme, že na nedopovaný grafén, tj. taký ktorého poloha Fermiho hladiny je v Diracovom bode, aplikujeme kladné hradlové napätie poloha Fermiho hladiny sa posunie do vodivostného pásu a väčšinovými nosičmi náboja budú elektróny. Ak na nedopovaný grafén aplikujeme záporné hradlové napätie, tak poloha Fermiho hladiny sa posunie do valenčného pásu a väčšinovými nosičmi náboja budú diery. V okolí Diracovho bodu je hustota stavov úmerná vzdialenosti polohy Fermiho energie od Diracovho bodu [6]. Čím je poloha Fermiho energie vzdialenejšia od Diracovho bodu, tým je počet stavov vyšší, a tým je v graféne viac voľných nosičov náboja, čoho dôsledkom je vyššia hodnota vodivosti grafénu. Jedna z definícií odporu je, že hodnota odporu je prevrátená hodnota vodivosti. Z tejto úvahy vyplýva, že maximum odporu nastáva v prípade, ak je poloha Fermiho hladiny v Diracovom bode, v ktorom je konečná hodnota odporu. Zmena počtu stavov vyvolá zmenu koncentrácie nosičov náboja. Pre určenie závislosti koncentrácie nosičov náboja na priloženom hradlovom napätí sa používa kondenzátorový model [8].

Uvažujeme vzorku, ktorá je tvorená Si vrstvou na ktorej je 280 nm vrstvy SiO_2 , ktorá slúži ako dielektrikum a na ktorej sa nachádzajú Au elektródy s grafénom. Si vrstva a Au elektródy s grafénom považujeme za elektródy. Kapacita kondenzátora, ako funkcia, rozmerov a relatívnej permitivity dielektrika sa vyjadri pomocou vzťahu

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d}, \quad (2.8)$$

kde S je plocha dosiek kondenzátora a d je hrúbka vrstvy dielektrika, ϵ_0 je permitivita vákua a ϵ_r je relatívna permitivita dielektrika. Kapacita ako funkcia privedeného napätia a indukovaného náboja sa vyjadrí pomocou vzťahu.

$$C = \frac{Q}{U_G}, \quad (2.9)$$

kde Q je náboj indukovaný pomocou napätia U_G . Dosadením vzťahu (2.8) do vzťahu (2.9) a vztiahnutím indukovaného náboja na jednotku plochy dostávame vzťah pre koncentráciu indukovaných nosičov náboja, ako funkciu priloženého hradlového napätia.

Grafén vykazuje sp^2 hybridizáciu, ktorá je vytvorená z jedného 2s orbitálu a dvoch 2p orbitálov. Tieto hybridizované orbitály navzájom medzi sebou tvoria σ väzby, ktoré všetky tri sa nachádzajú v jednej rovine. Nezhybridizovaný 2p orbitál je orientovaný kolmo na túto rovinu. Vzájomné prekrytie týchto nezhybridizovaných orbitálov vytvára pás π orbitálov – valenčný pás a pás prázdnych π^* orbitálov – vodivostný pás, ktoré sú zodpovedné za vysokú vodivosť grafénu. Naviazanie cudzej molekuly sa môže udiat pomocou kovalentnej väzby, čo má za následok zmenu štruktúry grafénu, pretože hybridizácia reagujúcich atómov sa zmení z sp^2 na sp^3 [9].

2.1.4. Oxidovaný grafén

Oxidovaný grafén má čiastočne amorfný charakter, preto sa pre jeho charakterizáciu používajú rôzne modely [10]. Široko prijímaný model oxidovaného grafénu navrhli Lerf a Klinowski. Je to nestechiometrický model, v ktorom je rovina uhlíkov tvorená hydroxyl a epoxy funkčnými skupinami. Karbonylové skupiny sú prítomné vo forme karboxylových kyselín popri hranách grafénu a tiež ako organické karbonylové defekty vo vnútri grafénu. Oxidovaný grafén zároveň obsahuje čiastočnú sp^3 väzbu medzi atómami uhlíka, ktorá je situovaná mierne pod alebo nad grafénovú rovinu. Kvôli deformáciám štruktúry a prítomnosti kovalentných väzieb funkčných skupín je oxidovaný grafén drsnejší ako v prípade čistého grafénu. Povrch grafénu zároveň vykazuje vysokú prítomnosť defektov. Napriek vysokej prítomnosti defektov ostáva šesťuholníková mriežka grafénu neporušená, hoci v dôsledku pripojenia funkčných skupín na atómy uhlíka dochádza k čiastočnému posunu atómov uhlíka v tejto mriežke. Tým pádom môže byť grafén oxid popísaný ako náhodná distribúcia oxidovaných oblastí s funkčnými skupinami obsahujúcimi kyslík v kombinácii s neoxidovanými oblasťami, kde väčšina uhlíkových atómov si zachováva sp^2 hybridizáciu.

Zakázaný pás v graféne sa oxidovou funkcionalizáciou otvorí [11]. Hodnota zakázaného pásu závisí na veľkosti kyslíkového pokrytia povrchu grafénu definovaná ako pomer kyslíkových atómov k atómom uhlíka O/C. Ak je tento pomer väčší ako 11,1% tak so zvyšujúcou sa hodnotou O/C sa zvyšuje hodnota zakázaného pásu. Hodnota zakázaného pásu oxidovaného grafénu spočítaná pomocou metódy teórie funkcionálu hustoty (DFT) pre O/C=20% je 0,9 eV a pre pomer O/C=50% je 3 eV [12].

2.1.5. Hydrogenovaný grafén

Na rozdiel od oxidovaného grafénu predstavuje hydrogenovaný grafén jednoduchšiu modifikáciu grafénu. Predpokladá sa neporušenie väzieb medzi uhlíkmi a iba jeden atóm vodíka

2.2. MIKROSKOPIA ATOMÁRNYCH SIL

sa naviaže na práve jeden atóm uhlíka. Vytvorenie týchto väzieb spôsobí zmenu geometrie z trigonálnej planárnej na sp^3 pyramidovú, ktorá napína zvyšok hexagonálnej mriežky. Narušenie kontinuity sp^2 väzbovej štruktúry vedie k zníženiu vodivosti materiálu. Je to spôsobené otvorením zakázaného pásu hydrogenovaného grafénu. Hodnota zakázaného pásu sa zvyšuje úmerne s pokrytím grafénu vodíkom, a maximálne hodnota bola nameraná 3,9 eV. [13]

2.2. Mikroskopia atomárnych sil

Predtým ako bol vynájdený mikroskop atomárnych síl už existoval rastrovací tunelový mikroskop, ktorý slúžil na charakterizáciu povrchov kovov a polovodičov. Hlavná nevýhoda rastrovacieho tunelového mikroskopu bola požiadavka na elektrickú vodivosť vzorky, pretože používa tunelový prúd, ktorý prechádza medzi hrotom a vzorkou.

V roku 1986 Gerd Binnig, Calvin Quate a Christoph Gerber navrhli nový typ mikroskopu, ktorý by nevyžadoval nutnosť použiť vodivé vzorky [14]. Všimli si totiž, že ak je hrot v určitej vzdialenosti od vzorky, tak aby prechádzal tunelovací prúd, na hrot pôsobia sily. A tak namiesto merania tunelovacieho prúdu medzi sondou a vzorkou ako v prípade rastrovacieho tunelového mikroskopu, navrhli merať sily na atomárnej úrovni. Keďže rozdiel od rastrovacieho tunelovacieho mikroskopu mikroskop atomárnych síl nevyžaduje od vzorky elektrickú vodivosť, dokáže tak zobrazit každý plochý povrch bez potreby povrchovej úpravy.

Princíp mikroskopie atomárnych síl je merať príťažlivé sily medzi hrotom sondy a povrchom vzorky s použitím špeciálnej sondy pozostávajúcej z elastického ramienka a ostrého hrotu [15].

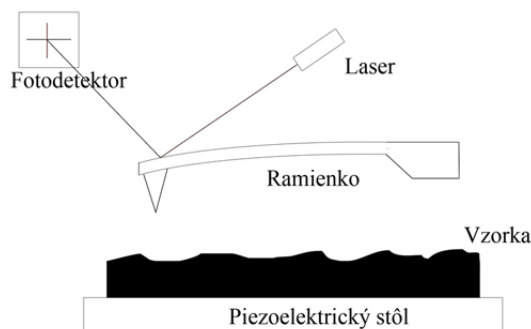
Interaktívna síla meraná mikroskopiou atomárnych síl môže byť kvalitatívne vysvetlená pomocou van der Waalsových síl. Van der Waalsova potenciálna energia medzi dvomi atómami, ktoré sú vo vzdialenosti r od seba je aproximovaná exponenciálnou funkciou – Lennard-Jonesov potenciál [16]

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right), \quad (2.10)$$

kde prvý člen reprezentuje ďalekodosahovú príťažlivú interakciu, ktorá je spôsobená dipól-dipólovou interakciou. Druhý člen je krátkodosahová odpudivá interakcia, ktorá je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu. Člen ε predstavuje hĺbku potenciálovej jámy. Člen r_0 predstavuje vzájomnú vzdialenosť atómov, pri ktorej je potenciálna energia nulová. Tento potenciál umožňuje odhadnúť interakčné sily medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Síla pôsobiaca medzi hrotom sondy a povrchom vzorky je daná vzťahom $F = -\nabla W$, kde W predstavuje energiu interakcie medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Táto síla má 2 zložky ďalekodosahovú príťažlivú silu a krátkodosahovú odpudivú silu. Hrot sondy je pri väčšej vzdialenosti od povrchu vzorku priťahovaný k vzorku a pri menších vzdialenostiach medzi hrotom sondy a povrchom vzorky je hrot odpuďzovaný od povrchu vzorky.

Interakcia medzi hrotom a povrchom vzorky pozostáva z rôznych príspevkov síl: vo vákuu elektrostatická, magnetická, van der Waalsova a chemické sily. V atmosferických podmienkach existuje prítomnosť kapilárnych síl [17]. Mikroskop atomárnych síl, ilustračne znázornený na obrázku 2.3. pozostáva z ostrého hrotu umiestneného na konci ramienka,

ktorý slúži ako senzor sily, zo senzoru, ktorý skúma ohnutie ramienka, zo spätnoväzbového systému, ktorí slúži na kontrolu ohnutia ramienka. Ďalej pozostáva z mechanického rastrovacieho systému, zvyčajne piezoelektrického, ktorý pohybuje vzorku a výpočetný systém s displejom, ktorý vypočíta namerané data a zobrazí ich na displeji vo forme obrázku.



Obr. 2.3: Ilustračne znázornený mikroskop atomárnych síl, pozostávajúci z detekčného systému, ktorý je tvorený laserom a fotodetektorom.

Topografia povrchu vzorky je vytvorené pomocou nahravania vychýlení ramienka, v prípade kontaktného módu. V prípade bezkontaktného a pokleповého módu nahrávaním zmien amplitúdy a frekvencie kmitajúceho ramienka. Tieto zmeny sú spôsobené interakciou hrotu sondy s povrchom vzorky. Hrot sondy je upevnený na voľnom konci ramienka. V prípade kontaktného módu sa vychýlenie ramienka meria pomocou optického systému. Laserový lúč, ktorý emituje z diodového laserového zdroja je zfokusovaný na ramienko sondy a následne je od ramienka odrazený a smeruje do fotodetektoru. Fotodetektor je tvorený zo štyroch oddelených kvadrantov. Vychýlenie ramienka zmení drahú laserového lúča a tým aj jeho miesto dopadu na fotodetektor. Tým sa zmení signál detekovaný fotodetektorom. Zmena signálu je následne odoslaná do spätnoväzbového systému. Spätnoväzbový systém zabezpečuje konštantnú zmenu signálu a tým konštantné ohnutie ramienka, čo spôsobí konštantnú vzdialenosť hrotu od vzorky. Spätnoväzbový systém zabezpečuje konštantnú vzdialenosť medzi hrotom sondy a povrchom vzorky pomocou piezoelektrického prevodníka, ktorý kontroluje túto vzdialenosť. Tým ako hrot rastruje po povrchu vzorky, napätie na piezoelektrickom skenere je nahrávané do pamäte počítača ako topografia vzorky.

Odozva na silu, ktorá pôsobí medzi hrotom a vzorkou, spôsobí vychýlenie ramienka, na ktorom je hrot. Jeden koniec ramienka je pevne upevnený na kremíkovom držiaku a ostrý hrot je umiestnené na voľnom konci ramienka. Pre atomárne rozlíšenie mikroskopu atomárnych síl, predná hrana hrotu by mala byť ideálne tvorená z jedného atómu, ktorý silne interaguje s povrchom vzorky, preto sa vyžaduje, aby polomer zakryvenia hrotu bol čo najmenší. Hrot pre mikroskopiu atomárnych síl sa vyrába pomocou litografických techník a leptania. Typická sila, ktorá pôsobí medzi hrotom sondy a vzorkou je v intervale $10^{-11} - 10^{-6}$ N [14]. Vďaka tak nízkej hodnote pôsobiacich síl je možná nedeštruktívna charakterizácia povrchu vzorky. Pre detekovanie interakcie medzi hrotom a povrchom vzorky sa používa ramienko, ktoré musí byť neohybné v dvoch osových smeroch a relatívne ohybné v treťom osovom smere. Interakčnú silu medzi hrotom sondy a povrchom vzorky je možné približne určiť pomocou Hookovho zákona $F = k\Delta z$ [15], kde k je tuhosť ramienka a Δz je vychýlenie hrotu upevneného na ramienku, ktoré korešponduje s ohnu-

2.2. MIKROSKOPIA ATOMÁRNYCH SIL

tím ramienka spôsobeného interakciou hrotu sondy s povrchom vzorky. Prvé mikroskopy atómarných síl využívali statický kontaktný mód a pre tento mód sa využíva ramienko s tuhosťou menšou než medziatomárna pružinová konštanta atómov v pevných látkach, čiže $k \ll 10 \text{ N/m}$. V dynamickom móde sa vyžaduje hodnota tuhosti v stovkách N/m kvôli zníženiu šumu a zvýšeniu stability. Približná hodnota tuhosti ramienka je $10^{-3} - 10 \text{ N/m}$. Tuhosť ramienka závisí na geometrii ramienka a na materiály, z ktorého je ramienko vyrobené. Vlastná (rezonančná) frekvencia ramienka je dôležitá charakteristika pri používaní mikroskopie atómarných síl v poklepovom a bezkontaktnom móde. Vlastná frekvencia ramienka je určená vzťahom $\omega = \frac{\lambda}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}}$, kde l je dĺžka ramienka, E je Youngov modul ramienka, J je jeho moment hybnosti, ρ je hustota materiálu ramienka, S je obsah priečného prierezu a λ je numericky koeficient v závislosti na oscilačnom móde. Frekvencie hlavných módov sú $10 - 10^3 \text{ Hz}$. Kvality faktor Q závisí na mechanizme tlmenia prítomného v ramienku. Kvality faktor Q je zväčša limitovaný vysokým ťahom okolitého média. Typicke hodnoty kvality faktoru pre vákuum sú $10^3 - 10^4$, pre vzduch 300-500 a v kvapalinách do 100. V mikroskopií atómarných síl sa používajú dve základné kategorie ramienka, obdĺžnikový a trojuholníkový. Trojuholníkové ramienko má väčšiu tuhosť a tým aj väčšiu vlastnú frekvenciu. Zvyčajne sa používajú v poklepovom a bezkontaktnom móde.

Mikroskop atómarných síl môže využívať 3 základné módy, kontaktný, poklepový a bezkontaktný. V kontaktnom móde, sa hrot dotýka povrchu vzorky a na hrot pôsobí odpudivá sila, ktorá spôsobuje ohnutie ramienka, na ktorom je pripevnený hrot. Toto ohnutie je následne monitorované a vyhodnocované v spätnoväzbovom systéme. Poklepový a bezkontaktný mód využívajú buzené oscilácie ramienka. Počas rastrovania vzorku predpokladáme, že vzdialenosť hrotu a povrchu sa bude meniť, keďže zároveň predpokladáme, že vzorka má všeobecne v rôznych miestach rôznu výšku. Zmena vzdialenosti hrotu od vzorku spôsobí, že buzené oscilácie sa začnú tmiť z dôvodu interakcie medzi hrotom a vzorkou a tým sa zmení amplitúda a rezonančná frekvencia kmitov ramienka. Zmeny amplitúdy a rezonančnej frekvencie sú následne použité ako spätnoväzbový signál [18].

2.2.1. Kontaktný mód

V kontaktnom móde je ostrý hrot sondy v priamom kontakte s povrchom vzorky. Odpudivá sila medzi hrotom sondy a povrchom vzorky je vyrovnaná elasticou silou ramienka.

Rastrovanie vzorky v kontaktnom móde môže byť vykonávané, buď pri konštantnej sile, alebo pri konštantnej priemernej vzdialenosti. Počas rastrovania pri konštantnej sile je ohnutie ramienka udržiavané na konštantnej hodnote pomocou spätnoväzbového systému. Získaný signál zo spätnoväzbového systému je úmerný topografií povrchu vzorky.

Rastrovaním pri konštantnej priemernej vzdialenosti hrotu sondy od povrchu vzorku sa hrot pohybuje v určitej priemernej vzdialenosti nad vzorkou a ohnutie hrotu je úmerné pôsobiacej sile, ktorá pôsobí medzi hrotom sondy a povrchom vzorku. Získaný signál pomocou tohoto módu je úmerný priestorovému rozloženiu interakčnej sily. Rastrovania pri konštantnej vzdialenosti sa používa pre vzorky s nízkou hodnotou drsnosti.

Dôsledkom rastrovania v kontaktnom móde je priama mechanická interakcia medzi hrotom sondy a povrchom vzorky, ktorá často vedie k poškodeniu hrotu alebo k poškodeniu jemných vzoriek (biologické materiály).

