



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

GRAFENOVÝ SENZOR RELATIVNÍ VLHKOSTI A VLIV HRADLOVÉHO NAPĚTÍ

GRAPHENE SENSOR OF RELATIVE HUMIDITY AND EFFECT OF GATE VOLTAGE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUKÁŠ ŠTRBA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Lukáš Štrba**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Bartošik, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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:

Grafenový senzor relativní vlhkosti a vliv hradlového napětí

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 zajímavým tématem chování grafenového senzoru při různých relativních vlhkostech a to především za přítomnosti, či bez přítomnosti dalších atmosférických molekul, například dusíku, kyslíku. Hlavním úkolem této bakalářské práce je měřit transportní odezvu grafenového senzoru na odlišnou relativní vlhkost v atmosférické komoře a komoře umožňující dosažení vakua. Zároveň bude věnována pozornost vlivu hradlového napětí, které je zdrojem dodatečného náboje v grafenové vrstvě a ovlivňuje adsorpci molekul.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte rešerši uvedené problematiky.
2. Provedte měření odezvy na změny relativní vlhkosti grafenového senzoru v atmosférických podmínkách a v podmínkách vakua.
3. Provedte měření vlivu hradlového napětí na ustalování odporu senzoru.
4. Z fyzikálního hlediska analyzujte a interpretujte dosažené výsledky.

Seznam doporučené literatury:

BYUN, I.-S., YOON, D., CHOI, J. S., HWANG, I., LEE, D. H., LEE, M. J., KAWAI, T., SON, Y.-W., JIA, Q., CHEONG, H., et al. Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation. ACS nano 2011, 5 (8), 6417–6424.

CUANG, M.-C., CHIEN, H.-M., CHAIN, Y.-H., CHI, G.-C., LEE, S.-W., WOON, W. Y., Local Anodic Oxidation Kinetics of Chemical Vapor Deposition Graphene Supported on a Thin Oxide Buffered Silicon Template. Carbon 2013, 54, 336–342.

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 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Práca je zameraná na pozorovanie vplyvu relatívnej vlhkosti a vplyvu hradlového napätia na transportnú odozvu grafénového senzoru v atmosferických podmienkach a v podmienkach vákua.

Summary

This work is focused on the observation of relative humidity and gate voltage effect on transport properties of graphene sensors in atmospheric conditions and in vacuum.

Klíčové slová

grafén, relatívna vlhkosť, hradlové napätie, hysterézia

Keywords

graphene, relative humidity, gate voltage, hysteresis

ŠTRBA, L. *Grafenový senzor relativní vlhkosti a vliv hradlového napětí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 34 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému Grafénový senzor relatívnej vlhkosti a vplyv hradlového napätia som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Lukáš Štrba

Ďakujem Ing. Miroslavovi Bartošíkovi, Ph.D., za cenné rady a odborné a trpezlivé vedenie. Ďakujem Bc. Jakobovi Urbišovi za predanie skúseností s meracou aparátúrou. Taktiež ďakujem Ing. Jakobovi Piastkovi za prípravu vzoriek a merania vo vákuu. Zároveň ďakujem svojej rodine za ich veľkú podporu.

Lukáš Štrba

Obsah

1	Úvod	2
2	Teória	3
2.1	Hybridizácia uhlíka	3
2.2	Atómová štruktúra grafénu	4
2.3	Elektrické vlastnosti grafénu	5
2.4	Výroba grafénu	8
2.4.1	Metóda mechanickej exfoliácie	8
2.4.2	Metóda chemickej depozície z plynnej fázy	9
3	Rešerš	11
3.1	Grafénové senzory	11
3.1.1	Grafénové senzory vlhkosti	12
3.1.2	Grafén oxidové senzory vlhkosti	13
3.1.3	Grafénové biosenzory	14
3.2	Väzba medzi molekulou H ₂ O a grafénom	15
3.3	Hysterézia	17
4	Experimentálna časť	18
4.1	Experimentálne usporiadanie	18
4.2	Poloha Diracovho bodu	19
4.3	Vplyv relatívnej vlhkosti	20
4.4	Vplyv hradlového napätia	21
4.5	Navrhnutý model	26
5	Záver	30
6	Zoznam použitých skratiek a symbolov	34

1. Úvod

Do roku 2004 existovali 2D materiály iba ako súčasti 3D štruktúr so zhodnou kryštálovou mriežkou. V roku 2004 bol prvýkrát vyrobený 2D materiál bez podpory 3D štruktúry so zhodnou kryštálovou mriežkou. Tento 2D materiál bol grafén [1]. Nielenže je grafén schopný existovať ako 2D štruktúra, zároveň vykazuje vlastnosti, ktoré ho predurčujú ako sľubného kandidáta v oblasti senzorov plynov [2].

Prvá kapitola je venovaná poznatkom o graféne, ktoré sú využívané v experimentálnej časti tejto práce. Na začiatku je popísaná hybridizácia uhlíka, ktorá je nevyhnutná pre existenciu grafénu. Následne je popísaná atómová štruktúra grafénu a zároveň vypočítané translačné vektory reciprokej mriežky pomocou algebraickej definície reciprokej mriežky. V prvej kapitole sú zároveň uvedené elektrické vlastnosti grafénu, ktoré sa využívali v experimentálnej časti tejto práce. Zvlášť spomeniem možnosť meniť polohu Fermiho hladiny pomocou priloženého hradlového napätia. Na koniec sú uvedené dve základné metódy výroby grafénu.

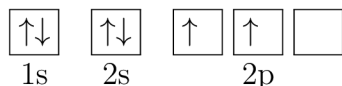
Rešerš je venovaná viacerým oblastiam. V prvej časti sú uvedené a popísané grafénové senzory vlhkosti a grafén oxidové senzory vlhkosti a ich charakteristiky. Stručne sú popísané aj grafénové biosenzory. Ďalšia časť je venovaná interakčnej energii medzi molekulou H_2O a povrchom. V tejto časti sú uvedené hodnoty interakčnej energie určenej rôznymi metódami. V záverečnej časti rešerše je popísaný jav hysterézie.

V experimentálnej časti sú popísané a vyhodnotené vykonané experimenty. Pozorovala sa zmena odporu grafénu v závislosti na priloženom hradlovom napätí, pre grafén vystavený atmosferickým podmienkam a pre grafén žiňaný pri teplote $150\text{ }^\circ\text{C}$. Taktiež sa pozorovala zmena odporu v závislosti na relatívnej vlhkosti prostredia pri nulovej hodnote hradlového napätia. Zmena odporu sa pozorovala pri schodovitej zmene hradlového napätia v atmosferických podmienkach pri rôznych hodnotách relatívnej vlhkosti a vo vákuu. V záverečnej časti je vybudovaný model na základe predpokladov vychádzajúcich z nameraných hodnôt experimentov.

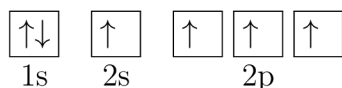
2. Teória

2.1. Hybridizácia uhlíka

Uhlík je jeden z najvšestrannejších prvkov v periodickej tabuľke prvkov v zmysle počtu zlúčenín, ktoré je schopný vytvoriť a počtu prvkov, s ktorými je schopný sa viazať. Elektronová konfigurácia uhlíka v základnom stave je



V tomto stave obsahuje uhlík dva valenčné nespárované elektróny a preto je schopný vytvoriť dve väzby. Uhlík môže zvýšiť tento počet väzieb, ak vytvorenie chemickej väzby vedie k zníženiu energie systému. To vedie k preusporiadaniu konfigurácie valenčných elektrónov. Tento proces preusporiadania sa nazýva hybridizácia a pre atóm uhlíka spočíva v tom, že jeden 2s elektrón obsadí prázdny 2p orbitál, čo má za následok vytvorenie excitovaného stavu [3]



Existujú tri rôzne spôsoby ako môže uhlík hybridizovať.

Jeden spôsob spočíva v hybridizovaní všetkých štyroch valenčných orbitálov, čo vedie k vytvoreniu štyroch sp^3 hybridných orbitalov, ktoré obsahujú práve jeden elektrón. Optimalizácia týchto sp^3 hybridných orbitálov v priestore vedie k štvorbokej geometrii, kde štyri σ väzby zvierajú navzájom medzi sebou uhol $109,5^\circ$. Diamant je typický predstaviteľ sp^3 hybridizácie uhlíka. V diamante sú všetky atómy v sp^3 hybridizácii s väzbovou dĺžkou $1,56 \text{ \AA}$. Je to materiál s pozoruhodnými mechanickými vlastnosťami, za ktoré je práve zodpovedá silná sp^3 kovalentná väzba. Diamant vykazuje jednu z najvyšších hodnôt tvrdostí a taktiež vysokú tepelnú vodivosť. Diamant je možné považovať za polovodič so zakázaným pásom o veľkosti $5,5 \text{ eV}$.

Ďalšia možná hybridizácia spočíva v hybridizovaní jedného 2s orbitalu a dvoch 2p orbitálov, čo vedie k vytvoreniu troch hybridných sp^2 orbitálov. Tieto orbitály vytvárajú trigonálnu planárnu geometriu, kde uhol medzi orbitálmi navzájom má veľkosť 120° . Zostávajúci 2p orbitál smeruje kolmo na túto plochu. Hybridné orbitály sp^2 vytvoria tri σ väzby a zostávajúci 2p orbitál vytvorí π väzbu medzi atómami uhlíka. Etylén a benzén sú typickými predstaviteľmi sp^2 hybridizácie. Grafit je trojdimenzionálny kryštál vytvorený naskladaním vrstiev tvorených sp^2 hybridizovanými atómami uhlíka. Každý atóm uhlíka je spojený s ďalšími tromi σ kovalentnou väzbou s väzbovou vzdialenosťou $1,42 \text{ \AA}$. Táto väzba je zodpovedná za anizotropické vlastnosti grafitu. π väzby sú zodpovedné za slabé interakcie medzi jednotlivými vrstvami.

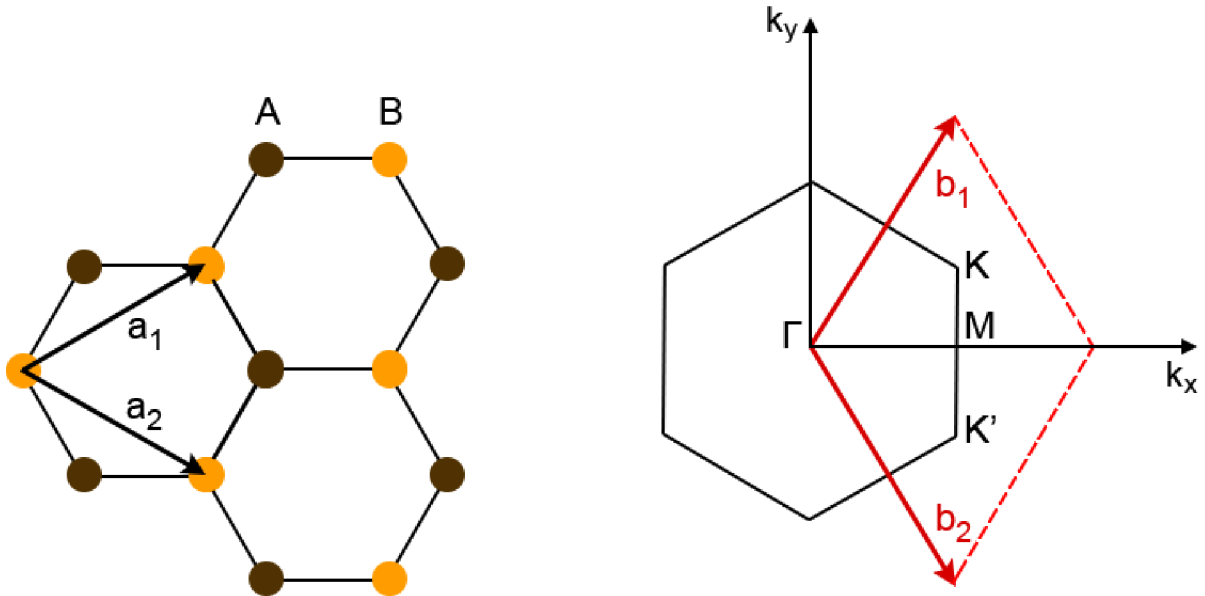
Posledná možná hybridizácia pozostáva z hybridizácie jedného 2s orbitalu a jedného 2p orbitalu, čo vedie k vytvoreniu dvoch sp hybridných orbitalov, každý obsahujúci práve jeden elektrón. Geometria, ktorá je výsledkom tejto hybridizácie je lineárna s uhlom 180° medzi σ väzbami. Dva zostávajúce orbitály sú kolmé na hybridizované orbitály a vytvárajú medzi uhlíkovými atómami π väzby. Typický predstaviteľ sp hybridizácie je acetylén ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$).

2.2. Atómová štruktúra grafénu

Grafén je dvojdimenzionálny kryštál uhlíkových atómov, ktoré sú periodicky usporiadané do hexagonálnej mriežky vďaka sp^2 hybridizácii. Hybridizácia sp^2 je zodpovedná za σ kovalentnú väzbu, ktorá spôsobuje vysokú mechanickú pevnosť grafénu. Nehybridizovaný $2p$ orbitál orientovaný kolmo na rovinu grafénu vedie k vzniku dvoch π pásov. Tieto π pásy určujú nízkoenergetickú excitáciu elektrónov v graféne. Väzbové π orbitály a antiväzbové π orbitály tvoria valenčné a vodivostné pásy. Atómy uhlíka v graféne sa nachádzajú vo vrcholoch hexagonálnej mriežky. Grafén môžeme taktiež považovať ako triangulárnu mriežku [3] s bázou tvorenou dvoma atómami uhlíka označovanými A a B s mriežkovými translačnými vektormi \vec{a}_1 a \vec{a}_2 , ktoré majú tvar

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

kde $a=1,42 \text{ \AA}$ je vzdialenosť medzi susednými atómami uhlíka. Atómová štruktúra grafénu je znázornená na obr. 2.1 vľavo.



Obr. 2.1: Obrázok vľavo: Schematicky znázornená atómová štruktúra grafénu. A a B sú atómy uhlíka, ktoré tvoria bázu pri zvolení triangulárnej mriežky. \vec{a}_1 a \vec{a}_2 sú translačné vektory mriežky. Obrázok vpravo: Reciproká mriežka grafénu.

