

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski



Jakub Kierdaszuk

**Badania procesów rozproszeniowych w grafenie
na podłożu z nanodrutów**

Praca doktorska wykonana
w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytetu Warszawskiego
pod kierunkiem
dr hab. Anety Drabińskiej
i promotora pomocniczego
dr Johannes Bindera

Warszawa 2021 r.

Serdecznie dziękuję:

Dr hab. Anecie Drabińskiej z Wydziału Fizyki UW za zaangażowaną opiekę promotora, nieocenione wsparcie w układaniu planu badań i jego realizacji, długie dyskusje nad wynikami i ich analizę, troskę o wszechstronny rozwój warsztatu młodego naukowca i naukę zarządzania czasem pracy.

Dr Johannesowi Binderowi z Wydziału Fizyki UW za świetną opiekę promotora pomocniczego, wkład w przeprowadzenie pomiarów, krytyczną i konstruktywną dyskusję analizowanych wyników, wsparcie rozwoju naukowego oraz za zaangażowanie w edycję tekstów publikacji i doktoratu.

Prof. dr hab. Marii Kamińskiej z Wydziału Fizyki UW za wskazanie tematu badań oddziaływania grafenu z nanodrutami oraz cenne wsparcie udzielone podczas analizy wyników i ich publikacji.

Dr Iwonie Pasternak, mgr Aleksandrze Przewłocze i mgr Aleksandrze Krajewskiej za opiekę podczas stażu w Instytucie Materiałów Elektronicznych, naukę procesu przekładania grafenu, przekazane materiały laboratoryjne i cenne wskazówki.

Prof. dr hab. Zbigniewowi R. Żytkiewiczowi, dr Marcie Sobańskiej i dr Kamilowi Kłoskowi z Instytutu Fizyki PAN za wzrost podłoża nanodrutów.

Dr Sebastianowi Złotnikowi, dr Wawrzyńcowi Kaszubowi, mgr Ewelinie Rozbiegale i mgr Karolinie Piętak z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych za wzrost i przygotowanie grafenu oraz struktur z azotku galu.

Świętej pamięci mgr Krzysztofowi Pakule z Wydziału Fizyki UW za wzrost podłoża z azotku galu oraz cenne dyskusje nad uzyskiwanymi wynikami.

Dr Vitaly'emu Z. Zubialevichowi z University College Cork za wytworzenie podłoża słupków z azotku galu.

Dr Arkadiuszowi Ciesielskiemu z Wydziału Fizyki UW za napylenie złota na nanodrut z azotku galu.

Dr Vladowi-Andrei Antohe z Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Bukareszcie za naukę wzrostu metalicznych nanodrutów, ciepłe przyjęcie i opiekę podczas stażu.

Świętej pamięci Prof. dr hab. Zbigniewowi Kluskowi z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego za opiekę podczas stażu, cenne dyskusje i wsparcie badań.

Dr Pawłowi Krukowskiemu, dr Pawłowi Dąbrowskiemu, dr Maciejowi Rogali oraz dr hab. Pawłowi Kowalczykowi z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji, a wszystkim członkom grupy badawczej za serdeczną współpracę.

Dr hab. Grzegorzowi Kowalskiemu i dr Mateuszowi Tokarczykowi z Wydziału Fizyki UW za wykonanie i analizę pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz naukę obsługi skaningowego mikroskopu elektronowego.

Dr Rafałowi Bożkowi z Wydziału Fizyki UW za pomoc w wykonaniu, analizie i interpretacji pomiarów mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina.

Dr hab. Tomaszowi Antosiewiczowi i mgr Krzysztofowi Czajkowskiemu z Wydziału Fizyki UW za wykonanie szeregu symulacji numerycznych.

Dr hab. Marcie Borysiewicz z Wydziału Fizyki UW za pomoc w przeprowadzaniu i interpretacji pomiarów pojemnościowych.

Prof. dr hab. Krzysztofowi Koronie z Wydziału Fizyki UW i dr Piotrowi Drożdżowi z CENTERy za wykonanie pomiarów luminescencji nanodrutów.

Dr Tomaszowi Stefaniukowi z Wydziału Fizyki UW za pomoc w wykonaniu pomiarów skaningowej mikroskopii elektronowej podłoży nanosłupków.

Prof. Dr hab. Andrzejowi Wysmołkowi z Wydziału Fizyki UW za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów i ich interpretacji, otwarty umysł, zarażanie zapalem oraz cenne rady dotyczące filozofii pracy naukowca.

Prof. dr hab. Andrzejowi Golnikowi i współpracownikom za dobre warunki pracy w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego.

Pracownikom i doktorantom Wydziału Fizyki UW za motywującą atmosferę, cenne rady i pomoc w sprawach administracyjnych.

Bliższym i dalszym współpracownikom z grup badawczych za cenne dyskusje oraz dzielenie się sprzętem, motywacją, pomysłami i cenną wiedzą.

Rodzinie za nakierowanie mojej drogi życia w stronę nauk fizycznych, nieustającą motywację do pracy, wsparcie, troskę i wszelką inną pomoc.

Spis treści

Rozdział 1 – Wstęp	7
Rozdział 2 – Wybrane właściwości grafenu	10
2.1. Struktura krystaliczna i elektronowa grafenu.....	10
2.2. Pola pseudomagnetyczne	14
2.3. Zastosowania grafenu.....	17
Rozdział 3 – Wybrane właściwości azotku galu	19
3.1. Struktura krystaliczna i elektronowa azotków	19
3.2. Polaryzacja w strukturach azotków	22
3.3. Zastosowania azotków	25
Rozdział 4 – Właściwości heterostruktur grafen/GaN	29
4.1. Struktura pasmowa diod grafen/GaN	29
4.2. Struktura grafenu na nanodrutach GaN	33
4.3. Zastosowania diod grafen/GaN	37
Rozdział 5 – Metodologia badań.....	39
5.1. Metody wytwarzania badanych materiałów	39
5.1.1. Wzrost nanodrutów GaN.....	39
5.1.2. Wzrost podłoża GaN i wytworzenie słupków GaN	42
5.1.3. Wzrost złotych nanodrutów	45
5.1.4. Wzrost grafenu	48
5.1.5. Przekładanie grafenu	49
5.2. Techniki charakteryzacji próbek	52
5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	52
5.2.2. Dyfrakcja rentgenowska.....	53
5.2.3. Elektroodbicie	54
5.2.4. Mikroskopia sił atomowych	57
5.2.5. Skaningowa mikroskopia tunelowa	60
5.2.6. Bezkontaktowe pomiary transportowe	61
5.2.7. Charakterystyki I-V i C-V	64
5.3. Spektroskopia ramanowska.....	66
5.3.1. Teoria spektroskopii ramanowskiej	66
5.3.2. Widmo ramanowskie grafenu	68
5.3.3. Zależność widma ramanowskiego grafenu od energii pobudzania.....	70
5.3.4. Wpływ naprężenia grafenu na jego widmo	71

5.3.5. Wpływ swobodnych nośników na widmo ramanowskie	72
5.3.6. Wpływ defektów na widmo ramanowskie	74
5.3.7. Zależność kształtu widma od ułożenia warstw grafenu	77
5.3.8. Pomiary ramanowskie	79
5.4. Podsumowanie	80
Rozdział 6 – Rola podłoża nanodrutów we wzmacnieniu widma Ramana grafenu	84
6.1. Grafen na nanodrutach AlGa _N /Ga _N	84
6.1.1. Struktura badanych próbek.....	84
6.1.2. Spektroskopia ramanowska.....	85
6.1.3. Mikroskopia sił atomowych	87
6.1.4. Obliczenia koncentracji ładunków polaryzacyjnych.....	89
6.1.5. Elektroodbicie	91
6.1.6. Porównanie z wynikami symulacji numerycznych	93
6.2. Grafen na metalicznych nanodrutach	95
6.2.1. Struktura próbek	95
6.2.2. Spektroskopia ramanowska – charakteryzacja próbek.....	97
6.2.3. Spektroskopia ramanowska – pomiary w funkcji długości fali pobudzania	100
6.3. Podsumowanie rozdziału 6.....	104
Rozdział 7 – Wpływ morfologii podłoża na rozkład naprężenia grafenu	107
7.1. Struktura badanych próbek.....	107
7.2. Mikroskopia sił atomowych w modzie HybriD	111
7.3. Skaningowa mikroskopia tunelowa	119
7.4. Spektroskopia ramanowska.....	121
7.5. Podsumowanie rozdziału 7.....	126
Rozdział 8 – Wpływ morfologii podłoża na długości dróg rozproszeń elastycznych i nieelastycznych w grafenie	129
8.1. Grafen na nanodrutach AlGa _N /Ga _N	129
8.2. Grafen na nanodrutach różniących się morfologią.....	134
8.3. Podsumowanie rozdziału 8.....	137
Rozdział 9 – Struktury bramkujące grafen.....	139
9.1. Struktura badanych próbek.....	139
9.2. Charakterystyki C-V i I-V.....	142
9.3. Elektroodbicie	146
9.4. Spektroskopia ramanowska.....	147
9.5. Mikroskopia sił atomowych	154

9.6. Podsumowanie rozdziału 9.....	157
Rozdział 10 – Podsumowanie	159
Rozdział 11 – Indeks najważniejszych skrótów.....	163
Rozdział 12 – Bibliografia	164

Rozdział 1 – Wstęp

Rozwój badań nad możliwymi zastosowaniami grafenu zaczyna się od 2004 roku, tzn. od czasu potwierdzenia przez A. Geima i K. Novoselova przewidzianych teoretycznie właściwości tego węglowego materiału (rozdział 2) [1–3]. Z uwagi na swoją strukturę grafen cechuje się wysoką ruchliwością nośników, niskim oporem elektrycznym, stabilnością na powietrzu, wytrzymałością na uszkodzenia mechaniczne oraz niewielką gęstością stanów [4–8]. Połączenie wymienionych właściwości elektrycznych, mechanicznych i czułości na warunki otoczenia czyni z niego obiecującego kandydata do konstrukcji urządzeń elektrycznych i optoelektrycznych, w tym sensorów [9–11]. Grafen może również posłużyć do konstrukcji bardziej skomplikowanych układów, takich jak heterostruktury van der Waalsa [12]. W tych strukturach warstwy dwuwymiarowych materiałów są ułożone jedne na drugich. Nie wiążą się wiązaniami kowalencyjnymi, ich wzajemne oddziaływanie odbywa się przez wiązania van der Waalsa, których energia jest o 2-3 rzędy wielkości mniejsza [13]. Taki układ jest ciekawy z uwagi na możliwość konstrukcji płaskich urządzeń optoelektronicznych złożonych z materiałów o różnym przewodnictwie i układzie pasm, których z uwagi na niedopasowanie sieciowe nie można wzrastać metodami epitaksjalnymi. Dobór kolejności warstw o wymaganych właściwościach pozwala uzyskać wydajne czujniki, diody świecące czy urządzenia do upkonwersji światła [14–16]. Innym podejściem do konstrukcji zminiaturyzowanych układów elektronicznych są struktury trójwymiarowe, w których grafen i inne materiały dwuwymiarowe nie będą ułożone wyłącznie horyzontalnie [17]. Integracja struktur van der Waalsa z materiałami jedno- oraz trójwymiarowymi, a także połączenie układów horyzontalnych i wertykalnych umożliwią konstrukcję bardziej upakowanych układów elektronicznych. Dodatkowo, połączenie w jednym systemie układu odpowiedzialnego za pamięć (memrystor) oraz obliczenia (tranzystor), pozwoli znacznie zredukować zużycie energii [18–20].

Jednym z przykładów struktur łączących materiały o różnej wymiarowości jest grafen na nanodrutach z azotku galu. Azotek galu (GaN) to półprzewodnik o szerokiej przerwie energetycznej, który jest często stosowany w diodach świecących i czujnikach [21–23]. W porównaniu do epitaksjalnego GaN, struktura nanodrutów cechuje się zmniejszonym odbiciem wewnętrznym, co zwiększa natężenie wyświecanego światła. Grafen zaś pełni rolę przezroczystej elektrody [24]. Na działanie takiej struktury wpływa także wzajemne oddziaływanie obu materiałów. Intensywność widm ramanowskich grafenu przełożonego na

nanodrutu GaN jest wzmocniona co najmniej o rząd wielkości w porównaniu do grafenu na epitaksjalnym azotku galu [25]. Azotek galu jest też materiałem polarnym, a obecność dużej polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej prowadzi do wyindukowania na powierzchni dużej koncentracji ładunków polaryzacyjnych [26]. Oddziaływanie z nanodrutami może zmienić powierzchniowy rozkład ładunków w grafenie, którym można potencjalnie sterować poprzez zewnętrzne bramkowanie grafenu [27]. Z uwagi na adhezję grafenu do podtrzymujących go nanodrutów oraz obecność pustych przestrzeni między nimi, po nałożeniu na nanodrutu grafen ulegnie lokalnemu rozciągnięciu i naprężeniu [28]. Struktura elektronowa grafenu jest czuła na naprężenie. Zgodnie z obliczeniami naprężenie rzędu 20% może skutkować otworzeniem się jego przerwy energetycznej [29]. Nawet typowo występujące naprężenia mniejsze niż 1% i związane z nimi nierównomierne rozciągnięcie grafenu, generują w nim lokalny potencjał wektorowy. Odpowiada on za indukcję lokalnych pól pseudomagnetycznych, których natężenie może sięgać kilkuset tesli [30–32]. Takie pola generują szereg efektów fizycznych, które mogą posłużyć do konstrukcji układów filtrów elektronów o różnym pseudospinie lub do konstrukcji sensorów [33,34]. Wpływają także na rozpraszanie ramanowskie oraz transport ładunków w grafenie [35,36].

Z uwagi na wymienione efekty badania grafenu na podłożu z nanodrutów azotkowych pozwalają zgłębić oddziaływania występujące na styku dwóch materiałów o różnej wymiarowości. Jest to ważne także z uwagi na możliwe zastosowania tego typu struktur. Równie istotne jak wykonanie badań okazało się właściwe przygotowanie próbek, w których nanodrutu zostały pokryte dużymi obszarami grafenu z małą ilością pęknięć. Stąd istotnym elementem przygotowania rozprawy było zaadaptowanie wyuczonej w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie techniki przekładania grafenu. Z uwagi na kruchość monowarstwy grafenu, do badań wymagających grafenu pozbawionego pęknięć o dużej powierzchni wykorzystano także wielowarstwowy grafen o uporządkowaniu turbostratycznym [37]. Określenie wpływu liczby warstw grafenu na jego właściwości zostanie poruszone w dalszej części rozprawy.

W tej rozprawie skupiłem się na przedstawieniu czterech głównych obszarów badań dotyczących określenia wpływu podłoża na wzmocnienie widm Ramana grafenu, wartości i rozkładu naprężenia, transportu ładunków w grafenie oraz wpływu lokalnego bramkowania na właściwości częściowo zawieszonego grafenu. Wyniki uzyskane w kolejnych etapach badań zostały odniesione do danych literaturowych oraz porównane ze sobą w celu uzyskania dokładniejszej interpretacji. Topografia większości badanych próbek została zmierzona przy

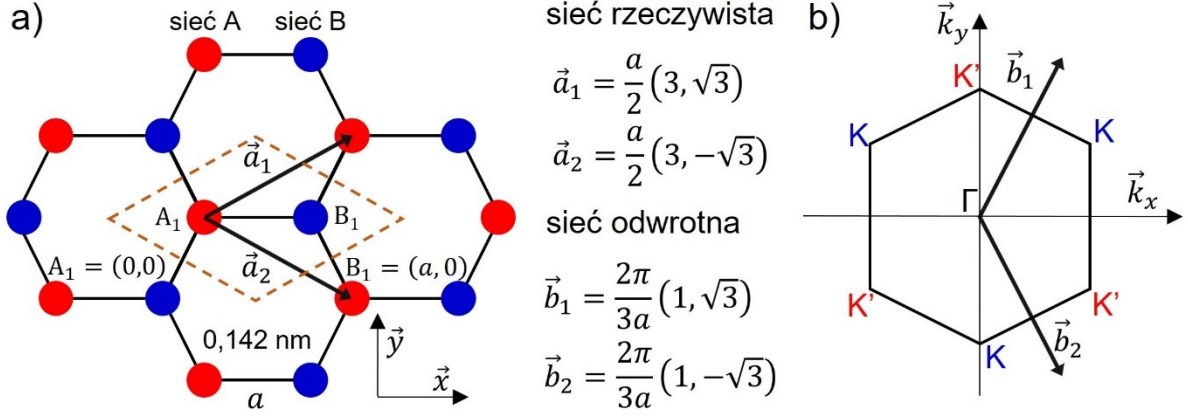
pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej. W pierwszym etapie badań skupiono się na pomiarach ramanowskich grafenu przełożonego na nanodrutu AlGa_N/Ga_N o różnej zawartości aluminium. Ich celem było określenie mechanizmu wzmocnienia widm Ramana grafenu i zbadanie hipotezy o elektromagnetycznym charakterze tego efektu. Uzyskane rezultaty zostały wsparte pomiarami mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina, dyfrakcji rentgenowskiej, elektroodbicia oraz symulacjami numerycznymi. Ponadto określono jak wzmocnienie widm grafenu na nanodrutach Ga_N różni się od wzmocnienia plazmonicznego, możliwego do uzyskania w grafenie na złotych nanodrutach oraz w grafenie na nanodrutach Ga_N zakończonych złotymi końcówkami. W tym celu wykonano i porównano ze sobą wyniki pomiarów spektroskopii Ramana analizowanych próbek dla dwóch długości fali pobudzania. W drugim etapie badań skupiono się na określeniu jak podłoże nanodrutów wpływa na naprężenie grafenu w mikro- i nanoskali oraz na koncentrację ładunków. Zbadano także możliwość indukcji pól pseudomagnetycznych w grafenie na nanodrutach. W tym celu grafen przełożony na nanodrutu o różnej wysokości oraz o różnym rozstawie scharakteryzowano za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz spektroskopii Ramana. Na jednej z próbek wykonano także pomiary spektroskopii stanów w skaningowym mikroskopie tunelowym. Trzeci etap badań miał na celu określenie w jaki sposób podłoże nanodrutów wpływa na drogi rozpraszania obserwowane w efekcie słabej lokalizacji. W tym celu przebadano próbki grafenu przełożonego na nanodrutu Ga_N o różnej zawartości aluminium oraz próbki grafenu na nanodrutach różniących się rozrzutem wysokości i rozstawem. W ostatnim etapie badań skupiono się na analizie działania struktur, w których grafen był lokalnie bramkowany przez zewnętrzny potencjał przyłożony pomiędzy niego a nanosłupki Ga_N. Wyniki dla struktur nanosłupków o różnej średnicy i rozstawie porównano z wynikami uzyskanymi dla grafenu przełożonego na epitaksjalny Ga_N. W tym etapie wykorzystano pomiary spektroskopii Ramana, analizy charakterystyk prądowo-napięciowych, pojemnościowych oraz pomiary mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina. Badania grafenu na epitaksjalnym Ga_N zostały uzupełnione wynikami elektroodbicia.

Rozdział 2 – Wybrane właściwości grafenu

Grafit jako minerał jest znany co najmniej od XVI wieku [38]. W 1924 roku krystalograf J. Bernal zbadał jego strukturę krystaliczną i odkrył, że składa się on z atomów węgla ułożonych na płaszczyznach, które są oddalone od siebie o 3,42 Å [39]. W 1947 roku P. R. Wallace obliczył strukturę pasmową pojedynczej płaszczyzny kryształu grafitu [40]. Wykazał, że może ona cechować się ciekawymi właściwościami elektronowymi, które nie występują w trójwymiarowym graficie. W 1961 roku H. P. Boehm, oglądając w transmisyjnym mikroskopie elektronowym cienkie płatki nanostruktur węglowych zaobserwował pojedynczą płaszczyznę grafitu [41]. W 1986 roku, wraz z R. Settonem i E. Stumppem, w celu opisu odkrytych struktur wprowadził do terminologii naukowej nazwę grafen. Pochodzi ona od słowa grafit i przyrostka –en, który jest używany w chemii do nazywania policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Jednak dopiero ponowne odkrycie grafenu przez A. Geima i K. Novoselova w 2004 roku oraz zbadanie jego właściwości otworzyło drogę do dalszych badań [3].

2.1. Struktura krystaliczna i elektronowa grafenu

Grafen to alotropowa odmiana węgla, w której atomy węgla ułożone są w węzłach sieci plastra miodu (rysunek 2.1a). Odległości między najbliższymi sąsiadami wynoszą 0,142 nm [42]. Atomy węgla przyjmują hybrydyzację sp^2 , w wyniku której tworzą się cztery orbitale: trzy zlokalizowane orbitale σ łączące sąsiednie atomy oraz jeden zdelokalizowany orbital π ułożony prostopadle do płaszczyzny atomów węgla. Trzy z elektronów walencyjnych wchodzi w skład orbitali σ i odpowiadają za wytrzymałość mechaniczną grafenu oraz jego przewodnictwo cieplne. Moduł Younga grafenu wynosi około 1 TPa, zaś jego wytrzymałość na rozciąganie jest 200 razy większa od stali [43–45]. Silne wiązania grafenu odpowiadają też za efektywny transport ciepła, jego współczynnik przenikalności cieplnej wynosi 2500 $Wm^{-1}K^{-1}$ [46]. Czwarty elektron ze zdelokalizowanego orbitalu π nie odgrywa dużej roli w wiązaniu, ale daje wkład do przewodnictwa grafenu, którego oporność właściwa wynosi $10^{-6} \Omega cm$ [5]. Ponadto obsadzony orbital π stabilizuje strukturę płaszczyzny zapobiegając jej wygięciu. Utrzymanie płaskiej struktury zwiększa także powierzchnię właściwą grafenu. Z tego powodu wiązania w strukturze grafenu określa się mianem półtorakrotnych.



Rysunek 2.1, a) struktura grafenu z oznaczeniem dwóch podsieci (A i B) wraz z ich współrzędnymi, schematem komórki elementarnej (brązowy romb) i oznaczonymi wektorami bazy sieci rzeczywistej oraz współrzędnymi, b) sieć odwrotna grafenu z oznaczeniem wektorów bazy sieci odwrotnej, ich współrzędnych oraz punktów symetrii. a to stała sieci grafenu.

Strukturę grafenu można opisać układem składającym się z bazy dwuatomowej (A_1 i B_1) oraz dwóch wektorów sieci $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. Ich schemat i współrzędne zawarto na rysunku 2.1a [40,47]. Kształt sieci odwrotnej grafenu również jest sześciokątny, na wierzchołkach pierwszej strefy Brillouina zlokalizowane są naprzemiennie trzy pary punktów K i K' (rysunek 2.1b). Z uwagi na dwuatomową bazę grafenu oraz symetrię jego sieci krystalicznej, punkty K i K' nie są sobie równoważne. Wykorzystanie Hamiltonianu wyprowadzonego przez Wallace'a, z uwzględnieniem oddziaływania z najbliższymi i następnymi najbliższymi sąsiadami prowadzi do sformułowania równania (2.1) opisującego strukturę pasmową pojedynczej warstwy grafenu:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)} - t' \left(2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \right), \quad (2.1)$$

gdzie k_x i k_y to wektory falowe, t to energia hoppingu między najbliższymi sąsiadami położonymi w różnych podsieciach ($\sim 2,7$ eV), a to stała sieci grafenu, zaś t' to energia hoppingu między następnymi najbliższymi sąsiadami położonymi w tej samej podsieci ($\sim 0,54$ eV) [47]. Niezerowa wartość parametru t' odpowiada za widoczną na rysunkach 2.2a i 2.2b asymetrię pasm elektronów i dziur. Porównanie obliczeń dla grafitu i grafenu pokazuje, że w pobliżu punktu K dwuwymiarowy grafen cechuje się zamkniętą przerwą, podczas gdy trójwymiarowy grafit jest półmetalem (rysunek 2.2) [48]. Na rysunku 2.2a przedstawiającym trójwymiarową projekcję pierwszej strefy Brillouina widoczne jest sześć stożków dyspersyjnych

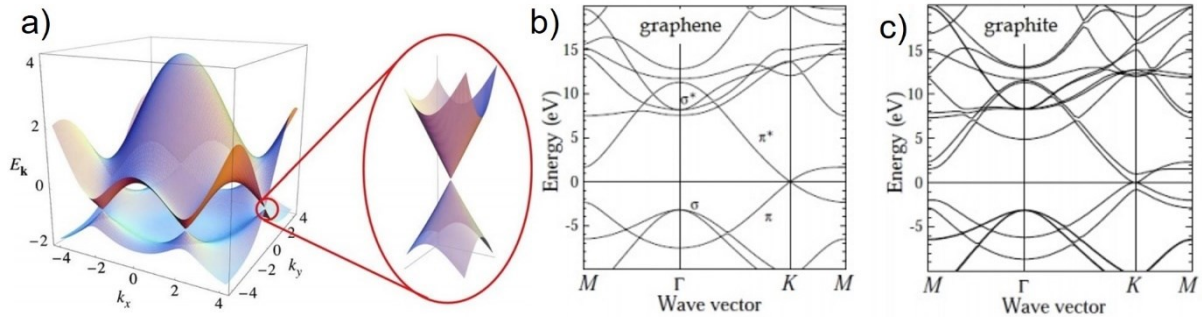
zlokalizowanych w punktach K i K' (rysunek 2.2a). Po rozwinięciu równania (2.1) w pobliżu tych punktów i pominięciu wyrazów kwadratowych (dla wektora falowego $|\vec{k}| \ll |\vec{K}|$ wyrazy liniowe wnoszą dominujący wkład) uzyskujemy zależność postaci:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \frac{3}{2} a \hbar |\vec{k}| = \pm \hbar v_F |\vec{k}|, \quad (2.2)$$

gdzie v_F to prędkość Fermiego zdefiniowana jako prędkość uzyskiwana przez fermiony o energii równej energii Fermiego w temperaturze zera absolutnego. W przypadku grafenu jej wartość wynosi około $1,1 \cdot 10^6$ m/s i jest o rząd wielkości większa niż na przykład prędkość Fermiego dwuwymiarowego gazu elektronowego w heterostrukturach AlGaIn/GaN [40,49]. Uzyskany wynik ponadto pokazuje, że w pobliżu punktów K i K', elektrony i dziury w grafenie cechują się liniową dyspersją, co jest charakterystyczne dla bezmasowych fermionów Diraca. Z tego powodu stożki dyspersji w pobliżu punktów K i K' noszą nazwę stożków Diraca, zaś punkt styku wierzchołków stożków nosi nazwę punktu Diraca. Zachowanie bezmasowych fermionów Diraca można opisać dwuwymiarowym Hamiltonianem Diraca:

$$H_K = H_{K'} = v_F \vec{\sigma} \vec{p}, \quad (2.3)$$

gdzie $\vec{\sigma}$ to macierz Pauliego, a $\vec{p}$ to operator pędu.



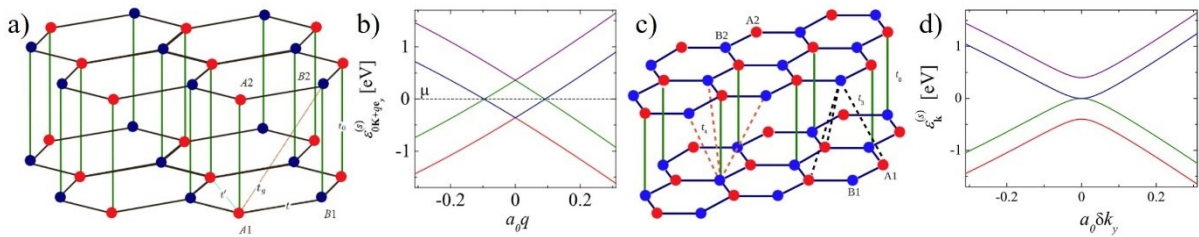
Rysunek 2.2, a) narysowana z wykorzystaniem równania (2.1) struktura pasmowa grafenu i powiększenie jednego z sześciu stożków Diraca [42] oraz porównanie struktury pasmowej: b) grafenu i c) grafitu [48].

Na podstawie równania (2.2) można obliczyć zależność koncentracji nośników n od wartości energii Fermiego E_F , która wyraża się wzorem:

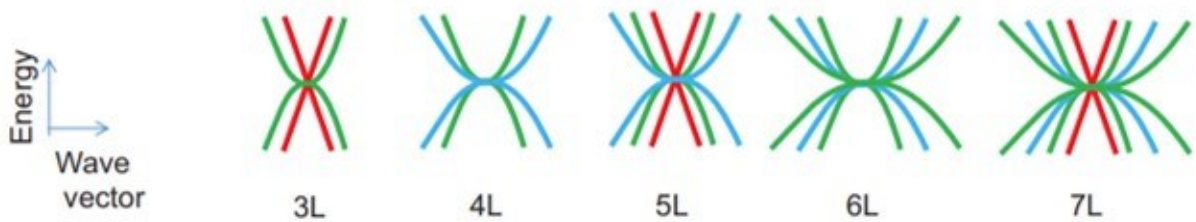
$$n = \frac{1}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar v_F} \right)^2. \quad (2.4)$$

W porównaniu do innych materiałów, gęstość stanów w grafenie jest niewielka. Transfer jednego elektronu ze 100 komórek sieci przesuwają jego poziom Fermiego o około 0,47 eV [50].

Struktura pasmowa staje się bardziej skomplikowana w przypadku rozważania kilku warstw grafenu ułożonych jedna na drugiej. W przypadku uporządkowania typu AA zobrazonego na rysunku 2.3a, atomy węgla z dwóch sieci są ułożone jeden nad drugim [51]. Struktura pasmowa staje się wówczas splotem dwóch stożków Diraca przesuniętych o niewielki wektor falowy względem siebie (rysunek 2.3b) [52]. W przypadku zobrazonej na rysunku 2.3c wysokiej symetrii uporządkowania, jaką jest układ AB, część atomów węgla jest ułożonych nad sobą, część zaś leży ponad środkami pierścieni węglowych. Wówczas w strukturze pojawiają się dodatkowe pasma, zaś ich dyspersja zmienia się na paraboliczną (rysunek 2.3d). W takich strukturach, przy odpowiedniej odległości między warstwami, możliwe jest także otwarcie przerwy energetycznej. W konsekwencji nośniki tracą część charakteru bezmasowych fermionów Diraca. Wraz z dalszym wzrostem liczby warstw struktura pasmowa staje się coraz bardziej skomplikowana wskutek pojawiania się dodatkowych podpasm (rysunek 2.4) [53]. Obliczenia wykazują, że pomimo zmiany struktury przerwa energetyczna w kilkuwarstwowym grafenie pozostaje zamknięta.



Rysunek 2.3, a) schemat struktury krystalicznej dwóch warstw grafenu o uporządkowaniu AA, oraz b) schemat jej struktury pasmowej w pobliżu punktu Diraca, c) schemat struktury krystalicznej grafenu o uporządkowaniu AB oraz d) schemat jej struktury pasmowej [52].



Rysunek 2.4, ewolucja obliczonej teoretycznie struktury pasmowej w układzie, w którym dokładane są dodatkowe warstwy w uporządkowaniu AB [53].

W przypadku obrócenia warstw pomiędzy sobą o pewien kąt, nazywany kątem dezorientacji warstw, obliczenia teoretyczne wykazały znaczną zależność kształtu struktury pasmowej od wartości tego kąta [54]. Badania eksperymentalne wielowarstw grafenu

wzrastanych na węgliku krzemu wykazały, że w przypadku warstw uporządkowanych turbostratycznie wzrasta też odległość między nimi, co znacząco obniża stopień ich wzajemnego oddziaływania [55]. Stopień oddziaływania warstw pomiędzy sobą można określić za pomocą analizy wyników spektroskopii ramanowskiej, co zostanie omówione w podrozdziale 5.3.7. Wzrost liczby warstw zmienia również właściwości optyczne grafenu. Z uwagi na swoją strukturę krystaliczną i elektronową, odizolowana od podłoża monowarstwa grafenu absorbuje około 2,3% padającego światła, zaś n-warstwa – wielokrotność tej liczby [24]. Z uwagi na zachodzącą w podłożu interferencję światła bądź oddziaływanie z wyindukowanym w otoczeniu polem elektrycznym, efektywna wartość absorpcji światła przez monowarstwę grafenu może ulec zwiększeniu nawet do 40% [56,57]. Z tych powodów właściwości wielowarstwowego grafenu zależą zarówno od liczby warstw, kąta dezorientacji, odległości między nimi a także oddziaływania z otoczeniem.

Struktura krystaliczna i pasmowa grafenu skutkuje koniecznością opisu nośników przy pomocy dodatkowych liczb kwantowych, jakimi są pseudospin i izospin [58]. Funkcja falowa opisująca zachowanie elektronu lub dziury znajdujących się w pobliżu stożka Diraca składa się z dwóch komponentów należących do dwóch podsieci grafenu. Do jej opisu można wykorzystać operator spinoru, który przypomina operator stosowany w elektrodynamice kwantowej. W przeciwieństwie do spinu, ewolucja pseudospinu zależy od stożka Diraca, na którym znajduje się nośnik. Pseudospin dla elektronów i dziur przybiera przeciwne wartości. Efekt ten przejawia się w występowaniu chiralności, rzuty pseudospinu elektronów i dziur w kierunku ruchu są przeciwne. W konsekwencji po wykonaniu obrotu o 2π wokół punktu K lub K' funkcja falowa nośnika zmienia znak i zachodzi rozpraszanie do przodu. Pseudospin grafenu jest wrażliwy na zmianę podczas rozpraszania na defekcie sieci. Izospin to wartość związana z rozróżnianiem stożka, z którego pochodzi nośnik [47]. Ze względu na swoją naturę izospin jest trwalszy od pseudospinu. Do zajścia rozpraszania pomiędzy dwoma stożkami Diraca niezbędna jest duża zmiana pędu nośnika. Zjawiska te mają duże znaczenie w opisie procesu rozprożeń skutkujących pojawieniem się zjawisk słabej lokalizacji i antylokalizacji oraz w przypadku rozpraszania ramanowskiego, co zostanie omówione w rozdziale 5.

2.2. Pola pseudomagnetyczne

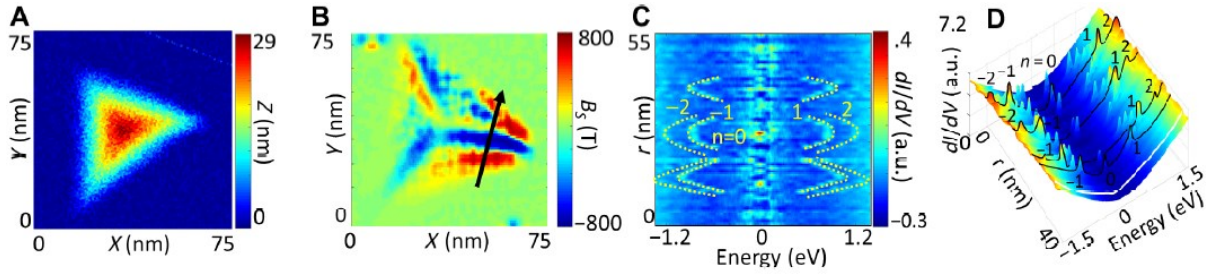
Wyjątkowa struktura grafenu przekłada się również na występowanie w nim zjawiska kreacji pola pseudomagnetycznego [30]. Jeśli wywołane zewnętrznym naprężeniem

rozciągnięcie sieci grafenu jest niewielkie, przesunięcie pozycji stożków Diraca w przestrzeni pędu nie prowadzi do ich nałożenia się na siebie. W takim przypadku w Hamiltonianie (2.3) pojawia się wkład związany z przesunięciem atomów z położenia równowagi:

$$H_{K,K'} = v_F(\vec{p} \pm q\vec{A}), \quad (2.5)$$

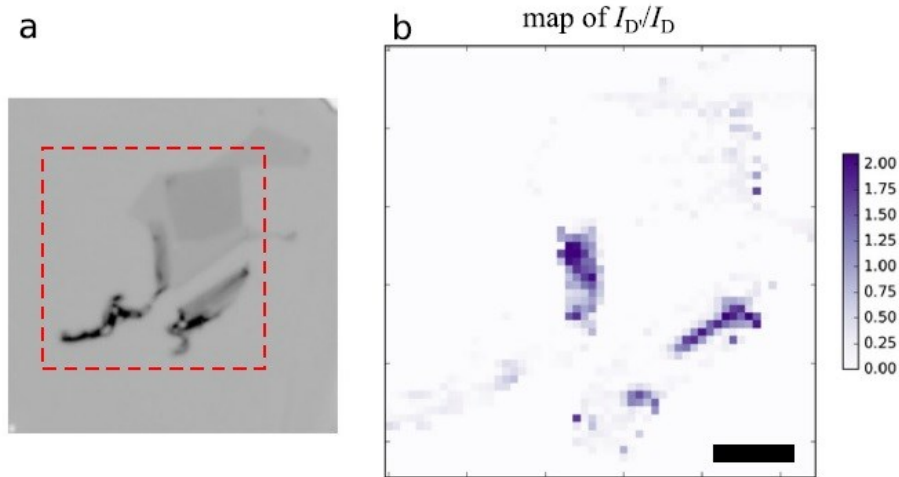
gdzie $\vec{A}$ jest potencjałem wektorowym, zaś znak $+$ odnosi się do punktu K, a $-$ do punktu K'. Hamiltonian opisany wzorem (2.5) przypomina Hamiltonian Diraca dla grafenu w polu magnetycznym. Z uwagi na to podobieństwo, indukowane przez naprężenie pola określa się mianem pól pseudomagnetycznych. Obliczenia teoretyczne wykazały, że indukcja tego typu pól w kierunku prostopadłym do warstwy grafenu może lokalnie sięgnąć kilkuset tesli [31,32]. Wartość maksymalnej indukcji pola pseudomagnetycznego oraz jej rozkład na powierzchni grafenu zależą od wartości naprężenia osi, w których jest ono przykładane do grafenu oraz od geometrii całego układu [59,60]. Obliczenia wykazały, że wartość indukcji pola pseudomagnetycznego w wąskich fałdach grafenu o promieniu zgięcia 1 nm może osiągać 20 tesli, zaś dla szerszych fałdów o promieniu zgięcia 5 nm spada do 1 tesli [61]. Lokalnie w dwuwarstwie grafenu o pewnym kącie dezorientacji możliwa jest generacja pola pseudomagnetycznego o indukcji nawet 1000 tesli [62]. W odróżnieniu od pól wygenerowanych przez naprężenie, indukcja tego typu pól odbywa się w płaszczyźnie grafenu. Z tego powodu oddziałują one na ewolucję pseudospinu nośników i mogą zwiększyć prawdopodobieństwo zajścia rozpraszania międzystożkowego. Mimo, że odpowiedni dobór parametrów układów pozwala wyindukować jednorodne pole pseudomagnetyczne na powierzchni nawet mikrona kwadratowego, w typowych badanych układach pola pseudomagnetyczne osiągają mierzalne wartości na obszarach rzędu nanometrów. Inżynieria rozkładu naprężenia jest ważną drogą prowadzącą do kontroli indukcji pola pseudomagnetycznego. Opracowano szereg sposobów prowadzących do indukcji pól pseudomagnetycznych, takich jak tworzenie bąbli z grafenu, wyginanie go lub fałdowanie na nierównym podłożu [35,60,63]. Dobrymi kandydatami do kontroli sfałdowania grafenu są struktury nanocząstek, nanopiramid bądź nanodrutów [59,61,64–66]. Pojawienie się silnych pól pseudomagnetycznych w grafenie prowadzi do wystąpienia wielu zjawisk fizycznych, takich jak wygenerowanie pseudopoziomów Landaua oraz indukowanych polem stanów topologicznych [30,32,67]. Z uwagi na lokalny charakter wymienionych zjawisk, do detekcji obecności pola pseudomagnetycznego bardzo często wykorzystuje się pomiary skaningowej mikroskopii tunelowej oraz wykonywane za jej pomocą pomiary spektroskopii gęstości stanów. Wyniki przedstawiające analizę rozłożenia wartości pola pseudomagnetycznego na

powierzchni grafenu i będącej jej rezultatem obecności pseudokwantyzacji landauowskiej w grafenie ułożonym na palladowej nanocząstce zobrazowano na rysunku 2.5 [64].



Rysunek 2.5, przykład detekcji pseudopoziomów Landaua w grafenie na nanocząstce palladowej: a) topografia ułożenia grafenu na nanocząstce zmierzona skaningowym mikroskopem tunelowym, b) obliczony rozkład pola pseudomagnetycznego w grafenie, wartość pola poza nanocząstką jest bliska zeru, na obszarze nanometrów zmiany indukcji pola sięgają wartości ponad 1500 tesli, c) liniowa mapa zmiany tunelowej konduktancji zachodzącej wzdłuż zaznaczonej na mapie topografii z b) czarnej strzałki, d) trójwymiarowa mapa pokazująca przykładowe zależności konduktancji od napięcia wzdłuż strzałki z b) [64].

Obecność pola pseudomagnetycznego wzmacnia także prawdopodobieństwo zajścia przejścia w obrębie stożka Diraca, które jest odpowiedzialne za wzmocnienie modu defektowego D' grafenu (rysunek 2.6, proces ten jest bardziej szczegółowo opisany w rozdziale 5) [35].



Rysunek 2.6. a) zdjęcie próbki zwiniętego grafenu wykonane mikroskopem optycznym, czerwona ramka przedstawia obszar, gdzie wykonano zaprezentowany na rysunku b) pomiar stosunku intensywności modu defektowego D' i D, jego wzmocnienie do dużej wartości zostało przypisane efektowi oddziaływania z polem pseudomagnetycznym [35].

Pojawienie się pól pseudomagnetycznych wpływa na rozpraszanie nośników ładunku w procesie rozpraszania wewnątrz- i międzystożkowego obserwowane w pomiarach transportowych, co zostanie szerzej omówione w rozdziale 5 [36]. Ponadto z uwagi na przeciwne znaki pola w pobliżu stożków Diraca, pola pseudomagnetyczne można wykorzystać do konstrukcji filtrów nośników pochodzących z różnych stożków [33,34,68,69]. Oddziaływanie pól z molekułami może również posłużyć do konstrukcji nanosensorów nowej generacji. Kontrola tego zjawiska jest nie tylko metodą realizacji ciekawych badań fizycznych zachodzących w układach niskowymiarowych, ale stanowi też drogę do poszukiwań nowych zastosowań grafenu.

2.3. Zastosowania grafenu

Grafen jest dobrym kandydatem do zastosowań w strukturach elektronicznych. Z uwagi na wysoką wytrzymałość a także niski opór elektryczny, jest m.in. badany pod kątem wytworzenia przezroczystych i wytrzymałych elektrod [5]. Wykonany z grafenu kontakt elektryczny nie tylko byłby dobrym przewodnikiem, ale z uwagi na nieprzepuszczalność dla gazów i wody chroniłby aktywny ośrodek przed wpływem środowiska zewnętrznego [70]. Elektrode grafenową zastosowano m.in. w diodach świecących, czujnikach światła oraz ogniwach fotowoltaicznych [22,23,71]. Grafen jest materiałem, który słabo reaguje chemicznie. Ze względu na niską gęstość stanów, czułość na warunki otoczenia i niski szum jest dobrym kandydatem do zastosowania w konstrukcji sensorów molekularnych czułych na zaadsorbowane molekuly bądź ich ruch [72,73]. Ponadto grafen może posłużyć do konstrukcji tranzystorów, superkondensatorów oraz urządzeń do sekwencjonowania DNA [74–76]. Dwa czynniki, które dodatkowo odgrywają rolę w możliwych zastosowaniach to obecność defektów oraz oddziaływanie grafenu z podłożem i otoczeniem. Defekty sieci poprzez wprowadzenie dodatkowych rozproszeń obniżają ruchliwość grafenu i pogarszają jego przewodnictwo [77]. Z drugiej strony kontrola ich obecności otwiera perspektywę domieszkowania grafenu, wprowadzania zmian w przewodnictwie grafenu oraz jego funkcjonalizacji, która pozwoli skonstruować nowe typy sensorów [78]. Podobną rolę odgrywa wpływ podłoża i otoczenia. wygenerowane w ten sposób rozpraszania mogą ograniczyć ruchliwość nośników w grafenie [79]. Obserwacje pracujących na powietrzu urządzeń grafenowych wykazują obecność histerez charakterystyk prądowo-napięciowych [80]. Zostały one zinterpretowane jako efekt reakcji utleniania i redukcji cząsteczek wody i gazów zaadsorbowanych na powierzchni grafenu. Efekty te również można wykorzystać w nowych typach czujników oraz do kontroli

właściwości grafenu. Dodatkowymi efektami wynikającymi z oddziaływań z podłożem są pojawienie się bariery Schottkiego, naprężanie grafenu oraz wygenerowanie transferu ładunku. Zostaną one szczegółowo omówione w rozdziale 4.

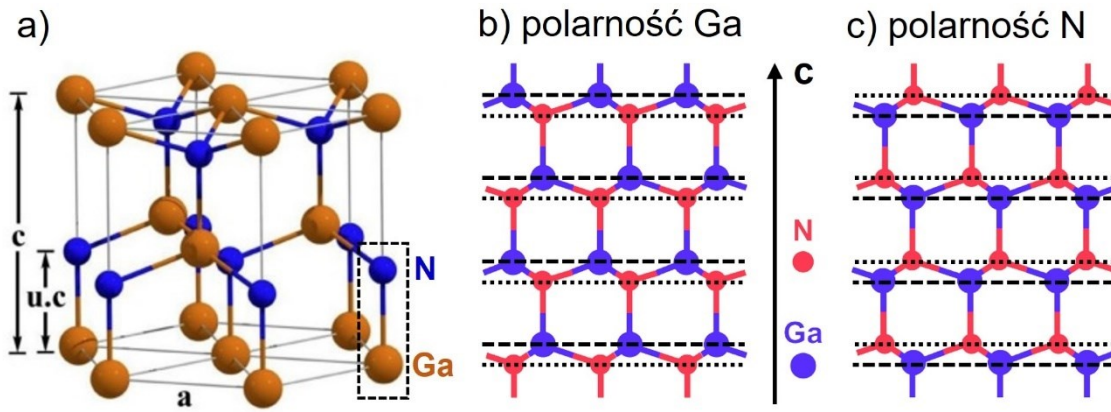
Rozdział 3 – Wybrane właściwości azotku galu

Azotek galu (GaN) został po raz pierwszy zsyntetyzowany w 1931 roku przez Warrena Johnsona metodą syntezy chemicznej [81]. Był to ostatni z wytworzonych związków chemicznych będących połączeniem azotu i pierwiastków z III grupy układu okresowego. W 1969 roku Herbert Maruska opracował wydajniejszą metodę wzrostu przy użyciu osadzania z fazy gazowej [21]. Z uwagi na obecność dużej liczby defektów wzrastający w tym okresie GaN cechował się nieintencjonalnym domieszkowaniem na typ n. Ważnym krokiem milowym dla rozwoju technologii wzrostu było opracowanie efektywnej metody domieszkowania na typ p przez zespół Isamu Akasakiego w 1989 roku [21]. Kontrola typu przewodnictwa oraz obniżenie gęstości defektów materiału umożliwiły wzrost wysokiej jakości heterostruktur GaN, w tym diod świecących [82]. Konstrukcja wydajnych źródeł światła oraz innych urządzeń optoelektronicznych byłaby niemożliwa bez użycia dodatkowych materiałów z grupy azotków, takich jak kryształy mieszane GaN z warstwami InGaN i AlGaN. Badania oddziaływań zachodzących na interfejsach pomiędzy tymi materiałami okazały się ważne również dla zrozumienia zjawisk fizycznych obecnych w strukturach azotków.

3.1. Struktura krystaliczna i elektronowa azotków

Azotki to związki chemiczne z grupy III-V składające się z azotu i innych pierwiastków takich jak B, Al, Ga, In lub ich mieszaniny. Mogą krystalizować w trzech fazach: soli kuchennej, blendy cynkowej lub wurcytu [83]. W temperaturze pokojowej tylko ostatnia z nich jest termodynamicznie stabilna. W azotkach w strukturze wurcytu sieć krystaliczną można opisać za pomocą bazy dwuatomowej, która składa się z anionu i kationu (rysunek 3.1a). Rolę kationu pełni atom grupy III, a anionu atom azotu. Komórka elementarna ma symetrię heksagonalną. Kationy i aniony ułożone są na swoich podsieciach heksagonalnych gęstego upakowania. Każdy z atomów wiąże się z czterema sąsiadami w układzie tetraedrycznym. Wiązania te mają charakter kowalencyjno-jonowy. Z uwagi na swoją strukturę i charakter wiązań, GaN cechuje się wysoką gęstością ($6,15 \text{ g/cm}^3$) oraz twardością $10,2 \text{ GPa}$ [84,85]. Jego przewodność cieplna wynosi $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [86]. AlN cechuje się wyższą twardością $17,7 \text{ GPa}$, mniejszą gęstością wynoszącą $3,26 \text{ g/cm}^3$, i wyższym przewodnictwem cieplnym sięgającym $321 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [87,88]. W komórce elementarnej azotków można wyróżnić także pary blisko ułożonych płaszczyzn, w których jedna zawiera atomy grupy III a druga atomy azotu (rysunek

3.1b, c). Patrząc na kryształ GaN zorientowany w kierunku wzrostu w zależności od tego, która z płaszczyzn jest ułożona wyżej można wyróżnić polarność galową (rysunek 3.1b) lub azotową (rysunek 3.1c). Przyjęte jest również stosowanie zamiennego określenia: strona galowa/azotowa. Z uwagi na różną reaktywność galu i azotu polarność wzrostu wpływa na morfologię i reaktywność powierzchni GaN [89]. GaN wzrastany stroną galową jest gładki, podczas gdy na powierzchni GaN wzrastanego stroną azotową pojawia się wiele nierówności. Zaobserwowano też, że GaN wzrastany stroną galową zanurzony w roztworze wodorotlenku potasu trawi się dużo wolniej niż materiał wzrastany stroną azotową. Rezultat ten jest powiązany z większą podatnością atomów azotu na wejście w reakcje chemiczne w porównaniu do atomów galu. Polarność struktur wzrastanych epitaksjalnie można kontrolować poprzez dobór odpowiednich warunków wzrostu [90].



Rysunek 3.1, struktura krystaliczna GaN: a) komórka elementarna GaN w strukturze wurcytu, z oznaczeniami stałych sieci a , c i $u \cdot c$, linią przerywaną oznaczono bazę dwuatomową, porównanie struktury krystalicznej GaN o polarności: b) galowej, c) azotowej, linie kreskowane i kropkowane oznaczają odpowiednio płaszczyzny atomów galu, i azotu [83,91].

Rozmiar sieci definiują dwie stałe: stała a , czyli odległość między dwoma najbliższymi atomami należącymi do tej samej podsiatki w płaszczyźnie heksagonalnej oraz stała c , analogiczna odległość w osi prostopadłej do płaszczyzny heksagonalnej. Dodatkowo, obie sieci są przesunięte względem siebie o odległość $u \cdot c$. W strukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ symetria kryształu pozostaje zachowana. Wartości stałych sieci oraz parametru u zależą od składu kryształu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ i podlegają interpolacji zgodnej z regułą Vegarda [92]:

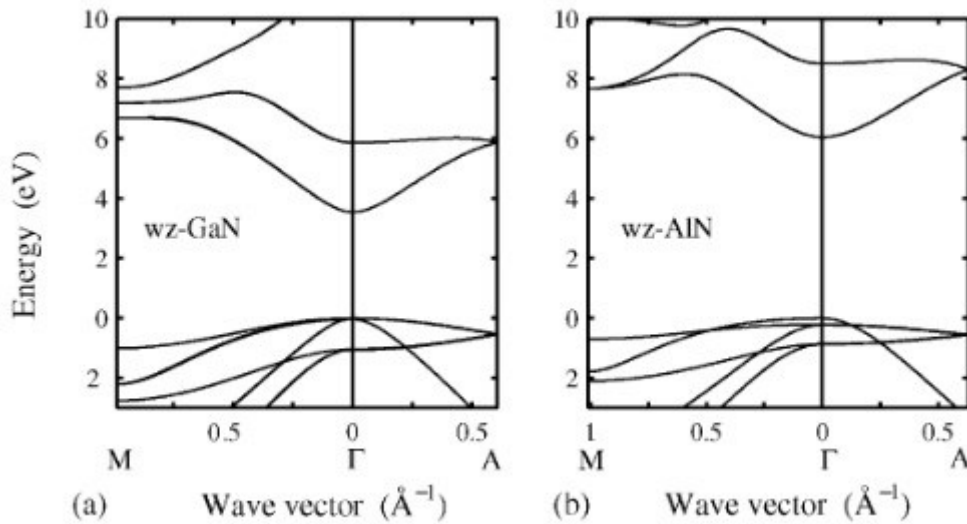
$$\begin{pmatrix} a \text{ (\AA)} \\ c \text{ (\AA)} \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,1890 - 0,0795x \\ 5,1864 - 0,1925x \\ 0,3819x + 0,3772(1 - x) - 0,0032x(1 - x) \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Dla każdego ze składów, stosunek stałych c/a oraz wartość parametru u odbiegają od wartości przypisanej idealnej strukturze wurcytu.

Przedstawione na rysunku 3.2 obliczenia teoretyczne oraz potwierdzające je pomiary eksperymentalne wykazały, że GaN i AlN posiadają prostą przerwę energetyczną (E_g) w punkcie Γ pierwszej strefy Brillouina [93]. W GaN w temperaturze pokojowej osiąga ona wartość 3,24 eV, zaś w AlN aż 6,13 eV [92]. Wartość przerwy energetycznej w kryształach mieszanym $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ w zależności od składu x zmienia się między tymi wartościami zgodnie z zależnością:

$$E_g[\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}] = 6,13x + 3,42(1 - x) - 1x(1 - x). \quad (3.2)$$

Analiza struktury pasmowej z rysunku 3.2 pokazuje, że pasmo przewodnictwa GaN i AlN jest niezdegenerowane. Pasmo walencyjne z uwagi na oddziaływanie spin-orbita podlega rozszczepieniu na kilka podpasm.



Rysunek 3.2, obliczona struktura pasmowa: a) GaN i b) AlN w strukturze wurcytu [93].

Obliczone dla GaN masy efektywne elektronu z pasma przewodnictwa i dziury z podstawowego podpasma walencyjnego wynoszą odpowiednio 0,22 i 1 masę elektronu [94,95]. Duże wartości mas efektywnych oraz kształt struktury pasmowej skutkują niską ruchliwością elektronów i dziur, których rekordowe zmierzone wartości wyniosły odpowiednio $1265 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ oraz $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [96]. Azotek galu cechuje się ponadto wysokim współczynnikiem załamania światła, który dla długości fali 500 nm wynosi 2,4 [97].

3.2. Polaryzacja w strukturach azotków

Ważną cechą struktury krystalicznej GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest wspomniany w poprzednim podrozdziale brak symetrii inwersji. Związana z tym polarność nie tylko wpływa na morfologię i reaktywność materiału, ale odpowiada za generację silnego pola elektrycznego. Wystąpienie gradientu polaryzacji na interfejsach struktury skutkuje indukcją ładunków polaryzacyjnych. Obecność polaryzacji wpływa także na rozkład pasm energetycznych w heterostrukturach azotkowych, co przekłada się na ich właściwości i działanie. Z uwagi na podobną strukturę krystaliczną GaN i kryształów mieszanych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ temat polaryzacji zostanie omówiony w odniesieniu do kryształu mieszanego.

Częściowo jonowy charakter wiązań gal/aluminium-azot w AlGaN sprawia, że analizowana struktura wurcytu jest strukturą o najwyższej symetrii, związaną z istnieniem polaryzacji spontanicznej (P^{SP}). Jej wartość zależy od określającego stopień rozsunęcia atomów w kryształ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parametru u , a zgodnie z równaniem (3.1) również od zawartości aluminium. Wartość polaryzacji spontanicznej z dokładnością do 10% można przybliżyć wzorem [26]:

$$P^{SP}[\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}] = -0,09x - 0,034(1 - x) + 0,021x(1 - x) \text{ Cm}^{-2}. \quad (3.3)$$

Polaryzacja spontaniczna dla struktur o polarności galowej przyjmuje przeciwny zwrot w stosunku do kierunku wzrostu (rysunek 3.3a), zaś dla struktur o polarności azotowej zgodny z kierunkiem wzrostu (rysunek 3.3b). W konsekwencji, dla struktur wzrastanych stroną galową, polaryzacja przyjmuje wartości ujemne, zaś dla struktur wzrastanych stroną azotową przyjmuje wartości ujemne.

Z uwagi na duże wartości współczynników tensora piezoelektrycznego azotku galu, w strukturach azotkowych pod wpływem odkształcenia indukowana jest także duża wartość polaryzacji piezoelektrycznej (P^{PE}) [26]. Zgodnie z prawem Hooke'a naprężony kryształ ulega odkształceniu ϵ . Odkształcenia struktury wurcytu w kierunku płaszczyzny heksagonalnej (ϵ_x i ϵ_y) i prostopadłe do niej (ϵ_z) są powiązane ze zmianami stałych sieci a_0 i c_0 równaniami:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (3.4)$$

$$\epsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (3.5)$$

gdzie wartości a_0 i c_0 opisuje równanie (3.1). Polaryzację piezoelektryczną wzdłuż osi c struktury wurcytu zgodnie z przybliżeniem liniowym opisuje równanie:

$$P^{PE} = e_{33}\varepsilon_Z + e_{31}(\varepsilon_X + \varepsilon_Y) = e_{33}\frac{c-c_0}{c_0} + 2e_{31}\frac{a-a_0}{a_0}. \quad (3.6)$$

Wartość polaryzacji piezoelektrycznej zależy od wartości współczynników piezoelektrycznych e_{33} i e_{31} oraz odkształcenia kryształu wzdłuż obu osi krystalograficznych. W strukturze wurcytu zmiany długości stałych sieci c i a są powiązane ze sobą równaniem:

$$\frac{c-c_0}{c_0} = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}\frac{a-a_0}{a_0}, \quad (3.7)$$

gdzie C_{13} i C_{33} to stałe elastyczności GaN. Połączenie równań (3.6) i (3.7) daje wyrażenie:

$$P^{PE} = 2\frac{a-a_0}{a_0}\left(e_{31} - e_{33}\frac{C_{13}}{C_{33}}\right) = 2\varepsilon_Y\left(e_{31} - e_{33}\frac{C_{13}}{C_{33}}\right), \quad (3.8)$$

które (dla struktur wzrastanych stroną galową) przyjmuje wartości ujemne, dla kryształu naprężonego ściskająco (odkształcenie $\varepsilon_Y < 0$) i dodatnie, dla kryształu naprężonego rozciągająco (odkształcenie $\varepsilon_Y > 0$). Wartość polaryzacji piezoelektrycznej dla AlGaN wzrastanego stroną azotową dla wymienionych typów naprężeń przyjmuje przeciwne wartości. Przekształcenie to pokazuje, że zarówno wartość naprężenia jak i jego typ wpływają na wartość polaryzacji piezoelektrycznej. W kryształach $Al_xGa_{1-x}N$ polaryzacja piezoelektryczna zależy także od zawartości aluminium, która wpływa na wartości współczynników piezoelektrycznych oraz stałych elastyczności zgodnie z zależnościami:

$$e_{31}(x) = (-0,11x - 0,49) \text{ Cm}^{-2}, \quad (3.9)$$

$$e_{33}(x) = (0,73x + 0,73) \text{ Cm}^{-2}, \quad (3.10)$$

$$C_{13}(x) = (5x + 103) \text{ GPa}, \quad (3.11)$$

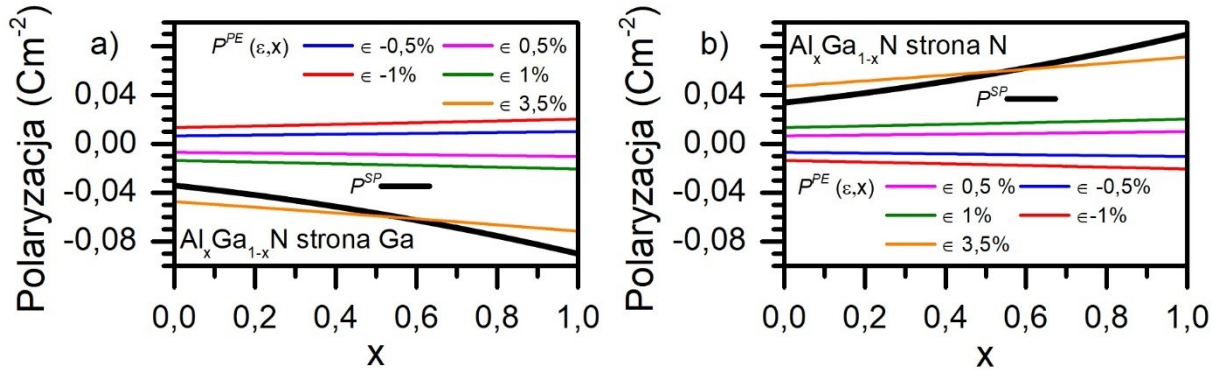
$$C_{33}(x) = (-32x + 405) \text{ GPa}. \quad (3.12)$$

Połączenie równań (3.8-3.12) pozwala sformułować kompleksową zależność łączącą polaryzację piezoelektryczną kryształu $Al_xGa_{1-x}N$ z jego naprężeniem ε_Y i składem x :

$$P^{PE}(\varepsilon_Y, x) = 2\varepsilon_Y\left(-0,11x - 0,49 - (0,73x + 0,73)\frac{5x+103}{-32x+405}\right). \quad (3.13)$$

Na rysunku 3.3 zaprezentowano zależność polaryzacji spontanicznej (3.3) i piezoelektrycznej (3.13) $Al_xGa_{1-x}N$ od zawartości aluminium dla kryształu wzrastanego stroną azotową oraz galową. Zależność polaryzacji piezoelektrycznej wykreślono dla kilku wartości naprężeń,

naprężenia ściskające oznaczono ujemną wartością współczynnika ϵ . Dla typowo spotykanych niewielkich wartości naprężeń mniejszych niż $\pm 1\%$, zmiany wartości polaryzacji piezoelektrycznej są nieznaczne, a jej wartość bezwzględna jest mniejsza od wartości polaryzacji spontanicznej. Dopiero dla dużych naprężeń rzędu $3,5\%$ wartości obu polaryzacji w kryształach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ stają się porównywalne. Pola wyindukowane przez polaryzację spontaniczną mogą osiągnąć wartość 3 MV/cm , zaś pola wyindukowane przez polaryzację piezoelektryczną są nieco mniejsze i osiągają natężenie 2 MV/cm [26].



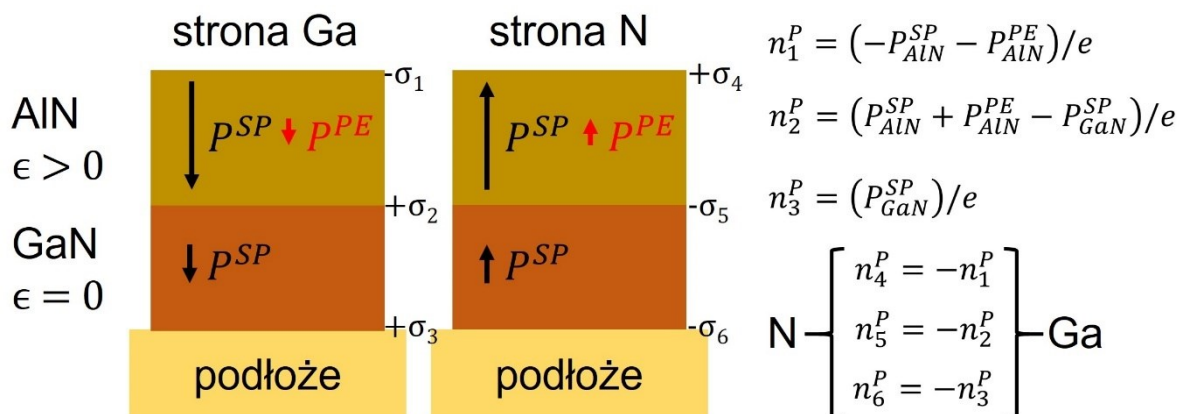
Rysunek 3.3, zależność polaryzacji w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ od zawartości aluminium w przypadku polaryzacji spontanicznej P^{SP} i polaryzacji piezoelektrycznej P^{PE} dla różnych wartości naprężenia dla struktur o polarności: a) galowej, b) azotowej.

Jednym ze skutków występowania polaryzacji jest pojawienie się na interfejsie pomiędzy materiałami o różnej polaryzacji ładunków polaryzacyjnych. Ich koncentracja n^P zależy od gęstości ładunków polaryzacyjnych σ , której wartość zależy od różnicy polaryzacji między górną (u) a dolną (d) warstwą. Zależność tę wyraża wzór:

$$n^P = \frac{\sigma}{q} = \frac{P_u^{\text{SP}} + P_d^{\text{SP}} + P_d^{\text{PE}} + P_u^{\text{PE}}}{q} \quad (3.14)$$

Koncentracja i znak wyindukowanych ładunków polaryzacyjnych zależą od polarności jej elementów składowych, naprężenia oraz kolejności. Na rysunku 3.4 został zaprezentowany przykład, w którym na zrelaksowanej warstwie GaN wzrastano naprężoną rozciągająco warstwę AlN. Rozpatrzono na nim dwa przypadki: struktur wzrastanych polaryzacją galową oraz azotową. W strukturach z naprężeniem rozciągającym, zwrot polaryzacji piezoelektrycznej jest zgodny ze zwrotem polaryzacji spontanicznej. Dla struktur tego typu zorientowanych o polarności galowej, zwroty wektorów polaryzacji są przeciwne w stosunku do kierunku wzrostu. Zgodne zwroty wektorów polaryzacji i kierunku wzrostu cechują struktury o polarności azotowej. W przypadku struktury GaN/AlN wzrastanej stroną galową

skutkuje to wyindukowaniem na interfejsie GaN/AlN obszaru o dodatniej gęstości ładunków polaryzacyjnych oraz ujemnie naładowanego obszaru na górnej powierzchni struktury i dodatnio naładowanego na powierzchni styku GaN z podłożem.



Rysunek 3.4. Schemat zwrotów wektorów polaryzacji spontanicznej (P^{SP}) i piezoelektrycznej (P^{PE}) w strukturach, w których na zrelaksowanym GaN wzrastano AlN naprężony rozciągająco. Osobno przedstawiono zwroty wektorów dla struktur wzrastanych stroną galową (Ga) i azotową (N). $+\sigma$ i $-\sigma$ oznaczają wyindukowane gęstości ładunków polaryzacyjnych. Po prawej stronie zaprezentowano wzory służące do obliczenia teoretycznej koncentracji ładunków polaryzacyjnych w strukturach.

W strukturze wzrastanej stroną azotową znaki wyindukowanych ładunków są przeciwne. Dla nienaprężonego GaN i AlN powierzchniowe koncentracje ujemnych ładunków polaryzacyjnych mogą osiągać wartości odpowiednio $2,12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ i $5,62 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [26]. Z uwagi na efekt ekranowania ładunki te będą przyciągały ładunki swobodne o przeciwnym znaku, co obniża ich koncentrację. Jedna z prac wykazała, że stopień ekranowania ładunków polaryzacyjnych w strukturze nanodrutów może być mniejszy niż w strukturach epitaksjalnych [98]. Kontrola stopnia ekranowania ładunków polaryzacyjnych umożliwiłaby konstrukcję opartych na nich urządzeń.

3.3. Zastosowania azotków

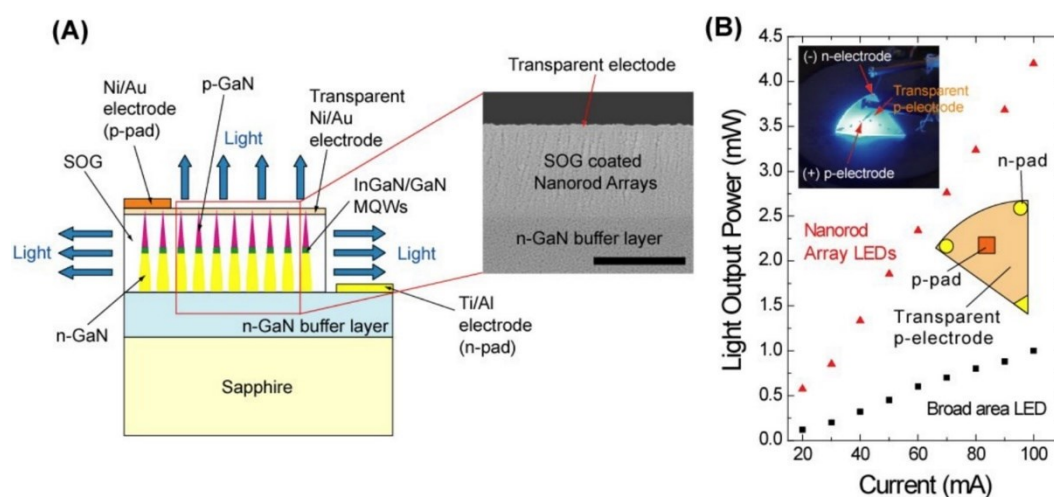
Głównym obszarem zastosowań struktur azotkowych są wspomniane już urządzenia optoelektroniczne: diody świecące, lasery oraz czujniki światła [21,99,100]. Ich działanie opiera się na wykorzystaniu szerokiej przerwy energetycznej azotku galu oraz możliwości strojenia jej wysokości w mieszanych kryształach azotków. Dodatkowe domieszkowanie

azotków na typ n za pomocą krzemu oraz na typ p za pomocą magnezu i wygrzewania pozwala wzrastać skomplikowane układy o zadanych właściwościach [101,102]. Heterostruktury na bazie AlGaIn/GaN cechują się występowaniem na interfejsie gazu dwuwymiarowego o wysokiej ruchliwości $2200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a ich napięcie przebicia sięga nawet 1900 V [103,104]. Układy te znalazły zastosowanie w konstrukcji tranzystorów do przetwarzania prądu o wysokim napięciu, w tym do zamiany prądu stałego na zmienny. Ich wykorzystanie może zwiększyć wydajność i stabilność pracy systemów fotowoltaicznych, samochodów elektrycznych oraz radarów. Trzy główne czynniki, które ograniczają wykorzystanie azotków to niedopasowanie sieciowe względem podłoża wzrostu, obecność defektów sieci oraz wysoki współczynnik załamania światła. Niedopasowanie stałych sieci GaN względem szafiru sięga 16%, co wymusza zastosowanie warstw buforowych w celu relaksacji naprężenia [105]. Inne materiały o mniejszym niedopasowaniu takie jak węgiel krzemu są drogie, bądź tak jak krzem, generują we wzrastających na nich azotkach dużą gęstość defektów [106]. Defekty punktowe i dyslokacje pogarszają właściwości azotków oraz skracają czas pracy opartych na nich urządzeń. Ponadto, z uwagi na wysoki współczynnik załamania światła, zaledwie 28% emitowanego w azotku światła jest wysyłane na zewnątrz [107]. Pozostałe 72% ulega wielokrotnemu wewnętrznemu odbiciu w strukturze azotku i w większości ulega absorpcji.

