



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DETEKCE UV ZÁŘENÍ POMOCÍ GRAFEN/GAN STRUKTUR

UV DETECTION BY GRAFEN/GAN STRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MAREK KOSTKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Marek Kostka**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.1111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Detekce UV záření pomocí Grafen/GaN struktur

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Materiály grafen a GaN se jeví jako velmi perspektivní pro polovodičový průmysl. Jejich spojením lze získat zajímavé vlastnosti umožňující tvorbu elektrických součástek, jako například senzor UV záření. Využití unikátní nízkoteplotní metody depozice GaN pomocí iontů o nízké energii (50 eV) umožní přípravu nanokrystalů na grafenových FET tranzistorech a vytvoření senzorů UV záření.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provést rešeršní studii na téma UV senzory.
- 2) Provést depozici GaN nanokrystalů na grafenový substrát.
- 3) Provést charakteristiku připravených UV senzorů na bázi GaN/grafen.

Seznam doporučené literatury:

HERNAEZ, Miguel, Carlos ZAMARREÑO, Sonia MELENDI-ESPINA, Liam BIRD, Andrew MAYES a Francisco ARREGUI. Optical Fibre Sensors Using Graphene-Based Materials: A Review. Sensors. 2017, 17(12), 105-145. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17010155

TIAN, Huijun, Qiaoli LIU, Anqi HU, Xiaoying HE, Zonghai HU a Xia GUO. Hybrid graphene/GaN ultraviolet photo-transistors with high responsivity and speed: A Review. Optics Express. 2018, 26(5), 105-145. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.26.005408

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

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou a studiem UV senzoru založeného na strukturách galia nitridu na grafenovém substrátu. Senzor využívá vysokou pohyblivost nosičů náboje v grafenu a citlivost GaN nanokrystalů na UV záření. Tato kombinace se jeví jako vhodná pro oblast UV senzorů, protože využití schopností obou materiálů vede k vysoké citlivosti takto provedených senzorů. První část práce je věnována grafenu, nitridu galia a heterostruktuře grafen/GaN, jejich popisu a výrobě. Druhá část obsahuje proces výroby senzoru a popis jeho optických a elektrických vlastností při analýze metodou fotoluminiscence a transportních vlastností.

Summary

This bachelor thesis covers fabrication as well as the study of behavior of UV sensor based on gallium nitride structures on graphene substrate. The sensor takes advantage of high mobility of charge carriers in graphene and UV selective sensitivity of GaN nanocrystals. This combination exhibits a potential for being a UV sensor because of the unique properties brought by both materials. The first part of this work describes graphene, gallium nitride and graphene/GaN heterostructure with their properties and fabrication processes. The second part includes full description of already used fabrication process and characterization of the optical and electrical behavior using photoluminescence and transport properties measurements.

Klíčová slova

UV senzor, GaN, grafen, depozice

Keywords

UV sensor, GaN, graphene, deposition

KOSTKA, M. *Detekce UV záření pomocí Grafen/GaN struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 36 s. Vedoucí Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Detekce UV záření pomocí grafen/GaN struktur“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Marek Kostka

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při realizaci této práce. Rád bych také poděkoval Ing. Vojtěchu Čalkovskému, Ing. Davidu Pokornému a Ing. Jakubu Novákovi za pomoc se zobrazením vzorků na SEM a měřením fotoluminiscenčních spekter. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým přátelům a rodině za veškerou pomoc během celého studia.

Marek Kostka

Obsah

Úvod	3
1 Grafen	5
1.1 Struktura grafenu	5
1.2 Vlastnosti grafenu	6
1.3 Metody výroby grafenu	7
2 Nitrid galia - GaN	9
2.1 Vlastnosti GaN	9
2.2 Depozice GaN	10
3 Grafen/GaN struktury	12
3.1 Interakce vzorku s UV zářením	12
3.2 Analýza povrchu	13
3.3 Fotoluminiscence (PL)	14
4 Příprava UV senzoru grafen/GaN	16
4.1 Křemíkový substrát a elektrody	17
4.2 Přenos grafenu na substrát	18
4.3 Depozice GaN nanokrystalů	19
4.4 Měření elektrických vlastností	19
5 Analýza UV senzoru	21
5.1 Depozice GaN na grafen	21
5.2 Fotoluminiscence	23
5.3 Měření elektrické odezvy na ozáření UV světlem	23
5.4 Vliv dopování na elektrickou odezvu	25
5.5 Vliv galia na citlivost UV senzoru	27
Závěr	29
Literatura	30
Seznam použitých zkratk	36

Úvod

Galium nitrid (GaN) patří do skupiny III-V polovodičů a dnes je nepostradatelnou součástí každodenně používané elektroniky. Je totiž základem Nobelovou cenou oceněné modré LED diody, která tvoří spolu se zelenou a červenou LED diodou širokou paletu barev v displejích. V polovodičovém průmyslu se GaN uplatňuje jako součást optoelektronických zařízení především díky přímému zakázanému pásu energií o šířce 3,42 eV.

V mnohých aplikacích však GaN zaostává svojí pohyblivostí nosičů náboje, která je zhoršená přítomností defektů v krystalické struktuře. Nabízí se tak možnost zkombinovat jej s jiným materiálem, který bude zajišťovat transport náboje vysokou rychlostí a současně nebude narušovat mřížku GaN. Ideálním materiálem, který bude splňovat dané požadavky, je grafen, dvoudimenzionální struktura z uhlíku. Existence 2D materiálů byla dlouho považovaná za nemožnou z důvodu nestability takové struktury. Důkazem tak byl až experiment, kdy byla izolována monovrstva grafenu, za což byla udělena Nobelova cena v roce 2004. Tloušťka pouze jedné atomové vrstvy způsobuje řádově vyšší pohyblivost než běžně užívané vodivé materiály. Dále má šesterečnou mřížku stejně jako GaN, takže je možné vhodným postupem připravit heterostrukturu kombinující oba materiály. Takové heterostruktury mají potenciál svojí rychlostí a citlivostí překonat v současnosti využívané optoelektronické součásti jako např. LED diody, tranzistory s vysokou pohyblivostí elektronů (HEMT) či senzory.

V této práci budou nejprve představeny materiály grafen a GaN, jejich vlastnosti, struktura a nejčastější způsoby výroby. Dále bude popsán proces výroby struktury grafen/GaN. Růst nanokrystalů GaN na grafenu ve vysoké kvalitě umožňuje specifický proces užívaný na ÚFI VUT v Brně, který je založen na kapkové metodě depozice galia a nízkoenergiových iontech dusíku. Bude popsána struktura vzorku zakládající se na zapojení grafenu jako vodivého kanálu v tranzistoru řízeném elektrickým polem (FET). Nanokrystaly GaN budou analyzovány po stránce optických vlastností pomocí fotoluminiscence (PL) a měření odezvy na ozáření UV laserem. U grafenu tvořícího základ celého senzoru v uspořádání FET budou změřeny jeho transportní vlastnosti.

1. Grafen

Výroba senzorů se tradičně zakládá na křemíku, který se využívá k výrobě zařízení jako dioda či tranzistor. Z toho důvodu je přítomen ve většině zařízení. V posledních letech se však velkého rozmachu dočkaly materiály zcela jiného typu. Jde o dvoudimenzionální materiály, které mají v ideálním případě tloušťku jedné atomární vrstvy. Díky této unikátní vlastnosti mají velký poměr plochy vůči objemu, z čehož plynou pozoruhodné fyzikální vlastnosti. Prvním objeveným materiálem tohoto typu je grafen.

Současný vývoj elektroniky směřuje za hranice možností dnes již tradičních křemíkových součástí. Velké úsilí je věnováno vývoji rychlejších a citlivějších zařízení, ve kterých se často kombinuje optická s elektronickou částí. Právě takové možnosti nabízí optoelektronika založená na grafenu. Umožňuje například rychlejší odezvu signálu díky velké pohyblivosti nosičů náboje v grafenu [1].

Teoretické výpočty monovrstvy grafitu se začaly objevovat už v polovině 20. století, ale vždy se využívaly pouze jako model pro simulaci chování 3D grafitu [2]. Praktické získání grafenu bylo z fyzikální podstaty považováno za nemožné [3]. Během téměř 60 let byl grafen teoreticky velmi dobře prostudován, protože mj. sloužil jako model pro výpočty kvantové elektrodynamiky. Avšak až roce 2004 dokázali Andre Geim a Konstantin Novoselov izolovat grafenové vločky [4], za což jim byla udělena Nobelova cena v roce 2010. Pro izolaci grafenu byla využita metoda tzv. *mechanické exfoliace*, tedy oddělování jednotlivých vrstev grafitu pomocí speciální lepicí pásky.

1.1. Struktura grafenu

Uhlíkové atomy tvoří hexagonální strukturu grafenu. Ta je k sobě vázána kovalentní vazbou se sdílenými sp^2 orbitaly, které vzniknou hybridizací jednoho s a dvou p orbitalů. Jelikož je uhlík prvek ze IV. skupiny, má 4 valenční elektrony ($2s^2, 2p^2$). Zbývající elektron nepřispívá k vazbě mezi atomy v rovině krystalu, ale tvoří π orbital, který je orientovaný kolmo k rovině vrstvy (viz obrázek 1.1). Tento delokalizovaný elektron způsobuje výjimečné elektrické vlastnosti grafenu.

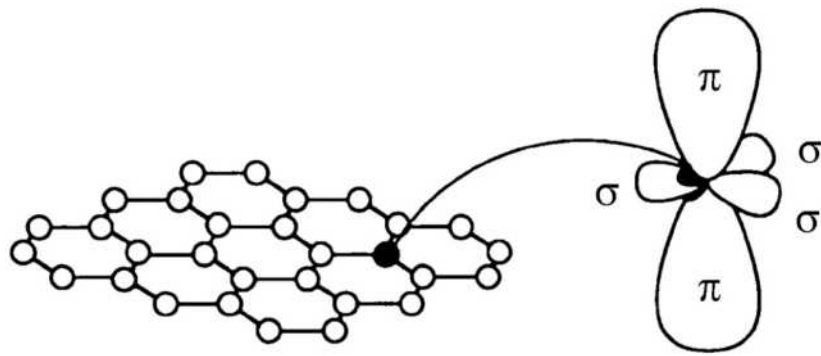
Jeho elementární buňka je kosočtverečná se dvěma bázovými atomy. V přímém prostoru je popisována dvěma translačními vektory

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

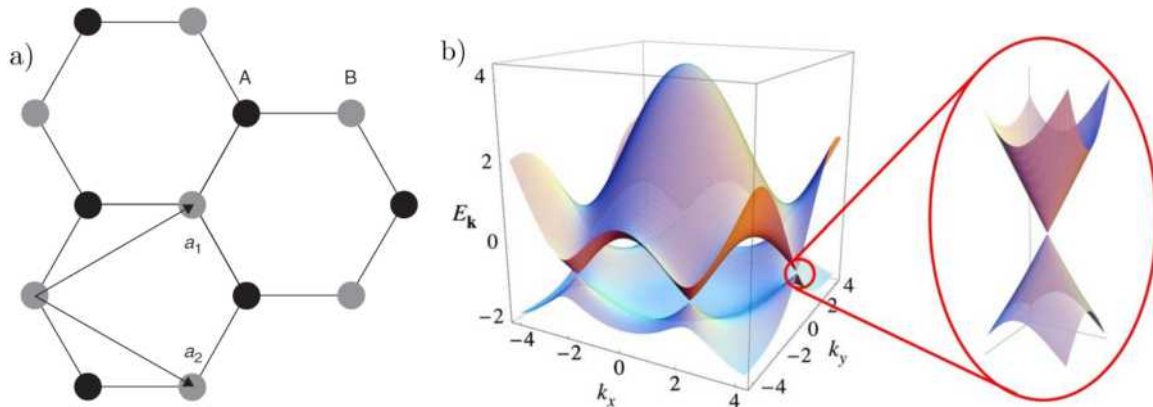
$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

kde $a = 1,42 \text{ \AA}$ je vzdálenost mezi dvěma nejbližšími atomy uhlíku. Krystalická mřížka grafenu je zobrazena na obrázku 1.2 a).

1.2. VLASTNOSTI GRAFENU



Obrázek 1.1: Schéma povrchu grafenu a tří hybridizovaných sp^2 orbitalů vytvářejících kovalentní σ vazbu v rovině grafenu a dva π orbitaly orientované kolmo k rovině povrchu vytvářející slabou Van der Waalsovou vazbu [5].



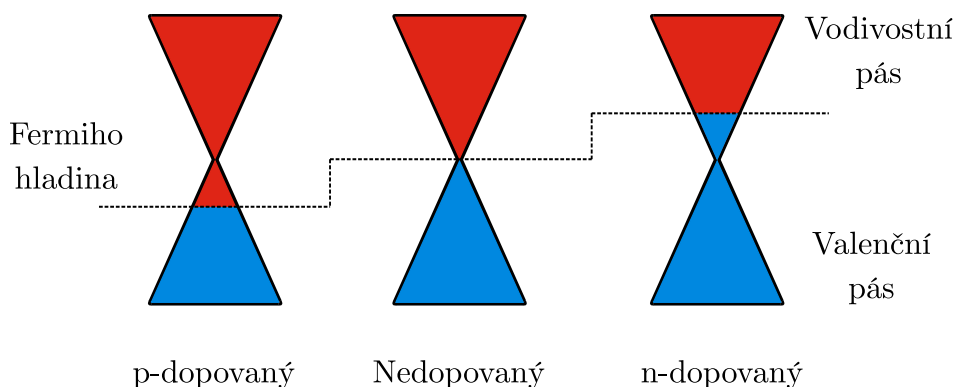
Obrázek 1.2: a) Schéma krystalické mřížky grafenu s vyznačenými translačními vektory [6]. b) Pásová struktura v reciprokém k -prostoru s detailním vyobrazením Diracových bodů [7].