Pre získanie translačných vektorov \vec{b}_1 a \vec{b}_2 mriežky reciprokej k mriežke o translačných vektorech \vec{a}_1 a \vec{a}_2 použijeme skalárny súčin [4]

$$\vec{a}_r \cdot \vec{b}_s = 2\pi\delta_{rs} \quad (2.2)$$

Na základe tejto implicitnej definície translačných vektorov reciprokej mriežky sa konštruuje explicitné vyjadrenie, ktoré má tvar

$$\vec{b}_s = 2\pi \frac{\det \vec{A}_s}{\det \mathbf{A}} \quad (2.3)$$

, kde \mathbf{A} je matica, ktorej riadky sú tvorené súradnicami a_{rs} translačných vektorov \vec{a}_r a $\det \vec{\mathbf{A}}_s$ predstavuje rozvoj determinantu podľa prvkov s -tého riadku. Pre grafén platí

$$\mathbf{A} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 & \sqrt{3} \\ 3 & -\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \det \mathbf{A} = -\frac{a^2 3\sqrt{3}}{2} \quad (2.4)$$

$$\det \vec{\mathbf{A}}_1 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -3) \quad \det \vec{\mathbf{A}}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3) \quad (2.5)$$

Dosadením výrazov (2.4) a (2.5) do výrazu (2.3) obdržíme translačné vektory \vec{b}_1 a \vec{b}_2 mriežky reciprokej k mriežke o translačných vektoroch \vec{a}_1 a \vec{a}_2 .

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(3, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.6)$$

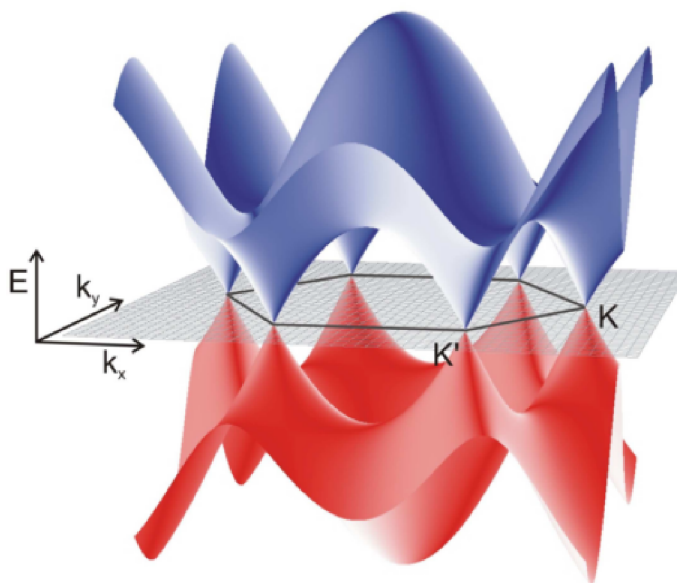
Reciproká mriežka grafénu je zobrazená na obr. 2.1 vpravo. Body v rohoch prvej Brillouinovej zóny grafénu sa nazývajú Diracove body. Na obrázku sú tieto body označené písmenom K a K'.

2.3. Elektrické vlastnosti grafénu

Pásová štruktúra grafénu je známa už viac ako 70 rokov. Ako prvý ju odvodil Philip R. Wallace v roku 1947 [5]. Pre výpočet pásovej štruktúry sa používa aproximácia tesnej väzby, pri ktorej sa pri výpočte pásovej štruktúry grafénu uvažuje interakcia najbližších susedných atómov a ďalších najbližších susedných atómov [6]. Pre disperznú závislosť v okolí Diracového bodu \vec{K} , kde vlnový vektor má tvar $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, kde $|q| \ll |K|$ dostávame

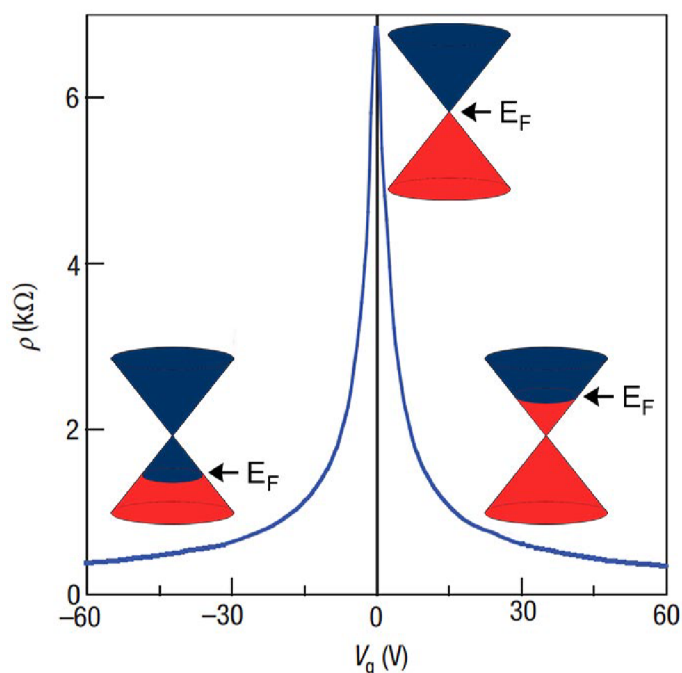
$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx v_F |\vec{q}| \quad (2.7)$$

, kde \vec{q} je vlnový vektor, ktorý má veľkosť vztiahnutú k Diracovmu bodu a $v_F \simeq 10^6$ m/s je Fermiho rýchlosť. Za najprekvapujúcejší rozdiel medzi vyššie uvedeným vzťahom (2.7) a vzťahom bežným $E(\vec{q}) = q^2/2m$, kde m je hmotnosť elektrónu sa považuje to, že Fermiho rýchlosť v graféne nezávisí na energii alebo hybnosti, ako je to v bežnom prípade. Disperzná závislosť voľného elektrónu v graféne v okolí Diracovho je lineárna.



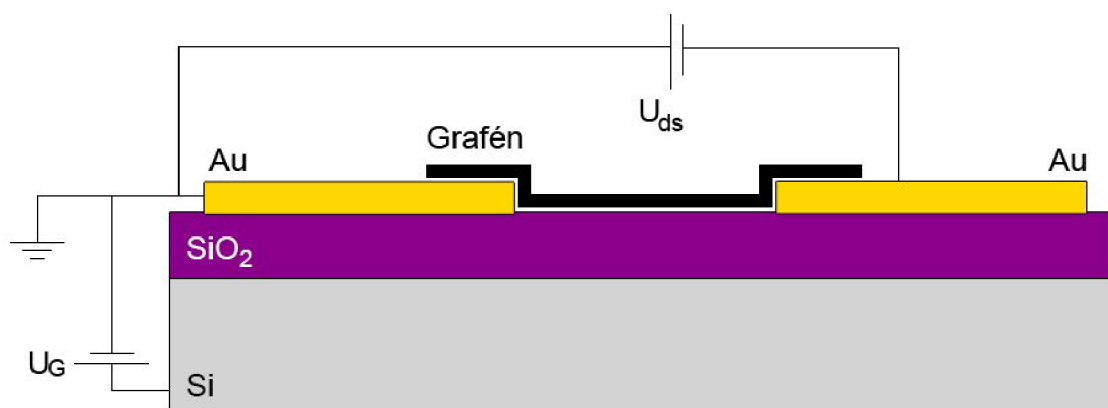
Obr. 2.2: Štruktúra elektronových pásov v graféne. Valenčný (červený) a vodivostný (modrý) pás sa vzájomne dotykajú v bodoch K a K'. Prevzaté od [7].

Grafén sa od ostatných 2D štruktúr, ako sú napríklad polovodičové kvantové jamy alebo heteroštruktúry, odlišuje nielen efektívnou hmotnosťou nosičov náboja, ale taktiež spôsobom zmeny typu vodivosti. Grafén umožňuje zmenu typu vodivosti priložením vhodného hradlového napätia. Pre čistý grafén, pod pojmom čistý budem považovať grafén, ktorý má Fermiho hladinu v Diracovom bode pri nulovom priloženom hradlovom napätí, sa po priložení kladného hradlového napätia bude Fermiho hladina nachádzať vo vodivostnom páse a nosičmi náboja budú elektróny. Po priložení záporného hradlového napätia pre čistý grafén sa bude Fermiho hladina nachádzať vo valenčnom páse a nosičmi náboja budú diery. S polohou Fermiho hladiny súvisí hustota stavov nosičov náboja. V okolí Diracovho bodu platí, že čím je poloha Fermiho hladiny vzdialenejšia od Diracovho bodu tým je hustota stavov nosičov náboja väčšia. Vodivosť, v prípade tejto práce vodivosť grafénu je úmerná hustote nosičov náboja. Ak sa Fermiho hladina grafénu nachádza v Diracovom bode, teda v bode kde je hustota nosičov náboja nulová, vodivosť grafénu nadobúda minimálnu hodnotu $\sigma = 4e^2/h$ [8]. Keďže elektrický odpor je prevrátená hodnota vodivosti a ak je poloha Fermiho hladiny grafénu v Diracovom bode, tak odpor grafénu nadobúda maximálnu hodnotu. Pre čistý grafén je maximálna hodnota odporu pozorovaná pri nulovej hodnote priloženého hradlového napätia, ako je znázornené na Obrázku 2.3.



Obr. 2.3: Závislosť odporu nedopovaného grafénu na priloženom hradlovom napätí. Prevziaté a upravené od [1]

Poľom riadený tranzistor, skratkou nazývaný FET je tranzistor, ktorého výstupný prúd je kontrolovaný elektrickým poľom. FET sa skladá z kanálu, emitoru, kolektoru a hradla. Cez kanál na ktorom je vytvorený n-p-n prechod prechádzajú nosiče náboja od emitoru ku kolektoru. Vodivosť kanálu je funkciou napätia na hradle. Ak nie je napätie na hradle dostatočne vysoké tak z emitoru do kolektoru cez kanál neprejde žiadny nosič náboja, teda žiadny prúd.



Obr. 2.4: Grafénový back-gate FET s popisom jednotlivých častí. Prevziaté a upravené od [9].

Pri experimente vyžadovanom touto prácou bol použitý grafénový poľom riadený tranzistor znázornený na obr. 2.4, ktorý mal hradlo implementované na vrstve Si. Kremíkový substrát je z vrchnej strany pokrytý vrstvou SiO₂ o hrúbke 280 nm, ktorá slúži ako dielektrikum. Na vrstve SiO₂ sú nanosené Au elektródy. Na tieto elektródy sa naniesie grafén, ktorý tzv. vodivo spojí elektródy ktoré sú od seba vzdialené 50 μm. Vrstva SiO₂ zabráňuje prechodu náboja medzi Au elektródami inou cestou ako cez grafén.

Pomocou kondenzátorového modelu, pri ktorom uvažujeme vrstvu Si a Au elektródy s grafénom ako dosky kondenzátora a vrstvu SiO₂ ako dielektrikum medzi týmito doskami, dokážeme určiť závislosť koncentrácie indukovaných nosičov náboja na priloženom hradlovom napätí [10]. Kapacita kondenzátora je určená vzťahom

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d} \quad (2.8)$$

, kde S je plocha dosiek kondenzátora a d je hrúbka vrstvy dielektrika, ε_0 je permitivita vákua a ε_r je relatívna permitivita dielektrika. Pre kapacitu zároveň platí vzťah

$$C = \frac{Q}{U_G} \quad (2.9)$$

, kde Q je náboj indukovaný pomocou napätia U_G . Po dosadení vzťahu (2.8) do vzťahu (2.9) a vztiahnutím indukovaného náboja na jednotku plochy dostávame vzťah pre koncentráciu indukovaných nosičov náboja

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} U_G. \quad (2.10)$$

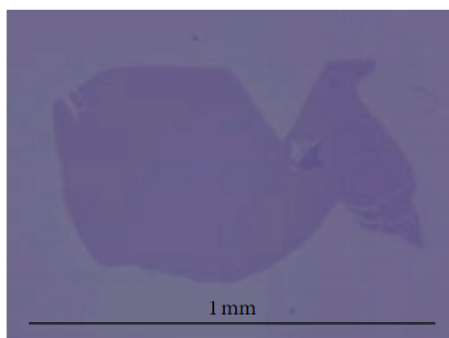
2.4. Výroba grafénu

Hromadná výroba grafénu vysokej kvality so stabilnou štruktúrou je zásadný problém jeho aplikácií a taktiež jeho primárneho výskumu. Doteraz bolo vyvinutých niekoľko metód výroby grafénu. Výrobu grafénu je možné rozdeliť na dve triedy: top-down a bottom-up [11]. Najznámejšia metóda výroby grafénu z triedy top-down je mechanická exfoliácia a z triedy bottom-up je chemická depozícia z plynnej fázy.

Jedna grafitická vrstva je označovaná ako monovrstva grafénu a dve respektíve tri grafitické vrstvy sú označované ako dvojvrstva respektíve trojvrstva grafénu. 5-10 grafitických vrstiev sa nazýva mnohovrstvový grafén [12].

2.4.1. Metóda mechanickej exfoliácie

Metóda mechanickej exfoliácie bola pôvodne navrhnutá Novoselovom et al. v roku 2004 [13]. Je založená na porušení Van der Waalsovej väzby, ktorá existuje medzi grafénovými vrstvami v grafitu. Pre mechanické odštiepenie jednej monovrstvy grafénu od zvyšku grafitu je potrebná sila $3 \cdot 10^{-4}$ nN/mm² [14]. Exfoliačný proces využíva ako zdroj grafénu HOPG (vysoko orientovaný pyrolitycký grafit). Pomocou lepiacej pásky sa opakovane odlupujú vrstvy grafitu, ktoré sa prekladaním pásky ztenšujú. Na záver je páska priložená k substrátu, kde dochádza v náhodných miestach k zachyteniu grafénových ostrovčekov mikrometrových rozmerov [13].



Obr. 2.5: Monovrstva grafénu vyrobená mechanickou exfoliáciou. Vzorka o veľkosti 1 mm na Si/SiO₂. Prevziato od [15].

