

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝROBA NANOSTRUKTUR NA GRAFENU POMOCÍ AFM MECHANICKÉ LITOGRAFIE A POZOROVÁNÍ JEJICH ELEKTRONICKÉ ODEZVY

FABRICATION OF NANOSTRUCTURES ON GRAPHENE USING AFM MECHANICAL LITHOGRAPHY AND OBSERVATION OF THEIR ELECTRONIC RESPONSE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Peter Belko

AUTHUR

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

BRNO 2023



Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Peter Belko
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
Akademický rok:	2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Výroba nanostruktur na grafenu pomocí AFM mechanické litografie a pozorování jejich elektronické odezvy

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je slibným materiálem pro nanoelektronické součástky, především senzory, biosenzory, fotodetektory, Hallovy sondy a možná i komponenty budoucích kvantových počítačů. To je dáno tím, že grafen oproti klasickým polovodičovým materiálům vykazuje vyšší pohyblivost nosičů náboje, má možnost změny typu nosičů náboje přiložením vnějšího elektrického pole, je biokompatibilní, má nízký elektronický šum a vysoký spinový dekoherenční čas. Aby však grafen bylo možné připravit do vhodného tvaru nanozařízení, je třeba používat litografické techniky. Protože klasická optická litografie má nízké rozlišení a elektronová litografie ovlivňuje podložní izolační substrát, bude v rámci této práce testována a pro tvarování grafenu využita metoda mechanické litografie pomocí hrotu AFM. Aby se ověřila účinnost takového tvarování, bude přímo monitorována transportní odezva a rozložení povrchového potenciálu na funkčním zařízení umístěném na grafenovém Hall baru.

Cíle bakalářské práce:

- 1. Proveďte rešerši uvedené problematiky.
- 2. Připravte vhodné Hall bary mikrometrových rozměrů v uspořádání FET.
- 3. Proveďte výrobu následujících litografických struktur pomocí mechanické litografie
- a. jednoduché přerušení,
- b. mnohonásobné přerušení,
- c. plošné přerušení,
- d. zúžení (tvar kvantového bodového kontaktu).
- Testujte izolační účinnost bariér a šíření náboje ve vyrobených strukturách pomocí souběžného měření transportu a KPFM.

Seznam doporučené literatury:

CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. Reviews Of Modern Physics [online]. American Physical Society, 2009, 81(1), 109-162 [cit. 2020-10-22]. ISSN 0034-6861.

VASIĆ, Borislav, Markus KRATZER, Aleksandar MATKOVIĆ, et al. Atomic force microscopy based manipulation of graphene using dynamic plowing lithography. Nanotechnology [online]. 2013, 24(1), 015303 [cit. 2020-10-22]. ISSN 0957-4484.

KONEČNÝ, Martin, Miroslav BARTOŠÍK, Jindřich MACH, et al. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. ACS applied materials & interfaces [online]. 2018, 10(14), 11987-11994 [cit. 2020-1022]. ISSN 19448244.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D. děkan fakulty

ABSTRAKT

Grafén je vďaka vysokej citlivosti na prítomnosť adsorbantov, nízkemu teplotnému šumu a biokompatibilite vhodným materiálom pre budúce senzory a biosenzory. Táto práca sa zaoberá laterálnym tvarovaním grafénu na SiO₂ pomocou mechanickej litografie mikroskopom atomárnych síl. Takto vytvorené bariéry vykazujú odpor rádovo v stovkách G Ω a sú použiteľné pre tvorbu nanosenzorov. Šírenie náboja je v práci študované pomocou súbežného merania Kelvinovej sondovej silovej mikroskopie a makroskopického transportného merania pri rôznych vlhkostiach, čo odpovedá reálnym podmienkam skutočných atmosférických, resp. v roztoku pracujúcich senzorov a biosenzorov.

SUMMARY

Graphene is a suitable material for future sensors and biosensors due to its high sensitivity to the presence of adsorbents, low thermal noise, and biocompatibility. This work focuses on the lateral shaping of graphene on SiO₂ using atomic force microscope-based mechanical lithography. The created barriers exhibit resistances on the order of hundreds of G Ω and are applicable for nanosensor fabrication. Charge propagation is studied in this work through concurrent measurements of Kelvin probe force microscopy and macroscopic transport measurements at various humidities, corresponding to real conditions of atmospheric or solution-based sensors and biosensors.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

grafén, AFM, KPFM, mechanická litografia, transportné vlastnosti, atmosférické podmienky

KEY WORDS

graphene, AFM, KPFM, mechanical lithography, transport phenomena, atmospheric conditions

BELKO, Peter. Výroba nanostruktur na grafemu pomocí AFM mechanické litografie a pozorování jejich elektronické odezvy. Brno, 2023. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Bartošík Ph.D.

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu na tému *Výroba nanostruktur na grafemu pomocí AFM mechanické litografie a pozorování jejich elektronické odezvy* vypracoval samostatne pod odborným vedením doc. Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D. s použitím materiálov uvedených v zozname literatúry.

V prvom rade by som sa chcel poďakovať svojmu vedúcemu doc. Ing. Miroslavovi Bartošíkovi za odborné vedenie, ochotu, trpezlivosť, užitočné rady a čas venovaný počas spracovania tejto bakalárskej práce. Ďalej by som sa chcel poďakovať Ing. Martinovi Konečnému Ph.D. a Bc. Linde Supalovej za vecné pripomienky a pomoc pri meraní a príprave vzoriek. Na záver by som sa chcel poďakovať svojim rodičom, blízkym a kamarátom za podporu a pomoc počas doterajšieho štúdia aj pri písaní tejto práce.

Obsah

1	Úvod	12
2	Teoretická časť	13
	2.1 Grafén	13
	2.2 Elektronické vlastnosti grafénu	14
	2.3 Mikroskopia atomárnych síl	15
	2.3.1 Kontaktný mód	15
	2.3.2 Bezkontaktný mód	16
	2.3.3 Poklepový mód	16
	2.4 Litografia AFM	17
	2.4.1 Mechanická litografia	17
	2.4.2 Lokálna anodická oxidácia	17
	2.4.3 Lokálna katodická hydrogenácia	17
	2.5 Kelvinova sondová silová mikroskopia	18
3	B Rešerš	20
3	Rešerš3.1 Metódy AFM litografie	20
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 	20 20
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 	20 20 20 22
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia 	20 2020202222
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia 3.2 Transportné vlastnosti grafénu 	20 20 20 22 22 22 23
3	 Rešerš	20 20 20 22 22 22 23 24
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia 3.2 Transportné vlastnosti grafénu Experimentálna časť 4.1 Príprava Hallovej štruktúry 	20 20 20 22 22 23 24 24
3	 Rešerš	20 20 20 22 22 22 23 24 24 24 25
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia 3.2 Transportné vlastnosti grafénu Experimentálna časť 4.1 Príprava Hallovej štruktúry 4.2 Základné experimentálne usporiadanie 4.3 Nemodifikovaná grafénová Hallova štruktúra 	20 20 20 22 22 23 24 24 25 26
4	 Rešerš	20 20 20 22 22 22 23 24 24 24 24 24 25 26 27
3	 Rešerš 3.1 Metódy AFM litografie. 3.1.1 Mechanická litografia 3.1.2 Lokálna anodická oxidácia 3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia 3.2 Transportné vlastnosti grafénu. Experimentálna časť 4.1 Príprava Hallovej štruktúry 4.2 Základné experimentálne usporiadanie. 4.3 Nemodifikovaná grafénová Hallova štruktúra 4.4 Jednoduché prerušenie grafénovej Hallovej štruktúry 4.5 Viacnásobné prerušenie grafénovej Hallovej štruktúry 	20 20 20 22 22 22 23 24 24 24 24 24 25 26 27 27 21

	4.7 Zúženie grafénovej Hallovej štruktúry	35
5	Záver	, 38
6	Literatúra	, 39
7	Zoznam skratiek použitých skratiek a symbolov	. 44

1 Úvod

Ľudstvo od nepamäti pracovalo na vývoji nových materiálov, používaných v rôznych podmienkach a odvetviach, ktoré mali nahradiť tie doterajšie. V dnešnom svete nanotechnológií je toto odhodlanie väčšie najmä kvôli náročnosti jednotlivcov a ich túžbe objavovať nepoznané.

Nové techniky a metódy výroby umožnili vznik rôznych materiálov s výhľadom skúmania a testovania ich skutočného potenciálu. Prelom v tomto smere predstavujú rôzne priekopnícke 2D materiály, medzi ktoré patrí aj grafén. Ten sa od svojho objavu v roku 2004 stal veľmi obľúbeným a vhodným materiálom pre mnohé výskumné skupiny pre jeho špecifické vlastnosti, ako vysoká pohyblivosť nosičov náboja, vysoký pomer povrchu k objemu, vysoká tepelná vodivosť či biokompatibilita.