1.2. Vlastnosti grafenu

Po stránce elektrických vlastností je grafen dobrý vodič. Z disperzní závislosti vyplývá existence tzv. *Diracova bodu* (viz obrázek 1.2 b)), kde se potkávají valenční a vodivostní pás. Grafen nemá pás zakázaných energií. Situace se změní např. spojením více vrstev grafenu či úpravou krystalické struktury. V monovrstvě grafenu se nosiče náboje chovají jako nehmotné relativistické částice nazývané Diracovy fermiony [8]. Tyto částice dosahují v grafenu rychlosti $v_F = 10^6 \text{ ms}^{-1}$. To je také důvod, proč se grafen uplatňuje v mnoha aplikacích jako vodivá vrstva, která může pracovat na vysokých frekvencích [9].

Lze uvažovat také o dopování grafenu [10]. Samotný grafen za podmínek vakua je nedopovaný a Fermiho hladina leží v Diracově bodě (viz obrázek 1.3). Přítomností vzdušné vlhkosti dochází v grafenu k zachycování elektronů molekulami vody, což vede k p-do-

pování grafenu. Existují i metody, jak přivést grafen do stavu n-dopování, jako např. v přítomnosti NH_3 nebo působením RTG záření [11].



Obrázek 1.3: Energiové schéma grafenu. Uprostřed nedopovaný grafen, jehož Fermiho hladina leží v Diracově bodě. Dopování způsobí posun Fermiho hladiny dolů (p-dopování) nebo nahoru (n-dopování). [13].

Monovrstva grafenu dokáže absorbovat zhruba 2,3 % intenzity dopadajícího světla [12], a proto je možné ji vidět i pouhým okem bez pomoci přístrojů.

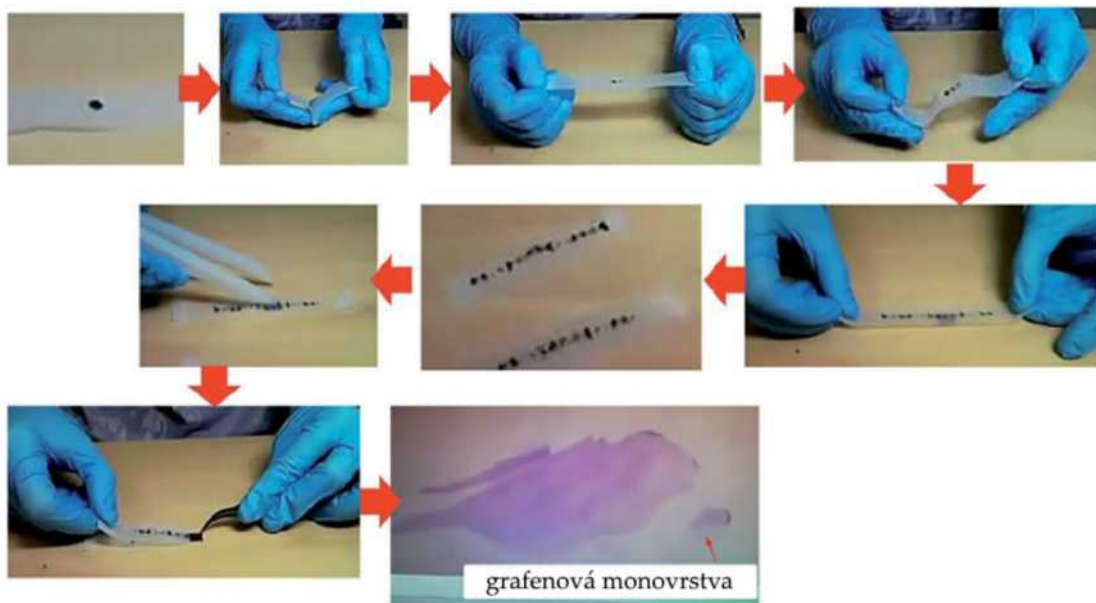
1.3. Metody výroby grafenu

Na vývoji metody přípravy grafenu se pracuje usilovně už od doby jeho objevení, ale stále nebyla nalezena optimální metoda pro možnost průmyslové produkce. V laboratorních podmínkách bylo nalezeno několik přístupů k jeho tvorbě.

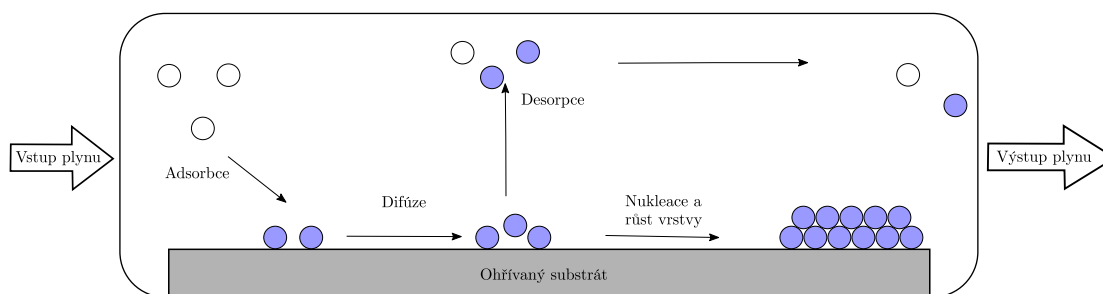
První zde zmíněnou metodou je tzv. *mechanická exfoliace*, což je metoda, která stála za objevením grafenu. Vlivem slabé Van der Waalovy vazby mezi vrstvami grafitu je možné mechanickým působením oddělit vrstvy od sebe. Známým příkladem tohoto procesu je psaní obyčejnou tužkou, kdy se třením grafitu v tuze o papír odlupují vrstvy grafitu a zůstávají na papíře, což vytváří požadovanou stopu tužky. Při exfoliaci se využívá odtržení jednotlivých vrstev nalepením lepicí pásky. Působením síly kolmo na krystalické roviny grafitu dochází k odtržení vrstev od sebe. Pečlivou prací lze získat na lepicí pásce pouze jednu vrstvu grafitu (tento postup je zobrazen na obrázku 1.4). Tato metoda je sice velmi jednoduchá, avšak není možné získat vícerozměrné plochy grafenu, protože při manipulaci s páskou dochází k jeho potrhání.

Druhou často využívanou metodou je výroba grafenu chemickou depozicí z plynné fáze (CVD z angl. *chemical vapor deposition*), jejíž schéma je na obrázku 1.5. Za nízkého tlaku a vysoké teploty roste monokrystalická nebo polykrystalická vrstva grafenu z atomů uhlíku, které se získají rozkladem molekul metanu (prekurzor). Do komory se vloží měděná folie, která slouží jako katalyzátor při rozkladu metanu. Tok vodíku spolu s žíháním folie

1.3. METODY VÝROBY GRAFENU



Obrázek 1.4: Fotografie postupu mechanické exfoliace [14].



Obrázek 1.5: Schéma chemické depozice z plynné fáze [15].

vyčistí vzorek, a následně se za přítomnosti metanu nechají narůst krystaly grafenu, které se spojí v kompaktní krystalickou vrstvu.

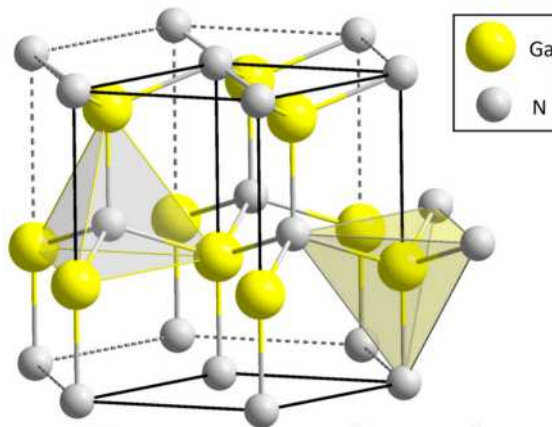
Grafen připravený metodou CVD je často nutné přenést z kovového substrátu na nevodivý substrát. Za tímto účelem je nutné jej pokrýt vrstvou materiálu, který bude mechanicky chránit křehkou grafenovou strukturu. Takovým materiálem je polymethylmethakrylát (PMMA) neboli tekuté plexisklo. Ten se na povrch grafenu nanese rotačním litím (*spincoating*), kde se na rychle rotující vzorek s grafenem nanese kapka PMMA, které se rozteče po povrchu a vytvoří tenký film. Grafen se následně spolu s vrstvou PMMA přenese na nevodivý substrát, který je často tvořen Si(100) s 280 nm tlustou vrstvou SiO₂. Celý postup přenosu použitý v této práci je popsán v části 4.2.

2. Nitrid galia - GaN

GaN patří do skupiny III-nitridů (stejně jako například InN, AlN, AlGaN, InGaN či AlInN), které nacházejí využití jako opticky aktivní prvky v různých heterostrukturách. Při vhodné kombinaci (např. AlGaN/GaN) je lze sestavit do p-n přechodu, kde následně emitují světlo a fungují tedy jako LED. Díky GaN bylo možné vyrobit modrou svítivou diodu, která je dnes součástí každého displeje. Za tento objev byla udělena Nobelova cena v roce 2014 [16]. Kromě modré diody využívající vrstvu GaN se však směřuje pozornost i na nejrůznější struktury GaN (nejčastěji nanodráty), které vytvářejí UV světlo [17], světlo z viditelné části spektra [18] nebo jsou schopné nastavit vlnovou délku emitovaného světla pomocí přiloženého napětí [19, 20]. Další oblastí využití GaN jsou lasery, které využívají nanostruktury k zesílení světla [21], a obecně se pohybují v krátkovlnné oblasti viditelné části optického spektra. V neposlední řadě je GaN aplikován jako detekční prvek v senzorech UV záření. Bylo vyvinuto množství modifikací struktur pro GaN senzory, jako např. růst do tvaru nanokvětů [22], nanostrůvků [23] či dalších nanostruktur [24].

2.1. Vlastnosti GaN

GaN je polovodič typu III-V, neboť je tvořen galiem a dusíkem. Má přímý zakázaný pás energií o hodnotě $E_b = 3,42$ eV, což odpovídá vlnové délce $\lambda = 363$ nm. V přírodě se vyskytují dvě stabilní krystalické formy GaN: sfaleritická (kubická) a wurtzitická (šesterečná, viz obrázek 2.1). Využití v polovodičovém průmyslu nachází především wurtzitická struktura. Tato struktura je definovaná svými mřížkovými parametry $a = 3,18$ Å a $c = 5,19$ Å. Po stránce elektrických vlastností se pohyblivost elektronů odvíjí od dopování, popř. množství nečistot a defektů v tomto materiálu. Hodnota pohyblivosti elektronů v GaN je $\mu_e = 900$ cm²/Vs při pokojové teplotě a koncentraci nosičů náboje $n = 4 \times 10^{16}$ cm⁻³ [25].



Obrázek 2.1: Wurtzitická struktura GaN [26].

2.2. Depozice GaN

Pro růst nanokrystalů je nutné udržet povrch vzorku v podmínkách ultravysokého vakua (UHV), které nastává za tlaku $p < 10^{-7}$ Pa, aby nedocházelo ke kontaminaci molekulami vzduchu. Výpočet, za jakou dobu dojde k pokrytí povrchu monovrstvou molekul z prostředí, vychází z hustoty toku částic j v komoře:

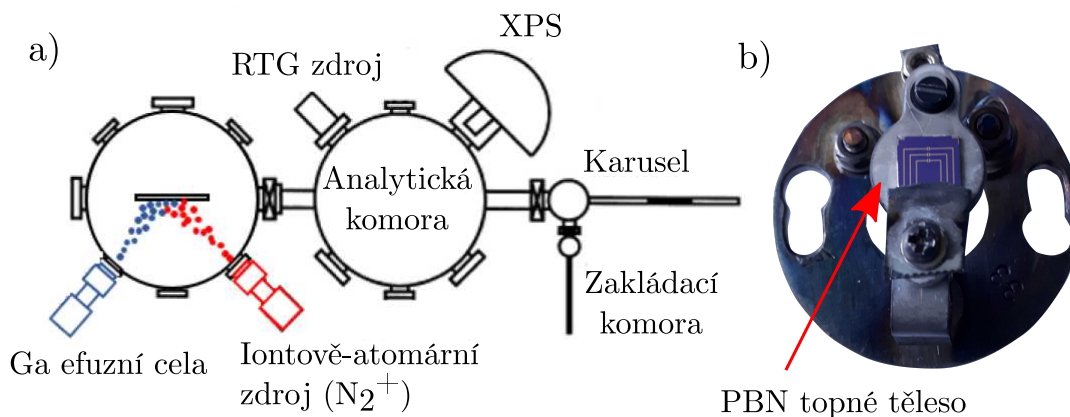
$$j = \frac{1}{4}n\bar{v}, \quad (2.1)$$

kde n je koncentrace částic a \bar{v} je průměrná rychlost molekul plynu. Při řádovém odhadu plošné hustoty částic na povrchu pevné látky jako $\sigma \approx 10^{20} \text{ m}^{-2}$ a tlaku $p \approx 10^{-7}$ Pa získáme dobu nutnou k pokrytí povrchu monovrstvou molekul jako

$$t = \frac{\sigma}{j} \approx 10^1 \text{ h}, \quad (2.2)$$

což je doba dostatečná pro uskutečnění experimentů, aniž by byl povrch vzorku kontaminován molekulami zbytkového plynu.