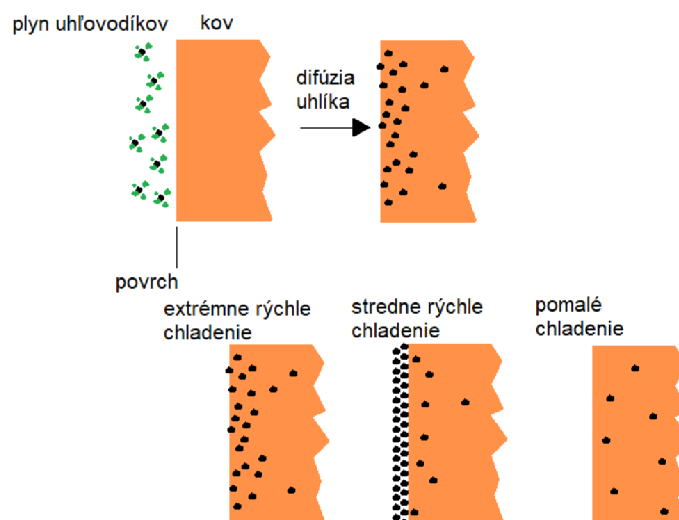
Tento proces sa taktiež nazýva suchá mechanická exfoliácia, alebo tzv. metóda lepiacej pásky. Touto metódou je možné získať monovrstvu grafénu, ktorá je vhodná pre primárny vedecký výskum optických a elektrických vlastností a taktiež pre aplikácie, vyžadujúcich monovrstvu grafénu. Nevýhody tejto metódy sú veľmi nízky výťažok monovrstvy grafénu a taktiež náročnosť procesu.

2.4.2. Metóda chemickej depozície z plynnej fázy

Chemická depozícia z plynnej fázy vo všeobecnosti je proces, pri ktorom je substrát vystavený prekursorom, ktoré na jeho povrchu reagujú medzi sebou, alebo sa rozkladajú za vzniku požadovaného materiálu. Tieto procesy prebiehajú za vysokej teploty a pri týchto procesoch sa často uvoľňujú vedľajšie produkty, ktoré sú z reakčného priestoru odvedené prúdom plynov.

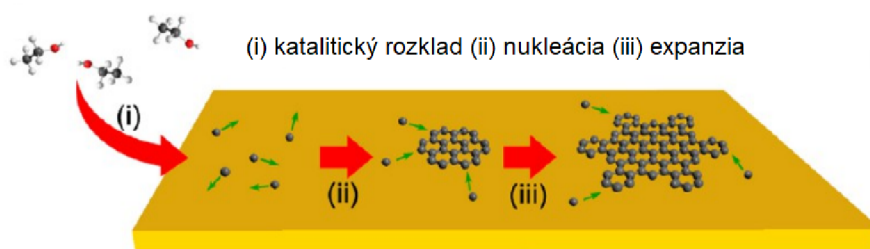
Pri výrobe grafénu sa ako prekursori používajú uhľovodíky, najmä metán. Ako substrát sa používajú prechodné kovy, ktoré sa používajú aj ako katalyzátory. K rozkladu uhľovodíkov sa používa vyššie spomínaná vysoká teplota. Požaduje sa, aby tento rozklad nastal na substráte. Po rozklade sa vodík odvedie z reakčnej komory pomocou toku plynov. Substrát neslúži iba ako katalyzátor, ktorý znižuje rozkladnú reakciu prekursoru, ale taktiež určuje mechanizmus depozície grafénu.

Na základe hodnoty rozpustnosti uhlíka v určitom kove je určený mechanizmus rastu grafénu na tomto kove. V prípade použitia kovu s vysokou rozpustnosťou uhlíka, napríklad Ni, začne uhlík difundovať do zahriateho substrátu v závislosti na prílušnej hodnote rozpustnosti. Ak substrát začneme ochladzovať, rozpustený uhlík začne na povrchu segregovať a vytvorí grafénovú vrstvu [16]. Na obr. 2.6 je znázornený vplyv rýchlosti ochladzovania na rast grafénovej vrstvy, pri použití substrátu s vysokou hodnotou rozpustnosti uhlíka.



Obr. 2.6: Vplyv rýchlosti ochladzovania na rast grafénu pri použití substrátu s vysokou hodnotou rozpustnosti uhlíka, napríklad Ni. Prevzaté a upravené od [16].

V prípade ak sa použije kov s nízkou rozpustnosťou uhlíka, napríklad Cu, atómy uhlíka začnú vytvárať zárodoky a laterálne expandovať okolo týchto zárodokov a vytvárať tak grafénové domény. Ak je substrát plne pokrytý grafénovou vrstvou, proces rastu sa ukončí. Tento rastový mechanizmus sa taktiež nazýva "self-limited surface deposition" [16]. V experimentálnej časti tejto práce sa používal grafén vyrobený metódou chemickej depozície z plynnej fázy na Cu.



Obr. 2.7: Znázornenie rastu grafénu pomocou chemickej depozície z plynnej fázy pri použití substrátu s nízkou hodnotou rozpustnosti uhlíka. Prevziato a upravené od [16].

Grafén získaný metódou chemickej depozície z plynnej fázy má viac porúch ako grafén vyrobený mechanickou exfoliáciou. Na miesta porúch sa naväzujú heteroatómy, čo je veľká výhoda pri použití grafénu ako senzoru plynov.

3. Rešerš

3.1. Grafénové senzory

Grafén spĺňa predpoklady kladené na kvalitný senzor plynov. Dôsledkom sp^2 hybridizácie atómu uhlíka, existuje v graféne p orbitál, ktorý nie je hybridizovaný a je zároveň kolmý na zvyšné dva zhybridizované p orbitály. Elektróny v týchto nehybridizovaných p orbitáloch sú zodpovedné za elektrické vlastnosti grafénu. Zároveň sú tieto elektróny, nazývané π elektróny, vystavené okolitému prostrediu a tým pádom zmeny vonkajšieho prostredia ovplyvňujú elektrické vlastnosti grafénu. Zároveň je grafén stabilný a vykazuje nízku hodnotu šumu voľných nosičov náboja. Grafén má vysokú hodnotu pomeru plochy k objemu, čo sa dá interpretovať tak, že každý atóm, ktorý tvorí grafén a teda určuje jeho vlastnosti tvorí zároveň jeho povrch a je tak miestom, na ktoré môže naadsorbovať molekula plynu.

Po vystavení grafénu určitým plynom sa menia jeho vlastnosti, ktoré môžu byť pozorované rôznymi metódami. Presný senzor plynov sa dosiahne vtedy, keď sme schopný kontrolovať chemické a fyzikálne vlastnosti spojené s detekciou. Vďaka svojej štruktúre dokáže grafén viditeľne reagovať na prítomnosť konkrétnych častíc v trilióne iných častíc a doterajšie senzory boli schopné detekovať maximálne konkrétne častice v milióne iných častíc [17]. Faktor, ktorý obmedzuje rozlíšenie detekovania je tepelná fluktuácia nosičov náboja a defektov, ktorá spôsobuje šum. Bolo ukázané že grafénové senzory o veľkosti v jednotkách mikrometrov sú schopné detekovať jednotlivé zmeny, keď molekula naadsorbuje na povrch grafénu, alebo keď desorbuje z povrchu grafénu [2]. Na základe toho, že zmena vodivosti grafénu je tiež závislá od adsorpcie molekúl na jeho povrch, veľkej účinnej plochy a nízkeho šumu, nedávne experimenty a teoretické práce ukázali, že grafén je sľubný kandidát na detekciu rôznych molekúl plynov [18]. Predpokladá sa, že za chemickú odzvu je zodpovedný prechod náboja medzi adsorbovanými molekulami a grafénom. Pri adsorbovaní molekúl na povrch grafénu sa v mieste adsorpcie uskutočňuje prenos náboja s grafénom ako donorom alebo akceptorom a to za zmeny polohy Fermiho hladiny a tým hustoty voľných nosičov náboja a tým elektrického odporu grafénu [17].

V posledných rokoch bola konštrukcia senzorov a biosenzorov zdokonaľovaná vďaka implementácií rôznych nanomateriálov, ako sú nanodrôty syntetizované z kovu (Ni, Cu, Au, Pt), z oxidov kovov (ZnO, SnO₂, Fe₂O₃), polovodičov (Si, InP, GaN), kvantových bodiek, uhlíkových nanovláken a kovových nanočastíc na základe ich vodivých vlastností, vysokému pomeru povrchu k objemu, vhodnej biokompatibilite, čo prispieva k zlepšeniu analytického výkonu senzorov a biosenzorov. Na základe planárneho tvaru grafénu a jeho chemickej štruktúry, má grafén mnoho výhod v porovnaní s ostatnými materiálmi pri konštrukcii senzorov a biosenzorov. Jednou z nich sú nižšie náklady výrobného procesu grafénu a väčšia dostupnosť výrobného materiálu, ako napríklad grafit, alebo metán oproti vyššie spomínaným materiálom.

Ďalšia z výhod grafénu oproti ostatným materiálom je, že grafén neobsahuje kovové nečistoty, ktoré interferujú s materiálovou elektrochémiou.

Podľa tvrdenia, že grafén s väčšou hustotou defektov má väčšiu citlivosť na okolité plyny, je veľmi výhodné použiť namiesto čistého grafénu grafén oxid. Grafén oxid ale vykazuje vysoký elektrický odpor oproti čistému grafénu, preto z hľadiska nízko-výkonového zariadenia je vhodné použiť namiesto grafén oxidu grafén.

V tejto rešerši som sa zamerlal na senzory vlhkosti, ktoré používajú k detekcií grafén

a grafén oxid a na princíp fungovania niektorých biosenzorov, ktoré využívajú grafén. U senzorov vlhkosti som sa zaujímal o citlivosť týchto senzorov, ktorá je v rôznych prácach definovaná odlišne. Taktiež som sa zaujímal o dobu odozvy pri zmene relatívnej vlhkosti, o dobu obnovenia pri nastavení relatívnej vlhkosti na počiatočnú hodnotu a o rozsah vlhkosti, v ktorom bol senzor vlhkosti testovaný. Doba odozvy je väčšinou definovaná ako doba kedy odozva grafénu dosiahne z 10% ustálenej hodnoty odozvy po zmene vlhkosti 90% ustálenej hodnoty odozvy po zmene vlhkosti.

3.1.1. Grafénové senzory vlhkosti

Ghosh et al. [19] skúmali grafén vyrobený rôznymi metódami a to termálnou exfoliáciou grafitického oxidu, konverziou nanodiamantu a pomocou oblúkového výboja grafitových tyčí vo vodíkovej atmosfére. Citlivosť definovali ako pomer ustálenej hodnoty odozvy v prítomnosti skúmaného plynu k hodnote odozvy v prítomnosti suchého plynu. Doba odozvy bola definovaná ako doba na dosiahnutie 90% ustálenej hodnoty odozvy po pridaní skúmaného plynu a doba obnovenia bola definovaná ako doba potrebná na dosiahnutie 10% hodnoty ustálenej odozvy v prítomnosti skúmaného plynu. Pre grafén vyrobený termálnou exfoliáciou obdržali hodnotu doby odozvy 180 sekúnd a pre dobu obnovenia taktiež 180 sekúnd. Merali v rozsahu relatívnej vlhkosti 4%-84% a dostali hodnotu citlivosti 65%.

Smith et al. [20] použili grafén vyrobený pomocou CVD na medenej fólií. Ako substrát pre grafén použili 300 nm vrstvu SiO₂. Merali v rozsahu relatívnej vlhkosti 1%-96%. Čas odozvy namerali 600-800 ms. Čas obnovenia 400 ms - 1 s. Tiež pozorovali, že grafén reagoval na zmenu vlhkosti rýchlejšie ako komerčný senzor relatívnej vlhkosti, ktorý pri experimente používali. Predpokladali, že čas odozvy a čas obnovenia by mohol byť aj nižší a že je obmedzený daným experimentálnym usporiadaním, v ich prípade používaným komerčným senzorom. Citlivosť ich senzoru vlhkosti bola 0,31%.

Chen et al. [21] použili dvojvrstvu grafénu vyrobenú pomocou CVD na medenej fólií, tak že vyrobili dve jednoatomárne vsrtvy grafénu a jednu vrstvu naniesli na druhú vrstvu. Merali elektrický prúd a odozvu definovali ako pomer rozdielu nameraného prúdu od hodnoty nameraného prúdu pri vlhkosti 44% k hodnote nameraného prúdu pri vlhkosti 44% vyjadrené v percentách. Najvyššiu hodnotu pre vyššie definovanú odozvu obdržali 18,1%. Elektrický prúd sa so zvyšujúcou hodnotou relatívnej vlhkosti zvyšoval. Pre dobu odozvy a dobu obnovenia namerali hodnoty v jednotkách sekúnd.

Fan et al. [22] použili dvojvrstvu grafénu vyrobenú pomocou CVD na medenej fólií. Ako odozvu systému merali odpor grafénu. Definíciu doby odozvy a doby obnovenia použili rovnakú ako Ghosh et al. [19] popísanú vyššie. Citlivosť definovali ako pomer rozdielu nameranej ustálenej hodnoty odozvy systému v prítomnosti skúmaného plynu a hodnoty odozvy systému v prítomnosti suchého plynu k hodnote odozvy systému v prítomnosti suchého plynu. Pozorovali zvýšenie odporu systému pri znížení hodnoty relatívnej vlhkosti systému. Z hodnoty relatívnej vlhkosti 18% na 9% sa zmenila hodnota odozvy systému o 0,084% a z hodnoty relatívnej vlhkosti 20% na 100% sa rezistivita zvýšila o hodnotu 10 Ω. Doba odozvy ich systému bola 600 ms a doba obnovenia 300 ms.

Shedin et al. [2] skúmali medzi mnohými plynmi i detekciu molekúl vody na grafén. Grafén, ktorý merali sa nachádzal v nádobe o objeme 5 l s héliom alebo dusíkom za atmosferického tlaku. Pozorovali relatívnu zmenu odporu grafénu na prítomnosť molekúl H₂O o koncentrácií 1 ppm. Pozorovali pokles odporu grafénu. Doba odozvy a doba obnovenia bola v jednotkách minút.

Popov et al. [23] sa vo svojej práci zamerali práve na pôvod zmeny odozvy grafénového senzoru pri zmene relatívnej vlhkosti. Pripravili si tri typy vzoriek, pre ktoré dostávali kladnú zmenu odozvy, negatívnu alebo nemonotónnu zmenu odozvy. Najväčšiu citlivosť obdržali pre typ grafénu ktorý vykazoval buď kladnú alebo zápornú zmenu odozvy, teda nie nemonotónnu.

