

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

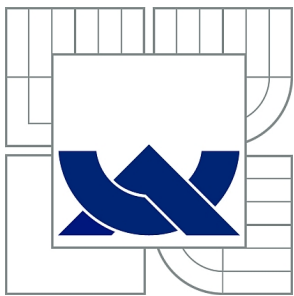
APLIKACE GRAFÉNU MODIFIKOVANÉHO METODOU FIB V OBLASTI
SENZORŮ RELATIVNÍ VLHKOSTI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

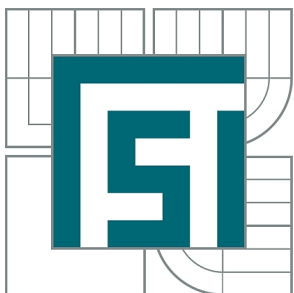
LUKÁŠ KORMOŠ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

APLIKACE GRAFÉNU MODIFIKOVANÉHO METODOU FIB V OBLASTI SENZORŮ RELATIVNÍ VLHKOSTI

APPLICATION OF GRAPHENE MODIFIED BY FIB IN SENSORS OF RELATIVE HUMIDITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUKÁŠ KORMOŠ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Lukáš Kormoš

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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:

Aplikace grafénu modifikovaného metodou FIB v oblasti senzorů relativní vlhkosti

v anglickém jazyce:

Application of Graphene Modified by FIB in Sensors of Relative Humidity

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Transportní vlastnosti grafénu se mění v závislosti na množství molekul okolního plynu, který s ním přichází do kontaktu. Díky tomu je grafén vhodný materiál pro výrobu senzorů koncentrace nejrůznějších plynů. Tato bakalářská práce se zabývá aplikací grafénu připraveného metodou CVD (případně jinými metodami) jako senzoru relativní vlhkosti. Laterální rozměry grafénové vrstvy jsou přitom upravovány pomocí metody FIB do podoby vhodného nanozařízení a je sledována závislost odporu vrstvy na velikosti aktivní plochy senzoru a relativní vlhkosti.

Cíle bakalářské práce:

- 1.Proved'te literární rešerši uvedené problematiky.
- 2.Proved'te měření závislosti odporu na relativní vlhkosti:
 - a. pro nemodifikovanou grafénovou vrstvu,
 - b. pro grafénové vrstvy modifikované metodou FIB.
- 3.Diskutujte závěry z měření a vliv dopování grafénové vrstvy ionty FIB.

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa zaoberá možným využitím grafénu v oblasti senzorov relatívnej vlhkosti. Pôsobenie vodnej pary na elektrické vlastnosti grafénu je charakterizované ako zmena odporu grafénovej vrstvy. Ďalej je skúmaný vplyv narušenia povrchu grafénu pomocou fokusovaného iónového zväzku. V závere práce je popísaný experiment zaoberajúci sa vplyvom zmenšenia plochy grafénového senzoru na jeho citlivosť voči molekulám vody.

KLÍČOVÁ SLOVA

grafén, grafénový senzor, FIB, relatívna vlhkosť vzduchu

ABSTRACT

This thesis is focused on potential use of graphene in relative humidity sensing. The effect of water vapor on electrical properties of graphene is described as a change in graphene layer resistance. The impact of surface distortion created by focused ion beam is also studied. The experiment dealing with the influence of graphene sensor area on its water molecules sensing capability is described in the last part.

KEYWORDS

graphene, graphene sensor, FIB, relative humidity

KORMOŠ, Lukáš *Aplikace grafénu modifikovaného metodou FIB v oblasti senzoru relativní vlhkosti*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2013. 40 s. Vedoucí práce Ing. Bartošík Miroslav, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce, s použitím odbornej literatury a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Brno

.....

(podpis autora)

Podakovanie

Ďakujem Ing. Miroslavovi Bartošíkovi, Ph.D. za jeho cenné rady a odborné vedenie mojej bakalárskej práce a za desiatky hodín ktoré so mnou tak obetavo strávil v laboratóriu. Ďalej by som chcel poďakovať Lukášovi Flajšmanovi za automatizáciu regulácie vlhkosti, Ing. Pavlovi Procházkovi za výrobu grafénu, PhDr. Zdenke Duhanovej za jazykovú korektúru a všetkým ktorý svojimi radami a pripomienkami pomohli pri tvorbe tejto práce. V neposlednej rade parí vďaka mojim rodičom za ich stálu podporu počas môjho štúdia.

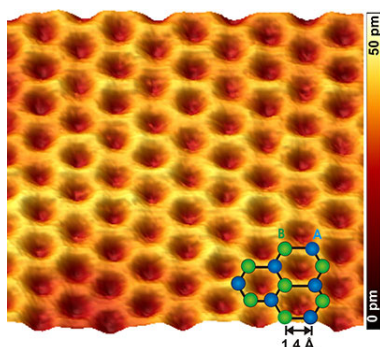
Obsah

Úvod	1
1 Grafén	3
1.1 Uhlík	3
1.2 Popis grafénovej vrstvy	3
1.2.1 Nedokonalosti grafénovej mriežky	4
1.3 Elektrické vlastnosti grafénu	5
1.3.1 Diracove fermióny	6
1.3.2 Typ vodivosti grafénu	6
1.4 Výroba grafénu	7
1.4.1 Chemická depozícia z plynnej fázy	8
1.4.2 Povrchový charakter CVD grafénu.	10
1.5 Adsorbcia molekúl	10
1.6 Grafénový senzor plynov	11
2 Fokusaný iónový zväzok (FIB)	15
2.1 Iónový zdroj LIMS	17
3 Experimentálna práca	19
3.1 Príprava vzorky	19
3.1.1 Vytvorenie kontaktov	19
3.2 Experimentálne usporiadanie	20
3.2.1 Meranie odporu	20
3.2.2 Regulácia vlhkosti	20
3.3 Meranie závislostí odporu grafénu na relatívnej vlhkosti	21
3.4 Modifikácia grafénu fokusovaným iónovým zväzkom	25
3.4.1 Prerušenie povrchu grafénu	25
3.4.2 Závislosť odporu FIB modifikovaného grafénu na RH	26
3.4.3 Závislosť odozvy grafénu na zmeňujúcej sa ploche senzoru.	29
Záver	35
Literatura	37

Úvod

Grafén, monovrstva uhlíkových atómov viazaných kovalentnou väzbou v šesťuholníkovom usporiadaní (obr. 1), bol vytvorený v roku 2004 A. Geimom a K. Novoselovom. V sérii článkov ukázali možnosť vyrobiť atomárne tenkú vrstvu uhlíka mechanickou exfoliáciou [1] a tiež jeho výnimočné elektrické vlastnosti, ako je lineárna hustota stavov (v blízkosti Diracovho bodu), nulová šírka zakázaného pásu a elektróny, ktoré z hľadiska disperznej závislosti imitujú relativistické častice. [2][3] V posledných rokoch je grafén jediným z najskúmanejších materiálov. Ukazujú sa obrovské možnosti jeho uplatnenia, ako napríklad transparentné elektródy pre diódy, prídavok do kompozitných materiálov [4], vysokofrekvenčný tranzistor a mnoho iných. V oblasti záujmu tejto práce, teda detekcii plynov, má grafén viacero vhodných vlastností. Každý atóm v graféne sa dá považovať za povrchový atóm, teda má ideálny pomer plochy a objemu. Práve na povrch sa môže adsorbovať molekula plynu a spôsobiť zmenu vodivosti. Grafén vykazuje výnimočne nízku úroveň šumu, ktorý spôsobujú tepelné fluktuácie nosičov náboja a defekty na povrchu. Ukázalo sa, že vďaka tomu je možné s mikrometrovým grafénovým senzorom dosiahnuť najvyššiu citlivosť, teda detektovať adsorpciu individuálnej molekuly. [5]

Jedným z najslubnejších procesov výroby grafénu je CVD metóda, vďaka ktorej je možné vyrábať plochy o veľkosti až desiatok centimetrov [6]. Bolo ukázané, že aj takto vyrobený grafén je možné použiť ako odporový senzor na detekciu plynov [7]. V experimentálnej časti tejto bakalárskej práce bude skúmaná citlivosť CVD grafénu na vodnú paru. Grafénová vrstva bude modifikovaná pomocou fokusovaného iónového zväzku a bude skúmaná zmena jej citlivosti. Posledný experiment sa zaoberá vplyvom zmenšenia plochy grafénového senzoru na jeho citlivosť voči molekulám vody. Hlavnou motiváciou je možné využitie grafénu ako mikro, či dokonca nanosenzoru relatívnej vlhkosti.

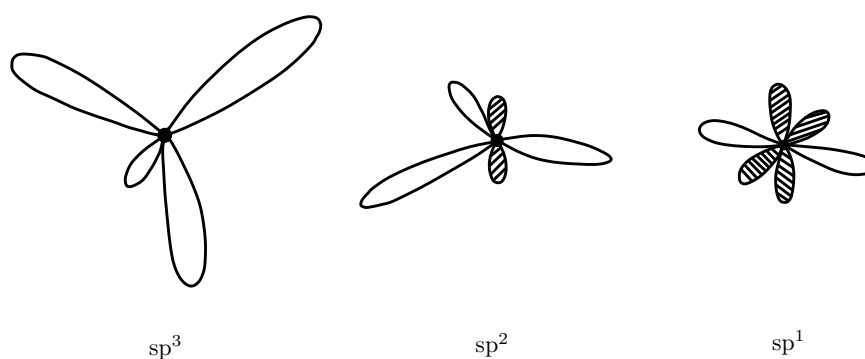


Obr. 1: Profil grafénového povrchu zobrazený STM mikroskopom. Prevzaté z [8].

1 Grafén

1.1 Uhlík

Uhlík je jedným z najbežnejších chemických prvkov na zemi. Čistý uhlík v prírode existuje vo viacerých kryštalografických usporiadaniach, ako je diamant, grafit či amorfný uhlík. Na zlúčeninách vodíku s uhlíkom, prípadne ďalšími prvkami je založená organická chémia, do ktorej spadá až 98 % známych zlúčenín. Dôvodom tejto rozmanitosti je jeho schopnosť vytvárať dlhé reťazce. Uhlík má šesť elektrónov, z toho štyri valenčné, ktoré môžu tvoriť niekoľko rôznych orbitálových hybridizácií (obr. 1.1). Vďaka tomu sa môže uhlíkový atóm viazať až so štyrmi ďalšími atómami alebo vytvoriť dvojité či trojitú väzbu. [9]

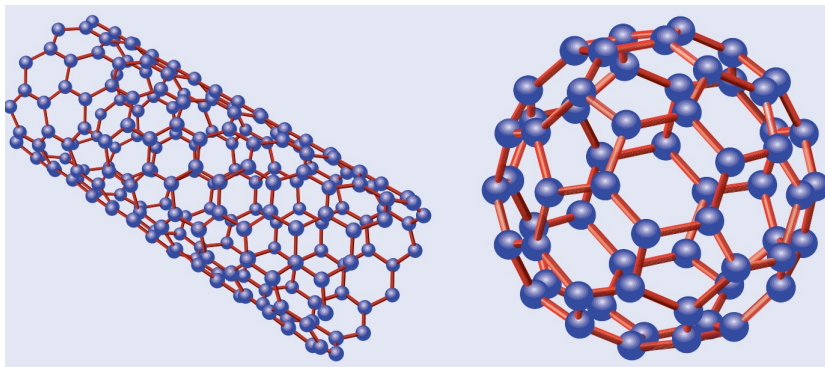


Obr. 1.1: Schematické znázornenie hybridizácie elektrónových orbitálov uhlíku.

Pred objavením grafénu vzbudili záujem aj ďalšie uhlíkové materiály. V roku 1985 boli objavené fullerénové molekuly (Kroto et al. [10]) a neskôr v roku 1991 uhlíkové nanotrubičky (Iijima [11]). Ako je vidieť na obrázku 1.2, dá sa povedať, že sa jedná o špecifické usporiadanie uhlíkovej monovrstvy do 0D a 1D štruktúr. Existencia samostatného grafénu však bola v tridsiatych rokoch dvadsiateho storočia zamietnutá Landauom, a neskôr Merminom [12] a [13]. Dôvodom bola termodynamická nestabilita. Podľa teoretického modelu by dochádzalo k teplotným fluktuáciám o veľkosti medziatómových vzdialeností a teda k roztopeniu 2D materiálu pri akejkoľvek teplote.

1.2 Popis grafénovej vrstvy

Grafén je 2D kryštalografická štruktúra uhlíku. Atómy sú usporiadané do mriežky so šesťnásobnou symetriou a nachádzajú sa v hybridizácii sp^2 . Orbitál s spolu s dvomi p orbitálmi je zodpovedný za silnú horizontálnu väzbu s okolitými atómami. Vďaka



Obr. 1.2: Jednostenná uhlíková nanotrubička (vľavo) a fullerénová molekula C_{60} (vpravo). Prevzaté z [15].

tomu má grafén výnimočné mechanické vlastnosti. Pri meraní jeho elastických vlastností bola určená sila pretrhnutia 1770 nN, pre membrány o priemere 1 μm . Pomocou teoretického modelu, potom určili Youngov modul pružnosti na 1 TPa a medz pevnosti 130 GPa, čo preyšuje všetky známe materiály. Takáto extrémna pevnosť sa dá dosiahnuť len pri absencii defektov a poškodení v grafénovej vrstve, preto je nepravdepodobné, že podobné vlastnosti bude možné dosiahnuť u makroskopických plôch. [14]

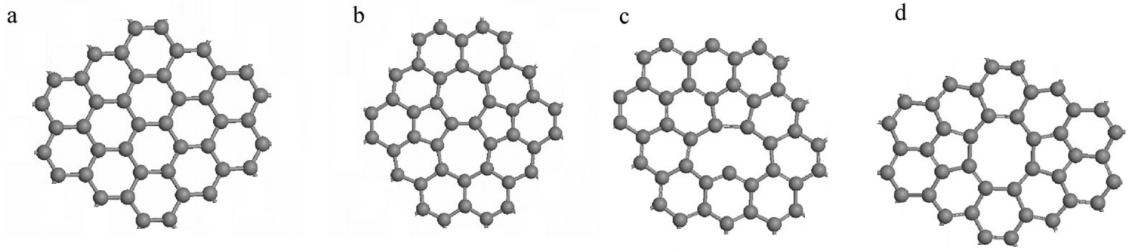
1.2.1 Nedokonalosti grafénovej mriežky

Napriek tomu, že grafén obsahuje len málo defektov, môžu výrazne vplývať na jeho celkové elektrické a mechanické vlastnosti. Zámerným vytvorením defektov na graféne je možné dosiahnuť vhodnejších vlastností pre špecifické aplikácie. V tejto časti popíšem niekoľko základných bodových porúch grafénovej mriežky.

Rotáciou väzby C-C o 90° vzniknú dva päťuholníky a dva sedemuholníky (obr. 1.3 b). Táto porucha zachováva hustotu uhlíku a nazýva sa Stonesova-Walesova. Na jej vytvorenie je potrebná pomerne vysoká energia 5 eV, to naznačuje, že sa bude formovať pri vyšších teplotách prípadne pri ožiarení elektrónmi (napr. v mikroskope TEM - *Scanning Tunneling Microscope*).

Pri odobraní atómu z mriežky sa dve z troch opustených väzieb rekombinujú a vytvoria päťuholník (obr. 1.3 c). V prípade, že sa odoberú dva atómy môže vzniknúť viacero nových usporiadaní, žiadna väzba však neostáva voľná, preto je dvojité vakancia energeticky stabilnejšia a teda aj preferovanejšia (obr. 1.3 d). ([17], kap.4)

Ďalšími bežnými poruchami sú hranice zrn a povrchové zvrásnenie, tým sa však budem bližšie venovať v časti o výrobe grafénu.