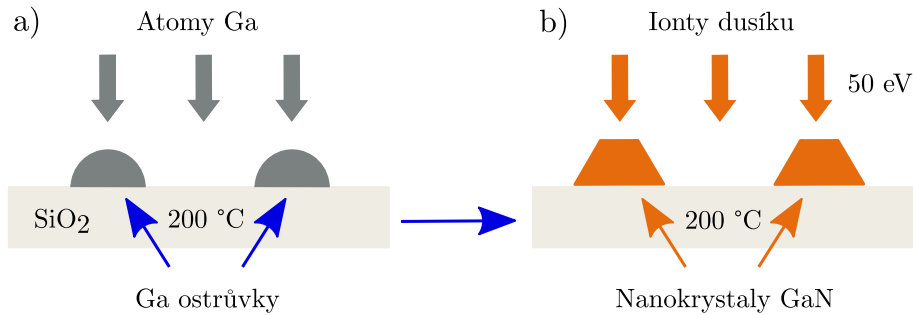
Schéma komplexu vakuových komor použitého v této práci pro růst GaN nanokrystalů je zobrazeno na obrázku 2.2 a). Komplex se nachází na ÚFI FSI VUT v Brně. Čerpání těchto vakuových komor je zajištěno turbomolekulárními a iontovými vývěvami, kterými je dosahován mezní tlak $p_b = 5 \times 10^{-8}$ Pa. Součástí celého systému je základací komora umožňující vkládat vzorky dovnitř bez otevření hlavních komor. Se vzorky uvnitř komor se manipuluje pomocí magnetických tyčí. Vzorky jsou umístěny v držáku (paletce), viz obrázek 2.2 b), který umožňuje jeho manipulaci mezi komorami a také jeho ohřev. Vzorek lze zahřívat až na teplotu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ průchodem proudu topným tělesem uloženým v pyrolitickém nitridu boritém (PBN z angl. *Pyrolytic Boron Nitride*).



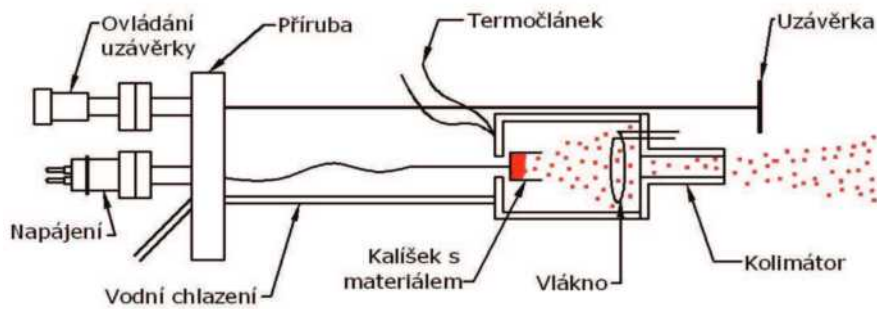
Obrázek 2.2: a) Schéma UHV aparatury využívající kombinace depozičních a analytických nástrojů nacházející se na ÚFI FSI VUT v Brně. b) Fotografie paletky s PBN topným tělískem umožňující manipulaci se vzorkem uvnitř UHV aparatury.

K růstu GaN nanokrystalů se využívá atomární svazek Ga a ionty dusíku N_2^+ o nízké energii ($E = 50 \text{ eV}$). Růst je realizován metodou kapkové epitaxe (angl. *droplet epitaxy*).

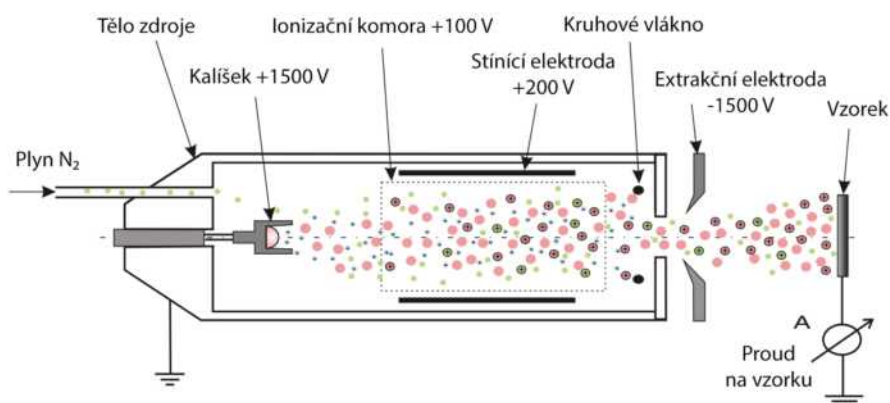
Při této metodě nejprve na povrchu vzorku kondenzují atomy z efuzní cely a vytvářejí ostrůvky Ga (obrázek 2.3 a)), a následně je vzorek vystaven dusíkovým iontům o nízké energii, které znitridují Ga ostrůvky do GaN nanokrystalů. Schéma efuzní cely pro depozici Ga a schéma iontového zdroje dusíku je uvedeno na obrázcích 2.4 a 2.5.



Obrázek 2.3: Schéma přípravy GaN nanokrystalů. a) Tvorba galiových ostrůvků, b) tvorba nanokrystalů GaN [27].



Obrázek 2.4: Schéma efuzní cely použité k depozici galia [28].



Obrázek 2.5: Schéma iontově atomárního zdroje dusíku použitého při nitridaci galiových kapek do podoby krystalů GaN [29].

3. Grafen/GaN struktury

V předchozí kapitole byly popsány vlastnosti a využití GaN, materiálu s výraznými optickými vlastnostmi na vlnové délce odpovídající UV záření. Nabízí se tedy otázka, zda by mohl být tento materiál využit kromě zdroje UV záření i k jeho detekci. Z hlediska citlivosti by to možné bylo, problémem je však nízká pohyblivost náboje, a proto samotný GaN nenašel využití jako senzor UV záření. Stále je ale možné kombinovat GaN s materiálem, který má velkou pohyblivost náboje. Takovým materiálem je grafen, který byl popsán v části 1.

Svojí přítomností ve vzorcích plní několik rolí. Zaprvé tvoří substrát pro růst krystalů GaN, což posouvá možnosti růstu těchto krystalů, jak bylo popsáno v článku [30]. V krystalech nevzniká díky přítomnosti grafenu takové napětí jako v případě jiných substrátů (safír, SiO₂). Dále je grafen ústředním prvkem v celém uspořádání vzorku, protože tvoří vodivý kanál tranzistoru (viz část 4). K tomuto účelu je využíván díky svojí vysoké pohyblivosti nosičů náboje. Tranzistor s grafenovým kanálem má potenciál překonat v současnosti používané typy tranzistorů [31].

Dále se budeme zabývat heterostrukturou grafen/GaN a jejím využitím k detekci UV záření.

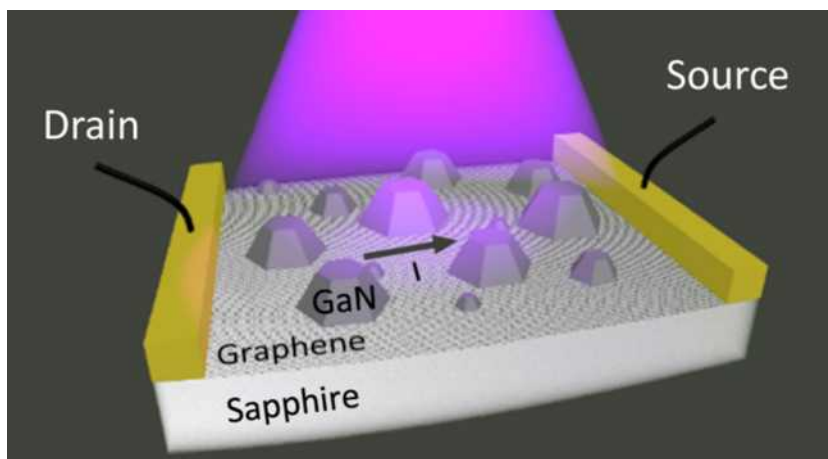
Vyrobit GaN na grafenovém substrátu nebylo zpočátku jednoduché a bylo nutné využít mezivrstvy např. z AlN, která zajišťovala vhodné podmínky pro růst GaN [32]. Vynechat tuto mezivrstvu a vyrobit struktury GaN přímo na grafenu se podařilo nedlouho poté [30, 33]. Možnost využít grafen/GaN heterostruktury jako senzoru UV záření byla tedy potvrzena.

Hotový senzor využívající strukturu grafen/GaN byl představen v článku *Self-Assembled UV Photodetector Made by Direct Epitaxial GaN Growth on Graphene* [34]. Schéma navrženého vzorku je zobrazeno na obrázku 3.1. GaN nanokrystaly slouží jako prvky citlivé na UV záření a grafen působí jako substrát schopný reagovat na změnu nosičů náboje. Toto uspořádání se tedy ukázalo být nadějnou cestou pro vývoj polovodičových senzorů UV záření vyznačujících se vysokou rychlostí odezvy a výjimečnou citlivostí.

K detekci UV záření však bylo navrženo i množství jiných uspořádání využívajících GaN a grafen. Jedním z nich je heterostruktura tvořená vrstvou grafenu, na které byly narosteny GaN nanodráty zeshora překryté další vrstvou grafenu [35]. Dalším přístupem bylo zaměnit uspořádání vzorku tak, že na 2 μm tlustou vrstvu GaN byl přenesen grafen [36]. Výsledkem byl velmi rychlý senzor unikátní svojí velkou světlocitlivou plochou.

3.1. Interakce vzorku s UV zářením

Studium interakce vzorku s UV zářením začíná v počátečním stavu, kdy je grafen vlivem vzdušné vlhkosti p-dopovaný a nanokrystaly GaN jsou neutrální. Po dopadu fotonu na nanokrystal GaN dojde k uvolnění elektronu neboli vzniku páru elektron - díra. Pohyb těchto nosičů náboje vzniklých ozářením UV světlem je ovlivněn tím, jaké jsou v grafenu převažující nosiče náboje a jaká je jejich koncentrace. V grafenu je vlivem jeho dopo-



Obrázek 3.1: Ilustrace vzorku, který byl vyvinut vědci z Grenoble. Jedná se o první využití grafen/GaN struktury k detekci UV záření [34].

vání vytvořeno elektrické pole, které působí na uvolněné částice. Pole působící na částice v GaN je takové, že díry zůstanou uvězněny v nanokrystalech a elektrony jsou vtaženy do grafenu. Po určité době ozařování dochází k saturaci, kdy už se další elektrony z GaN do grafenu neuvolňují, a situace na rozhraní se ustálí.

Pokud v této chvíli přestanou na GaN dopadat další fotony (vzorek přestane být ozařován), přenos náboje přes rozhraní grafen/GaN se obrátí a elektrony se začnou vracet do nanokrystalů GaN, kde rekombinují s uvězněnými děrami. Po nějaké době přejde systém do počátečního stavu.

Časový průběh těchto procesů je takový, že elektrony vzniklé při interakci s fotony se pohybují do grafenu rychleji, než když se následně vrací do GaN, kde rekombinují s děrami.

3.2. Analýza povrchu

Při výrobě nanostruktur a tenkých vrstev je kladen důraz na kontrolu kvality výsledného vzorku. To však s ohledem na rozměry struktur není úplně jednoduché. Především je snahou využít takové metody měření, při kterých nedochází k poškození vzorku.

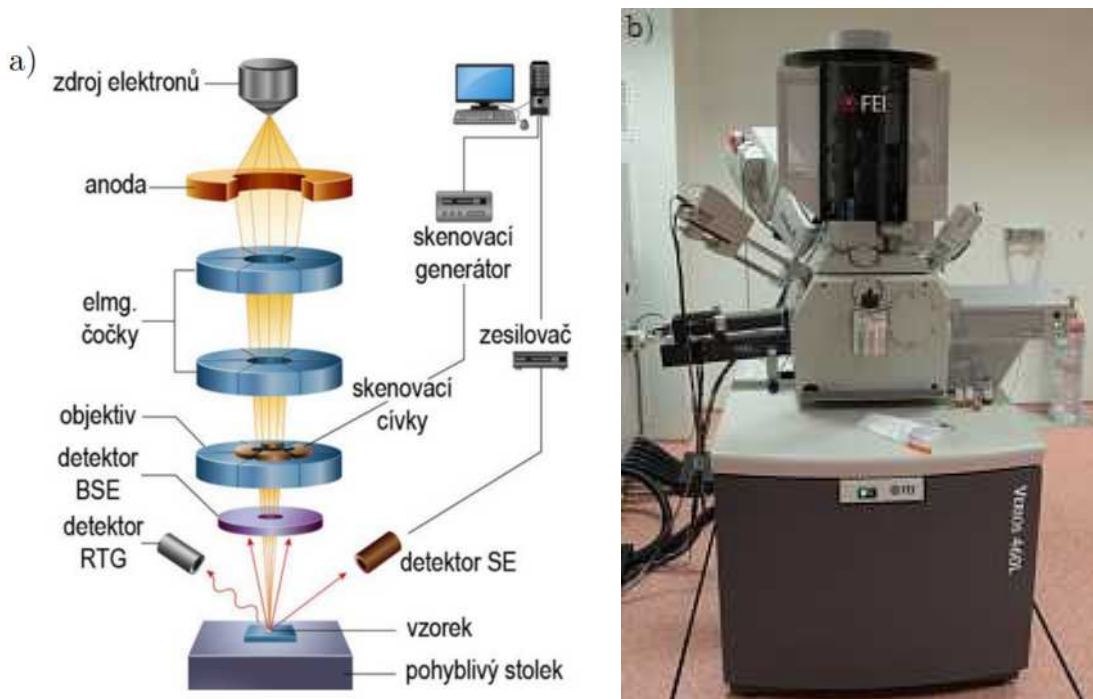
K zobrazení morfologie povrchu se využívají mikroskopy založené např. na svazku elektronů dopadajících na povrch, na tunelovacím jevu nebo atomárních silách mezi hrotem a povrchem. Nejčastěji užívaná zařízení se nazývají rastrovací elektronový mikroskop (SEM, z angl. *scanning electron microscope*), respektive rastrovací tunelovací mikroskop (STM, z angl. *scanning tunneling microscope*) nebo mikroskop atomárních sil (AFM, z angl. *atomic force microscope*).

Principem SEM zařízení, jehož schéma je na obrázku 3.2 a), je ozáření povrchu elektronovým svazkem o energii desítek keV a detekování zejména sekundárních elektronů (SE), které vznikají emisí z atomů povrchu při interakci s primárním elektronovým svazkem (nep pružný rozptyl). Kvůli své nízké energii (50 eV) jsou detekovány pouze sekundární

3.3. FOTOLUMINISCENCE (PL)

elektrony z hloubky několika nanometrů. Pro každé místo na studovaném povrchu se pak změří proud těchto elektronů, což vede k vykreslení topografie povrchu.