W celu poprawienia właściwości urządzeń azotkowych zaproponowano m.in. wytworzenie ich w formie nanodrutów. Z uwagi na mniejszy współczynnik wypełnienia ośrodka struktura nanodrutów cechuje się niższym współczynnikiem odbicia w porównaniu do warstwy epitaksjalnej [108]. Badania luminescencji nanodiody świecącej otrzymanej w wyniku litograficznego wytrawienia nanodrutów wykazały dwu i półkrotny wzrost intensywności luminescencji w porównaniu do referencyjnej struktury objętościowej. Podobnymi właściwościami co nanodrutu wytrawiane technikami litograficznymi cechują się nanodrutu wzrastane epitaksjalnie. Badania wykazały również zmniejszenie naprężenia oraz gęstości defektów we wzrastających nanodrutach w porównaniu do struktur objętościowych GaN [109]. Efekt ten został powiązany z relaksacją naprężenia podczas wzrostu i migracją dyslokacji na boki kryształu. Umożliwia on wzrost materiału o wysokiej jakości krystalograficznej. Nanodrutu GaN można wzrastać metodą osadzania z fazy gazowej za pomocą metalicznych zarodków, bądź techniką epitaksji z wiązek molekularnych bez użycia katalizatora [110,111]. W przypadku tej drugiej metody niedopasowanie sieciowe obu materiałów staje się zaletą, gdyż umożliwia wytworzenie zarodków wzrostu np. na krzemie o orientacji krystalograficznej (111). Kontrola temperatury wzrostu oraz stężenia prekursorów umożliwia dalszy wzrost zarodków

do formy nanodrutów o kontrolowanej gęstości ułożenia i rozkładzie wysokości [112,113]. Możliwy jest również wzrost heterostruktur z użyciem azotków oraz domieszkowanie nanodrutów. Nanodrutu GaN wzrastane na krzemie w większości cechują się polarnością azotową [114]. W przeciwieństwie do struktur epitaksjalnych, zmiana polarności w wyniku zmiany warunków wzrostu nie jest możliwa. Jednym ze sposobów na wzrost nanodrutów o polarności galowej jest użycie podłoża objętościowego GaN o polarności galowej, które jest pokryte maską litograficzną. Tam, gdzie podłoże nie jest pokryte maską możliwy jest epitaksjalny wzrost struktur o polarności takiej samej jak podłoża GaN i morfologii zadanej przez kształt maski litograficznej.

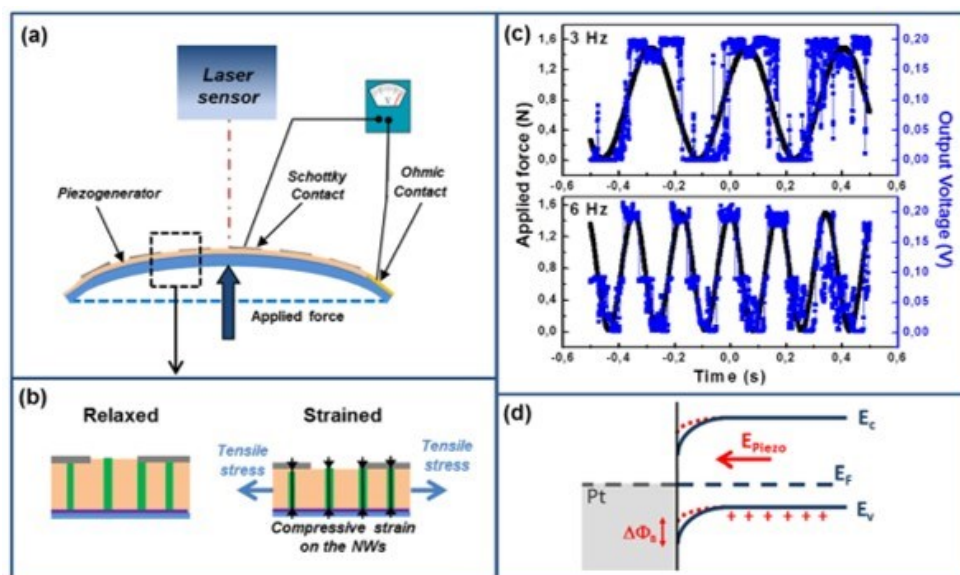
Struktury nanodrutów azotkowych znalazły zastosowanie m.in. w wytworzeniu pokazanych na rysunku 3.5 wydajnych diod świecących [115]. Ich wydajność świecenia, z uwagi na mniejszy współczynnik odbicia oraz niższą gęstość defektów struktury, jest czterokrotnie większa od referencyjnej struktury objętościowej (rysunek 3.5a).



Rysunek 3.5, a) schemat diody świecącej na bazie heterostruktur azotkowych wzrastanych w formie nanodrutów, b) zależność mocy wyświecanej przez diody (w formie nanodrutów oraz referencyjną diodę objętościową) w zależności od płynącego przez diodę prądu [115].

Z uwagi na dużą powierzchnię boczną, zaproponowano również wykorzystanie nanodrutów do konstrukcji detektorów zaadsorbowanych na nich gazów [116,117]. Ich dodatkową zaletą byłyby chemiczna i termiczna stabilność azotku galu. Możliwe jest również wykorzystanie nanodrutów do konstrukcji układów fonicznych, służących do generacji supercontinuum, czyli szerokiego widma wyświecanego światła [118]. Azotek galu cechuje się dużym przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową, zaś struktura nanodrutu efektywnie propaguje wygenerowane światło niczym falowód. Z uwagi na wydajną absorpcję, struktura nanodrutów

może także posłużyć jako czuły detektor ultrafioletu [119]. Innym ciekawym zastosowaniem nanodrutów GaN są zobrazowane na rysunku 3.6 piezogeneratory napięcia elektrycznego [98]. Badania struktury nanodrutów poddawanych naprężeniu wykazały możliwość wytworzenia w nich napięcia związanego ze wzrostem wartości polaryzacji piezoelektrycznej i indukcji ładunków polaryzacyjnych.



Rysunek 3.6, struktura piezogeneratora na bazie nanodrutów GaN: a) schemat układu do przykładania naprężenia, b) schemat rozkładu naprężenia w nanodrutach, c) zależność wygenerowanego napięcia od czasu eksperymentu oraz częstotliwości przykładanego naprężenia, d) schemat struktury pasmowej złącza nanodrut GaN/kontakt elektryczny [98].

Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości i działanie struktur elektrycznych na bazie nanodrutów są kontakty elektryczne. Z uwagi na geometrię struktury do połączenia tysięcy nanodrutów zaproponowano szereg rozwiązań takich jak: zalanie nanodrutów polimerem i naparowanie na nie metalu, posypanie nanodrutów GaN warstwą srebrnych nanodrutów, bądź wykorzystanie grafenu [98,108,115,119]. Właściwości złącza z GaN istotnie wpływają na właściwości heterostruktury, co w przypadku grafenu zostanie omówione w rozdziale 4.

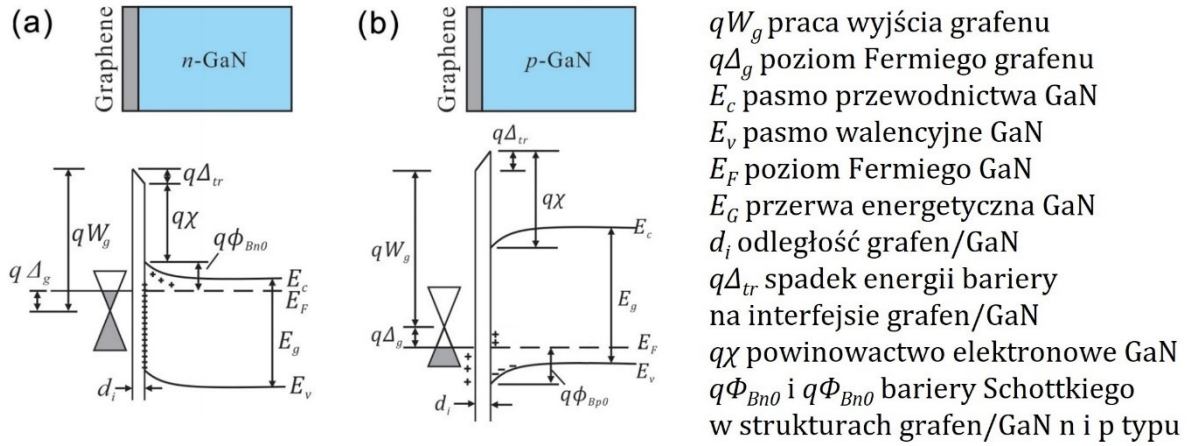
Rozdział 4 – Właściwości heterostruktur grafen/GaN

Złącze grafen/GaN, z uwagi na różnicę prac wyjścia między materiałami rzędu 0,5 eV, ma charakter diody Schottkiego [120]. Struktura ta jest ciekawa nie tylko z uwagi na możliwe zastosowania, ale również dla zbadania zjawisk fizycznych zachodzących na złączu pomiędzy półprzewodnikiem a materiałem dwuwymiarowym. Struktury grafenu na nanodrutach GaN mogą również posłużyć do zbadania wpływu morfologii podłoża GaN na właściwości grafenu. Szereg prób wzrostu grafenu na GaN metodami osadzania z fazy gazowej wykazało, że nie jest on optymalnym podłożem dla wzrostu grafenu [121–123]. W typowych warunkach dla wzrostu grafenu, czyli w temperaturze około 800°C i atmosferze wodorowej, powierzchnia GaN ulega degradacji, co pogarsza jakość krystaliczną wzrastanego grafenu [124]. Pomimo wielu lat badań i modyfikacji procesu wzrostu, grafen wzrastany na GaN cechuje się znacznie większą koncentracją defektów niż grafen wzrastany na miedzi [123,125]. Z tych powodów do wytworzenia heterostruktury grafen/GaN niezbędny jest transfer grafenu z innego podłoża [8]. Jest to dodatkowy czynnik wpływający na morfologię heterostruktury oraz na oddziaływania między tymi materiałami.

4.1. Struktura pasmowa diod grafen/GaN

Rysunek 4.1a przedstawia schemat struktury pasmowej złącza grafen/GaN dla GaN domieszkowanego na typ n. Schemat dla GaN domieszkowanego na typ p prezentuje rysunek 4.1b [126]. Z uwagi na wspomnianą wcześniej różnicę prac wyjścia ($\sim 0,5$ eV), na złączu pomiędzy grafenem a GaN tworzy się bariera potencjału, dzięki czemu przyjmuje ono charakter diody Schottkiego. W diodach Schottkiego metal/półprzewodnik, gęstość stanów w napyłonym metalu jest na tyle duża, że przesunięcia pasm energetycznych nie mają wpływu na wartość poziomu Fermiego metalu. Inaczej jest w przypadku grafenu. Z uwagi na jego niską gęstość stanów, energia Fermiego grafenu jest czuła na ułożenie pasm w półprzewodniku oraz na jego domieszkowanie [8]. W efekcie po utworzeniu złącza zachodzi efektywny transfer ładunku. Szereg prac teoretycznych i eksperymentalnych wykazał, że dla zerowego potencjału pomiędzy elementami złącza grafen/GaN poziom Fermiego grafenu zrównuje się z poziomem Fermiego GaN [120]. Dla GaN domieszkowanego na typ n lub p, transfer ładunku indukuje powstanie tego samego typu domieszkowania w grafenie. Pasma przewodnictwa i walencyjne GaN blisko

interfejsu ulegają wygięciu, w górę dla struktury domieszkowanej na typ n i w dół dla struktury domieszkowanej na typ p. Skutkuje to wzrostem gęstości ładunków w GaN blisko interfejsu.



Rysunek 4.1, schemat struktury pasmowej złącza grafen/GaN dla GaN: a) domieszkowanego na typ n, b) domieszkowanego na typ p. Z boku rysunku zawarto opis najważniejszych oznaczeń energii pasm oraz energii Fermiego grafenu i GaN [126].

Charakterystykę działania układu determinuje wysokość bariery Schottkiego. W grafenie na GaN typu n wyraża się ona równaniem [126]:

$$q\phi_{Bn0} = qW_g - q\chi - q\Delta_g - q\Delta_{tr}, \quad (4.1)$$

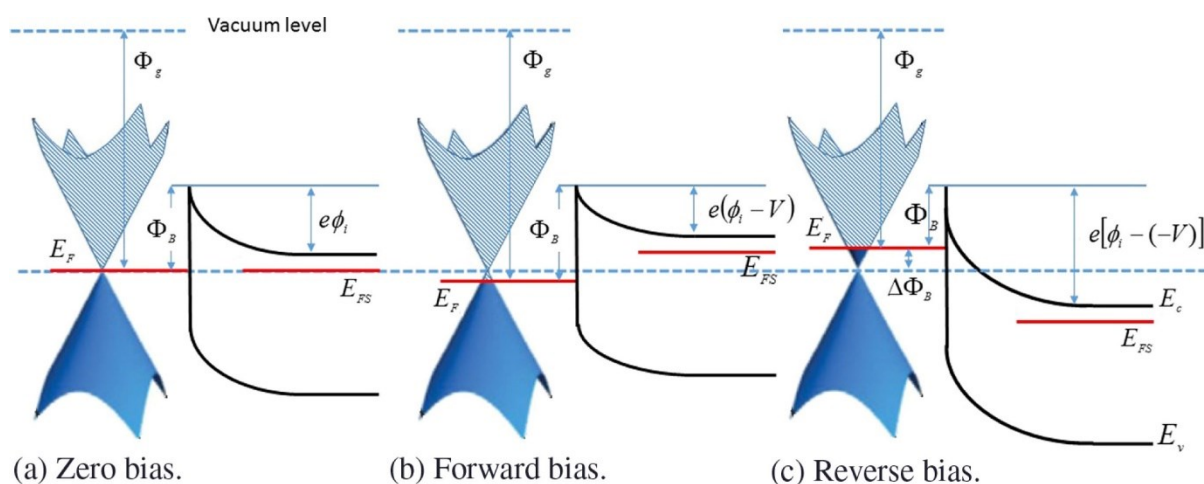
w którym qW_g to energia pracy wyjścia z grafenu, $q\chi$ to energia powinowactwa elektronów GaN, $q\Delta_g$ to poziom Fermiego GaN zaś $q\Delta_{tr}$ to spadek energii bariery na odcinku między grafenem a GaN. Wartość tego ostatniego parametru można obliczyć z prawa Gaussa. Zależy ona od koncentracji grafenu n , odległości grafen/GaN d_i , stałej dielektrycznej próżni ϵ_0 , a także stałej dielektrycznej interfejsu grafen/GaN ϵ_i (jej wartość wynosząca 5,7 została wyznaczona eksperymentalnie [127]). Wyraża się wzorem:

$$\Delta_{tr} = -\frac{qnd_i}{\epsilon_0\epsilon_i}. \quad (4.2)$$

W równaniu opisującym wysokość bariery Schottkiego pomiędzy grafenem a GaN domieszkowanym na typ p, poza wymienionymi parametrami pojawia się również parametr E_g określający wysokość przerwy energetycznej GaN:

$$q\phi_{Bp0} = \frac{E_g}{q} + q\chi - qW_g - q\Delta_g - q\Delta_{tr}. \quad (4.3)$$

Analiza równań (4.1-4.3) pokazuje, że wysokość bariery Schottkiego zależy od szeregu parametrów. Jedną z konsekwencji jest występowanie zależności wysokości poziomu domieszkowania grafenu od poziomu domieszkowania GaN. W przypadku struktur grafenu na GaN o niewielkim domieszkowaniu, transfer ładunku może być ograniczony do minimum [128]. Wartość spadku energii bariery na interfejsie zależy natomiast od odległości między grafenem a GaN oraz od stałej przenikalności dielektrycznej obszaru bariery. W przypadku rozpatrywania rzeczywistych struktur grafen/GaN, wpływ na te trzy parametry ma również proces wzrostu grafenu oraz jego transfer na GaN. Szereg badań wykazał, że grafen przekładany z miedzi na inne podłoża poprzez kontakt z zaadsorbowaną wodą i tlenem zyskuje domieszkowanie na typ p, co wpływa na wysokość poziomu Fermiego grafenu na złączu [129,130]. Ilość fałd w położonym grafenie, temperatura wygrzewania próbki oraz czystość interfejsu wpływają z kolei na jego grubość oraz stałą dielektryczną. Te wszystkie czynniki sprawiają, że raportowana wysokość bariery Schottkiego w diodach grafen/GaN waha się od 0,33 eV do 0,9 eV [127,131]. Ze względu na obecność ekranowania, ładunki polaryzacyjne nie odgrywają dużej roli w kształcie struktury pasmowej omawianej diody.



Rysunek 4.2, schemat zmiany położenia poziomów energetycznych oraz poziomów Fermiego grafenu i GaN (domieszkowanego na typ n) dla napięć: a) 0 V, b) napięcia przewodzenia, c) napięcia w kierunku zaporowym [120].

Po przyłożeniu do złącza napięcia przewodzenia (w konwencji: kontakt + to grafen, kontakt – to GaN), wysokość bariery Schottkiego ulega zmniejszeniu względem stanu dla zerowego napięcia, co obrazuje rysunek 4.2 [120]. Energia powinowactwa elektronów GaN również maleje, podobnie jak stopień wygięcia pasm GaN przy interfejsie. Z tych powodów natężenie prądu płynącego przez diodę ulega zwiększeniu. Ponadto poziom Fermiego grafenu ulega obniżeniu. Po przyłożeniu napięcia w kierunku zaporowym, wartość bariery Schottkiego

zwiększa się. Wygięcie pasm GaN oraz energia powinowactwa elektronów również rosną. W konsekwencji poziom Fermiego grafenu rośnie. Pomiary diody Schottkiego grafen/n-GaN wykazały, że przyłożenie do grafenu napięcia 10 V prowadzi do wzrostu jego poziomu Fermiego o około 0,4 eV w porównaniu do napięcia 0 V [8].

Ewolucja poziomu Fermiego grafenu w funkcji przykładanego napięcia ma istotny wpływ na natężenie płynącego przez diodę Schottkiego prądu. Z tego powodu, równanie opisujące gęstość prądu (J_{MS}) w funkcji napięcia V na złączu metal-półprzewodnik ulega modyfikacji o dodatkowy czynnik (ΔE_F), odpowiadający za obniżenie wysokości bariery Schottkiego wskutek indukowanego napięciem domieszkowania grafenu [8] i przyjmuje postać:

$$J_{MS}(V) = A^* T^2 e^{-\frac{\phi_B - \Delta E_F(V)}{k_B T}} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right), \quad (4.4)$$

gdzie A^* to stała Richardsona, T to temperatura a ϕ_B to wysokość bariery Schottkiego. Wartość stałej Richardsona zależy od masy efektywnej materiału m^* i wyraża się wzorem:

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3}. \quad (4.5)$$

Analiza wzoru (4.4) pokazuje, że wraz ze wzrostem napięcia w kierunku zaporowym, gęstość prądu będzie dodatkowo rosła wskutek zmiany domieszkowania grafenu. Analiza danych eksperymentalnych wykazała, że przybliżenie to nie opisuje dobrze przepływu prądu dla napięć przykładanych w kierunku przewodzenia [8,120]. Zjawiska fizyczne odpowiedzialne za przepływ prądu diody w kierunku przewodzenia są skomplikowane. Ponadto w grę wchodzi również efekt wzrostu temperatury wskutek grzania struktury przez prąd o coraz większym natężeniu. Zaproponowano jeden model przepływu prądu przez diodę Schottkiego grafen/krzem, który z dobrą dokładnością opisywał przepływ prądu w całym zakresie przykładanych napięć [132]. Postulowano w nim opis przepływu prądu I od przykładanego na diodę grafen/półprzewodnik napięcia V za pomocą sumy równań Schottkiego dwóch diod. Jednej w kierunku przewodzenia oraz drugiej w kierunku zaporowym. Został on sformułowany w postaci równania uwikłanego:

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{V - R_s I}{m k_B T}} - 1 \right) - I_0 \left(e^{-\frac{(V - R_s I)\gamma}{k_B T}} - 1 \right), \quad (4.6)$$

gdzie R_s to opór zastępczy diody. W równaniu (4.6) pojawiają się jeszcze dwa współczynniki m i γ będące współczynnikami idealności (ang. *ideality factors*) charakteryzującymi obie

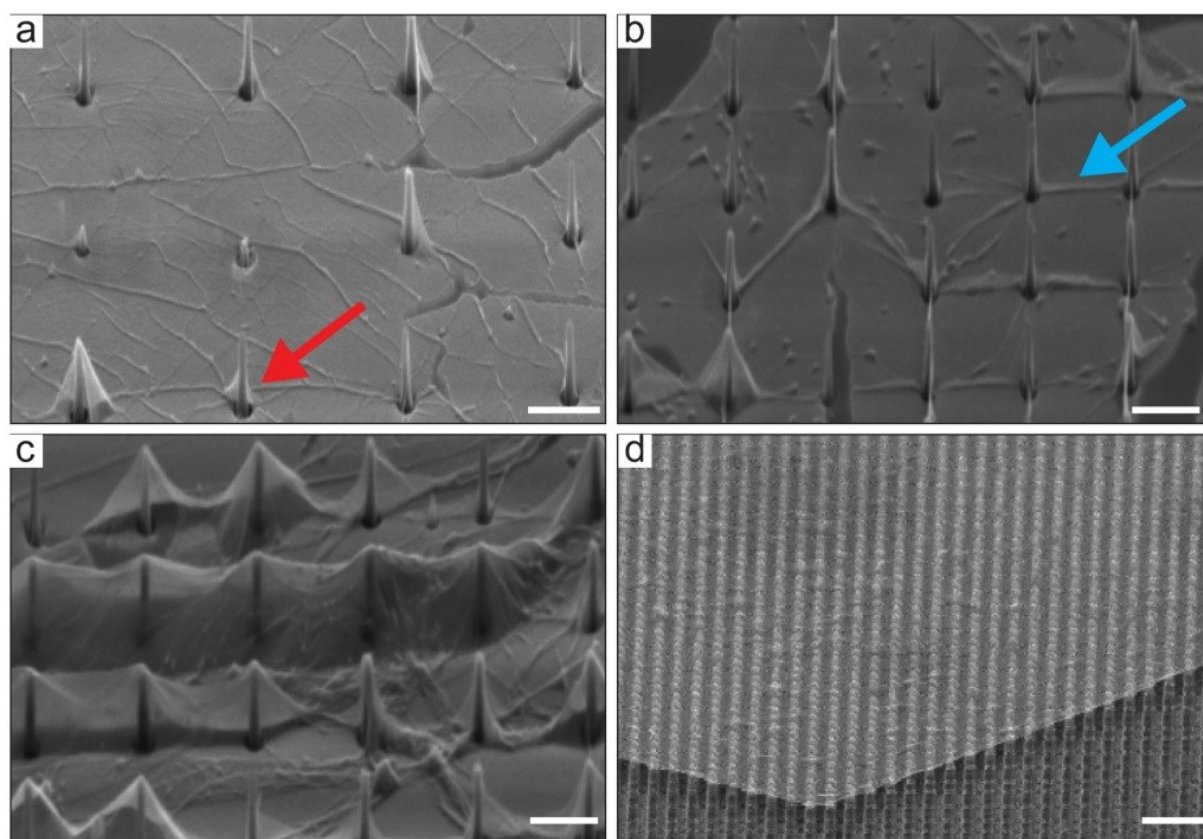
diody. Pomimo dobrego odwzorowania wyników eksperymentalnych równanie (4.6) z uwagi na swoją postać jest trudne w analizie. Pokazuje jednak, że uwzględnienie szeregu oddziaływań na złączu grafen, półprzewodnik i stworzenie opisującego go modelu jest możliwe.

4.2. Struktura grafenu na nanodrutach GaN

W odróżnieniu od struktury grafenu na podłożach epitaksjalnych grafen na nanodrutach cechuje się silnie niejednorodnym naprężeniem. Z uwagi na adhezję do podłoża grafen stykający się z czubkami nanodrutów cechuje się naprężeniem ściskającym [133]. Ze względu na swoją elastyczność grafen zawieszony pomiędzy punktami podparcia ulega rozciągnięciu, w wyniku czego na jego powierzchni tworzą się zmarszczki [28]. Charakteryzują się one niewielkim promieniem krzywizny. Dobrą analogią opisującą zachowanie grafenu na słupkach jest zachowanie płachty namiotowej rozpostartej na tyczkach. Ilustrują to również prezentowane na rysunku 4.3 zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego grafenu przekładanego na krzemowe słupki o różnej odległości pomiędzy zakończeniami [28]. Jeśli punkty podparcia są rozłożone bardzo daleko od siebie, grafen potrafi oblepić boki słupków i zetknąć się z podłożem. Wtedy zmarszczki tworzą się jedynie w pobliżu słupków (rysunek 4.3a, czerwona strzałka). Analiza morfologii grafenu w funkcji odległości pomiędzy krzemowymi słupkami pokazała, że wraz ze wzrostem gęstości ułożenia słupków na powierzchni grafen ulega odklejeniu od podłoża, zaś zmarszczki zaczynają łączyć sąsiednie punkty podparcia (rysunek 4.3b-d, niebieska strzałka na rysunku 4.3b). Ze względu na efekt Poissona, naprężenie rozciągające na zmarszczce indukuje generację naprężenia ściskającego wokół niej. Swobodnie zawieszony grafen pomiędzy zmarszczkami ulega relaksacji. Zmniejszenie się odległości pomiędzy punktami podparcia wpływa również na obniżenie stopnia nierówności grafenu, a co za tym idzie gradientu naprężenia obecnego w próbce.

Na powierzchni grafenu mogą również pojawić się fałdy, których promień krzywizny w odróżnieniu od zmarszczek jest dużo większy (rysunek 4.3a). Jednym z ich źródeł jest zawinięcie się powierzchni grafenu podczas procesu przekładania. Drugim jest generacja fałd w wyniku procesu wzrostu grafenu na materiale polikrystalicznym [134]. Z uwagi na różną wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej miedzi ($1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i grafenu ($-7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) powierzchnia grafenu wzrastanego na miedzi po wystudzeniu ulega sfałdowaniu na granicach ziaren miedzi. Zrosty ziaren grafenu o różnej orientacji krystalograficznej również są odpowiedzialne za powstawanie fałd. Obecność fałd i zmarszczek grafenu istotnie wpływają

na właściwości grafenu obniżając ruchliwość nośników [134]. Obecność lokalnego gradientu naprężenia może także posłużyć do generacji pól pseudomagnetycznych oraz do zmiany lokalnej struktury elektronowej grafenu [65,66,135]. Możliwości te zostaną przebadane w rozdziałach 7 i 8 rozprawy.



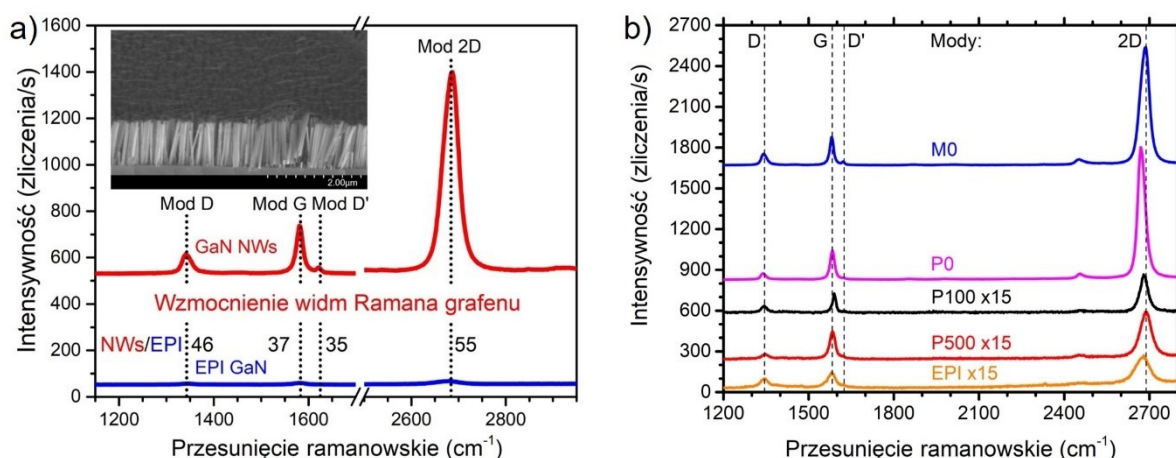
Rysunek 4.3, zależność topografii grafenu od odległości pomiędzy podpierającymi go słupkami z krzemu dla odległości: a) 2,3 μm , b) 1,5 μm , b) 1,4 μm , b) 0,25 μm . Biała linia na każdym z rysunków oznacza skalę 2 μm , a strzałki zmarszczki powstające wokół słupka (czerwona) oraz pomiędzy słupkami (niebieska) [28].

Wykonane w ramach mojej pracy magisterskiej badania wpływu morfologii podłoża nanodrutów GaN na naprężenie i koncentrację ładunków w przełożonej z miedzi monowarstwie grafenu pokazały, że dwa parametry odgrywają istotną rolę [27,136]. Są to: średnia różnica wysokości pomiędzy najniższymi a najwyższymi nanodrutami oraz średnia gęstość rozłożenia na podłożu nanodrutów stykających się z grafenem. Grafen na nanodrutach o równej wysokości i średniej gęstości rozłożenia 140 nanodrutów/ μm^2 cechuje się niewielką amplitudą lokalnych zmian wysokości rzędu 30 nm. Wyznaczona na podstawie danych ramanowskich średnia wartość naprężenia rozciągającego osiąga wartość 0,07%. Grafen na nanodrutach różniących się wysokościami o 100 nm i o gęstości rozłożenia wszystkich nanodrutów 400

nanodrutów/ μm^2 cechuje się większą amplitudą lokalnych zmian wysokości rzędu 60 nm. Styka się on z większością nanodrutów w próbce, zaś jego naprężenie ma charakter ściskający i osiąga wartość 0,07%. Grafen na nanodrutach różniących się wysokościami o 500 nm styka się jedynie z czubkami najwyższych z nich. Gęstość punktów podparcia wynosi 20 nanodrutów/ μm^2 zaś jego naprężenie również ma charakter ściskający i osiąga wartość 0,2%. Zatem, gęstość rozłożenia na podłożu punktów podparcia grafenu oraz zmiany odległości pomiędzy nimi, istotnie wpływają na amplitudę lokalnych zmian wysokości powierzchni grafenu oraz na wartość jego naprężenia. Efekt ściskania grafenu może być związany z rozkładem naprężenia wokół zmarszczek. Z uwagi na niską rozdzielczość spektroskopii optycznej, trudno jest przypisać wartość naprężenia konkretnym obszarom na powierzchni próbki. Ponadto obniżenie procenta powierzchni grafenu podpartego nanodrutami obniża koncentrację jego ładunków [27,136]. Obserwowane jest również wystąpienie lokalnej modulacji koncentracji na powierzchni grafenu, która jest najbardziej wyraźna w grafenie na nanodrutach o równej wysokości. Efekty te są związane z tworzeniem się lokalnej diody Schottkiego i transferem ładunku. Jak zostało wspomniane w poprzednim podrozdziale, grafen przekładany z miedzi cechuje się domieszkowaniem na typ p. Transfer ładunku z podłoża może nastąpić tylko w obszarach styku grafenu z nanodrutami. W związku z obniżeniem stopnia ekranowania w strukturze nanodrutów, w grę wchodzi również oddziaływanie z ładunkami polaryzacyjnymi. Oddziaływanie z ładunkami zgromadzonymi na szczytach nanodrutów pozwala wytłumaczyć zarówno efekt zmiany średniej wartości koncentracji ładunków jak i obserwowanej modulacji koncentracji w miejscu styku grafenu z nanodrutami. Podany przykład pokazuje, że morfologia podłoża grafenu istotnie wpływa na jego lokalne naprężenie oraz zmianę koncentracji ładunków.

Trzecim efektem powiązanim z oddziaływaniem między grafenem a nanodrutami GaN jest zbadany przeze mnie efekt wzmocnienia intensywności widm rozpraszania ramanowskiego, co obrazuje rysunek 4.4a [25]. W porównaniu do monowarstwy grafenu na epitaksjalnym GaN, intensywność widm Ramana grafenu na nanodrutach jest wzmocniona więcej niż o rząd wielkości. Badania grafenu na nanodrutach różniących się średnimi różnicami wysokości pomiędzy najniższymi a najwyższymi nanodrutami pokazały, że efekt ten występuje jedynie w grafenie na nanodrutach o równej wysokości (rysunek 4.4b). Intensywność widm grafenu na nanodrutach o większych różnicach pomiędzy wysokościami najwyższych i najniższych nanodrutów jest na poziomie intensywności grafenu na epitaksjalnym GaN. Efekt ten nie jest związany z interferencją światła, ponieważ linia lasera znajduje się w minimum

sygnału odbicia światła od próbek [27]. Grafen na równych nanodrutach cechuje się również lokalną i niewielką modulacją koncentracji.

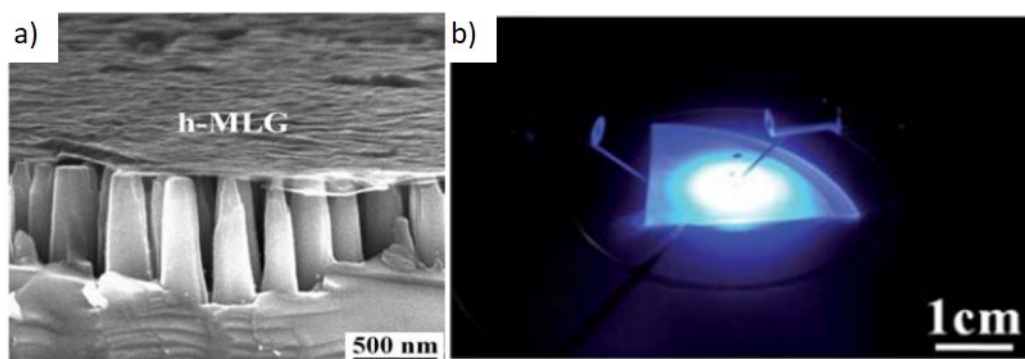


Rysunek 4.4, widma Ramana monowarstwy grafenu na podłożach nanodrutów GaN i epitaksjalnym GaN: a) porównanie intensywności reprezentatywnego widma Ramana grafenu na nanodrutach GaN (NWs) o równej wysokości w porównaniu do widma grafenu na epitaksjalnym GaN (EPI), b) porównanie intensywności widm grafenu na nanodrutach GaN: o równej wysokości (M0, P0), o średnich różnicach wysokości pomiędzy nanodrutami wynoszącymi 100 nm (P100), 500 nm (P500), epitaksjalnego GaN (EPI). W podpunkcie b) intensywność widm P100, P500 i EPI została przemnożona 15 krotnie aby uwidocznić różnice w ich intensywności w porównaniu do próbek M0 i P0 [25,27].

Przeprowadzone pomiary pozwoliły wysnuć hipotezę, że za ten efekt może być odpowiedzialne oddziaływanie z ładunkami zgromadzonymi na szczytach nanodrutów. Zaobserwowane zjawisko wzmocnienia byłoby analogią efektu SERS, tj. wzmocnionego powierzchniowo rozpraszania ramanowskiego [137]. W przypadku grafenu na nanodrutach GaN w grę mogą wchodzić dwa mechanizmy SERS. W przypadku mechanizmu elektromagnetycznego, oddziaływanie z polem elektrycznym wyindukowanym przez ładunki polaryzacyjne miałyby prowadzić do wzmocnienia intensywności widm. W przypadku mechanizmu chemicznego, za wzmocnienie odpowiedzialny byłby transfer ładunków z nanodrutów do grafenu. Badania przeprowadzone w ramach mojej pracy magisterskiej sugerują, że większa nierówność powierzchni grafenu może wygaszać modulację koncentracji, co może prowadzić do obniżenia intensywności widm. Uzyskane wcześniej wyniki nie pozwoliły jednoznacznie określić, który z mechanizmów SERS jest bardziej prawdopodobny w grafenie na nanodrutach GaN.

4.3. Zastosowania diod grafen/GaN

Zastosowanie heterostruktur grafen/nanodrutu GaN może usprawnić działanie rozwijanych już wcześniej struktur azotkowych. Grafen ma cechy umożliwiające wykonanie z niego przezroczystego kontaktu elektrycznego do diod świecących na bazie nanodrutów GaN. Przykład tego typu diody prezentuje rysunek 4.5a. Taka struktura cechuje się połączeniem właściwości obu materiałów: niską absorpcją światła i opornością grafenu oraz obniżonym współczynnikiem odbicia struktury nanodrutów GaN [108]. Konstrukcja tego typu umożliwiła zwiększenie intensywności emitowanego światła w porównaniu do warstwy epitaksjalnej (rysunek 4.5b). Zbadano również, że wielowarstwowy grafen cechował się dwukrotnie niższym oporem elektrycznym od monowarstwy. Zastosowanie kilku warstw grafenu pozwala uzyskać nieco grubsza, ale wytrzymalszą elektrodę cechującą się mniejszą liczbą pęknięć w porównaniu do monowarstwy grafenu. Podobna struktura została wykorzystana do stworzenia wydajnego czujnika ultrafioletu [23]. Innym przykładem jest układ do katalitycznego rozkładu wody, w którym do zwiększenia wydajności reakcji wykorzystano efekt transferu ładunku z GaN do grafenu [138]. Elektroda grafenowa pośredniczyła w przekazie ładunku oraz chroniła nanodrutu GaN przed reakcją z elektrolitem. Zwiększyło to zarówno efektywność procesu jak i trwałość układu.



Rysunek 4.5, dioda świecąca na bazie elektrody grafenowej i nanodrutów GaN, a) wykonane pod kątem zdjęcie SEM struktury diody, b) świecenie diody [108].

Strukturę grafenu na nanodrutach GaN można również z powodzeniem wykorzystać do dalszych badań oddziaływania pomiędzy niskowymiarowymi materiałami. Analizowany efekt wzmocnienia widm Ramana grafenu na podłożu z nanodrutów GaN można wykorzystać do zbierania sygnału ramanowskiego grafenu w krótszym czasie niż z innych podłoży. Usprawnia to przeprowadzenie pomiarów ramanowskich grafenu na nanodrutach o różnym składzie. Badania natury efektu wzmocnienia widm grafenu na nanodrutach zostaną omówione szerzej

w rozdziale 6 rozprawy. Zaletą podłoża nanodrutów jest także możliwość kontrolowanego wprowadzenia zaburzenia w postaci lokalnych zmian naprężenia i koncentracji ładunków. Zależny od morfologii nanodrutów GaN gradient naprężenia może posłużyć do indukcji lokalnych pól pseudomagnetycznych i badania związanych z nim zjawisk, co zostanie omówione w rozdziałach 7 i 8. Koncentracja ładunków może z kolei zostać zmieniona poprzez przyłożenie do diody grafen/GaN napięcia i bramkowanie grafenu. Taka struktura lokalnie bramkowanego grafenu jest ciekawa zarówno z uwagi na możliwość sterowania intensywnością widm, jak i z uwagi na zastosowania do konstrukcji czujników. Ponadto swobodnie zawieszony grafen pod wpływem pola elektrycznego może ulec odkształceniu. Umożliwiłoby to zastosowanie tego typu struktury do konstrukcji nanorezonatorów. Temat lokalnego bramkowania i powiązane z nim zjawiska zostaną szerzej omówione w rozdziale 9.

Rozdział 5 – Metodologia badań

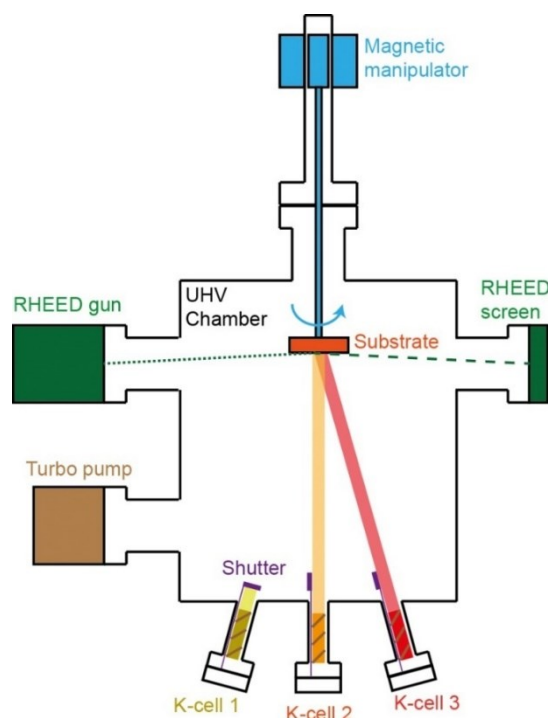
Zbadanie oddziaływań pomiędzy grafenem a podłożem nanodrutów w pierwszej kolejności wymagało wytworzenia wysokiej jakości próbek. Technologie wzrostu struktur półprzewodnikowych, metalicznych oraz grafenu są rozwijane od wielu lat. Dzięki temu wytwarzane materiały cechują się niską gęstością defektów oraz wysoką czystością. Kluczowy dla wytworzenia próbek jest proces przekładania grafenu z miedzi na docelowe podłoże tak, aby pozostał czysty i nie pękał podczas transferu. Drugim ważnym czynnikiem jest dobór technik eksperymentalnych do mikroskopowej i spektroskopowej charakteryzacji próbek. Z uwagi na nanometrowe rozmiary detali powierzchni oraz elastyczność zawieszanej membrany grafenowej, uwzględnienie oddziaływania układu pomiarowego z próbką jest niezbędne do poprawnej interpretacji uzyskiwanych wyników.

5.1. Metody wytwarzania badanych materiałów

5.1.1. Wzrost nanodrutów GaN

Wzrost nanodrutów GaN został przeprowadzony w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w grupie badawczej pod kierownictwem prof. dr hab. Zbigniewa Żytkiewicza. Do ich wytworzenia wykorzystano technikę epitaksji z wiązek molekularnych wspomaganą plazmą PAMBE (ang. *plasma assisted molecular beam epitaxy*) [111,113,139]. Wzrost odbywał się w komorze MBE w warunkach wysokiej próżni, jej schemat przedstawiono na rysunku 5.1. W komorze znajdują się: umocowane na obrotowym ramieniu podłoże wzrostu, komórki efuzyjne a także układ do pomiaru dyfrakcji odbiciowej wysokoenergetycznych elektronów RHEED (ang. *reflection high energy electron diffraction*). Komórki efuzyjne zawierają pierwiastki stałe, które po ogrzaniu ulegają sublimacji i przelatują przez komorę, po czym osadzają się na podłożu i ulegają kondensacji. Jako źródło pierwiastków gazowych stosuje się zjonizowaną plazmę. Kontrola temperatury komórki efuzyjnej oraz sterowanie otwieraniem i zamykaniem jej przesłony wpływa na tempo wzrostu oraz pozwala na sekwencyjny wzrost materiałów. RHEED z kolei umożliwia charakteryzację wzrastanego materiału pod kątem grubości oraz stopnia pokrycia podłoża podczas wzrostu. Jednorodność wzrostu wytwarzanego materiału zapewnia również obrót podłoża wzrostu. Wzrost półprzewodników techniką PAMBE pozwala uzyskać struktury o niskiej gęstości defektów, których morfologię można kontrolować zmianą wielu parametrów. Wadą MBE jest

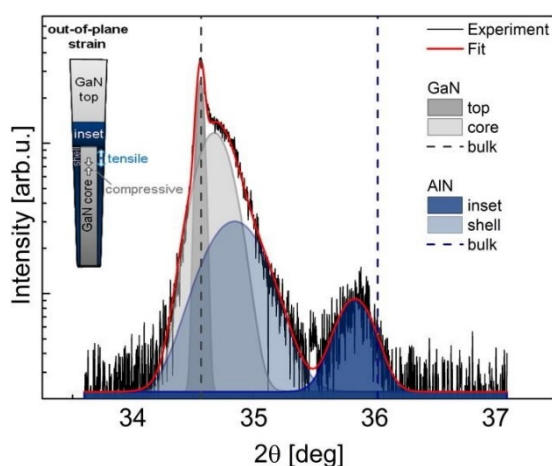
konieczność stosowania wysokiej próżni, która jest niezbędna do zapewnienia długiej średniej drogi swobodnej atomów.



Rysunek 5.1, schemat urządzenia MBE z zaznaczoną komorą wzrostu, podłożem, komórkami efuzyjnymi (K-cells) i układem RHEED, źródło Zeljkovic Lab, Boston College, pobrano 11.10.21.

Wzrost nanodrutów przeprowadzono w urządzeniu PAMBE Riber Compact 21 wyposażonym w komórki efuzyjne z galem, aluminium oraz w źródło plazmy azotowej firmy Addon. Do wzrostu wszystkich nanodrutów wykorzystano podłoża z domieszkowanego krzemu o orientacji (111). Wzrost był prowadzony bez użycia katalizatora dla dwóch grup próbek. W ramach pierwszej z nich, wykonano 8 próbek podłoży nanodrutów GaN o niemal równej wysokości. Były zakończone $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o różnej zawartości aluminium. Końcówki miały długość 100 nm, a zakładana zawartość procentowa aluminium względem azotu wynosiła w nich 0%, 3%, 10%, 15%, 25%, 50%, 75% i 100%. Próbki z tej serii otrzymały nazwy Al_x , gdzie x to procentowa zawartość aluminium względem azotu. Posłużyły do wykonania prezentowanych w rozdziale 6 badań określenia mechanizmu wzmocnienia widm Ramana grafenu. Użyto ich także do prezentowanych w podrozdziale 8.1 pomiarów wpływu podłoża na rozpraszanie ładunków w grafenie. Proces wzrostu rozpoczęto od trwającego przez 30 minut azotowania podłoża. Odbywało się ono w temperaturze 850°C przy tempie osadzania azotu 6 nm/min. W wyniku tego procesu na podłożu została wytworzona cienka warstwa azotku

krzemu o znacznej chropowatości. Utworzone w ten sposób zaczątki wzrostu zostały następnie ochłodzone do temperatury 760°C, po czym otwarto źródło galu o tempie osadzania 3,9 nm/min. Przez 120 minut trwał wzrost nanodrutów GaN. Następnie obniżono przepływ galu i otwarto przepływ aluminium. Poprzez kontrolę stosunku strumienia galu w stosunku do strumienia aluminium wytworzono długie na 100 nm końcówki nanodrutów o różnej zawartości aluminium. Skład uzyskanych końcówek został pozytywnie zweryfikowany za pomocą pomiarów spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDX (ang. *energy – dispersive X-ray spectroscopy*). Pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (ang. *scanning electron microscopy*) wykazały, że średnica otrzymanych nanodrutów wynosi średnio 40 nm, a gęstość rozłożenia na podłożu wynosi 140 nanodrutów/ μm^2 . Zdjęcia SEM próbek wraz z ich analizą zostały zamieszczone w rozdziale 6. Nanodruły wzrastane techniką MBE cechują się przeważnie polarnością azotową [114]. Inne badania heteronanodrutów tego typu wykazały, że w trakcie wzrostu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wokół nanodrutu GaN tworzy się dodatkowa otoczka [139]. Jest ona efektem mniejszej termicznej ruchliwości atomów aluminium względem galu, co skutkuje dodatkowym pogrubieniem nanodrutu podczas wzrostu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Cechuje się grubością kilku nanometrów, zawiera więcej aluminium niż szczyt nanodrutu i jest bardzo silnie naprężona. Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej dla nanodrutu GaN, z przekładką AlN i końcówką GaN obrazuje rysunek 5.2. Właściwości otoczki nie wpływają bezpośrednio na naprężenie i skład zakończenia nanodrutu. Dają wkład do sygnału dyfrakcyjnego, przez co obecność otoczki musi być uwzględniona podczas analizy zmian stałych sieci struktury.



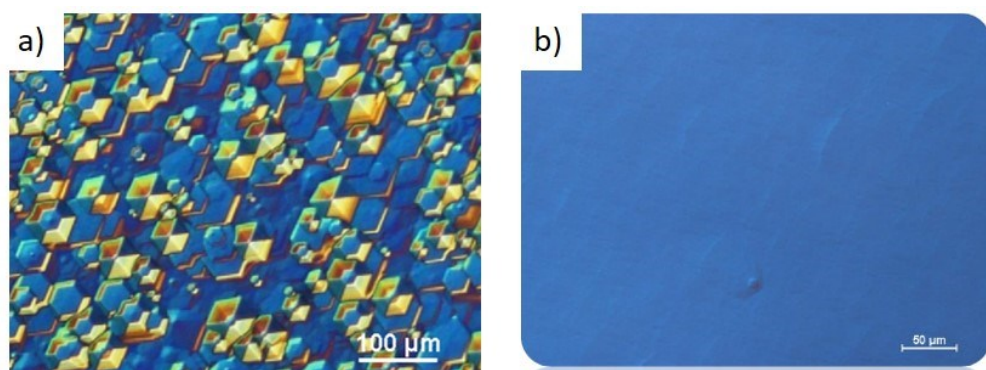
Rysunek 5.2, sygnał dyfrakcji rentgenowskiej nanodrutu GaN z przekładką AlN, w sygnale dyfrakcji pojawiają się 4 komponenty: podstawa GaN, przekładka AlN, otoczka AlN i szczyt GaN. Pomiary wykazują obecność silnego naprężenia otoczki AlN [139].

W ramach drugiej grupy badanych nanodrutów, wytworzono dwa podłoża nanodrutów GaN różniące się średnimi rozrzutami wysokości pomiędzy wysokimi i niskimi nanodrutami w próbce. Razem z próbką Al0 posłużyły one za podłoża do badań określających wpływ morfologii nanodrutów na rozkład naprężenia grafenu w nanoskali (rozdział 7). Użyto ich również do wykonania prezentowanych w rozdziale 8 bezkontaktowych pomiarów transportowych. W pierwszej z próbek gęstość wszystkich nanodrutów GaN sięga 400 nanodrutów/ μm^2 a średnia różnica wysokości pomiędzy nanodrutami wynosi 100 nm. W drugiej próbce parametry te wynoszą odpowiednio 100 nanodrutów/ μm^2 i 500 nm. Do ich wytworzenia wykorzystano fakt, że zarodki nanodrutów w początkowej fazie wzrostu tworzą się daleko od siebie. Kiedy nieco urosną, na powierzchni tworzą się nowe zarodki nanodrutów, które z opóźnieniem osiągają wysokość pozostałych nanodrutów. Kontrola temperatury, czasu wzrostu oraz strumienia przepływu galu i azotu pozwala sterować wzrostem zarodków, a w konsekwencji rozrzutem wysokości nanodrutów oraz gęstością ich rozłożenia na podłożu [111,113,140]. W wyniku zmniejszenia tempa osadzania galu do 0,6 nm/min, po 250 minutach wzrostu wytworzono próbkę nanodrutów różniących się wysokością średnio o 100 nm. W wyniku wydłużenia czasu wzrostu do 540 minut wytworzono próbkę, w której różnice wysokości pomiędzy nanodrutami sięgały 500 nm. Zdjęcia SEM nanodrutów wraz z dokładną analizą ich morfologii oraz topografii przełożonych na nie dwóch warstw grafenu zawarto w rozdziale 7. Pokazały one, że najważniejszym czynnikiem wpływającym na morfologię wielowarstwy grafenu okazała się średnia odległość pomiędzy jej punktami podparcia (*id*). Z tego powodu podłoża nanodrutów różniących się średnimi wysokościami pomiędzy najwyższymi a najniższymi nanodrutami w próbce o 100 i 500 nm nazwano odpowiednio NWs150 i NWs290. W tej konwencji podłoże czystych nanodrutów GaN (Al0) otrzymało również nazwę NWs90.

5.1.2. Wzrost podłoży GaN i wytworzenie słupków GaN

W celu uzyskania wyników referencyjnych przeprowadzono także szereg badań grafenu przekładanego na objętościowy GaN. Dwie próbki objętościowego GaN zostały wytworzone za pomocą epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOCVD (ang. *metalorganic chemical vapour deposition*). Wzrost techniką MOCVD polega na wprowadzeniu do rozgrzanej komory prekursorów wzrastanego materiału oraz gazu nośnego [141]. W wyniku zachodzącej reakcji chemicznej na podłożu zachodzi epitaksjalny wzrost materiału, a gaz nośny usuwa z komory reakcyjnej lotne produkty reakcji. Kontrola temperatury procesu wzrostu,

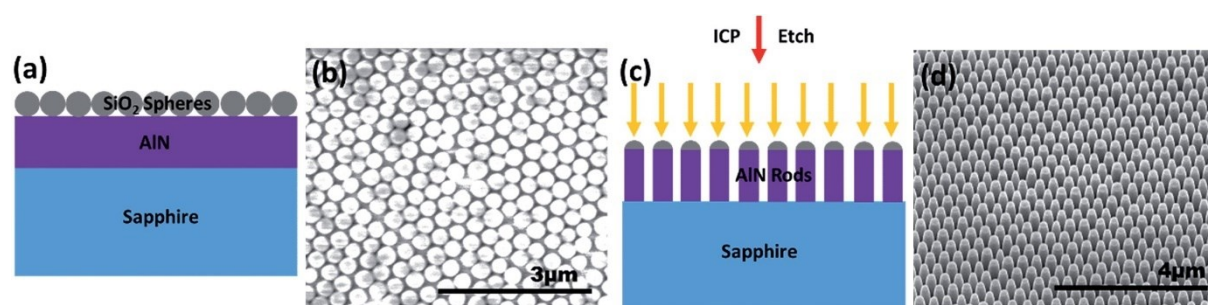
przepływu prekursorów i sekwencji zmiany ich strumieni pozwala uzyskiwać materiały o zadanym składzie, morfologii oraz polarności [90]. Do wzrostu GaN używa się przeważnie prekursorów trimetylogalu i amoniaku, a za gaz nośny służy wodór. Wzrost MOCVD można prowadzić bez konieczności użycia próżni, za to niezbędne jest wykorzystanie toksycznych prekursorów. W celu wykonania porównania wyników uzyskiwanych na nanodrutach GaN, wykorzystano objętościowy GaN o polarności azotowej (próbka GaNN, rysunek 5.3a). Próbka ta została wytworzona przez dr Krzysztofa Pakułę z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego na podłożu szafirowym z wykorzystaniem bufora AlN. Grubość warstwy GaN wynosi 1,2 μm . Proces wzrostu MOCVD nie preferuje polarności azotowej, zatem powierzchnia wzrastanego materiału jest nierówna i zdefektowana. Na powierzchni struktury tworzą się wyraźnie rozróżnialne sześciokątne wysepki. Drugą użytą próbką był GaN o polarności galowej (GaNGa, rysunek 5.3b).



Rysunek 5.3, zdjęcia powierzchni GaN wykonane przy pomocy mikroskopii optycznej z kontrastem Nomarskiego: a) wzrastanej stroną azotową, b) wzrastanej stroną galową.

Do badań wpływu podłoża na rozkład naprężenia grafenu oraz rozpraszania ładunków wykorzystano również strukturę słupków GaN wycinanych plazmowo przez dr Vitalija Z. Zubialevicha z University College Cork w Irlandii [142,143]. Proces ten wykonuje się w trzech etapach. W pierwszym z nich na powierzchnię GaN nakładana jest monowarstwa sfer wykonanych z SiO_2 (rysunek 5.4a). Zostały one zsyntetyzowane w etanolu przy pomocy metody Stöbera, zaś dobór warunków syntezy umożliwił kontrolę średnicy sfer [144]. Następnie roztwór sfer został rozpuszczony w chloroformie i zakroplony na powierzchnię GaN [145]. Przechylenie podłoża sprawiło, że ciecz odpłynęła, a sfery przyjęły ułożenie bliskie siatce heksagonalnej, co obrazuje zdjęcie SEM z rysunku 5.4b. Następnie przy pomocy plazmy chlorowej wytrawiono przygotowaną strukturę (rysunek 5.4c). Resztki sfer zostały usunięte poprzez trawienie w kwasie fluorowodorowym, co pozwoliło uzyskać słupki o heksagonalnym ułożeniu na powierzchni (rysunek 5.4d). Metoda ta pozwala kontrolować średnicę słupków oraz

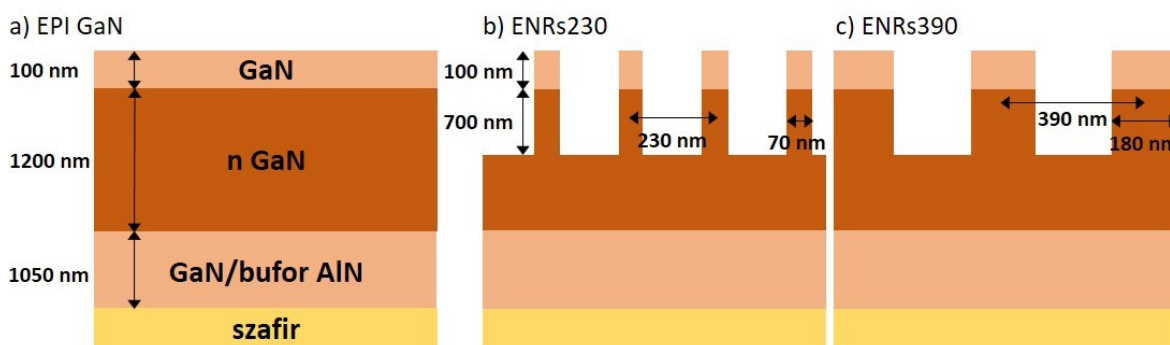
ich wysokość poprzez kontrolę średnicy sfer krzemionkowych oraz czasu trawienia. W celu uzyskania tego typu struktury, powierzchnia GaN musi być gładka. Jak pokazuje zdjęcie 5.3b, GaN o polarności galowej cechuje się mniejszą nierównością i większą przydatnością do wytworzenia słupków niż GaN o polarności azotowej. Niewielkie nierówności przyjmują charakter łagodnych zboczy ciągnących się wzdłuż próbki. Z tego powodu podłoża nanosłupków wykonano wyłącznie z GaN o polarności galowej. W trakcie badań użyto 4 próbki słupków. Dwie próbki zostały wykonane z GaN wzrastanego na szafirze techniką MOCVD i zakupione przez dr Zubialevicha. Otrzymane słupki mają równą wysokość 800 nm, zaś średnie odległości pomiędzy nimi wynoszą 230 nm (próbka NRs230) i 360 nm (próbka NRs360). Ich średnice wynoszą odpowiednio 132 nm i 195 nm. Fragmenty próbki na obrzeżach wafla nie zostały wytrawione. Posłużyły one do wykonania badań porównawczych na epitaksjalnym GaN o polarności galowej (próbka GaNGa). Zdjęcia SEM próbek słupków i warstw epitaksjalnych wraz z analizą ich morfologii oraz topografii przełożonego na nie dwóch warstw grafenu zawarto w rozdziale 7.



Rysunek 5.4, schemat wytwarzania wycinanych plazmowo słupków AlN: a) nałożenie kulek z krzemionki na powierzchnię wycinanego materiału, b) zdjęcie SEM AlN pokrytego kulkami z krzemionki, c) trawienie struktury w plazmie chlorowej, d) otrzymane słupki AlN [142].

Do wykonania badań bramkowania grafenu przez warstwę epitaksjalną GaN oraz słupki GaN (rozdział 9) użyto złożonej heterostruktury GaN (rysunek 5.5a). Została ona wytworzona przez zespół dr Sebastiana Złotnika w Łukasiewicz-Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki (dawnym Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych) w Warszawie [146]. Za pomocą techniki MOCVD na podłożu szafirowym wytworzono grubą na 750 nm warstwę bufora AlN przykrytą następnie 300 nm GaN, którego nie domieszkowano. Następnie wytworzono grubą na 1,2 μm warstwę GaN domieszkowanego krzemem. Wzrost zakończono przykrywając próbkę 100 nm warstwą niedomieszkowanego GaN. Otrzymana próbka została nazwana EPI GaN. Wykonane przez dr Złotnika pomiary referencyjne wykazały, że koncentracja elektronów w GaN niedomieszkowanym podczas wzrostu wynosi $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, zaś w GaN

domieszkowanym krzemem osiąga wartość $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Wynik ten oznacza, że niedomieszkowany GaN powinien cechować się dużym oporem elektrycznym. Z kolei pasmo przewodnictwa nGaN jest całkowicie zdegenerowane, przez co warstwa ta powinna cechować się niskim oporem elektrycznym [147].



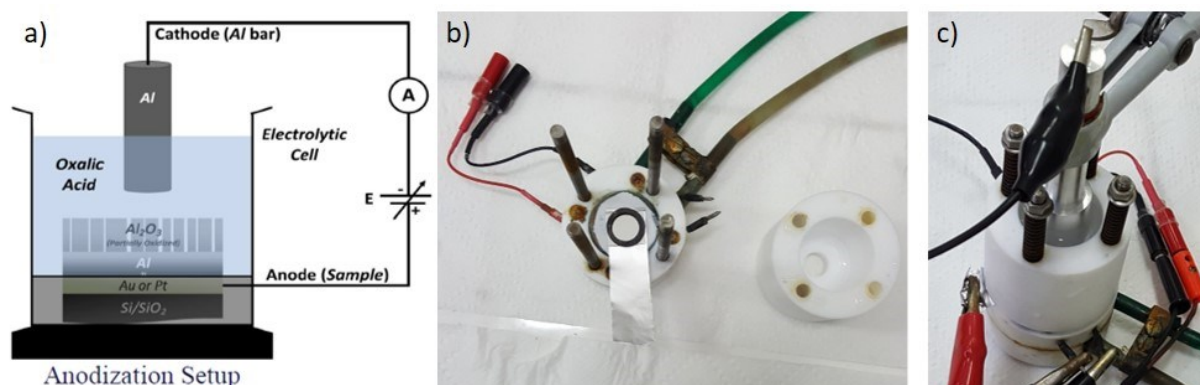
Rysunek 5.5, schemat heterostruktur wykorzystanych do badania bramkowania grafenu: a) struktura epitaksjalna GaN, b) struktura wytrawionych plazmowo słupków o rozstawie 230 nm, c) struktura słupków o rozstawie 390 nm. nGaN oznacza GaN domieszkowany Si.

Dwa kawałki podłoża EPI GaN posłużyły dr Zubialevichowi do wytrawienia słupków z heterostrukturą GaN/nGaN. W celu odróżnienia tych próbek od nanosłupków wytrawionych w jednorodnym GaN, ich nazwy otrzymały przyrostek E. Wzrost i schemat struktury zostały zaplanowane tak, aby wytworzenie słupków o wysokości 800 nm nie groziło wytrawieniem warstwy przewodzącej na wylot. W pierwszej próbce ENRs230 słupki cechują się średnim rozstawem 230 nm i średnicą czubków 70 nm. W drugiej próbce ENRs 390 rozstaw słupków i średnica czubków wynosiły odpowiednio 390 nm i 180 nm. Schematy obu próbek zaprezentowano na rysunkach 5.5b i 5.5c.

5.1.3. Wzrost złotych nanodrutów

Właściwości grafenu na nanodrutach GaN oraz stopień wzmocnienia widm ramanowskich zostały porównane z wynikami uzyskanymi w grafenie przełożonym na złote nanodrutu (AuRods). Zostały one wytworzone podczas stażu na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Bukareszcie pod opieką dr Vlada-Andrei Antohe. Zastosowana metoda elektrodpozycji polegała na redukcji złota w masce z amorficznego tlenku glinu [148]. W tym celu wykorzystano wytworzone przez dr Antohe podłoża, w których na krzemie domieszkowanym na typ n w napylarce napylono kolejno: zwilżającą warstwę 5 nm tytanu, 50 nm złota, drugą warstwę zwilżającą 5 nm tytanu i 1 μm aluminium. Zastosowanie warstw zwilżających ułatwia

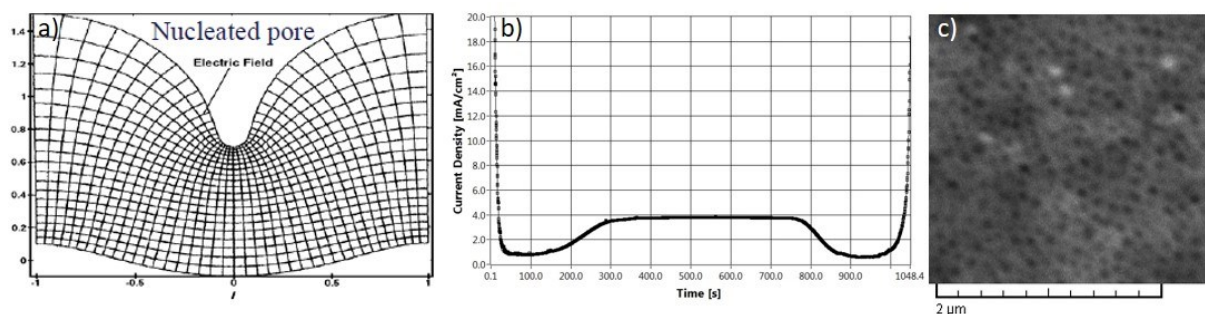
wzrost wysokiej jakości warstw złota i aluminium. Warstwa złota służy za kontakt do elektrochemicznego wzrostu nanodrutów w drugiej części procesu. Uzyskane podłoże zostało wykorzystane do wytworzenia nanoporów za pomocą procesu elektrochemicznej anodyzacji aluminium (rysunek 5.6a). W tym celu umieszczono je pod dolnym otworem w naczynku do prowadzenia procesów elektrochemicznych i uszczelniono uszczelką (rysunek 5.6b). Do naczynka wlano kilka mililitrów kwasu szczawowego o stężeniu 0,3 M, po czym schłodzono układ do 2°C. Do roztworu włożono aluminiową elektrodę, po czym połączono ją z potencjometrem (rysunek 5.6c). Drugą elektrodą była folia aluminiowa, która stykała się z krawędzią warstwy aluminium na podłożu wzrostu (rysunek 5.6b). Proces anodyzacji prowadzono po przyłożeniu napięcia 60 V, które rozpoczęło sekwencję reakcji: redukcji aluminium oraz jego utleniania. Przyłożenie napięcia indukuje powstanie gradientu potencjału w obszarach, gdzie występują zagłębienia powierzchni aluminium, co obrazuje rysunek 5.7a. Wzrost gradientu pola przesunął równowagę reakcji w stronę redukcji aluminium. Cała powierzchnia aluminium ulega utlenieniu, zaś powstałe w wyniku redukcji aluminium nanopory zwiększają swoją głębokość.



Rysunek 5.6, a) schemat procesu anodyzacji (rysunek Vlad-Andrei-Antohe), b) wycentrowane na środku denka naczynka elektrochemicznego podłoże aluminium z kontaktem elektrycznym z folii aluminiowej i z nałożoną uszczelką, wychodzące przewody to elementy układu kontroli temperatury w naczynku, c) zmontowany układ do prowadzenia procesu anodowania aluminium i wzrostu nanoporów.

Przebieg procesu można kontrolować mierząc płynący przez układ prąd. Przykładową zależność gęstości prądu od czasu procesu zaprezentowano na rysunku 5.7b. Proces utleniania aluminium obniża gęstość prądu. Kiedy równowaga reakcji zaczyna przesunąć się w stronę redukcji aluminium i pogłębiania się nanoporów gęstość prądu rośnie, a po chwili stabilizuje się. Jest to związane z osiągnięciem równowagi procesu utleniania i redukcji. Proces

pgłębienia porów w grubej na około 1 μm masce trwał około 10 minut. Gdy pory obniżą się do poziomu tytanu, rozpoczyna się jego utlenianie. Tytan utlenia się powoli, co skutkuje spadkiem gęstości prądu. Ponowny wzrost gęstości prądu świadczy o przebiciu się porów na wylot do złotej warstwy. Grozi to uzyskaniem zwarcia w układzie i generacji uszkodzeń, czemu przeciwdziała się kończąc proces anodyzacji.



Rysunek 5.7, a) rozkład pola elektrycznego w nanoporze aluminium, b) zależność prądu od czasu postępu procesu anodyzacji, c) zdjęcie SEM uzyskanej maski z tlenku aluminium po trawieniu w kwasie siarkowym.

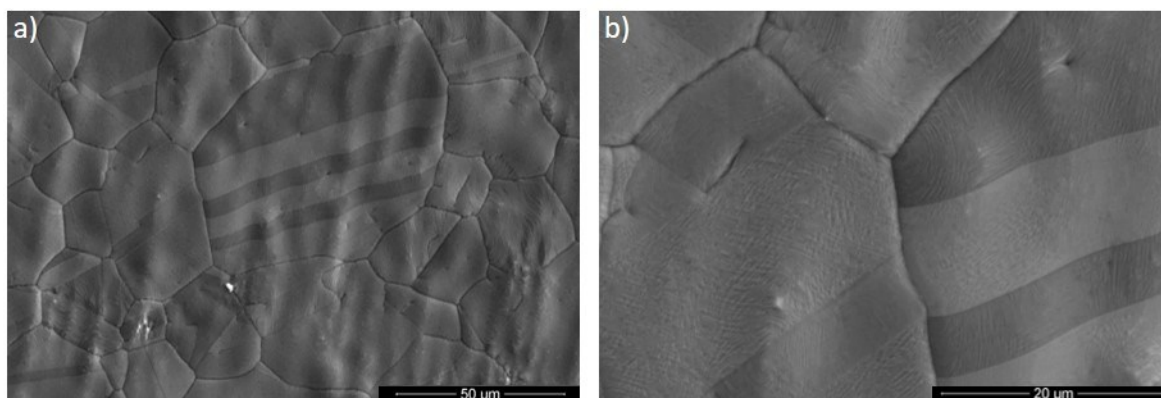
Powstałe w ten sposób nanopory cechują się niewielką średnicą 20 nm i odległością pomiędzy swoimi środkami rzędu 140 nm. Dno części porów jest zatkane tlenkiem glinu, który nie uległ redukcji. W celu poszerzenia i odetkania porów, stosuje się trawienie tlenku aluminium w 0,5 M kwasie siarkowym przez 85 minut. Proces ten odbywa się w temperaturze 40°C. W efekcie powstaje maska wykonanych z tlenku glinu nanoporów o uporządkowaniu bliskim heksagonalnemu (rysunek 5.7c). Po przemyciu porów wodą dejonizowaną, następuje etap elektrodpozycji złota. W tym celu do naczynka wlewane jest kilka mililitrów elektrolitycznego roztworu złota. W procesie wzrostu użyto roztworu firmy Metakem o stężeniu 15 g złota na litr, dokładny skład chemiczny frakcji chemicznej użytej do stabilizacji złota jest objęty tajemnicą producenta. Do naczynka została włożona chlorosrebrowa elektroda odniesienia oraz pracująca elektroda platynowa. Elektrodpozycja złota odbywała się w temperaturze 25°C w procesie pulsacyjnym. Przez 20 μs przykładany był potencjał -525 mV, który dokonywał redukcji złota na dole nanoporów. Następnie przez 180 μs do układu przykładano potencjał -325 mV, który umożliwiał dyfuzję jonów. Dobór tych parametrów, jak i czasu wzrostu, zależy od morfologii maski z aluminium oraz użytego elektrolitu. Po 1125 cyklach zmiany potencjału, proces wzrostu AuRods przerwano. Czas wzrostu dobrano na podstawie poprzednich referencyjnych wzrostów. Próbkę została umyta wodą dejonizowaną, po czym maskę z tlenku glinu wytrawiono w roztworze 2 M wodorotlenku sodu. Analiza zdjęć

SEM (rozdział 6) wykazała, że otrzymane AuRods cechują się średnią wysokością 470 nm zaś różnice wysokości pomiędzy nimi dochodzą do 50 nm. Ich średnica wynosi 72 nm, a średnia odległość pomiędzy nimi sięga 135 nm.