K skúmaniu 2D materiálov je dnes možné použiť celú radu či už deštruktívnych, alebo nedeštruktívnych techník. Mikroskopia atomárnych síl (AFM, z angl. atomic force microscopy) je výnimočná vďaka možnosti najprv grafén lokálne modifikovať, čo môže byť užitočné pri vytváraní rozmanitých nanoštruktúr, a následne trojrozmerne zobraziť, či už povrch materiálu, alebo jeho ďalšie požadujúce vlastnosti. Rôzne typy elektronických vlastností je možné skúmať aj pomocou AFM a jej pridružených techník ako elektrostatická silová mikroskopia (EFM, z angl. electrostatic force microscopy), Kelvinova sondová silová mikroskopia (KPFM, z angl. Kelvin probe force microscopy) alebo vodivá mikroskopia atomárnych síl (C-AFM, z angl. conductivie atomic force microscopy.

Každá vlastnosť grafénu ponúka nové pole pôsobnosti najmä v elektronike a nanoelektronike. Vďaka vysokej vodivosti, pevnosti a transparentnosti môže nájsť uplatnenie v optoelektronike s možnosťou využitia v dotykových displejoch, LCD, LED či solárnych paneloch. Je ideálnym kandidátom na výrobu špeciálnych elektronických súčiastok, napríklad elektrickým poľom ovládaných tranzistorov, vysokokapacitných batérií alebo frekvenčných zosilňovačov, ktoré však môžu byť pokryté ochranným rezistom. K využitiu v senzoroch a biosenzoroch je však nutné pracovať s grafénovými zariadeniami pri okolitej teplote, vlhkosti či tlaku. Preto je vhodné preskúmať možnosti využitia AFM pri výrobe a meraní elektronických nanosenzorov na báze grafénu v atmosférických podmienkach a pri zvýšenej vlhkosti.

2 Teoretická časť

2.1 Grafén

Uhlík ako jeden z najuniverzálnejších chemických prvkov je schopný vytvárať najrozmanitejšie zoskupenia od takých, ktoré sú povedomé už niekoľko desaťročí po tie najnovšie. Schopnosti tvoriť jednoduché, dvojité či trojité väzby vďačí za svoje jedinečné vlastnosti v jednotlivých štruktúrach. Nielenže je základným kameňom organizmov ako takých, navyše je aj rozšírený v anorganických zlúčeninách.



Obrázok 2.1: a) Bravaisova mriežka s bázovými vektormi \vec{a}_1 a \vec{a}_2 . b) Odpovedajúca reciproká mriežka s bázovými vektormi \vec{b}_1 a \vec{b}_2 , prevzaté a upravené z [1].

Grafén je označenie jednej vrstvy uhlíku usporiadanej do šesťuholníkového vzoru, pripomínajúceho voštinové usporiadanie. V reálnom priestore môžeme hexagonálnu mriežku rozdeliť na dve trojuholníkové podmriežky tvorené jedným bázovým atómom uhlíka A alebo B. Elementárnu bunku vytvorí dvojica vektorov \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}),$$
 (1)

ktorým v reciprokom priestore odpovedajú translačné vektory,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}),$$
 (2)

kde $a \approx 1,42$ Å je vzdialenosť dvoch susedných atómov uhlíka. Znázornenie oboch mriežok je zobrazené na obrázku 2.1.

2.2 Elektronické vlastnosti grafénu

Jednotlivé atómy uhlíka sú v hexagonálnej štruktúre viazané tromi σ kovalentnými väzbami, tvorenými sp² zhybridizovanými orbitálmi. Nezhybridizovaný 2p_z orbitál smeruje kolmo na vrstvu a nie je viazaný. Elektróny podieľajúce sa na π väzbe hrajú podstatnú úlohu pri vzniku valenčného a vodivostného pásu. Tie sa priamo dotýkajú v bodoch K, K', ktoré sa nazývajú Diracove body. V okolí týchto bodov je pre grafén typická lineárna disperzná závislosť, viditeľná na obrázku 2.2, na základe ktorej je grafén nazývaný aj ako polovodič s nulovou šírkou zakázaného pásu.



Obrázok 2.2: Disperzná závislosť grafénu v šesťuholníkovej mriežke. Napravo priblíženie zobrazuje štruktúru Diracovho kužeľa v blízkosti Fermiho hladiny, prevzaté z [2].

Dopovaním grafénu rôznymi prímesami sa dá zabezpečiť posun Fermiho hladiny, čo vedie k zmene počtu nosičov náboja. V reálnej elektronike je posun Fermiho hladiny sprostredkovaný aplikovaním hradlového napätia. Nedopovaný grafén má hladiny Fermiho energie prechádzajúce Diracovým bodom. Vychýlenie Fermiho hladiny do valenčného (vodivostného) pásu stanoví aplikácia kladného (záporného) hradlového napätia. Zmenou polarity napätia je tak možné prechádzať medzi stavmi, keď väčšinovými nosičmi náboja sú diery (p–dopovanie) a tými, kde dominujú elektróny (n–dopovanie).

2.3 Mikroskopia atomárnych síl

Vzniku mikroskopu atomárných síl predchádzal objav rastrovacieho tunelového mikroskopu z roku 1981. Fyzici Gerd Binnig a Heinrich Rohrer vyvinuli pokročilý prístroj na zobrazovanie povrchov materiálov pomocou mimoriadne ostrého vodivého hrotu, kde pri dostatočnom priblížení hrotu k povrchu vzorky a privedení vhodného napätia je meranou veličinou tunelovací prúd [3]. Tento ich počin nadobudol takú dôležitosť, že bol ocenený aj Nobelovou cenou v roku 1986. Avšak jediným nedostatkom bolo, že predmetom štúdia mikroskopu môžu byť len vodivé materiály. Túto nedokonalosť vyriešil práve mikroskop atomárnych síl, kde namiesto tunelovacieho prúdu medzi hrotom a povrchom vzorky sú skúmané medziatomárne sily. Interakciu medzi dvoma neutrálnymi atómami, ktoré sú vo vzdialenosti r od seba, popisuje Lennard-Jonesov potenciál

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right),\tag{3}$$

kde ϵ odpovedá hĺbke potenciálovej jamy a r_0 vzdialenosť atómov, pri ktorej je potenciálna energia nulová. Prvý člen vyjadruje odpudivé interakcie medzi atómami na základe Pauliho vylučovacieho princípu a druhý člen zase príťažlivé van der Waalsove sily.

Ostrý hrot, ideálne s rozmermi jediného atómu, je pripevnený na ohybnom ramienku, ktoré má nižšiu hodnotu konštanty tuhosti ako je jej efektívna hodnota medzi dvoma atómami [4]. Vďaka ohybu ramienka je možné merať interakciu medzi hrotom a povrchom a to tak, že laserový lúč dopadá na ramienko a jeho odraz je zachytený na fotodióde, ktorá je rozdelená na štyri časti. Akékoľvek vychýlenie ramienka sa tak prejaví na posune odrazeného laserového bodu na fotodióde, čo má za následok zmenu amplitúdy signálu v jednotlivých kvadrantoch. Tento systém je schopný rozlíšiť zmenu vychýlenia a skrútenia menšiu ako 0,1 nm [5].

2.3.1 Kontaktný mód

Mikroskopia atomárnych síl môže byť použitá v rôznych konfiguráciách, a to v kontaktnom, bezkontaktnom a poklepovom móde v závislosti na požiadavkách používateľa. Pri kontaktnom móde sa hrot mikroskopu priamo dotýka povrchu vzorky. Topografia povrchu je tak prejavom ohnutia ramienka, ktoré je spôsobené odpudivou silou. Súčasne je možné merať rozloženie náboja vodivej vzorky či rozloženie trecích síl. Kontaktný mód je možné použiť v dvoch rôznych nastaveniach, a to v režime konštantnej výšky alebo konštantnej sily.

V režime konštantnej výšky je nastavená rovnovážna vzdialenosť medzi hrotom a povrchom vzorky, pričom pri rastrovaní povrchu je ohyb ramienka úmerný odpudivej sile. Z priestorového rozloženia síl je následne možné znázorniť výškový profil vzorky.

Pre režim konštantnej sily zostáva ohnutie ramienka konštantné vďaka systému spätnej väzby, ktorý koriguje vertikálnu pozíciu hrotu pomocou piezokryštálov, na ktorých je ramienko uchytené. Na základe informácií zo systému so spätnou väzbou je zobrazený povrch vzorky.

2.3.2 Bezkontaktný mód

Pri bezkontaktnom móde je ramienko s hrotom vzdialené od vzorky a osciluje na rezonančnej frekvencii bez toho, aby došlo ku kontaktu s jej povrchom. Na hrot však stále pôsobia sily ďalekého dosahu (predovšetkým van der Waalsove sily), ktoré spôsobia zmenu amplitúdy (AM mód) alebo rezonančnej frekvencie kmitov ramienka (FM mód). V oboch prípadoch je získaný signál posielaný do systému spätnej väzby, ktorý udržiava hodnotu amplitúdy alebo rezonančnej frekvencie konštantnú upravovaním vzdialenosti hrotu od povrchu vzorky.

V bezkontaktnom móde dochádza k minimálnej interakcii hrotu s povrchom vzorky, vďaka čomu je životnosť hrotu podstatne dlhšia ako pri kontaktnom móde. Na druhej strane k zlepšeniu rozlíšenia v bezkontaktnom režime je nutné zvýšiť citlivosť na sily ďalekého dosahu, k čomu sú potrebné vysoko výkonné ovládacie prvky systému spätnej väzby [6].