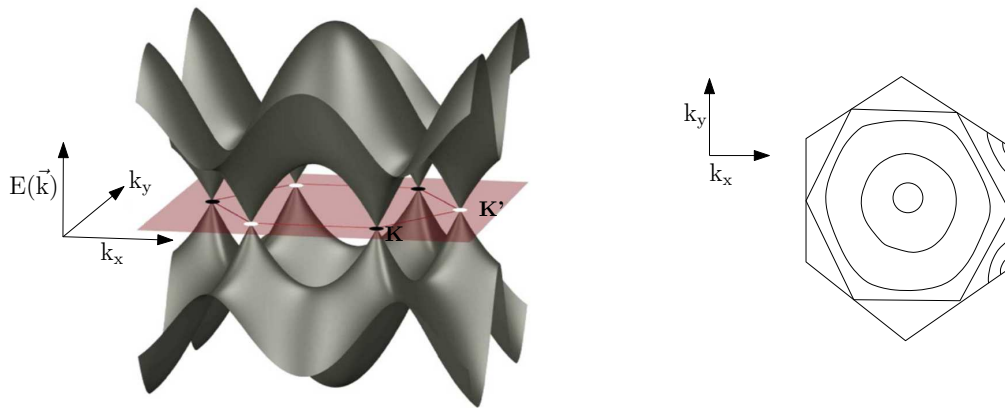


Obr. 1.3: Štrukturálne poruchy grafénovej mriežky: a) ideálna štruktúra; b) Stonesova-Walesova porucha; c) jednoatómová vakancia; d) dvojatómová vakancia. Prevzaté z [16].

1.3 Elektrické vlastnosti grafénu

Nehybridizovaný $2p_z$ elektrónový orbitál (vertikálny orbitál na obr. 1.1), tvorí delokalizovanú $\pi(\pi^*)$ -väzbu, ktorá je zodpovedná za väčšinu pozoruhodných elektrických vlastností grafénu. Pásovú štruktúru grafénu odvodil už v roku 1946 P. Wallace, ako medzikrok pri štúdiu elektrických vlastností grafitu, s využitím modelu tesnej väzby (*Tight Binding Model*). [18]

Na obr. 1.4 je znázornená závislosť energie elektrónov $E(\vec{k})$ na vlnovom vektore \vec{k} v oblasti prvej Brillouinovej zóny (hexagonálna). Valenčný pás s nižšou energiou (π -väzba) a vodivostný pás s vyššou energiou (π^* -väzba) sa dotýkajú v takzvaných Diracových bodoch (\mathbf{K} a \mathbf{K}'). Dá sa preto povedať, že grafén je polovodič s nulovou šírkou zakázaného pásu.



Obr. 1.4: Pásová štruktúra grafénu v oblasti prvej Brillouinovej zóny (vľavo) a nákres vrstevníc energie vytvorený P. Wallaceom v roku 1946 [18].

Zaujímavé je, ako sa elektrické vlastnosti vyvíjajú so zvyšujúcim sa počtom grafénových vrstiev. Limitným prípadom je grafit, teda „nekonečné“ množstvo grafénových vrstiev, ktorý má polokovový charakter s pásmovým prekryvom 41 meV.

Dvojvrstvá má prekryv extrémne malý, 0,16 meV, a pre väčšinu aplikácií sa dá aproximovať ako monovrstvá. Rozdiel však prudko narastá, a pre 11 a viac vrstiev je už odlišnosť od grafitu menšia ako 10%. [19]

1.3.1 Diracove fermióny

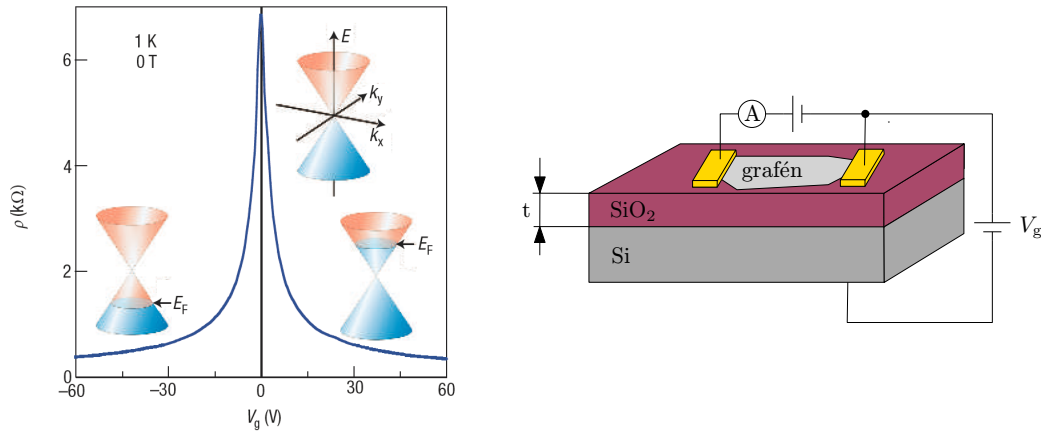
V oblasti blízkej Diracovým bodom (\mathbf{K} a \mathbf{K}' , obr. 1.4), je možné závislosť $E(\vec{k})$ považovať za lineárnu, a to do vzdialenosti asi 1 eV od Diracovej energie. Zjednodušene ju potom môžeme zapísať ako:

$$E(k) \approx \pm \hbar \nu_F |k - K|, \quad (1.1)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konštanta a ν_F je Fermiho rýchlosť. Lineárne rozdelenie zvyčajne charakterizuje častice, ktorých kinetická energia vysoko presahuje ich pokojovú hmotnosť. Elektróny sa teda v graféne správajú ako fotóny, resp. ultra-relativistické častice s rýchlosťou $\nu_F \approx 10^6 m/s$, nezávislou na hmotnosti. Je možné ich preto popísať Diracovou rovnicou pre nehmotné fermióny.

1.3.2 Typ vodivosti grafénu

Grafénový polom riadený tranzistor (*FET-Field Effect Transistor*) je zobrazený na obrázku 1.5. Silne dopovaný kremík slúži ako riadiaca elektróda (gate) na ktorú je privedené napätie (V_g). Grafén je nanosený na izolačnú vrstvu SiO_2 o hrúbke t . Pomocou zmeny napätia V_g je možné zmeniť hustotu nosičov náboja (n) a plynule meniť typ vodivosti z elektrónovej na dierovú.



Obr. 1.5: Posun Fermiho hladiny pri zmene riadiaceho napätia V_g a znázornenie experimentálneho usporiadania. [20]

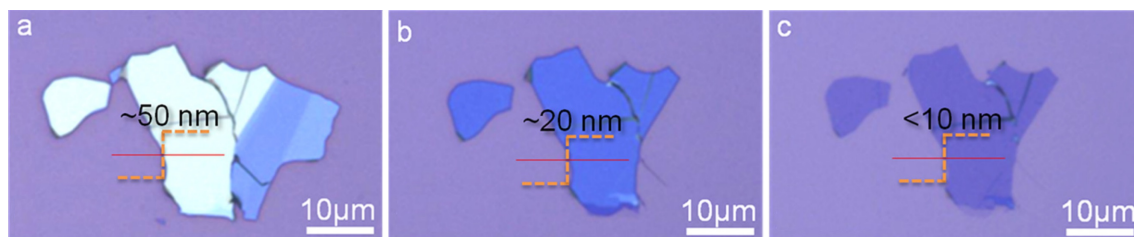
Napätím indukujeme povrchovú hustotu náboja:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon V_g}{te}, \quad (1.2)$$

kde e je náboj elektrónu a $\epsilon_0\epsilon$ je permitivita SiO_2 . Rezistivita (ρ obr. 1.5) prudko narastá a dosahuje maximum v Diracovom bode, pre ideálny grafén pri nulovom napätí V_g . V reálnom experimente je Fermiho medz posunutá, napr. vplyvom substrátu takže hovoríme o minimálnom napätí $V_{g,\text{min}}$. Pre napätie $V > V_{g,\text{min}}$ je grafén n-typ polovodič (prúd je prevažne vedený elektrónmi) a pre napätie $V < V_{g,\text{min}}$ je p-typ (prevažuje vodivosť kladných dier). Toto je jedna z najdôležitejších vlastností grafénu a nazýva sa ambipolarita. [20]

1.4 Výroba grafénu

Jedným z dôvodov rýchleho rozmachu výskumu grafénu bola jednoduchosť metódy jeho výroby, ktorú v roku 2004 použila skupina prof. Geima. Metóda mechanickej exfoliácie je možná vďaka slabým väzbám jednotlivých uhlíkových vrstiev v grafitu. Použitím lepiacej pásky opakovane štiepili kryštál grafitu až na úroveň monovrstvy. Následne bol prenesený na vhodne zvolený substrát, a to kremík s približne 300 nm vrstvou oxidu kremičitého. Pri tejto konfigurácii vzniká kontrast, vďaka ktorému je možné opticky rozlíšiť časti jedno prípadne niekoľkovrstvého grafénu od väčších zvyškov grafitu (obr. 1.6). Následne je možné jednoducho overiť skutočnú výšku vrstvy mikroskopom atomárnych síl. Táto metóda výroby poskytuje veľmi jednoduchý postup ako získať pomerne kvalitný grafén o veľkosti niekoľkých mikrometrov. Nevýhodou je jeho náhodné umiestnenie a orientácia, prípadne znečistenie zvyškami lepidla.



Obr. 1.6: Porovnanie kontrastu rôzne vysokých grafénových (grafitových) vrstiev. Prevzaté a upravené z [24].

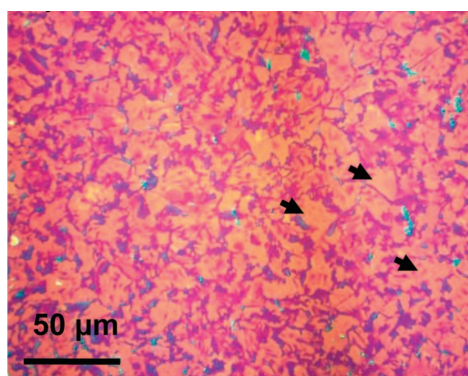
Po objave grafénu boli objavené, prípadne znovu preskúmané mnohé výrobné postupy. Ako príklad uvediem epitaxný rast na kovových karbidoch (najmä SiC) [21] a priamu chemickú depozíciu z plynnej fázy na kovové substráty. Existujú tiež chemické postupy, ako chemická exfoliácia pri ktorých vzniká grafén-oxid [22]. Jedná sa o grafénovú vrstvu, v ktorej majú uhlíkové atómy na orbitály $2p_z$ naviazané zbytkové molekuly z chemických reakcií. Redukčný proces oxidu grafénu stále nie je dostatočný na vytvorenie čistého grafénu, napriek tomu je vhodný pre viaceré aplikácie,

ako transparentné elektródy, fotovoltaičné články prípadne chemické či biologické senzory a ďalšie. [23]

1.4.1 Chemická depozícia z plynnej fázy

Pre chemickú depozíciu z plynnej fázy sa v praxi používa skratka CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Jedná sa o proces vzniku materiálovej vrstvy na substráte pri prebiehajúcej chemickej reakcii molekúl plynu, ktoré obsahujú vhodne zvolené prvky. Existuje viacero CVD procesov odlišujúcich sa hlavne metódou vzniku chemickej reakcie a tlakom v reakčnej komore.

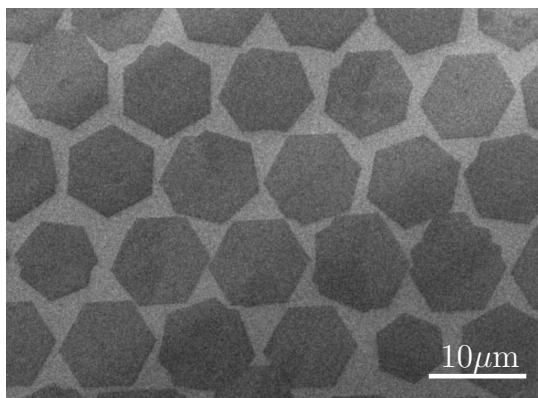
Na výrobu grafénu je možné použiť tepelný rozklad krátkych uhľovodíkových molekúl (napr. metán, acetylén). Na zníženie reakčnej teploty sa používajú katalyzátory vo forme polykryštalických kovov, hlavne Ni [25] a Cu [26]. Chemická reakcia teda prebieha na povrchu katalyzátora pri vysokej teplote ($\approx 1000^\circ\text{C}$), kde sa uhľovodík rozkladá na uhlík a zbytkové molekuly. V prípade použitia niklu, uhlík difúziou preniká do materiálu. Pri následnom chladení sa uhlík vracia na povrch, kde vytvára vrstvu grafénu. Problémom je správne nastaviť parametre reakcie pre dosiahnutie vhodnej koncentrácie rozpusteného uhlíku a rýchlosti ochladzovania. Pri tomto postupe vznikajú rôzne hrubé vrstvy grafénu nerovnomerne rozložené na povrchu (obr. 1.7).



Obr. 1.7: Grafén vyrobený metódou CVD na niklovom substráte a prenesený na SiO_2 . Jednovrstvový grafén je naznačený šípkami. Prevzaté a upravené z [25].

Použitie medi je výhodnejšie pre jej nízku rozpustnosť uhlíku. Množstvo uhlíku, ktoré prenikne do materiálu nie je dostatočné ani na tvorbu jednej vrstvy grafénu, preto je možné tento proces pri použití medi zanedbať. Uhlík sa teda adsorbuje priamo na povrch kde postupne vzniká grafénová vrstva. Nukleáciá začne na viacerých miestach povrchu, hovoríme o takzvaných grafénových zrnách (obr. 1.8). Zrná môžu mať rôznu orientáciu a veľkosť, postupne sa však spájajú a vytvoria ucelenú

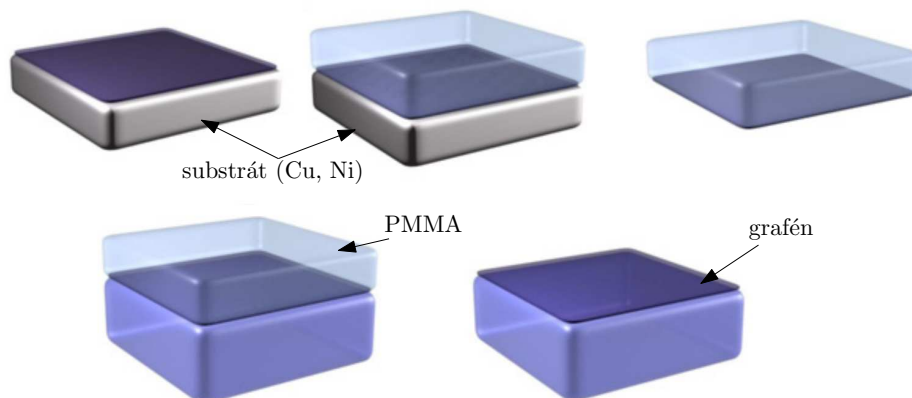
vrstvu. Na povrchu vzniká prevažne jednovrstvový grafén ($> 95\%$) spolu s malým množstvom dvoj a viac vrstvového grafénu. [27]



Obr. 1.8: Grafénové zrná na medenom substráte, zobrazené elektrónovým mikroskopom. Prevzaté z [28].

V praxi sa používa tenká medená fólia ($\sim 25\ \mu\text{m}$), ktorá je žíhaná vo vodíkovej atmosfére. Pri tomto procese dochádza k čisteniu povrchu a zmene povrchovej štruktúry. Vznikajú zrná o veľkosti aj niekoľko stoviek mikrometrov, čím sa zvýši kvalita deponovaného grafénu. Minimalizovaním počtu nukleačných miest správnou úpravou fólie a vhodnými podmienkami pri depozícii, je možné dosiahnuť veľkosť grafénových zrn až okolo $0,5\ \text{mm}$. [29]

Prenos CVD-grafénu z vodivého substrátu je veľmi dôležitý, či už z hľadiska skúmania jeho vlastností alebo ďalšieho využitia. Najčastejšie sa prenos uskutočňuje odleptaním substrátu a následným priamym prenosom, prípadne použitím prenosového média ako je PMMA (polymetylmakrylát), PDMS (polydimethylsiloxán) a termálna páska. Využitie polymérovej vrstvy zjednodušuje proces prenosu a zlepšuje povrchovú kvalitu grafénu po prenose.