Snímky struktur v této práci byly pořízeny na mikroskopu Thermo Fisher Verios 460L (obrázek 3.2 b)).



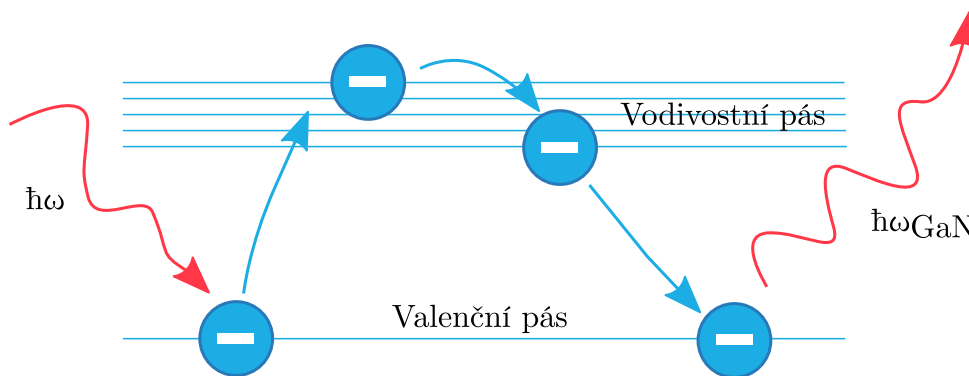
Obrázek 3.2: a) Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [37]. b) Fotografie zařízení SEM Verios 460L použitého pro analýzu povrchu vzorku [38].

3.3. Fotoluminiscence (PL)

Spektrum získané fotoluminiscence (PL) dává cennou informaci o optoelektronických vlastnostech materiálu. Při PL spektroskopii dochází k ozařování materiálu elektromagnetickým zářením z oblasti viditelné nebo UV části spektra a měřením vyzářeného světla o menší energii. Tento jev se nazývá luminiscence a může být kromě dopadajícího světla vyvolán i chemicky, mechanicky, tepelně či dalšími podněty.

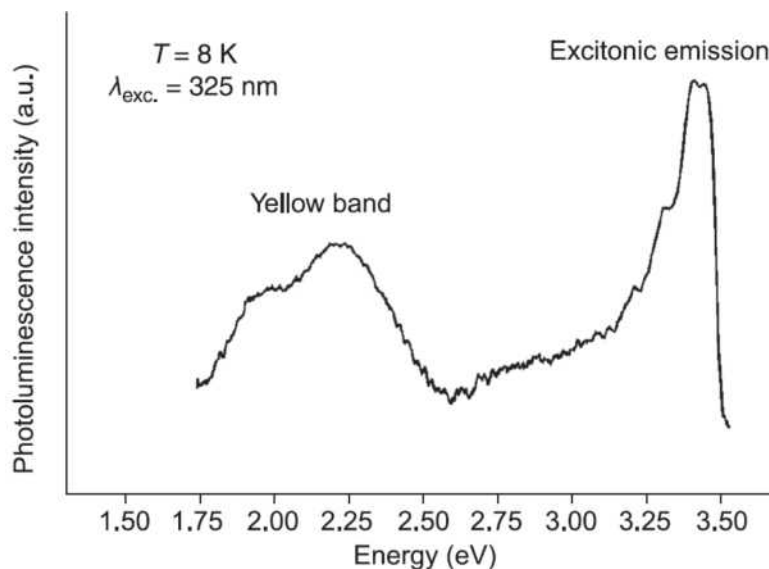
Po dopadu fotonu na povrch materiálu dojde k excitaci elektronu ze základního stavu valenčního pásu do excitovaného stavu vodivostního pásu. Energie dopadajícího fotonu přitom tedy musí být větší než šířka zakázaného pásu energií. Nezářivým procesem dojde k relaxaci elektronu na základní stav vodivostního pásu, odkud následně deexcituje přes přímý zakázaný pás zpět do valenčního pásu za vzniku fotonu s energií charakteristickou danému materiálu. Schéma tohoto procesu je znázorněno na obrázku 3.3.

Fotoluminiscence nitridu galia je zajímavá pro velký potenciál tohoto materiálu v oblasti optoelektroniky. Typickými znaky PL spektra GaN (viz obrázek 3.4) jsou dva píky, jeden na energii 3,42 eV a druhý na energii 2,2 eV (YL z angl. *yellow luminiscence*).



Obrázek 3.3: Schéma fotoluminiscence. Nejprve dochází vlivem dopadajícího fotonu k excitaci elektronu, pak k nezářivému procesu, během kterého sestoupí na hranu vodivostního pásu, a nakonec přechází elektron přes zakázaný pás přímým přechodem za vzniku fotonu o vlnové délce odpovídající tomuto přechodu.

Pík s vyšší energií je charakteristický pro GaN, protože vzniká přechodem fotonu přes přímý zakázaný pás o energii 3,42 eV. Přítomnost tohoto píku tedy indikuje úspěšnost nitridace a vznik krystalů GaN. Druhé maximum o nižší energii vzniká v důsledku několika jevů, o kterých se v současné době vedou diskuze. Jednou z možností je vakance v krystalu GaN, která způsobí přechod o nižší energii, a druhou možností je přítomnost uhlíku v krystalické struktuře, která opět způsobí nechtěný přechod. Obecně lze tedy říct, že YL pík určuje míru defektů krystalické struktury GaN [39].



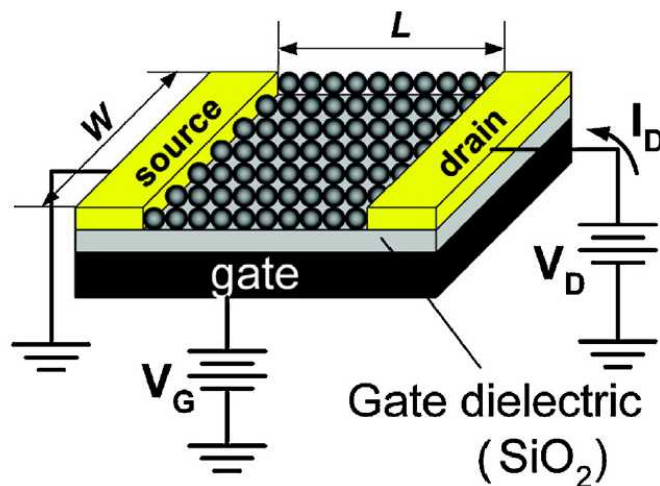
Obrázek 3.4: Graf fotoluminiscence GaN s typickými píky. Ten s vyšší energií je způsoben deexcitací elektronu přes zakázaný pás. Druhý pík (YL) značí přítomnost defektů krystalu či nečistot v podobě uhlíku [40].

4. Příprava UV senzoru grafen/GaN

Při studiu GaN struktur na grafenovém substrátu jsou objektem zájmu jeho optické a především elektrické vlastnosti. Pro sledování optických vlastností stačí využít vzorek s nanokrystaly GaN nanesenými na povrch substrátu a např. pomocí fotoluminiscence (viz část 3.3) studovat jeho chování. Pro měření elektrických vlastností je však nutné zapojit vzorek do elektrického obvodu. Nejjednodušší cestou je zapojit grafenovou vrstvu jako vodivý kanál a měřit odpor v podélném směru. Přítomnost GaN struktur na grafenu se projeví změnami odporu vodivého kanálu v situaci, kdy bude vzorek ozářen UV světlem, na které jsou nanokrystaly GaN citlivé. Takový systém je již využitelný jako senzor odpovídajícího záření.

Přítomnost grafenu vybízí k provedení měření transportních vlastností, kdy lze nalézt pozici Diracova bodu. Grafen je zapojen do struktury tzv. polem řízeného tranzistoru (FET z angl. *Field Effect Transistor*) zobrazeného na obrázku 4.1. Ten se skládá ze tří elektrod nazvaných zdrojová (S - *source*), odtoková (D - *drain*) a hradlová (G - *gate*). Elektrody S a D připojené ke grafenu tvoří vodivý kanál, ke kterému je přivedena hradlová elektroda oddělená od grafenu dielektrickou vrstvou SiO₂ (280 nm).

Bez přítomnosti dopadajícího UV světla se při měření odporu v závislosti na hradlovém napětí nalezne maximum, které odpovídá Fermiho hladině v úrovni Diracova bodu. Přítomnost krystalů GaN ozářených UV světlem způsobí v tomto měření posun maxima. Nastavením hradlového napětí lze tedy regulovat dopování v grafenu.



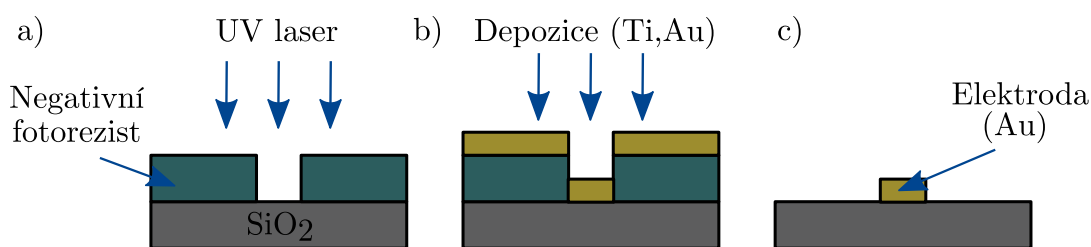
Obrázek 4.1: Schéma struktury pole řízeného tranzistoru s elektrickým zapojením [41].

V konkrétním případě našeho vzorku je uspořádání takové, že spodní křemíková vrstva tvoří hradlo, na které se přivádí hradlové napětí. Horní část vzorku tvoří grafenová vrstva s nanesenými krystaly GaN, což tvoří vodivý kanál. Ten je ze dvou stran zapojen k elektrodám S a D, mezi kterými prochází proud. Aby nedocházelo ke spojení elektrod s hradlem a byla vytvořena nevodivá vrstva, je na křemíku ještě vrstva SiO₂ (280 nm), jejíž dielektrické vlastnosti umožňují oddělit hradlo od proudu procházejícího mezi S a D, a tím zajistit správné fungování celého tranzistoru.

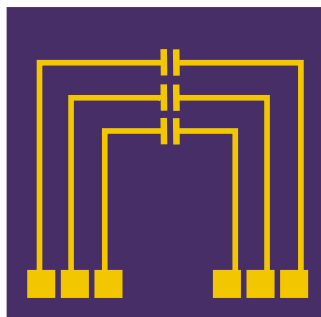
4.1. Křemíkový substrát a elektrody

Základem celého senzoru je substrát z křemíku. Pro růst GaN krystalů je zásadní jeho stabilita za vyšších teplot. Pro svoje vlastnosti polovodiče se využívá po desetiletí v elektronických aplikacích, kde tvoří dominantní materiál, a proto je i cenově dostupný. Pro naši potřebu je ideální v zapojení jako hradlo. Dalšími možnostmi jsou např. safír nebo karbid křemíku.

V první fázi výroby UV senzoru byl vybrán křemík s narostlou vrstvou SiO_2 o tloušťce 280 nm. Na povrch byla pomocí optické litografie nanese vrstva zlata uspořádaná do tvaru elektrod, jejichž uspořádání je zobrazeno na obrázku 4.3. Proces výroby těchto elektrod je ilustrován na obrázku 4.2. Nejdřív se nanese vrstva negativního fotorezistu, což je tenká polymerní vrstva, jejíž vlastnosti lze upravit pomocí laseru (UV laser o vlnové délce $\lambda = 405 \text{ nm}$). V oblastech, kde budou vytvořeny elektrody, je fotorezist ozářen laserem, a z těchto oblastí je následně odstraněn pomocí rozpouštědla, které ponechá pouze neozářené oblasti fotorezistu. Potom je na zbylý fotorezist nanese mezivrstva titanu (3 nm), na kterou už je možné nadeponovat vrstvu zlata (20 nm). V posledním kroku se zbylý rezist chemicky odstraní a na vzorku zůstanou pouze požadované struktury ze zlata.



Obrázek 4.2: Proces výroby zlatých elektrod pomocí optické litografie. a) Nanesení negativního fotorezistu, ozáření v místech požadovaných struktur a následné vyvíjení ozářených ploch. b) Depozice mezivrstvy Ti (3 nm) a vrstvy Au (20 nm). c) Odstranění zbylého fotorezistu.



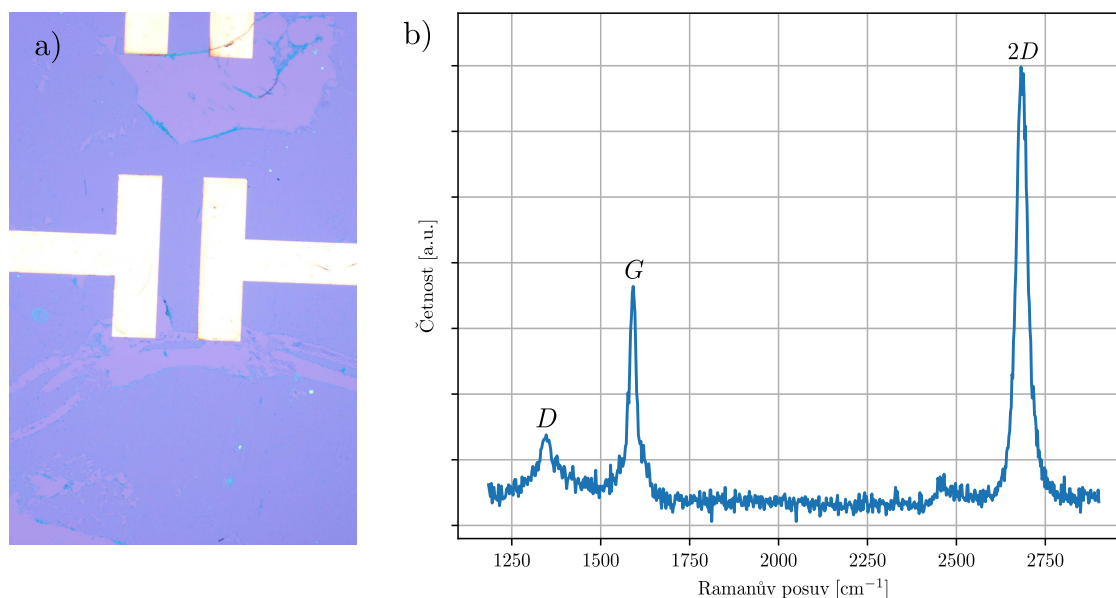
Obrázek 4.3: Vzorek s litograficky vytvořenými zlatými kontakty.

