



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

CVD GRAFENOVÝ SENSOR RELATIVNÍ VLHKOSTI MĚŘENÝ V ATMOSFÉRICKÝCH PODMÍNKÁCH A PODMÍNKÁCH VAKUA

CVD GRAPHENE SENSOR OF RELATIVE HUMIDITY MEASURED IN AMBIENT AND HIGH VACUUM
CONDITIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Urbiš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Jakub Urbiš
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Miroslav Bartošik, Ph.D.
Akademický rok:	2016/17

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

CVD grafenový sensor relativní vlhkosti měřený v atmosférických podmínkách a podmínkách vakua

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen, monovrstva atomů uhlíku uspořádaná do hexagonální mřížky, se jeví být ideálním kandidátem pro výrobu senzorů. Je to dáno jeho vysokou citlivostí (odezvou resistivity) na adsorpci molekul různých plynů, jejíž příčinou je skutečnost, že každý atom uhlíku je zároveň atomem povrchu a může přímo interagovat s adsorbujícími molekulami. Výhodou je také jeho biokompatibilita související s detekcí organických a biologických látek, která je často prováděna v atmosférických podmínkách. Z tohoto důvodu je velmi zajímavých tématem chování grafenového senzoru při různých relativních vlhkostech a to především za přítomnosti, či bez přítomnosti dalších atmosférických molekul, například dusíku a kyslíku. Hlavním úkolem této bakalářské práce je měřit transportní odezvu grafenového senzoru na odlišnou relativní vlhkost v atmosférické komoře a komoře umožňující dosažení vakua. Současně je studována také změna odezvy grafenového senzoru v závislosti na modifikaci grafenu prostřednictvím iontového bombardování a depozici atomů gallia.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte rešerši uvedené problematiky.
2. Provedte montáž environmentální komory.
3. Provedte měření odezvy grafenového senzoru v atmosférických podmínkách a podmínkách vakua.
4. Provedte měření odezvy grafenu modifikovaného:
 - a. pomocí iontového svazku,
 - b. pomocí depozice atomů Ga.
5. Diskutujte závěry z měření.

Seznam doporučené literatury:

Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nature materials* 2007, 6 (9), 652–655.

Dan, Y.; Lu, Y.; Kybert, N. J.; Luo, Z.; Johnson, A. T. C. Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors. *Nano letters* 2009, 9 (4), 1472–1475.

Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature materials* 2007, 6 (3), 183–191.

Castro Neto, A. H.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics* 2009, 81 (1), 109–162.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá využitím grafenu jako sensoru plynu a vlivem hradlového napětí na změnu citlivosti sensoru. V první části jsou shrnuty poznatky, týkající se grafenu jako sensoru vodíku, kyslíku a vody. Experimentální část byla věnována měření a porovnání změny odporu v závislosti na okolní vlhkosti a to pro čistý grafen, grafen modifikovaný ionty Ar^+ a grafen s nanesenou vrstvou Ga. Další experiment se zabýval rychlostí ustalování odporu grafenu poté co bylo na hradlo připojeno napětí. Poslední část se zabývá úpravou environmentální komory.

Abstract

This bachelor thesis deals with the utilization of graphene as a gas sensor and the effect of gate voltage on sensor sensitivity change. The first part summarizes knowledge about graphene as a sensor of hydrogen, oxygen and water. The experimental part was devoted to measuring and comparing resistance variation in dependence on ambient humidity for pure graphene, graphene-modified by Ar^+ ions and Ga-coated graphene. Another experiment dealt with the rate at which the resistance of graphene was stabilized after an application of gate voltage. The last part deals with the environmental chamber.

Klíčová slova

grafen, grafenový sensor, vodík, kyslík, relativní vlhkost

Keywords

graphene, graphene sensor, hydrogen, oxygen, relative humidity

URBIŠ, J. CVD grafenový sensor relativní vlhkosti měřený v atmosférických podmínkách a podmínkách vakua. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 42 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma CVD grafenový sensor relativní vlhkosti měřený v atmosférických podmínkách a podmínkách vakua jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce.

V Brně dne 12. května 2017

.....
Jakub Urbiš

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za odborné a trpělivé vedení mé bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Jakubovi Piastkovi, za přípravu vzorků, asistenci se zapojováním a ovládáním měřicí aparatury a tu další spoustu věcí, se kterou pomáhal. Dále děkuji Ing. Pavlu Procházkovi za přípravu grafenových vrstev. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za podporu nejen při studiu.

Obsah

Úvod	1
1 Grafen	3
1.1 Uhlík	3
1.2 Struktura grafenu a její vlastnosti	4
1.3 Elektrické vlastnosti	4
1.3.1 Vliv dopování a defektů	5
1.3.2 Vliv polem řízeného transistoru	6
1.3.3 Řízené dopování grafenu pomocí hradlového napětí V_g a určení polohy Diracova bodu	7
1.4 Grafen jako sensor plynu	8
1.5 Výroba grafenu	9
1.5.1 Mechanická exfoliace	9
1.5.2 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	10
2 Rešerše	13
2.1 Seznámení s veličinami	13
2.2 Sensory vodíku	13
2.3 Sensory kyslíku	17
2.4 Sensory vlhkosti	18
3 Experimentální práce	21
3.1 Provedení experimentu	21
3.1.1 Měření odporu	21
3.1.2 Regulace vlhkosti	21
3.2 Výsledky experimentů	22
3.2.1 Modifikace iontovým svazkem	28
3.2.2 Depozice atomů Ga	30
3.3 Montáž environmentální komory	34
3.3.1 Zjištěné nedostatky	35

Závěr	37
Seznam použitých zdrojů	38

Úvod

O grafenu, monovrstvě uhlíku se mluví jako o materiálu budoucnosti. Díky jeho výborným elektrickým vlastnostem se předpokládá široké využití zejména v elektrotechnice. Má i ideální vlastnosti pro sensor plynu. Vzhledem k tomu, že každý uhlíkový atom grafenu, je zároveň povrchovým atomem, jenž citlivě reaguje na jiné naadsorbované atomy a molekuly, je grafen vhodný pro použití v senzorech plynů, ale i dalších chemických látek. Schedin et al. [32] ukázali, že je schopen reagovat i na přítomnost jediné molekuly.

Cílem této práce je měřit transportní odezvu grafenového senzoru na odlišnou relativní vlhkost v atmosférické komoře a komoře umožňující dosažení vakua. Současně je studována také změna odezvy grafenového senzoru v závislosti na modifikaci grafenu prostřednictvím iontového bombardování a depozici atomů gallia.

V první části práce je rozebrána výroba grafenu, vlastnosti grafenu a vysvětleny principy, na kterých funguje jeho využití v senzorech plynů. Dále byla provedena rešerše současných poznatků o využití grafenu jako senzoru vodíku, kyslíku a vody. Pozornost byla věnována především způsobu výroby, konstrukčnímu řešení vzorku, velikosti a rychlosti reakce na působení měřeného plynu.

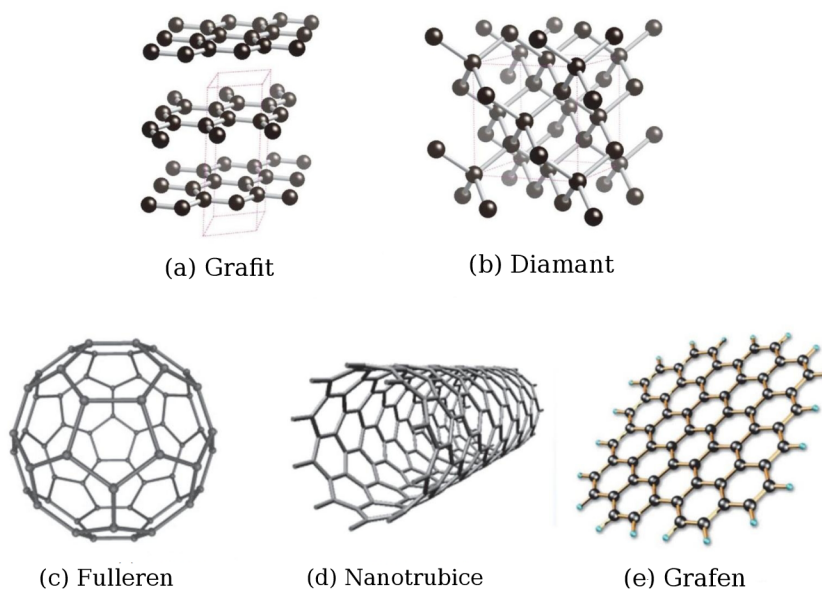
Praktická část je věnována porovnání změny elektrických vlastností grafenu vlivem odlišné relativní vlhkosti pro čistý grafen, grafen bombardovaný ionty Ar^+ a grafen s vrstvou gallia. Zkoumán byl především jev ustalování odporu vzorku po přivedení hradlového napětí. Tento jev byl zkoumán v podmínkách odlišné relativní vlhkosti, v podmínkách vakua a také byl zkoumán vliv dusíku na toto ustalování.

Poslední část je věnována úpravě environmentální komory pro využití na mikroskopu atomárních sil NT-MDT NTEGRA prima.

1. Grafen

1.1 Uhlík

Uhlík je jedním z nejrozšířenějších prvků na zemi. V přírodě se vyskytuje v různých formách jako například grafit nebo diamant. Je jedním ze základních prvků všeho živého a jeho sloučeninami se zabývá téměř celá organická chemie. Každý atom uhlíku obsahuje šest elektronů, s obsazením orbitalů $1s^2$, $2s^2$ a $2p^2$. Velice často dochází k přeskočení elektronu z orbitalu $2s$ do orbitalu $2p$, čímž vznikne uhlík s elektronovým obsazením $1s^2$, $2s^1$, $2p^3$. Uhlík v tomto stavu je čtyřvazný a nazývá se hybridizovaný. V závislosti na hybridizaci uhlík tvoří různé alotropy. V hybridizaci sp tvoří dlouhé řetězce, zatímco v sp^2 vytváří ploché struktury. Nejznámější takovou strukturou je běžně používaný grafit (obr. 1.1.(a)), kde jsou k sobě jednotlivé krystalové roviny přitahovány van der Waalsovými silami. Třetí možná hybridizace je sp^3 , jež tvoří diamant (obr. 1.1.(b)), ve kterém jsou atomy uspořádány do tetraedrické mřížky.



Obrázek 1.1: Uspořádání atomů uhlíku v a) grafitu, b) diamantu, c) fullerenu, d) nanotrubiici a e) grafenu. Převzato a upraveno z [45].

Tyto uhlíkové struktury jsou lidstvu známé již několik set let. V posledních letech se ovšem podařilo vyrobit nové formy uspořádání. Jednou z nich jsou v roce 1985 objevené fullereny

(obr. 1.1(c)), což jsou 0D krystalové struktury tvořené zhruba ze 60 atomů uspořádaných do tvaru „kopacího míče“. Další zajímavou strukturou jsou nanotrubičky (obr. 1.1(d)) objevené roku 1991. Poslední uhlíkový boom způsobil v roce 2004 grafen, monovrstva atomů uhlíku (viz obr. 1.1(e)), u kterého se do té doby předpokládalo, že nemůže existovat v důsledku teplotních fluktuací. [26, 21]

1.2 Struktura grafenu a její vlastnosti

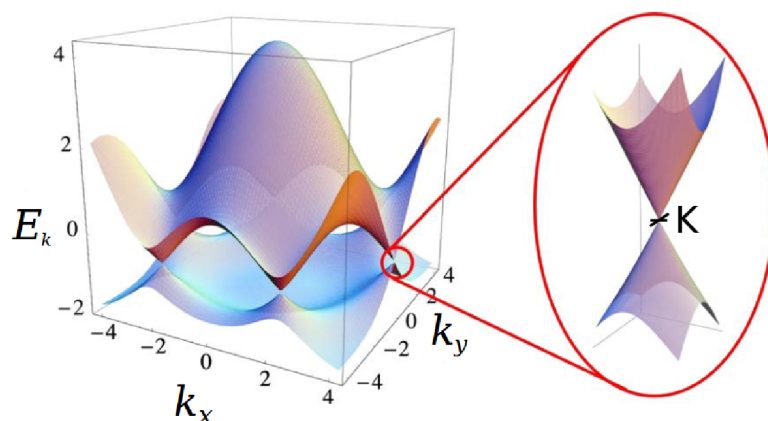
Monovrstva atomů uhlíku nazývaná grafen byla vyrobena metodou mechanické exfoliace v roce 2004 Novoselovem a Geimem [27], kteří za tento objev obdrželi Nobelovu cenu za fyziku roku 2010. Typický grafen je dvourozměrná struktura o tloušťce jednoho atomu, ve které jsou atomy uhlíku v sp^2 hybridizaci uspořádány do hexagonální mřížky (viz obrázek 1.1(e)) Uspořádání struktury grafenu způsobuje hybridizace sp^2 mezi jedním orbitalem s a dvěma orbitaly p . Mezi atomy uhlíku vzdálenými od sebe $1,42 \text{ \AA}$ vzniká σ vazba, zodpovědná za pevnost mřížky. Tato vazba způsobuje vysokou pevnost i ve všech dalších alotropech uhlíku. Orbital p , který je kolmý na rovinu struktury, se váže kovalentní vazbou se sousedními uhlíkovými atomy a tvoří π vazbu, díky které má grafen výborné elektrické vlastnosti.

Díky jeho unikátní molekulární struktuře má mnoho výborných vlastností. Jednou z nich je obrovská pevnost, s pevností v tahu okolo 130 GPa a s modulem pružnosti zhruba 1.1 TPa je přibližně 5 krát pevnější než ocel, což z něj dělá nejpevnější známý materiál [20].

1.3 Elektrické vlastnosti

Elektrickými vlastnostmi grafenu se zabýval již v roce 1946 P. Wallace ve své práci *The Band Theory of Graphite* [38]. Využil tehdy grafen jako mezistupeň při řešení elektrických vlastností grafitu a odvodil při tom jeho pásovou strukturu.

Grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem, takže nastávají situace, kdy se chová jako polovodič a zároveň i jako kov. Jeho polovodičová struktura je zobrazena na obr.1.2, kde $E(\vec{k})$ představuje povolené hodnoty energií elektronů a \vec{k} vlnový vektor. Body, ve kterých se hladiny dotýkají se nazývají Diracovy body \mathbf{K} . Blízké okolí tohoto bodu se nazývá Diracův kužel a můžeme v něm disperzní závislost považovat za lineární. Fermiho rychlost elektronů v grafenu dosahuje téměř $1/300$ rychlosti světla. Navíc elektrony v grafenu spolu minimálně interagují, z čehož plynou skvělé vlastnosti jako např. nízký vnitřní šum nebo velká pohyblivost nosičů náboje. [26]



Obrázek 1.2: Disperzní závislost v hexagonální grafenové mřížce. Vlevo: Závislost energie elektronu $E(\vec{k})$ na vlnovém vektoru \vec{k} . Vpravo: Detail energetických pásem v blízkosti Diracova bodu \mathbf{K} . Převzato a upraveno z [4]

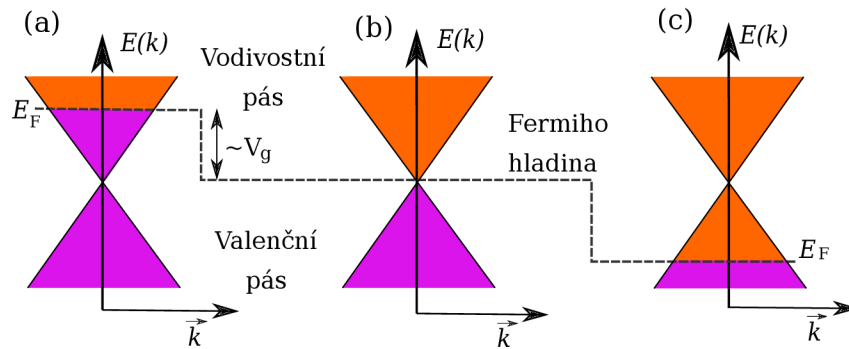
Při zvyšování počtu vrstev dochází ke změně vlastností a to tak, že se více a více stává kovovým, a tím se blíží vlastnostem grafitu. Za hranici, kdy již nemluvíme o grafenu ale o grafitu se považuje 10 grafenových vrstev. [8]

1.3.1 Vliv dopování a defektů

Ve své práci se Zhang et al. [44] zabývali vlivem dopování na elektrické vlastnosti grafenu. Jejich výzkum ukázal, že čistý grafen bez dopantů a defektů, jen velmi málo reaguje na okolní plyny. Důležitým zjištěním bylo, že přítomnost dopantů nebo defektů ve struktuře velice výrazně zvyšuje schopnost interagovat s okolními plyny a zároveň i to, že tato interakce výrazně změní elektrické vlastnosti grafenu.