Obr. 1.9: Schematicky znázornený prenos CVD grafénu.

Asi najväčšou výhodou CVD metódy je rýchlosť a jednoduchosť výroby veľkoplošného grafénu. Použitie ohybnej fólie a flexibilita samotného grafénu umožnila vytvorenie rolovacieho postupu, vďaka ktorému už bola vyrobená aj 30 palcová plocha grafénu. Kvalita takto vyrobeného grafénu bola demonštrovaná vytvorením dotykového displeja, ktorý využíval grafénové transparentné elektródy. [6]

1.4.2 Povrchový charakter CVD grafénu.

Ako už bolo spomenuté, pri CVD výrobe grafén kryštalizuje v zrnách ktoré sa spoja a vytvoria súvislú vrstvu. Práve tieto spoje alebo inak hranice zrn výrazne zhoršujú mechanické a elektrické vlastnosti grafénu. Hranice zrn sú znázornené čiernymi šípkami na obr. 1.10a. Charakter spojov a teda aj miera ovplyvnenia vlastností vzorky, závisí napríklad na vzájomnej orientácii zrn, rýchlosti rastu a podobne.

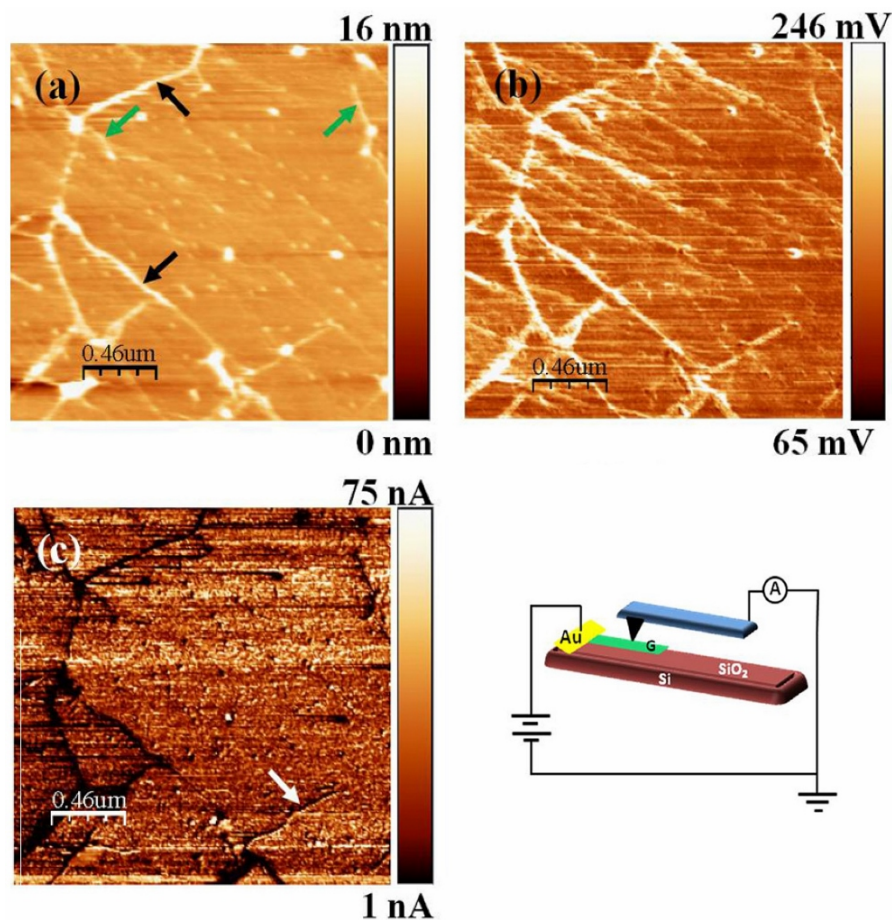
Zvlnenie alebo zvrásnenie grafénu (ang. *wrinkles*) je spôsobené rozdielnou tepelnou rozťažnosťou medi a grafénu. Zvrásnenie je naznačené zelenými šípkami na obr. 1.10 a, výraznejšie je viditeľné z merania trecích síl (FFM obr. 1.10 b). Výška hraníc zrn je okolo 10 nm, zvrásnenie dosahuje odhadom len 1 - 3 nm. Na obr. 1.10 c je zobrazená prúdová mapa. Vodivosť je na rovnej oblasti takmer konštantná a je možné pozorovať výrazný nárast odporu na hraniciach zrn. [30]

Okrem mechanických deformácií povrchu je potrebné spomenúť aj chemické znečistenie, vyplývajúce z procesu výroby. Na prenesenom graféne môžu ostať zvyšky katalyzátoru (Cu, Ni, ...) a chemických látok použitých na jeho leptanie. Taktiež na povrchu ostávajú stopy prenosového média. Zvyšky PMMA, ktorý je asi najčastejšie používaný na tento účel, však nemusia mať negatívny vplyv. Ukázalo sa, že kontaminačná vrstva PMMA môže zohrávať úlohu absorbenta ktorý koncentruje analytické molekuly na povrch grafénu, a tým výrazne zvýši jeho citlivosť ako senzoru plynov. [34]

1.5 Adsorbpcia molekúl

Pre množstvo elektronických aplikácií je potrebné dopovať grafénovú vrstvu, a meniť tak typ vodivosti grafénu na p alebo n-typ polovodič. Toto je možné už pri výrobe grafénovej vrstvy, kedy umožníme substitúciu uhlíka iným atómom, napr. dusíkom [31]. Ďalšou možnosťou, ktorá je vhodná najmä pre 2D materiály je položiť grafénovú vrstvu na špecifický materiál. Posunutie Fermiho hladiny vznikne vďaka rozdielom vo výstupnej práci [32].

Alternatívou k týmto postupom je vystavenie grafénu molekulám plynu, ktoré sa adsorbujú na povrch (obr. 1.11). V závislosti na type molekuly sa táto môže správať ako donor alebo akceptor elektrónov, a tak efektívne posunúť Fermiho hladinu. Ako

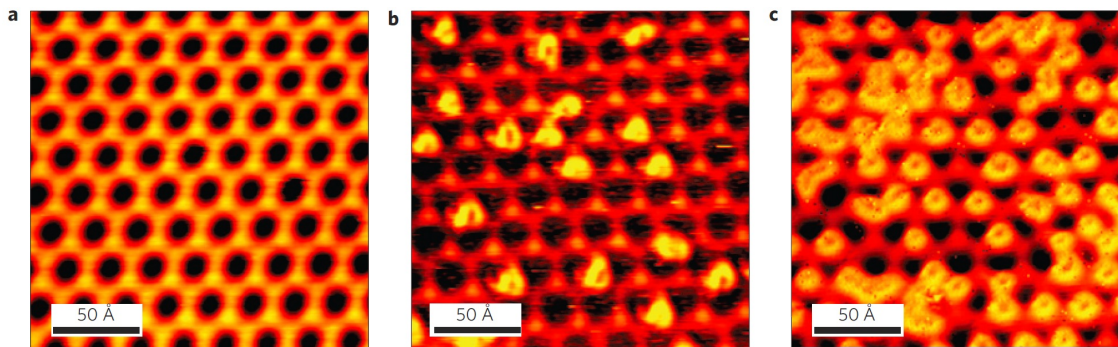


Obr. 1.10: C-AFM meranie: (a) topografia CVD grafénu zobrazujúca hranice zrn a zvrásnenie povrchu; (b) FFM obrázok na ktorom sú viditeľné svetlé hranice zrn a zvrásnenie, čo znamená, že bola nameraná vyššia trecia sila; (c) prúdová mapa pri napätí 4 V ukazuje zhoršenú vodivosť hraníc zrn a povrchového zvrásnenia. Prevzaté z [30].

príklad môžeme uviesť oxid dusičitý (NO_2), u ktorého bolo zistené, že sa správa ako silný akceptor [35]. Ak sa na tento proces pozrieme z opačného pohľadu, jedná sa o možnosť ako detektovať plyny a vytvoriť tak grafénový senzor.

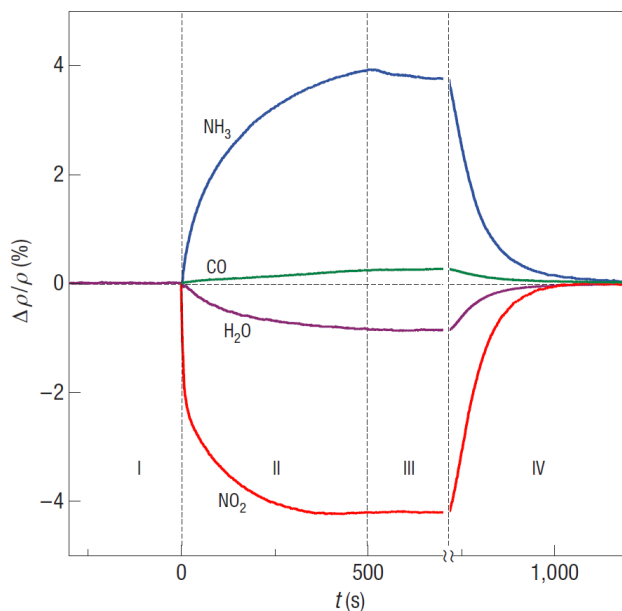
1.6 Grafénový senzor plynov

Ako už bolo spomenuté v úvode, grafén má viacero predpokladov na využitie v oblasti chemických senzorov, ako je nízka úroveň elektrického šumu a fakt, že adsorpcia molekúl môže teoreticky prebiehať na každom atóme uhlíku, pretože každý jeho atóm je povrchový. Shedin *et al.* [5] ukázal, že je možné pomocou grafénu detektovať adsorpciu individuálnej molekuly, čo znamená dosiahnutie najvyššej možnej



Obr. 1.11: Adsorbcia vodíku na povrch grafénu, zobrazená STM mikroskopom. (a) štruktúra grafénu na Ir(111); (b-c) povrch grafénu pri narastajúcom vystavení vodíkovým atómom. Prevzaté z [33].

citlivosti. Zároveň grafén vystavili celkovo štyrom rôznym plynom o koncentrácii 1 p.p.m (jedna častica na milión častíc). Na obr.1.12 môžeme pozorovať nárast merného el. odporu grafénu pre NH_3 a CO , čo indikuje dopovanie elektrónmi. Naopak pre H_2O a NO_2 merný odpor klesá, dochádza k zvýšeniu koncentrácie dier. Po zahriatí na teplotu 150°C sa molekuly plynu desorbovali z povrchu a odpor grafénu sa vrátil na pôvodnú hodnotu.

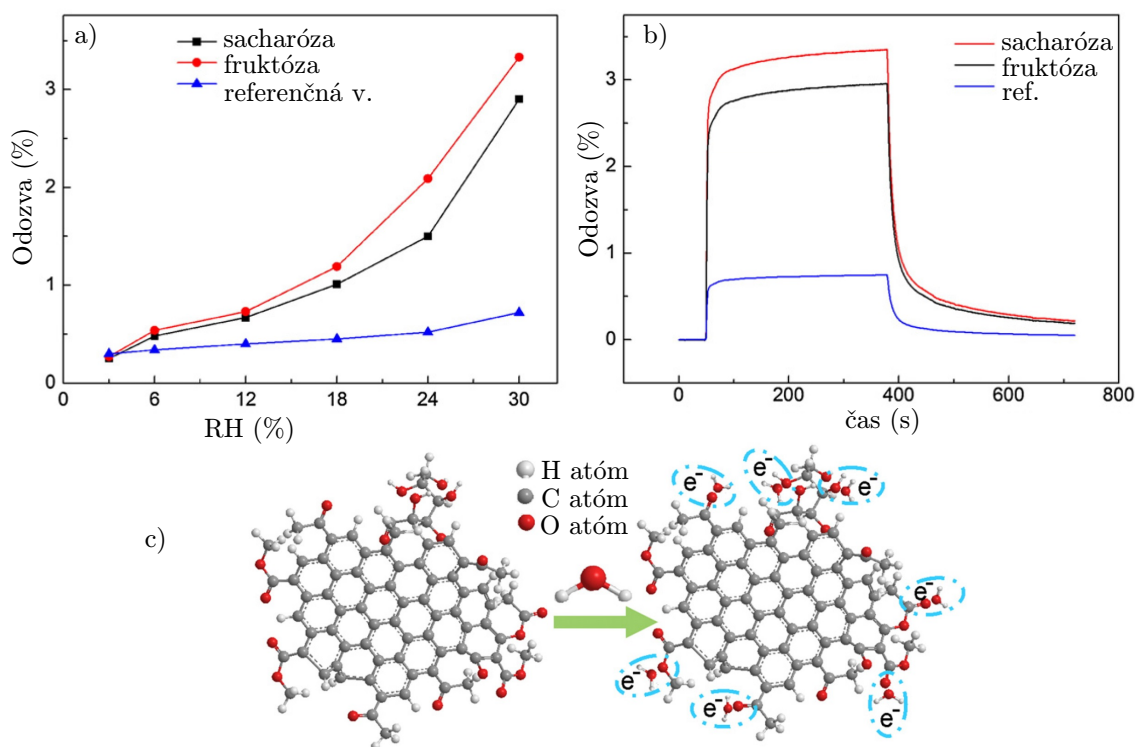


Obr. 1.12: Relatívna zmena odporu grafénu pri adsorbci rôznych plynov. I. vzorka je uložená vo vákuu; II. vystavenie plynom o koncentrácii 1 p.p.m.; III. odčerpanie plynu; IV. zahriatie na teplotu 150°C . Prevzaté z [5].

Ideálny grafén obsahuje len veľmi málo defektov a voľných väzieb. Práve tieto

defekty na grafénovej ploche sú molekulami pri adsorbcií preferované. Dopovanie vhodnými molekulami a vytvorenie defektov výrazne zvyšuje citlivosť chemických senzorov plynov založených na graféne. [36] [37]

Pomocou výpočtov funkcionálu hustoty (*DFT - Density Functional Theory*) sa zistilo, že elektrické vlastnosti samostatne stojaceho „dokonalého“ grafénu nebudú, v prípade adsorbcie molekuly vody, takmer vôbec ovplyvnené. Na získanie signálu o adsorbcií vody by bolo potrebné veľké množstvo rovnako orientovaných molekúl (ľad). Ak je však grafén položený na SiO₂ substrát, ktorý na povrchu obsahuje poruchy v kryštálovej mriežke, vzniká hybridizácia väzieb grafénu, a dodatočné stavy v okolí (± 1 eV) Fermiho hladiny. Dipólový moment adsorbovanej molekuly vody vytvorí lokálne elektrostatické pole, ktoré môže posunúť tieto tzv. impurity states smerom k Fermiho hladine alebo od nej a tým ovplyvniť vodivosť grafénu. [38]

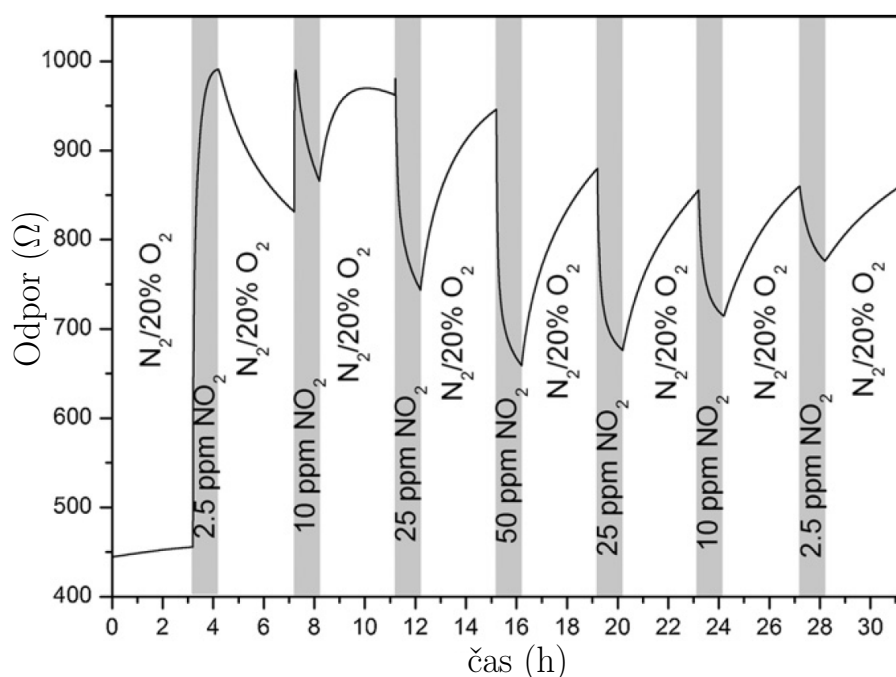


Obr. 1.13: (a) dynamická odozva grafénového senzoru, pre hodnoty 3-30 % RH; (b) priebeh odozvy grafénu pri 30 % RH; (c) proces detekcie molekúl vody na graféne. Prevzaté a upravené z [39].