4.2. Přenos grafenu na substrát

Pro výrobu vzorku byl využit CVD grafen na měděném substrátu vyrobený na ÚFI FSI VUT v Brně, přičemž podrobný popis metody výroby je popsán v části 1.3. Pro účely výroby senzoru bylo nutné přenést grafen co nejšetrnějším způsobem na nevodivý substrát, kdy se nejprve z grafenu a PMMA na měděné folii odleptá měď pomocí roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Zbylé nečistoty se dočistí v roztoku HCl . Mezi každým krokem je grafen propláchnut v deionizované vodě. Grafen s PMMA plovoucí na hladině se přenesse na substrát (např. Si/SiO_2) podebráním a opatrným vytáhnutím z vody, aby grafen ulpěl na správném místě na vzorku. Takto přenesený grafen je nutné nechat proschnout. Pak se v acetonu odstraní PMMA z povrchu, a následně se celý vzorek očistí v isopropylalkoholu (IPA) a v deionizované vodě.

Zlaté elektrody pokryté přeneseným grafenem jsou zobrazeny pomocí optického mikroskopu na obrázku 4.4 a). Vrstva grafenu byla potrhána pravděpodobně při vysychání po přenosu na substrát. Zásadní oblast mezi elektrodami se však podařilo vyrobit neporušenou.

Kvalitu grafenu použitého na vzorcích je možné charakterizovat pomocí Ramanova spektra zobrazeného na obrázku 4.4 b). Ve spektru grafenu se objevují tři charakteristické píky: D na hodnotě okolo 1350 cm^{-1} , G na hodnotě 1600 cm^{-1} a $2D$ na hodnotě 2700 cm^{-1} . Z přítomnosti D píku lze usuzovat na přítomnost defektů v krystalické struktuře, protože u kvalitního grafenu se tento pík nenachází. Poměr velikostí píků $2D$ a G pak vypovídá o počtu vrstev grafenu, neboť vyšší poměr znamená menší množství vrstev. V tomto případě se tedy opravdu jedná o monovrstvu.



Obrázek 4.4: a) Fotografie elektrod s přeneseným grafenem. Tmavší modrá plocha je vrstva grafenu. Při jeho vysychání dochází v některých místech k potrhání. b) Ramanovo spektrum grafenu, který byl použit na některých vzorcích.

4.3. Depozice GaN nanokrystalů

Celkem bylo vyrobeno pět vzorků lišících se v parametrech výroby nanokrystalů. Jejich přehled je uveden v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Přehled vzorků a parametry jejich výroby.

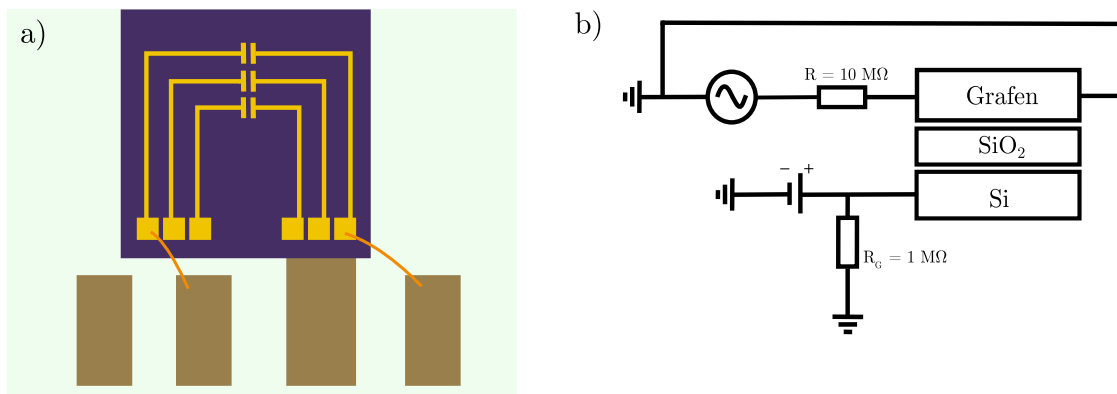
		M01	M02	M03	M04	M05
depozice	Čas (h)	1	2	1	2	2
	Tok (nA)	142	140	139	140	141
nitridace	Čas (h)	2	3	1	3	3
	Tlak (Pa)	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
depozice	Čas (h)	-	-	1	-	1
	Tok (nA)	-	-	140	-	140
nitridace	Čas (h)	-	-	2	-	2
	Tlak (Pa)	-	-	$7,0 \cdot 10^{-5}$	-	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Proměnnou při výrobě nanokrystalů GaN tvořila doba depozice, která zásadně ovlivňuje jejich výslednou podobu. Následná doba nitridace se odvíjí od doby depozice galia, protože větší množství deponovaného galia vyžaduje delší dobu nitridace. Zároveň je zásadní velikost ostrůvků galia, protože větší ostrůvky prodlužují dobu nutnou k jejich úplné nitridaci. Významný vliv na růst krystalů má teplota substrátu. Ta byla pro všechny vzorky nastavena stejně, a to na $T = 210$ °C. Teplota byla regulována pomocí PBN topného tělesa, pro které je známa závislost mezi procházejícím proudem a teplotou. Dále je pro depozici významný vliv energie dusíkových iontů, které při nitridaci dopadají na povrch. Energie těchto iontů musí být malá, aby nedocházelo k poškození grafenu dopadem iontů. Zároveň je však nutná určitá minimální energie, aby mohlo dojít ke vzniku vazby GaN. Zvětšení velikosti nanokrystalů lze dosáhnout také pomocí tzv. sekvenční depozice, při které se výrobní cyklus opakuje. Po nitridaci následuje opět depozice galia, a to má za následek růst nové vrstvy na již hotovém krystalu GaN.

4.4. Měření elektrických vlastností

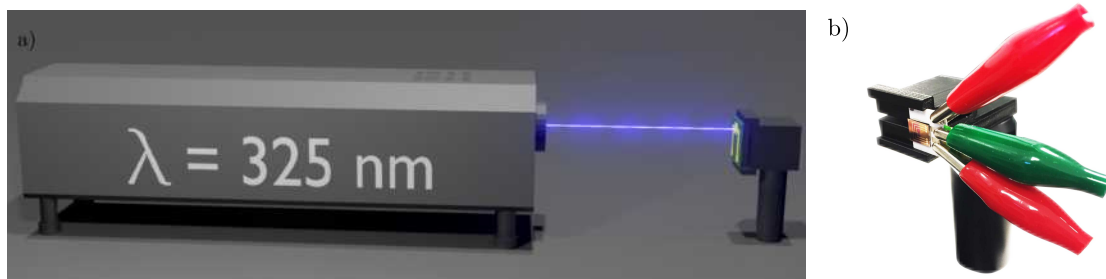
Pro měření transportních vlastností je nutné destičku vzorku nalepit pomocí vodivé stříbrné pasty na tzv. *expandér*, což je keramická destička s většími kontakty. Zespodu je přivedeno přes vodivou pastu hradlové napětí. K expandéru jsou přivedeny kontakty ze vzorku pomocí tenkých zlatých drátků. V tomto uspořádání (na obrázku 4.5 a)) už je možné připojit vzorek pomocí krokosvorek k měřicí aparatuře.

4.4. MĚŘENÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ



Obrázek 4.5: a) Ilustrace vzorku na expandéru, ke kterému je připojen pomocí tenkých drátků. b) Schéma zapojení vzorku pro měření transportních vlastností. Vodivý kanál neboli grafen je zapojený mezi dvě elektrody a měří se jeho odpor. Zespodu je přivedeno hradlové napětí na spodní stranu vzorku. Mezi těmito vrstvami se nachází dielektrická vrstva SiO₂ (280 nm).

Graf závislosti rezistivity na hradlovém napětí je základním měřením pro práce zabývající se grafenem. Schéma zapojení měření je na obrázku 4.5 b). Se změnou hradlového napětí se mění koncentrace nosičů náboje v grafenu a tím také jeho odpor.



Obrázek 4.6: a) Ilustrace aparatury s He-Cd laserem o vlnové délce $\lambda = 325 \text{ nm}$, který ozařuje vzorek. b) Detail zapojeného vzorku v držáku během měření.

Dalším přístupem je měřit přímo rezistivitu vzorku vzhledem k časovému průběhu a opět sledovat změny tohoto průběhu při působení vnějšího vlivu. Pro vyšší citlivost je výhodné přivést na hradlo nenulové hradlové napětí, které lze určit z výše popsané závislosti rezistivity na hradlovém napětí jako bod s největší derivací.

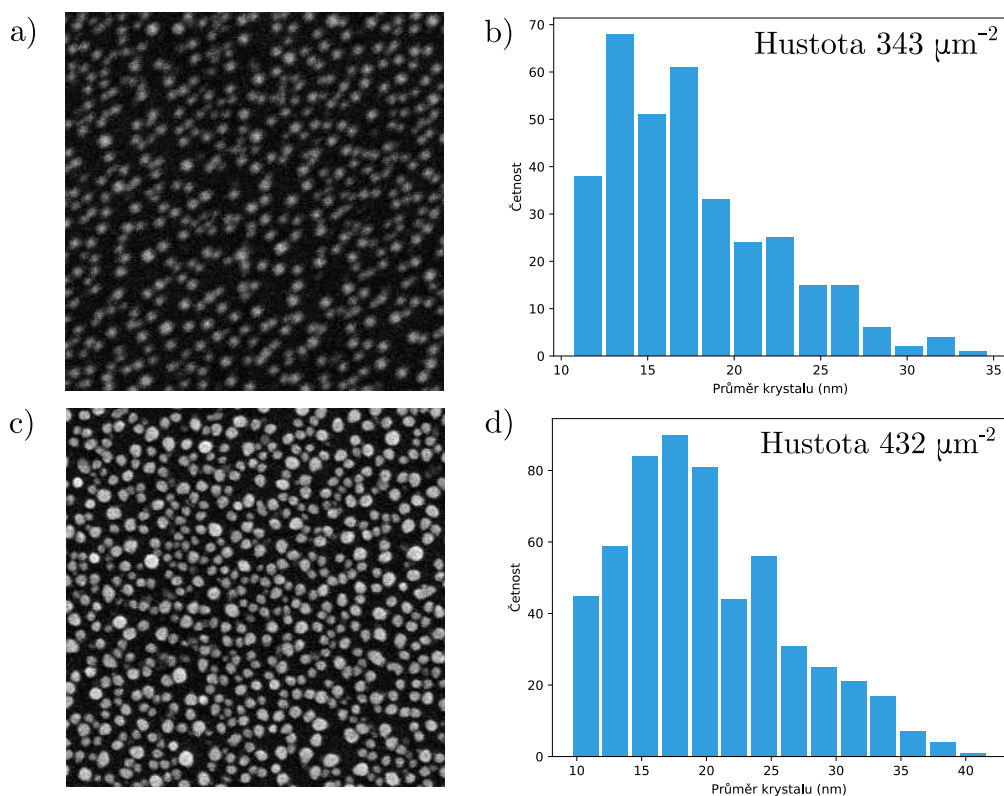
K měření odezvy vzorku na UV záření byl využit He-Cd laser Melles Griot Omnicrome Series 56 s optickým výkonem 15 mW a vlnovou délkou $\lambda = 325 \text{ nm}$. Ozařovaný vzorek se umístí před laser (viz ilustrace na obrázku 4.6 a)) a pomocí horizontálního a vertikálního posuvu se nastaví jeho poloha tak, aby paprsek dopadal přímo mezi kontakty. K posuvu je vzorek připevněn pomocí plastové svorky, která jej pevně drží a zároveň umožňuje přístup krokosvorkám přivádějícím na vzorek napětí. Detailní snímek tohoto uspořádání je na obrázku 4.6 b).

5. Analýza UV senzoru

V této části budou uvedeny výsledky experimentální činnosti, jejíž snahou bylo vytvořit funkční detektor UV záření. Budou popsány jednotlivé vzorky, parametry jejich výroby a analýzy jejich vlastností.