Tabuľka 3.1: Parametre grafénových senzorov

Materiál	RH rozsah(%)	ΔR	čas odozvy	citlivosť(%)	Referencie
CVD gr.	5-95	+	0,4-0,6 s	1,3-0,3	Smith et al. [20]
CVD gr.	35-98	-	1 s	29	Chen et al. [21]
viacvrs. gr.	10-98	+, +/-	180 s	65	Ghosh et al. [19]
CVD gr.	15-80	+, -, +/-	1 s	7-27	Popov et al. [23]
CVD gr.	9-100	+	0,6 s	-	Fan et al. [22]
-	-	-	-	-	Shedin et al. [2]

Popov et al. [23] skúmali príčinu rôznej zmeny odozvy grafénového senzoru pri zvýšení relatívnej vlhkosti. Táto hodnota je znázornená v tabuľke v ΔR . Domnievajú sa, že na graféne existujú dve miesta, na ktoré sa môže molekula H_2O naviazať. Jedno z týchto miest sú defekty na hranici zrn. Pri adsorpcii molekuly H_2O na toto miesto sa hodnota odporu grafénového senzoru zvýši a adsorbovaná voda má na tomto mieste donorový charakter, čiže sa správa ako p-dopant. Pre tento záver je ale nutné, aby bol grafén pred vystavením molekúl H_2O p-dopovaný. Druhé miesto grafénu, na ktoré molekuly H_2O môžu naadsorbovať sú okrajové defekty. Na týchto miestach sa vytvorí tzv. vodivá sieť s iónovou vodivosťou H_3^+ [21] a grafénu sa zvýši jeho odpor. Taktiež pozorovali, že citlivosť grafénového senzoru je závislá od miery prevládania jedného z týchto dvoch mechanizmov. Čím viac prevláda iba jeden mechanizmus, tým väčšiu citlivosť má grafénový senzor. Melios et al. [24] tvrdia, že odpor grafénového polom riadeného tranzistoru (GFET) závisí na koncentrácií voľných nosičov náboja a na pohyblivosti nosičov náboja. Ďalej tvrdia, že čím je koncentrácia voľných nosičov náboja vyššia, tým je odpor grafénu menší a čím je pohyblivosť voľných nosičov náboja vyššia, tým je odpor grafénu menší. Ďalej ukázali, že pre grafén vyrobený CVD metódou platí, že pri vysokej koncentrácií nosičov náboja sa so zvyšujúcou hodnotou relatívnej vlhkosti znižuje pohyblivosť voľných nosičov náboja, do takej miery, že odpor grafénu sa zvyšuje. Tvrdia, že je to spôsobené Coulombovským rozptylom, spôsobeným naadsorbovanými molekulami H_2O na graféne.

3.1.2. Grafén oxidové senzory vlhkosti

Grafén oxid ako významný derivát grafénu, je taktiež predmetom intenzívneho skúmania. Bolo ukázané, že štruktúrne a mechanické vlastnosti grafén oxidu sú ovplyvnené atmosféckymi vodnými parami. Predpokladá sa, že molekuly H_2O môžu ľahko vstúpiť do uhlíkových medzivrstiev a vytvoriť sieť vodíkových väzieb s vrstvami grafén oxidu. Deformácia grafén oxidovej vrstvy je závislá na vlhkosti. Poskytuje možnosť použiť grafén ako senzor vlhkosti založený na pnutí kombináciou s MEMS/NEMS technológiou.

Yao et al. [25] skúmali použitie grafén oxidovo-kremíkovej dvojvrstvovej štruktúry ako senzor vlhkosti. Pozorovali vysokú citlivosť $79.3 \mu mV/\%RH$ pri meraním rozsahu relatívnej vlhkosti 10-90%. Taktiež pozorovali, že citlivosť tohoto senzoru môže byť zvýšená zväčšením hrúbky grafén oxidovej štruktúry. Pre 215 nm hrubý grafén oxid namerali tri

krát vyššiu citlivosť než grafén oxid hrubý 65 nm. Meraná odozva bola piezorezistivita. Čas odozvy namerali 19 s a čas obnovenia 10 s.

Bi et al. [26] použili grafén oxid získaný oxidáciou expandovateľného grafitu a ako odozvu použili kapacitu. Merali v rozsahu relatívnych vlhkostí 15-95%. Čas odozvy namerali 10,5 s a čas obnovenia 41 s. Namerali vysokú hodnotu citlivosti $S = 37757\%$, ktorú definovali pomocou vzťahu $\Delta C/C$.

Borini et al. [27] použili grafén oxid pripravený depozíciou vodného roztoku grafén oxidu pomocou rozprašovania na substrát zahriaty na 100 °C. Ako odozvu použili rezistivitu. Pre grafén oxid o hrúbke 15 nm obdržali veľmi nízke hodnoty doby odozvy a doby obnovenia, 30 ms pre obe doby. Merania vykonávali v rozsahu relatívnej vlhkosti 30-80%.

3.1.3. Grafénové biosenzory

Vďaka vysokej citlivosti grafénového FET (GFET) senzoru na okolité prostredie, má toto zariadenie vysoký potenciál ako biosensor. Kolektorový prúd sa so zvyšujúcou hodnotou pH prostredia zvyšuje. Grafén detekuje prítomnosť nábojov v proteínoch. K detekcií špecifických proteínov sa používajú aptaméry, ktoré sú funkcionalizované na povrchu grafénu. GFET modifikovaný amptamérom detekuje cieľové molekuly a jeho citlivosť bola porovnateľná s ostatnými biosenzormi používajúcimi amptaméry. GFET ako biosensor má oproti biosenzorom na báze uhlíkových nanovlákiem mnoho výhod. Nábojová citlivosť je vyššia vďaka vyššej hodnote pomeru plochy k objemu. Ďalšia výhoda je, že grafén je chemicky stabilný a má veľké potenciálové okno. K detekcií biomolekúl v roztoku je potrebné biosenzor do tohoto roztoku ponoriť. Pre konvenčné polovodičové materiály ako napríklad Si alebo GaAs je potrebná pasivácia, ktorá zabraňuje oxidácií, pretože tieto materiály sú ľahko oxidovateľné v roztoku pod nízkym napätím. Grafén je ale uhlíkový materiál a preto nie je ľahko oxidovateľný v roztoku kvôli jeho veľkému potenciálovému oknu. Uhlíkové nanovláka majú taktiež veľké potenciálové okno, ale vykazujú veľmi malú hodnotu kolektorového prúdu. V porovnaní s GFET biosenzorom vykazuje CNT biosenzor 1000-krát menší kolektorový prúd a preto má GFET biosenzor vyšší pomer signálu k šumu než CNT biosenzor.

Pre biosenzor na báze grafénu sa používa monovrstva grafénu, pretože monovrstva grafénu vykazuje najväčšiu pohyblivosť nosičov náboja [28].

Detekcia pH

Bolo experimentálne ukázané, že so zvyšujúcou sa hodnotou pH prostredia sa zvyšuje i vodivosť GFET biosenzoru [28].

Detekcia adsorpcie proteínu

Na základe detekcie pH roztoku sa potvrdilo, že GFET dokáže detekovať náboj v roztoku. Keďže proteíny všeobecne sú zložené z mnohých reťazcov aminokyselín, a tie sa skladajú aj z amino funkčnej skupiny ($-NH_2$) a z karboxylovej funkčnej skupiny ($-COOH$). Preto majú proteíny buď kladný alebo záporný náboj v roztoku, ktorý prislúcha elektrolytickej disociácii týchto funkčných skupín. Izelektrický bod proteínu je definovaný ako hodnota pH roztoku, v ktorom proteín nemá voľný elektrický náboj.

Ohno et al. [28] skúmali odozvu elektrického prúdu GFET biosenzoru na 3 rôzne proteíny s rôznym izoelektrickým bodom, imunoglobulín E (IgE), "hovädzí" sérový albumín

(BSA) a streptavidín (SA). Ako roztok bol použitý 10 nM PBS s $pH = 6,8$. Po pridaní BSA sa prúdová odozva senzoru zvýšila. Po pridaní IgE a SA sa prúdová odozva znížila. Izoelektrické body BSA a SA sú 5,3 respektíve 7,0. Teda SA a BSA sú v roztoku o $pH = 6,8$ nabité kladne respektíve záporne. Určenie izoelektrického bodu IgE molekúl je komplikované, pretože každý imunoglobulín má veľký rozsah izoelektrického bodu. Keďže IgE vykazoval zníženie prúdovej odozvy domnievajú sa, že bola detekovaná kladná časť molekuly IgE.

Detekcia špecifického proteínu

Pre detekovanie špecifických proteínov sa požaduje receptorovo modifikovaný GFET, kde receptor je materiál schopný rozpoznať molekuly, ako napríklad protilátka alebo enzým. Na funkcionalizáciu grafénu receptorom sú kladené dve požiadavky. Výška receptoru musí byť nižšia ako elektrická dvojrivrstva senzoru a aby funkcionalizačný proces bol vykonaný bez spôsobenia defektov na graféne.

Hlavná oblasť výskumu imunosenzorov je zameraná na detekciu biomarkerov. Ich citlivá detekcia je kľúčová pre skorú diagnózu chorôb a ponúka spoľahlivé predpovede. Preto je mnoho prác zameraných na skúmanie a optimalizovanie detekcie modelových markerov, hlavne biomarkerov rakoviny.

Taktiež bola skúmaná detekcia PSA (prostate-specific antigen) [28], ktorý je významný tumorový marker, pre diagnózu rakoviny prostaty. Použili termálne redukovaný grafén oxid. Ich senzor vykazoval citlivosť 0,002-10 ng·ml⁻¹.

3.2. Väzba medzi molekulou H₂O a grafénom

Väzba medzi molekulou a povrchom môže mať fyzikálnu alebo chemickú povahu, nazývané tiež fyzisorpcia respektíve chemisorpcia. Chemisorpcia predstavuje zmenu elektrónovej štruktúry molekuly aj povrchu. Buď pomocou iónovej väzby alebo pomocou kovalentnej väzby. Fyzisorpcia predstavuje van der Waalsovú väzbu.

Adsorpcia molekúl vody na graféne bola študovaná na základe práce Novoselova et al. [13], ktorí ukázali, že naadsorbované molekuly H₂O na graféne menia aj jeho elektrické vlastnosti.

Gordilo et al. [29] skúmali správanie sa molekúl vody v blízkosti povrchu grafénu pomocou molekulárnej dynamiky. Zistili, že dielektrická permitivita vykazovala 5-krát väčšiu hodnotu pre rozhranie grafit-voda oproti objemovým častiam grafitu.

Yavari et al. [30] skúmali rezistenciu grafénu pri rôznych hodnotách vlhkosti a zistili, že rezistencia grafénu sa mení v závislosti na množstve molekúl vody obsiahnutej vo vlhkostnej komore. Ak bol grafén vystavený podmienkam s vysokou vlhkosťou a následne bol vyžíhaný vo vákuu, jeho hodnota rezistencie sa vrátila na pôvodnú hodnotu. Taktiež pomocou zmeny teploty pri konštantnej vlhkosti prišli k záveru, že prítomnosť vodných pár sa otvára zakázaný pás v graféne na veľkosť 0,2 eV. Výsledok bol o rád nižší ako DFT výpočty, ktoré predpovedali hodnotu 2 eV. Tento rozdiel sa vysvetlil pomocou vplyvu substrátu [31].

Je známe, že veľkosť adsorpčnej energie molekúl vody na graféne je ovplyvnená prítomnosťou defektov [17]. Carbera et al. [32] pomocou DFT výpočtov ukázali, že adsorpcia molekuly vody na čistý grafén (bez defektov) má charakter fyzisorpcie. Ďalej vykonali výpočet väzbovej energie medzi molekulou vody a vakantne defektovaným grafénom a

3.2. VÄZBA MEDZI MOLEKULOU H₂O A GRAFÉNOM

väzbová energia sa zvýšila na hodnotu 211 meV. Uviedli, že táto väzba má charakter tzv. silnej fyzisorpcie alebo tzv. slabej chemisorpcie.

Zhang et al. [33] skúmali vplyv defektov na väzbu medzi NH₃ a NO₂ a grafénom pomocou DFT výpočtov. Pozorovali, že adsorpčná energia medzi týmito plynmi, hlavne NO₂, a grafénom s defektami sa zvýšila oproti čistému grafénu. Sanyal et al. [34] pozorovali vplyv divakantných defektov na veľkosť adsorpčnej energie rôznych plynov pri adsorpcii na grafén. Došli k záveru, že všetky skúmané plyny zvýšili adsorpčnú energiu pri adsorpcii na grafén s divakantnými defektami oproti grafénu bez defektov. Tvrdí sa, že táto väzba má chemisorpčný charakter [17].

Taktiež bolo pozorované, že adsorpčná energia medzi molekulami plynov a grafénom sa zvyšuje pri dopovanom graféne. Avšak pre molekulu vody nebolo pozorované zvýšenie adsorpčnej energie na dopovanom graféne [17].

Experimentálne bola väzbová energia medzi povrchom grafitu a molekulou H₂O určená Werderom et al. [35] pomocou meraní kontaktných uhlov. Pomocou empirických simulácií tieto hodnoty prepočítali na väzbovú energiu v rozmedzí 65-95 meV.

Avgul et al. [36] určil väzbovú energiu medzi molekulou H₂O a povrchom grafitu pomocou mikrokolorimetrie a dospel k hodnote 197 meV.

Voloshina et al. [37] na základe zistenia, že ab initio výsledky dostupné literatúrou poskytujú hodnoty väzbovej energie obmedzené na adsorpciu medzi molekulou vody a polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi v rozmedzí 104-249 meV, a že DFT metódy často poskytujú kontroverzné výsledky ako napríklad 1,49 eV alebo 18-47 meV videli potrebu presnejších kvantovo-chemických výpočtov. Rozhodli sa pre CCSD(T) výpočty pomocou metódy prírastkov pre výpočet väzbovej energie medzi molekulou H₂O a grafénom. Zistili, že jednotlivé adsorpčné orientácie nie sú energeticky ekvivalentné. Najstabilnejšia orientácia predstavuje väzbovú energiu medzi molekulou H₂O a grafénom 135 meV.

Ma et al. [38] pomocou metódy DMC (diffusion Monte Carlo) a RPA (random-phase approximation) obdržali hodnotu väzbovej energie medzi molekulou H₂O a grafénom 70-98 meV.

Li et al. [39] skúmali vyparovanie molekúl vody z grafénu pomocou molekulovej dynamiky. Zistili že voda sa vyparí z grafénu rýchlejšie než z grafén oxidu.

Tabuľka 3.2: Hodnoty väzbovej energie medzi substrátom, ktorý predstavuje grafit alebo grafén, a molekulou H₂O určené rôznymi metódami.