Experiment vykonaný Huangom *et al.* [39] ukazuje ako výrazne sa dá upravovať citlivosť grafénového senzoru. Grafén-oxid bol chemicky upravený resp. poškodený tak, aby sa zvýšil počet oxidovaných skupín. Referenčná vzorka mala podiel C-OH skupín 11,4 %, a pokiaľ sa do výrobnjej chemickej reakcie pridala sacharóza, podiel sa zvýšil na 18,7 % a pre fruktózu na 16,2 %. Na obr. 1.13 a je zobrazený nárast citlivosti

upraveného grafénu na vodnú paru (pri izbovej teplote) a na obr. 1.13 b je možné pozorovať priebeh odozvy senzoru pre 30 % relatívnu vlhkosť vzduchu. Odozva bola v tomto experimente definovaná ako relatívny nárast vodivosti grafénu (resp. pokles odporu). Teoretickým vysvetlením pre tento fakt je adsorbcia molekuly vody na -OH skupinu pomocou vodíkovej väzby, a následný prenos elektrónu z grafénu (obr. 1.13 c).

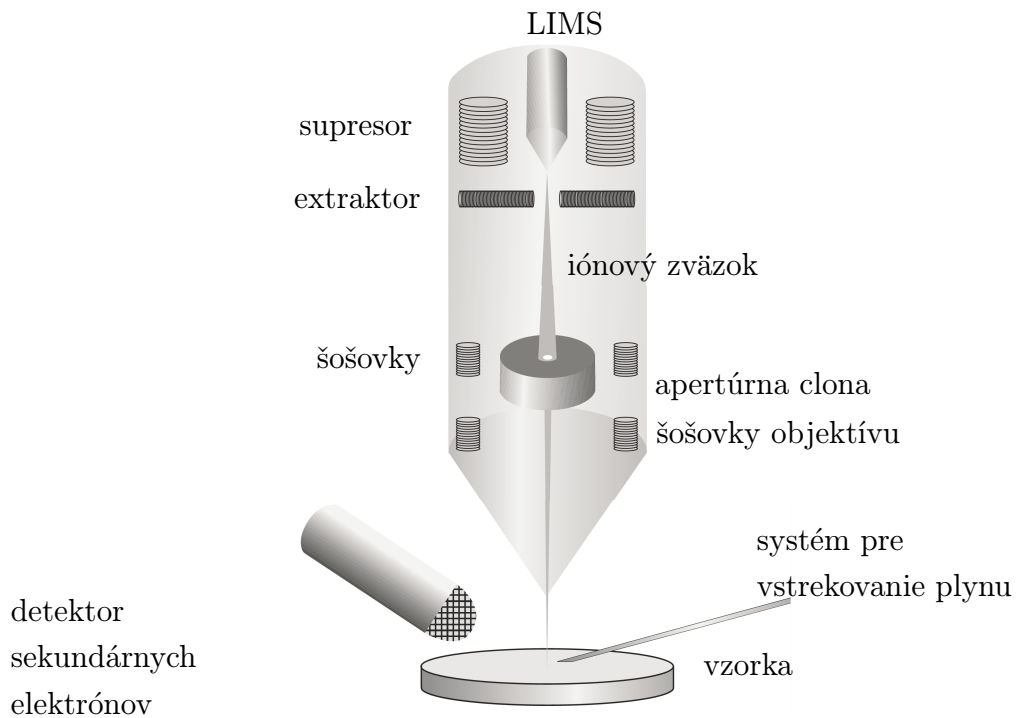
Ako sme naznačili vyššie, vhodným substrátom sa dá ovplyvniť typ vodivosti grafénu. Takto je možné vylepšiť citlivosť grafénu ako experimentálne ukázal Pearce *et al.* [40]. Grafén bol vytvorený epitaxným rastom na SiC, pričom sa karbid kremíka správa ako donor elektrónov, a mení tak grafén na n-typ polovodič s nízkou koncentráciou nosičov náboja. Grafénová vrstva bola potom vystavená postupne sa zvyšujúcim koncentráciám NO₂ (obr. 1.14). Podobne ako molekula vody, oxid dusičitý pri adsorbcií odoberá elektrón grafénu, a znižuje tým koncentráciu elektrónov. Koncentrácia sa znížila až do takej miery, že pri vystavení 10 p.p.m. NO₂, prevládala koncentrácia dier a grafén sa zmenil z n- na p- typ polovodič. Táto zmena je pozorovateľná obrátením reakcie grafénového senzoru obr. 1.14.



Obr. 1.14: Zmena odporu grafénu po vystavení narastajúcim koncentráciám NO₂. Prevzaté a upravené z [40].

2 Fokusovaný iónový zväzok (FIB)

Metóda FIB (*Focused Ion Beam*), využíva zostrený zväzok ionizovaných atómov na zobrazovanie, výrobu, manipuláciu, či analýzu vzoriek. V roku 1961 V. E. Krohn, pri výskume elektrostatického pohonu, objavil schopnosť tekutého gália a cínu produkovať ióny. Neskôr, v roku 1975 spolu s G. R. Ringom, skonštruovali gáliový iónový zdroj s vtedy vysokou intenzitou $0,9 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [41]. Zaslúžili sa tak o vznik dnes komerčne najpoužívanejšieho zdroja iónov LIMS (*Liquid Metal Ion Source*).



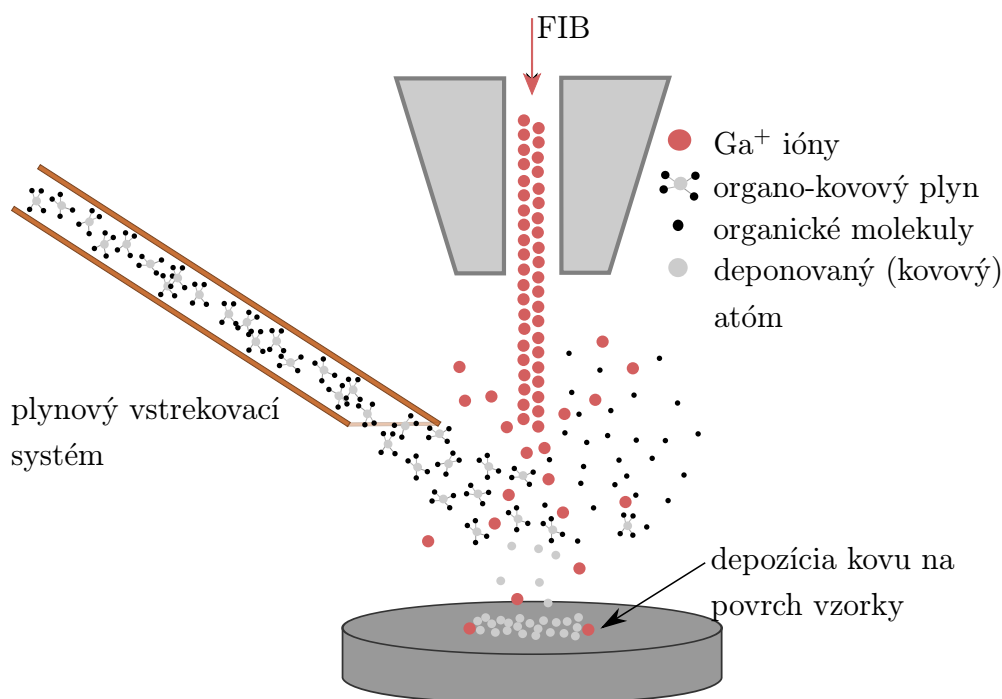
Obr. 2.1: Zobrazenie fokusovaného iónového systému. Prevzaté a upravené z [42]

Vďaka dostatočne intenzívnemu zdroju sa iónové zväzky začali rozvíjať a v osemdesiatych rokoch minulého storočia už komerčne využívať. Základnou výhodou je, podobne ako pri použití elektrónového zväzku, prekonanie difrakčného limitu svetla. Toto umožňuje nielen detailnejšie zobrazovanie, ale poskytuje aj alternatívu k fotolitografickým výrobným metódam. Práve priemyselný dopyt po rýchlejšej a presnejšej výrobe polovodičových súčiastok koncom minulého storočia bol hnacím motorom rozvoja fokusovaných iónových zväzkov.

Najbežnejším chemickým prvkom používaným na tvorbu iónového zväzku je gálium. Jeho atómová hmotnosť (približne $69,7 m_u$) je dostatočná na odprašovanie ťažších prvkov a zároveň výrazne nenarušuje povrch skúmanej vzorky. Jeho ďalšie

fyzikálne vlastnosti, ako je nízka teplota topenia a prchavosť, umožňujú vytvoriť nízkoteplotný stabilný zdroj iónov s dlhou životnosťou.[42]

Konštrukcia systému FIB je zobrazená na obrázku 2.1. Zväzok iónov je obmedzený na vstupnej apertúre a následne zaostrený sériou elektromagnetických šošoviek do úzkej stopy (až do priemeru pod 10 nm). Tento zväzok je vychyľovaný elektrostatickými šošovkami (šošovky objektívu) tak, aby mohol skenovať povrch vzorky. Pri dopade iónov na povrch skúmaného materiálu, vznikajú sekundárne ióny a elektróny, ktoré, po zozbieraní detektorom, umožňujú zobrazovanie vo vysokom rozlíšení. Okrem informácie o topografii povrchu je možné hmotnostnou spektroskopiou iónov vyrazených zo skenovaného materiálu určiť aj chemické zloženie vzorky (metóda SIMS). Dopadajúce ióny dokážu efektívne narušovať molekulové väzby, čo umožňuje priame upravenie vzorky odstránením materiálu. Vďaka vysokej rýchlosti a presnosti odprašovania materiálu sa takto pripravujú napríklad tenké membrány pre pozorovanie tunelovacím elektrónovým mikroskopom.



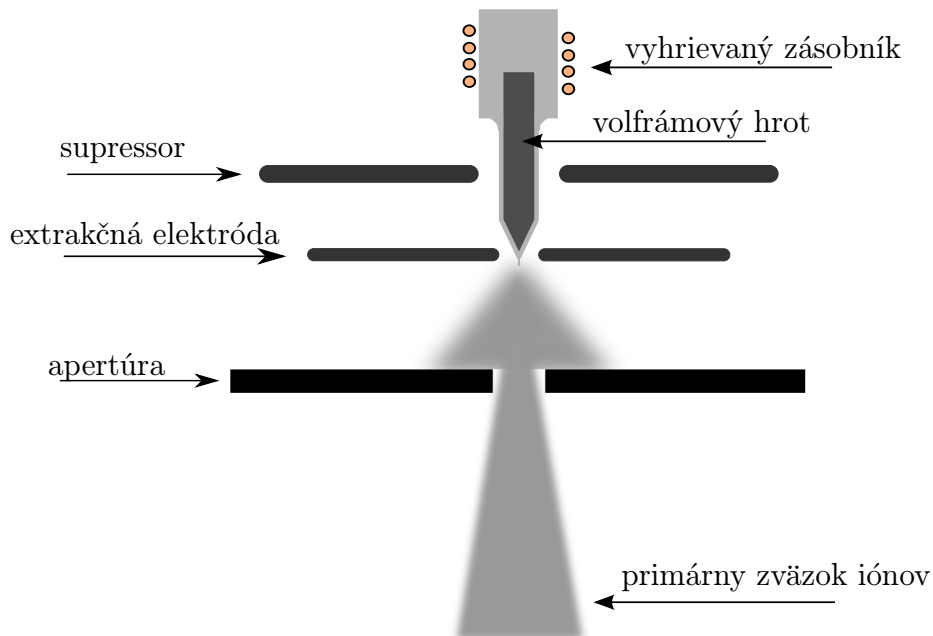
Obr. 2.2: Proces depozície materiálu fokusovaným iónovým zväzkom

V prípade lokálnej aplikácie plynu, dochádza k častým zrážkam iónov s jeho molekulami obr. 2.2. Ťažší kov, napríklad platina, je iónom odrazený k povrchu kde sa naviaže pomocou van der Waalových síl. Takto sa deponuje presne lokalizovaná vrstva kovu na povrch, kde môže slúžiť napríklad ako elektróda. Podľa použitého plynu môže byť deponovaný aj iný materiál najbežnejšie volfrám alebo izolačné

vrstvy. V prípade použitia špecifického plynu (napr. chlórový alebo fluórový uhlíkovodík) vzniká po zrážke s Ga^+ molekula chemicky reagujúca so substrátom. Tento proces sa nazýva FIB indukované leptanie a môže slúžiť na zrýchlenie odprašovania materiálu, prípadne vylepšenie tvaru vytváranej štruktúry.

2.1 Iónový zdroj LIMS

Iónové zdroje využívajúce tekutý kov sa zaraďujú medzi elektrohydrodynamické zdroje. Kov je uskladnený v zásobníku v tekutom stave, zahrievaný na teplotu blízku bodu varu. Následne zmáča steny odolného, zvyčajne volfrámového, hrotu so špičkou o polomere 2-5 μm . Vďaka elektrickému poľu, vytvorenému prstencovou extrakčnou elektródou, vytvorí tekutý kov na špičke hrotu úzky kužeľ (Taylorov kužeľ). Na špičke dosahuje priemer okolo 5 nm, kde vďaka extrakčnému napätiu apertúry (10^{10} V/m) dochádza k ionizácii a odparovaniu atómov. Ióny sú následne urýchlené k apertúre, kde sú obmedzené na požadovanú šírku zväzku. Odparené atómy sú neustále dopĺňované tokom zo zásobníka, vďaka čomu je možné získať zväzok o vysokej intenzite (10^8 A/cm²). V praxi sa kvôli stabilite a životnosti zdroja používajú emisné prúdy 1-3 μm . Technicky je konštantný emisný prúd udržiavaný pomocou napätia na tlmiacej elektróde (supresor obr. 2.3). Regulácia je dôležitá najmä pre presnú depozíciu a odprašovanie materiálu.

