

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Petr Sýkora

**Role vodíku při růstu epitaxního  
grafenu na SiC**

Fyzikální ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Kunc, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika zaměřená na vzdělávání

Praha 2019

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl poděkovat RNDr. Janu Kuncovi, Ph.D. za věnovaný čas a rady, které napomohly při vzniku této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Fyzikálnímu ústavu UK za poskytnuté vybavení, s nímž mohl být grafen vytvořen a následně zkoumán.

Název práce: Role vodíku při růstu epitaxního grafenu na SiC

Autor: Petr Sýkora

Katedra: Fyzikální ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Kunc, Ph.D., Fyzikální ústav UK

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na přípravu grafenu pomocí epitaxního růstu na křemíkové straně karbidu křemíku. Její úvod je věnován stručnému popisu zajímavých vlastností grafenu a jeho možnému využití. Následně jsou uvedeny metody přípravy se zaměřením na epitaxní růst a vliv vodíku na samotný proces. Dále jsou představeny různé způsoby měření vzorku grafenu a podrobněji rozebrány tři z nich - Ramanova spektroskopie, mikroskopie atomárních sil a měření Hallova jevu. Samotný experiment se zaměřuje na to, jaký vliv má atmosféra složená z argonu a vodíku na růst grafenu.

Klíčová slova: epitaxní grafén, SiC, vodík

Title: Role of hydrogen during growth of epitaxial graphene on SiC

Author: Petr Sýkora

Department: Institut of physics

Supervisor: RNDr. Jan Kunc, Ph.D., Institut of physics

Abstract: This work is focused on preparation of graphene by epitaxial growth on silicon face of silicon carbide. In the introduction, the interesting properties of graphene are briefly described, and its possible applications are mentioned. Subsequently, the methods of preparation are discussed with an emphasis on epitaxial growth and the role of hydrogen on the process itself. Further, the possible ways of measuring graphene samples are explained and three of them are analyzed in more detail - Raman spectroscopy, atomic force microscopy, and Hall effect measurement. The experiment itself is focused on the effect of argon-hydrogen atmosphere on the growth of graphene.

Keywords: epitaxial graphene, SiC, hydrogen



# Obsah

Úvod	2
<b>1 Grafen</b>	<b>3</b>
1.1 Struktura grafenu . . . . .	3
1.1.1 Krystalová struktura . . . . .	3
1.1.2 Elektronová struktura . . . . .	4
1.1.3 Nosiče náboje . . . . .	6
1.2 Využití v elektronice . . . . .	6
<b>2 Příprava grafenu</b>	<b>8</b>
2.1 Epitaxní růst na SiC . . . . .	8
2.1.1 Vliv vodíku na přípravu grafenu na SiC . . . . .	10
2.1.2 Rozdíl růstu na Si a C straně . . . . .	12
<b>3 Metody měření vlastností grafenu</b>	<b>13</b>
3.1 Ramanova spektroskopie . . . . .	13
3.1.1 Ramanova spektroskopie na grafenu . . . . .	14
3.2 Mikroskopie atomárních sil . . . . .	16
3.3 Hallův jev . . . . .	18
3.3.1 Měření plošného odporu . . . . .	18
3.3.2 Měření Hallova napětí . . . . .	20
<b>4 Experiment</b>	<b>21</b>
4.1 Příprava vzorků . . . . .	21
4.2 Ramanova spektroskopie . . . . .	22
4.3 AFM . . . . .	27
4.4 Hallův jev . . . . .	29
<b>Závěr</b>	<b>32</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>33</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>37</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>40</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>41</b>
<b>A Přílohy</b>	<b>42</b>
A.1 Nobelova cena . . . . .	42
A.1.1 A. K. Geim . . . . .	42
A.1.2 K. S. Novoselov . . . . .	42
A.1.3 Společná práce . . . . .	42
A.2 Odvození vektorů reciprokého prostoru . . . . .	44
A.3 Přehled vzorků . . . . .	46
A.4 Růst bez izolace . . . . .	47
A.5 Porovnání AFM na C a Si straně . . . . .	49

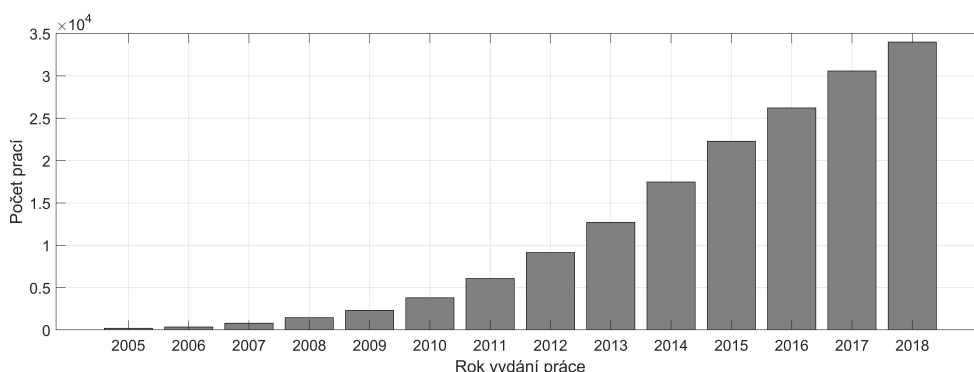
# Úvod

Grafen díky svým neobyčejným vlastnostem získal pozornost mnoha vědců po celém světě. Jen mezi lety 2005 a 2009 bylo vydáno více než 5 000 článků zabývajících se tímto materiálem [1] a toto číslo neustále rapidně roste. K dnešnímu dni se vyšplhalo na více než 170 000 prací (viz Obrázek 1). Jako objev grafenu se často udává práce Andre K. Geima a Konstantina S. Novoselova z roku 2004 [2] (více o této dvojici naleznete v dodatku A.1), za níž jim byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku<sup>1</sup>. Ovšem nejedná se o první vědeckou práci, která by o grafenu pojednávala. Oba, Novoselov i Geim, ve svých nobelovských přednáškách [4, 5] zmínili jako první výzkum grafenu práci Benjamina Brodieho z roku 1859, v níž zkoumal působení kyselin na grafit, z čehož získal suspenzi mikroskopických krystalů oxidu grafenu, což on sám považoval za „grafon“, za jakousi novou formu uhlíku.

První práce, která se věnovala již cíleně grafenu<sup>2</sup> se objevila téměř po sto letech, kdy Phill R. Wallace [6] napočítal jeho elektronovou strukturu pomocí těsně-vazebného přístupu. Ve druhé polovině 20. stol. se pak objevilo ještě několik experimentálních i teoretických studií, avšak žádná z nich nedokázala podnítit rozsáhlejší zájem vědců (více v [5]) až právě do dříve zmíněného článku *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films* z roku 2004.

Jelikož grafen má výrazný potenciál pro rozsáhlé využití v elektronice, je potřeba dokázat získat tento materiál v co nejvyšší kvalitě. A právě na tento problém se zaměřuje i tato práce. Konkrétně na to, jaký má vliv na kvalitu příměs vodíku v argonové atmosféře, v níž probíhal epitaxní růst, což je poněkud neobvyklý přístup. Již bylo prokázáno, že vodík má na kvalitu vliv, a to konkrétně pokud v něm provedeme žíhání SiC nebo pokud jím epitaxní grafen interkalujeme. Ovšem ještě nikdo se nezabýval jeho vlivem při samotném růstu.

Vzorky získané epitaxním růstem v argonovo-vodíkové atmosféře byly následně proměřeny pomocí Ramanovy spektroskopie, mikroskopie atomárních sil a Hallova jevu, na základě čehož lze určit, zda se opravdu jedná o jednovrstvý grafen (MLG – *Mono-layer graphene*) a jak je na vzorku rozložen.



Obrázek 1: Počty vydaných článků zabývajících se grafenem od roku 2005 [7].

<sup>1</sup>Oficiální stanovisko komise pro udělování Nobelovy ceny zní: *The Nobel Prize in Physics 2010 was awarded jointly to Andre Geim and Konstantin Novoselov "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene."* [3]

<sup>2</sup>Ovšem stále ne pod tímto názvem. S ním přišel až roku 1986 Hans-Peter Boehm [5]

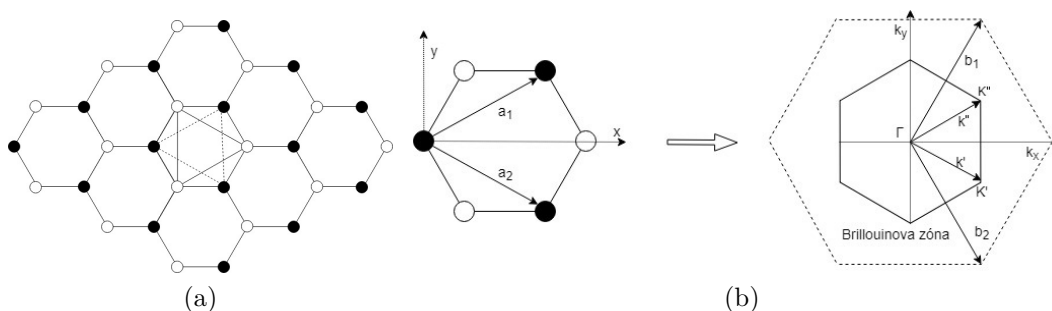
# 1. Grafen

Grafen je materiálem, jenž je složen pouze z atomů uhlíku. Díky tomu se řadí do široké rodiny takovýchto materiálů, kam patří také diamant, uhlíkové nanotrubicе či obyčejný grafit, které se výrazně liší svými vlastnostmi. Porovnáme-li například tvrdost diamantu, který má na Mohsově stupnici hodnotu 10, a grafitu, jemuž je přiřazeno pouze číslo 1,2 [8], dostáváme tvrdosti na úplně opačných stranách spektra. A stejně tak i u grafenu můžeme díky jeho krystalové struktuře pozorovat množství zajímavých jevů.

## 1.1 Struktura grafenu

### 1.1.1 Krystalová struktura

Grafen je krystalem jehož atomy jsou hexagonálně uspořádány v rovině tak, že tvoří plochu o tloušťce odpovídající rozměru jediného atomu uhlíku.<sup>1</sup> (viz Obrázek 1.1 (a)). Ovšem takovýto krystal se snaží snížit svojí povrchovou energii, a proto přechází samovolně z dvoudimenzionálního materiálu na třídimenzionální<sup>2</sup>. Aby se tomuto jevu co nejvíce zabránilo, připravuje se grafen na povrchu jiné 3D-látky, jež poté slouží jako stabilizátor, který udržuje jeho dvoudimenzionální strukturu.



Obrázek 1.1: (a) Krystalická mřížka grafenu v reálném prostoru. Tuto hexagonální strukturu můžeme rozdělit na dvě protínající se trojúhelníkové krystalové struktury, kde každý atom grafenu náleží do právě jedné z nich, a tedy krystalická mřížka atomu obsahuje dva neekvivalentní atomy uhlíku, přičemž každý atom svírá se sousedními úhel  $120^\circ$ . (b) Přejchod z reálného prostoru do reciprokého ( $k_x$  a  $k_y$  jsou souřadnice vlnového vektoru).

Samotný tvar mřížky vyvodíme z toho, že uhlíky, jimiž je grafen tvořený, se nachází v  $sp_2$  hybridizaci. Máme-li uhlík v základním stavu, pak má šest elektronů, z čehož pouze dva jsou schopné tvořit vazbu, jelikož orbital  $2s$  obsahuje dva elektrony stejně jako orbital  $2p$ . V grafenu se ovšem vyskytují uhlíky v takovém stavu, že orbital  $2s$  obsahuje elektron jediný a naopak v orbitalu  $2p$  se nachází hned tři. Tato změna způsobuje, že se na vazbě mohou podílet již čtyři elektrony, z nichž tři se navážou kovalentní vazbou na sousední atomy uhlíku pod úhlem  $120^\circ$  a čtvrtý zůstane stále volný.

<sup>1</sup>Z toho důvodu se často nazývá dvoudimenzionálním krystalem

<sup>2</sup>Teoreticky je zcela nemožné získat čistý 2D-materiál, ovšem dá se jednoatomární vrstva stabilizovat tak, že se pouze zvlní a nezkolabuje [9].

Chceme-li popsat krystalovou strukturu matematicky, dostaneme v reálném prostoru vektory  $a_1 = (3a/2, \sqrt{3}a/2)$  a  $a_2 = (3a/2, -\sqrt{3}a/2)$ , kde  $a = 1,42 \text{ \AA}$  je vzdálenost dvou atomů uhlíku. Přejdeme-li pak do reciprokého prostoru, dostaneme vektory  $k = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$  a  $k' = (2\pi/3a, -2\pi/3\sqrt{3}a)$  (odvození najdete v příloze A.2), jimž odpovídají takzvané Diracovy body  $K$  a  $K'$  (viz Obrázek 1.1 (b)).

Důsledkem toho, že jsou jednotlivé atomy uhlíku svázány silnou kovalentní vazbou, je grafen nebývale pevným materiálem, díky čemuž se v jeho krystalové mřížce nachází jen velmi málo defektů, které by způsobovaly rozptýlení elektronů. Navíc je schopen pojmout proudovou hustotu kolem  $10^8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , což je asi o dva řády více než měď [10].

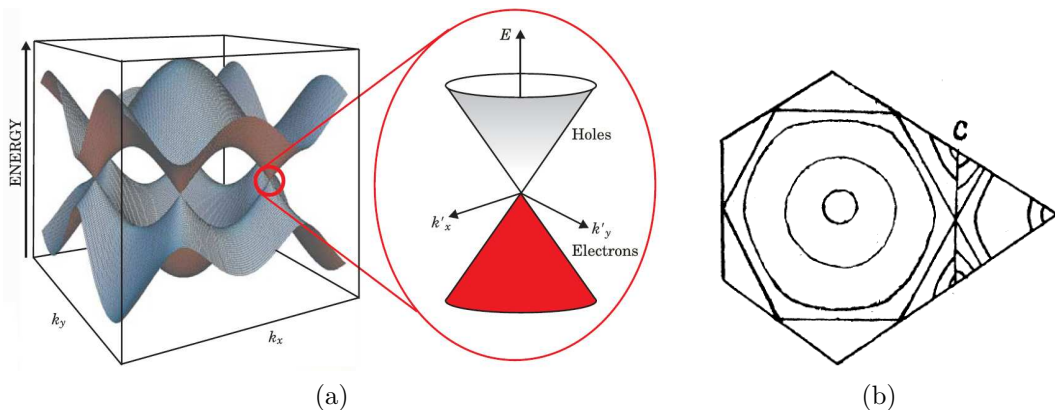
## 1.1.2 Elektronová struktura

Na další zajímavé vlastnosti grafenu narazíme, podíváme-li se na elektronovou strukturu tohoto materiálu. Jak již bylo zmíněno, tři ze čtyř nespárovaných elektronů tvoří kovalentní vazby mezi atomy a poslední zůstává volný. Napočítá-li se pro tyto volné elektrony energetická disperzní relace (+ odpovídá vodivostnímu a – valenčnímu pásu), vyjde

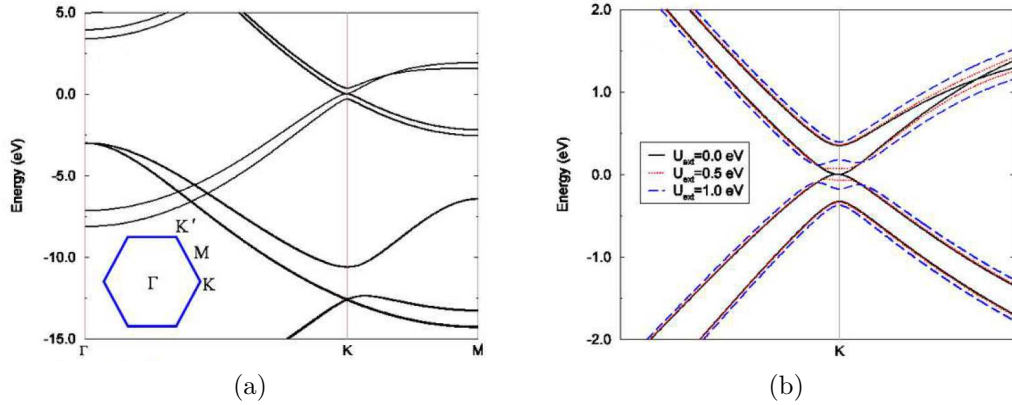
$$E_{\pm}(q) \approx 3t' \pm \hbar v_F q - \left( \frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin(3\theta_k) \right) q^2,$$

kde  $v_F = 3ta/2$  je Fermiho rychlost,  $q$  velikost vlnového vektoru,  $t \approx 2,5 \text{ eV}$  resp.  $t' \approx 0,1 \text{ eV}$  jsou amplitudy přeskočení elektronů mezi sousedními atomy resp. mezi atomy, jež jsou ob jeden a  $\theta_k = \arctan^{-1}(k_x/k_y)$  [1]. Vykreslená energetická disperzní relace volných elektronů grafenu je pak znázorněna na Obrázku 1.2. Podíváme-li se na okolí Diracových bodů, dostaneme, že je energie přímo úměrná hybnosti [1]:

$$E_{\pm}(q) = \pm \hbar v_F q + \mathcal{O}(q/k) \quad (1.1)$$



Obrázek 1.2: (a) Energetická disperzní relace grafenu, kde spodní plocha představuje energii valenčního pásu a vrchní vodivostního. Vpravo je pak dále přiblížena oblast v okolí Diracových bodů. Převzato z [10]. (b) Nákres z původní práce P. R. Wallace z roku 1947, na němž jsou znázorněny křivky se stejnou energií v Brillouinově zóně. Převzato z [6].



Obrázek 1.3: (a) Energetická disperzní relace dvouvrstvého grafenu s nulovým vnějším napětím. (b) Pásová struktura v okolí Diracova bodu pro různé hodnoty vnějšního napětí. Převzato z [11]

a navíc se zde nevyskytuje zakázaný pás. Můžeme si ještě povšimnout, že v rovnici (1.1) energie vůbec nezávisí na efektivní hmotnosti  $m'$  oproti klasickým polovodičům, kde je navíc závislost na hybnosti kvadratická [10]:

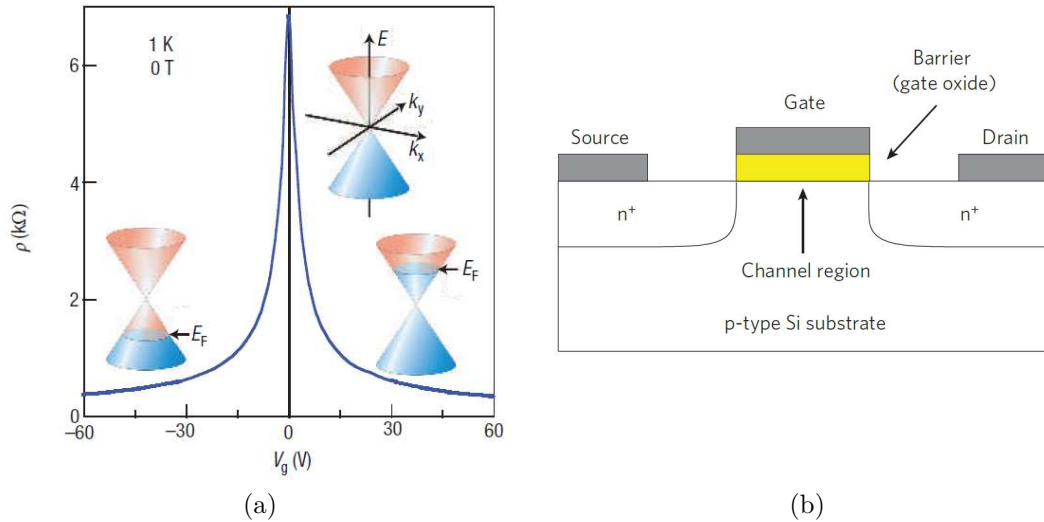
$$E_{\pm}(q) = \pm(\hbar q)^2/2m'.$$

Z této rovnice (1.1) tedy celkem dostáváme, že volné elektrony v grafenu se chovají jako relativistické částice a nezávisle na hmotnosti se pohybují konstantní rychlostí, jež přibližně odpovídá 1/300 rychlosti světla [1].

Přidáme-li k jednovrstvému grafenu další vrstvu, změní se výrazně jeho vlastnosti, o nichž jsme se doposud zmiňovali. To je způsobeno novými členy, jež se objeví v energetické disperzní relaci, konkrétně členem obsahujícím přeskoky elektronů mezi vrstvami  $t_{\perp}$  ( $\approx 0,4 eV$ ) a členem započítávajícím možnost posunu elektrochemického potenciálu  $V$  mezi vrstvami. To může být způsobeno kupříkladu vnějším elektrickým polem. Je-li  $V \neq 0$ , pak se přestanou valenční pás s vodivostním v krajních bodech Brillouinovy zóny dotýkat a vznikne mezi nimi zakázaný pás, jak je vidět na Obrázku 1.3 (b). Stejně tak se dvouvrstvý grafen liší od toho jednovrstvého i pokud  $V = 0$ . Přestože v této situaci nevzniká v Diracových bodech zakázaný pás, může být v jejich okolí závislost energie na hybnosti buď parabolická, a nebo lineární, a to podle velikosti vlnového vektoru. Konkrétně, je-li  $\hbar v_F q \ll t_{\perp}$ , pak  $E_{\pm}(q) \approx \hbar^2 q^2/(2m)$ , kde  $m = t_{\perp}/(2v_f^2)$ . Je-li naopak tento člen výrazně větší než  $t_{\perp}$ , potom nastává závislost lineární,  $E_{\pm}(g) \approx \pm \hbar v_F q$  (Energetické pásy pro  $V = 0$  můžete najít na Obrázku 1.3 (a)) [1].

