



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# KYSLÍKEM MODIFIKOVANÉ GRAFENOVÉ STRUKTURY PRO BIOSENZORY

THE OXYGEN MODIFICATION OF THE GRAPHENE STRUCTURES FOR BIOSENSORS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Mikerásek

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Vojtěch Mikerásek</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Jindřich Mach, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2020/21

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:

## Kyslíkem modifikované grafenové struktury pro biosenzory

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen se jeví jako velmi perspektivní materiál nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu, kdy vodivá grafenová vrstva může být užita pro výrobu biosenzorů. Výhodou takového zařízení může být jeho vysoká citlivost. Na druhou stranu úskalím může být nízká selektivita výsledného biosenzoru. Modifikací grafenové vrstvy atomy kyslíku nebo vodíku lze dosáhnout citlivosti takové vrstvy na konkrétní detekovanou látku.

### Cíle bakalářské práce:

- 1) Provést rešeršní studii na téma přípravy grafen oxidu a jeho aplikaci v biosenzorech.
- 2) Příprava CVD grafenových substrátů.
- 3) Příprava a analýza grafen oxidových vrstev.

### Seznam doporučené literatury:

VAN ZYL, B. a M. W. GEALY. New molecular dissociation furnace for H and O atom sources. Review of Scientific Instruments [online]. 1986, 57(3), 359-364 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1138946

HADISH, Filimon, Shyankay JOU, Bohr-Ran HUANG, Hsiu-An KUO a Chao-Wei TU. Functionalization of CVD Grown Graphene with Downstream Oxygen Plasma Treatment for Glucose Sensors. Journal of The Electrochemical Society [online]. 2017, 164(7), B336-B341 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.0601707jes

SUGAYA, Takeyoshi a Mitsuo KAWABE. Low-Temperature Cleaning of GaAs Substrate by Atomic Hydrogen Irradiation. Japanese Journal of Applied Physics [online]. 1991, 30(Part 2, 3A), L402-L404 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.30.L402

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu

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

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce pojednává o modifikaci CVD grafenu atomy kyslíku. Teoretická část se věnuje popisu struktury grafen oxidu a jeho fyzikálním vlastnostem. Dále jsou popsány metody výroby tohoto materiálu a jeho využití v biosenzorech. V praktické části je popsána příprava monovrstvého grafenu na křemíkové desce. Hlavní pozornost byla věnována oxidaci grafenu atomárním kyslíkem a jeho modifikaci v kyslíkové plazmě. Průběh oxidace byl měřen po jednotlivých časových intervalech pomocí XPS.

## **Summary**

The bachelor thesis deals with the modification of CVD graphene by oxygen atoms. The theoretical part describes the structure of graphene oxide and its physical properties. Methods of production of this material and its use in biosensors are also described. The practical part describes the preparation of monolayer graphene on a silicon wafer. The main attention was paid to the oxidation of graphene by atomic oxygen and its modification in oxygen plasma. The samples were measured during process of oxidation at individual time intervals using XPS.

## **Klíčová slova**

grafen, grafen oxid, atomární kyslík, CVD, depozice, MBE, RIE plazma

## **Keywords**

graphene, graphene oxide, atomic oxygen, CVD, deposition, MBE, RIE plasma

MIKERÁSEK, V. Kyslíkem modifikované grafenové struktury pro biosenzory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 42 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.



Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Kyslíkem modifikované grafenové struktury pro biosenzory“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny v práci citovány a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce.

Vojtěch Mikerásek





Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za cenné rady, odborné vedení bakalářské práce a pomoci při měření. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jakubu Piastkovi, Ing. Davidu Pokornému za cenné rady při přípravě grafenových vzorků a dalším kolegům. Také bych chtěl moc poděkovat svým rodičům, rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu studia velmi podporovali.