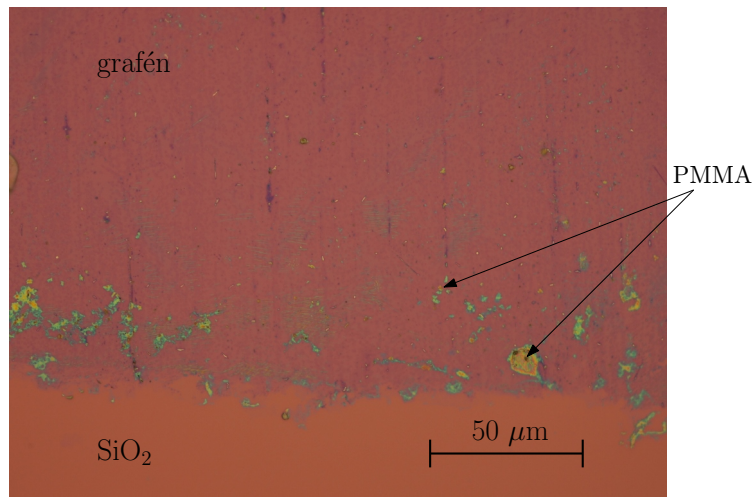


Obr. 2.3: Znázornenie iónového zdroja LIMS

3 Experimentálna práca

3.1 Príprava vzorky

Grafén bol pripravený Ing. Pavlom Procházkom, pomocou metódy CVD popísanej v časti 1.4.1. Depozícia prebiehala na medenú fóliu, ktorá bola žíhaná na teplotu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ako prekursor bol použitý metán (CH_4). Následne bola na medenú fóliu s grafénom nanosená tenká vrstva PMMA a vložená na hladinu rozpúšťadla medi (roztok dusičnanu železitého nonahydrátu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o koncentrácii $0,05\text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$). Vrstva grafénu s PMMA bola opláchnutá v destilovanej vode a nanosená na kremík s 280 nm vrstvou SiO_2 . Posledným krokom je rozpustenie PMMA. Vzorka sa najprv vysuší zahriatím na teplotu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby grafénová vrstva priľhla k SiO_2 a nedošlo k jej odstráneniu pri rozpúšťaní. Nakoniec je vzorka vložená do acetónu na dobu 20 h, čo efektívne odstráni PMMA z povrchu grafénu. Výsledná vrstva je zobrazená optickým mikroskopom na obr. 3.1. Na okrajoch grafénu ostávajú zvyšky PMMA, ktoré sa nedarí odstrániť. Ako už bolo spomenuté v časti 1.4.2, kontaminačná vrstva PMMA však môže zohrávať úlohu adsorbenta a takto zvýšiť koncentráciu analyzovaných molekúl na povrchu vzorky. Existencia grafénu bola pri výrobe overená pomocou Ramanovej spektroskopie. [43]



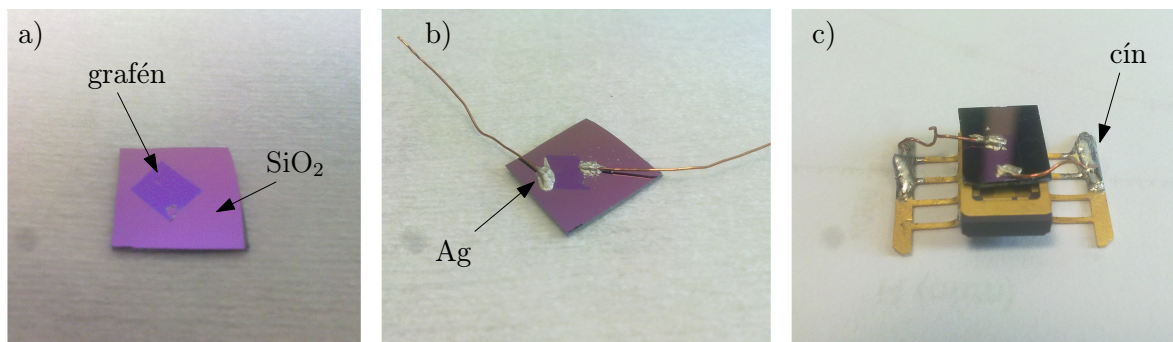
Obr. 3.1: Fotografia rozhrania grafénu na SiO_2 , vyrobeného pomocou CVD metódy.

3.1.1 Vytvorenie kontaktov

Tenké medené drôtičky boli uchytené na vzorku pomocou striebornej farby. Rýchloschnúce vodivé striebro G302 od spoločnosti Christine Groepl, obsahuje jemné strieborné vločky ($\approx 8\text{ }\mu\text{m}$) v roztoku metylizobutylketónu. Po nanosení na vzorku

sa nechá vysušiť po dobu približne 20 minút (pri izbovej teplote), a vytvorí tak vysoko vodivý spoj (obr. 3.1b).

Aby nedochádzalo k poškodeniu kontaktov počas manipulácie, bola vzorka uchytaná na päťicu. Medené drôtičky boli pripájkované na okraj päťice (obr. 3.1 c). Takto pripravenú vzorku je potom možné jednoducho prenášať, pripojiť na meracie zariadenie, prípadne vložiť do elektrónového mikroskopu.



Obr. 3.2: a) grafén na kremíku s 280 nm vrstvou SiO_2 ; b) medené drôtičky uchytené na vzorke pomocou striebornej pasty; c) vzorka uchytená na päťicu.

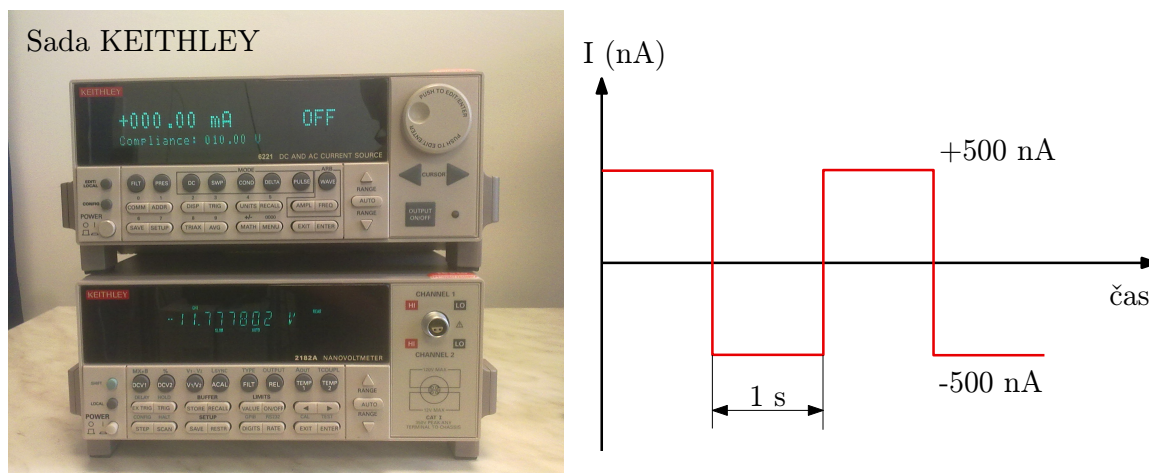
3.2 Experimentálne usporiadanie

3.2.1 Meranie odporu

Na meranie odporu bol použitý nanovoltmeter Keithley 2182A v kombinácii s presným prúdovým zdrojom Keithley 6221AC. Prúdový zdroj spoločne s nanovoltmetrom umožňujú prepojenie do systému master-slave, pričom v tejto kombinácii Keithley 6221AC riadi nanovoltmeter Keithley 2182A pomocou zbernice RC-232. V móde master-slave sa vzájomne synchronizujú prúdové pulzy s meraním, čo spôsobí efektívne zvýšenie pomeru signál-šum (na základe metódy synchronizovanej detekcie Lock-In). Prúdový zdroj Keithley má výstupnú impedanciu $10^{14} \Omega$, a tým zaisťuje veľmi stabilný prúdový výstup v rozsahu 100 fA - 100 mA (DC) a 2 pA - 100 mA (AC). Prevažná časť experimentálnych meraní bola prevedená predvolenou funkciou *Delta*, pri ktorej prúdový zdroj vytvára signál v tvare obdĺžnikovej funkcie (obr. 3.3). Smer prúdu bol menený s periódou 1 s pri amplitúde 500 nA. Striedanie smeru prúdu by malo zabrániť polarizácii elektród a následnému znehodnoteniu merania.

3.2.2 Regulácia vlhkosti

Regulácia vlhkosti je riadená pomocou vývojeovej dosky Arduino Uno Rev3, experimentálne usporiadanie je zobrazené na obr.3.4. Tok dusíku z tlakovej nádrže



Obr. 3.3: Meracie prístroje Keithley 6221AC (hore) a Keithley 2182A (dole) a priebeh prúdového signálu (vpravo).

(20 MPa) je najprv obmedzený (manuálne) regulačným ventilom na 0,1-0,3 MPa. Dodatočná regulácia toku je riadená automaticky, servo motorčekom. Zopnutím elektromagnetických ventilov sa dusík púšťa buď priamo do komory (zníženie vlhkosti), alebo prechádza cez nádobu s vodou (zvýšenie vlhkosti). Arduino je prepojené cez USB port s počítačom, v ktorom sa dá riadiť cez program *HumidityControler*, ktorý tiež umožňuje zaznamenávať informácie o vlhkosti, teplote a toku dusíku.

Meranie odporu sprostredkováva sada prístrojov Keithley, ktoré boli popísané vyššie. Set Keithley je pomocou prevodníku GPIB spojený s počítačom v ktorom sa cez program LabVIEW od spoločnosti National Instruments zaznamenáva odpor.

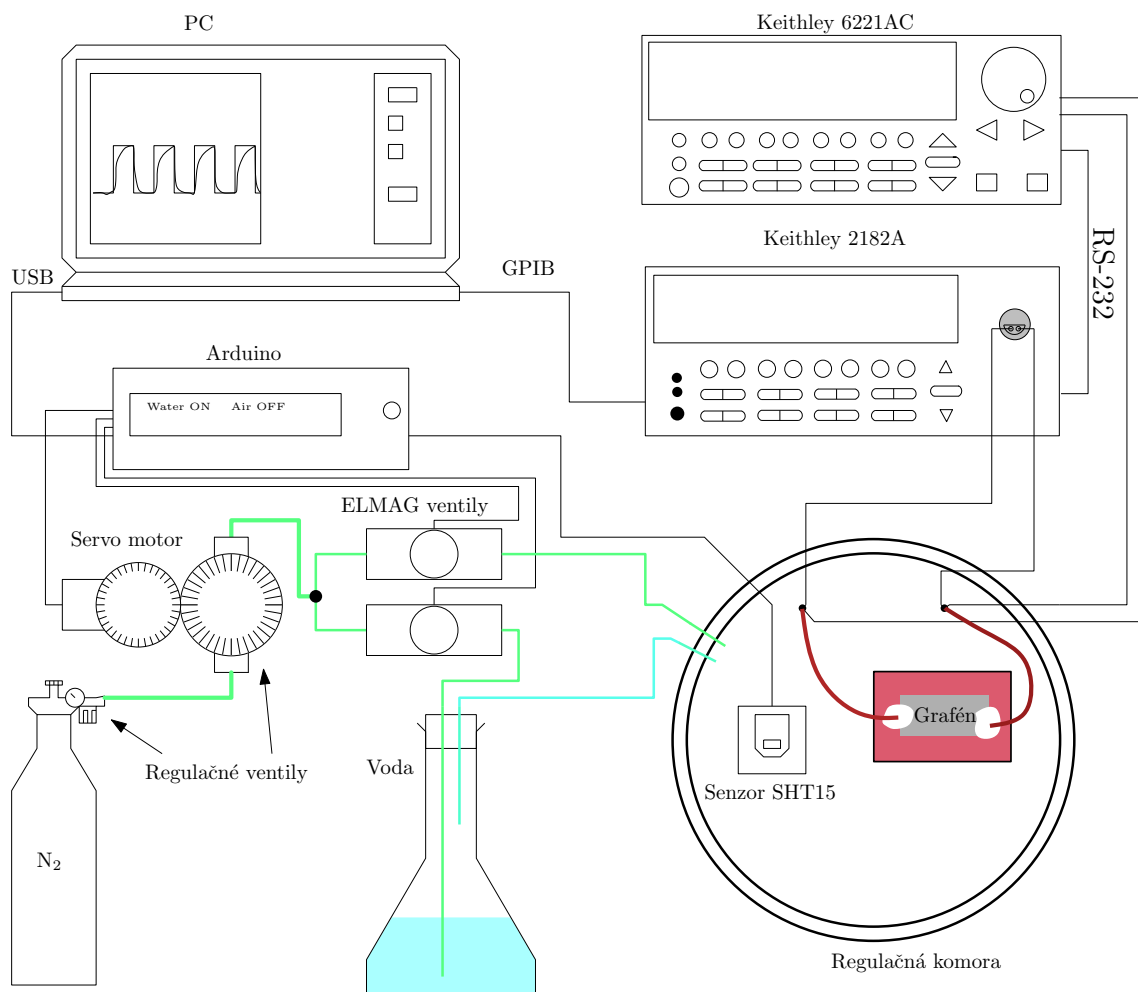
Teplota a relatívna vlhkosť je snímaná komerčným senzorom SHT15 (obr. 3.5) od firmy Sensirion AG. Jedná sa o kombináciu kapacitného senzoru relatívnej vlhkosti a kremikového teplotného senzoru. Na obr.3.5 je zobrazená presnosť pri meraní relatívnej vlhkosti, ktorá je pre rozsah našich meraní (20 - 70 % RH) rovná ± 2 % RH. Informácia o relatívnej vlhkosti je odčítaná každé dve sekundy. [44]

3.3 Meranie závislostí odporu grafénu na relatívnej vlhkosti

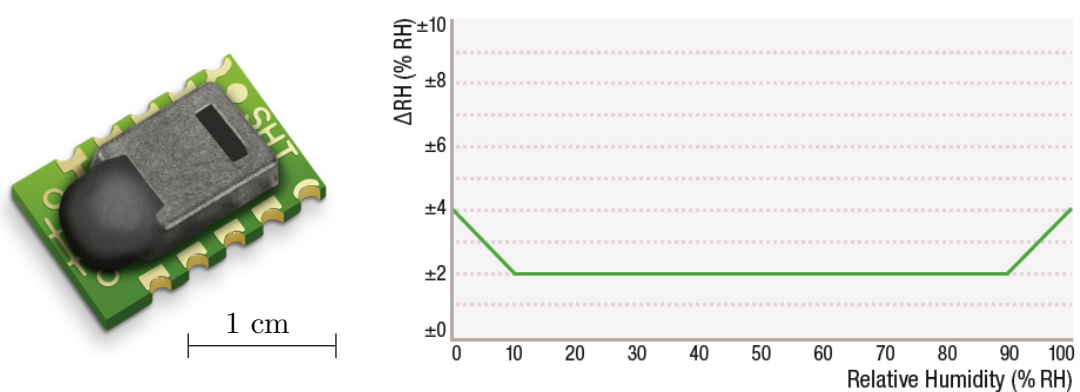
Relatívna vlhkosť (*RH - Relative Humidity*) vzduchu je definovaná ako:

$$RH = \frac{m}{M} \times 100\% = \frac{p_g(H_2O)}{p_g^*(H_2O)} \times 100\%, \quad (3.1)$$

kde m je hmotnosť vodnej pary vo vzduchu, M je hmotnosť nasýtených pár vody, $p_g(H_2O)$ je parciálny tlak vodnej pary a $p_g^*(H_2O)$ je parciálny tlak nasýtených pár.



Obr. 3.4: Schematický popis experimentálneho usporiadania.



Obr. 3.5: Komerčný senzor teploty a relatívnej vlhkosti SHT15 (vľavo) a jeho presnosť pri meraní relatívnej vlhkosti (vpravo), udávaná výrobcom. Prevzaté z [44].

Parciálny tlak je teoretický tlak plynu v prípade ak by samostatne vyplňal určený objem. Napríklad pre normálny atmosférický tlak 101 kPa by bol parciálny tlak nasýtených pár vody 3,1 kPa.