Dopanty způsobují posun Fermiho energie E_F , viz obr.1.3, tento posun způsobuje, že se z grafenu může stát polovodič typu N (negativně dopovaný) nebo typu P (pozitivně dopovaný). Takto nadopovaný grafen mnohem ochotněji reaguje s okolními molekulami. Navíc v některých případech molekula plynu nereaguje přímo s grafenem, ale může reagovat se samotným dopantem. Tohoto jevu se využívá například při detekci molekul vodíku, kdy se vodík naváže místo na uhlík na dopant. Nejčastěji se k tomu účelu využívá Pd nebo Pt, tyto prvky se používají i v současných detektorech vodíku a ukazuje se i možné využití v případech grafenových senzorů vodíku. [7] Více bude této problematice věnováno v další části práce.

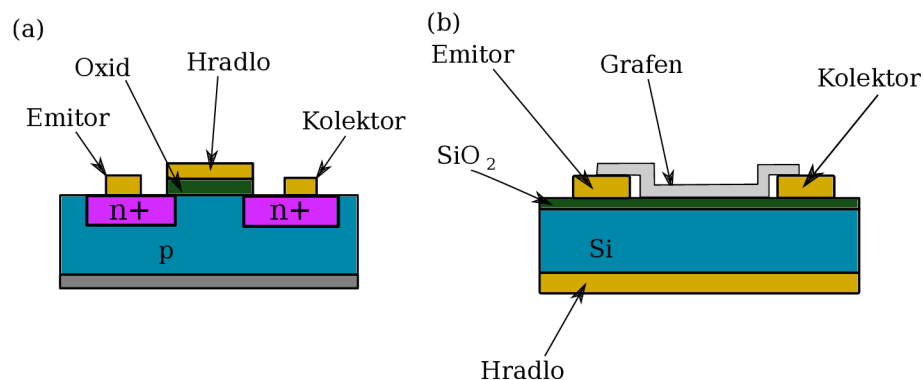
Výrazný vliv na dopování grafenu má i volba substrátu, na kterém je položen. Mezi substrátem a grafenem může docházet k výměně náboje, případně se mohou některé atomy substrátu navázat na grafen a změnit tím jeho vlastnosti.



Obrázek 1.3: Vliv dopování na polohu Fermiho hladiny. (a) Dopování typu N (elektronová vodivost). (b) Nedopovaný grafen. Fermiho energie se nachází v Diracově bodě. (c) Dopování typu P (děrová vodivost).

1.3.2 Vliv polem řízeného tranzistoru

FET¹ někdy také unipolární transistor je polovodičová součástka hojně používaná v současné elektronice. Jedná se o součástku, díky které můžeme kontrolovat množství procházejícího proudu pomocí vnějšího elektrického pole. Klasicky FET tvoří emitor (source), kolektor (drain) a hradlo (gate) (viz obr. 1.4(a)). Pomocí různě dopovaného křemíku je vytvořen přechod N-P-N, který vytváří potenciálovou bariéru. V případě, že napětí mezi kolektorem a emitorem není dostatečně velké, aby překonalo bariéru, obvodem neteče žádný proud. A právě k regulaci velikosti potenciálové bariéry slouží hradlo. Přidáním kladného resp. záporného napětí na hradlo, můžeme výšku bariéry snížit resp. zvýšit a tím řídit množství proudu procházejícího v obvodu.



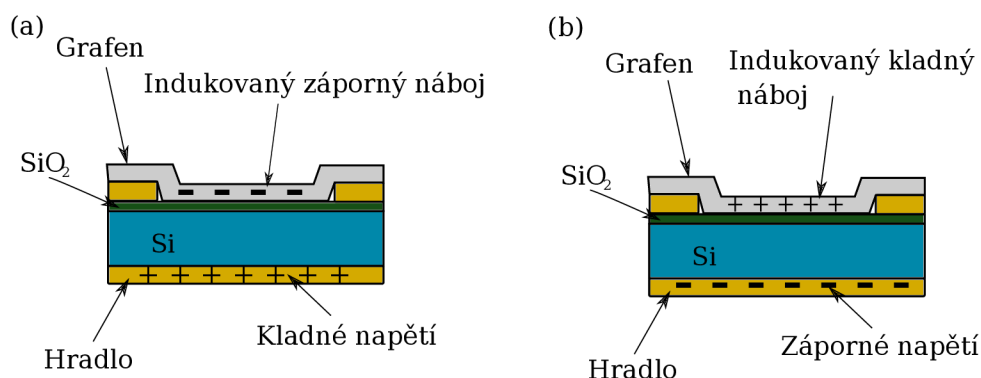
Obrázek 1.4: Různé druhy FE tranzistorů. (a) Klasický FET s N-P-N přechodem. (b) Back-gate FET s vrstvou grafenu.

¹FET, *Field effect transistor*, polem řízený transistor

Často používanou verzí polem řízeného transistoru je tzv. back-gate FET (viz obr. 1.4(b)). Tento typ byl využit i v experimentální části této práce. Základem transistoru je zlatá hradlová elektroda umístěná na křemíkovém substrátu. Křemíkový substrát je pokryt 280 nm tlustou vrstvou SiO_2 , na které se nachází zlaté elektrody a grafen. Vrstva SiO_2 je dostatečně široká, aby sloužila jako izolační vrstva, přes kterou neproteče žádný proud do zlatých elektrod, sloužících jako kolektor resp. emitor.

1.3.3 Řízené dopování grafenu pomocí hradlového napětí V_g a určení polohy Diracova bodu

Zapojení back-gate FETu si můžeme představit jako kondenzátor, viz obr. 1.5. Vrstva Si slouží jako první elektroda kondenzátoru, zatímco grafen jako druhá. Přivedením napětí na hradlo vznikne indukovaný náboj na grafenu, způsobující stejný efekt jako dopování grafenu pomocí příměsí. Tímto je možné měnit hladinu Fermiho energie E_F a můžeme říct, že $E_F \sim V_g$. Je dokonce možné změnit i typ grafenu z polovodiče N na polovodič P a naopak, viz obr. 1.3.



Obrázek 1.5: Vliv hradlového napětí na indukovaný náboj v grafenu. (a) Kladné napětí indukuje záporný náboj. (b) Záporné napětí indukuje kladný náboj.

Tento způsob se využívá k určení polohy Diracova bodu v závislosti na napětí V_g . Jeho pozice závisí na několika faktorech: na rozdílu pracovních funkcí hradla a grafenu, typu a hustotě náboje substrátů, kterých se grafen dotýká a na jakémkoliv dopování grafenu [33].

Měření probíhá například tak, že postupně měníme hradlové napětí od 0 V přes přibližně -90 V až do 90 V a zpět na 0 V, zároveň měříme proud I procházející grafenem. Po proměření této smyčky vyneseme závislost odporu R grafenu na hradlovém napětí V_g .

Pokud se v závislosti měřeného odporu na přiložené hradlové napětí nachází peak, pak jeho maximální hodnota odpovídá hradlovému napětí, při kterém Fermiho mez právě protíná Diracův bod. Pokud byl Diracův bod nalezen pro nějakou hodnotu kladného napětí V_g , řekneme,

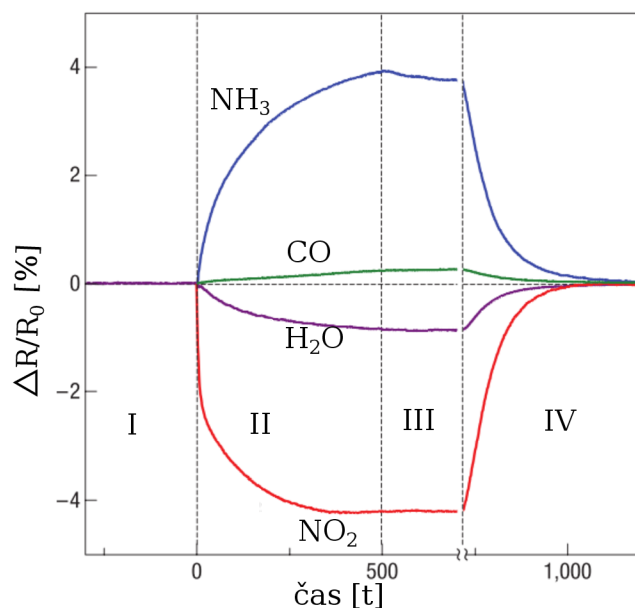
že je grafen dopovaný do P, naopak pokud je nalezen pro záporné napětí V_g , pak je dopovaný do N. Čistý grafen má tento bod pro $V_g = 0$ V. Takový grafen ovšem na vzduchu téměř neexistuje, protože je vždy ovlivněn okolními plyny. Pokud tedy chceme získat nedopovaný grafen, je třeba jej uchovat ve vakuu a žíháním či jinými čistícími procesy z něj dopanty odstranit.

1.4 Grafen jako sensor plynu

Cílem detektorů plynu je dosáhnout takové citlivosti, aby byly schopny detekovat jednotlivé molekuly. Právě grafen by měl být vhodným kandidátem, stát se ideálním senzorem. Jeho obrovskou výhodou je poměr jeho plochy vzhledem k objemu. Každý jeho atom je totiž i atomem povrchu, což by mělo zaručovat maximální dosažitelnou citlivost. Další důležitou vlastností pro ideální detektor je nízký vnitřní šum, vznikající kvůli fluktuacím způsobeným termálními pohyby atomů v krystalu, což grafen také splňuje. Zároveň, jak již bylo popsáno, je grafen výborný vodič s kovovou vodivostí a i přidání několika elektronů navíc měřitelně mění koncentraci náboje n . Navíc je možné grafen měřit pomocí čtyřbodové metody na jediném krystalu pomocí ohmických elektrických kontaktů s nízkým odporem. Všechny tyto vlastnosti tvoří jedinečnou kombinaci, která maximalizuje poměr signálu a šumu na takovou úroveň, že je detekovatelná změna koncentrace o velikosti jednoho elektronového náboje e a to i při pokojové teplotě. [32]

První reakci grafenu na okolní plyny měřil Schedin et al. [32]. K měření využili grafen vyrobený metodou mechanické exfoliace. Více o této metodě bude uvedeno v kapitole 1.5.1. Experiment spočívající v měření změny odporu R v závislosti na koncentraci okolních plynů, viz obr. 1.6, ukázal, že grafen viditelně reaguje na změny v jeho okolí a to i při velmi malé koncentraci (1 ppm). Pozorovaná reakce byla navíc poměrně rychlá (jednotky minut). Po opětovném vyčerpání komory je ovšem vidět jen velice pomalá reakce na změnu. Můžeme tedy říct, že grafen některé plyny snadno adsorbuje, ale už jen velice obtížně plyny desorbuje. Nejvýraznější byl tento jev u NO_2 , kdy po vyčerpání nedošlo k žádné změně odporu R . Po vyžíhání vzorku na 150°C došlo k desorbci plynů a grafen měl opět stejné vlastnosti jako před provedením celého experimentu.

Tento experiment poukázal na obrovský potenciál grafenových sensorů a potvrdil teoretické předpoklady o jeho schopnosti detekovat jednotlivé molekuly. Zároveň ovšem ukázal i úskalí skrytá v práci s tak citlivým materiálem. Problémem je velice nízká selektivita, kdy nejsme schopni určit, zda-li měříme koncentraci 10 ppm H_2O nebo 1 ppm NO_2 . Dalším problémem zůstává neschopnost desorbovat molekuly z povrchu a tedy nějak celý sensor kalibrovat. Z těchto důvodů se i v současné době vede řada výzkumů, jak grafen vyrobit, nadopovat, nakontaktovat a na jaký substrát jej položit, tak aby byla zaručená citlivost jen na daný plyn, nejlépe s odezvou



Obrázek 1.6: Citlivost grafenového sensoru, změna odporu R způsobena vystavením grafenu vlivu různých plynů s koncentrací 1 ppm. Pozitivní (negativní) znaménko představuje elektronovou (děrovou) vodivost. Část I: Grafen ve vakuu, část II: napaštění komory plynem, část III: čerpání plynu, část IV: žíhání grafenu na 150 °C. Převzato a upraveno z [32]

v řádu sekund až milisekund a také možnost používat sensor opakovaně. Jak se tyto problémy do dnešní doby podařilo či nepodařilo vyřešit bude rozebráno v rešeršní části práce. (Viz kapitola 2)

1.5 Výroba grafenu

Způsob výroby má výrazný vliv na vlastnosti grafenu. Právě při výrobě již může dojít k tvorbě defektů, či nadopování různými chemikáliemi použitými při výrobě. Každá metoda má své výhody i nevýhody. V této práci budou rozebrány dvě základní metody, mající pravděpodobně nejvyšší potenciál pro použití v praxi.

1.5.1 Mechanická exfoliace

Jedná se o metodu, kterou použili jako první v roce 2004 Novoselov a Geim [27] a vytvořili tak první grafenovou vrstvu. Protože jsou vrstvy grafenu v grafitu drženy u sebe jen pomocí van der Waalsových sil, dají se vrstvy od sebe odloupnout pomocí speciální lepicí pásky. Na grafit je nalepena páska a po odlepení na pásce zůstane mnohvrstevný grafen. Opakováním

odloupávání dochází k dalšímu štěpení vrstev, až na sobě zůstane jen několik vrstev grafenu. Poté je páska přilepena na substrát a lepidlo odstraněno pomocí acetonu tak, aby bylo možné odstranit pásku. Nakonec je provedeno poslední odloupení pomocí nové pásky. Na této pásce zůstávají zrna grafenu různého počtu vrstev, přičemž které zrno je jen monovrstva, je třeba zjistit dalšími měřeními. [18]

Získaná zrna mají velikost od několika nanometrů až po desítky mikrometrů. Výsledný grafen se vyznačuje vysokou kvalitou s nízkým počtem poruch. Žádnou jinou metodou se prozatím nepodařilo vyrobit čistější monovrstvu. Nevýhodou je poměrně malá velikost zrn a také nutnost grafen na vzorku najít. Vzhledem k malému množství grafenu, vznikajícího touto metodou se nepředpokládá masivní využití v průmyslu, avšak pro laboratorní zkoumání se jeví jako ideální. [18]

1.5.2 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Opačným přístupem je získávání grafenu tím, že jej necháme narůst přímo na povrchu. Jednou z těchto metod je CVD² metoda. CVD je proces, při němž je substrát vystaven sloučeninám v plynné fázi. Tyto složky se rozkládají na povrchu a vytvářejí tenký film.