Pomocou mikroskopie atomárných síl je možné pozorovať lokálne silové interakcie medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Meraním v kontaktnom móde získavame závislosť ohnutia ramienka ΔZ na súradnici z , čo predstavuje vzdialenosť medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Pri väčšej vzdialenosti hrotu sondy k povrchu vzorky pôsobí medzi nimi príťažlivá interakcia, ktorá spôsobí ohnutie ramienka k povrchu vzorky. Postupným približovaním sa pozoruje skok hrotu sondy k povrchu vzorky ako dôsledok vysokého gradientu príťažlivej sily blízko povrchu vzorky. Tento skok môže byť pozorovaný iba v prípade, ak elastická konštanta ramienka je menšia než maximálny gradient sily. Tento skok je možné vysvetliť pomocou pohybovej rovnice elastického ramienka [15]

$$m\ddot{z}_1 = -kz_1 + F(d + z_1), \quad (2.11)$$

kde d je vzdialenosť medzi hrotom sondy a povrchom vzorky v rovnováhe a z_1 je vychýlenie z rovnovážnej polohy, $F(z)$ je sila pôsobiaca medzi hrotom sondy a povrchom vzorky, k a m sú elastická konštanta a hmotnosť ramienka. Použitím lineárnej aproximácie pre silu $F(z)$ dostaneme

$$F(d + z_1) = F(d) + \frac{\partial F}{\partial z}(d) \cdot z_1, \quad (2.12)$$

$$m \frac{\partial^2 z_1}{\partial t^2} + \left(k - \frac{\partial F}{\partial z} \right) z_1 = F(d). \quad (2.13)$$

Substitúciou $z_2 = z_1 - F(d)/(k - (\partial F/\partial z))$ dostane pohybová rovnica tvar

$$\frac{\partial^2 z_2}{\partial t^2} + \omega_0^2 z_2 = 0, \quad (2.14)$$

kde $\omega_0^2 = (k - (\partial F(d)/\partial z))/m$. V tejto podobe pohybovej rovnice je vidieť že oscilačná frekvencia závisí na vzdialenosti d . Ak je gradient sily v určitej vzdialenosti väčší ako konštanta tuhosti ramienka, potom $\omega_0^2 < 0$. Táto podmienka súvisí s nestabilnou rovnovážnou polohou oscilátoru. Ľubovoľne malá výchylka spôsobí stratu stability a tým pádom sa hrot sondy pohybuje smerom k povrchu vzorky. Ďalším priblížením hrotu sondy k povrchu vzorky začne na hrot pôsobiť odpudivá sila a ramienko sa začne ohýňať opačným smerom (od povrchu vzorky). Charakter závislosti ohnutia ramienka na vzdialenosti hrotu sondy od povrchu vzorky je určený elastickými vlastnosťami vzorky aj ramienka. V prípade dokonale elastickej interakcie je závislosť ohnutia ramienka na vzdialenosti hrotu sondy od povrchu vzorky v smere približovania hrotu sondy k povrchu vzorky totožná so závislosťou získanou v opačnom smere. Toto neplatí pre mäkké vzorky, ako napríklad tenké vrstvy organických materiálov, biologické štruktúry a adsorbované vrstvy rôznych materiálov na povrchu vzorky. Závislosť ohnutia ramienka na vzdialenosti hrotu sondy od povrchu vzorky je ovplyvnená kapilárnymi a plastickými efektami. V prípade ak je na vzorke vrstva tekutiny, tak sa počas priblíženia hrotu sondy k povrchu vzorky okolo hrotu vytvorí meniskus. Hrot je následne ovplyvnený prídavnou silou povrchového napätia. Počas oddialenia hrotu sondy od povrchu vzorky, sa hrot oddelí od tekutiny vo väčšej vzdialenosti. Z tvaru tejto závislosti je možné získať informácie o interakciách medzi hrotom a povrchom, ako napríklad lokálnu tuhosť vzorky a priestorové rozdelenie adhézneho sily. Rastovanie pri konštantnej výške sa používa pre vzorky s nízkou hodnotou drsnosti. Dôsledkom rastovania v kontaktnom móde je priama mechanická interakcia medzi hrotom sondy a povrchom vzorky, ktorá často vedie k poškodeniu hrotu alebo k poškodeniu

2.2. MIKROSKOPIA ATOMÁRNYCH SIL

vzorky. Preto sa neodporúča používať rastrovanie v kontaktnom móde pri jemných vzorkách ako napríklad organické alebo biologické materiály. Pre tieto materiály je vhodné použiť bezkontaktný a pokleповý mód.

2.2.2. Bezkontaktný mód

K popisu javov vyskytujúcich sa počas interakcie oscilujúceho ramienka s povrchom vzorky v bezkontaktnom móde je možné použiť jednoduchý model, v ktorom budeme považovať ramienko za oscilátor s jedným pevne upevneným koncom na piezovibrátore a na druhom konci s hmotným bodom o hmotnosti m s tuhosťou k [15]. Piezo vibrátor osciluje s frekvenciou ω . Pohybová rovnica systému má tvar [15]

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -k(z - u) - \gamma \frac{\partial z}{\partial t} + F_0 \quad (2.15)$$

, kde $\gamma \frac{\partial z}{\partial t}$ je brzdný člen a F_0 berie do úvahy gravitačnú silu a ostatné možné kontaktné sily. Tieto sily menia iba rovnovážnu polohu systému a neovplyvňujú jeho frekvenciu, amplitúdu a fázu oscilácií. Po zavedení substitúcie $z = z_1 + F_0/k$ získa pohybová rovnica tvar

$$m \frac{\partial^2 z_1}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial z_1}{\partial t} + kz_1 = ku_0 \cos(\omega t). \quad (2.16)$$

S použitím veličín vlastnej frekvencie $\omega = \sqrt{k/m}$ a kvality faktoru $Q = \omega_0 m / \gamma$ dostane pohybová rovnica tvar

$$\frac{\partial^2 z_1}{\partial t^2} + \frac{\omega_0}{Q} \partial z_1 \partial t + \omega_0^2 z_1 = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t). \quad (2.17)$$

Prepísaním rovnice do komplexného tvaru s komplexnou premennou η dostaneme

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\omega_0}{Q} \partial \eta \partial t + \omega_0^2 \eta = \omega_0^2 u_0 \exp(-i\omega t). \quad (2.18)$$

Všeobecné riešenie je superpozíciou tlmených oscilácií s úbytkom $\delta = \omega_0/2Q$ a nutených oscilácií s frekvenciou ω . Riešenie má tvar

$$\eta = a \exp(-i\omega t) \quad (2.19)$$

Substitúciou (2.15) do (2.16) obdržíme pre komplexnú amplitúdu a vzťah

$$a = \frac{\omega_0^2 u_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \frac{\omega \omega_0}{Q}}. \quad (2.20)$$

Modul komplexnej amplitudy a je nútená amplitúda oscilácií $A(\omega)$

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}. \quad (2.21)$$

Fáza komplexnej amplitudy a je fázový rozdiel $\phi(\omega)$ medzi osciláciami systému a nuteným členom $u = u_0 \cos(\omega t)$

$$\phi(\omega) = \arctan \left(\frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \right). \quad (2.22)$$

Oscilačná amplitúda pri frekvencií ω_0 je úmerná kvality faktoru Q . Dôsledkom tlmenia sa znižuje rezonančná frekvencia ramienkových oscilácií.

Nútené oscilácie ramienka sú v bezkontaktnom móde malé, približne 1 nanometer. Počas priblíženia hrotu sondy k povrchu vzorky je ramienko ovplyvnené silou $F_p(z)$ dôsledkom van der Waalsovej interakcie so vzorkou. Pre malé oscilácie ramienka okolo vzdialenosti z_0 od povrchu, môže byť sila aproximovaná prvým lineárnym členom v rozvoji [15].

$$F_p = F_{p0} + \frac{\partial F_{p0}}{\partial z} z(t). \quad (2.23)$$

Pohybová rovnica nadobudne tvar

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -k(z - u) - \gamma \frac{\partial z}{\partial t} + F_0 + F_{p0} + (\partial F_z / \partial z) z. \quad (2.24)$$

S použitím substitúcie $z = z + (F_0 + F_{p0})/k$ dostaneme nasledujúcu rovnicu

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial z}{\partial t} + (k - \partial F / \partial z) z = k u_0 \cos(\omega t). \quad (2.25)$$

Prítomnosť gradientu sily ovplyvní tuhosť systému $k_{eff} k - \partial F / \partial z$. Pohybová rovnica voľného ramienka prejde do tvaru

$$\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{\partial z}{\partial t} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z} \right) z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t). \quad (2.26)$$

Pre amplitúdu oscilácií ramienka dostaneme vzťah

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2 - \partial F / \partial z) m^{-1})^2 + \omega^2 \omega_0^2 / Q^2}} \quad (2.27)$$

a fáza má tvar

$$\phi(\omega) = \arctan \left(\frac{\omega \omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2 - \partial F / \partial z) m^{-1}} \right). \quad (2.28)$$

Podľa vzťahov (2.27) a (2.28) je vidieť, že gradient sily medzi hrotom sondy a povrchom vzorky ovplyvňuje amplitúdu a fázu oscilácií ramienka. Rezonančná frekvencia v prítomnosti externej sily sa zmení o hodnotu

$$\Delta \omega = \omega_{rd} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\partial F / \partial z}{m \omega_{rd}^2}} \right), \quad (2.29)$$

kde $\omega_{rd}^2 = \omega_0^2 - \omega_0^2 / 2Q^2$ Fázový posun získa nasledovný približný tvar

$$\Delta \simeq \frac{Q \partial F / \partial z}{k}. \quad (2.30)$$

2.2. MIKROSKOPIA ATOMÁRNYCH SIL

Fázový posun je preto úmerný gradientu sily. Tento efekt sa využíva vo fázovom kontraste.

Ak sledujeme zmenu amplitúdy kmitov hovoríme o modulácii amplitúdy, takzvaný AM mód, ak sledujeme zmenu rezonančnej frekvencie hovoríme o modulácii frekvencie, takzvaný FM mód. Pre AM mód, zmena amplitúdy kmitov ramienka poskytuje spätnoväzbový signál. Čím je vzdialenosť medzi hrotom a povrchom väčšia, tým je zároveň väčšia aj amplitúda kmitov ako dôsledok slabšej interakcie medzi hrotom a povrchom vzorky. Zmeny amplitúdy kmitov sú monitorované a následne posielané do spätnoväzbovej slučky, ktorá reguluje vzdialenosť hrotu od vzorku tak, aby veľkosť amplitúdy bola konštantná. Pre FM mód, zmena frekvencie oscilujúceho ramienka poskytuje spätnoväzbový signál, ktorý slúži spätnoväzbovej slučke na reguláciu konštantnej frekvencie kmitov zmenou vzdialenosti medzi hrotom a povrchom vzorky. Zmeny frekvencie závisia na gradiente sily medzi hrotom a povrchom vzorku, čo umožňuje FM módu dosiahnuť lepšie rozlíšenie ako AM mód [18].

2.2.3. Pokleповý mód

Pre pozorovanie zmien amplitúdy a fázy oscilácií ramienka v bezkontaktnom móde sú kladené vysoké požiadavky na stabilitu a citlivosť spätnej väzby. Z týchto dôvodov sa v praxi častejšie používa pokleповý mód. V tomto móde sú nútené oscilácie budené blízko rezonančnej frekvencie s amplitúdou okolo 10-100 nm. Ramienko sa približuje k povrchu a tak v nižších osciláciách dochádza ku kontaktu medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Počas rastrovania hrotu po povrchu vzorky sa nahrávajú zmeny amplitúdy a fázy oscilácií ramienka. Za interakcie medzi hrotom sondy a povrchom vzorky v pokleповom móde sú zodpovedné van der Waalove sily a elastická sila, ktorá pôsobí počas kontaktu hrotu sondy a povrchu vzorky. Vzdialenosť hrotu v rovnovážnej polohe od povrchu vzorky je z_0 a F_{ps} je kombinovaná sila. Potom pohybová rovnica ramienka má tvar [15]

$$\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{\partial z}{\partial t} + \omega_0^2(z(t) - z_0 - u_0 \cos(\omega t)) = \frac{\omega_0^2}{k} F_{ps}(z(t)), \quad (2.31)$$

kde počiatok súradníc z je na povrchu vzorky. V pokleповom móde nie je možné silu aproximovať lineárnym členom. Pohybová rovnica popisujúca pohyb ramienka v pokleповom móde nie je lineárna. Pokleповý mód nastáva iba v prípade ak vzdialenosť z_0 je menšia ako amplitúda oscilácií ramienka. Amplitúda a fáza oscilácií závisia na interakcii hrotu sondy s povrchom vzorky v nižších osciláciách ramienka. Keďže v nižších osciláciách interaguje hrot sondy s povrchom vzorky mechanicky, preto má v tomto móde lokálna tuhosť významný vplyv na zmeny amplitúdy a fázy. Fázový posun medzi piezoelektrickým vibrátorom a stacionárnymi ramienkovými osciláciami môžu byť odhadnuté pomocou disipácie energie počas interakcie hrotu sondy s povrchom vzorky. Fázový posun oscilácií ramienka v pokleповom móde je určený množstvom disipatívnej interakcie medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Piezoelektrický vibrátor poháňa ramienkove oscilácie na frekvenciách ω , ktoré sú blízko rezonančnej frekvencie a s amplitúdou $A(\omega)$. Počas rastrovania spätnoväzbový systém drží amplitúdu oscilácií konštantnú na hodnote A_0 , kde $A_0 < A_w$. Napätie v spätnoväzbovej slučke je nahrávané do pamäte počítača ako topografia povrchu vzorky. Zároveň zmena fázy oscilácií ramienka je taktiež nahrávaná ako obraz fázového kontrastu.

2.2.4. Elektrická silová mikroskopia

V elektrickej silovej mikroskopií sa na získavanie vlastností vzorky používa elektrická interakcia medzi hrotom sondy a povrchom vzorky. Považujme systém pozostávajúci z ramienka a hrotu, ktoré sú opláštené vodivým materiálom a vzorku vyrobenú z tenkej vrstvy materiálu na dobre vodivom substráte. Medzi hrot a vzorku aplikujeme konštantné napätie U_0 a striedavé napätie $U = U_1 \sin(\omega t)$ [15]. V prípade ak je tenká vrstva polovodič alebo dielektrikum, tak ich povrchový náboj produkuje určité rozdelenie povrchového potenciálu $\varphi(x, y)$ na povrchu vzorky. Napätie medzi hrotom sondy a povrchom vzorky je

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y) \quad (2.32)$$

A ak uvažujeme systém hrot vzorka ako kondenzátor, tak kapacita C , pri napätí U udrží energiu

$$E = \frac{CU^2}{2}. \quad (2.33)$$

Elektrická sila medzi hrotom a povrchom vzorky je

$$F = -\nabla E. \quad (2.34)$$

A z -zložka elektrostatickej sily, ktorá pôsobí na hrot je

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}(U_0 - \varphi(x, y) + U_1 \sin(\omega t))^2 \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (2.35)$$

Použitím goniometrickej identity $\sin^2(\omega t) = (1 - \cos(2\omega t))/2$ dostaneme silu F_z v tvare

$$F_z = -\frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + 2(U_0 - \varphi(x, y))U_1 \sin(\omega t) + \frac{1}{2}U_1^2(1 - \cos(2\omega t)) \right) \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (2.36)$$

ktorá sa následne rozpíše do 3 komponentov

$$F_{z(\omega=0)} = - \left(\frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right) \right) \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (2.37)$$

$$F_{z(\omega)} = -((U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \sin(\omega t)) \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (2.38)$$

$$F_{z(2\omega)} = \left(\frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \right) \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (2.39)$$

Detekcia amplitúdy ramienkových oscilácií na frekvenciách 2ω dovoľuje zmapovať na povrchu vzorky deriváciu kapacity vzhľadom k z zložke súradníc $\partial C/\partial z$. Táto technika sa nazýva rastrovacia kapacitná mikroskopia (SCM). Pomocou tejto techniky je možné študovať dielektrické vlastnosti podpovrchových vrstiev vzoriek. Keďže hodnota derivácie kapacity podľa súradnice z závisí na vzdialenosti medzi hrotom a povrchom vzorky, pri meraní SCM sa používa technika dvoch prechodov. Nasledujúca procedúra sa vykoná pri každej rastrovacej čiare. Počas prvého prechodu sú ramienkové oscilácie vynútené piezovibrátorom s frekvenciou blízkou rezonančnej frekvencii ω_0 , kde topografia povrchu je nahraná pomocou pokleповého módu. Následne sa sonda vzdialí od povrchu na vzdialenosť h , kde je medzi hrotom a povrchom vzorky aplikované striedavé napätie a rastrovanie

2.3. HALLOVA ŠTRUKTÚRA

sa vykoná znova. Počas druhého prechodu sa sondu pohybuje nad vzorkou po trajektórii, ktorá kopíruje topografiu povrchu získanú z prvého prechodu. Keďže vzdialenosť medzi hrotom a povrchom vzorky je konštantná h , zmena amplitúdy ramienkových oscilácií na frekvencií 2ω bude spôsobená zmenou kapacity medzi hrotom a vzorkou. Výsledkom je dvojdimenzionálna funkcia $\partial C/\partial z$ popisujúca dielektrické vlastnosti vzorky.

2.2.5. Kelvinova sondová silová mikroskopia

Detekcia na frekvencií ω nám umožňuje študovať rozdelenie povrchového potenciálu $\varphi(x, y)$. Kelvinova sondová silová mikroskopia využíva bezkontaktnú mikroskopiu atomárnych síl a techniku Kelvinovej sondy.

Kelvinova sondová technika sa využíva na meranie povrchových potenciálov. Systém pozostáva z jedného plátu známeho kovu a z druhého rovnobežného plátu neznámeho kovu. Spolu tieto dva pláty tvoria kondenzátor. Plát o známom kove vybudíme na nútene kmity o frekvencií ω . Nútene kmity spôsobia zmenu kapacity kondenzátora, čo vedie k vzniku striedavého prúdu v obvodo spojených plátoch. Tento prúd je možné vynulovať aplikovaním jednosmerného napätia na jeden z plátov. Hodnota tohto jednosmerného napätia je ekvivalentná s kontaktným povrchovým potenciálom týchto dvoch materiálov.

Kelvinová sondová mikroskopia narozdiel od kompenzácie striedavého prúdu kompenzuje elektrostatickú silu a slúži na meranie lokálneho kontaktného napätia medzi hrotom a povrchom vzorky. Ku kompenzačnému jednosmernému napätiu sa pridá striedavé napätie. Výsledná elektrostatická sila indukuje oscilácie ramienka na frekvencií ω_{ac} podľa rovnice (2.37) [15]. $\varphi(x, y)$ predstavuje povrchový potenciál, ktorý sa taktiež nazýva kontaktný potenciálový rozdiel (CPD), ktorý je definovaný ako

$$U_{CPD} = \frac{\Delta\phi}{e} = \frac{\phi_{vzorka} - \phi_{hrot}}{e}, \quad (2.40)$$

kde $\Delta\phi$ je rozdiel výstupnej práce vzorky a hrotu. Hodnota rozdielu kontaktných potenciálov je určená aplikovaním jednosmerného napätia na hrot mikroskopu atomarných síl, tak aby bol výsledný signál vynulovaný a tým pádom sa $F_{z(\omega)}$ rovná nule. Takto obdržíme hodnotu rozdielov kontaktných potenciálov pre každý meraný bod, čím následne obdržíme mapu povrchového potenciálu vzorky. Kelvinová sondová mikroskopia môže byť vykonávaná buď pomocou AM módu alebo FM módu.

2.3. Hallova štruktúra

Hallova štruktúra je označenie pre geometriu vzorky, ktorá sa používa na meranie Hallovhov javu. Hallov jav bol objavený Edwinom Hallom v roku 1879. Je to vznik priečného potenciálového rozdielu na elektródach polovodičovej doštičky, ktorou prechádza elektrický prúd a súčasne je prítomné magnetické pole, ktorého magnetická indukcia je kolmá na smer vektoru prúdovej hustoty. Dôsledkom pôsobenia magnetického poľa na pohybujúce sa nosiče náboja, sa začne na jednej strane doštičky hromadiť záporný náboj a na druhej kladný, vďaka čomu vzniká vyššie spomínaný potenciálový rozdiel, ktorý sa nazýva Hallovo napätie U_d . Hallovo napätie U_H vzniká v smere kolmom na magnetickú indukciu \mathbf{B}

a zároveň na smer vektoru prúdovej hustoty \mathbf{j} . V ustalenom stave elektrické sily nosičov náboja pôsobia proti Lorentzovým silam. Pre Hallovo napätie platí vzťah

$$U_H = \frac{BI}{ned}, \quad (2.41)$$

kde $I = jdl$, kde d je hrúbka štruktúry a l je dĺžka štruktúry, v smere j a n je koncentrácia voľných nosičov náboja Hallovej štruktúry.