Oddziaływanie podłoża AuRods na przełożony na nie grafen porównano m.in. z nanodrutami GaN z próbki NWs90, na które napyłono 15 nm złota. Poprzednie badania wykazały, że złoto napyłane na nanodruty GaN tworzy złote zakończenia na ich szczycie w formie czapeczek oraz przykleja się do bocznych ścianek nanodrutow w formie złotych kuleczek. Napylanie zostało przeprowadzone przez dr Arkadiusza Ciesielskiego na napylarce PVD75 Lesker. Zastosowanie czułej wagi kwarcowej umożliwiło kontrolę procesu napyłania. Próbka z napyłoną 15 nm końcówką złota na nanodrutach GaN o niemal równej wysokości 900 nm została nazwana NWs90Au, jej zdjęcia SEM są prezentowane w rozdziale 6.

5.1.4. Wzrost grafenu

Grafen został wytworzony w Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki Sieci Badawczej Łukasiewicz przez dr Wawrzyńca Kaszuba za pomocą techniki osadzania z fazy gazowej CVD (ang. *chemical vapour deposition*) [125]. W procesie podobnym do wzrostu MOCVD folia z polikrystalicznej miedzi o grubości około 35 μm została umieszczona w komorze reaktora. Następnie została ogrzana w atmosferze wodoru do temperatury 1000°C. Proces ten pozwala usunąć z jej powierzchni zanieczyszczenia oraz zwiększa rozmiar ziaren miedzi. Następnie do reaktora została wprowadzona mieszanina metanu i wodoru. Zachodząca na powierzchni miedzi redukcja metanu prowadzi do wzrostu ziaren grafenu, które w ciągu kilku minut stopniowo zrastają się ze sobą tworząc monowarstwę (rysunek 5.8). Lokalnie może występować wzrost dodatkowych warstw widocznych na zdjęciach SEM jako ciemniejsze pola.



Rysunek 5.8, zdjęcia SEM grafenu na miedzi: a) widok ziaren, b) zbliżenie na granicę ziaren oraz na obszary różniące się liczbą warstw.

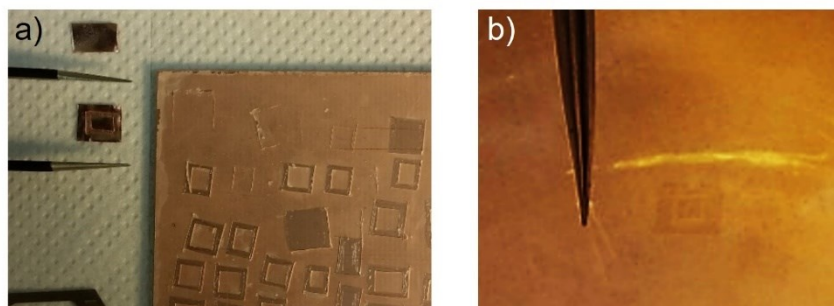
Po wystudzeniu podłoża w atmosferze argonu za pomocą plazmy tlenowej został usunięty grafen, który wzrastał od spodu miedzi. Jest on bardziej zdefektowany niż grafen wzrastany od gładziej strony folii. Stanowi także przeszkodę w transferze grafenu na inne podłoża.

5.1.5. Przekładanie grafenu

Podstawowa metoda przekładania grafenu z miedzi na inne podłoża opiera się na wykorzystaniu stabilizującej warstwy polimeru poli(metakrylanu metylu) w skrócie PMMA (ang. *poly(methyl methacrylate)*) [125]. Polimer ten zostaje rozwirowany na powierzchni grafenu na miedzi a następnie wygrzany, dzięki czemu cienka warstwa PMMA zastyga. Grafen pokryty PMMA zostaje następnie przycięty do wymiaru docelowego podłoża i poddany procesowi delaminacji. Odbywa się on poprzez powolne wkładanie go do roztworu chlorku potasu. Po przyłożeniu między miedź a grafen napięcia 5 V, na styku tych materiałów zachodzi reakcja redukcji wody. Powstające gazy prowadzą do odklejenia grafenu z PMMA od podłoża. Zastosowanie wolnego tempa (rzędu 1 mm/s) wkładania miedzi z grafenem i PMMA do wody umożliwia odklejenie grafenu od powierzchni miedzi bez jego uszkodzenia. Następnie grafen może zostać wyłowiony przez włożone od spodu podłoże. Wygrzewanie w temperaturze 130°C zwiększa adhezję grafenu do podłoża. Ostatnim krokiem jest usunięcie PMMA poprzez kąpiel w acetonie.

Opisana strategia nie sprawdziła się w przekładaniu grafenu na nanodrut. Z uwagi na większą siłę adhezji grafenu do polimeru w porównaniu do nierównej powierzchni nanodrutów, usunięcie PMMA powoduje odrywanie grafenu z podłoża nanodrutów. W celu rozwiązania tego problemu zastosowałem technikę przekładania grafenu z wykorzystaniem stabilizującej ramki (rysunek 5.9a) [149]. Ramka ta jest wycinana z cienkiej warstwy polimeru PDMS. Cechuje się grubością około 100 μm i szerokością krawędzi 0,5 mm. Optymalna powierzchnia środka ramki to około 20 mm^2 . Ramka jest nakładana na powierzchnię grafenu na miedzi, po czym grafen jest wkładany do roztworu nadsiarczanu amonu. Po upływie doby miedź ulega wytrawieniu. Ramka chroni grafen przed przerwaniem go przez fale na wodzie podczas trawienia miedzi oraz w trakcie następnych etapów procesu transferu. Grafen jest widoczny na powierzchni wody jako szara błona, co pokazuje rysunek 5.9b. Za pomocą szalki ramka z grafenem zostaje włożona do dużego naczynia z kurkiem wylotowym. Służy ono do płukania i oczyszczenia grafenu. Po przelaniu przez niego 10 litrów wody dejonizowanej zanieczyszczenia będące pozostałościami po procesie trawienia zostają w większości usunięte. Następnie grafen zostaje ponownie wyłowiony szalką, na której dno zostaje włożone docelowe

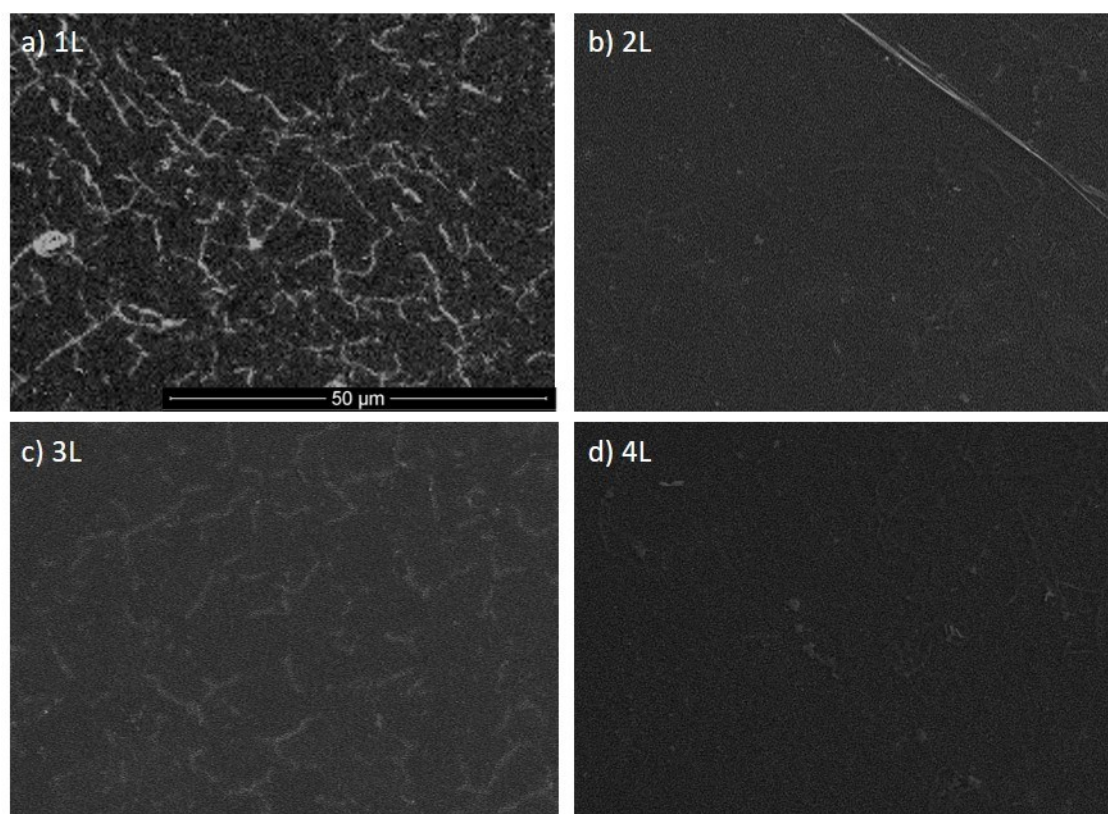
podłoże. Przy pomocy strzykawki woda zostaje odciągnięta, a pęseta pozwala nakierować ramkę z grafenem na docelowe podłoże. Następnie, próbka zostaje wygrzana w temperaturze 50°C. Tak niska temperatura jest ważna, aby uniknąć pęknięcia grafenu na nierównym podłożu nanodrutów. Po pół godzinie wygrzewania ramka jest odklejana od powierzchni, a próbka jest dalej wygrzewana przez kilka godzin w celu usunięcia pozostałości wody.



Rysunek 5.9, proces przekładania grafenu: a) ramka z PDMS naklejona na powierzchnię grafenu na miedzi, po prawej stronie widać powierzchnię czystej miedzi, na którą nałożono polimer PDMS, b) pływająca po powierzchni wody ramka ze znajdującym się wokół niej grafenem, w celu lepszego uwidocznienia grafenu ostrość i kontrast zdjęcia zostały zmienione.

Pomimo zastosowania powyższej strategii przełożona monowarstwa grafenu często posiada wiele pęknięć (rysunek 5.10a). Nie uniemożliwia to podstawowej charakteryzacji próbek, ale utrudnia przeprowadzenie badań wymagających dużej, ciągłej powierzchni. Z tego powodu do wykonania części badań wykorzystano wielowarstwę grafenu. Były one wykonywane za pomocą techniki delaminacji, w wyniku czego monowarstwa grafenu z miedzi (1L) została przełożona na monowarstwę grafenu na miedzi tworząc dwuwarstwę grafenu (2L). Dalsze powtarzanie procesu umożliwiło stworzenie próbek trzech (3L) oraz czterech (4L) warstw grafenu na miedzi. Następnie grafen 2L, 3L i 4L był przekładany na nanodrutę przy pomocy ramki PDMS. Zdjęcia SEM prezentowane na rysunku 5.10 przedstawiają porównanie jakości grafenu przekładanego na podłoże nanodrutów NWs90 w zależności od liczby warstw. O ile proces transferu wciąż może prowadzić do lokalnego zawijania się grafenu (rysunek 5.10b) bądź pojawienia się lokalnych uszkodzeń (rysunek 5.10c), wielowarstwa grafenu pozwalają uzyskać powierzchnię o większej jednorodności. Powierzchnia wielowarstwy, pomimo występowania pęknięć, jest ciągła na całej powierzchni próbki. Ponadto proces transferu wielowarstwy grafenu cechuje się większą powtarzalnością niż przekładanie monowarstwy. W przypadku wielu prób transferu monowarstwy ulegała zniszczeniu na etapie trawienia miedzi. Wymusza to wykorzystanie grafenu z różnych obszarów miedzi w celu stworzenia

docelowej serii próbek. Dodatkowo przekładanie grafenu na nanodrutu o dużych różnicach wysokości zwiększa liczbę pęknięć warstwy grafenu [136]. Wpływ zastosowania wielowarstwowego grafenu na morfologię próbek grafenu na nierównych nanodrutach zostanie poruszony w rozdziale 7.



Rysunek 5.10, zdjęcia SEM morfologii grafenu przekładanego na nanodrutu NWs90 w zależności od liczby warstw grafenu: a) 1 warstwa, b) 2 warstwy, c) 3 warstwy, d) 4 warstwy.

Podatność monowarstwy grafenu na uszkodzenia wymusiła przeprowadzenie większości badań na wielowarstwach grafenu. Grafen wzrastany na miedzi jest polikrystaliczny, zatem wielowarstwy cechują się przeważnie uporządkowaniem turbostratycznym. Ponadto warstwy te nie są wygrzewane w wysokiej temperaturze, a pozostałości polimeru nieusuniętego w całości po transferze mogą zwiększać odległości między płaszczyznami grafenu w próbkach 2L, 3L i 4L. Z tego powodu oddziaływanie między warstwami grafenu powinno być mniejsze niż w przypadku uporządkowania AA i AB [55]. Grafen 2L, 3L i 4L oddziałujący z próbką może mieć inną sztywność i właściwości mechaniczne niż monowarstwa, ale jego struktura pasmowa będzie bliska tej charakterystycznej dla monowarstwy. Wpływ wzajemnej orientacji ułożenia warstw grafenu na jego właściwości zostanie poruszony podczas dalszej analizy uzyskiwanych wyników.

5.2. Techniki charakteryzacji próbek

Dobór technik eksperymentalnych do charakteryzacji próbek jest powiązany z zagadnieniami opisanymi w następnych rozdziałach. Są one ściśle powiązane z przeprowadzonymi przeze mnie badaniami. Podstawowym celem badań było sprawdzenie jakości przeniesionego grafenu. Morfologia każdej z próbek została obejrzana pod mikroskopem optycznym. W dalszej części badań wykonano pomiary niezbędne do uzyskania odpowiedzi na zadane pytania badawcze dotyczące różnych aspektów oddziaływania grafenu z podłożem nanodrutów. Z uwagi na różnorodny dobór technik względem każdego z analizowanych zagadnień, techniki te zostaną omówione w kolejnych podrozdziałach. Pod koniec opisu każdej z nich, znajduje się odniesienie do rozdziału, w którym zostały one użyte. W osobnym podrozdziale opisano technikę spektroskopii ramanowskiej. Wiąże się to z różnorodnością efektów fizycznych wpływających na kształt widma ramanowskiego grafenu. W podsumowaniu rozdziału 5 zawarto również opis pytań badawczych wraz z listą badanych próbek. Spis ten został uzupełniony o listę technik eksperymentalnych użytych do zbadania każdej z nich.

5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Technika skaningowej mikroskopii elektronowej została opracowana w 1931 roku przez Ernsta Ruskę i Maxa Knolla [150]. Opiera się na obrazowaniu topografii próbek przy pomocy wiązki elektronów. Z uwagi na niewielką długość fali, zastosowanie elektronów umożliwia uzyskanie znacznie lepszej rozdzielczości niż w mikroskopie optycznym. Wiązka powstaje w dziale elektronowym składającym się z emitera elektronów i cewek przyspieszających je poprzez przyłożenie wysokiego napięcia. Układ soczewek kondensatorowych i cewek odchylających umożliwia skupienie elektronów na próbce. Elektrony wnikałyce w próbkę mogą ulec rozproszeniu nieelastycznemu bądź elastycznemu. W wyniku rozpraszania nieelastycznego z próbki emitowane są elektrony wtórne (SE, ang. *secondary electron*). Energia tych elektronów jest niska i nie przekracza 50 eV, przez co ich droga swobodna w próbce osiąga 10 nm. Intensywność ich emisji odwzorowuje nierówności powierzchni. Drugi typ oddziaływania, rozproszenie elastyczne, polega na zająsci wstecznego rozproszenia w wyniku zakrzywienia toru ruchu elektronów. Elektrony te noszą nazwę elektronów wstecznie rozproszonych, w skrócie BSE (ang. *back scattered electrons*). Ich długość fali nie ulega zmianie, a intensywność wiązki zależy od liczby atomowej pierwiastków obecnych w badanym obszarze próbki. Z tego powodu analiza elektronów BSE pozwala ocenić kontrast materiałowy

z głębokości do 2 μm , co umożliwia scharakteryzowanie głębi struktury próbki. Prezentowane w rozprawie zdjęcia SEM grafenu na nanodrutach wykonano na urządzeniu Helios Nanolab 600 Focus Ion Beam z wykorzystaniem wysokorozdzielczego, umieszczonego w soczewce mikroskopu SEM detektora elektronów SE. Dla porównania obrazy każdej z serii próbek wykonano dla tych samych napięć przyspieszających elektrony oraz natężeń prądów wiązek. W celu lepszego zobrazowania nierówności powierzchni grafenu, obrazy wykonane prostopadle do powierzchni próbki porównano z obrazami wykonanymi pod kątem.

5.2.2. Dyfrakcja rentgenowska

Technika krystalografii rentgenowskiej XRD (ang. *X-ray diffraction*) została opracowana w 1912 roku przez Maksa von Lauego [151]. Opiera się ona na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych kryształu. Zgodnie z prawem Bragga warunek zajścia dyfrakcji jest spełniony, gdy:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (5.1)$$

gdzie m to rząd refleksu, λ to długość fali promieniowania X, θ to kąt Bragga, pod którym występuje refleks, a d_{hkl} to odległość między płaszczyznami charakteryzowanymi przez wskaźniki Millera hkl . Spełnienie prawa Bragga prowadzi do pojawienia się w danym kącie refleksu, czyli wzrostu intensywności ugiętego przez kryształ promieniowania rentgenowskiego. Intensywność refleksu zależy również od wartości czynnika struktury kryształu oraz od jego objętości. Badania dyfrakcji rentgenowskiej umożliwiają określenie wartości stałych sieci kryształu przy użyciu dyfraktometrów. W tego typu układach promieniowanie X jest generowane przez specjalną lampę. Rozpędzona wiązka elektronów ulega zderzeniu z metalową katodą, w wyniku czego emitowane jest widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego oraz kilka intensywnych i wąskich linii charakterystycznych. Ich długość fali zależy od materiału, z którego wykonana jest katoda. Wygenerowane promieniowanie przechodzi przez kilka monochromatorów wykonanych z germanu o zadanej orientacji kryształu. Układ ten służy do korekcji widma lampy i wycięcia z widma całego spektrum z wyłączeniem wybranej długości fali dopasowanej do charakterystycznej linii katody. Promieniowanie trafia na zamontowaną w goniometrze próbkę, gdzie ulega dyfrakcji, po czym trafia do detektora. Jedną z metod pomiarów stałych sieci jest skan $\omega(2\theta)$. ω oznacza kąt pomiędzy wiązką padającą a próbką, zaś 2θ to kąt pomiędzy wiązką pierwotną a ugiętym w wyniku dyfrakcji promieniowaniem. Prędkość zmiany kąta położenia detektora jest dwa razy większa od prędkości zmiany kąta zamocowania próbki. Przeprowadzony w ten sposób pomiar

umożliwia wyznaczenie wartości odległości między danymi płaszczyznami. W badaniach materiałów typu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ do wyznaczenia wartości stałej sieci c korzysta się z pomiarów położenia refleksu dyfrakcyjnego, np. (002), zaś do wyznaczenia stałej sieci a z refleksu asymetrycznego, np. (105). Prezentowane w rozdziale 6 pomiary stałych sieci nanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ zostały wykonane i zanalizowane przez dr Mateusza Tokarczyka i dr hab. Grzegorza Kowalskiego. Przeprowadzono je na dyfraktometrze Phillips X-pert wyposażonym w lampę z katodą wykonaną z miedzi oraz czteroodbiciowy monochromator Bartelsa (wykonany z Ge o orientacji (220)). W celu zwiększenia precyzji wyznaczenia położenia refleksów część pomiarów wykonano z użyciem analizatora. Analizator to cienka przesłona w postaci szczeliny w wykonanej z germanu o orientacji (220) płytce. Zastosowanie szczeliny zwiększa rozdzielczość pomiaru kosztem znacznego obniżenia intensywności sygnału.

5.2.3. Elektroodbicie

Podstawy techniki pomiarów przy pomocy elektroodbicia zostały równolegle opracowane przez I. Filińskiego, W. Franza oraz L. V. Kiełdysza w latach pięćdziesiątych XX wieku [152–154]. Elektroodbicie polega na pomiarze wartości współczynnika odbicia światła w funkcji długości fali dla próbek, w których warstwa półprzewodnika znajduje się w zmiennym polu elektrycznym. Zmienne pole elektryczne zaburza funkcję dielektryczną badanego materiału, co prowadzi do wystąpienia szeregu zjawisk. Wpływ zachodzących procesów na kształt linii odbicia zależy od energii charakterystycznej zaburzenia w porównaniu do energii charakterystycznych dla przejść wewnątrz i międzypasmowych w półprzewodniku [155]. Dla procesów wewnątrzpasmowych rolę energii charakterystycznej przejścia pełni energetyczny parametr poszerzenia Γ , który wiąże się ze średnim czasem życia cząstki τ w danym stanie zależnością:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}, \quad (5.2)$$

zaś rolę energii charakterystycznej zaburzenia – energia elektrooptyczna $\hbar\Omega$ wyrażająca się wzorem:

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{(eF\hbar)^2}{8\mu_{\parallel}}, \quad (5.3)$$

gdzie F to natężenie pola elektrycznego, a $\mu_{\parallel}$ to masa efektywna cząstki w kierunku zgodnym z przyłożonym polem elektrycznym.

W przypadku procesów międzypasmowych, charakterystyczną energią przejścia jest przerwa energetyczna E_g , zaś charakterystyczną energią zaburzenia jest spadek potencjału V^F na komórce elementarnej kryształu wyrażany wzorem:

$$V^F = eFa, \quad (5.4)$$

gdzie a to stała sieci kryształu. Przypadek, w którym energia zaburzenia jest mniejsza od energii charakterystycznej procesu wewnątrz i międzypasmowego, określa się przypadkiem słabego pola elektrycznego. Linie elektroodbicia przyjmują wówczas kształt trzeciej pochodnej funkcji Lorentza. Przypadek średniego pola zachodzi, gdy energie charakterystyczne zaburzenia są większe od energii charakteryzujących przejście dla procesów wewnątrzpasmowych oraz dużo mniejsze dla procesów międzypasmowych. Wówczas dla energii większej od energii przerwy energetycznej pojawiają się charakterystyczne oscylacje Franza-Kiełdysza. Zależność odbicia światła ($\Delta R/R$) od jego energii można przybliżyć wzorem [156,157]:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) \sim \frac{1}{E^2(E-E_g)} e^{\left[-\Gamma \sqrt{\frac{E-E_g}{(\hbar\Omega)^3}}\right]} \cos \left[\frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{E-E_g}{\hbar\Omega}\right)^3} + \varphi \right], \quad (5.5)$$

gdzie φ to faza oscylacji, której wartość zależy od typu punktu krytycznego [158]. Analiza wzoru (5.5) pokazuje, że amplituda sygnału podlega zanikowi eksponencjalnemu, natomiast okres oscylacji jest proporcjonalny do natężenia pola elektrycznego indukowanego w półprzewodniku. Położenia kolejnych ekstremów są opisywane równaniem:

$$m\pi = \frac{2}{3} \frac{1}{(\hbar\Omega)^{3/2}} (E_n - E_g)^{3/2} + \varphi, \quad (5.6)$$

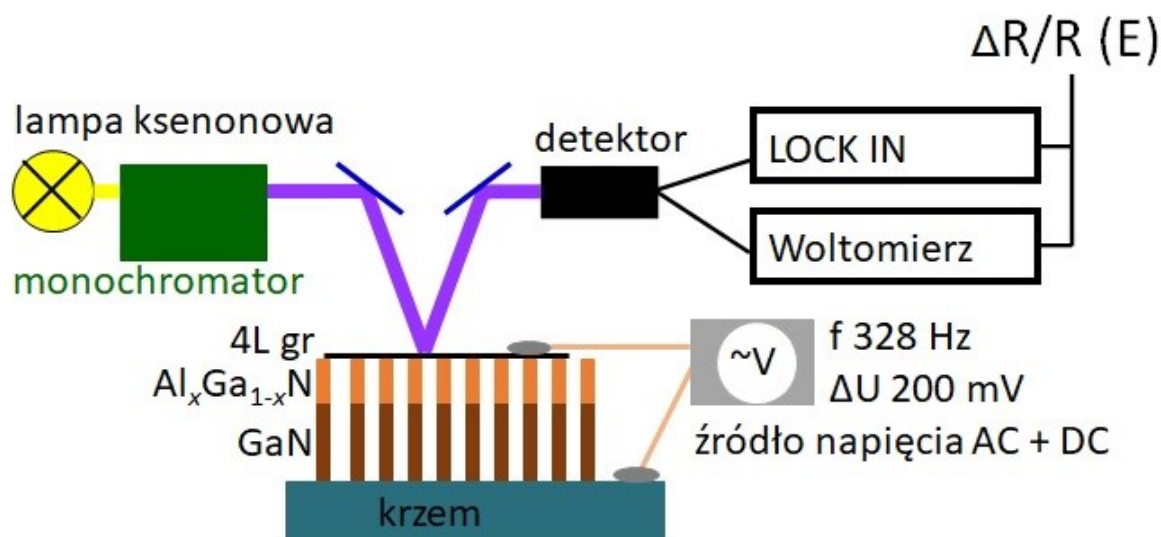
gdzie m jest numerem ekstremum. Nachylenie zależności (5.6), jest liniowe i zgodnie z równaniem:

$$a = \frac{3\pi e\hbar}{4\sqrt{2}\mu_{\parallel}} F, \quad (5.7)$$

zależy od natężenia pola elektrycznego wyindukowanego w badanej strukturze ($\mu_{\parallel}$ to masa zredukowana pary elektron-dziura). Z uwagi na dodatkowe efekty (niejednorodność pola, efekty powierzchniowe, itp.) przyjmuje się, że wartość pola elektrycznego może być wyznaczona z oscylacji Franza-Kiełdysza z dokładnością do 5%.

Pomiary elektroodbicia znalazły m.in. zastosowanie w charakteryzacji rozkładu pola elektrycznego w azotkowych strukturach półprzewodnikowych oraz do wyznaczenia koncentracji ładunków polaryzacyjnych [159,160]. W prezentowanej rozprawie pomiary te

zostały wykorzystane w rozdziale 6 do określenia wpływu składu i naprężenia nanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ na koncentrację powierzchniowych ładunków polaryzacyjnych. W rozdziale 9 posłużyły także do charakteryzacji referencyjnej próbki EPI GaN oraz do określenia charakteru zależności pola elektrycznego od przykładanego napięcia. Wszystkie pomiary wykonałem w układzie pomiarowym, którego schemat zaprezentowano na rysunku 5.11.



Rysunek 5.11, schemat układu użytego do pomiarów elektroodbicia w funkcji napięcia.

Jako źródło światła wykorzystano lampę ksenonową. Po przejściu przez monochromator i odbiciu od lustra, światło zostało skupione na powierzchni próbki. Przy pomocy drugiego lustra światło odbite od próbki zostało skupione na detektorze krzemowym. Za pomocą układu lockina i woltomierza wykonano odpowiednio pomiar sygnału zmiennego i stałoprądowego w funkcji długości fali. W związku z ograniczeniem spektralnym wykonano pomiary próbek o niewielkiej zawartości aluminium: Al3, Al10 i Al15 (rozdział 6). Czworwarstwowy grafen (4L gr) został użyty jako górny kontakt do nanodrutów, podczas gdy przewodzące podłoże krzemowe posłużyło za drugi kontakt. Użycie grubej warstwy grafenu zostało podyktowane koniecznością uzyskania stabilnego kontaktu o dużej powierzchni. Za pomocą pasty srebrnej wykonano kontakt elektryczny do grafenu, zaś za pomocą indu kontakt do krzemu. Stałe napięcie modulowane przez składową zmienną było przykładane przez zewnętrzny zasilacz. Ten sam układ pomiarowy zastosowano do pomiarów próbki EPI GaN (rozdział 9). W tym przypadku, kontakt do przewodzącego GaN został wykonany z indu.

5.2.4. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych AFM (ang. *atomic force microscopy*) została opracowana w 1986 roku przez Gerda Binniga, Calvina Quate'a i Cristopha Gerbera [161]. Opiera się ona na pomiarze siły oddziaływania pomiędzy skanującą igłą a próbką. Wykonana z twardego materiału (np. z krzemu lub z azotku krzemu) igła cechuje się niewielką średnicą końcówki skanującej rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Po umieszczeniu igły w holderze głowicy skanującej jej zakończenie zostaje oświetlone laserem. Odbicie plamki lasera pada na czułą fotodiodę, zaś wywołane ruchem igły zmiany jej położenia służą do odtworzenia ruchu igły przez układ śledzący. Po obniżeniu głowicy nad próbkę rozpoczyna się skan. Za pomocą elementów piezoelektrycznych igła jest przesuwana w trzech osiach. Ruch w osiach x i y służy skanowaniu kolejnych obszarów próbki. Mikroskop AFM może pracować w kilku modach pomiaru. W modzie kontaktowym igła styka się z powierzchnią próbki, a główną rolę w oddziaływaniu pomiędzy nimi pełnią siły odpychające bliskiego zasięgu. Pomiar odbywa się poprzez analizę zmiany stopnia wygięcia dźwigni. Pomiar AFM w modzie kontaktowym pozwala uzyskać wysoką atomową rozdzielczość. Wadą tego modu jest możliwość uszkodzenia delikatnych próbek. Problem ten częściowo rozwiązuje mod bezkontaktowy. Igła jest odsuwana od próbki na niewielką odległość rzędu 10-100 nm i wprawiana w drgania bliskie częstotliwości rezonansowej. Amplituda i faza jej drgań zależą wtedy od siły oddziaływań van der Waalsa. W wyniku oddziaływania igły z próbką, amplituda drgań dźwigni ulega zmianie. Ruch w kierunku osi z służy kompensacji zmiany amplitudy drgań. Z tego powodu mikroskop AFM w modzie bezkontaktowym nie mierzy stałej powierzchni, ale powierzchnię stałego potencjału oddziaływania pomiędzy igłą a powierzchnią próbki. Podobnie odbywa się pomiar w modzie przerywanego kontaktu. Igła znajduje się bliżej próbki, ale kontakt z nią odbywa się jedynie poprzez delikatne stukanie o powierzchnię próbki. Pomiary wykonane za pomocą modu przerywanego kontaktu łączą zalety obu modów i posłużyły do charakteryzacji próbek grafenu na nanodrutach i słupkach GaN różniących się odległościami pomiędzy punktami podparcia (rozdział 7). Wykonałem je na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego z pomocą dr Macieja Rogali na mikroskopie NTEGRA Aura (NT-MDT).

W 1991 roku M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle i H. K. Wickramasinghe opracowali technikę pomiarów AFM z sondą Kelvina KPFM (ang. *Kelvin probe force microscopy*). Umożliwia ona pomiar rozkładu potencjału na powierzchni próbki. W tym modzie pomiaru stosuje się igłę pokrytą metalem. Po wykonaniu jednej linii skanu igła wraca do początku linii i zostaje odsunięta na niewielką odległość. Następnie igła wykonuje skan po linii zachowując

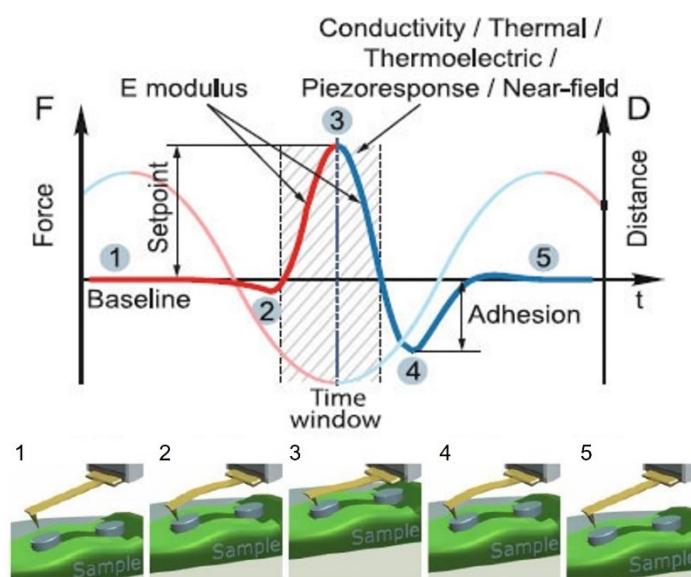
zadaną odległość od próbki. Jednocześnie do igły przykładane jest zmienne napięcie. Zmiana amplitudy drgań igły zależy od pojemności układu związanej z różnicą potencjału pomiędzy igłą a próbką. Potencjał ten w przypadku próbek grafenu wyraża się wzorem:

$$V = \frac{1}{e}(\Phi_{igły} - \Phi_0 + E_F), \quad (5.8)$$

gdzie $\Phi_{igły}$ to praca wyjścia igły, Φ_0 to praca wyjścia grafenu o zerowej koncentracji nośników, zaś E_F to poziom energii Fermiego grafenu [162]. Potencjał mierzony przez KPFM można odnieść do rzeczywistego potencjału w sytuacji, gdy próbka i igła mają wspólne uziemienie. Jeśli igła nie jest podłączona z próbką, zmierzona wartość potencjału ma charakter względny. W odróżnieniu od pomiaru topografii igła KPFM cechuje się kilkukrotnie większą średnicą końcówki skanującej rzędu 40 nm. Przeprowadzone pomiary grafenu na nanodrutach i słupkach nie wykazały diametralnej różnicy między topografią zmierzoną za pomocą igły do topografii oraz igły KPFM. Pomiar KPFM względnych różnic potencjału pomiędzy próbkami grafenu na nanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zaprezentowano w rozdziale 6. W rozdziale 9 prezentowane są pomiary KPFM próbek grafenu z kontaktami elektrycznymi: grafenu na słupkach ER230 i ER390, a także próbki EPI GaN. Pozwoliły one uzyskać bezwzględne wartości potencjału oraz określić ich zmiany w funkcji przykładanego napięcia. Ponadto za pomocą igły KPFM wykonano pomiary topografii szczytów czystych słupków ER230 i ER390. Wszystkie omawiane pomiary wykonałem z pomocą mgr Rafała Boża na mikroskopie AFM Digital Instruments Multimode AFM.

Mikroskop AFM umożliwia również wykonanie pomiarów spektroskopii sił [163]. Wprawienie igły AFM w dodatkowe drgania (o częstotliwości 1500 Hz) umożliwia jej zagłębienie się w próbkę. Rozpatrując krzywą oddziaływania pomiędzy igłą AFM a próbką, w zależności od odległości pomiędzy nimi, przy dużym oddaleniu igły od próbki, siła oddziaływania jest niewielka (rysunek 5.12, etap 1). Gdy igła zbliża się do powierzchni próbki, zaadsorbowane na powierzchni igły oraz próbki gazy i woda zaczynają tworzyć menisk. Skutkuje on wytworzeniem się siły adhezji, która przyciąga igłę do próbki (rysunek 5.12, etap 2). Jej siła zależy również od materiału, z którego składa się próbka. Gdy igła przybliży się do próbki, pomiędzy igłą a próbką pojawia się siła odpychająca. Wraz ze zbliżaniem się igły do próbki staje się ona dominująca i rośnie wraz ze wzrostem siły nacisku igły na próbkę (rysunek 5.12 etap 3). Siła ta osiąga maksimum dla zadanej przez operatora maksymalnej siły oddziaływania. Dobór zbyt dużej wartości maksymalnej siły oddziaływania może doprowadzić do uszkodzenia próbki i obniżenia kontrastu obrazowania. Zbyt niska siła z kolei poprawia

kontrast, ale w związku z obniżeniem amplitudy krzywej szum sygnału ulega zwiększeniu. Gdy igła zaczyna oddalać się od próbki, siła odpychająca zmniejsza się, aż w pewnym momencie siła adhezji ponownie staje się dominująca. W konsekwencji igła zaczyna ciągnąć za sobą próbkę (rysunek 5.12 etap 4). Skutkuje to powstaniem siły przyciągającej, która przy odrywaniu igły od próbki osiąga większą wartość niż przyciągająca siła adhezji (rysunek 5.12 etap 2). Po ponownym oddaleniu, siła oddziaływania ponownie maleje do zera (rysunek 5.12 etap 5).



Rysunek 5.12, schemat krzywej oddziaływania pomiędzy igłą a próbką w zależności od odległości, numery oznaczają etapy: 1) przybliżanie się igły w kierunku podłoża, 2) adhezja podczas zbliżania się do podłoża, 3) wygięcie się igły na podłożu, 4) adhezja podczas oddalania się igły od podłoża, 5) oddalanie się od podłoża (strona producenta NT-MDT: ntmdt-si.com, pobrano 11.10.21).

Kształt krzywej oddziaływania igła-próbka w zależności od odległości pomiędzy nimi można opisać za pomocą różnych modeli teoretycznych [164,165]. Ich zastosowanie pozwala wyliczyć z kształtu krzywej szereg wartości takich jak siła adhezji, moduł Younga, sztywność oraz podatność próbki na deformację. AFM w modzie hybrydowym umożliwia również zbadanie rozkładu tych parametrów na powierzchni grafenu. W przypadku grafenu rozciągniętego na rzadko rozłożonych punktach podparcia, sztywność i deformacja zawieszonego grafenu są powiązane z jego naprężeniem. Wzrost naprężenia grafenu zwiększa jego sztywność oraz obniża podatność na deformację. Równocześnie odkształcenie grafenu zależy od odległości od jego punktu podparcia. Z tego powodu proste modele opisujące oddziaływanie pomiędzy igłą a próbką nie pozwalają w tym przypadku wyznaczyć dokładnych wartości sztywności i podatności na deformację, którym można by przypisać jednostki

fizyczne. Umożliwiają natomiast charakteryzację względnych zmian sztywności i deformacji na powierzchni próbki oraz porównanie właściwości grafenu przełożonego na różne podłoża. Wykonane przy pomocy AFM w modzie hybrydowym (HybriD) pomiary grafenu na nanodrutach i słupkach GaN o różnych odległościach pomiędzy punktami podparcia posłużyły do określenia wpływu morfologii podłoża nanodrutów na rozkład naprężenia grafenu (rozdział 7). Wykonałem je z pomocą dr Macieja Rogali na mikroskopie NTEGRA Aura (NT-MDT).

5.2.5. Skaningowa mikroskopia tunelowa

Technika obrazowania topografii próbek przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego STM (ang. *scanning tunneling microscopy*) została opracowana w 1978 roku przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera [166]. Opiera się ona na skanowaniu próbki za pomocą cienkiej igły i pomiarze natężenia prądu tunelowego. Igła STM jest wykonana z metalu (wolframu lub stopu platyny i irydu), a jedna z jej końcówek jest ostro zakończona. Do igły zostaje przyłożone napięcie, po czym zostaje ona przybliżona do powierzchni próbki za pomocą elementu piezoelektrycznego. Układ sprzężenia zwrotnego ustala położenie igły tak, aby natężenie prądu tunelowego między igłą a próbką osiągało stałą wartość. W ten sposób podczas skanu igła porusza się w trzech osiach i wykreślana jest płaszczyzna stałego prądu. W ogólności płaszczyzna ta nie odpowiada topografii badanego materiału, ale rozkładowi gęstości elektronowej atomów znajdujących się na powierzchni. W STMie można również wykonać pomiary spektroskopii stanów STS (ang. *scanning tunneling spectroscopy*) [167]. Podobnie jak w KPFMie po wykonaniu linii skanu igła STM wraca do jej początku, po czym przechodzi ponownie przez linię skanu. Zachowując wysokość zgodną ze zmierzoną w wyniku pomiaru topografii, w każdym mierzonym punkcie wykonuje pomiar krzywych spektroskopowych tj. zależności natężenia prądu tunelowego w funkcji przykładanego do igły napięcia. Pochodna natężenia prądu tunelowego w funkcji przyłożonego do igły napięcia odpowiada lokalnej gęstości stanów elektronowych na powierzchni próbki. Sygnał zebrany dla napięcia 0 V odpowiada gęstości stanów na poziomie Fermiego. Dwa podstawowe problemy eksperymentalne technik STM i STS to czystość próbki oraz kształt igły. Zaadsorbowane cząsteczki wody i gazów oraz zanieczyszczenia uniemożliwiają wykonanie pomiarów STM. Można temu zapobiec poprzez wykonanie pomiarów w ultrawysokiej próżni oraz wygrzewając próbkę w celu usunięcia z jej powierzchni zaadsorbowanych molekuł. W celu uzyskania wysokiej rozdzielczości pomiaru topografii igła powinna być ostro zakończona, zaś na końcu powinien znajdować się pojedynczy atom. Uzyskanie takiego kształtu jest trudne, ponadto igła

ulega zmianom podczas skanu poprzez odrywanie się od niej fragmentów zakończenia. Efekt ten wpływa na morfologię jej końcówki, co może zarówno pogorszyć jak i poprawić rozdzielczość obrazu podczas wykonywania skanu. W przypadku pomiarów STS ostry kształt igły może doprowadzić do pojawienia się szumów podczas wykonywania pomiaru krzywej spektroskopowych. Obły kształt zakończenia igły ogranicza rozdzielczość obrazu topografii powierzchni, ale zbierane krzywe spektroskopowe cechują się mniejszym szumem niż krzywe zebrane przez igłę zakończoną ostro. Z tych powodów typowa procedura eksperymentalna pomiarów STM i STS zakłada wykonanie wielu skanów i odrzucenie tych o najgorszej topografii i największym poziomie zaszumienia krzywych spektroskopowych.

W rozdziale 7 zaprezentowano wyniki pomiarów STS próbki NWs90 (dwóch warstw grafenu na nanodrutach GaN o niemal równej wysokości). Ich celem było określenie wpływu naprężenia grafenu na jego lokalną gęstość stanów. Pomiary te wykonałem na Wydziale Fizyki i Informatyki stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego pod opieką śp. prof. dr hab. Zbigniewa Kluska i z pomocą członków jego grupy badawczej: dr Pawła Krukowskiego i dr Pawła Dąbrowskiego. Przeprowadzono je na układzie VT-STM/AFM Scienta-Omicron w ultrawysokiej próżni 10^{-8} Pa. W celu oczyszczenia powierzchni próbki, była ona wygrzewana w próżni w temperaturze 300 °C. Jako igłę STM użyto drutu wykonanego ze stopu 90% platyny i 10% irydu. Uzyskane wyniki zostały zanalizowane z pomocą dr hab. Pawła Kowalczyka z Uniwersytetu Łódzkiego.

5.2.6. Bezkontaktowe pomiary transportowe

Idea bezkontaktowych pomiarów transportowych w spektrometrze EPR (elektronowego rezonansu paramagnetycznego) opiera się na zależności dobroci wnęki spektrometru EPR od przewodnictwa próbki [168]. Wystąpienie efektu zależności współczynnika absorpcji mikrofal od magnetoprzewodnictwa umieszczonego we wnętrzu materiału, umożliwia wykonanie pomiarów transportu nośników w funkcji przykładanego do próbki pola magnetycznego. Zaproponowano wykorzystanie tej techniki badawczej m.in. do pomiarów nadprzewodnictwa, rezonansu plazmowo-cyklotronowego oraz efektów związanych z kwantowymi interferencjami nośników w grafenie [169–171]. W odróżnieniu od typowo stosowanych pomiarów z wykorzystaniem kontaktów elektrycznych, pomiary bezkontaktowe są użyteczne do badania delikatnych próbek. Z uwagi na obecność lokalnych pęknięć grafenu na nanodrutach oraz kruchość nanodrutów, wykonanie kilku kontaktów elektrycznych na próbce bez jej uszkodzenia jest utrudnione. Bezkontaktowy pomiar transportowy efektu słabej

lokalizacji grafenu na nanodrutach GaN wykazał uprzednio przydatność tej techniki do charakteryzacji tego typu próbek [25].

Efekt słabej lokalizacji i antylokalizacji jest związany z poprawką do przewodnictwa grafenu, która pojawia się, gdy średnia droga swobodna nośników jest większa od ich długości fali. Prawdopodobieństwo przebycia przez nośnik drogi z punktu A do B wyraża się poprzez sumę amplitud kwantowych przejść przez wszystkie możliwe drogi rozpraszania. W przypadku grafenu po zatoczeniu pełnej pętli i z uwagi na swoją chiralną naturę nośnik ładunku zyskuje fazę Berrego równą π . W trakcie każdego z przejść nośnik może podlegać rozpraszaniom elastycznym bądź nieelastycznym na defektach sieci grafenu bądź w wyniku oddziaływania z ładunkami zgromadzonymi na podłożu. Jeśli potencjał centrów rozpraszających jest niewielki, to izospin grafenu pozostaje zachowany. Z uwagi na kwantowy charakter transportu, funkcja falowa nośnika może poruszać się po pętli zgodnie lub przeciwnie w stosunku do ruchu wskazówek zegara. W konsekwencji zachodzi kwantowa interferencja funkcji falowej nośnika. Jeśli po cyklu rozpraszania faza Berrego pozostanie zachowana, interferencja ma charakter destruktywny. Wskutek rozpraszania nośnika do przodu opór próbki maleje. Efekt ten nosi nazwę słabej antylokalizacji. Jeżeli defekty cechują się dużym potencjałem, rozpraszanie na nich zmienia izospin nośnika. W tej sytuacji możliwym staje się zajście efektu rozpraszania międzystożkowego. W konsekwencji faza nośnika osiąga przeciwną wartość, co prowadzi do zajścia konstruktywnej interferencji. Zwiększa ona wsteczne rozpraszanie nośnika, co z kolei prowadzi do wzrostu oporu próbki. Efekt ten nosi nazwę słabej lokalizacji.

Technika EPR pozwala bezpośrednio zmierzyć pochodną przewodnictwa próbki po polu magnetycznym. Związaną z efektem słabej lokalizacji poprawkę do pochodnej przewodnictwa próbki opisuje równanie [172]:

$$\frac{d\sigma(B)}{dB} = \frac{e^2}{\pi h} \left[\frac{1}{B_\varphi} F' \left(\frac{1}{B_\varphi} \right) - \frac{1}{B_\varphi + 2B_i} F' \left(\frac{1}{B_\varphi + 2B_i} \right) - \frac{2}{B_\varphi + B_i + B_{lr}} F' \left(\frac{1}{B_\varphi + B_i + B_{lr}} \right) \right], \quad (5.9)$$

gdzie B_φ , B_i i B_{lr} to parametry charakteryzujące odpowiednio rozpraszania koherentne, rozpraszania międzystożkowe oraz rozpraszania dalekozasięgowe. Funkcja F' wyraża się zależnością:

$$F'(B) = \frac{1}{B} + \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{B} \right) \frac{1}{B^2}, \quad (5.10)$$

gdzie ψ' to funkcja trigamma. Jej wartość można przybliżyć szeregiem Laurenta postaci:

$$\psi'(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{z^{k+1}}, \quad (5.11)$$

gdzie B_k to liczby Bernouliego drugiego rodzaju. Parametry B_φ , B_i i B_{lr} są powiązane z charakterystycznymi średnimi drogami rozproszeń: drogą koherencji, drogą rozpraszania międzystożkowego i drogą rozpraszania dalekozasięgowego zależnością:

$$L_{\varphi,i,lr} = \sqrt{\frac{h}{8\pi e B_{\varphi,i,lr}}}. \quad (5.12)$$

L_φ to długość koherencji definiowana jako droga, na której elektron nie zmienia swojej fazy. Jest ona powiązana z nieelastycznymi rozpraszaniem wewnątrzstożkowymi, których warunkiem zajścia jest zmiana pseudospinu nośnika. W przypadku zajścia rozproszeń elektron w reżimie transportu dyfuzyjnego, $L_\varphi^{-2}(T)$ wyraża się liniową zależnością [173]:

$$L_\varphi^{-2}(T) = \frac{T}{2\pi v_2 D} \ln \pi v_2 D, \quad (5.13)$$

gdzie v_2 oznacza gęstość stanów w grafenie a D to współczynnik dyfuzji elektronów. W wyniku zajścia rozproszeń w reżimie balistycznym obserwowana jest zależność kwadratowa [174]:

$$L_\varphi^{-2}(T) = \frac{\pi T^2}{4E_F D} \ln \frac{2E_F}{T}, \quad (5.14)$$

gdzie E_F oznacza poziom Fermiego grafenu. W przypadku zajścia dodatkowych rozproszeń nieelastycznych niezależnych od temperatury, w równaniach (5.13) i (5.14) może pojawić się dodatkowy człon tzw. zero-offset $L_{\varphi 0}^{-2}$. Jego przyczyną może być zachodzenie procesu rozpraszania na defektach, które posiadają własny moment magnetyczny [36,79]. L_i to długość elastycznego rozpraszania międzystożkowego, która określa efektywność zmiany izospinu nośników w wyniku rozpraszania. L_{lr} to długość elastycznego rozpraszania dalekozasięgowego. Ten typ rozpraszania zachodzi w obrębie jednego stożka Diraca i wymaga zajścia zmiany pseudospin nośnika.

Pomiary efektu słabej lokalizacji dostarczają informacji dotyczących mechanizmów rozproszeń występujących w próbce. Są one powiązane z defektami grafenu, oddziaływaniem z podłożem bądź funkcjonalizacją grafenu [79,171,175]. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na długość dróg rozproszeń jest oddziaływanie z polem pseudomagnetycznym [36]. Oddziaływanie to może zapewnić dodatkowy przekaz pędu, co umożliwia zmianę pseudospinu nośnika [35]. W konsekwencji wzrost indukcji pola pseudomagnetycznego zwiększa intensywność rozpraszania wewnątrzstożkowego, co prowadzi do skrócenia średniej drogi koherencji i średniej drogi rozpraszania dalekozasięgowego. W przypadku rozpraszania międzystożkowego, do zmiany izospinu nośnika wymagany jest dużo większy przekaz pędu

niż w przypadku zmiany pseudospinu. Badania wykazały, że wzrost intensywności rozpraszania międzystożkowego może nastąpić w wyniku oddziaływania z lokalnymi domenami magnetycznymi [176]. Innym mechanizmem zmieniającym izospin jest oddziaływanie z polami pseudomagnetycznymi, które zostały wyindukowane w zdeorientowanym kątowno wielowarstwowym grafenie [62,177]. W odróżnieniu od pól wyindukowanych w wyniku nierównomiernego naprężenia grafenu, pola wyindukowane w wielowarstwowym grafenie przyjmują zwrot równoległy w stosunku do warstwy. Wpływają one na rozkład orientacji spinów nośników, co również może zwiększyć intensywność rozpraszania międzystożkowego.

Bezkontaktowe pomiary transportowe efektu słabej lokalizacji zostały wykonane dla dwóch grup próbek. W pierwszej z nich przebadano próbki dwóch i trzech warstw grafenu przełożonych na podłoża nanodrutów GaN z zakończeniami $Al_xGa_{1-x}N$ (podłoża Al0, Al25, Al50, Al75, Al100). Uzyskane wyniki zostały porównane z wynikami uzyskanymi dla referencyjnej próbki dwóch i trzech warstw grafenu przełożonego na epitaksjalny GaN o polarności azotowej (GaNN). Badania te miały na celu określenie wpływu wzrostu zawartości aluminium w podłożu oraz liczby warstw grafenu na długości charakterystycznych dróg rozproszeń. W ramach drugiej grupy próbek przebadano trzy warstwy grafenu przełożone na podłoża nanodrutów i słupków GaN różniących się odległościami pomiędzy punktami podparcia (NWs90, NWs150, NWs290, NRs230, NRs360). Celem badań tych próbek było określenie wpływu zmiany naprężenia oraz powiązanej z nim możliwej indukcji pól pseudomagnetycznych na długości dróg rozproszeń. Wszystkie pomiary wykonałem na spektrometrze EPR Bruker ELEXSYS E580. Był on wyposażony we wnękę rezonansową TE₁₀₂ dedykowaną do pomiarów efektów magnetycznych dla częstotliwości mikrofal rzędu 9,4 GHz. Spektrometr był wyposażony w kriostat helowy, który pozwalał schłodzić próbkę do temperatury około 5,4 K. Zamontowana grzałka umożliwiała pomiar w zakresie temperatury do 80 K. Zastosowana moc mikrofal wynosiła 0,47 mW, a modulacja amplitudy pola 0,1 mT.

5.2.7. Charakterystyki I-V i C-V

Pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V, ang. *current voltage characteristic*) polega na pomiarze natężenia płynącego przez próbkę prądu w funkcji przykładanego stałego w czasie napięcia. W badaniach zweryfikowano charakter złącza grafen/GaN. W próbkach, w których cztery warstwy grafenu zostały przełożone na podłoża: EPI GaN, nanodrutów GaN: Al3, Al10 i Al15 oraz podłoża słupków ENRs230 i ENRs390, złącza mają charakter diody

Schottkiego. W celu wykonania pomiarów, próbki zostały przymocowane do odpowiednich holderów. Metoda wykonania kontaktów elektrycznych do próbek została opisana na końcu podrozdziału 5.2.3. Wstępne charakterystyki I-V wykonałem przy pomocy miernika Keithley2400 SMU. W celu wykonania bardziej szczegółowych pomiarów próbek EPI GaN, ENRs230 i ENRs390 (rozdział 9) próbki umieszczono w ekranowanym pudełku, do którego podłączono miernik Agilent B2901A SMU. Z uwagi na obecność charakterystycznych histerez dla umieszczonych na powietrzu struktur grafenowych, pomiar wykonano w wolniejszym tempie. Zwiększono liczbę punktów pomiarowych, nakazano urządzeniu odczekać sekundę po zmianie przykładanego napięcia, ustalono czas pomiaru na 1 sekundę oraz czas pomiędzy pomiarem a zmianą napięcia na 0,5 s.

Pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych C-V (ang. *capacitance voltage*) polegają na pomiarze zależności pojemności układu (C) w funkcji przykładanego stałego w czasie napięcia. W tym celu wykonywany jest pomiar zawady (Z) układu oraz fazy prądu pomiędzy natężeniem i napięciem prądu zmiennego. W ogólności zawada układu może zależeć od jego rezystancji szeregowej i pojemności. Dla różnych częstotliwości oba wkłady mogą mieć różną wartość, co zmienia wartość fazy prądu. Jeśli faza przyłożonego do złącza prądu zmiennego wynosi -90° , zawada zależy wyłącznie od pojemności układu i częstotliwości przyłożonego prądu zmiennego (f) zgodnie z zależnością:

$$Z = \frac{1}{2\pi f C}. \quad (5.15)$$

Pomiar zawady w funkcji składowej stałej przykładanego zmiennego napięcia umożliwia wyznaczenie zależności pojemności C od napięcia V .

W przypadku omawianych w rozdziale 9 próbek EPI GaN, ENRs230 i ENRs390, pomiary charakterystyk C-V miały na celu określenie wartości pojemności struktury grafen/GaN/nGaN oraz powiązanie jej z morfologią próbek. Dla składowych stałych napięcia równych: 1 V, 0 V i -5 V wykonano pomiary zależności zawady i fazy impedancji próbek w funkcji częstotliwości przykładanego do próbki napięcia zmiennego o amplitudzie 10 mV. Po wyborze częstotliwości, dla której faza osiągała wartość bliską -90° , wykonano drugi pomiar zależności zawady i fazy impedancji prądu zmiennego o amplitudzie 10 mV w funkcji przykładanej składowej napięcia. Korzystając z równania (5.15) przeliczono zależność $Z(V)$ na zależność $C(V)$. Omawiane pomiary wykonałem z pomocą dr hab. Marty Borysiewicz przy pomocy miernika AgilentE4980A, do którego podłączono ekranowane pudełko na próbki.

5.3. Spektroskopia ramanowska

Będący kwintesencją spektroskopii Ramana efekt nieelastycznego rozpraszania światła został przewidziany w 1923 roku przez teoretyka Adolfa Smekala [178]. Już 5 lat później Chandrasekhara Raman i Kariamanikkam Srinivasa Krishnan podczas badania zjawiska rozpraszania światła w cieczy odkryli, że niewielka część padającego światła ulega nieelastycznemu rozproszeniu [179]. Zjawisko to doczekało się pełnego teoretycznego opisu w 1934 roku, co zawdzięczamy George'owi Placzowi [180]. Pomiary efektu Ramana w ciele stałym stały się dużo łatwiejsze po opracowaniu wydajnych źródeł światła na bazie laserów. Pierwsze pomiary efektu Ramana w grafenie datuje się na rok 2006 [181]. Z uwagi na prostotę pomiaru oraz zależność kształtów modów ramanowskich grafenu (energii, szerokości połówkowej, intensywności) od jego właściwości, spektroskopia ramanowska jest często stosowaną techniką służącą do charakteryzacji grafenu [182]. W prezentowanej rozprawie wyniki spektroskopii ramanowskiej posłużyły jako istotny element dyskusji zagadnienia oddziaływania grafenu z podłożem w rozdziałach 6, 7 i 9. Poniższy podrozdział prezentuje podstawy teoretyczne spektroskopii ramanowskiej oraz szereg zjawisk wpływających na kształt widma Ramana grafenu.

5.3.1. Teoria spektroskopii ramanowskiej

W klasycznym ujęciu padający na cząsteczkę foton indukuje w niej moment dipolowy μ_{ind} , którego wartość w funkcji czasu t zależy od polaryzowalności cząsteczki α , amplitudy pola elektrycznego E_0 oraz częstości własnej drgania normalnego molekuly ν_0 [183]:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (5.16)$$

Wyindukowane przez padający foton drgania normalne molekuly o częstotliwości ν przesuwają rdzenie atomowe względem powłok elektronowych. Efekt ten zmienia siłę wiązania elektronów w cząsteczce. W konsekwencji polaryzowalność α jest funkcją współrzędnej drgania normalnego q , co w przybliżeniu harmonicznym opisuje równanie:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t), \quad (5.17)$$

gdzie Q to maksymalne wychylenie molekuly zaś α_0 to stały człon jej polaryzowalności. Po podstawieniu równania (5.17) do (5.16) i zastosowaniu przekształcenia trygonometrycznego

uzyskujemy równanie opisujące drganie momentu dipolowego w funkcji czasu i w zależności od częstotliwości drgania normalnego:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi t(\nu_0 - \nu)) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi t(\nu_0 + \nu)) \quad (5.18)$$

Równanie (5.18) posiada trzy człony, pierwszy z nich odpowiada elastycznemu rozpraszaniu Rayleigha. Polega ono na rozproszeniu przez wzbudzony dipol światła bez zmiany jego częstotliwości. W tym przypadku wzbudzony fotonem o energii $h\nu_0$ elektron powraca do stanu podstawowego emitując foton o energii równej energii fotonu padającego. Jeśli pochodna polaryzowalności cząsteczki po jej współrzędnej normalnej drgania jest niezerowa, spełniona jest reguła wyboru przejścia ramanowskiego. W tym przypadku wzbudzony dipol emituje również fale o częstotliwościach $\nu_0 - \nu$ i $\nu_0 + \nu$ a powstałe pasma noszą odpowiednio nazwy pasm Stokesa i anty-Stokesa. Powstanie pasma stokesowskiego jest związane z procesem wzbudzenia elektronu fotonem o energii $h\nu_0$ i następującego po nim przejścia elektronu na stan wzbudzony o energii $h\nu$. W konsekwencji emitowany w wyniku rozproszenia foton ma niższą energię równą $h\nu_0 - h\nu$. Energia stanu wzbudzonego może być związana m.in. z energią kwantu drgania sieci, czyli fononu. Powstanie pasma antystokesowskiego jest związane ze wzbudzeniem elektronu znajdującego się już w stanie wzbudzonym, wskutek czego energia rozproszonego fotonu jest większa od energii fotonu padającego o czynnik równy energii stanu początkowego. Z uwagi na niewielkie obsadzenie stanów wzbudzonych, intensywność linii stokesowskich są znacznie większa od intensywności linii antystokesowskich. Z kolei ze względu na większą wartość stałej α_0 w porównaniu do jej pochodnej oraz niewielką wartość amplitudy drgania normalnego, intensywność linii Rayleigha jest o kilka rzędów wielkości większa od intensywności linii stokesowskiej.

Kwantowy opis efektu Ramana pozwala uwzględnić dodatkowe zjawiska, które wpływają na intensywność i kształt pasm ramanowskich. W tym celu korzysta się z rachunku zaburzeń, gdzie stany układu są opisane przez sumę funkcji falowych niezaburzonego elektronu, pomnożonej przez odpowiednie współczynniki. Przejścia ramanowskie są opisywane elementami macierzowymi. Warunek zajścia przejścia ramanowskiego jest spełniony, gdy element macierzowy M przejścia operatora momentu dipolowego μ z wyjściowego stanu ψ^P do wzbudzonego stanu ψ^K jest różny od zera:

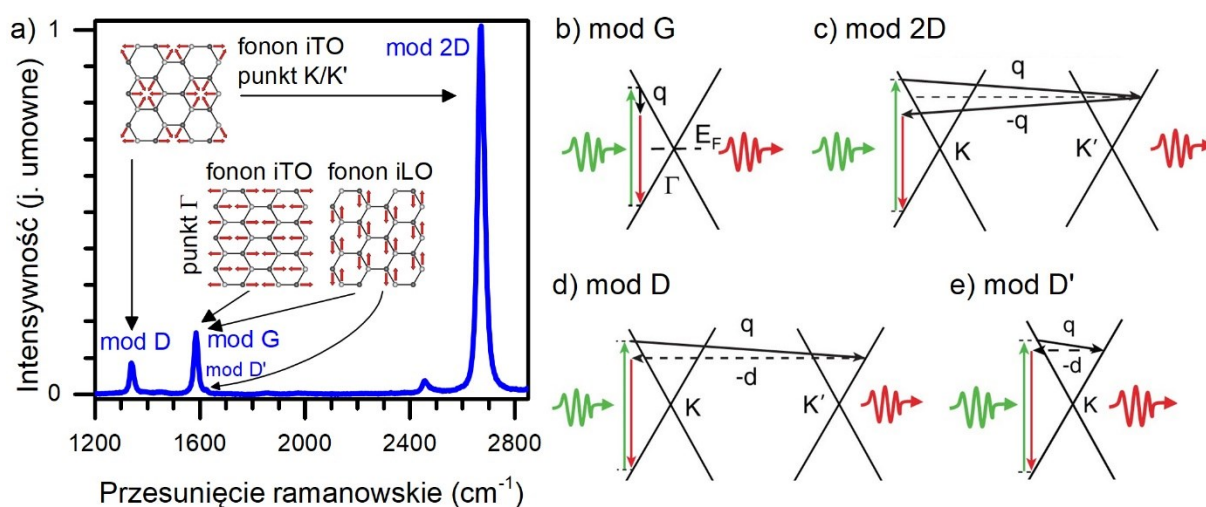
$$M_{KP} = \langle \psi^K | \mu | \psi^P \rangle. \quad (5.19)$$

Intensywność przejścia jest równa kwadratowi modułu elementu macierzowego (5.19). Jeśli stan wzbudzony ma charakter stanu wirtualnego, jego czas życia określa zasada nieoznaczoności. W tym przypadku prawdopodobieństwo przejścia oraz jego intensywność są niewielkie. Jeśli stan wzbudzony elektronu jest stanem rzeczywistym, prawdopodobieństwo zajścia przejścia wzrasta, podobnie jak jego intensywność. Zjawisko to określa się rezonansowym efektem Ramana. W pozbawionych przerwy energetycznej materiałach, w tym w grafenie, rozpraszanie ramanowskie jest rezonansowe dla dowolnej energii pobudzenia. Główną rolę w rozpraszaniu ramanowskim w kryształach odgrywa rozpraszanie na fononach. Dla procesów pierwszorzędowych, w których udział bierze tylko jeden fonon, z uwagi na regułę zachowania pędu, rozpraszanie zachodzi jedynie na fononach o niewielkim pędzie (tj. z okolicy punktu Γ strefy Brillouina). Rozpraszanie rezonansowe na wielu fononach bądź rezonansowe rozpraszanie na fononie i defekcie sieci umożliwia zajście rozpraszania na fononach o dużym pędzie. Zależnie od dodatkowych mechanizmów wpływających na proces rozpraszania, pasma ramanowskie mogą mieć kształt linii Lorentza, Gaussa lub Voigta.

5.3.2. Widmo ramanowskie grafenu

W widmie ramanowskim grafenu można wyodrębnić cztery główne mody (rysunek 5.13a). Dwa z nich: mod G ($\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$) i mod 2D ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$) nazywane są modami grafenowymi. W ich powstaniu udział mają rozproszenia na fononach grafenu. W grafenie wyróżnia się również dwa mody defektowe: mod D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) i mod D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), w których powstaniu rolę odgrywa zarówno rozpraszanie na fononach jak i defektach sieci grafenu. Kreacja modu G odbywa się w wyniku rozproszenia na fononie iTO (poprzecznie optycznym) lub iLO (podłużnie optycznym) w pobliżu punktu Γ strefy Brillouina (rysunek 5.13b). Przedrostek i oznacza drganie odbywające się w kierunku zgodnym z płaszczyzną sieci grafenu. Drganie iTO jest drganiem rozciągającym wiązania węgiel-węgiel w kierunku armchair, zaś drganie iLO jest do niego ortogonalne. Z tego powodu mod G jest modem podwójnie zdegenerowanym, zaś jego kreacja odbywa się w obrębie jednego stożka Diraca. Mod 2D powstaje z podwójnie rezonansowego rozpraszania na fononach iTO zlokalizowanych w pobliżu punktu K lub K' strefy Brillouina (rysunek 5.13c). Drganie to rozciąga pierścień węglowy. Z uwagi na przenoszony wysoki pęd ten fonon nie odgrywa roli w nierezonansowych procesach rozpraszania. Do zajścia rozproszenia z jego udziałem niezbędne jest zajście drugiego rozproszenia na dodatkowym fononie bądź defekcie. Pierwszy z tych mechanizmów

odgrywa rolę w powstaniu modu 2D. Wzbudzony fotonem elektron w wyniku nieelastycznego rozproszenia na fononie iTO obniża swoją energię i przechodzi ze stożka K do stożka K'. W wyniku drugiego nieelastycznego rozproszenia na fononie iTO o ujemnym zwrocie pędu elektron wraca do wyjściowego stożka Diraca, gdzie ulega rekombinacji z dziurą. Mechanizm rezonansowego rozpraszania na fononie iTO z okolicy punktu K oraz elastycznego rozpraszania na defekcie, odgrywa rolę w powstaniu modu D (rysunek 5.13d). Obecność jednego rozproszenia nieelastycznego tłumaczy dwukrotnie mniejszą wartość przesunięcia energetycznego modu D w porównaniu do modu 2D.



Rysunek 5,13, a) przykładowe widmo ramanowskie monowarstwy grafenu na nanodrutach GaN, wstawione grafiki obrazują schemat drgań normalnych atomów w grafenie; schematy kreacji modów ramanowskich: b) G, b) 2D, c) D, d) D'. Schematy kreacji modów oraz drgań atomów węgla w grafenie zostały zaczerpnięte z [184].

W przypadku modu D' rolę w jego kreacji odgrywa rezonansowy proces rozproszenia na fononie iLO z okolicy punktu Γ oraz elastyczne rozproszenie na defekcie (rysunek 5.13e). W trakcie generacji modów G, 2D i D pseudospiny elektronów pozostają zachowane. W przypadku kreacji modu D' do jego powstania niezbędny jest dodatkowy przekaz pędu, co umożliwia zmianę zwrotu pseudospinu elektronu i zajście rezonansowego rozpraszania w obrębie jednego stożka Diraca. Z tego powodu kreacja modu D' jest utrudniona, co przekłada się na jego niską intensywność w porównaniu do intensywności modu D [185]. Pomiary zwijanego grafenu wykazały, że oddziaływanie z polami pseudomagnetycznymi w grafenie umożliwia zajście przekazu pędu i zmiany wartości pseudospinu nośników, co zwiększa intensywność modu D' nawet kilkudziesięciokrotnie [35].

5.3.3. Zależność widma ramanowskiego grafenu od energii pobudzenia

Z uwagi na rezonansowy charakter powstania modu G oraz ciągłą dyspersję pasm grafenu energia tego modu nie zależy od energii lasera pobudzającego. Zależność ta jest obserwowana w pasmach D i 2D [186]. Jest związana z dyspersją fononów iTO i iLO, zmiana energii pobudzenia zmienia warunki rezonansu a tym samym pęd fononu, który bierze udział w procesie rozpraszania. Z tego powodu przesunięcie energii modów D i 2D w funkcji energii pobudzenia w zakresie od 1,8 do 2,8 eV zmienia się w przybliżeniu liniowo ze współczynnikiem odpowiednio $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ dla modu D i $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ dla modu 2D [182]. Energia modu D' w funkcji energii pobudzenia wzrasta o czynnik około $10 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [187].

Intensywność modu G skaluje się jak czwarta potęga energii pobudzenia, podczas gdy intensywności modów D, D' i 2D nie ulegają zmianie w funkcji energii pobudzenia [188]. Obserwowana zależność dla modu G jest związana z występującą fundamentalną zależnością intensywności rozpraszania ramanowskiego od czwartej potęgi energii pobudzenia dla jednoetapowych procesów rozpraszania. W przypadku złożonych procesów dwuetapowych, ich prawdopodobieństwo skaluje się odwrotnie proporcjonalnie do czwartej potęgi energii pobudzenia. W konsekwencji oba wkłady kasują się, a intensywności pasm D, D' i 2D nie zależą od energii pobudzenia.

Dodatkowym czynnikiem wpływającym na zależność intensywności widma Ramana grafenu od energii pobudzenia jest oddziaływanie grafenu z podłożem. Pomiar grafenu przełożonego na warstwę tlenku krzemu o różnej grubości wykazały silną zależność intensywności modów grafenu od energii pobudzenia, co powiązano z interferencją światła w warstwie SiO_2 [189]. Efekt ten wpłynął nie tylko na intensywność widma, ale także na stosunek intensywności modów G i 2D. Innym czynnikiem wpływającym na intensywność modów ramanowskich grafenu jest efekt SERS. W przypadku elektromagnetycznego mechanizmu SERS, intensywność widma Ramana grafenu wykazuje dyspersję zależną od długości fali pobudzenia [190]. Jest to związane z generacją plazmonów powierzchniowych na metalicznym podłożu i zależnością wartości współczynnika absorpcji plazmonicznej od długości fali. Ponadto efekt SERS objawia się obniżeniem energii modów ramanowskich o kilka cm^{-1} oraz niewielkim poszerzeniem ich szerokości połówkowych [191]. Prowadzący do wzmocnienia widm Ramana grafenu efekt SERS o podłożu chemicznym nie był raportowany w literaturze. Z tego powodu trudno jest jednoznacznie określić, w jaki sposób jego stopień oddziaływania na grafen zależy od długości fali pobudzenia. Z uwagi na ciągłą

dyspersję grafenu, można spodziewać się mniejszej zależności dyspersyjnej niż w przypadku wystąpienia elektromagnetycznego efektu SERS.