5.1. Depozice GaN na grafen

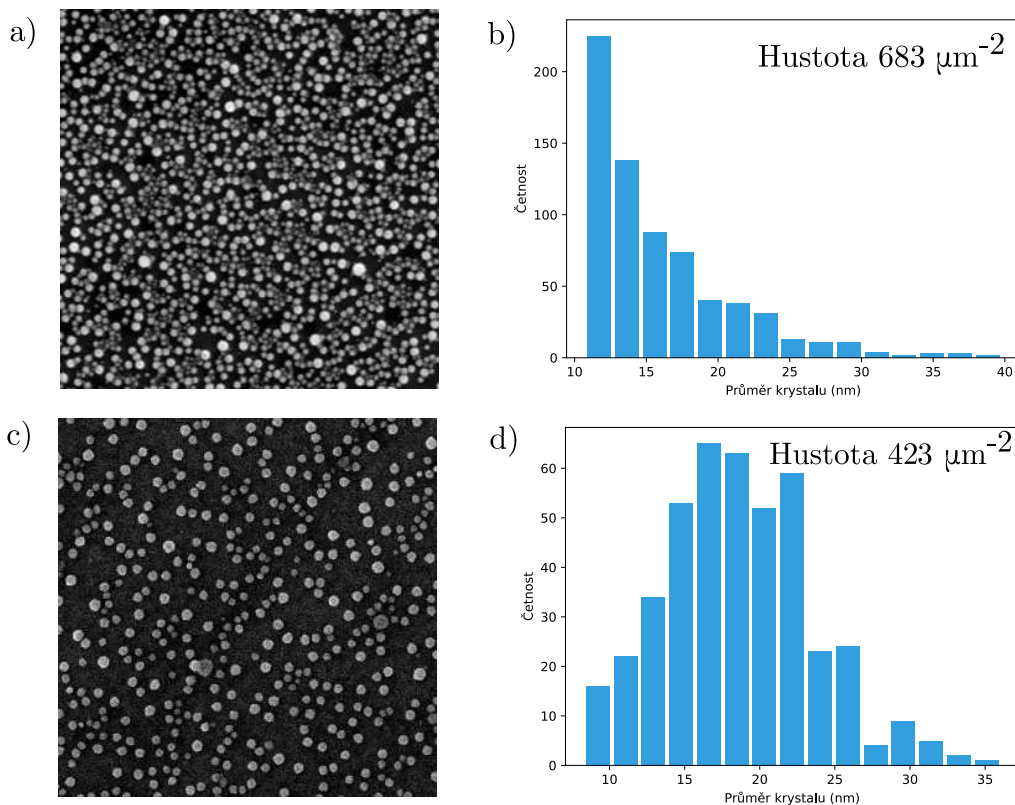
Připravené nanokrystaly GaN na CVD grafenu byly analyzovány pomocí zařízení SEM (viz část 3.2). Snímky povrchu jsou zobrazeny v obrázku 5.1 a) a c) a rozložení hustoty nanokrystalů dle uspořádání velikostí je zobrazeno v částech b) a d). V obrázku 5.1 jsou srovnány vzorky M01 (a) a b)) a M02 (c) a d)), které byly vyrobeny rozdílnou dobou depozice galia a nitridace. U vzorku M01 byla použita 1 h depozice galia a 2 h nitridace, zatímco u vzorku M02 byla použita 2 h depozice galia a 3 h nitridace. Z porovnání histogramů vyplývá, že velikost nanokrystalů v případě vzorku M02 (d)) je větší než v případě vzorku M01 (b)). Hustota nanokrystalů je také větší pro vzorek M02 než v případě vzorku M01. Delší doba depozice tedy znamená nahromadění deponovaného materiálu, což vede k tvorbě větších nanokrystalů.



Obrázek 5.1: Morfologie povrchu GaN na grafenu vzorků a) M01 a c) M02 na měření pomocí SEM. Histogramy rozdělení velikostí nanokrystalů GaN na vzorcích b) M01 a d) M02.

5.1. DEPOZICE GAN NA GRAFEN

Na obrázku 5.2 jsou srovnány vzorky M03 (a) a b)) a M04 (c) a d)), které ukazují vliv sekvenční depozice na velikost a hustotu nanokrystalů GaN. Vzorek M03 byl připraven sekvenční depozicí 1 h depozice, 1 h nitridace, 1 h druhé depozice a 2 h druhé nitridace, zatímco vzorek M04 byl připraven postupem 2 h depozice a 3 h nitridace. V součtu časů tedy byly oba vzorky vystaveny depozici galia i nitridaci po stejnou dobu, avšak výsledek je zcela odlišný. V případě vzorku M04 jsou nanokrystaly větší a mají menší hustotu, naproti tomu vzorek M03 má menší nanokrystaly s větší hustotou. Vysvětlení tohoto výsledku je takové, že při nitridaci galiových ostrůvků dochází ke zdrsnění povrchu substrátu. Při druhé depozici nemůže galium difundovat po zdrsněném substrátu, a proto vzniká velké množství malých ostrůvků galia, které jsou pak přeměněny na GaN.

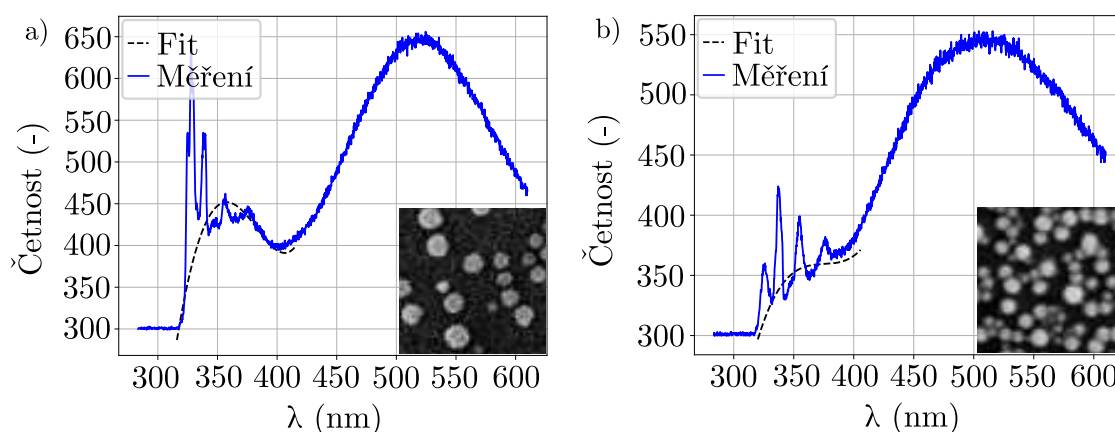


Obrázek 5.2: Morfologie povrchu GaN na grafenu vzorků a) M03 a c) M04 na měření pomocí SEM. Histogramy rozdělení velikostí nanokrystalů GaN na vzorcích b) M03 a d) M04.

5.2. Fotoluminiscence

Další charakteristikou vzorků GaN na grafenu jsou jejich optické vlastnosti. Metodou fotoluminiscence (neboli PL, viz část 3.3) bylo možné určit odezvu GaN nanokrystalů na UV záření o vlnové délce $\lambda = 325$ nm a ověřit, zda jsou nanokrystalopticky aktivní v oblasti UV záření.

Na obrázku 5.3 jsou uvedena PL spektra pro dva rozdílné vzorky. Na obrázku 5.3 a) je PL spektrum vzorku M04 vyrobeného 2 h depozicí a 3 h nitridací a na obrázku 5.3 b) je PL spektrum vzorku M03 připraveného sekvenční depozicí 1 h depozice, 1 h nitridace, 1 h depozice a 2 h nitridace. V grafech jsou patrná ostrá maxima v krátkovlnné oblasti PL spektra. Ta jsou způsobena interferencí budícího záření na tenké vrstvě SiO₂ (280 nm). Interferenční maxima způsobují výraznou odchylku naměřeného spektra od spektra GaN, a proto byla měření v UV oblasti proložena polynomem. Ten zvýrazní původní maximum patřící strukturám GaN pod interferenčními píky. Z rozdílu ve velikostech tohoto maxima v oblasti UV záření lze usuzovat na odlišné chování při ozáření UV světlem. Vzorek M04 (5.3 a)) má výraznější PL spektrum než vzorek M03 (5.3 b)).



Obrázek 5.3: Srovnání PL spekter GaN na CVD grafenu umístěném na vrstvě SiO₂ (280 nm). a) Vzorek M04 připravený 2 h depozice a 3 h nitridace, b) Vzorek M03 připravený 1 h depozice, 1 h nitridace, 1 h depozice a 2 h nitridace.

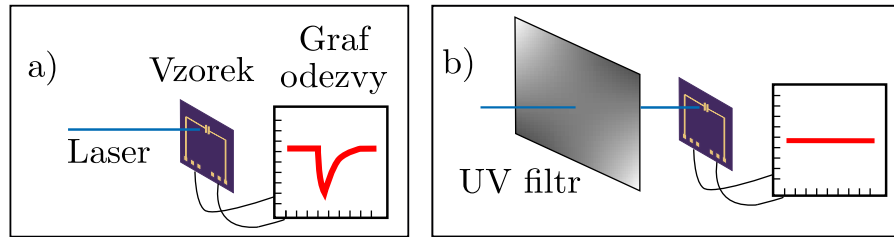
5.3. Měření elektrické odezvy na ozáření UV světlem

Aby byla ověřena citlivost senzoru na UV záření, byl svazek světla He-Cd laseru o vlnové délce 325 nm stíněn UV filtrem. Ilustrace tohoto experimentu je zobrazena na obrázku 5.4.

Před měření elektrické odezvy vzorků na UV záření bylo nutné ověřit, zda samotný grafen nereaguje na UV záření. K tomuto experimentu byl připraven vzorek s čistým grafenem. Při jeho ozařování nebyla pozorována žádná měřitelná odezva.

Změna elektrických vlastností povrchu grafenu s GaN nanokrystalami při působení UV záření je zobrazena na obrázku 5.5. Na začátku měření bylo na vzorek přivedeno hradlové

5.3. MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ ODEZVY NA OZÁŘENÍ UV SVĚTLEM



Obrázek 5.4: Ilustrace experimentu, který dokazuje citlivost vzorku na UV záření. V části a) byla změřena odezva bez stínění, a v části b) se stíněním. V případě b) prošla filtrem pouze viditelná složka světla laseru, ta ale nezpůsobila na vzorku žádnou odezvu. Z toho lze usuzovat na citlivost vzorku na UV záření.

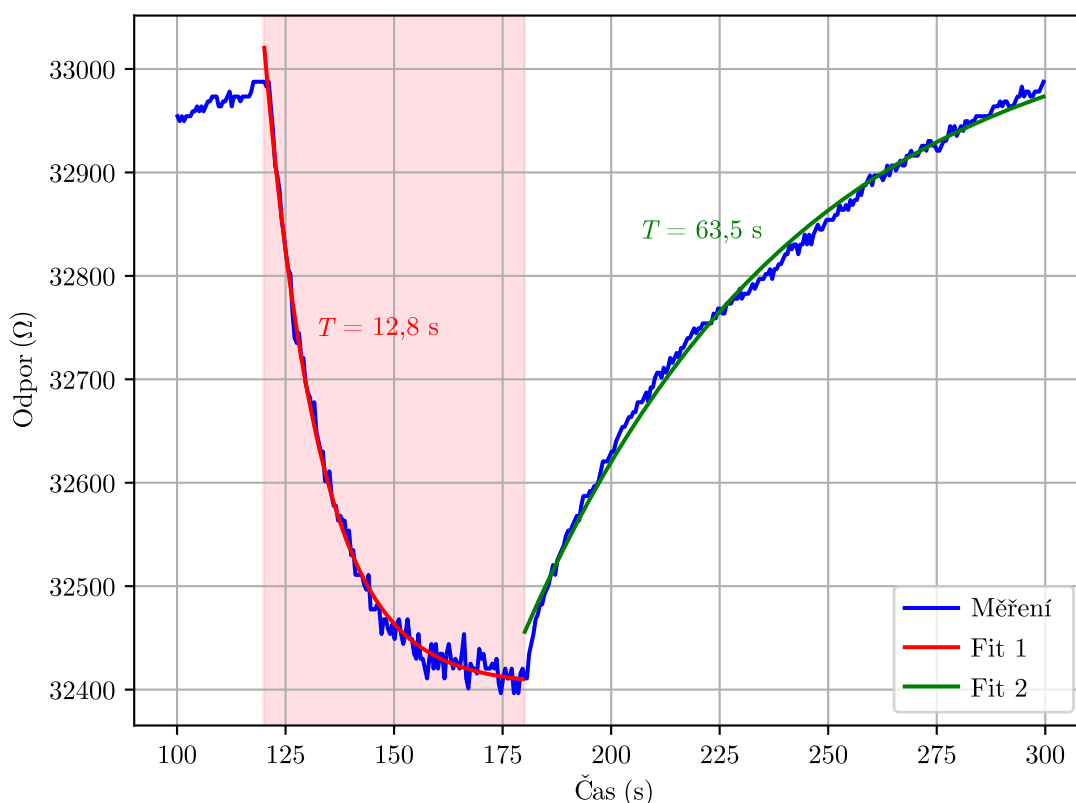
napětí (v případě tohoto měření bylo $U_g = 30$ V). Odpor vykazoval monotonní průběh, kdy docházelo k ustálení vodivého kanálu, a hodnota odporu se exponenciálně blížila určité klidové hodnotě. Po ustálení (v tomto experimentu v čase $t = 120$ s) byl vzorek ozářen laserem, na který reagoval poklesem odporu. V GaN strukturách probíhá děj popisovaný v části 3.1, tedy vznikají páry elektron-díra a okamžitě jsou působením elektrického pole na rozhraní grafen/GaN rozděleny. Elektrony se přesouvají do grafenu a přispívají k proudu ve vodivém kanálu, což má za následek pokles odporu. Elektrony jsou uvězněny v krystalech GaN.

Zaznamenaný pokles odporu lze popsat vztahem

$$R(t) \sim \pm \exp\left(-\frac{t}{T}\right), \quad (5.1)$$

kde T je časová konstanta, která popisuje dynamiku děje probíhajícího ve vzorku při ozáření. Její hodnota byla určena proložením naměřených dat exponenciální křivkou a v grafu na obrázku 5.5 je vyznačena červeně. Znaménka před exponenciální funkcí v rovnici 5.1 určují, zda jde o pokles odporu (+) a nebo jeho nárůst (-). V grafu na obrázku 5.5 jsou oba průběhy vyznačeny červenou a zelenou křivkou.

Po určité době (u vzorku M02 v čase $t = 180$ s) došlo k ustálení odporu a následovalo vypnutí laseru. Po vypnutí laseru docházelo k opětovnému nárůstu odporu, který bylo možné opět popsat exponenciální křivkou dle vztahu 5.1, tentokrát se záporným znaménkem. Proložení dat touto křivkou a příslušná časová konstanta jsou vyznačeny v obrázku 5.5 zeleně. Z porovnání časových konstant těchto dvou dějů je možné vyvodit, že návrat vzorku do původního stavu je proces pomalejší než v případě ozáření. To je způsobeno rozdílnou rychlostí pohybu nosičů náboje, přičemž díry přecházející při ozáření z GaN do grafenu se pohybují znatelně rychleji než ve druhé fázi elektrony rekombinující v krystalech GaN zpět do stavu s nižší energií.