Hallov jav sa používa na meranie magnetických polí, prúdu bez kontaktu, na bezkontaktné spínanie v elektrotechnike a na určenie koncentrácie voľných nosičov náboja.

Hallova štruktúra používaná v experimentalnej časti tejto práce má na okraji vyvedené elektrické kontakty, ktoré umožňujú zapojenie Hallovej štruktúry do obvodu. Pri dvojbodovom meraní sa meria prúd I a napätie U_{xx} na hlavnom pozdĺžnom kanály. Pri štvorbodovom meraní hlavným kanálom preteká prúd I a na vedľajších kanáloch sa meria pozdĺžne napätie U_{xx} . Priečne napätie U_{xy} vyjadruje Hallovo napätie. Charakteristickou vlastnosťou 2D materiálou je pozdĺžna 2D rezistivita ρ_{xx} :

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx}W}{IL}. \quad (2.42)$$

W je šírka hlavného kanálu a L vzdialenosť medzi vedľajšími kanálmi (ich stredy). Makroskopický odpor R_{xx} sa vypočíta pomocou vzťahu

$$R_{xx} = \rho_{xy} \frac{L}{W} = \frac{U_{xy}}{I}. \quad (2.43)$$

Priečna rezistivita $\rho_{xy} = U_{xy}/I$ sa používa na určenie koncentrácie voľných nosičov náboja n . Pre koncentráciu n a pohyblivosť nosičov náboja μ platí

$$n = \frac{B}{\rho_{xy}e}, \quad (2.44)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho_{xy}ne}, \quad (2.45)$$

kde B je magnetická indukcia kolmá k ploche Hallovej štruktúry [19].

Štvorbodová metóda vedie všeobecne k presnejšiemu určeniu odporu než dvojbodová metóda, pretože sa pri meraní napätia nezapočítava odpor ohmických kontakov.

3. Rešerš

3.1. Rastrovacia sondová litografia

Rastrovacia sondová litografia je založená na rôznych chemických a fyzikálnych mechanizmoch. V porovnaní s konvenčnou optickou alebo elektrónovou litografiou, ktoré pozostávajú z viacerých krokov, poskytuje jednoduchší a flexibilnejší spôsob [20].

Rastrovacia sondová litografia používa hrot SPM k vytvoreniu nanoštruktúr na povrchu s využitím rôznych fyzikálnych a chemických efektov. Rastrovacia sondová litografia sa môže rozdeliť na dve vetvy deštruktívna, ktorá zahŕňa odstránenie materiálu z povrchu a konštruktívna, ktorá zahŕňa depozíciu materiálu na povrch. V konštruktívnej rastrovacej sondovej litografii sa molekuly pomocou hrotu prenesú na presne určené miesto na povrchu. Tieto metódy zahŕňajú dip pen nanolithography a metódy z nej odvodené. V týchto metódach je na sondu nanosený "atrament" a je použitý ako pero na písanie atramentom na povrch pomocou vodného mostu [21]. Deštruktívna rastrovacia sondová litografia využíva rôzne fyzikálne interakcie medzi hrotom a povrchom k modifikácii materiálu prítomného na povrchu. Deštruktívne metódy zahŕňajú elektrochemickú rastrovacia sondovú litografiu, v ktorej vďaka elektrickému napätiu medzi hrotom a povrchom vzorky dôjde k elektrochemickej reakcii v bode kontaktu. Ďalej na termochemickú rastrovacia sondovú litografiu, kde vďaka zohriatemu hrotu a jeho kontaktu s povrchom dôjde k chemickej zmene povrchu a mechanickú rastrovacia sondovú litografiu, ktorá využíva mechanickú silu k vytvoreniu štruktúr v nanometrových rozmeroch pomocou škrabania povrchu pomocou hrotu mikroskopu atomárnych síl.

Elektrochemická rastrovacia sondová litografia je najrozšírenejšia technika pre manipuláciu 2D materiálov. K tomu sa používa mikroskop atomárnych síl, v ktorom dochádza k elektrochemickej reakcii. Sonda a povrch sa správajú ako elektródy a vodný most medzi nimi predstavuje elektrolyt. Hlavné parametre ktoré ovplyvňujú lokálny elektrochemický proces a jeho rozlíšenie sú: aplikované elektrické napätie medzi hrotom a povrchom vzorky, rastrovacia rýchlosť hrotu a relatívna vlhkosť prostredia, v ktorom sa nachádza hrot a povrch [22].

3.1.1. Lokálna anodická litografia

Najbežnejšia varianta elektrochemickej rastrovacej sondovej litografie je lokálna anodická oxidácia, kde hrot sondy sa správa ako katóda. Medzi lokálnou oxidáciou a konvenčnou anodickou oxidáciou existujú určité podobnosti. AFM hrot sa používa ako katóda a vodný meniskus zformovaný medzi hrotom a povrchom poskytuje elektrolyt [23]. V prípade grafénu sa používa elektrické napätie v jednotkách V. Keďže hrot a povrch vzorky sú veľmi blízko seba, v jednotkách nanometrov, aplikované elektrické napätie generuje silné elektrické pole o veľkosti približne 10^{10} Vm^{-1} , ktoré ionizuje molekuly vody, čo vedie k vytvoreniu kyslíkových iónov OH^{-1} a O^{-2} , ktoré oxidujú povrch. Popri elektrochemickej modifikácii vplyvom vysokého elektrického poľa vznikajú rôzne lokálne fyzikálne a chemické procesy, ako napríklad elektrostatické nabíjanie alebo Joulovo teplo [24]. Oxidácia nastane iba v prípade, keď je vodný meniskus zformovaný pod sondou a zároveň je v kontakte s povrchom vzorky [25].

V roku 1990 Degata et al. [26] modifikovali vodíkom terminovaný kremíkový povrch

pomocou bias napätia medzi hrotom STM a povrchom. Sekundárna hmotnostná spektroskopia preukázala prítomnosť kremikových oxidov v modifikovaných oblastiach. V 1993 bola vykonaná prvá lokálna oxidácia aj na AFM mikroskope [27].

Masubuchi et al. [28] vytvorili pomocou lokálnej anodickej oxidácie grafénove nanostruktúry široké 55 nm. Vodivosť tejto štruktúry s polohu Fermiho hladiny v Diracovom bode bola pri nízkych teplotách znížená na 10% oproti grafénu pred aplikovaním lokálnej anodickej oxidácie, z čoho usúdili otvorenie zakázaného pásu, vďaka laterálnemu uväzneniu nosičov náboja o hodnotu približne 5 meV. Zároveň skúmali vplyv lokálnej anodickej oxidácie na elektrické vlastnosti vytvorením 800 nm širokého zariadenia obdĺžnikového tvaru, pomocou lokálnej anodickej oxidácie. Zistili, že poloha Fermiho hladiny je blízko Diracovho bodu, približne 5 V. Pohyblivosť nosičov náboja grafénovej vrstvy je porovnateľná ako pre grafén pred aplikovaním lokálnej anodickej oxidácie, čo naznačuje, že vodivostný kanál grafénu nie je narušený lokálnou anodickou oxidáciou.

V ďalšej práci Masubuchi et al. [29] demonštrovali výrobu grafén/GO/grafén prechodu pomocou LAO litografie. Vodivosť G/GO/G prechodu klesá s rastúcou veľkosťou bias napätia na hrote, pomocou ktorého dochádza k oxidácií. Vodivosť je následne nezávislá na hradlovom napätí. Pri nízkych hodnotách použitého bias napätia, má vytvorený prechod konečnú hodnotu vodivosti. Pre hodnoty elektrického napätia na hrote od -5,5 V do -8 V sa zakázaný pás systematicky zvyšoval od 0,2 meV do 4 eV. Pre vyššie hodnoty elektrického napätia na hrote -8V, -9V a -11 V, hodnota zakázaného pásu saturovala na hodnote 4 eV, čo viedlo k tvrdeniu, že miera oxidácie dosahovala svoje maximum pre hodnotu - 8 V bias napätia na hrote.

Arai et al. [30] skúmali vlastnosti oxidovanej vrstvy na monovrstve grafénu vyrobenej pomocou LAO litografie. Využitím Augerovej elektrónovej spektroskopie v oxidovanej oblasti ukázali, že počet kyslíkových atómov sa systematicky zvyšuje s veľkosťou bias napätia na hrote. Zároveň sa im podarilo vyrobiť oxidové štruktúry, ktoré boli od seba vzdialené 10 nm, čo bola dovtedy najmenšia dosiahnutá šírka. Pred vykonaním LAO litografie mechanicky vyčistili povrch grafénu pomocou AFM. Hodnota veľkosti elektrického napätia na hrote bola nastavená na 10 V a rastrovací rýchlosť bola nastavená na hodnotu 50 nm/s.

Swart et al. [31] skúmali charakteristiky zoxidovaných štruktúr, v závislosti od parametrov experimentu ako hodnota elektrického napätia, rýchlosť litografie a veľkosti prítláčnej sily hrotu. Výsledná zoxidovaná štruktúra má 2 základné tvary, tvar zákopu a tvar nánosu. Zvýšenie elektrického napätia ukázalo očakávané zvýšenie rozsahu oxidácie. Pri nízkej rýchlosti a nízkej hodnote prítláčnej sily boli pri hodnote elektrického napätia -4,5 V pozorovaný tvar nánosu zoxidovanej štruktúry. Tvár zákopov bol pozorovaný pri hodnotách elektrického napätia od -6,5 V. Zvýšenie skenovacej rýchlosti viedlo k očakávanému zníženiu rozsahu oxidácie. Pri použití elektrického napätia -6 V, prechod zo zákopového tvaru zoxidovanej štruktúry na tvar nánosu, bol pozorovaný pri zvýšenej hodnote skenovacej rýchlosti. Pri vysokých hodnotách prítláčnej sily je lokálna oxidácia možná iba za použitia nízkej hodnoty napätia a získame iba tvar zákopov. Tvar nánosu sa objavoval iba pri nižšej hodnote prítláčnej sily.

Alekseev et al. [25] skúmali vlastnosti GO na substráte SiC. Zoxidované oblasti vykazovali vyšší povrchový potenciál ako nezoxidované oblasti. Pri vysokých hodnotách relatívnej vlhkosti (>60%) pozorovali narušenú mieru lokálnosti oxidácie. Pri parametroch $RH = 45\%$, elektrické napätie -6 V a rýchlosť sondy 0,2 $\mu\text{m/s}$ dostali štruktúry, ktoré mali šírku 20 nm a ktoré boli od seba navzájom vzdialené 10nm.

3.1. RASTROVACIA SONDOVÁ LITOGRAFIA

Li et al. [20] využili pri lokálnej anodickej oxidácii striedavé napätie s vysokou frekvenciou (>10 kHz). Vykonali nanolitografiu aj na graféne s presnosťou približne 10 nm. Táto metóda zároveň vykazovala vysokú leptáciu kvalitu, bez zanechávania oxidových reziduí.

Hong et al. [32] vo svojej práci skúmali oxidačné vzory o veľkosti 1 mm na CVD graféne, vytvorené pomocou lokálnej anodickej oxidácie. Zistili, že hustota hraníc zrn je dôležitý faktor v maximálnom možnom pokrytí povrchu kyslíkom pomocou lokálnej anodickej oxidácie. Zároveň zistili, že dominantným faktorom v lokálnej anodickej oxidácii bolo bias napätie. Pri nízkych hodnotách bias napätia sa sformovali iba defekty pri hraniciach zrn. Nad hodnotu bias napätia -8 V pokrytie kyslíkom rapídne stúpalo. Mohlo to byť spôsobené ľahším vytvorením väzby medzi kyslíkovými radikálmi a porušenou C-C sieťou. Rýchlosť rastovania hrotu mala na oxidáciu nezanedbateľný vplyv až pri vyšších hodnotách bias napätia. Celkové pokrytie kyslíkom bolo zároveň určené dobou počas ktorej aplikujeme elektrické napätie na povrch.

3.1.2. Lokálna katodická hydrogenácia grafénu

Lokálna katodická hydrogenácia sa taktiež nazývaná reduktívna rastrovacia sondová litografia. V prípade grafénu, priložením kladného jednosmerného bias napätia na povrch grafénu pomocou AFM hrotu, kladné ióny H^+ , ktoré sú elektricky disociované z molekúl vody, môžu byť adsorbované na povrchu grafénu, ktorý sa správa ako katóda. Predpokladá sa, že H^+ sú redukované na povrchu grafénu, kde sa zároveň vytvorí hydrogenovaný grafén. Ramanová spektroskopická analýza štruktúr vyrobených pomocou kladného elektrického napätia ukázala prítomnosť C-H väzby popri G, D, a 2D píkov. Hydrogenácia grafénu predstavuje najjednoduchšiu možnú chemickú modifikáciu grafénu. Suchý hydrogenovaný grafén je n-dopovaný narozdiel od grafénu v prostredí s vyššou relatívnou vlhkosťou, ktorý je vďaka molekulám vody p-dopovaný [33].

Elias et al. [34] skúmali vlastnosti hydrogenovaného grafénu v porovnaní s chemicky nemodifikovaným grafénom. Hydrogenovaný grafén bol pripravený pomocou studenej vodíkovej plazmy. Hydrogenovaný grafén vykazoval nárast elektrického odporu o približne 2 rády so znižujúcou sa teplotou na 4 K. Na rozdiel od odporu nemodifikovaného grafénu je odpor hydrogenovaného grafénu závislý na teplote. Pohyblivosť nosičov náboja klesla na hodnotu približne $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-2}$ (pri teplote 4 K) pre typickú koncentráciu nosičov náboja $n=10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Zároveň, pozorovali posun polohy Diracovho bodu o $+50$ V. Po žíhaní na teplote 450°C sa elektrické vlastnosti grafén vrátili do pôvodného stavu. Zároveň si ale zachoval p-dopovaný charakter. Tento posun je spôsobený molekulami vody [33].

Byun et al. [35] vykonali lokálnu katodickú hydrogenáciu grafénu s použitím napätia na hrote 7 V a s rastrovacou rýchlosťou $0,1 \mu\text{m/s}$. Uvedli tiež, že hydrogenácia môže nastať aj pomocou plynného vodíku H_2 , ak by naň bolo aplikované dostatočne veľké elektrické napätie na prekonanie energiovej bariéry pre disociatívnu adsorpciu. Zhydrogenizované oblasti nebolo možné pozorovať pomocou optického mikroskopu. Hydrogenáciu pozorovali pomocou Ramanovej spektroskopie. Zároveň ukázali závislosť šírky vytvorenej čiary na veľkosti priloženého napätia na hrote. Pre hodnotu napätia na hrote 6 V a 10 V obdržali šírku čiary 107 nm, respektívne 125 nm, pri použití rastrovacej rýchlosti $0,1 \mu\text{m/s}$. Zároveň šírka čiary klesá s rásťucou skenovacou rýchlosťou, v tomto prípade od $0,1 \mu\text{m/s}$ po $1 \mu\text{m/s}$. Zároveň tvrdia, že šírky hydrogenizovaných oblastí sa určovala ťažšie ako šírka v prípade zoxidovaných oblastí. Zároveň ukázali, že hydrogenovaný grafén je

izolant.

Privedením záporného napätia na AFM hrot môžeme zároveň doceliť redukciiu GO, čím obdržíme zvýšenie vodivosti. Redukcia GO nastáva od veľkosti elektrického napätia 2,5 V a so zvyšujúcou sa hodnotou napätia rastie aj hodnota vodivosti vzniknutého redukovaného GO.

3.1.3. Mechanická rastrovacia sondová litografia

Pri mechanickej rastrovacej sondovej litografii dochádza k priamemu pôsobeniu sily hrotu na povrch vzorky, čo spôsobuje odstránenie materiálu z povrchu.

Suda et al. [36] pozorovali vlastnosti prerušenia grafénu pomocou rastrovacej sondovej litografie škrabaním. Použili hrot s nanosenou vrstvou diamantu s polomerom zakryvenia 100-200 nm a s tuhosťou ramienka 46 N/m. Ryhy vytvorili pri rôznych hodnotách prílačnej sily, rýchlosti rastrovania a škrabacieho uhlu. Šírka a hĺbka rýhy neboli závislé na rýchlosti skenovania a škrabacom uhle, čo môže byť užitočné pri použití vyššej rastrovacej rýchlosti k dosiahnutiu kratšej doby experimentu. Pri použití skenovacej rýchlosti 10 $\mu\text{m/s}$ sa šírka rýhy zvyšovala lineárne so zvyšujúcou sa prílačnou silou, v intervale od 11 do 19 μN . Šírka rýh bola 20-120 nm a hĺbka 1-25 nm. Prahová hodnota prílačnej sily pre grafén je 10 μN .

Bola pozorovaná zmena resistivity pri poškrabaní SiO_2 . Poškrabaním sa hodnota resistivity zvýšila. Zároveň sa so zvyšujúcou sa hodnotou relatívnej vlhkosti resistivita znižovala [37].

3.2. HMDS a grafén

Súčasťou tejto práce malo byť použitie hydrofóbného materiálu na zhydrofóbnenie vrstvy SiO_2 . V prípade vrstvy SiO_2 , ktorá nie je ošetrená HMDS je možné pozorovať, že jej odpor je závislý na relatívnej vlhkosti. Odpor vrstvy SiO_2 ošetrenej pomocou HMDS je nezávislý na relatívnej vlhkosti. Použitím HMDS sa potlačilo šírenie náboja na vrstve SiO_2 . [37].

Hexamethyldisilazane HMDS je organická molekula s chemickým vzorcom $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. HMDS je pripravený reakciou amoniaku s chlorosiránom v inertnom rozpúšťadle [38]



Lafkioi et al. [39] chceli pomocou vrstvy HMDS eliminovať hysteréziu grafénu, ktorá sa objavovala pri použití hradlového napätia v atmosférických podmienkach. Hydrofóbný film vložili medzi substrát SiO_2 a grafén. Následne pozorovali, že po aplikovaní HMDS na substrát sa znížila miera hysterézie. Zároveň pozorovali, že sa zvýšila pohyblivosť voľných nosičov náboja približne na hodnotu 12 000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$, ale bez použitia mala pohyblivosť voľných nosičov náboja hodnotu 4 000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$.

Chowdhury et al. [40] taktiež použili HMDS medzi substrát SiO_2 a grafén v prípade grafénového FETu. Pozorovali zmenu pohyblivosti voľných nosičov náboja o 1,5 až 2-násobok narozdiel od prípadu kedy nepoužili HMDS medzi substrát SiO_2 a grafén. Zároveň pozorovali zníženie vonkajšieho dopovania grafénu pri použití HMDS. Taktiež ukázali, že

3.3. TRANSPORTNÁ ODOZVA GRAFÉNU

so znižujúcou sa teplotou sa zvyšovala pohyblivosť voľných nosičov náboja. Pri teplote 77 K sa zvýšila hodnota pohyblivosti voľných nosičov náboja 2,5 násobne oproti prípadu kedy bola vzorka meraná pri izbovej teplote.