2.3.3 Poklepový mód

Nevýhodou kontaktného módu je skutočnosť, že hrot je po celý čas v priamom kontakte s povrchom vzorky, čo vedie v jeho neustálemu opotrebovávaniu. Na druhej strane, aby výsledné zobrazenie povrchu vzorky v bezkontaktnom móde malo potrebné rozlíšenie, je požadovaná nízka hodnota amplitúdy kmitov (rádovo v jednotkách nanometrov [4]). V poklepovom móde sú kmity ramienka taktiež budené na hodnotu rezonančnej frekvencie, avšak amplitúda kmitov už môže dosahovať rozsiahlejšie veľkosti (10 – 100 nm). Navyše dochádza ku kontaktu hrotu s povrchom vzorky raz za periódu kmitov, z čoho je možné získať informáciu o fázovom posune, ktorý pridáva ďalšie údaje charakteristiky materiálu [7], [8].

2.4 Litografia AFM

Zvyšujúce sa požiadavky priemyselného sektora vyžadujú čoraz novšie a komplikovanejšie výrobné postupy zariadení malých rozmerov. Veľký potenciál v tomto smere majú metódy úpravy povrchu materiálu pomocou hrotu AFM, vďaka svojej rýchlosti, spoľahlivosti a reprodukovateľnosti.

2.4.1 Mechanická litografia

Princípom mechanickej litografie je priama interakcia povrchu vzorky s hrotom AFM, ktorý môže pracovať v dvoch konfiguráciách. Prvou je statický mód, kde je na ramienko hrotu vyvinutá veľká prítlačná sila, čo pri rastrovaní spôsobuje odstraňovanie atomárnych vrstiev substrátu. Druhým prípadom je mód dynamický, kde hrot pracujúci v poklepovom móde kmitá s dostatočne veľkou amplitúdou, aby došlo k modifikácii povrchu vzorky [9], [10]. Výsledkom oboch techník je vytvorená viditeľná drážka, pričom jej hĺbka korešponduje s počtom odstránených vrstiev. Pri použití mechanickej litografie musí hrot AFM disponovať veľkou tvrdosťou, aby nedošlo k jeho poškodeniu. Navyše ramienko musí dostatočne tuhé, pre efektívne prenesenie prítlačnej sily na hrot.

2.4.2 Lokálna anodická oxidácia

Lokálna anodická oxidácia (LAO, z angl. local anodic oxidation) sa už od svojich počiatkov čoraz viac stáva atraktívnou technikou modelovania rôznorodých zariadení nanometrových rozmerov. LAO funguje na princípe privedenia záporného napätia na hrot mikroskopu atomárnych síl, ktoré vďaka jeho ostrosti vyvolá na špičke silné elektrické pole. Keďže sa hrot nachádza v tesnej blízkosti povrchu vzorky, molekuly vody H₂O z atmosféry sa prítomnosťou elektrického poľa rozpadajú na ióny H⁺, OH⁻ a O⁻. Záporné ióny sú odpudzované záporne nabitým hrotom smerom k vzorke, kde reagujú s jej povrchom a vytvárajú oxidy. Na povrchoch vodičov a polovodičov je tak možné vytvoriť nevodivé vrstvy žiadaných tvarov a rozmerov. Výhody spočívajú najmä v kontrole transformovania povrchu in situ či možnosti spätnej väzby medzi jednotlivými modifikáciami [11].

2.4.3 Lokálna katodická hydrogenácia

Lokálna katodická hydrogenácia (LCH, z angl. local cathodic hydrogenation) sa líši od LAO len tým, že namiesto záporného napätie je na hrot privedené napätie kladné. To má za následok urýchľovanie kladných vodíkových iónov na substrát, kde môžu

reagovať s niektorými vzorkami. Takto modifikovaný grafén by mal teoreticky vykazovať špecifické vlastnosti [12], ktoré ako sa ukázalo [13], [14], nie sú pravdivé, čo z neho robí o to viac atraktívny cieľ výskumu.

2.5 Kelvinova sondová silová mikroskopia

Kelvinova sondová silová mikroskopia poskytuje informáciu o rozložení povrchového potenciálu na vzorke. Je založená na princípe kondenzátora, kde jeho jedna doska je nahradená hrotom AFM a druhá neznámym, ale vodivým povrchom vzorky. Obe elektródy tak na začiatku majú rôzne hladiny Fermiho energie, ktoré sa potom ich vodivým spojením vyrovnajú, čím vzniká kontaktné napätie na kondenzátore

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{vzorka} - \phi_{hrot}}{-e},\tag{4}$$

kde ϕ_{vzorka} je výstupná práca neznámej vzorky, ϕ_{hrot} je výstupná práca hrotu ako referenčnej elektródy a *e* je elementárny elektrický náboj.

Kontaktné napätie V_{CPD} zapríčiní vznik elektrickej sily medzi hrotom a vzorkou. Eliminovať túto silu je možné aplikovaním externého napätia na hrot, ktoré je úmerné rozdielu výstupných prác. Pri KPFM sa na hrot aplikuje jednak striedavé napätie V_{AC} , ktoré generuje oscilujúce elektrické sily a jednosmerné napätie V_{DC} , ktoré eliminuje sily spôsobené kontaktným napätím. Pre elektrostatickú silu medzi hrotom a povrchom vzorky tak platí

$$F(z,t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left((V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \right)^2, \tag{5}$$

kde *C* je kapacita kondenzátora hrot–vzorka a ω je frekvencia striedavého napätia. Túto silu je možné rozdeliť do troch zložiek ($F_{DC}, F_{\omega}, F_{2\omega}$), pričom každá z nich prináša iný typ informácií. KPFM sa zaoberá len zložkou F_{ω} , ktorá je daná vzťahom

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t).$$
(6)

Meranie KPFM prebieha najčastejšie v dvoch krokoch. Najprv sa zmeria topografia povrchu vzorky v jednom riadku pomocou bezkontaktného módu. Následne v druhom kroku hrot v tom istom riadku kopíruje topografiu v určitej výške h nad povrchom vzorky. Použitím systému spätnej väzby je v každom okamihu možné aplikovať na hrot také napätie V_{DC} , aby sila F_{ω} bola rovná nule, čoho výsledkom je rozloženie povrchového potenciálu na vzorke.

Na obrázku 2.3 sú zachytené grafénové šupinky nadeponované na medenom povrchu. Pomocou KPFM je viditeľný rozdiel potenciálov odpovedajúci rozdielu výstupných prác grafénu a medenej fólie.



Obrázok 2.3: (a) Topografia grafénových šupiniek deponovaných po dobu 10 sekúnd na medenom povrchu. (b) Korešpondujúci snímok povrchového potenciálu vzorky, (c) Výškový profil pozdĺž čiary nakreslenej v (b), prevzaté a upravené [15].

3 Rešerš

3.1 Metódy AFM litografie

Pôvodne bol mikroskop atomárnych síl určený k zobrazovaniu topografie povrchov rozmerov nanometrov. Dnes sa však z neho čoraz viac stáva účinný nástroj na výrobu nanoštruktúr vďaka jeho dostupnosti, jednoduchosti a vysokému rozlíšeniu. Objav skenovacieho tunelovacieho mikroskopu, predchodcu AFM, už od začiatku sprevádzala možnosť použiť túto techniku na výrobe mikroštruktúr a nanoštruktúr, či dokonca k manipulácii len s jednotlivými atómami. Jedinou nevýhodou však zostávalo obmedzenie použitia výlučne vodivých materiálov. Preto príchod AFM priniesol obrovské možnosti na vývoj nových litografických techník, schopných dosahovať mimoriadne rozlíšenie. V dnešnej dobe medzi najrozšírenejšie a najviac študované patrí litografia pomocou lokálnej oxidácie, tepelná rastrovacia sondová litografia alebo tzv. dip-pen litografia, ktorá princípom pripomína atramentové pero.

3.1.1 Mechanická litografia

Mechanická litografia pomocou hrotu AFM sa radí medzi deštruktívne metódy, keďže jej princípom je odškrabanie časti materiálu z povrchu vzorky. Už od vynájdenia AFM sa začali skúmať rôzne techniky, pričom mechanická litografia bola prezentovaná ako jedna z prvých. Už v roku 1992 boli na vrstve MoO₃ vytvorené drážky so šírkou \leq 10 nm pomocou aplikovania prítlačnej sily na Si₃N₄ hrot [16]. V ďalšom období nastalo ďalšie vytváranie nanoštruktúr na rozličných materiáloch za použitia rôznych hrotov [17], [18], [19], [20]. Príchodom grafénu sa začalo jeho skúmanie rôznymi technikami, pričom stále sa zlepšujúce metódy AFM nezostali vynechané.