Obrázek 5.5: Odezva grafen/GaN struktur (pro vzorek M02) na dopadající UV záření. Ružová oblast značí interval, kdy byl vzorek ozářen He-Cd laserem. Pokles při ozáření a následný nárůst jsou proloženy exponenciální křivkou popisující probíhající děj. Z těchto regresních křivek byla určena i časová konstanta, která popisuje rychlost, s níž děje probíhá.

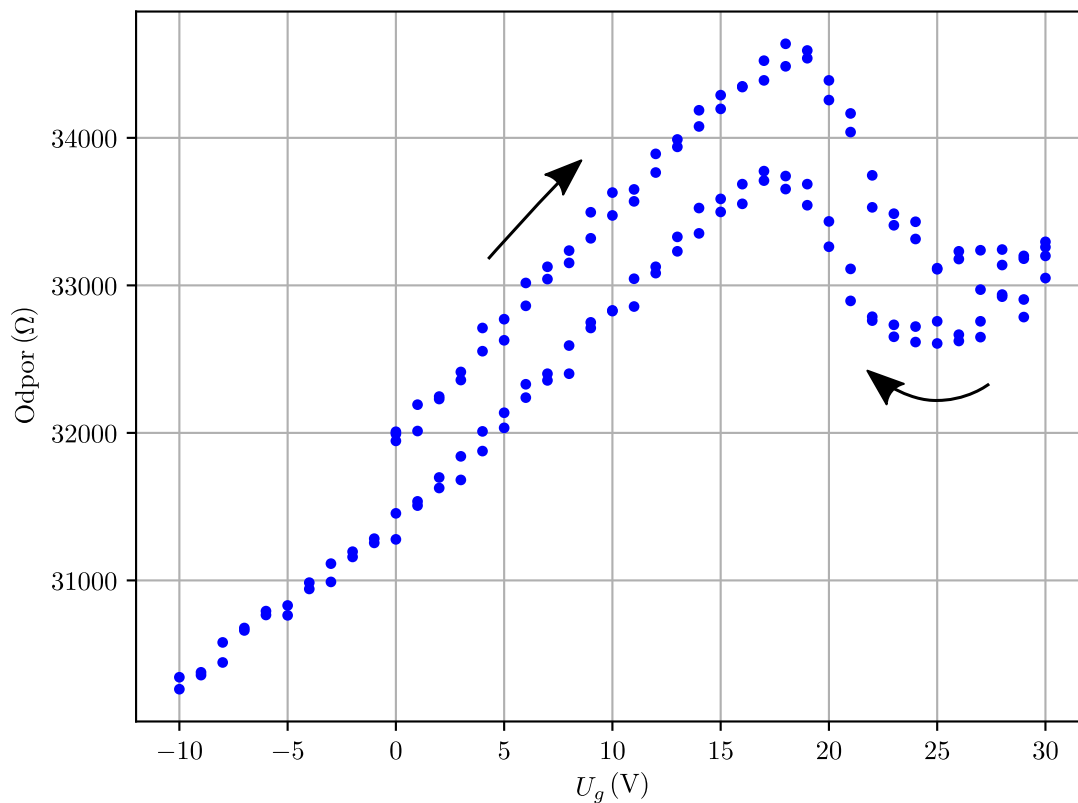
5.4. Vliv dopování na elektrickou odezvu

Charakteristickým měřením v oblasti výzkumu grafenu je hledání Diracova bodu, který lze nalézt posunem Fermiho hladiny pomocí hradlového napětí. Na výsledné křivce se nalezne napětí odpovídající Fermiho hladině na úrovni Diracova bodu v místě maxima odporu. Pro čistý grafen ve vakuu (neboli nedotovaný grafen) se Diracův bod nachází na nulovém hradlovém napětí. V případě grafenu na vzduchu dochází vlivem vzdušné vlhkosti k dopování, což vede k posuvu maxima do kladných hodnot.

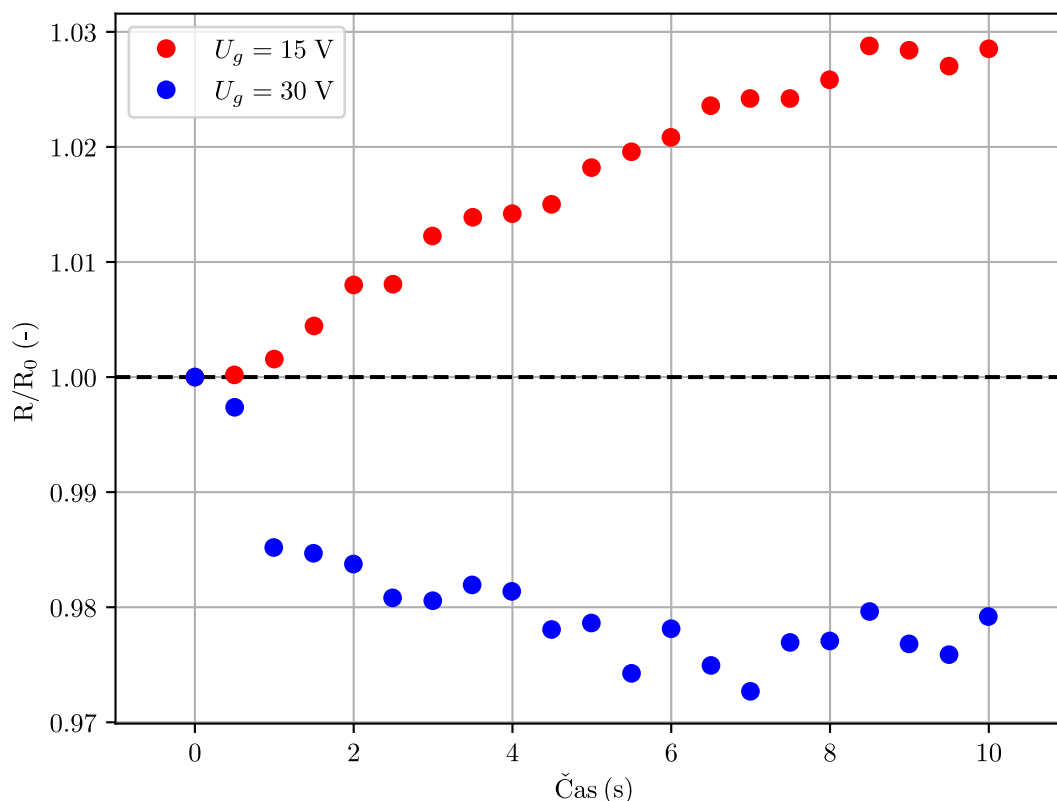
Na obrázku 5.6 je znázorněna závislost odporu na hradlovém napětí pro vzorek M02. Maximum odporu (Diracův bod) se nachází na hodnotě hradlového napětí $U_g = 18$ V. Při tomto hradlovém napětí je grafen nedopovaný. Pro nižší hradlová napětí je p-dopovaný vlivem vzdušné vlhkosti a naopak pro vyšší hradlová napětí je grafen n-dopovaný (viz část 1.2). Toto chování bylo potvrzeno experimentálně pozorováním odezvy na ozáření při různých hradlových napětích a je zobrazeno v grafu na obrázku 5.7. Při hradlovém napětí $U_g = 15$ V (tj. vlevo od Diracova bodu) docházelo k nárůstu odporu při ozáření, zatímco při napětí $U_g = 30$ V (tj. vpravo od Diracova bodu) docházelo k jeho poklesu. Takové

5.4. VLIV DOPOVÁNÍ NA ELEKTRICKOU ODEZVU

chování se dá vysvětlit popisem procesu vzniku párů elektron-díra při ozáření vysvětleného v části 3.1. Při ozáření jsou díry zachycovány v nanokrytalech GaN a elektrony se přesouvají do grafenu. Z pohledu dopování to znamená přírůstek n-dopování v grafenu, což v grafu 5.7 znamená posun po křivce doprava. Pokud již byl grafen p-dopovaný (působením nastaveného hradlového napětí menšího než 18 V), pak dochází při ozáření k nárůstu odporu. Pokud byl naopak grafen před ozáření n-dopovaný (při hradlovém napětí větším než 18 V), pak se přírůstek děr do grafenu poklesem odporu.



Obrázek 5.6: Měření závislosti odporu na hradlovém napětí. V maximu odporu dochází k nastavení Fermiho hladiny pomocí hradlového napětí do Diracova bodu.



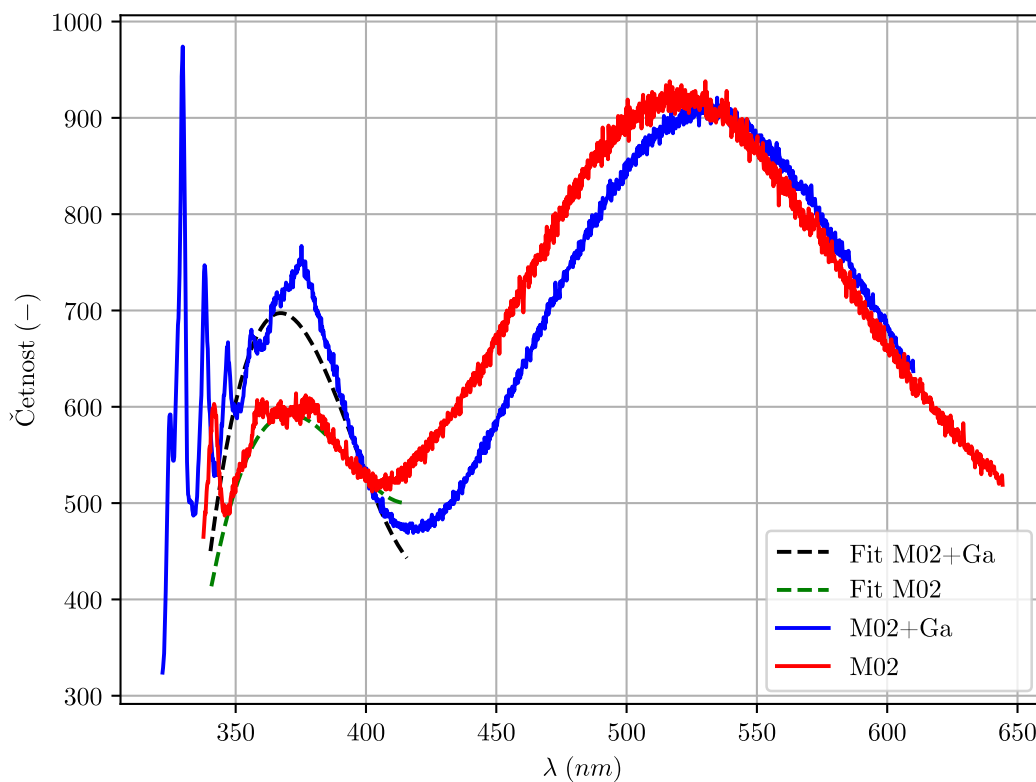
Obrázek 5.7: Vliv hradlového napětí na druh odezvy. Vysvětlení vychází z grafu 5.6.

5.5. Vliv galia na citlivost UV senzoru

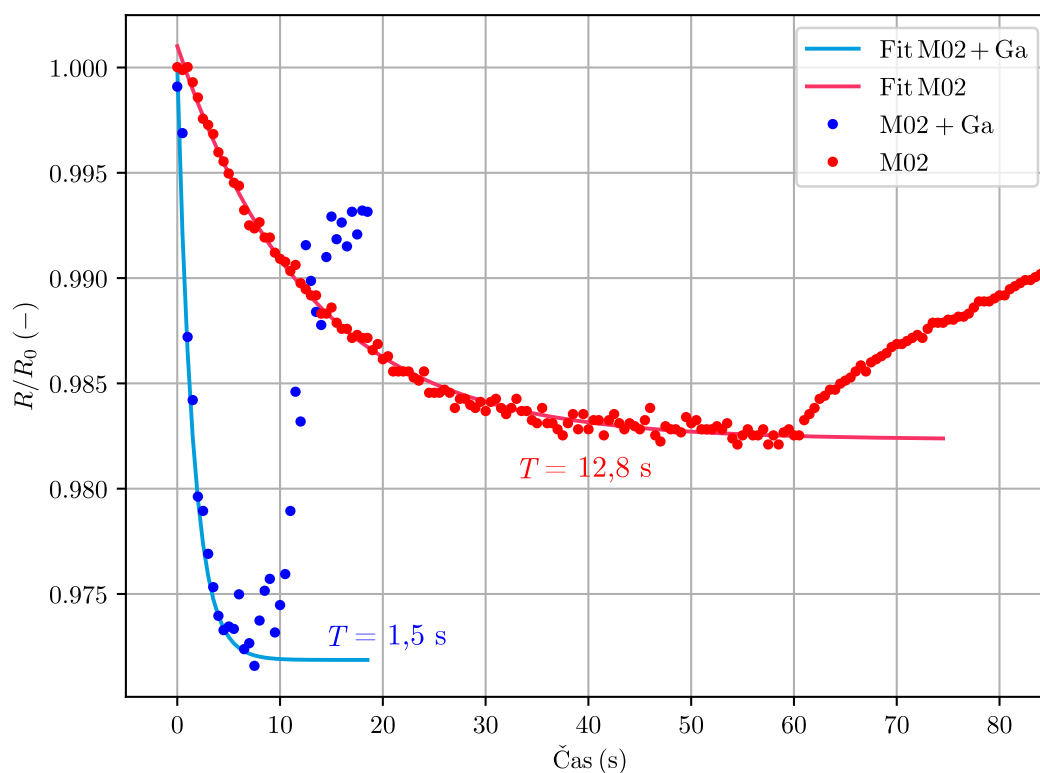
Při měření optických vlastností vzorku je zásadní přítomnost GaN, která způsobuje odezvu na UV světlo, jak bylo v předchozích částech experimentálně dokázáno. V této části je studován vliv galia na optické vlastnosti vzorku. K tomu byl využit vzorek M02, který spolehlivě detekoval UV záření, a na nanokrystaly GaN bylo nadeponováno samotné galium. Podmínky depozice byly stejné jako při původní depozici galia na tomto vzorku, tedy 2 h depozice s tokem 140 nA.