## Obsah

Úvod.....	1
1 Grafen-oxid.....	2
1.1 Grafen.....	2
1.2 Struktura grafen oxidu.....	3
1.3 Fyzikální charakteristiky grafen oxidu.....	6
1.4 Metody charakterizace grafenu a grafen oxidu .....	7
1.4.1 Ramanovo spektrum .....	7
1.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie - XPS .....	8
1.4.3 Jiné metody .....	8
2 Metody přípravy grafen-oxidu .....	9
2.1 Chemické metody GO .....	9
2.2 Redukce grafen oxidu .....	10
2.3 Fyzikální metody přípravy GO .....	11
2.3.1 Tvorba a aplikace atomárního kyslíku.....	11
2.3.2 Kyslíkové plazma .....	14
2.3.3 Ozon O <sub>3</sub> .....	16
2.3.4 Lokální anodická oxidace grafenu hrotem AFM.....	16
3 Biosenzory a funkcionalizace grafen oxidu .....	17
4 Příprava a výroba grafenového vzorku.....	18
4.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD).....	18
4.2 Růst CVD grafenu na měděném substrátu .....	19
4.3 Přenos grafenu.....	21
5 Oxidace grafenu.....	23
5.1 Oxidace atomárním kyslíkem .....	23
5.1.1 Popis zařízení .....	23
5.1.2 Proces oxidace grafenu atomárním kyslíkem .....	24
5.2 Oxidace grafenu ionty .....	28
5.3 Interakce grafenu s fragmenty disociované vody.....	29
5.4 Oxidace grafenu na Cu atomy kyslíku .....	30
5.5 Detekce atomárního kyslíku O hmotnostním spektrometrem.....	31
5.6 Oxidace CVD grafenu kyslíkovou plazmou .....	33
Závěr .....	37
Literatura.....	38
Seznam zkratk .....	42

# Úvod

Grafen, který byl objeven roku 2004 A. Geimem a K. Novoselovem, nabízí široké uplatnění díky svým výborným mechanickým, optickým a elektrickým vlastnostem.

Velice zajímavým využitím grafenu se jeví výroba biosenzorů. Jako monovrstevnatý materiál je grafen velmi citlivý na vliv okolního prostředí, přesto u biosenzorů je zapotřebí selektivita na určitou sledovanou látku. Z tohoto důvodu se nabízí využití grafen oxidu. Vlastnosti tohoto materiálu jsou ovlivněny vazbami s atomy kyslíku na povrchu, jako jsou hydroxylové, epoxidové, karboxylové a další funkční skupiny, které umožňují navázat mnohé organické látky, což jsou třeba různé enzymy. Ty dále reagují se sledovanými organickými sloučeninami. Z toho důvodu je grafen oxid využíván v široké škále biosenzorů.

Tyto senzory jsou převážně připravené z grafen oxidu vyrobeného Hummersovou metodou a následným nanesením suspenze na pracovní substrát. Nevýhoda spočívá v nehomogenním pokrytí povrchu monovrstvými vločkami, které je dále potřeba redukovat, aby se vylepšila jejich elektrická vodivost.

V této práci je proto kladen za cíl připravit grafen metodou fyzikální depozice z plynné fáze (CVD) a následně ho modifikovat atomy kyslíku za podmínek UHV. Takto připravená vrstva by měla přinést lepší výsledky v kvalitě, a to omezením výskytu vad v připravené pravidelné struktuře grafenu a škálovatelností míry pokrytí povrchu grafenu kyslíkovými atomy.