5.3.4. Wpływ naprężenia grafenu na jego widmo

Przykładane do grafenu naprężenie zmienia odległości pomiędzy atomami, co wpływa na energię fononów, strukturę pasmową oraz omawianą w podrozdziale 2.3. indukcję pól pseudomagnetycznych [29,30,192]. Zmianę częstości fononu ω_i pasma i w funkcji zmiany objętości kryształu V opisuje parametr Grüneisena γ_i , który wyraża się wzorem:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}. \quad (5.20)$$

Zmniejszenie objętości kryształów wskutek naprężenia ściskającego zwiększa energię fononów, zaś zwiększenie objętości kryształu wskutek przyłożenia naprężenia rozciągającego obniża ją. Zmiana energii fononów zależy również od kierunku przyłożonego naprężenia. W przypadku naprężeń dwuosiowych, wartość naprężenia ε w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku propagacji fononu jest taka sama. Zmianę energii pasma ramanowskiego G i 2D można opisać wzorem:

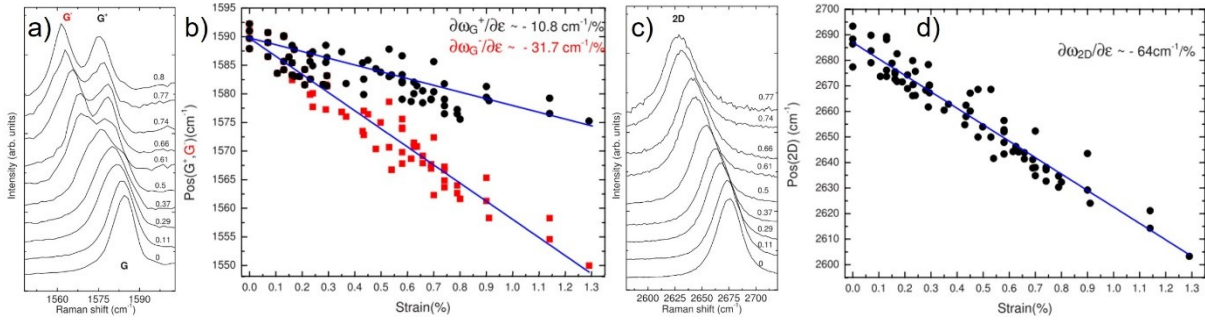
$$\Delta E_{G,2D} = -2\gamma_{G,2D} E_{G0,2D0} \varepsilon, \quad (5.21)$$

gdzie $E_{G0,2D0}$ to energie pasm G i 2D obliczone dla stanu równowagi sieci grafenu. Ich wartości zmieniają się zależnie od źródła i metody pomiaru, można je przyjąć jako równe odpowiednio $1581,6 \text{ cm}^{-1}$ i $2676,9 \text{ cm}^{-1}$ [193]. W przypadku naprężeń jednoosiowych pojawia się efekt anizotropii. Po przyłożeniu wzdłuż kierunku drgań naprężenia ε w kierunku prostopadłym, wygenerowane zostaje naprężenie o wartości $-\nu\varepsilon$, gdzie ν to współczynnik Poissona grafenu. Jego wartość określa, w jakim stopniu rozciągnięty pomiędzy dwoma punktami grafen ulega ściśnięciu w kierunku prostopadłym do przyłożonego naprężenia [7]. Tego typu naprężenie może usunąć degenerację modu G, co rozszczepia go na dwie składowe powiązane z ortogonalnymi drganiami fononów iTO i iLO (rysunek 5.14a) [192,194]. Dla naprężeń jednoosiowych zależność energii podpasem (E_G^+ i E_G^-) modu G od naprężenia wyraża się wzorem:

$$\Delta E_G^\pm = E_{G0} \gamma_G (1 - \nu) \varepsilon \pm \frac{1}{2} \beta E_{G0} (1 + \nu) \varepsilon, \quad (5.22)$$

gdzie β to stała opisująca potencjał odkształcenia sieci w wyniku naprężenia ścinającego. Energia modu 2D również ulega przesunięciu (rysunek 5.14c) zgodnie ze wzorem [192]:

$$\Delta E_{2D}^{\pm} = -E_{2D0}\gamma_{2D}(1 - \nu)\epsilon. \quad (5.23)$$



Rysunek 5.14, zmiany kształtów widm i energii modów w funkcji przykładanego naprężenia jednoosiowego: a) zmiana kształtu modu G, b) przesunięcia energii podpasm modu G, c) zmiana kształtu modu 2D, d) przesunięcie energii modu 2D [192].

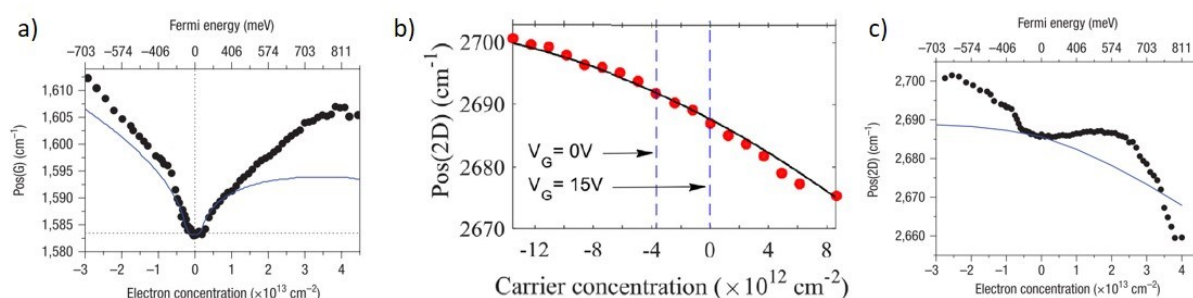
Pomiary eksperymentalne pokazały, że zmiana wartości naprężenia jednoosiowego o 1% indukuje liniowe przesunięcie energii modu 2D o około 64 cm^{-1} (rysunek 5.14d) [192]. Przesunięcie średniej energii modu G jest blisko trzykrotnie mniejsze (rysunek 5.14b). Raportowany w literaturze stosunek przesunięcia energii modu G do przesunięcia energii modu 2D zawiera się w przedziale 0,33-0,45. Prezentowane na rysunku 5.14 pomiary wykazały również wzrost szerokości połówkowej modu G i 2D grafenu w funkcji wzrostu naprężenia.

5.3.5. Wpływ swobodnych nośników na widmo ramanowskie

Za zwiększenie koncentracji nośników w grafenie mogą odpowiadać trzy czynniki: domieszkowanie grafenu podczas wzrostu, oddziaływanie z podłożem oraz oddziaływanie z przykładanym polem elektrycznym. Z uwagi na silne sprzężenie elektron-fonon, zmiana energii Fermiego grafenu wpływa na kształt widma Ramana [195,196]. Jeśli poziom Fermiego jest większy lub mniejszy od zera, w grafenie pojawiają się swobodne nośniki, które ekranują fonony iLO i iTO. Efekt ten wpływa na zmianę stałych siłowych fononów oraz ich energii. W punktach strefy Brillouina o wysokiej symetrii jak Γ , K i K' pierwsza pochodna ekranowania fononów jest nieciągła. Efekt ten nosi nazwę anomalii Kohna i przekłada się na zależność energii modu G i 2D od koncentracji ładunków. Rezultaty analiz teoretycznych pokazują, że energia modu G rośnie wraz ze wzrostem domieszkowania na typ n i p (rysunek 5.15a). W przypadku zmian koncentracji ładunków w zakresie do 10^{13} cm^{-2} , zależność koncentracji n elektronów lub dziur od energii modu G E_G można opisać liniową zależnością [197]:

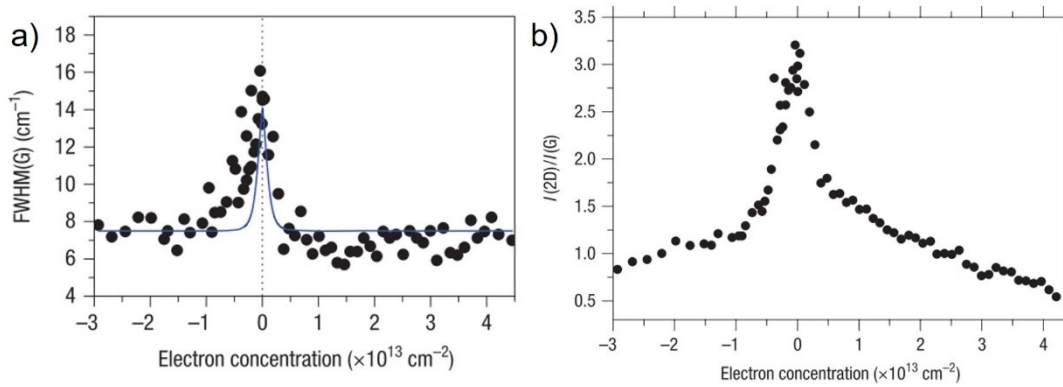
$$n(E_G) = \frac{E_G - E_{G0}}{7,38} \cdot 10^{13}. \quad (5.24)$$

Pomiary zależności zmiany energii modu 2D od koncentracji ładunków są mniej jednoznaczne. W pracy Fates R. et al. zaobserwowano wzrost energii modu 2D przy domieszkowaniu na typ p i obniżenie jego energii przy domieszkowaniu na typ n. Zmiana ta w szerokim zakresie energii Fermiego miała charakter monotoniczny (rysunek 5.15b) [198]. Z kolei w pracy Das. A. et al. (rysunek 5.15c) zaobserwowano, że w zakresie koncentracji elektronów między $-0,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ a $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ energia modu 2D nie zależy od zmiany koncentracji [195]. Obserwowana rozbieżność może wynikać z dodatkowego oddziaływania grafenu z podłożem bądź oddziaływania z zaabsorbowanymi na jego powierzchni molekułami.



Rysunek 5.15, a) zależność energii modu G od koncentracji ładunków w grafenie [195], b) raportowana w pracy [198] zależność energii modu 2D od koncentracji, c) raportowana w pracy [195] zależność energii modu 2D od koncentracji ładunków.

Badania wykazały również, że wzrost koncentracji ładunków wywołuje zmniejszenie szerokości połówkowej modu G (G FWHM, ang. *full width at half maximum*, w skrócie F_G) [195]. Efekt ten jest związany z czasem życia fononów, który zależy od wartości poziomu Fermiego. Jeśli poziom Fermiego jest bliski zeru, czas życia fononu również jest krótki, a zgodnie z zasadą nieoznaczoności skutkuje to poszerzeniem modu (rysunek 5.16a). W przypadku wzrostu gęstości elektronów lub dziur, czas życia fononu rośnie, co skutkuje zmniejszeniem wartości F_G . Dla niedomieszkowanego i zrelaksowanego grafenu F_G powinno osiągać wartość powyżej 16 cm^{-1} , zaś dla domieszkowania powyżej $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ wartość ta obniża się do około 6 cm^{-1} . Czwartym parametrem, który zależy od koncentracji ładunków jest stosunek intensywności modów 2D i G, R_{2DG} (rysunek 5.16b). Jeśli poziom Fermiego jest mniejszy niż 1 eV, intensywność modu G jest niezależna od koncentracji ładunków zaś intensywność modu 2D zależy od konstruktywnego wkładu od rozpraszania na fononach i konkurencyjnego procesu rozpraszania na swobodnych nośnikach.



Rysunek 5.16, a) zależność szerokości połówkowej modu G od koncentracji ładunków, b) zależność stosunku intensywności modu 2D i G od koncentracji ładunków [195].

Wzrost koncentracji ładunków skutkuje obniżeniem intensywności modu 2D co obniża wartość R_{2DG} . Wartość R_{2DG} dla niedomieszkowanego grafenu powinna zawierać się w przedziale między 4 a 10 [195]. Dla wysoko domieszkowanego grafenu wartość R_{2DG} może spaść do 0,5.

5.3.6. Wpływ defektów na widmo ramanowskie

Pierwotnym źródłem defektów w grafenie są dziury i dyslokacje powstałe podczas jego wzrostu. Mogą one powstać również w wyniku celowej funkcjonalizacji grafenu bądź w trakcie procesu przekładania na docelowe podłoże w wyniku działania na grafen napięcia powierzchniowego, kontaktu ze związkami chemicznymi oraz naprężania grafenu na podłożu. Gęstość defektów oraz ich typ wpływają na intensywność modów D i D' [185,199,200]. Już w 1971 roku Tuinstra i Koenig zaobserwowali, że wartość stosunku intensywności modów G i D (R_{GD}) jest proporcjonalna do zmierzonej przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej średnicy ziaren grafitu [199]. Tę korelację opisuje prosty model, zgodnie z którym intensywność węglowego modu G jest proporcjonalna do powierzchni ziarna grafitu, zaś intensywność defektowego modu D do obszaru defektu, czyli do obwodu ziarna. W konsekwencji wartość R_{GD} skaluje się ze średnicą ziarna L_a zgodnie ze wzorem:

$$R_{GD} = \frac{I_G}{I_D} \sim \frac{\pi L_a^2}{4\pi L_a} \sim L_a. \quad (5.25)$$

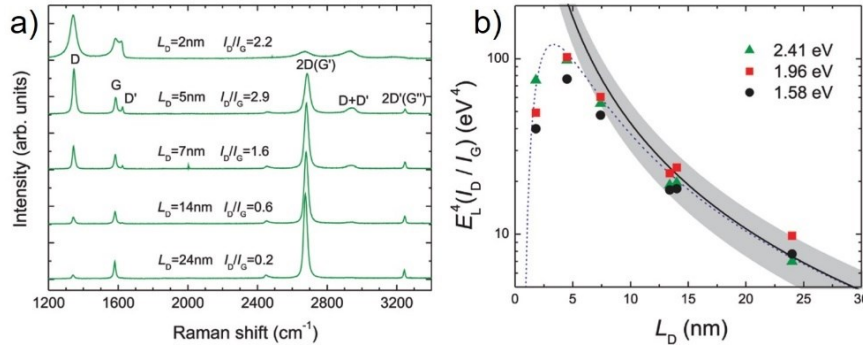
Dalsze badania pozwoliły skorelować stosunek R_{GD} , rozmiar ziaren L_a nanografitu oraz długość fali pobudzenia λ_l (w nm), które łączy zależność [201]:

$$L_a(\text{nm}) = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_l^4 R_{GD}. \quad (5.26)$$

Czwarta potęga długości fali pobudzenia wiąże się z analizowaną w podrozdziale 5.3.3. zależnością intensywności modu G od długości fali pobudzenia. Podobne rozumowanie można zastosować do analizy odległości pomiędzy defektami punktowymi L_D w grafenie. Intensywność modu G jest proporcjonalna do powierzchni ziarna grafenu L_a , zaś intensywność modu D jest proporcjonalna do gęstości defektów. Wyraża się poprzez stosunek powierzchni ziarna do powierzchni koła o promieniu L_D . Pozwala to sformułować korelację:

$$R_{GD} \sim \frac{\pi L_a^2}{\pi L_D^2} \sim L_D^2. \quad (5.27)$$

Przeprowadzone w 2011 roku przez Cançado et al., badania widm ramanowskich grafenu zdefektowanego poprzez strumień jonów argonu o kontrolowanej gęstości (rysunek 5.17a) potwierdziły występowanie tego rodzaju korelacji.



Rysunek 5.17, wyniki grafenu bombardowanego strumieniem jonów o różnej gęstości: a) widma ramanowskie grafenu o różnej odległości między defektami punktowymi, b) zależność stosunków intensywności modów G i D pomnożonych przez czwartą potęgę energii pobudzenia od odległości między defektami, dopasowana ciągła linia to zależność (5.28) [200].

Wraz ze zmniejszeniem odległości pomiędzy defektami punktowymi rośnie intensywność modu D. Pomimo wzrostu gęstości zdefektowania grafenu, intensywność modu G zmienia się nieznacznie, co jest związane z powstawaniem tego modu w obrębie pojedynczego stożka Diraca. Dla bardzo dużej gęstości zdefektowania intensywność modu 2D ulega obniżeniu. Wiąże się to z zaburzeniem periodyczności sieci grafenu, co obniża prawdopodobieństwo przejścia elektronu pomiędzy dwoma stożkami Diraca. Omawiane badania pozwoliły również sformułować zależność stosunku R_{GD} od odległości pomiędzy defektami punktowymi (rysunek 5.17b) [200]:

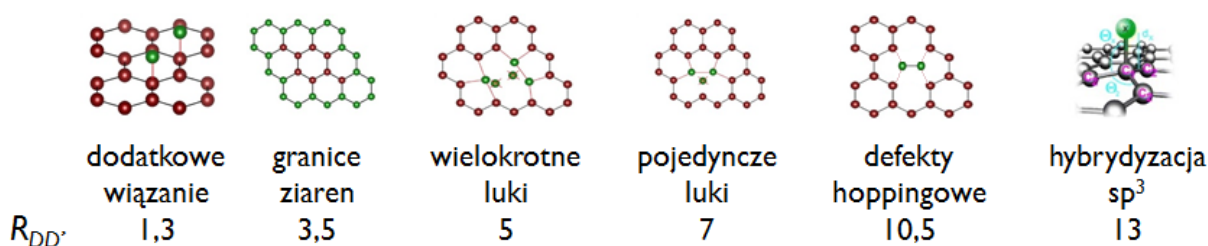
$$L_D = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-9} \lambda_i^4 R_{GD}}. \quad (5.28)$$

Na podstawie równania (5.28) można również obliczyć gęstość defektów punktowych n_D :

$$n_D(\mu m^{-2}) = 1,8 \cdot 10^{14} \lambda_l^{-4} \frac{1}{R_{GD}}. \quad (5.29)$$

Zależności (5.28) i (5.29) są spełnione dla przypadków niewielkiej i średniej gęstości zdefektowania grafenu, czyli mniejszej niż 2900 defektów/ μm^2 .

Szereg badań wykazał, że stosunek intensywności modów D i D' $R_{DD'}$ charakteryzuje różne typy defektów, które występują w grafenie [185,202,203]. Intensywności modów D i D' zależą od gęstości defektów oraz stałych, które charakteryzują efektywność rozpraszania. W przypadku modu D jego intensywność zależy od efektywności rozpraszania międzystożkowego. Efektywność rozpraszania wewnątrzstożkowego wpływa z kolei na intensywność modu D'. Zmiana struktury potencjału grafenu wpływa w różny sposób na oba typy rozpraszania. W konsekwencji analiza stosunku $R_{DD'}$ pozwala określić sześć głównych typów defektów grafenu co obrazuje rysunek 5.18.



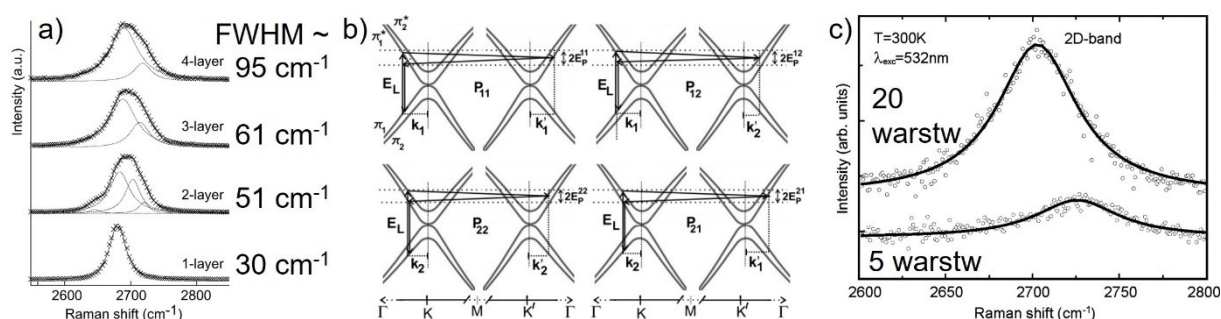
Rysunek 5.18, przykłady defektów występujących w grafenie z charakteryzującymi je wartościami stosunków intensywności modów D i D' ($R_{DD'}$) [185,202,203].

Defekty związane z hybrydyzacją sp³ cechują się największą wartością stosunku $R_{DD'}$. Pojawienie się lokalnej hybrydyzacji sp³ wygina płaszczyznę sieci o hybrydyzacji sp² i tworzy możliwość funkcjonalizacji grafenu przez pojawienie się dodatkowego wiązania. Defekty hoppingowe są powiązane z zaburzeniem periodyczności sieci bez utworzenia luk oraz zmiany hybrydyzacji. Ich przykładem jest zaprezentowany na rysunku 5.18 defekt Stona-Wales'a, w którym cztery sześciokątne pierścienie przekształcają się w dwa pierścienie pięcioatomowe i dwa siedmioatomowe. Mniejsze wartości $R_{DD'}$ charakteryzują defekty pojedynczych i wielokrotnych luk oraz granic ziaren. Najmniejszą wartością $R_{DD'}$ cechują się defekty związane z pojawieniem się dodatkowych wiązań, określane w literaturze również jako defekty on-site. Objawiają się wprowadzeniem dodatkowego wiązania prostopadłego do płaszczyzny, ale bez wygięcia pierścienia węglowego. Obliczenia teoretyczne wykazały, że niewielka wartość stosunku $R_{DD'}$ powinna charakteryzować defekty coulombowskie, ale z uwagi na dużą

wartość charakteryzującego je stosunku R_{GD} , są one niemierzalne [202]. Dodatkowym czynnikiem, który może obniżyć wartość stosunku $R_{DD'}$ jest obecność pól pseudomagnetycznych [35]. Z tego powodu analiza obecnych w próbce typów defektów wymaga uwzględnienia wielu zjawisk, które wpływają na morfologię i właściwości grafenu.

5.3.7. Zależność kształtu widma od ułożenia warstw grafenu

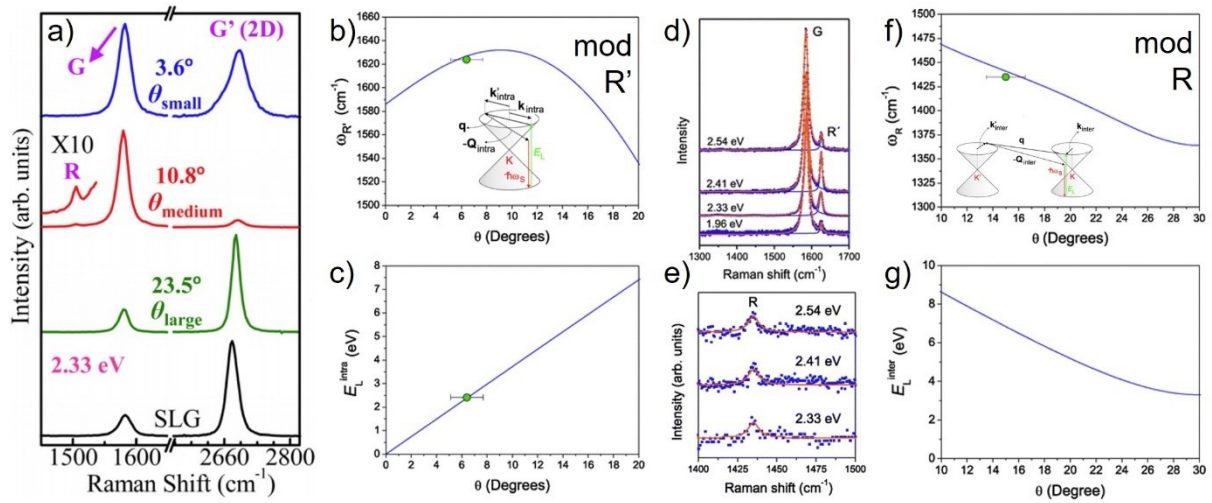
W zależności od wzajemnej orientacji warstw grafenu oraz odległości między płaszczyznami, w jego strukturze pasmowej pojawiają się dodatkowe podpasma [52,53]. Zmiany kształtu struktury pasmowej znajdują odzwierciedlenie w kształcie widma Ramana, w szczególności w szerokości połówkowej modu 2D (2D FWHM, w skrócie F_{2D}) i stosunku R_{2DG} [204,205]. W przypadku monowarstwy grafenu linia 2D jest opisywana przez pojedynczą funkcję Lorentza o szerokości połówkowej około 30 cm^{-1} (rysunek 5.19a). Dla dwóch warstw o strukturze ułożenia AB zmiana struktury pasmowej sprawia, że w widmie pojawiają się cztery niezdegenerowane składowe, a kształt linii staje się asymetryczny (rysunek 5.19b). Dla większej liczby warstw w widmie pozostają dwie składowe. Całkowita szerokość połówkowa modu 2D wraz ze wzrostem liczby warstw rośnie osiągając blisko 95 cm^{-1} dla czterech warstw grafenu.



Rysunek 5.19, wpływ uporządkowania warstw na kształt modu 2D: a) zależność zmiany kształtu modu 2D i oszacowanej szerokości połówkowej od liczby warstw w uporządkowaniu AB, b) schemat generacji 4 podpasm modu 2D w dwóch warstwach grafenu o ułożeniu AB, c) zależność kształtu modu 2D od liczby warstw w turbostratycznie uporządkowanym grafenie wzrastającym na węglowej stronie SiC [55,204,206].

Badania grafenu wzrastanego na stronie węglowej SiC o uporządkowaniu turbostratycznym pokazały, że linia 2D dla pięciu i dwudziestu warstw grafenu przyjmuje symetryczny kształt funkcji Lorentza o szerokości połówkowej $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ (rysunek 5.19c). Efekt ten został powiązany z odejściem od uporządkowania AB oraz ze wzrostem odległości

międzyplaszczynowych. W konsekwencji wielowarstwowy i turbostratycznie uporządkowany grafen przejawia właściwości sumy niezależnych monowarstw. Dla niewielkiego kąta dezorientacji pomiędzy dwoma warstwami grafenu wartość stosunku R_{2DG} jest w przybliżeniu równa 1 (rysunek 5.20a) [204,205]. Dla nieco większego kąta dezorientacji równego około 11° wartość ta obniża się do około 0,1. Dla kątów dezorientacji większych niż 23° wartość stosunku R_{2DG} jest niemal równa wartości charakteryzującej monowarstwę grafenu. Efekt ten jest związany ze zmianą stopnia sprzężenia pomiędzy oboma warstwami, co wpływa na siłę oddziaływania [207].



Rysunek 5.20, wpływ kąta dezorientacji warstw w dwuwarstwie grafenowej na widmo ramanowskie: a) zależność stosunku R_{2DG} od kąta dezorientacji, b) zależność energii modu R' od kąta dezorientacji, c) zależność rezonansu modu R' od kąta dezorientacji, d) widmo Ramana z widocznym modem R' , e) widmo Ramana z widocznym modem R , f) zależność energii modu R od kąta dezorientacji, g) zależność rezonansu modu R' od kąta dezorientacji [205,208].

W dwuwarstwowym grafenie o niskich kątach dezorientacji w strukturze pasmowej występują osobliwości van Hovego. Wskutek zajścia na siebie dwóch stożków Diraca gęstość stanów w paśmie przewodnictwa i walencyjnym wzrasta w miejscu ich przecięcia [209]. Odległość pomiędzy tymi dwoma punktami przecięcia zależy od kąta dezorientacji. W szczególności dla kąta dezorientacji rzędu 11° w wyniku zajścia rezonansu z osobliwościami van Hovego następuje znaczące wzmocnienie intensywności modu G. Dla kątów dezorientacji większych niż 20° stożki Diraca oddalają się od siebie, a warstwy grafenu zachowują się jak niezależne monowarstwy.

Badania eksperymentalne i symulacje dwuwarstwy grafenu o różnym kącie dezorientacji wykazały obecność dwóch dodatkowych modów: R' i R (rysunek 5.20b, d, e, f)

[208]. Ich źródłem są rezonansowe procesy rozpraszania, w których istotną rolę odgrywa przekaz pędu. Wartość przekazanego pędu zależy od kąta dezorientacji pomiędzy warstwami, co w konsekwencji silnie wpływa na ich przesunięcie ramanowskie. W kreacji modu R' główną rolę odgrywa przekaz pędu powiązany z rozpraszaniem wewnątrzstożkowym, zaś za powstanie modu R odpowiada proces rozpraszania międzystożkowego. Z uwagi na charakter tych procesów ich intensywność silnie zależy od długości fali lasera pobudzającego (rysunek 5.20c, g). W konsekwencji intensywność modu R dla szerokiego zakresu kątów dezorientacji jest w rezonansie z energiami pobudzania większymi niż 3 eV. W przypadku modu R' , dla kątów dezorientacji mniejszych niż 6° , energie i intensywności modów R' i D' stają się ze sobą porównywalne. Dla większych kątów dezorientacji energia modu R' obniża się podobnie jak jego intensywność. Z tego powodu mody R' i D' można odróżnić dzięki wyznaczeniu wartości stosunku R_{2DG} . Mod R' może pojawić się w pobliżu modu D' wyłącznie, gdy kąt dezorientacji jest niewielki, a stosunek R_{2DG} z uwagi na oddziaływanie z osobliwościami van Hovego jest dużo mniejszy niż 1.

5.3.8. Pomiary ramanowskie

Prezentowane w rozprawie pomiary ramanowskie wykonałem na dwóch układach pomiarowych: Horiba Jobin-Yvon T64000 oraz Renishaw InVia. Oba były wyposażone w laser Nd:YAG, którego druga harmoniczna o długości fali 532 nm została użyta do pobudzania próbki. W układzie firmy Renishaw do części pomiarów wykorzystano również laser diodowy o długości fali pobudzania 785 nm. Próbki były umieszczane na stolikach mikroskopowych, które dzięki użyciu precyzyjnych śrub przesuwnych umożliwiały mapowanie próbki z odstępem 100 nm między punktami pomiarowymi. Skupienie światła lasera na obiektywie $\times 100$ umożliwiło osiągnięcie obszaru obrazowania próbki o średnicy kilkuset nanometrów. W przypadku pomiarów porównawczych w funkcji energii pobudzania wykorzystanie obiektywu $\times 50$ zwiększyło obszar obrazowania do około mikrona. Zastosowana moc była ograniczona do kilku mW w celu uniknięcia efektu grzania próbki. Światło rozproszone przez próbkę trafiało na filtr, a następnie na siatkę dyfrakcyjną. W przypadku układu firmy Horiba, wykorzystanie siatki dyfrakcyjnej o 600 liniach na mm umożliwiło uzyskanie rozdzielczości spektralnej około 2 cm^{-1} . W przypadku układu Renishaw do pomiarów z użyciem lasera 532 nm użyto siatki o 1200 liniach na mm (zdolność rozdzielcza 1 cm^{-1}), zaś do pomiarów z użyciem laser 785 nm wykorzystano siatkę o 2400 liniach na mm (zdolność rozdzielcza $0,9\text{ cm}^{-1}$). Widma rozpraszania ramanowskiego były mierzone za pomocą kamer CCD.

W trakcie pomiarów każdej z próbek, w pierwszej kolejności przy użyciu lasera 532 nm i obiektywu $\times 100$ o aperturze numerycznej 0,85, zmierzono kilka widm z różnych obszarów celem potwierdzenia jednorodności próbki. Następnie w wybranym miejscu wykonywano mapę ramanowską, na którą składało się kilkaset punktów rozmieszczonych na kwadratowej siatce. Pomiarów były wykonywane z odstępem 100 nm. Z uwagi na mniejszy rozmiar detali próbki w porównaniu do rozmiaru plamki lasera zastosowana procedura miała za zadanie uśrednić wynik oraz uniknąć rozogniskowania układu. W przypadku prezentowanych w rozdziale 6 pomiarów w funkcji długości fali do zebrania sygnału wykorzystano obiektyw $\times 50$ o aperturze numerycznej 0,75. Miało to zwiększyć procent pokrycia się obszarów, na których zogniskowano się za pomocą laserów o różnej długości fali. Podczas mapowania próbek grafenu na nanodrutach i słupkach GaN różniących się odległościami pomiędzy punktami podparcia, dla każdej z próbek wykonano dwie mapy ramanowskie w celu określenia jednorodności próbek (rozdział 7). W przypadku mapowania dwóch próbek dla różnych długości fali (rozdział 6) oraz mapowania dla różnych napięć (rozdział 9), położenie plamki lasera było ręcznie ustawiane w tym samym miejscu przed każdym pomiarem. W przypadku tego drugiego typu pomiarów do zmiany podawanego na próbki EPI GaN, ENRs230 i ENRs390 napięcia wykorzystano urządzenie Agilent B2901A SMU. Po zmianie napięcia i odczekaniu kilku sekund w celu stabilizacji układu, zbierano następne widmo bądź wykonywano następną mapę ramanowską. Intensywność i energia modów ramanowskich były kalibrowane poprzez pomiar referencyjnej próbki czystego krzemu. W przypadku pomiarów w funkcji energii pobudzania, kalibracja intensywności widm uwzględniała również efekt rezonansu intensywności krzemu w funkcji energii pobudzania [210]. Następnie widma zanalizowano poprzez odjęcie od nich tła próbki oraz dopasowanie funkcji Gaussa do modu D' oraz profili Voigta do modów D, G i 2D. Tło ramanowskie próbki cechowało się dużo mniejszą intensywnością niż intensywność modów grafenowych i porównywalną z intensywnością modów defektowych. Z tego powodu poprawne wyznaczenie intensywności modu D bez odjęcia tła byłoby niemożliwe. Dobór funkcji był związany z wyborem kształtu, który w najlepszy sposób odzwierciedlał kształt zmierzonych modów ramanowskich grafenu.

5.4. Podsumowanie

Zaprezentowane techniki posłużyły do charakteryzacji szeregu próbek grafenu na różnych podłożach w celu znalezienia odpowiedzi na analizowane w rozdziałach 6-9 zagadnienia badawcze. W rozdziale 6 poruszono zagadnienie wpływu podłoża nanodrutów na

intensywność widm Ramana grafenu. W szczególności zbadano, czy analizowany efekt wzmocnienia ma charakter elektromagnetycznego zjawiska SERS (nanodrutu GaN/Al_xGa_{1-x}N) i czy różni się od próbek, w których obecny jest ten efekt wzmocnienia (AuRods, NWs90Au). Zweryfikowano również, czy ładunki polaryzacyjne w nanodrutach GaN są ekranowane przez ładunki swobodne. Jako próbkę referencyjną wykorzystano podłoże GaNN. Listę zbadanych próbek oraz użytych technik eksperymentalnych zamieszczono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1, lista próbek i technik eksperymentalnych użytych w rozdziale 6.

Nazwa	Podłoże	Liczba warstw grafenu	Techniki użyte do charakteryzacji
1L_GaNN	GaNN	1	Raman
1L_Au0	Al0	1	SEM, XRD, Raman, KPFM
1L_Al25	Al25	1	
1L_Al50	Al50	1	
1L_Al75	Al75	1	
1L_Al100	Al100	1	
4L_Al3	Al3	4	I-V, Elektroodbicie, XRD
4L_Al10	Al10	4	
4L_Al15	Al15	4	
2L_GaNN	GaNN	2	SEM, Raman
2L_NWs90	NWs90	2	
2L_AuRods	AuRods	2	
2L_NWs90Au	NWs90Au	2	

W rozdziale 7 zbadano, w jaki sposób morfologia podłoża nanodrutów i słupków GaN (tabela 5.2) wpływa na rozkład naprężenia oraz koncentrację dwóch warstw grafenu. W szczególności zweryfikowano jak zmiana odległości pomiędzy podpierającymi grafen obszarami oraz stopień regularności ich ułożenia wpływają na pofałdowanie grafenu oraz gradient naprężenia. Przy pomocy pomiarów ramanowskich oraz spektroskopii STS zbadano również, czy struktura nanodrutów może wyindukować w grafenie pole pseudomagnetyczne. Jako próbki referencyjne do pomiarów ramanowskich wykorzystano podłoża GaNN i GaNGa.

Tabela 5.2, lista próbek i technik eksperymentalnych użytych w rozdziale 7.

Nazwa	Podłoże	Liczba warstw grafenu	Techniki użyte do charakteryzacji
2L_GaNN	GaNN	2	Raman
2L_GaNGa	GaNGa	2	Raman
2L_NWs90	NWs90	2	SEM, Raman, AFM, HybriD, STS
2L_NWs150	NWs150	2	SEM, Raman, AFM, HybriD
2L_NWs290	NWs290	2	
2L_NRs230	NRs230	2	
2L_NRs360	NRs360	2	

Rozdział 8 poświęcono bezkontaktowym pomiarom transportowych efektu słabej lokalizacji w grafenie przełożonym na dwa typy próbek (tabela 5.3): nanodrutu GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, oraz nanodrutu i słupki GaN różniące się odległościami pomiędzy obszarami podpierającymi grafen. Pomiary pierwszej grupy próbek miały na celu określenie wpływu zmiany składu końcówki nanodrutu oraz indukowanego w nim pola elektrycznego na transport ładunków w grafenie. Pomiary porównawcze, w których na opisane nanodrutu nałożono dwie lub trzy warstwy grafenu miały również za zadanie określić wpływ liczby warstw w turbostratycznie ułożonym grafenie na długości dróg rozproszeń. Jako próbki referencyjne wykorzystano podłoże GaNN. W ramach drugiej grupy próbek zbadano, czy zmiany długości dróg rozproszeń pomiędzy próbkami można powiązać z morfologią ich podłoży, gradientem naprężenia grafenu oraz z indukcją pól pseudomagnetycznych.

W rozdziale 9 zaprezentowano pomiary bramkowania grafenu na podłożach epitaksjalnego GaN oraz słupków GaN różniących się odległościami pomiędzy obszarami podpierającymi grafen (tabela 5.4). Zaprezentowana w podrozdziale 5.1.2. struktura próbek umożliwiła wykonanie szeregu pomiarów w funkcji przykładanego do grafenu napięcia. Miały one za zadanie odpowiedzieć na pytanie, jak morfologia podłoża wpływa na właściwości wielowarstwowego, turbostratycznie ułożonego grafenu zależnie od procentu podparcia. W szczególności skupiono się na analizie efektu bramkowania, zmiany koncentracji oraz elektrostatycznie indukowanego naprężenia grafenu. W próbce 4L_EPIGaN wykonano również pomiary elektroodbicia, które miały za zadanie wyznaczyć wartość pola elektrycznego wyindukowanego w analizowanej strukturze.

Tabela 5.3, lista próbek i technik eksperymentalnych użytych w rozdziale 8.

Nazwa	Podłoże	Liczba warstw grafenu	Techniki użyte do charakteryzacji
2L_GaNN	GaNN	2	bezkontaktowe pomiary transportowe
2L_Al0	Al0	2	
2L_Al25	Al25	2	
2L_Al50	Al50	2	
2L_Al75	Al75	2	
2L_Al100	Al100	2	
3L_GaNN	GaNN	3	
3L_Al0	Al0	3	
3L_Al25	Al25	3	
3L_Al50	Al50	3	
3L_Al75	Al75	3	
3L_Al100	Al100	3	
3L_NWs90	NWs90	3	
3L_NWs150	NWs150	3	
3L_NWs290	NWs290	3	
3L_NRs230	NRs230	3	
3L_NRs360	NRs360	3	

Tabela 5.4, lista próbek i technik eksperymentalnych użytych w rozdziale 9.

Nazwa	Podłoże	Liczba warstw grafenu	Techniki użyte do charakteryzacji
4L_EPIGaN	EPIGaN	4	I-V, C-V, Raman, Elektroodbitcie
4L_ENRs230	ENRs230	4	SEM, AFM, C-V, I-V, Raman, KPFM
4L_ENRs390	ENRs390	4	

Prezentowane w podrozdziale 6.1 wyniki zostały przeze mnie opublikowane w czasopiśmie Applied Surface Science [37]. Wyniki stanowiące rdzeń rozdziałów 7 oraz podrozdziału 8.2 weszły w skład mojej następnej publikacji, która ukazała się w Carbon [211]. Analizowane w rozdziale 9 wyniki pomiarów próbki 4L_EPIGaN zostały przeze mnie opublikowane w czasopiśmie Applied Surface Science [146].

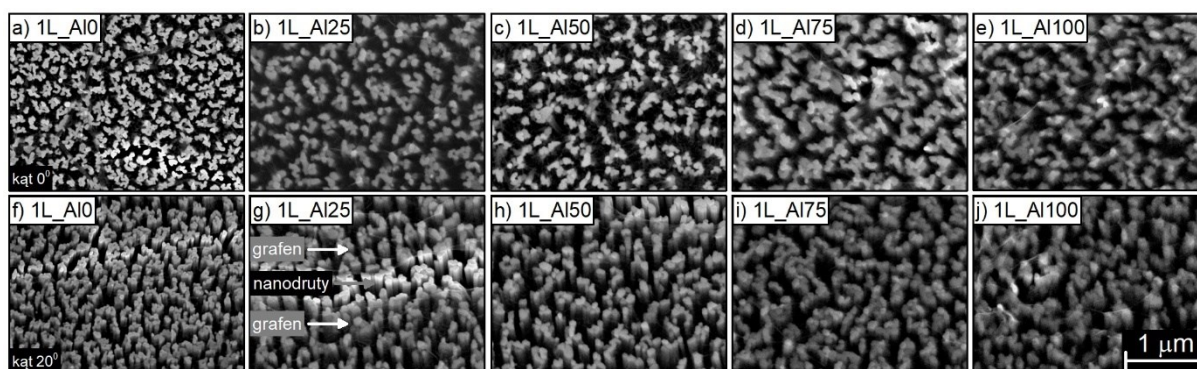
Rozdział 6 – Rola podłoża nanodrutów we wzmacnieniu widma Ramana grafenu

Prezentowane w rozdziale 6 wyniki dotyczą badań nad określeniem przyczyny efektu wzmacnienia widm Ramana grafenu na nanodrutach GaN w porównaniu do epitaksjalnej warstwy GaN. Morfologię próbek zmierzono za pomocą mikroskopii SEM. W podrozdziale 6.1. omówione zostaną wyniki badań ramanowskich, KPFM, XRD i elektroodbicia grafenu na nanodrutach GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Opublikowałem je w pracy [37]. Uzyskane rezultaty zostaną porównane z analizowanymi w podrozdziale 6.2. wynikami badań oddziaływania grafenu ze złotymi nanostrukturami wykonanymi za pomocą spektroskopii Ramana i podsumowane w podrozdziale 6.3.

6.1. Grafen na nanodrutach AlGaIn/GaN

6.1.1. Struktura badanych próbek

Analiza zdjęć SEM monowarstwy grafenu na nanodrutach GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pokazuje, że leży ona płasko (rysunek 6.1) [37]. Odróżnienie nanodrutów przykrytych grafenem od odsłoniętych jest możliwe dzięki kontrastowi obrazowania. Odkryte nanodruły są jaśniejsze od nanodrutów przykrytych grafenem (rysunek 6.1g). Ograniczona rozdzielczość obrazowania monowarstwy grafenu utrudnia precyzyjne wyznaczenie jej nierówności.

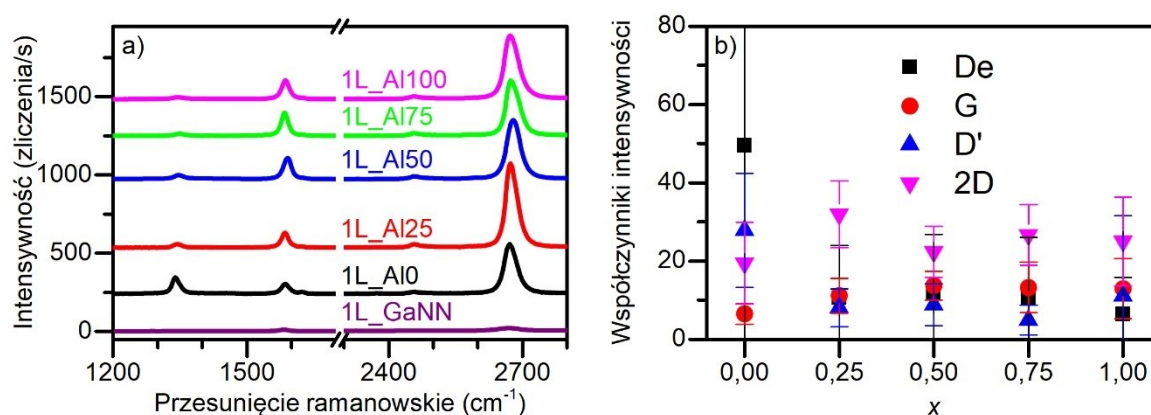


Rysunek 6.1, zdjęcia SEM grafenu na nanodrutach GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o różnej zawartości aluminium, zdjęcia wykonane z góry próbek: a) 1L_Al0, b) 1L_Al25, c) 1L_Al50, d) 1L_Al75, e) 1L_Al100; zdjęcia SEM wykonane pod kątem 20° dla próbek: f) 1L_Al0, g) 1L_Al25, h) 1L_Al50, i) 1L_Al75, j) 1L_Al100 [37].

Nanodruty z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zawierające aluminium cechują się podobną gęstością rozłożenia i średnicą większą o kilka nanometrów w stosunku do nanodrutów Al_0 . Może to sugerować obecność otoczki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, która powstała podczas wzrostu zakończenia nanodrutu (rysunek 5.2, [139]). Na powierzchni każdej z próbek widoczne są też drobne zmarszczki związane z obecnością naprężenia grafenu rozciąganego na podłożu nanodrutów. Analiza zdjęć SEM nie wykazała istotnych różnic pomiędzy morfologią grafenu w próbkach Al_0 , Al_{25} , Al_{50} , Al_{75} i Al_{100} , ani obecności widocznych zanieczyszczeń powierzchni próbek.

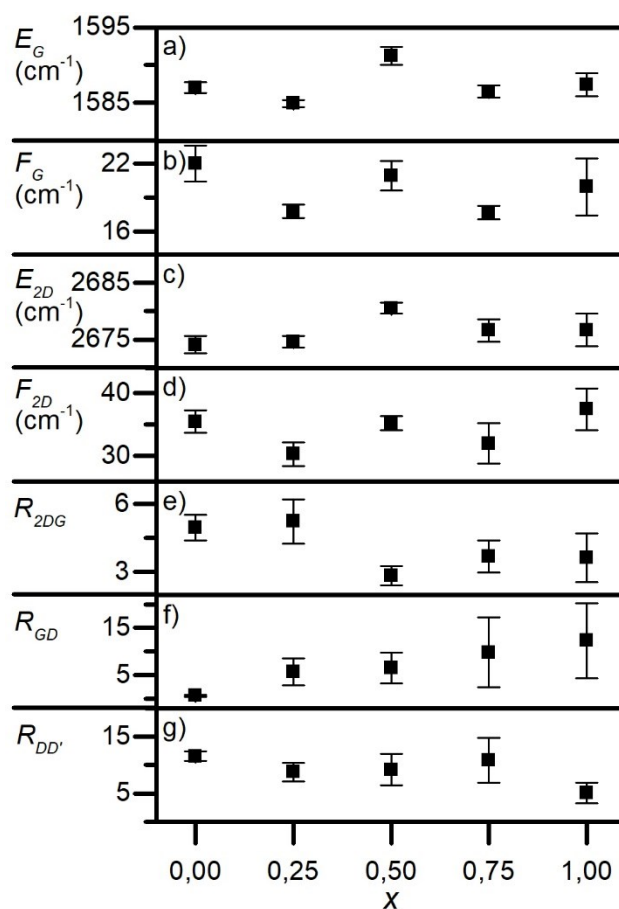
6.1.2. Spektroskopia ramanowska

Analiza widm ramanowskich grafenu na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ wykazała, że w porównaniu do widm grafenu na epitaksjalnym GaN o polarności azotowej (próbki 1L_GaNN), intensywność widm jest wzmocniona o około rząd wielkości (rysunek 6.2a). W celu dokonania szczegółowej analizy na podstawie wyników mapowania, dla każdej próbki obliczono średnią intensywność czterech modów Ramana grafenu oraz ich odchylenie standardowe. Następnie otrzymane wartości podzielono przez średnie intensywności odpowiednich modów dla referencyjnej próbki 1L_GaNN. Wynik tej procedury prezentuje rysunek 6.2b. Największe współczynniki intensywności (nazwa ta została nadana w celu odróżnienia jej od analizowanych w rozprawie stosunków intensywności modów R_{GD} itp.) zaobserwowano w próbce Al_0 dla modów D i D'.



Rysunek 6.2, a) reprezentatywne i skalibrowane widma Ramana monowarstw grafenu na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ oraz monowarstw grafenu na epitaksjalnym GaNN, b) obliczone współczynniki intensywności modów ramanowskich grafenu (stosunek intensywności modu dla danej próbki i dla próbki GaNN) w zależności od zmiany zawartości aluminium (x) w zakończeniach podtrzymujących go nanodrutów [37].

Analiza wartości współczynników intensywności dla wszystkich modów ramanowskich nie wykazała obecności ich korelacji ze zmianą zawartości aluminium. Uzyskany wynik pokazuje, że efekt wzmocnienia widm Ramana grafenu na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nie zależy od składu stykającego się z grafenem fragmentu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Źródłem drobnych różnic w zmierzonej intensywności widm oraz w odchyleniach standardowych tych wartości mogą być lokalne fluktuacje gęstości podpierających grafen nanodrutów, co wpływa na wartość współczynnika odbicia podłoża. Z kolei fluktuacje w stopniu pomarszczenia grafenu mogą sprzyjać wyjściu grafenu z ogniska lasera ramanowskiego, co również zmieniałoby jego intensywność.



Rysunek 6.3. Zależność parametrów widm Raman grafenu na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ od zawartości aluminium x : a) E_G , b) F_G , c) E_{2D} , d) F_{2D} , e) R_{2DG} , f) R_{GD} , g) $R_{DD'}$ [37].

Rysunek 6.3 prezentuje średnie wartości parametrów modów ramanowskich oraz ich odchylenia standardowe. Na podstawie ich analizy zbadano możliwość wystąpienia korelacji tych wartości ze zmianą zawartości aluminium w zakończeniu heteronanodrutów. Nie zaobserwowano wyraźnej korelacji między energiami i szerokościami połówkowymi modów

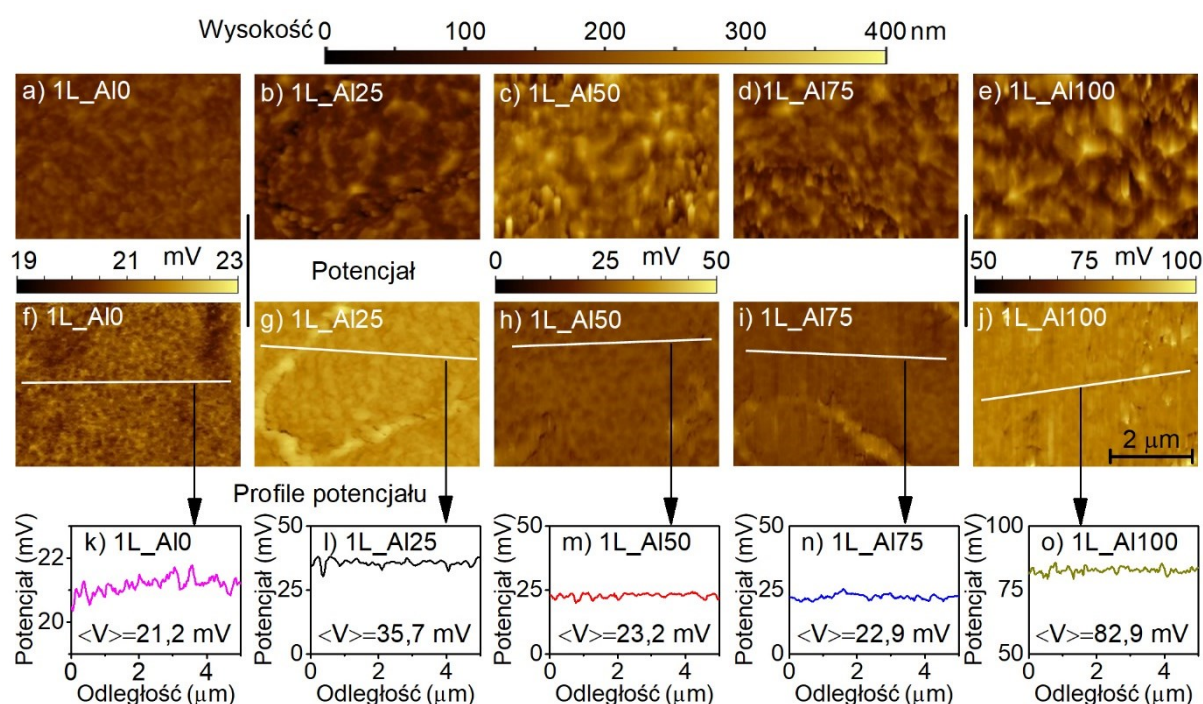
G i 2D ze zmianą zawartości aluminium (rysunek 6.3a, b, c, d). Szerokość połówkowa F_{2D} zawiera się w przedziale pomiędzy $30,3 \text{ cm}^{-1}$ a $37,4 \text{ cm}^{-1}$, co jest wartością charakterystyczną dla monowarstwy grafenu. Wysoka wartość szerokości połówkowej modu G (większa niż 17 cm^{-1}) sugeruje, że wartość koncentracji ładunków w grafenie na badanych nanodrutach jest niewielka. Skorelowany wzrost czterech wymienionych wartości dla próbki 1L_Al50 i obniżenie ich dla pozostałych sugeruje obecność wzrostu naprężenia w obszarze mapowania. Analiza stosunków R_{2DG} i $R_{DD'}$ również nie wykazała korelacji tych wartości ze zmianą zawartości aluminium (rysunek 6.3e, g). Wysokie wartości stosunku R_{2DG} (między 2,84 a 5,24) lokują się w przedziale charakterystycznym dla monowarstwy grafenu, co potwierdza niewielką koncentrację ładunków. Jedyną korelację z wartością x zaobserwowano dla wartości R_{GD} (rysunek 6.3f). Zmiana wartości tego stosunku od 0,63 dla próbki 1L_Al0 do 12,28 dla próbki 1L_Al100 odpowiada obniżeniu gęstości defektów od około $3000 \text{ defektów}/\mu\text{m}^2$ do $180 \text{ defektów}/\mu\text{m}^2$.

Uzyskane wyniki sugerują, że zmiana zawartości aluminium w końcówkach heteronanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nie zmienia intensywności widm ani wartości koncentracji ładunków. Zaobserwowane zmiany parametrów modów ramanowskich mogą być powiązane z fluktuacjami naprężenia grafenu. Przypuszczalnie są one wywołane lokalnymi różnicami morfologii w obszarze mapowań ramanowskich, takimi jak oddalenie obszaru mapowania od lokalnych pęknięć grafenu. Analiza szerokości połówkowej modu 2D i stosunku intensywności modów 2D do G nie wykazuje obecności dodatkowej warstwy grafenu, która mogłaby wpływać na jego właściwości i stopień oddziaływania z podłożem. Wystąpienie korelacji stosunków intensywności modów G i D grafenu ze zmianą zawartości aluminium nie jest oczywistym efektem możliwego oddziaływania pomiędzy nanodrutami a grafenem. Efekt ten może mieć również charakter przypadkowego złożenia się wpływów innych czynników, które wpływają na intensywność modów ramanowskich, takich jak oddziaływanie światła z podłożem. Temat ten zostanie poruszony w dalszej części rozdziału 6, a także w rozdziale 7 przy okazji omawiania wyników pomiarów efektu słabej lokalizacji w grafenie na podłożach heteronanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$.

6.1.3. Mikroskopia sił atomowych

Pomiary KPFM zostały wykonane w celu określenia wpływu podłoża na koncentrację ładunków w grafenie z lepszą rozdzielczością w porównaniu do spektroskopii ramanowskiej. Analiza zmierzonej topografii próbek monowarstw grafenu na nanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nie

wykazała obecności istotnych różnic pomiędzy pięcioma próbkami (rysunek 6.4a-e). Grafen cechuje się dużą nierównością powierzchni rzędu kilkudziesięciu nanometrów i obecnością lokalnych pęknięć. Wynik ten uzupełnia rezultaty pomiarów SEM (rysunek 6.1). Analiza map potencjału wykazała, że nanodruty przykryte grafenem cechują się niższym potencjałem niż odkryte nanodrut, co obrazuje rysunek 6.4g. Jest to związane ze zmianą wartości pracy wyjścia. Wartość potencjału na grafenie na nanodrutach nie jest stała i podlega lokalnej modulacji (rysunek 6.4f-j). Efekt ten może być powiązany z lokalnym bramkowaniem grafenu przez nanodrut [27]. Szczegółowa analiza profili potencjału wykazała, że średnia wartość zmierzonego na powierzchni grafenu potencjału zmienia się od 21,2 mV dla próbki 1L_Al0 do 82,9 mV dla próbki 1L_Al100. Jednak trend wzrostowy nie jest spełniony dla pozostałych próbek, dla których wartość potencjału waha się od 22,9 mV do 35,7 mV.



Rysunek 6.4, wyniki pomiarów KPFM monowarstwy grafenu na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$, mapy topografii próbek: a) 1L_Al0, b) 1L_Al25, c) 1L_Al50, d) 1L_Al75, e) 1L_Al100; mapy rozkładu potencjału na powierzchni próbek: f) 1L_Al0, g) 1L_Al25, h) 1L_Al50, i) 1L_Al75, j) 1L_Al100; profile zmian potencjału na powierzchni grafenu wraz ze średnią wartością potencjału w próbkach: k) 1L_Al0, l) 1L_Al25, m) 1L_Al50, n) 1L_Al75, o) 1L_Al100 [37].

Wynik ten sugeruje, że średnia wartość potencjału na powierzchni grafenu nie jest skorelowana ze zmianą zawartości aluminium w zakończeniach nanodrutów. Tę obserwację potwierdza analiza średniej wartości modulacji, która dla próbek 1L_Al0 i 1L_Al100 przyjmuje

odpowiednio wartość 0,8 mV i 3,7 mV. Dla próbek 1L_Al25, Al_Al50 średnia wartość modulacji potencjału wynosi 3,4 mV, zaś dla próbki 1L_Al75 wartość ta spada do 2,8 mV.

Uzyskane przy pomocy KPFM wyniki sugerują, że średnia wartość koncentracji w grafenie na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nie zależy w prosty sposób od zawartości aluminium w stykającym się z grafenem zakończeniu nanodrutów. Z uwagi na kruchość monowarstwy grafenu i obecność licznych pęknięć, pomiar KPFM nie został wykonany dla uziemionych próbek. Z tego powodu zmierzona wartość potencjału ma charakter względny i nie może zostać bezpośrednio przeliczona na wartość koncentracji. Wynik KPFM jest spójny z prezentowanymi w poprzednim podrozdziale wynikami pomiarów ramanowskich. Korelacja ta sugeruje, że pomimo braku uziemienia grafenu uzyskany rezultat jakościowy jest prawidłowy. Może on wskazywać obecność ekranowania ładunków polaryzacyjnych w końcówkach nanodrutów bądź obniżenie ich koncentracji wskutek naprężenia. Zagadnienie oszacowania koncentracji ładunków polaryzacyjnych zostanie poruszone w następnym podrozdziale.

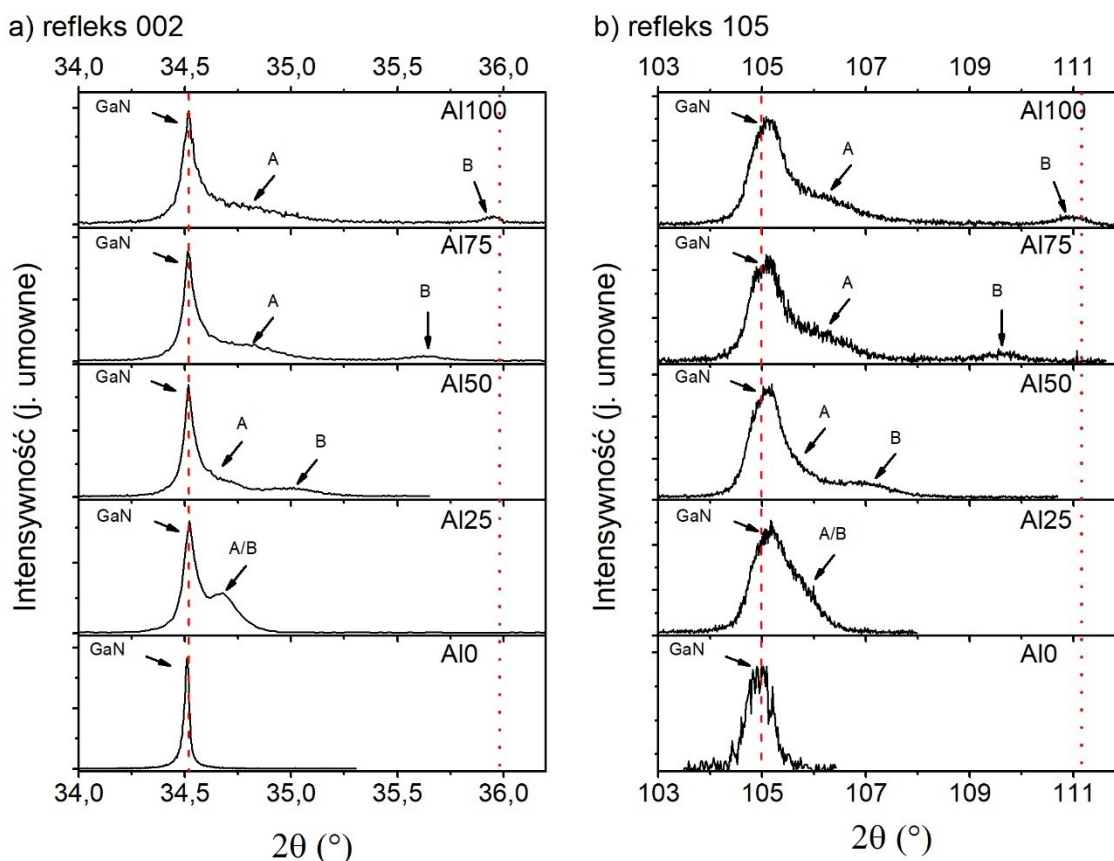
6.1.4. Obliczenia koncentracji ładunków polaryzacyjnych

Jak wspomniano w podrozdziale 3.3 naprężenie wzrastające w strukturze nanodrutów materiału powinno ulegać relaksacji. 100 nm końcówka $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest jednak dosyć cienka, zatem wygenerowane wskutek niedopasowania sieciowego do podstawy GaN naprężenie może ulec jedynie częściowej relaksacji.

Tabela 6.1, wartości stałych sieci c (c_{AlGaN}) oraz a (a_{AlGaN}) zakończeń nanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, obliczone średnie wartości naprężeń (ϵ_z) i (ϵ_x) zakończeń nanodrutów, polaryzacji spontanicznej (P^{SP}) i piezoelektrycznej (P^{PE}) a także teoretyczna wartość koncentracji ładunków polaryzacyjnych (n^{P}) [37].

x	0	0,25	0,50	0,75	1
$c_{\text{AlGaN}} (\text{\AA})$	5,185	5,162	5,125	5,031	4,985
$a_{\text{AlGaN}} (\text{\AA})$	3,189	3,181	3,172	3,143	3,127
$\epsilon_z (\%)$	0	0,54	0,82	-0,03	0,06
$\epsilon_x (\%)$	0	0,35	0,68	0,38	0,48
$P^{\text{SP}} (\text{Cm}^{-2})$	-0,029	-0,042	-0,055	-0,068	-0,081
$P^{\text{PE}} (\text{Cm}^{-2})$	0	0,001	0,002	-0,005	-0,005

Dodatkowo obecność powstałej w trakcie wzrostu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ otoczki nanodrutu również może wpłynąć na wartość naprężenia całej struktury. Z tych powodów, w celu obliczenia teoretycznej koncentracji ładunków polaryzacyjnych, niezbędne jest uwzględnienie wkładu obu typów polaryzacji: spontanicznej P^{SP} i piezoelektrycznej P^{PE} . Do obliczenia wartości polaryzacji P^{SP} wykorzystano potwierdzone przy pomocy techniki EDX składy zakończeń nanodrutów oraz wzór (3.3). Wynik obliczeń zawarto w tabeli 6.1. Do obliczenia wartości polaryzacji piezoelektrycznej wykorzystano pomiary XRD (rysunek 6.5).



Rysunek 6.5, wyniki skanów XRD wykonane techniką $2\theta/\omega$ podłoży nanodrutów GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ dla refleksów: a) symetrycznego 002, b) asymetrycznego 105. GaN oznacza pik podstawy nanodrutu, A to zidentyfikowany pik otoczki zaś B to pik pochodzący od końcówki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Czerwoną przerywaną linią oznaczono teoretyczną pozycję kątową wzorcowego GaN, a linią kropkowaną teoretyczną pozycję wzorcowego AlN. Rysunek wykonany z pomocą dr Mateusza Tokarczyka [37].

Wykazały one obecność pików pochodzących od GaN z podstawy nanodrutów, a także pików pochodzących od naprężonej otoczki i zakończenia $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Ten ostatni pik cechował się niewielką intensywnością, co wynika z dużo mniejszej objętości zakończenia nanodrutu

w porównaniu do objętości otoczki i podstawy GaN. Wraz ze wzrostem zawartości aluminium jego pozycja przesuwana się w stronę pozycji kątowej referencyjnego AlN. Zachowanie to jest zgodne z modelami teoretycznymi (wzory 3.1 i 5.1). Analiza sygnału XRD umożliwiła wyznaczenie wartości stałych sieci c (c_{AlGaN}) oraz a (a_{AlGaN}) a także ich naprężeń, odpowiednio (ϵ_Z) i (ϵ_X), które zawarto w tabeli 6.1.

Po podstawieniu uzyskanych wartości naprężeń do równania (3.13) wyznaczono wartość polaryzacji piezoelektrycznej wyindukowanej w górnym segmencie nanodrutów. Uzyskane wartości P^{PE} są o rząd wielkości mniejsze od wartości polaryzacji P^{SP} . Na podstawie wyznaczonych wartości naprężeń wyznaczono teoretyczną wartość koncentracji ładunków polaryzacyjnych na szczytach nanodrutów n^P (tabela 6.1). W tym celu posłużono się równaniem (3.14) oraz zawartym na rysunku 3.4 modelem rozkładu polaryzacji w analizowanej strukturze (równanie n_4^P z rysunku 3.4). Z uwagi na niewielką wartość naprężenia uzyskane teoretyczne wartości koncentracji ładunków polaryzacyjnych korelują się ze wzrostem zawartości aluminium w zakończeniach nanodrutów. Ich wartość zmienia się od $1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ dla podłoża Al0 do $5,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ dla podłoża Al100. Wyniki te są zgodne z teoretycznymi wartościami koncentracji ładunków polaryzacyjnych dla GaN i AlN [26]. Uzyskany wynik sugeruje, że wpływ naprężenia w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nie obniża w istotny sposób koncentracji ładunków polaryzacyjnych. Sugerowany przez wyniki spektroskopii ramanowskiej (podrozdział 6.1.2) i mikroskopię AFM (podrozdział 6.1.3) brak wpływu zmiany składu zakończenia nanodrutu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ na koncentrację ładunków może potwierdzać, że efekt ekranowania ładunków polaryzacyjnych wciąż występuje w analizowanej strukturze. Może być powiązany z techniką wzrostu próbek bądź z czystością interfejsu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{grafen}$. W celu potwierdzenia wystąpienia efektu ekranowania wykonano prezentowane w następnym podrozdziale pomiary elektroodbiccia.

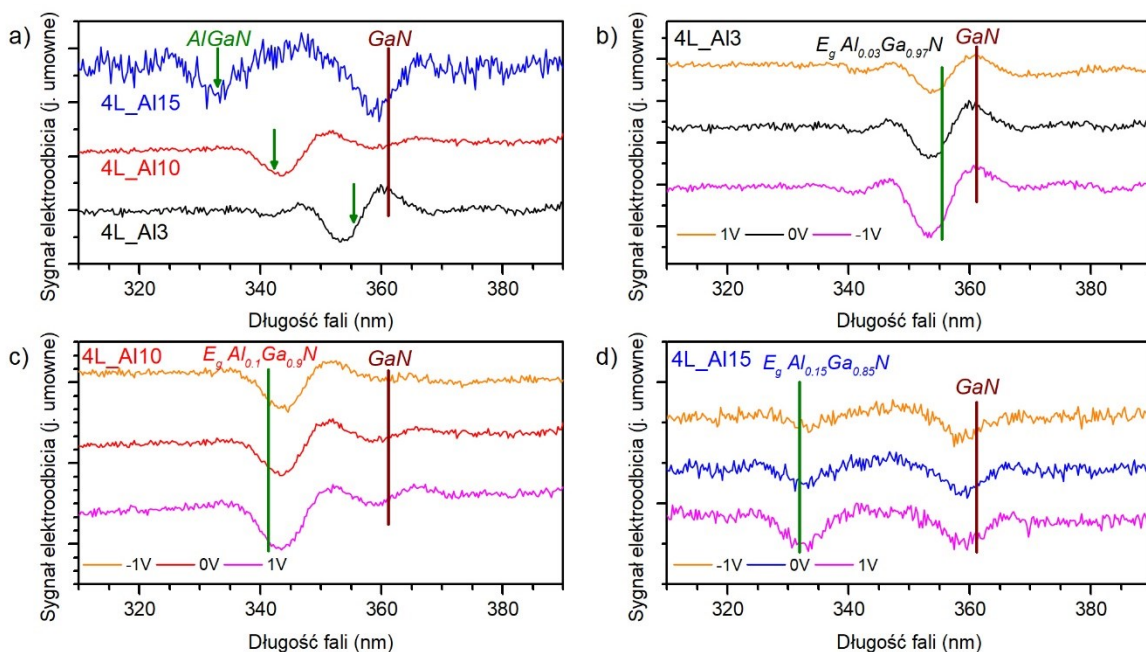
6.1.5. Elektroodbicie

Aby wykonać pomiary elektroodbiccia przygotowano próbki czterech warstw grafenu na podłożach Al3, Al10 i Al15. Dobór czterech warstw został podyktowany koniecznością uzyskania ciągłych warstw niezbędnych do wykonania pomiarów elektrycznych. Dobór składu nanodrutów został podyktowany ograniczeniem spektralnym układu. Na początku oszacowano teoretyczną wartość koncentracji ładunków polaryzacyjnych dla tych podłoży. Analogicznie jak to opisano w poprzednim podrozdziale, obliczono, że koncentracja ładunków polaryzacyjnych na szczytach nanodrutów Al3 powinna wynosić $5,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, dla próbek

Al10 i Al15 wartości te wynoszą odpowiednio $1,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i $1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (tabela 6.2). Tak duże różnice koncentracji wynikały z dużego naprężenia, które zostało zaobserwowane w tych podłożach.

Tabela 6.2, wartości stałych sieci c ($c_{\text{AlGa}}N$) oraz a ($a_{\text{AlGa}}N$) zakończeń podłoży nanodrutów Al3, Al10 i Al15, obliczone średnie wartości naprężeń (ϵ_z) i (ϵ_x) zakończeń nanodrutów, polaryzacji spontanicznej (P^{SP}) i piezoelektrycznej (P^{PE}), a także teoretyczna wartość koncentracji ładunków polaryzacyjnych (n^P).

x	0,03	0,10	0,15
$c_{\text{AlGa}}N$ (Å)	5,172	5,165	5,145
$a_{\text{AlGa}}N$ (Å)	3,082	3,078	3,119
ϵ_z (%)	-0,14	0,01	-0,19
ϵ_x (%)	-3,29	-3,23	-1,48
P^{SP} (Cm ⁻²)	-0,031	-0,034	-0,037
P^{PE} (Cm ⁻²)	0,031	0,032	0,017
n^P (cm ⁻²)	$5,1 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{13}$

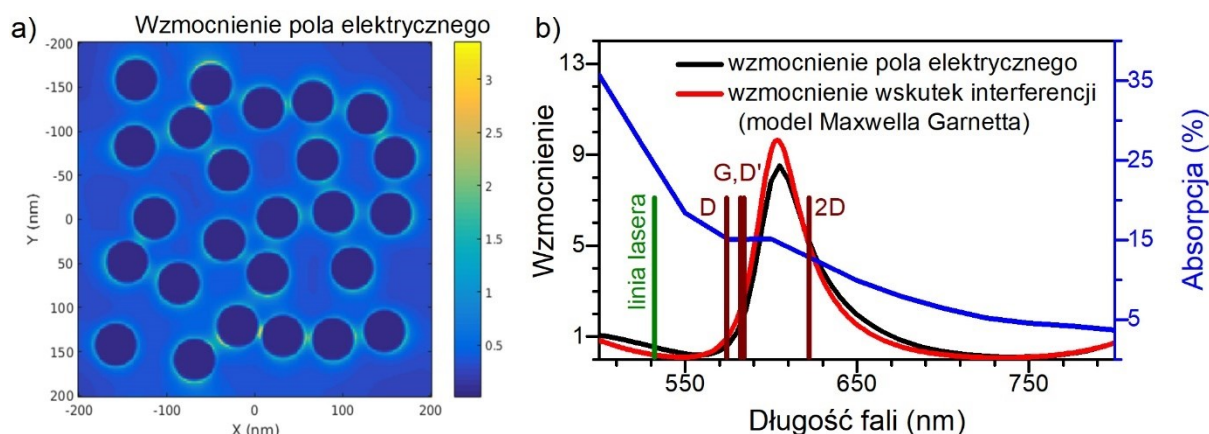


Rysunek 6.6, wyniki pomiarów elektroodbicia: a) widma elektroodbicia zmierzone dla składowej napięcia stałego 0 V próbek 4L_Al3, 4L_Al10, 4L_Al15; widma elektroodbicia zmierzone dla składowych napięcia stałego 1 V, 0 V, -1 V dla próbek: b) 4L_Al3, c) 4L_Al10, d) 4L_Al15 [37].