Po prvotných meraniach bolo zistené, že zmena odporu sa pohybuje v rádoch niekoľkých percent. Aby boli reakcia a zmeny v citlivosti grafénovej vrstvy lepšie pozorovateľné, bola relatívna vlhkosť menená skokovo z 20 % na 70 % RH. Na danej hodnote bola vlhkosť udržiavaná po dobu tridsiatich minút. Relatívnu zmenu odporu pri danej zmene vlhkosti si zadefinujeme ako odozvu (S) nasledovne:

$$S = \frac{R_{70\%} - R_{20\%}}{R_{70\%}} \times 100\%, \quad (3.2)$$

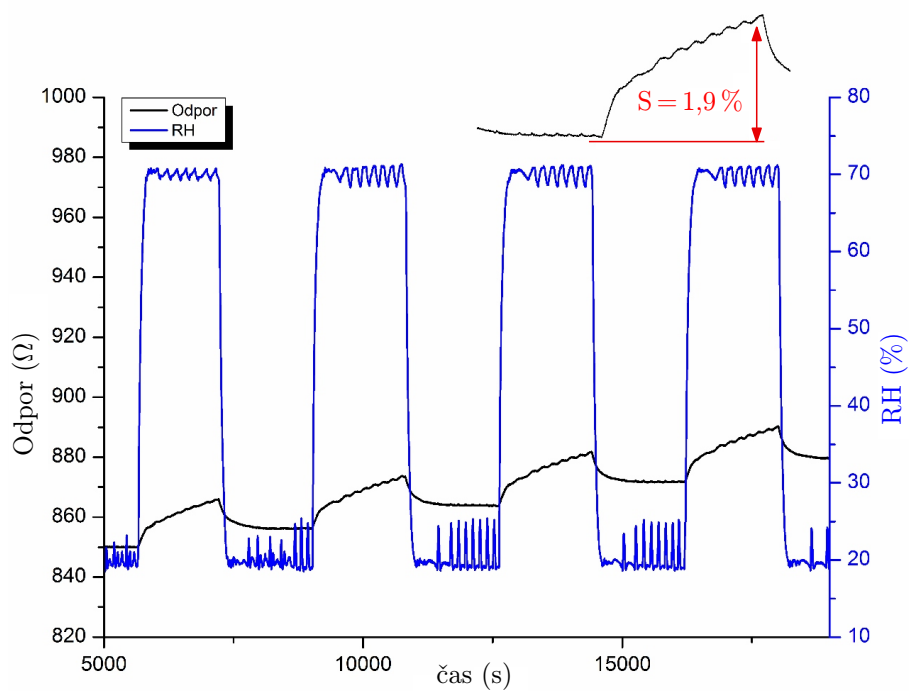
kde $R_{20\%}$ je odpor pri 20 % RH a $R_{70\%}$ je odpor grafénu pri 70 % RH.

Na obr. 3.6 je zobrazená typická reakcia odporu grafénovej vrstvy na zmeny relatívnej vlhkosti. Pre danú vzorku bola odozva pri prvom meraní približne 1,9 %, podobne aj pri ostatných vzorkách bola reakcia 2-3 %. Nárast odporu je možné prisúdiť zmene koncentrácie nosičov náboja, teda posunutím Fermiho hladiny smerom k Diracovmu bodu (resp. posunutím tzv. *impurity states* smerom od Fermiho hladiny [38]). Ak predpokladáme, že molekuly vody spôsobujú zníženie koncentrácie elektrónov, ako bolo spomenuté v časti 1.6, je nárast odporu znakom, že meraný grafén je n-typ polovodič.

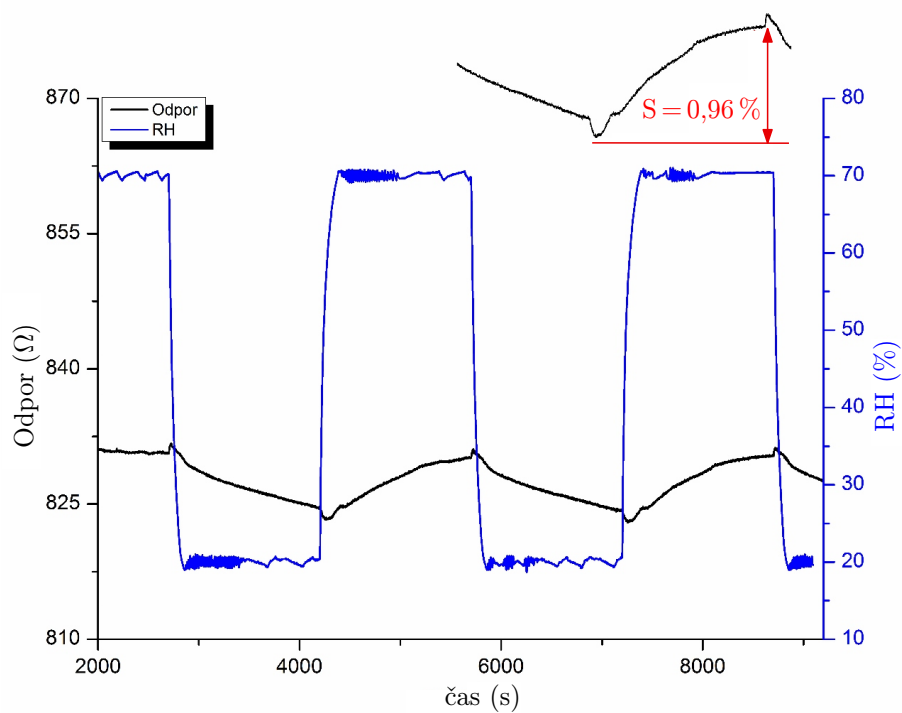
Z priebehu odporu v obr. 3.6, je možné pozorovať jeho postupný nárast, ktorý prebieha najmä pri 70 % RH. Toto by mohlo nasvedčovať nasycovaniu povrchu, respektíve nečistôt a zvyškov PMMA, molekulami vody. Oscilácie RH okolo nastavenej hodnoty sú spôsobené nedokonalosťou regulátoru. Vďaka týmto náhodným zmenám ($\approx 3\%$) je možné pozorovať citlivosť grafénu aj na malé zmeny vlhkosti, hlavne v okolí 70 % RH (detail obr. 3.6).

Pri opakovaných meraniach bol pozorovaný pokles citlivosti grafénovej vrstvy. Na grafe 3.7 je zobrazená už ustálená reakcia, odozva vzorky sa znížila na necelé jedno percento. Ďalším výrazným rozdielom je rýchlosť reakcie. Pri prvom meraní sa odpor po náraste vlhkosti okamžite zvýšil približne o 1 %, potom postupne narastal. V druhom prípade sa odpor, odhadom exponenciálne, blíži k svojmu maximu. Podobné závislosti boli pozorované aj v literatúre, pre exfoliovaný grafén [5] a výraznejšie pre samotný CVD grafén v [7], kde boli použité podobné časové úseky avšak iné plyny. Oproti prvému meraniu spôsobí zníženie rýchlosti odozvy tiež necitlivosť voči malým zmenám v relatívnej vlhkosti.

Ďalším javom ktorý sa objavuje po ustálení reakcie je špecifický pík, ktorý vzniká pri zmene relatívnej vlhkosti z 20 % na 70 % RH a naopak. V týchto momentoch sa úplne otvorí regulátor tlaku a prúdenie vzduchu do komory je maximálne. Je možné, že zvýšené prúdenie vzduchu krátkodobo naruší rovnováhu medzi adsorpčnými a desorpčnými procesmi.



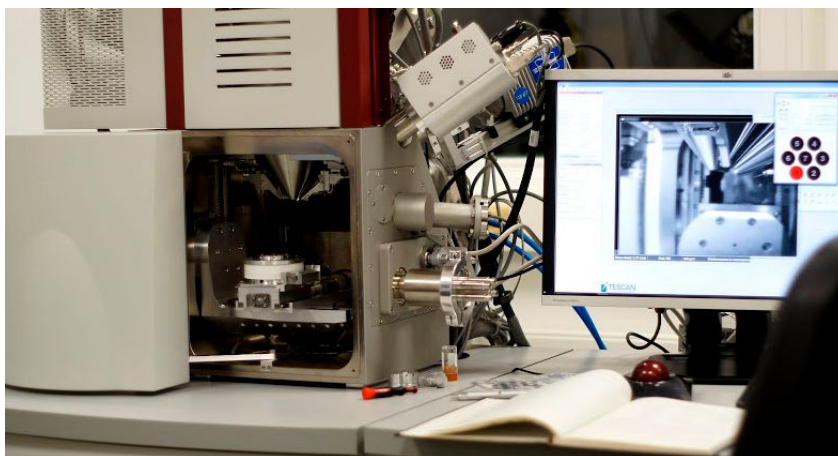
Obr. 3.6: Závislosť odporu vzorky na relatívnej vlhkosti - prvé meranie.



Obr. 3.7: Ustálená závislosť odporu vzorky na relatívnej vlhkosti.

3.4 Modifikácia grafénu fokusovaným iónovým zväzkom

Na zobrazovanie a úpravy grafénu bol použitý mikroskop LYRA 3 XMH (obr. 3.8) od spoločnosti TESCAN. Mikroskop LYRA je takzvaný *dual-beam* systém, kombinácia skenovacieho elektrónového mikroskopu a gáliového fokusovaného iónového zväzku. Ako zdroj elektrónov využíva Schottkyho emisnú katódu, pričom pri použití urýchľovacieho napätia 20 kV dosahuje priemer zväzku 4 nm (udávaný softvérom).



Obr. 3.8: FIB/SEM mikroskop LYRA 3 XMH od spoločnosti TESCAN. Fotografia z Ústavu Fyzikálneho Inžinierstva FSI VUT.

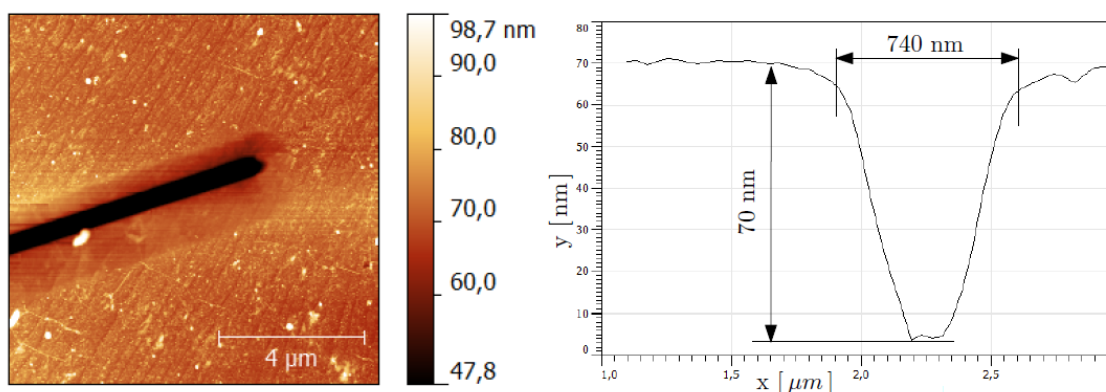
Na vytvorenie iónov sa používa zdroj LIMS (2.1). Ióny sú urýchľované napätím 30 kV a intenzita zväzku sa pohybuje od 1 pA až po niekoľko desiatok nanoampérov. Intenzita zväzku resp. prúd iónov (*Beam current*) je základný parameter, ktorý ovplyvňuje rýchlosť odprašovania materiálu. Nevýhodou je, že so zväčšujúcim sa prúdom iónov sa zväčšuje šírka zväzku, je preto nutné zvoliť vhodné nastavenia s ohľadom na veľkosť/hĺbku vytváraných štruktúr, potrebnú prenosnosť a čas depozície.

3.4.1 Prerušenie povrchu grafénu

Pomocou predinštalovaného programu *Draw Beam Advanced* v riadiacom softvéri mikroskopu LYRA, je možné navrhnuť vytvárané štruktúry. Dôležitým parametrom je rýchlosť odprašovania materiálu (*Rate*), pomocou ktorého softvér prepočíta potrebný čas ožiarenia povrchu. Z predvolených materiálov bol zvolený kremík s hodnotou $Rate = 0,295 \mu\text{m}^3/\text{nA}/\text{s}$, ktorá približne zodpovedá aj rýchlosti odprašovania SiO_2 . Cieľom práce s fokusovaným iónovým zväzkom bolo efektívne prerušiť povrch grafénu. Samotný grafén má hrúbku $< 1 \text{ nm}$, avšak je potrebné brať do úvahy

hranice zín alebo prípadné nečistoty na povrchu (1.4.2). Na druhej strane, grafén je položený na 280 nm vrstve SiO₂ pod ktorou sa nachádza vodivý kremík. Ak by sme vytvorili hlbšie prerušenie, mohlo by dôjsť ku skratu pri meraní odporu a znehodnoteniu merania.

Pre čiarové objekty nastavená hĺbka nezodpovedá reálnej, preto bolo prerušenie povrchu, pre rôzne nastavenia iónového prúdu, experimentálne overené mikroskopom atomárnych síl. Aby sme získali parametre dostačujúce na prerušenie grafénovej vrstvy, bola vytvorená sada čiar s rôznou hĺbkou. Pri väčšine neskorších experimentov bol použitý prúd ≈ 2500 pA. Pre tento prúd je na obr. 3.9 zobrazené prerušenie zväzkom pri nastavenej hĺbke 1 μm . Reálna hĺbka je približne 70 nm a šírka stopy 0,74 μm . Pri bližšom pohľade na topografiu povrchu, vidíme že iónovým zväzkom je ovplyvnená výrazne širšia oblasť až okolo 3 μm . Je to spôsobené problematickou fokusáciou pri väčších prúdoch, preto sa nepodarilo úplne kompenzovať astigmatizmus zväzku.



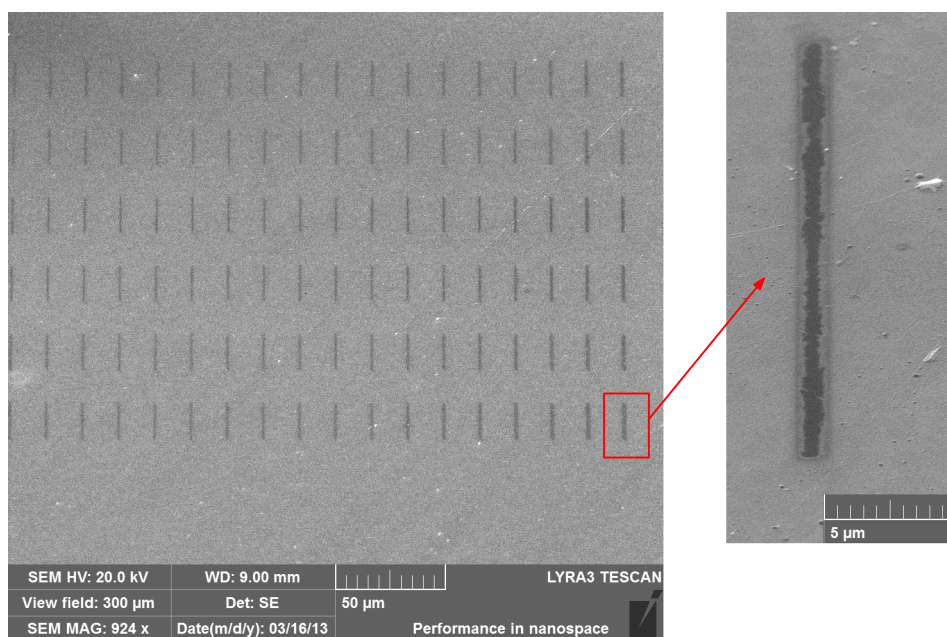
Obr. 3.9: Prerušenie grafénovej vrstvy, vytvorené fokusovaným iónovým zväzkom pri intenzite 2500 pA, zobrazené pomocou AFM.

3.4.2 Závislosť odporu FIB modifikovaného grafénu na RH

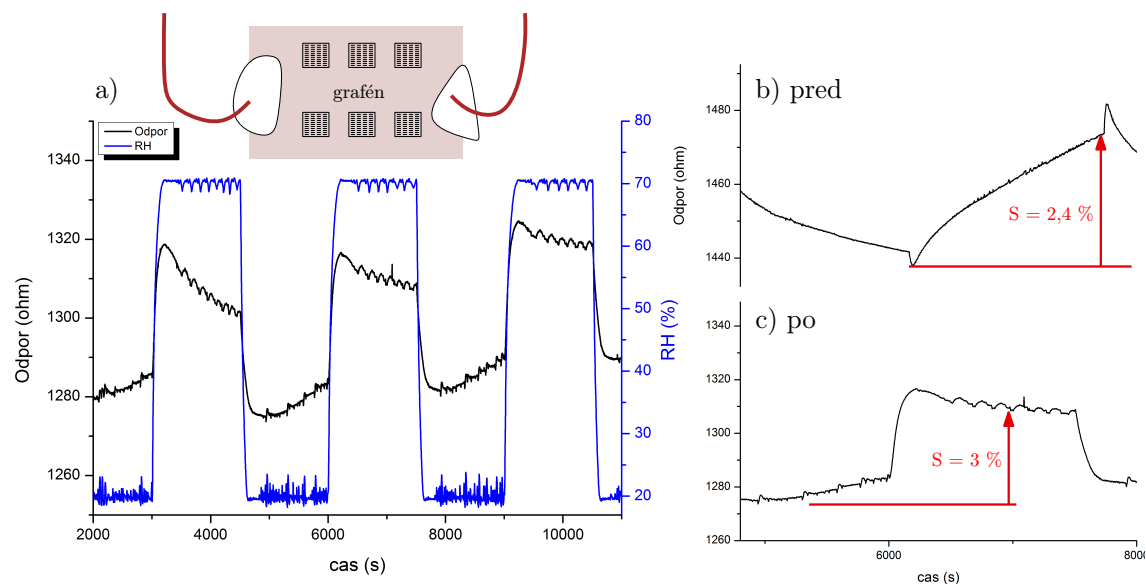
Do grafénovej vrstvy bolo vytvorené pole 20 μm čiar (obr. 3.10), limitujúcim faktorom bol rozmer skenovacieho okna mikroskopu ($430 \times 430 \mu\text{m}^2$). Celkovo bolo na vzorku vytvorených šesť polí o počte približne 100 čiar. Celková dávka dopadajúcich iónov bola $\sim 0,31 \mu\text{C}$, čo je približne $6 \cdot 10^{13}$ gáliových iónov.