Yeh et al. [41] uvádzajú, že aj keď HMDS potláča hysteréziu grafénového FETu pri použití hradlového napätia a zvyšuje pohyblivosť voľných nosičov náboja má aj negatívne vplyvy na grafén. Počas prenosu grafénu na sustrát, na ktorom je HMDS, je grafén trhaný na kusy, v dôsledku silného povrchového pnutia, ktoré vyvoláva HMDS. V dôsledku toho použili HMDS vo forme vzorových polí, pri ktorých sa dá kontrolovať povrchové napätie a tak nemusí dôjsť k poškodeniu grafénu. Okrem zvýšenia pohyblivosti voľných nosičov náboja a potlačenia hysterézie pozorovali aj zlepšenie rádio-frekvenčného výkonu grafénového FETu. Zlepšenie tejto vlastnosti im umožňuje pozorovať rakovinové biomarkery so zvýšenou citlivosťou o 5 rádo, v porovnaní s komerčnými zariadeniami.

3.3. Transportná odozva grafénu

V práci sa taktiež meria transportná odozva grafénu. Veličina reprezentujúca transportnú odozvu v tejto práci je elektrický odpor. Elektrický odpor je nepriamo úmerný elektrickej vodivosti, ktorá je priamo úmerná koncentrácií voľných nosičov náboja. Voľné nosiče náboja súvisia s polohou Fermiho hladiny. V prípade grafénu je koncentrácia voľných nosičov náboja úmerná vzdialenosti polohy Fermiho hladiny od Diracovho bodu. Zároveň v prípade grafénu je možné meniť polohu Fermiho hladiny pomocou priloženého hradlového napätia. Zmena polohy Fermiho hladiny vyvolá vo všeobecnosti zmenu odporu grafénu [3].

Dôsledkom sp^2 hybridizácie atómov uhlíka sa v graféne nachádzajú nespárované 2p orbitály, ktoré sú orientované kolmo na povrch grafénu. Elektróny nachádzajúce sa v týchto nehybridizovaných orbitáloch sú zodpovedné za elektrické vlastnosti grafénu. Zároveň sú tieto elektróny vďaka orientácii 2p nehybridizovaných orbitálov vystavené okolitému prostrediu. V prípade, ak vonkajšie molekuly adsorbujú na povrch grafénu ovplyvnia tieto elektróny a tým sa zmenia aj elektrické vlastnosti grafénu. Zmena odporu po adsorpcii molekuly na grafén závisí od konkrétnej molekuly, ktorá adsorbuje na grafén, ale aj od polohy Fermiho hladiny v graféne. Molekuly, ktoré adsorbujú na povrch grafénu a menia polohu Fermiho hladiny sa nazývajú adsorbanty. V prípade ak sa poloha Fermiho hladina nachádza v Diracovom bode, grafén má maximálnu hodnotu odporu [7]. Ak dopant spôsobí posuv polohy Fermiho hladiny do vodivostného pásu hovoríme o n-dopante, ak spôsobí posuv do valenčného pásu hovoríme o p-dopante. V prípade, ak je poloha Fermiho hladiny v Diracovom bode, tak sa hodnota odporu zníži pre n-dopant aj pre p-dopant. V prípade ak je poloha Fermiho hladiny vo valenčnom páse (v p-oblasti), tak pre prípad p-dopantu sa hodnota odporu zníži a pre prípad n-dopantu sa hodnota odporu zvýši, tým že n-dopant posúva polohu Fermiho hladiny do vodivostného pásu (n-oblasti) sa približuje k maximu odporu. V prípade ak je poloha Fermiho hladiny vo vodivostnom páse (v n-oblasti), tak pre p-dopant sa hodnota odporu zvýši, tým že p-dopant posúva polohu Fermiho hladiny do valenčného pásu (p-oblasti) a tým sa približuje k maximu odporu. Pre n-dopant sa hodnota odporu zníži. Tým pádom odozva na prítomnosť dopantu závisí na počiatočnej polohe Fermiho hladiny grafénu. Experimenty tejto práce boli vykonávané v atmosferických podmienkach.

Bolo vykonaných mnoho experimentov, ktoré pozorovali odozvu grafénu na prítomnosť rôznych dopantov [42], [43], [44], [45], [46], [47]. V atmosferických podmienkach majú

veľký vplyv na odpor grafénu molekuly H_2O prítomné v atmosfére. Boli vykonané experimenty, ktoré ukazujú, že zvýšením relatívnej vlhkosti sa zmenil elektrický odpor grafénu. Odpor grafénu sa vystavením relatívnej vlhkosti buď zvýšil [44], [43], [46], [47], alebo znížil [42], [45], [43], [47]. Rôzna zmena elektrického odporu grafénu po vystavení relatívnou vlhkosťou možné byť spôsobená rozdielnou počiatočnou polohou Fermiho hladiny.

Kehayas et al. [48] merali efekt chemického dopovania senzoru na bázi redukovaného oxidovaného grafénu pomocou transportnej odozvy súčasne za použitia Kelvinovej sondovej mikroskopie. Pomocou Kelvinovej sondovej mikroskopie dokázali zistiť miesta, v ktorých dochádza k dopovaniu grafénu a pomocou meraní transportnej odozvy dokázali určiť odozvu na jednotlivé látky, ktoré dopovali grafén.

Wilke et al. [49] použili Kelvinovú sondovú mikroskopiu na meranie transportných vlastností grafénu na SiO_2 . Cez grafén prechádzal určitý prúd, pomocou elektrického napätia. Najprv bola odmeraná oblasť pri použití nulovej hodnoty bias napätia. Získane meranie slúži ako referencia a ukazuje rozdiel kontaktného potenciálu. Aplikovaním bias napätia obdržíme povrchový potenciál, ktorý zahŕňa aj referenčnú hodnotu rozdielu kontaktného potenciálu. Transportnú 2D mapu následne obdržali odčítaním hodnôt povrchových potenciálov pri opačných hodnotách elektrického napätia, čo zároveň vyrušilo referenčnú hodnotu rozdielu kontaktných potenciálov. Z transportnej mapy následne vypočítali lokálne variácie v resistivite grafénu.

3.4. Výstupná práca

Rozličné materiály majú rozličnú počiatočnú polohu Fermiho hladiny. Keď privedieme do elektrického kontaktu materiály s rozličnou polohou Fermiho hladiny, začne medzi nimi pretekať prúd elektrónov z materiálu s vyššou polohou Fermiho hladiny do materiálu s nižšou polohou Fermiho hladiny [18]. Polohy Fermiho hladín týchto materiálov sa vyrovnajú, tým sa nabije povrch hrotu aj vzorky a vznikne medzi nimi napätie, ktoré nazývame rozdiel kontaktného potenciálu U_{CPD} , ktorý je definovaný pomocou vzťahu [50]

$$U_{CPD} = \frac{\phi_{hrot} - \phi_{vzorka}}{e} \quad (3.1)$$

, kde ϕ_{hrot} a ϕ_{vzorka} je výstupná práca hrotu a vzorky. Dôsledkom rozdielu kontaktného potenciálu pôsobí medzi hrotom a vzorkou elektrická sila. Tento jav je ilustračne znázornený na obrázku 3.1. Táto sila môže byť vynulovaná, ak na príslušné materiály aplikujeme externé napätie s rovnakou veľkosťou a s opačným smerom ako U_{CPD} .

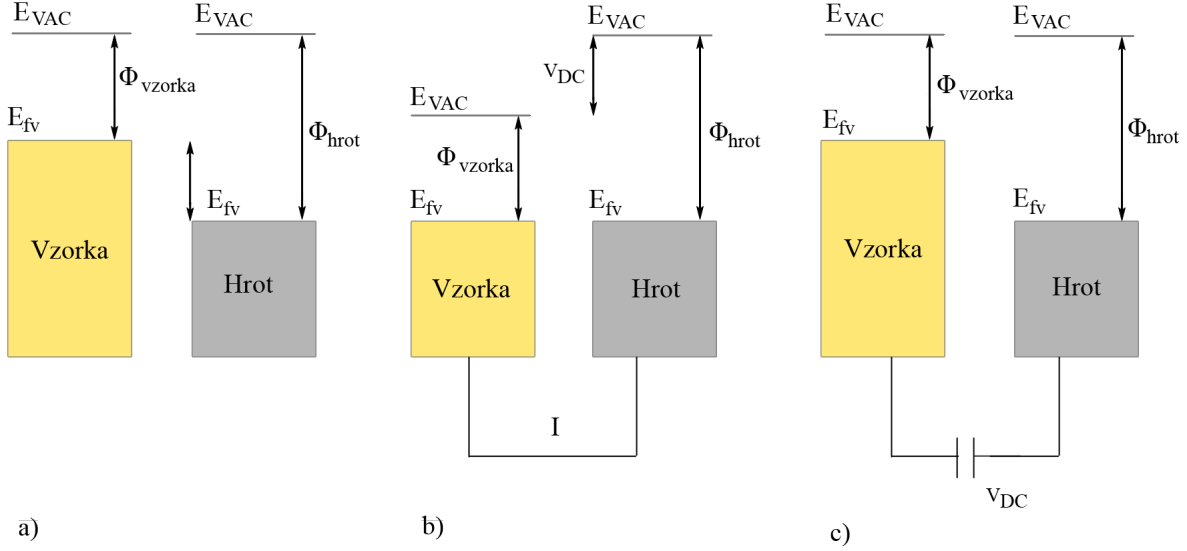
Výstupná práca je fundamentálna vlastnosť materiálov. Je to energia, ktorú je potrebné dodať elektrónu, aby sa premiestnil z pevnej látky do vákuu. Výraz pre výstupnú prácu pre grafén je definovaný [50]

$$\phi_{grafen} = E_{vak} - E_{Fermi}, \quad (3.2)$$

kde ϕ je výstupná práca, E_{vak} je elektrostatická energia elektrónu mimo objem materiálu vo vákuu a E_{Fermi} je poloha Fermiho hladiny. Rozloženie výstupnej práce obsahuje hodnotné informácie o zložení, elektrickom stave a lokálnej štruktúre pevných povrchov. V prípade tejto práce uvažujeme $\phi_{vzorka} = \phi_{grafen}$. Dosadením vzťahu (3.2) do vzťahu (3.1) dostaneme

$$U_{CPD} = \frac{\phi_{hrot} - (E_{vak} - E_{Fermi})}{e}. \quad (3.3)$$

3.4. VÝSTUPNÁ PRÁCA



Obr. 3.1: Energetické hladiny hrotu a vzorky v 3 stavoch: a) Vzorka a hrot sú oddelené a nie je medzi nimi žiadny elektrický kontakt. b) Vzorka a hrot sú navzájom elektricky spojené. c) Medzi hrot a vzorku je aplikované externé elektrické napätie V_{dc} , ktoré vynuluje U_{CPD} a tým elektrickú silu medzi hrotom a vzorkou. E_{fv} a E_{fh} sú Fermiho hladiny vzorky a hrotu, E_v je energetická hladina vákua a ϕ_{vzorka} a ϕ_{hrot} sú výstupne práce vzorky a hrotu.

Polohu Fermiho hladiny je možné meniť pomocou zmeny priloženého hradlového napätia [3]. Uvažujme prípad, kedy použijeme priložené hradlové napätie U_{G1} , ktorému prislúcha poloha Fermiho hladiny E_{Fermi1} a hradlové napätie U_{G2} , ktorému prislúcha poloha Fermiho hladiny E_{Fermi2} . Podľa vzťahu (3.3) vyvolá zmena Fermiho hladiny aj zmenu výstupnej práce grafénu, čo by malo viesť zároveň k zmene rozdielu kontaktného potenciálu

$$\Delta U_{CPD} = \frac{\phi_{hrot} - (E_{vak} - E_{Fermi2})}{e} - \frac{\phi_{hrot} - (E_{vak} - E_{Fermi1})}{e}, \quad (3.4)$$

$$\Delta U_{CPD} = \frac{E_{Fermi2} - E_{Fermi1}}{e} = \frac{\Delta E_{Fermi}}{e}. \quad (3.5)$$

Zo závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí, z ktorej je možné za použitím fitovania pomocou Gaussovej funkcie určiť odpor grafénu ako funkciu priloženého hradlového napätia. Pomocou nasledujúceho vzťahu je možné zistiť vzdialenosť polohy Fermiho hladiny od Diracovho bodu v závislosti od priloženého hradlového napätia [51]

$$E_{Dirac} - E_{Fermi} = -\hbar v_F \text{sign}(U_G - U_G^D) \sqrt{\pi\alpha |U_G - U_G^D|}. \quad (3.6)$$

Z inverznej závislosti je možné zistiť priložené hradlové napätie na vzdialenosti polohy Fermiho hladiny od Diracovho bodu. Dosadením do vzťahu pre odpor dostaneme vzťah pre odpor grafénu v závislosti na vzdialenosti polohy Fermiho hladiny od Diracovho bodu. Zmena odporu grafénu je priamo úmerná zmene polohy Fermiho hladiny. Zmena polohy Fermiho hladiny ovplyvňuje odpor grafénu a rozdiel kontaktného potenciálu.

4. Experimentálna časť

4.1. Grafénová Hallova štruktúra

Vzorka, na ktorej sa vykonávali merania potrebné pre experimentálnu časť tejto práce je tvorená z grafénovej Hallovej štruktúry nanesej na 285 nm vrstve SiO₂, ktorá je na Si substráte.

Vrstva SiO₂ bola narastená termickou oxidáciou a odleptaná na hrúbku 285 nm v roztoku HF. Následne bola nanosená vrstva rezistu a s použitím vhodnej masky bola vykonaná pozitívna litografia. Potom bola nadeponovaná vrstva Ti/Au a vykonaný lift-off, čím sa vytvorili elektrické kontakty pre grafénovú Hallovu štruktúru.

Grafén použitý v týchto vzorkách bol vytvorený metódou CVD. Pripravili sme si medenú fóliu v rozmeroch približne 8x4 cm, ktorý sme najprv očistili acetonom. Následne bola medená fólia očistená v ultrazvuku neskôr v jarovej vode, potom v acetóne, v isopropylalkohole, v persírane amónnom a ešte znova v acetóne a isopropylalkohole. Potom sme medenú fóliu vložili do CVD pece a zapli sme čerpanie z komory. Teplota komory bola meraná pomocou termočlánku. Pre náš termočlánok bola hodnota teploty pre rast grafénu 38,54 mV. Najprv bol do komory vpustený argon (5 sccm pri tlaku 5 Pa) po dobu 20 minút. Po tejto dobe sme prívod argonu vypli a otvorili sme prívod vodíku (5 sccm pri tlaku 5 Pa) po dobu 30 minút. Následne sme otvorili prívod metánu (10 sccm pri tlaku 100 Pa) po dobu 20 minút. Potom sme vypli všetky prívody aj ohrev. Po ochladnutí komory (približne 2 hodiny) sme vypli čerpanie komory. Následne sme na medené fólie, na ktorých je grafén pomocou spin-coatingu naniesli PMMA. PMMA slúži ako ochrana pred nečistotami, ale aj ako podpora pri prenášaní grafénu na substrát. Medenú fóliu nastriháme na kúsky s veľkosťou, ktorú vyžaduje vzorka. Následne tieto kúsky grafénu na medenej fólii vložíme do roztoku 0,2 mol persíranu amónneho po dobu 2 hodín, kde sa rozpustí medená fólia. Potom jednotlivé kúsky grafénu vložíme postupne do 4 nádob s deionizovanou vodou. Následne grafén preniesieme na vzorku a ofukame ju dusíkom niekoľko minút. Následne sme kvôli odstráneniu PMMA ohriali vzorku na 180°C po dobu 1 hodiny. Potom sme vložili vzorku do acetónu po dobu 1 hodiny. Acetón následne ohrejeme na teplotu 63°C po dobu 1 hodiny. Je potrebné byť počas ohrevu acetónu opatrný a ohrievať pomocou vodného kúpeľa, prekryť kadičkou a pozorovať ohriaty acetón počas celej doby ohrevu.

Následne bola z grafénu, ktorý mal približne obdĺžnikový tvar vytvorená grafénová Hallova štruktúra pomocou negatívnej litografie a masky v tvare Hallovej štruktúry, kde okolný grafén bol odleptaný pomocou iontového leptania. Následne sa odstránil negatívny rezist.

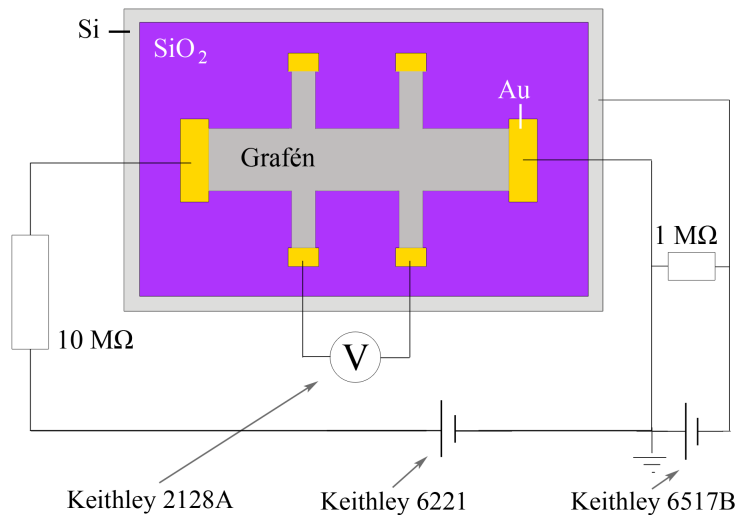
4.2. Experimentálne usporiadanie

Charakterizácia vzorku metódami AFM a KPFM bola vykonaná pomocou mikroskopu atomárných síl NT-MDT Ntegra Prima.

Zapojenie grafénovej Hallovej štruktúry je prevzaté z [19] a skladá sa z prúdového zdroja Keithley 6221, ktorý je zapojený medzi svorkami hlavného kanálu. Prúdový zdroj Keithly 6221 stabilne drží nastavenú hodnotu prúdu a tým sa predíde vzniku elektrických

4.2. EXPERIMENTÁLNE USPORIADANIE

výbojov, ktoré môžu poškodiť grafénovú Hallovu štruktúru. Do hlavného kanálu je privedených 100 nA cez $10\text{ M}\Omega$, ktorý slúži aby zamedzil prudkým výkyvom napätia a tým aby zabránil poškodeniu grafénovej Hallovej štruktúry. Na vedľajšom kanále je pripojený nanovoltmeter Keithley 2182A, ktorý meria rozdiel elektrického napätia medzi vedľajšími elektródami grafénovej Hallovej štruktúry. Z hodnoty napätia medzi vedľajšími elektródami a z hodnoty prúdu, ktorý privádzame do hlavného kanálu vieme podľa Ohmovho zákona získať odpor grafénovej Hallovej štruktúry. Jedná sa o pozdĺžny makroskopický odpor $R_{xx} = U_{xx}/I$. Na spodnej časti substrátu je privedená elektróda, ktorá je vodivo pripojená k napäťovému zdroju Keithley 6517B medzi ktorými je rezistor s odporom $1\text{ M}\Omega$. Hodnoty prúdu o veľkosti jednotiek nA odpovedajú hodnotám napätia v jednotkách V. Toto zapojenie slúži k privedeniu hradlového napätia na vzorku. Hodnotu privedeného prúdu do hlavného kanálu a hodnotu hradlového napätia je možné nastaviť pomocou programu vytvoreného v prostredí LabView. Ilustračné zapojenie grafénovej Hallovej štruktúry je znázornené na obrázku 4.2.