W następnym kroku, przy pomocy pomiarów charakterystyk I-V potwierdzono, że złącza czterech warstw grafenu z heteronanodrutami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ mają charakter diod Schottkiego. Umożliwiło to wykonanie pomiarów elektroodbicia, których rezultaty zaprezentowano na rysunku 6.6. Dla wszystkich próbek zidentyfikowano dwa charakterystyczne piki, których powstanie można wytłumaczyć oddziaływaniem ładunków z polem elektrycznym, które zachodzi w podstawie GaN oraz w zakończeniu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Kształt zmierzonego sygnału elektroodbicia jest charakterystyczny dla przypadku słabego pola elektrycznego. Dodatkowo sygnał nie ulega zmianom pod wpływem zmiany napięcia. Nieobecność charakterystycznych oscylacji Franza-Kiełdysza potwierdza, że wyindukowane pole elektryczne osiąga niższą wartość niż 20 kV/cm. Obecność niskiego natężenia pola elektrycznego w strukturze sugeruje, że ładunki polaryzacyjne w heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ są ekranowane. Skutkuje to obniżeniem koncentracji ładunków, które mogłyby oddziaływać z grafenem. Wynik ten jest spójny z rezultatami pomiarów ramanowskich i AFM (podrozdziały 6.1.2 i 6.1.3).

6.1.6. Porównanie z wynikami symulacji numerycznych

Wzmocnienie widm ramanowskich zostało zaobserwowane we wszystkich analizowanych próbkach grafenu na heteronanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Wykluczenie wpływu ładunków polaryzacyjnych na właściwości grafenu nie oznacza jeszcze, że w tej strukturze nie jest możliwe wzmocnienie rozpraszania ramanowskiego poprzez elektromagnetyczny efekt SERS. W celu lepszego zrozumienia oddziaływania pomiędzy grafenem a podłożem nanodrutów wykonano porównanie uzyskanych wyników z rezultatami symulacji numerycznych, które opublikowano w pracy [37]. Zostały wykonane przez mgr Krzysztofa Czajkowskiego pod opieką dr hab. Tomasza Antosiewicza. Przy pomocy metody różnic skończonych w dziedzinie częstotliwości FDTD (*ang. finite-difference time-domain*) zasymulowano propagację pola elektrycznego światła padającego i rozproszonego w strukturze losowo rozłożonych nanodrutów GaN przykrytych monowarstwą grafenu. Średnica nanodrutów oraz ich rozrzut odległości został dobrany tak, aby jak najlepiej oddawał morfologię nanodrutów na podłożu AlO. Wykonane dla długości fali pobudzenia 532 nm symulacje FDTD wykazały obecność wzmocnienia natężenia pola elektrycznego na szczytach nanodrutów GaN (rysunek 6.7a). Ponadto pomiędzy blisko położonymi nanodrutami występują sprzężenia i wzmocnienie pola elektrycznego. Po uśrednieniu zaobserwowany efekt wzmocnienia pola elektrycznego okazał się niewielki.



Rysunek 6.7, rezultaty symulacji numerycznych grafenu na nanodrutach GaN: a) mapa współczynnika wzmocnienia pola elektrycznego, symulację wykonano dla długości fali pobudzania 532 nm, b) zależność wzmocnienia pola elektrycznego interferencyjnego współczynnika wzmocnienia i absorpcji od długości fali. Rysunek został wykonany z pomocą mgr Krzysztofa Czajkowskiego [37].

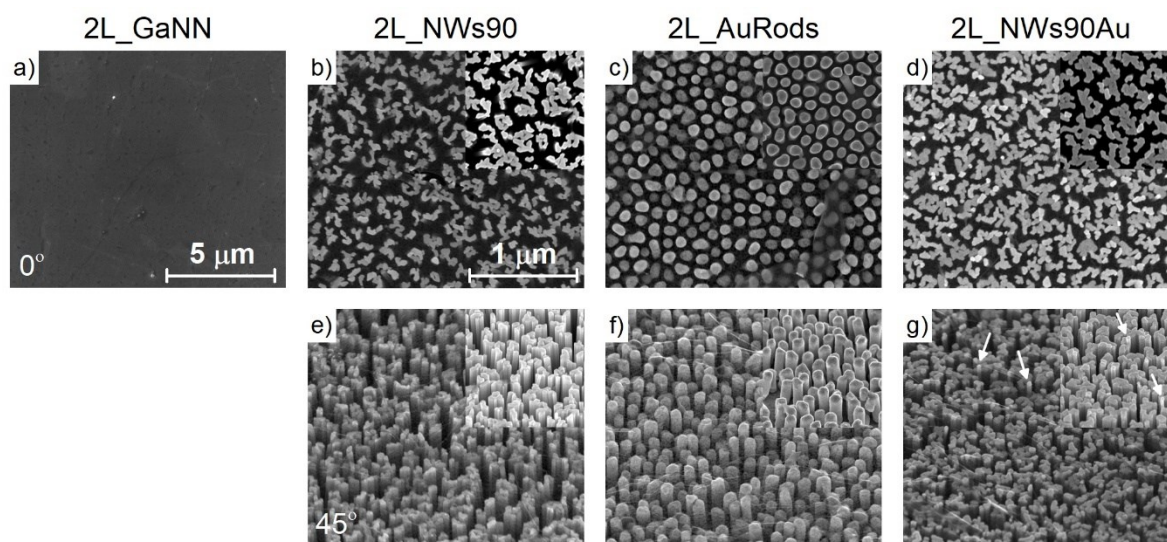
Porównanie z modelem Maxwella Garnetta wykazało, że zbliżoną wartość wzmocnienia pola elektrycznego można uzyskać na drodze efektu interferencji światła w strukturze nanodrutów (rysunek 6.7b). Dalsza analiza wyników symulacji FDTD nie wykazała obecności wzrostu absorpcji w zakresie długości fali 532 nm, która została użyta do pomiarów ramanowskich. Ponadto dla linii lasera 532 nm, obie metody obliczeń wykazały obecność osłabienia pola elektrycznego wskutek zajścia destruktywnej interferencji. Wynik ten sugeruje, że interferencja nie jest odpowiedzialna za obserwowane wzmocnienie intensywności zmierzonych dla długości fali pobudzania 532 nm widm Ramana grafenu. Tę konkluzję wspierają wyniki pomiarów odbicia, w których światło było skupione przy pomocy obiektywu $\times 100$ [27]. Z kolei zaobserwowany trend zależności wartości współczynników intensywności modów Ramana od energii modów, częściowo zgadza się z wynikami symulacji. Zgodnie z symulacją, największy współczynnik intensywności powinien wystąpić dla modu 2D, nieco mniejszy dla modu G, a najmniejszy dla modu D. Nie licząc próbki 1L_Al0, w której występuje dosyć intensywny mod D, współczynniki intensywności dla pozostałych modów jakościowo zgadzają się z tym trendem (rysunek 6.2). Zmiany intensywności modów defektowych mogą być związane z rozrzutem gęstości defektów na powierzchni grafenu, co utrudnia dokładniejsze porównanie. Możliwość wystąpienia zależności współczynnika intensywności modu od jego energii zostanie dodatkowo omówione w następnym podrozdziale.

6.2. Grafen na metalicznych nanodrutach

6.2.1. Struktura próbek

W celu lepszego zrozumienia wyników próbek grafenu na nanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ przebadano próbki dwóch warstw grafenu na nanodrutach GaN (2L_NWs90), złotych nanosłupkach (2L_AuRods) oraz nanodrutach GaN zakończonych złotymi końcówkami (2L_NWs90Au). Jako próbkę referencyjną wykorzystano dwie warstwy grafenu na epitaksjalnym GaN o polarności azotowej (2L_GaNN). Zobrazowana za pomocą mikroskopii SEM morfologia próbek wykazuje obecność znacznych różnic. W celu określenia ich wpływu na widma Ramana wykonano szczegółową analizę zdjęć SEM oraz omawianych w następnym podrozdziale modów ramanowskich.

Referencyjna próbka 2L_GaNN w trakcie pomiarów SEM ulegała silnemu ładowaniu elektrostatycznemu. Ponadto, z uwagi niewielką nierówność podłoża, próba wyostrzenia obrazu dla większego powiększenia zakończyła się niepowodzeniem. Z tego powodu zdjęcie obrazujące topografię tej próbki zostało wykonane wyłącznie od góry w pięciokrotnie niższym powiększeniu niż dla pozostałych próbek (rysunek 6.8a). Nie wykazało ono obecności silnego pofałdowania grafenu czy też obecności zanieczyszczeń.



Rysunek 6.8, wykonane od góry zdjęcia SEM próbek dwóch warstw grafenu przełożonego na podłoża: a) GaNN, b) NWs90, c) AuRods, d) NWs90Au; zdjęcia SEM próbek wykonane pod kątem 45°: e) 2L_NWs90, f) 2L_AuRods, g) 2L_NWs90Au. Białe strzałki oznaczają pozycje omawianych w tekście złotych kuleczek. W prawym górnym rogu zdjęć próbek 2L_NWs90, 2L_AuRods, 2L_NWs90Au zamieszczono dla porównania zdjęcia SEM czystych podłoży.

Topografia dwóch warstw grafenu na podłożu nanodrutów GaN o niemal równej wysokości (2L_NWs90, rysunek 6.8b) wygląda podobnie jak topografia monowarstwy (rysunek 6.1a). Zastosowanie dwóch warstw grafenu umożliwiło uzyskanie próbki, w której występuje dużo mniej pęknięć. Widoczne są natomiast drobne zmarszczki świadczące o obecności naprężenia w grafenie. Są one lepiej widoczne na zdjęciu SEM wykonanym pod kątem 45° (rysunek 6.8e), na którym można zaobserwować, że łączą one nanodrut, który jest nieco wyższy niż pozostałe. Podobne obserwacje można wysnuć na podstawie analizy zdjęć próbki 2L_AuRods (rysunek 6.8c). Złote słupki cechują się 1,8 razy większą średnicą niż nanodrut GaN i 1,5 razy większą odległością pomiędzy punktami podparcia grafenu. W konsekwencji na powierzchni próbki również widoczne są zmarszczki, które łączą ze sobą sąsiednie punkty podparcia (rysunek 6.8c, f). Na zdjęciach wykonanych pod kątem zmarszczki grafenu w próbce 2L_AuRods są łatwiej rozpoznawalne niż w próbce 2L_NWs90. Może być to związane z dwoma efektami. Nieco większy rozrzut wysokości złotych słupków w porównaniu do nanodrutów GaN oraz większa odległość pomiędzy punktami podparcia może silniej naprężać grafen. Wzrost naprężenia prowadzi zarówno do zwiększenia liczby zmarszczek jak i nierówności grafenu, dzięki czemu zmarszczki stają się wyraźniejsze. Ponadto wyostrenie obrazu SEM na złotym podłożu cechującym się znikomym ładowaniem jest łatwiejsze niż na podłożu półprzewodnikowych nanodrutów GaN. Poprawa rozdzielczości obrazowania SEM również pomaga w obserwacji zmarszczek grafenu. Widoczna na rysunku 6.8d topografia próbki 2L_NWs90Au wygląda na pierwszy rzut oka podobnie jak w próbce 2L_NWs90. Jest to związane z podobną topografią podłoża NWs90 i NWs90Au. Naparowanie złota minimalnie zwiększa średnicę nanodrutów, co jest związane z widocznym na wstawce z rysunku 6.8g oblepianiem bocznej powierzchni próbki przez złoto. Większość złotych zakończeń nanodrutów NWs90Au ma formę płaskich placków, na niektórych nanodrutach można zaobserwować złote kuleczki (białe strzałki na rysunku 6.8g). Na zdjęciach SEM próbki wykonanych dla obu kątów widoczne są zmarszczki grafenu (rysunek 6.8d, g). W porównaniu do próbki 2L_NWs90 są one lepiej widoczne. Dużo częściej pojawiają się w pobliżu zakończeń nanodrutów w formie złotych kuleczek. Może być to związane z niewielkim wzrostem nierówności podłoża w związku z formowaniem się złotych zakończeń nanodrutów. Wpływ lepszego wyostrenia obrazu na podłożu GaN/złoto w porównaniu do czystego podłoża GaN również może wpływać na obserwowaną liczbę zmarszczek.

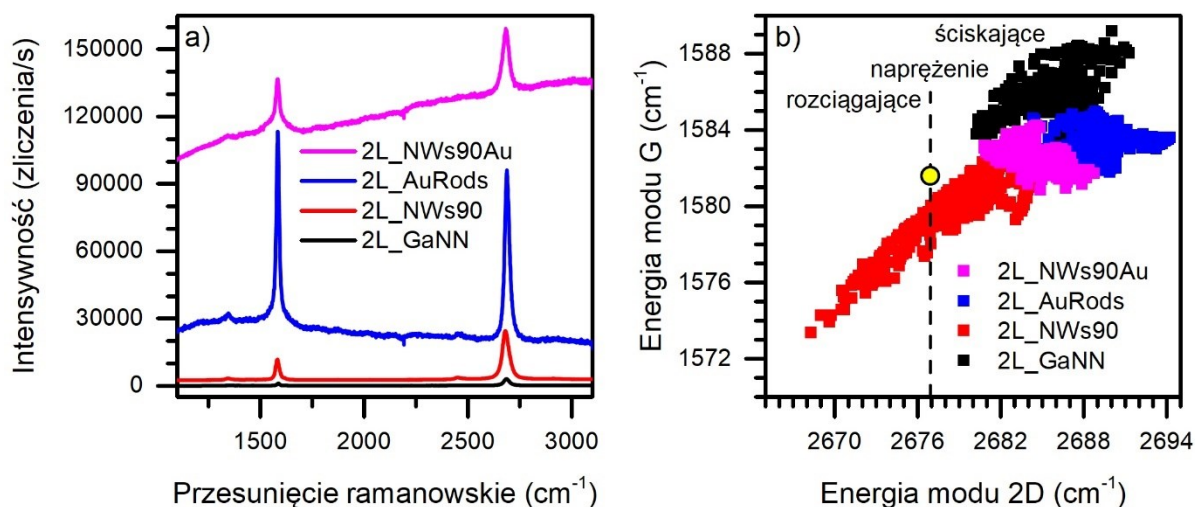
Zobrazowana za pomocą mikroskopii SEM morfologia nanodrutów GaN i złotych słupków jest zgodna z założeniami procesów wzrostu. Analiza topografii próbek potwierdza,

że dwie warstwy grafenu po przeniesieniu na nierówne podłoża nanodrutów zachowują swoją ciągłość. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano dużej ilości zanieczyszczeń. Dwie warstwy grafenu najczęściej stykają się z najwyższymi nanodrutami i słupkami. Z uwagi na omówione nierówności podłoża grafen ulega lokalnemu naprężeniu. Porównanie zdjęć SEM sugeruje, że w próbce 2L_AuRods grafen może ulegać większemu naprężeniu niż w próbkach 2L_NWs90Au i 2L_NWs90. Oszacowanie stopnia naprężenia grafenu w analizowanych próbkach za pomocą spektroskopii ramanowskiej zostało opisane w następnym podrozdziale rozprawy.

6.2.2. Spektroskopia ramanowska – charakteryzacja próbek

Rysunek 6.9a obrazuje reprezentatywne widma ramanowskie dwóch warstw grafenu na analizowanych w podrozdziale 6.2 podłożach. Zostały one zmierzone przy pomocy długości fali pobudzenia 532 nm z użyciem obiektywu $\times 100$. Porównanie widm dwóch warstw grafenu przełożonych na nanodruty GaN (2L_NWs90) i epitaksjalny GaN (2L_GaNN) pokazuje, że podobnie jak w przypadku monowarstwy grafenu, intensywność widma dwóch warstw grafenu na nanodrutach również ulega wzmocnieniu. Efekt ten występuje także w próbkach dwóch warstw grafenu na złotych nanostrukturach. W odróżnieniu od próbki referencyjnej i czystych nanodrutów GaN, w sygnale ramanowskim pojawia się tło związane z luminescencją złota. Nieliniowe tło utrudnia wykonanie numerycznej analizy kształtu modów ramanowskich, szczególnie w przypadku mniej intensywnych modów defektowych grafenu. Z tego powodu w próbkach 2L_AuRods i 2L_NWs90Au nie było możliwości analizy parametrów modu D'. W próbce 2L_NWs90Au mod D cechuje się niską intensywnością w porównaniu do sygnału tła. Jego średnia intensywność została oszacowana na podstawie analizy 10 różnych widm. Problemy z tłem sygnału ramanowskiego nie dotyczyły analizy intensywnych modów G i 2D. Porównanie zmian ich energii względem energii przypisanej zrelaksowanemu grafenowi pokazuje, że obecne w próbce referencyjnej naprężenia mają charakter ściskający (rysunek 6.9b), co jest najprawdopodobniej związane z adhezją grafenu do podłoża [193]. Najmniejsze wartości energii modów G i 2D obecne w próbce 2L_NWs90 w porównaniu do pozostałych próbek świadczą o mniejszym naprężeniu obecnego w niej grafenu. Ma ono mieszany charakter, zrelaksowane obszary sąsiadują z obszarami naprężonymi ściskająco i rozciągająco. Efekt ten jest zgodny z literaturowymi obserwacjami grafenu przełożonego na płaską powierzchnię oraz na cylindryczne otwory [133,212]. Mieszany charakter naprężenia jest

powiązany z występowaniem dwuosiowego mechanizmu naprężenia w pobliżu zmarszczek grafenu, co zostanie bardziej szczegółowo omówione w rozdziale 7.



Rysunek 6.9, wyniki pomiarów mapowania ramanowskiego próbek 2L_GaNN, 2L_NWs90, 2L_AuRods, 2L_NWs90Au wykonane przy pomocy lasera 532 nm: a) reprezentatywne widma Ramana, b) zależność energii modu G od energii modu 2D. Żółta kropka odpowiada literaturowej wartości energii modów G i 2D dla zrelaksowanego i niedomieszkowanego grafenu (punktu neutralnego) [193].

Nieco większe wartości naprężenia ściskającego występują w próbce 2L_NWs90Au. Wzrost naprężenia w próbce 2L_NWs90Au względem 2L_NWs90 można powiązać ze wzrostem nierówności powierzchni nanodrutów po napyleniu na ich powierzchnię złota. Wzrost nierówności lokalnie unosi grafen i zwiększa odległości pomiędzy punktami podparcia, co zwiększa jego naprężenie. Jeszcze większe wartości naprężeń ściskających zaobserwowano w próbce 2L_AuRods, za co najprawdopodobniej odpowiada 1,5 krotny wzrost odległości pomiędzy punktami podparcia. Wyniki mapowania ramanowskiego dla próbek 2L_NWs90, 2L_NWs90Au i 2L_AuRods układają się w liniowy trend, kilka cm^{-1} poniżej punktu neutralnego, czego nie zaobserwowano dla próbki referencyjnej. Źródłem takiej zależności może być elektromagnetyczny efekt SERS i związane z nim przesunięcie energii modów [191]. Możliwy jest również wpływ zmiany koncentracji ładunków w grafenie, co zostanie dodatkowo omówione w rozdziale 7.

Głównym wnioskiem płynącym z analizy rysunku 6.9b jest korelacja między pomiarami SEM i rozpraszania ramanowskiego. Zmiana topografii punktów podparcia i wzrost odległości pomiędzy nimi zwiększa energię modów ramanowskich grafenu. Ewentualny wkład

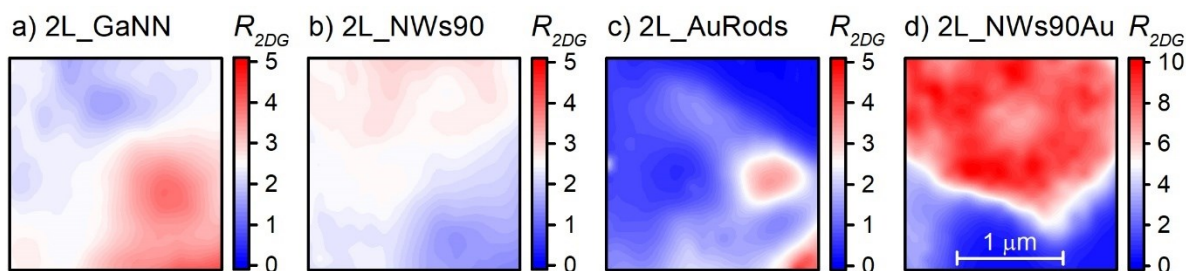
pochodzący od efektu SERS jest drugorzędny. W przybliżeniu jego wpływ na wartości energii modów G i 2D w analizowanych trzech próbkach jest podobny. Analiza statystyczna wyników mapowania umożliwiła również obliczenie współczynników intensywności modów Ramana grafenu (EF_Y , gdzie Y to mod Ramana grafenu) dla trzech próbek w stosunku do próbki 2L_GaNN (tabela 6.3). Wyznaczono również średnie wartości stosunków intensywności modów, które również zawarto w tabeli 6.3. Intensywność modów ramanowskich dwuwarstwy grafenu w próbce 2L_NWs90 jest wzmocniona od 6 do 9 razy w porównaniu do próbki referencyjnej. Blisko dwukrotnie większe wartości współczynników intensywności zaobserwowano w próbce nanodrutów 2L_NWs90Au. Przyczyną wzrostu intensywności sygnału może być obecność wzmocnienia plazmonicznego, związanego z elektromagnetycznym mechanizmem SERS. Jego źródłem mogą być plazmony powierzchniowe, które są generowane w złotych zakończeniach nanodrutów. Największe wartości współczynników intensywności (rzędu kilkudziesięciu) zaobserwowano w próbce 2L_AuRods. Efekt ten może być związany z generacją plazmonów powierzchniowych na złotych strukturach i elektromagnetycznym efektem SERS [213,214].

Tabela 6.3, uzyskane na podstawie mapowania ramanowskiego współczynniki intensywności modów ramanowskich dwóch warstw grafenu próbek oraz stosunki intensywności modów.

Próbka	EF_D	EF_G	$EF_{D'}$	EF_{2D}	R_{2DG}	R_{GD}	$R_{DD'}$
2L_GaNN	1	1	1	1	2,6	21,2	1,4
2L_NWs90	9	9	6	8	2,3	20,2	1,4
2L_AuRods	51	88	-	20	1,2	46,5	-
2L_NWs90Au	16	15	-	18	5,7	9,4	-

Duża wartość współczynnika intensywności modu G w próbce 2L_AuRods jest skorelowana ze zmianą wartości stosunków R_{2DG} i R_{GD} . W porównaniu do próbek 2L_GaNN i 2L_NWs90 wartość R_{2DG} jest blisko dwukrotnie mniejsza, zaś R_{GD} dwukrotnie większa. Efekt ten może sugerować wystąpienie dodatkowego efektu wzmocnienia związanego z powstawaniem osobiowości van Hovego (podrozdział 5.3.7). Tę hipotezę wspiera analiza prezentowanych na rysunku 6.10 map rozłożenia zmierzonego stosunku intensywności R_{2DG} . Obszary o wartościach stosunku R_{2DG} większych niż 2 separują się od obszarów charakteryzowanych przez niższe wartości. Ponadto wartość stosunku R_{2DG} podlega lokalnej modulacji na powierzchni grafenu, widać to np. w lewym górnym rogu rysunku 6.10a. Obecność dużych zmian wartości R_{2DG} jest prawdopodobnie powiązana ze zmianą kąta ułożenia dwóch warstw

na mapowanej ramanowsko powierzchni grafenu. Lokalne zmiany R_{2DG} mogą być związane z lokalną modulacją koncentracji, która może odzwierciedlać oddziaływanie elektrostatyczne grafenu z ładunkami zgromadzonymi na szczytach podpierających go nanodrutów. W konsekwencji wpływ zmiany kąta ułożenia warstw grafenu daje dodatkowy wkład do wartości współczynników intensywności modów ramanowskich grafenu.



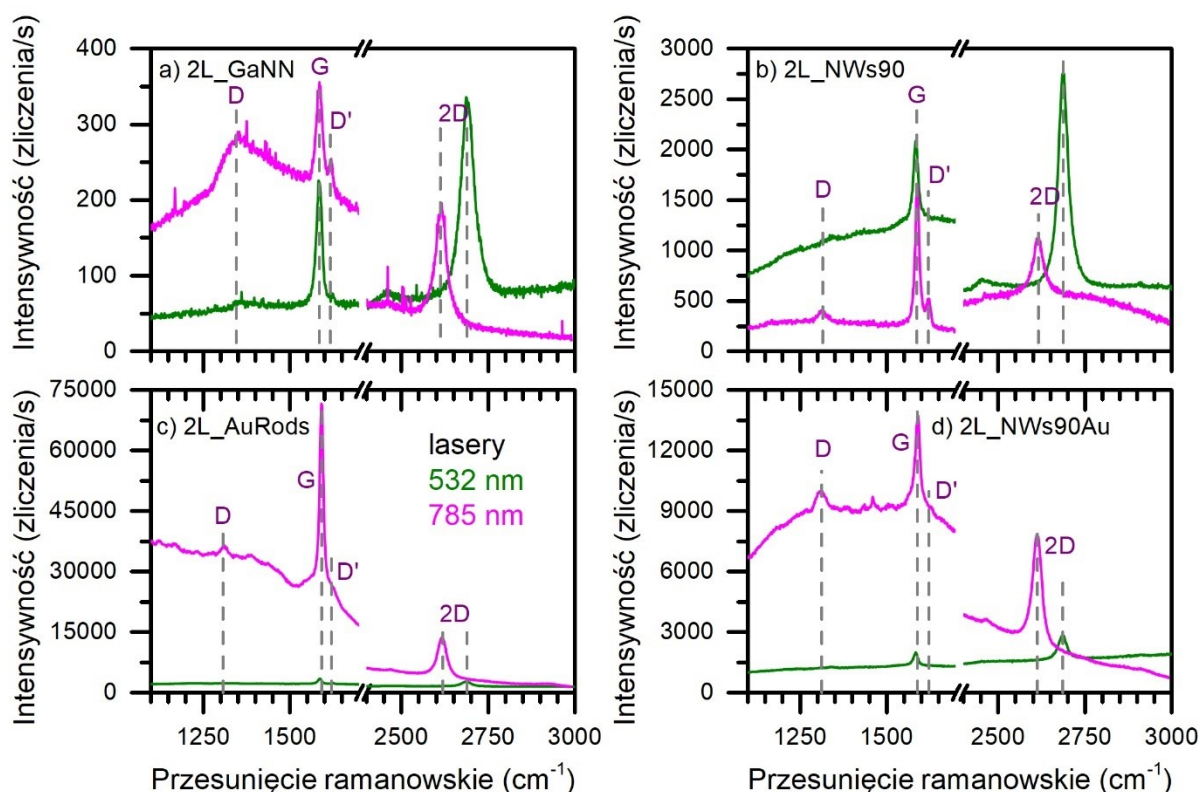
Rysunek 6.10, dwuwymiarowe mapy ramanowskie rozłożenia wartości R_{2DG} dla próbek: a) 2L_GaNN, b) 2L_NWs90, c) 2L_AuRods, d) 2L_NWs90Au (skala Z dla tej próbki jest dwukrotnie większa niż w przypadku trzech pozostałych).

W przypadku próbki 2L_AuRods związany z pojawieniem się osobliwości van Hovego znaczny wzrost intensywności modu G jest tylko częściowo skompensowany przez wzrost intensywności modu D. W konsekwencji obserwowana wartość stosunku R_{GD} wzrasta dwukrotnie. Dużo większa wartość stosunku R_{2DG} występuje w próbce 2L_NWs90Au, co jest skorelowane z dużo niższą wartością stosunku R_{GD} . Wynik ten sugeruje, że mapowanie w tej próbce zostało wykonane na obszarze, w którym lokalnie grafen ma grubość monowarstwy. Powstałe podczas transferu uszkodzenie grafenu mogło usunąć jedną z warstw i zwiększyć gęstość defektów na powierzchni próbki. Z uwagi na dopasowanie modu D dla niewielkiego procenta widm konkluzja ta nie jest wiążąca. Pomimo różnicy w intensywności sygnału, wyznaczone wartości R_{2DG} , R_{GD} i $R_{DD'}$ dla próbki referencyjnej i 2L_NWs90 są podobne. Analiza stosunków intensywności modów sugeruje, że zaobserwowane efekty wzmocnienia intensywności widm na nanodrutach GaN i złotych nanostrukturach występują niezależnie od kąta ułożenia warstw, gęstości defektów oraz ich typu. Zmiana kąta ułożenia warstw jest dodatkowym czynnikiem, który wpływa na obserwowane wartości intensywności modów.

6.2.3. Spektroskopia ramanowska – pomiary w funkcji długości fali pobudzenia

Analiza danych z tabeli 6.3 pokazuje, że zastosowanie złotych nanostruktur pozwala zwiększyć intensywność widm Ramana grafenu znacznie bardziej, niż ma to miejsce na podłożu nanodrutów GaN. W celu lepszego zbadania mechanizmów wzmocnień widm

ramanowskich wykonano prezentowane na rysunku 6.11 pomiary widm w funkcji energii pobudzenia. W tym celu na każdej z próbek w kilku miejscach za pomocą obiektywu $\times 50$ wykonano pomiary widm Raman dla długości fal pobudzenia 532 nm i 785 nm. Zastosowanie obiektywu o mniejszym powiększeniu oraz o mniejszej aperturze numerycznej niż w podrozdziale 6.2.2 miało na celu poprawienie ogniskowania plamki dla dwóch różnych laserów.



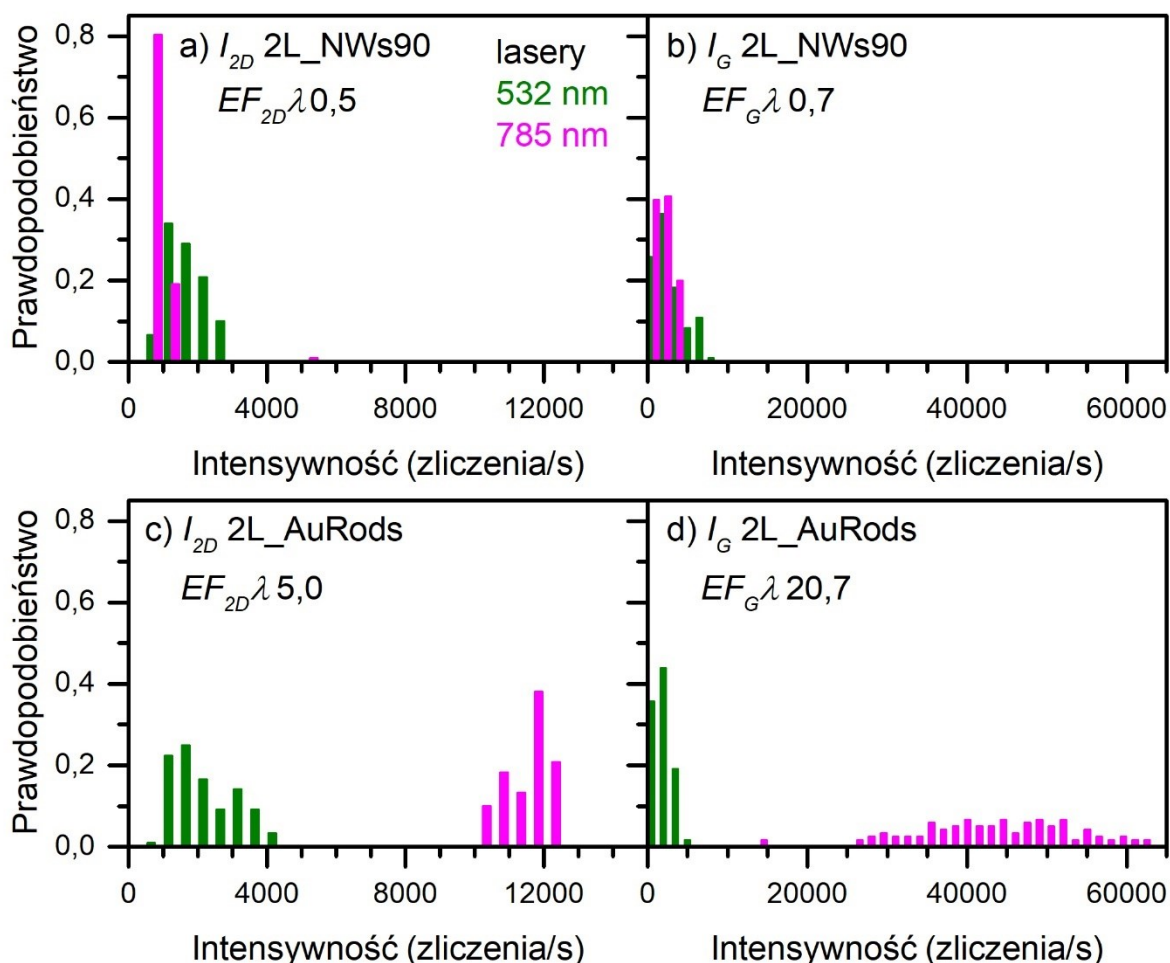
Rysunek 6.11, reprezentatywne widma Ramana dwóch warstw grafenu zmierzone przy pomocy laserów 532 nm (zielone widma) i 785 nm (purpurowe widma) dla próbek: a) 2L_GaNN, b) 2L_NWs90, c) 2L_AuRods, d) 2L_NWs90Au. Intensywności widm zmierzone dla obu energii pobudzenia zostały skalibrowane z uwzględnieniem różnicy w mocy pobudzenia dla obu laserów oraz biorąc pod uwagę rezonansowy efekt Ramana w krzemie [210].

W przypadku wszystkich próbek wzrost długości fali pobudzenia, zgodnie z modelem teoretycznym oraz innymi obserwacjami eksperymentalnymi [186], prowadzi do obniżenia wartości energii modu D, D' i 2D, zaś energia modu G jest w przybliżeniu stała. W próbce referencyjnej zmiana długości fali pobudzenia od 532 nm do 785 nm prowadzi do pojawienia się dodatkowego tła ramanowskiego oraz niewielkiego obniżenia intensywności modów (rysunek 6.11a). W próbce 2L_NWs90 wzrost długości fali pobudzenia prowadzi do zwiększenia intensywności modu G oraz obniżenia intensywności modu 2D (rysunek 6.11b).

Tło w okolicy modu 2D jest związane ze wzrostem luminescencji podłoża krzemu, która rośnie w pobliżu energii jego skośnej przerwy energetycznej. W przypadku próbki 2L_AuRods zaobserwowano znaczny wzrost intensywności modów ramanowskich dla długości fali pobudzenia 785 nm (rysunek 6.11c). Największy wzrost zaobserwowano dla modów D i G, zaś najmniejszy dla modu 2D. Wraz ze wzrostem intensywności modów rośnie też tło luminescencji. Nie jest to efekt uszkodzenia grafenu, pomiary wykonane po ponownej zmianie długości fali pobudzenia doprowadziły do uzyskania wyjściowego kształtu sygnału. W okolicy modu 2D tło ma charakter liniowy, zaś pomiędzy modami G i D przyjmuje bardziej skomplikowany kształt, który zmienia się zależnie od miejsca na próbce. Podobną obserwację wysnuto na podstawie analizy zaprezentowanego na rysunku 9.10d widma próbki 2L_NWs90Au. Obecny w niej wzrost intensywności modów jest niższy niż występujący w próbce 2L_AuRods, dodatkowe tło sygnału również jest obecne. Analiza widm dla czystych podłoży potwierdziła, że dla każdej z próbek tło sygnału ramanowskiego nie pochodzi od grafenu. Jego źródłem jest luminescencja podłoża bądź pochodzących z procesu przekładania lokalnych zanieczyszczeń.

W celu uzyskania informacji statystycznej, w próbkach 2L_NWs90 i 2L_AuRods wykonano również pomiary mapowania ramanowskiego dla dwóch długości fali pobudzenia. W porównaniu do pomiarów prezentowanych na rysunku 6.9 mapy wykonano z wykorzystaniem obiektywu $\times 50$, z odległością pomiędzy mierzonymi punktami równą 200 nm, mapując w sumie 121 punktów. Na rysunku 6.12 prezentowane są histogramy intensywności modów G i 2D dla obu próbek. Z uwagi na niewielką intensywność i znaczne tło sygnału, mody defektowe nie były fitowane w próbce 2L_AuRods. Dla próbki 2L_NWs90 w wyniku wzrostu długości fali pobudzenia szerokość histogramu ulega zmniejszeniu podobnie jak średnia wartość intensywności (rysunek 6.12a, b). W przypadku próbki 2L_AuRods wyznaczony na podstawie mapowania współczynnik intensywności modu 2D jest czterokrotnie mniejszy niż dla modu G (rysunek 6.12c, d). W przypadku modu 2D histogram intensywności dla długości fali pobudzenia 785 nm jest nieco węższy niż dla długości fali pobudzenia 532 nm. Duża wartość współczynnika intensywności modu G jest skorelowana ze znacznym poszerzeniem szerokości tego histogramu po zwiększeniu długości fali pobudzenia. Rezultaty mapowania ramanowskiego pokazują, że wartości współczynników intensywności silnie zależą od punktu, w którym jest dokonywany pomiar. Intensywność widma znacząco zmienia się nawet w lokalnej skali setek nanometrów, na których wykonywano mapowanie. Wpływ na to mogą mieć fluktuacje liczby nanodrutów i słupków mierzonych w obrębie plamki lasera oraz

fluktuacje odległości pomiędzy punktami podparcia grafenu. Jednak niezależnie od miejsca pomiarowego trend obserwowanych zmian jest zgodny.



Rysunek 6.12, histogramy intensywności modów ramanowskich 2D i G otrzymane na podstawie analizy wyników mapowania dla długości fal pobudzenia 532 nm i 785 nm dla próbek 2L_NWs90: a) mod 2D, b) mod G i dla próbki 2L_AuRods: c) mod 2D, d) mod G.

W celu porównania intensywności modów dla dwóch długości fali pobudzenia we wszystkich próbkach wykonano pomiary kilku widm. Wyznaczone stosunki intensywności modów ramanowskich grafenu po zmianie długości fali pobudzenia z 532 nm na 785 nm $EF_{\gamma\lambda}$ (γ to mod ramanowski grafenu) oraz ich odchylenia standardowe $\sigma EF_{\gamma\lambda}$ zawarto w tabeli 6.4. Zmiany współczynników intensywności w próbce referencyjnej są niewielkie. Mogą one wynikać z nieco innego kształtu plamki obu laserów oraz z ograniczenia dokładności kalibracji intensywności. Drobną zmianą obserwowaną dla modu D' może wynikać z dopasowania linii lasera do któregoś z przejść defektowych grafenu. Nieco większe zmiany wartości współczynników intensywności charakteryzują próbkę 2L_NWs90. Po zmianie długości fali

pobudzania intensywność modu 2D spada blisko trzykrotnie, zaś pozostałych modów rośnie o podobny czynnik. Obniżenie intensywności modu 2D może być związane ze wzrostem absorpcji w krzemowym podłożu nanodrutów (rysunek 6.11b). Zaobserwowany w pomiarze punktowym trend zmian dla próbki 2L_NWs90 nie jest w pełni zgodny z trendem zobrazowanym w mapowaniu ramanowskim (rysunek 6.12a, b).

Tabela 6.4, współczynniki intensywności modów wyznaczone po zmianie długości fali pobudzania z 532 nm na 785 nm oraz ich odchylenia standardowe σ dla analizowanych próbek.

Próbka	$EF_{D\lambda}$	$\sigma EF_{D\lambda}$	$EF_{G\lambda}$	$\sigma EF_{G\lambda}$	$EF_{D'\lambda}$	$\sigma EF_{D'\lambda}$	$EF_{2D\lambda}$	$\sigma EF_{2D\lambda}$
2L_GaNN	0,9	0,5	0,5	0,5	6,2	6,5	0,5	0,3
2L_NWs90	3,7	0,7	2,1	2,3	3,2	2,4	0,3	0,1
2L_AuRods	14,3	11,2	6,8	6,6	17,7	17,1	5,0	2,0
2L_NWs90Au	30,7	9,7	3,8	4,3	20,8	14,1	3,1	1,1

Największe wartości współczynników intensywności charakteryzują próbki 2L_AuRods i 2L_NWs90Au, co jest związane z występowaniem elektromagnetycznego efektu SERS. W przypadku próbki 2L_AuRods występuje również zgodność pomiędzy pomiarem punktowym i mapowaniem. Wyznaczona wartość $EF_{D\lambda}$ jest obciążona błędem związanym z dużymi wahaniami intensywności tego modu. W przypadku pozostałych modów największym wzrostem intensywności po zmianie długości fali lasera pobudzającego cechuje się mod D, a najmniejszym mod 2D. Porównanie uzyskanych rezultatów z wynikami literaturowymi dla złotych nanostruktur o podobnej morfologii sugeruje, że maksimum wzmocnienia plazmonicznego powinno wystąpić dla długości fali z zakresu 620 nm – 820 nm [215]. Obserwowana w tabeli 6.4 zależność dyspersyjna jest zgodna z tym przewidywaniem. Wzrost energii modu odsuwa go od rezonansu, co pogarsza warunki zajścia efektu SERS [216].

6.3. Podsumowanie rozdziału 6

Prezentowane w powyższym rozdziale rezultaty badań wpływu podłoża nanodrutów na intensywność rozpraszania ramanowskiego w grafenie umożliwiły wysnucie ważnych konkluzji dotyczących oddziaływania tych dwóch materiałów. Widma Ramana monowarstwy i dwuwarstwy grafenu po przełożeniu na nanodruty GaN w porównaniu do podłoża epitaksjalnej warstwy GaN ulegają wzmocnieniu. Wartości współczynników intensywności widm monowarstwy grafenu są nieco większe niż w przypadku dwuwarstwy. Współczynniki

intensywności widm monowarstwy na nanodrutach GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nie zależą od zmiany zawartości aluminium. Badania rentgenowskie nie wykazały, aby napężenie obecne w nanodrutach mogło wyrównać przewidywaną wartość koncentracji ładunków polaryzacyjnych w analizowanych próbkach. Linia elektroodbicia dla heteronanodrutów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ przyjmuje kształt charakterystyczny dla przypadku słabego pola elektrycznego. Oznacza to, że wbrew innym doniesieniom literaturowym, ekranowanie ładunków polaryzacyjnych w nanodrutach GaN nie uległo redukcji. Pomiar ramanowski i KPFM pokazały, że średnia wartość koncentracji ładunków oraz amplituda jej modulacji w grafenie na nanodrutach GaN zakończonych końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nie zależy w oczywisty sposób od zmiany zawartości aluminium. Symulacje numeryczne wykazały, że efekt wzmocnienia intensywności widm ramanowskich grafenu na nanodrutach GaN może zajść wyłącznie na drodze interferencji. Jednak zgodnie z symulacjami dla długości fali 532 nm powinna zajść interferencja destruktywna. Badania odbicia wykonane za pomocą makroskopowej plamki światła również nie wykazały obecności konstruktywnej interferencji dla użytej długości fali pobudzenia.

Te konkluzje zostały wsparte pomiarami próbek grafenu na nanodrutach GaN ze złotymi końcówkami oraz grafenu na złotych słupkach. Pomimo braku optymalizacji kształtu złotych zakończeń nanodrutów GaN, wyznaczone wartości współczynników intensywności są wyższe od tych charakteryzujących podłoża czystych nanodrutów GaN. Jeszcze większe wzmocnienie intensywności widm Ramana występuje w grafenie na złotych nanosłupkach. Energie modów grafenowych dla próbek, w których występuje efekt wzmocnienia, są przesunięte w stronę niższych energii. Efekt ten jest charakterystyczny dla elektromagnetycznego mechanizmu SERS. Jednak badania zależności dyspersyjnej widm Ramana wykonanych w funkcji energii pobudzenia wykazały, że właściwości grafenu na nanodrutach GaN są odmienne od grafenu przełożonego na złote nanostruktury. Po zmianie długości fali pobudzenia na 785 nm intensywność widm grafenu na nanodrutach GaN i epitaksjalnym GaN, w przeciwieństwie do grafenu na złotych nanostrukturach, ulega niewielkim zmianom. Ponadto największe wzmocnienie intensywności w tych próbkach charakteryzuje mody o niskim przesunięciu ramanowskim, co nie zostało zaobserwowane w pozostałych próbkach. Wartości współczynników intensywności zależą ponadto od miejsca na próbce, choć pomiary wykonywane w różnych miejscach na próbce oraz na mapach ramanowskich pokazują, że trend zmian jest zachowany. Za obecność efektu wzmocnienia widm w grafenie na złotych nanostrukturach może odpowiadać elektromagnetyczny efekt

SERS [213,214]. Porównanie wszystkich wyników pozwala wysnuć konkluzję o wykluczeniu elektromagnetycznego mechanizmu jako czynnika odpowiedzialnego za wzmocnienie intensywności widm w grafenie na czystych nanodrutach GaN.

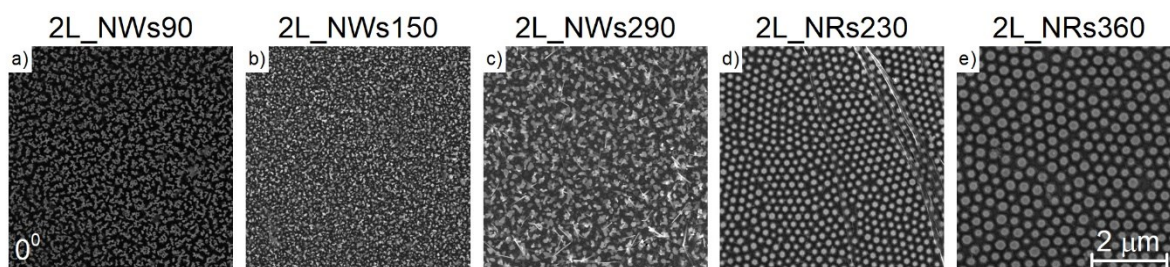
Wykluczenie jednego mechanizmu SERS sugeruje, że za wzmocnienie intensywności widm grafenu na nanodrutach GaN może odpowiadać chemiczny mechanizm SERS. Główną rolę odgrywałby w nim transfer ładunku z nanodrutów do grafenu. Czynnikiem wspierającym ten proces byłaby obecność stanów powierzchniowych i defektowych w nanodrutach lub wiązań chemicznych pomiędzy grafenem a nanodrutami. Dużą rolę mogą również odgrywać grupy funkcyjne, które zostały przyłączone do grafenu podczas trawienia miedzi. Część tych aspektów będzie analizowana przy okazji omówienia morfologii próbek i wyników STS w rozdziale 7. Innym wyjaśnieniem obserwowanego wzmocnienia może być uproszczony model opisujący propagację światła lasera w analizowanej strukturze. Być może uwzględnienie dokładnej morfologii ścianek nanodrutów bądź zachodzących w strukturze nanodrutów dodatkowych rozprożeń światła mogłoby zmienić wynik symulacji. Z tego powodu w przyszłości konieczne jest wykonanie bardziej szczegółowych analiz modeli teoretycznych i symulacji propagacji światła, które zrewidują kształt dyspersji współczynnika intensywności. Mimo, że zaobserwowany efekt wzmocnienia widm grafenu na nanodrutach GaN jest mniejszy niż w przypadku grafenu ułożonego na złotych nanostrukturach, nanodruty GaN posiadają szereg zalet. Struktura nanodrutów GaN pozwala zrelaksować naprężenie przełożonego na nie grafenu. Ponadto sygnał tła nanodrutów jest niewielki. Ułatwia to precyzyjne pomiary mniej intensywnych defektowych modów ramanowskich grafenu bądź modów wyższych rzędów. Efekt ten może zostać wykorzystany do konstrukcji nowego typu czujników na bazie grafenu.

Rozdział 7 – Wpływ morfologii podłoża na rozkład naprężenia grafenu

Rozdział 7 przedstawia wyniki badań dwóch warstw grafenu, które zostały przełożone na nanodruty i słupki GaN różniące się średnimi odległościami pomiędzy punktami podparcia grafenu. Celem tych badań jest określenie, jak zmiana odległości wpływa na wartość naprężenia grafenu i jej rozkład na powierzchni próbek. Zbadano również, czy rozkład naprężenia grafenu może wyindukować pole pseudomagnetyczne. W podrozdziale 7.1 omówiono strukturę próbek, którą zmierzono przy pomocy mikroskopii SEM i AFM. Podrozdział 7.2 zawiera omówienie wyników pomiarów AFM w modzie HybriD. W podrozdziale 7.3 zanalizowano wyniki pomiarów skaningowej mikroskopii tunelowej, zaś w 7.4 rezultaty pomiarów ramanowskich. W podrozdziale 7.5 zawarto podsumowanie uzyskanych rezultatów. Omawiane wyniki zostały zaprezentowane w formie publikacji [211].

7.1. Struktura badanych próbek

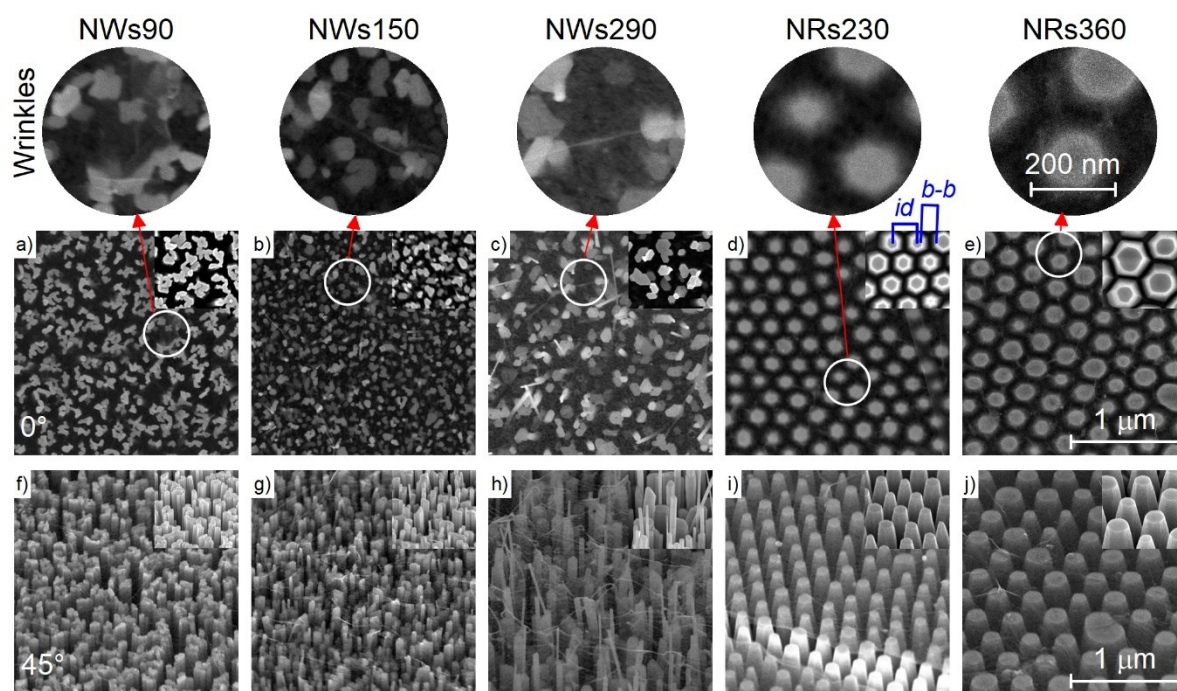
Zdjęcia SEM dwóch warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN wykonane w niewielkiej skali pokazują, że próbki cechują się wysoką czystością i niewielką liczbą pęknięć (rysunek 7.1). Lokalnie widoczne są mikronowej długości fałdy grafenu, które przypuszczalnie powstały w wyniku zawinięcia się warstw grafenu podczas procesu transferu (rysunek 7.1d). Z uwagi na poruszany w rozdziale 7 temat badań, w celu wykonania dalszej charakteryzacji topografii próbek niezbędnym było wykonanie pomiarów morfologii grafenu oraz podłoży nanodrutów i słupków GaN w wysokiej rozdzielczości (rysunek 7.2). Pozwoliło to nie tylko opisać jakościowo morfologię próbek, ale i wyznaczyć średnie wartości charakteryzujących je parametrów, które zostały podsumowane w tabeli 7.1.



Rysunek 7.1, wykonane od góry zdjęcia SEM dwóch warstw grafenu na podłożach: a) NWs90, b) NWs150, c) NWs290, d) NRs230, e) NRs360 [211].

Analiza zdjęć SEM dwóch warstw grafenu na podłożach nanodrutów i słupków o niemal równej wysokości pokazała, że leży on płasko i cechuje się niewielką nierównością (rysunek

7.2a, f, d, e, i, j)). Wzrost nierówności powierzchni grafenu ma miejsce w próbkach, w których występują różnice wysokości pomiędzy najwyższymi a najniższymi nanodrutami. Nawet jeśli wartości tych różnic wynoszą zaledwie 100 nm, dwuwarstwowy grafen styka się wyłącznie z najwyższymi nanodrutami w próbce. Z tego powodu omawiane w rozdziale 7 próbki zostały nazwane zgodnie z wartościami charakteryzującymi zmianę odległości pomiędzy sąsiednimi środkami nanodrutów/nanosłupków, które podpierają grafen (*id*, tabela 7.1).



*Rysunek 7.2, zdjęcia SEM dwóch warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN różniących się odległościami pomiędzy obszarami podpierającymi grafen, rysunek zawiera porównanie zdjęć wykonanych od góry próbek: a) 2L_NWs90, b) 2L_NWs150, c) 2L_NWs290, d) 2L_NRs230, e) 2L_NWs360 i zdjęć wykonanych pod kątem 45°: f) 2L_NWs90, g) 2L_NWs150, h) 2L_NWs290, i) 2L_NRs230, j) 2L_NWs360. Kółka na rysunkach a)-e) oznaczają zmarszczki grafenu, które są widoczne w powiększeniu na górze obrazkach. Wstawki na zdjęciach a) -j) przedstawiają zdjęcia SEM nanodrutów i nanosłupków GaN bez grafenu. Linie na wstawce w rysunku d) oznaczają omawiane w tekście odległości *id* i *b-b* [211].*

Zachowanie to różni się od prezentowanego dla monowarstwy grafenu, która ulegała rozciągnięciu i stykała się ze wszystkimi nanodrutami na podłożu NWs150 [27]. Przyczyną tego efektu może być obecność niewielkiej liczby pęknięć na powierzchni dwuwarstwy grafenu co obrazuje rysunek 7.1. Generalnie badania eksperymentalne wykazały występowanie efektu relaksacji naprężenia grafenu w pobliżu wykonanych w nim otworów [217]. W konsekwencji wzrost ciągłości powierzchni przeniesionego grafenu zwiększa jego naprężenie i sztywność.

Sztywny grafen ugina się słabiej, przez co styka się z mniejszą liczbą nierównych nanodrutów. Wykonane w wysokiej rozdzielczości pomiary SEM pozwoliły również uwidocznić zmarszczki grafenu (górny rząd na rysunku 7.2). Łączą one ze sobą podpierające grafen nanodrutu i nanosłupki, co dobrze obrazują zdjęcia SEM wykonane pod kątem (rysunek 7.2 f-j). Najlepiej są one widoczne w próbkach 2L_NWs150 i 2L_NWs290 (rysunek 7.2g, h). Sugeruje to obecność dodatniej korelacji wartości naprężenia grafenu z odległością pomiędzy środkami sąsiednich punktów podparcia (id , rysunek 7.2d). Zmarszczki łączące nanosłupki GaN z uwagi na niewielką nierówność grafenu są słabiej widoczne, ale niektóre z nich są podwójne i potrójne (rysunek 7.2d, e). Jest to związane z dużą średnicą szczytów nanosłupków, która odpowiada za znaczne pomarszczenie zawieszonego pomiędzy nimi grafenu. Niewielka średnica nanodrutów umożliwia powstanie tylko pojedynczej zmarszczki.

Tabela 7.1, porównanie średnich wartości parametrów charakteryzujących nanodrutu i słupki GaN: średnice (d), odległości pomiędzy punktami podparcia (id , odległości pomiędzy środkami blisko położonych nanodrutów/nanosłupków), liczba nanodrutów/nanosłupków na μm^2 (wd), odległości pomiędzy krawędziami sąsiednich nanodrutów/nanosłupków ($b-b$) oraz ich odchylenia standardowe (σ_{b-b}). Dla próbek 2L_NWs150 i 2L_NWs290, wartości parametrów zostały podane wyłącznie dla najwyższych nanodrutów stykających się z grafenem [211].

Próbki	d (nm)	id (nm)	wd ($/\mu\text{m}^{-2}$)	$b-b$ (nm)	σ_{b-b} (nm)
2L_NWs90	45	93	150	48	6
2L_NWs150	45	145	75	100	28
2L_NWs290	34	285	10	251	96
2L_NRs230	132	232	20	100	5
2L_NRs360	195	360	9	165	11

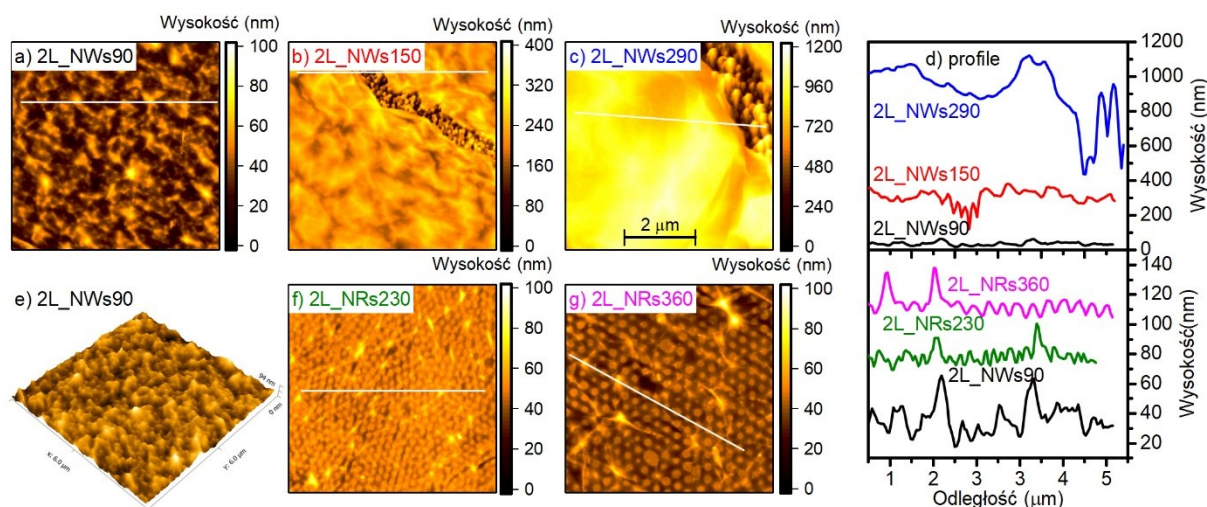
Wyznaczona na podstawie analizy wyników SEM średnica nanodrutów d niezależnie od odległości id jest podobna. Zawiera się w przedziale między 34 a 45 nm (tabela 7.1). W próbce 2L_NWs90 nanodrutu formują się w klastry, które są złożone z kilku zrosniętych ze sobą nanodrutów (rysunek 7.2a, f). Średnia odległość pomiędzy klastrami wynosi 200 nm, a ich gęstość to 25 klastrów/ μm^2 . W próbce 2L_NWs150 grafen jest podpierany przez 19% nanodrutów, których wysokość jest o 100 nm wyższa niż pozostałych (rysunek 7.2b g). W próbce 2L_NW290 10% nanodrutów osiąga wysokość wyższą o 500 nm względem pozostałych (rysunek 7.2 c, h). Wraz ze wzrostem wartości id pomiędzy nanodrutami wartość wd maleje. W porównaniu do nanodrutów GaN nanosłupki GaN wyróżniają się, wynikającym

z zastosowanej techniki wytworzenia, dosyć regularnym bliskim heksagonalnemu ułożeniem, a także dużą średnicą szczytu nanosłupka (rysunek 7.2 d, i, e, j). Lokalnie występują luki w sieci nanosłupków oraz fluktuacje ich średnicy. W porównaniu do nanodrutów NWs90, średnice nanosłupków NRs230 i NRs360 są odpowiednio 2,9 i 4,3 razy większe. W konsekwencji wartość wd dla nanosłupków jest odpowiednio 7,5 i 17 razy mniejsza.

Analizowane podłoża nanodrutów i nanosłupków różnią się między sobą zarówno odległościami id jak i średnicami d . Powierzchnia grafenu zawieszonego pomiędzy punktami podparcia zależy zatem od dodatkowego parametru, jakim jest odległość pomiędzy krawędziami sąsiednich nanodrutów i nanosłupków $b-b$ (tabela 7.1). Odległość ta jest definiowana jako różnica id i d , jej przykład obrazuje rysunek 7.2d. Próbkki grafenu na nanodrutach cechują się mniejszą wartością odchyień standardowych długości $b-b$ (σ_{b-b}) niż grafenu na nanosłupkach. Dalsze badania pokażą, że parametr $b-b$ istotnie wpływa na właściwości grafenu. Korelacja tego parametru z wartościami naprężenia grafenu, jego podatności na deformację oraz średnimi drogami rozproszeń nośników, zostaną omówione w dalszych podrozdziałach rozprawy.

Pomiary SEM ogranicza trudność w precyzyjnym wyznaczeniu wartości nierówności powierzchni grafenu w osi Z (średnia amplituda lokalnych zmian wysokości grafenu). W tym celu wykonano prezentowane na rysunku 7.3 pomiary AFM w modzie przerywanego kontaktu. Zmierzona topografia próbek jest skorelowana z rezultatami pomiarów SEM. Na podstawie analizy topografii można łatwo odróżnić regiony podłoża pokryte grafenem od pęknięć grafenu. Widoczne są również nierówności powierzchni związane ze zwisaniem grafenu z punktów podparcia i obecnością lokalnego naprężenia. W niektórych rejonach próbek obecność nieco wyższego słupka lub nanodrutu odrywa grafen od powierzchni, co lokalnie zwiększa jego nierówność. Analiza profili z rysunku 7.3d pokazuje, że otrzymana z pomiarów AFM amplituda lokalnych zmian wysokości grafenu (A_{AFM}) w próbce 2L_NWs90 wynosi około 25 nm. W próbkach 2L_NWs150 i 2L_NWs290, gdzie grafen jest podparty przez mniejszą liczbę nanodrutów, nierówności wynoszą odpowiednio 85 nm i 260 nm. W próbkach grafenu na nanosłupkach GaN wartość A_{AFM} jest 2,5 krotnie mniejsza niż w próbce 2L_NWs90. Zależność tego parametru od naprężenia grafenu zostanie przedyskutowana w podrozdziale 7.2. Wyniki AFM potwierdzają obraz topografii próbki uzyskany przy pomocy SEM. Jednak AFM nie umożliwia wykonania dokładnego pomiaru niewielkich zmarszczek grafenu. Nie pozwala również w pełni oszacować liczby nanodrutów, które rzeczywiście podpierają grafen. Takie

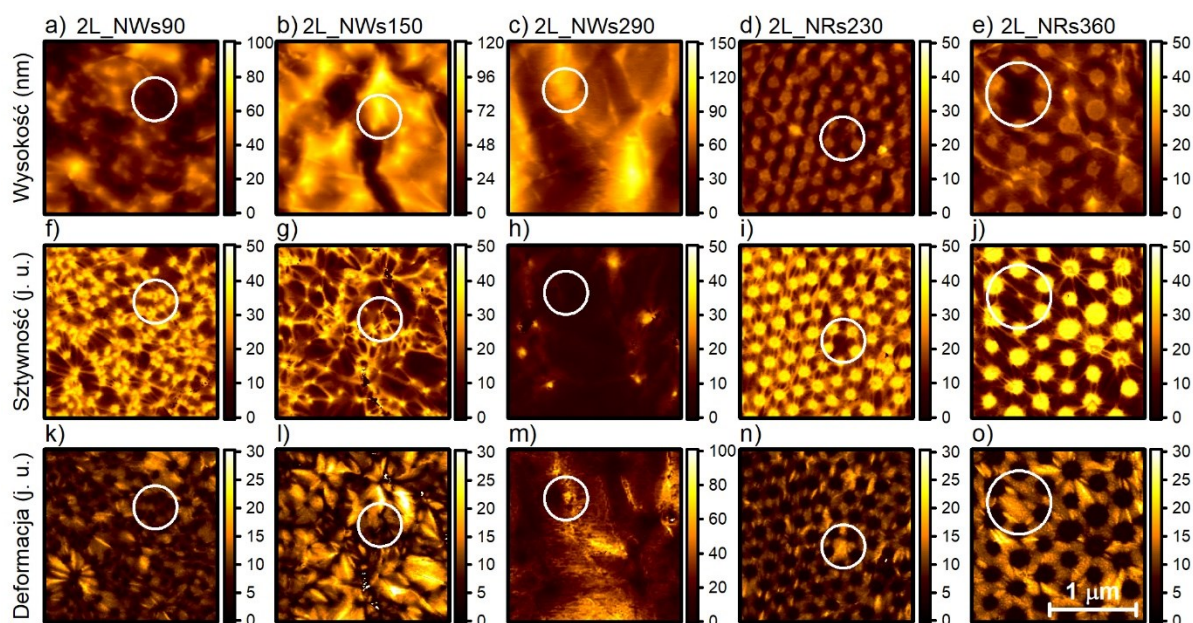
oszacowanie jest możliwe praktycznie wyłącznie w przypadku szerokich nanosłupków o zdefiniowanym ułożeniu na powierzchni.



Rysunek 7.3, wyniki pomiarów AFM wykonane w modzie przerywanego kontaktu: topografia grafenu na nanodrutach: a) 2L_NWs90, b) 2L_NWs150, c) 2L_NWs290, d) reprezentatywne profile AFM wykreślone wzdłuż białych linii na obrazkach topografii, e) trójwymiarowa projekcja topografii próbki 2L_NWs90, topografia grafenu na nanosłupkach: f) 2L_NRs230, g) 2L_NRs360 [211].

7.2. Mikroskopia sił atomowych w modzie HybriD

Rysunek 7.4 zawiera podsumowanie wyników symultanicznego pomiaru AFM w modzie HybriD topografii grafenu na nanodrutach i słupkach GaN oraz jego sztywności i podatności na deformację. Dla uproszczenia ostatni parametr został w dalszej części analizy wyników nazwany deformacją. Z uwagi na opisane w podrozdziale 5.2.4. problemy związane z fizycznym opisem oddziaływania igła-próbka, wartości sztywności i deformacji zostały wyrażone w jednostkach umownych. Wyniki pomiaru topografii próbek w modzie HybriD (rysunek 7.4a-e) dobrze korelują się z wynikami prezentowanego na rysunku 7.3 pomiaru AFM w modzie przerywanego kontaktu. W przypadku próbek grafenu na nanodrutach wzrost nierówności powierzchni grafenu jest skorelowany ze wzrostem odległości pomiędzy punktami podparcia. Powierzchnia grafenu na nanosłupkach cechuje się znacznie mniejszą nierównością. Analiza obrazów topografii nie pozwala wyraźnie rozróżnić obecności zmarszczek grafenu w żadnej z próbek.

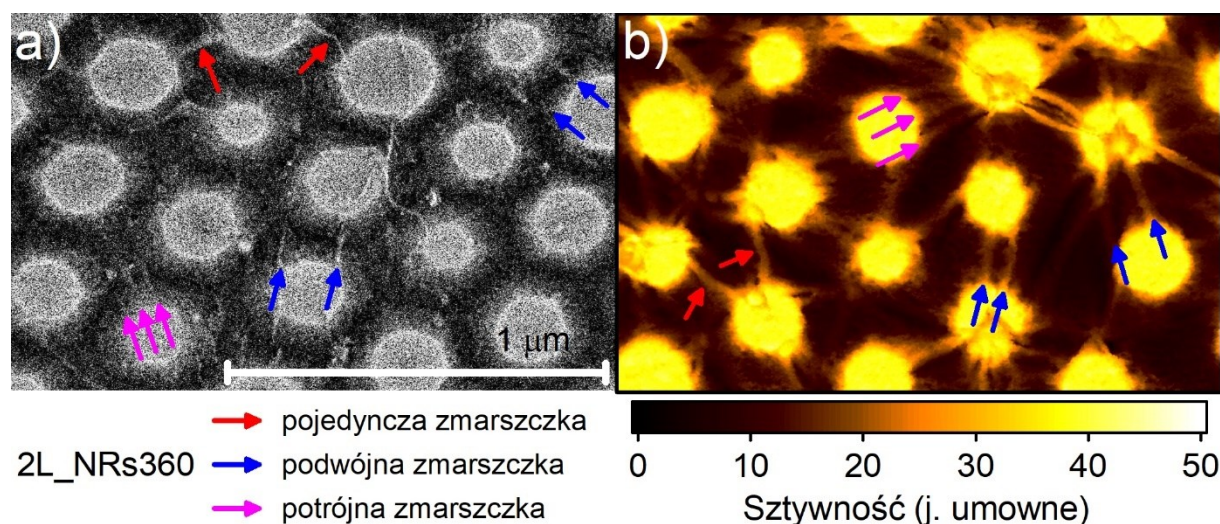


Rysunek 7.4, wyniki pomiarów AFM w modzie HybriD topografii (a-e), sztywności (f-j) i podatności na deformację (k-o), dla próbek: 2L_NWs90 (a, f, k), 2L_NWs150 (b, g, l), 2L_NWs290 (c, h, m), 2L_NRs230 (d, i, n), 2L_NRs360 (e, j, o). Białe kółka obrazują omawiane w tekście obszary topografii, sztywności oraz deformacji grafenu na nanodrutach i nanosłupkach [211].

Mapy rozłożenia sztywności grafenu dostarczają dużo więcej danych dotyczących morfologii próbek (rysunek 7.4f-j). Pozwalają one rozróżnić rejony o podwyższonej sztywności, takie jak grafen oparty o nanodrut/nanosłupki. Rejony grafenu na nanodrutach i słupkach są połączone ze sobą zmarszczkami grafenu, które charakteryzują się średnią wartością sztywności. Grafen zlokalizowany pomiędzy zmarszczkami cechuje się niską sztywnością. W porównaniu do wyników SEM prezentowany pomiar pozwala uwidocznąć dużo większą liczbę zmarszczek z wyższą rozdzielczością. Przyczyną powstania zmarszczek jest rozciągające naprężenie grafenu, które powstaje podczas układania się grafenu na nierównej powierzchni. Obszary grafenu naprężonego rozciągająco są otoczone przez obszary naprężone ściskająco. Wraz ze wzrostem odległości pomiędzy rejonami podparcia naprężenie grafenu ulega relaksacji.