Ještě výrazněji se grafen liší od 2D polovodičů, které mají výrazný zakázaný pás mezi valenčním a vodivostním pásem. Pokud se pak dostane Fermiho energie do tohoto zakázaného pásu, stávají se z nich izolanty. Naopak u grafenu se může pohybovat Fermiho hladina pouze v rámci valenčního a vodivostního pásu, stejně jako u kovů<sup>3</sup>. Zaměříme-li se opět na závislost energie na hybnosti, která je pro jednovrstvý grafen lineární, zjistíme, že 2D polovodiče ji mají parabolickou. Navíc 2D polovodiče jsou pouze kvazi-2D systémy, jelikož jejich šířka se pohybuje od jednotek do desítek nanometrů [1].

<sup>3</sup>Dvouvrstvý grafen má sice mezi těmito pásy také pás zakázaný ovšem výrazně menší než 2D polovodiče, a proto není v textu výše odlišen od jednovrstvého.



Obrázek 1.4: (a) Posunutí Fermiho energie na základě změny vstupního napětí. Převzato z [15]. (b) Schéma MOSFET. Převzato z [16].

### 1.1.3 Nosiče náboje

Grafen je materiálem, v němž mohou být nosiči náboje elektrony i díry, jak již ukázali Novoselov s Geimem [2]. Změna je prováděna tak, že posuneme Fermiho energii, a to buď dopováním jiným prvkem, nebo pomocí vstupního napětí, což je obzvláště jednoduché, jelikož pouhou změnou polarity hradlového napětí měníme nosiče z elektronů na díry a naopak (viz Obrázek 1.4 (a)).

Jak již bylo zmíněno, nosiče náboje se v grafenu chovají jako nehmotné Diracovy částice. To způsobuje, že nemohou být uchyceny v potenciálových polích, jež by klasickou hmotnou částici zachytila<sup>4</sup>. V důsledku toho nepřestane být grafen vodivý, ani když jde Fermiho energie do nuly. Právě v tom případě vodivost odpovídá  $\approx e^2/h$  [12].

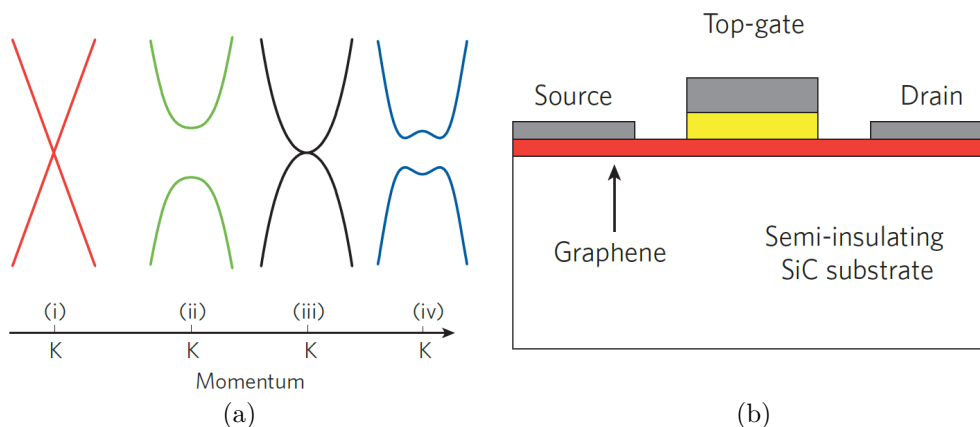
Ovšem asi nejdůležitější vlastností grafenu je velmi vysoká pohyblivost nosičů náboje, která se pohybuje řádově v desetitisících  $cm^2V^{-1}s^{-1}$ . Dokonce se i ukázalo, že je možné, aby dosáhla  $10^7 cm^2V^{-1}s^{-1}$  [13]. Další důležitou vlastností je, že tato pohyblivost není téměř závislá na teplotě, a tudíž je možné dosáhnout vysokých hodnot i při 300 K [14].

## 1.2 Využití v elektronice

Zájem o zkoumání grafenu nebyl podnícen pouze jeho unikátními vlastnostmi, ale hlavně díky velké škále možností využití v praxi. Jedním z největších problémů současné elektroniky je blízkost dosažení rozměrových limitů tranzistorů založených na křemíku (MOSFET<sup>5</sup> - *Metal-oxid-semiconductor field-effect transistor*, viz Obrázek 1.4 (b), verze s grafenem je na Obrázku 1.5 (b)). Příliš malé rozměry totiž způsobují tzv. Short-channel effect, jenž má neblahý vliv na fungování tranzistoru, ať už se jedná o nemožnost kontrolovat sepnutí pomocí vstupního

<sup>4</sup>Dochází k tzv. Kleinovu paradoxu pro Diracovy částice, při němž se pravděpodobnost tunelového jevu potenciálovou bariérou nesnižuje exponenciálně s výškou a tloušťkou bariéry, nýbrž dochází k ideálnímu průchodu, je-li tato bariéra nekonečně vysoká [1].

<sup>5</sup>Nemusí být nutně založeny pouze na křemíku, ovšem křemík je zdaleka nejrozšířenější.



Obrázek 1.5: (a) Tvary valenčního a vodivostního pásu pro (i) jednovrstvý grafen, (ii) grafenové nanoribony, (iii) dvouvrstvý grafen bez vnějšího elektrického pole, (iv) dvouvrstvý grafen s v vnějším kolmým elektrickým polem. (b) Schéma tranzistoru založeném na epitaxním grafenu na SiC Převzato z [16]

napětí (*Gate voltage*) či omezení rychlosti nosičů náboje. A právě zde se objevil na scéně grafen u něhož se věřilo, že by mohl tento problém vyřešit, jelikož se ukázala závislost schopnosti tomuto jevu odolat na tloušťce materiálu, z kterého je vytvořen kanál. Tedy, čím je tento materiál tenčí, tím menší tranzistory je možné vyrobit.

Navzdory svému potenciálu, který grafen vykazuje, mohou být některé jeho zvláštnosti spíše na škodu. Hlavním je absence zakázaného pásu. K správné funkci tranzistoru je pás zakázaných energií potřeba, aby bylo možné pomocí vstupního napětí kontrolovat jeho zapnutí či vypnutí. Pokud pás zakázaných energií neexistuje, zůstává tranzistor zapnutý neustále. Otevření pásu zakázaných energií lze docílit například využitím grafenových nanoribonů. Navíc, zmenšujeme-li tloušťku nanoribonů, zakázaný pás se stále rozšiřuje. Problém zde ovšem nastává v přeměně tvaru pásů z kuželovitého na parabolický, s čímž se začínají objevovat rozptylové mechanismy. Další možností by mohlo být využití grafenové dvojvrstvy, která sice také zakázaný pás neobsahuje, ale aplikováním elektrického pole kolmého na povrch se vytvoří. Také se ukázalo, že by bylo možné získat zakázaný pás pomocí mechanického napětí. Tvary valenčních a vodivostních pásů pro různé typy grafenu jsou znázorněné na Obrázku 1.5 (a). Dále se pak ukázalo, že ani rychlost nosičů náboje nepřesahuje v tranzistorech využívajících grafen ty na bázi křemíku, či GaAs. V důsledku těchto problémů je nepravděpodobné široké komerční rozšíření [16].

I přes nedostatky ve výrobě tranzistorů existuje stále velké množství oblastí, kde by se mohl grafen využít. Díky své vodivosti, průhlednosti a mechanickým vlastnostem nachází uplatnění v LED (*Light-emitting diodes*), jejichž kvantová účinnost (*Quantum efficiency*) je o více než 15 % vyšší než u OLED (*Organic LED*). Navíc využijeme-li na elektrody kombinaci grafenu a grafenového oxidu, můžeme získat vysílané světlo o různých vlnových délkách [17].

Dále je možné grafen uplatnit při výrobě paměťových bitů, jež dokáží uchovat informaci i po mnoha zapnutích a vypnutích, baterií s vyšší specifickou energií než u stávajících Lithium-iontových s grafitovou anodou, integrovaných obvodů, solárních článků či senzorů [17].

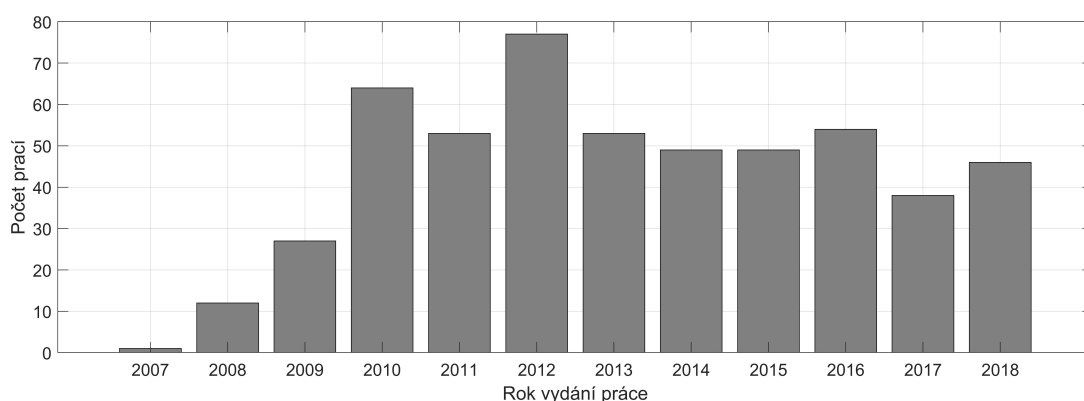
## 2. Příprava grafenu

Jak bylo zmíněno výše, má grafen naprosto výjimečné vlastnosti, a proto je třeba tento materiál kvalitně připravit, a hlavně v dostatečných rozměrech, aby bylo umožněno jeho další využití. Existuje hned několik přístupů, jak je možné grafen získat – mechanická nebo chemická exfoliace, chemická depozice z plynné fáze (CVD – *Chemical vapor deposition*) či epitaxní růst na SiC.

Právě první zmíněná metoda, mechanická exfoliace, odstartovala v roce 2004 zájem o grafen. Jedná se o opakované odlupování vrstev vysoce orientovaného grafitu, což dokonce umožní získat jednoatomární vrstvu, ovšem pouze o rozměrech několika desítek mikrometrů, které jsou pro pozdější aplikaci nedostatečné. Chemická exfoliace, která nejprve rozšíří vzdálenosti mezi vrstvami v grafitu a poté pomocí ultrazvuku nebo prudkého ohřátí oddělí tenkou vrstvu, dokáže ve srovnání s mechanickou exfoliací připravit vzorky podstatně větší. Nevýhoda této metody však spočívá ve velkém množství defektů, jež vzniknou v grafenu během tohoto procesu. Další možností je chemická depozice z plynné fáze na některých kovech jako mědi, niklu, olovu a dalších. Při přípravě touto metodou se vloží kov do uhlovodíkové atmosféry a zahřátím na vysokou teplotu se nasatí uhlíkovými atomy. Na závěr se pak musí grafenová vrstva přenést na nevodivý materiál, což může být poměrně problematické [18].

### 2.1 Epitaxní růst na SiC

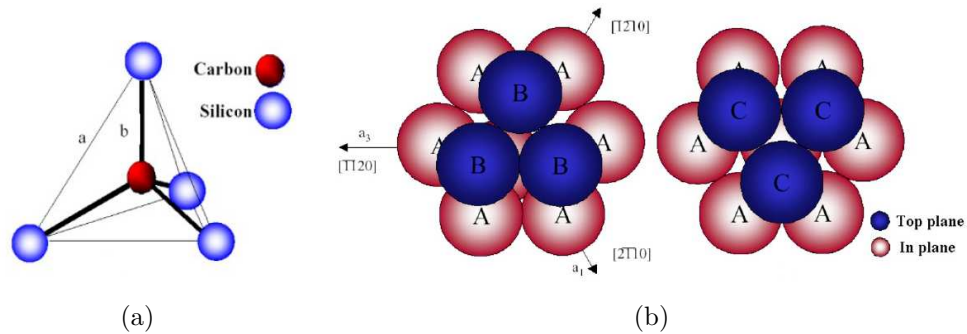
Epitaxní růst<sup>1</sup> na karbidu křemíku (SiC) je výrazně zkoumanou metodou, jak získat kvalitní grafen na dostatečně velké ploše (na což je zaměřena i tato práce). Jen od roku 2008 vychází na toto téma v průměru necelých padesát prací ročně, což v součtu dává více než 500 článků (viz Obrázek 2.1). Hlavní výhodou takového způsobu přípravy grafenu spočívá v růstu na semiizolačním materiálu, kdy není potřeba složitě přesouvat grafen na jakýkoliv jiný substrát.



Obrázek 2.1: Počty vydaných článků na téma epitaxní růst grafenu na SiC v závislosti na jednotlivých letech [7].

<sup>1</sup>Jedná se o tvorbu nové krystalové struktury přímo navazující na substrát.





Obrázek 2.2: (a) Uspořádání atomů uhlíku a křemíku v primitivní buňce SiC. (b) Možnosti uspořádání atomů v jednotlivých vrstvách SiC. Převzato z [18].

Již samotný karbid křemíku je zajímavým materiálem. Existuje ve více než dvou stech různých krystalických strukturách a díky svým výjimečným vlastnostem, jako je chemická stabilita nebo odolnost vůči vysokým teplotám, našel využití v mnoha oblastech. Využívá se tedy například v LED, brzdných kotoučích aut nebo ve špercích. SiC je polovodičem, jenž je tvořen střídajícími se vrstvami křemíku a uhlíku<sup>2</sup>, které jsou uspořádány do čtyřstěnu (viz Obrázek 2.2 (a)). A právě na uspořádání těchto vrstev závisí, o jaký druh SiC se jedná. Označíme-li si atomy v první vrstvě A, pak máme dvě možnosti, jak uspořádat atomy v té druhé (jedná se o pozice B a C na Obrázku 2.2 (b)). Těmi nejčastějšími strukturami jsou 4H-SiC, která má periodu odpovídající čtyřem vrstvám (...ABCBA...), a 6H-SiC, jenž se opakuje po šesti (...ABCACBA...)<sup>4</sup>. Velkou výhodou těchto dvou struktur je právě jejich hexagonální uspořádání, což umožňuje jednoduché propojení povrchu SiC a plochy grafenu, jenž má také šestiúhelníkovou strukturu [18].

Chceme-li provést epitaxní růst grafenu na karbidu křemíku, vezmeme vzorek SiC a žiháme ho při vysokých teplotách. Jelikož atomy křemíku se uvolňují z SiC při nižších teplotách než atomy uhlíku, nastane situace, při níž na povrchu zůstanou osamocené právě uhlíkové atomy, které se uspořádají do struktury grafenu. Ovšem uvolňování atomů křemíku není po celém vzorku rovnoměrné, jelikož povrch SiC není dokonale hladký, ale obsahuje schody na atomární úrovni (viz Obrázek 2.3 (a)). A právě v jejich okolí opouští Si karbid křemíku nejrychleji, což má za následek posouvání těchto schodů. Jelikož jak 4H-SiC, tak i 6H-SiC obsahují schody s různými energiemi rozkladu<sup>5</sup>, nastávají situace, kdy stupně s nižší energií doženou ty s vyšší a vzniknou schody o dvojnásobné výšce. Nahromadí-li se takto dostatečný počet schodů, vytvoří se jednodílná vrstva s uhlíky v grafenovém uspořádání (hustota uhlíku v jedné grafenové vrstvě odpovídá přibližně třem uhlíkovým vrstvám v SiC [20]).

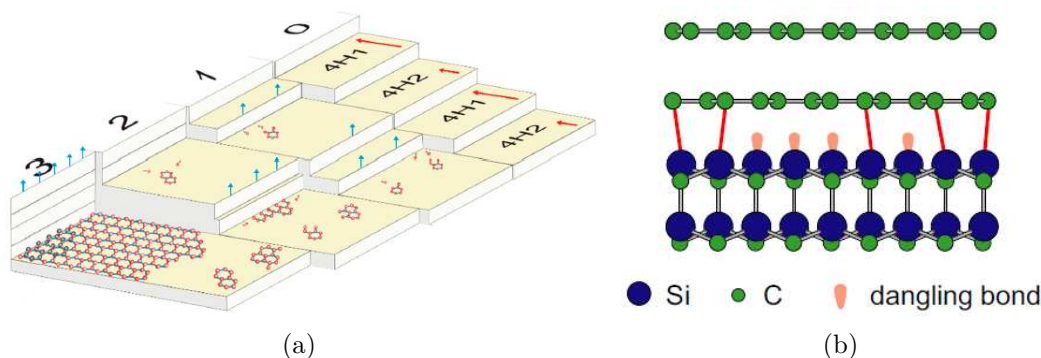
Kvalita připraveného grafenu však nezávisí pouze na výběru SiC, na němž se

<sup>2</sup>Přesněji se jedná o těsně svázané dvojvrstvy, kde jedna vrstva je křemíková a jedna uhlíková. To má za následek, že každý vzorek SiC má na jedné straně na povrchu atomy křemíku a na straně druhé atomy uhlíku.

<sup>3</sup>Písmeno H znamená, že se jedná o hexagonální uspořádání.

<sup>4</sup>Tloušťka takovýchto opakujících se vrstev je 15,12 Å pro 6H-SiC a 10,08 Å pro 4H-SiC [19].

<sup>5</sup>Pro 6H-SiC se opakují energie  $-1,33 \text{ meV}$ ,  $6,56 \text{ meV}$  a  $2,34 \text{ meV}$  a pro 4H-SiC  $-2,34 \text{ meV}$  a  $6,56 \text{ meV}$ . [18]



Obrázek 2.3: (a) Ukázka růstu grafenu na 4H-SiC. Krok 0 odpovídá stavu před samotným experimentem. Kroky 1 a 2 pak zobrazují posouvání schodů a v kroku 3 je již vidět buffer na němž se u schodu tvoří grafen. Převzato z [18]. (b) Napojení grafenových vrstev na SiC. Převzato z [21]

růst provádí, ale i na okolních podmínkách. První experimenty tohoto typu byly prováděny již v druhé polovině minulého století. Karbid křemíku v nich byl žíhán v ultra-vysokém vakuu (UHV – *Ultra-high vacuum*), což se později ukázalo jako nevhodné, jelikož vznikal grafen nepřilíš kvalitní a navíc o malých rozměrech. Po roce 2008 se ukázalo, že je mnohem vhodnější UHV nahradit argonovou atmosférou, která zpomaluje emisi atomů křemíku z SiC, což vede k homogennějšímu procesu. Navíc se rozměry schodů na SiC pohybují v desítkách mikrometrů oproti růstu v UHV, kde se jednalo o desítky nanometrů. Dále se zjistilo, že je výhodnější nahradit žíhání při konstantní vysoké teplotě způsobem, kdy je SiC nejprve po delší dobu vystaven nižší teplotě, a poté po kratší dobu teplotě vyšší. Při teplotě nižší ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dochází k odplynění grafitového válečku, v němž růst probíhá. Posléze při vyšší teplotě ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nastává rozklad oxidu vzniklého na povrchu karbidu křemíku a odstranění nečistot a vody [18].

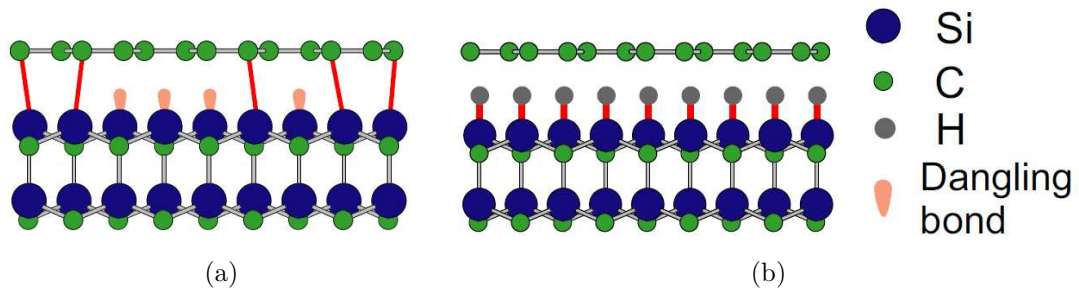
### 2.1.1 Vliv vodíku na přípravu grafenu na SiC

Jak bylo popsáno dříve, vznikne zahřátím na křemíkové straně grafenová vrstva (nazývaná buffer). Ta se ovšem liší od volného jednovrstvého grafenu, který jsme chtěli získat, jelikož ten obsahuje pouze  $sp_2$  vazby mezi uhlíky, avšak zde se vyskytují také  $sp_3$  vazby mezi uhlíky a křemíky, a to konkrétně u 30 % atomů (viz Obrázek 2.3 (b)). Tento jev zapříčiňuje, že buffer nemá  $\pi$ -pás s lineární energetickou disperzní relací, a proto se odlišují jeho elektronické vlastnosti oproti volnému MLG [21].