Substrát	Metóda	Väz. energia (meV)	Referencia
grafén s def.	DFT	211	Carbera et al. [32]
grafit	meranie kont. uhlov	65-95	Werder et al. [35]
grafit	mikrokolorimetria	197	Avgul et al. [36]
grafén	CCSD(T)	135	Voloshina et al. [37]
grafén	Monte Carlo	70-98	Ma et al. [38]

3.3. Hysterézia

Existuje experiment pri, ktorom sa meria odpor, v našom prípade grafénu, v závislosti na priloženom hradlovom napätí. Hradlové napätie sa mení po určitom kroku a za určitú dobu. Vopred sa určí minimálna a maximálna hodnota hradlového napätia. Pribeh hradlového napätia počas experimentu je nasledovný, od nulovej hodnoty hradlového napätia sa postupne po určitých krokoch postupuje k vopred určenej maximálnej hodnote hradlového napätia. Po dosiahnutí maximálnej hodnoty sa postupuje k minimálnej hodnote. Po dosiahnutí minimálnej hodnoty sa postupuje k nulovej hodnote. Namerané hodnoty sa prepoja krivkou. Obdržia sa dve krivky. Jav neprekrytia týchto dvoch kriviek budeme nazývať hysterézia. Hysterézia je pozorovaná nielen pri GFET, ale aj pri ostatných heteroštruktúrach.

Gonizsewski et al. [40] pozorovali nárast p-dopácie grafénu pri pôsobení procesov na SiO_2 , ktoré sa používajú pri výrobe GFET štruktúry. Najprv vyrobili grafén pomocou metódy CVD. Diracov bod tohoto grafénu bol pozorovaný pri priloženom hradlovom napätí 15 V. Následne tento GFET vystavili acetónu, isopropylu, UV žiareniu a kyslíkovej plazme a pozorovali, že je potrebné zvýšiť hodnotu priloženého hradlového napätia na 65 V aby bolo dosiahnuté maximum meraného elektrického odporu GFET štruktúry.

Kurchak et al. [41] pozorovali hysteréziu pri meraní závislosti odporu GFET na priloženom hradlovom napätí s použitím substrátu s vyššou hodnotou dielektrickej konštanty. Zdôraznili, že smer a veľkosť hysterézie závisí od rýchlosti priebehu hradlového napätia a od podmienok grafénového povrchu a rozhrania grafén-substrát. Pri použití kratšej doby medzi zmenami hradlového napätia pozorovali menšiu hysteréziu, ako pri použití dlhšej doby medzi zmenami hradlového napätia. Predpokladali, že hysterézia pri závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí je spôsobená naadsorbovanými dipólovými molekulami na povrchu grafénu a existenciou lokálnych stavov na rozhraní grafén-substrát. Prítomnosť hysterézie pri závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí umožňuje vytvorenie 2 odlišných stavov s rozdielnou hodnotou rezistivity kanálu, v logických jednotkách 0 a 1. Pochopenie fyzikálneho mechanizmu hysterézie je nevyhnutné pre návrh systému "grafén na povrchu" pre pokročilé energeticky nezávislé pamäťové zariadenia založené na GFET. Pre praktické použitie je nutné substrát s omnoho vysokou dielektrickou konštantou, väčšou ako má napríklad SiO_2 .

Burson et al. [42] pozorovali rozloženie hustoty nosičov náboja aj vo vrstve SiO_2 pred a po ožiarení tejto vrstvy SiO_2 elektrónovým zväzkom. Pred meraním vystavili meranú vrstvu SiO_2 procesom, ktorým je všeobecne vystavená vrstva SiO_2 pri výrobe GFET. Pred ožiarení vrstvy SiO_2 obdržali hodnotu hustoty náboja $n \sim 0.25 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Po ožiarení obdržali hodnotu $n \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Následne vrstvu SiO_2 vyžíhali pri teplote 250 °C. Vykonali meranie hustoty nosičov náboja pre vyžíhanú vrstvu, ktorá predtým bola ožiarená elektrónovým zväzkom a získali hodnotu hustoty nosičov náboja približne rovnakú ako pred ožiarení elektrónovým zväzkom.

Shimazu et al. [43] pozorovali vplyv plynov H_2O , O_2 a N_2 na hysteréziu prenosových charakteristík MoS_2 FET. Najväčší vplyv na veľkosť hysterézie vykazoval plyn molekúl H_2O . Hysteréziu pozorovali taktiež vo vákuu. Po ochladení na teplotu približne 240 K nebola počas meranie hysterézia pozorovaná. Domnievajú sa, že hysterézia je spôsobená zachytávaním náboja molekulami H_2O . Zároveň po ochladení sa zvyšuje čas zachytávania náboja a tak klesá i veľkosť hysterézie.

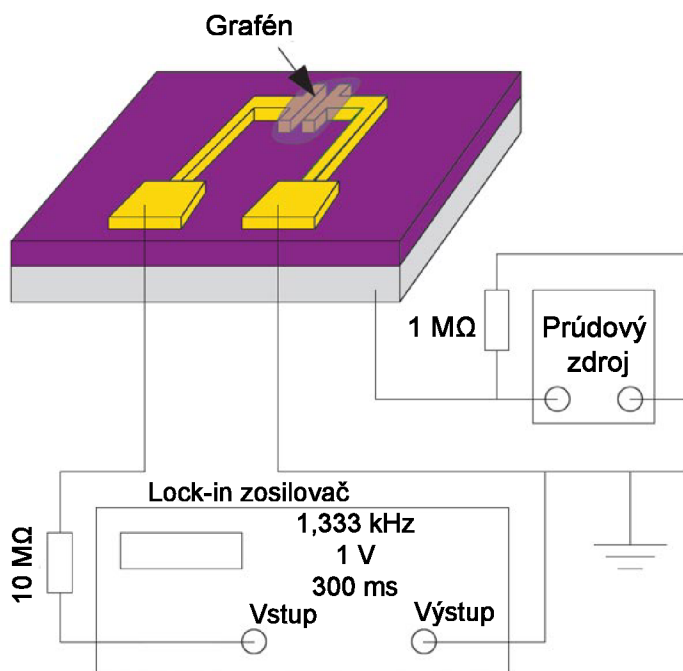
4. Experimentálna časť

4.1. Experimentálne usporiadanie

Experimentálne usporiadanie je prevzaté od [44]. Zmeny elektrických vlastností grafénu sa pozorovali pomocou GFET. V experimente sa pozoroval odpor grafénu. Signál ide o hodnote napätia 1 V cez 10 M Ω rezistor následne cez lock-in zosilňovač a cez grafénový polom riadený tranzistor na uzemnený potenciál. Odpor 10 M Ω je v porovnaní s odporom grafénu (jednotky k Ω) omnoho väčší, teda prúd prechádzajúci grafénom je určený 10 M Ω odporom, čo predstavuje pri hodnote napätia 1 V prúd 100 nA.

Pomocou prúdového zdroja Keithley 6221AC sa ovláda hradlové napätie. Z prúdového zdroja vychádza prúd v jednotkách až v desiatkach nA, prechádza cez 1 M Ω rezistor, čo odpovedá hodnotám napätia v jednotkách až v desiatkach V.

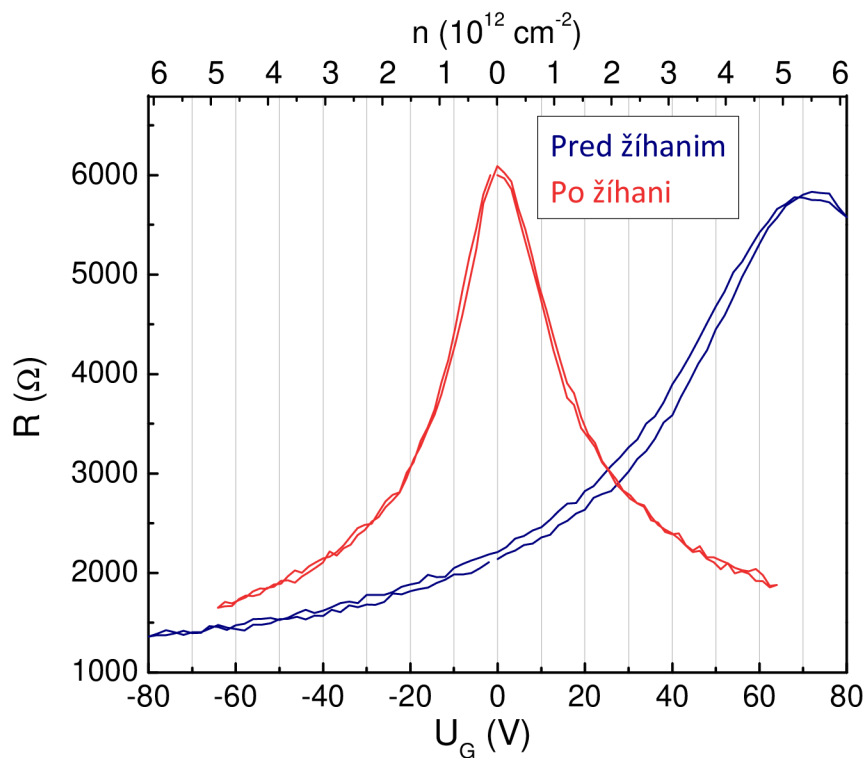
V experimentálnej časti je potrebné regulovať hodnotu relatívnej vlhkosti prostredia, v ktorom sa grafén nachádza. Regulácia relatívnej vlhkosti bola vykonávaná vo vlhkostnej komore. Pre zvýšenie relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore je dusík z tlakovej nádoby cez prepúšťací ventil vedený do nádoby s destilovanou vodou, do ktorej je vháňaný cez sklenenú trubicu, ktorá je ponorená približne 2 cm pod hladinou destilovanej vody. Z nádoby s destilovanou vodou vedie hadica do vlhkostnej komory. Pre zníženie vlhkosti vo vlhkostnej komore sa do komory vháňa priamo dusík. Nastavenie a regulácia relatívnej vlhkosti je vykonávaná pomocou regulačného ventilu, ktorý je riadený servomotorom, ktorý dostáva inštrukcie od systému Arduino riadeného softwarom. Spätná väzba je riadená senzorom vlhkosti nachádzajúcim sa vo vlhkostnej komore.



Obr. 4.1: Schematické zapojenie obvodu pre meranie transportných vlastností grafénovej vrstvy. Medzera medzi elektródami v mieste, kde je nanosený grafén má veľkosť 50 μm . Šírka elektród je 400 μm . Prevzaté a upravené od [9].

4.2. Poloha Diracovho bodu

Poloha Diracovho bodu je definovaná ako hodnota hradlového napätia pri usporiadaní grafénového polom riadeného tranzistoru, pri ktorom má grafén maximálnu hodnotu odporu. Pre čistý grafén je poloha Diracovho bodu 0 V. Poloha Diracovho bodu sa určuje vo vákuu. V podstate je to experiment, v ktorom sa sleduje závislosť odporu na priloženom hradlovom napätí. Z polohy Diracovho bodu je možné taktiež určiť typ dopovania grafénu. V našom experimente sa určovala poloha Diracovho bodu pre grafén, ktorý bol vystavený atmosferickým podmienkam a vykonávali sa s ním experimenty popísané v tejto kapitole. Na obr. 4.2 odpovedá toto meranie modrej krivke. Po odmeraní závislosti odporu na priloženom hradlovom napätí bol grafén žíhaný pri teplote 150 °C. Po vyžíhaní bola znova odmeraná závislosť odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí znázornená na obr. 4.2 červenou krivkou.

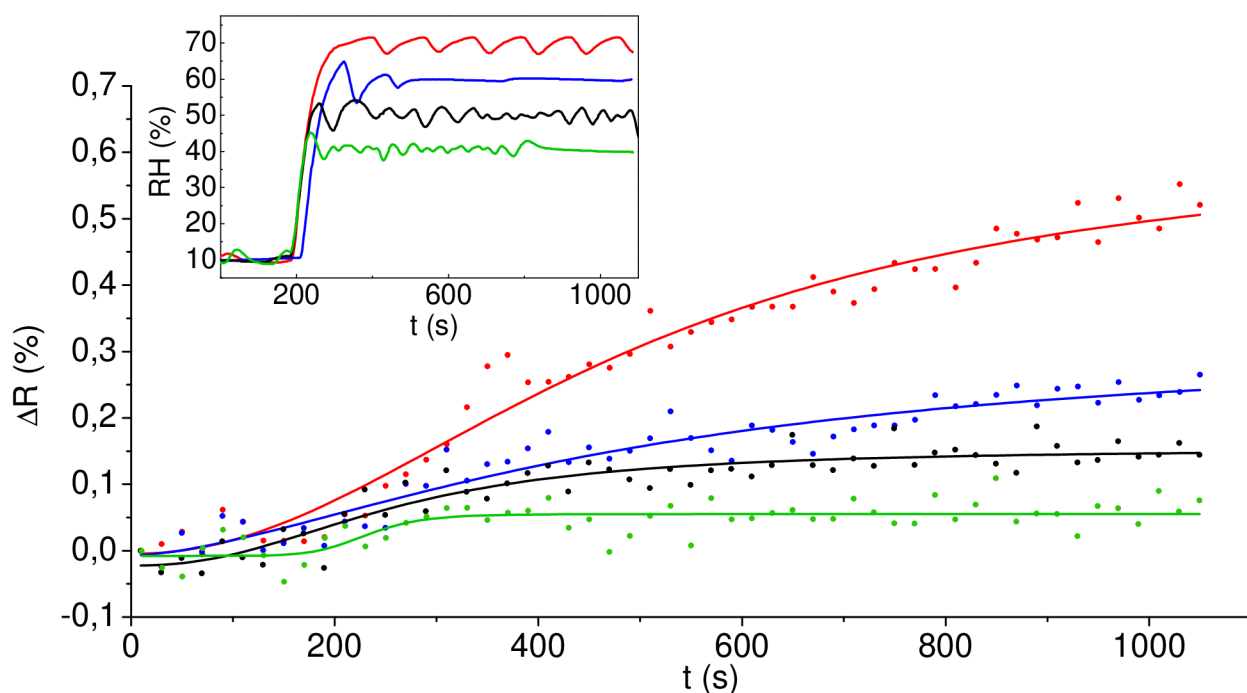


Obr. 4.2: Závislosť odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí. Maximum odporu pre grafén pred žíhaním je pozorované po priložení hradlového napätia o hodnote približne 70 V a po žíhaní približne 0 V. Na vrchnej ose je vynesena hodnota indukovaných nosičov náboja podľa vzťahu 2.10.