Grafen může růst na tenké vrstvě Cu vystavené působení směsi plynů H₂, CH₄ a Ar zahřátých na přibližně 1000 °C. Obrovskou výhodou při použití mědi jako substrátu je, že je 95 % grafenu tvořeno monovrstvami a pouhých 5 % je několikavrstevný grafen. Toto chování je způsobeno nízkou rozpustností uhlíku v Cu [22]. Methan se rozkládá na povrchu a vodík se odpařuje, viz obr.1.7. Uhlík poté difunduje do substrátu Cu. Po ochlazení v atmosféře argonu, začínají na povrchu růst grafenové vrstvy. [18]

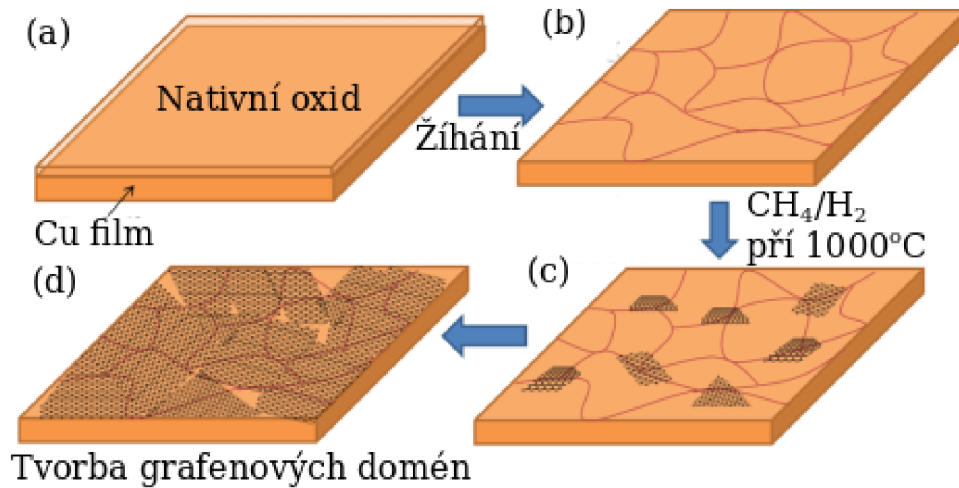
Vrstvy grafenu mohou být přeneseny pomocí PMMA³, naneseného na vrchní stranu grafenu. Po nanesení PMMA je odleptán Ni a po tomto kroku může být grafen přenesen na požadovaný substrát. Následně se odstraní i PMMA a to většinou rozpuštěním v acetonu případně vyžháním. [18]

Grafen vyrobený CVD metodou má obvykle mnoho krystalových poruch a obvykle není příliš čistý. Při výrobě se dostává do styku s mnoha chemikáliemi a tudíž je velice pravděpodobné, že se na něj naváží i jiné než uhlíkové molekuly. Tato nevýhoda však může být při použití grafenu jako sensoru plynu výhodou. Jak již bylo popsáno, defekty v mřížce umožňují snadnější vázání molekul plynu, zároveň dopování může zvýšit citlivost vrstvy na určitý typ plynu. Tato metoda výroby se již běžně používá v průmyslu, protože je možné vyrábět velké množství grafenu dostatečně čistého pro určité aplikace. Grafen vyrobený touto metodou byl

²CVD *Chemical vapour deposition*, Chemická depozice z plynné fáze

³PPMA, Polymethylmethakrylát

použit i pro účely této práce.



Obrázek 1.7: Růst grafenové vrstvy metodou CVD. (a) Substrát tvořený tenkou vrstvou Cu. (b) Žiháním je odstraněn nativní oxid, který byl na substrátu. Vznik domén. (c) Vpuštění směsi plynů do komory. Vznik grafenových zárodků. (d) Vznik grafenových monovrstev. Převzato a upraveno z [46]

2. Rešerše

Cílem rešerše bylo zjistit informace o současném pokroku ve využívání grafenu jako senzoru plynu, se zaměřením na detekci H_2 , O_2 a H_2O . Pozornost byla soustředěna především na způsob výroby grafenu, zda-li byl dodatečně čištěn po odstranění PMMA, jakou metodou byl měřen a co bylo měřeno. Dále jaká byla reakce na změnu koncentrace plynu a jak byla tato reakce rychlá. V řadě experimentů se nevyužívá grafen, ale grafen oxid nebo redukovaný grafen oxid. Jelikož v této práci je využit k experimentům pouze grafen, byla pozornost věnována pouze publikacím zabývajícím se pouze grafenem.

2.1 Seznámení s veličinami

Při měření senzoru je důležitou vlastností jeho citlivost S , která je definována jako

$$S = \frac{R_{peak} - R_0}{R_0} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

kde R_{peak} je odpor grafenu v maximu resp. minimu po napuštění plynu a R_0 je odpor před napuštěním plynu. Další důležitou vlastností je reakční čas t_r a čas obnovy t_o . Jak určit přesně t_r a t_o není přesně definováno, v každé práci autoři zvolili vlastní hranici. Nejčastěji používané hranice jsou dosažení hodnot

$$R_i = (R_{peak} - R_0) \cdot 0,9 \quad \text{pro } t_{r90}$$

$$R_i = (R_{peak} - R_0) \cdot 0,1 \quad \text{pro } t_{o90}$$

nebo

$$R_i = (R_{peak} - R_0) \cdot \left(1 - \frac{1}{e}\right) \quad \text{pro } t_{re}$$

$$R_i = (R_{peak} - R_0) \cdot \frac{1}{e} \quad \text{pro } t_{oe},$$

kde R_i je hodnota odporu v daném čase. Pokud bude využita jiná hodnota než 90 %, bude číslovka 90 v indexu t_{r90} resp. t_{o90} nahrazena hodnotou, která byla zvolena autory experimentu.

2.2 Sensory vodíku

O vodíku se v poslední době mluví čím dál více, jako o možném nástupci benzínu a nafty v automobilovém průmyslu. s tím zároveň roste i potřeba měřit velmi nízké koncentrace a to

v reálném čase. Rychlost a přesnost měření je velice důležitá, aby se předešlo problémům, které by vodík způsobil v případě, že by unikal a při přesazení 4% koncentrace, by se vznítit.

V roce 2008 provedl Sundaram et al. [36] první měření reakce grafenu na přítomnost vodíku. Bylo zjištěno, že čistý grafen nijak nereaguje na přítomnost H_2 . Výzkum se tedy zaměřil na způsoby jak a čím grafen upravit, aby s vodíkem reagoval. Vhodnými kandidáty byly Pd a Pt, které se používají i v dnešních detektorech H_2 [7].

Jedním z prvních, kdo upravil grafen, aby byl schopen detekovat vodík, byl Wu et al. [41] v roce 2010. Pro experiment byl použit CVD grafen na křemíkovém substrátu měřený dvou-bodovou metodou. Ke zvýšení citlivosti byla na grafen nadeponována 1 nm vysoká vrstva Pd. Výsledkem byla citlivost $S = 10 \%$, při 10 000 ppm koncentraci vodíku, což je obrovský pokrok oproti čistě grafenovému sensoru. Nevýhodou tohoto sensoru byla poměrně dlouhá doba $t_{r90} = 213$ s a $t_{o90} = 463$ s. Podobný experiment v témže roce provedl i Johnson et al. [14]. Místo CVD grafenu použili MLGN⁴ s funkční vrstvou Pd. Sensor po vystavení vodíku o koncentraci 8000 ppm, vykazoval citlivost $S = 44 \%$ až 77% v závislosti na délce působení vodíku. Poměrně rychle se sensor také ustaloval, jeho reakční časy byly $t_{r50} = 6$ s a $t_{o50} = 44$ s.

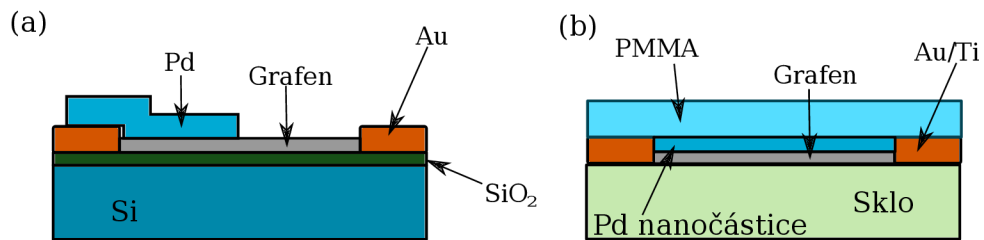
O rok později Chu et al. [7] využil Pt pro vytvoření sensoru. Použil grafen vytvořený epitaxním růstem na krystalu SiC. Na něj nanesl 5 nm tenký film Pt, sloužící jako katalyzátor. Přítomnost Pt několikanásobně zvýšila vodivost vzorku. Předpokládá se, že vrstva Pt má vzhledem ke grafenu bezvýznamně malou vodivost, a tak by zvýšená vodivost měla být důsledkem dopování. Vzorek byl umístěn do atmosféry N_2 a poté byl vpuštěn vodík o koncentraci 10 000 ppm. Byla naměřena citlivost $S = -5 \%$, která je poměrně nízká. Zajímavá je reakce, kdy přítomnost vodíku zvýšila vodivost vzorku, v ostatních experimentech vždy vodík vodivost snižoval. V řádu desítek sekund se pohybovala i reakční doba, ačkoliv přesné číslo autoři neuvádějí.

Zkombinovat Pd s Pt na jednom vzorku se rozhodl Kumar et al. [19]. Výsledkem byl grafen vyrobený redukcí grafen oxidu, pokrytý slitinou Pd-Pt, vykazující poměrně malou citlivost $S = 4,3 \%$ vzhledem k tomu, že použili až 2% koncentraci H_2 . Co se ovšem podařilo na výbornou, byla rychlost reakce, kdy na zvýšení koncentrace reagoval za méně než 2 s a obnovit se do původního stavu trvalo méně než 20 s.

Na předchozí experimenty navázal Kim et al. [16] v roce 2014. Na grafen vytvořený žíháním tenkých 3C-SiC filmů, nanesli Pd resp. Pt a pro obě varianty změřili citlivost. Měření provedli pro poměrně malou koncentraci H_2 (50 ppm). Pro Pd dopovaný grafen naměřili $S = 1,2 \%$ a pro Pt dopovaný $S = 0,5 \%$. Pro srovnání změřili i nedopovaný grafen, který měl citlivost $S = 0,25 \%$. Reakce tohoto sensoru trvala několik minut a obnovení ještě déle.

⁴MLGN *multi-layer graphene nanoribbon*, nanopásky vícevrstevného grafenu

Vytvořit asymetrickou konstrukci (obr. 2.1(a)), kde je Pd umístěno jen na polovině mechanicky exfoliovaného grafenu, se pokusil v roce 2013 Lim et al. [23]. Citlivost senzoru byla jen $S = 5 \%$ pro 1% koncentraci H_2 , což je ve srovnání se senzorem, který použil Wu et al. [41], jak bylo uvedeno výše, poloviční hodnota. Co se podařilo vylepšit, byla reakční doba $t_{re} = 47 \text{ s}$ a $t_{oe} = 300 \text{ s}$, ačkoliv v obou pracích autoři zvolili rozdílnou definici pro výpočet reakce resp. obnovy, je rozdíl dost výrazný a můžeme tedy říct, že využití asymetrické konstrukce zvýšilo rychlost reakce. V případě času potřebného pro obnovu je rozdíl téměř zanedbatelný.

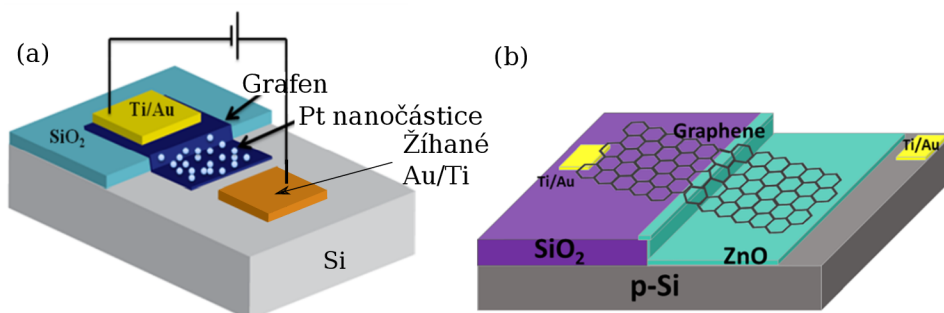


Obrázek 2.1: Schéma konstrukčního řešení vzorku, (a) Grafen je z poloviny pokryt vrstvou Pd v experimentu provedeném v [23]. (b) Vzorek je pokryt vrstvou PMMA, propouštějící jen molekuly H_2 . Experiment provedl Hong et al. [11]

Selektivní sensor vodíku navrhl v roce 2015 Hong et al. [11], viz obr. 2.1(b). Při výrobě grafenu CVD metodou, nanесли nanočástice Pd na grafen, ihned poté co narostl na Cu. K přenosu z mědi na skleněný substrát využili PMMA takový, že propouštěl pouze molekuly H_2 . Výsledkem byl selektivní sensor vodíku s ohromnou citlivostí $S = 66 \%$ pro 2% koncentraci vodíku. Nevýhodou je velký reakční čas necelé 2 minuty a obnovení trvající dokonce až 5 minut.

V téže roce Yi et al. [43] vytvořili sensor z grafenové sítě dopované Pd nanotečkami o průměru 2-3 nm. Docílili citlivosti $S = 5 \%$ při velice nízké koncentraci vodíku (15 ppm). Pro srovnání vytvořili i grafenovou síť bez dopování, ta dosáhla citlivosti $S = 3,5 \%$, což je také mnohem vyšší citlivost, než které dosáhli autoři předchozích prací. Takto vysokou citlivost autoři přiřazují velkému množství okrajů, na které se vodík může snáze navázat.

Sipada et al. [35] vyrobili dusíkem dopovaný grafen pokrytý nanočásticemi Pt a dokonce vyzkoušeli i pokrytý slitinou Pt₃Fe. Vzorek pokrytý platinou měl citlivost $S = 35 \%$ a vzorek se slitinou železa a platiny $S = 47 \%$ pro 4% koncentraci H_2 . Nevýhodou byla délka obnovení, která byla u obou vzorků přes 15 minut. Jednu z nejvyšších citlivostí $S = 4 \%$ pro 10 ppm H_2 a $S = 13,5 \%$ pro 1000 ppm H_2 , naměřila na svém vzorku slovenská skupina Kostiuik et al. [17]. Nevýhodou byla také nejvyšší doba potřebná pro obnovení vzorku, což zatím brání opakovanému použití celého návrhu.



Obrázek 2.2: Schéma konstrukčního řešení heterostrukury. (a) Grafen leží z části na SiO₂ a Si, elektrody jsou umístěny také na SiO₂ resp. Si. Převzato a upraveno z [37] (b) Na P dopovaný křemík je nanese vrstva ZnO, na které je z části umístěn grafen. Elektrody jsou umístěny na SiO₂ resp. Si. Převzato z [40]

Zvýšit citlivost nikoliv dopováním, ale konstrukcí se pokusil v roce 2013 Uddin et al. [37] Výsledkem je struktura zobrazená na obr. 2.2(a). V tomto zapojení byla naměřena citlivost $S = 5 \%$ při 10 ppm H₂ a $S = 51 \%$ při 1000 ppm H₂. Dobrého výsledku dosáhl i neupravený grafen, který v předchozích experimentech na SiO₂ téměř nereagoval. Na tento experiment v roce 2016 navázal Wu et al. [40]. Jejich struktura využívající Schottkyho můstku (obr. 2.2(b)) dosahovala citlivosti $S = 3,8 \%$ při 10 ppm H₂, což je o něco nižší než v předchozím experimentu. Co byl ovšem nesmírný úspěch, byla reakční doba senzoru, která byla v řádu ms a to jak pro reakci na vodík, tak i při ustalování po jeho vyčerpání.