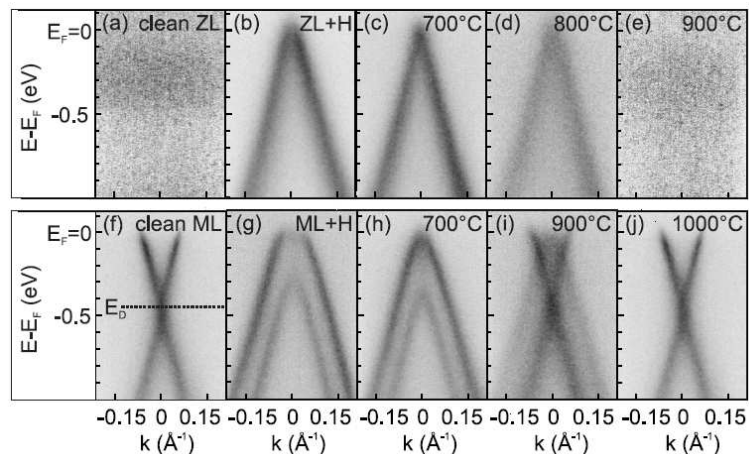
Ještě větší problém spočívá v tom, že buffer výrazně snižuje pohyblivost nosičů náboje v epitaxním grafenu v porovnání s volným MLG<sup>6</sup>, což omezuje jeho potenciální využití v elektronice. Tento problém se však dá vyřešit pomocí interkalace vodíkem<sup>7</sup>. Jednou z prvních prací, která se touto metodou zabývala, byl článek C. Riedla a spol. *Quasi-free Standing Epitaxial Graphene on SiC by Hydrogen In-*

<sup>6</sup>Ověřeno v práci čínských vědců C. Yu a spol. *Preparation and electrical transport properties of quasi free standing bilayer graphene on SiC (0001) substrate by H intercalation* z roku 2014 [22].

<sup>7</sup>Daří se k tomu použít i další prvky jako sodík, kyslík, lithium, křemík, zlato, fluor nebo germanium [18].



Obrázek 2.4: (a) Buffer vázaný na atomy křemíku. (b) Situace po interkalaci vodíkem. Převzato z [21]



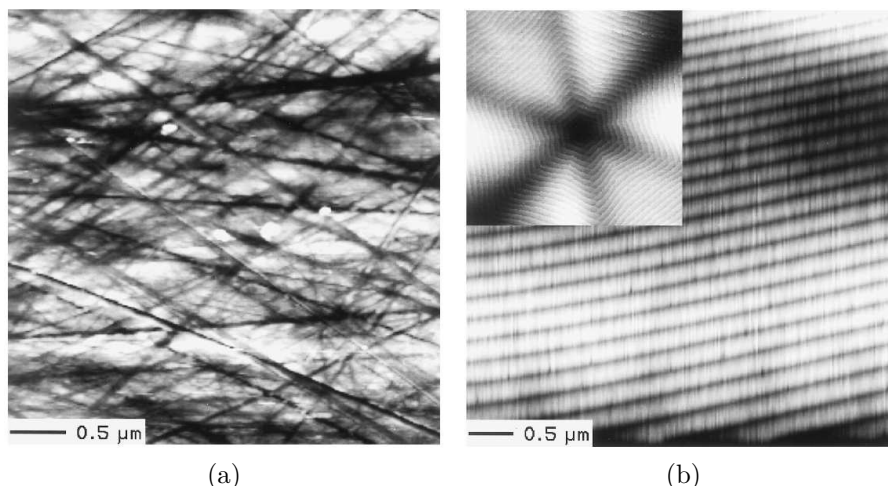
Obrázek 2.5: Disperzní relace v okolí bodů K Brillouinovy zóny. (a) Buffer na SiC před interkalací. (b) Jednovrstvý quasi-free grafen po interkalaci. (c) - (e) Přechod do původního stavu zahřátím. (f) Buffer na němž je ještě vrstva grafenu. (g) Dvouvrstvý quasi-free grafen po interkalaci. (h) - (k) Přechod do původního stavu zahřátím. Převzato z [21].

*tercalation* z roku 2009, kde připravovali epitaxní grafen jak v UHV, tak argonové atmosféře a následně zkoumali rozdílné vlastnosti před a po interkalování [21].

Principem interkalace vodíkem je průchod atomů vodíku skrz buffer k povrchu SiC, kde přeruší vazby mezi uhlíky a křemíky a samy se na atomy Si navážou kovalentní vazbou<sup>8</sup> (viz Obrázek 2.4). To je docíleno umístěním vzorku do atmosféry z ultra-čistého vodíku a vyžháním po dobu několika minut na teplotu vyšší než  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [21, 24]. Takovýmto způsobem vznikne tzv. quasi-free standing grafen, u něhož je opět obnovena lineární energetická disperzní relace, a tedy se svými vlastnostmi podobá volnému MLG. Odstranění vazeb mezi bufferem a SiC ovšem není nevratné. Zahřejeme-li totiž interkalovaný epitaxní grafen na dostatečnou teplotu, vodíky se uvolní a obnoví se vazba mezi bufferem a povrchem SiC. Pokud se jedná o situaci, kde se na povrchu karbidu křemíku před interkalací vyskytuje pouze buffer, začínají se vodíky uvolňovat při teplotách vyšších než  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a kompletní návrat do původního stavu nastane při teplotách nad  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Je-li však nad ním ještě vrstva grafenu, pak uvolňování je kompletní nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>9</sup>

<sup>8</sup>Tento jev byl podrobně zkoumán v práci S. Fortiho a spol. *Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization* z roku 2011 [23].

<sup>9</sup>V [21] je počátek uvolňování vodíku popsán stejně jako v prvním případě pro teploty vyšší než  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , v [25] je udána teplota ještě o 150 stupňů vyšší.



Obrázek 2.6: (a) Škrábance na povrchu SiC před žiháním ve vodíku o hloubce jednotek nanometrů. (b) Široké terasy vzniklé žiháním. Převzato z [19].

(viz Obrázek 2.5) [21].

Vodík se dá použít ke zlepšení epitaxního grafenu nejen přerušením vazeb mezi SiC a bufferem. Jak bylo zmíněno výše, tvoří povrch karbidu křemíku terasy, jež mají šířku jednotek nanometrů a navíc se v něm vyskytují poškození ve formě rýh. Abychom získali kvalitnější epitaxní grafen, je potřeba získat co nejrovnější plochu na atomární úrovni. Toho můžeme docílit tzv. žiháním SiC ve vodíkové atmosféře, kdy zahříváme vzorek na teploty mezi 1300 a 1700 °C, což vyhladí poškození a vytvoří terasy o šířce stovek nanometrů (viz Obrázek 2.6) [19, 26].

### 2.1.2 Rozdíl růstu na Si a C straně

Základní princip tvorby grafenu na C straně se nijak neliší od toho na straně Si. Jak bylo popsáno výše, zahřátím se postupně uvolňují atomy křemíku z povrchu a vzniká jednolitá vrstva složená pouze z uhlíků. Obě strany ovšem mají podstatně rozdílné povrchové energie, C strana  $300 \text{ mJ/m}^2$  a Si strana  $2200 \text{ mJ/m}^2$ , což zapříčiňuje odlišnosti ve struktuře i samotném růstu. Jedním z hlavních rozdílů je kontrolovatelnost procesu, jelikož grafen na uhlíkové straně roste podstatně rychleji než na křemíkové, a tudíž je výrazně obtížnější získat požadovaný počet vrstev. Další zásadní odlišností je absence bufferu. To je způsobeno přílišnou vzdáleností první grafenové vrstvy od povrchu SiC<sup>10</sup>, což neumožňuje tvorbu kovalentních vazeb mezi uhlíkovými atomy.

Zaměříme-li se ještě na samotné skládání jednotlivých vrstev na sebe, zjistíme, že na Si straně nejsou jednotlivé vrstvy vůči sobě pootočené (stejně jako v grafitu). Naopak skládání na C straně je podstatně méně pravidelné, jelikož toto otočení je přibližně 30° a může se až o 7° lišit. Takovéto neuspořádání má pak vliv i na samotné vlastnosti grafenu. Vezmeme-li si vícevrstvý grafen na uhlíkové straně, zjistíme, že jednotlivé vrstvy nemají parabolický průběh energetické disperzní relace jako na křemíkové, ale lineární. A proto se každá vrstva na C straně chová, jako by byla volným jednovrstvým grafenem [18].

<sup>10</sup>Tato vzdálenost odpovídá přibližně 3,2 Å [18].

# 3. Metody měření vlastností grafenu

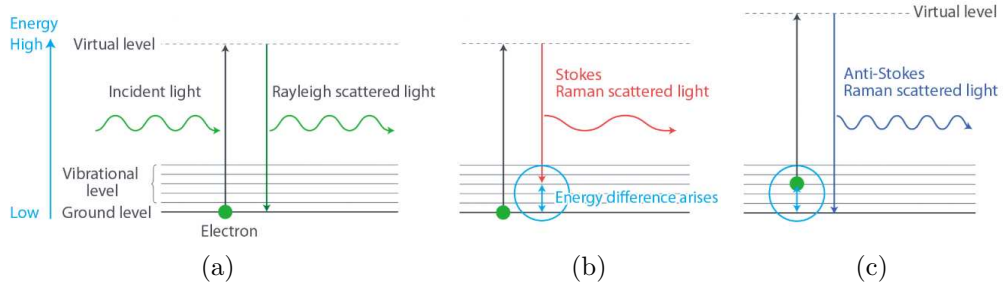
Stejně jako existuje velké množství přístupů, jak grafen připravit, existuje stejně tak i velké množství metod, jak následně zkoumat jeho kvalitu, ať už se jedná o nízkoenergetickou nebo fotoemisní elektronovou mikroskopii (LEEM – *Low-energy electron microscopy*, PEEM – *Photoemission electron microscopy*), řádkovací tunelový mikroskop (STM – *Scanning tunneling microscop*), rastrovací nebo transmisní elektronový mikroskop (SEM – *Scanning electron microscop*, TEM – *Transmission electron microscop*), Ramanovskou spektroskopii či mikroskopii atomárních sil (AFM – *Atomic force microscopy*).

Nejprve se podíváme na nízkoenergetickou elektronovou mikroskopii. Při této metodě je vzorek ozářen nízkoenergetickým svazkem elektronů a následně se měří elektrony odražené nebo vyražené z povrchu. Oproti tomu fotoemisní elektronová mikroskopie ozařuje materiál pomocí ultrafialového světla, čímž dochází k fotoelektrickému jevu, při němž jsou vyraženy ze vzorku elektrony, které se následně snímají. Obě tyto metody jsou velice užitečné, jelikož nikterak nezasahují hluboko do materiálu, ale zabývají se pouze několika vrchními vrstvami. Další možností je řádkovací tunelový mikroskop, jenž přejíždí s tenkým hrotem nad vzorkem tak blízko, aby mohlo docházet mezi povrchem a špičkou hrotu k tunelovému jevu. Samotný přístroj pak může být nastaven dvěma způsoby, buď přejíždí hrot v konstantní výšce a měří se změna napětí, a nebo se drží konstantní napětí a zaznamenávají se výchylky hrotu. Takovýmto způsobem se dá získat obraz povrchu na atomární úrovni, což umožní zkoumat například defekty v grafenu. O něco méně vhodná je metoda založená na použití transmisního elektronového mikroskopu. Zde se svazek elektronů usměrní pomocí čoček, vzniklých vhodným nastavením elektromagnetického pole, do paprsku, který s vysokou energií (10 – 100 keV) prochází skrz tenký vzorek. Na druhé straně se potom elektrony znovu usměrní a zobrazí měřený povrch. Jelikož se zde však vyskytuje paprsek s vysokou energií, dochází ke vzniku defektů v grafenu. Vysokoenergetický proud elektronů využívá i skenovací elektronový mikroskop<sup>1</sup>, který měří různé signály z povrchu způsobené tímto paprskem [18].

## 3.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie založená na nepružném ramanovském rozptylu je jednou z metod využívanou k charakterizaci vzorků v této práci. Při Ramanovské spektroskopii je látka ozařována monochromatickým laserem s frekvencí  $\nu_0$ , jenž způsobí excitaci kvazičástic a přeměnění je na dipóly s vlastní frekvencí  $\nu_m$ . Při tom mohou nastat tři situace. První je pružný (Rayleighův) rozptyl. Částice při něm pohltí foton, čímž dojde k přechodu na virtuální hladinu, a poté se vrátí na přesně stejnou hladinu jako na počátku, a tedy vyzáří foton s frekvencí  $\nu_0$ . Druhou možností je, že atom přejde ze základního vibračního stavu do vyššího,

<sup>1</sup>Ovšem nikoliv s tak vysokou energií, která se vyskytuje u TEM. Zde se hodnoty pohybují někde mezi 100 eV a jednotek keV [18].



Obrázek 3.1: (a) Rayleighův rozptyl, (b) Stokesův rozptyl, (c) Anti-Stokesův rozptyl. Převzato z [29]

ovšem nevrátí se již zpátky, ale zůstane na hladině s frekvencí  $\nu_m$ , díky čemuž se vyzáří foton o frekvenci  $\nu_0 - \nu_m$ , která se nazývá Stokesova frekvence. V poslední možnosti je na počátku částice na vyšší vibrační hladině než základní. Pak, stejně jako u předchozích, pohltí foton, vystoupá ještě výše a při návratu přeskočí až na základní hladinu, tudíž vyzáří foton o frekvenci  $\nu_0 + \nu_m$  nazývanou anti-Stokesova (viz Obrázek 3.1).

Chceme-li ovšem využít v praxi oba nepružné rozptyly popsané výše, musíme navýšit jejich četnost, jelikož za normálních podmínek nastává Rayleighův rozptyl v 99,999 %. Toho můžeme docílit například vysokoenergetickými laserovými pulsy, jež jsou schopné generovat fotony o Stokesově frekvenci i s více než 50 % pravděpodobností [27]). V této práci je využita stimulace Ramanovského rozptylu pomocí kontinuálního laseru (cwSRW - *Continuous-wave stimulation Raman scattering*). Tento přístup oproti předchozímu nemusí využívat laser s tak vysokým výkonem a poskytuje lepší spektrální rozlišení [28].

### 3.1.1 Ramanova spektroskopie na grafenu

Měříme-li Ramanovské spektrum na grafenu, rostlém na karbidu křemíku, dostaneme tři výrazné pásy. První se vyskytuje kolem  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D peak), druhý kolem  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G peak) a poslední se nachází přibližně na  $2700\text{ cm}^{-1}$  (2D peak)[30]. Tyto projevy můžeme dobře pozorovat na Obrázku 3.2, který ukazuje rozdíl Ramanovského spektra SiC a grafenu.

Zaměříme-li se nejprve na G a 2D peak, tak jejich pozice  $\omega_{G/2D}$  souvisí s mechanickým pnutím a hustotou nábojů v grafenu [30]:

$$\omega_{G/2D} = \omega_{G/2D}^0 + \Delta\omega_{G/2D}^m + \Delta\omega_{G/2D}^e, \quad (3.1)$$

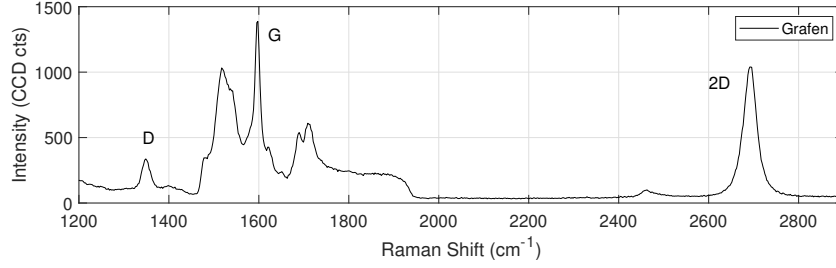
kde  $\omega_{G/2D}^0$  jsou pozice G a 2D peaku grafenu bez mechanického pnutí a s nulovou hustotou náboje ( $\omega_G^0 = 1582\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{2D}^0 = 2677\text{ cm}^{-1}$  [30]),  $\Delta\omega_{G/2D}^m$  změna v pozici způsobená mechanickým pnutím a  $\Delta\omega_{G/2D}^e$  změna způsobená hustotou nábojů.

Výchylku G a 2D peaku způsobenou mechanickým pnutím můžeme získat jako [30]

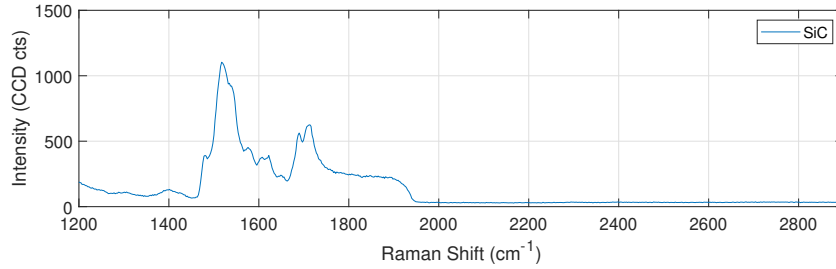
$$\Delta\omega_{G/2D}^m = -2\omega_{G/2D}^0\gamma_{G/2D}\epsilon, \quad (3.2)$$

kde  $\gamma_{G/2D}$  jsou Grüneisovy parametry pro G a 2D peak ( $\gamma_G = 2$ ,  $\gamma_{2D} = 2,8$  [30])





(a)



(b)

Obrázek 3.2: (a) Ukázka Ramanovského spektra grafenu a (b) karbidu křemíku. Porovnáním objevíme tři výrazné odchylky kolem  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D peak),  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G peak),  $2700\text{ cm}^{-1}$  (2D peak).

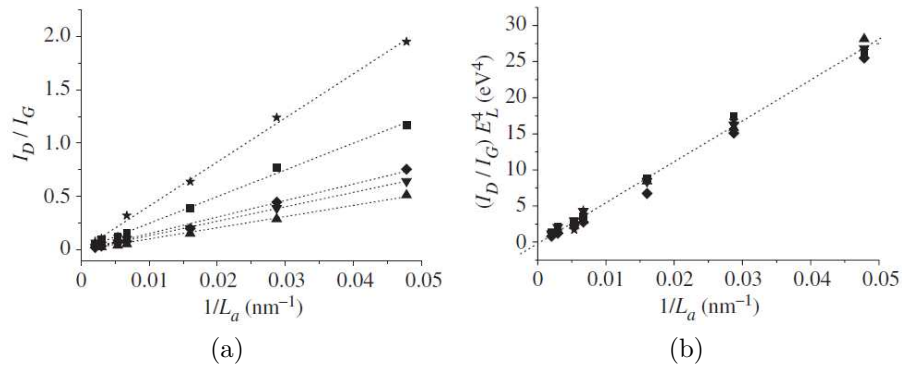
a  $\epsilon$  je mechanické pnutí. Jelikož příspěvek hustoty nábojů na pozici 2D peaku je zanedbatelný [31], pak můžeme z (3.1) a (3.2) vyjádřit mechanické pnutí jako

$$\epsilon = \frac{\omega_{2D} - \omega_{2D}^0}{2\omega_{2D}^0 \gamma_{2D}}$$

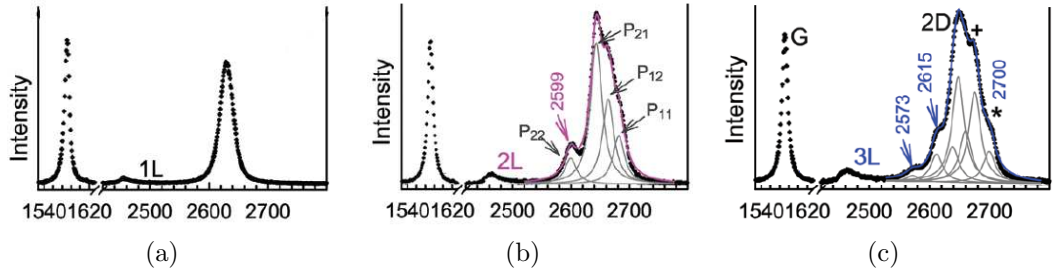
Známe-li mechanické pnutí, dokážeme určit nábojovou hustotu  $n_{2D}$  [31]

$$n_{2D} = \alpha(\omega_G - \omega_G^0 - 2\gamma_G \omega_G^0 \epsilon), \quad (3.3)$$

kde  $\alpha = 10^{12}\text{ cm}^{-1}$  je konstanta úměrnosti mezi pozicí G peaku a nábojovou



Obrázek 3.3: (a) Závislost  $I_D/I_G$  na  $1/L_a$  pro různé vlnové délky - hvězda:  $1,92\text{ eV}$  ( $646\text{ nm}$ ); čtverec:  $2,18\text{ eV}$  ( $569\text{ nm}$ ); natočený čtverec:  $2,41\text{ eV}$  ( $514\text{ nm}$ ); převrácený trojúhelník:  $2,54\text{ eV}$  ( $488\text{ nm}$ ); trojúhelník:  $2,71\text{ eV}$  ( $458\text{ nm}$ ). (b) Splynutí všech možností do jediné při přenásobení  $E^4$ . Převzato z [32].



Obrázek 3.4: (a) Tvar 2D peaku pro jednovrstvý grafen. (b) Tvar 2D peaku pro dvouvrstvý grafen a ukázka čtyř Lorentzových křivek, z nichž se skládá (c) Stejný případ pro trojvrstvý grafen. Převzato z [35]

hustotou.

Dalšími důležitými daty získanými z Ramanovských spekter jsou intenzity D peaku<sup>2</sup> ( $I_D$ ), jež souvisejí s defekty v krystalové mřížce grafenu. Čím je tato intenzita větší, tím více nedokonalostí se v ní nachází. Vezmeme-li navíc ještě intenzitu G peaku ( $I_G$ ), jsme schopni z poměru těchto dvou hodnot získat velikosti grafenových zrn  $L_a$ . Poměr  $I_D/I_G$  a  $L_a$  je však svázán koeficientem  $C(E)$  jenž je závislý na energii dopadajících fotonů (viz Obrázek 3.3 (a))

$$L_a = C(E) \frac{I_G}{I_D}.$$

Bylo experimentálně ověřeno, že tento koeficient je úměrný převrácené hodnotě ze čtvrté mocniny energie dopadajících fotonů (viz Obrázek 3.3 (b)), tedy dostáváme výsledný vztah [32]

$$L_a = \frac{560}{E^4} \frac{I_G}{I_D} = 2,4 \times 10^{-10} \lambda^4 \frac{I_G}{I_D}. \quad (3.4)$$

Nakonec se ještě podíváme na tvar 2D peaku, z něhož můžeme odečíst počet grafenových vrstev. Prvním ukazatelem, zda se jedná opravdu o jednovrstvý grafen, je jeho šířka. Vezmeme-li plnou šířku v polovině maxima (FWHM), pak se jedná o jedinou vrstvu, pokud se tato hodnota pohybuje přibližně mezi 22 a 40  $cm^{-1}$  [33].