Ak sa pozrieme na reakciu grafénu na vodnú paru po ožiarení (obr. 3.11 c), vidíme v porovnaní s predchádzajúcim stavom (obr. 3.11 b) nárast odozvy (po 30 minútach) z 2,4 % na 3 %. Výraznejší je však rozdiel v rýchlosti reakcie na zmeny vlhkosti. Po narušení povrchu grafénu je reakcia takmer okamžitá a z grafu 3.11 a môžeme pozorovať citlivosť aj na malé zmeny relatívnej vlhkosti pri 20% aj 70% RH. Vysvetlením

pre tento jav je fakt, že adsorpcia prebieha výraznejšie práve na defektoch a poškodeniach [36].



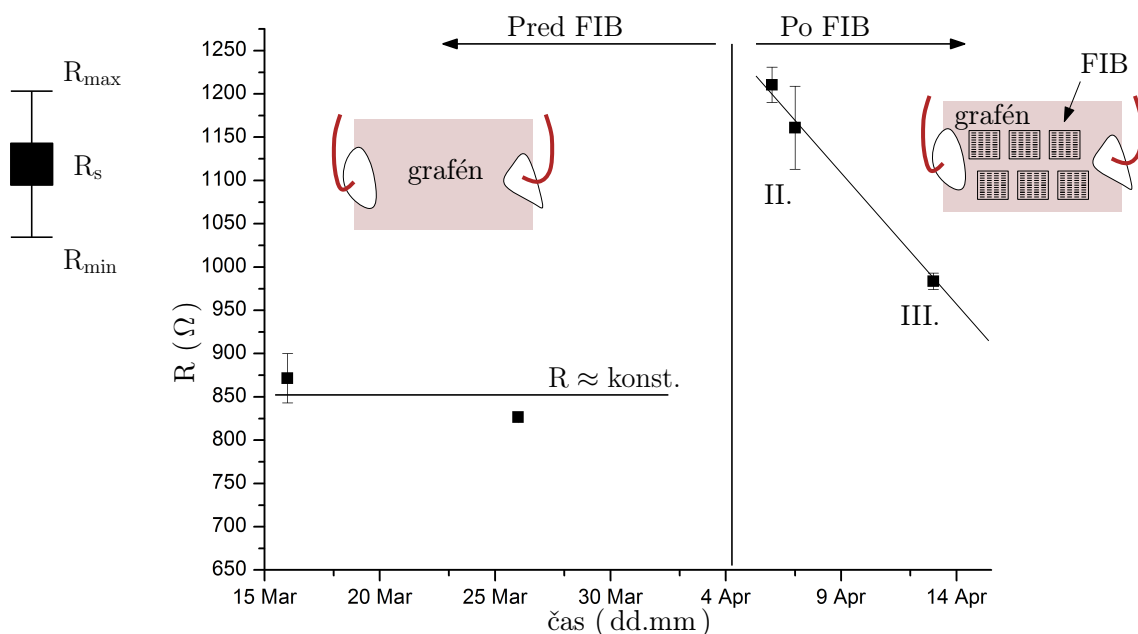
Obr. 3.10: Pole 20 μm čiar, vytvorených fokusovaným iónovým zväzkom na graféne.



Obr. 3.11: a) závislosť odporu modifikovanej grafénovej vrstvy na relatívnej vlhkosti; b) detail zmeny odporu pred ožiarením; c) detail zmeny odporu po modifikácii FIB

Ďalším faktorom môže vplyv náboja implantovaných iónov, ktoré sa pri dopade zachycujú v substráte. Ich kladný náboj by spôsobil lokálne potenciálové pole, ktoré by zvýšilo koncentráciu elektrónov. Takýto efekt by mal negatívny vplyv na citlivosť n-typ grafénu, keďže by posúval Fermiho hladinu ďalej od Diracovho bodu. Je preto pravdepodobné, že efekt gália je minimálny a prevažuje skôr vplyv poškodenia povrchu a zmeny pásovej štruktúry grafénu. Na odlíšenie týchto efektov by bolo vhodné najprv implantovať gáliové ióny na SiO_2 substrát a následne naniesť grafénovú vrstvu.

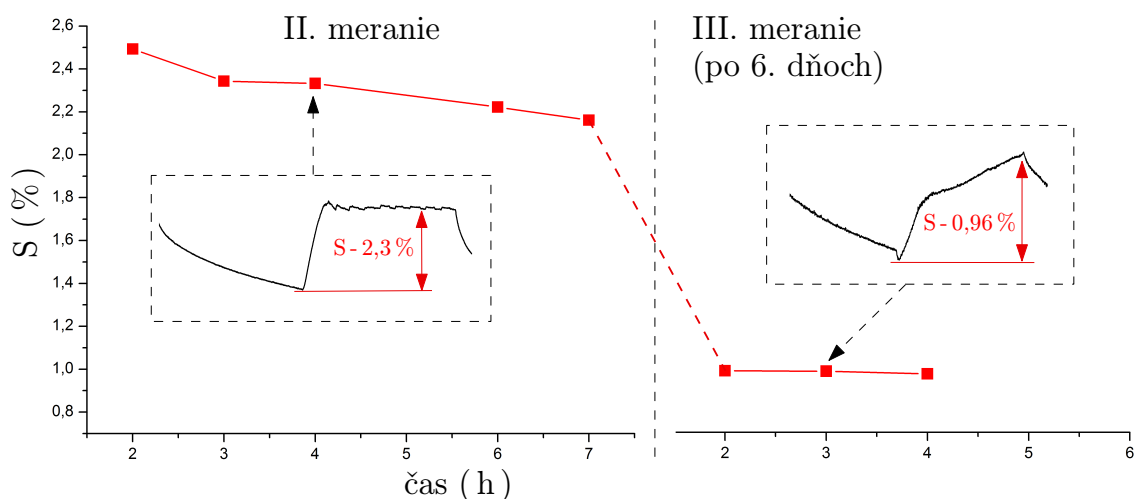
Na grafe 3.12 je zobrazený celkový odpor grafénovej vzorky pred a po narušení fokusovaným iónovým zväzkom. Chybová úsečka je zostrojená ako maximálny a minimálny odpor vzorky počas jednotlivých meraní. Pri prvom a druhom meraní pred FIB, bol odpor podobný a to $871\ \Omega$ a $827\ \Omega$. Podobne aj pri ďalších vzorkách sa celkový odpor medzi meraniami výrazne nezmenil. Po vytvorení prerušení (čiar) na graféne nastal nárast odporu na $1210\ \Omega$ teda približne o 50 %. Pri ďalších meraniach však odpor výrazne klesal až na hodnotu $983\ \Omega$, pri treťom meraní.



Obr. 3.12: Hodnota odporu grafénovej vrstvy pri jednotlivých meraniach pred a po FIB, v závislosti na absolútnom čase.

Zmeny v odozve grafénovej plochy po ožiarení FIB, sú zobrazené na obr. 3.13. Jedná sa o dve merania vzdialené od seba šesť dní. Každý bod grafu zodpovedá jednej zmene z 20 % na 70 % RH. Korešpondujúce merania sú označené aj na grafe 3.12 ako body II. a III.. Pri prvom meraní je viditeľný mierny pokles odozvy a to z 2,5 % na 2,16 %. Pri nasledujúcom meraní (po 6 dňoch) nastal výrazný pokles

odozvy, na hodnotu približne 1%. Na detailoch priebehu odporu v grafe 3.13 tiež môžeme pozorovať návrat k ustálenej reakcii pred ožiarením FIB (obr. 3.7).



Obr. 3.13: Pokles reakcie grafénovej vrstvy po ožiarení FIB, v závislosti na meranom čase.

Z postupného poklesu odporu a reakcie, a tiež z podobnosti priebehu reakcie grafénovej vzorky po ožiarení FIB, sa dá konštatovať návrat k pôvodnému stavu pred narušením povrchu. Je pravdepodobné, že akýkoľvek vplyv, ktorý zvýšil citlivosť grafénu na molekuly vody, sa postupne vytráca.

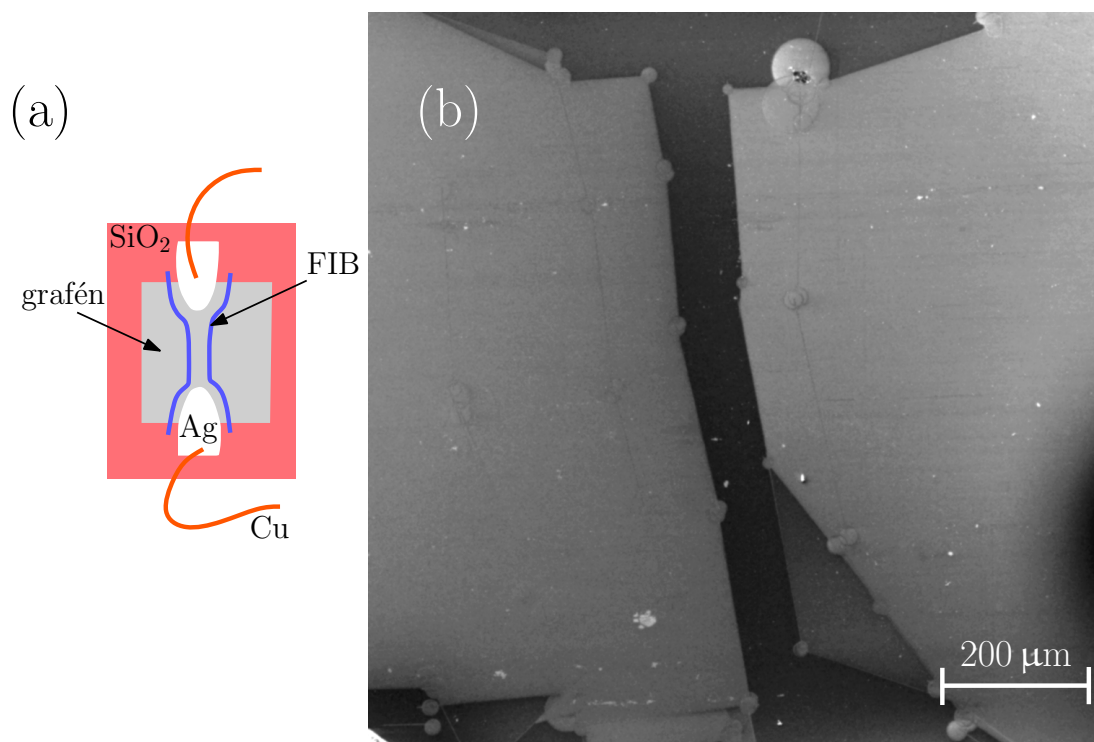
3.4.3 Závislosť odozvy grafénu na zmenšujúcej sa ploche senzoru.

Pre potreby miniaturizácie je vhodné zistiť ako sa zmení citlivosť senzoru pri zmenšujúcej sa ploche. Je predpoklad, že by mohlo dôjsť k zníženiu citlivosti, pretože sa zmenší plocha, na ktorú sa môžu molekuly adsorbovať.

Pomocou fokusovaného iónového zväzku bolo vytvorené ohraničenie resp. vodivý „kanál“, ktorého šírka bola postupne zmenšovaná (obr. 3.14 a). Skutočnosť, že dochádza k efektívnemu prerušeniu grafénu a jeho izolácii je nabíjanie ohraničených častí v elektrónovom mikroskope (svetlé oblasti na obr. 3.14 b). Dĺžka tohto zúženia, teda vzdialenosť od elektródy k elektróde bola približne 1,4 mm. Prvotné zúženie, pri ktorom boli ohraničené aj elektródy, bolo vytvorené celkovou dávkou $\sim 4 \mu\text{C}$ a nasledujúce ohraničenia $\sim 2 \mu\text{C}$.

Problémom pri vytváraní štruktúr FIB je veľkosť skenovacieho okna ($430 \times 430 \mu\text{m}^2$), preto je nutné vytvárať ohraničenie postupne, čo je dôvod jeho miernej nepravidelnosti. Na obr. 3.14 b sú tiež viditeľné svetlé kruhy. Jedná sa o kružnicové objekty,

ktoré boli použité na jednoduchšie spojenie jednotlivých expozícií. Každý kruh znamená začiatok resp. koniec jedného prerušenia (čiary).

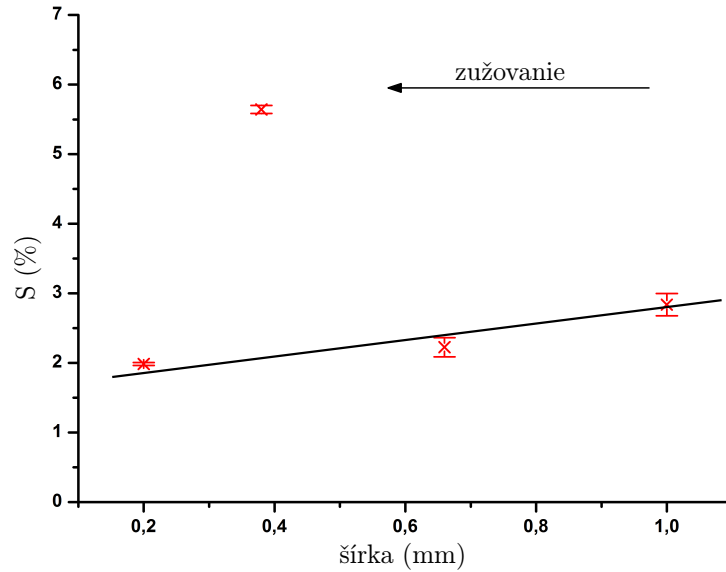


Obr. 3.14: (a) schematické znázornenie experimentu; (b) zobrazenie vytvoreného zúženia na graféne v elektrónovom mikroskope. Kontrast vzniká nabíjaním izolovaných bočných častí grafénového povrchu oproti uzemnenému vodivému kanálu (v strede)

Odozva grafénovej vrstvy (obr. 3.15) bola pri prvých dvoch zúženiach na 1 mm a 0,66 mm podobná a to 2,8 % a 2,3 %. Pre tieto zúženia boli vykonané aj opakované merania, pri ktorých dochádzalo k postupnému zníženiu citlivosti, podobne ako bolo popísané v predošlej časti (3.4.2). Pri zúžení na 0,38 mm nastal výrazný nárast odozvy až na hodnotu 5,6 %. Pri nasledujúcom zúžení na 0,2 mm sa tento trend nepotvrdil, a odozva klesla tesne pod 2 %. Každý bod grafu 3.15 je priemerná hodnota odozvy grafénu počas prvého merania a chybové úsečky sú dané ako smerodajná odchýlka. Na grafe je tiež zobrazená lineárna regresná krivka ktorá nezahŕňa extrém pri 0,38 mm. Ak by sme do úvahy vzali aj hodnotu odozvy pred zúžením ($\approx 2,5\%$) je veľmi pravdepodobné že hodnota 5,6 % je náhodným výkyvom.