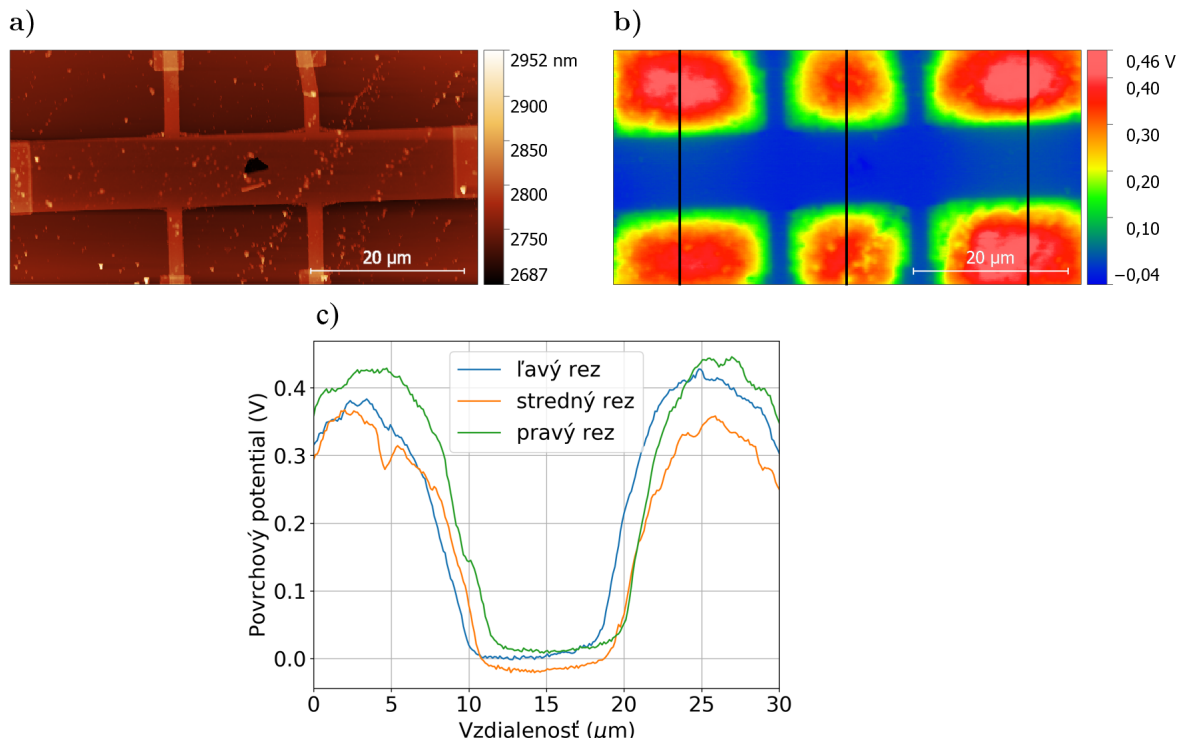


Obr. 4.1: Schéma zapojenia grafénovej Hallovej štruktúry.

Regulácia vlhkosti počas experimentu bola vykonaná pomocou vlhkostnej komory, v ktorej sa nachádzal senzor vlhkosti. Na reguláciu vlhkosti vo vlhkostnej komore sa používa dusík z tlakovej nádoby, ktorý je vedený k regulačnému ventilu ovládanému systémom Arduino. Podľa toho či chceme vo vlhkostnej komore znížiť alebo zvýšiť vlhkosť smeruje dusík buď priamo do vlhkostnej komory alebo po zapnutí ďalšieho ventilu do nádoby s vodou, kde vznikajú vodné pary, ktoré sú následne vedené do vlhkostnej komory. Tok dusíku, ktorý prichádza z tlakovej nádoby je regulovaný servomotorom, ktorý dostáva inštrukcie od systému Arduino riadeného programom vytvoreného v prostredí LabView. Zároveň je možné v programe nastaviť hodnotu relatívnej vlhkosti a pomocou spätnej väzby je možné regulovať relatívnu vlhkosť vo vlhkostnej komore cez PID regulátor (regulátor zložený z proporciálnej, integračnej a derivačnej časti) s presnosťou $\pm 2\%$.

4.3. Súbežné meranie odporu a KPFM

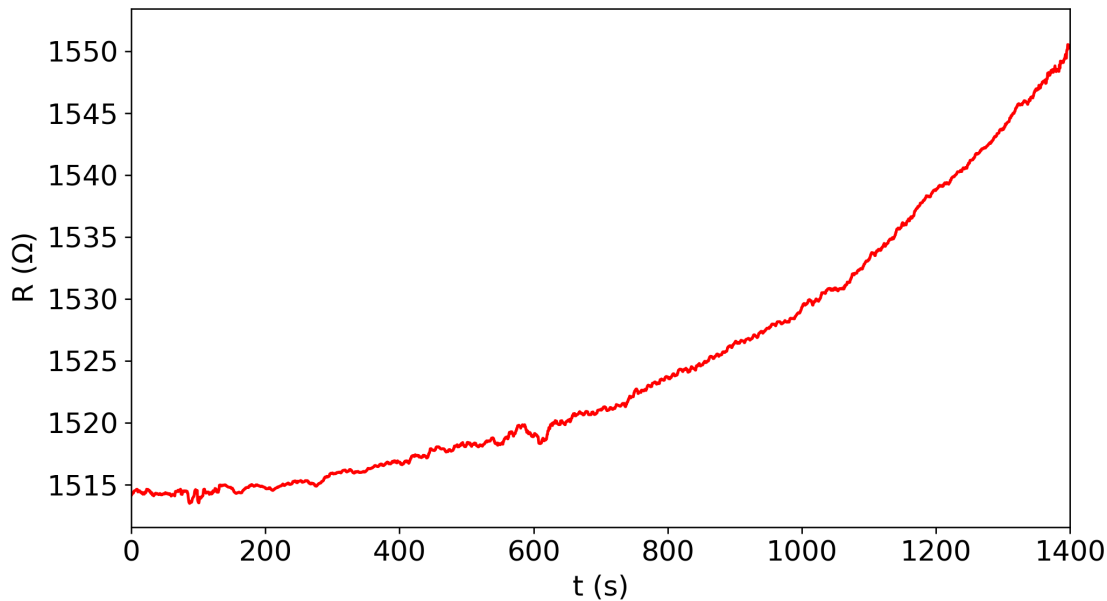
V tomto experimente sme sledovali ako sa bude v čase vyvíjať odpor grafénového Hallbaru, ak zároveň meriame jeho povrchový potenciál pomocou KPFM. Hodnota prúdu, ktorý prechádzal do hlavného kanála bola nastavená na 100 nA. Hradlové napätie bolo počas celej doby experimentu nastavené na hodnotu 0 V. Voltmeter bol zapojený na spodných vedľajších elektródach. Experiment bol vykonaný po celý čas vo vlhkosťnej komore, v ktorej sme udržiavali relatívnu vlhkosť na konštantnej hodnote 56% s maximálnou odchylkou $\pm 2\%$.



Obr. 4.2: a) Topografia povrchu grafénovej Hallovej štruktúry získana pomocou metódy AFM v pokleповom móde. b) Povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry získaný pomocou metódy KPFM. c) Priečne profily povrchového potenciálu grafénovej Hallovej štruktúry vytvorené z dát znázornených v b).

Na obrázku 4.2 a) môžeme vidieť topografiu grafénovej Hallbarovej štruktúry a na obrázku 4.2 b) môžeme vidieť jej povrchový potenciál. Vidíme, že povrchový potenciál SiO_2 má vyššiu hodnotu ako grafénová Hallova štruktúra. Vrstva SiO_2 okolo grafénovej Hallovej štruktúry mala hodnotu povrchového potenciálu približne 0,4 V. Grafén má hodnotu povrchového potenciálu približne 0 V. Rozdiel medzi povrchovými potenciálmi na substráte a graféne môže byť spôsobený tým, že na substráte zostal usadený náboj, ktorý zdvihol povrchový potenciál substrátu oproti grafénu. Hlavný kanál grafénovej Hallovej štruktúry je podľa zapojenia na obrázku 4.1 uzemnený a tak sa tam nenachádza žiadny prebytkový náboj, ktorý by zmenil povrchový potenciál na nenulový. Na obrázku 4.3 je možné vidieť odpor grafénovej Hallovej štruktúry, ktorá bola zároveň meraná metódou KPFM.

4.4. ZÁPORNÉ U_G A $RH=50\%$



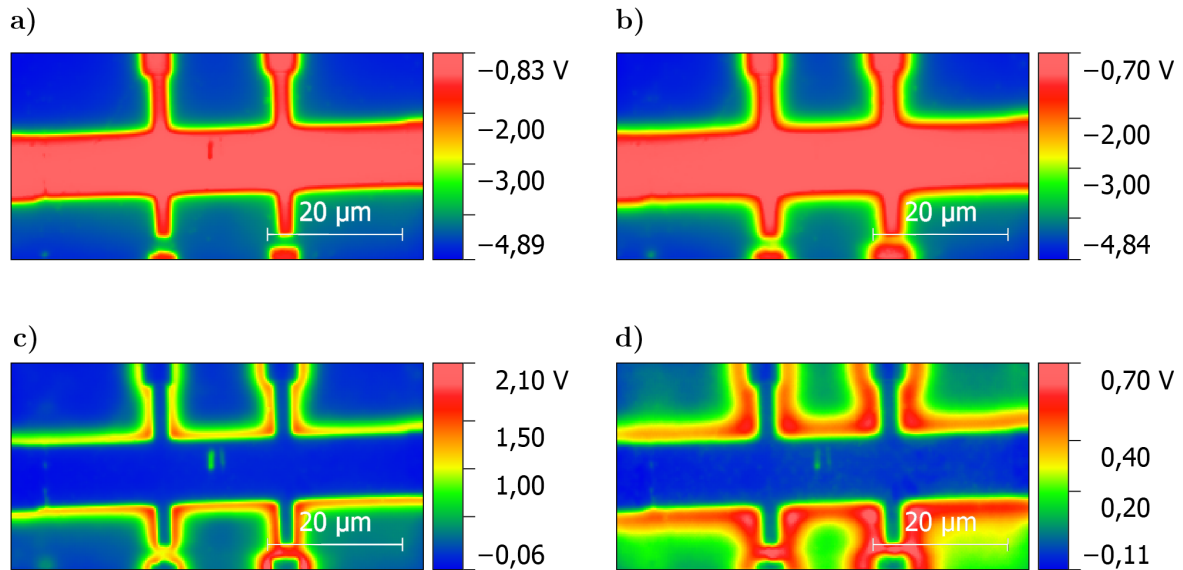
Obr. 4.3: Odpor grafénovej Hallovej štruktúry, ktorá je zároveň meraná metódou KPFM. Meraná veličina je elektrické napätie na vedľajších elektródach. Odpor sa získa vydelením tohoto napätia prúdom, ktorý privádzame do hlavného kanála $I = 100$ nA.

Predpokladáme, že grafén, na ktorom bol vykonaný experiment je p-dopovaný. Grafén, ktorý je p-dopovaný a je vystavený zvýšenej relatívnej vlhkosti vykazuje zvýšenie odporu. Keďže povrchový potenciál okolitého substrátu je kladný v porovnaní s povrchovým potenciálom grafénu, môžeme predpokladať, že takýto nabitý substrát má na grafén podobný vplyv ako priložené hradlové napätie. Poloha Fermiho hladiny grafénu sa približuje k Diracovmu bodu. Zvýšenie odporu vplyvom relatívnej vlhkosti je zvyčajne pozorované v tvare logaritmickej funkcie času [44]. Na obrázku 4.3 má zvýšenie odporu tvar exponenciálnej funkcie.

4.4. Záporné U_G a $RH=50\%$

V nasledujúcom experimente sme pozorovali povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry a súbežne s tým sme merali odpor grafénovej Hallovej štruktúry. Počas experimentu sme priložili na grafénovú Hallovu štruktúru hradlové napätie. Pomocou KPFM sme sa snažili pozorovať zmenu povrchového potenciálu v čase v jednotlivých častiach grafénovej Hallovej štruktúry po priložení hradlového napätia. Keďže priložením hradlového napätia na grafén sa mení poloha jeho Fermiho hladiny, ktorá určuje počet voľných nosičov náboja, zmení sa aj elektrický odpor grafénu.

Prúd, ktorý prechádzal hlavným kanálom bol nastavený na hodnotu 100 nA. Počas celej doby experimentu sme sa snažili udržiavať relatívnu vlhkosť vo vlhkosťnej komore, v ktorej bola grafénová Hallova štruktúra na konštantnej hodnote 50%. Zvýšenie relatívnej vlhkosti mení elektrické vlastnosti grafénu a tým aj jeho odpor [44]. Zároveň zvýšenie relatívnej vlhkosti podporuje šírenie náboja.

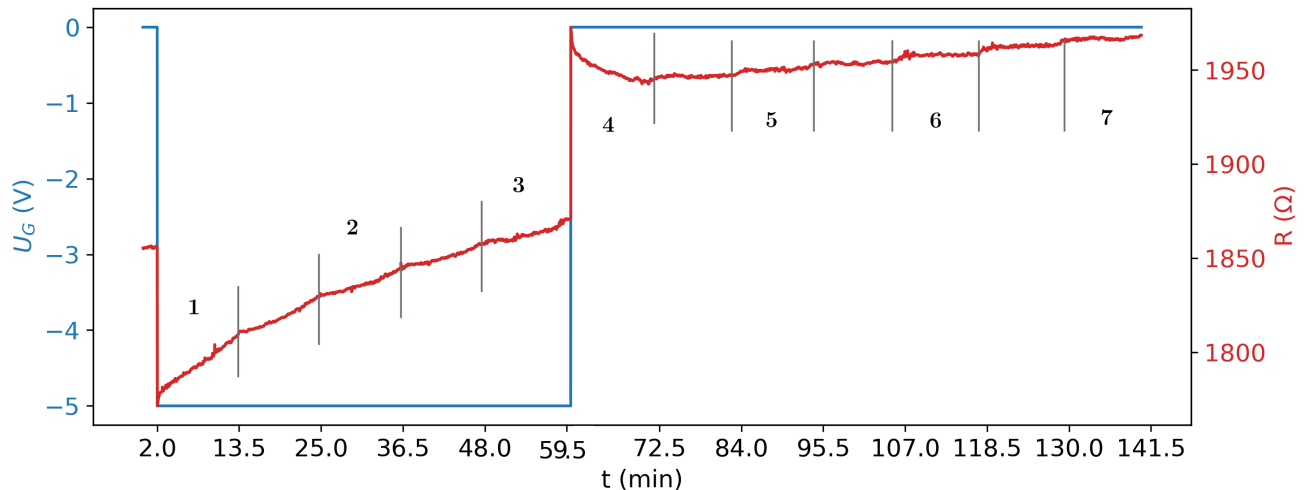


Obr. 4.4: Nameranie mapy povrchového potenciálu trvalo 11,5 min. Mapa povrchového potenciálu s počiatčným časom a) 2 min. b) 47 min meraná pri hradlovom napätí -5 V a s počiatčným časom c) 61 min d) 130 min pri hradlovom napätí 0 V.

Hradlové napätie privádzané na vzorku sa menilo podľa požiadaviek experimentu. Experiment prebiehal nasledovne. V čase 0 min bolo hradlové napätie nastavené na hodnotu 0 V a zároveň sa začal merať odpor grafénovej Hallovej štruktúry. Počas tejto doby sme ešte nemerali povrchový potenciál metódou KPFM. V čase 2 min sme nastavili hradlové napätie na hodnotu -5 V. Zároveň v tomto čase sme spustili meranie KPFM. Časová doba na získanie mapy povrchového potenciálu grafénovej Hallovej štruktúry bola 11,5 min. Približne v 60 min sme prerušili meranie KPFM a nastavili hradlového napätie na hodnotu 0 V. Následne sme znova spustili meranie povrchového potenciálu pomocou KPFM.

Na obrázku 4.4 a) a b) je vidieť, že po priložení hradlového napätia z hodnoty 0 V na hodnotu -5 V na grafénovu Hallovu štruktúru, má okolitá vrstva SiO_2 povrchový potenciál približne -4,8 V. Vrstva SiO_2 , ktorá sa nachádza v tesnej blízkosti grafénovej Hallovej štruktúry má o vyššiu hodnotu povrchového potenciálu. Z obrázkov a) a b) je vidieť, že po určitom čase sa táto oblasť s vyšším povrchovým potenciálom rozširuje. Na obrázku 4.4 c) a d) je vidieť, že po priložení hradlového napätia z hodnoty -5 V na hodnotu 0 V má okolitá vrstva SiO_2 povrchový potenciál približne 0 V. Vrstva SiO_2 má v tesnej blízkosti grafénovej Hallovej štruktúry hodnotu povrchového potenciálu kladnú, jej veľkosť je približne 1 V tesne po zmene hradlového napätia z -5 V na 0 V. Po určitom čase na obrázku 4.4 d) je vidieť, že hodnota povrchového potenciálu klesne na hodnotu približne 0,5 V, stále porovnateľne väčšiu od povrchového potenciálu vrstvy SiO_2 , ktorá sa nenachádza v tesnej blízkosti grafénovej Hallovej štruktúry. Na obrázku 4.5 je znázornený elektrický odpor v čase grafénovej Hallovej štruktúry. Po priložení hradlového napätia -5 V sa elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry zníži. Následne sa začne elektrický odpor zvyšovať a v čase 59 min dosiahne elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry podobnú hodnotu ako v čase 0 min. V čase 61 min bola hodnota hradlového napätia zmenená z -5 V na 0 V. Hodnota elektrického odporu sa výrazne zvýšila.