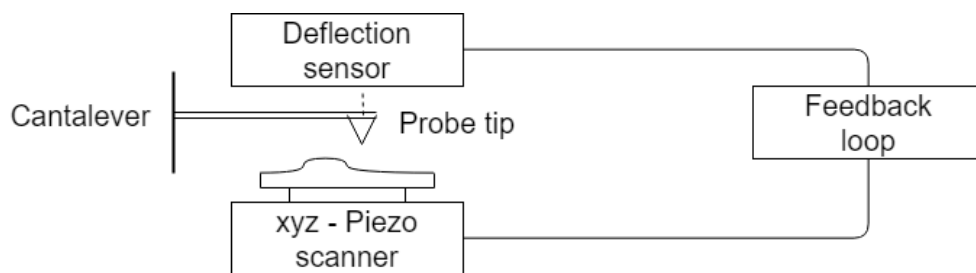
Podíváme-li se přímo na samotný tvar, pak dostaneme další odlišnost mezi jednovrstvým, dvouvrstvým nebo i vícevrstevným grafenem. A to, že 2D peak grafenu jednovrstvého má tvar Lorentzovy křivky, kdežto dvouvrstvý je složen ze čtyřech Lorentzových křivek (viz Obrázek 3.4) [34].

## 3.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil, jejíž schéma můžete vidět na Obrázku 3.5, vznikla roku 1986, aby zaplnila prázdné místo na poli zkoumání povrchů na atomárních rozměrech. Sice již v té době existovalo STM, to ovšem dokáže měřit pouze vodiče či polovodiče. Kdežto měření AFM na materiálu nezávisí, jelikož na hrot, jenž je

<sup>2</sup>D peak vzniká v důsledku porušení symetrie hexagonální struktury. To může být způsobeno např. vakancemi nebo shluky uhlíkových atomů [22].





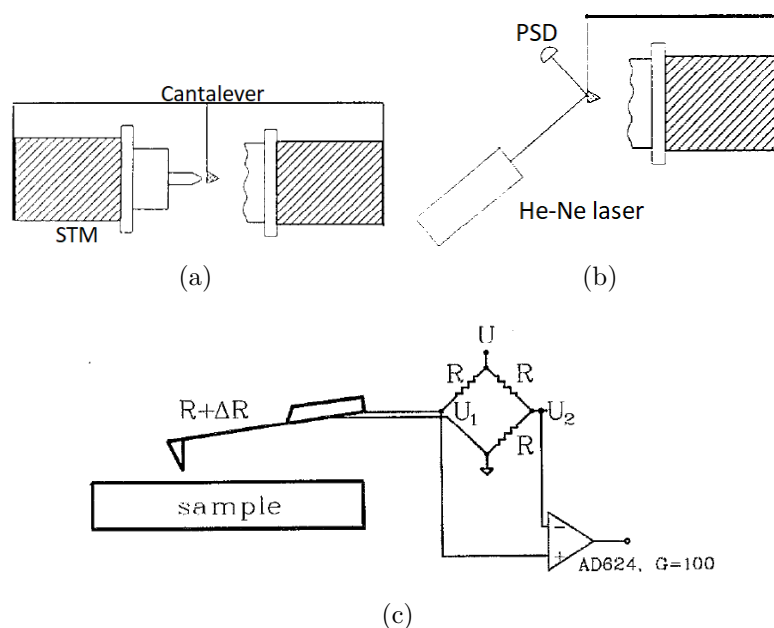
Obrázek 3.5: Základní schéma AFM. Převzato z [36]

umístěn na kantaleveru, působí atomární síly (řádově mezi  $10^{-11} N$  a  $10^{-6} N$ ), které způsobují mírná vychýlení (v řádu angströmů).

V závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu se AFM měří v kontaktním, bezkontaktním nebo v tzv. tapping módu. Bezkontaktní měření odpovídá vzdálenosti několika desítkám nanometrů a snímají se síly jako van der Waalsova, elektrostatická, magnetická či kapilární. Oproti tomu při kontaktní se vzdálenost pohybuje v jednotkách angströmů a výchylky způsobují iontové odpudivé síly.

Tyto dva způsoby můžeme dělit ještě do dalších skupin. Jednou z nich je statický režim, kde nastává rovnováha mezi silou působící na sondovací hrot a silou způsobenou mechanickým napětím v kantaleveru. Zde si ještě můžeme vybrat, zda budeme zachovávat konstantní prohnutí kantaleveru a pohybovat se vzorkem, nebo zda zůstane vzorek na místě a měřeno bude prohnutí. Druhým možným módem je pak dynamický režim, v němž sondovací hrot kmitá nad povrchem s výchylkami v řádu jednotek nanometrů. Stejně jako v předchozí situaci, i tento mód můžeme využívat dvěma způsoby. Vezmeme oscilační křivku, zafixujeme ji v nějaké pozici, a pak se sondovací hrot buď pohybuje po dráze s konstantním gradientem, nebo naopak měříme jeho změnu [36].

Poslední zmíněná metoda, tapping mód, funguje na podobném principu jako



Obrázek 3.6: Různé druhy detekce prohnutí kantaleveru, (a) pomocí tunelového jevu, (b) laserového paprsku a (c) piezokrystalového cantaleveru. (a), (b) převzato z [36] a (c) z [37]

dynamický režim. Jedná se o měření, kdy kantalever kmitá nad povrchem v rozmezí několika desítek nanometrů. V nejnižším bodě oscilace dochází k dotyku hrotu a povrchu, což způsobuje změnu amplitudy. Na základě těchto změn je následně vykreslen obraz vzorku. Rozdílem oproti dynamickému módu je snímání změn amplitudy kmitání namísto změn jeho frekvence [38].

Jelikož veškeré výchylky, jež se v AFM měří, se pohybují kolem jednotek ångströmů, potřebujeme velice přesné metody, jak tyto změny měřit (viz Obrázek 3.6). Jako první se začalo využívat kvantového tunelování, které je schopné dosáhnout rozlišovací schopnosti i setiny ångströmu. Problém této metody ovšem spočívá ve veliké citlivosti na nečistoty jako oxidy nebo uhlovodíky. To způsobuje, že hrot měřící vychýlení způsobí na kantalever silou  $\sim 10^{-6} N$ , což odpovídá přibližně síle, kterou působí vzorek na sondovací hrot. To je důvodem, proč se prakticky nedá metoda tunelového jevu využít za běžných podmínek ve vzduchu, ale je potřeba alespoň vysoké vakuum. Dalším možným způsobem měření vychýlení je využití laseru, jenž se odrazí od zadní strany kantaleveru do dvoupólového nebo čtyřpólového fotodetektoru. Jedná se o velice rozšířenou metodu, která je schopná snadno rozlišit změny polohy  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ . Existují ještě i další metody, které již však nejsou příliš rozšířené, jako využití interferometrie nebo změny napětí na kondenzátoru [36]. Zajímavým způsobem měření je také využití kantaleveru vyrobeného přímo z piezokrystalu, jenž při malých deformacích generuje napětí, a tudíž přímo podává informaci o svém prohnutí [37].

### 3.3 Hallův jev

Hallův jev je dějem pozorovaným ve vzorku, kterým prochází elektrický proud  $I$  a zároveň je umístěn v magnetickém poli  $B$ , jež je kolmé na směr proudu. V důsledku toho působí na nosiče náboje Lorentzova síla vychylující je z přímého směru, čímž vzniká takzvané Hallovo napětí  $V_H$  (viz Obrázek 3.7 (a)), které odpovídá

$$V_H = \frac{IB}{qnd} = \frac{IB}{qn_s},$$

kde  $q = 1.602 \times 10^{-19} C$  je elementární náboj,  $n$  hustota nosičů náboje,  $n_s$  plošná hustota nosičů náboje a  $d$  tloušťka vzorku.

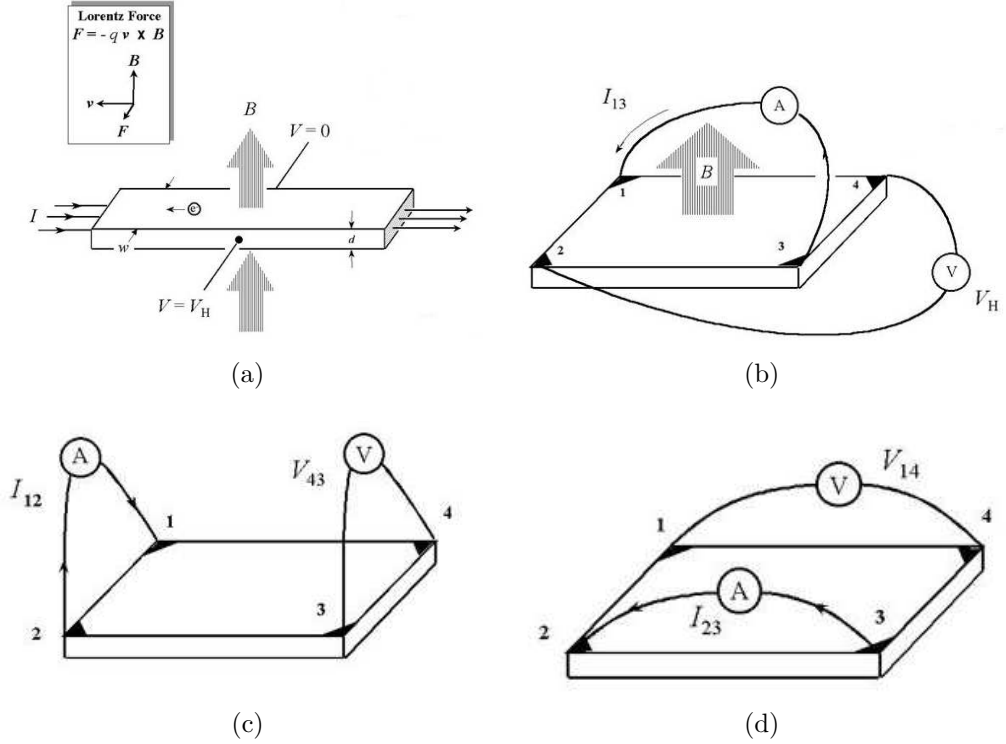
Pomocí měření Hallova napětí můžeme získat nejen plošnou hustotu nosičů náboje, ale i jejich pohyblivost  $\mu$

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s IB},$$

kde  $R_s$  je plošný odpor, jehož hodnotu můžeme naměřit pomocí van der Pauwovy metody.

#### 3.3.1 Měření plošného odporu

Plošný odpor je měřen bez připojeného magnetického pole, přičemž jsou využity dva charakteristické odpory, vertikální  $R_V$  (viz Obrázek 3.7 (c)) a horizontální  $R_H$  (viz Obrázek 3.7 (d)). Abychom získali hodnoty těchto dvou odporů, necháme



Obrázek 3.7: (a) Hallův jev pro vzorek s elektronovou vodivostí. (b), (c) a (d) Konfigurace pro měření van der Pauwovou metodou, kde (b) je na měření Hallova napětí, (c) na měření  $R_V$  a (d) na měření  $R_H$ . Převzato z [39].

procházet mezi dvěma kontakty stejnsměrný proud a mezi zbylými dvěma měříme napětí. Pak již stačí naměřená napětí podělit proudem a získáme odpory  $R_{ij,kl}$ :

$$R_{ij,kl} = \frac{V_{kl}}{I_{ij}},$$

kde  $I_{ij}$  je proud protékající od kontaktu  $j$  ke kontaktu  $i$  a  $V_{kl}$  je napětí mezi kontakty  $k$  a  $l$  ( $V_k - V_l$ ).

Zjevně by mělo platit, že

$$R_{ij,kl} = R_{ji,lk},$$

jelikož se jedná o měření mezi stejnými kontakty jen s opačným směrem proudu. Pomocí této rovnosti pak můžeme určit, zda měření proběhlo v pořádku.

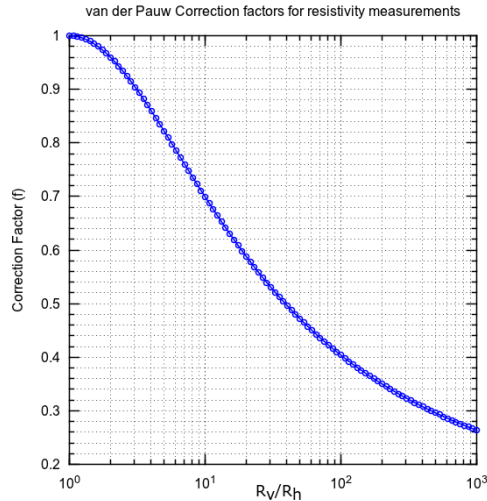
Máme-li pak naměřeno všech osm možných hodnot, dostaneme horizontální a vertikální odpor jako [39]

$$R_H = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4}$$

$$R_V = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4},$$

z nichž již dostaneme odpor plošný [40]

$$R_s = f \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_V + R_H}{2}, \quad (3.5)$$



Obrázek 3.8: Závislost van der Pauwova korelačního faktoru na podílu vertikálního a horizontálního odporu. Převzato z [41]

kde  $f$  je van der Pauwův korelační faktor (viz Obrázek 3.8).

### 3.3.2 Měření Hallova napětí

Při měření Hallova napětí vložíme vzorek do magnetického pole kolmého k povrchu a proud pouštíme mezi protilehlými kontakty (viz Obrázek 3.7 (b)). Aby se dosáhlo co nejpřesnějšího měření, provádí se pro oba směry magnetického pole, jelikož v důsledku nesymetrie umístění kontaktů, tvaru vzorku či proměnlivé teploty vzniká ofsetové napětí. Zprůměrováním těchto hodnot již získáme příslušná Hallova napětí mezi danými kontakty  $V_{H,ij}$ :

$$V_{H,ij} = \frac{V_{ij,p} + V_{ij,n}}{2},$$

kde  $V_{ij,p}$  odpovídá Hallovu napětí mezi kontakty  $i$  a  $j$  ( $V_i - V_j$ ) pro kladný směr magnetického pole a  $V_{ij,n}$  pro směr záporný. Navíc jsme, stejně jako u měření plošného odporu, prováděli měření pro oba směry proudu jak mezi kontakty 1 a 3, tak i mezi 2 a 4.

Z těchto hodnot jsme pak již schopni určit hodnotu Hallova napětí  $V_H$ , pomocí něhož se určuje plošná hustota nosičů náboje a jejich pohyblivost [39]:

$$V_H = \frac{V_{H,13} + V_{H,31} + V_{H,24} + V_{H,42}}{4}.$$

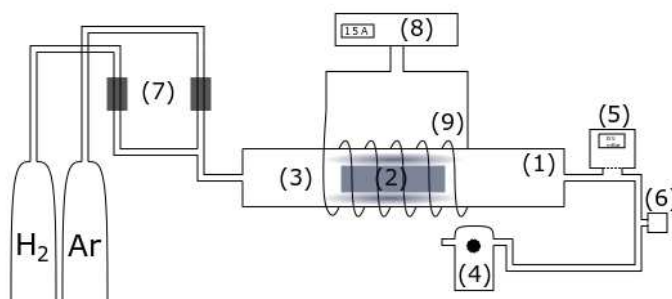
# 4. Experiment

## 4.1 Příprava vzorků

Jak bylo již zmíněno výše, příprava grafenu probíhala metodou termální dekompozice karbidu křemíku. Tento proces probíhal v indukční peci znázorněné na Obrázku 4.1. Vzorek byl nejprve umístěn do otevřeného grafitového válečku (2) tak, aby se během růstu nacházel ve vodorovné poloze. Samotný váleček byl umístěn v porézní uhlíkové izolaci (3) a až poté vložen do křemíkové trubice (1) tvořící hlavní část pece. To z toho důvodu, že teplota tání křemenného skla je  $1715^{\circ}\text{C}$  [42], což přibližně odpovídá teplotě, při které docházelo k růstu grafenu.

Poté, co byl vzorek umístěn do pece, přešlo se k odčerpávání vzduchu pomocí rotační a poté turbomolekulární vývěvy (4) přibližně na hodnotu  $10^{-5} \text{ mbar}$ . Samotný tlak byl kontrolován pomocí dvou tlakoměrů (5) a (6), kde tlakoměr (5) měřil tlaky vyšší než  $1 \text{ mBar}$  a tlakoměr (6) tlaky menší než  $10^{-2} \text{ mbar}$ . Jakmile byl vzduch vyčerpán, přešlo se k napouštění atmosféry, v níž následně probíhal růst. Nejprve došlo k napuštění požadovaného množství vodíku, jenž z bomby procházel do trubice přes čističku (7). Dále přišel na řadu argon, kterým byla atmosféra doplněna tak, aby její tlak odpovídal přibližně  $1000 \text{ mBar}$ . Takovýmto způsobem bylo připraveno pět různých koncentrací vodíku, a to 0,5 %, 2 %, 5 %, 10 % a 20 % (viz Tabulka 4.1). Přehled všech vzorků můžete nalézt v příloze A.3.

Samotný vzorek byl pak nepřímě ohříván přes grafitový váleček pomocí proudového zdroje (8), jenž byl připojen na indukční cívku (9) nacházející se kolem křemenné trubice. Touto cívku procházel vysokofrekvenční proud, čímž byly generovány elektromagnetickou indukcí v grafitovém válečku vířivé proudy, což zapříčinilo ohřev nevodivého substrátu karbidu křemíku. Konkrétně se jednalo o postupný ohřev, kdy se vzorek zahřál nejprve na  $800^{\circ}\text{C}$  po dobu 5 minut, následně se teplota zvýšila na  $1000^{\circ}\text{C}$  a byla udržována po stejnou dobu. Po jejím uplynutí nastal ohřev o dalších  $200^{\circ}\text{C}$  na  $1200^{\circ}\text{C}$ , které byly udržovány nejdéle, a to 10 minut. Po těchto 20 minutách následovala teplota nejvyšší odpovídající  $1700^{\circ}\text{C}$ , v níž vzorek setrval opět 5 minut. Po uplynutí této doby se již nechal vzorek vychladnout a byl vyndán z pece.



Obrázek 4.1: Uspořádání indukční pece pro epitaxní růst grafenu, kde (1) je trubice z křemenného skla, (2) otevřený grafitový váleček, (3) porézní uhlíková izolace, (4) turbomolekulární vývěva (5) tlakoměr na vysoké tlaky, (6) tlakoměr na nízké tlaky, (7) dočišťování vodíku a argonu, (8) proudový zdroj a (9) indukční cívka.

$n$	$p_v (10^{-5} \text{ mbar})$	$p_H (\text{mbar})$	$p_a (\text{mbar})$	$c (\%)$
1	1,7	5,1	1011	0,5
2	1,8	20	1000	2,0
3	3,6	50	1004	5,1
4	1,9	100	1004	10
5	1,0	200	1002	20

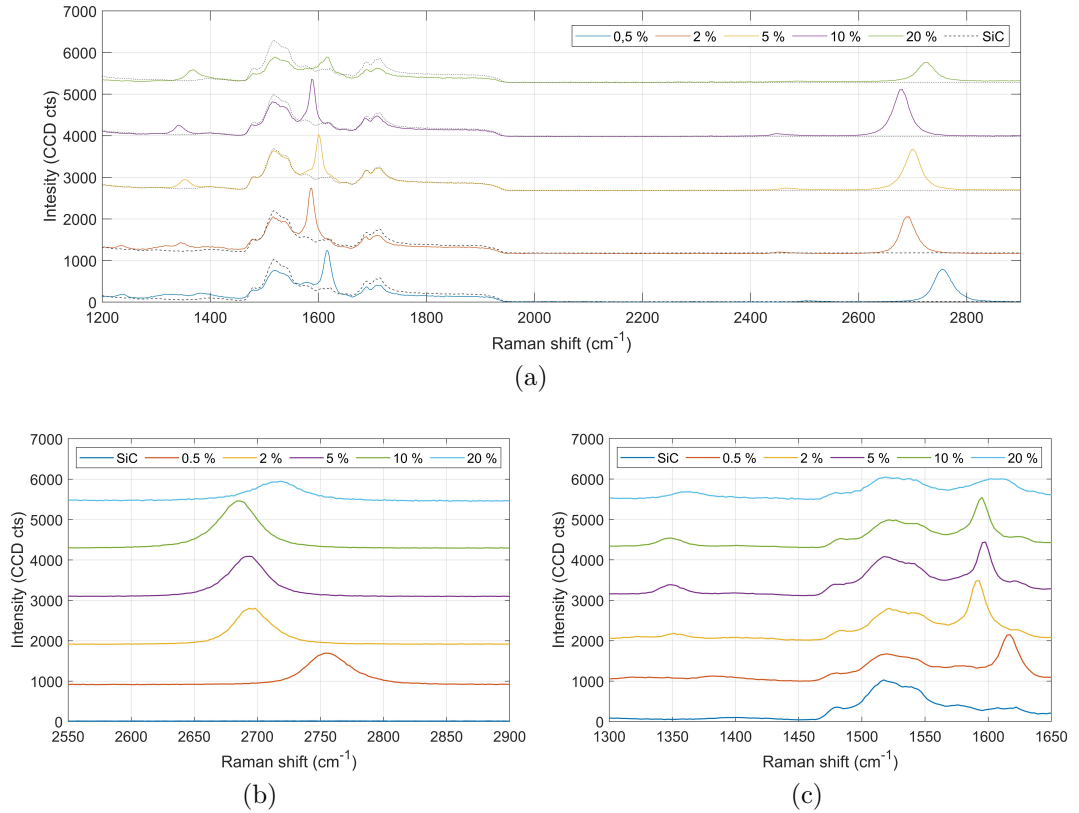
Tabulka 4.1: Hodnoty koncentrací vodíku v atmosféře v níž probíhal růst, kde  $n$  je číslo vzorku,  $p_v$  tlak po vyčerpání vzduchu,  $p_H$  tlak po napuštění vodíku,  $p_a$  celkový tlak vodíkovo-argonové atmosféry a  $c$  samotná koncentrace.