Podľa nameraných hodnôt, ktoré sú znázornené na obr. 4.2 je vidieť, že grafén používaný pri experimentoch bol dotovaný do p-oblasti. Poloha Diracovho bodu je približne 70 V, čo odpovedá koncentrácií indukovaných nosičov náboja $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Po vyžíhaní grafénu sa poloha Diracovho bodu zmení na hodnotu 0 V. Na základe toho, že sa žíhalo pri teplote 150 °C, je možné sa domnievať, že grafén je za atmosferických podmienok dopovaný molekulami plynov.

4.3. Vplyv relatívnej vlhkosti

V tomto experimente sa pozoruje zmena odporu grafénu pri zmene relatívnej vlhkosti. Experiment pozostával zo štyroch nezávislých meraní a pri každom z týchto štyroch meraní bola vopred zvolená odlišná zmena relatívnej vlhkosti. Meranie prebiehalo následovne, grafén bol vložený do vlhkostnej komory, ktorej hodnotu relatívnej vlhkosti vieme regulovať. V časovom intervale (0, 200) s bola pre každé meranie nastavená relatívna vlhkosť na hodnotu 10%. Následne približne v čase 200 s, bola nastavená hodnota relatívnej vlhkosti na vyššiu hodnotu, pre každé meranie bola táto vyššia hodnota rôzna. Zároveň sa meral odpor grafénu a pozorovala sa zmena odporu počas toho ako bol grafén vystavený zmene relatívnej vlhkosti. Počas všetkých štyroch meraní bola hodnota hradlového napätia nulová.



Obr. 4.3: Zmena odporu grafénu v čase, pre rôzne zmeny relatívnej vlhkosti 10%→70%, 10%→60%, 10%→50%, 10%→40%. Preloženie nameraných hodnôt krivkou nemá fyzikálny význam, slúži k väčšej prehľadnosti.

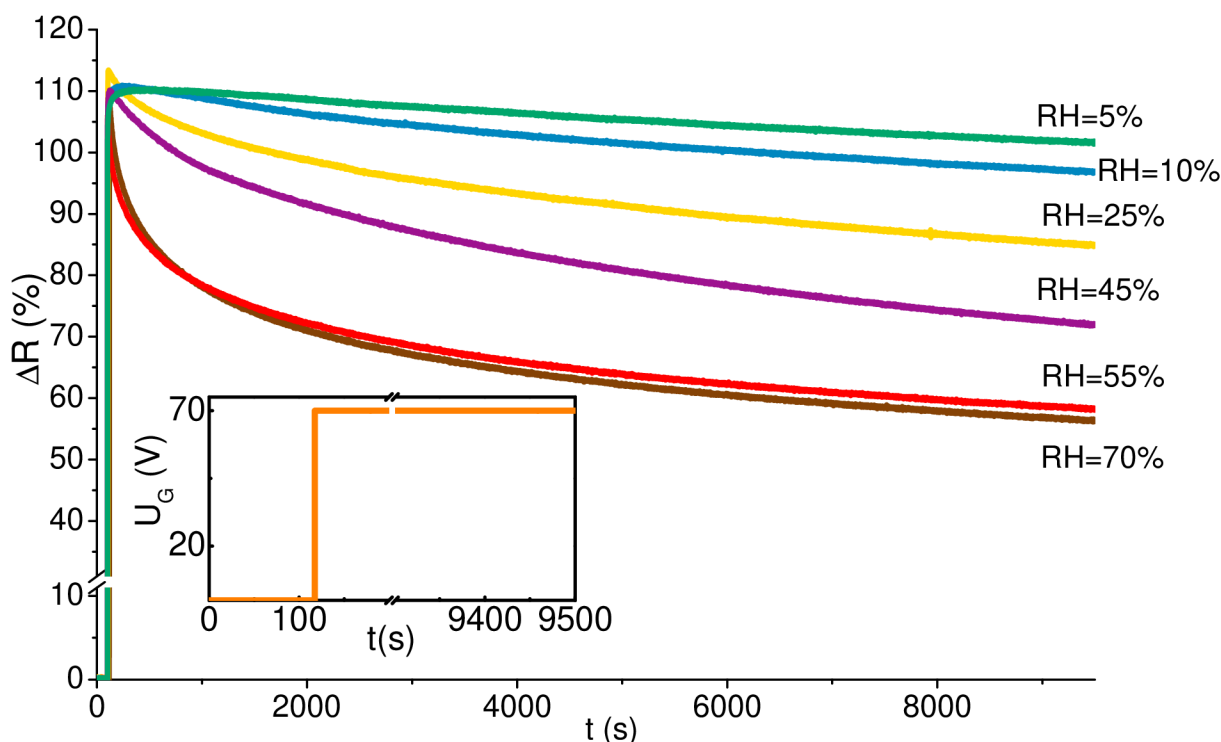
Na obrázku 4.3 je znázornená zmena odporu grafénu v čase definovaná ako $\Delta R(t) = (R(t) - R(0)) \cdot 100\%/R(0)$. V menšom grafe na obr. 4.3 je znázornený priebeh relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore. Farbou, ktorou sú znázornené hodnoty zmeny odporu v čase, je znázornená krivka priebehu relatívnej vlhkosti v čase, pri ktorej boli tieto hodnoty zmeny odporu namerané. Maximálna zmena odporu pre $RH=10\% \rightarrow 70\%$ bola približne 0,5%. Maximálna zmena odporu pre $RH=10\% \rightarrow 40\%$ bola iba 0,05%. Rýchlosť odozvy je pomerne pomalá a pozvoľná (200 sekúnd a viac). V našom prípade grafén reaguje na prítomnosť molekúl vody pomerne málo.

Podľa [2] je molekula H_2O p-dopant a na základe toho, že grafén, ktorého odpor sa meral bol podľa obr. 4.2 p-dopovaný by mal odpor so zväčšujúcou hodnotou relatívnej vlhkosti klesať. Avšak pri tomto experimente pozorujeme nárast odporu, napriek vyššie

uvedeným predpokladom, podľa ktorých by mal odpor grafénu klesať. Jedno z možných vysvetlení je, že molekuly vody naadsorbované na graféne znižujú strednú voľnú dráhu nosičov náboja a tým sa zvyšuje odpor grafénu. Toto znižovanie strednej voľnej dráhy nosičov náboja sa prejavuje tým viac čím je vyššia hodnota koncentrácie nosičov náboja. Keďže poloha Diracovho bodu je relatívne vysoká pri nulovej hodnote hradlového napätia pre grafén vystavený atmosferickým podmienkam, je možné považovať koncentráciu nosičov náboja za vysokú a teda efekt znižovania strednej voľnej dráhy nosičov náboja za výrazný.

4.4. Vplyv hradlového napätia

Vplyv hradlového napätia na odpor grafénu vo vákuu je možné pozorovať pri experimente, v ktorom sa určuje poloha Diracovho bodu. Keďže elektrické vlastnosti grafénu sú citlivé na zmeny podmienok vonkajšieho prostredia, dá sa predpokladať že priebeh odporu v čase po priložení hradlového napätia nebude rovnaký pre grafén vo vákuu a pre grafén v atmosferických podmienkach. Pre pozorovanie vplyvu hradlového napätia na odpor grafénu v atmosferických podmienkach bol zvolený experiment pozostávajúci zo šiestich nezávislých meraní. Tieto merania sa medzi sebou odlišujú rôznou hodnotou relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore, v ktorej bol grafén, ktorého odpor bol meraný. Hodnota relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore bola počas merania približne konštantná ($\pm 2\%$). Každé z týchto šiestich meraní prebiehalo následovne, grafén bol vložený do vlhkostnej komory s hodnotou relatívnej vlhkosti, pre každé meranie špecifickou. Priebeh hradlového napätia je znázornený na menšom grafe v obr. 4.4.



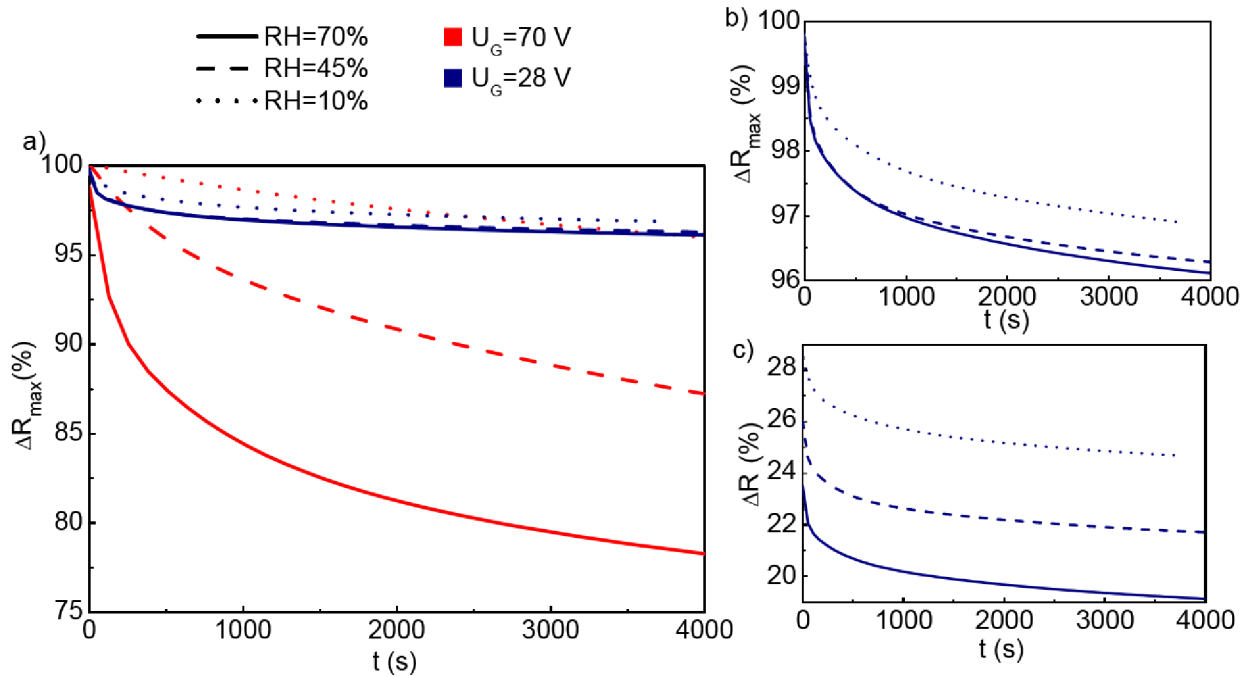
Obr. 4.4: Zmena odporu grafénu v čase, pozorovaná pri rozličných hodnotách relatívnej vlhkosti, označenej vedľa nameraných hodnôt a priebeh priloženého hradlového napätia v čase pre každé meranie (vložený graf).

Na väčšom grafe je zobrazená zmena odporu grafénu v čase daná vzťahom $\Delta R(t) = (R(t) - R(0)) \cdot 100\% / R(0)$. Z týchto grafov je vidieť, že po priložení hradlového napätia sa odpor grafénu zvýši približne o 110% v každom meraní. Vysoký a rýchly rast odporu je spôsobený skokovou zmenou koncentrácie nosičov náboja. Ďalej však nastáva pokles hodnoty relatívneho odporu, ktorý je tým vyšší čím je vyššia relatívna vlhkosť. V prípade najnižšej vlhkosti 5% klesne hodnota relatívneho odporu iba na 105% (zníženie o 5 percentných bodov) a v prípade najvyššej relatívnej vlhkosti 70% klesne hodnota relatívneho odporu na skoro 60% (zníženie o 50 percentných bodov). Zároveň pokles je pomerne pozvoľný, trvajúci skoro po celú dobu experimentu (> 2 hodiny) a má priebeh klesajúcej exponenciálnej krivky.

Z tohoto merania je zrejmé, že ak nastavíme v atmosferických podmienkach určitú hodnotu hradlového napätia (a teda i koncentrácie nosičov náboja) potom dôjde k pozvoľnej stabilizácii odporu v rade hodín. Tento pomalý proces zásadným spôsobom ovplyvňuje funkčnosť GFET senzorov v atmosferických podmienkach. Otázka však je, čo spôsobuje stabilizáciu (pozvoľný pokles odporu)? Môže sa jednať o difúziu nosičov náboja do oxidovej vrstvy a jej degradáciu, môže tu hrať úlohu povrchová difúzia vody, alebo postupná kondenzácia vody na graféne po nastolení novej rovnováhy vplyvom hradlového napätia?

Aby sme preverili vplyv prípadnej difúzie do oxidovej vrstvy, rozhodli sme sa vykonať 2 experimenty. V prvom experimente bolo použité nižšie priložené hradlové napätie 28 V, ktoré generuje v SiO₂ elektrickú intenzitu iba 1 MV/cm, ktorá by podľa literatúry [45], nemala spôsobovať žiadne miesta záchytu v oxidovej vrstve. V druhom experimente potom bola vykonané meranie odozvy na zmenu hradlového napätia vo vákuu, pričom vzorka bola vystavená zvýšenej relatívnej vlhkosti a nebola žíhaná. Týmto druhým experimentom môžeme vylúčiť vplyv okolitej atmosféry. Experimenty prebiehali následovne.

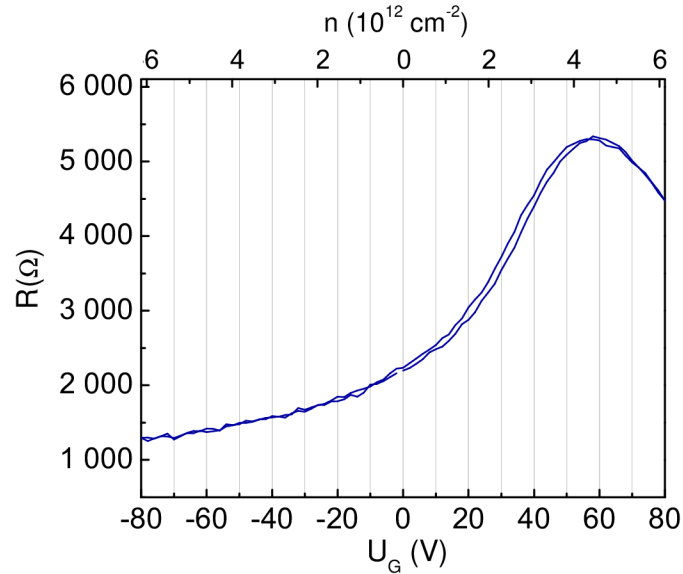
V tomto experimente sa pozorovala zmena odporu grafénu po priložení hradlového napätia 28 V. Experiment pozostávali z troch nezávislých meraní. Každé meranie malo vopred zvolenú špecifickú hodnotu relatívnej vlhkosti. Na obr. 4.5 sú vyhodnotené údaje z týchto meraní a zároveň sú porovnané s experimentom pri ktorom bolo priložené hradlové napätie 70 V.