Suda et al. [21] pomocou diamantového hrotu s polomerom 100-200 nm a tuhosťou ramienka 46 N/m vytvárali ryhy do multivrstvy grafénu a zaznamenávali ich špecifikácie. Zmenou rôznych parametrov dokázali, že šírka a hĺbka rýh nie sú závislé na rýchlosti skenovania a smere škrabania pri zmene uhla rastrovania pri litografii. Na čom však šírka a hĺbka závisí je prítlačná sila. Pri použití prítlačnej sily v rozmedzí od 11 μ N do 19 μ N bol pozorovaný lineárny nárast hĺbky (v rozmedzí 1-25 nm) a šírky (v rozmedzí 20-120 nm) vrypov. Navyše pre hodnotu prítlačnej sily menšej ako 10 μ N neboli sformované žiadne ryhy, z čoho usúdili, že prahová hodnota pre vytvorenie vrypov na graféne je 8-10 μ N. Pri použití statického módu s veľkou prítlačnou silou sa na krajoch nanoštruktúr vždy objavia nánosy odškrabaného materiálu, ktoré však nevyhnutne nemusia spôsobovať obštrukcie. Geng et al. [22] ukázali, že vhodným nastavením parametrov odškrabávania materiálu je možné vytvoriť periodické nanoštruktúry, čo v budúcnosti môže nájsť uplatnenie pri výrobe autentifikačných známok či detekcii kovov. Aplikovanie veľkej prítlačnej sily na hrot však spôsobí jeho nadmerné opotrebovanie, čo vedie k zníženiu presnosti pri dlhodobých procesoch.



Obrázok 3.1: Ostrovčeky na graféne vytvorené pomocou DPL: a) AFM topografia povrchu. b) KPFM obrázok pri $V_{DC}^{Si} = 0 V$. c) $V_{DC}^{Si} = -5 V$. d) $V_{DC}^{Si} = +5 V$, prevzaté a upravené z [23].

Tieto nedostatky je možné vo veľkej miere eliminovať použitím dynamického módu litografie (DPL, z angl. dynamic plowing lithography). Vasić et al. [23] použili DPL na zhotovenie nanoštruktúr na vrstve exfoliovaného grafénu. Zmenou žiadanej hodnoty (z angl. set-point), ktorej odpovedá korešpondujúca prítlačná sila, dokázali zhotoviť ryhy, kde bola vrstva grafénu odškrabaná ako pri statickom móde litografie. Prítlačnej sile 59-68 µN zodpovedali štruktúry hlboké 3-4 nm a široké 50 nm. Na ich koncoch sa vytvorili nánosy oškrabaného materiálu vysoké 4-8 nm a po stranách rýh sú viditeľné stopy po rolovaní odškrabaného materiálu. Tieto známky litografie však nie sú také význačné ako pri statickom móde. Pomocou tejto metódy následne

dokázali vytvoriť okrúhle ostrovčeky, ktoré boli izolované od okolia, čo potvrdili pomocou EFM, C-AFM a KPFM. Okrem toho pri použití nižšej hodnoty prítlačnej sily vytvorili drážky hlboké 1-2 nm a široké 50 nm, kde vrstva grafénu nebola odstránená, ale len deformovaná, pričom po stranách a ani na konci drážok sa neobjavil žiadny nános materiálu.

Použitie DPL na mäkkých materiáloch demonštrovali Pellegrino et al. [24], keď na vrstve polymethylmethakrylátu dokázali vytvoriť ryhy s kontrolovanou hĺbkou. Navyše použili DPL v dvoch pracovných módoch, a to s konštantnou prítlačnou silou a rastúcou prítlačnou silou. Gradientný mód bol tak kontrolovaný pomocou zmeny amplitúdy napäťových pulzov aplikovaných na piezo skener. Výsledkom boli drážky s postupne rastúcou a kontrolovanou hĺbkou v smere skenovania.

3.1.2 Lokálna anodická oxidácia

Počiatky LAO pomocou AFM sa datujú do roku 1993, kedy H. C. Day a D. R. Allee vykonali oxidáciu na povrchu kremíku [25]. Tento počin bol v nasledujúcich dekádach začiatkom obrovského záujmu o túto inovatívnu techniku a aj možnosti použiť ju pri výrobe elektronických súčiastok rozmerov nanometrov. Oxidácia grafénu je vďaka jeho špecifickým vlastnostiam značne preskúmanou oblasťou a závisí od niekoľkých kľúčových parametrov, ako napríklad napätie aplikované na hrot, rýchlosť jeho pohybu či vlhkosť okolitého prostredia [26], [27], [28], [29], [30], [31].

V dnešnej dobe je možné pomocou LAO vytvoriť oxidované štruktúry vzdialené od seba len 10 nm [32], [33], či s pomocou aplikovania prítlačnej sily na hrot vytvoriť oxidované štruktúry v tvare hrboľa alebo priekopy [34].

3.1.3 Lokálna katodická hydrogenácia

Ako oxidácia, tak aj hydrogenácia grafénu spôsobia otvorenie a rozšírenie zakázaného pásu, čo vedie k zhoršeniu vodivosti materiálu [35]. Podobnosť oboch techník naznačuje, že parametre týkajúce sa LAO budú analogicky ovplyvňovať aj LCH [30]. K vytvoreniu hydrogenovaného grafénu je možné použiť hrot AFM, na ktorý je aplikované kladné napätie, ale aj ďalšie techniky, ako hydrogenácia pomocou vodíkovej/argónovej plazmy [36] či termálne praskanie [37]. Felts et al. [38] dokonca aplikovaním prítlačnej sily na hrot dokázali odstrániť vodík z vrstvy hydrogenovaného grafénu.

3.2 Transportné vlastnosti grafénu

Grafén sa stal v dnešnom svete pozoruhodným materiálom na skúmanie, najmä kvôli jeho špecifickým elektronickým vlastnostiam. Zámer študovať tieto vlastnosti pre možné použitie grafénu v senzoroch či logických obvodoch vedie k jeho tvarovaniu do rôznych štruktúr, najmä poľom ovládaných tranzistorov (FET, z angl. field effect transistor). FET sú známe aj ako unipolárne tranzistory, pretože na rozdiel od bipolárnych tranzistorov v nich funkciu nosičov náboja spĺňajú buď elektróny, alebo diery. Vo všeobecnosti FET pozostáva z troch elektród, kde dve z nich (nazývané emitor a kolektor) sú prepojené polovodičovým kanálom, zatiaľ čo tretia hradlová elektróda je odizolovaná vrstvou nevodivého materiálu a slúži ako ovládací prvok. Zmenou privedeného napätia na túto elektródu je možné ovládať tok prúdu tečúceho polovodičovým kanálom medzi emitorom a kolektorom. V dnešnej dobe je predmetom záujmu najmä výroba grafénových FET tranzistorov [39], [40], [41], teplotná závislosť grafénových zariadení [42], [43], [44] vplyv dĺžky hlavného kanálu na elektrické vlastnosti [43], [45], či vplyv kontaktu grafén – kovová elektróda [46], [47], [45], [48].

Jednou z veličín charakterizujúcou transportné javy je aj elektrický odpor, ktorý súvisí s elektrickou vodivosťou či koncentráciou voľných nosičov náboja. Vo FET tranzistoroch má veľký vplyv na odpor najmä veľkosť napätia priloženého na gate [49], [50], [51]. Veľkosť odporu je priamo úmerná dĺžke vodiča a nepriamo úmerná jeho prierezu. Pre 2D materiály to znamená, že so zväčšujúcou sa šírkou hlavného kanálu klesá jeho odpor. Han et. Al. [52] vytvorili úzke pásky grafénu rovnakej dĺžky, ale rôznej šírky, ktorej zväčšovaním zistili približne lineárnu závislosť odporu.

Prikryl [53] vo svojej práci dokázal zúžiť hlavný kanál z 10 μm na približne 3 μm a na takto upravenej štruktúre vykonal transportné meranie. Odpor tejto štruktúry stúpol z 5,8 kΩ pred zúžením na 11,4 kΩ po zúžení, čiže zaznamenal takmer dvojnásobný nárast. Odpor tejto štruktúry ešte následne vzrástol o 0,3 kΩ zvýšením vlhkosti z 40 % na 70 %.

4 Experimentálna časť

4.1 Príprava Hallovej štruktúry

Vzorky použité v tejto práci sú tvarované do grafénovej Hallovej štruktúry nanesenej na vrstve SiO₂ hrubej 285 nm, ktorej substrát tvorí Si s orientáciou (100). V prvom kroku boli pomocou optickej litografie vytvorené najprv nízke elektródy s nadeponovanou vrstvou Ti(5 nm) / Au(25 nm). Táto vrstva je stenčená, aby sa znížila pravdepodobnosť trhania grafénu pri prenose okolo pozície Hall baru. Následne boli rovnakou technikou pripravené vysoké elektródy na zvyšku vzorky Ti (5 nm) / Au (100 nm), ktoré sa na konci vodivo spoja tenkým drôtikom.



Obrázok 4.1: Ilustrácia procesu prenosu grafénu na substrát: (a) Medená fólia pokrytá grafénovou vrstvou z oboch strán. (b) Nanesenie vrstvy PMMA. (c) Odstránenie vrstvy grafénu z jednej strany fólie pomocou kyslíkovej plazmy. (d) Leptanie medenej fólie. (e) Ponorenie vzorky do kyseliny chlórovodíkovej a (f) deionizovanej vody. (g) Nanesenie kvapky čestvého PMMA. (h) Odstránenie vrstvy PMMA. Prevzaté a upravené z [54].