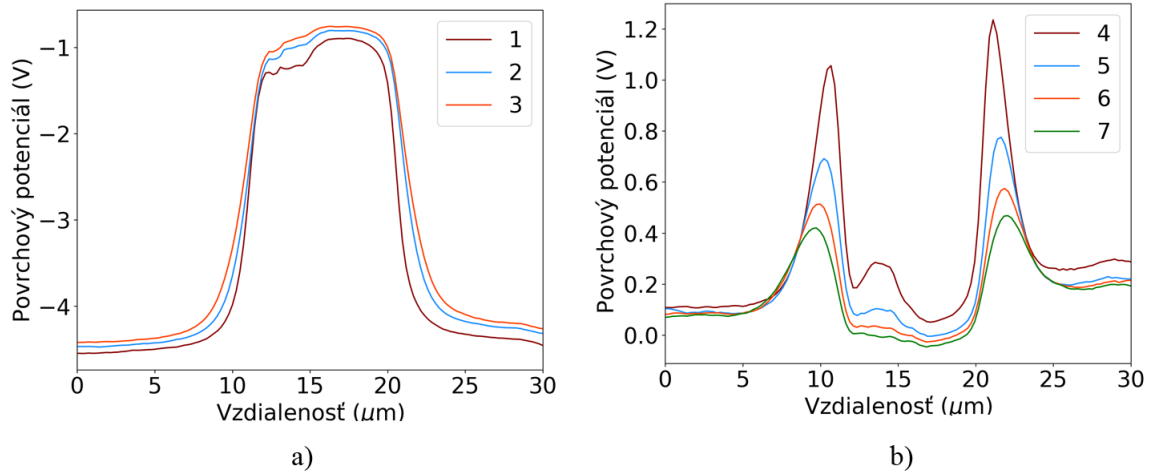
4.4. ZÁPORNÉ U_G A $RH=50\%$



Obr. 4.5: Odpor grafénovej Hallovej štruktúry v čase. Na ľavej osy grafu sú vynesené hodnoty hradlového napätia v čase. Hradlové napätie priložené na grafénovú Hallovu štruktúru je reprezentované modrou krivkou. Na pravej osy sú vynesené hodnoty elektrického odpor v čase. Elektrický odpor je reprezentovaný červenou krivkou.

Následne sa elektrický odpor znižuje až po čas 72 min. Od tohoto času sa začne hodnota elektrického odporu grafénovej Hallovej štruktúry mierne zvyšovať.

Po priložení záporného hradlového napätia pozorujeme prudký pokles odporu. Keď na grafén, ktorý má Diracov bod pri hradlovom napätí 0 V, priložíme záporné hradlové napätie, posunie sa poloha Fermiho hladiny do p-oblasti, čo v porovnaní s Diracovým bodom znamená nárast voľných nosičov náboja, čo vedie k zvýšeniu vodivosti a tým k zníženiu odporu. Keďže v atmosférických podmienkach na povrch grafénu adsorbujú rôzne molekuly plynov, ktoré sa nachádzajú v atmosfére, je možné predpokladať, že poloha Fermiho hladiny sa nenachádza v Diracovom bode. Keďže po priložení záporného hradlového napätia pozorujeme pokles odporu a za predpokladu, že poloha Fermiho hladiny sa nenachádza v Diracovom bode môžeme predpokladať, že meraný grafén je p-dopovaný. Následne je hradlové napätie nastavené na hodnotu -5 V. Odpor grafénovej Hallovej štruktúry sa zvyšuje. Táto zmena odporu nie je taka vysoká ako pri zmene hradlového napätia. Zároveň je možné pozorovať z obrázka 4.4 a) a b), že povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry sa zvyšuje. Keďže pri polohe Fermiho hladiny v p-oblasti je dominantným nosičom náboja kladný náboj, tak môžeme predpokladať, že počet voľných kladných nosičov náboja určuje mieru elektrickej vodivosti grafénu a tým aj elektrického odporu grafénu. Pokles elektrického odporu po priložení záporného hradlového napätia je spôsobený zvýšeným počtom voľných kladných nosičov náboja grafénu. Následne po ostróm poklese elektrického odporu grafénu je pozorovaný jeho miernejší nárast. Tento nárast odporu môže byť sprevádzaný posunom Fermiho hladiny smerom k Diracovmu bodu. Čím je poloha Fermiho hladiny bližšie k Diracovmu bodu, tým je počet voľných nosičov náboja nižší. Z toho je možné predpokladať, že pri spomínanom náraste elektrického odporu grafénu sa znižuje počet voľných nosičov náboja. Na obrázku 4.4 je vidieť, že na hranici medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou je spojitý prechod povrchového potenciálu. Hodnota povrchového potenciálu na tomto rozhraní je vyššia ako povrchový potenciál vrstvy SiO_2 a zároveň nižšia ako povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry. Keďže zvyšovaním odporu predpokladáme aj pokles počtu voľných kladných nosičov náboja grafénu

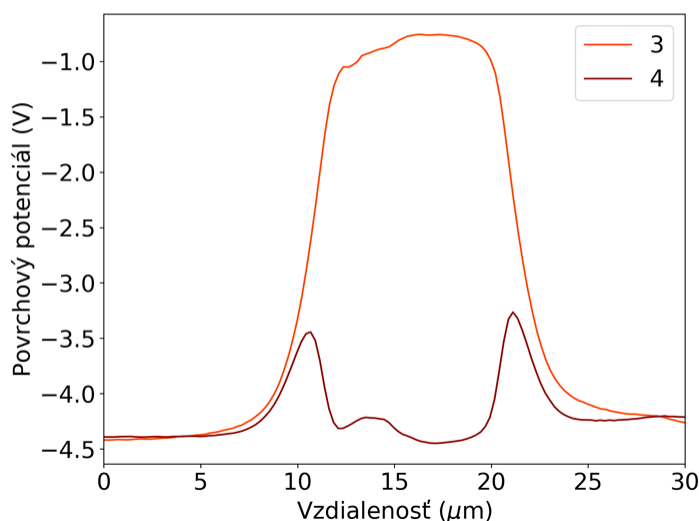


Obr. 4.6: a) Priečne rezy cez stred mapy povrchového potenciálu grafénovej Hallovej štruktúry pri priloženom hradlovom napätí o veľkosti -5 V. b) Priečne rezy cez stred mapy povrchového potenciálu grafénovej Hallovej štruktúry pri priloženom hradlovom napätí 0 V (z -5 V). Čísla v legendách označujú časové intervaly počas, ktorých bola konkrétna mapa povrchového potenciálu získavaná.

a zároveň pozorujeme na hranici vrstvy SiO_2 a grafénovej Hallovej štruktúry zvýšenie povrchového potenciálu, je možné predpokladať, že vplyv hradlového napätia, ktorý sprostredkuje vrstva SiO_2 je modifikovaný. V tomto prípade nárast povrchového potenciálu na rozhraní znižuje pôvodný vplyv hradlového napätia. Zníženie vplyvu hradlového napätia vracia elektrický odpor k pôvodnej hodnote v čase 0 min. Následne keď sa zmenilo hradlové napätie z hodnoty -5 V na hodnotu 0 V sme pozorovali prudký nárast odporu. Keďže sme mali p-dopovaný grafén, tak kladnou zmenou napätia sa posunie poloha Fermiho hladiny k Diracovmu bodu a tým zníži počet voľných nosičov náboja. To vedie k zníženiu elektrickej vodivosti, čo vedie k zvýšeniu odporu. Následne po zvýšení je pozorovaný mierny pokles odporu grafénu. Na obrázku 4.4 c) a d) je možné vidieť, že na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou je naakumulovaný kladný náboj. Keďže predpokladáme, že grafén je p-dopovaný, tak znižovanie elektrického odporu je sprevádzané zvyšovaním vodivosti, ktoré je sprevádzané zvyšovaním počtu voľných nosičov náboja. Keďže na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou je prebytok kladného náboja v porovnaní s vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou je možné predpokladať, že efekt, ktorý vyvoláva toto nabitie rozhranie, ako keby bolo priložené kladné hradlové napätie. V čase sa hodnota povrchového potenciálu rozhrania znižuje a zároveň sa mení hodnota odporu. Je možné, predpokladať, že efekt kladného hradlového napätia od rozhrania sa znižuje. Po miernom poklese elektrického odporu je možné pozorovať mierny nárast elektrického odporu, ktorý ale nezodpovedá interpretácií, ktorá využíva rozhranie medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou. Na obrázku 4.6 sú rezy stredom mapy povrchového potenciálu grafénovej Hallovej štruktúry. Na obrázku 4.6 a) je vidieť, že pri priloženom hradlovom napätí -5 V má vrstva SiO_2 hodnotu povrchového potenciálu približne $-4,5$ V. Povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry má hodnotu približne -1 V. Hodnota povrchového potenciálu sa v čase zvyšuje aj pre vrstvu povrchového potenciálu SiO_2 aj pre grafén. Zmena povrchového potenciálu v čase aj pre SiO_2 aj pre grafén sa znižuje. Po zmene hradlového napätia z hodnoty -5 V na hodnotu 0 V je prierez mapou povrchového potenciálu v strede grafénovej Hallovej

4.5. ZÁPORNÉ U_G A $RH=15\%$

štruktúry znázornený na obrázku 4.6 b). Povrchový potenciál vrstvy SiO_2 má hodnotu približne 0,1 V. Grafénová Hallová štruktúra má taktiež hodnotu povrchového potenciálu približne 0,1 V. Na rozhraní medzi grafénovou Hallovou štruktúrou a vrstvou SiO_2 je vidieť nárast kladného povrchového potenciálu. V prvej fáze merania má povrchový potenciál na rozhraní hodnotu približne 1 V. V čase sa hodnota povrchového potenciálu vrstvy SiO_2 , grafénovej Hallovej štruktúry a rozhrania medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou znižuje. Hodnota povrchového potenciálu klesla po približne 70 min pre grafénovú Hallovu štruktúru na približne 0 V a na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou na hodnotu 0,4 V.

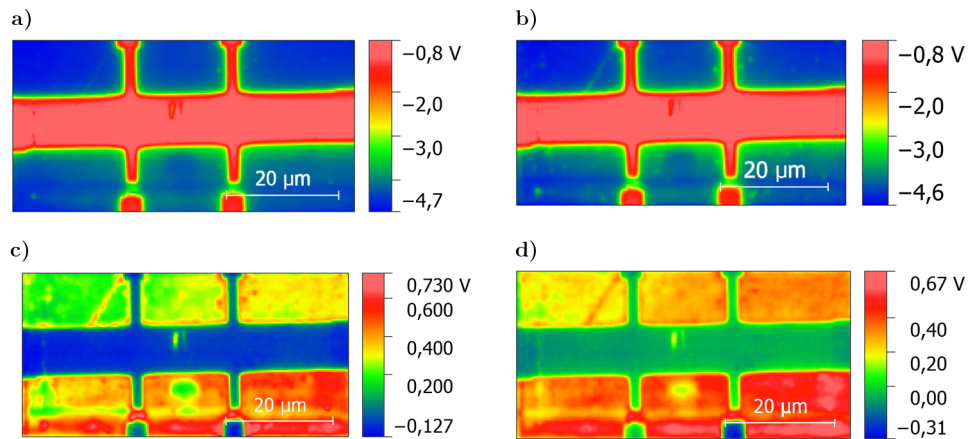


Obr. 4.7: Rez mapou povrchového potenciálu stredom grafénovej Hallovej štruktúry. Rez 4 je posunutý o -4,5 V.

Na obrázku 4.7 je znázornený rez povrchového potenciálu priečne cez stred grafénovej Hallovej štruktúry pri priložení hradlového napätia -5 V a pri priložení hradlového napätia 0 V, ktorý sme posunuli o 4,5 V nižšie. Na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou dochádza k zvýšeniu povrchového potenciálu oproti oblasti, ktoré je vo väčšej vzdialenosti od grafénovej Hallovej štruktúry. Následne je možné vidieť, že po zmene hradlového napätia na hodnotu 0 V sa hodnota povrchového potenciálu vrstvy SiO_2 vo väčšej vzdialenosti zmení na hodnotu približne 0,5 V, kdežto povrchový potenciál na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou má približne 1 V.

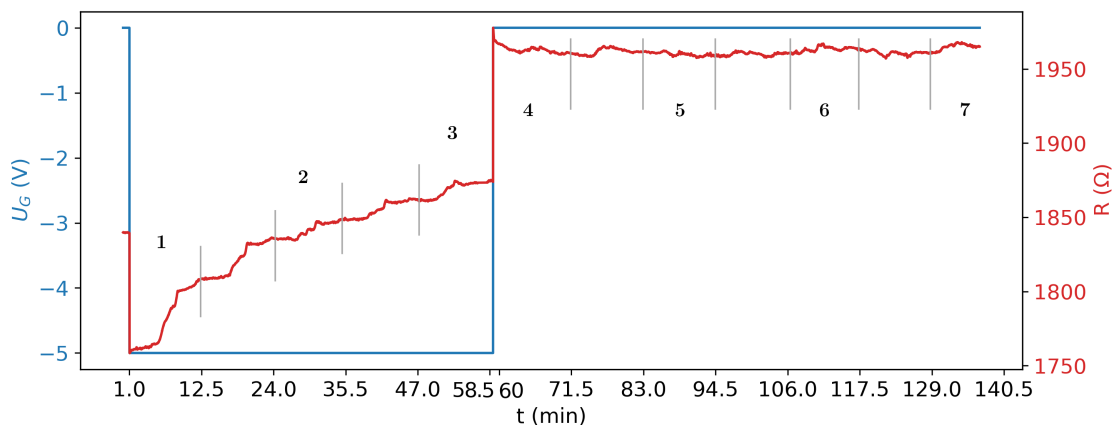
4.5. Záporné U_G a $RH=15\%$

V predchádzajúcom experimente bola $RH=50\%$. Tento experiment bol zopakovaný pri nižšej $RH=15\%$, pri ktorej sa dá očakávať pomalejšia difúzia náboja po povrchu SiO_2 [52].



Obr. 4.8: Nameranie mapy povrchového potenciálu trvalo 11,5 min. Mapa povrchového potenciálu s počiatočným časom a) 1 min. b) 47 min meraná pri hradlovom napätí -5 V a s počiatočným časom c) 60 min d) 129 min meraná pri hradlovom napätí 0 V.

Na obrázku 4.8 a) a b) je možné vidieť, že povrchový potenciál sa pre niektoré miesta vrstvy SiO₂ v čase mení. Na rozhraní medzi vrstvou SiO₂ a grafénovou Hallovoou štruktúrou a v jej tesnej blízkosti sa hodnota povrchového potenciálu pre vrstvu SiO₂ zvyšuje, ale nie až do takej miery, ako v predchádzajúcom experimente, kde bola vo vlhkosťnej komore relatívna vlhkosť 50%. Po priložení hradlového napätia z -5 V na hodnotu 0 V sa zmení hodnota povrchového potenciálu vrstvy SiO₂ približne na 0,5 V. Zároveň je možné pozorovať, že hodnota povrchového potenciálu na rozhraní medzi vrstvou SiO₂ a grafénovou Hallovoou štruktúrou nie je veľmi odlišná od oblasti vrstvy SiO₂, ktorá je vo väčšej vzdialenosti od grafénovej Hallovej štruktúry. Zároveň je možné pozorovať, že oproti experimentu s relatívnou vlhkosťou 50% sa v čase nemení hodnota povrchového potenciálu tak výrazne.

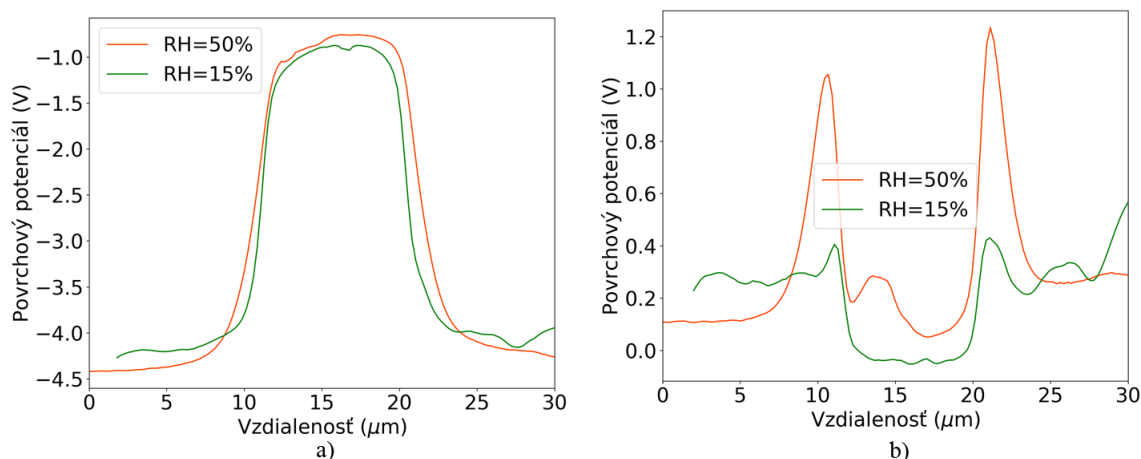


Obr. 4.9: Elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry v čase. Na ľavej osy grafu sú vynesene hodnoty hradlového napätia v čase. Hradlové napätie priložené na grafénovú Hallovoou štruktúru je reprezentované modrou krivkou. Na pravej osy sú vynesene hodnoty elektrického odpor v čase. Elektrický odpor je reprezentovaný červenou krivkou.

Po priložení hradlového napätia z 0 V na hodnotu -5 V sa elektrický odpor výrazne zníži. Následne sa začne elektrický odpor zvyšovať. Vývoj elektrického odporu a hradlového napätia v čase je znázornený na obrázku 4.9. V čase približne 59 min sme nastá-

4.5. ZÁPORNÉ U_G A $RH=15\%$

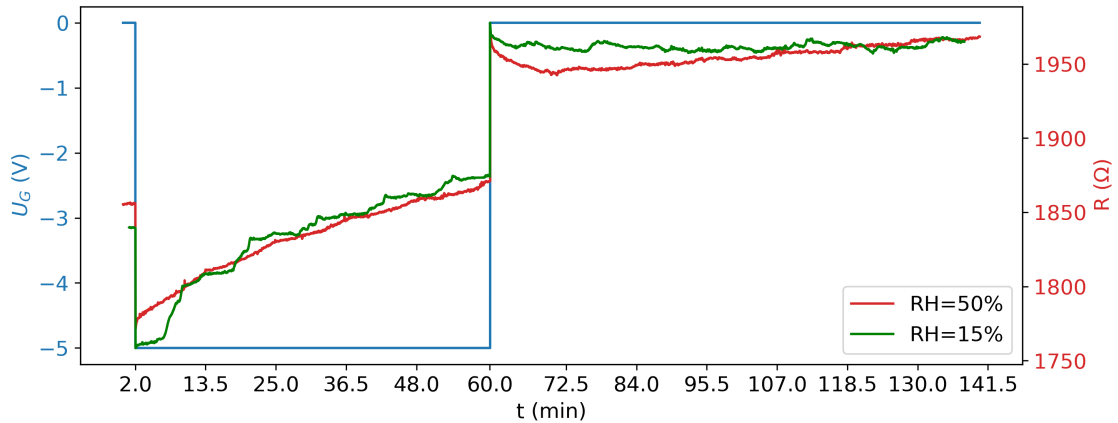
vili hodnotu hradlového napätia na hodnotu 0 V. Elektrický odpor sa následne rapídne zvýšil. Hodnota elektrického odporu grafénovej Hallovej štruktúry presahovala hodnotu elektrického odporu v čase 0 min, kedy bola hodnota hradlového napätia nastavená tiež na hodnote 0 V. Následne po prudkom náraste začal elektrický odpor postupne mierne klesať. Na obrázku 4.10 je znázornený priebeh povrchového potenciálu stredom grafénovej Hallovej štruktúry, počas experimentu. Vrstva SiO_2 mala po priložení hradlového napätia -5 V hodnotu povrchového potenciálu približne -4,4 V. Grafénová Hallova štruktúra mala hodnotu približne -1 V. V čase sa hodnota povrchového potenciálu zvyšovala výraznejšie pre vrstvu SiO_2 , kdežto pre grafénovú Hallovu štruktúru sa povrchový potenciál zvyšoval nepatrne. Po zmene hradlového napätia z -5 V na 0 V sa hodnota povrchového potenciálu vrstvy SiO_2 zmenila približne na hodnotu pod 0.3 V (na ľavej strane). Zároveň je vidieť, že na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou je hodnota povrchového napätia vyššia ako pre okolitú vrstvu SiO_2 alebo pre grafénovú Hallovu štruktúru. Grafénová Hallová štruktúra má povrchový potenciál približne -0.5 V. V porovnaní s priebehom povrchového potenciálu, kedy bola použitá relatívna vlhkosť 50%, má priebeh povrchového potenciálu pri použití vyššej relatívnej vlhkosti menej strmý prechod od vrstvy SiO_2 ku grafénovej Hallovej štruktúre, čo je možné vidieť aj na obrázku 4.11 a).