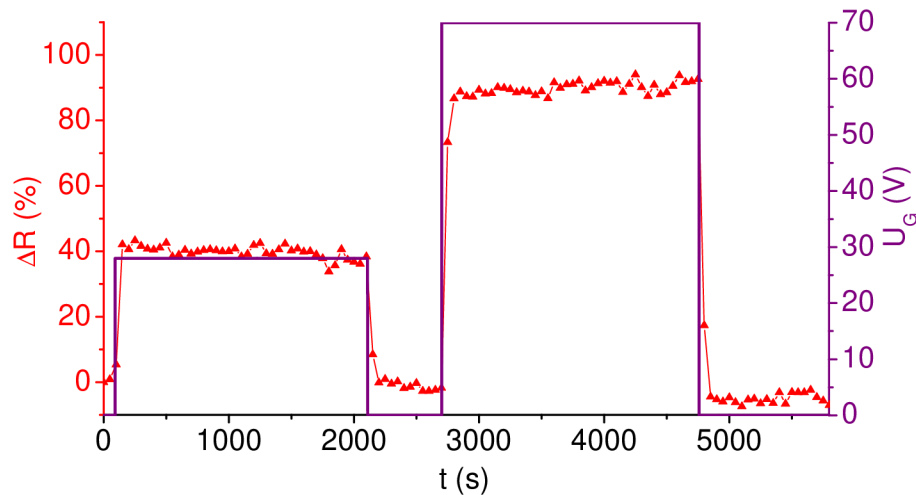
Obr. 4.5: a) Zmena odporu grafénu definovaná vzťahom $\Delta R_{max}(t) = (R_{max} - R(t)) \cdot 100\% / R_{max}$ po priložení hradlového napätia 70 V (červené krivky) a 28 V (modré krivky) pri relatívnych vlhkostiach 10%, 45% a 70%, ktoré sú odlišené tvarom krivky. b) Detail grafu a) pre zmenu odporu po priložení hradlového napätia 28 V. c) Zmena odporu grafénu definovaná vzťahom $\Delta R(t) = (R(t) - R(0)) \cdot 100\% / R(0)$.

Z grafov na obrázku 4.5 je zrejmé, že hodnota relatívneho odporu postupne klesá i pre nižšiu hodnotu hradlového napätia 28 V, aj keď pokles je výrazne menší, ako v prípade vyššieho napätia 70 V. V prípade, ak by hodnota odporu po priložení hradlového napätia zostávala konštantná mohli by sme konštatovať, že zmeny sú spôsobené difúziou do oxidu. V našom prípade pokles nastával, aj keď je menší a preto hypotézu o difúzií nie je možné jednoznačne prijať, alebo vylúčiť z tohoto experimentu.

Vplyv hradlového napätia na zmenu odporu grafénu bol pozorovaný i vo vákuu. Pred vložení vzorky (GFET) do vákuu bola táto vzorka hodinu vo vlhkostnej komore, v ktorej bola nastavená hodnota relatívnej vlhkosti 70%. Následne bola vzorka prenesená do vákuu. Pred samotným meraním bola určená poloha Diracovho bodu, zo závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí, ktorá je znázornená na obr. 4.6. Priebeh hradlového napätia počas merania vplyvu hradlového napätia na zmenu odporu grafénu vo vákuu je znázornený fialovou krivkou v grafe na obr. 4.7. Zároveň sú znázornené červenými trojuholníkmi namerané hodnoty zmeny odporu grafénu určené vzťahom $\Delta R(t) = (R(t) - R(0)) \cdot 100\% / R(0)$.



Obr. 4.6: Závislosť odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí vo vákuu. Pred meraním bol grafén vystavený relatívnej vlhkosti 70% po dobu 1 hodiny.



Obr. 4.7: Závislosť zmeny odporu grafénu na čase pri priebehu hradlového napätia znázorneného fialovou krivkou. Pred meraním bol grafén vystavený relatívnej vlhkosti 70% po dobu 1 hodiny.

Z experimentu vo vákuu (obr. 4.7) je zrejmé, že nedochádza k ustalovaleniu odporu po priložení hradlového napätia (28 V i 70 V). Vzhľadom k tomu, že vzorka bola vystavená po dobu 1 hodiny pôsobeniu veľkého množstva vodných pár ($RH=70\%$) a vzorka po uvedení do vákuu nebola žiňaná, tak stále na povrchu i vo veľmi silnom vákuu (10^{-7} Pa) bude prítomné veľké množstvo vody na povrchu. V našom prípade je možné vylúčiť vplyv povrchovej difúzie vody, ale i difúzie náboja ulahčenou povrchovou vodou do SiO_2 . Na základe týchto skutočností budeme ďalej hľadať príčinu ustalovalenia odporu grafénu po priložení U_G v kondenzácii vodných pár na povrch grafénu v atmosferických podmienkach. Aj keď sme naznačili možné vysvetlenie, zhrnieme i stručne faktické závery experimentov.

Počas týchto experimentov sa dospelo k nasledujúcim záverom:

1. V atmosferických podmienkach nebolo pozorované maximum odporu pri závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí.
2. Grafén po vystavený vonkajším podmienkam je p-dopovaný.
3. Po vyžíhaní pri teplote 150 °C bol Diracov bod pozorovaný pri nulovej hodnote priloženého hradlového napätia.
4. Rozdiel veľkosti hysterézie odporu pred žíhaním a po vyžíhaní je zanedbateľný.
5. Pri zvýšení relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore pri nulovej hodnote priloženého hradlového napätia sa pozoruje zvýšenie odporu grafénu. Čím vyššia bola konečná hodnota relatívnej vlhkosti tým väčší bol nárast odporu grafénu.
6. Napriek tomu, že grafén bol p-dopovaný a vo vlhkostnej komore sa nachádzali molekuly H₂O, ktoré sú považované za p-dopant grafénu, sa odpor grafénu zvyšoval.
7. Po priložení hradlového napätia 70 V, nezávisle na hodnote relatívnej vlhkosti sa odporu grafénu zvýšil približne o 110%. Hodnota odporu tesne po priložení tejto hodnoty hradlového napätia odpovedala približne maximálnej hodnote odporu grafénu pri závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí. Na základe toho sa predpokladá že tesne po priložení hradlového napätia 70 V sa Fermiho hladina grafénu nachádzala v okolí Diracovho bodu.
8. Tesne po priložení hradlového napätia 70 V pri hodnotách relatívnej vlhkosti 70%, 55%, 45% a 25% sa pozoruje pokles odporu.
9. Tesne po priložení hradlového napätia 70 V pri hodnotách relatívnej vlhkosti 10% a 5% sa pozoruje nárast odporu. Nárast odporu pokračuje po určité maximum odporu a následne nasleduje po zvyšok merania pokles odporu.
10. Po priložení hradlového napätia 70 V je pozorovaný pokles odporu, ktorý je väčší čím väčšia je hodnota relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore.
11. Tesne po priložení hradlového napätia 28 V je pozorovaný nárast odporu o 25%.
12. Následne po náraste odporu grafénu po priložení hradlového napätia 28 V je pozorovaný pokles odporu, ktorý nie je taký výrazný ako po priložení hradlového napätia 70 V.
13. Po priložení hradlového napätia o hodnote 70 V alebo 28 V vo vákuu nie je pozorovaný pokles odporu.

Z nameraných hodnôt je vidieť, že zmena hradlového napätia v nami určenom rozsahu mení odpor grafénu o väčšiu hodnotu ako zmena relatívnej vlhkosti. Tento rozdiel je znázornený v tabuľkách 4.1 a 4.2.

Tabuľka 4.1: Zmeny odporu grafénu pri rôznych zmenách hradlového napätia pri rôznych hodnotách relatívnej vlhkosti.

ΔU_G (V)	RH (%)	$\Delta R(t=2 \text{ s})$	$\Delta R(t=1000 \text{ s})$
0 → 70	70	110%	80%
0 → 28	70	24%	20%
0 → 70	10	110%	110%
0 → 28	10	28%	26%

Tabuľka 4.2: Zmeny odporu grafénu pri rôznych zmenách relatívnej vlhkosti pri nulovej hodnote hradlového napätia.

ΔRH (%)	U_G (V)	$\Delta R(t=2 \text{ s})$	$\Delta R(t=1000 \text{ s})$
10 → 70	70	0%	0,5%
10 → 40	70	0%	0%

4.5. Navrhnutý model

Na základe kvalitatívneho vyhodnotenia nameraných hodnôt sa predpokladá, že pokles odporu po priložení hradlového napätia je spôsobený dopadom a následnou adsorpciou molekúl H_2O na povrch grafénu. Na základe tohoto predpokladu bol navrhnutý nasledujúci model.

V navrhovanom modeli sa uvažujú takzvané miesta, na ktoré môžu adsorbovať molekuly H_2O . Celkový počet týchto miest je N_0 . Počet týchto miest je ovplyvnený energiou adhézie molekúl vody na graféne, ktorá súvisí s priloženým hradlovým napätím. Počet molekúl H_2O dopadajúcich na túto plochu za 1 s označíme K . Predpokladá sa, že každé miesto má rovnakú pravdepodobnosť, že naň dopadne molekula H_2O . Zároveň sa predpokladá že miesto, na ktorom už je naadsorbovaná molekula H_2O nemôže byť naadsorbované ďalšou molekulou H_2O . Pre počet voľných miest N po prvom dopade obdržíme vzťah

$$N(t = 1/K \text{ s}) = N_0 - 1 \quad (4.1)$$

, po druhom dopade obdržíme vzťah

$$N(2/K) = N(1/K) - \frac{N(1/K)}{N_0} = N_0 \left(1 - \frac{1}{N_0}\right)^2 \quad (4.2)$$

, po treťom dopade obdržíme vzťah

$$N(3/K) = N(2/K) - \frac{N(2/K)}{N_0} = N_0 \left(1 - \frac{1}{N_0}\right)^3 \quad (4.3)$$

a po $t \cdot K$ -tom dopade obdržíme vzťah

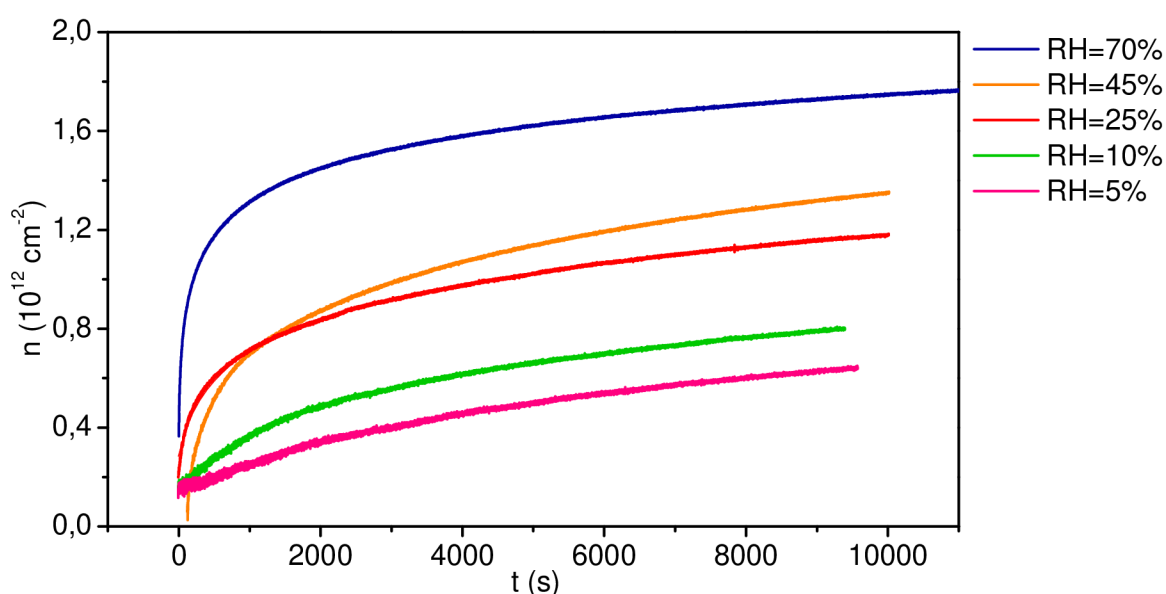
$$N(t) = N_0 \left(1 - \frac{1}{N_0}\right)^{Kt} \approx N_0 \exp\left(-\frac{K}{N_0}t\right) \quad (4.4)$$

Aproximácia exponenciálnou funkciou bola overená porovnaním s pôvodnou funkciou pomocou vykreslenia do grafu pre určité hodnoty N_0 a K a pozorovaný rozdiel bol zanedbateľný. Pre zjednodušenie zápisu označím $\lambda = K/N_0$.

Z nameraných hodnôt odporu v čase sme schopný získať koncentráciu nosičov náboja v čase. Pre určenie koncentrácie nosičov náboja v čase z nameraných hodnôt odporu v čase použijem vzťah (2.10) používaný pre výpočet koncentrácie indukovaných nosičov náboja priloženým hradlovým napätím pomocou kondenzátorového modelu

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} U_g$$

Zo závislosti odporu grafénu na priloženom hradlovom napätí určím závislosť hradlového napätia na odpore grafénu. Následne pomocou tejto závislosti prisúdím každej nameranej hodnote odporu prislúchajúcu hodnotu hradlového napätia a pomocou získanej hodnoty hradlového napätia podľa vzťahu (2.10) určím koncentráciu nosičov náboja v čase. Takto získaná koncentrácia nosičov náboja v čase je znázornená na obr. 4.8.



Obr. 4.8: Získané hodnoty koncentrácie nosičov náboja v čase.

Na základe toho, že sme schopný z nameraných hodnôt obdržať koncentráciu nosičov náboj n , vyjadríme $N(t)$ v tvare

$$N(t) = N_0 - \alpha n(t) \quad (4.5)$$

, kde α je koeficient adsorpcie a určuje pravdepodobnosť, že dopadnutá molekula vody zároveň prilne na povrch grafénu. Pomocou vzťahov (4.5) a (4.4) obdržíme

$$n(t) = \frac{1}{\alpha} (N_0 - N(t)) \quad (4.6)$$

$$n(t) = \frac{N_0}{\alpha} \left(1 - \exp\left(-\frac{K}{N_0 t}\right) \right) \quad (4.7)$$

Následne boli získané hodnoty koncentrácie nosičov náboja na obr. 4.8 preložené funkciou (4.7). V tabuľke 4.4 sú zobrazené koeficienty funkcie (4.8) a koeficient determinácie pre hodnoty relatívnej vlhkosti uvedené v prvom stĺpci tabuľky 4.3.