V druhom kroku bol uskutočnený prenos grafénu, vytvoreného chemickou depozíciou z plynnej fázy (CVD, z angl. chemical vapor deposition) na oboch stranách medenej fólie. Na jednu stranu medenej fólie s vrstvou grafénu bol nanesený metódou spin-coating (aplikovanie tekutého roztoku na rotujúci substrát) tenký film

polymethylmetakrylátu (PMMA). Grafén na druhej strane medenej fólie bol odstránený pomocou reaktívneho–iontového leptania (RIE, z angl. reactive–ion etching), konkrétne kyslíkovej plazmy a následne ponorením do roztoku Fe(NO₃)₃·9 H₂O bola odstránená aj samotná medená fólia. Grafén vznášajúci sa na hladine bol prenesený na vopred pripravenú vrstvu SiO₂ s hrúbkou 285 nm a ponorený do kyseliny chlórovodíkovej po dobu 5 minút a štyrikrát do deionizovanej vody kvôli odstráneniu možných zostávajúcich nečistôt. Po poslednom vytiahnutí sa vzorka nechala vyschnúť na vzduchu a následne sa na vrstvu zaschnutého PMMA kvapla kvapka čerstvého PMMA. Po približne polhodine sa celá vzorka vložila do acetónu, kde bola celá vrstva PMMA odstránená.

Tvar Hall baru bol vytvorený pomocou elektrónovej litografie, kedy priamo na grafén bol nanesený rezist, ktorý po osvietení elektrónmi a následnom vyvolaní zostal na mieste len v tvare Hall baru. Takto pripravená vzorka bola opäť vložená do kyslíkovej plazmy, kde sa spálil odkrytý grafén. Zvyškový rezist bol odstránený acetónom za zvýšenej teploty (45°C) a na substráte zostala len samotná grafénová Hallova štruktúra. V poslednom kroku bola kvôli zvyškovej vode vzorka vyžíhaná pri teplote 180°C po dobu 15 minút. Vzápätí bola samotná vzorka nalepená striebornou vodivou pastou na expandér, na ktorom sa tenkým hliníkovým drôtikom spojili jednotlivé vodivé výstupy grafénovej Hallovej štruktúry.

4.2 Základné experimentálne usporiadanie

K Mapovaniu topografie a rozloženia povrchového potenciálu pomocou KPFM bol použitý mikroskop atomárnych síl NT-MDT Ntegra Prima.

Medzi svorky hlavného kanálu bol zapojený prúdový zdroj Keithley 6221, ktorý dokáže stabilne držať vopred nastavenú hodnotu elektrického prúdu, čím sa predíde vzniku elektrických výbojov, ktoré by mohli poškodiť grafénovú Hallovu štruktúru. Prúd bol do hlavného kanálu navyše privedený cez 10 MΩ odpor, ktorý tvorí ďalšiu ochranu tým, že zamedzuje prudkým výkyvom napätia. Transportné vlastnosti reprezentoval elektrický odpor, ktorý je možné vyjadriť z Ohmovho zákona, ak je známy prúd privedený na hlavný kanál a rozdiel napätia medzi vedľajšími elektródami, ktorý bol meraný promocou nanovoltmetra Keithley 2182A. Elektróda pripevnená na spodnú stranu substrátu bola napojená cez 1 MΩ odpor na druhý prúdový zdroj Keithley 6221, ktorý slúžil k privedeniu hradlového napätia na vzorku. Jednotlivé reprezentujúce veličiny bolo možné merať a ovládať pomocou programu vytvoreného v prostredí LabView.



Obrázok 4.2: (a) Hotová vzorka troch grafénových Hallových štruktúr. (b) Schéma zapojenia grafénovej Hallovej štruktúry. Ľavý zdroj Keithley 6221 slúžil k privedeniu prúdu na hlavný kanál, zatiaľ čo pravý zdroj privádzal hradlové napätie. Prevzaté a upravené z [55].

4.3 Nemodifikovaná grafénová Hallova štruktúra

Pred samotným modifikovaním grafénovej Hallovej štruktúry hrotom AFM bolo na vzorke vykonané súbežné meranie transportu a KPFM. Na hlavný kanál bol privedený elektrický prúd 100 nA. Hradlové napätie nebolo v tomto experimente aplikované ani pri jednom z meraní. Na meranie topografie povrchu vzoriek a KPFM boli použité pozlátené bezkontaktné hroty NSG10/Au s typickou hodnotou rezonančnej frekvencie 240 kHz, s tuhosťou 11,8 N/m a s polomerom hrotu ~ 35 nm. Na obrázku 4.3 (a) je zobrazená topografia vzorky. Na obrázku 4.3 (b) je viditeľné rozloženie povrchového potenciálu na vzorke, kde kanály grafénovej Hallovej štruktúry majú značne nižšiu hodnotu ako povrch SiO₂. Za túto zmenu bol pravdepodobne zodpovedný

zvyškový náboj usadený na SiO₂, ktorý môže byť odvedený zvýšením relatívnej vlhkosti (RH, z angl. relative humidity). Náboj sa pri zvýšenej vlhkosti posúva po povrchu rýchlejšie [56] a keďže je celá vzorka uzemnená, môže tak po určitom čase úplne vymiznúť. Za zvyškový povrchový potenciál mohla byť zodpovedná aj poškodená vrstva SiO₂, čím by mala grafénová Hallova štruktúra v usporiadaní FET tzv. prerazené spodné hradlo. Aj keď bolo hradlové napätie nastavené na 0 V, mohlo mať svoju odlišnú hodnotu plávajúceho potenciálu voči zemi a negatívne tak ovplyvniť poškodenú vrstvu SiO₂. Pomocou napätia zmeraného medzi dvoma vedľajšími kanálmi bol určený odpor tejto vzorky R_p = (3820 ± 20) Ω pri RH = 4%.



Obrázok 4.3: (a) AFM topografia povrchu grafénovej Hallovej štruktúry. (b) KPFM zobrazenie povrchového potenciálu na vzorke pri RH = 4%.

4.4 Jednoduché prerušenie grafénovej Hallovej štruktúry

Mechanická litografia pomocou hrotu AFM bola použitá na vytvorenie jednoduchého prerušenia grafénovej Hallovej štruktúry (obrázok 4.4). Na litografické procesy boli v celej práci použité hroty DCP20 s diamantovou vrstvou, ktorých charakteristiky sú: typická hodnota rezonančnej frekvencie 420 kHz, tuhosť 48 N/m a polomer hrotu \sim 100 nm. Hlavný kanál grafénovej Hallovej štruktúry bol vertikálne prerušený jedným pohybom hrotu v kontaktnom móde s použitím prítlačnej sily s hodnotou 60 µN a s rýchlosťou pohybu hrotu 2 µm/s.

Prerušenie hlavného kanálu sprevádzal značný nárast odporu grafénovej Hallovej štruktúry, ktorý použitý nanovoltmeter nedokázal zachytiť. Preto bolo v nasledujúcom kroku použitá dvojbodová metóda merania odporu pomocou elektromeru Keithley 6517/b, ktorý dokáže zaznamenať prúdy až v jednotkách femtoampérov.



Obrázok 4.4: (a) AFM topografia povrchu grafénovej Hallovej štruktúry po jednom prerušení. (b) Detail topografie povrchu hlavného kanálu s jednoduchým preruším.

Pre hodnotu napätia 1 V bola zmeraná závislosť prúdu pretekajúceho modifikovaným hlavným kanálom pri rôznej relatívnej vlhkosti (obrázok 4.5). Z Ohmovho zákona bol následne určený odpor prerušenej grafénovej Hallovej štruktúry v rozmedzí od 1294,8 G Ω pre RH = 10% až po 175,6 G Ω pre RH = 70% pri teplote 24,9 °C (obrázok 4.6). Tento pokles odporu je možné vysvetliť tým, že vodivosť vody na SiO₂ je oveľa väčšia v porovnaní so vzduchom vďaka prítomnosti iónov z rozpustených látok, ako soli alebo minerály. Preto nárast počtu molekúl vody na povrchu vzorky v mieste odškrabaného grafénu umožňuje lepší prenos nosičov náboja.



Obrázok 4.5: Vývoj prúdu prechádzajúceho hlavným kanálom prerušenej grafénovej Hallovej štruktúry v čase v závislosti na relatívnej vlhkosti.



Obrázok 4.6: (a) Závislosť prúdu na relatívnej vlhkosti pri jednoduchom prerušení hlavného kanálu. (b) Závislosť odporu na relatívnej vlhkosti pri jednoduchom prerušení hlavného kanálu.