Obr. 4.10: Priebehy povrchového potenciálu stredom grafénovej Hallovej štruktúry pre $RH=15\%$ a $RH=50\%$. a) Meranie povrchového potenciálu začalo tesne po priložení hradlového napätia -5V. b) Meranie povrchového potenciálu začalo tesne po zmene hradlového napätia z -5 V na 0 V.

Zároveň je na obrázku 4.11 b) možné vidieť, že po zmene hradlového napätia z -5 V na 0 V má rozhranie medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou vyššiu hodnotu povrchového potenciálu pri vyššej relatívnej vlhkosti. Toto je spôsobené tým, že pri priloženom hradlovom napätí - 5 V za vyššej RH dochádza k rýchlejšej difúzií náboja po povrchu SiO_2 . Hromadenie náboja na rozhraní je možné čiastočne pozorovať na obrázku 4.11 a) kde má pri vyššej RH povrchový potenciál širší priebeh než pri nižšej RH.

Na obrázku 4.12 je graf elektrického odporu grafénovej Hallovej štruktúry nachádzajúcej sa vo vlhkostnej komore s relatívnou vlhkosťou 50% a 15%.



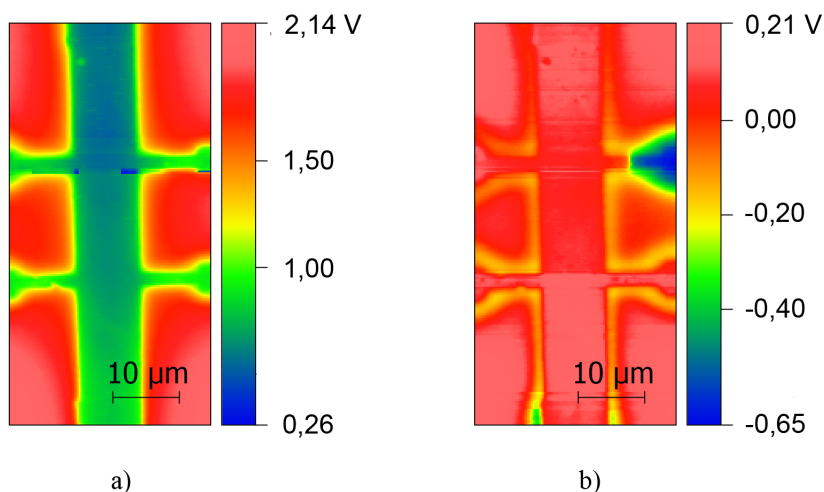
Obr. 4.11: Elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry v čase vo vlhkostnej komore s relatívnymi vlhkosťami 50% a 15%. Na ľavej osy grafu sú vynesené hodnoty hradlového napätia v čase. Hradlové napätie priložené na grafénovú Hallovu štruktúru je reprezentované modrou krivkou. Elektrický odpor je vynesený na pravej ose.

Po priložení hradlového napätia -5 V v čase 1 min je možné vidieť podobne veľký pokles odporu pre obe relatívne vlhkosti. Zároveň je možné vidieť že po 60 min sa hodnoty elektrického odporu dostanú na podobnú hodnotu elektrického odporu. Po zmene hradlového napätia z -5 V na 0 V sa hodnota elektrického odporu pri oboch vlhkosťach zmení o podobnú hodnotu. Následne je možné vidieť že následne po prudkej zmene elektrického odporu sa odpor pri oboch relatívnych vlhkosťach zo začiatku znižuje. Znižovanie odporu je pri nižšej relatívnej vlhkosti miernejšie. Pri nižšej relatívnej vlhkosti nie je pozorované zvyšovanie odporu, ktoré je možné pozorovať pri vyššej relatívnej vlhkosti.

V predchádzajúcej podkapitole bola zmena elektrického odporu vysvetľovaná pomocou povrchového potenciálu rozhrania medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou. Na obrázku je 4.11 b) je vidieť, že pri nižšej relatívnej vlhkosti je hodnota povrchového potenciálu rozhrania nižšia. Podľa predpokladu, že k jeho zvyšovaniu prispievá modifikácia vplyvu hradlového napätia spôsobená hromadením kladného napätia a z obrázku 4.11 by mal elektrický odpor rásť miernejšie ako pri experimente s relatívnou vlhkosťou 50%. Napriek tomu sa elektrický odpor zvyšoval podobným trendom ako pri vyššej relatívnej vlhkosti, kedy bola hodnota povrchového potenciálu na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou vyššia ako pri nižšej relatívnej vlhkosti. Na obrázku 4.12 je možné vidieť, že charakter krivky odporu pre relatívnu vlhkosť 15% nie je podobný tej ako pre relatívnu vlhkosť 50%. Zo začiatku odpor rástol miernejšie ako pre relatívnu vlhkosť 50%. Následne stúpol výrazne, ale po chvíli začal rásť miernejšie, tak ako na začiatku. Tento proces sa opakoval po celý čas, čo bolo hradlové napätie nastavené na hodnotu -5 V. Po zmene hradlového napätia, ktoré bolo sprevádzané podobne prudkým nárastom odporu pre obe relatívne vlhkosti, elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry klesal miernejšie pri nižšej relatívnej vlhkosti ako pri vyššej relatívnej vlhkosti. Podľa obrázku 4.10 b) je na rozhraní menšia hodnota povrchového potenciálu pri nižšej relatívnej vlhkosti a tým aj rozhranie menej modifikuje vplyv dielektrika na elektrické vlastnosti grafénu.

4.6. Kladné U_G a $RH=50\%$

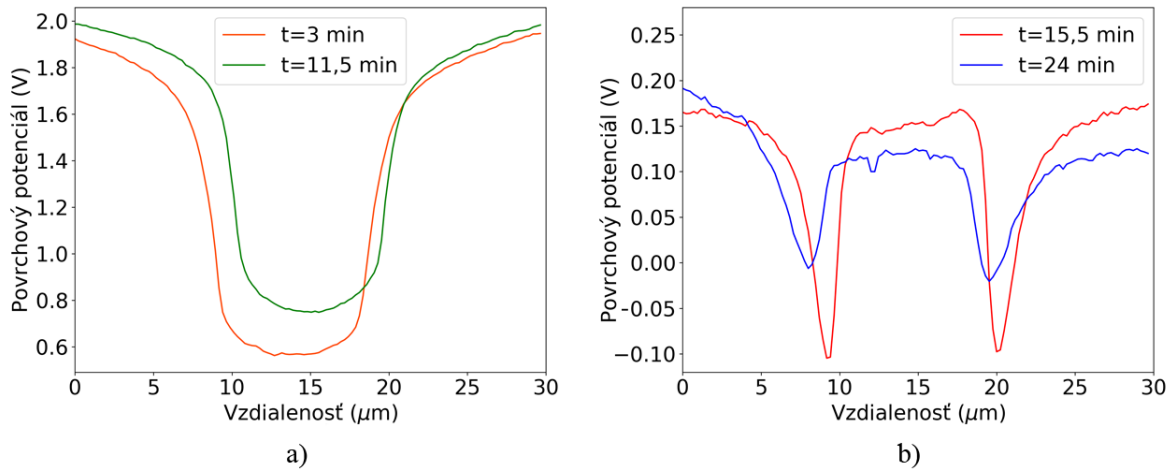
V nasledujúcom experimente sme pozorovali povrchový potenciál grafénovej Hallovej štruktúry pomocou KPFM a zároveň sme merali jej elektrický odpor pri použití kladného hradlového napätia. Počas tohoto experimentu bola relatívna vlhkosť približne 50%. Na začiatku bola nastavené priložené hradlové napätie na hodnotu 0 V. V čase 1 min sme nastavili hradlové napätie na hodnotu 2 V a na takejto hodnote sme ho nechali až po dobu 13,5 min. V tomto čase sme vypli meranie KPFM a zmenili sme hodnotu hradlového napätia z 2 V na 0 V a zapli sme meranie KPFM trvajúce po dobu približne 26 min.



Obr. 4.12: a) Povrchový potenciál v čase od 1-13,5 min. Hradlové napätie nastavené na hodnotu 2 V. b) Povrchový potenciál v čase od 13,5 - 26 min. Hradlové napätie bolo nastavené na hodnotu 0 V.

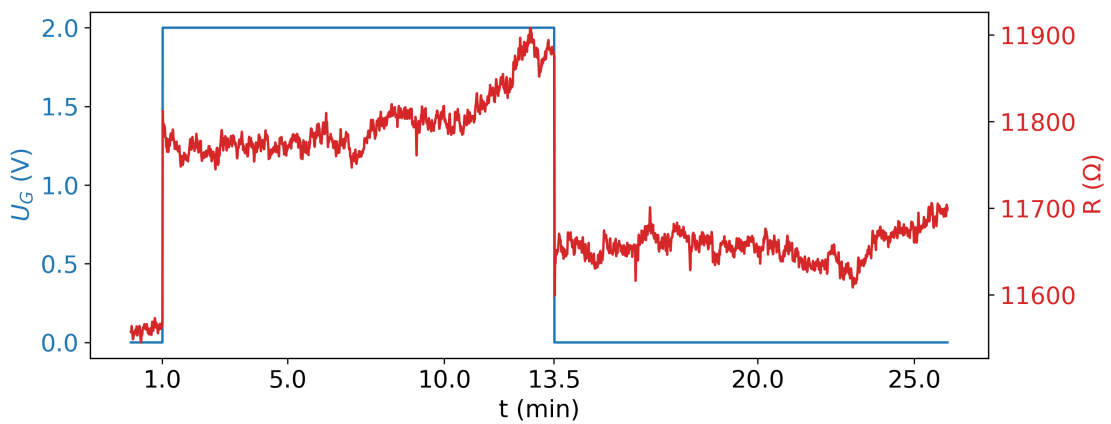
Na obrázku 4.13 a) je možné vidieť, že po priložení hradlového napätia 2 V má vrstva SiO_2 hodnotu povrchového potenciálu približne 2 V. Grafénová Hallova štruktúra má hodnotu povrchového potenciálu približne 0,7 V. Následne po zmene hradlového napätia 2 V na 0 V sme obdržali mapu povrchového potenciálu, ktorý je znázornený na obrázku 4.13 b). Na rozhraní vrstvy SiO_2 a grafénovej Hallovej štruktúry je možné pozorovať, nahromadenie záporného náboja.

Na obrázku 4.14 sú znázornené rezy mapy povrchového potenciálu v určitých časoch. Na obrázku 4.14 a) je možné vidieť, že povrchový potenciál pri hradlovom napätí v čase rástol pre vrstvu SiO_2 aj pre grafénovú Hallovu štruktúru. Zároveň na obrázku 4.14 b) je možné vidieť, že na rozhraní vrstvy SiO_2 a grafénovej Hallovej štruktúry je nahromadený záporný náboj. Je možné vidieť, že v čase sa pri nulovej hodnote hradlového napätia povrchový potenciál na rozhraní zvyšuje, ale pre grafénovú Hallovu štruktúru sa znižuje.



Obr. 4.13: a) Rez mapy povrchového potenciálu počas priloženého hradlového napätia 2 V. b) Rez mapy povrchového potenciálu počas priloženého hradlového napätia 0 V.

Po priložení hradlového napätia z 0 V na 2 V sa elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry výrazne zvýši, čo je znázornené na obrázku 4.15. Následne vidíme mierny pokles odporu, po ktorom nasleduje jeho mierny nárast. Po zmene hradlového sa hodnota elektrického odporu výrazne zníži.



Obr. 4.14: Elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry v čase. Na ľavej osy grafu sú vynesené hodnoty hradlového napätia v čase. Hradlové napätie priložené na grafénovú Hallovu štruktúru je reprezentované modrou krivkou. Na pravej osy sú vynesené hodnoty elektrického odpor v čase. Elektrický odpor je reprezentovaný červenou krivkou.

4.7. Povrchový potenciál a odpor grafénu

Povrchový potenciál, tiež nazývaný ako rozdiel kontaktných potenciálov U_{CPD} je definovaný pomocou vzťahu

$$U_{CPD} = \frac{\phi_{hrot} - \phi_{vzorka}}{e}. \quad (4.1)$$

Počas experimentu sa pre grafén U_{CPD} v čase menilo. Je možné po určitom čase pozorovať rozdiel rozdielu kontaktných potenciálov ΔU_{CPD} . Ak predpokladáme, že výstupná práca hrotu ϕ_{hrot} je konštantná počas celej doby experimentu, pre ΔU_{CPD} platí

$$\Delta U_{CPD} = \frac{E_{Fermi2} - E_{Fermi1}}{e}, \quad (4.2)$$

kde E_{Fermi1} je poloha Fermiho hladiny grafénu v čase 1 a E_{Fermi2} je poloha Fermiho hladiny grafénu v čase 2.

Pomocou hradlového napätia je možné meniť polohu Fermiho hladiny grafénu, čo je možné pozorovať zmenou elektrického odporu grafénu. Zmena polohy Fermiho hladiny grafénu vplyvom hradlového napätia je daná vzťahom

$$E_{Dirac} - E_{Fermi} = -\hbar v_F \text{sign}(U_G - U_G^D) \sqrt{\pi\alpha |U_G - U_G^D|}, \quad (4.3)$$

kde v_F je fermiho rychlosť voľných nosičov náboja grafénu, U_G je priložené hradlové napätie, U_G^D je hradlové napätie, pri ktorom je poloha Fermiho hladiny v Dirakovom bode a $\alpha = \kappa\epsilon_0/et$, kde κ je dielektrická konštanta dielektrika a ϵ_0 permitivita vákua, e je náboj elektrónu a t je hrúbka dielektrika. Predpokladali sme, že grafén, ktorý bol meraný v týchto experimentoch je p-dopovaný, a predpokladáme, že počas celého experimentu, neprekročí Fermiho hladina Dirakov bod a tým sa zjednoduší predchádzajúci vzťah na

$$E_{Dirac} - E_{Fermi} = \hbar v_F \sqrt{\pi\alpha |U_G - U_G^D|}. \quad (4.4)$$

Zo závislosti odporu na hradlovom napätí je možné vidieť, že čím menší je rozdiel $U_G - U_G^D$ tým vyšší je odpor, a tak čím menší je rozdiel $E_{Dirac} - E_{Fermi}$, teda čím je Fermiho hladina bližšie k Dirakovmu bodu tým je elektrický odpor grafénu nižší. Ak sa poloha Fermiho hladiny nachádza po celý čas experimentu v p-oblasti, je elektrický odpor grafénu nepriamo úmerný vzdialenosti polohy Fermiho hladiny od Dirakovho bodu.

Predpokladajme, že na grafén priložíme hradlového napätie U_{G1} pre rozdiel polohy Fermiho hladiny od Dirakovho bodu bude platiť vzťah

$$E_{Dirac} - E_{Fermi1} = \hbar v_F \sqrt{\pi\alpha |U_{G1} - U_G^D|}. \quad (4.5)$$

Tomuto hradlovému napätíu odpovedá určitá hodnota elektrického odporu grafénu R_1 . Priložením hradlového napätia U_{G2} sa zmení rozdiel polohy Fermiho hladiny od Dirakovho bodu.

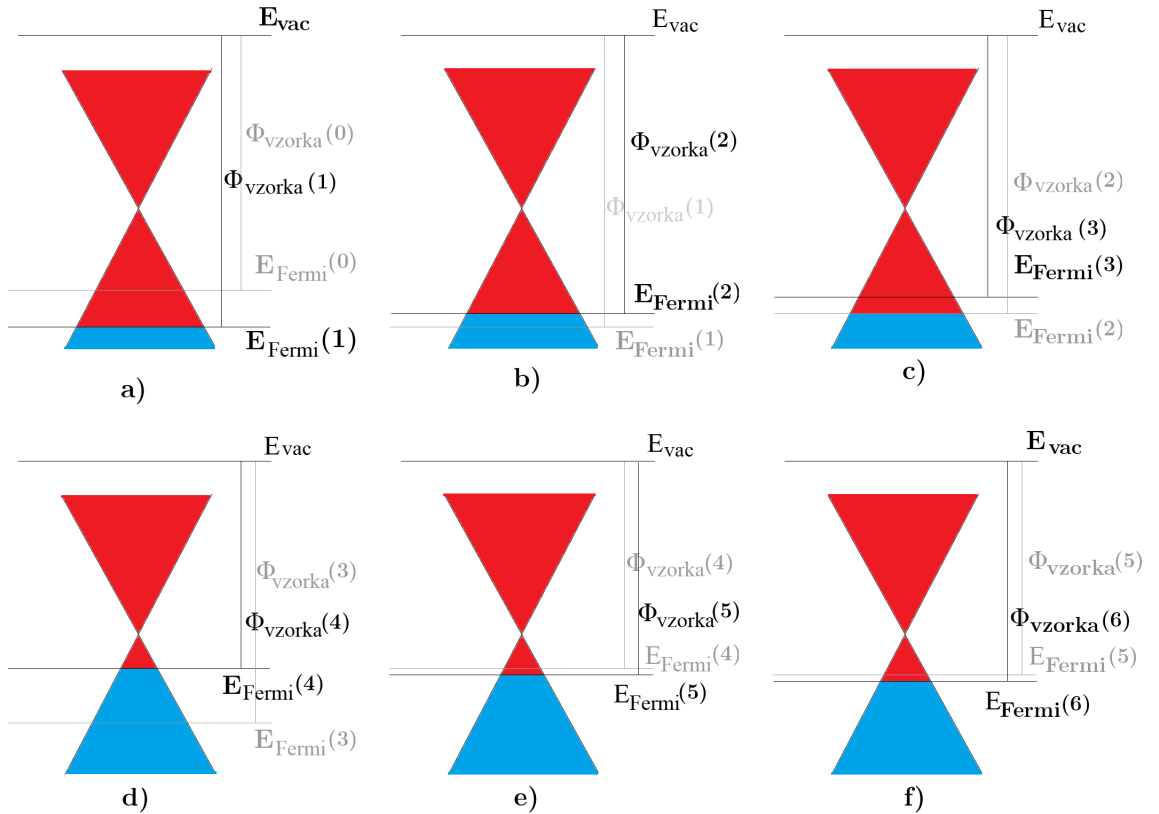
$$E_{Dirac} - E_{Fermi2} = \hbar v_F \sqrt{\pi\alpha |U_{G2} - U_G^D|}. \quad (4.6)$$

Zaroveň so zmenou polohy Fermiho hladiny sa zmení aj odpor na hodnotu R_2 . Rozdielom vyššie uvedených vzťahov dostaneme

$$E_{Fermi1} - E_{Fermi2} = \hbar v_F \sqrt{\pi\alpha} \left(\sqrt{|U_{G2} - U_G^D|} - \sqrt{|U_{G1} - U_G^D|} \right). \quad (4.7)$$

Predpokladajme, že $U_{G2} > U_{G1}$, potom $E_{Fermi2} > E_{Fermi1}$. Zároveň ak predpokladáme, že poloha Fermiho hladiny grafénu je po celý čas v p-oblasti, tak pre odpory platí $R_2 > R_1$. Ak $E_{Fermi2} > E_{Fermi1}$, tak $U_{CPD} > 0$. Naopak ak predpokladáme, že $U_{G2} < U_{G1}$, potom $E_{Fermi2} < E_{Fermi1}$. Zároveň ak predpokladáme, že poloha Fermiho hladiny grafénu je po celý čas v p-oblasti, tak pre odpory platí $R_2 < R_1$. Ak $E_{Fermi2} < E_{Fermi1}$, tak $U_{CPD} < 0$.