Tabuľka 4.3: Hodnoty koeficientov funkcie (4.6), ktorou sa prekladali získané hodnoty koncentrácie nosičov náboja z obr. 4.8 a koeficient determinácie R^2 .

$RH(\%)$	$N_0/\alpha(10^{11} \text{ cm}^{-2})$	$K/N_0 (\text{s}^{-1})$	R^2
70	16,6	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,559
45	12,5	$6,80 \cdot 10^{-4}$	0,876
25	10,8	$9,46 \cdot 10^{-4}$	0,758
10	7,52	$5,27 \cdot 10^{-4}$	0,916
5	6,17	$3,87 \cdot 10^{-4}$	0,916

Z hodnôt koeficientu determinácie je zrejmé, že nami navrhnutý model i vzhľadom ku svojej jednoduchosti pomerne dobre popisuje správanie namerané v experimente. Za predpokladu, že N_0 je nezávislé od relatívnej vlhkosti, je z hodnôt z tabuľky 4.3 vidieť, že počet dopadov K je priamo úmerný relatívnej vlhkosti. Relatívna vlhkosť je definovaná [46] ako

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \cdot 100\% \quad (4.8)$$

, kde p_{H_2O} je parciálny tlak vodných par v zmesi plynov a $p_{H_2O}^*$ parciálny tlak nasýtených vodných par nad povrchom čistej vody pri danej teplote. Predpokladajme, že molekuly H_2O vo vlhkostnej komore sa správajú ako ideálny plyn. Pomocou tejto aproximácie upravíme vzťah (4.8) na tvar

$$RH = \frac{n_{H_2O} kT}{p_{H_2O}^*} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

, zo vzťahu (4.9) si vyjadríme n_{H_2O}

$$n_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^* RH}{kT \cdot 100\%} \quad (4.10)$$

, kde n_{H_2O} je objemová koncentrácia molekúl vody, v našom prípade molekúl vody, k je Boltzmannova konštanta a T je teplota. Experimenty boli vykonávané za teploty približne 25 °C. Hodnota $p_{H_2O}^*$ sa určí z empirického vzťahu nazývaného Arden-Buckova rovnica [47], ktorá má tvar

$$p_{H_2O}^*(T) = 0,61121 \cdot \exp \left(\left(18,678 - \frac{T}{234,5} \right) \left(\frac{T}{257,14 + T} \right) \right) \quad (4.11)$$

, kde T je teplota v jednotkách °C. Po dosadení príslušných hodnôt do vzťahu (4.10) obdržime hodnoty objemovej koncentrácie molekúl vody vo vlhkostnej komore, pri relatívnych vlhkostiach uvedených v prvom stĺpci v tabuľke 4.5

Tabuľka 4.4: Hodnoty objemovej koncentrácie molekúl vody pre rôzne hodnoty relatívnej vlhkosti, vypočítané pomocou vzťahu (4.10)

$RH (\%)$	$n_{H_2O} (10^{22} \text{ m}^{-3})$
70	53,9
45	34,7
25	19,3
10	7,70
5	3,85

Výpočet počtu dopadov molekúl vody na povrch grafénu je ďalej obtiažny, keďže počet molekúl vody je o mnoho menší ako počet zvyšných molekúl atmosféry, vytvárajúcich atmosferický tlak vo vlhkostnej komore. Na základe toho tvoria molekuly H_2O z celkového počtu molekúl plynov vo vlhkostnej komore jednotky percent. Z toho je zrejmé, že na ceste k povrchu grafénu dochádza k častým zrážkam medzi molekulami H_2O a zvyšnými molekulami tvoriacich atmosféru vo vlhkostnej komore. Napriek tomu si dovoľím tvrdiť, že počet dopadov molekúl vody je priamo úmerný počtu molekúl vody vo vlhkostnej komore. Toto tvrdenie súhlasí s hodnotami K/N_0 v tabuľke 4.3. Zároveň je vidieť, že koeficient adsorpcie α je nepriamo úmerný relatívnej vlhkosti. Ten môže byť ovplyvnený mnohými faktormi, ako napríklad zmienená adsorpčná energia molekuly vody na graféne neutrálnom a odlišne dopovanom (vplyvom hradla), alebo taktiež odlišným pre rôzne úrovne pokrytia. Toto je obtiažne v našom jednoduchom modeli vyjadriť. Navzdory tomu sa domnievame, že ustáľovanie (pokles) odporu súvisí s adsorpciou molekúl vody navodzujúcich nový rovnovážny stav pre pokrytie grafénu vodou pri inom hradlovom napätí.

5. Záver

V tejto práci bol kladený dôraz na pozorovanie zmeny odporu grafénu na zmeny relatívnej vlhkosti a na zmeny hradlového napätia.

Na začiatku sú popísané poznatky, ktoré sa využívali v experimentálnej časti tejto práce. Zároveň sú stručne popísané dve metódy výroby grafénu.

Rešerš je venovaná viacerým témam. Jednou z týchto tém je prehľad grafénových senzorov vlhkosti a grafén oxidových senzorov vlhkosti a ich základných charakteristík. Následne sú uvedené hodnoty interakčnej energie medzi molekulou H_2O a povrchom grafénu určené rôznymi metódami. V záverečnej časti rešerše jeV uvedený jav hysterézie.

V experimentálnej časti bola určená poloha Diracovho bodu grafénu vo vákuu predtým vystaveného atmosferickým podmienkam. Tento grafén bol p-dopovaný a po maximum odporu sa pozorovalo po priložení hradlového napätia približne 70 V. Zároveň počas tohto experimentu nebola pozorovaná hysterézia, v takej miere ako je pozorovaná v iných prácach.

S takto nadopovaným grafénom sa vykonali experimenty pri, ktorých sa pozorovala zmena odporu grafénu pri zmene relatívnej vlhkosti pri nulovej hodnote hradlového napätia. So zvyšujúcou sa hodnotou relatívnej vlhkosti sa zvyšovala i hodnota odporu približne o 0,5%. Po priložení kladného hradlového napätia v atmosferických podmienkach sa pozoroval nárast odporu grafénu. Pre hodnotu napätia 70 V bol nárast približne o 110% a pre hodnotu napätia 28 V bol nárast približne o 25%. Po náraste odporu spôsobeného priloženým hradlovým napätím bol následne pozorovaný pokles odporu, pre hodnoty priloženého hradlového napätia 70 V aj 28 V, ktorý závisel na relatívnej vlhkosti vo vlhkostnej komore. Vo vákuu, kde na graféne bola na povrchu voda po priložení kladného hradlového napätia 28 V ani 70 V nebol tento pokles odporu grafénu pozorovaný. Na základe týchto zistení je v našom prípade možné vylúčiť vplyv povrchovej difúzie vody, ale i difúzie náboja ulahčenou povrchovou vodou do SiO_2 na pokles odporu grafénu.

V závere bol navrhnutý model adsorpcie vody na povrchu grafénu, ktorý umožňuje vysvetliť zmenu odporu grafénu po priložení hradlového napätia v atmosferických podmienkach. Model predstavuje odlišný pohľad na hysteréziu GFET, ktorú v našom prípade nebolo možné vysvetliť difúziou do izolačnej SiO_2 vrstvy.

Literatúra

- [1] GEIM, A. K., NOVOSELOV K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, p. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [2] SCHEDIN, F., *et al.*: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, p. 652-655. ISSN 1476-1122.
- [3] TORRES, L. E. F. F., ROCHE, S. and CHARLIER, C.-J.: *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. New York: Cambridge University Press, 2014. 409 p. ISBN 978-1-107-03083-1.
- [4] KOMRSKA, J.: *Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze: přednášky pro 3. ročník oboru "Fyzikální inženýrství" a 4. ročník oboru "Přesná mechanika a optika" na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2007. 242 p. ISBN 978-80-214-3532-2.
- [5] WALACE, P.: The band theory of graphite. *Physical Review*, 1947, vol. 71, p. 622-634.
- [6] NETO, A. H. C., *et al.*: The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 8, p. 110-155. ISSN 00346861.
- [7] ORLITA M.: *Diracovy fermiony v grafenu: relativita ve fyzice pevných látek?* Československý časopis pro fyziku, vol. 59, 2009, p. 58.
- [8] TAN, Y. W., *et al.*: Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 99, p. 10-13.
- [9] PIASTEK, J.: *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. [Diplomová práce] Brno: VUT, FSI. 2015. 43 s.
- [10] IHN T.: *Semiconductor Nanostructures*. New York: Oxford University Press Inc., 2010. 545 p. ISBN 978-0-19-953442-5.
- [11] BHUYAN, M., *et al.*: Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 2016, vol. 6, p. 65-83.
- [12] CHOI, W. and LEE, J.-W.: *Graphene: Synthesis and applications*. New York: CRC Press, 2011, 349 p., ISBN 9781439861875.
- [13] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, vol. 306, p. 666-669.
- [14] ZHANG, Y., *et al.*: Fabrication and electric-field dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, p. 1-3. ISSN 00036951.
- [15] COOPER, D. *et al.*: Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2011.
- [16] CHEN, X., *et al.*: Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 2015, vol. 210, p. 95-108. ISSN 03796779.

- [17] D'SOUZA, F. and KADISH, K. M.: *Handbook of carbon nano materials. Volume 5, Graphene - fundamental properties*. New Jersey: World Scientific, 2014, 267 p. ISBN 978-981-4566-69-8.
- [18] BROWNSON, A. C., BANKS, C. E.: Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 2010, vol. 135, p. 2768–2778. ISSN 0003-2654.
- [19] GHOSH, A., *et al.*: NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphenes. *J. Exp. Nanosci.*, 2009, vol. 4, p. 313-322.
- [20] SMITH A. D., *et al.*: Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 19099-19109, ISSN 2040-3364
- [21] CHEN, C. M., *et al.*: Graphene-based humidity sensors: The origin of alternating resistance change. *Electron Device Lett.*, 2014, vol. 35, p. 590-592.
- [22] FAN, X., *et al.*: Humidity and CO₂ gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 2018, vol. 127, p. 576-587.
- [23] POPOV, V., *et al.*: Graphene-based humidity sensors: The origin of alternating resistance change. *Nanotechnology*, 2017, vol. 28. ISSN 13616528.
- [24] MELIOS C., *et al.*: Water on graphene : review of recent progress. *2D Mater.*, 2018, vol. 5.
- [25] YAO, Y., *et al.*: Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2012, vol. 161, p. 1053-1058. ISSN 09254005.
- [26] BI H., *et al.*: Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 1-7. ISSN 20452322.
- [27] BORINI, S., *et al.*: Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ASC Nano*, 2013, vol. 7, p. 11166-11173, ISSN 19360851.
- [28] OHNO, Y., MAEHASHI, K. and MATSUMOTO K.: Graphene Biosensor. In MATSUMOTO, K.: *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes*. Tokyo: Springer Japan, 2015. p. 91-103. ISBN 978-4-431-55371-7.
- [29] GORDILLO, M. C., *et al.*: Water on graphene surfaces. *J. J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, vol. 22, p. 1-8.
- [30] YAVARI, F., *et al.*: Tunable Bandgap in Graphene by the Controlled Adsorption of Water Molecules. *Small*, 2010, vol. 6, p. 2535-2538.
- [31] BERASHEVICH, J., *et al.*: Tunable band gap and magnetic ordering by adsorption of molecules on graphene. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, p. 1-4.
- [32] CARBERA, P.: Dissociative Adsorption of Water at Vacancy Defects in Graphite. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p. 18258-18263.
- [33] ZHANG, Y.-H. *et al.*: Effects of Stone-Wales Defect on the Interactions Between NH₃, NO₂ and Graphene. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, p. 7347-7350.

- [34] SANYAL, B.: Molecular adsorption in graphene with divacancy defects. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, p. 1-4.
- [35] WERDER, B.: On the Water-Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem.*, 2003, vol. 107, p. 1345-1352.
- [36] AVGUL N. N.: Physical adsorption of gases and vapors on graphitized carbon blacks. *Chem. Phys. Carbon*, 1970, vol. 6.
- [37] VOLOSHINA, E., *et al.*: On the physisorption of water on graphene: a CCSD(T) study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 12041–12047.
- [38] MA, J.: Adsorption and diffusion of water on graphene from first principles. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 1-4.
- [39] LI, Q.: Rapid Evaporation of Water on Graphene/Graphene-Oxide: A Molecular Dynamics Study. *Nanomaterials*, 2017, vol. 7.
- [40] GONISZEWSKI, S., *et al.*: Correlation of p-doping in CVD Graphene with Substrate Surface Charges. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 1-9. ISSN 20452322.
- [41] KURCHAK, I. *et al.*: Hysteretic phenomena in GFET: Comprehensive theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 122, p. 1-10. ISSN 10897550.
- [42] BURSON, K., *et al.*: Direct imaging of charged impurity density in common graphene substrates. *Nano Letters*, 2013, vol. 13, p. 3576-3580, ISSN 15306984.
- [43] SHIMAZU, Y., *et al.*: Environmental Effects on Hysteresis of Transfer Characteristics in Molybdenum Disulfide Field-Effect Transistors. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 6-11. ISSN 20452322.
- [44] URBIŠ, J.: *CVD grafenový sensor relativní vlhkosti měřený v atmosférických podmínkách a podmínkách vakua*. [Bakalárska práce] Brno: VUT, FSI, 2017. 42 S.
- [45] DIMARIA, D.: Correlation of trap creation with electron heating in silicon dioxide. Correlation of trap creation with electron heating in silicon dioxide. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 51, p. 655-657.
- [46] SVOBODA, E. and BAKULE, R.: *Molekulová fyzika*. Praha: Academia, 1992. 276 p. ISBN 80-200-0025-9.
- [47] BUCK, A. L.: *Buck Research CR-1A User's Manual, Appendix 1* [online]. 1996. <<http://www.hygroimeters.com/wp-content/uploads/CR-1A-users-manual-2009-12.pdf>>.

6. Zoznam použitých skratiek a symbolov

v_F	Fermiho rychlosť.
e	Elementárny náboj.
h	Planckova konštanta.
FET	Poľom riadený tranzistor.
GFET	Grafénový poľom riadený tranzistor.
ε_0	Permitivita vákua.
ε_r	Relatívna permitivita.
U_G	Hradlové napätie.
CVD	Chemická depozícia z plynnej fázy.
RH	Relatívna vlhkosť.
R	Elektrický odpor.