Takto modifikovaná štruktúra je v podstate kondenzátor zložený z dvoch grafénových elektród, kde nevodivá vrstva medzi nimi bola vytvorená jednoduchým prerušením pomocou hrotu AFM. Pomocou analyzátora polovodičových parametrov Keithley 4200A bola tak určená napäťová charakteristika nabíjania kondenzátora pri privedení konštantného prúdu 3 pA na hlavný kanál. Pre analogické nabíjanie kondenzátora v RC obvode platí vzťah pre napätie

$$u_{\rm c} = U_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),\tag{7}$$

kde U_0 je napätie na zdroji, t je čas a τ je časová konštanta

$$\tau = R \cdot C. \tag{8}$$

Po preložení nameraných hodnôt vzťahom pre u_c bolo možné určiť konštanty $U_0 = (1,199 \pm 0,005)$ V a $\tau = (42,4 \pm 0,3)$ s (obrázok 4.7 (a)). Pokiaľ by bol na kondenzátor privedený prúd 3 pA po nekonečne dlhú dobu, napätie na kondenzátore by sa saturovalo na hodnote U_0 . V tom prípade by bolo možné určiť odpor *R* vo fiktívnom RC obvode ako podiel saturovaného napätia U_0 ktoré by odpovedalo napätiu zdroja a konštantného prúdu I_0 . Potom by z konštanty τ bolo možné určiť kapacitu kondenzátora. V tomto prístupe však hodnota U_0 neodpovedala napätiu na saturovanom kondenzátore, ale obmedzeniu prístroja z našej strany tým, že prúdový zdroj sa snažil udržať konštantnú hodnotu prúdu I0. Napriek tomu však bola stanovená hodnota kapacity $C = (106 \pm 3) \text{ pF}.$

Pre doskový kondenzátor s hrúbkou dielektrika oveľa menšou ako rozmery dosiek je možné určiť náboj *Q* uložený na doske s kapacitou *C*

$$Q = C \cdot U, \tag{9}$$

$$Q = \int_0^T I(t)dt.$$
 (10)

Pre konštantnú hodnotu prúdu je možné náboj vyjadriť ako $Q = I \cdot t$. Z lineárneho nábehu napätia prvých ôsmich hodnôt na začiatku nabíjania bolo tak možné zo smernice priamky určiť kapacitu kondenzátora $C = (112, 1 \pm 0, 7)$ pF. Napriek tomu, že tento prístup výpočtu kapacity kondenzátora dáva správny výsledok, je viditeľné, že sa od neho veľmi nelíši výsledná hodnota vypočítaná z relaxačnej doby.



Obrázok 4.7: (a) Vývoj napätia na kondenzátore v čase pri aplikovaní konštantného prúdu 3 pA. U_0 predstavuje saturovanú hodnotu napätia po skončení prechodného deja a τ je časová konštanta odpovedajúca súčinu $R \cdot C$ v sériovom *RC* obvode. (b) Lineárny nábeh napätia nabíjania kondenzátora.

Pri meraní KPFM v závislosti na vlhkosti a čase bolo možné pozorovať postupné difundovanie náboja do SiO₂ so zvyšujúcou sa vlhkosťou. Z obrázku 4.8 je viditeľné, že SiO₂ nebolo uzemnené a pravdepodobne bolo na vzorke prerazené spodné hradlo. Napriek tomu je vždy v pravej uzemnenej časti zjavné difundovanie náboja do SiO₂, ktoré s rastúcou vlhkosťou značne rastie, čo potvrdzuje aj zobrazenie priečnych rezov máp povrchového potenciálu.



Obrázok 4.8: KPFM meranie pri vlhkostiach a časoch od začiatku pustenia prúdu (a) 10% a 30 minút, (b) 30% a 60 minút, (c) 50% a 90 minút, (d) 70% a 120 minút. (e) Priečne rezy mapami povrchového potenciálu v miestach označených čiarkovanými čiarami. Pôvodná hodnota povrchového potenciálu je pre RH = 4%, graf nasledujúcej vlhkosti je pre názornosť vždy posunutý o 0,3 V.

4.5 Viacnásobné prerušenie grafénovej Hallovej štruktúry

Na vzorke z predošlej časti bola opäť pomocou hrotu DCP20 s rovnakými nastavením prítlačnej sily a rýchlosti pohybu vytvorená druhá vertikálna čiara. Keďže však už pri jednoduchom prerušení narástol odpor z tisícok Ω na stovky G Ω , neboli ďalej vykonané merania odporu štruktúry. Meranie KPFM však ukázalo postupné prenikanie náboja v čase do oblasti medzi prerušeniami.



Obrázok 4.9: (a) AFM topografia grafénovej Hallovej štruktúry po dvojitom prerušení hlavného kanála. Biele plné čiary zvýrazňujú tvar Hal baru, modré čiarkované čiary zvýrazňujú vertikálne drážky vytvorené pomocou hrotu AFM. Rozloženie povrchového potenciálu na hlavnom kanáli pri relatívnej vlhkosti v čase (b) 30% a 0 minút, (c) 50% a 75 minút, (d), 70% a 150 minút.

Na obrázku 4.9 je viditeľné, ako sa v čase postupne menil povrchový potenciál na hlavnom kanáli. Na prvý pohľad sa zdá, že jeho hodnota v oblasti medzi prerušeniami klesala. Z priečnych rezov máp povrchového potenciálu je však viditeľné, že náboj sa postupne usádzal v oblasti medzi prerušeniami a jeho hodnota sa v čase 150 minút pri konštantnej vlhkosti 30% postupne zvýšila o približne 0,15 V (obrázok 4.10).



Obrázok 4.10: (a) Rezy mapami povrchového potenciálu pozdĺž hlavného kanálu Hall baru. Vertikálne čiary naznačujú polohy prerušení. Pôvodná hodnota povrchového potenciálu je pre 0 minút, graf nasledujúcej časovej hodnoty je pre názornosť vždy posunutý o 0,1 V. (b) Detail rozloženia povrchového potenciálu z oblasti oddelenej vertikálnymi čiarami v (a).

4.6 Plošné prerušenie grafénovej Hallovej štruktúry

Meraním plošného prerušenia sa potvrdili výsledky, získané pri predchádzajúcich experimentoch. Prerušenie so šírkou 1 μ m bolo vytvorené opäť pomocou hrotu DCP 20 s rovnakou prítlačnou silou 60 μ N, ale s odlišnou rýchlosťou pohybu hrotu 4 μ m/s. Rovnako ako v prípade viacnásobného prerušenia, ani pri plošnom prerušení už nebola meraná transportná odozva. Z rozloženia povrchového potenciálu je však viditeľné, že táto vzorka bola dobre uzemnená a nemala prerazené hradlo, čo znamená, že šírenie náboja do vrstvy SiO₂ bolo viditeľné najmä v ľavej časti obrázkov (obrázok 4.11). Plošné prerušenie bolo vytvorené na vopred poškodenej vzorke horizontálnym prerušením veľkou silou, ktoré je viditeľné v strede prerušenia. V tejto trhline je taktiež viditeľné usadzovanie náboja rovnako ako na nečistotách vedľa kanálov Hall baru.



Obrázok 4.11: (a) AFM topografia plošne prerušenej grafénovej Hallovej štruktúry. Biele plné čiary zvýrazňujú tvar Hal baru. Rozloženie povrchového potenciálu pre vlhkosti a časy od začiatku pustenia prúdu (b) 30% a 40 minút, (c) 50% a 80 minút, (d) 70% a 120minút.

4.7 Zúženie grafénovej Hallovej štruktúry

Zúženie hlavného kanála bolo opäť uskutočnené pomocou hrotu DCP20 s rovnakým nastavením prítlačnej sily a rýchlosti pohybu ako pri plošnom prerušení. Tvar zúženia bol vytvorený pomocou dvoch štvorcov, pričom vzdialenosť medzi nimi odpovedala šírke zúženého kanálu (obrázok 4.13). Šírka hlavného kanála pred zúžením bola 6 µm a štruktúra mala odpor $R_{\rm B} = (1573 \pm 7) \, \text{G}\Omega$ pri vlhkosti 4%. Hlavný kanál bol následne mechanickou litografiou zúžený na šírku 1,4 µm a jeho odpor pri rovnakej vlhkosti vzrástol na hodnotu $R_{\rm A} = (5990 \pm 10) \,\Omega$. Povrchový potenciál v oblasti zúženia opäť difunduje do vrstvy SiO₂, odkiaľ bol predtým grafén odškrabaný. Zvyšovanie relatívnej vlhkosti spôsobilo exponenciálny nárast odpor grafénovej Hallovej štruktúry (obrázok 4.14). Túto skutočnosť je možné vysvetliť tým, že nárast relatívnej vlhkosti spôsobuje zvýšenú vodivosť SiO₂. Prúd teda netečie len zúženým kanálom, ale aj preniká do SiO₂, čo má za následok zvýšenie odporu (obrázok 4.12). Navyše od relatívnej vlhkosti 40% prestáva byť viditeľný rozdiel v povrchovom potenciáli medzi zúženým kanálom a SiO₂ (obrázok 4.13).



Obrázok 4.12: Vývoj odporu zúženého hlavného kanálu grafénovej Hallovej štruktúry v čase v závislosti na relatívnej vlhkosti.



Obrázok 4.13: (a) AFM topografia zúženej grafénovej Hallovej štruktúry. Rozloženie povrchového potenciálu pre vlhkosti (b) 10%, (c) 70%. (d) Priečne rezy mapami povrchového potenciálu v miestach označených čiarkovanými čiarami. Zúžený kanál sa nachádza medzi červenými čiarami. Pôvodná hodnota povrchového potenciálu je pre RH = 4%, graf nasledujúcej vlhkosti je pre názornosť vždy posunutý o 0,3 V.