Shrnutí všech prací, naměřených citlivostí a reakčních časů je uvedeno v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Shrnutí sensorů vodíku

Autor	Rok	Koncentrace [ppm]	Citlivost [%]	Reakce [s]	Obnovení [s]
Wu et al. [41]	2010	10 000	10	213	463
Johnson et al. [14]	2010	8000	40 až 77	6	44
Chu et al. [7]	2011	10 000	-5	700	700
Kumar et al. [19]	2011	20 000	4,3	2	18
Lim et al. [23]	2013	10 000	5	47	<300
Uddin et al. [37]	2013	10 1000	5 51	neuvedeno	neuvedeno
Kim et al. [16]	2014	50	1,2 (Pd)	140 (Pd)	250 (Pd)
Kim et al. [16]	2014	50	0,5 (Pt)	158 (Pt)	330 (Pt)
Hong et al. [11]	2015	20 000	66	102	332
Yi et al. [43]	2015	15	5	Minuty	Minuty
Sripada et al.[35]	2015	40 000	47	320	1800
Kostiuk et al. [17]	2016	10 1000	4 13,5	5	Desítky minut
Wu et al. [40]	2016	10	3,9	>1	>1

2.3 Sensory kyslíku

Vlivem vodní vlhkosti a kyslíku, s cílem zjistit, jak se chová samotný kyslík a jaký vliv má kyslík společně s vlhkostí, se zabýval Yang et al. [42]. Do vakuové komory, kde byl umístěn grafen, byl pouštěn O_2 , po dosažení atmosferického tlaku byla do komory vpuštěna vodní pára. Při tomto experimentu byla měřena poloha Diracova bodu v závislosti na napětí hradla V_g . Při vystavení působení kyslíku se Diracův bod posouval směrem značícím, že je grafen dopován děrami. Po vpuštění vlhkosti do komory tento trend pokračoval. Výsledek experimentu značí, že jak kyslík tak i voda jsou P-dopanty. Po opětovném vyčerpání komory došlo k téměř úplnému obnovení původní polohy Diracova bodu. Díky tomu můžeme říci, že molekuly kyslíku i vody jsou přichyceny ke grafenu fyzisorbcí.

Pokus o využití grafenu jako sensoru kyslíku provedl Jaaniso et al. [13] v roce 2014. Experiment ovšem ukázal opačnou reakci než popsal [42]. Odpor se při pokojové teplotě tentokrát zvýšil asi o 1,2%. Při provedení stejného experimentu při teplotě $100^\circ C$ se odpor snížil přibližně o 15% a kyslík se tedy choval jako P-dopant, což je v souladu s tvrzením Yang et al [42].

Další měření kyslíku CVD grafenem provedl v roce 2016 Chen et al. [5]. Pozorovaná změna proudu ΔI byla 0,6 mA při 4,7% koncentraci kyslíku. Zvýšení proudu bylo způsobeno P-dopováním kyslíkem, což také potvrzuje tvrzení [42].

U grafenových sensorů kyslíku nebyla pozorována žádná výrazná citlivost. I z počtu publikací, který je mnohem nižší než u H_2 , se dá předpokládat, že čistý grafen ani jeho dopování prozatím nevedlo k žádnému většímu úspěchu. Budoucnost sensoru kyslíku je pravděpodobně v grafen oxidu a jeho úpravách. Například úspěšná detekce kyslíku s citlivostí až 25 %, byla docílena spojením grafen oxidu se ZnO nanodráty [1].

2.4 Sensory vlhkosti

Jak již Schedin et al. [32] ukázal, grafen mění své elektrické vlastnosti v přítomnosti H_2O . V roce 2009 zkoumal Ghosh et al. [9] reakci grafenů vytvořených různými metodami. Vyrobili grafeny konverzí z nanodiamantu, obloukovým výbojem z grafitu v atmosféře vodíku a termální redukcí grafen oxidu. Nejlepší citlivost na vodu měl grafen vytvořený obloukovým výbojem a to až $S = 80$ %. Tato reakce ovšem nešla opakovat a sensor se i po opětovném snížení RH^5 nebyl schopen zregenerovat na původní hodnotu.

Porovnání reakce čistého CVD grafenu s Pd dopovaným grafenem provedl Pustelny et al. [30]. Bylo zjištěno, že dopovaný grafen reagoval na změnu RH rychleji. Změna v citlivosti ovšem nebyla pozorována a v obou případech byla přibližně 5 %.

Podobně jako [37], [40] v případě vodíku se Wilson et al. [39] pokusil zvýšit citlivost měření využitím heterostrukury, viz obr. 2.3(a). Dosažená citlivost $S = 5$ %, ukazuje zvýšení citlivosti v porovnání s použitím stejné konstrukce ovšem bez grafenu, která byla jen $S = 0,5$ %.

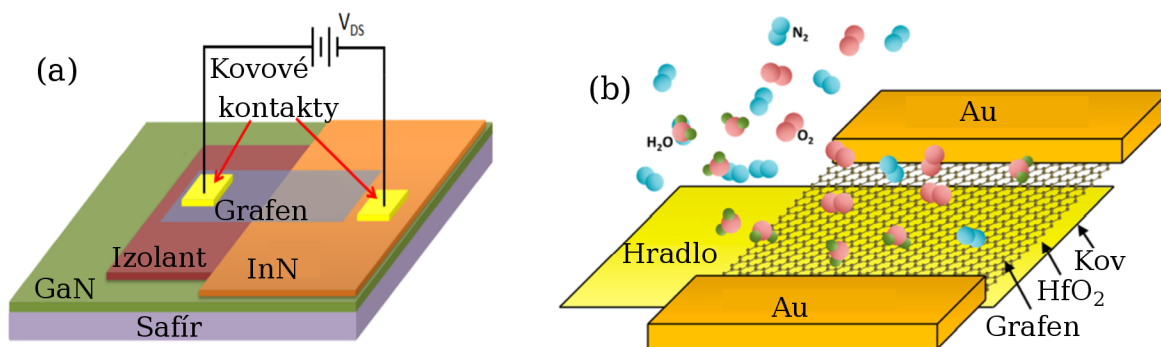
Zlepšení vlastností polymerových sensorů jejich kombinací s grafenem testoval Huang et al. [12]. Na zlaté elektrody pokryté grafenem nanесли polystyrensulfonát sodný. Výsledkem byla změna impedance o celé tři řády při změně RH z 11 na 95 %. Přidáním grafenu se také podařilo změřit hysterezi a zrychlit desorbční proces.

Zajímavý koncept navrhl Guo et al. [10]. Na vrstvu $LiNbO_3$ nanесли CVD grafen a měřili změnu rezonanční frekvence celé aparatury. Podařilo se naměřit pokles frekvence 1,38 kHz na 1% změnu RH při $RH < 50$ % a 2,6 kHz při $RH > 50$ %.

Dvouvrstvou grafenu jako senzorem plynu se zabývali Chen et al. [6]. Dvouvrstva vytvořená položením dvou monovrstev CVD grafenu přes sebe, vykazovala citlivost až $S = 18$ % při 98% RH. Sensor reagoval na změnu RH za méně než sekundu.

Zjistit jak se chová grafen v případě, že je použit jako součást varaktoru se pokusil Olson et al. [28]. Aparaturou zobrazenou na obr. 2.3(b), měřil změnu kapacitance v závislosti na velikosti relativní vlhkosti. Citlivost tohoto zařízení byla $S = 6$ %.

⁵RH *Relative humidity*, relativní vlhkost



Obrázek 2.3: (a) Schéma heterostruktury pro měření H_2O . Převzato a upraveno z [39]. (b) Struktura varaktoru a znázornění molekul plynů. Převzato a upraveno z [28].

Vlivem vody na dopování grafenu se zabýval Melios et al. [25]. Jejich experiment ukázal, že voda je silný P-dopant, ačkoliv není jediný. Předpokládá se, že i další plyny by měly mít tento efekt jako např. O_2 , CO nebo NO_2 .

Několik týmů vytvořilo grafenové kvantové tečky a zkoumalo jejich vlastnosti. V roce 2013 Kalita et al. [15] vytvořil nanotečky z vícevrstevných nanotrubic. Tyto tečky měnily svůj odpor od $9,7 \text{ G}\Omega$ při nulové vlhkosti až na $287 \text{ k}\Omega$. V témže roce vyrobil kvantové tečky, které měly citlivost až 20 %, řezáním dlouhých grafenových pásků Sreepasad et al. [34]. V roce 2016 se objevily dvě publikace, zabývající se grafenovými kvantovými tečkami, vyrobenými pyrolýzou kyseliny citronové. Nejprve Ruiz et al. [31] naměřil závislost proudu na RH od 15% do 80% vlhkosti. Jejich sensor vykazoval závislost

$$I = \exp(0,0647 \cdot \text{RH}).$$

Další, kdo se zabýval tečkami vyrobenými pyrolýzou kys. citronové byl Alizadeh et al. [2]. Stejně jako v předchozím případě odpor s rostoucí vlhkostí klesal, čím se od sebe lišily tyto dva senzory, byl čas potřebný pro obnovení, zatímco sensor, který vyrobil Ruiz et al. [31], reagoval téměř okamžitě na zvýšení i snížení RH. Sensor [2] reagoval rychle pouze na zvyšování RH. Celkově se grafenové kvantové tečky vyznačují mnohem vyšší citlivostí, změna odporu byla vždy v několika řádech, zatímco klasické grafenové senzory měnily citlivost maximálně o desítky procent. Navíc tečky vykazovaly reakci i při nižších RH (0 - 40 %). Dále až na výjimku v případě [2] vyzařují reakční dobou do několika vteřin a vykazují mnohem menší hysterezi než ostatní grafenové senzory.

Pro přehled je uvedena tabulka 2.2. Vzhledem k různým metodám a typům sensorů není vhodné tyto senzory mezi sebou porovnávat.

Tabulka 2.2: Shrnutí sensorů vody. Ve sloupci provedení, v případě že nejsou uvedeny jednotky, je uvažována změna relativní vlhkosti [%]. V některých experimentech, byl vpuštěn vlhký vzduch a poté jiný inertní plyn. V těchto případech je uveden vzduch a vpuštěný plyn. Ve sloupci citlivost je uvedena naměřená citlivost S [%], byla-li uvedena. Jinak je uvedena původní a konečná hodnota měřené veličiny.

Autor	Rok	Provedení	Citlivost	Reakce [s]	Obnovení [s]
Ghosh et al. [9]	2009	4 →84	80 %	180	Hodiny
Pustelny et al. [30]	2012	6 →70	5 %	10	10
Kalita et al. [15]	2012	0 →80	Odpor $9,7 \cdot 10^9 \Omega \rightarrow$ $2,87 \cdot 10^5 \Omega$	8	8
Sreepasad et al. [34]	2013	Vzduch He	20 %	neuveďeno	neuveďeno
Huang et al. [12]	2013	5 →95	Impedance $10^7 \Omega \rightarrow 10^3 \Omega$	3	22
Wilson et al. [39]	2013	Vzduch N ₂	5 %	5	5
Chen et al. [6]	2014	44 →98	18 %	ms	ms
Guo et al. [10]	2014	20 →45, 55 →85	-1,38 kHz/1% - 2,6 kHz/1%	neuveďeno	neuveďeno
Olson et al. [28]	2015	3 →74	6 %	sekundy	sekundy
Ruiz et al. [31]	2015	5 →80	Proud $10 \mu A \rightarrow 4 \mu A$	sekundy	sekundy
Melios et al.[25]	2016	0 →60	21 %	neuveďeno	neuveďeno
Alizadeh et al. [2]	2016	8 →60	4500 →10 k Ω	10	hodiny

3. Experimentální práce

3.1 Provedení experimentu

K experimentům byl použit polykrystalický grafen vyrobený CVD metodou na ÚFI⁶. Tento grafen byl nanesen na litograficky vytvořené zlaté elektrody umístěné na 280 nm silné vrstvě SiO₂, viz obr. 3.1. Vrstva SiO₂ je dostatečně silná, aby sloužila jako izolátor mezi vrstvou Si a Au elektrodami. Zlaté elektrody slouží jako kolektor a emitor a vrstva Si jako hradlo. Jedná se tedy o uspořádání back-gate FET, které bylo popsáno v podkapitole 1.3.2.

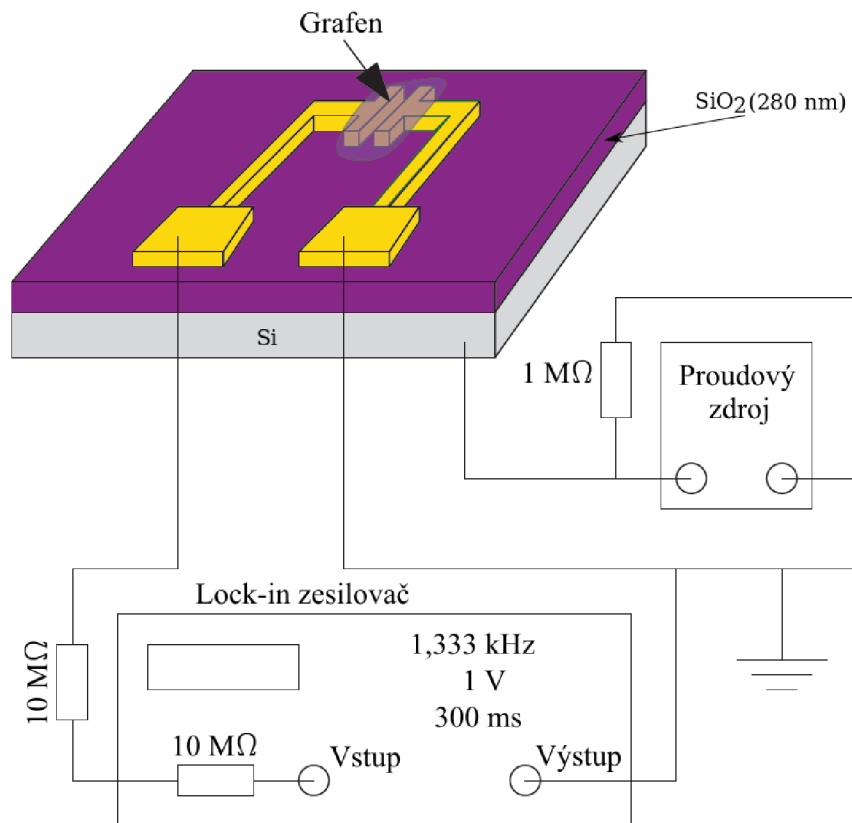
3.1.1 Měření odporu

Zapojení a uspořádání měřicí aparatury je zobrazeno na obr. 3.1. Napětí na kolektorové a emitorové elektrodě bylo nastaveno na 1 V. Signál jde přes 10 MΩ rezistor, dále přes lock-in zesilovač a přes vzorek na zemnicí potenciál. Odpor 10 MΩ je v porovnání s odporem grafenové vrstvy mnohem větší. V kombinaci s napětím 1 V udává proud procházející vzorkem 100 nA. Hradlové napětí je tvořeno změnou proudu vycházejícího z proudového zdroje Keithley 6221AC, který je spojen s rezistorem o odporu 1 MΩ. Hodnoty proudu v jednotkách nA tedy odpovídají hodnotám napětí v jednotkách V. Jednotlivé parametry lze měnit pomocí programu vytvořeného v prostředí LabView. [29]

3.1.2 Regulace vlhkosti

Regulace vlhkosti byla prováděna v environmentální komoře vybavené senzorem vlhkosti a teploty. Do komory je vháněn dusík z tlakové láhve přes přepouštěcí ventil, kde je tlak snížen z cca 200 MPa až na přibližně 200 kPa. Dále je dusík veden k regulačnímu ventilu ovládanému systémem Arduino. Dále pokračuje buď přímo do komory nebo po sepnutí dalšího ventilu do nádoby s vodou a z ní do komory. Regulační ventil je ovládán servomotorkem, který dostává instrukce od systému Arduino řízeného softwarem. Tímto je možné regulovat tok dusíku resp.