## 4.2 Ramanova spektroskopie

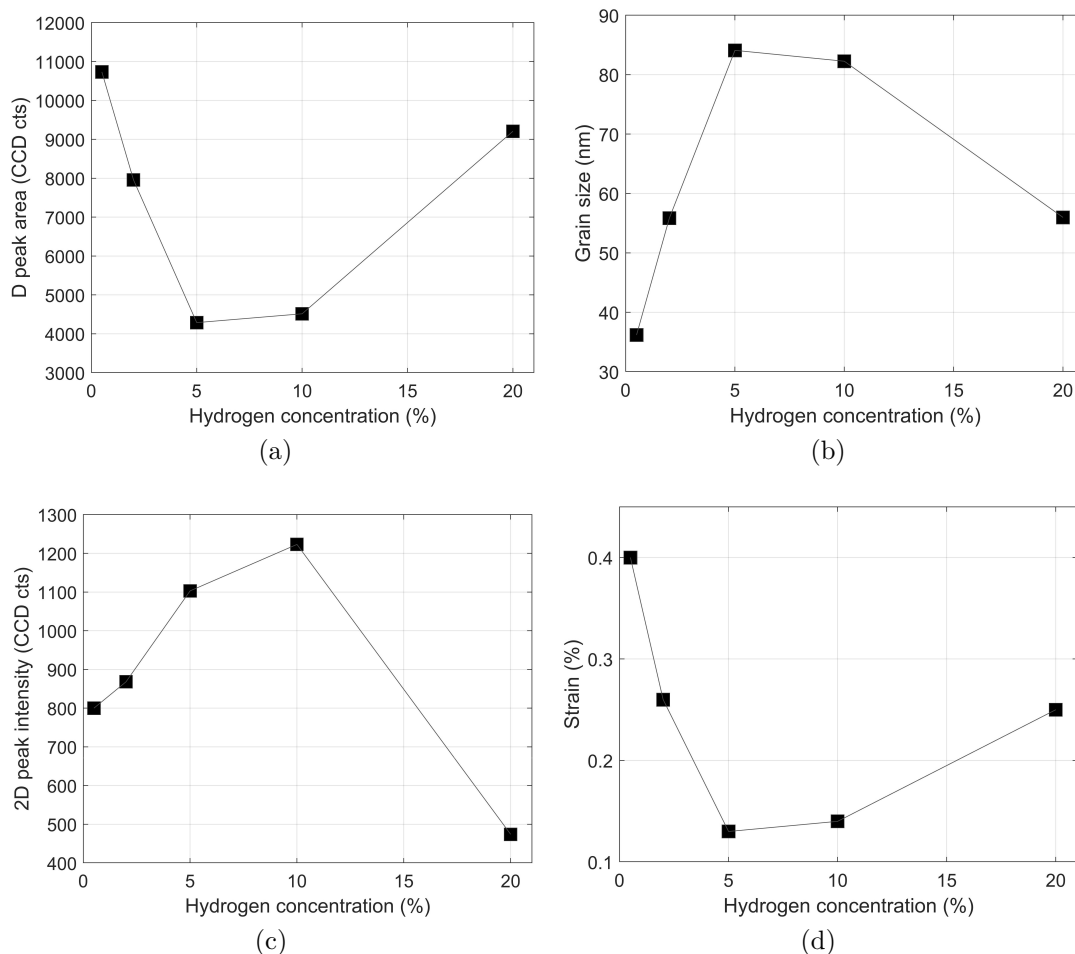
Následně byla na každém vzorku na křemíkové straně provedena Ramanova spektroskopie konfokálním mikroskopem s objektivem se stonásobným zvětšením a numerickou aperturou 0,9 (viz Obrázek 4.2). K ozáření vzorku byl použit laser o vlnové délce 532 nm.

Dosadíme-li vlnovou délku laseru do rovnice (3.4) dostaneme vztah pro velikost grafenových zrn ve tvaru:

$$L_a = 19,2 \times \frac{I_G}{I_D} \text{ nm} \quad (4.1)$$



Obrázek 4.2: Typická ramanovská spektra pro jednotlivé koncentrace vodíku, (a) celé spektrum, (b) 2D peak a (c) D a G peak.

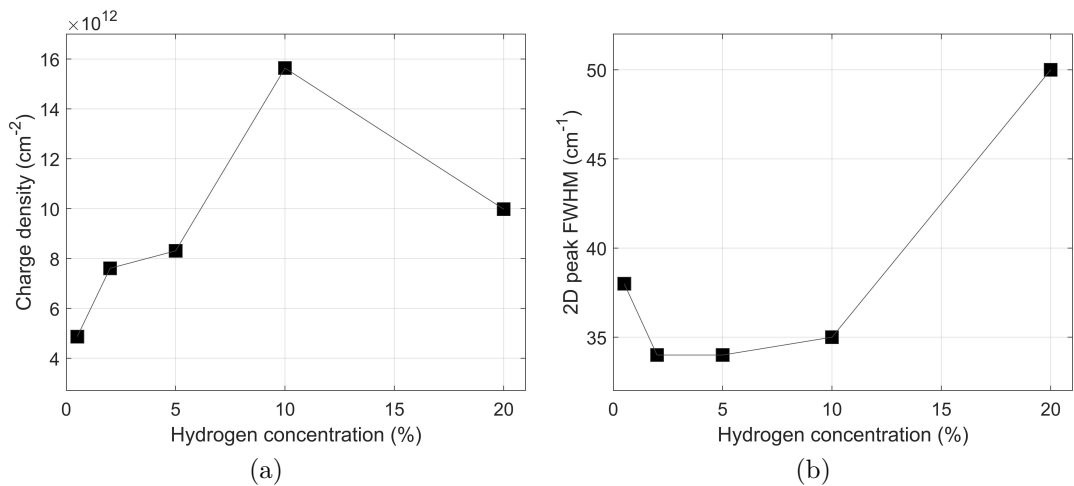


Obrázek 4.3: Závislost (a) plochy D peaku, (b) velikosti grafenových zrn, (c) intenzity 2D peaku a (d) mechanického pnutí na koncentraci vodíku.

Při měření jednotlivých ramanovských spekter, měřených vždy dvakrát po dobu deseti vteřin, bylo zjištěno, že pouze pro koncentrace 0,5 % a 2 % se grafen nachází po celém vzorku a pro koncentrace vyšší není vrstva grafenu souvislá. Navíc pro koncentraci 20 % se grafen vyskytuje jen výjimečně, což poukazuje na příliš vysoké množství vodíku v atmosféře, jenž brání grafenu v růstu.

Z Obrázku 4.2 (a) a (c) se zdá, že se zvyšující se koncentrací vodíku se zvětšuje i intenzita D peaku. Spočítáme-li ovšem jejich plochy po odečtení spekter SiC, dostaneme výsledek zobrazený na Obrázku 4.3 (a), kde můžeme pozorovat minimum na rozmezí 5 – 10 %. To je způsobeno výskytem bufferu u 0,5 % a 2 %, jenž rozšiřuje pozadí D peaku. Pro vyšší koncentrace tento jev již nepozorujeme. Z intenzit D peaků a G peaků můžeme dále určit velikost grafenových zrn (viz rovnice (4.1)). Jelikož intenzity G peaků jsou téměř konstantní, dostáváme tentokrát na rozmezí 5 – 10 % maximum (viz Obrázek 4.3 (b)). Největší rozměry tedy získáváme pro koncentraci 5 %, a to  $84\text{ nm}$ . Velmi podobné rozměry se také vyskytují u 10 %, kde odpovídají  $82\text{ nm}$ . Poté nastane na obě strany výrazný pokles na  $56\text{ nm}$  pro 2 % a 20 %. Nejmenší hodnotu pak pozorujeme pro 0,5 %, konkrétně  $36\text{ nm}$ .

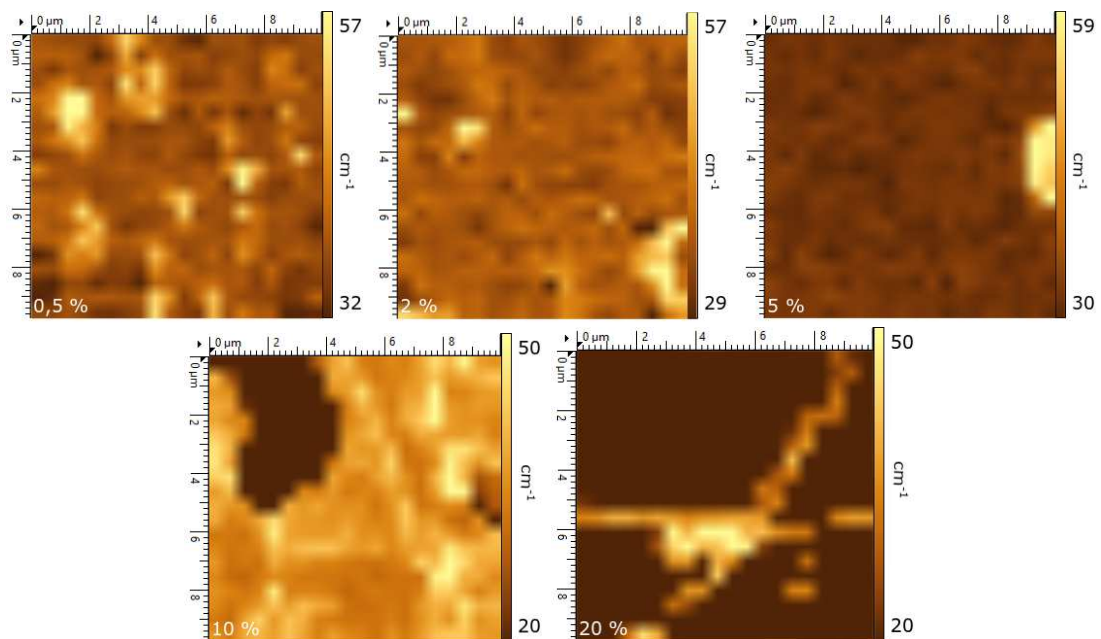
Dále můžeme sledovat 2D peak. Zaměříme-li se nejprve na jeho intenzitu, dostaneme, že až po koncentraci 10 % roste a následně pro nejvyšší koncentraci



Obrázek 4.4: Závislost (a) plošné hustoty náboje a (b) plné šířky v polovině maxima 2D peaku na koncentraci vodíku.

prudce poklesne (viz Obrázek 4.3 (c)). Oproti tomu právě pro 5% a 10% koncentraci se nachází 2D peak nejbližší pozici odpovídající nulové hodnotě mechanického pnutí ( $2677 \text{ cm}^{-1}$ ). Těmto koncentracím pak odpovídají hodnoty mechanického pnutí 0,13 % a 0,14 %. Na obě strany pak pnutí roste, konkrétně 0,26 % resp. 0,25 % pro koncentraci 2 % resp. 20 % a největší se vyskytuje u koncentrace 0,5 %, kde se jedná o hodnotu 0,40 % (viz Obrázek 4.3 (d)).

Známe-li již mechanické pnutí a pozici G peaku, jsme schopni pomocí rovnice (3.3) určit plošnou hustotu náboje (viz Obrázek 4.4 (a)). Můžeme pozorovat, že nábojová hustota postupně roste, až po koncentraci 10 %, kdy její hodnota dosahuje  $16,64 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Vezmeme-li koncentrace 2 %, 5 % a 20 %, dostaneme téměř stejné hodnoty, a to po řadě  $7,61 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $8,31 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  a  $9,98 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .



Obrázek 4.5: Ramanovské mapy zobrazující plnou šířku v polovině maxima 2D peaku pro jednotlivé koncentrace vodíku.

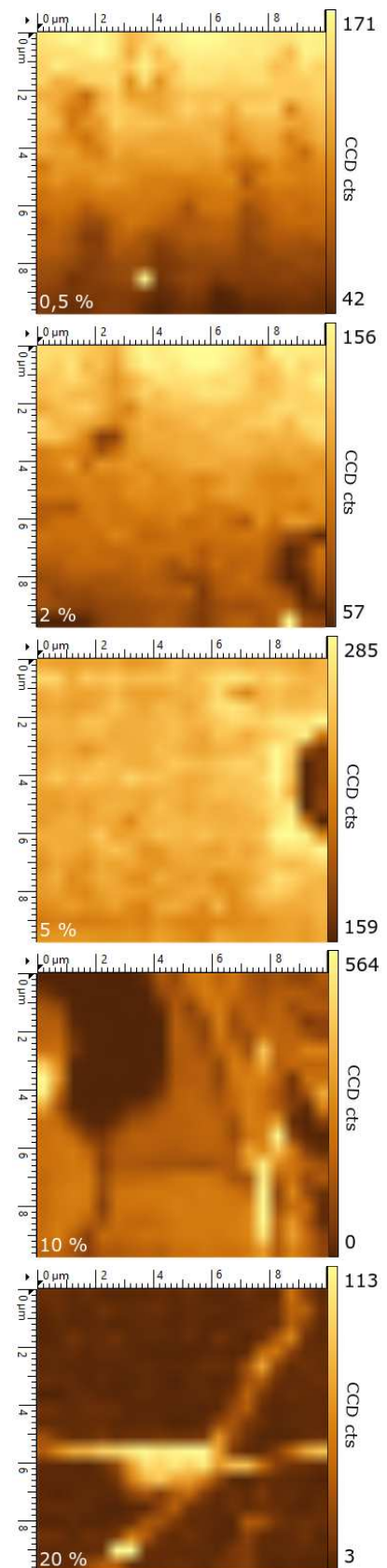


Nejnižší hodnota pak odpovídá 0,5 % vodíku v atmosféře, konkrétně  $4,87 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

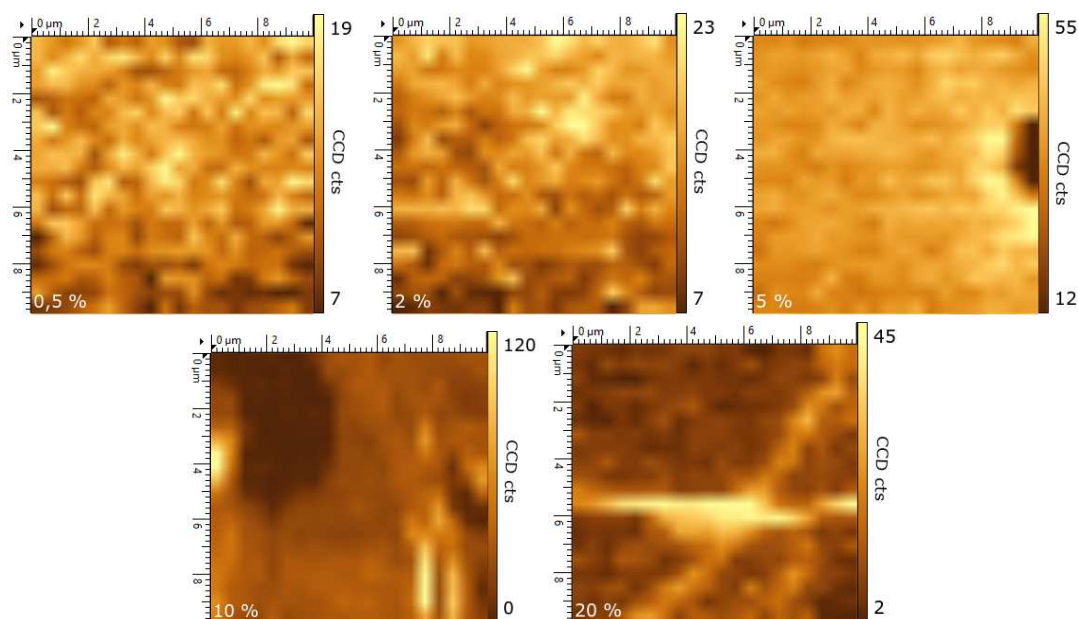
Další důležitou charakteristikou je plná šířka v polovině maxima 2D peaku (viz Obrázek 4.4 (b)). Pro všechny koncentrace, kromě 20 %, spadají hodnoty FWHM do intervalu 30 až  $40 \text{ cm}^{-1}$ , což je šířka odpovídající jednovrstvému grafenu. To však neplatí pro celý povrch vzorku odpovídající koncentraci 0,5 %, kde byla na některých místech naměřena šířka výrazně větší, kolem  $60 \text{ cm}^{-1}$ , což poukazuje na to, že celý povrch je sice pokryt grafenem, ale místy se vyskytuje ve více vrstvách. Také pro koncentraci 20 % se vyskytují různé šířky 2D peaku na různých místech. Přibližně u jedné poloviny míst, kde se grafen vyskytoval, byla naměřena šířka kolem  $40 \text{ cm}^{-1}$  a u druhé  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Tedy se jedná na většině míst spíše o několik vrstev nežli o jedinou. Šířka 2D peaku navíc souvisí také s prostorovou nehomogenitou mechanického pnutí na nanometrické škále. Tyto rozdíly způsobí změnu tvaru 2D peaku. Jedná-li se o jednovrstvý grafen a zanedbatelné mechanické pnutí, pak tvar 2D peaku by měl být lorenzovský. Pokud se jedná o homogenní nezanedbatelnou, přemění se tvar na gaussovský. Tyto jevy je ovšem potřeba podrobit dalšímu zkoumání.

Kromě jednotlivých ramanovských spekter byly měřeny také mapy o rozměrech  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Místa měření byla vybírána tak, aby na nich byl grafen obsažen (viz Obrázky 4.5 – 4.9). Analýza každé mapy poté probíhala pouze ve spektrálních oblastech, v nichž se nacházely význačné peaky - D, G a 2D (viz Obrázek 4.2 (a)). U 2D peaku se jednalo o šířku  $150 \text{ cm}^{-1}$  v okolí maxima, u D peaku  $100 \text{ cm}^{-1}$  a u G peaku  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Navíc u analýzy intenzit bylo ještě odečteno pozadí na základě hodnot z okolí na obou stranách peaku.

Vrátíme-li se zpátky k šetření plné šířky v polovině maxima 2D peaku, tentokrát však pomocí ramanovských map (viz Obrázek 4.5), dostaneme obdobné výsledky jako u jednotlivých spekter. Světlé body na mapě odpovídající koncentraci 0,5 % ukazují výskyt širšího 2D peaku, a tedy i více vrstev grafenu. U 2 % se již vyskytují světlá místa méně a 5 % vykazuje šířku 2D peaku téměř kontinuální. Zvyšujeme-li koncentraci dále, začneme dostávat méně kvalitní grafen, což proka-



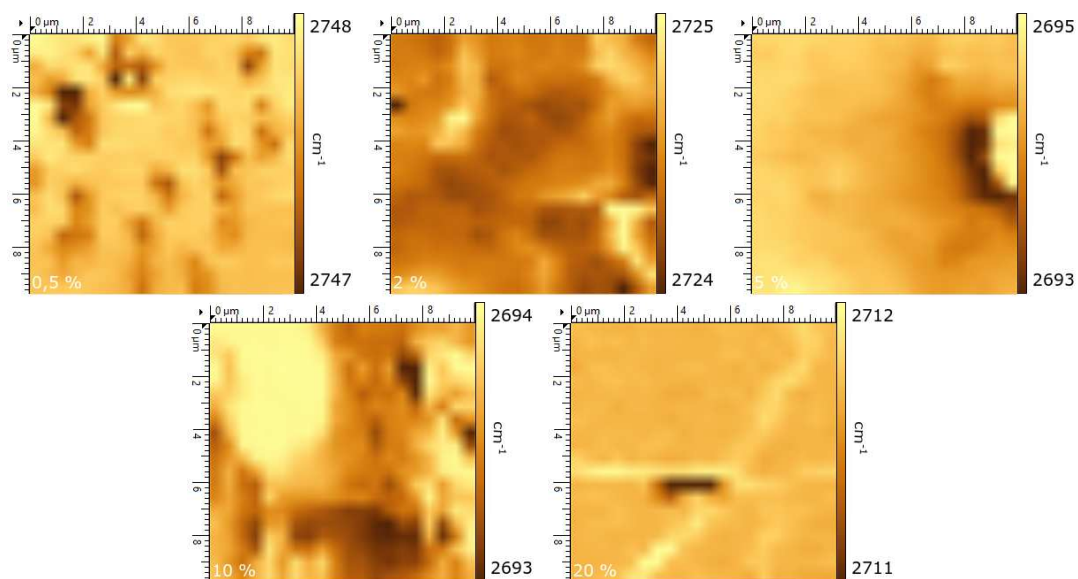
Obrázek 4.6: Ramanovské mapy zobrazující intenzity 2D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku.