Zastosowanie AFM w modzie HybriD pozwala również na dokonanie szczegółowych badań morfologii grafenu. Przykładowo, analiza oznaczonego białym kółkiem obszaru dla próbki 2L_NWs90 (rysunek 7.4a) pozwala wyróżnić obecność większej liczby nanodrutów i zmarszczek na obrazie sztywności (rysunek 7.4f), niż jest widoczne na obrazie topografii. W przypadku próbki 2L_NWs150 AFM w modzie HybriD pozwala określić, które z gęsto

ułożonych nanodrutów o różnej wysokości (widocznych na zdjęciach SEM) stykają się z grafenem, a które są od niego oddalone (białe kółko z rysunku 7.4b, 7.4g). Ponadto w grafenie ułożonym na klastrach nanodrutów zmarszczki są słabiej widoczne niż w obszarach grafenu pomiędzy klastrami. Ta obserwacja pokazuje, że zmarszczki częściej uwidaczniają się w grafenie rozciągniętym pomiędzy oddalonymi klastrami nanodrutów. W obszarach grafenu ściśniętego pomiędzy blisko rozłożonymi w klastrze nanodrutami, rozrzut naprężenia jest mniejszy. Analiza oznaczonego białym kółkiem obszaru w próbce 2L_NWs290 (rysunek 7.4c) pozwala rozróżnić, które z obszarów na powierzchni są rzeczywiście podparte przez nanodruty (rysunek 7.4h), a które przypominają obszary podparte przez nanodruty. Na mapie sztywności tej próbki zmarszczki są słabo rozróżnialne. Może to być związane z dużą nierównością grafenu podpartego przez rzadko ułożone nanodruty. W porównaniu do nanodrutów szerokie nanosłupki GaN o niemal równej wysokości są bardzo dobrze widoczne na obrazach topografii AFM w modzie HybriD (rysunek 7.4d, e). Analiza mapy sztywności pozwala uwidocznić obecność nieco niższych nanosłupków o mniejszej średnicy (białe kółko, rysunek 7.4e, rysunek 7.4j). Pokazuje również obecność zmarszczek łączących sąsiednie nanosłupki. Niektóre z nich są podwójne i potrójne, co dobrze widać na rysunku 7.4j. Ich ułożenie jest dużo bardziej regularne niż w przypadku próbek grafenu na nanodrutach. W porównaniu do mikroskopii SEM, AFM w modzie HybriD pozwala zobrazować zmarszczki grafenu z dużo większą rozdzielczością (rysunek 7.5).



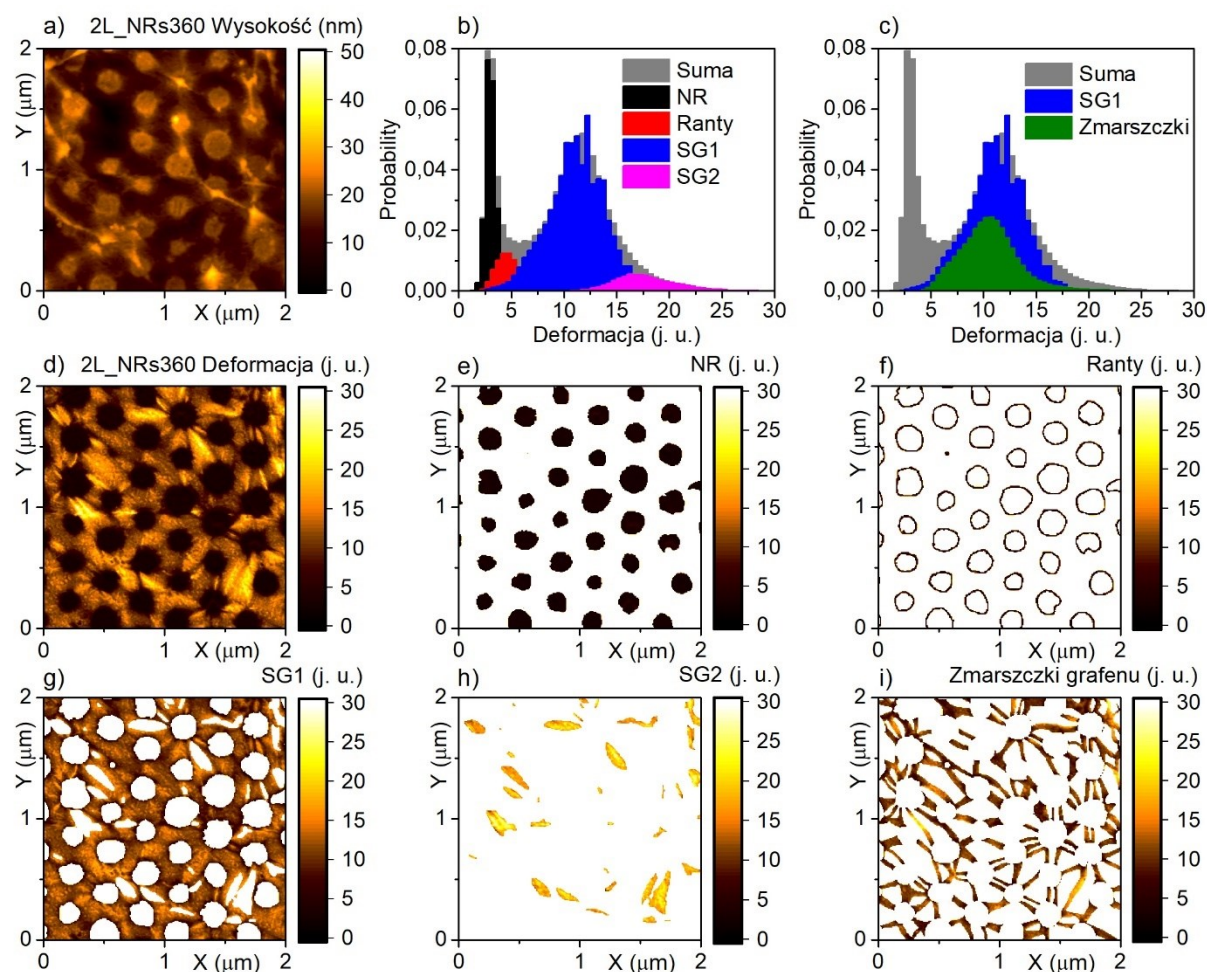
Rysunek 7.5, porównanie obrazowania zmarszczek grafenu w próbce 2L_NRs360 za pomocą technik: a) SEM, b) AFM w modzie HybriD, pomiar sztywności [211].

Mapy rozłożenia deformacji grafenu są skorelowane z mapami jego sztywności. Najmniejsze wartości deformacji charakteryzują grafen na nanodrutach i słupkach, zaś

największe odpowiadają zrelaksowanemu grafenowi. Zmarszczkom grafenu odpowiadają obszary o średniej wartości deformacji. Wartość deformacji zależy również od odległości od podpierającego grafen nanodrutu lub nanosłupka. Obrazuje to wynik z rysunku 7.4k dla próbki 2L_NWs90, gdzie największe wartości deformacji występują w pobliżu najwyższych nanodrutów. Owijanie się grafenu wokół czubka wysokiego nanodrutu odrywa go od blisko położonych niższych nanodrutów. W konsekwencji lokalny gradient wartości naprężenia grafenu rośnie. Podobnym zachowaniem cechuje się próbka 2L_NWs150 (rysunek 7.4l). Z uwagi na występujący w niej większy rozrzut odległości pomiędzy podpierającymi grafen nanodrutami, gradient deformacji w porównaniu do próbki 2L_NWs90 jest większy. Jeszcze większy gradient naprężenia grafenu występuje w próbce 2L_NWs290 (rysunek 7.4m), gdzie nanodruty są znacznie oddalone od siebie. W porównaniu do próbek grafenu na nanodrutach, rozkład deformacji w grafenie na nanosłupkach jest dużo bardziej jednorodny. Jest to związane z bardziej regularnym ułożeniem nanosłupków i łączących je zmarszczek. Wartość deformacji potrafi lokalnie wzrosnąć w pobliżu luk w sieci nanosłupków, której przykład oznaczono białym kółkiem na rysunku 7.4d próbki 2L_NRs230. Relaksacja naprężenia grafenu objawia się również w obniżeniu jego gradientu w pobliżu zmarszczek (rysunek 7.4i, n), przez co stają się słabiej widoczne. Białe kółko na rysunku 7.4e otacza obszar próbki 2L_NRs360, gdzie zlokalizowany jest niski nanosłupek o niewielkiej średnicy. Cztery zmarszczki, które łączą się na jego szczycie są dobrze widoczne na obrazie zarówno sztywności i jak i deformacji (rysunek 7.4j, o).

Wstępna analiza map deformacji z rysunku 7.4 pozwala w przybliżeniu określić, które wartości deformacji odpowiadają różnym obszarom na próbce. W celu uzyskania dodatkowych wniosków, mapy deformacji zostały przekonwertowane na histogramy. Na początku dla próbki 2L_NRs360 wykonano histogramy z wyciętych fragmentów mapy deformacji (rysunek 7.6). Powierzchniowy rozkład deformacji grafenu w tej próbce cechuje się występowaniem kilku wyraźnych rejonów, których położenie jest dobrze skorelowane z morfologią próbki. Zastosowane podejście umożliwiło identyfikację komponentów deformacji, które odpowiadają grafenowi na nanosłupkach (NR, rysunek 7.6e), grafenowi blisko słupków (Ranty, rysunek 7.6f) oraz dwóm komponentom charakteryzującym swobodnie zawieszony grafen (SG1 rysunek 7.6g i SG2, rysunek 7.6h). Komponent SG1 charakteryzuje swobodnie zawieszony grafen, który jest zlokalizowany między nanodrutami bądź nanosłupkami. Komponent SG2 jest zlokalizowany tam, gdzie odległość od punktów podparcia znacząco rośnie: wokół

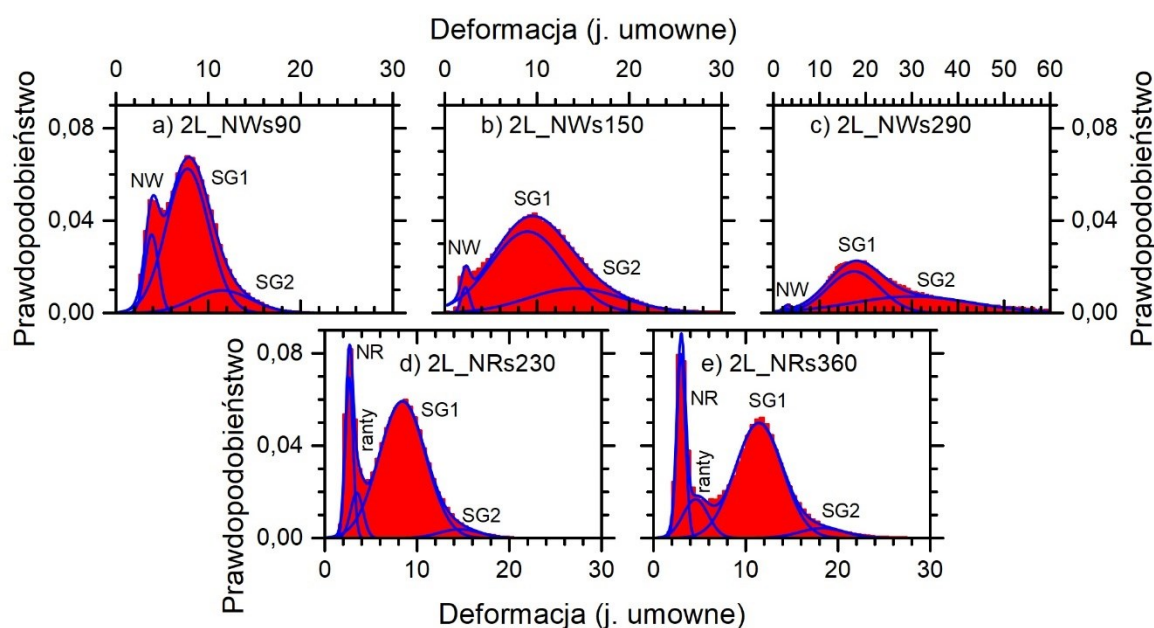
najwyższych nanodrutów lub nad lukami w sieci nanosłupków. Przy innym podziale mapy można również wyróżnić obszar zmarszczek grafenu, co obrazuje rysunek 7.6i.



Rysunek 7.6, analiza rozkładu deformacji w próbce 2L_NRs360 (AFM w modzie HybriD): a) mapa topografii, b) histogram głównych komponentów deformacji, c) histogram komponentów charakteryzujących swobodnie zawieszony grafen i zmarszczki grafenu; mapy rozmieszczenia deformacji charakteryzującej komponenty: d) cała próbka, e) czubki nanosłupków, f) ranty nanosłupków, g) pierwsze maksimum swobodnie zawieszonego grafenu, h) drugie maksimum swobodnie zawieszonego grafenu, i) fałdy grafenu [211].

Analiza histogramu deformacji (rysunek 7.6b) pokazuje, że komponent NR jest charakteryzowany przez wąski pik o niewielkiej wartości deformacji. Grafen na płaskim podłożu powinien być charakteryzowany przez zerową deformację. Z uwagi na niewielką nierówność powierzchni nanosłupka grafen może ulec niewielkiemu ugięciu, co nieznacznie zwiększa jego deformację. Nieco większą wartością deformacji charakteryzuje się komponent rantów. W tym obszarze grafen nie styka się ze słupkiem, ale jest poddawany działaniu siły adhezji do słupka. To oddziaływanie obniża jego deformację w porównaniu do swobodnie

zawieszonego grafenu. Histogramy próbek grafenu na nanodrutach nie zawierają komponentu rantów. Może to być związane z mniejszą średnicą nanodrutów, która obniża procent powierzchni tego komponentu i utrudnia jego wykrycie. Komponenty SG1 i SG2 są charakteryzowane przez dużo większe wartości deformacji. Deformacja grafenu w pobliżu zmarszczek osiąga wartość zbliżoną do tej charakteryzującej komponent SG1 (rysunek 7.6c). Uzyskany wynik sugeruje, że analiza deformacji pozwala określić procentowy udział danych komponentów. Ponadto wykryte komponenty mają kształty bliskie funkcji Gaussa. W celu dokładniejszej charakteryzacji rozkładu naprężenia grafenu wykonano prezentowane na rysunku 7.7 histogramy rozkładu wartości deformacji dla każdej z próbek. Na podstawie dopasowania 3-4 funkcji Gaussa do rozkładów wyznaczono również parametry komponentów (położenie i procentowy wkład do całości rozkładu) co zawarto w Tabeli 7.2. W przypadku próbek nanodrutów komponent NR został nazwany NW. Analiza rysunku 7.7 pokazuje, że suma kilku funkcji Gaussa pozwala dobrze opisać kształty histogramów deformacji.



Rysunek 7.7, histogramy deformacji grafenu uzyskane z pomiarów AFM w modzie HybriD dla próbek: a) 2L_NWs90, b) 2L_NWs150, c) 2L_NWs290, d) 2L_NRs230, e) 2L_NRs360. Skala deformacji w próbce 2L_NWs290 jest dwukrotnie większa od pozostałych [211].

Analiza wyznaczonych na podstawie histogramów z rysunku 7.7 pozycji maksimów i procentów udziału poszczególnych komponentów pozwala skorelować te wartości z parametrami charakteryzującymi podłoża nanodrutów i słupków GaN (rysunek 7.8). W próbce 2L_NRs360 większa średnica nanosłupków GaN odpowiada za 1,7 krotny wzrost udziału komponentu rantów w porównaniu do próbki 2L_NRs230.

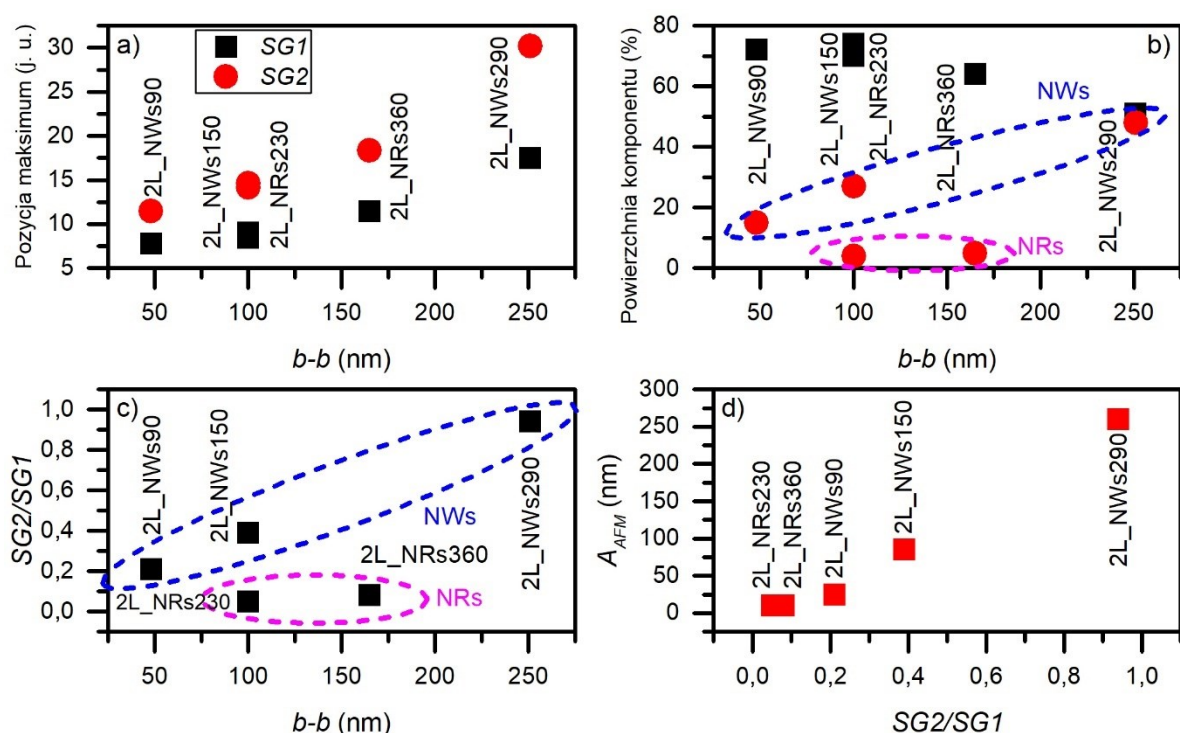
Tabela 7.2, pozycje maksimów i powierzchnie (procenty powierzchni histogramu) dla każdego komponentu rozkładu deformacji dla wszystkich próbek. Komponenty opisano jako NW/NR – grafen na nanodrucie/nanosłupku, Ranty – grafen wokół nanosłupka, SG1 i SG2 – komponenty swobodnie zawieszonego grafenu. Ostatnia kolumna zawiera wartość stosunku procentów udziału komponentów SG2 i SG1 [211].

Próbka	Pozycje maksimów (j. u.)				Powierzchnie komponentów (%)				SG2/ SG1
2L_	NW/NR	Ranty	SG1	SG2	NW/NR	Ranty	SG1	SG2	
NWs90	4	-	8	12	13	-	72	15	0,21
NWs150	2	-	9	15	3	-	70	27	0,39
NWs290	3	-	18	30	1	-	51	48	0,94
NRs230	3	4	8	15	15	7	74	4	0,05
NRs360	3	5	11	18	19	12	64	5	0,08

Najdokładniejsza korelacja występuje z odległością pomiędzy krawędziami nanodrutów oraz słupków *b-b* (tabela 7.1, rysunek 7.8). Pozycje maksimów komponentów SG1 i SG2 są dodatnio skorelowane ze zmianą odległości *b-b*, co szczególnie widać dla próbek charakteryzowanych przez duże odległości *b-b* (rysunek 7.8a). Co więcej, udział procentowy komponentu SG1 zależy odwrotnie proporcjonalnie od *b-b* (rysunek 7.8b). Korelacja wartości *b-b* z procentową powierzchnią komponentu SG2 występuje wyłącznie w przypadku próbek grafenu na nanodrutach. Dla próbek grafenu na nanosłupkach procent punktów w komponencie SG2 jest o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku grafenu na nanodrutach. Analiza danych z tabeli 7.2 i rysunku 7.8 pozwala wysnuć szereg wniosków dotyczących wpływu morfologii podłoża nanodrutów/nanosłupków na rozkład naprężenia w grafenie. Wzrost średniej odległości *b-b* odpowiada za wzrost gradientu naprężenia w swobodnie zawieszonym grafenie ułożonym blisko nanodrutów i nanosłupków (komponent SG1). Ponadto, w przypadku próbek grafenu na nanodrutach, wzrost odległości *b-b* zwiększa gradient naprężenia w swobodnie zawieszonym grafenie ułożonym daleko od podpierających go nanodrutów (komponent SG2).

W porównaniu do nanodrutów GaN, nanosłupki GaN cechują się dużo bardziej regularnym ułożeniem i mniejszymi wahaniami wysokości punktów podparcia. Wzrost gradientu naprężenia w komponencie SG2 zachodzi jedynie w grafenie na rzadko rozłożonych lukach w sieci nanosłupków. Ponadto obecność wielokrotnych zmarszczek obniża średnią wartość deformacji i zwiększa jej jednorodność, co zmniejsza udział komponentu SG2.

Dodatkowo szerokość komponentów SG1 i SG2 grafenu na nanosłupkach jest niższa niż dla grafenu na nanodrutach. Powyższa analiza sugeruje, że analizowane próbki opisuje dodatkowy parametr – stosunek procentowego udziału komponentów SG2 i SG1 (rysunek 7.8c).

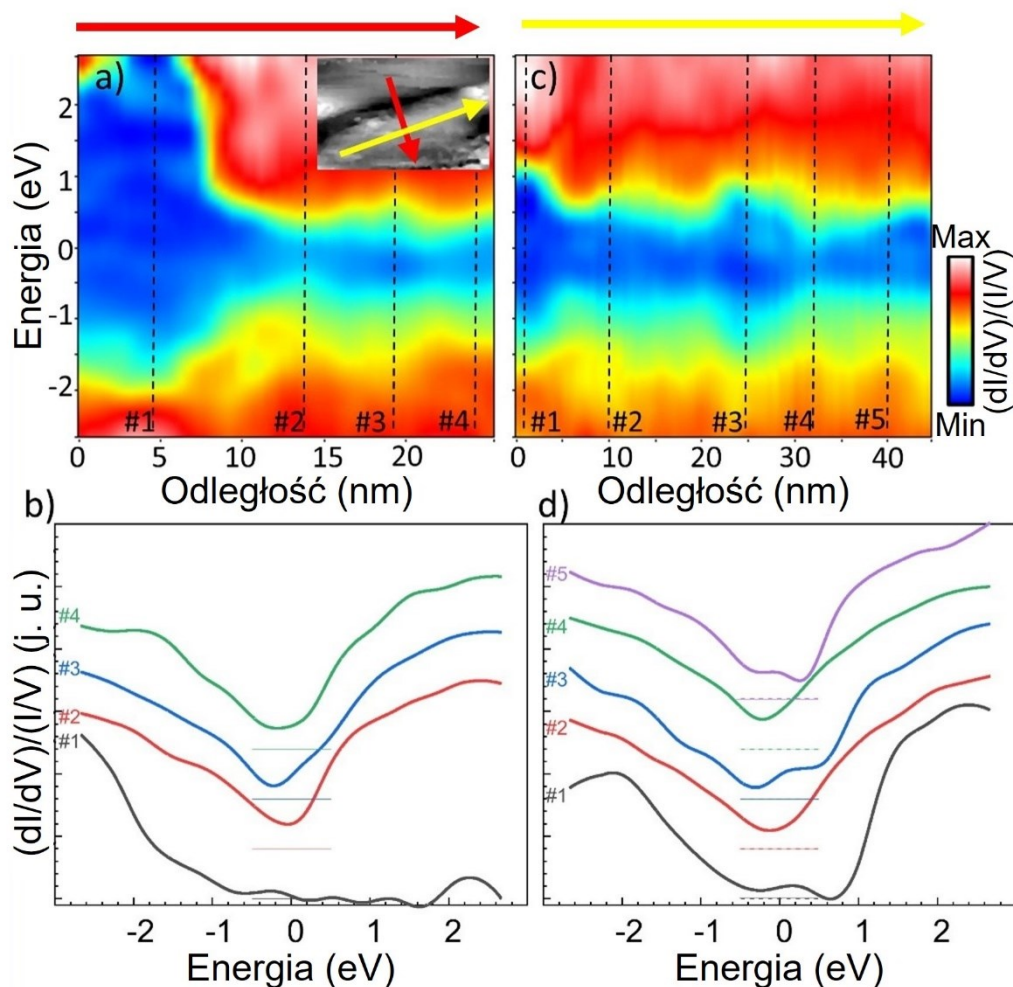


Rysunek 7.8, korelacje parametrów charakteryzujących próbki: a) korelacja pozycji maksimum komponentów SG1 i SG2 z odległością $b-b$, b) korelacja powierzchni komponentów SG1 i SG2 z odległością $b-b$, c) korelacja stosunku $SG2/SG1$ z odległością $b-b$, d) korelacja amplitudy lokalnych zmian wysokości grafenu A_{AFM} ze stosunkiem $SG2/SG1$ [211].

Niewielka wartość tego stosunku dla próbek grafenu na nanosłupkach świadczy o niewielkim gradiencie naprężenia pomiędzy grafenem zlokalizowanym między słupkami a grafenem zlokalizowanym w obszarach, gdzie odległości $b-b$ są większe niż średnie. Większy rozrzut wartości $b-b$ w podłożach nanodrutów odpowiada za wzrost gradientu naprężenia między komponentem SG2 i SG1. Wzrost stosunku $SG2/SG1$ jest również skorelowany ze zwiększeniem wartości amplitudy lokalnych zmian wysokości grafenu A_{AFM} (rysunek 7.8d). Rezultat ten pokazuje, że większa nierówność powierzchni grafenu przekłada się na wzrost gradientu naprężenia.

7.3. Skaningowa mikroskopia tunelowa

Zobrazowana przez AFM w modzie HybriD topografia grafenu na nanodrutach uwidacznia obecność zmarszczek, które powstały wskutek jego naprężenia. W celu określenia, na ile lokalna zmiana gęstości stanów elektronowych LDOS (ang. *local density of states*) grafenu na nanodrutach zależy od zmiany naprężenia grafenu w pobliżu zmarszczki, wykonano pomiary STS. Do ich przeprowadzenia wybrano próbkę 2L_NWs90, która cechuje się stosunkowo niewielką nierównością powierzchni oraz dużą gęstością zmarszczek grafenu (rysunek 7.4f). Zabieg ten był podyktowany wymogami techniki STS, jakimi są m.in. niewielka powierzchnia pomiaru i niewielka nierówność powierzchni. Uzyskane rezultaty zostały zanalizowane we współpracy z grupą z Zakładu Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych Uniwersytetu Łódzkiego zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 5.2.5. Wyniki analizy mapy STS prezentuje rysunek 7.9. Na obrazie topografii STM widoczna jest zmarszczka grafenu. Analiza zmiany LDOS wzdłuż linii wykreślonych w poprzek i wzdłuż zmarszczki pokazuje obecność wyraźnych różnic. W przypadku mapy konduktancji tunelowej wykreślonej w poprzek zmarszczki (rysunek 7.9a, czerwona linia na rysunku topografii), przez pierwsze 10 nm na krzywych widoczna jest szeroka przerwa energetyczna. Sugeruje ona obecność odsłoniętego nanodrutu GaN, którego szczyt jest domieszkowany na typ p (krzywa #1, rysunek 7.9b) [218]. Poziom Fermiego jest zlokalizowany 0,5 eV ponad pasmem walencyjnym. W obszarze przerwy występuje szereg stanów, których energie są zgodne z rezultatami obliczeń numerycznych struktury pasmowej nanodrutów GaN [219]. Po 10 nm charakter krzywych ulega zmianie, na mapie konduktancji widoczne jest zamknięcie się przerwy energetycznej (rysunek 7.9a). Krzywe przybierają charakterystyczny dla grafenu kształt przypominający literę V (krzywe #2-#4, rysunek 7.9b). Minimum tej krzywej można utożsamiać z punktem Diraca grafenu [220]. Analiza krzywych pokazuje, że energetyczne położenie punktu Diraca podlega lokalnej fluktuacji. Podobnym zachowaniem cechują się krzywe zmierzone wzdłuż zmarszczki (rysunek 7.9c, żółta krzywa). Przesunięcia energii punktu Diraca zawierają się w zakresie $\pm 0,3$ eV wokół poziomu Fermiego.



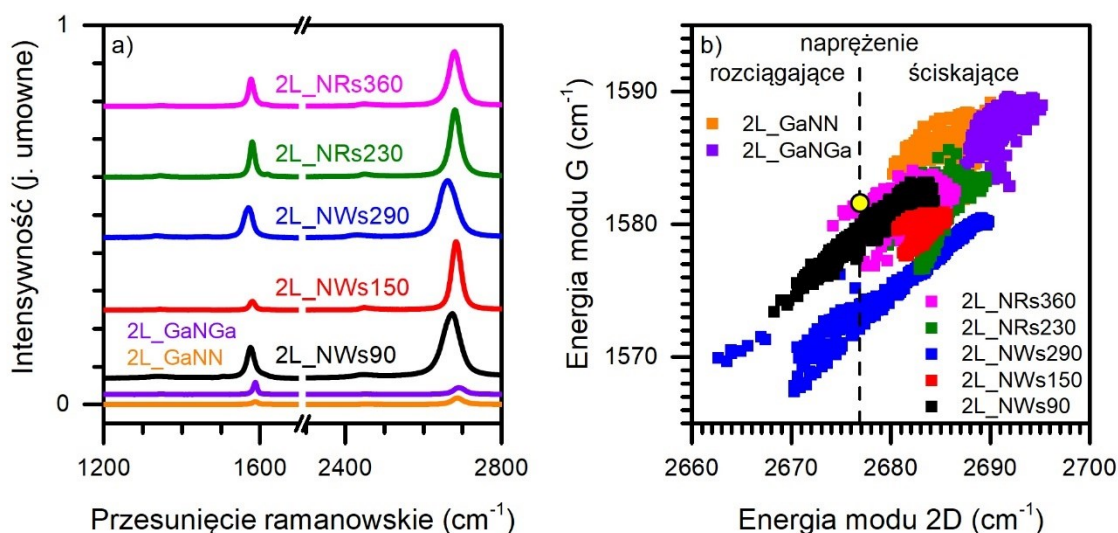
Rysunek 7.9, wyniki pomiarów STS próbki 2L_NWs90, inset na rysunku a) obrazuje topografię próbki (wymiary 50 nm na 25 nm) zmierzona podczas wykonywania pomiaru STS, czerwona strzałka to profil zmian gęstości stanów w poprzek zmarszczki i odpowiadające mu: a) znormalizowana konduktancja tunelowa oraz b) wybrane krzywe spektroskopowe; żółta strzałka to profil zmian wzdłuż zmarszczki i odpowiadające mu: c) znormalizowana konduktancja tunelowa oraz d) wybrane krzywe spektroskopowe. Rysunek został wykonany przez dr hab. Pawła Kowalczyka [211].

Z uwagi na morfologię próbki i kształt krzywych zmiany poziomu Fermiego grafenu zachodzą na obszarze grafenu niepodpartego nanodrutem. Nie mogą być związane ze zmianą domieszkowania w wyniku oddziaływania z podłożem. Można je powiązać z fluktuacjami naprężenia grafenu, które występują wokół zmarszczki. Ponadto na niektórych krzywych zmierzonych wzdłuż zmarszczki (rysunek 7.9d, krzywe #1, #2, #5) widoczne jest maksimum na krzywych lokalnej gęstości stanów elektronowych. Na zboczach krzywych widoczne są słabo odróżniające się stany, których energie również podlegają lokalnym fluktuacjom.

Pojawienie się tego typu komponentów konduktancji inni badacze wiązali z sygnaturą pojawienia się pseudopoziomów Landaua [220,221]. Obserwowane na rysunku 7.9 fluktuacje położeń stanów również przypominają, obserwowane przez badaczy, przesunięcia energii pseudopoziomów Landaua w funkcji zmiany wartości naprężenia grafenu [64]. Wyjaśnieniem obserwowanego kształtu konduktancji STS może też być fluktuacja kąta wzajemnej orientacji warstw grafenu [222]. Dla określonych kątów ułożenia warstw grafenu obserwowano formowanie się komponentów konduktancji o niskiej energii. Z uwagi na ograniczoną rozdzielczość pomiaru STS na próbkach grafenu na nanodrutach GaN, uzyskane wyniki nie pozwalają szczegółowo prześledzić przesunięć poziomów Landaua w funkcji zmiany naprężenia grafenu. Określenie położeń dalszych poziomów Landaua również jest utrudnione. Z tego powodu, zmierzone kształty konduktancji tunelowej grafenu na nanodrutach GaN nie mogą zostać jednoznacznie zinterpretowane jako efekt oddziaływania z polem pseudomagnetycznym. Wyniki STS pokazują, że struktura elektronowa zmarszczki grafenu jest niejednorodna i podlega lokalnym zmianom w skali nanometrów.

7.4. Spektroskopia ramanowska

Analiza widm ramanowskich dwóch warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN (rysunek 7.10a) wykazała obecność wzmocnienia intensywności widm grafenu względem referencyjnych próbek grafenu na epitaksjalnym GaN: 2L_GaNN i 2L_GaNGa. W przeciwieństwie do wcześniejszych pomiarów monowarstw grafenu, efekt ten występuje we wszystkich próbkach niezależnie od stopnia nierówności podłoża [27]. Zaobserwowany efekt można wytłumaczyć różnicami w morfologii powierzchni. Badane monowarstwy grafenu cechowały się niewielkimi powierzchniami płatków rzędu kilkunastu mikronów kwadratowych. W analizowanych w tym rozdziale próbkach powierzchnia przeniesionych dwóch warstwy grafenowych była niemal ciągła na całym obszarze próbki. Być może wzrost powierzchni grafenu dociska go mocniej do podłoża, co zwiększa stopień oddziaływania tych materiałów. Dokładniejsze wyjaśnienie obserwowanego efektu wymaga opracowania lepszej metody przekładania ciągłych monowarstw grafenu na nierówne podłoża. Umożliwi to dokładniejsze porównanie mechanizmu oddziaływania monowarstwy i dwuwarstwy grafenu z podłożem.



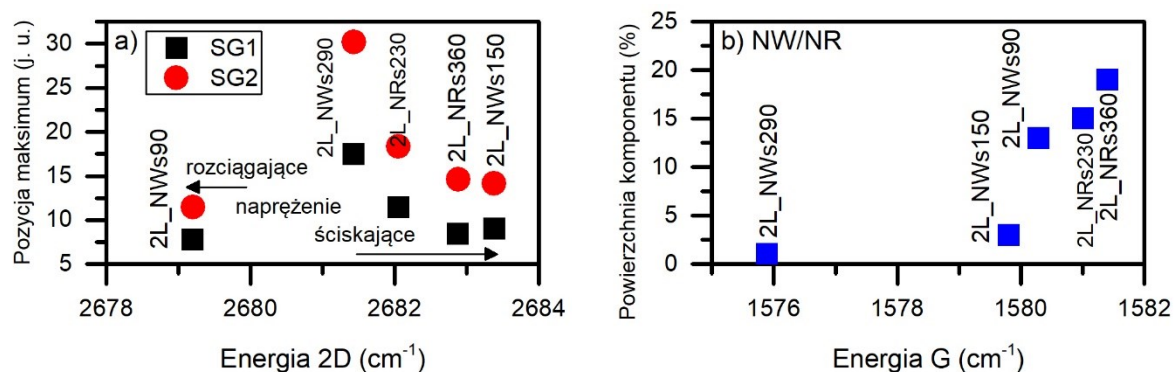
Rysunek 7.10, wyniki mapowania ramanowskiego próbek dwóch warstw grafenu na nanodrutach, nanosłupkach i warstwach epitaksjalnych GaN: a) reprezentatywne widma Ramana, b) zależność energii modu G od energii modu 2D. Żółta kropka odpowiada literaturowej wartości energii modów G i 2D dla punktu neutralnego [193,211].

Ponadto, w porównaniu do modów grafenowych, intensywność modów defektowych we wszystkich próbkach jest niewielka, co potwierdza dobrą jakość przeniesionego grafenu. Analiza zależności energii modu G od energii modu 2D pozwala scharakteryzować naprężenie dwóch warstw grafenu na różnych podłożach (rysunek 7.10b). Prezentowane wyniki dla próbek 2L_NWs90 i 2L_GaNN są tożsame z wynikami prezentowanymi na rysunku 6.9b. Generalnie punkty pomiarowe wszystkich próbek ulegają częściowej separacji na wykresie energii modu G od energii modu 2D, niektóre obszary pokrywają się. Dodatkowe mapowanie próbek w innych obszarach wykazało obecność nieznacznych różnic pomiędzy średnimi wartościami energii. Jakościowo rezultaty dodatkowego mapowania wciąż oddawały trendy z rysunku 7.10b.

Punkty pomiarowe próbek: 2L_NWs90, 2L_NRs360, 2L_NRs230 i próbek referencyjnych 2L_GaNN i 2L_GaNGa układają się w trend liniowy zmiany energii modu G w funkcji zmiany energii modu 2D (rysunek 7.10b). Jego nachylenie równe około 0,6 przyjmuje większą wartość niż dla typowych naprężeń dwuosiowych [192,197]. Wzrost wartości nachylenia sugeruje, że obecny w próbce mechanizm naprężeń może mieć bardziej złożoną naturę. Wpływ zmiany koncentracji ładunków również może dawać wkład do zmierzonych przesunięć modów ramanowskich [195]. Różnica średniej wartości energii modu G między próbkami referencyjnymi sięga zaledwie 1 cm^{-1} , co jest wartością mniejszą niż

rozrzut wartości energii modów. Liniowy trend zmiany energii modów G i 2D jest również obecny w próbce 2L_NWs290. W porównaniu do próbki 2L_NWs90 średnia wartość energii modu G jest niższa o $5,7 \text{ cm}^{-1}$. Punkty pomiarowe dla próbki 2L_NWs150 lokują się pomiędzy dwoma pozostałymi próbkami grafenu na nanodrutach GaN, offset modu G względem próbki 2L_NWs150 wynosi $3,9 \text{ cm}^{-1}$. Zaobserwowana zmiana energii modu G sugeruje, że średnia wartość koncentracji ładunków w grafenie zależy od procenta powierzchni grafenu podpartego przez nanodrut [27]. Mniejsza wartość offsetu energii modu G dla pozostałych próbek sugerowałaby wystąpienie efektu nasycenia oddziaływania elektrostatycznego z nanodrutami bądź pojawienie się efektu ekranowania elektrostatycznego. Co ciekawe, przesunięcia energii mają miejsce poniżej punktu neutralnego grafenu. Może to również sugerować dyskutowany w rozdziale 6 wpływ mechanizmu wzmocnienia intensywności widm. Pełne wyjaśnienie tego efektu wymaga przeprowadzenia dodatkowych analiz i symulacji numerycznych.

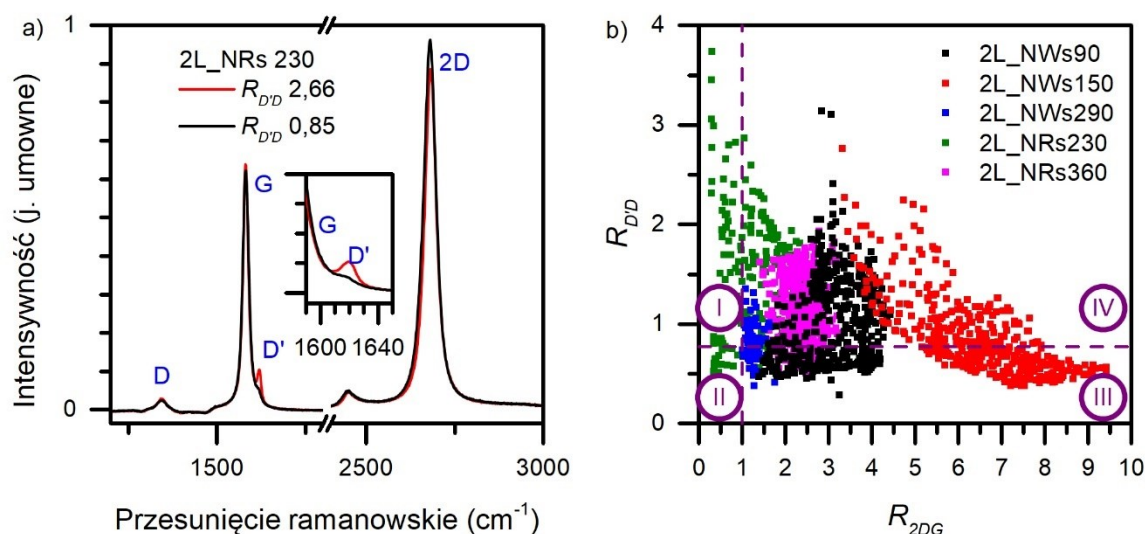
Obecne w obu próbkach referencyjnych naprężenie ma charakter ściskający, nieco większe wartości naprężenia występują w próbce 2L_GaNGa. Obserwowany charakter naprężenia grafenu jest najprawdopodobniej spowodowany efektem jego adhezji do podłoża [133]. Nieco mniejsze wartości naprężeń ściskających charakteryzują grafen na nanosłupkach. Obniżenie wartości naprężenia ściskającego może być związane z pojawieniem się widocznych na wynikach pomiarów AFM w modzie HybriD zmarszczek, a także sąsiadujących obszarów zrelaksowanego grafenu [65,133,212]. Średnie wartości energii modów G i 2D dla próbek 2L_NRs230 i 2L_NRs360 są podobne. Może być to związane z tym samym procentem powierzchni grafenu podpartego słupkami. Najmniejsze wartości naprężenia zaobserwowano w próbkach 2L_NWs90 i 2L_NWs290. Cechują się one mieszanym charakterem, na powierzchni próbek obszary zrelaksowanego grafenu sąsiadują z grafenem naprężonym ściskająco i rozciągająco. Naprężenia w próbce 2L_NWs150 mają charakter ściskający, a ich wartość jest w przybliżeniu taka sama jak w próbkach grafenu na nanosłupkach. Efekt ten może być związany z obecnością widocznych na zdjęciach SEM klastrów nanodrutów. AFM w modzie HybriD pokazał, że grafen ułożony na klastrach nanodrutów jest przez nie ściskany, co tłumaczyłoby obserwowany w próbce 2L_NWs150 typ naprężenia. W konsekwencji widoczne na rysunku 7.10b przesunięcia energii modów Ramana grafenu stanowią sumę wkładów od naprężeń charakteryzujących obszary grafenu na nanodrutach/nanosłupkach, fałd grafenu oraz zrelaksowanego grafenu.



Rysunek 7.11, a) korelacja pozycji maksimów komponentów SG1 i SG2 histogramu deformacji z energią modu 2D, b) korelacja powierzchni komponentu NW/NR histogramu deformacji z energią modu G.

Porównanie wyników pomiarów ramanowskich oraz AFM w modzie HybriD wykazało obecność korelacji, które prezentuje rysunek 7.11. Największe wartości deformacji dla maksimów komponentów SG1 i SG2 zaobserwowano dla próbki 2L_NWs290 (rysunek 7.11a). Wynik ten sugeruje, że ta próbka cechuje się najmniejszym średnim naprężeniem spośród wszystkich analizowanych. Pozycje obu maksimów w próbce 2L_NWs90 są niższe, podobnie jak energia modu 2D. Oznacza to, że wzrost naprężenia rozciągającego względem próbki 2L_NWs290 obniża deformację grafenu w próbce 2L_NWs90. W przypadku pozostałych próbek wzrost energii modu 2D jest skorelowany z obniżeniem pozycji obydwu maksimów. Przypuszczalnie, z uwagi na wpływ domieszkowania grafenu, energia modu 2D dla nienaprężonego grafenu na nanodrutach GaN może być nieco większa niż literaturowa wartość 2676,9 cm⁻¹ [193]. Może lokować się przedziale pomiędzy 2680 cm⁻¹ a 2681,5 cm⁻¹. Zatem wzrost średniej wartości naprężenia grafenu typu ściskającego lub rozciągającego jest skorelowany z obniżeniem jego gradientu w pobliżu zmarszczek grafenu. Druga korelacja łączy energię modu G z powierzchnią komponentu NW/NR (rysunek 7.11b), przy czym nie zaobserwowano korelacji powierzchni tego komponentu z energią modu 2D (zależność powierzchni komponentu NW/NR z energią modu 2D cechuje się dużym rozrzutem). Zatem powyższa obserwacja jest zgodna z hipotezą o obecności efektu bramkowania grafenu przez nanodrut [27]. Z uwagi na współzależność energii modu G i 2D od naprężenia i koncentracji ładunków, analiza ilościowa wpływu podłoża nanodrutów i nanosłupków GaN na te czynniki jest utrudniona. Uzyskany rezultat pokazuje, że jakościowo wyniki pomiaru AFM w modzie HybriD są zgodne z rezultatami pomiarów spektroskopii ramanowskiej.

Czwartym aspektem badań widm Ramana grafenu na nanodrutach i słupkach GaN była analiza wpływu oddziaływania nośników z polem pseudomagnetycznym na intensywność modu D' [35]. Na rysunku 7.12a znajduje się porównanie dwóch widm z próbki 2L_NRs230. Zmierzone widma cechują się podobnymi energiami, szerokościami połówkowymi oraz intensywnościami modów D, G i 2D grafenu. Oznacza to, że zostały one zmierzone na obszarach grafenu cechujących się podobnymi średnimi wartościami naprężenia, koncentracji ładunków oraz gęstości defektów [192,195,200]. Widma znacząco różnią się intensywnością modu D'. W przypadku pierwszego z nich (rysunek 7.12a, czarne widmo) wartość tego stosunku równa 0,85 jest zbliżona do tej charakteryzującej defekty on-site w grafenie [185]. W przypadku drugiego widma (rysunek 7.12a, czerwone widmo) trzykrotny wzrost wartości $R_{D'D}$ może sugerować obecność lokalnego oddziaływania z polem pseudomagnetycznym [35]. Średnia wartość stosunku R_{2DG} dla obu widm wynosi około 1,5, co może odpowiadać monowarstwie grafenu, oddalonym od siebie dwóm warstwom grafenu bądź dwóm warstwom grafenu o wysokim kącie dezorientacji. W tym drugim przypadku wysoka wartość R_{2DG} pozwala wykluczyć obecność modu R' w zmierzonych widmach [205,208].



Rysunek 7.12, analiza intensywności modu D': a) porównanie widm Ramana próbki 2L_NWs230, gdzie intensywność modu D' ulega wzmocnieniu (czerwone widmo), z widmem, w którym nie widać efektu wzmocnienia (czarne widmo), inset obrazuje powiększenie modu D', b) zależność stosunku intensywności modów $R_{D'D}$ od stosunku R_{2DG} . Pionowa linia przerywana oznacza graniczną wartość R_{2DG} dla monowarstwy grafenu, zaś pozioma wartość $R_{D'D}$ charakterystyczną dla defektów on-site. Numery oznaczają omawiane sekcje rysunku [211].

Rysunek 7.12b pokazuje wykres zależności stosunku $R_{DD'}$ od stosunku R_{2DG} dla próbek grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN. Zastosowanie dwóch linii granicznych dla: R_{2DG} równego 1 (wartość graniczna monowarstwy lub słabo oddziałujących ze sobą warstw grafenu) i $R_{D'D}$ równego 0,77 (wartość charakterystyczna dla defektów on-site) dzieli uzyskane wyniki pomiarów na cztery sekcje [185,205]. Wartości R_{2DG} i $R_{D'D}$ widm z sekcji I są charakterystyczne dla dwóch warstw grafenu o niewielkim kącie dezorientacji. W konsekwencji intensywność modu D' może ulec zwiększeniu poprzez zsumowanie się jej z intensywnością modu R'. Widma w sekcji II są charakteryzowane przez niższe wartości $R_{D'D}$. Z tego powodu są charakterystyczne dla dwóch warstw grafenu o niewielkim kącie dezorientacji, którym towarzyszy mod R' o niewielkiej intensywności. Wzrost stosunku R_{2DG} w sekcji III świadczy o wzroście odległości pomiędzy warstwami, wzroście kąta dezorientacji bądź obecności obszarów monowarstw grafenu. Niewielka wartość stosunku $R_{D'D}$ sugeruje, że największy wkład do intensywności modu D' w sekcji III dają defekty sieci grafenu. Charakteryzowane przez wysokie wartości R_{2DG} i $R_{D'D}$ widma z sekcji IV przypuszczalnie są zlokalizowane w obszarach, w których nośniki grafenu silnie oddziałują z polem pseudomagnetycznym. Z uwagi na ograniczoną rozdzielczość spektroskopii ramanowskiej, prezentowane na rysunku 7.12 pomiary nie pozwalają określić, czy wzrost stosunku $R_{D'D}$ zachodzi na zmarszczkach grafenu czy pomiędzy nimi. Rezultaty mapowania ramanowskiego na dodatkowych mapach wykazały, że zależność E_G od E_{2D} jest podobna do tej z rysunku 7.12b. Jednak procent widm charakteryzowanych przez wysoką wartość $R_{D'D}$ zmienia się na powierzchni każdej próbki. Z tego powodu analiza rysunku 7.12b nie pozwala wyciągnąć konkluzji dotyczącej wpływu morfologii na powierzchnię grafenu, na której indukowane jest pole pseudomagnetyczne. Pomiary ramanowskie wykazują, że efekt oddziaływania nośników z polem pseudomagnetycznym występuje na dużym obszarze grafenu podpartego nanodrutami lub nanosłupkami GaN.

7.5. Podsumowanie rozdziału 7

Prezentowane w rozdziale 7 badania dwóch warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN uwidocznily szereg zależności pomiędzy morfologią podłoża, a powierzchniowym rozkładem naprężenia grafenu. Pomiary SEM i AFM pokazały, że topografia zmarszczek grafenu zależy od jego nierówności. Wpływa na nią szereg czynników takich jak, odległości pomiędzy obszarami podparcia grafenu, ich różnice wysokości oraz uporządkowanie przestrzenne. Ułożenie grafenu na nanosłupkach o dużej średnicy i równej

wysokości pozwala wygenerować wielokrotne zmarszczki o regularnym ułożeniu. Obecność regularnych zmarszczek grafenu jest skorelowana z obniżeniem gradientu naprężenia grafenu. Gradient naprężenia grafenu wzdłuż jego zmarszczek jest pozytywnie skorelowany ze wzrostem odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów i nanosłupków ($b-b$). Ponadto próbki grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN charakteryzuje dodatkowy parametr: stosunek powierzchni swobodnie zawieszonego grafenu ułożonego pomiędzy obszarami podparcia i z dala od nich (SG2/SG1). Czynnikiem, który zwiększa wartość SG2/SG1, jest wzrost rozrzutu wartości $b-b$. Może on następować wraz z pojawieniem się luk w sieci punktów podparcia bądź wskutek wzrostu różnic wysokości pomiędzy nimi. Wpływ obu parametrów na mierzone w bezkontaktowym pomiarze transportowym drogi rozpraszania nośników zostanie omówiony w następnym rozdziale.

Pomiar STS próbki dwóch warstw grafenu na nanodrutach GaN o równej wysokości pokazał, że lokalna gęstość stanów (LDOS) ulega znacznym zmianom w pobliżu zmarszczki grafenu. Możliwą przyczyną wystąpienia tego efektu są fluktuacje naprężenia grafenu. Z uwagi na znaczną nierówność powierzchni grafenu na nanodrutach i ograniczoną stabilność pomiaru, uzyskane wyniki są trudne w interpretacji. Nie pozwoliły one jednoznacznie wykazać, czy zaobserwowane wokół zmarszczki sygnatury stanów elektronowych są związane z oddziaływaniem nośników z polem pseudomagnetycznym i generacją pseudopoziomów Landaua. Nie umożliwiają również określenia, czy za efekt wzmocnienia intensywności widm ramanowskich grafenu na nanodrutach GaN może odpowiadać zjawisko transferu ładunku.

Pomiary ramanowskie wykazały, że w przeciwieństwie do poprzednio uzyskanych wyników, efekt wzmocnienia intensywności widm grafenu na nanodrutach nie występuje wyłącznie w próbkach grafenu na nanodrutach GaN o równej wysokości. Występowanie efektu wzmocnienia intensywności widm w próbkach dwóch warstw grafenu na nierównych nanodrutach może być związane z ich morfologią. Powierzchnia przeniesionych na nierówne nanodrutu ciągłych dwóch warstw grafenu jest większa od płatków monowarstwy. Poprawa jakości próbki może wpływać na siłę styku grafenu z podpierającymi go nanodrutami. Analiza przesunięć modów ramanowskich grafenu pozwoliła określić wpływ morfologii podłoża na charakter naprężenia oraz na zmiany koncentracji ładunków. W przypadku tego ostatniego parametru, przypuszczalnie występuje korelacja między procentem powierzchni grafenu podpartej nanodrutami a koncentracją ładunków. Obniżenie energii modów ramanowskich grafenu może również nastąpić, analogicznie jak w podrozdziale 6.2.2, na drodze mechanizmu wzmocnienia intensywności widm. Grafen na epitaksjalnym GaN jest naprężony ściskająco.

Obniżenie procenta powierzchni grafenu podpartej nanodrutami prowadzi do stopniowej relaksacji naprężenia. Uzyskane wyniki ramanowskie są zgodne z rezultatami pomiarów AFM w modzie HybriD. Ponadto analiza intensywności modu D' wykazała obecność efektu wzmocnienia intensywności tego modu wskutek oddziaływania nośników z polem pseudomagnetycznym. Efekt ten występuje w każdej próbce, ale nie udało się zaobserwować wyraźnej korelacji między procentem wzmocnionych widm a morfologią próbek.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że podłoża nanodrutów i nanosłupków to dobre platformy do badania rozkładu naprężenia na powierzchni grafenu. Przeprowadzone pomiary wykazały dużą przydatność techniki pomiarów AFM w modzie HybriD do charakteryzacji częściowo zawieszonego grafenu. Problem ograniczonej rozdzielczości pomiarów STS i spektroskopii ramanowskiej może rozwiązać w przyszłości wykonanie pomiarów TERS (ang. *tip enhanced Raman scattering*) [191]. Mapowanie ramanowskie z wykorzystaniem pola elektrycznego generowanego przez igłę AFM/STM umożliwiłoby skorelowanie zmian intensywności i przesunięć modów ramanowskich z topografią próbki mierzoną w nanoskali. Zastosowana technika pozwoliłaby potwierdzić hipotezę o indukcji pola pseudomagnetycznego w zmarszczkach grafenu na nanodrutach. Mogłaby również określić przydatność badanych struktur do konstrukcji filtrów polaryzacji nośników oraz czujników wykorzystujących pola pseudomagnetyczne.

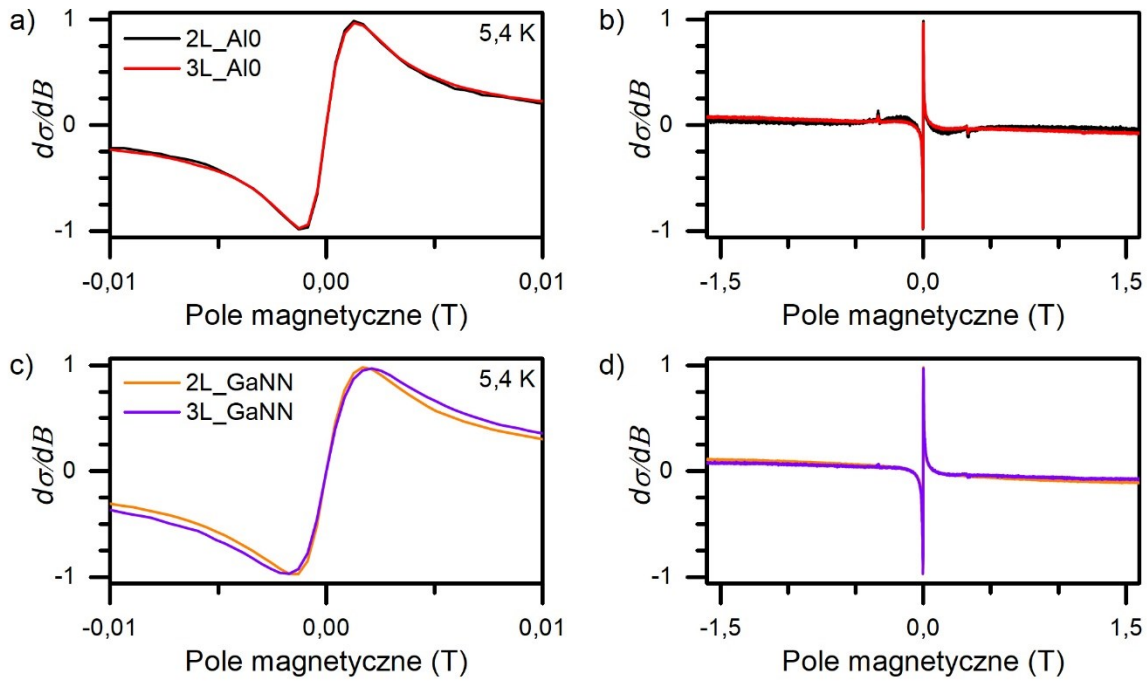
Rozdział 8 – Wpływ morfologii podłoża na długości dróg rozproszeń elastycznych i nieelastycznych w grafenie

Poniższy rozdział przedstawia rezultaty bezkontaktowych pomiarów transportowych w spektrometrze EPR dwóch grup próbek. W ramach prezentowanej w podrozdziale 8.1 grupy przebadano próbki dwóch i trzech warstw grafenu na podłożach nanodrutów GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Celem badań było określenie, jak zmiana zawartości aluminium oraz liczby warstw grafenu wpływa na długości dróg rozproszeń. Wyniki uzyskane dla próbek trzech warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN różniących się odległościami pomiędzy punktami podparcia zawarto w podrozdziale 8.2. Motywacją tych badań było skorelowanie zmian długości dróg rozproszeń z morfologią grafenu. Dodatkowym celem było określenie, czy w wyniku z oddziaływania z polem pseudomagnetycznym drogi rozproszeń ulegną skróceniu. Wyniki wchodzące w skład tego podrozdziału zostały opublikowane w pracy [211]. Podrozdział 8.3 zawiera podsumowanie rezultatów bezkontaktowych pomiarów transportowych.

8.1. Grafen na nanodrutach AlGaN/GaN

Pomiary monowarstw grafenu przełożonych na nanodruty AlGaN/GaN zakończyły się niepowodzeniem. Przyczyną była obecność pęknięć, które obniżały ciągłą powierzchnię grafenu. W celu rozwiązania tego problemu wykonano pomiary dwóch i trzech warstw turbostratycznie ułożonych monowarstw grafenu.

Rysunek 8.1 prezentuje przykładowe znormalizowane sygnały pochodnych przewodnictwa w funkcji pola magnetycznego. Zostały one zmierzone w temperaturze 5,4 K dla próbek: 2L_Al0 i 3L_Al0 (rysunek 8.1a, b) oraz dla referencyjnych próbek 2L_GaNN i 3L_GaNN (rysunek 8.1c, d). Sygnał efektu słabej lokalizacji dla dwóch i trzech warstw grafenu na nanodrutach GaN oraz na referencyjnym podłożu GaNN wygląda prawie tak samo. Drobne różnice są widoczne na skanie wykonanym w szerokim zakresie pól magnetycznych. Analiza rysunku 8.1 pokazuje, że zmiana liczby warstw na podłożu zmienia kształt sygnału słabej lokalizacji w nieznacznym stopniu. Drobne różnice mogą mieć dwa źródła. Pierwszym z nich są różnice w długościach dróg rozproszeń związane z różnym oddziaływaniem dwóch i trzech warstw. Drugim jest różna gęstość defektów w próbkach dwóch i trzech warstw grafenu. Trzecim jest wpływ klasycznego magnetoprzewodnictwa grafenu.



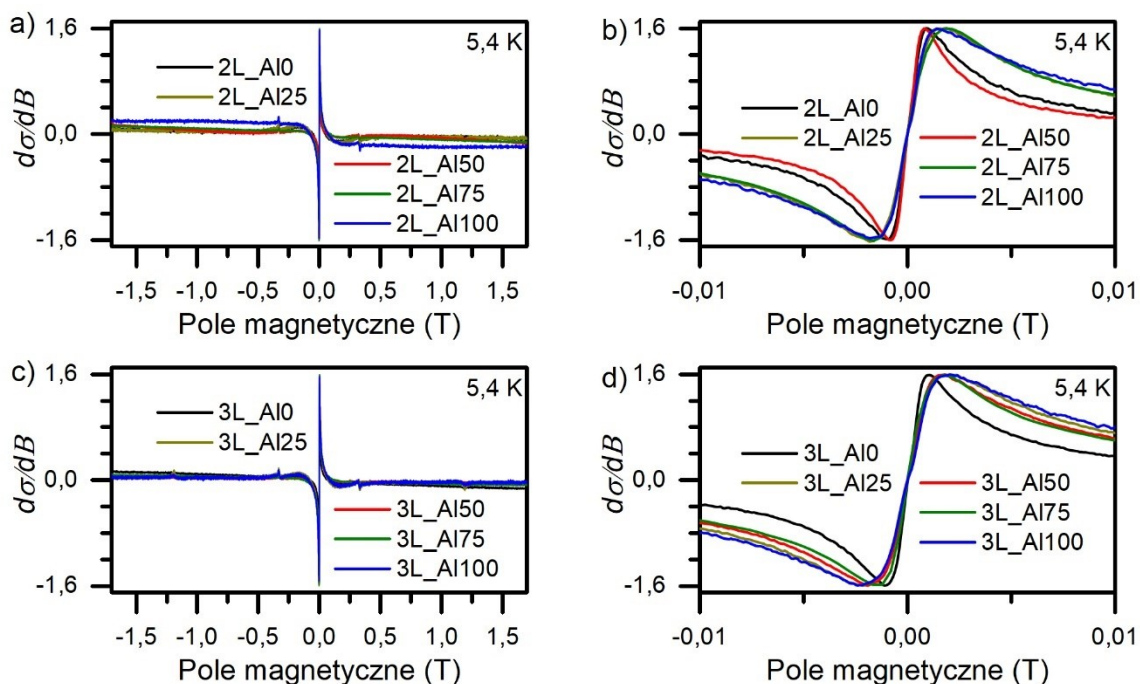
Rysunek 8.1, znormalizowane sygnały pochodnej przewodnictwa dla próbek 2L_AlO i 3L_AlO w a) wąskim, b) szerokim zakresie pól magnetycznych; oraz wyniki dla próbek 2L_GaNN i 3L_GaNN w c) wąskim, d) szerokim zakresie pól magnetycznych.

W celu uwzględnienia tego ostatniego efektu, do równania 5.9 włączono dodatkowe dwa człony. Opisują one wpływ klasycznego magnetoprzewodnictwa σ_k :

$$\frac{d\sigma_k}{dB} = aB - \frac{2\sigma_0\mu^2B}{(1+\mu^2B^2)^2}, \quad (8.1)$$

gdzie a i σ_0 to stałe, zaś μ to ruchliwość nośników. Jeśli ruchliwość nośników była niska, do opisu magnetoprzewodnictwa wystarczał człon liniowy (stałą σ_0 przyjmowano równą 0). W przypadku wysokiej ruchliwości nośników, w celu uzyskania dobrego dopasowania, niezbędnym okazało się uwzględnienie drugiego członu równania 8.1 (stałą a przyjmowano równą 0).

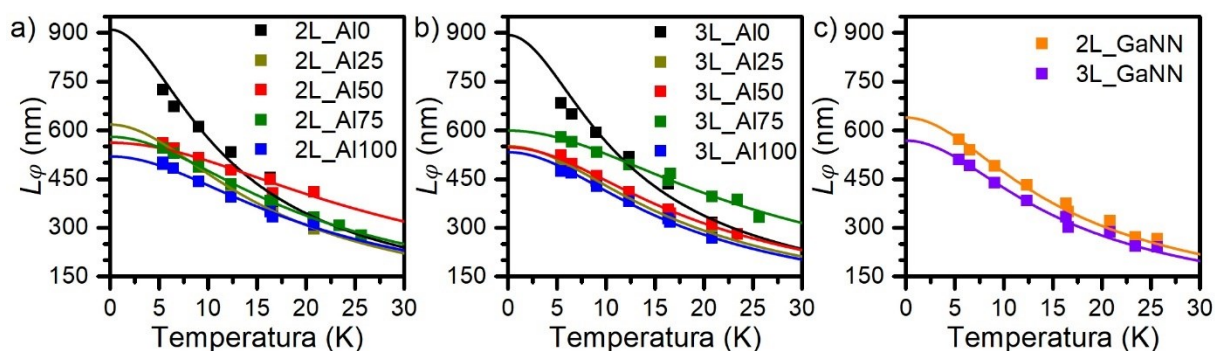
Porównanie zmierzonych w temperaturze 5,4 K sygnałów przewodnictwa grafenu na nanodrutach GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zawarto na rysunku 8.2. Sygnały pochodnych przewodnictwa próbek zmierzone w szerokim zakresie pól magnetycznych różnią się między sobą kształtem sygnału magnetoprzewodnictwa (rysunek 8.2a, c). Nie zaobserwowano wyraźnego trendu, który łączyłby kształt sygnałów zmierzonych na tych samych podłożach lub dla próbek o tej samej liczbie warstw grafenu.



Rysunek 8.2, wyniki pomiarów efektu słabej lokalizacji grafenu na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ o różnej zawartości aluminium w podłożach dla próbek dwóch warstw grafenu dla: a) szerokiego i b) wąskiego zakresu pól magnetycznych, oraz sygnały dla próbek trzech warstw grafenu dla c) szerokiego i d) wąskiego zakresu pól magnetycznych.

Kształt sygnałów dla wąskiego zakresu pól różni się odległościami pomiędzy maksymalną i minimalną wartością pochodnej przewodnictwa (ekstremami pochodnej), co sugeruje różnice długości dróg koherencji (rysunek 8.2b, d). Wzrost długości koherencji świadczy o obniżeniu prawdopodobieństwa rozpraszania, podczas którego funkcja falowa nośnika zmieni swoją fazę. W przypadku próbek dwóch warstw grafenu, sygnał o najmniejszej odległości pomiędzy ekstremami pochodnej zaobserwowano dla próbek 2L_Al50 i 2L_Al0, zaś sygnał o największej szerokości pomiędzy ekstremami pochodnej cechował próbkę 2L_Al100 (rysunek 8.2a). W przypadku grupy próbek z trzema warstwami, najwęższy i najszerszy sygnał zaobserwowano odpowiednio dla próbek 3L_Al0 i 3L_Al100 (rysunek 8.2c).

Pomiary zależności temperaturowych zostały wykonane w zakresie temperatur 5,4 K – 25 K. Sygnał magnetoprzewodnictwa krzemu znacząco tłumiał sygnał słabej lokalizacji w wyższych temperaturach, co uniemożliwiało poprawne dopasowanie zależności (5.9). Długości L_{lr} i L_i zostały wyznaczone dla każdej próbki na podstawie dopasowania zależności (5.9) dla sygnałów zmierzonych w temperaturze 5,4 K. Zależności temperaturowe dróg koherencji dla próbek dwóch i trzech warstw grafenu prezentowane są odpowiednio na rysunkach 8.3a i b.



Rysunek 8.3, zależności długości koherencji od temperatury dla próbek: a) dwóch, b) trzech warstw grafenu nałożonych na podłoża nanodrutów $Al_xGa_{1-x}N/GaN$, c) dwóch i trzech warstw grafenu na referencyjnych podłożach GaNN.

Analiza zależności temperaturowych pokazała, że we wszystkich próbkach, w tym referencyjnych (rysunek 8.3c), rozpraszanie elektron-elektron zachodzi w reżimie balistycznym. Analiza dopasowanych funkcji pokazała, że zależność temperaturowa drogi koherencji (5.14) w każdej próbce jest zmodyfikowana poprzez pojawienie się tzw. zero-offsetu $L_{\phi 0}$. Ponadto, próbki dwóch i trzech warstw grafenu na podłożach Al0, Al100 i GaNN, cechują się podobnymi nachyleniami zależności temperaturowych. Zmiany nachyleń zależności w pozostałych próbkach sugerują obecność różnic wartości współczynników dyfuzji i poziomu Fermiego. Wszystkie dopasowane parametry charakteryzujące drogi rozproszeń dla próbek dwóch i trzech warstw zostały przedstawione w tabelach 8.1 i 8.2. Analiza dopasowanych dróg rozproszeń pokazuje, że długości L_{lr} we wszystkich próbkach podlegają dużym wahaniom. Brak wyraźnego trendu zmian oraz różnic pomiędzy próbkami nanodrutów a referencyjnymi sugeruje, że gęstość zdefektowania próbek jest podobna. Największe długości rozpraszania międzystożkowego (L_i) charakteryzują próbki referencyjne. W przypadku próbek nanodrutów, występują duże wahania wartości tego parametru. Największą wartość długości L_i dopasowano w próbce 2L_Al50, a najmniejszą w próbce 3L_Al75. Jedyna istotna różnica dla próbek 2L i 3L występuje między grafenem na podłożach Al0 i Al100. Nieznacznie większe długości L_i charakteryzują grafen na podłożu Al0. Ponadto w przypadku tych dwóch podłoży większe długości rozpraszania międzystożkowego charakteryzują próbki dwóch warstw grafenu. Analiza zero-offsetu zależności temperaturowej drogi koherencji pokazuje, że największe długości tej drogi rozproszeń występują w grafenie na podłożu Al0, zaś najmniejsze charakteryzują grafen na podłożach Al100. Długości koherencji dla pozostałych próbek grafenu

na nanodrutach podlegają sporym wahaniom. Dla próbek referencyjnych wartości dróg koherencji plasują się między tymi charakteryzującymi podłoża Al0 i Al100.

Tabela 8.1, długości dróg rozproszeń: długość rozpraszania dalekozasięgowego L_{lr} , długość rozpraszania międzystożkowego L_i i zero-offsetu $L_{\varphi 0}$, które zostały otrzymane dla próbek dwóch warstw grafenu na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$.

	2L_Al0	2L_Al25	2L_Al50	2L_Al75	2L_Al100	2L_GaNN
L_{lr} (nm)	23	23	19	24	40	31
L_i (nm)	197	85	1055	205	83	243
$L_{\varphi 0}$ (nm)	910	617	562	580	519	617

Tabela 8.2, długości dróg rozproszeń: długość rozpraszania dalekozasięgowego L_{lr} , długość rozpraszania międzystożkowego L_i i zero-offsetu $L_{\varphi 0}$, które zostały otrzymane dla próbek trzech warstw grafenu na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$.