⁶Ústav fyzikálního inženýrství



Obrázek 3.1: Schématické zapojení obvodu pro měření vlastností grafenové vrstvy. Převzato a upraveno z [29]

dusíku s vlhkostí do komory. Zpětná vazba tvořená sensory v komoře, umožňuje celý systém regulovat PID⁷ regulací a udržovat tak požadovanou vlhkost v komoře s přesností přibližně $\pm 2\%$.

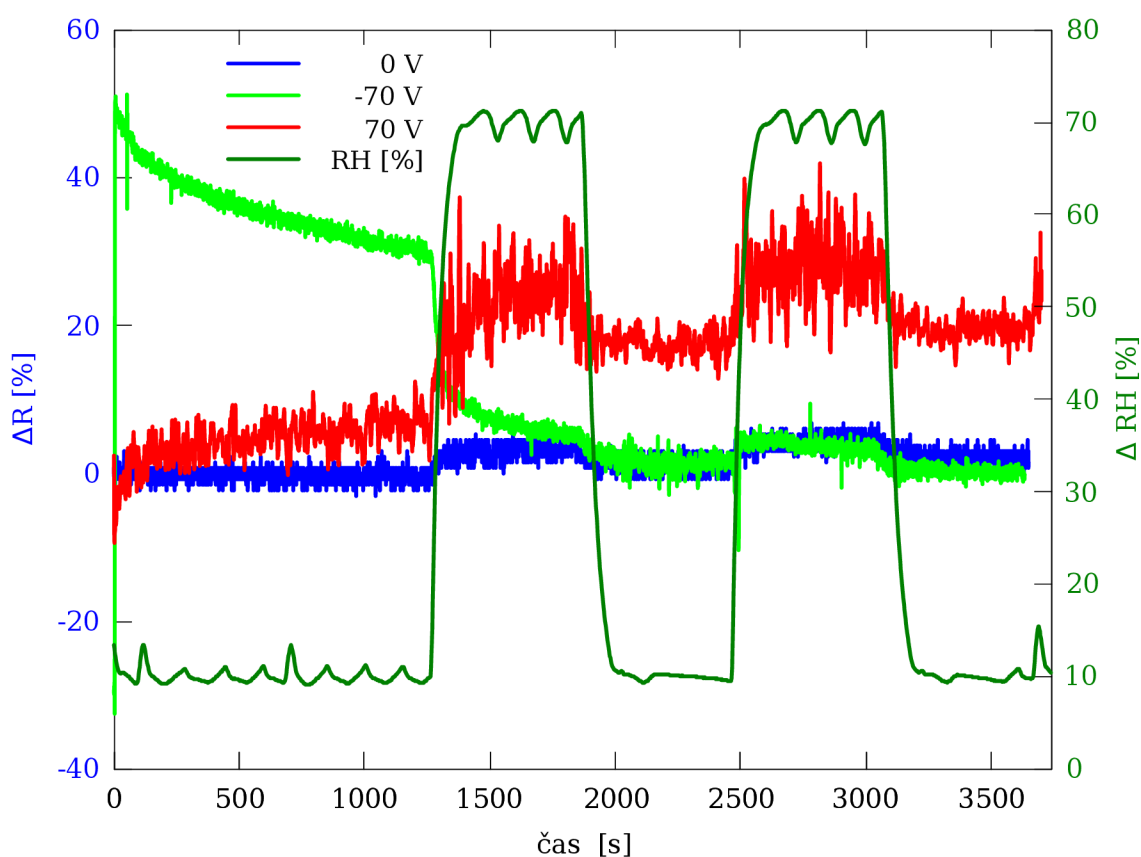
3.2 Výsledky experimentů

Byl proveden experiment, kdy byla měřena odporová odezva grafenu v závislosti na hradlovém napětí, viz obr. 3.2. Odpor byl měřen při hradlovém napětí $U_g = 0$ V, poté bylo skokově nastaveno na 70 V resp. -70 V. Pro porovnání byla změřena i reakce při vypnutí hradlového napětí. Relativní vlhkost byla měněna v intervalu 300 s z 10% na 70% relativní vlhkosti a zpět. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, jak se změní citlivost sensoru vůči okolní vlhkosti.

Bylo zjištěno, že citlivost sensoru se po ustálení náboje nezmění. Ustálením je myšleno vrácení se hodnoty odporu R na hodnotu, kterou měl sensor před sepnutím hradlového napětí z 0 v na 70 resp. -70 V. Toto ustalování je nejlépe pozorovatelné v obr. 3.2 pro hodnoty měřené

⁷PID regulátor je složený z **p**roportční, **i**ntegrační a **d**erivační složky.

při $U_g = 70$ V. Zajímavý jev se objevil v momentě, kdy byla zvýšena vlhkost z 10% na 70%. Můžeme pozorovat, že při prvním zvýšení vlhkosti náhle došlo k výraznému poklesu odporu R až na původní hodnotu, kterou měl před sepnutím U_g z 0 v na 70 V. Poté se sensor choval stejně, jako by na něj nepůsobilo žádné napětí U_g , tzn. při zvýšení RH se odpor zvyšoval a při poklesu snižoval. Z tohoto můžeme říci, že proces ustalování je rychlejší při vyšší RH. Domníváme se, že proces ustalování je způsoben postupnou neutralizací náboje na elektrodě vlivem působení molekul vody. Molekuly vody mohou působit přímo ze vzduchu na grafen jako naadsorbovaná vrstva nebo měnit vodivost okolního SiO_2 , případně měnit dielektrické vlastnosti podložního SiO_2 . Tuto hypotézu je však třeba testovat, což je prováděno dále v této práci.

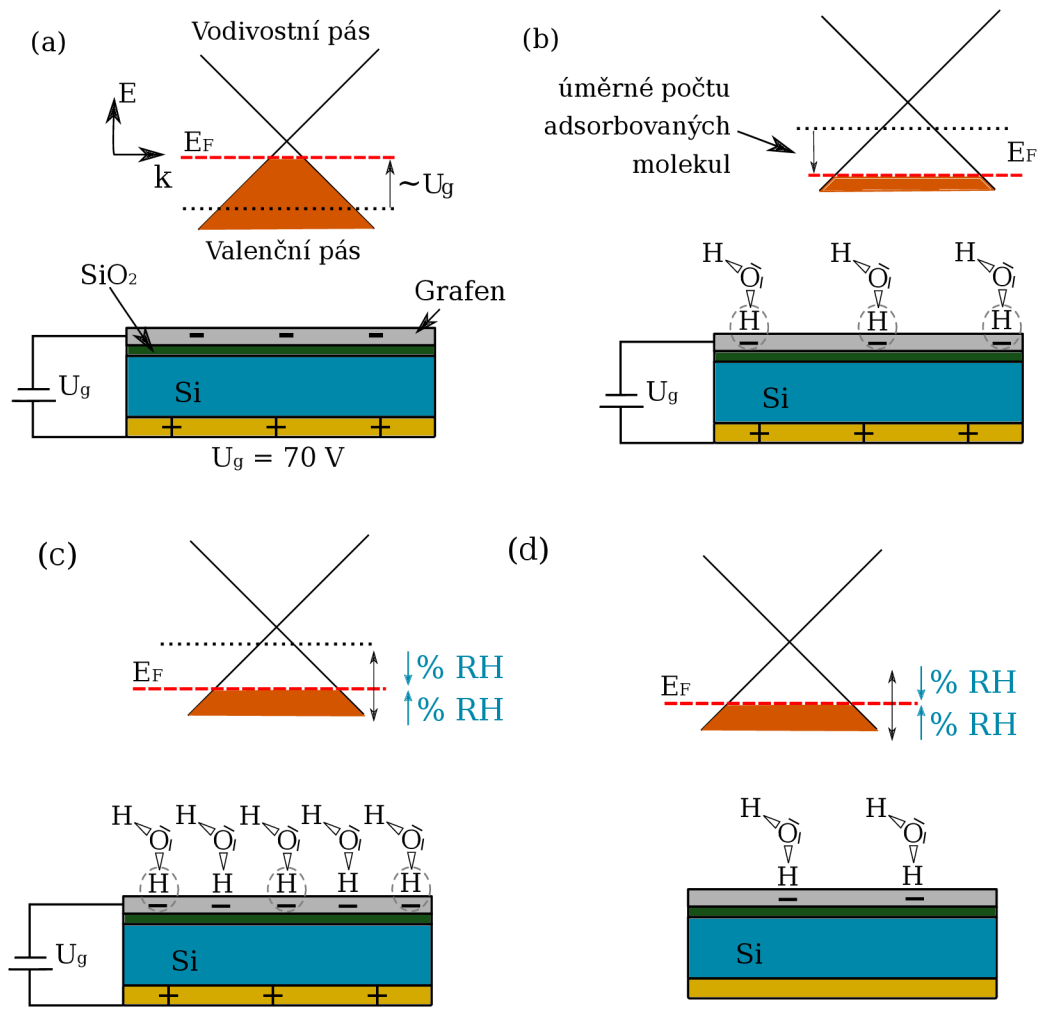


Obrázek 3.2: Reakce vzorku na změnu RH pro různá hradlová napětí. Pro napětí hradla 70 v je vidět výrazné ustalování, urychlené při prvním zvýšení RH z 10 % na 70%.

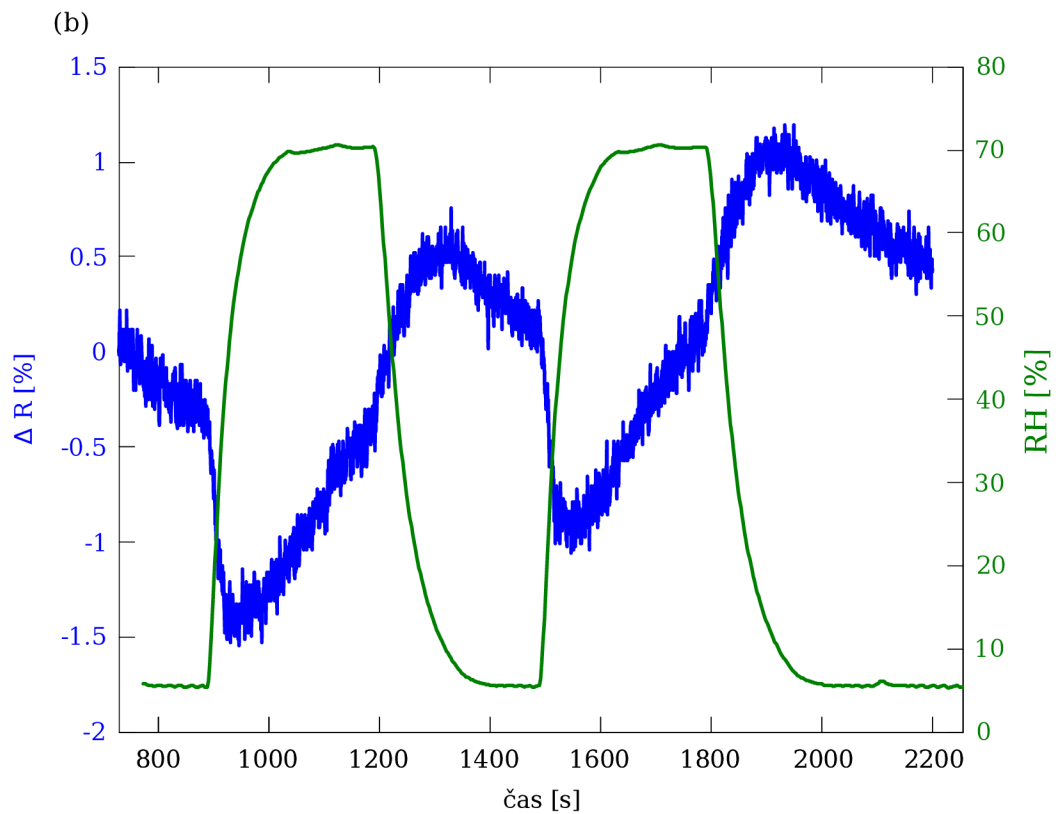
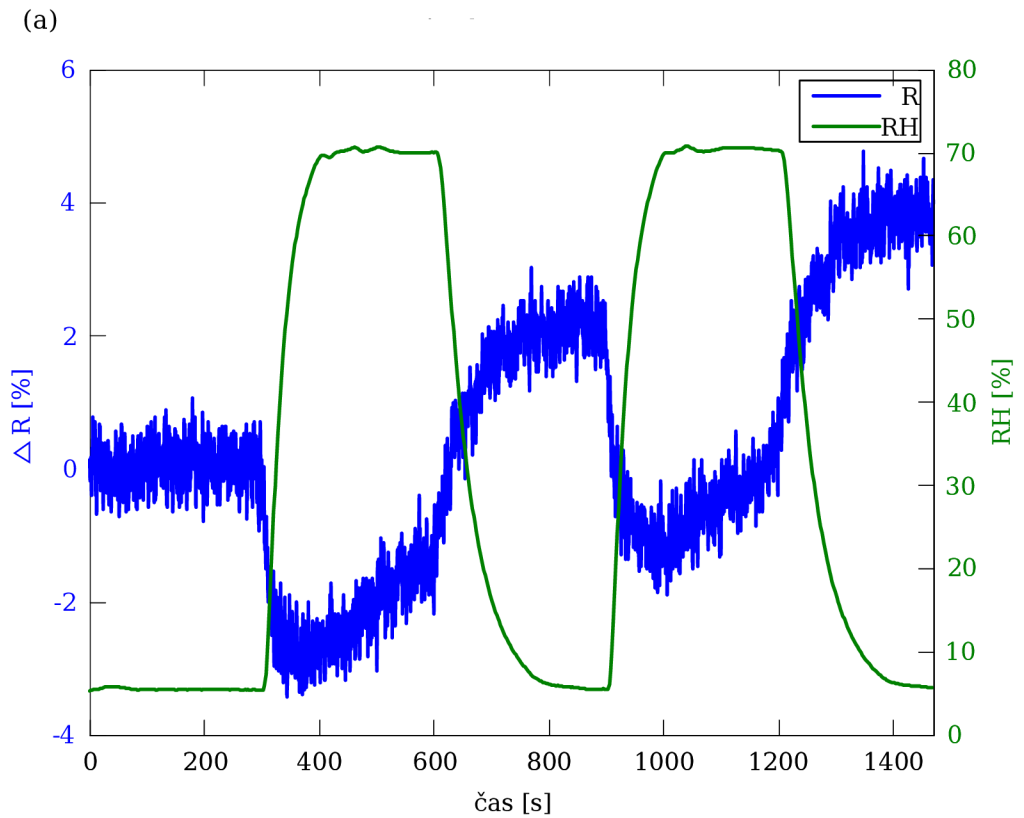
Ze zvýšení odporu při sepnutí $U_g = 70$ V, kdy je v grafenu indukován záporný náboj, můžeme předpokládat, že grafen je P-dopovaný. Zvýšení odporu při zvýšení vlhkosti značí, že voda se v tomto případě chová jako N-dopant. Toto tvrzení je ovšem v rozporu s experimentem, který provedl Yang et al. [42]. Podle něj by voda měla být P-dopant. Tento rozdíl mohl být způ-

soben nečistotami na grafenu nebo zbytkovým PMMA. S těmito nečistotami mohly molekuly H_2O reagovat opačně než se samotným grafenem.

Výsledek experimentu (viz obr. 3.2) naznačuje myšlenku, že změny hradlového napětí neovlivňují po ustálení citlivost grafenového sensoru. Hypoteticky si lze celý mechanismus představit následovně (viz obr. 3.3). Po nastavení hradlového napětí je grafen elektrostaticky nabitý (a) a při ustalování dochází k zachycení molekul vody (b), které díky své polaritě navazují náboje dodané přiloženým hradlovým napětím. Po kompletním ustálení je účinek náboje, dodaného hradlovým napětím, neutralizován. Reakce sensoru na molekuly vody, dodané navýšením RH (c), je pak podobná, jako v případě sensoru bez přiloženého napětí (d).