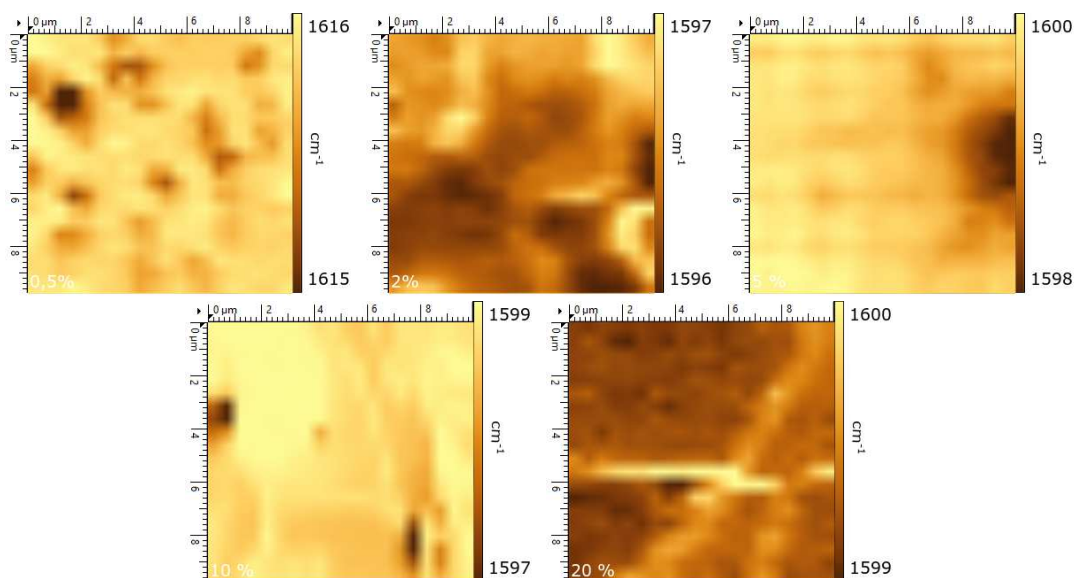
Obrázek 4.7: Ramanovské mapy zobrazující intenzity D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku.

zuje častěji se vyskytující větší FWHM a mohlo by se tedy jednat i o větší změny mechanického pnutí.

Jak bylo zmíněno, pozice měření Ramanovských map byly vybírány tak, aby se na daném místě vyskytoval grafen, a zároveň se jednalo o centrální část vzorku. Až do koncentrace 5 % se podařilo zachytit oblast, kde se vyskytoval grafen po celé měřené ploše (a to i pro 5 %, kde se kontinuální vrstva grafenu nevyskytovala). Pro vyšší koncentrace již můžeme pozorovat místa, kde 2D peak nebyl naměřen (viz Obrázek 4.6). Konkrétně pro 10 % se jedná o tmavou oblast v levém horním rohu a pro 20 % téměř celá plocha s výjimkou dvou světlých proužků. Na Obrázku 4.6 můžeme také pozorovat výrazně nižší intenzity než na Obrázku 4.3 (c), což je způsobeno pětikrát kratším integračním časem při měření map.



Obrázek 4.8: Ramanovské mapy zobrazující pozice 2D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku.



Obrázek 4.9: Ramanovské mapy zobrazující pozice G peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku.

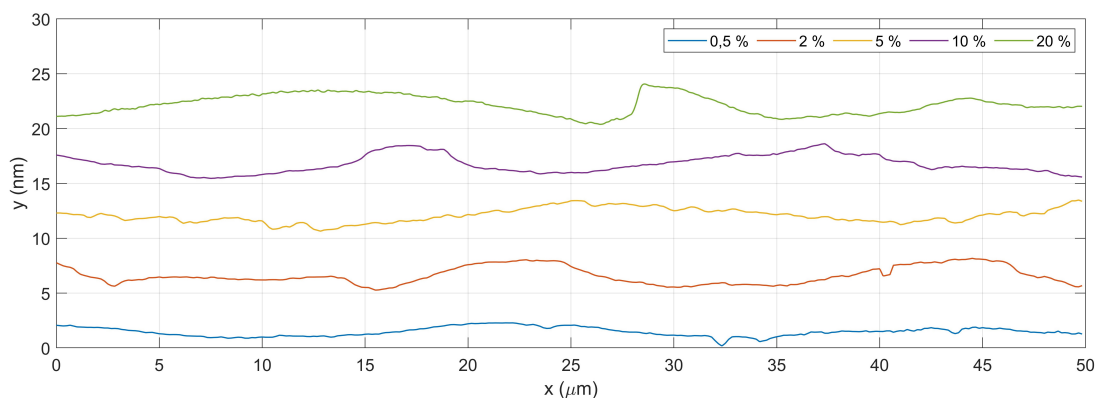
Homogenitu můžeme pozorovat pro 5% koncentraci i na mapě zobrazující D peak (viz Obrázek 4.7). Navíc se stejně jako na Obrázcích 4.2 (a) a (c) ukazuje, že pro nejnižší koncentrace 0,5% a 2% má D peak velmi malou intenzitu (kvůli krátkému integračnímu času pozorujeme pouze šum) a pro 10% intenzita roste do svého maxima.

Ani pozice 2D peaku (viz Obrázek 4.8), ani pozice G peaku (viz Obrázek 4.9) se na měřené ploše neliší, a to pro všechny koncentrace. Což poukazuje na malé změny mechanického pnutí i nábojové hustotu na celých vzorcích.

### 4.3 AFM

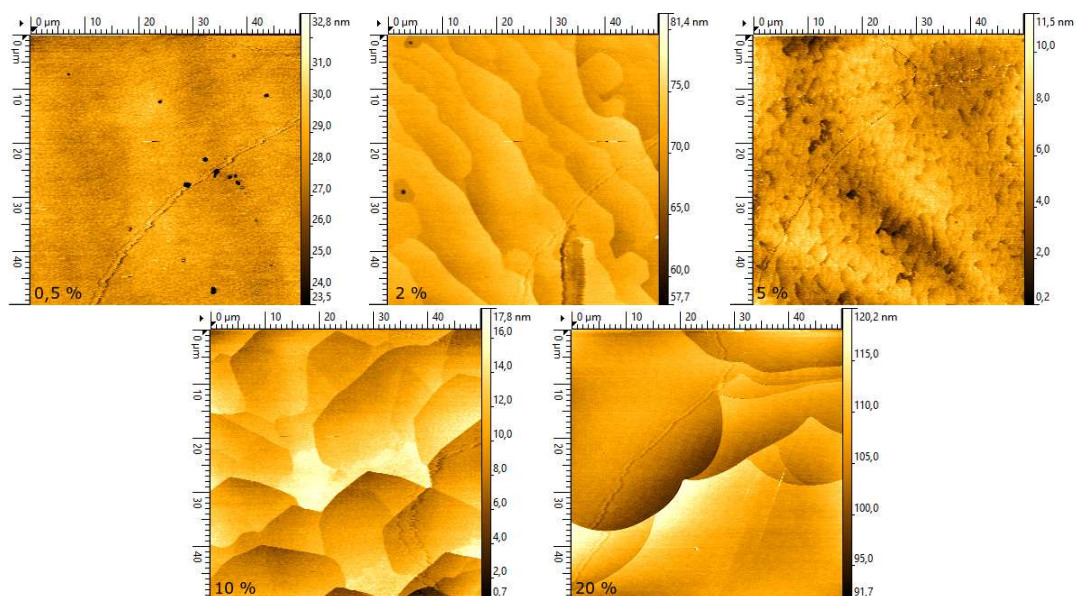
Následně byla na každém vzorku měřena kontaktní mikroskopie atomárních sil na ploše  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . Měření byly obě strany, jak křemíková, tak uhlíková, jejichž porovnání je uvedeno v dodatku A.5.

Na Obrázku 4.10 jsou vidět průřezy povrchu jednotlivých vzorků přes celou délku měřené plochy. Z naměřených hodnot můžeme pozorovat, že rozdíly mezi jednotlivými místy jsou jen v řádu jednotek nanometrů a pro různé koncentrace



Obrázek 4.10: Profily křemíkové strany pro jednotlivé koncentrace vodíku.

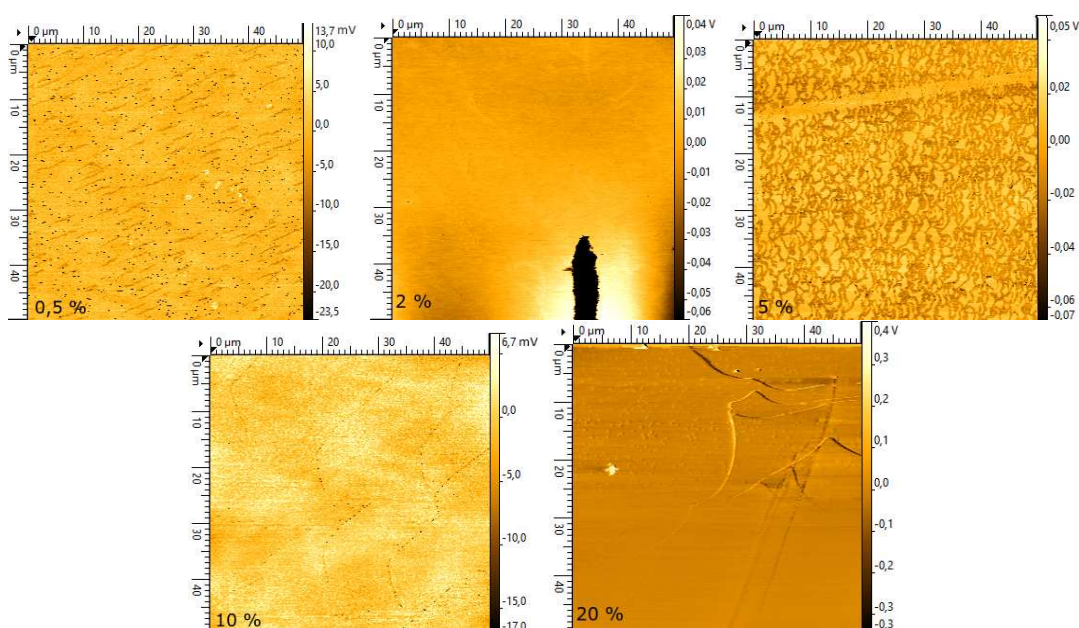




Obrázek 4.11: Povrch vzorků odpovídající různým koncentracím vodíku v atmosféře.

vodíku se příliš neliší.

Jak bylo popsáno výše v kapitole 2.1.1, žíhání vodíkem způsobuje tvorbu širokých atomárně rovných ploch na povrchu karbidu křemíku. Tento jev můžeme pozorovat i na Obrázku 4.11. Podíváme-li se na mapu odpovídající koncentraci 0,5 %, tak nepozorujeme žádné terasy, které by vlivem vodíku, jehož je v růstové atmosféře příliš málo, vznikly. I přesto můžeme, v důsledku nepřesného seřiznutí vzorku vůči c-ose, jisté terasy předpokládat. Jejich výška je ovšem pouhých  $2,5 \text{ \AA}$ , což je výrazně méně, než byla rozlišovací schopnost našeho měření. Navíc se ani nejednalo o předmět našeho zkoumání. Od dvou procent pak již můžeme terasy pozorovat. Dokonce se, kromě pěti procentní koncentrace, neustále zvětšují. Pro



Obrázek 4.12: Levo-pravý rozdíl signálů úměrný tření odpovídající různým koncentracím vodíku v atmosféře.

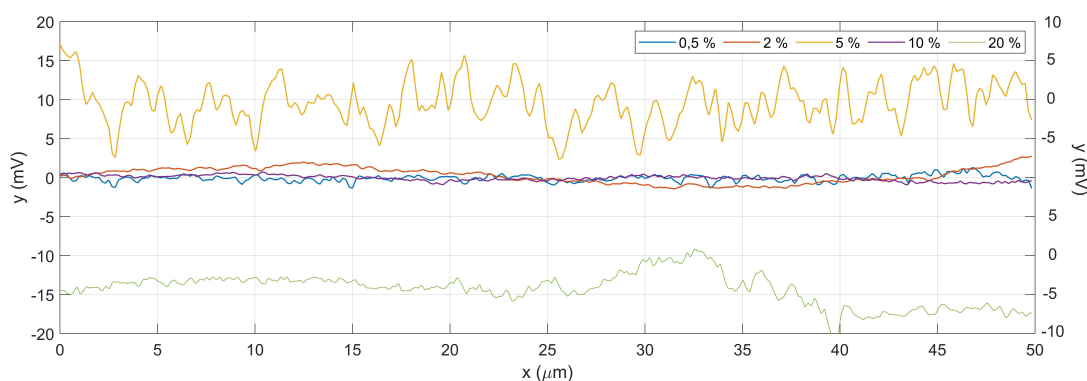
2 % se jejich šířka pohybuje v průměru kolem  $7 \mu m$ , u 10 % se již jedná o  $12 \mu m$  a u 20 % se vyskytují i terasy široké několik desítek  $\mu m$ . Jen pro 5 % můžeme pozorovat výrazně menší nepravidelné terasy. Takto nepravidelné terasy mohly být způsobeny nečistotami v růstové komoře, zejména vodou či zbytkovým kyslíkem. Tyto nečistoty pak reagovaly s povrchem SiC, což mělo za následek tvorbu teras menších a nepravidelných. Jelikož grafenové vzorky nebyly rostené najednou, mohlo se pokaždé v komoře vyskytovat jiné množství nečistot. Pro ostatní koncentrace jich zjevně bylo výrazně méně, ovšem jisté množství se muselo v růstové atmosféře vyskytovat vždy, což mohlo také ovlivnit kvalitu grafenu.

Ještě se podívejme na třecí sílu působící na hrot přejíždějící po vzorku. Měřena nebyla přímo třecí síla, nýbrž změna levo-pravých signálů, která je této síle úměrná. Jedná se tedy pouze o relativní hodnoty uváděné ve voltech (viz Obrázek 4.12). Jak bylo zjištěno pomocí Ramanovy spektroskopie, pro koncentrace 0,5 % a 2 % se grafen rozprostírá po celém vzorku. A i zde, u třecí síly, můžeme pozorovat jen nepatrné odchylky, což toto pozorování potvrzuje. Navíc, jak je vidět na Obrázku 4.13, se rozdíly levo-pravých signálů pohybují kolem nuly, což odpovídá velmi malému tření. Prohlédneme-li si ještě blíže mapu zobrazující koncentraci dvou procent vodíku, můžeme opět pozorovat světlejší proužky odpovídající hranám vzniklých ploch.

Místa pro měření AFM byla vybírána zcela náhodně, oproti Ramanovské spektroskopii, bez ohledu na přítomnost grafenu. Z toho důvodu můžeme u 20 % koncentrace pozorovat oblast, na níž se podle velikosti třecí síly grafen téměř nevyskytuje (viz Obrázek 4.13). Oproti tomu u 10 % se podařilo nalézt velkou plochu, která je grafenem pokrytá celá. Stejně tak jako u měření topografie povrchu i zde můžeme pozorovat u koncentrace 5 % menší plochy než u ostatních. Navíc se zde grafen vyskytuje pouze na rozhraních.

## 4.4 Hallův jev

Hallův jev byl měřen dle popisu v kapitole 3.3.1 a 3.3.2. Při jeho měření byl mezi kontakty pouštěn proud  $10^{-6} A$  a vzorky se vkládaly do magnetického pole  $0,353 T$ . Samotné kontakty nebyly přidělaný přímo na vzorek, nýbrž na skleněnou destičku, k níž byl vzorek přiložen a uchycen. Pro přesnější měření by bylo třeba mít litograficky připravené kontakty přímo na vzorku.



Obrázek 4.13: Profily rozdílů levo-pravých signálů úměrných tření pro jednotlivé koncentrace vodíku.

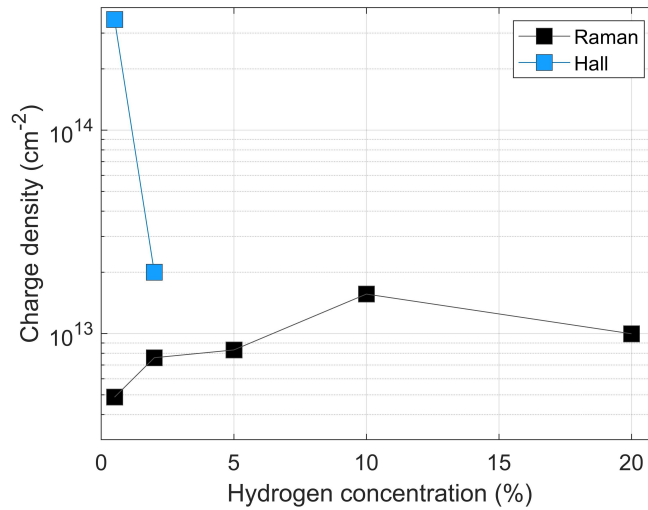
$n$	$R_{ijkl} (\Omega)$				$V_{H,ij} (\mu V)$				
0,5 %	$R_{1234}$	113	$R_{1432}$	26	$V_{13,p}$	+91	$V_{13,n}$	+87	$n_s (1/cm^2)$
	$R_{2143}$	113	$R_{4123}$	26	$V_{31,p}$	+89	$V_{31,n}$	+83	$3,5 \cdot 10^{14}$
	$R_{3412}$	114	$R_{3214}$	29	$V_{42,p}$	-94	$V_{42,n}$	-89	$\mu (cm^2/Vs)$
	$R_{4321}$	112	$R_{2341}$	23	$V_{24,p}$	-89	$V_{24,n}$	-89	66,1
2 %	$R_{1234}$	164	$R_{1432}$	20	$V_{13,p}$	+154	$V_{13,n}$	+131	$n_s (1/cm^2)$
	$R_{2143}$	165	$R_{4123}$	20	$V_{31,p}$	+155	$V_{31,n}$	+132	$2 \cdot 10^{13}$
	$R_{3412}$	165	$R_{3214}$	20	$V_{42,p}$	-138	$V_{42,n}$	-160	$\mu (cm^2/Vs)$
	$R_{4321}$	165	$R_{2341}$	19	$V_{24,p}$	-139	$V_{24,n}$	-159	1 035
5 %	Odpor neměřitelný								

Tabulka 4.2: Výsledky měření Hallova jevu

Z tabulky 4.2 můžeme vyčíst, že v průběhu měření nenastal žádný problém, který by výsledky změnil, jelikož hodnoty odporů  $R_{ij,kl}$  a  $R_{ji,lk}$  jsou téměř vždy velice podobné, kromě  $R_{32,14}$  a  $R_{23,41}$ , jež se liší o  $6 \Omega$ .

Abychom mohli z rovnice (3.5) určit plošný odpor, museli jsme nejprve z podílu vertikálního a horizontálního odporu stanovit van der Pauwův korelační faktor (viz Obrázek 3.8). Jeho hodnoty byly pro 0,5 % koncentraci 0,85 a pro 2 % 0,72. Pro vyšší koncentrace již Hallův jev měřen nebyl, jelikož odpor měřený přes celý vzorek přestal být měřitelný. Toto zjištění potvrzuje již zmíněné výsledky z měření Ramanovy spektroskopie. Poukazuje to na fakt, že se grafen vyskytuje po celém vzorku pouze pro koncentrace 0,5 % a 2 %. Pro vyšší koncentrace se již nejedná o souvislou vrstvu, a tedy není možné Hallův jev měřit.

Podíváme-li se tedy na výsledky naměřené pro nejnižší koncentrace, dostaneme, že pro 0,5 % vodíku je plošná hustota náboje větší než pro 2 %, kon-



Obrázek 4.14: Porovnání plošné hustoty náboje měřené pomocí Ramanovy spektroskopie a Hallova jevu

krétně  $3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  oproti  $2\% \cdot 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Na druhou stranu, vezmeme-li výsledky pohyblivosti nosičů náboje, dostaneme vyšší hodnotu pro  $2\%$ , konkrétně  $1\,035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a pro  $0,5\%$   $66,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Je tedy vidět, že pro nejnižší koncentraci se jedná o grafen s nízkou pohyblivostí náboje, ale už na dvou procentech dosahuje poměrně vysokých hodnot.

Na Obrázku 4.14 můžeme pozorovat porovnání plošné hustoty náboje měřené pomocí Hallova jevu a pomocí Ramanovy spektroskopie. Tyto výsledky se poněkud liší, hlavně pro  $0,5\%$ . To může být způsobeno několika faktory. Jedním z nich je aproximace při výpočtu plošné hustoty náboje z pozice 2D peaku a G peaku (viz rovnice (3.2) a (3.3)), kde se předpokládá lineární závislost na plošné hustotě náboje a na mechanickém pnutí. Navíc neuvažujeme, že by změna pozice 2D peaku závisela na plošné hustotě náboje. Druhým, a zřejmě mnohem výraznějším faktorem, je ponechání grafenu i na uhlíkové straně při měření Hallova jevu. Pro přesné měření by bylo potřeba ho odstranit např. v kyslíkové plazmě.

# Závěr

Tato práce je zaměřena na zkoumání vlivu vodíku na kvalitu grafenu připraveného termální dekompozicí karbidu křemíku. Konkrétně vodíku, jenž byl přimícháván do růstové argonové atmosféry v koncentracích 0,5 %, 2 %, 5 %, 10 % a 20 %. Takto připravené vzorky byly následně měřeny pomocí Ramanovy spektroskopie, mikroskopie atomárních sil a Hallova jevu, přičemž se kladl důraz převážně na kvalitu a velikost grafenových ploch.