Obrázok 4.14: Závislosť odporu na relatívnej vlhkosti zúženej grafénovej Hallovej štruktúry.

5 Záver

Hlavným cieľom tejto práce bolo vytvoriť litografické štruktúry na grafénovom Hall bare pomocou AFM mechanickej litografie a následne súbežne monitorovať transportnú odozvu a rozloženie povrchového potenciálu pomocou KPFM. Na grafénovej Hallovej štruktúre tak boli vytvorené štyri typy izolačných bariér.

Už prvé meranie jednoduchého prerušenia naznačilo, že mechanická litografia je veľmi dobrou litografickou technikou na výrobu nanozariadení. Odpor takto vytvorenej štruktúry vzrástol z tisícok Ω pred modifikáciou na stovky G Ω po modifikácii hlavného kanálu. S rastúcou vlhkosťou bol následne pozorovaný pokles odporu prerušenej grafénovej Hallovej štruktúry. Meranie rozloženia povrchového potenciálu ukázalo, že náboj s rastúcou vlhkosťou v čase difunduje do podložnej nevodivej vrstvy SiO₂. Rovnaký jav bol pozorovaný aj pri plošnom prerušení grafénovej Hallovej štruktúry. Po jednoduchom prerušení sa grafénový kanál správal ako kondenzátor a bolo možné zmerať jeho kapacitu *C* = (112,1 ± 0,7) pF.

Dvojnásobné prerušenie ukázalo, že náboj sa v čase postupne usádza medzi prerušeniami a hodnota povrchového potenciálu v tejto oblasti narastala. Keďže už v predošlom experimente bol zaznamenaný významný nárast odporu grafénového Hall baru, pri dvojnásobnom a plošnom prerušení už nebola meraná transportná odozva. Zúžením hlavného kanálu zo šírky 6 µm na 1,4 µm vzrástol odpor z hodnoty $R_{\rm B} = (1573 \pm 7) \, \text{G}\Omega$ na hodnotu $R_{\rm A} = (5990 \pm 10) \, \Omega$ pri relatívnej vlhkosti 4%. Následne s nárastom vlhkosti exponenciálne narastal aj odpor zúženej grafénovej Hallovej štruktúry. KPFM merania následne ukázali, že náboj opäť difunduje mimo štruktúru a prúd teda netečie len zúženým kanálom, ale preniká aj do vrstvy SiO₂.

Táto práca tak ukázala, že mechanická litografia pomocou hrotu AFM je mocným nástrojom v litografických procesoch a nemala by byť prehliadaná pri príprave 2D litografických štruktúr pri atmosférických podmienkach. Súbežné meranie KPFM a transportu sa ukázalo ako vhodné pre štúdium atmosférických či v roztokoch pracujúcich senzoroch a biosenzoroch laterálne tvarovaných do nanometrových rozmerov.

6 Literatúra

- MAFFUCCI, Antonio, Sergey A. MAKSIMENKO a Mikhail E. PORTNOI. Carbon Nanotubes and Graphene Nanoribbons for Terahertz Applications. Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, 103-123. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. ISBN 978-94-017-7476-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-017-7478-9_6
- [2] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics. 2009, 81(1), 109-162. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.81.109
- BINNIG, G., H. ROHRER, Ch. GERBER a E. WEIBEL. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review Letters. 1982, 49(1), 57-61. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.49.57
- [4] GARCÍA, R. Dynamic atomic force microscopy methods. Surface Science Reports. 2002, 47(6-8), 197-301. ISSN 01675729. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-5729(02)00077-8
- [5] COSSEDDU, Piero. Correlation between interface-dependent properties and electrical performances in OFETs. 2007. Doctoral Thesis. Università degli Studi di Cagliari. Vedoucí práce Prof. Annalisa Bonfiglio.
- [6] YANG, Chih-Wen, Ing-Shouh HWANG, Yen Fu CHEN, Chia Seng CHANG a Din Ping TSAI. Imaging of soft matter with tapping-mode *atomic* force microscopy and *non-contact-mode atomic force* microscopy. Nanotechnology. 2007, 18(8). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/18/8/084009
- [7] LIU, Hao, Shiyu FU, J.Y. ZHU, Hui LI a Huaiyu ZHAN. Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM *phase imaging*. *Enzyme and Microbial Technology*. 2009, 45(4), 274-281. ISSN 01410229. Dostupné z: doi:10.1016/j.enzmictec.2009.06.009
- [8] UCHIHASHI, Takayuki, Toshio ANDO a Hayato YAMASHITA. Fast phase imaging in liquids using a rapid scan atomic force microscope. Applied Physics *Letters. 2006, 89(21). ISSN 0003-6951.* Dostupné z: doi:10.1063/1.2387963
- [9] STOICA, Iuliana, Andreea Irina BARZIC a Camelia HULUBEI. Fabrication of nanochannels on polyimide films using dynamic plowing lithography. Applied Surface Science. 2017, 426, 307-314. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.214
- [10] HE, Yang, Yongda YAN, Yanquan GENG a Emmanuel BROUSSEAU. Fabrication of periodic nanostructures using dynamic plowing lithography with the tip of *an atomic force microscope*. *Applied Surface Science*. 2018, 427, 1076-1083. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.134
- [11] HELD, R, T HEINZEL, P STUDERUS a K ENSSLIN. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope. *Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures*. 1998, 2(1-4), 748-752. ISSN 13869477. Dostupné z: doi:10.1016/S1386-9477(98)00153-2
- [12] WHITENER, Keith E. Review Article: Hydrogenated graphene. 2018, 36(5). ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.5034433
- [13] MATIS, Bernard R., James S. BURGESS, Felipe A. BULAT, Adam L. FRIEDMAN, Brian H. HOUSTON a Jeffrey W. BALDWIN. Surface Doping and Band Gap Tunability in Hydrogenated Graphene. ACS Nano. 2012, 6(1), 17-22. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn2034555

- [14] GEIM, A. K. a I. V. GRIGORIEVA. Van der Waals heterostructures. Nature. 2013, 499(7459), 419-425. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature12385
- [15] KUMAR, Rakesh, B. R. MEHTA a D. KANJILAL. Use of Kelvin probe force microscopy for identification of CVD grown graphene *flakes on copper foil. 2017*, 050019-. Dostupné z: doi:10.1063/1.4980252
- [16] KIM, Yun a Charles M. LIEBER. Machining Oxide Thin Films with an Atomic Force Microscope: Pattern and Object Formation on the *Nanometer Scale. Science*. 1992, 257(5068), 375-377. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.257.5068.375
- [17] SOHN, L. L. a R. L. WILLETT. Fabrication of nanostructures using atomic-force-microscope-based lithography. Applied Physics Letters. 1995, 67(11), 1552-1554. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.114731
- [18] SHIN-ICHI YAMAMOTO, Shin-ichi Yamamoto, Hirofumi Yamada HIROFUMI YAMADA a Hiroshi Tokumoto HIROSHI TOKUMOTO. Nanometer Modifications of Non-Conductive Materials Using Resist-Films by *Atomic Force Microscopy. Japanese Journal of Applied Physics. 1995, 34(6).* ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.34.3396
- [19] MARIOLLE, D. New and simple method of contact processing characterization using atomic force microscopy. 14(1). ISSN 0734211X. Dostupné z: doi:10.1116/1.588452
- [20] LEE, Hai Tai, Jae Seuk OH, Seong-Ju PARK, Kang-Ho PARK, Jeong Sook HA, Hyung Joun YOO a Ja-Yong KOO. *Nanometer-scale lithography on H-passivated Si(100) by atomic force microscope in air*. 1997, **15**(3), 1451-1454. *ISSN 0734-2101*. Dostupné z: doi:10.1116/1.580560
- [21] SUDA, Ryutaro, Takanari SAITO, Ampere A. TSENG a Jun-ichi SHIRAKASHI. Nanoscale mechanical scratching of graphene using scanning probe microscopy.
 2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC). IEEE, 2013, 285-287. ISBN 978-1-4673-4842-3. Dostupné z: doi:10.1109/INEC.2013.6466024
- [22] GENG, Yanquan, Yongda YAN, Jiqiang WANG, Emmanuel BROUSSEAU, Yanwen SUN a Yazhou SUN. Fabrication of Periodic Nanostructures Using AFM Tip-Based Nanomachining: Combining Groove and Material Pile-Up Topographies. Engineering. 2018, 4(6), 787-795. ISSN 20958099. Dostupné z: doi:10.1016/j.eng.2018.09.010
- [23] VASIć, Borislav, Markus KRATZER, Aleksandar MATKOVIć et al. Atomic force microscopy based manipulation of graphene using dynamic plowing lithography. Nanotechnology. 2013, 24(1). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/24/1/015303
- [24] PELLEGRINO, Paolo, Alessandro Paolo BRAMANTI, Isabella FARELLA, Mariafrancesca CASCIONE, Valeria DE MATTEIS, Antonio DELLA TORRE, Fabio QUARANTA a Rosaria *RINALDI. Pulse-Atomic Force Lithography: A Powerful Nanofabrication Technique to Fabricate Constant* and Varying-Depth Nanostructures. Nanomaterials. 2022, 12(6). ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12060991
- [25] DAY, H. C. a D. R. ALLEE. Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope. Applied Physics Letters. 1993, 62(21), 2691-2693. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.109259
- [26] WENG, Lishan, Liyuan ZHANG, Yong P. CHEN a L. P. ROKHINSON. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics*