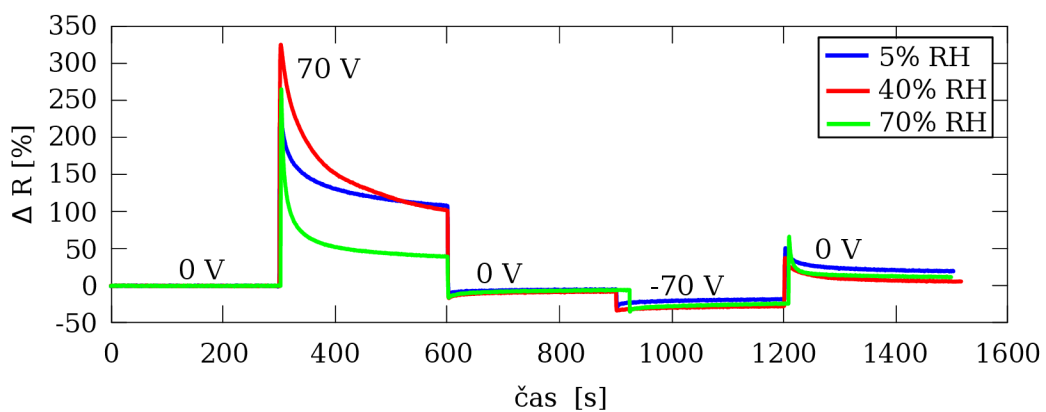
Obrázek 3.3: (a) Posun E_F důsledkem hradlového napětí U_g . (b) Ustalování vlivem přichycení polárních molekul H_2O . (c) Pohyb E_F vlivem koncentrace molekul vody. (d) Pohyb E_F vlivem koncentrace molekul vody bez přiloženého hradlového napětí.



Obrázek 3.4: Změna odporu ΔR v reakci na změnu RH. (a) Reakce vzorku před vyžháním. (b) Reakce vzorku po vyžhání na 150°C po dobu 10 minut.

Protože došlo k neopravitelnému poškození prvního vzorku, byly další experimenty provedeny s novým vzorkem. Ačkoliv se jedná o grafen vyrobený stejným postupem na stejných zařízeních, byl pozorován pokles odporu při zvýšení vlhkosti, viz obr. 3.4(a), což by znamenalo, že grafen je P-polovodič a molekuly vody se chovají jako P-dopant. To je v rozporu s měřením na prvním vzorku. Aby se vyloučila možnost, že opačnou reakci způsobují nečistoty či zbytkové PMMA, byl nový vzorek vyžíhán ve vakuové komoře po dobu 10 minut na 150°C. Trend reakce se po vyžíhání nezměnil, viz obr. 3.4(b). Je ovšem vidět snížení citlivosti vzorku. Před žíháním mohly nečistoty působit na grafenu jako „ostrůvky“, kde mohly molekuly plynů reagovat. Odstranění těchto nečistot žíháním tak vedlo ke snížení citlivosti.

Ještě než byl vzorek vyžíhán, byl proveden experiment, kdy bylo po 300 s měněno hradlové napětí a to postupně na 0 V, 70 V, 0 V, -70 V a 0 V, pro 5, 40 a 70% relativní vlhkost, viz obr. 3.5.



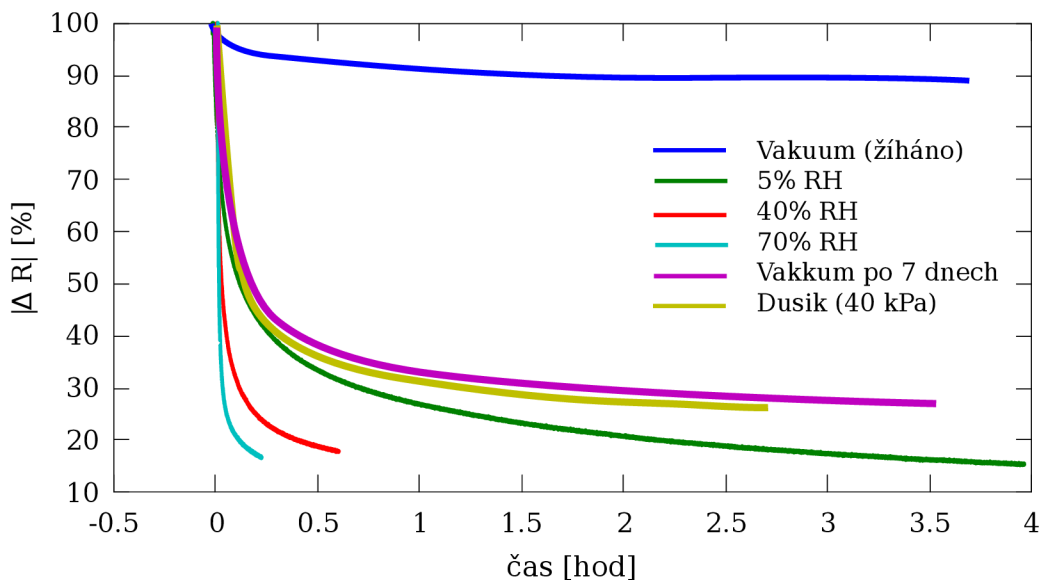
Obrázek 3.5: Změna odporu ΔR , v závislosti na hradlovém napětí U_g . U_g bylo nastavováno v pořadí 0 V, 70 V, 0 V, -70 V, 0 V.

V obrázku 3.5 si lze všimnout výrazného zvýšení odporu při $U_g = 70$ V, zatímco při aplikaci záporného napětí $U_g = -70$ V, došlo k mnohem menšímu poklesu odporu. Vzorek je P-polovodič, proto indukovaný záporný náboj, způsobený kladným napětím na hradlové elektrodě, působí proti děrové vodivosti a tím snižuje vodivost vzorku. Záporné napětí indukuje kladný náboj, protože vzorek již je výrazně P-dopován, má další přidání kladného náboje jen malý vliv.

Další experimenty byly zaměřeny na zjištění, které plyny mají vliv na rychlost ustalování. Nejprve, po vyžíhání vzorku ve vakuu, byl proveden experiment, kdy bylo skokově zvýšeno hradlové napětí U_g z 0 V na 70 V. Po dobu přibližně 3 hodin byla pozorována změna hodnoty odporu R . Po změření byl vzorek vytažen z vakua a umístěn na vzduch. Poté byl stejný experiment proveden pro 5%, 40% a 70% RH. Následně byl vzorek vložen opět do vakua a opět pro-

veden stejný experiment. Poté byla vakuová komora napuštěna dusíkem (40 kPa) a opět změřena reakce na změnu hradlového napětí. Srovnání jednotlivých ustalování je zobrazeno na obr. 3.6.

Interpretace výsledků



Obrázek 3.6: Srovnání rychlosti ustalování náboje po skokovém zvýšení U_g na 70 V. Položky v legendě jsou seřazeny chronologicky dle pořadí experimentů.

Na grafenu po sepnutí kladného hradlového napětí U_g vznikne ve vrstvě grafenu indukovaný záporný náboj. Protože grafen byl P-polovodič (experimentálně zjištěno), indukovaný záporný náboj působí proti děrové vodivosti, a tím dochází ke zvýšení odporu, viz obr. 3.3(a).

Poté dochází působením molekul plynu k ustalování náboje do původní hodnoty. Na toto ustalování mají velký vliv molekuly H_2O . Jak je vidět na obr. 3.6, s rostoucí RH velice rychle stoupá i rychlost ustalování. Rychlost ustalování byla definována jako doba, za kterou se odpor R vrátí na 37% hodnoty rozdílu $R_{max} - R_0$, kde R_{max} je maximální hodnota odporu při provedení experimentu. Jedná se o stejně definovanou dobu pro ustálení jako v podkapitole 2.1. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.1

Jak si lze všimnout na obr. 3.6, rychlost ustalování není ovlivněna jen okolními plyny. V případě měření ve vakuu, poté co byl vzorek 7 dní na vzduchu, je rovněž vidět, že dochází k výraznému ustalování. Protože v okolí není žádný plyn, se kterým by grafen mohl interagovat, musí docházet k výměně náboje mezi substrátem a grafenem a také mezi grafenem a na povrchu usazenou vrstvou vody. Při porovnání reakce vyžíhaného vzorku se vzorkem „znečištěným“ na vzduchu, můžeme pozorovat, že vliv šíření náboje po povrchu je mnohem výraznější (předpo-

Tabulka 3.1: Rychlost ustalování pro různé hodnoty RH, případně v atmosféře dusíku nebo ve vakuu. Je uveden čas, za jak dlouho poklesl odpor R na 37 % původní hodnoty a také čas, za jak dlouho se vrátil na 90 % hodnoty.

Plyn	t_{37} [s]	t_{90} [s]
Vakuum (po vyžihání)	-	2000
Vakuum (7 dní na vzduchu)	1800	2
Dusík 40 kPa	1500	2
Vzduch, 5% RH	1290	3
Vzduch, 40% RH	245	2
Vzduch, 70% RH	98	2

kládáme, že vyžiháný vzorek neobsahuje vrstvu vody), než vliv interakce se substrátem, ačkoliv jak je vidět na obrázku 3.6, vliv substrátu je také nezanedbatelný.

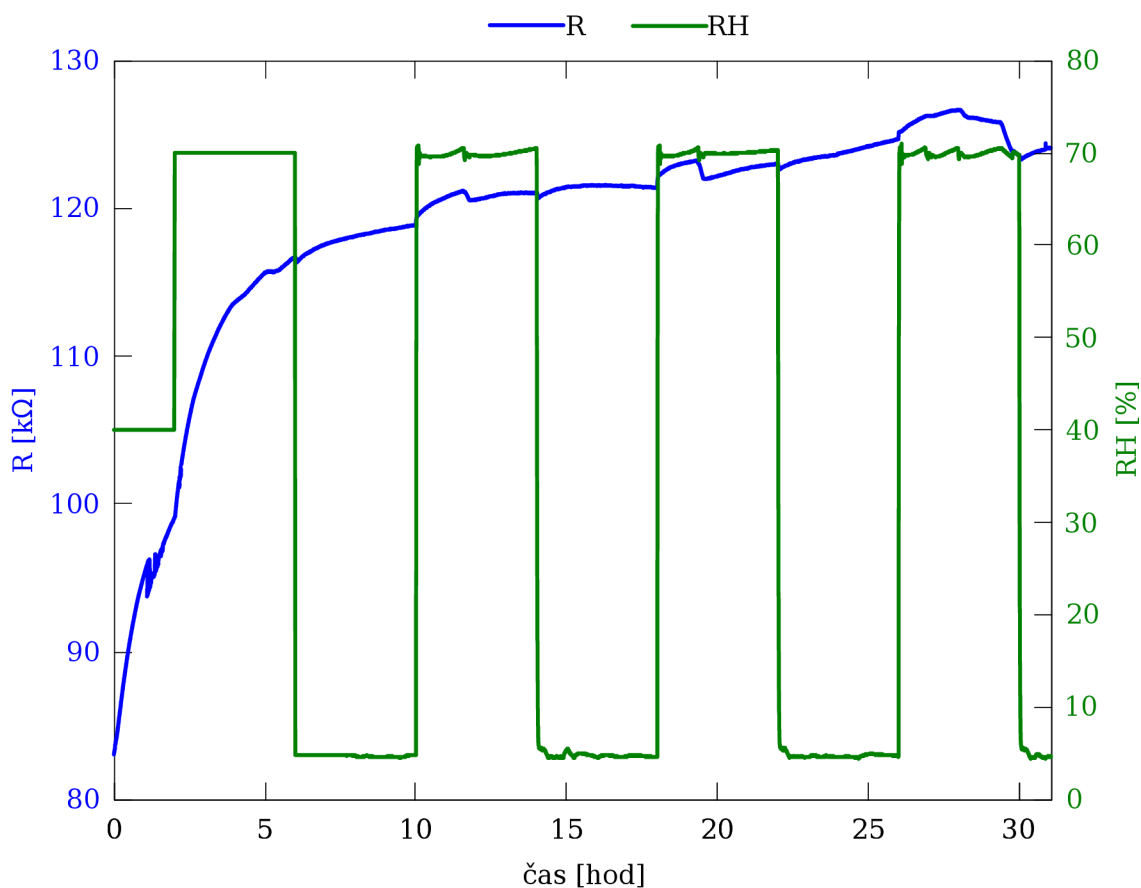
3.2.1 Modifikace iontovým svazkem

Cílem bylo porovnat změnu reakcí takto modifikovaného grafenu oproti čistému grafenu při stejných experimentech. Grafen, použitý v předchozích experimentech byl následně modifikován ionty Ar^+ s energií 50 eV. Vzorek byl vystaven působení iontovému svazku o intenzitě $I = 840 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ po dobu 10 minut. To odpovídá celkové dávce $3,14 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, tzn. že při plošné koncentraci uhlíkových atomů grafenu $3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, připadá přibližně 1 atom Ar^+ na 1 atom grafenu. Ionty argonu by měly způsobit defekty v grafenové mřížce, což by mělo způsobit zvýšení odporu. [24]

Narušení grafenové mřížky navýšilo odpor grafenu přibližně $40\times$. Ke zjištění citlivosti byl opět proveden experiment, kdy byla měněna RH z 5% na 70%, viz obr. 3.7. Protože odpor grafenu neustále rostl, byla prodloužena doba mezi změnami relativní vlhkosti z 10 minut na 4 hodiny.

Růst odporu R byl pozorován i po 24 hodinách měření. Zdá se, že mezi odporem R a relativní vlhkostí není žádná korelace. Byly provedeny další experimenty pro zjištění příčiny růstu odporu při měření.