Měření Ramanovské spektroskopie ukázalo, že nejkvalitnější grafen se pohybuje okolo 5% koncentrace vodíku. Přestože pouze do 2 % vodíku se grafen vyskytuje po celém vzorku, mluví ostatní naměřené hodnoty v její prospěch. Grafen rostlý v koncentraci 5 % vykazoval nejnižší mechanické pnutí, nejmenší plochu D peaku a jedno z nejnižších FWHM. Z ramanovských map je navíc patrné, že homogenita FWHM pro toto množství vodíku je největší a odpovídající jediné vrstvě. Oproti tomu u nižších koncentrací jsme mohli pozorovat výskyt i více vrstev. Také grafen rostlý při 10% koncentraci vodíku vykazoval podobnou kvalitu jako pro 5 %. Navíc měření vedlo k závěru, že takto připravený grafén má dvakrát více nosičů náboje, ovšem pokrytí vzorku grafenem je výrazně menší. Překročil-li pak koncentrace 10 %, začne kvalita grafenu rapidně klesat stejně tak, jako jeho plocha. Další informace ohledně kvality grafenu by mohly být získány z tvaru 2D peaku. To nebylo předmětem zkoumání, a tedy nabízí prostor k dalšímu výzkumu.

Dále byly vzorky analyzovány pomocí měření Hallova jevu. Tato metoda mohla být ovšem použita pouze pro koncentrace menší než 5 %, jelikož od této hodnoty výše byl odpor přes celý vzorek neměřitelný z důvodu nesouvislé vrstvy grafenu. Z měření jsme dostali poměrně nízkou hodnotu pohyblivosti nosičů náboje pro 0,5 % ( $66,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), což poukazuje na nepřilíš kvalitní grafen. Pro 2 % jsme pak již dostali hodnotu výrazně vyšší ( $1035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pro 2 %). Výsledek mohl být také částečně ovlivněn grafenem na uhlíkové straně, který před měřením nebyl odleptán. Vliv tohoto jevu na výsledky by mohl být předmětem dalšího studia.

Jako poslední metoda byla použita mikroskopie atomárních sil, pomocí níž byl zkoumán povrch, tedy vliv vodíku na tvorbu atomárně rovných krystalografických teras SiC. Ukázalo se, že opravdu s větší koncentrací vodíku vznikají plochy o rozměrech několika mikrometrů a s výjimkou 5 % tyto rozměry rostou. Stejně tak měření třecí síly působící na hrot ukázalo, že u dvou nejnižších koncentrací se vyskytuje grafen homogenně po celé ploše vzorku.

Z předchozích výsledků můžeme vypořadovat, že vodík přimíchaný v růstové argonové atmosféře má na povrch podobný vliv, jako žíhání karbidu křemíku před růstem v čistém vodíku. A tento vliv je tím větší, čím větší je koncentrace vodíku. Dále pak bylo ukázáno, že od deseti procent vodíku v růstové atmosféře dochází k výraznému potlačování růstu a grafen se téměř přestává vyskytovat. Naopak přibližně do koncentrace 5 % kvalita grafenu roste. Tato kvalita by pak ještě mohla být zlepšena pomocí dalších faktorů, jako odstranění zbylých nečistot pece. Navíc růst grafenu probíhal v otevřeném válečku, a tedy v průběhu růstu probíhala rychleji sublimace křemíku. Zda by kvalita grafenu byla vyšší v uzavřeném či polouzavřeném válečku je potřeba podrobit ještě dalšímu výzkumu.



# Seznam použité literatury

- [1] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern physics*, May 2011.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, Y. Zhang D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, October 2004.
- [3] Nobel Foundation. The Nobel prize in physics 2010. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>, 2019.
- [4] K. S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83:837–849, August 2011.
- [5] A. K. Geim. Nobel lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, August 2011.
- [6] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71:622–634, May 1947.
- [7] Web of science. <https://apps.webofknowledge.com/>, 2019.
- [8] J. Bureš. Mohsova stupnice. <http://www.converter.cz/tabulky/tvrdest-mohs.htm>, 2002.
- [9] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446:60–63, March 2007.
- [10] M. Wilson. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today*, 59:21 – 23, January 2006.
- [11] H. Min, B. Sahu, S. K. Banerjee, and A. H. MacDonald. Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers. *Physical Review B*, 75(1551153), April 2007.
- [12] A. K. Geim and A. H MacDonald. Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today*, 60:35 – 41, August 2007.
- [13] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A. L. Barra, and M. Potemski. How perfect can graphene be? *Physical Review Letters*, 103(136403), 2009.
- [14] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100(016602), January 2008.
- [15] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183 – 191, March 2007.
- [16] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5:487 – 496, July 2010.

- [17] P. V. Ratnikov and A. P. Silin. Two-dimensional graphene electronics: current status and prospects. *Physics-Uspokhi*, 61:1139 – 1174, December 2018.
- [18] G. R. Yazdi, T. Iakimov, and R. Yakimova. Epitaxial graphene on SiC: A review of growth and characterization. *Crystals*, 6(UNSP 53), May 2016.
- [19] V. Ramachandran, M. F. Brady, A. R. Smith, R. M. Feenstra, and D. W. Grave. Preparation of atomically flat surfaces on silicon carbide using hydrogen etching. *Journal of Electronic Materials*, 27:308 – 312, April 1998.
- [20] P. N. First, W. A. de Heer, T. Seyller, C. Berger, J. A. Stroscio, and J. S. Moon. Epitaxial graphenes on silicon carbide. *MRS Bulletin*, 35:296–305, April 2010.
- [21] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43(374009), September 2010.
- [22] C. Yu, Q. B. Liu, J. Li, W. L. Lu, Z. Z. He, S. J. Cai, and Z. H. Feng. Preparation and electrical transport properties of quasi free standing bilayer graphene on SiC (0001) substrate by H intercalation. *Applied Physics Letters*, 105(183105), November 2014.
- [23] S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, A. A. Zakharov, C. Riedl, and U. Starke. Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization. *Physical Review B*, 84(125449), September 2011.
- [24] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen and H. B. Weber, and T. Seyller. The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001). *Applied Physics Letters*, 99(122106), September 2011.
- [25] S. Watcharinyanon, Ch. Virojanadara, J. Osiecki, A. A. Zakharov, R. Yakimova, R. Uhrberg, and L. I. Johanson. Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001). *Surface Science*, 605:1662–1668, September 2011.
- [26] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson, and E. Janzès. Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching. *Journal of Crystal Growth*, 167:391 – 395, September 1996.
- [27] Princeton Instruments. Raman spectroscopy basics. [http://web.pdx.edu/~larosaa/Applied\\_Optics\\_464-564/Projects\\_Optics/Raman\\_Spectroscopy/Raman\\_Spectroscopy\\_Basics\\_PRINCETON-INSTRUMENTS.pdf](http://web.pdx.edu/~larosaa/Applied_Optics_464-564/Projects_Optics/Raman_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy_Basics_PRINCETON-INSTRUMENTS.pdf), 2019.
- [28] Z. K. Meng, G. I. Petrov, and V. V. Yakovlev. Continuous-wave stimulated Raman scattering (cwSRS) microscopy. *Applied Physics B - Lasers and Optics*, 112:99 – 103, August 2013.

- [29] Nanophoton. What is Raman spectroscopy? <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>, 2016.
- [30] D. A. Schmidt, T. Ohta, and T. E. Beechem. Strain and charge carrier coupling in epitaxial graphene. *Physical Review B*, 84(235422), December 2011.
- [31] J. Kunc, M. Rejhon, E. Belas, V. Dědič, P. Moravec, and J. Franc. Effect of residual gas composition on epitaxial graphene growth on Sic. *Physical Review Applied*, 8(044011), October 2017.
- [32] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza, and R. Saito. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A - Mathematical, Physical and Engineering Science*, 368:5355 – 5377, December 2010.
- [33] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7:238–242, February 2007.
- [34] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(187401), November 2006.
- [35] Jiang-Bin Wu, Miao-Ling Lin, Xin Cong, He-Nan Liu, and Ping-Heng Tan. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Review*, 47:1822 – 1873, March 2018.
- [36] E. Meyer. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41:3 – 49, September 1992.
- [37] F. J. Giessibl and B. M. Trafas. Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments*, 65:1923 – 1929, June 1994.
- [38] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters*, 290:L688 – L692, June 1993.
- [39] National Institute of Standards and Technology. The Hall effect measurement. <https://www.nist.gov/pml/engineering-physics-division/popular-links/hall-effect>, 2018.
- [40] Tektronix. van der Pauw and Hall voltage measurements with the 4200A-SCS parameter analyzer. [www.tek.com/dl/1KW-60641-0\\_vanderPauw\\_4200A-SCS\\_AN.pdf](http://www.tek.com/dl/1KW-60641-0_vanderPauw_4200A-SCS_AN.pdf), 2016.
- [41] B. K. Juluri. van der Pauw correction factor. <http://juluribk.com/2012/01/08/van-der-pauw-correction-factor/>, 2019.
- [42] GoodFellow. Quartz - Fused (SiO<sub>2</sub>). <http://www.goodfellow.com/E/Quartz-Fused.html>, 2008 - 2019.

- [43] A. K. Geim. Andre Geim: Biographical. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/geim/auto-biography/>, 2011.
- [44] M. Abrahams, D. Kessler, K. Moeliker, S. Farrar, E. Oberzaucher, M. Wahlberg, S. Rodrigues, D. Jemielniak, M. Gardiner, and Reto Schneider. Winners of Ig Nobel Prize. <https://www.improbable.com/ig/winners/#ig2000>, 2018.
- [45] K. S. Novoselov. Konstantin Novoselov: Biographical. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/novoselov/auto-biography/>, 2011.
- [46] S. Daniš. Krystalografie a strukturní analýza. Prezentace NUFY025, MFF UK, 2017.

# Seznam obrázků

1	Počty vydaných článků zabývajících se grafenem od roku 2005 [7].	2
1.1	(a) Krystalická mřížka grafenu v reálném prostoru. Tuto hexagonální strukturu můžeme rozdělit na dvě protínající se trojúhelníkové krystalové struktury, kde každý atom grafenu náleží do právě jedné z nich, a tedy krystalická mřížka atomu obsahuje dva neekvivalentní atomy uhlíku, přičemž každý atom svírá se sousedními úhel $120^\circ$ . (b) Přechod z reálného prostoru do reciprokého ( $k_x$ a $k_y$ jsou souřadnice vlnového vektoru).	3
1.2	(a) Energetická disperzní relace grafenu, kde spodní plocha představuje energii valenčního pásu a vrchní vodivostního. Vpravo je pak dále přiblížena oblast v okolí Diracových bodů. Převzato z [10]. (b) Nákres z původní práce P. R. Wallace z roku 1947, na němž jsou znázorněny křivky se stejnou energií v Brillouinově zóně. Převzato z [6].	4
1.3	(a) Energetická disperzní relace dvouvrstvého grafenu s nulovým vnějším napětím. (b) Pásová struktura v okolí Diracova bodu pro různé hodnoty vnějšího napětí. Převzato z [11]	5
1.4	(a) Posunutí Fermiho energie na základě změny vstupního napětí. Převzato z [15]. (b) Schéma MOSFET. Převzato z [16].	6
1.5	(a) Tvary valenčního a vodivostního pásu pro (i) jednovrstvý grafen, (ii) grafenové nanoribony, (iii) dvouvrstvý grafen bez vnějšího elektrického pole, (iv) dvouvrstvý grafen s v vnějším kolmým elektrickým polem. (b) Schéma tranzistoru založeném na epitaxním grafenu na SiC Převzato z [16]	7
2.1	Počty vydaných článků na téma epitaxní růst grafenu na SiC v závislosti na jednotlivých letech [7].	8
2.2	(a) Uspořádání atomů uhlíku a křemíku v primitivní buňce SiC. (b) Možnosti uspořádání atomů v jednotlivých vrstvách SiC. Převzato z [18].	9
2.3	(a) Ukázka růstu grafenu na 4H-SiC. Krok 0 odpovídá stavu před samotným experimentem. Kroky 1 a 2 pak zobrazují posouvání schodů a v kroku 3 je již vidět buffer na němž se u schodu tvoří grafen. Převzato z [18]. (b) Napojení grafenových vrstev na SiC. Převzato z [21]	10
2.4	(a) Buffer vázaný na atomy křemíku. (b) Situace po interkalaci vodíkem. Převzato z [21]	11
2.5	Disperzní relace v okolí bodů K Brillouinovy zóny. (a) Buffer na SiC před interkalací. (b) Jednovrstvý quasi-free grafen po interkalaci. (c) - (e) Přechod do původního stavu zahřátím. (f) Buffer na němž je ještě vrstva grafenu. (g) Dvouvrstvý quasi-free grafen po interkalaci. (h) - (k) Přechod do původního stavu zahřátím. Převzato z [21].	11

2.6	(a) Škrábance na povrchu SiC před žháním ve vodíku o hloubce jednotek nanometrů. (b) Široké terasy vzniklé žháním. Převzato z [19]. . . . .	12
3.1	(a) Reyleighův rozptyl, (b) Stokesův rozptyl, (c) Anti-Stokesův rozptyl. Převzato z [29] . . . . .	14
3.2	(a) Ukázka Ramanovského spektra grafenu a (b) karbidu křemíku. Porovnáním objevíme tři výrazné odchylky kolem $1350\text{ cm}^{-1}$ (D peak), $1580\text{ cm}^{-1}$ (G peak), $2700\text{ cm}^{-1}$ (2D peak). . . . .	15
3.3	(a) Závislost $I_D/I_G$ na $1/L_a$ pro různé vlnové délky - hvězda: $1,92\text{ eV}$ ( $646\text{ nm}$ ); čtverec: $2,18\text{ eV}$ ( $569\text{ nm}$ ); natočený čtverec: $2,41\text{ eV}$ ( $514\text{ nm}$ ); převrácený trojúhelník: $2,54\text{ eV}$ ( $488\text{ nm}$ ); trojúhelník: $2,71\text{ eV}$ ( $458\text{ nm}$ ). (b) Splynutí všech možností do jediné při přenásobení $E^4$ . Převzato z [32]. . . . .	15
3.4	(a) Tvar 2D peaku pro jednovrstvý grafen. (b) Tvar 2D peaku pro dvouvrstvý grafen a ukázka čtyř Lorenzových křivek, z nichž se skládá (c) Stejný případ pro trojvrstvý grafen. Převzato z [35] . . . . .	16
3.5	Základní schéma AFM. Převzato z [36] . . . . .	17
3.6	Různé druhy detekce prohnutí kantaleveru, (a) pomocí tunelového jevu, (b) laserového paprsku a (c) piezokrystalového cantaleveru. (a), (b) převzato z [36] a (c) z [37] . . . . .	17
3.7	(a) Hallův jev pro vzorek s elektronovou vodivostí. (b), (c) a (d) Konfigurace pro měření ven der Pauwovou metodou, kde (b) je na měření Hallova napětí, (c) na měření $R_V$ a (d) na měření $R_H$ . Převzato z [39]. . . . .	19
3.8	Závislost van der Pauwova korelačního faktoru na podílu vertikálního a horizontálního odporu. Převzato z [41] . . . . .	20
4.1	Uspořádání indukční pece pro epitaxní růst grafenu, kde (1) je trubice z křemenného skla, (2) otevřený grafitový váleček, (3) porézní uhlíková izolace, (4) turbomolekulární vývěva (5) tlakoměr na vysoké tlaky, (6) tlakoměr na nízké tlaky, (7) dočišťování vodíku a argonu, (8) proudový zdroj a (9) indukční cívka. . . . .	21
4.2	Typická ramanovská spektra pro jednotlivé koncentrace vodíku, (a) celé spektrum, (b) 2D peak a (c) D a G peak. . . . .	22
4.3	Závislost (a) plochy D peaku, (b) velikosti grafenových zrn, (c) intenzity 2D peaku a (d) mechanického pnutí na koncentraci vodíku. . . . .	23
4.4	Závislost (a) plošné hustoty náboje a (b) plné šířky v polovině maxima 2D peaku na koncentraci vodíku. . . . .	24
4.5	Ramanovské mapy zobrazující plnou šířku v polovině maxima 2D peaku pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	24
4.6	Ramanovské mapy zobrazující intenzity 2D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	25
4.7	Ramanovské mapy zobrazující intenzity D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	26
4.8	Ramanovské mapy zobrazující pozice 2D peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	26
4.9	Ramanovské mapy zobrazující pozice G peaků pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	27

4.10	Profily křemíkové strany pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	27
4.11	Povrch vzorků odpovídající různým koncentracím vodíku v atmosféře. . . . .	28
4.12	Levo-pravý rozdíl signálů úměrný tření odpovídající různým koncentracím vodíku v atmosféře. . . . .	28
4.13	Profily rozdílů levo-pravých signálů úměrných tření pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	29
4.14	Porovnání plošné hustoty náboje měřené pomocí Ramanovy spektroskopie a Hallova jevu . . . . .	30
A.1	(a) Nákres vektorů v reálném prostoru. (b) Nákres v prostoru reciprokém. . . . .	44
A.2	Porovnání Ramanovských spekter pro růst v pětiprocentní koncentraci vodíku v atmosféře s izolací a bez ní. . . . .	47
A.3	Porovnání Ramanovských map pro růst v pětiprocentní koncentraci vodíku v atmosféře s izolací a bez ní. (a) Pozice 2D peaků, (b) FWHM 2D peaků, (c) intenzity 2D peaků, (d) intenzity D peaků, (e) pozice D peaků a (f) pozice G peaků. . . . .	48
A.4	Porovnání povrchů v průřezu na Si a C straně pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	49
A.5	Porovnání povrchů v průřezu na Si (levý sloupec) a C (pravý sloupec) straně pro jednotlivé koncentrace vodíku. . . . .	50



# Seznam tabulek

4.1	Hodnoty koncentrací vodíku v atmosféře v níž probíhal růst, kde $n$ je číslo vzorku, $p_v$ tlak po vyčerpání vzduchu, $p_H$ tlak po napuštění vodíku, $p_a$ celkový tlak vodíkovo-argonové atmosféry a $c$ samotná koncentrace. . . . .	22
4.2	Výsledky měření Hallova jevu . . . . .	30
A.1	Přehled vzorků, kde $c$ je koncentrace vodíku v růstové vodíkovo-argonové atmosféře, $p_v$ tlak po vyčerpání vzduchu, $p_H$ tlak po napuštění vodíku, $p_a$ celkový tlak vodíkovo-argonové atmosféry a $t_x$ doba, po kterou byl vzorek umístěn v peci při teplotě $x$ . . . . .	46
A.2	Rozdíly pro vzorky připravované v atmosféře s pětiprocentní koncentrací vodíku s izolací a bez ní, kde $\epsilon$ je mechanické pnutí, $L_a$ velikost grafenových zrn a $n_s$ plošná hustota náboje. . . . .	47

# Seznam použitých zkratek

- AFM – Mikroskopie atomárních sil (Atomic force microscopy)
- CVD – Chemická depozice z plynné fáze (Chemical vapor deposition)
- cwSRS – Stimulovaný ramanovský rozptyl pomocí kontinuálního laseru (Continuous-wave stimulation Raman scattering)
- EFE – Elektrický polní jev (Electric field effect)
- Fyztech – Moskevský ústav fyziky a technologie
- FWHM – Plná šířka v polovině maxima (Full width at half maximum)
- GaAs – Arsenid galitý
- LEEM – Nízkoenergetická elektronová mikroskopie (Low-energy electron microscopy)
- MLG – Jednovrstvý grafen (Mono-layer graphene)
- MOSFET – Tranzistor řízený polem s kovovou bránou izolovanou oxidem (Metal-oxid-semiconductor field-effect tranzistor)
- LED – Světlo emitující dioda (Light-emiting diod)
- OLED – Organická LED (Organic LED)
- PEEM – Fotoemisní elektronová mikroskopie (Photoemition electron microscopy)
- SEM – Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning electron microscop)
- SiC – Karbid křemíku
- STM – Řádkovací tunelový mikroskop (Scanning tunneling microscop)
- TEM – Transmisní elektronový mikroskop (Transmission electron microscop)
- UHV – Ultra vysoké vakuum (Ultra-high vacuum)

# A. Přílohy

## A.1 Nobelova cena

### A.1.1 A. K. Geim

Andre K. Geim se narodil 21. října 1958 v Sochi, v tehdejší Sovětském Svazu, rodičům německého původu<sup>1</sup>. Tam ovšem komplikace s jeho občanstvím nekončí, jelikož později získal také nizozemské a v současné době žije ve Velké Británii. On sám se proto nejraději označuje za Evropana [43].

Poté, co v šestnácti letech vystudoval školu v Nalchiku, podal si přihlášku na Moskevský strojní a fyzikální institut, kam ho ani na podruhé nepřijali. Po tomto neúspěchu vyzkoušel také přijímací řízení na Moskevský institut fyziky a technologie (Fyztech), kam byl roku 1976 přijat a o tři roky později tak mohla začít jeho spolupráce s Ústavem fyziky pevných látek Ruské akademie věd [43], kde roku 1987 získal doktorský titul<sup>2</sup>. Poté nastoupil jako vědecký pracovník v Ústavu technologie a mikroelektroniky v Černogolovce [5].

Roku 1990 odešel z Ruska a během čtyř let vystřídal hned několik evropských univerzit (s Nottinghamu, Kodani, Bathu). Po tomto častém stěhování získal roku 1994 docenturu na Nijmegenské univerzitě v Nizozemsku, kde pracoval v laboratoři silných magnetických polí, kde zkoumal magnetickou levitaci diamagnetických látek<sup>3</sup>. O šest let později znovu změnil své působiště. Tentokrát do britského Manchesteru, kde získal roku 2001 profesuru [5].

### A.1.2 K. S. Novoselov

Původ Konstantina Novoselova je poněkud jednodušší než jeho kolegy. Narodil se 23. srpna 1974 v Nižném Tagilu na Uralu<sup>4</sup>. Ještě před svým nástupem na vysokou školu využil příležitosti a zapojil se do programu dálkového vzdělání na Fyztechu, což mu také pomohlo ke snadnému přijetí roku 1991, kdy nastoupil na Fakultu fyzikální a kvantové elektroniky. V roce 1993 se také zúčastnil říjnového puče, ovšem dalšího politického angažmá se vzdal a ve třetím ročníku se začal zaměřovat na astrofyziku, kterou ovšem záhy opustil a nastoupil na Ústav mikroelektronické technologie v Černogolovce, kde pracoval na tunelové spektroskopii [45].