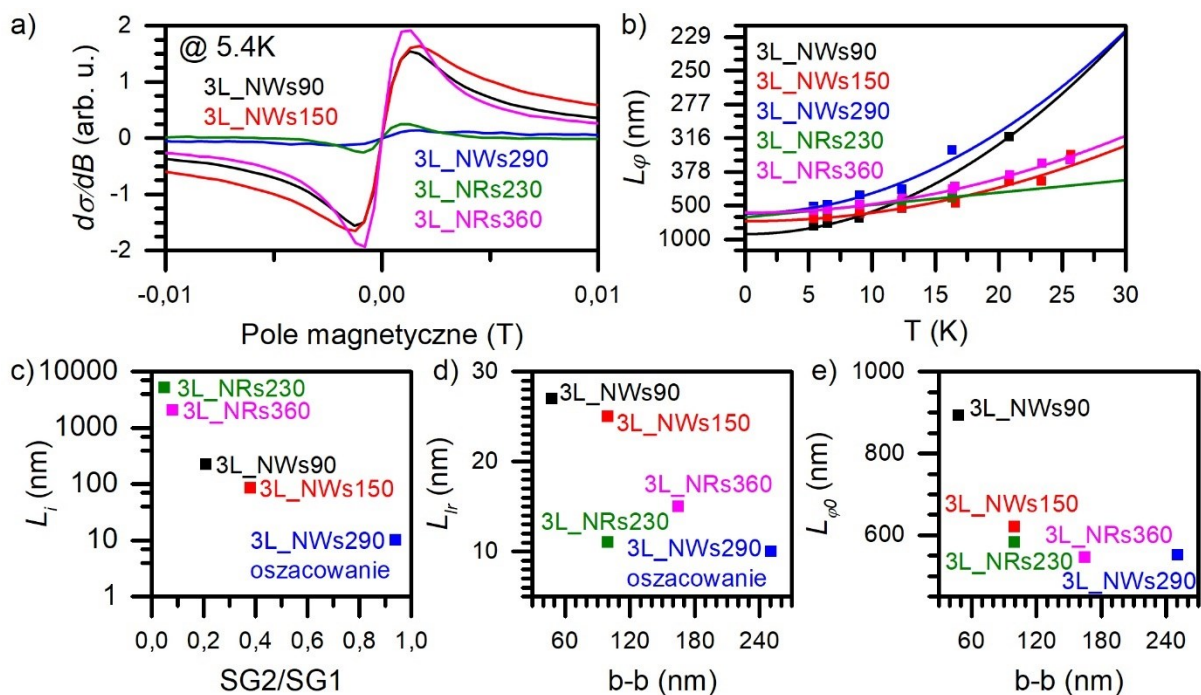
	3L_Al0	3L_Al25	3L_Al50	3L_Al75	3L_Al100	3L_GaNN
L_{lr} (nm)	27	24	19	30	20	29
L_i (nm)	220	88	163	72	108	253
$L_{\varphi 0}$ (nm)	893	551	547	599	532	541

Wahania nachylenia zależności temperaturowej koherencji (rysunek 8.3a, b) oraz długości pozostałych dróg rozproszeń (tabela 8.1, 8.2) dla próbek grafenu na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ o mieszanym składzie sugerują obecność fluktuacji zawartości aluminium. Ta hipoteza została częściowo potwierdzona przez pomiary fotoluminescencji podłoża nanodrutów Al10 w funkcji temperatury, które zostały wykonane przez prof. dr hab. Krzysztofa Koronę i dr Piotra Drożdża. Zaobserwowali oni obecność lokalnego minimum energii luminescencji fragmentu $Al_xGa_{1-x}N$ w funkcji temperatury tzw. S-shape [223]. Polega on na pojawieniu się lokalnych fluktuacji potencjału, które są skorelowane z lokalnymi wahaniami składu $Al_xGa_{1-x}N$. Lokalne zmiany potencjału mogą wpływać na procesy rozproszeniowe w grafenie na nanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ w sposób niezależny od średniej zmiany składu. Z tego powodu wysnucie konkluzji z pomiarów wszystkich próbek jest utrudnione. Dalsze badania składu zakończeń nanodrutów oraz poprawa ich jednorodności mogą pomóc w kolejnych analizach struktur grafenu na heteronanodrutach $Al_xGa_{1-x}N/GaN$.

W związku z omówioną niepewnością dotyczącą próbek dwóch i trzech warstw grafenu na podłożach Al25, Al50 i Al75, dalsze wnioski zostaną wysnute na podstawie wyników pozostałych próbek. Ich porównanie sugeruje, że gęstość wpływających na rozpraszanie dalekozasięgowe defektów jest podobna. Duża długość rozpraszania międzystożkowego dla próbki grafenu na GaNN wskazuje, że jednorodność przełożonego na nią grafenu jest większa niż w przypadku podłoży nanodrutów. Z kolei wzrost zawartości aluminium w zakończeniach nanodrutów skraca długości rozpraszania międzystożkowego i koherencji. Ponadto obecność zero-offsetu zależności temperaturowej drogi koherencji świadczy o występowaniu dodatkowego mechanizmu rozpraszania, które zmienia fazę nośników oraz nie zanika w granicy temperatury 0 K. Ta obserwacja może sugerować, że za dodatkowe rozpraszanie odpowiedzialne są defekty cechujące się występowaniem momentu magnetycznego [224,225]. Pośrednie względem próbek grafenu na nanodrutach Al10 i Al100 długości koherencji i zero-offsetu w próbkach referencyjnych mogą sugerować wpływ wielu centrów rozproszeniowych. Dzięki dużej powierzchni styku z grafenem ich oddziaływanie z ładunkami może być bardziej efektywne niż w przypadku rzadko rozłożonych nanodrutów GaN. Na długości rozproszeń w próbkach wpływać może też oddziaływanie nośników z polami pseudomagnetycznymi. Możliwość wystąpienia tego efektu zostanie zanalizowana w następnym podrozdziale.

8.2. Grafen na nanodrutach różniących się morfologią

Do badań oddziaływania grafenu z podłożem nanodrutów i słupków GaN różniących się odległością pomiędzy obszarami podpierającymi grafen, użyto próbek z trzema warstwami przeniesionego grafenu. Dobór trzech warstw był podyktowany chęcią uzyskania jak najlepszej powierzchni grafenu. Wykonane w podrozdziale 8.1 pomiary wykazały, że wpływ liczby warstw grafenu na kształt sygnału słabej lokalizacji i długości rozproszeń jest mniejszy niż wpływ morfologii podłoża. Zmierzona pochodna sygnału dla próbek 3L_NWs90, 3L_NWs150 i 3L_NRs360 cechuje się podobną amplitudą (rysunek 8.4a). Niewielkie różnice mogą być związane z różną powierzchnią przeniesionego grafenu oraz precyzją umieszczenia próbki we wnętrzu spektrometru EPR.



Rysunek 8.4, wyniki pomiarów słabej lokalizacji próbek trzech warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN: a) zmierzony sygnał słabej lokalizacji dla 5,4 K, b) zależności dróg koherencji od temperatury, c) korelacja długości rozpraszania międzystożkowego ze stosunkiem SG2/SG1, d) korelacja długości rozpraszania dalekozasięgowego z odległością $b-b$, e) korelacja zero-offsetu $L_{\phi 0}$ z odległością $b-b$ [211].

W celu dalszych badań na podstawie dopasowania zależności 5.9 i analizie zależności temperaturowej koherencji wyznaczono długości dróg rozprożeń, które zawarto w tabeli 8.3. W czterech próbkach rozpraszanie nośników zachodzi w reżimie balistycznym (równanie 5.14). Jedynie w próbce 3L_NRs230 lepsze dopasowanie zostało otrzymane dla równania 5.13, które opisuje rozpraszanie w reżimie dyfuzyjnym. Może to być związane z szybkim zanikiem sygnału wraz ze wzrostem temperatury, przez co sygnał słabej lokalizacji dla tej próbki nie był widoczny powyżej temperatury 16 K. W każdej z próbek zależność 5.13 i 5.14 jest zmodyfikowana o człon zero-offsetu $L_{\phi 0}$, który również zawarto w tabeli 8.3. Elastyczna długość rozpraszania międzystożkowego osiąga największe wartości w próbkach 3L_NRs230 i 3L_NRs360 (tabela 8.3). W porównaniu do próbek grafenu na nanosłupkach, w próbce 3L_NWs90 długość rozpraszania międzystożkowego jest o rząd wielkości mniejsza. W próbce 3L_NWs150 długość tego rozpraszania obniża się 2,5 krotnie względem próbki 3L_NWs90. Z kolei w próbce 3L_NWs290 wkład rozpraszania nie mógł zostać dopasowany (co oznacza, że jego długość jest mniejsza niż 10 nm).

Tabela 8.3, długości dróg rozproszeń: długość rozpraszania międzystożkowego L_i , rozpraszania dalekozasięgowego L_{lr} i zero-offsetu $L_{\varphi 0}$, które zostały otrzymane dla próbek trzech warstw grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN [211].

	3L_NWs90	3L_NWs150	3L_NWs290	3L_NRs230	3L_NRs360
L_i (nm)	220	85	<10	5075	2035
L_{lr} (nm)	27	25	<10	11	15
$L_{\varphi 0}$ (nm)	893	620	551	582	546

Zaobserwowane skrócenie długości L_i nie może być związane z większą gęstością defektów w miejscach styku grafenu z nanodrutami i nanosłupkami z uwagi na przeciwną korelację. Obniżenie wartości tego parametru jest z kolei skorelowane ze wzrostem gradientu naprężenia w grafenie (SG2/SG1, rysunek 8.4c). Omawiany gradient naprężenia grafenu jest efektem występowania różnic w odległościach pomiędzy krawędziami podpierających go nanodrutów i nanosłupków. W próbkach grafenu na nanosłupkach większość powierzchni grafenu cechuje się niewielkimi wahaniami wartości naprężenia grafenu (komponent SG1, tabela 7.2). Zaledwie 4-5% grafenu zlokalizowane jest w pobliżu luk w sieci nanosłupków, gdzie naprężenie grafenu znacząco obniża się (komponent SG2, tabela 7.2). W próbkach grafenu na nanodrutach rozrzut odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów jest większy. W konsekwencji procent punktów w komponencie SG2 rośnie od 15% w próbce 3L_NWs90 do 48% w próbce 3L_NWs290. Z kolei stosunek SG2 do SG1 rośnie odwrotnie proporcjonalnie do zmiany długości rozpraszania międzystożkowego (rysunek 8.4c). Ten wynik sugeruje, że gradient naprężenia w grafenie na nanodrutach i nanosłupkach GaN indukuje pole pseudomagnetyczne. W wyniku oddziaływania z nośnikami pole to zapewnia zajście efektywnego przekazu pędu, który jest niezbędny do zajścia rozpraszania międzystożkowego.

Podobne wnioski dotyczące wpływu gradientu naprężenia na procesy rozproszeniowe można wysnuć na podstawie analizy długości rozpraszania dalekozasięgowego. Ta długość jest najkrótsza ze wszystkich długości rozpraszania (tabela 8.3). Przyjmuje podobną wartość dla próbek 3L_NWs90 i 3L_NWs150 i jest dwukrotnie wyższa niż w próbkach grafenu na nanosłupkach. W próbce 3L_NWs290 długość ta była zbyt niewielka, aby można ją było dopasować, jej górny limit to 10 nm. Skrócenie długości L_{lr} jest skorelowane ze wzrostem odległości $b-b$ (rysunek 8.4d). Obecność wielokrotnych zmarszczek grafenu oraz wzrost odległości $b-b$ w próbkach grafenu na nanosłupkach GaN może odpowiadać za skrócenie długości rozpraszania dalekozasięgowego. Dalszy wzrost odległości $b-b$ skutkuje dalszym

skróceniem L_{lr} w próbce 3L_NWs290. Ta obserwacja sugeruje, że oddziaływanie z polem pseudomagnetycznym na fałdach grafenu może zwiększać częstość rozpraszania wewnątrzstożkowego [35,226]. Potwierdza to wyniki analizy zmian intensywności modu D' w widmach Ramana grafenu (rysunek 7.12). Analiza zależności temperaturowej drogi koherencji wykazała, że skrócenie długości zero-offsetu $L_{\varphi 0}$ jest skorelowane ze wzrostem długości b - b (rysunek 8.4e). Obecność tego parametru można interpretować jako efekt niezależnego od temperatury procesu rozpraszania, którego źródłem jest oddziaływanie nośników z polem pseudomagnetycznym. W próbkach grafenu na nanosłupkach GaN długość L_i jest znacznie większa od długości L_{lr} . Ten rezultat sugeruje, że wyindukowane w pobliżu zmarszczki grafenu pole pseudomagnetyczne zapewnia niewielki przekaz pędu. Tego typu proces jest niezbędnym czynnikiem do zmiany pseudospinu nośnika i zajścia rozpraszania wewnątrzstożkowego. Gradient naprężenia, który jest generowany na granicach większych obszarów grafenu o małym i średnim naprężeniu generuje pole pseudomagnetyczne, które w wyniku oddziaływania z nośnikiem zapewnia mu przekaz dużego pędu. Duży pęd jest niezbędny do zmiany wartości izospinu, co umożliwia zajście rozpraszania międzystożkowego (L_i).

8.3. Podsumowanie rozdziału 8

Pomiary efektu słabej lokalizacji w próbkach wielowarstw grafenu na nanodrutach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nie wykazały wyraźnych korelacji dróg rozproszeń nośników ze zmianą zawartości aluminium dla próbek o mieszanym składzie zakończeń $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Sugeruje to obecność fluktuacji składu w stykających się z grafenem szczytach nanodrutów. Rezultat ten jest zgodny z wynikami uzyskanymi przy pomocy innych technik, co opisano w rozdziale 6. Długości rozpraszania dalekozasięgowego nie są skorelowane ze zmianą zawartości aluminium w zakończeniach nanodrutów. Zmiana zakończenia nanodrutu z GaN na AlN wpływa na długości dróg rozpraszania międzystożkowego, dróg koherencji oraz zero-offsetu zależności temperaturowej drogi koherencji. Ponadto większe wartości dróg koherencji oraz pośrednie wartości zero-offsetu $L_{\varphi 0}$ charakteryzują próbki grafenu na epitaksjalnym GaN.

Uzyskane wyniki sugerują, że czynnikami wpływającymi na długości dróg rozproszeń może być oddziaływanie z defektami posiadającymi moment magnetyczny. Potwierdzenie występowania tych efektów wymagałoby wykonania pomiarów elektroodbiccia i ramanowskich w niskich temperaturach. Ponadto należałoby wykonać więcej próbek wielowarstw grafenu na

nanodrutach zakończonych GaN i AlN w celu uzyskania większej statystyki długości dróg rozproszeń. Zastosowanie takiej procedury eksperymentalnej umożliwiłoby stwierdzenie, na ile zaobserwowany efekt jest związany z fluktuacjami składu zakończenia nanodrutu, a na ile z oddziaływaniem nośników w grafenie.

Rezultaty pomiarów grafenu na nanodrutach i nanosłupkach GaN wykazały obecność korelacji długości rozpraszania dalekozasięgowego i zero-offsetu $L_{\varphi 0}$ z odległością pomiędzy krawędziami sąsiednich nanodrutów i nanosłupków. Korelację zaobserwowano również między długością rozpraszania międzystożkowego, a stosunkiem powierzchni grafenu zawieszonego blisko i daleko od obszarów stykających się z podłożem. Porównanie tych wyników z rezultatami pomiarów z rozdziału 7 sugeruje, że czynnikiem odpowiedzialnym za skrócenie długości dróg rozproszeń może być oddziaływanie nośników z polami pseudomagnetycznymi. Analiza morfologii próbek pokazała, że wzrost odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów/nanosłupków jest skorelowany ze wzrostem gradientu naprężenia na zmarszczkach grafenu, w pobliżu których możliwa jest indukcja pola pseudomagnetycznego. Co ważne, sam wzrost gęstości zmarszczek nie wpływa bezpośrednio na skrócenie długości dróg rozproszeń. Ponadto generowane na zmarszczkach pole prawdopodobnie bierze udział w procesie rozpraszania wewnątrzstożkowego i słabo wpływa na rozpraszanie międzystożkowe. Na ten drugi typ rozpraszania wpływ mogą wywierać pola indukowane w obszarze gradientu naprężenia na obszarze swobodnie zawieszonego grafenu. W konsekwencji gradienty naprężenia na zmarszczkach oraz na obszarach swobodnie zawieszonego grafenu mogą zapewnić odpowiednio mały i duży przekaz pędu, co wpływa na częstość i typ zachodzących w grafenie procesów rozproszeniowych.

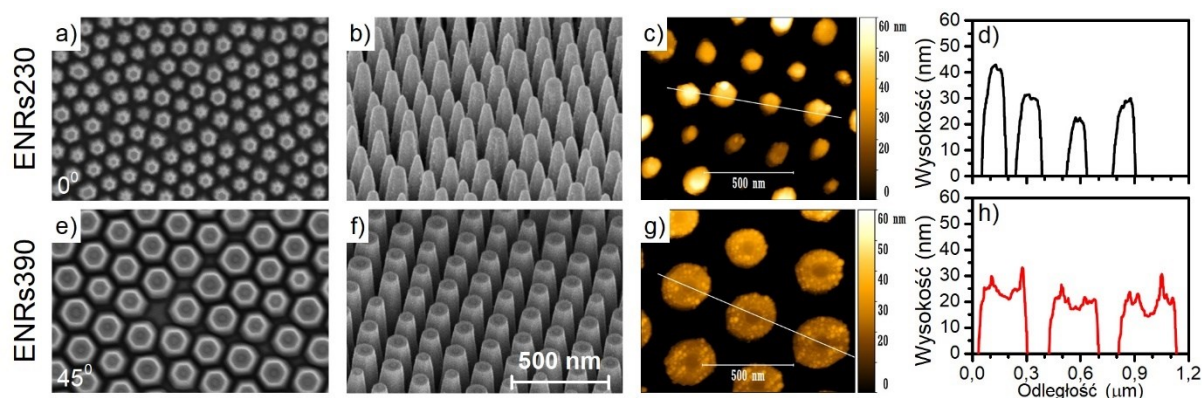
Bezkontaktowe pomiary efektu słabej lokalizacji w grafenie na nanodrutach i nanosłupkach GaN pozwoliły lepiej scharakteryzować oddziaływanie pomiędzy tymi materiałami. Wykazują również korelacje między parametrami morfologii podłoża nanodrutów (składu nanodrutów, średnicy, odległości pomiędzy środkami nanodrutów), a długościami dróg rozproszeń. Dzięki temu uzupełniają one prezentowane w podrozdziale 6.1 i rozdziale 7 rezultaty pomiarów mikroskopowych i spektroskopowych. Są też dobrą alternatywą wobec pomiarów transportowych z wykorzystaniem kontaktów elektrycznych. Uzyskanie próbek monowarstw grafenu cechujących się dużą powierzchnią i brakiem pęknięć pomogłoby wykonać dodatkowe pomiary, które uzupełnią uzyskane rezultaty.

Rozdział 9 – Struktury bramkujące grafen

Prezentowane w tym rozdziale wyniki dotyczą analizy działania trzech próbek, w których cztery warstwy grafenu były bramkowane przez heterostruktury GaN. W tym celu wykorzystano referencyjną heterostrukturę epitaksjalną (4L_EPIGaN) oraz dwie heterostruktury nanosłupków GaN (4L_ENRs230 i 4L_ENRs390). Schematy próbek są prezentowane na rysunku 5.5. Rolę górnej elektrody pełnił grafen, zaś dolnej przewodzący GaN, oddzielony od grafenu warstwą intencjonalnie niedomieszkowanego GaN o grubości 100 nm. Podrozdział 9.1 prezentuje wyniki charakteryzacji podłoża nanosłupków przy pomocy mikroskopii SEM i AFM. Podrozdział 9.2 jest poświęcony charakteryzacji próbek przy pomocy pomiarów charakterystyk C-V i I-V. W podrozdziale 9.3 zawarto analizę pomiarów elektroodbicia próbki referencyjnej. Podrozdziały 9.4 i 9.5 prezentują omówienie rezultatów pomiarów ramanowskich, KPFM i AFM w funkcji przykładanego napięcia. Podsumowanie wyników zawarto w podrozdziale 9.6. Rezultaty pomiarów wykonanych na próbce 4L_EPIGaN zostały opublikowane w pracy [146].

9.1. Struktura badanych próbek

Powierzchnia podłoża EPIGaN ładowała się elektrostatycznie podczas pomiaru SEM. Dodatkowo niewielka nierówność tego podłoża utrudniała wyostrenie obrazu. Z tych powodów obraz ten nie został zaprezentowany w rozprawie. Podobny problem wystąpił podczas pomiaru jednej z próbek referencyjnych w podrozdziale 6.2.1 (2L_GaNN). Rysunek 9.1 przedstawia reprezentatywne zdjęcia SEM i AFM podłoża nanosłupków ENRs230 i ENRs390, które wykonano przed położeniem grafenu. Analiza wykonanych przez dr Tomasza Stefaniuka zdjęć SEM pozwoliła określić średnie odległości pomiędzy środkami sąsiednich nanosłupków (id), na podstawie których nazwano próbki. Wartości średnic nanosłupków (d) wynoszą 70 nm (ENRs230) i 180 nm (ENRs390). Nanosłupki ENRs230 (rysunek 9.1a) cechują się bardziej chaotycznym ułożeniem w porównaniu do regularnie ułożonych nanosłupków w próbce ENRs390 (rysunek 9.1e). Ponadto zobrazowana na zdjęciach SEM wykonanych pod kątem średnia wysokość nanosłupków ENRs230 podlega wahaniom (rysunek 9.1f). Są one oble zakończone, zaś na ich bokach widoczne są drobne nierówności. Analiza mapy AFM nanosłupków i reprezentatywnego profilu topografii jest zgodna z uzyskanymi wynikami SEM (rysunek 9.1c, d).

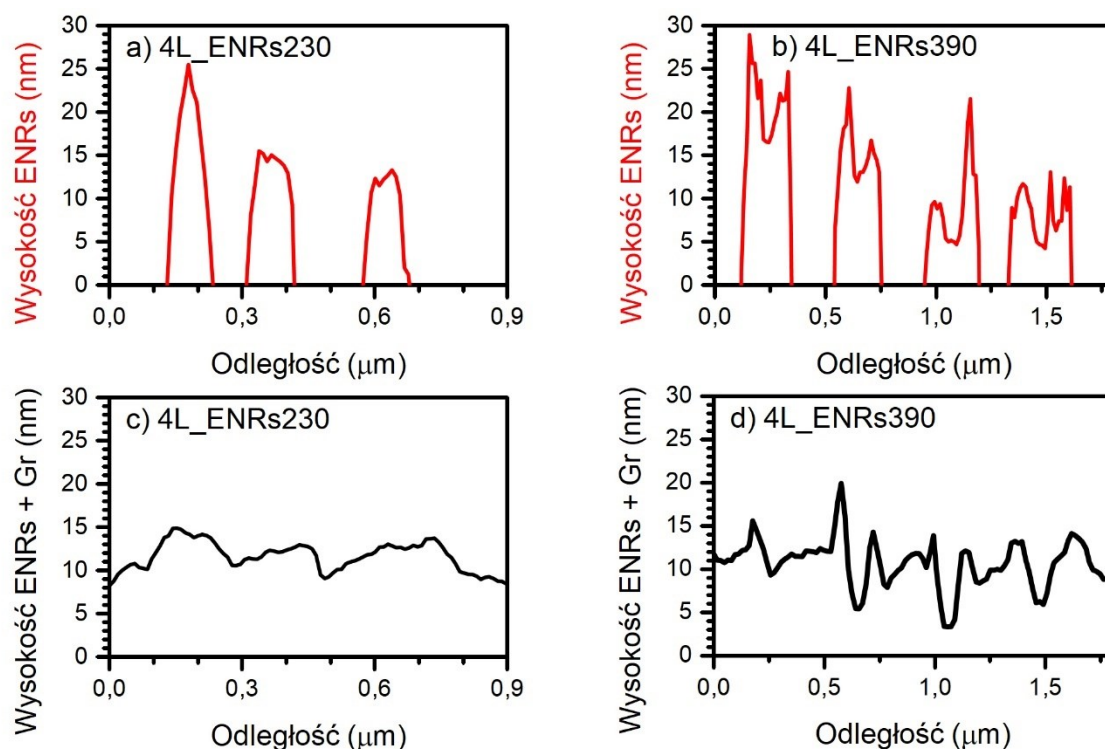


Rysunek 9.1, pomiary topografii podłoża nanosłupków w próbce ENRs230: zdjęcia SEM wykonane: a) od góry próbki i b) pod kątem 45°, c) mapa AFM topografii próbki, d) wykres topografii próbki wzdłuż oznaczonego na rysunku c) profilu, wyniki dla próbki ENRs390: zdjęcia SEM wykonane: e) od góry próbki i f) pod kątem 45°, g) mapa AFM topografii próbki, h) wykres topografii próbki wzdłuż oznaczonego na rysunku g) profilu.

Analiza wykonanych pod kątem zdjęć SEM podłoża ENRs390 wykazała obecność mniejszych różnic wysokości pomiędzy sąsiednimi słupkami (rysunek 9.1f). Ich ścianki boczne również są nierówne, z kolei szczyty są zakończone płasko. Na podstawie analizy zdjęć SEM oszacowano, że powierzchnia zakończeń nanosłupków (AE_{SEM}) w próbkach ENRs230 i ENRs390 stanowi odpowiednio 17% i 42% powierzchni całego podłoża. Parametry charakteryzujące podłoża nanosłupków podsumowano w tabeli 9.1.

Analiza mapy AFM powierzchni nanosłupków wykazała obecność niewielkich nierówności na szczytach nanosłupków oraz niewielkich wgłębień na ich środkach (rysunek 9.1g). Na podstawie analizy prezentowanego na rysunku 9.1h reprezentatywnego profilu topografii ich głębokość oszacowano na 5 nm. Porównanie wyników SEM i AFM pokazuje, że nanosłupki różnią się nie tylko średnicami i odległościami pomiędzy środkami nanosłupków, ale również powierzchnią styku z grafenem. Pomiary SEM i AFM podłoży przykrytych czterowarstwowym grafenem wykazały podobieństwa jego morfologii z prezentowanymi w podrozdziale 7.1 wynikami dla nanosłupków GaN. Wyniki pomiarów KPFFM zostaną szczegółowo omówione w podrozdziale 9.5. W celu oszacowania powierzchni styku wykonano porównanie profili AFM, które zmierzono na odkrytych nanosłupkach (rysunek 9.2a, b) i nanosłupkach przykrytych grafenem (rysunek 9.2c, d). Na ich podstawie oszacowano, że grafen owija się wokół nanosłupków na wysokość 2-5 nm. W przypadku próbki 4L_ENRs390 morfologia grafenu odwzorowuje zagłębienia na środku nanodrutów (rysunek 9.2d). Jest to zapewne efekt adhezji grafenu do podłoża. W celu uzyskania górnej granicy oszacowania

przyjęto, że grafen styka się z całą powierzchnią słupków na odcinku 5 nm. Na tej podstawie wyznaczono, że w próbce 4L_ENRs230 powierzchnia styku z podłożem wynosi 13%. W próbce 4L_ENRs390 wartość ta jest dwukrotnie większa i osiąga 29%. Wyznaczone parametry powierzchni styku grafenu z nanosłupkami (AE_{AFM}) korelują się ze zmianą średnic nanosłupków oraz ich gęstością rozłożenia na podłożu.



Rysunek 9.2, porównanie reprezentatywnych profili AFM odkrytych nanosłupków GaN (czerwone profile) próbek a) 4L_ENRs230, b) 4L_ENRs390, z profilami grafenu (Gr) na nanosłupkach GaN (czarne profile) dla próbek: c) 4L_ENRs230, d) 4L_ENRs390.

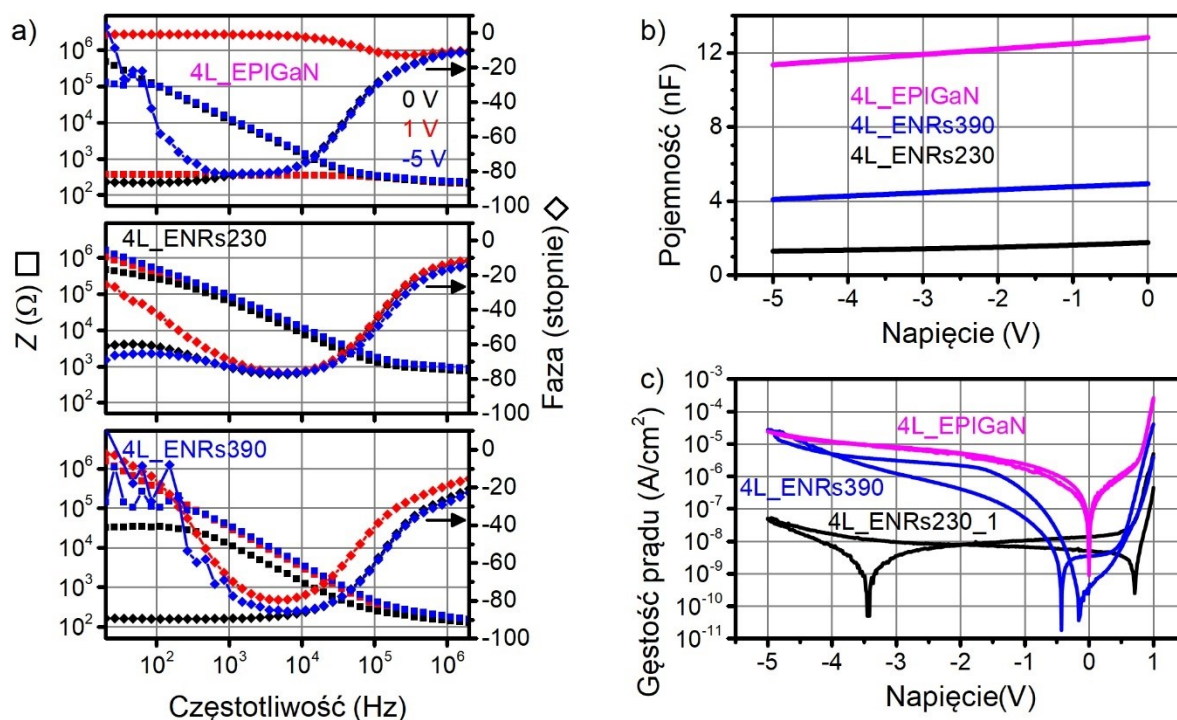
Tabela 9.1, uzyskane na podstawie analizy zdjęć SEM i AFM parametry charakteryzujące podłoża nanosłupków ENRs230 i ENRs390.

Podłoża	id (nm)	d (nm)	AE_{SEM} (%)	AE_{AFM} (%)
ENRs230	230	70	17	13
ENRs390	390	180	42	29

Wyznaczona na podstawie pomiarów AFM powierzchnia styku jest mniejsza niż oszacowana na podstawie analizy zdjęć SEM (AE_{SEM} , tabela 9.1). Efekt ten może być związany z niewielkim efektem ładowania elektrostatycznego podłoża GaN, wskutek czego SEM obrazuje ich topografię z mniejszą dokładnością niż AFM.

9.2. Charakterystyki C-V i I-V

Rezultaty pomiarów zawady (Z) i fazy impedancji w funkcji częstotliwości napięcia dla próbek: 4L_EPIGaN, 4L_ENRs230 i 4L_ENRs390 zawarto na rysunku 9.3a. Wykonano je dla składowych stałych napięcia równych 1 V, 0 V i -5 V. Niska wartość fazy i zawady w próbce 4L_EPIGaN dla napięcia 1 V występuje w szerokim zakresie częstotliwości. Słaba zależność tych parametrów od częstotliwości sugeruje, że w zakresie napięcia przewodzenia, struktura diody grafen/GaN cechuje się wysokim przewodnictwem. Opór próbki ma charakter oporu szeregowego i w przybliżeniu odpowiada oporowi GaN domieszkowanego krzemem. Dla napięć 0 V i -5 V w zakresie częstotliwości 100 Hz – 35 kHz zawada zależy odwrotnie proporcjonalnie od częstotliwości. Minimum fazy ($\sim -90^\circ$) wypada dla częstotliwości około 2,5 kHz. Dla niskich częstotliwości faza impedancji dla składowej stałej -5 V rośnie.



Rysunek 9.3, wyniki pomiarów elektrycznych grafenu na heterostrukturach GaN: a) rezultaty pomiarów zawady i fazy napięcia próbek w funkcji składowej stałej napięcia, kwadratami oznaczono wynik pomiaru napięcia, zaś rombem (oraz strzałkami) wynik pomiaru fazy, b) zależność pojemności próbek od przykladanego napięcia, c) charakterystyki I-V próbek.

W porównaniu do próbki referencyjnej charakterystyka próbki 4L_ENRs230 wykazuje szereg różnic. Dla każdej składowej stałej zawada w zakresie częstotliwości 200 Hz – 100 kHz zależy odwrotnie proporcjonalnie od częstotliwości. Zależność fazy od częstotliwości cechuje

się wystąpieniem minimum dla częstotliwości 10 kHz. Dla niskich częstotliwości największa wartość fazy występuje dla składowej 1 V. Podobny wynik uzyskano dla próbki 4L_ENRs390. Dla zakresów częstotliwości 400 Hz – 50 kHz zawada zależy odwrotnie proporcjonalnie od częstotliwości. Minimum fazy zaobserwowano dla częstotliwości 3,9 kHz. Dla niskich częstotliwości faza maleje dla napięć 1 V i –5 V.

Analiza danych z rysunku 9.3a wykazuje obecność różnic między charakterystykami dla diod o różnej morfologii podłoża. Udział oporu pojemnościowego zależy zarówno od częstotliwości jak i składowej stałej przykładanego napięcia. Znajduje to odzwierciedlenie w prezentowanych na rysunku 9.3 b charakterystykach C-V. Pomiar C-V zostały wykonane dla częstotliwości 2506 Hz (4L_EPIGaN), 10120 Hz (4L_ENRs230) oraz 3862 Hz (4L_ENRs390). Zostały one dobrane tak, aby odpowiadały niskiej wartości fazy i odwrotnie proporcjonalnej zależności zawady od częstotliwości. Wtedy, zgodnie z równaniem 5.15, wartość zawady zależy od częstotliwości i pojemności układu. Dodatkowym warunkiem doboru wartości częstotliwości była wartość nie będąca wielokrotnością 50 Hz, co miało ograniczyć wpływ sprzężenia z siecią elektryczną. Największą pojemnością cechuje się próbka 4L_EPIGaN, a najmniejszą próbka 4L_ENRs230. Dla każdej z próbek zależność pojemności od napięcia jest liniowa. Taka zależność sugeruje zmianę grubości obszaru zubożonego w funkcji napięcia. W przypadku próbki 4L_EPIGaN na podstawie równania (9.1) wyznaczono grubość warstwy zubożonej d_{GaN} dla napięcia 0 V:

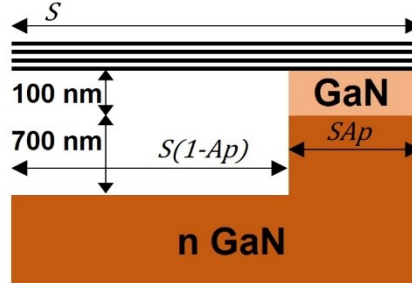
$$d_{GaN} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{rGaN} S}{C}. \quad (9.1)$$

Jako statyczną stałą dielektryczną GaN przyjęto średnią literaturową wartość ϵ_{rGaN} 8,9 [227]. Powierzchnia elektrody grafenowej $S = 20,079 \text{ mm}^2$ została wyznaczona na podstawie wykonanego na papierze milimetrowym zdjęcia próbki. ϵ_0 to przenikalność dielektryczna próżni. Wyznaczona grubość warstwy zubożonej dla napięcia 0 V wynosi 123 nm, zaś dla napięcia –5 V wzrasta do 139 nm. Wyznaczona z pomiarów C-V grubość warstwy jest nieznacznie większa od założonej grubości warstwy 100 nm. Badania struktur grafen/GaN wykazały, że w przypadku struktur przygotowanych wskutek przekładania grafenu oraz układów wygrzewanych w niskich temperaturach odległość pomiędzy grafenem a GaN może być większa [126]. W celu obliczenia tej grubości przeanalizowano prosty model kondensatora szeregowego, w którym nad kondensatorem z GaN znajduje się kondensator powietrzny. Na podstawie równania:

$$d_{air} = \varepsilon_0 S \left(\frac{1}{C} - \frac{d_{GaN}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{rGaN} S} \right), \quad (9.2)$$

obliczono, że układ szeregowych kondensatorów GaN (o grubości 100 nm) i kondensatora powietrznego (o grubości 2,6 nm) cechuje się tą samą pojemnością co zastępczy kondensator GaN o grubości 123 nm. Porównanie tych wartości potwierdza, że zastosowany model opisu działania kondensatora grafen/GaN jest poprawny. Wpływ niepewności wartości grubości warstwy zubożonej i odległości pomiędzy grafenem a GaN na pojemność złącza grafen/GaN, jest drugorzędny.

Niższe wartości pojemności grafenu na słupkach względem grafenu na epitaksjalnym GaN sugerują obecność korelacji pojemności z procentową powierzchnią styku podłoża z grafenem. W celu dokładniejszej analizy, na podstawie wartości pojemności dla 0 V, wyznaczono odpowiadającą jej procentową powierzchnię styku (Ap), która charakteryzuje diody grafenu na nanosłupkach GaN. W tym celu wykorzystano model równoległych kondensatorów płaskich GaN, który prezentuje rysunek 9.4. Dla uproszczenia przyjęto grubość warstwy GaN (d_{GaN}) równą 100 nm, zaś kondensatorów powietrznych równą 800 nm. Wysokość kondensatorów powietrznych odpowiada wysokości nanosłupków (tabela 9.2).



Rysunek 9.4, model kondensatora płaskiego użytego do obliczeń powierzchni styku grafenu z nanosłupkami GaN (Ap).

Na podstawie równania:

$$Ap = \frac{1}{8\varepsilon_{rGaN}} \left(\frac{8Cd_{GaN}}{\varepsilon_0 S} - 1 \right), \quad (9.3)$$

wyznaczono powierzchnie styku, które zawarto w tabeli 9.2. Wyznaczone wartości Ap (tabela 9.2) bardzo dobrze zgadzają się z wartościami wyznaczonymi za pomocą pomiarów AFM AE_{AFM} (tabela 9.1).

Tabela 9.2, porównanie pojemności diod grafenu na nanosłupkach GaN $C(w 0 V)$, powierzchni elektrod S oraz wyznaczonych na podstawie równania (9.3), procenta powierzchni styku grafenu z nanosłupkami (Ap).

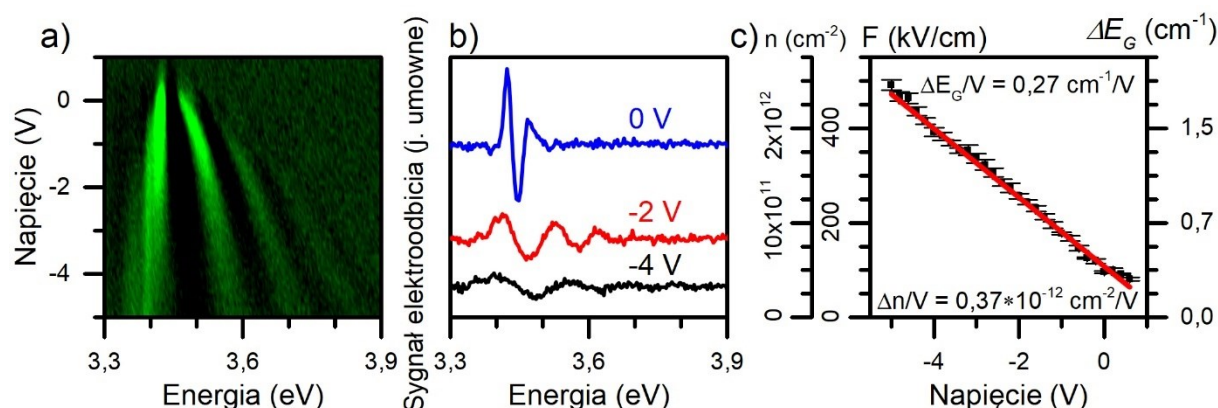
Próbka	C (nF)	S (mm ²)	Ap (%)
4L_ENRs230	1,75	15,56	13
4L_ENRs390	4,92	20,35	30

Analiza wyników zależności pojemności struktur od ich morfologii pokazuje, że głównym parametrem, który wpływa na obniżenie pojemności złącza grafen/nanosłupki GaN jest procent powierzchni styku. Dodatkowymi czynnikami mogą być różnice w grubościach warstwy zubożonej oraz odległościach warstw grafenu od podłoża. Analiza wyników pomiarów charakterystyk I-V (rysunek 9.3c) wykazuje obecność podobnego trendu. W odróżnieniu od wyników C-V, różnice między gęstościami płynącego przez diody prądu sięgają nawet kilku rzędów wielkości. Ponadto, pomimo wolnego tempa pomiaru, charakterystyki I-V próbek grafenu na nanosłupkach GaN cechują się znacznymi histerezami. Porównanie rysunków 9.3a i c wykazuje szereg korelacji charakterystyk I-V z wartością zawady i fazy impedancji dla niskich częstotliwości. Niskie natężenie prądu płynące w próbce 4L_ENRs230 jest skorelowane z dużymi wartościami fazy i zawady dla wszystkich analizowanych zakresów. Dla napięcia przewodzenia duża wartość prądu płynącego przez próbkę 4L_EPIGaN znajduje odzwierciedlenie w niskich wartościach zawady i fazy. Pośrednie wartości zawady i fazy odpowiadają za średnią gęstość prądu w próbce 4L_ENRs390. Dla napięcia 0 V prąd osiąga minimalną wartość dla próbek 4L_EPIGaN i 4L_ENRs390, co koreluje się ze wzrostem fazy. Dla napięcia zaporowego wzrost wartości fazy impedancji próbek odpowiada za wzrost gęstości prądu w funkcji wzrostu napięcia.

Przeprowadzone pomiary nie tłumaczą przyczyny wystąpienia korelacji pomiędzy charakterystykami C-V i I-V. Mogą one być związane z widocznymi na zdjęciach SEM nierówną powierzchnią ścianek nanosłupków GaN, czystością interfejsu grafen/GaN bądź jakością kontaktów elektrycznych. Analiza prezentowanych na rysunku 9.3 wyników sugeruje, że główny wpływ na wynik pomiarów C-V ma procent powierzchni styku grafenu z podłożem. Na kształt charakterystyk I-V wpływ wywiera więcej czynników, przez co są trudniejsze do interpretacji.

9.3. Elektroodbicie

W celu oszacowania wartości pola elektrycznego wyindukowanego w badanych strukturach, wykonano pomiary elektroodbicia. Z uwagi na duże rozpraszanie światła w strukturze nanosłupków GaN i niskie współczynniki wypełnienia ośrodka, pomiary tych próbek zakończyły się niepowodzeniem. Rezultaty pomiarów próbki 4L_EPIGaN prezentuje rysunek 9.4. W próbce obecne są charakterystyczne oscylacje Franza-Kiełdysza, których okres rośnie wraz ze wzrostem stałej składowej przykładanego do próbki napięcia (rysunek 9.5a, b). Analiza ich ekstremów z wykorzystaniem równania (5.7) umożliwiła wyznaczenie zależności pola elektrycznego od napięcia w zakresie napięć od -5 V do $0,6$ V (rysunek 9.5c). Zmienia się ono w funkcji napięcia liniowo od 80 kV/cm dla $0,6$ V do 490 kV/cm dla -5 V. Liniowa zależność sugeruje, że próbka 4L_EPIGaN przejawia zachowanie kondensatora o grubości 100 nm, w którym funkcję dielektryka pełni niedomieszkowany GaN. Wynik ten potwierdza wnioski wysnute na podstawie analizy pomiarów charakterystyk C-V.



Rysunek 9.5, wyniki pomiarów elektroodbicia próbki 4L_EPIGaN: a) zależność sygnału elektroodbicia od stałej składowej napięcia, b) przekroje sygnału dla napięć 0 V, -2 V i -4 V, c) zależność pola elektrycznego, koncentracji ładunków i zmiany energii modu G grafenu od napięcia [146].

Zmierzone wartości pola elektrycznego zostały przeliczone na zmianę koncentracji ładunków w okładce kondensatora GaN przy pomocy równania:

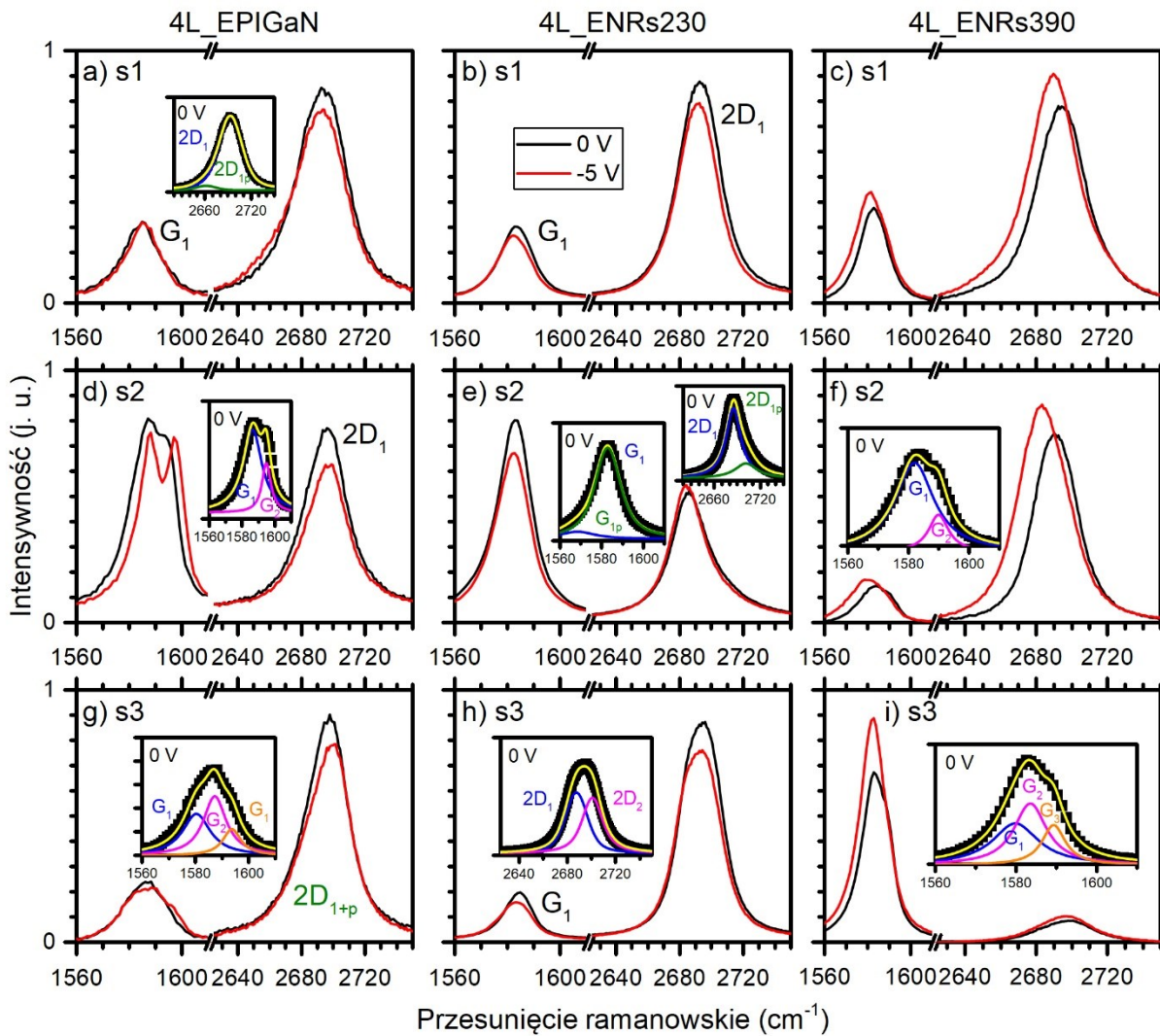
$$n = \frac{F \epsilon_0 \epsilon_r \text{GaN}}{e d_{\text{GaN}}}. \quad (9.4)$$

W zakresie między 0 V a -5 V koncentracja ładunków zmienia się w zakresie od $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ do $2,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Wzrost ten odpowiada podwyższeniu wartości poziomu Fermiego grafenu

o 112 meV (2.4), bądź przesunięciu energii modu G o $1,35 \text{ cm}^{-1}$. Korelacja tej wartości z wynikami pomiarów ramanowskich zostanie omówiona w następnym podrozdziale.

9.4. Spektroskopia ramanowska

Pomiary ramanowskie w funkcji napięcia zostały wykonane dla wielu miejsc na każdej z próbek. Rysunek 9.6 prezentuje wybór trzech przykładowych widm ramanowskich grafenu, które zostały zmierzone na każdej z analizowanych w rozdziale 9 próbek dla napięć 0 V i -5 V.



Rysunek 9.6, przykłady widm ramanowskich, które zostały zmierzone w próbkach 4L_EPIGaN (a, d, g), 4L_ENRs230 (b, e, h), 4L_ENRs390 (c, f, i). Widma zmierzone dla napięć bramkowania 0 V i -5 V oznaczono odpowiednio kolorami czarnym i czerwonym. Wstawki obrazują komponenty i podpasma modów G i 2D zmierzone dla napięcia 0 V [146].

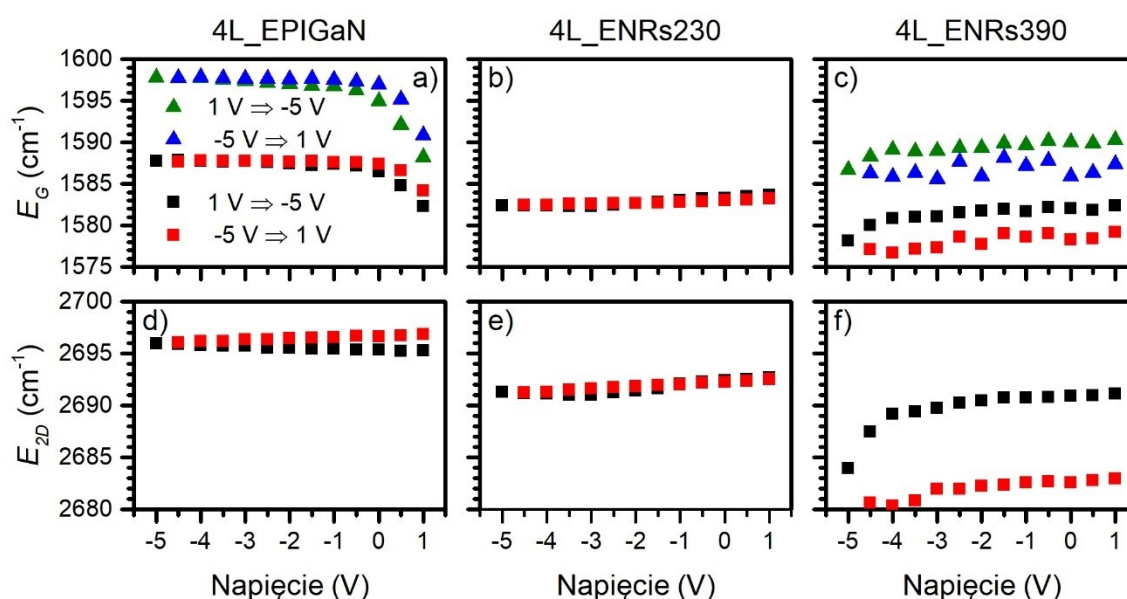
Widma zmierzone w różnych obszarach próbek różnią się kształtem modów. Dokładniejsza analiza dopasowanych funkcji wykazała obecność dodatkowych składowych i podpasem modów G i 2D. Pojęciem składowej określono komponenty modów ramanowskich, których intensywność jest zbliżona. Przykładem jest widmo z rysunku 9.6d, gdzie w modzie G można wyodrębnić dwie składowe. Podpasmem nazwano komponent modu, który cechuje się dużo mniejszą intensywnością. Przykładem jest widmo z rysunku 9.6a, gdzie widoczny jest mod 2D i mniej intensywne podpasmo o niższej energii. Mod 2D przeważnie składa się z pojedynczego modu, w niektórych przypadkach zaobserwowano pojawienie się podpasem (rysunek 9.6a, e, g) lub składowych (rysunek 9.6h). Szczegółowa analiza widm wykazała, że w każdym przypadku, mod 2D można z dobrym przybliżeniem dopasować pojedynczym profilem Voigta o szerokości połówkowej (F_{2D}) między 30 a 40 cm^{-1} . Większą liczbę podpasem zaobserwowano dla modu G. W przypadku próbki referencyjnej zaobserwowano obszary, których mod G składa się z jednej (rysunek 9.6a), dwóch (rysunek 9.6d), a nawet trzech składowych (rysunek 9.6g). W przypadku próbki 4L_ENRs230 dla żadnego ze zmierzonych 9 widm nie zaobserwowano obecności składowych modu G. W niektórych obszarach zaobserwowano obecność podpasma modu G (rysunek 9.6e). Mod G składa się z pojedynczego podpasma w połowie zmierzonych widm próbki 4L_ENRs390. W pozostałych przypadkach mod G składał się z dwóch (rysunek 9.6f) lub trzech (rysunek 9.6i) podpasem. Analiza widm na rysunku 9.6 nie wykazuje obecności wyraźnej korelacji liczby podpasem z wartością stosunku R_{2DG} . Analiza wartości E_G i F_G z tabeli 9.3 dla widm z próbek 4L_EPIGaN oraz 4L_ENRs390 pokazuje, że składowe modu G o wyższych energiach cechują się niższą wartością F_G .

Tabela 9.3, energie E_G i szerokości połówkowe F_G składowych modu G (w cm^{-1}) dla kilku serii widm z próbek 4L_EPIGaN i 4L_ENRs390 (przy napięciu 0 V) [146].

Próbka	Serie	E_{G1}	F_{G1}	E_{G2}	F_{G2}	E_{G3}	F_{G3}
4L_EPIGaN	s1			1584,5	16,7		
	s2			1586,5	13,8	1594,9	6,9
	s3	1580,4	12,6	1587,3	10,4	1593,7	8,4
4L_ENRs390	s1			1582,7	15,8		
	s2			1582,1	15,5	1590,0	8,0
	s3	1579,9	13,8	1583,6	9,8	1589,4	7,1

Analiza danych z rysunku 9.6 i tabeli 9.3 pokazuje, że obserwowane rozszczepienia modów nie są związane ze zmianą naprężenia warstw grafenu. Lokalnie występujące zmiany odległości

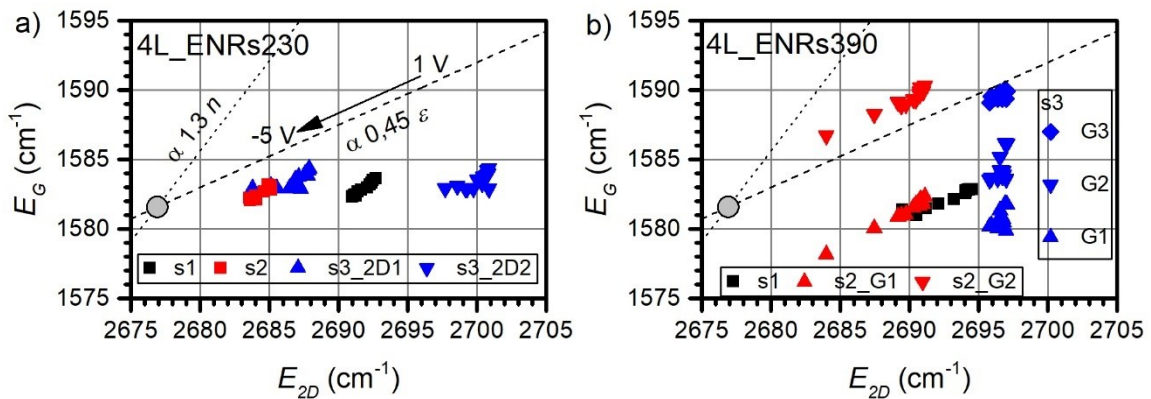
między warstwami grafenu oraz zmiany kąta ich dezorientacji mogą wpływać na zmiany wartości stosunku R_{2DG} . Jednak niewielka wartość F_{2D} świadczy o niewielkim stopniu oddziaływania warstw grafenu ze sobą. Ponadto poszczególne składowe modu G w różnych próbkach cechują się podobnymi wartościami energii i szerokości połówkowej. W takiej sytuacji zaobserwowane korelacje E_G i F_G sugerują obecność znacznego gradientu koncentracji ładunków. W przypadku widma z serii s3 różnica energii pomiędzy składowymi E_{G1} i E_{G3} wynosi $13,3 \text{ cm}^{-1}$, co odpowiada j różnicy koncentracji ładunków równej aż $1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Liczba składowych modu G i 2D jest zatem efektem wpływu kilku czynników: lokalnej liczby izolowanych warstw grafenu i pojemności złącza. Tam, gdzie warstwy są zdeorientowane o mały kąt, stosunek R_{2DG} maleje. Wzrost wzajemnego oddziaływania warstw również może wpływać na liczbę składowych i podpasm. W próbce 4L_EPIGaN duża pojemność złącza przejawia się w obecności wielu dobrze wyodrębnionych składowych. W próbce 4L_ENRs230 niewielka pojemność złącza obniża gradient koncentracji, przez co liczba podpasm znacząco maleje.



Rysunek 9.7, zależność energii modów ramanowskich grafenu od przykładanego napięcia dla modu G w próbkach: a) 4L_EPIGaN, b) 4L_ENRs230, c) 4L_ENRs390 i modu 2D w próbkach: d) 4L_EPIGaN, e) 4L_ENRs230, f) 4L_ENRs390. Na rysunku a) zawarto legendę opisującą kierunki, w których wykonywano pomiar [146].

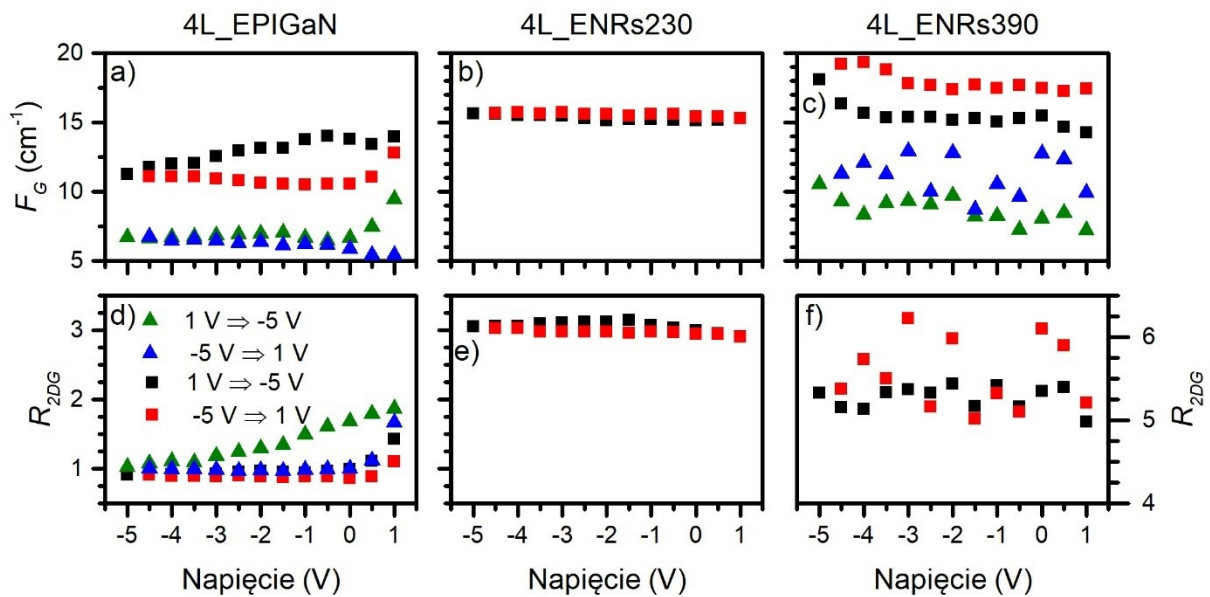
Analiza zmiany kształtu widm dla napięć 0 V i -5 V pokazuje, że dla próbki 4L_EPIGaN energie modów G i 2D oraz różnice energii pomiędzy składowymi modu G rosną po wzroście napięcia zaporowego (rysunek 9.6). Przeciwny trend występuje w próbkach grafenu na

nanosłupkach. Trendy zmian E_G i E_{2D} w funkcji przykładanego napięcia zostały dokładniej przeanalizowane dla wybranych serii widm na rysunku 9.7. W próbce 4L_EPIGaN największe przesunięcia energii składowych modu G rzędu kilku cm^{-1} zachodzą w zakresie napięć między 1 V a -1 V (rysunek 9.7a). Zmiany energii składowych w obszarze wyższych napięć zaporowych są mniejsze niemal o rząd wielkości i zależą liniowo od napięcia. Dużo mniejsze zmiany energii charakteryzują próbkę 4L_ENRs230, obniżenie energii modu G między napięciami 1 V a -5 V sięga $1,3 \text{ cm}^{-1}$ (rysunek 9.7b). W przypadku próbki 4L_ENRs390, podobne jak w próbce 4L_ENRs230, zmiany energii składowych modu G zachodzą w zakresie między 1 V a -4 V (rysunek 9.7c). Dla napięcia zaporowego między -4 V a -5 V spadek energii podpasem jest dwukrotnie większy niż we wcześniejszym zakresie. Trendy zmiany energii składowych modu G są odwzorowywane w trendach zmiany energii modu 2D w próbkach grafenu na nanosłupkach (rysunek 9.7e, f). W grafenie na referencyjnym podłożu nie występuje wyraźny trend zmiany energii modu 2D (rysunek 9.7d). Dla każdej próbki zaobserwowano nieznaczne histerezy zależności energii od napięcia, co jest skorelowane z obecnością histerez charakterystyk I-V (rysunek 9.3c). Trendy dla pozostałych pomiarów wykonanych na analizowanych próbkach są zgodne, niezależnie od liczby składowych modu G. Trendy były mniej wyraźne dla podpasem modów G i 2D. Zaobserwowane w próbce 4L_EPIGaN zmiany energii modu G i brak wyraźnego przesunięcia energii modu 2D sugerują obecność efektu bramkowania grafenu, które najefektywniej zachodzi dla niskich napięć bramkowania.



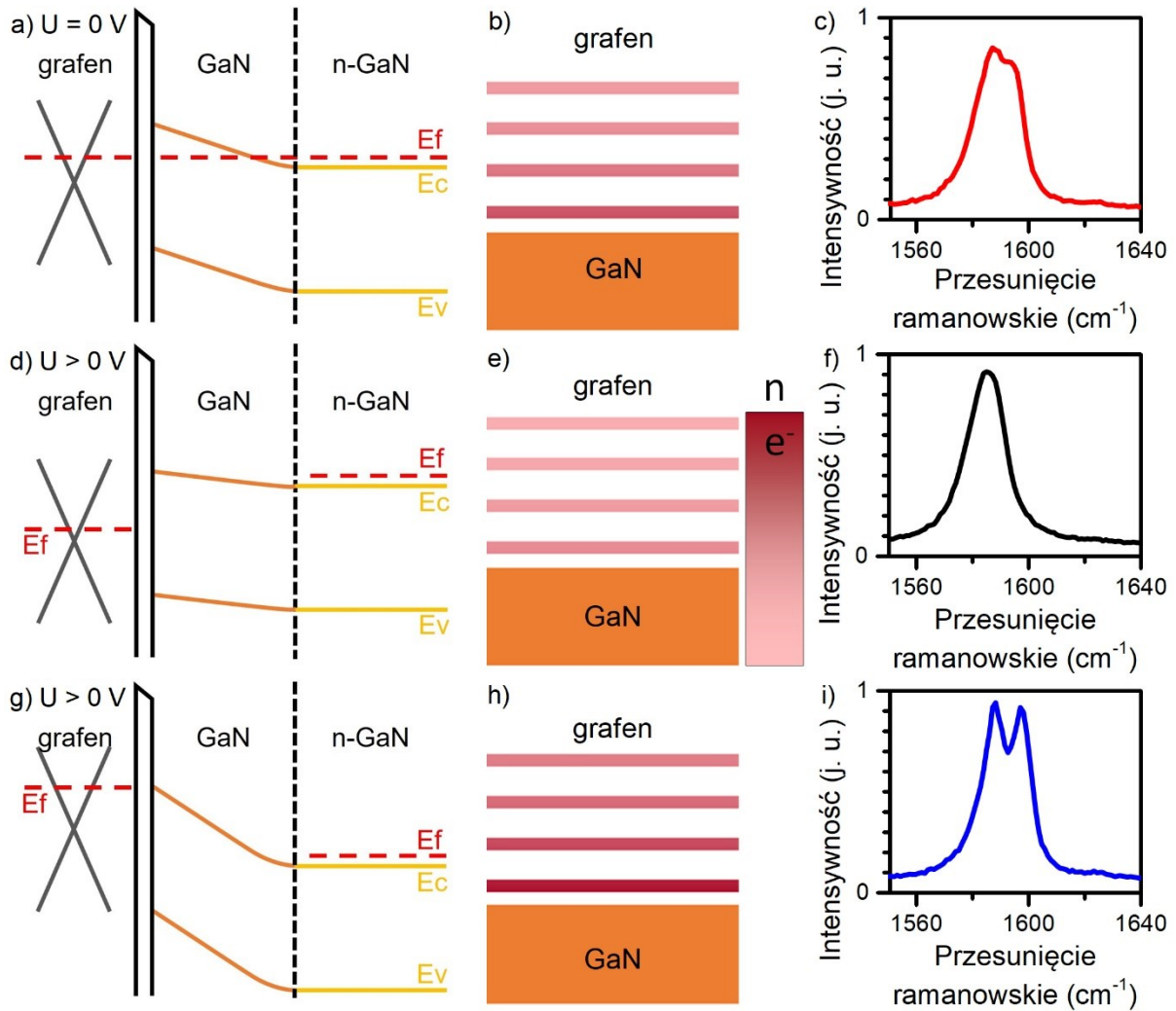
Rysunek 9.8, zależności E_G od E_{2D} dla prezentowanych na rysunku 9.6 serii widm próbek: a) 4L_ENRs230, b) 4L_ENRs390. Szare kropki oznaczają położenia punktu neutralnego, przerywanymi i kropkowanymi liniami oznaczono literaturowe trendy zmiany energii modów zachodzących odpowiednio wskutek zmiany naprężenia ϵ i koncentracji ładunków n [193].

W przypadku próbek grafenu na nanosłupkach GaN przesunięcia energii obydwu modów są ze sobą skorelowane, co obrazuje rysunek 9.8. Nachylenie zależności energii modu G od energii modu 2D dla serii widm zmierzonych w grafenie na nanosłupkach przeważnie zachodzi zgodnie z trendem zmiany naprężenia dwuosiowego. Może to oznaczać, że zmiana napięcia bramkującego zwiększa na złączu różnicę potencjałów, a w wyniku oddziaływania elektrostatycznego grafen ulega lokalnemu rozciągnięciu, co obniża wartość naprężenia ściskającego. Podobny efekt był obserwowany w nanorezonatorach, w których grafen układano na heterostrukturze z przewodzącego krzemu, przykrytej perforowanym nieprzewodzącym krzemem [228,229]. Analiza przesunięć modów z rysunku 9.8 wykazała, że zmiana naprężenia grafenu w próbce 4L_ENRs230 wynosi 0,03%, zaś w przypadku próbki 4L_ENRs390 wartość ta osiąga 0,05%. W tego typu strukturach obserwowano również niewielki efekt zmiany koncentracji ładunków. Obecność tego efektu została prześledzona na rysunku 9.9. W przypadku próbki 4L_EPIGaN znaczne obniżenie wartości F_G i R_{2DG} obu składowych modu G dla napięcia zaporowego potwierdza występowanie silnego efektu bramkowania (rysunek 9.9a, d). W 4L_ENRs230 wraz ze wzrostem napięcia zaporowego oba parametry nieznacznie rosną (rysunek 9.9b, e).



Rysunek 9.8, zależność szerokości połówkowej modu G od przykładanego napięcia dla próbek: a) 4L_EPIGaN, b) 4L_ENRs230, c) 4L_ENRs390 oraz zależność stosunku R_{2DG} dla próbek: d) 4L_EPIGaN, e) 4L_ENRs230, f) 4L_ENRs390. Na rysunku d) zawarto legendę opisującą kierunki, w których wykonywano pomiar. Na rysunku f) zaprezentowano zależność $R_{2DG}(V)$ dla jednej składowej modu G o wyższej intensywności [146].

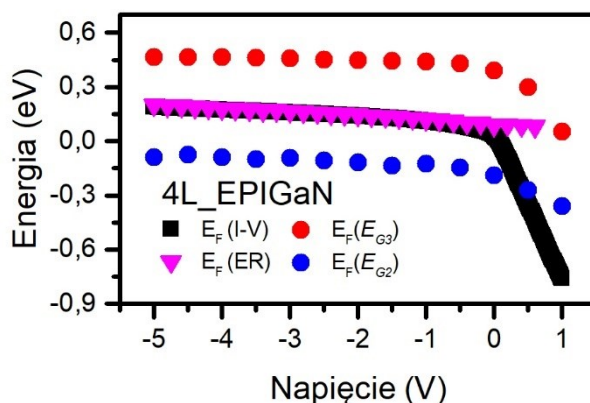
Pośredni wzrost wartości F_G oraz niewielka zmiana wartości R_{2DG} cechuje serię widm zmierzonych w próbce 4L_ENRs390 (rysunek 9.8c, f). Niewielkie zmiany tego drugiego parametru mogą być związane z niepewnością wyznaczenia intensywności dwóch częściowo nakładających się na siebie składowych. Analiza zmian F_G pokazuje, że zmiany koncentracji w próbkach 4L_ENRs230 i 4L_ENRs390 sięgają odpowiednio wartości $0,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$ i $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$. Wartości te są o rząd wielkości mniejsze niż obserwowane w próbce 4L_EPIGaN.



Rysunek 9.9, podsumowanie mechanizmu działania diod grafen/epitaksjalny GaN dla: napięcia 0 V: a) struktura pasmowa, b) gradient koncentracji, c) przykładowe widmo ramanowskie grafenu; napięcia przewodzenia: d) struktura pasmowa, e) gradient koncentracji, f) przykładowe widmo ramanowskie grafenu; napięcia zaporowego: g) struktura pasmowa, h) gradient koncentracji, i) przykładowe widmo ramanowskie grafenu [146].

Zgodnie z modelem teoretycznym diody Schottkiego (rozdział 4) dla napięcia 0 V poziom Fermiego w grafenie, GaN i domieszkowanym na typ n GaN jest taki sam (rysunek 9.9a). Z uwagi na niewielką koncentrację ładunków w 100 nm warstwie GaN dyspersja jej pasm jest niemal liniowa. Wskutek efektu transferu ładunków grafen jest domieszkowany na typ n. Gradient koncentracji między warstwami grafenu osiąga średnią wartość (rysunek 9.9b), przez co rozszczepienie modu G jest niewielkie (rysunek 9.9c). Po przyłożeniu napięcia w kierunku przewodzenia, punkt Diraca grafenu przesuwa się w dół, pasma n-GaN przesuwają się w górę, zaś nachylenie pasm GaN maleje (rysunek 9.9d). W konsekwencji maleje zarówno gradient koncentracji ładunków (9.9e) jak i rozszczepienie pasma G. Na rysunku 9.9f widoczna jest zaledwie niewielka asymetria modu. Po przyłożeniu napięcia w kierunku zaporowym różnica energii pomiędzy pasmami grafenu i n-GaN wzrasta tak samo jak nachylenie pasm GaN (rysunek 9.9g). W konsekwencji wskutek wzrostu transferu ładunku rośnie poziom Fermiego grafenu oraz gradient koncentracji (rysunek 9.9h). Efektem wzrostu gradientu jest wzrost rozszczepienia modu G (rysunek 9.9i).

Duże nachylenie pasm GaN dla napięcia zaporowego sugeruje, że struktura diody grafen/GaN/n-GaN działa w tym zakresie napięć jak kondensator. Potwierdza to prezentowane na rysunku 9.10 porównanie wyników analizy charakterystyki I-V, wyników elektroodbiccia oraz wyników ramanowskich.