Letters. 2008, 93(9). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2976429

- [27] MASUBUCHI, S., M. ONO, K. YOSHIDA, K. HIRAKAWA a T. MACHIDA. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic *oxidation lithography using atomic force microscope*. *Applied Physics Letters*. 2009, 94(8). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3089693
- [28] NEUBECK, Soeren, Leonid A. PONOMARENKO, Frank FREITAG et al. From One Electron to One Hole: Quasiparticle Counting in Graphene Quantum *Dots Determined by Electrochemical and Plasma Etching. Small. 2010, 6(*14), 1469-1473.
 ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/smll.201000291
- [29] MASUBUCHI, Satoru, Miho ARAI a Tomoki MACHIDA. Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene. Nano Letters. 2011, 11(11), 4542-4546. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl201448q
- [30] BYUN, Ik-Su, Duhee YOON, Jin Sik CHOI et al. Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation. ACS Nano. 2011, 5(8), 6417-6424. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn201601m
- [31] KO, Seoknam, Seong jun LEE, Maengho SON, Doyeol AHN a Seung-Woong LEE. Investigation of humidity-dependent size control of local anodic *oxidation on graphene by using atomic force microscopy*. *Journal of the* Korean Physical Society. 2015, 66(4), 617-620. ISSN 0374-4884. Dostupné z: doi:10.3938/jkps.66.617
- [32] ARAI, Miho, Satoru MASUBUCHI, Kenji NOSE, Yoshitaka MITSUDA a Tomoki MACHIDA. Fabrication of 10-nm-scale nanoconstrictions in graphene using atomic force *microscopy-based local anodic oxidation lithography. Japanese Journal of Applied Physics. 2015*, 54(4). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/JJAP.54.04DJ06
- [33] ALEKSEEV, P. A., B. R. BORODIN, M. S. DUNAEVSKII, A. N. SMIRNOV, V. Yu. DAVYDOV, S. P. LEBEDEV a A. A. LEBEDEV. Local Anodic Oxidation of Graphene Layers on SiC. Technical Physics Letters. 2018, 44(5), 381-383. ISSN 1063-7850. Dostupné z: doi:10.1134/S1063785018050024
- [34] SWART, Zachary H, Alex J ULRICH, Collin D WICK a Adarsh D RADADIA. Characterizing the local oxidation nanolithography on highly oriented *pyrolytic* graphite. Nanotechnology. 2019, 30(27). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/ab1181
- [35] NOURBAKHSH, Amirhasan, Mirco CANTORO, Tom VOSCH et al. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. Nanotechnology. 2010, 21(43). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/21/43/435203
- [36] ELIAS, D. C., R. R. NAIR, T. M. G. MOHIUDDIN et al. Control of Graphene's Properties by *Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. Science. 2009*, 323(5914), 610-613. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1167130
- [37] ZHENG, Liqiu, Zhongrui LI, Shawn BOURDO, Fumiya WATANABE, Charles C. RYERSON a Alexandru S. BIRIS. Catalytic hydrogenation of graphene *films*. *Chem. Commun. 2011, 47(4), 1213-1215. ISSN 1359-7345*. Dostupné z: doi:10.1039/C0CC03821K
- [38] FELTS, Jonathan R., Andrew J. OYER, Sandra C. HERNÁNDEZ, Keith E. WHITENER JR, Jeremy T. ROBINSON, Scott G. WALTON a Paul E. SHEEHAN. Direct mechanochemical cleavage of functional groups from graphene. Nature Communications. 2015, 6(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms7467
- [39] YANG, Rong, Shuang WU, Duoming WANG et al. Fabrication of high-quality allgraphene devices with low contact resistances. Nano Research. 2014, 7(10), 1449-1456. ISSN 1998-0124. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-014-0504-1

- [40] SMITH, Anderson D., Stefan WAGNER, Satender KATARIA, B. Gunnar MALM, Max C. LEMME a Mikael OSTLING. Wafer-Scale Statistical Analysis of Graphene FETs—Part I: Wafer-Scale Fabrication and Yield Analysis. IEEE Transactions on Electron Devices. 2017, 64(9), 3919-3926. ISSN 0018-9383. Dostupné z: doi:10.1109/TED.2017.2727820
- [41] ZHAI, Yuan, Yi XIANG, Weiqing YUAN, Gang CHEN, Jinliang SHI, Gaofeng LIANG, Zhongquan WEN a Ying WU. Fabrication of *Graphene Nanomesh FET Terahertz Detector. Micromachines. 2021, 12(6). ISSN* 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi12060641
- [42] ZHU, Wenjuan, Vasili PEREBEINOS, Marcus FREITAG a Phaedon AVOURIS. Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and *trilayer graphene. Physical Review B. 2009, 80(23). ISSN 1098-0121.* Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.80.235402
- [43] ZHONG, Hua, Zhiyong ZHANG, Haitao XU, Chenguang QIU a Lian-Mao PENG. Comparison of mobility extraction methods based on field-effect measurements *for graphene*. AIP Advances. 2015, 5(5). ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4921400
- [44] SIBILIA, S, F BERTOCCHI, S CHIODINI, F CRISTIANO, L FERRIGNO, G GIOVINCO a A MAFFUCCI. Temperature-dependent electrical resistivity of macroscopic graphene nanoplatelet strips. Nanotechnology. 2021, 32(27). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/abef95
- [45] ANZI, Luca, Aida MANSOURI, Paolo PEDRINAZZI et al. Ultra-low contact resistance in graphene devices at the Dirac point. 2D Materials. 2018, 5(2). ISSN 2053-1583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/aaab96
- [46] SONG, Seung Min a Byung Jin CHO. Contact resistance in graphene channel transistors. Carbon letters. 2013, 14(3), 162-170. ISSN 1976-4251. Dostupné z: doi:10.5714/CL.2013.14.3.162
- [47] NAGASHIO, K., T. NISHIMURA, K. KITA a A. TORIUMI. Metal/graphene contact as a performance Killer of ultra-high mobility graphene analysis of intrinsic mobility and contact resistance. 2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE, 2009, 1-4. ISBN 978-1-4244-5639-0. Dostupné z: doi:10.1109/IEDM.2009.5424297
- [48] GAHOI, Amit, Stefan WAGNER, Andreas BABLICH, Satender KATARIA, Vikram PASSI a Max C. LEMME. Contact resistance study of various *metal electrodes with CVD graphene. Solid-State Electronics. 2016, 125, 234-239. ISSN* 00381101. Dostupné z: doi:10.1016/j.sse.2016.07.008
- [49] JIMENEZ, David a Oana MOLDOVAN. Explicit Drain-Current Model of Graphene Field-Effect Transistors Targeting Analog and Radio-Frequency Applications. IEEE Transactions on Electron *Devices*. 2011, 58(11), 4049-4052. *ISSN 0018-9383. Dostupné z:* doi:10.1109/TED.2011.2163517
- [50] KIM, Seyoung, Junghyo NAH, Insun JO, Davood SHAHRJERDI, Luigi COLOMBO, Zhen YAO, Emanuel TUTUC a Sanjay K. BANERJEE. *Realization* of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al2O3 dielectric. Applied Physics Letters. 2009, 94(6). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3077021
- [51] OOSTINGA, Jeroen B., Hubert B. HEERSCHE, Xinglan LIU, Alberto F. MORPURGO a Lieven M. K. VANDERSYPEN. Gate-induced insulating *state in bilayer graphene devices*. *Nature Materials*. 2008, 7(2), 151-157. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2082

- [52] HAN, Melinda Y., Barbaros ÖZYILMAZ, Yuanbo ZHANG a Philip KIM. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. Physical Review Letters. 2007, 98(20). ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.98.206805
- [53] PŘIKRYL, V. In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafenových Hallových strukturách. Brno: Vysoké *učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství,* 2019. 45 s. Vedoucí práce *Ing.* Miroslav Bartošík, Ph.D.
- [54] SUPALOVÁ, Linda. Vývoj a výroba grafenových Hallových sond. Brno, 2023. Dostupné také z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/149968. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
- [55] ŠTRBA, L. Souběžné měření povrchového potenciálu a transportní odezvy grafenových Hallových struktur. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního *inženýrství, 2020. 46 s. Vedoucí práce Doc. Ing. Miroslav Bartošík*, Ph.D.
- [56] KONEČNÝ, Martin, Miroslav BARTOŠÍK, Jindřich MACH et al. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon *Dioxide System at Different Relative Humidity. 2018, 10(14), 11987-11994.* ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b18041

7 Zoznam skratiek použitých skratiek a symbolov

AFM	Mikroskopia atomárnych síl
KPFM	Kelvinova sondová silová mikroskopia
RH	Relatívna vlhkosť
FET	Tranzistor ovládaný elektrickým poľom
LAO	Lokálna anodická oxidácia
LCH	Lokálna katodická hydrogenácia
CVD	Depozícia z plynnej fázy
PMMA	Polymethylmethakrylát
DPL	Dynamický mód mechanickej litografie