### A.1.3 Společná práce

V roce 1999 opustil K. Novoselov Rusko a nastoupil na univerzitu v Nijmegenu jako doktorand pod vedením A. Geima, kterého poté následoval i o dva roky později do Manchesteru. Společně se svým hlavním výzkumem, prováděli ještě tzv.

---

<sup>1</sup>Bývalému profesoru Saratovské Státní Univerzity Konstantinu Geimovi a Nině Bayer. Dokonce i přestože se narodil na území dnešního Ruska v pasu měl uvedenu německou národnost [43]

<sup>2</sup>Jelikož vědecká činnost je v Rusku prováděna převážně pod záštitou akademie věd [43]

<sup>3</sup>Odtud také pochází známý obrázek levitující žáby, za níž získal spolu se Sirem Michaellem Berrym roku 2000 Ig Nobelovu cenu [44]

<sup>4</sup>Jeho otcem byl inženýr Sergej Novoselov a učitelka Taťána Novoselova [45]

„pokusy páteční noci“, v nichž se snažili realizovat i množství dalších zajímavých projektů, ne vždy zcela souvisejících s jejich hlavním proudem. Přestože z velké části skončily jejich pokusy neúspěchem, objevily se mezi nimi i povedené, ať už zmíněná diamagnetická levitace, páska „gekon<sup>5</sup>“ nebo později oslavovaný grafen [45].

Právě s posledním zmíněným projektem, grafenem, začali roku 2002, kdy se pokoušeli získat co nejtenčí grafitové vrstvy. Inspirací pro tento výzkum jim byla snaha o vytvoření kovových elektronických součástí namísto polovodičových. V kovech se ovšem z důvodu vysoké hustoty nosičů náboje téměř neprojevuje elektrický polní jev<sup>6</sup> (EFE, *Electric field effect*), který by umožňoval regulaci jejich vodivosti a proto se rozhodli uchýlit k tenkým grafitovým vrstvám. [5]

K tvorbě co nejtenčích vzorků používali mechanickou exfoliaci<sup>7</sup> pyrolytického grafenu. Takto získané tenké vrstvy (dokonce monovrstvy) nanášeli pro potřeby měření na oxidovaný křemík. Takto připravené vzorky, pak používali k měření elektrických vlastností a po dvou letech vydali článek s názvem *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films* [2], za nějž o dalších šest let později obdrželi Nobelovu cenu. V tomto článku mimo jiné uvedli, že rychlost nosičů náboje se pohybuje v řádu tisíců  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a téměř nezávisí na teplotě<sup>8</sup>, a že poměr excitovaných nosičů při teplotě 300 K a 0 K je u monovrstvy 1,5 - 4,5 krát větší než u více vrstev. Ovšem také uvedli, že elektrony nesoucí náboj mají hmotnost  $m_e \approx 0,06m_0$ , kde  $m_0$  je klidová hmotnost elektronu, a že tloušťka zakázaného pásu s úbytkem jednotlivých vrstev grafenu klesá, až u monovrstvy klesne na nulu [2].

---

<sup>5</sup>Páska inspirovaná mechanismem, jakým se gekoni dokáží udržet navzdory gravitaci na libovolném povrchu. Jejich končetiny jsou totiž pokryty mikroskopickými chloupky, které jsou k blízkým povrchům přitahovány van der Waalsovou silou. Povrch těchto chloupku je ovšem v součtu natolik velký, že dokáží společně udržet hmotnost celého ještěřího těla [5]

<sup>6</sup>Vezmeme-li destičku stříbra o tloušťce 1 nm, pak je změna vodivosti řádově jednotky procent [5]

<sup>7</sup>Zde se konečně objevuje ona proslulá „metoda izolepy“

<sup>8</sup>Podarilo se jim naměřit až 10 000  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  při pokojové teplotě. Například GaAs má při těchto podmínkách rychlost nosičů náboje 9 400  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  nebo křemík dokonce jen 1 400  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

## A.2 Odvození vektorů reciprokého prostoru

Nejprve se podíváme na vektory v reálném prostoru, které jsou znázorněny na obrázku A.1 (a). Zjevně platí, že atomy  $A$ ,  $B$  a  $C$  tvoří rovnostranný trojúhelník, jehož výška má délku  $\frac{3}{2}a$ . Položíme-li si teď počátek soustavy souřadnic na pozici atomu  $A$  dostaneme, že x-ové souřadnice obou vektorů  $a_1$  i  $a_2$  jsou právě  $\frac{3}{2}a$ . Souřadnice y-ové již stejné mít nebudou, ovšem díky naší volbě počátku se budou lišit pouze o znaménko. Použijeme-li tedy Pythagorovu větu na trojúhelník  $ABP$  dostaneme celkem

$$a_1 = \left( \frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$$

$$a_2 = \left( \frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right).$$

Abychom mohli přepočítat vektory z reálného prostoru do reciprokého potřebujeme následující vztahy [46]:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (\text{A.1})$$

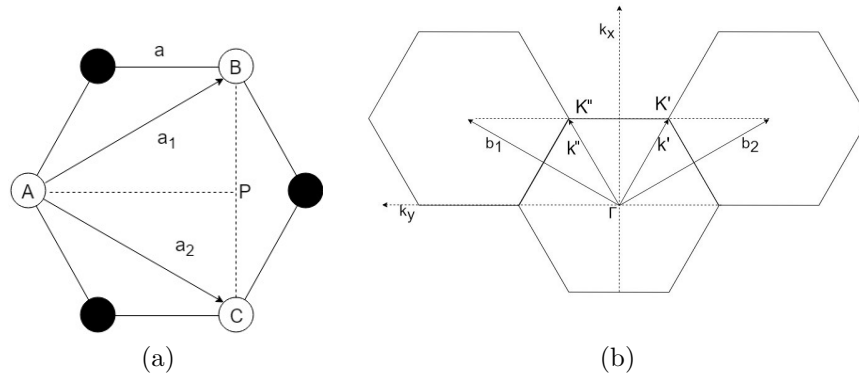
$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \quad (\text{A.2})$$

kde  $a_3$  je jednotkový vektor kolmý na rovinu grafenu. Teď již stačí do A.1 a A.2 dosadit:

$$b_1 = 2\pi \frac{\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{3}{2}a\right)}{-\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{3}{2}a\right)}{-\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right).$$

Dále je patrné, že x-ová souřadnice vektoru  $b_1$  resp.  $b_2$  je stejná jako x-ová souřadnice vektoru  $k''$  resp.  $k'$  (viz Obrázek A.1 (b)). Druhá souřadnice vektoru  $k''$  má třetinovou hodnotu oproti y-ové souřadnici  $b_1$ , což vyplývá z vlastností



Obrázek A.1: (a) Nákres vektorů v reálném prostoru. (b) Nákres v prostoru recipročném.

pravidelného šestiúhelníku. To samé pak platí i pro vektory  $k'$  a  $b_2$ . Výsledný tvar je tedy

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

### A.3 Přehled vzorků

	c (%)	p (mbar)			t (min)			
		$p_v (\cdot 10^{-5})$	$p_H$	$p_a$	$t_{800}$	$t_{1000}$	$t_{1200}$	$t_{1700}$
D2S13	0,5	1,7	5,1	1011	5	5	10	5
D2S16	2	1,8	20	1000	5	5	10	5
D2S11	5	3,6	50	1004	5	5	10	5
D2S10*	5	1,5	52	1013	5	5	10	5
D2S12	10	1,9	100	1004	5	5	10	5
D2S17	20	1	201	1002	5	5	10	5

Tabulka A.1: Přehled vzorků, kde  $c$  je koncentrace vodíku v růstové vodíkovo-argonové atmosféře,  $p_v$  tlak po vyčerpání vzduchu,  $p_H$  tlak po napuštění vodíku,  $p_a$  celkový tlak vodíkovo-argonové atmosféry a  $t_x$  doba, po kterou byl vzorek umístěn v peci při teplotě  $x$ .

*\*Rostené bez izolace při maximální teplotě 1 670 °C*



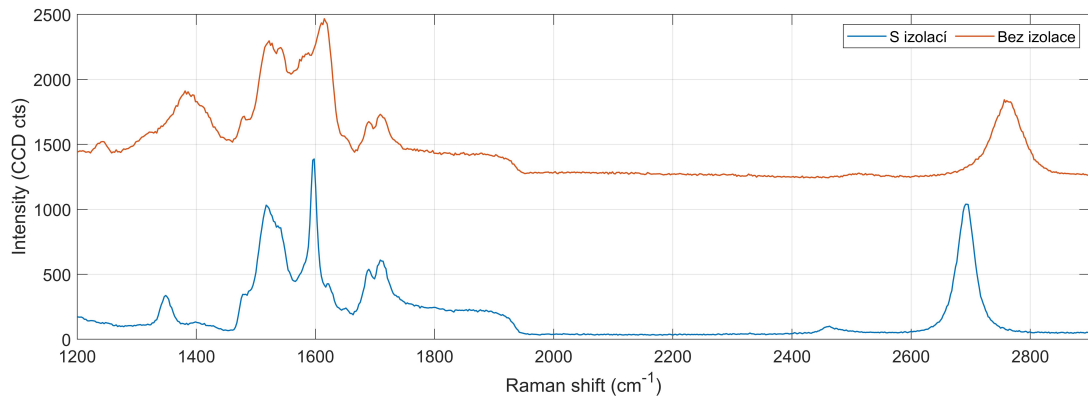
Izolace	$\epsilon$ (%)	$L_a$ (nm)
Ne	0,39	39
Ano	0,13	90

Tabulka A.2: Rozdíly pro vzorky připravované v atmosféře s pětiprocentní koncentrací vodíku s izolací a bez ní, kde  $\epsilon$  je mechanické pnutí,  $L_a$  velikost grafenových zrn a  $n_s$  plošná hustota náboje.

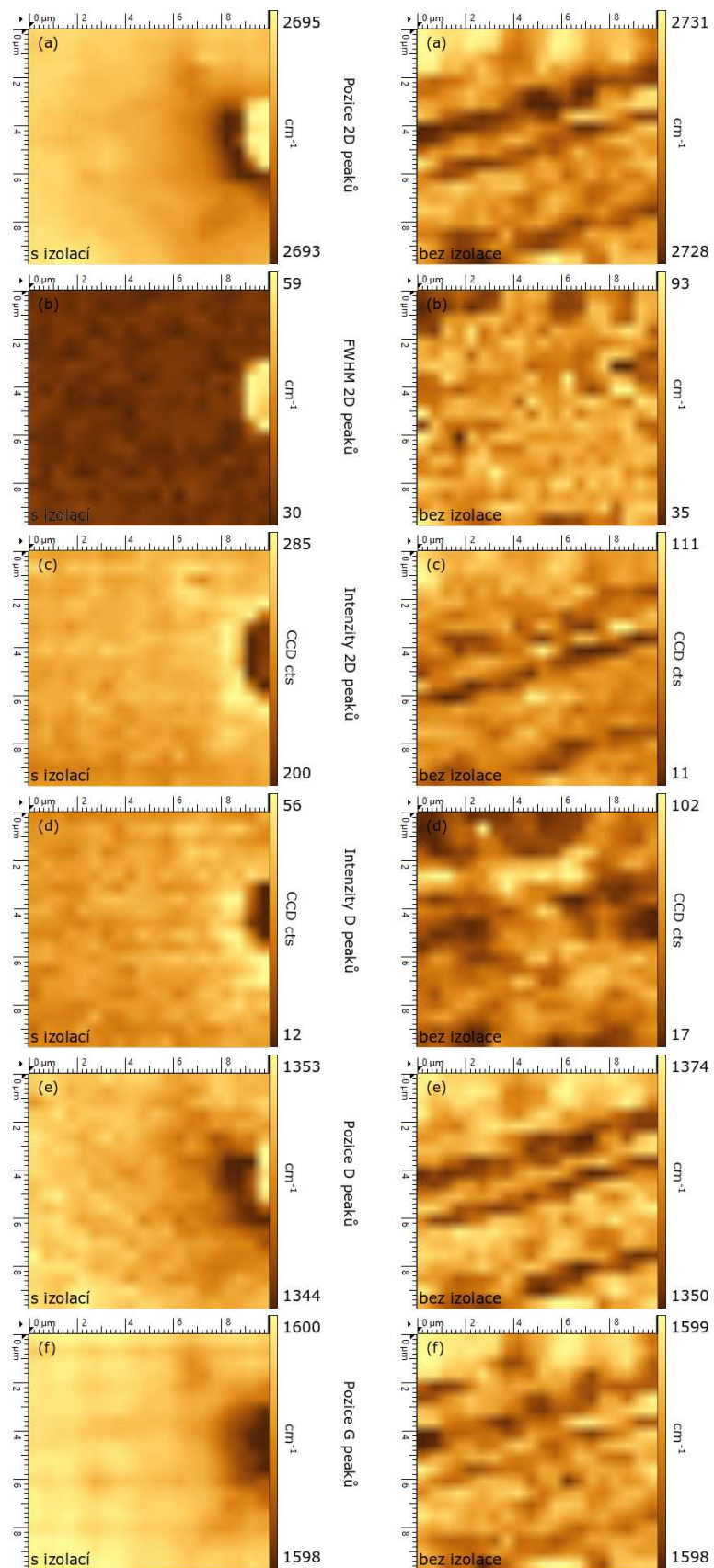
## A.4 Růst bez izolace

Společně se všemi vzorky popsanými výše byl připraven ještě jeden bez uhlíkové izolace v atmosféře obsahující 5 % vodíku. Jelikož  $1700^\circ\text{C}$  je teplota blízká teplotě tání křemenného skla, probíhal růst při teplotě nepatrně nižší, konkrétně  $1670^\circ\text{C}$ . Porovnání Ramanovských spekter resp. map vzorků s koncentrací 5 % můžete vidět na Obrázku A.2 resp. A.3.

Ze spekter i z map můžeme pozorovat posunutí 2D peaku dále od pozice s nulovým mechanickým pnutím, jež tedy narostlo ze 0,13 % pro vzorek připravovaný v izolaci na 0,39 % pro vzorek bez ní. Stejně tak se 2D peak výrazně rozšířil v průměru na hodnoty kolem  $70\text{ cm}^{-1}$ . Od této šířky se příliš měření neodlišovala po celém vzorku, a tedy se jedná téměř bez výjimky pouze o vícevrstvý grafen. Spolu s rozšiřováním 2D peaku došlo také k jeho výraznému zmenšení. Naopak ke zvětšení intenzity došlo u D peaku, jež dosahovala, a v některých místech i přesahovala, intenzitu 2D peaku. Svou intenzitu také snížil G peak, což spolu s růstem D peaku dá výrazný pokles velikosti grafenových zrn na  $39\text{ nm}$  (shrnutí v Tabulce A.2).



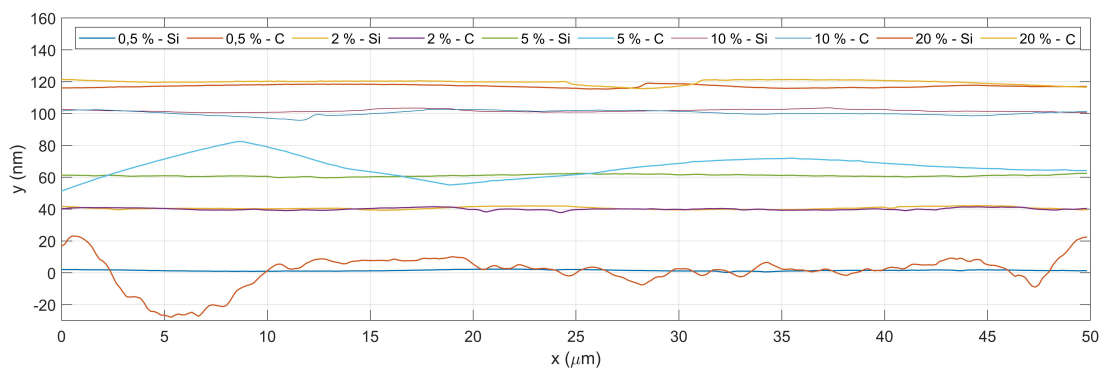
Obrázek A.2: Porovnání Ramanovských spekter pro růst v pětiprocentní koncentraci vodíku v atmosféře s izolací a bez ní.



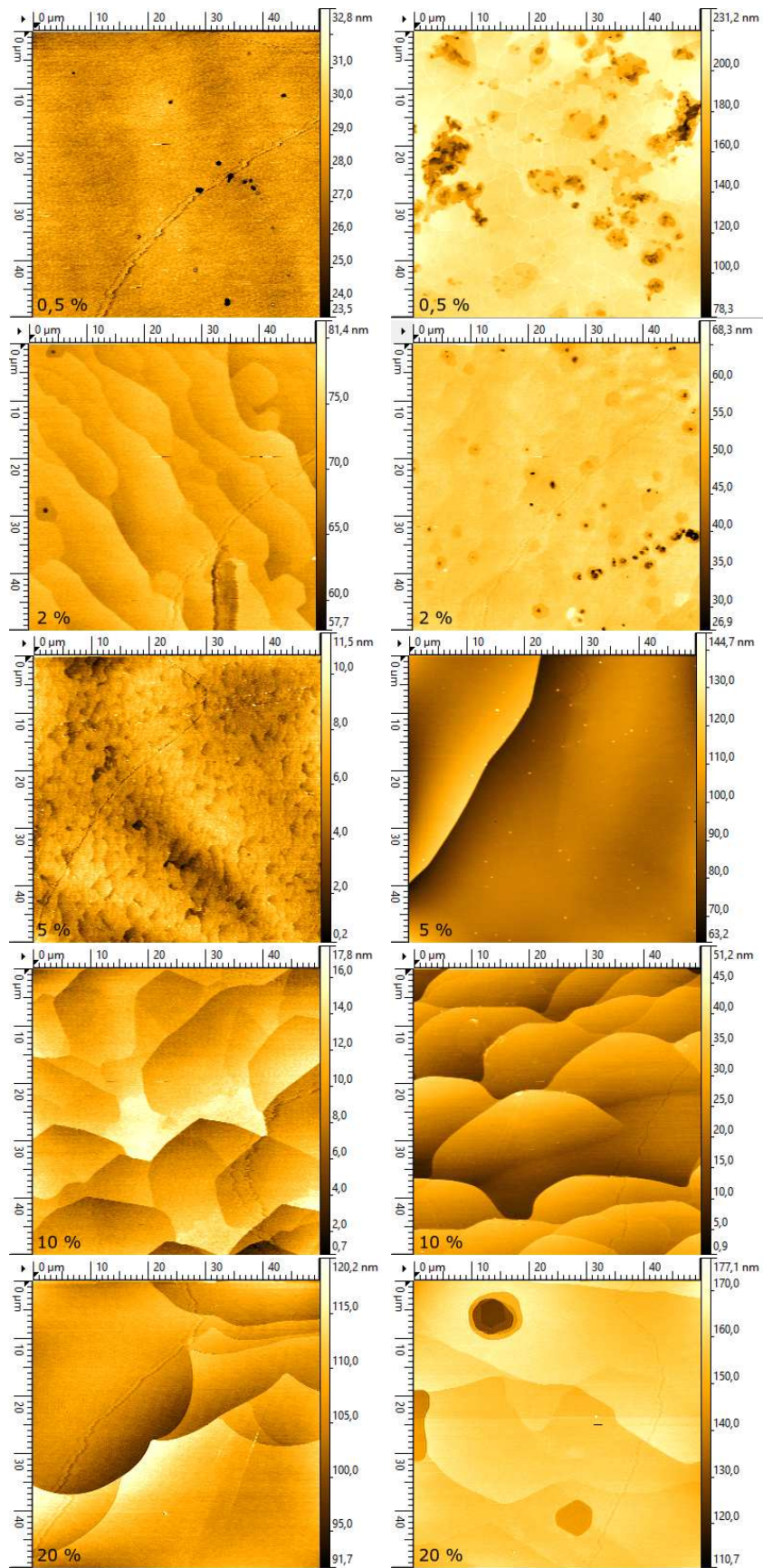
Obrázek A.3: Porovnání Ramanovských map pro růst v pětiprocentní koncentraci vodíku v atmosféře s izolací a bez ní. (a) Pozice 2D peaků, (b) FWHM 2D peaků, (c) intenzity 2D peaků, (d) intenzity D peaků, (e) pozice D peaků a (f) pozice G peaků.

## A.5 Porovnání AFM na C a Si straně

Rozdíly mezi povrchem na křemíkové a uhlíkové straně, můžeme pozorovat na Obrázku A.5. Jelikož karbid křemíku na němž byl růst prováděn měl leštěnou pouze křemíkovou stranu, můžeme tedy pozorovat na uhlíkové straně výrazně větší množství defektů. Tyto defekty můžeme pozorovat i na některých místech průřezů (viz Obrázek A.4), navíc také některé uhlíkové strany vykazují výrazný rozdíl mezi jednotlivými místy. Oproti tomu u křemíkových stran jsou na měřených  $50 \mu\text{m}$  rozdíly maximálně do čtyř nanometrů.



Obrázek A.4: Porovnání povrchů v průřezu na Si a C straně pro jednotlivé koncentrace vodíku.



Obrázek A.5: Porovnání povrchů v průřezu na Si (levý sloupec) a C (pravý sloupec) straně pro jednotlivé koncentrace vodíku.