Na obrázku 4.15 je ilustračne znázornená zmena polohy Fermiho hladiny grafénu, počas experimentu. Na obrázku 4.15 a) je znázornená zmena polohy Fermiho hladiny po priložení hradlového napätia -5 V. Poloha Fermiho hladiny sa zníži, je ďalej od Diracovho bodu a tým sa zníži aj elektrický odpor. Následne sa zvyšovala poloha Fermiho hladiny, čo je znázornené na obrázkoch 4.15 b) a c), zároveň sa zvyšoval aj odpor aj povrchový potenciál. Na obrázku 4.15 d) je znázornená zmena polohy Fermiho hladiny po priložení hradlového napätia z -5 V na 0 V. Poloha Fermiho hladiny sa zvýši, priblíži sa k Diracovmu bodu, čo je sprevádzané prudkým nárastom elektrického odporu grafénu. Zároveň sa zvýši povrchový potenciál grafénu. Následne na obrázkoch 4.15 e) a f) je znázornené postupné znižovanie polohy Fermiho hladiny grafénu. Počas tohoto znižovania je pozorovaný pokles odporu aj znižovanie povrchového potenciálu grafénu.



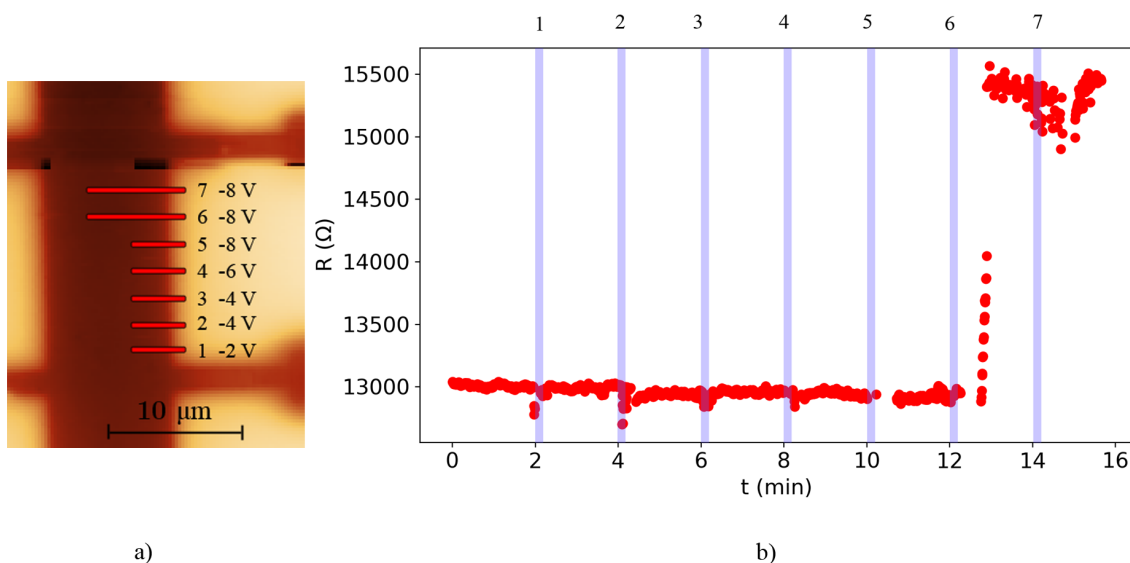
Obr. 4.15: Ilustračne znázornenie zmeny polohy Fermiho hladiny grafénu počas experimentu. E_{vac} je energia vákuua, $\phi_{vzorka}(t)$ je výstupná práca vzorky v čase t a $E_{Fermi}(t)$ je poloha Fermiho hladiny v čase t . a) Zmena polohy Fermiho hladiny a výstupnej práce po zmene hradlového napätia na zápornú hodnotu. b), c) Následna zmena polohy Fermiho hladiny a výstupnej práce pri priloženom hradlovom napätí. d) Zmena polohy Fermiho hladiny a výstupnej práce po zmene hradlového napätia na 0 V. e), f) Následna zmena polohy Fermiho hladiny a výstupnej práce pri nulovom hradlovom napätí.

4.8. Vplyv lokálnej anodickej oxidácie na odpor grafénu

V nasledujúcom experimente sme pozorovali, aký vplyv má lokálna anodická oxidácia na elektrický odpor grafénovej Hallovej štruktúry. Pomocou LAO bol modifikovaný povrch grafénu vytvorením štruktúr v tvare úsečiek. Pre LAO boli použité Si hroty NSG10/Au pokryté vrstvou zlata. Rýchlosť oxidácie bola $0,4 \mu\text{ms}^{-1}$. Na obrázku 4.16 a) je znázorená dĺžka štruktúr a zároveň napätie na hrote, ktoré bolo použité pri vytvaraní daných štruktúr. Úsečky 1-5 majú dĺžku $3 \mu\text{m}$ a úsečky 6-7 majú dĺžku $6 \mu\text{m}$. Úsečky sú od seba vzdialené $2 \mu\text{m}$.

Počas vytvárania štruktúr sme merali elektrický odpor grafénu. Po vytvorení prvej úsečky sme čakali približne 2 min. Následne sme začali vytvárať ďalšiu úsečku. Takýmto spôsobom prebiehala tvorba všetkých úsečiek.

Na obrázku 4.16 b) je znázornený elektrický odpor v čase počas vytvárania úsečkových štruktúr pomocou LAO. Zvyslé čiary v grafe znázorňujú časovú dobu, kedy boli vykonávané jednotlivé štruktúry. Na grafe je možné vidieť, že pri kratších úsečkách sa elektrický odpor nemeneil a to aj pri hodnote napätia na hrote -8V . Ak sme pri napätí na hrote -8V vytvorili dlhšiu úsečku, elektrický odpor grafénu sa zvýšil o 20%. Ak sme znova vytvorili ďalšiu dlhšiu úsečku (7) s napätím na hrote -8V elektrický odpor sa už nezmenil.



Obr. 4.16: a) Grafén, na ktorom sú vytvorené úsečky v tvare úsečky pomocou LAO. Číslo značí poradie, v ktorom boli dané štruktúry vytvárané. Vedľa poradia je znázornené napätie na hrote počas LAO. b) Odpor grafénu počas vytvárania štruktúr pomocou LAO.

5. Záver

Súbežné meranie povrchového potenciálu pomocou KPFM a transportnej odozvy bolo merané na grafénovej Hallovej štruktúre. Po priložení záporného hradlového napätia prudko klesol odpor grafénu. Následne sa povrchový potenciál zvyšoval a odpor grafénu mierne rástol. Po zmene hradlového napätia na hodnotu 0 V sa povrchový potenciál začal v čase znižovať a odpor grafénu po prudkom náraste začal klesať. S vyššou RH sa povrchový potenciál v čase menil výraznejšie a odpor grafénu pri priloženom hradlovom napätí klesal pomalšie. Po priložení kladného hradlového napätia odpor grafénu prudko narástol. Následne sa povrchový potenciál v čase znižoval a elektrický odpor rástol. Po priložení hradlového napätia na 0 V sa povrchový potenciál grafénu taktiež znižoval.

Pri zmene hradlového napätia na 0 V je možné pozorovať nahromadený náboj na rozhraní medzi vrstvou SiO_2 a grafénovou Hallovou štruktúrou. Pri zápornom napätí sa nahromadil kladný náboj a pri kladnom napätí záporný náboj. Predpokladal som, že nahromadený náboj na rozhraní modifikuje vplyv hradlového napätia na grafén cez vrstvu SiO_2 .

Povrchový potenciál grafénu je funkciou jeho výstupnej práce a povrchový potenciál SiO_2 závisí na povrchovom zachytenom náboji. Zmenou polohy Fermiho hladiny sa zmení vystupná práca grafénu a tým aj povrchový potenciál. Zároveň zmenou polohy Fermiho hladiny grafénu sa zmení jeho elektrický odpor. Zmena povrchového potenciálu grafénu je sprevádzaná zmenou elektrického odporu grafénu.

Pomocou LAO bol povrch grafénu modifikovaný vytvorením štruktúr v tvare úsečiek. Pre úsečky o veľkosti $3 \mu\text{m}$ sa pre napätie na hrote -2 V, -4 V, -6 V a -8 V nezmenila transportná odozva grafénu. Odpor grafénu sa zmenila v prípade, keď úsečka mala väčšiu veľkosť $6 \mu\text{m}$ s napätím na hrote -8 V a skoro prerušila celý vodivý kanál grafénu. Transportná odozva grafénu sa zvýšila o 20%.

Práca ukázala, že šírenie náboja v okolí grafénového senzoru môže výrazne meniť jeho transportnú odozvu a vytvárať pri meraní hysterezie. Pri praktickom použití grafénových senzorov v usporiadaní polom riadeného tranzistoru je treba tento vplyv brať v úvahu, alebo ho eliminovať prostredníctvom hydrofóbnej úpravy okolného oxidu kremičitého.

Literatúra

- [1] TORRES, L. E. F. F., ROCHE, S. and CHARLIER, C.-J.: *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. New York: Cambridge University Press, 2014. 409 p. ISBN 978-1-107-03083-1.
- [2] KOMRSKA, J.: *Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze: přednášky pro 3. ročník oboru "Fyzikální inženýrství" a 4. ročník oboru "Přesná mechanika a optika" na Fakultě strojího inženýrství VUT v Brně*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2007. 242 p. ISBN 978-80-214-3532-2.
- [3] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, vol. 306, p. 666-669.
- [4] BHUYAN, M., *et al.*: Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 2016, vol. 6, p. 65-83.
- [5] CHEN, X., *et al.*: Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 2015, vol. 210, p. 95-108. ISSN 03796779.
- [6] NETO, A. H. C., *et al.*: The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 8, p. 110-155. ISSN 00346861. DOI:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [7] GEIM, A. K., NOVOSELOV K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, p. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [8] IHN T.: *Semiconductor Nanostructures*. New York: Oxford University Press Inc., 2010. 545 p. ISBN 978-0-19-953442-5.
- [9] GEORGAKILAS, V.: *Functionalization of Graphene*. Wiley-VCH Verlag, 2014. DOI:10.1002/9783527672790.
- [10] PEI, S. a CHENG H.-M.: *The reduction of graphene oxide*. *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 3210-3228. DOI:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [11] NOURBAKHS, A., *et al.*: Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology*, 2010, vol. 21. DOI: 10.1088/0957-4484/21/43/435203.
- [12] HUANG, H., *et al.*: Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111. DOI: 10.1063/1.3694665.
- [13] SON, J., *et al.*: Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor. *Nature Communications*, 2016, vol. 7. DOI: 10.1038/ncomms13261 (2016).
- [14] MEYER, E.: Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 1992, vol. 41. DOI: 10.1016/0079-6816(92)90009-7.
- [15] MIRONOV, V.: *Fundamentals of scanning probe microscopy*, 2004, Nizhny Novgorod, The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures.

- [16] GRACIA, R.: Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surface Science Reports*. 47. 197-301. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00077-8.
- [17] GIESSIBL, F. J.: Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 2003, vol. 75. DOI:10.1103/RevModPhys.75.949.
- [18] MELITZ, W.: Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 2011, vol. 66. DOI:10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- [19] PRYKRIL, V.: *In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafenových Halloových strukturách*. Brno, 2019, Bakalářská práce (Bc.). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 45 s.
- [20] HONGYUAN, L., et al.: *Electrode-Free Anodic Oxidation Nanolithography of Low-Dimensional Materials*. *Nano Letters*, 2018, 18 (12), 8011-8015, DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04166
- [21] HUO, F., et al.: *Polymer pen lithography*. *Science*. 2008, 321(5896):1658-60. DOI: 10.1126/science.1162193.
- [22] RANI, E., WONG, L.S.: *High-Resolution Scanning Probe Nanolithography of 2D Materials: Novel Nanostructures* *Advanced Materials Technologies*. 2019, 4, 1-13. DOI:10.1002/admt.201900181.
- [23] GARCIA R., MARTINEZ R.V., MARTINEZ J.: *Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies*. *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 29-38. DOI: 10.1039/b501599p.
- [24] XIE, X.N., CHUNG, H.J. et. al.: *Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography*. *Materials Science and Engineering R, Reports* 54 (1-2) : 1-48. DOI:10.1016/j.mser.2006.10.001.
- [25] ALEKSEEV, P.A., BORODIN, B.R., DUNAEVSKII, M.S. et al. *Local Anodic Oxidation of Graphene Layers on SiC*. *Tech. Phys. Lett.* 44, 381–383 (2018) DOI:10.1134/S1063785018050024.
- [26] DEGATA, J.A. et al.: *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*. *Applied Physics Letters*, 56, 2001-2003. DOI:10.1063/1.102999.
- [27] DAY H.C., ALLEE D.R.: *Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscopy*. *Applied Physics Letters*, 1993, 62, 2691-2693. DOI:10.1063/1.109259.
- [28] MASUBUCHI S. et al.: *Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope* *Applied Physics Letters*, 2009, 94, 082107. DOI: 10.1063/1.3089693.
- [29] MASUBUCHI S. et al.: *Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene*. *Nano Letters*, 2011, 11, 4542–4546. DOI: 10.1021/nl201448q.

LITERATÚRA

- [30] ARAI M. et al.: *Fabrication of 10-nm-scale nanoconstrictions in graphene using atomic force microscopy-based local anodic oxidation lithography*. Jpn. J. Appl. Phys., 2015, 54, 04DJ06. DOI:10.7567/JJAP.54.04DJ06.
- [31] SWART Z. H., et al.: *Characterizing the local oxidation nanolithography on highly oriented pyrolytic graphite*. Nanotechnology, 2019, 30. DOI:10.1088/1361-6528/ab1181.
- [32] HONG, Y.-Z. et al.: *Local oxidation and reduction of graphene*. Nanotechnology, 2017, 28. DOI:10.1088/1361-6528/aa802d.
- [33] WHITENER K. E. Jr.: *Review Article: Hydrogenated graphene: A user's guide* Journal of Vacuum Science & Technology A, 36, 2108. DOI:10.1116/1.5034433.
- [34] ELIAS, D. C.: *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*. Science, 2009, 323. DOI:10.1126/science.1167130.
- [35] BYUN, I.-S.: *Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation*. ACS Nano 2011, 5, 8, 6417-6424. DOI:10.1021/nn201601m.
- [36] SUDA R. et al.: *Nanoscale mechanical scratching of graphene using scanning probe microscopy*. 2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC), Singapore, 2013, pp. 285-287. DOI: 10.1109/INEC.2013.6466024.
- [37] TRIPSKÝ, A.: *Studium šíření elektrického náboje na izolujícím povrchu pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie při různých relativních vlhkostech*. Brno, 2018, Bakalářská práce (Bc.). VUT, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2018-06-21.
- [38] OSTHOFF R. C., KANTOR S. W.: Organosilazane compounds. In *Inorganic Syntheses*. 1957, McGraw-Hill Book Company, Volume 5.
- [39] LAFKIOTI M., et al.: Graphene on a Hydrophobic Substrate: Doping Reduction and Hysteresis Suppression under Ambient Conditions. *Nano Letters*. 2010, vol. 10, p.1149-1153.
- [40] CHOWDHURY et al.: Enhancement of graphene field-effect transistor by surface treatment *14th IEEE International Conference on Nanotechnology*. 2014. DOI: 10.1109/NANO.2014.6968125
- [41] YEH et al.: High-performance and high-sensitivity applications of graphene transistors with self-assembled monolayers *Biosensors and Bioelectronics*. 2016, vol. 77. DOI:10.1016/j.bios.2015.10.078.
- [42] SCHEDIN F., et al.: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*., vol. 6(9). DOI:10.1038/nmat1967.
- [43] GHOSH A., et al.: NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphenes. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2009, vol. 4. DOI: 10.1080/17458080903115379.

- [44] SMITH A. D., et al.: Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 2015, vol. 7. DOI: 10.1039/C5NR06038A.
- [45] CHEN, C. M., et al.: Fabrication of Humidity Sensor Based on Bilayer Graphen. *Electron Device Lett.*, 2014, vol. 35, DOI: 10.1109/LED.2014.2310741.
- [46] FAN X., et al.: Humidity and CO₂ gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 2018, vol. 127, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.038>.
- [47] POPOV V., et al.: Graphene-based humidity sensors: The origin of alternating resistance change. *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, DOI: 10.1088/1361-6528/aa7b6e
- [48] KEHAYAS, C. E. et al.: *Kelvin probe microscopy and electronic transport measurements in reduced graphene oxide chemical sensors*. *Nanotechnology*, 2013, 24.
- [49] WILLKE, P. et al.: *Local transport measurements in graphene on SiO₂ using Kelvin probe force microscopy*. *Carbon*, 2016, 102, 470-476. DOI:10.1016/j.carbon.2016.02.067.
- [50] NAGHDI S., SANCHCEZ-ARRIAGA G., RHEE k. Y.: Tuning the work function of graphene toward application as anode and cathode *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, vol. 805, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.187.
- [51] SAMADDAR S., et al.: Equal variations of the Fermi level and work function in graphene at the nanoscale. *Nanoscale*. vol 8(33). DOI:10.1039/c6nr04606a.
- [52] KONECNY M., 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, vol. 10, p. 11987-11994

6. Zoznam použitých skratiek a symbolov

v_F	Fermiho rychlosť.
e	Elementárny náboj.
AFM	Mikroskopia atomárnych síl.
KPFM	Kelvinova sondova silova mikroskopia.
U_{CPD}	Rozdiel kontaktných potenciálov.
U_G	Hradlové napätie.
CVD	Chemická depozícia z plynnej fázy.
RH	Relatívna vlhkosť.