Výsledky tohoto experimentu ve srovnání s původním vzorkem jsou uvedeny v grafech na obrázcích 5.8 a 5.9. V obrázku 5.8 je srovnáno PL spektrum, ve kterém lze pozorovat nárůst maxima v UV oblasti po přidání galia, což znamená lepší odezvu na UV záření. Stejný závěr se vyvodí z grafu 5.9, kde jsou srovnány odezvy na ozáření vzorku M02 pouze s GaN a s galiem na GaN. Pokles odporu při ozáření byl v případě vzorku s galiem dvakrát větší než u vzorku před depozicí galia. Rychlost odezvy se také zvýšila. Pro oba poklesy při ozáření byla spočtena časová konstanta popisovaná v části 5.3 následovně: $T_{\text{GaN}} = 12,8$ s a $T_{\text{GaN+Ga}} = 1,5$ s. Přítomnost galia tedy způsobila více než 8x rychlejší odezvu na ozáření.

5.5. VLIV GALIA NA CITLIVOST UV SENZORU



Obrázek 5.8: Srovnání PL spektra vzorku M02 před a po deposici Ga.



Obrázek 5.9: Srovnání odezvy na ozáření UV laserem vzorku M02 před a po deposici Ga.

Závěr

Cílem této bakalářské práce byla výroba a charakterizace UV senzorů na bázi grafen/GaN. V první části byly popsány použité materiály z hlediska vlastností, využití a metod výroby. Byla popsána heterostruktura grafen/GaN tvořící jádro celého senzoru a děje v nich probíhající při dopadu UV záření. Ve druhé části byl popsán postup výroby senzoru od přenosu grafenu na substrát až po depozici GaN na grafen. Následně byla provedena charakteristika UV senzorů za použití mikroskopických metod, fotoluminiscence a měření elektrických vlastností.

V rámci této práce byla za použití unikátní nízkoteplotní metody depozice GaN pomocí iontů o nízké energii vyrobena série vzorků lišících se parametry depozice. Na základě provedených experimentů byl stanoven optimální výrobní postup pro dosažení co nejlepších optických a elektrických vlastností.

Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a měření fotoluminiscenčního spektra. Výsledky z těchto analýz vedly k pochopení povahy nanostruktur GaN tvořících základ UV senzoru. Hustota nanokrystalů GaN spolu s jejich rozdělením velikostí ukázala důsledky jednotlivých parametrů výroby. Rozdílná fotoluminiscenční spektra pak podala důkaz jak o odlišnosti v optických odezvách na UV záření jednotlivých vzorků, tak i o kvalitě vyrobených nanokrystalů a grafenového substrátu.

Senzor na bázi nanokrystalů GaN na grafenu v uspořádání FET tranzistoru byl charakterizován měřením transportních vlastností a odezvy na dopadající UV záření. Experimentálně bylo dokázáno proměnné dopování v grafenu závislé na přivedeném hradlovém napětí a jeho vliv na průběh odezvy při ozáření UV světlem. Měření odezvy na ozáření byla určena rychlost proběhlé změny, která je pro případnou aplikaci vyrobeného senzoru klíčovým parametrem.

Na závěr byl popsán vliv galia na chování nanostruktur GaN. Přidáním galia na nanokrystalů GaN na grafenu byla dvojnásobně zvýšena citlivost UV senzoru na ozáření. Rychlost odezvy na ozáření grafen/gaN senzoru s přidaným galiem pak vzrostla 8x.

5.5. VLIV GALIA NA CITLIVOST UV SENZORU

Literatura

- [1] URICH, Alexander, Karl UNTERRAINER a Thomas MUELLER. Intrinsic Response Time of Graphene Photodetectors. *Nano Letters* [online]. 2011, 11(7), 2804-2808 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl2011388.
- [2] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* [online]. 1947, 71(9), 622-634 [cit. 2021-04-06]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.71.622.
- [3] ON THE THEORY OF PHASE TRANSITIONS. *Collected Papers of L.D. Landau* [online]. Elsevier, 1965, 1965, s. 193-216 [cit. 2021-04-06]. ISBN 9780080105864. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1.
- [4] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, 6(3), 183-191 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1849.
- [5] CHARLIER, J.-C., P. C. EKLUND, J. ZHU a A. C. FERRARI. Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes. JORIO, Ado, Gene DRESSELHAUS a Mildred S. DRESSELHAUS, ed. *Carbon Nanotubes* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, 2007, s. 673-709 [cit. 2021-04-06]. Topics in Applied Physics. ISBN 978-3-540-72864-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-72865-8_21.
- [6] KATSNELSON, Mikhail I. *Graphene* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2012 [cit. 2021-04-06]. ISBN 9781139031080. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781139031080.
- [7] 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]. 2009, 81(1), 109-162 [cit. 2021-04-06]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [8] BONACCORSO, F., Z. SUN, T. HASAN a A. C. FERRARI. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* [online]. 2010, 4(9), 611-622 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2010.186.
- [9] LIN, Y.-M., C. DIMITRAKOPOULOS, K. A. JENKINS, D. B. FARMER, H.-Y. CHIU, A. GRILL a Ph. AVOURIS. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science* [online]. 2010, 327(5966), 662-662 [cit. 2021-04-06]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1184289.
- [10] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, 306(5696), 666-669 [cit. 2021-5-9]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1102896.

LITERATURA

- [11] PROCHÁZKA, Pavel, David MAREČEK, Zuzana LIŠKOVÁ, Jan ČECHAL a Tomáš ŠIKOLA. X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. *Scientific Reports* [online]. 2017, 7(1) [cit. 2021-5-9]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-00673-z.
- [12] NAIR, R. R., P. BLAKE, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, T. STAUBER, N. M. R. PERES a A. K. GEIM. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* [online]. 2008, 320(5881), 1308-1308 [cit. 2021-04-06]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1156965.
- [13] PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu metodou CVD* [Diplomová práce]. Brno: VUT, FSI, 2012. 65 s.
- [14] YI, Min a Zhigang SHEN. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, 3(22), 11700-11715 [cit. 2021-04-06]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA00252D.
- [15] Synthesis and characterisation of niobium doped TiO₂ semiconducting materials. *ResearchGate* [online]. [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/8-Schematic-illustration-of-film-growth-by-CVD-process_fig7311585873.
- [16] NAKAMURA, Shuji. Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes (Nobel Lecture). *Annalen der Physik* [online]. 2015, 527(5-6), 335-349 [cit. 2021-5-10]. ISSN 00033804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.201500801.
- [17] KANG, Moon Sung, Chul-Ho LEE, Jun Beom PARK, Hyobin YOO a Gyu-Chul YI. Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode applications. *Nano Energy* [online]. 2012, 1(3), 391-400 [cit. 2021-04-06]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2012.03.005.
- [18] KISHINO, Katsumi a Koji YAMANO. Green-Light Nanocolumn Light Emitting Diodes With Triangular-Lattice Uniform Arrays of InGaN-Based Nanocolumns. *IEEE Journal of Quantum Electronics* [online]. 2014, 50(7), 538-547 [cit. 2021-04-06]. ISSN 0018-9197. Dostupné z: doi:10.1109/JQE.2014.2325013.
- [19] QIAN, Fang, Silvija GRADECAK, Yat LI, Cheng-Yen WEN a Charles M. LIEBER. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* [online]. 2005, 5(11), 2287-2291 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl051689e.
- [20] TCHOE, Youngbin, Janghyun JO, Miyoung KIM, Jaehyuk HEO, Geonwook YOO, Cheolsoo SONE a Gyu-Chul YI. Variable-Color Light-Emitting Diodes Using GaN Microdonut arrays. *Advanced Materials* [online]. 2014, 26(19), 3019-3023 [cit. 2021-04-06]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201305684.

- [21] CHOI, Heon-Jin, Justin C. JOHNSON, Rongrui HE, et al. Self-Organized GaN Quantum Wire UV Lasers. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2003, 107(34), 8721-8725 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp034734k.
- [22] AGGARWAL, Neha, Shibin KRISHNA, Alka SHARMA, Lalit GOSWAMI, Dinesh KUMAR, Sudhir HUSALE a Govind GUPTA. A Highly Responsive Self-Driven UV Photodetector Using GaN Nanoflowers. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2017, 3(5) [cit. 2021-04-06]. ISSN 2199160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.201700036.
- [23] GOSWAMI, Lalit, Rajeshwari PANDEY a Govind GUPTA. Ultra-thin GaN nanostructures based self-powered ultraviolet photodetector via non-homogeneous Au-GaN interfaces. *Optical Materials* [online]. 2020, 102 [cit. 2021-04-06]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2020.109820.
- [24] GOSWAMI, Lalit, Rajeshwari PANDEY a Govind GUPTA. Epitaxial growth of GaN nanostructure by PA-MBE for UV detection application. *Applied Surface Science* [online]. 2018, 449, 186-192 [cit. 2021-04-06]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.287.
- [25] *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, Sic, SiGe*. Editor Sergey L. RUMYANTSEV, editor Michael SHUR. New York: John Wiley, 2001. ISBN isbn:978-0-471-35827-5..
- [26] GaN Wurtzite crystal structure. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-04-06]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png.
- [27] SANGUINETTI, Stefano, Sergio BIETTI a Nobuyuki KOGUCHI. Droplet Epitaxy of Nanostructures. *Molecular Beam Epitaxy* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 293-314 [cit. 2021-04-06]. ISBN 9780128121368. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812136-8.00013-X.
- [28] KŘÁPEK, O. *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev* [Bakalářská práce]. Brno: VUT, FSI, 2009. 24 s.
- [29] MACH, Jindřich, Tomáš ŠAMOŘIL, Stanislav VOBORNÝ, Miroslav KOLÍBAL, Jakub ZLÁMAL, Jiří SPOUSTA, Libuše DITTRICHOVÁ a Tomáš ŠIKOLA. An ultra-low energy (30–200 eV) ion-atomic beam source for ion-beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2011, 82(8) [cit. 2021-04-06]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.3622749.
- [30] CHAE, Seung Jin, Yong Hwan KIM, Tae Hoon SEO, et al. Direct growth of etch pit-free GaN crystals on few-layer graphene. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(2), 1343-1349 [cit. 2021-04-06]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA12557F.

LITERATURA

- [31] LEMME, Max C., Tim ECHTERMEYER, Matthias BAUS a SCHMIDT. Towards Graphene Field Effect Transistors. *ECS Transactions* [online]. 2007, 11(6), 413-419 [cit. 2021-5-7]. ISSN 1938-6737. Dostupné z: doi:10.1149/1.2778398.
- [32] LIUDI MULYO, Andreas, Mohana K. RAJPALKE, Per Erik VULLUM, Helge WEMAN, Katsumi KISHINO a Bjørn-Ove FIMLAND. The influence of AlN buffer layer on the growth of self-assembled GaN nanocolumns on graphene. *Scientific Reports* [online]. 2020, 10(1) [cit. 2021-04-06]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-55424-z.
- [33] ARAKI, Tsutomu, Satoru UCHIMURA, Junichi SAKAGUCHI, et al. Radio-frequency plasma-excited molecular beam epitaxy growth of GaN on graphene/Si(100) substrates. *Applied Physics Express* [online]. 2014, 7(7) [cit. 2021-04-06]. ISSN 1882-0778. Dostupné z: doi:10.7567/APEX.7.071001.
- [34] JOURNOT, Timotée, Vincent BOUCHIAT, Bruno GAYRAL, Jean DIJON a Bérangère HYOT. Self-Assembled UV Photodetector Made by Direct Epitaxial GaN Growth on Graphene. *ACS Applied Materials Interfaces* [online]. 2018, 10(22), 18857-18862 [cit. 2021-04-06]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.8b01194.
- [35] HAN, Sangmoon, Ilgyu CHOI a Cheul-Ro LEE. Fast Response Characteristics of Flexible Ultraviolet Photosensors with GaN Nanowires and Graphene. *ACS Applied Materials Interfaces* [online]. 2019, 12(1), 970-979 [cit. 2021-5-8]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.9b13109.
- [36] TIAN, Huijun, Qiaoli LIU a Anqi HU. Hybrid graphene/GaN ultraviolet photo-transistors with high responsivity and speed. *Optics Express* [online]. 2018, 26(5) [cit. 2021-5-8]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.26.005408.
- [37] Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2021-04-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [38] High resolution Scanning Electron Microscope FEI Verios 460L (VERIOS). *CEITEC* [online]. [cit. 2021-04-06]. Dostupné z: <https://www.ceitec.cz/high-resolution-scanning-electron-microscope-fei-verios-460l/e1170>.
- [39] RESHCHIKOV, Michael A. Measurement and analysis of photoluminescence in GaN. *Journal of Applied Physics* [online]. 2021, 129(12) [cit. 2021-5-17]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0041608.
- [40] KANE, M.H. a N. AREFIN. Gallium nitride (GaN) on silicon substrates for LEDs. *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 99-143 [cit. 2021-04-06]. ISBN 9780857095077. Dostupné z: doi:10.1533/9780857099303.1.99.

- [41] HETSCH, Frederik, Ni ZHAO, Stephen V. KERSHAW a Andrey L. ROGACH. Quantum dot field effect transistors. *Materials Today* [online]. 2013, 16(9), 312-325 [cit. 2021-04-06]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2013.08.011.

Seznam použitých zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
CVD	chemická depozice z plynné fáze
FET	tranzistor řízený elektrickým polem
HEMT	tranzistor s vysokou pohyblivostí elektronů
IPA	isopropylalkohol
LED	svítivá dioda
PBN	pyrolitický nitrid boritý
PL	fotoluminiscence
PMMA	polymethylmethakrylát
RTG	rentgenové záření
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
STM	rastrovací tunelovací mikroskopie
UV	ultrafialové záření
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství
YL	žlutá luminiscence