Pro ověření, zda-li nedochází k růstu odporu vlivem měření, z důvodu zachytávání iontů v defektech vytvořených při bombardování Ar^+ , bylo provedeno měření, kdy byl grafen umístěn

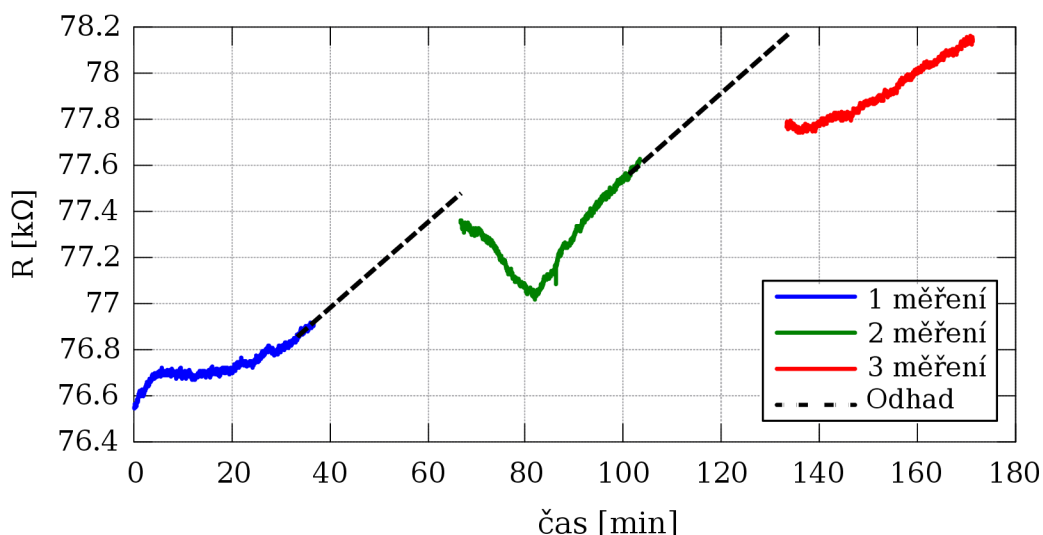


Obrázek 3.7: Změna odporu R v závislosti na okolní RH grafenu modifikovaného ionty Ar^+

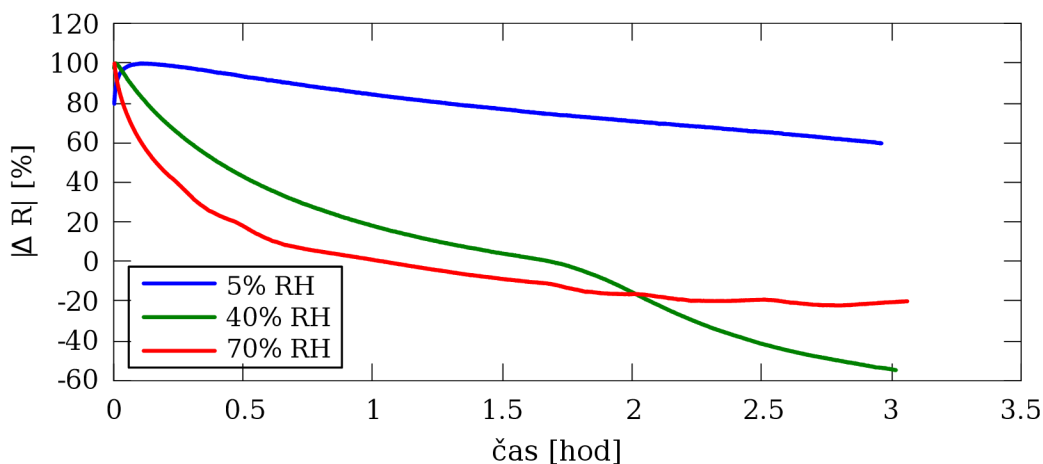
pouze na vzduch a byl měřen jeho odpor beze změny vnějších podmínek, viz obr. 3.8. Měření bylo prováděno po dobu přibližně 30 min a poté bylo měření na 30 minut přerušeno. Při měření na vzduchu k výrazné změně odporu nedocházelo. Při dalším zkoumání bylo vyzorováno, že k výraznému růstu odporu dochází pouze tehdy, je-li vzorek umístěn do uzavřené nádoby. Co způsobuje tento nárůst, se prozatím nepodařilo zjistit.

Dále byla změřena rychlost ustalování pro 5%, 40% a 70% relativní vlhkost. Na hradlo bylo přivedeno napětí $U_g = 70 \text{ V}$ a poté byla sledována změna odporu po dobu přibližně 3 hodin, viz obr. 3.9.

V první fázi (přibližně první 1,5 hodina) je vidět pokles odporu podobný jako u čistého grafenu, s výjimkou reakce při nízké vlhkosti (5% RH). Poté ovšem nastává nový jev, kdy odpor klesne pod hodnotu R_0 a dále klesá. Navíc je po určitém čase rychlost poklesu při 40% vlhkosti větší než při 70% vlhkosti.



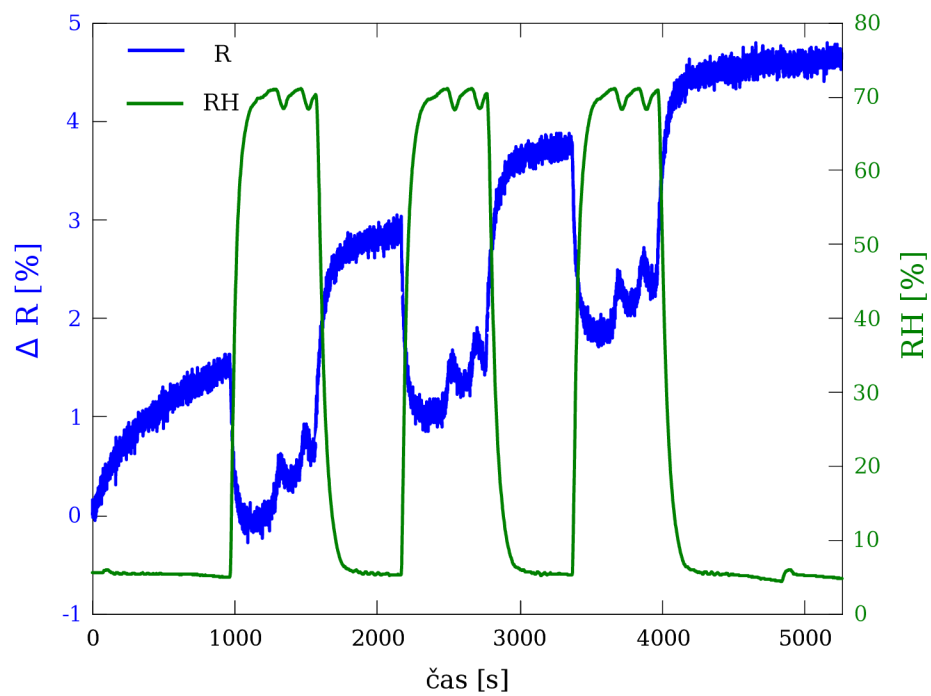
Obrázek 3.8: Vývoj odporu grafenu při měření beze změny vnějších podmínek. Přerušovaná čára zobrazuje, jak by se odpor vyvíjel v případě, že by rostl stejnou rychlostí jako při posledních 5 minutách měření.



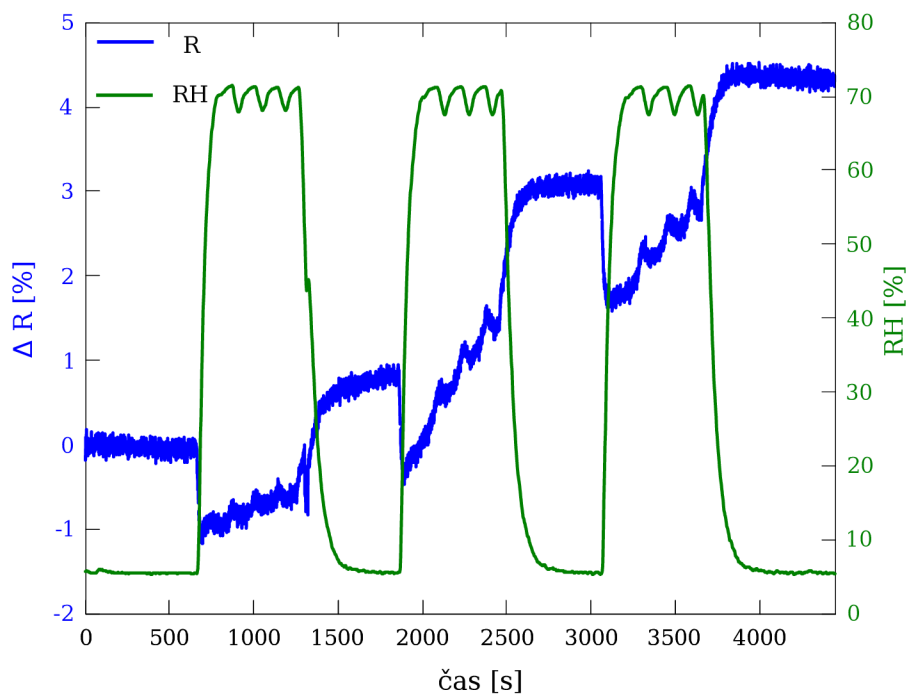
Obrázek 3.9: Rychlost ustalování relativní změny odporu R po sepnutí hradlového napětí $U_g = 70$ V, v závislosti na okolní RH.

3.2.2 Depozice atomů Ga

Dříve, než byla na grafen nadeponována vrstva Ga, bylo provedeno kontrolní měření s čistým grafenem. Nejprve byla měřena změna odporu R v závislosti na relativní vlhkosti (viz. obr. 3.10). Vlhkost byla měněna po 10 minutách mezi RH 5% a 70%. Poté bylo provedeno, skokové zvýšení hradlového napětí U_g na 70 v a byla měřena rychlost ustalování náboje v závislosti na RH (viz obr. 3.12).



Obrázek 3.10: Relativní změna odporu v závislosti na RH u čistého grafenu



Obrázek 3.11: Relativní změna odporu v závislosti na RH u grafenu s vrstvou Ga

Poté byla na tento vzorek nanášena vrstva Ga. Ga bylo nanášeno pomocí efuzní cely a celkový čas depozice byl 45 s. Množství atomů nanášeného na vzorek bylo $5,94 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (odpovídající 0,06 monovrty Ga), tzn. 1 atom Ga připadá přibližně na 6 atomů grafenu.

Pro srovnání byla opět změřena reakce na změnu RH, viz obr. 3.11. Následně bylo změřeno ustalování odporu stejně jako u čistého grafenu (viz obr. 3.12).

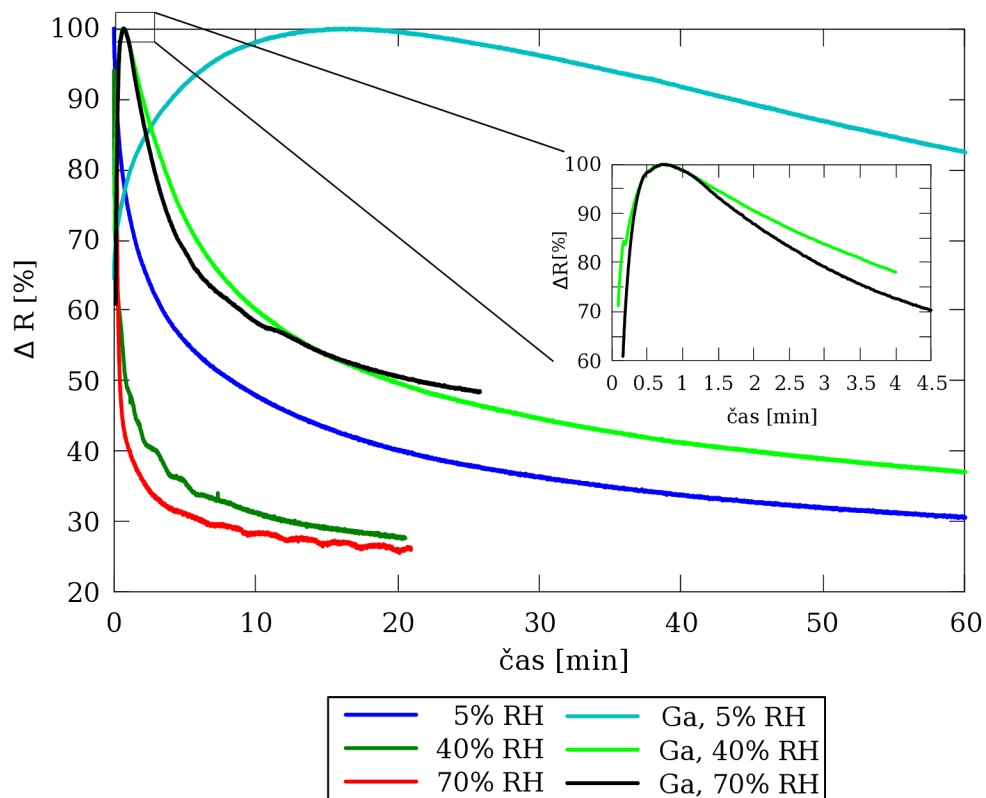
Nanášení vrstvy Ga vedlo ke snížení citlivosti grafenu. Čistý grafen měl citlivost

$$S = 2,0 \pm 0,4 \%,$$

zatímco grafen s vrstvou Ga měl

$$S_{Ga} = 1,3 \pm 0,2 \%.$$

Vzorek v obou případech vykazoval hysterezi. Nanášení vrstvy Ga nijak neovlivnilo odpor grafenu. Před nanášením vrstvy byl odpor $\approx 2200 \Omega$, stejné hodnoty odporu byly měřeny i po nanášení vrstvy.



Obrázek 3.12: Srovnání rychlosti ustalování v závislosti na RH (5%, 40% a 70%) pro čistý grafen a grafen s vrstvou Ga.

Na obr. 3.12 je zobrazena rychlost ustalování po sepnutí hradlového napětí $U_g = 70 \text{ V}$. Můžeme pozorovat, že po nanášení vrstvy galia, se výrazně změnila rychlost ustalování náboje

i rychlost s jakou grafen dosáhne maximálního odporu R_{max} . Časy t_{max} (čas potřebný k dosažení R_{max}), t_{90} (čas k dosažení 90 % změny odporu po dosažení maxima) a t_{37} (čas potřebný k dosažení $1/e \cdot 100\%$ hodnoty změny odporu po dosažení maxima) jsou uvedeny v tabulce 3.2.

Tabulka 3.2: Rychlost ustalování odporu čistého grafenu a grafenu modifikovaného vrstvou Ga.

RH [%]	Grafen			Grafen + Ga		
	t_{max} [s]	t_{90} [s]	t_{37} [s]	t_{max} [s]	t_{90} [s]	t_{37} [s]
5	3	10	1640	1000	1800	-
40	2	3	240	50	120	3420
70	2	3	120	50	100	-

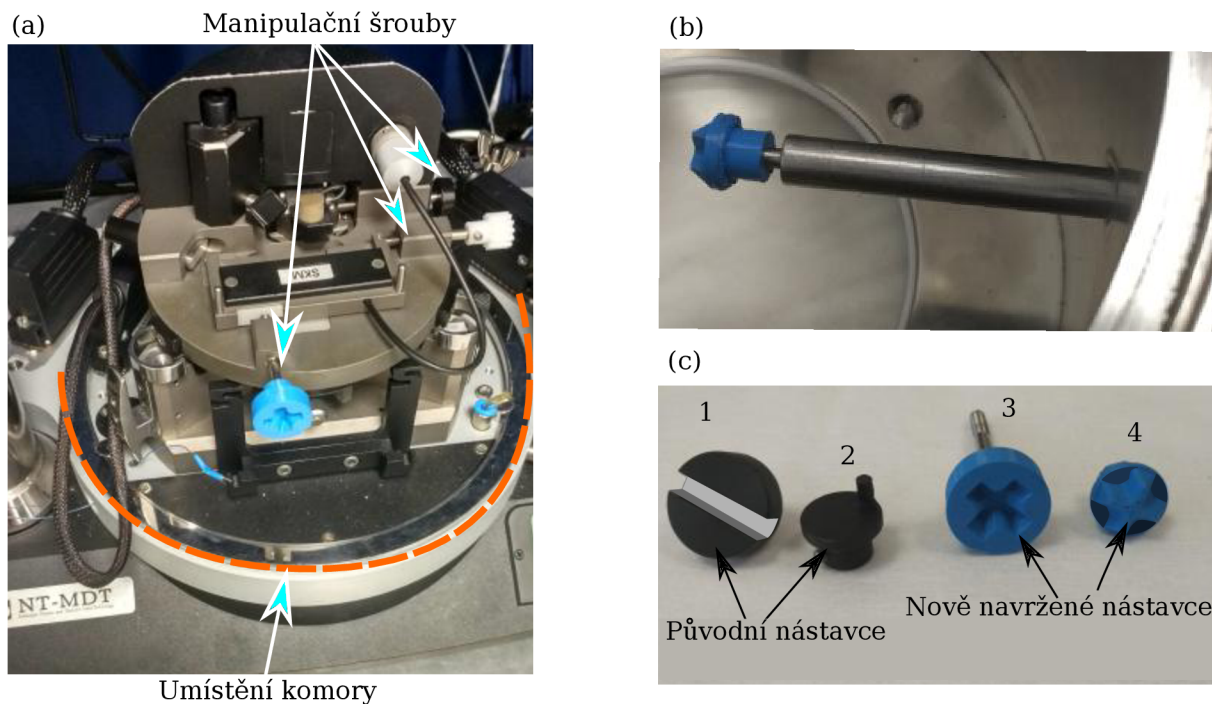
Celkově lze konstatovat, že reakce na skokovou změnu hradlového napětí i proces ustalování je v případě systému galium-grafen výrazně pomalejší.