Rysunek 9.10, porównanie zależności wartości energii Fermiego (E_F) od napięcia w próbce 4L_EPIGaN wyznaczonych za pomocą analizy charakterystyk I-V, sygnału elektroodbiccia (ER) oraz pomiarów ramanowskich (mody E_{G2} i E_{G3} , rysunek 9.6a) [146].

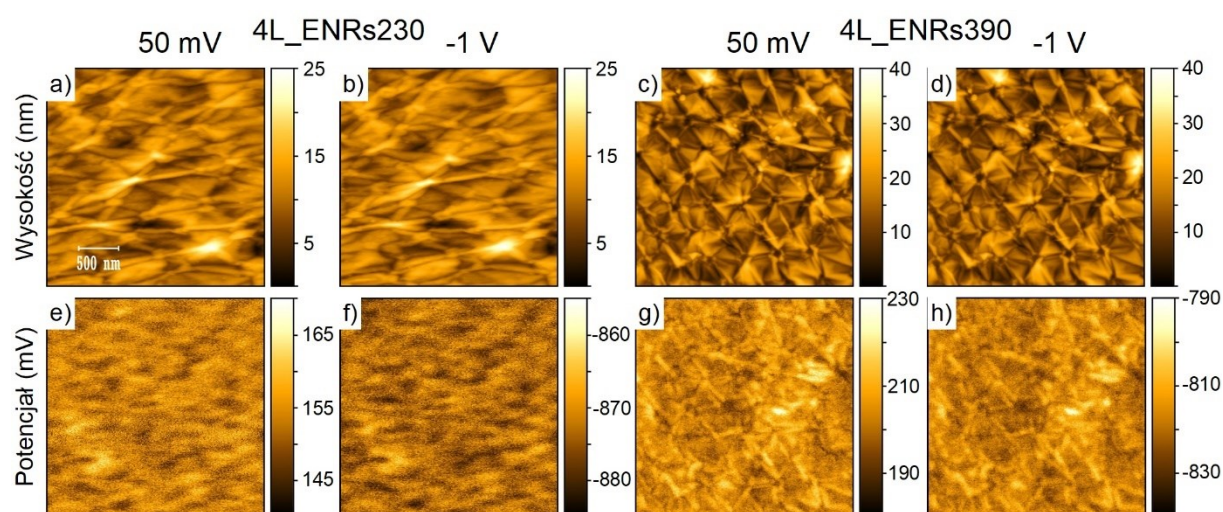
W tym celu przeliczono rezultaty tych trzech pomiarów na zmiany poziomu Fermiego w grafenie. W przypadku analizy rezultatów pomiarów I-V (rysunek 9.3c) wykorzystano wzór (4.4). Do przeliczenia rezultatów pomiarów elektroodbiccia (rysunek 9.5c) wykorzystano wzór

(2.4), zaś do rezultatów wyników ramanowskich (rysunek 9.7a) wzory (5.24) i (2.4). W zakresie napięcia przykładanego w kierunku zaporowym obliczony trend zmian jest zgodny. Drobne rozbieżności wyników ramanowskich są związane z wpływem naprężenia grafenu. W kierunku przewodzenia równanie (4.4) nie oddaje w pełni zmian, które zachodzą w widmach Ramana. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje związane z niezgodnościami modeli teoretycznych w opisie kierunku przewodzenia. Zmiany energii składowych modów G w kierunku przewodzenia są znacznie większe niż w kierunku zaporowym i osiągają wartości charakterystyczne dla grafenu bramkowanego przez elektrolit [230,231]. Oznacza to, że głównym efektem odpowiedzialnym za zmianę koncentracji ładunków jest obniżenie transferu ładunku z podłoża do grafenu, co rozładowuje kondensator. W obszarze działania kondensatora grafen/GaN/nGaN, zmiany koncentracji ładunków są znacznie mniejsze i zbliżone do efektywności działania kondensatorów na bazie SiO₂/n-Si [232]. Z uwagi na mniejszą pojemność złączy grafenu na nanosłupkach GaN, efekt bramkowania w tych próbkach jest o rząd wielkości słabszy. Prawdopodobieństwo wystąpienia rozszczepienia modu G oraz amplituda zmian koncentracji ładunków jest skorelowana dla tych próbek z pojemnościami złączy. Analiza modelu działania złącza grafen/GaN (rozdział 4) oraz porównanie prezentowanych na rysunku 9.8 trendów zmian parametrów modów ramanowskich pokazuje, że grafen na epitaksjalnym GaN jest domieszkowany na typ n, zaś grafen zawieszony na nanosłupkach cechuje się domieszkowaniem na typ p. Jest to związane ze słabszym transferem ładunku w próbkach grafenu o mniejszym procencie podparcia powierzchni. Typ domieszkowania zbliża się wówczas do charakterystycznego dla grafenu przekładanego z miedzi na inne podłoża [129]. Próbki te cechują się natomiast obecnością indukowanego elektrostatycznie efektu naprężenia grafenu. Wpływ obu efektów na rozkład potencjału na powierzchni grafenu oraz na jego topografię zanalizowano w następnym podrozdziale.

9.5. Mikroskopia sił atomowych

Rysunek 9.11 przedstawia rezultaty pomiarów KPFM próbek grafenu na nanosłupkach GaN w funkcji przykładanego napięcia. W tym celu potencjały 50 mV i -1 V było kolejno przykładane pomiędzy grafen a GaN. Przykładany na GaN potencjał był źródłem masy mikroskopu. Topografia grafenu w próbce 4L_ENRs230 jest nieregularna (rysunek 9.11a, b). Grafen ulega dużemu pofalowaniu, co zapewne jest powiązane z widocznym na zdjęciach SEM rozrzutem wysokości podpierających go nanosłupków. Można rozróżnić zmarszczki grafenu oraz położenie niektórych podpierających go nanosłupków. Dużo większą regularnością

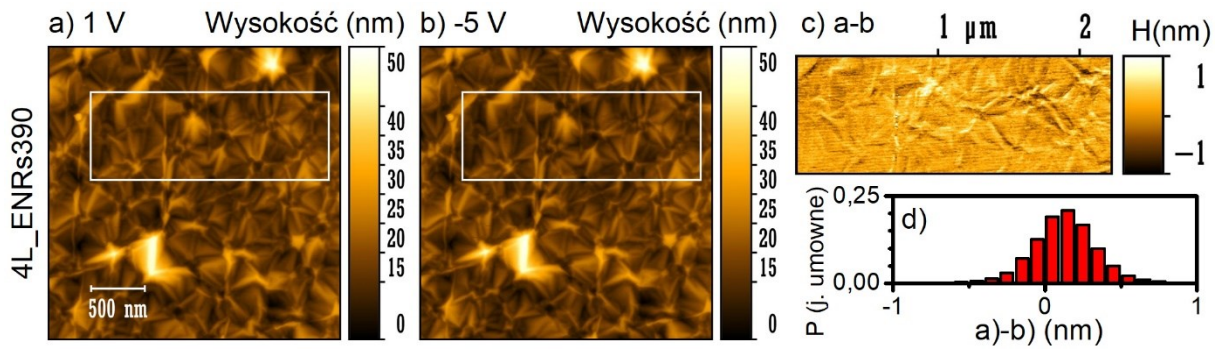
cechuje się zobrazowana na rysunku 9.11c i d topografia próbki 4L_ENRs390. Widoczne są regularnie ułożone zmarszczki grafenu oraz podpierające go nanosłupki. Obecność wgłębień można wyjaśnić obecnością zobrazowanych na rysunku 9.1g zagłębień na środkach nanosłupków. W konsekwencji grafen ulega zawinięciu w pobliżu granic nanosłupków GaN. Zdjęcia AFM topografii zmierzonej dla różnych napięć nie wykazują obecności wyraźnych różnic (rysunek 9.11a-d). Analiza map potencjału wykazała obniżenia jego wartości po zmianie napięcia (rysunek 9.11e-h). Wynik ten potwierdza poprawność wykonania kontaktów elektrycznych do obu próbek. W przypadku próbki 4L_ENRs230 rozkład potencjału odwzorowuje pomarszczenie powierzchni grafenu (rysunek 9.11e, f). Dużo wyraźniej widać tę korelację na rozkładzie potencjału próbki 4L_ENRs390 (rysunek 9.11g, h). Dalsza analiza pokazała, że zmiana średniej wartości potencjału nie jest skorelowana ze zmianą jego rozłożenia na powierzchni. Nie zaobserwowano również korelacji zmian wartości potencjału z położeniem nanosłupków. Uzyskany wynik można wyjaśnić na dwa sposoby. Wyindukowane wskutek bramkowania niewielkie zmiany koncentracji ładunków mogą rozptylać się po całej powierzchni przewodzącego grafenu. Możliwy jest również efekt ekranowania zmian potencjału przez kilka warstw grafenu [233].



Rysunek 9.11, wyniki pomiaru topografii a)-d) i rozkładu potencjału e)-h) na powierzchni czterech warstw grafenu na nanosłupkach GaN w próbkach 4L_ENRs230 (a, b, e, f) oraz 4L_ENRs390 (c, d, g, h). Biała linia na rysunku a) oznacza skalę 500 nm.

W celu zbadania stopnia odkształcenia grafenu na nanosłupkach dla wyższych napięć bramkowania wykonano pomiary topografii w funkcji napięcia. W przypadku przykładania wysokiego potencjału do grafenu, oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy igłą AFM a próbką pogarsza kontrast obrazowania. Problem ten został rozwiązany poprzez modyfikację

układu do przykładania napięcia, polegającą na uwspólnieniu potencjału igły i grafenu. Zmierzona w ten sposób topografia grafenu (rysunek 9.12a, b) nie odbiega znacząco od rezultatu poprzednich pomiarów (rysunek 9.11c, d). Na obrazach topografii zmierzonych dla napięć 1 V i –5 V nie zaobserwowano wyraźnych różnic wysokości grafenu. Dokładna analiza wykazała obecność niewielkiego dryfu pomiaru AFM, co utrudnia opracowanie wyników. Odległości pomiędzy detalami powierzchni zmieniają się między pomiarami o kilka nm. Efekt ten jest typowy dla pomiarów AFM. Na podstawie szczegółowej analizy map wybrano niewielki obszar, na którym dryf jest minimalny. Prezentowana na rysunku 9.12c mapa różnic wysokości wykazuje obecność lokalnego deseni, którego morfologia jest skorelowana z topografią zmarszczek grafenu. Zmierzone wartości różnic są mniejsze niż 0,5 nm przez co nie można ich jednoznacznie odróżnić od dokładności odjęcia obrazów oraz dryfu.



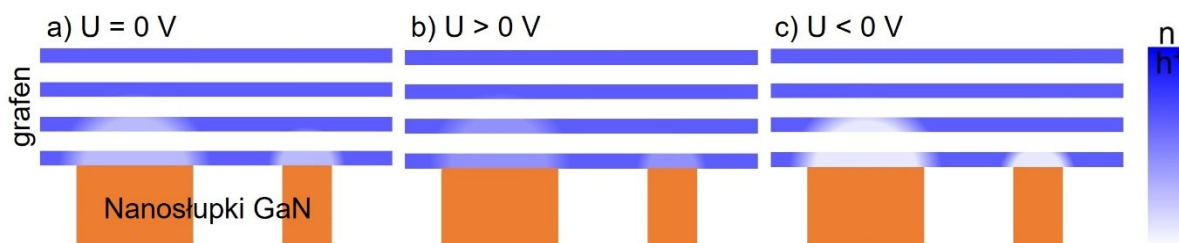
Rysunek 9.12, rezultaty pomiarów próbki 4L_ENRs390 dla dużych napięć bramkowania: a) topografia próbki dla napięcia 1 V, b) topografia próbki dla napięcia –5 V, c) mapa różnicy wysokości zmierzonej na wycinkach map topografii, które oznaczono białymi prostokątami, d) histogram mapy różnicy wysokości. Biała linia na rysunku a) oznacza skalę 500 nm.

Z uwagi na skomplikowaną morfologię układu trudno jest wyliczyć jak duże może być ugięcie grafenu wskutek przyłożenia do niego potencjału. Zgodnie z modelem okrągłej membrany z grafenu, jej maksymalne ugięcie d_{MAX} łączy się z jej promieniem R oraz naprężeniem ε_S wzorem [228,234]:

$$d_{MAX} = R \sqrt{\frac{3}{2} \varepsilon_S}, \quad (9.5)$$

Korzystając z wyznaczonego przy pomocy pomiaru SEM promienia R (105 nm) oraz maksymalnej wartości naprężenia ε_S (0,05%) wykonano górne oszacowanie wielkości ugięcia grafenu w próbce 4L_ENRs390. Uzyskana wartość 3 nm jest niewielka. Potencjalna obserwacja tego efektu wymaga uwzględnienia szeregu oddziaływań igły z elastyczną

membraną częściowo zawieszonego grafenu. Z tych powodów pomiary AFM w funkcji napięcia nie pozwoliły wykazać obecności indukowanego elektrostatycznie odkształcenia grafenu na nanosłupkach GaN.



Rysunek 9.13, schemat rozkładu koncentracji ładunków w próbkach grafenu na nanosłupkach GaN dla zakresów napięć: a) 0 V, b) przewodzenia, c) zaporowego.

Porównanie rezultatów pomiaru KPFM z wynikami pomiarów ramanowskich (podrozdział 9.4) pozwolił określić mechanizm działania diod z grafenu na nanosłupkach GaN. Pierwszym efektem wpływającym na ich działanie jest bramkowanie, które zapewne najefektywniej zachodzi w pobliżu nanosłupków. Obrazuje to schemat na rysunku 9.13a. Z uwagi na niewielką powierzchnię styku grafenu z podłożem jest on domieszkowany na typ p. Efektywność zmiany koncentracji zależy od pojemności złącza, która zależy od procenta powierzchni grafenu podpartego nanosłupkami. Efekt bramkowania dla dużych napięć zaporowych nie jest wystarczająco wydajny, aby zmienić znak nośników. Ponadto, z uwagi na efekt ekranowania, koncentracja ładunków w górnych warstwach grafenu zmienia się nieznacznie zarówno w zakresie napięcia przewodzenia (rysunek 9.13b) jak i zaporowego (rysunek 9.13c). Drugim efektem występującym w tego typu strukturze jest elektrostatycznie indukowane naprężenie grafenu. Wartość zmiany naprężenia w grafenie również jest skorelowana ze zmianą pojemności złącza.

9.6. Podsumowanie rozdziału 9

Badania czterech warstw grafenu ułożonego na bramkujących go heterostrukturach GaN w formie struktur epitaksjalnych i nanosłupków umożliwiły określenie mechanizmu ich działania. Obie struktury złączy grafen/GaN mają charakter diod Schottkiego. W grafenie na epitaksjalnym GaN dominuje efekt bramkowania. Szczególnie wydajną zmianę wartości koncentracji ładunków w grafenie zaobserwowano dla napięć z zakresu 1 V - -1 V. Efekt ten został powiązany z obniżeniem transferu ładunku z GaN do grafenu. Grafen na domieszkowanym na typ n epitaksjalnym GaN również jest domieszkowany na typ n. Pole

elektryczne na złączu jest na tyle duże, że generuje gradient koncentracji między warstwami grafenu. Dla dużych napięć zaporowych struktura grafen/GaN/nGaN zaczyna działać jak kondensator, w którym rolę dielektryka pełni intencjonalnie niedomieszkowana przekładka GaN. Obserwowana w tym zakresie napięć zmiana koncentracji ładunków jest dużo mniejsza niż w kierunku napięcia przewodzenia.

W porównaniu do struktur epitaksjalnych pojemność złącza grafen/nanosłupki GaN/nGaN jest mniejsza. Efekt ten został wprost powiązany ze zmniejszonym procentem powierzchni grafenu, który styka się z podłożem. Wartości natężenia płynącego przez diodę prądu nie skalują się tak wyraźnie jak pojemność struktury. Wpływ na to mogą mieć nierówne ścianki nanosłupków GaN bądź oddziaływanie z zaadsorbowanymi na grafenie cząsteczkami. Pomiary ramanowskie wykazały, że grafen na nanosłupkach GaN jest domieszkowany na typ p. Z uwagi na mniejszą powierzchnię styku grafenu z podłożem, efektywność bramkowania w tego typu strukturach jest o rząd wielkości mniejsza w porównaniu do grafenu na epitaksjalnym GaN. Ponadto po przyłożeniu napięcia obserwowane jest rozciąganie grafenu wskutek oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ładunkami w grafenie a nGaN. Większą efektywnością efektu bramkowania jak i elektrostatycznie wyindukowanego naprężenia cechuje się próbka grafenu na nanosłupkach GaN o większej powierzchni styku podłoża z grafenem. Pomiary KPFM potwierdziły obecność efektu bramkowania. Dodatkowo wskutek efektu ekranowania rozkład koncentracji ładunków na powierzchni grafenu nie odzwierciedla położenia nanosłupków GaN. Nie zaobserwowano efektu zmiany topografii grafenu pod wpływem przykładanego napięcia. Oznacza to, że zobrażowane przy pomocy spektroskopii ramanowskiej dwa efekty: bramkowania i elektrostatycznie indukowanego naprężenia grafenu na nanosłupkach, są niewielkie. Z uwagi na czułość spektroskopii ramanowskiej efekty są mierzalne, co otwiera drogę do dalszych badań grafenu na nanosłupkach o innej morfologii.

Wysoka efektywność efektu bramkowania grafenu na heterostrukturze z epitaksjalnego GaN dla niewielkich napięć jest obiecująca w konstrukcji nowego typu sensorów. Opierałyby się one nie tylko na pomiarze położenia linii ramanowskiej grafenu, ale mogłyby śledzić wyraźnie widoczne rozszczepienie składowych modu G. Z kolei struktura grafenu na nanosłupkach może posłużyć do konstrukcji nanorezonatorów. Ich zastosowanie może umożliwić konstrukcję czułych mikrofonów wysokich częstotliwości bądź urządzeń do wzmacniania indukcji pól pseudomagnetycznych. W tym celu, konieczne byłyby dalsze badania wpływu morfologii nanosłupków na amplitudę odkształcenia grafenu w funkcji przykładanego napięcia oraz zmniejszenie histerezy tej zależności.

Rozdział 10 – Podsumowanie

W rozprawie zaprezentowałem wyniki badań procesów rozproszeniowych w grafenie na nanodrutach. Badania wykonano na próbkach, w których monowarstwy i wielowarstwy grafenu były nakładane na podłoża nanodrutów GaN o różnej morfologii. Topografia próbek była mierzona przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej. Główną techniką, która posłużyła do badania właściwości grafenu była spektroskopia ramanowska. Badania optyczne zostały wsparte dodatkowymi technikami eksperymentalnymi: dyfrakcją rentgenowską, pomiarami elektroodbicia, mikroskopią sił atomowych, skaningową mikroskopią tunelową, bezkontaktowymi pomiarami transportowymi, a także pomiarami charakterystyk prądowo napięciowych i pojemnościowo napięciowych.

W trakcie przeprowadzonych badań skupiono się na czterech aspektach badań. W ramach pierwszego z nich przebadano próbki monowarstwy grafenu na nanodrutach GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Badania tej grupy próbek zostały wsparte badaniami dwóch warstw grafenu na złotych nanosłupkach oraz na nanodrutach GaN ze złotymi końcówkami. Pomiary tych próbek dotyczyły określenia przyczyny wzmocnienia widm Ramana grafenu na nanodrutach GaN w porównaniu do epitaksjalnej warstwy GaN. Badania te wykazały, że ładunki polaryzacyjne w nanodrutach ulegają ekranowaniu, zaś elektromagnetyczny mechanizm SERS prawdopodobnie nie jest odpowiedzialny za obserwowane wzmocnienie widm. Widma Ramana grafenu na nanodrutach GaN cechują się odmienną dyspersją niż widma grafenu na złotych nanostrukturach. Sugeruje to możliwą obecność chemicznego mechanizmu SERS, którego potwierdzenie wymaga przeprowadzenia dalszych badań. Wzmocnienie widm Ramana grafenu na nanodrutach GaN w porównaniu do grafenu na złotych nanostrukturach jest mniejsze. Brak tła luminescencji podłoża sprawia, że zjawisko to można wykorzystać do konstrukcji sensorów oraz do skrócenia czasu trwania pomiarów ramanowskich grafenu o rząd wielkości.

Drugi aspekt badań dotyczył wpływu morfologii podłoża nanodrutów GaN na rozkład naprężenia w grafenie. Przeprowadzone pomiary wykazały, że głównymi parametrami podłoża, które wpływają na morfologię grafenu i jego naprężenia są: średnica nanodrutów, odległość pomiędzy ich krawędziami oraz regularność ich rozłożenia na podłożu. Grafen nałożony na nanodrutę ulega rozciągnięciu, wskutek czego pomiędzy nanodrutami tworzą się zmarszczki. Jeśli średnica nanodrutów jest duża, zmarszczki pomiędzy nanodrutami stają się podwójne, a lokalnie nawet potrójne. Wraz ze wzrostem odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów

wzrasta gradient naprężenia na zmarszczkach grafenu. Ponadto, wraz ze wzrostem rozrzutu odległości między krawędziami nanodrutów, wzrasta gradient naprężenia na obszarach grafenu niepodpartego słupkami. Źródłem tego rozrzutu jest nieregularne rozłożenie nanodrutów na podłożu bądź lokalne zmiany ich wysokości. Badania spektroskopii stanów elektronowych w skaningowym mikroskopie tunelowym wykazały zmianę lokalnej gęstości elektronowej, którą można powiązać z wpływem naprężenia grafenu. Ponadto badania ramanowskie wykazały obecność wzmocnienia intensywności modu D', co można przypisać oddziaływaniu nośników z polem pseudomagnetycznym. Uzyskane wyniki wykazały, że kontrola morfologii podłoża nanodrutów wpływa na rozkład naprężenia grafenu. Struktura grafenu na nanodrutach może znaleźć zastosowanie w wytwarzaniu nowego typu filtrów przepuszczających określoną polaryzację spinów elektronów bądź sensorów opartych o oddziaływanie nośników z polem pseudomagnetycznym. W odróżnieniu od innych struktur, oddziaływanie to może zachodzić na dużym obszarze i być kontrolowane lokalnymi modyfikacjami morfologii podłoża, takimi jak wycięcie pojedynczego nanodrutu.

Pomiary efektu słabej lokalizacji wykonane za pomocą bezkontaktowych pomiarów transportowych w spektrometrze EPR były tematem trzeciego aspektu badań. Dotyczył on wpływu morfologii podłoża nanodrutów na długości dróg rozproszeń nośników w grafenie. Badania podzielono na dwie części. Pierwsza z nich dotyczyła próbek dwóch i trzech warstw grafenu przekładanego na nanodrutu GaN z zakończeniami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Zaobserwowano fluktuacje długości dróg rozproszeń w grafenie na nanodrutach zakończonych mieszanym składem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Względem grafenu na nanodrutach GaN, część dróg rozproszeń ulega skróceniu w grafenie na podłożu nanodrutów zakończonych AlN. Długości rozproszeń w dwóch i trzech warstwach grafenu położonych na to samo podłoże zazwyczaj są do siebie zbliżone. W ramach drugiej części badań przebadano grupę próbek, w której trzy warstwy grafenu zostały przeniesione na nanodrutu GaN o różnej morfologii. Analiza wyników wykazała obecność korelacji skrócenia długości drogi rozpraszania wewnątrzstożkowych ze wzrostem odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów. Wynik ten sugeruje, że wyindukowane na zmarszczkach grafenu pole pseudomagnetyczne zapewnia niewielki przekaz pędu niezbędny do zmiany pseudospinu nośnika. Z kolei długość rozpraszania międzystożkowego koreluje się z gradientem naprężenia na powierzchni swobodnie zawieszonego grafenu. Oznacza to, że oddziaływanie z polem pseudomagnetycznym wyindukowanym na obszarze swobodnie zawieszonego grafenu zapewnia duży przekaz pędu, który zmienia izospin nośnika. Uzyskane wyniki pokazały, że morfologia podłoża grafenu

istotnie wpływa na długości rozpraszania wewnątrzstożkowych i międzystożkowych. Ponadto we wszystkich próbkach zaobserwowano obecność niezależnego od temperatury mechanizmu rozpraszania nieelastycznych, odpowiedzialnego za skrócenie drogi koherencji w granicy $T \rightarrow 0$ K. Jego obecność zidentyfikowano jako efekt oddziaływania nośników z ładunkami elektrycznymi na szczytach nanodrutów bądź z polem pseudomagnetycznym. Uzyskane wyniki wykazały korelację między rezultatami bezkontaktowych pomiarów transportowych, a pomiarami topografii próbek, wykonanych za pomocą mikroskopii SEM i AFM w modzie HybriD. Zobrazowanie rozkładu naprężenia nanomateriałów w nanoskali uzupełniło bezkontaktowe pomiary transportowe.

Ostatni aspekt badań dotyczył struktur, w których cztery warstwy grafenu były bramkowane przez heterostrukтуры GaN w formie struktur epitaksjalnych i struktur nanosłupków GaN. Heterostrukтуры składały się z grubej warstwy GaN domieszkowanej krzemem, przykrytej 100 nm grubości intencjonalnie niedomieszkowaną warstwą GaN. Pojemność złącza grafen/GaN zależy głównie od procentu powierzchni styku grafenu z podłożem. Dużo większe różnice pomiędzy próbkami występują w charakterystykach prądowo-napięciowych. Częściowo wynikają one z nierówności ścianek nanosłupków bądź z oddziaływania z zaadsorbowanymi cząsteczkami gazów. Dalsze badania wykazały, że cztery warstwy ręcznie układanego grafenu słabo oddziałują ze sobą, czym przypominają turbostratycznie uporządkowany grafen. Efekt transferu ładunku skutkuje wygenerowaniem gradientu koncentracji między warstwami. Wskutek tego w widmie Ramana pojawiają się dodatkowe komponenty i podpasma modów G i 2D. Ich częstość występowania jest skorelowana z wartością pojemności złącza grafen/GaN. Grafen na podłożu epitaksjalnym jest domieszkowany na typ n, a największe zmiany koncentracji zachodzą dla niskich napięć bramkowania między 1 V a -1 V. Dla większych napięć zaporowych heterostrukтура GaN działa jak kondensator, przez co zmiany koncentracji są mniejsze. Przyczyną dużej zmiany koncentracji dla niskich napięć jest niezwykle wydajna zmiana wartości pola elektrycznego zachodząca na cienkim obszarze złącza. W konsekwencji struktura grafenu na GaN może posłużyć do konstrukcji nowego typu czujników bazujących na śledzeniu rozszczepienia jego składowych. Obniżenie procentu powierzchni styku w próbkach grafenu na nanosłupkach GaN skutkuje zmianą domieszkowania na typ p. Obserwowane w tych próbkach zmiany koncentracji ładunków pod wpływem przykładanego napięcia również są mniejsze niż na podłożu epitaksjalnym. Ponadto zmiana napięcia na złączu skutkuje zmianą naprężenia grafenu. Przypuszczalnie efekt ten jest związany z oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy

grafenem a przewodzącym GaN. W konsekwencji morfologia podłoża grafenu wpływa na działanie struktur sterujących bramkowaniem i naprężeniem grafenu. Mogą znaleźć one zastosowanie w konstrukcji sensorów oraz nanorezonatorów.

Przeprowadzone badania pozwoliły uzyskać szereg wyników, których część weszła w skład trzech publikacji [37,146,211]. Zastosowane techniki eksperymentalne i metody analizy rezultatów pomiarów umożliwiły dokładną analizę morfologii próbek oraz analizę procesów rozproszeniowych w grafenie na nanodrutach. Szczegółowe pomiary topografii podłoża okazały się kluczowe w interpretacji zaobserwowanych efektów fizycznych. Rezultaty rozprawy podkreślają nie tylko możliwe drogi oddziaływań grafenu i nanodrutów, ale pokazują perspektywy ich możliwych zastosowań.

Rozdział 11 – Indeks najważniejszych skrótów

n – koncentracja ładunków

ε – naprężenie

E_g – przerwa energetyczna

L_φ – długość drogi koherencji

L_i – długość rozpraszania międzystożkowego

L_φ – długość rozpraszania dalekozasięgowego

$L_{\varphi 0}$ – zero-offset drogi koherencji

E_G – energia modu ramanowskiego G grafenu

E_{2D} – energia modu ramanowskiego 2D grafenu

F_G – szerokość połówkowa modu ramanowskiego G grafenu

F_{2D} – szerokość połówkowa modu ramanowskiego 2D grafenu

R_{GD} – stosunek intensywności modów G i D grafenu

R_{2DG} – stosunek intensywności modów 2D i G grafenu

$R_{DD'}$ – stosunek intensywności modów D i D' grafenu

$R_{D'D}$ – stosunek intensywności modów D' i D grafenu

d – średnia wartość średnic nanodrutów

id – średnia odległość pomiędzy środkami sąsiednich nanodrutów podpierających grafen

wd – gęstość nanodrutów na jednostkę powierzchni

b – średnia odległość pomiędzy najbliższymi krawędziami nanodrutów

σb – odchylenie standardowe b

A_{AFM} – amplituda lokalnych zmian wysokości grafenu

NR/NW – komponent deformacji charakteryzującej grafen na nanodrutach/nanosłupkach

Rant – komponent deformacji charakteryzującej grafen zlokalizowany blisko nanodrutów

SG1 – komponent deformacji charakteryzujący swobodnie zawieszony grafen ułożony blisko nanodrutów/nanosłupków

SG1 – komponent deformacji charakteryzujący swobodnie zawieszony grafen ułożony dalej od nanodrutów/nanosłupków niż komponent SG2

SG2/SG1 – stosunek procentowej powierzchni komponentów SG2 i SG1

AE_{SEM} / AE_{AFM} – procent styku powierzchni grafenu z nanosłupkami ENRs wyznaczony z pomiarów SEM/AFM

Ap – wyliczony z wyników C-V procent styku powierzchni grafenu z nanosłupkami ENRs

Rozdział 12 – Bibliografia

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films., *Science* 306 (2004)
- [2] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004)
- [3] A.K. Geim, Graphene prehistory, *Phys. Scr.* 2012 (2012)
- [4] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, C. Stampfer, Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper, *Sci. Adv.* 1 (2015)
- [5] P. Li, C. Chen, J. Zhang, S. Li, B. Sun, Q. Bao, Graphene-Based Transparent Electrodes for Hybrid Solar Cells, *Front. Mater.* 1 (2014)
- [6] J. Kim, S.K. Baek, K.S. Kim, Y.J. Chang, E.J. Choi, Long-term stability study of graphene-passivated black phosphorus under air exposure, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016)
- [7] J. Zabel, R.R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A.K. Geim, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: Bubbles and balloons, *Nano Lett.* 12 (2012)
- [8] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B.R. Appleton, A.F. Hebard, Rectification at Graphene-Semiconductor Interfaces: Zero-Gap Semiconductor-Based Diodes, *Phys. Rev. X.* 2 (2012)
- [9] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene, *Science* 327 (2010)
- [10] D. Shahdeo, A. Roberts, N. Abbineni, S. Gandhi, Graphene based sensors, in: *Compr. Anal. Chem.*, (2020)
- [11] M.T. Hwang, M. Heiranian, Y. Kim, S. You, J. Leem, A. Taqieddin, V. Faramarzi, Y. Jing, I. Park, A.M. van der Zande, S. Nam, N.R. Aluru, R. Bashir, Ultrasensitive detection of nucleic acids using deformed graphene channel field effect biosensors, *Nat. Commun.* 11 (2020)
- [12] A.K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013)
- [13] M.C. Schabel, J.L. Martins, Energetics of interplanar binding in graphite, *Phys. Rev. B.* 46 (1992)
- [14] C.-Y. Wang, S.-J. Liang, S. Wang, P. Wang, Z. Li, Z. Wang, A. Gao, C. Pan, C. Liu, J. Liu, H. Yang, X. Liu, W. Song, C. Wang, B. Cheng, X. Wang, K. Chen, Z. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J.J. Yang, F. Miao, Gate-tunable van der Waals heterostructure for reconfigurable neural network vision sensor, *Sci. Adv.* 6 (2020)
- [15] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, A.I. Tartakovskii, K.S. Novoselov,

- Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures, *Nat. Mater.* 14 (2015)
- [16] J. Binder, J. Howarth, F. Withers, M.R. Molas, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Faugeras, A. Wyszomolek, M. Danovich, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, K.S. Novoselov, M. Potemski, A. Kozikov, Upconverted electroluminescence via Auger scattering of interlayer excitons in van der Waals heterostructures, *Nat. Commun.* 10 (2019)
 - [17] Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials, *Nature* 567 (2019)
 - [18] L. Sun, Y. Zhang, G. Han, G. Hwang, J. Jiang, B. Joo, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y.-M. Kim, W.J. Yu, B.-S. Kong, R. Zhao, H. Yang, Self-selective van der Waals heterostructures for large scale memory array, *Nat. Commun.* 10 (2019)
 - [19] J. Li, X. Chen, D. Zhang, P. Zhou, Van der Waals Heterostructure Based Field Effect Transistor Application, *Crystals* 8 (2017)
 - [20] T.W. Kim, H.S. Ra, J. Ahn, J. Jang, T. Taniguchi, K. Watanabe, J.W. Shim, Y.T. Lee, D.K. Hwang, Frequency Doubler and Universal Logic Gate Based on Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Transistors with Low Power Consumption, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021)
 - [21] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI), *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989)
 - [22] M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A. V. Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F.H. Julien, R. Ciechonski, G. Vescovi, O. Kryliouk, InGaN/GaN Core-Shell Single Nanowire Light Emitting Diodes with Graphene-Based P-Contact, *Nano Lett.* 14 (2014)
 - [23] A. V. Babichev, H. Zhang, P. Lavenus, F.H. Julien, A.Y. Egorov, Y.T. Lin, L.W. Tu, M. Tchernycheva, GaN nanowire ultraviolet photodetector with a graphene transparent contact, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013)
 - [24] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene., *Science* 320 (2008)
 - [25] J. Kierdaszuk, P. Kaźmierczak, A. Drabińska, K. Korona, A. Wołoś, M. Kamińska, A. Wyszomolek, I. Pasternak, A. Krajewska, K. Pakuła, Z.R. Zytkeiwicz, Enhanced Raman scattering and weak localization in graphene deposited on GaN nanowires, *Phys. Rev. B.* 92 (2015)
 - [26] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures, *J. Appl. Phys.* 85 (1999)
 - [27] J. Kierdaszuk, P. Kaźmierczak, R. Bożek, J. Grzonka, A. Krajewska, Z.R. Zytkeiwicz, M. Sobanska, K. Klosek, A. Wołoś, M. Kamińska, A. Wyszomolek, A. Drabińska, Surface-enhanced Raman scattering of graphene caused by self-induced nanogating by GaN nanowire array, *Carbon* 128 (2018)
 - [28] A. Reserbat-Plantey, D. Kalita, L. Ferlazzo, S. Autier-Laurent, K. Komatsu, C. Li, R.

- Weil, Z. Han, A. Ralko, L. Marty, S. Guéron, N. Bendiab, H. Bouchiat, V. Bouchiat, Strain superlattices and macroscale suspension of Graphene induced by corrugated substrates, *Nano Lett.* 14 (2014)
- [29] V.M. Pereira, A.H. Castro Neto, N.M.R. Peres, Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene, *Phys. Rev. B.* 80 (2009)
 - [30] F. Guinea, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering, *Nat. Phys.* 6 (2010)
 - [31] T. Low, F. Guinea, Strain-Induced Pseudomagnetic Field for Novel Graphene Electronics, *Nano Lett.* 10 (2010)
 - [32] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H.C. Neto, M.F. Crommie, Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles, *Science* 329 (2010)
 - [33] M. Sui, G. Chen, L. Ma, W.-Y. Shan, D. Tian, K. Watanabe, T. Taniguchi, X. Jin, W. Yao, D. Xiao, Y. Zhang, Gate-tunable topological valley transport in bilayer graphene, *Nat. Phys.* 11 (2015)
 - [34] D. Zhai, N. Sandler, Electron dynamics in strained graphene, *Mod. Phys. Lett. B.* 33 (2019)
 - [35] P. Kun, G. Kukucska, G. Dobrik, J. Koltai, J. Kürti, L.P. Biró, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Large intravalley scattering due to pseudo-magnetic fields in crumpled graphene, *Npj 2D Mater. Appl.* 3 (2019)
 - [36] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, D. Jiang, A.K. Geim, Strong Suppression of Weak Localization in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006)
 - [37] J. Kierdaszuk, M. Tokarczyk, K.M. Czajkowski, R. Božek, A. Krajewska, A. Przewłoka, W. Kaszub, M. Sobanska, Z.R. Zykiewicz, G. Kowalski, T.J. Antosiewicz, M. Kamińska, A. Wysmołek, A. Drabińska, Surface-enhanced Raman scattering in graphene deposited on Al Ga1-N/GaN axial heterostructure nanowires, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019)
 - [38] D.J. Vaughan, Graphite to Graphene: From a Mineral to an Advanced Technological Material, *Elements* 15 (2019)
 - [39] J.D. Bernal, The structure of graphite, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 106 (1924)
 - [40] P.R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947)
 - [41] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann, Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* 316 (1962)
 - [42] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental Review of Graphene, *ISRN Condens. Matter Phys.* 2012 (2012)
 - [43] F. Liu, P. Ming, J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Phys. Rev. B.* 76 (2007)
 - [44] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene

- sheets., *Science* 315 (2007)
- [45] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene., *Science* 321 (2008)
 - [46] W. Cai, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R.S. Ruoff, Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 10 (2010)
 - [47] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009)
 - [48] C. Gutsche, S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch: Carbon nanotubes, basic concepts and physical properties, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2004)
 - [49] M. Shur, AlGaIn/GaN plasmonic terahertz electronic devices, *J. Phys. Conf. Ser.* 486 (2014)
 - [50] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink, P.J. Kelly, Doping Graphene with Metal Contacts, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008)
 - [51] M.L. Ould NE, M. Boujnah, A. Benyoussef, A. El Kenz, Electronic and Electrical Conductivity of AB and AA-Stacked Bilayer Graphene with Tunable Layer Separation, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017)
 - [52] A. V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, F. Nori, Electronic properties of graphene-based bilayer systems, *Phys. Rep.* 648 (2016)
 - [53] T. Nakasuga, T. Hirahara, K. Horii, R. Ebisuoka, S. Tajima, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Yagi, Intrinsic resistance peaks in AB-stacked multilayer graphene with odd number of layers, *Phys. Rev. B.* 101 (2020)
 - [54] J. Wang, X. Mu, L. Wang, M. Sun, Properties and applications of new superlattice: twisted bilayer graphene, *Mater. Today Phys.* 9 (2019)
 - [55] J. Borysiuk, R. Božek, K. Grodecki, A. Wyszomolek, W. Strupiński, R. Stępniewski, J.M. Baranowski, Transmission electron microscopy investigations of epitaxial graphene on C-terminated 4H-SiC, *J. Appl. Phys.* 108 (2010)
 - [56] S. Song, Q. Chen, L. Jin, F. Sun, Great light absorption enhancement in a graphene photodetector integrated with a metamaterial perfect absorber, *Nanoscale* 5 (2013)
 - [57] Y. Cai, J. Zhu, Q.H. Liu, Tunable enhanced optical absorption of graphene using plasmonic perfect absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015)
 - [58] P.L. McEuen, M. Bockrath, D.H. Cobden, Y.-G. Yoon, S.G. Louie, Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999)
 - [59] S.T. Gill, J.H. Hinnefeld, S. Zhu, W.J. Swanson, T. Li, N. Mason, Mechanical Control of Graphene on Engineered Pyramidal Strain Arrays, *ACS Nano.* 9 (2015)
 - [60] G.J. Verbiest, S. Brinker, C. Stampfer, Uniformity of the pseudomagnetic field in strained graphene, *Phys. Rev. B.* 92 (2015)
 - [61] J. Vejpravova, B. Pacakova, M.S. Dresselhaus, J. Kong, M. Kalbac, Coexistence of Van Hove singularities and pseudomagnetic fields in modulated graphene bilayer, *Nanotechnology* 31 (2020)

- [62] W.-Y. He, Y. Su, M. Yang, L. He, Creating in-plane pseudomagnetic fields in excess of 1000 T by misoriented stacking in a graphene bilayer, *Phys. Rev. B.* 89 (2014)
- [63] H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya, Introducing Nonuniform Strain to Graphene Using Dielectric Nanopillars, *Appl. Phys. Express* 4 (2011)
- [64] C.-C. Hsu, M.L. Teague, J.-Q. Wang, N.-C. Yeh, Nanoscale strain engineering of giant pseudo-magnetic fields, valley polarization, and topological channels in graphene, *Sci. Adv.* 6 (2020)
- [65] Y. Zhang, M. Heiranian, B. Janicek, Z. Budrikis, S. Zapperi, P.Y. Huang, H.T. Johnson, N.R. Aluru, J.W. Lyding, N. Mason, Strain Modulation of Graphene by Nanoscale Substrate Curvatures: A Molecular View, *Nano Lett.* 18 (2018)
- [66] B. Pacakova, T. Verhagen, M. Bousa, U. Hübner, J. Vejpravova, M. Kalbac, O. Frank, Mastering the Wrinkling of Self-supported Graphene, *Sci. Rep.* 7 (2017)
- [67] Y. Wu, D. Zhai, C. Pan, B. Cheng, T. Taniguchi, K. Watanabe, N. Sandler, M. Bockrath, Quantum Wires and Waveguides Formed in Graphene by Strain, *Nano Lett.* 18 (2018)
- [68] M. Settnes, S.R. Power, M. Brandbyge, A.-P. Jauho, Graphene Nanobubbles as Valley Filters and Beam Splitters, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016)
- [69] Y. Shimazaki, M. Yamamoto, I. V. Borzenets, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tarucha, Generation and detection of pure valley current by electrically induced Berry curvature in bilayer graphene, *Nat. Phys.* 11 (2015)
- [70] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. Van Der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Impermeable atomic membranes from graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008)
- [71] G. Fan, H. Zhu, K. Wang, J. Wei, X. Li, Q. Shu, N. Guo, D. Wu, Graphene/silicon nanowire schottky junction for enhanced light harvesting, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011)
- [72] F. Schedin, A.K. Geim, S. V Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007)
- [73] P. Kaźmierczak, J. Binder, K. Boryczko, T. Ciuk, W. Strupiński, R. Stępniewski, A. Wyszomolek, Graphene Based Flow Sensors, *Acta Phys. Pol. A.* 126 (2014)
- [74] F. Schwierz, Graphene transistors., *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010)
- [75] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *Journal of Materiomics* 2 (2016)
- [76] S.J. Heerema, C. Dekker, Graphene nanodevices for DNA sequencing, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016)
- [77] L. Vicarelli, S.J. Heerema, C. Dekker, H.W. Zandbergen, Controlling Defects in Graphene for Optimizing the Electrical Properties of Graphene Nanodevices, *ACS Nano* 9 (2015)
- [78] S.T. Pantelides, Y. Puzyrev, L. Tsetseris, B. Wang, Defects and doping and their role in functionalizing graphene, *MRS Bull.* 37 (2012)

- [79] A. Drabińska, P. Kaźmierczak, R. Bożek, E. Karpierz, A. Wołoś, A. Wyszomółek, M. Kamińska, I. Pasternak, A. Krajewska, W. Strupiński, Electron scattering in graphene with adsorbed NaCl nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 117 (2015)
- [80] H. Xu, Y. Chen, J. Zhang, H. Zhang, Investigating the Mechanism of Hysteresis Effect in Graphene Electrical Field Device Fabricated on SiO₂ Substrates using Raman Spectroscopy, *Small* 8 (2012)
- [81] W.C. Johnson, J.B. Parson, M.C. Crew, Nitrogen Compounds of Gallium. III, *J. Phys. Chem.* 36 (1931)
- [82] S. Nakamura, M.R. Krames, History of Gallium–Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination, *Proc. IEEE* 101 (2013)
- [83] T. Wonglakhon, D. Zahn, Interaction potentials for modelling GaN precipitation and solid state polymorphism, *J. Phys. Condens. Matter.* 32 (2020)
- [84] V.L. Ene, D. Dinescu, I. Zai, N. Djourellov, B.S. Vasile, A.B. Serban, V. Leca, E. Andronescu, Study of Edge and Screw Dislocation Density in GaN/Al₂O₃ Heterostructure, *Materials* 12 (2019)
- [85] I. Yonenaga, Hardness of bulk single-crystal GaN and AlN, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 7 (2002)
- [86] H. Shibata, Y. Waseda, H. Ohta, K. Kiyomi, K. Shimoyama, K. Fujito, H. Nagaoka, Y. Kagamitani, R. Simura, T. Fukuda, High Thermal Conductivity of Gallium Nitride (GaN) Crystals Grown by HVPE Process, *Mater. Trans.* 48 (2007)
- [87] G.A. Slack, T.F. McNelly, Growth of high purity AlN crystals, *J. Cryst. Growth.* 34 (1976)
- [88] Z. Cheng, Y.R. Koh, A. Mamun, J. Shi, T. Bai, K. Huynh, L. Yates, Z. Liu, R. Li, E. Lee, M.E. Liao, Y. Wang, H.M. Yu, M. Kushimoto, T. Luo, M.S. Goorsky, P.E. Hopkins, H. Amano, A. Khan, S. Graham, Experimental observation of high intrinsic thermal conductivity of AlN, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020)
- [89] E.S. Hellman, The Polarity of GaN: a Critical Review, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3 (1998)
- [90] M. Sumiya, S. Fuke, Review of polarity determination and control of GaN, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 9 (2004)
- [91] S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D.F. Brown, N.A. Fichtenbaum, J.S. Speck, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, Recent progress in metal-organic chemical vapor deposition of (0001) N-polar group-III nitrides, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014)
- [92] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastman, Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002)
- [93] C. Persson, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja, B. Johansson, Effective electronic masses in wurtzite and zinc-blende GaN and AlN, *J. Cryst. Growth.* 231 (2001)
- [94] A.M. Witowski, K. Pakuła, J.M. Baranowski, M.L. Sadowski, P. Wyder, Electron effective mass in hexagonal GaN, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999)

- [95] M. Steube, K. Reimann, D. Fröhlich, S.J. Clarke, Free excitons with $n=2$ in bulk GaN, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997)
- [96] S. Poncé, D. Jena, F. Giustino, Hole mobility of strained GaN from first principles, *Phys. Rev. B.* 100 (2019)
- [97] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, T. Jimbo, Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997)
- [98] N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, L. Lu, L. Largeau, O. Maugain, L. Travers, J.C. Harmand, F. Glas, E. Lefeuvre, M. Tchernycheva, N. Gogneau, Piezo-generator integrating a vertical array of GaN nanowires, *Nanotechnology* 27 (2016)
- [99] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, InGa_N-based multi-quantum-well-structure laser diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996)
- [100] Z. Fan, An Analysis of GaN-based Ultraviolet Photodetector, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 738 (2020)
- [101] C.J. Eiting, P. a. Grudowski, R.D. Dupuis, P- and N-type doping of GaN and AlGa_N epitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Electron. Mater.* 27 (1998)
- [102] M. Asif Khan, A. Bhattarai, J.N. Kuznia, D.T. Olson, High electron mobility transistor based on a GaN-Al_xGa_{1-x}N heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993)
- [103] J.-T. Chen, I. Persson, D. Nilsson, C.-W. Hsu, J. Palisaitis, U. Forsberg, P.O.Å. Persson, E. Janzén, Room-temperature mobility above 2200 cm²/V·s of two-dimensional electron gas in a sharp-interface AlGa_N/GaN heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015)
- [104] Y. Dora, A. Chakraborty, L. McCarthy, S. Keller, S.P. Denbaars, U.K. Mishra, High Breakdown Voltage Achieved on AlGa_N/GaN HEMTs With Integrated Slant Field Plates, *IEEE Electron Device Lett.* 27 (2006)
- [105] S.A. Kukushkin, A. V. Osipov, V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin, K.A. Tcarik, Substrates for epitaxy of gallium nitride: New materials and techniques, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 17 (2008)
- [106] F. Roccaforte, M. Leszczynski, Introduction to Gallium Nitride Properties and Applications, in: *Nitride Semicond. Technol.*, Wiley (2020)
- [107] S. Dang, C. Li, T. Li, W. Jia, P. Han, B. Xu, Light-extraction enhancement and directional emission control of GaN-based LED with transmission grating, *Optik* 125 (2014)
- [108] D.-W. Jeon, W.M. Choi, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, L.-W. Jang, I.-H. Lee, Nanopillar InGa_N/GaN light emitting diodes integrated with homogeneous multilayer graphene electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011)
- [109] T.R. Kuykendall, A.M. Schwartzberg, S. Aloni, Gallium Nitride Nanowires and Heterostructures: Toward Color-Tunable and White-Light Sources, *Adv. Mater.* 27 (2015)
- [110] Tevye Kuykendall, Peter Pauzauskie, Sangkwon Lee, Yanfeng Zhang, Joshua

- Goldberger, Peidong Yang, Metalorganic Chemical Vapor Deposition Route to GaN Nanowires with Triangular Cross Sections, *Nano Lett.* 3 (2003)
- [111] A. Wierzbicka, Z.R. Zytkeiwicz, S. Kret, J. Borysiuk, P. Dluzewski, M. Sobanska, K. Klosek, A. Reszka, G. Tchutchulashvili, A. Cabaj, E. Lusakowska, Influence of substrate nitridation temperature on epitaxial alignment of GaN nanowires to Si(111) substrate., *Nanotechnology* 24 (2013)
- [112] G. Suo, S. Jiang, J. Zhang, J. Li, M. He, Synthetic Strategies and Applications of GaN Nanowires, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014 (2014)
- [113] M. Sobanska, K.P. Korona, Z.R. Zytkeiwicz, K. Klosek, G. Tchutchulashvili, Kinetics of self-induced nucleation and optical properties of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on amorphous AlxOy, *J. Appl. Phys.* 118 (2015)
- [114] M. Sobanska, N. Garro, K. Klosek, A. Cros, Z.R. Zytkeiwicz, Influence of Si Substrate Preparation Procedure on Polarity of Self-Assembled GaN Nanowires on Si(111): Kelvin Probe Force Microscopy Studies, *Electronics* 9 (2020)
- [115] H. Kim, Y. Cho, H. Lee, S. Il Kim, S.R. Ryu, D.Y. Kim, T.W. Kang, K.S. Chung, High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride / Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays, *Nano Lett.* 4 (2004)
- [116] Q.N. Abdullah, F.K. Yam, J.J. Hassan, C.W. Chin, Z. Hassan, M. Bououdina, High performance room temperature GaN-nanowires hydrogen gas sensor fabricated by chemical vapor deposition (CVD) technique, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013)
- [117] M. Sobanska, K. Klosek, Z.R. Zytkeiwicz, J. Borysiuk, B.S. Witkowski, E. Lusakowska, A. Reszka, R. Jakiela, MBE growth of GaN nanowires on Si(111) substrates for gas sensor applications, *Proc. 14th Int. Meet. Chem. Sensors* 312 (2012)
- [118] A.M. Schwartzberg, S. Aloni, T. Kuykendall, P.J. Schuck, J.J. Urban, Optical cavity characterization in nanowires via self-generated broad-band emission., *Opt. Express* 19 (2011)
- [119] Y. Liu, P. Sun, X. Meng, A GaN nanowire-based photodetector with ag nanowires as transparent electrodes, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 28 (2015)
- [120] A. Di Bartolomeo, Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction, *Phys. Rep.* 606 (2016)
- [121] J. Sun, M.T. Cole, S.A. Ahmad, O. Backe, T. Ive, M. Löffler, N. Lindvall, E. Olsson, K.B.K. Teo, J. Liu, A. Larsson, A. Yurgens, Å. Haglund, Direct Chemical Vapor Deposition of Large-Area Carbon Thin Films on Gallium Nitride for Transparent Electrodes: A First Attempt, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 25 (2012)
- [122] Y.S. Kim, K. Joo, S.-K. Jerng, J.H. Lee, D. Moon, J. Kim, E. Yoon, S.-H. Chun, Direct Integration of Polycrystalline Graphene into Light Emitting Diodes by Plasma-Assisted Metal-Catalyst-Free Synthesis, *ACS Nano* 8 (2014)
- [123] J. Mischke, J. Pennings, E. Weisenseel, P. Kerger, M. Rohwerder, W. Mertin, G. Bacher, Direct growth of graphene on GaN via plasma-enhanced chemical vapor deposition under N₂ atmosphere, *2D Mater.* 7 (2020)
- [124] M.A. Mastro, O.M. Kryliouk, T.J. Anderson, A. Davydov, A. Shapiro, Influence of polarity on GaN thermal stability, *J. Cryst. Growth* 274 (2005)

- [125] T. Ciuk, I. Pasternak, A. Krajewska, J. Sobieski, P. Caban, J. Szmidt, W. Strupinski, Properties of Chemical Vapor Deposition Graphene Transferred by High-Speed Electrochemical Delamination, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013)
- [126] H. Zhong, Z. Liu, J. Wang, A. Pan, G. Xu, K. Xu, Measuring the local mobility of graphene on semiconductors, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018)
- [127] H. Zhong, K. Xu, Z. Liu, G. Xu, L. Shi, Y. Fan, J. Wang, G. Ren, H. Yang, Charge transport mechanisms of graphene/semiconductor Schottky barriers: A theoretical and experimental study, *J. Appl. Phys.* 115 (2014)
- [128] A.P. Herman, L. Janicki, H.S. Stokowski, M. Rudzinski, E. Rozbiegala, M. Sobanska, Z.R. Zytkeiwicz, R. Kudrawiec, Determination of Fermi Level Position at the Graphene/GaN Interface Using Electromodulation Spectroscopy, *Adv. Mater. Interfaces* 7 (2020)
- [129] A. Di Bartolomeo, F. Giubileo, F. Romeo, P. Sabatino, G. Carapella, L. Iemmo, T. Schroeder, G. Lupina, Graphene field effect transistors with niobium contacts and asymmetric transfer characteristics, *Nanotechnology* 26 (2015)
- [130] M. Hassanpour Amiri, J. Heidler, A. Hasnain, S. Anwar, H. Lu, K. Müllen, K. Asadi, Doping free transfer of graphene using aqueous ammonia flow, *RSC Adv.* 10 (2020)
- [131] S. Kim, T.H. Seo, M.J. Kim, K.M. Song, E.-K. Suh, H. Kim, Graphene-GaN Schottky diodes, *Nano Res.* 8 (2015)
- [132] A. Di Bartolomeo, F. Giubileo, G. Luongo, L. Iemmo, N. Martucciello, G. Niu, M. Fraschke, O. Skibitzki, T. Schroeder, G. Lupina, Tunable Schottky barrier and high responsivity in graphene/Si-nanotip optoelectronic device, *2D Mater.* 4 (2016)
- [133] N.M. Yitzhak, O. Girshevitz, Y. Fleger, A. Haran, S. Katz, A. Butenko, M. Kaveh, I. Shlimak, Analysis of fluctuations in the Raman spectra of suspended and supported graphene films, *Appl. Surf. Sci.* 536 (2021)
- [134] B. Deng, J. Wu, S. Zhang, Y. Qi, L. Zheng, H. Yang, J. Tang, L. Tong, J. Zhang, Z. Liu, H. Peng, Anisotropic Strain Relaxation of Graphene by Corrugation on Copper Crystal Surfaces, *Small.* 14 (2018)
- [135] S. Zhu, Y. Huang, N.N. Klimov, D.B. Newell, N.B. Zhitenev, J.A. Strosio, S.D. Solares, T. Li, Pseudomagnetic fields in a locally strained graphene drumhead, *Phys. Rev. B.* 90 (2014)
- [136] J. Kierdaszuk, P. Kaźmierczak, J. Grzonka, A. Krajewska, A. Przewłoka, W. Kaszub, Z.R. Zytkeiwicz, M. Sobanska, M. Kamińska, A. Wysmołek, A. Drabińska, Properties of graphene deposited on GaN nanowires: influence of nanowire roughness, self-induced nanogating and defects, *Beilstein J. Nanotechnol.* 12 (2021)
- [137] D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, J. Popp, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends, *Anal. Bioanal. Chem.* 403 (2012)
- [138] H. Bae, H. Rho, J.W. Min, Y.T. Lee, S.H. Lee, K. Fujii, H.J. Lee, J.S. Ha, Improvement of efficiency in graphene/gallium nitride nanowire on Silicon photoelectrode for overall water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017)
- [139] A. Reszka, A. Wierzbička, K. Sobczak, U. Jahn, U. Zeimer, A. V. Kuchuk, A. Pieniążek,

- M. Sobanska, K. Klosek, Z.R. Zytewicz, B.J. Kowalski, An influence of the local strain on cathodoluminescence of GaN/Al_xGa_{1-x}N nanowire structures, *J. Appl. Phys.* 120 (2016)
- [140] K.K. Sabelfeld, V.M. Kaganer, F. Limbach, P. Dogan, O. Brandt, L. Geelhaar, H. Riechert, Height self-equilibration during the growth of dense nanowire ensembles: Order emerging from disorder, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013)
- [141] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN, *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969)
- [142] M. Conroy, V.Z. Zubialevich, H. Li, N. Petkov, J.D. Holmes, P.J. Parbrook, Epitaxial lateral overgrowth of AlN on self-assembled patterned nanorods, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015)
- [143] V.Z. Zubialevich, P. Pampili, M. McLaren, M. Arredondo-Arechavala, G. Sabui, Z.J. Shen, P.J. Parbrook, Dense GaN nanocolumn arrays by hybrid top-down-regrow approach using nanosphere lithography, 2018 IEEE 18th Int. Conf. Nanotechnol., IEEE (2018)
- [144] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968)
- [145] J.R. Oh, J.H. Moon, S. Yoon, C.R. Park, Y.R. Do, Fabrication of wafer-scale polystyrene photonic crystal multilayers via the layer-by-layer scooping transfer technique, *J. Mater. Chem.* 21 (2011)
- [146] J. Kierdaszuk, E. Rozbiegała, K. Piętak, S. Złotnik, A. Przewłoka, A. Krajewska, W. Kaszub, M. Kamińska, A. Wyszomółek, J. Binder, A. Drabińska, Highly effective gating of graphene on GaN, *Appl. Surf. Sci.* 560 (2021)
- [147] A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, Properties of metal-insulator transition and electron spin relaxation in GaN:Si, *Phys. Rev. B* 83 (2011)
- [148] V.A. Antohe, A. Radu, M. Mátéfi-Tempfli, A. Attout, S. Yunus, P. Bertrand, C.A. Duțu, A. Vlad, S. Melinte, S. Mátéfi-Tempfli, L. Piraux, Nanowire-templated microelectrodes for high-sensitivity pH detection, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009)
- [149] I. Pasternak, A. Krajewska, K. Grodecki, I. Jozwik-Biała, K. Sobczak, W. Strupinski, Graphene films transfer using marker-frame method, *AIP Adv.* 4 (2014)
- [150] M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, *Zeitschrift Für Tech. Phys.* 16 (1935)
- [151] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* 346 (1913)
- [152] I. Filiński, Modulation of Light Reflected from Germanium by Injected Current Carriers, *Phys. Rev.* 107 (1957)
- [153] W. Franz, Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante, *Zeitschrift Für Naturforsch. A* 13 (1958)
- [154] L.V. Keldysh, The Effect of a Strong Electric Field on the Optical Properties of Insulating Crystals, *J. Exp. Theor. Phys.* 7 (1958)

- [155] D.E. Aspnes, Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance, *Surf. Sci.* 37 (1973)
- [156] D.E. Aspnes, Band nonparabolicities, broadening, and internal field distributions: The spectroscopy of Franz-Keldysh oscillations, *Phys. Rev. B.* 10 (1974)
- [157] H. Shen, F.H. Pollak, Generalized Franz-Keldysh theory of electromodulation, *Phys. Rev. B.* 42 (1990)
- [158] F.H. Pollak, O.J. Glembocki, *Modulation Spectroscopy Of Semiconductor Microstructures: An Overview*, SPIE (1988)
- [159] A. Drabińska, Photo- and Electroreflectance Spectroscopy of Low-Dimensional III-Nitride Structures, *Acta Phys. Pol. A.* 104 (2003)
- [160] K.P. Korona, A. Drabińska, P. Caban, W. Strupiński, Tunable GaN/AlGa_N ultraviolet detectors with built-in electric field, *J. Appl. Phys.* 105 (2009)
- [161] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986)
- [162] A.E. Curtin, M.S. Fuhrer, J.L. Tedesco, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, D.K. Gaskill, Kelvin probe microscopy and electronic transport in graphene on SiC(0001) in the minimum conductivity regime, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011)
- [163] D.-M. Kaimaki, B.E. Smith, C. Durkan, On the use of nanomechanical atomic force microscopy to characterise oil-exposed surfaces, *RSC Adv.* 8 (2018)
- [164] B. Cappella, G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surf. Sci. Rep.* 34 (1999)
- [165] R. García, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002)
- [166] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982)
- [167] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, Surface Electronic Structure of Si (111)-(7×7) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986)
- [168] C. Rettori, D. Davidov, I. Belaish, I. Felner, Magnetism and critical fields in the high- T_c superconductors YBa₂Cu₃O_{7-x}S_x (x=0, 1): An ESR Study, *Phys. Rev. B.* 36 (1987)
- [169] A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T. V Tisnek, Use of magnetosensitive microwave absorption in a search for new superconducting phases, *Supercond. Sci. Technol.* 8 (1995)
- [170] A. Wolos, W. Jantsch, K. Dybko, Z. Wilamowski, C. Skierbiszewski, Plasmon-cyclotron resonance in two-dimensional electron gas confined at the GaN/Al_xGa_{1-x}N interface, *Phys. Rev. B.* 76 (2007)
- [171] A. Drabińska, A. Wołoś, M. Kamińska, W. Strupinski, J.M. Baranowski, Contactless microwave studies of weak localization in epitaxial graphene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012)
- [172] K. Kechedzhi, E. McCann, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B.L. Altshuler, Weak localization in monolayer and bilayer graphene, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 148 (2007)
- [173] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, D.E. Khmelnitsky, Effects of electron-electron collisions

- with small energy transfers on quantum localisation, *J. Phys. C Solid State Phys.* 15 (1982)
- [174] B.N. Narozhny, G. Zala, I.L. Aleiner, Interaction corrections at intermediate temperatures: Dephasing time, *Phys. Rev. B.* 65 (2002)
 - [175] A. Drabińska, M. Kamińska, A. Wołoś, W. Strupinski, A. Wysmołek, W. Bardyszewski, R. Bożek, J.M. Baranowski, Enhancement of elastic and inelastic scattering lengths in quasi-free-standing graphene measured with contactless microwave spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 88 (2013)
 - [176] L. Meng, Z.-D. Chu, Y. Zhang, J.-Y. Yang, R.-F. Dou, J.-C. Nie, L. He, Enhanced intervalley scattering of twisted bilayer graphene by periodic *AB* stacked atoms, *Phys. Rev. B.* 85 (2012)
 - [177] M.Z. Iqbal, Ö. Kelekçi, M.W. Iqbal, X. Jin, C. Hwang, J. Eom, Enhanced intervalley scattering in artificially stacked double-layer graphene, *New J. Phys.* 16 (2014)
 - [178] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften* 11 (1923)
 - [179] D.J. Gardiner, P.R. Graves, H.J. Bowley, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag (1989)
 - [180] G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, *Handb. Der Radiol.* 6 (1934)
 - [181] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006)
 - [182] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene., *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013)
 - [183] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej* (1998)
 - [184] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene., *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015)
 - [185] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012)
 - [186] D.G. Malard L M Pimenta M A, D.M. S, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009)
 - [187] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007)
 - [188] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, *Phys. Rev. B.* 76 (2007)
 - [189] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J.S. Choi, B.H. Park, Y.H. Cha, Y.D. Kim, H. Cheong, Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si, *Phys. Rev. B.* 80 (2009)
 - [190] A. Mahigir, T.-W. Chang, A. Behnam, G.L. Liu, M.R. Gartia, G. Veronis, Plasmonic nanohole array for enhancing the SERS signal of a single layer of graphene in water, *Sci. Rep.* 7 (2017)

- [191] P. Wang, D. Zhang, L. Li, Z. Li, L. Zhang, Y. Fang, Reversible Defect in Graphene Investigated by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *Plasmonics* 7 (2012)
- [192] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009)
- [193] J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.* 3 (2012)
- [194] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K.S. Novoselov, C. Galiotis, Compression behavior of single-layer graphenes, *ACS Nano.* 4 (2010)
- [195] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor., *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008)
- [196] D. Basko, S. Piscanec, A. Ferrari, Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene, *Phys. Rev. B.* 80 (2009)
- [197] J.M. Urban, P. Dąbrowski, J. Binder, M. Kopciuszynski, A. Wysmołek, Z. Klusek, M. Jałochowski, W. Strupiński, J.M. Baranowski, Nitrogen doping of chemical vapor deposition grown graphene on 4H-SiC (0001), *J. Appl. Phys.* 115 (2014)
- [198] R. Fates, H. Bouridah, J.-P. Raskin, Probing carrier concentration in gated single, bi- and tri-layer CVD graphene using Raman spectroscopy, *Carbon* 149 (2019)
- [199] F. Tuinstra, L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970)
- [200] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011)
- [201] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. a. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. a. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006)
- [202] P. Venezuela, M. Lazzeri, F. Mauri, Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011)
- [203] S. Hang, Z. Moktadir, H. Mizuta, Raman Study of Damage Extent in Graphene Nanostructures Carved by High Energy Helium Ion Beam, *Carbon* 72 (2014)
- [204] L.M. Malard, J. Nilsson, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, A.H. Castro Neto, M.A. Pimenta, Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering, *Phys. Rev. B.* 76 (2007)
- [205] C. Cong, T. Yu, Evolution of Raman G and G' (2D) modes in folded graphene layers, *Phys. Rev. B.* 89 (2014)
- [206] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene, *Nano Lett.* 7 (2007)

- [207] A. Luican, G. Li, A. Reina, J. Kong, R.R. Nair, K.S. Novoselov, A.K. Geim, E.Y. Andrei, Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011)
- [208] V. Carozo, C.M. Almeida, E.H.M. Ferreira, L.G. Cançado, C.A. Achete, A. Jorio, Raman Signature of Graphene Superlattices, *Nano Lett.* 11 (2011)
- [209] K. Kim, S. Coh, L.Z. Tan, W. Regan, J.M. Yuk, E. Chatterjee, M.F. Crommie, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012)
- [210] J.B. Renucci, R.N. Tyte, M. Cardona, Resonant Raman scattering in silicon, *Phys. Rev. B.* 11 (1975)
- [211] J. Kierdaszuk, P. Dąbrowski, M. Rogala, P. Krukowski, A. Przewłoka, A. Krajewska, W. Kaszub, M. Sobanska, Z.R. Zytkeiwicz, V.Z. Zubialevich, P.J. Kowalczyk, A. Wysmolek, J. Binder, A. Drabińska, Strain control in graphene on GaN nanowires: towards pseudomagnetic field engineering, *Carbon* 186 (2022)
- [212] K. Gajewski, S. Goniszewski, A. Szumska, M. Moczala, P. Kunicki, J. Gallop, N. Klein, L. Hao, T. Gotszalk, Raman Spectroscopy and Kelvin Probe Force Microscopy characteristics of the CVD suspended graphene, *Diam. Relat. Mater.* 64 (2016)
- [213] X. Hong, D. Wang, Y. Li, Kinked gold nanowires and their SPR/SERS properties, *Chem. Commun.* 47 (2011)
- [214] Y. Ou, X. Wang, K. Lai, Y. Huang, B.A. Rasco, Y. Fan, Gold Nanorods as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates for Rapid and Sensitive Analysis of Allura Red and Sunset Yellow in Beverages, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018)
- [215] I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, C. Langhammer, Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms, *ACS Nano* 5 (2011)
- [216] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V.G. Kravets, A.K. Geim, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.C. Ferrari, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene, *ACS Nano* 4 (2010)
- [217] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M.I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation, *Nat. Phys.* 11 (2014)
- [218] I. Wlasny, P. Dabrowski, M. Rogala, P.J. Kowalczyk, I. Pasternak, W. Strupinski, J.M. Baranowski, Z. Klusek, Role of graphene defects in corrosion of graphene-coated Cu(111) surface, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013)
- [219] S. Assa Aravindh, I.S. Roqan, Defect-impurity complex induced long-range ferromagnetism in GaN nanowires, *Mater. Res. Express* 2 (2015)
- [220] L. Meng, W.-Y. He, H. Zheng, M. Liu, H. Yan, W. Yan, Z.-D. Chu, K. Bai, R.-F. Dou, Y. Zhang, Z. Liu, J.-C. Nie, L. He, Strain-induced one-dimensional Landau level quantization in corrugated graphene, *Phys. Rev. B.* 87 (2013)
- [221] J. Mao, S.P. Milovanović, M. Anđelković, X. Lai, Y. Cao, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Covaci, F.M. Peeters, A.K. Geim, Y. Jiang, E.Y. Andrei, Evidence of flat bands and

- correlated states in buckled graphene superlattices, *Nature* 584 (2020)
- [222] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices, *Nature* 556 (2018)
 - [223] P.A. Drózdź, K.P. Korona, M. Sarzyński, R. Czernecki, C. Skierbiszewski, G. Muzioł, T. Suski, A Model of Radiative Recombination in (In,Al,Ga)N/GaN Structures with Significant Potential Fluctuations, *Acta Phys. Pol. A.* 130 (2016)
 - [224] E. McCann, V.I. Fal'ko, $z \rightarrow -z$ Symmetry of Spin-Orbit Coupling and Weak Localization in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012)
 - [225] A.A. Kozikov, D.W. Horsell, E. McCann, V.I. Fal'ko, Evidence for spin memory in the electron phase coherence in graphene, *Phys. Rev. B.* 86 (2012)
 - [226] A. Laitinen, M. Kumar, P.J. Hakonen, Weak antilocalization of composite fermions in graphene, *Phys. Rev. B.* 97 (2018)
 - [227] M.S.S. Michael E. Levinshtein, Sergey L. Rumyantsev, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe, Wiley (2001)
 - [228] X. Zhang, K. Makles, L. Colombier, D. Metten, H. Majjad, P. Verlot, S. Berciaud, Dynamically-enhanced strain in atomically thin resonators, *Nat. Commun.* 11 (2020)
 - [229] D. Metten, G. Froehlicher, S. Berciaud, Monitoring electrostatically-induced deflection, strain and doping in suspended graphene using Raman spectroscopy, *2D Mater.* 4 (2016)
 - [230] W.A.T.S. Ang P K Chen W, L.K. P, Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008)
 - [231] J. Binder, J.M. Urban, R. Stepniewski, W. Strupinski, A. Wyszomolek, In situ Raman spectroscopy of the graphene/water interface of a solution-gated field-effect transistor: electron–phonon coupling and spectroelectrochemistry, *Nanotechnology* 27 (2016)
 - [232] J. Yan, E.A. Henriksen, P. Kim, A. Pinczuk, Observation of Anomalous Phonon Softening in Bilayer Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008)
 - [233] N.J. Lee, J.W. Yoo, Y.J. Choi, C.J. Kang, D.Y. Jeon, D.C. Kim, S. Seo, H.J. Chung, The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009)
 - [234] D. Cattiaux, S. Kumar, X. Zhou, A. Fefferman, E. Collin, Geometrical nonlinearity of circular plates and membranes: An alternative method, *J. Appl. Phys.* 128 (2020)