Na zmenu odozvy mohlo mať vplyv viacero faktorov. Keďže došlo k nárastu celkového odporu museli sme pre malý merací rozsah voltmetru znížiť veľkosť prúdovej amplitúdy z 500 nA postupne na 100 nA a 50 nA. Taktiež sme nebrali do úvahy čas medzi vytvorením zúženia a samotným meraním. Ako sa ukázalo citlivosť grafénu s časom od ožiarenia FIB klesá, preto je v budúcnosti potrebné porovnávať veľkosť

odozvy v rovnakom čase od vytvorenia zúženia.



Obr. 3.15: Zmena reakcie grafénu pri zmeňujúcej sa šírke vodivého kanálu (lineárne preloženie pri vynechaní hodnoty pre 0,38 mm).

Na grafe 3.17 je zobrazený priebeh odporu pri postupnom zužovaní vodivého kanála. Môžeme pozorovať pomerne výrazný nárast odporu grafénu. Z hodnoty 1,4 k Ω pred prerušením na 3,2 k Ω pri šírke 1 mm a postupne až na hodnotu 70 k Ω pri šírke 0,2 mm. Po poslednom zúžení na 100 μ m, ktoré už nie je zobrazené v grafe, pravdepodobne nastalo zničenie grafénovej plochy. Prúdová amplitúda bola znížená na 10 nA no napriek tomu vznikali extrémne výkyvy v hodnote odporu a po 40 minútach došlo k úplnej izolácii vzorky.

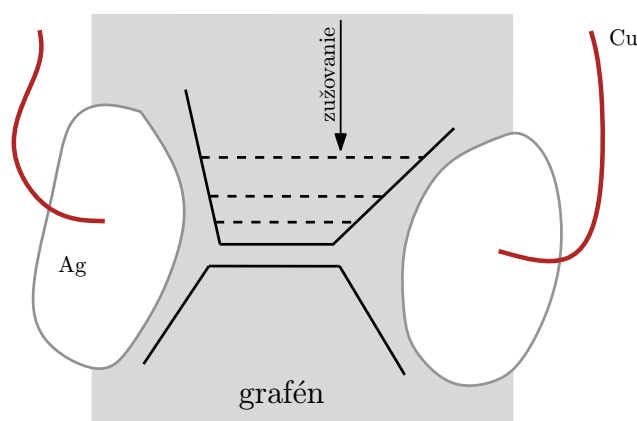
V literatúre nebol nájdený špecifický teoretický výpočet odporu grafénovej plochy v závislosti na geometrii. Bol preto použitý známy vzorec na výpočet odporu vodiča:

$$R^{2D} = \rho \cdot \frac{l}{h \cdot t} \Rightarrow R = \frac{\rho l}{t h} = R_s \frac{l}{h}; \quad (3.3)$$

kde ρ je merný odpor, l je dĺžka vodiča, h je jeho šírka a t jeho hrúbka. Veličina R_s je odpor vzťahnutý na štvorec plochy (*Sheet Resistance*). R_s je charakteristická veličina pre tenké vrstvy, ktoré sa dajú považovať za 2D systémy. Tvar zúženia bol aproximovaný lineárnymi krivkami ako sú zobrazené na obr. 3.16, ktoré približne kopírujú tvar zobrazený elektrónovým mikroskopom. Celkový odpor bol počítaný numerickou integráciou vzťahu:

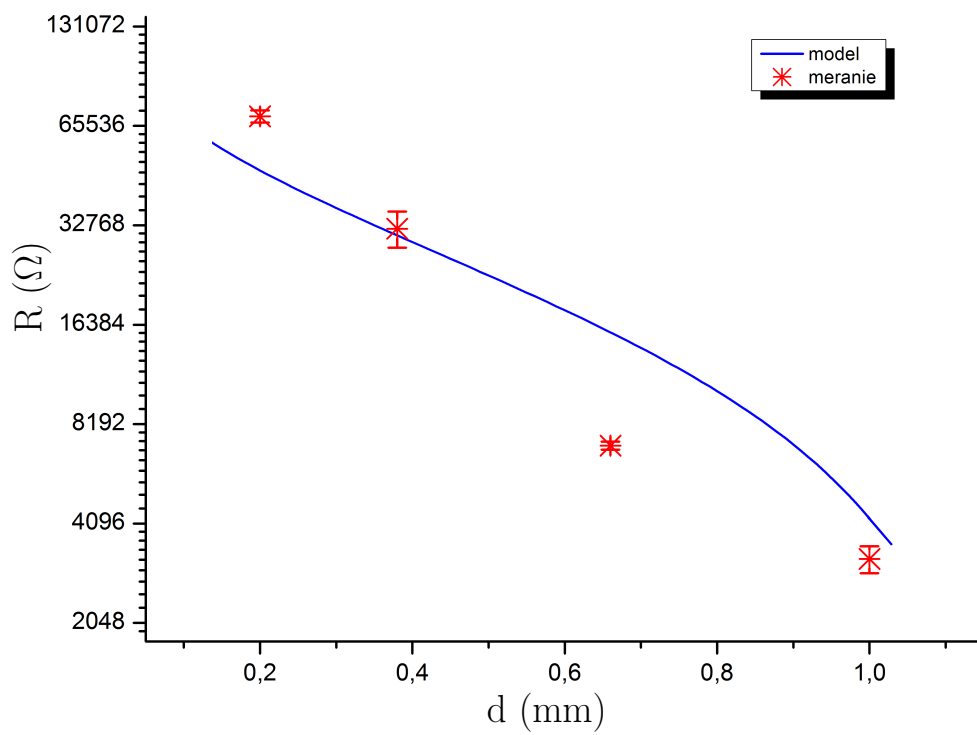
$$R^{2D} = R_s \int_{-}^{+} \frac{dx}{h(x)}, \quad (3.4)$$

kde integrál prechádza cez celú šírku zúženia, teda od zápornej (-) ku kladnej elektróde (+). Funkcia $h(x)$ popisuje lineárne krivky, ktoré ohraničujú zúženie. Vzorka bola z praktických dôvodov zužovaná FIB iba z jednej strany. Pri výpočte bol potom pre každú šírku zúženia vypočítaný priesečník kriviek (čiarkované úsečky obr. 3.16). Tento výpočet sa prevádza za predpokladu konštantnej hodnoty R_s . Práve zvolením vhodného R_s je možné teoreticky vypočítaným priebehom preložiť namerané hodnoty. V našom prípade bolo určené že $R_s = 16,4 \text{ k}\Omega/\square$. Pre CVD grafén vyrábaný u nás boli namerané hodnoty $R_s = 1,8 - 10 \text{ k}\Omega/\square$, pri použití presnejšej metódy van der Pauw. Bolo ukázané, že je možné vyrobiť aj vysoko kvalitný CVD grafén s $R_s = 280 \Omega/\square$ [45].



Obr. 3.16: Znázornenie kriviek ktorými bolo aproximované zúženie pre teoretický výpočet .

Predpoklad konštantného R_s je veľmi optimistický, pretože povrchová štruktúra CVD grafénu je nehomogénna. Pri pozorovaní v elektrónovom a optickom mikroskope boli nájdené miesta s výrazne horšou štruktúrou ako na zvyšku plochy. V prípade, že naše zúženie leží práve na takejto časti, výrazne by to skreslilo namerané hodnoty. Tiež elektródy sú v našom prípade pomerne veľké a nepravidelné. Z pohľadu prevedenia merania a problémom pri poslednom meraní je nutné zmeniť spôsob merania odporu. Jednou z možností je použiť prúdových delta pulzov, ktoré by znížili pravdepodobnosť zničenia vzorky a prípadného zahrievania povrchu. Pre lepší teoretický popis by tiež bolo vhodné vytvoriť zúženie špecifického tvaru napr. podobné použitej aproximácii.



Obr. 3.17: Závislosť odporu grafénu na znižujúcej sa šírke vodivého kanálu (pozn.: logaritmická mierka odporu).

Záver

Cieľom bakalárskej práce bolo naštudovať problematiku grafénu so zameraním na grafénové senzory plynov a experimentálne overiť citlivosť grafénu, vyrábaného CVD metódou na Ústave Fyzikálneho Inžinierstva FSI VUT v Brne, na zmeny relatívnej vlhkosti. Ďalej sa pokúsiť o modifikáciu grafénového povrchu fokusovaným iónovým zväzkom s dlhodobým cieľom vytvoriť miniaturizovaný senzor relatívnej vlhkosti.

V prvej časti bola vypracovaná rešeršná štúdia o graféne, jeho vlastnostiach, CVD výrobe a detekcii plynov pomocou grafénu. Problematikou grafénu sa zaoberá obrovské množstvo článkov, ktoré neustále pribúdajú. Vzhľadom na rozsah bakalárskej práce bolo preto často potrebné jednotlivé časti zobecniť a bol kladený dôraz hlavne na témy potrebné k popisu experimentov. Z tejto rešerše však vyplýva, že grafén je vhodný materiál na detekciu najrôznejších plynov, vrátane organických zlúčenín a je schopný reagovať až na prítomnosť jednotlivých molekúl.

V experimentálnej časti bolo ukázané ako vyzerá typický priebeh reakcie grafénovej vrstvy na zmeny relatívnej vlhkosti. Bolo zistené, že pri opakovaných meraniach dochádza k zníženiu odozvy (z cca 2 % na 0,9 %) a spomaleniu rýchlosti reakcie. V druhej časti experimentálnej práce bol grafén modifikovaný fokusovaným iónovým zväzkom. V úvodnom experimente boli na povrchu vytvorené polia prerušení (čiar), čo malo za následok nárast odozvy grafénu (na $\sim 3\%$) na molekuly vody. Pri opakovaných meraniach však dochádzalo k poklesu citlivosti a návratu smerom k pôvodnému stavu. Bolo by vhodné ďalšími experimentmi rozlíšiť vplyv samotného náboja Ga^+ iónov od vplyvu modifikácie povrchovej štruktúry, čo by teoreticky bolo možné implantáciou iónov na SiO_2 substrát pred nanosením grafénu.

Posledný experiment bol zameraný na vplyv zmenšovania aktívnej plochy grafénu. Výsledky naznačujú, že citlivosť grafénu sa so zmenšujúcou plochou výrazne nemení, čo sa javí sľubné pre možnú budúcu výrobu miniaturizovaného senzoru.

Literatura

- [1] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, Vol. 102, 2005, ISSN 10451-10453
- [2] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film. *Science*, Vol. 306, 2004, p. 666-669.
- [3] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Vol. 438, 2005, p. 197-200
- [4] RAFIEE, M. A., *et al.*: Buckling resistant graphene nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, 2009
- [5] SCHEDIN, F., *et al.*: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, Vol. 9, 2007, p. 652-655. ISSN 1476-1122
- [6] BAE, S., *et al.*: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, 2010, p. 574–578
- [7] GUATAM, M., *et al.*: Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 31, 2011, p. 1405-1411, ISSN 0928-4931
- [8] Group of Roland Wiesendanger. Graphene [online]. [cit. 2012-05-05]. Dostupné z <http://www.nanoscience.de/nanojoom/index.php/en/research/current-topics/graphene.html>
- [9] PIERSON, H.O.: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications*. William Andrew Publishing/Noyes, 1993 399p. ISBN 978-0-8155-1339-1
- [10] KROTO, H. W., *et al.*: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature, Vol. 318, 1985, p. 162-163
- [11] IJIMA, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Vol. 354, 1991, p. 56-58
- [12] LANDAU, L. D.: Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion* 11, 1937, p. 26-35
- [13] MERMIN, N. D.: Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, Vol. 176, 1968, p. 250–254

- [14] LEE, C., *et al.*: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, Vol. 321, 2008, p. 385-388. ISSN 0036-8075
- [15] CASTRO NETO A. H., GUINEA, F., and N. M. R. Peres, N. M. R.: Drawing conclusions from graphene, *Physics World*, Vol. 19, 2006, p. 33-37
- [16] QI, X., GUO, X. and ZHENG, CH.: Density functional study the interaction of oxygen molecule with defect sites of graphene. *Applied Surface Science*, Vol. 259, 2012, p. 195-200, ISSN 0169-4332
- [17] BATZILL, M.: The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports*, Vol. 67, 2012, p. 83-115, ISSN 0167-5729
- [18] WALLACE, P. R.: The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, Vol. 71, 1947, p. 622-634
- [19] PARTOENS, B., and PEETERS, F. M.: From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B*, Vol. 74, 2006
- [20] GEIM, A. K. and NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, p. 183–191
- [21] PARK, J., *et al.*: Epitaxial graphene growth by carbon molecular beam epitaxy. *Advanced Materials*, Vol. 22, 2010, p. 4140-4145
- [22] GILJE, S., *et al.*: A chemical route to graphene for device applications. *Nano letters*, Vol. 7, 2007, p. 3394-3398
- [23] EDA, G. and CHHOWALLA, M.: Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.*, Vol. 22, 2010, p. 2392–2415
- [24] LUO, W., *et al.*: High-precision thickness regulation of graphene layers with low energy helium plasma implantation, *Nanotechnology*, Vol. 23, 2012, p. 375303
- [25] REINA, A., *et al.*: Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, Vol. 9, 2009, p. 30-35
- [26] Li, X., *et al.*: Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, Vol. 324, 2009, p. 1312
- [27] ZHANG, Y., ZHANG, L. and ZHOU, CH.: Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*

Article, Article ASAP, 2013-03-12 (e-print), Dostupné z <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar300203n>

- [28] YU, Q., *et al.*: Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, Vol. 10, 2011, p. 443–449
- [29] LI, X., *et al.*: Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, 2011, p. 2816-2819
- [30] MUNEER, A., *et al.*: Nanoscale investigation of charge transport at the grain boundaries and wrinkles in graphene film. *Nanotechnology* Vol. 23, 2012, p. 285705
- [31] WEI, D., *et al.*: Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, Vol. 9, 2009, p. 1752-1758
- [32] GIOVANNETTI, G., *et al.*: Doping Graphene with Metal Contacts, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, 2008, p. 26803-26807
- [33] BALOG, R., *et al.*: Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption, *Nature Materials*, Vol. 9, 2010, p. 315–319
- [34] DAN Y., *et al.*: Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors. *Nano Letters*, Vol. 9, 2009, p. 1472-1475
- [35] WEHLING, T. O., *et al.*: Molecular Doping of Graphene. *Nano Letters*, Vol. 8, 2008, p. 173-177
- [36] ZHANG, Y., *et al.*: Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, Vol. 20, 2009, p. 185504
- [37] PUMERA, M., *et al.*: Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, 2010, p. 954-965, ISSN 0165-9936
- [38] WEHLING, T. O., LICHTENSTEIN, A. I., KATSNELSON, M. I.: First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *Applied Physics Letters*, Vol. 93, 2008, p. 202110
- [39] HUANG, Q., *et al.*: Synthesis of defect graphene and its application for room temperature humidity sensing. *Materials Letters*, Vol. 83, 2012, p. 76-79, ISSN 0167-577X

- [40] PEARCE, R., *et al.*: Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 155, 2011, p. 451-455, ISSN 0925-4005
- [41] KROHN, V.E. and RINGO, G.R.: Ion source of high brightness using liquid metal. In *Appl. Phys. Lett.*, Vol.5, 1975, p.73-80, ISSN 0003-6951
- [42] YAO, NAN (edit.): *Focused ion beam systems*, Cambridge University Press, 2007, 395 p., ISBN 978-0-521-83199-4
- [43] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012, 65 p., Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [44] Datasheet SHT1x (SHT10, SHT11, SHT15) Humidity and Temperature Sensor IC, *Sensirion AG*, Ver. 5 , December 2011, Dostupné z http://www.sensirion.com/fileadmin/user_upload/customers/sensirion/Dokumente/Humidity/Sensirion_Humidity_SHT1x_Datasheet_V5.pdf
- [45] KEUN, S. K., *et al.*: Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, Vol. 457, 2009, p. 706 - 710, ISSN 0028-0836