3.3 Montáž environmentální komory

Úkolem bylo odstranit nedostatky, které měla environmentální komora navržená Alešem Cahlíkem [3], viz obr. 3.13. Komora byla navržena tak, aby ji bylo možné umístit na mikroskop atomárních sil NT-MDT NTEGRA v laboratoři na ÚFI, viz obr. 3.14. Tato komora by měla nahradit současnou komoru, která neumožňuje jakkoliv měnit tlak v komoře. Nová komora by měla jít vyčerpávat až na tlak 1 Pa a to při umístění na mikroskop, i při měření elektrických vlastností na podstavci, který byl společně s komorou navržen, viz obr. 3.13.



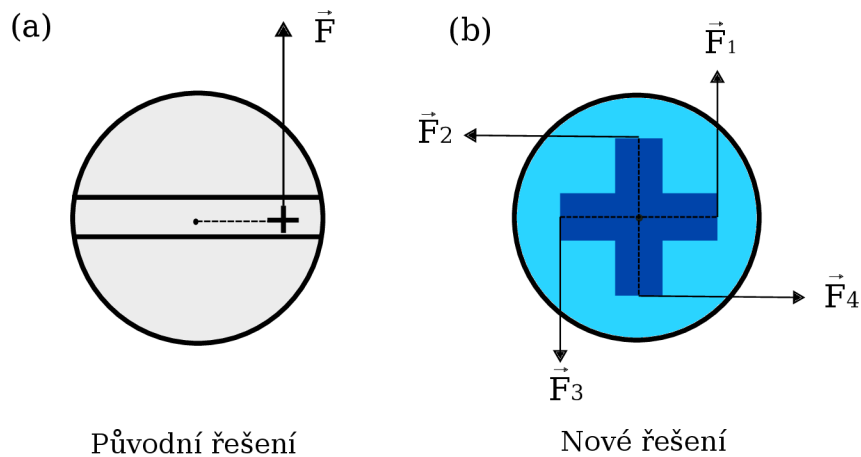
Obrázek 3.13: Environmentální komora a podstavec navržený Alešem Cahlíkem [3].



Obrázek 3.14: (a) Mikroskop atomárních sil NT-MTD NTEGRA. Zobrazení dosedacího kruhu a manipulačních šroubů. (b) Manipulátor s připevněným nástavcem pro manipulaci s manipulačními šrouby mikroskopu. (c) Původní nástavce (1,2) a nově navržené nástavce (3,4). Nástavce 1 resp. 3 jsou umístěny na šroubech mikroskopu, zatímco nástavce 2 resp. 4 jsou připevněny na manipulátory v komoře.

3.3.1 Zjištěné nedostatky

Původní návrh měl některé nedostatky, které neumožňovaly použití komory při práci s mikroskopem atomárních sil. Problémem jsou navržené nástavce, viz obr. 3.14(c). Nástavec na obr. 3.14(c), označený jako 1, měl být připevněn na ovládacích šroubech mikroskopu, zatímco nástavec 2 měl být připevněn na manipulátorech komory (obr. 3.13(b)). Tento nástavec byl vsunut do drážky druhého nástavce a otáčením mělo dojít k posunu šroubu. Toto řešení trpělo vážným nedostatkem, viz obr. 3.15. Při otáčení vedle silového momentu vznikala nevykompenzovaná výsledná síla směřující nahoru.



Obrázek 3.15: Silové působení na nástavce mikroskopu. (a) Původní nástavec s drážkou. Výslednice sil je nenulová. Dochází k nadzvednutí mikroskopu. (b) Křížový spoj. Výslednice sil je nulová.

K vyřešení tohoto problému byly navrženy nové nástavce. Protikusy (3.14(c)) byly vyrobeny pomocí 3D tisku. Spoj je tvořen křížovým vzorem, díky tomu dochází ke kompenzaci sil a mikroskop by neměl být nadzvedáván. V současném návrhu se ovšem objevil nový problém. Toto uložení vyžaduje vysoké nároky na sousost nástavce a manipulátoru a také šroubu mikroskopu a na něm připevněném protikusu. Při správném nasazení by již nemělo docházet k pohybu mikroskopu a tento problém by mohl být považován za vyřešený. Nasadit nástavce tak, aby byly sousé se prozatím nepodařilo.

Závěr

Cílem bylo porovnat chování grafenu jako sensoru plynu v podmínkách atmosferických a podmínkách vakua a to pro čistý grafen, grafen modifikovaný bombardováním ionty Ar^+ a grafen s deponovanou vrstvou atomů Ga.

V první části byly rozebrány vlastnosti grafenu. Především ty které mají význam při využití grafenu jako sensoru plynu. Dále byla provedena rešerše publikací zabývajících se grafenem jako senzorem pro měření vodíku, kyslíku a relativní vlhkosti. Ukazuje se, že čistý grafen na přítomnost vodíku téměř nereaguje a je potřeba na něj deponovat funkční vrstvy. Především se využívá Pd a Pt. Pro detekci relativní vlhkosti se v několika případech podařilo výrazně zvýšit citlivost sensoru využitím dopování, úpravou konstrukce či využitím grafenových nanoteček. Přesto se spíše předpokládá využití grafen oxidu, který dosahuje lepších výsledků. O modifikaci grafenu tak, aby byla výrazně zvýšena jeho citlivost na kyslík, nebyla nalezena žádná publikace.

V další části práce byla měřena odporová odezva na změnu relativní vlhkosti čistého grafenu, grafenu modifikovaného ionty Ar^+ a deponováním atomů Ga. Čistý grafen měl citlivost $S = 2,0 \pm 0,4 \%$, zatímco grafen s vrstvou Ga měl $S_{Ga} = 1,3 \pm 0,2 \%$. Pro grafen bombardovaný ionty Ar^+ se nepodařilo zjistit hodnotu citlivosti, jelikož vzorek vykazoval netriviální závislost v reakci na změnu RH. Dále byl zkoumán vliv relativní vlhkosti a dalších plynů na rychlost ustalování náboje po přivedení hradlového napětí na hradlovou elektrodu. Rychlost ustalování byla významně ovlivňována relativní vlhkostí, dusík měl na tuto rychlost jen minimální vliv. Depozice atomů Ga tuto reakci významně zpomalila. Vzorek bombardovaný ionty vykazoval opět netriviální chování. Výsledky tohoto experimentu ukazují na možný potenciál užití grafenu jako sensoru plynu, při využití ustalování jako mechanismu k určení RH.

Poslední část práce se zabývá úpravou environmentální komory pro využití při současném měření sensoru mikroskopem atomárních sil. 3D tiskem byly vytvořeny nové nástavce, které by měly vyřešit problém zvedání hlavy mikroskopu při zacilování stopy laserového svazku na fotodetektor.

Seznam použitých zdrojů

- [1] Afzali, P., Abdi, Y., and Arzi, E. (2014). Directional reduction of graphene oxide sheets using photocatalytic activity of ZnO nanowires for the fabrication of a high sensitive oxygen sensor. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 195:92–97.
- [2] Alizadeh, T. and Shokri, M. (2016). A new humidity sensor based upon graphene quantum dots prepared via carbonization of citric acid. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 222: 728–734.
- [3] Cahlík, A. (2014) Návrh, výroba a testování environmentální komory pro mikroskop atomárních sil a pro elektronická měření nanosenzorů. Vysoké učení technické v brně. Fakulta strojního inženýrství. [Bakalářská práce].
- [4] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162.
- [5] Chen, C. W., Hung, S. C., Yang, M. D., Yeh, C. W., Wu, C. H., Chi, G. C., Ren, F., and Pearton, S. J. (2016). Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Applied Physics Letters*, 243502(2011):2–5.
- [6] Chen, M.-C., Hsu, C.-L., and Hsueh, T.-J. (2014). Fabrication of Humidity Sensor Based on Bilayer Graphene. *IEEE Electron Device Letters*, 35(5):590–592.
- [7] Chu, B. H., Lo, C. F., Nicolosi, J., Chang, C. Y., Chen, V., Strupinski, W., Pearton, S. J., and Ren, F. (2011). Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 157(2):500–503.
- [8] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–91.
- [9] Ghosh, a., Late, D. J., Panchakarla, L. S., Govindaraj, a., and Rao, C. N. R. (2009). NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphenes. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(4):313–322.

- [10] Guo, Y. J., Zhang, J., Zhao, C., Hu, P. A., Zu, X. T., and Fu, Y. Q. (2014). Graphene/LiNbO₃ surface acoustic wave device based relative humidity sensor. *Optik*, 125(19):5800–5802.
- [11] Hong, J., Lee, S., Seo, J., Pyo, S., Kim, J., and Lee, T. (2015). A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(6):3554–3561.
- [12] Huang, H., Sun, A., Chu, C., Li, Y., and Xu, G. (2013). Electrical and Humidity Sensing Properties of Graphene and Polystyrene Sulfonic Sodium Bilayer Thin Film. *Integrated Ferroelectrics*, 144(1):127–134.
- [13] Jaaniso, R., Kahro, T., Kozlova, J., Aarik, J., Aarik, L., Alles, H., Floren, A., Gerst, A., Kasikov, A., Niilisk, A., and Sammelselg, V. (2014). Temperature induced inversion of oxygen response in CVD graphene on SiO₂. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 190:1006–1013.
- [14] Johnson, J. L., Behnam, A., Pearton, S. J., and Ural, A. (2010). Hydrogen sensing using Pd-functionalized multi-layer graphene nanoribbon networks. *Advanced Materials*, 22(43):4877–4880.
- [15] Kalita, H. and Aslam, M. (2013) Humidity Sensing Properties of Graphene Quantum Dots. 4–7.
- [16] Kim, K.-S. and Chung, G.-S. (2014). Fabrication and characterization of hydrogen sensors based on transferred graphene synthesized by annealing of Ni/3C- SiC thin films. *Surface Review and Letters*, 21(04):1450050-0–7.
- [17] Kostiuk, D., Luby, S., Demydenko, M., Jergel, M., Siffalovic, P., and Majkova, E. (2016). ScienceDirect Few-layer graphene Langmuir-Schaefer nanofilms for H₂ gas sensing. *Procedia Engineering*, 1–4.
- [18] Krane, N. (2010). Preparation of graphene films. *Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon Nils*, (December):1–12.
- [19] Kumar, R., Varandani, D., Mehta, B. R., Singh, V. N., Wen, Z., Feng, X., and Müllen, K. (2011). Fast response and recovery of hydrogen sensing in Pd-Pt nanoparticle-graphene composite layers. *Nanotechnology*, 22(27):275719-1–7.

- [20] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 321(5887):385–388.
- [21] Li, X. (2015). Synthesis, Properties and Application of Graphene Woven Fabrics. *Springer Theses. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1–6
- [22] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S., Colombo, L., and Ruoff, R. (2009). Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314.
- [23] Lim, J., Hwang, S., Yoon, H. S., Lee, E., Lee, W., and Jun, S. C. (2013). Asymmetric electron hole distribution in single-layer graphene for use in hydrogen gas detection. *Carbon*, 63:3–8.
- [24] Maniš, J. (2016). Modifikace grafenových struktur ionty o nízké energii. Vysoké učení technické v brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. [Diplomová práce].
- [25] Melios, C., Centeno, A., Zurutuza, A., Panchal, V., Giusca, C. E., Spencer, S., Silva, S. R. P., and Kazakova, O. (2016). Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition. *Carbon*, 103:273–280.
- [26] Mildred S. Dresselhaus, Phaedon Avouris. (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. *Topics in Applied Physics 80. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1–20
- [27] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science VO - 306*, (5696):666–669.
- [28] Olson, E. J., Ma, R., Sun, T., Ebrish, M. A., Haratipour, N., Min, K., Aluru, N. R., and Koester, S. J. (2015). Capacitive Sensing of Intercalated H₂O Molecules Using Graphene. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(46):25804–25812.
- [29] Piastek, J. Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. 2015 [Diplomová práce].

- [30] Pustelny, T., Setkiewicz, M., Drewniak, S., Maciak, E., Stolarczyk, A., Procek, M., Urbanić, M., Gut, K., Opilski, Z., Pasternak, I., and Strupinski, W. (2012). The influence of humidity on the resistance structures with graphene sensor layer. *Acta Physica Polonica A*, 122(5):870–873.
- [31] Ruiz, V., Fernández, I., Carrasco, P., Cabañero, G., Grande, H. J., and Herrán, J. (2015). Graphene quantum dots as a novel sensing material for low-cost resistive and fast-response humidity sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 218:73–77.
- [32] Schedin, F., Geim, A., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., and Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9):652–655.
- [33] Schwierz, F. (2013). Graphene transistors. *Nature Publishing Group*, 5(7):487–496.
- [34] Sreeprasad, T. S., Rodriguez, A. A., Colston, J., Graham, A., Shishkin, E., Pallem, V., and Berry, V. (2013). Electron-tunneling modulation in percolating network of graphene quantum dots: Fabrication, phenomenological understanding, and humidity/pressure sensing applications. *Nano Letters*, 13(4):1757–1763.
- [35] Sripada, R., Bhagavathi Parambath, V., Baro, M., P Nagappan Nair, S., and Sundara, R. (2015). Platinum and platinum-iron alloy nanoparticles dispersed nitrogen-doped graphene as high performance room temperature hydrogen sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(32):10346–10353.
- [36] Sundaram, R. S., Gómez-Navarro, C., Balasubramanian, K., Burghard, M., and Kern, K. (2008). Electrochemical modification of graphene. *Advanced Materials*, 20(16):3050–3053.
- [37] Uddin, M. A., Singh, A., Sudarshan, T., and Koley, G. (2013). Pt-functionalized graphene/Si heterostructure for hydrogen sensing. *Proceedings of IEEE Sensors*, pages 5–8.
- [38] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634.
- [39] Wilson, A., Jahangir, I., Singh, A. K., Sbrockey, N., Coleman, E., Tompa, G. S., and Koley, G. (2013). Tunable graphene/Indium Nitride heterostructure diode sensor. *Proceedings of IEEE Sensors*, 2:9–12.
- [40] Wu, C. L., Cheng, C. C., Sun, T. M., Haider, G., Liou, Y. R., Tan, W. J., Chiang, C. W., and Chen, Y. F. (2016). Graphene based multiple heterojunctions as an effective approach for high-performance gas sensing. *Applied Physics Letters*, 109(12):122107-1–5.

- [41] Wu, W., Liu, Z., Jauregui, L. A., Yu, Q., Pillai, R., Cao, H., Bao, J., Chen, Y. P., and Pei, S. S. (2010). Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 150(1):296–300.
- [42] Yang, Y. and Murali, R. (2011). Binding mechanisms of molecular oxygen and moisture to graphene. *Applied physics letters*, 98: 093116-1–5.
- [43] Yi, J., Kim, S. H., Lee, W. W., Kwon, S. S., Sung, W. N., and Park, W. I. (2015). Graphene meshes decorated with palladium nanoparticles for hydrogen detection. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(47):475103-1–6
- [44] Zhang, Y.-H., Chen, Y.-B., Zhou, K.-G., Liu, C.-H., Zeng, J., Zhang, H.-L., and Peng, Y. (2009). Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, 20(18):185504-1–8.
- [45] Carbon on emaze. Dostupné na: http://userscontent2.emaze.com/images/cb79266d-f222-4c48-acba-cf0bd427c137/635355137803412983_F1_large.jpg. Navštiveno: 5.4.2017.
- [46] Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and future trends. Dostupné na: <https://www.intechopen.com/source/html/44628/media/image4.png>. Navštiveno: 18.4.2017.