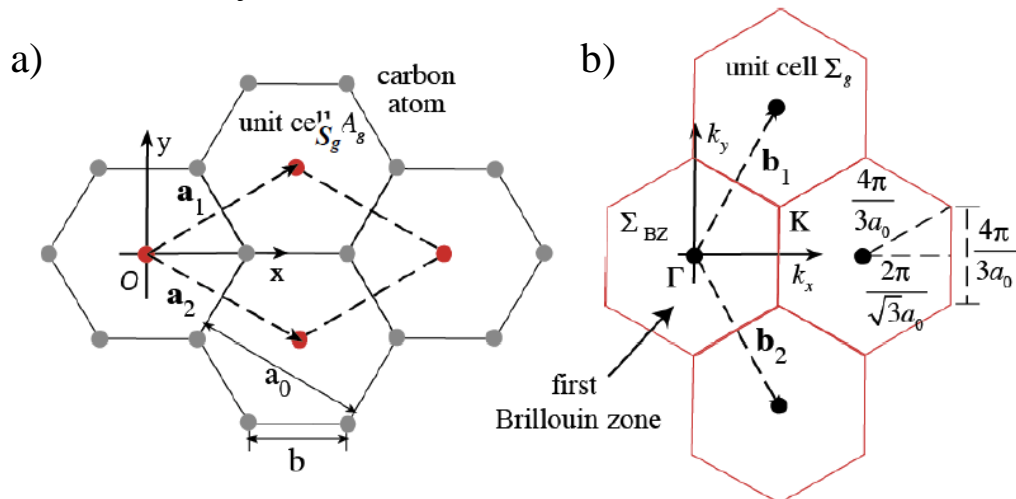
V práci je využito navržené zařízení obsahující iridiové vlákno, které při žhavení na vysokou teplotu vytváří atomární kyslík disociací jeho molekul. Jako vzorek je využit grafen narostlý na měděné folii metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) v zařízení na ÚFI VUT FSI v Brně. Grafen je dále přenesen na křemíkový substrát Si(100). Průběh oxidace je sledován měřením XPS a následným fitováním dat. Defekty v grafenu jsou charakterizovány Ramanovou spektroskopií.

# 1 Grafen-oxid

## 1.1 Grafen

Grafen je 2D materiál skládající se z jedné vrstvy uhlíkových atomů hexagonálně uspořádaných. Přirozeně se vyskytuje ve více vrstvách ve formě grafitu, kde jednotlivé vrstvy jsou spojeny van der Waalovými silami. Rozdělením těchto slabých vazeb je možné dosáhnout přípravy monovrstvy uspořádaného uhlíku. Na rozdíl od diamantu, ve kterém je uhlík čtyřvazný, jsou v grafenu atomy spojeny kovalentní vazbou s hybridizací  $sp^2$ , kde tři orbitály  $\sigma$  jsou v rovině a čtvrtý orbital  $\pi$  je orientovaný kolmo k rovině. Na okraji Brillouinovy zóny v bodech vysoké symetrie (K a  $K'$ ) se stýká vodivostní a valenční pás v tzv. Diracově bodě. Pro grafen je typické, že má nulový pás zakázaných energií. Na Obr. 1 a) je znázorněna hexagonální struktura grafenu s vyznačenou základní buňkou krystalu obsahující dva uhlíkové atomy a Brillouinova zóna v reciprokém prostoru s vyznačenými bazálními vektory (Obr. 1 b). Vzdálenost mezi atomy v mřížce je  $a = 0,142$  nm.

Uspořádání elektronových pásů, struktura grafenu a kovalentní vazby mezi atomy uhlíku jsou příčinou jeho významných vlastností. Pevnost v tahu je nadmíru vysoká a to 100 GPa a Youngův modul pružnosti je 1000 GPa, což jsou vyšší hodnoty než u běžně se vyskytujících materiálů [1]. Vysoká je taky mobilita elektronů, která je teoreticky dosažitelná až na  $200\,000\text{ cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ale je reálně omezena kvůli vlivu substrátu a nedokonalé struktuře. Na křemíku je hodnota menší, cca  $4\,000\text{ cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$  za pokojové teploty, i přesto je stále vyšší než je tomu u krystalu křemíku (kolem tisíce) nebo kovů, které mají mobilitu nosičů náboje v řádu  $10\text{ cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [2].



Obr. 1: a) Základní buňka obsahující dva atomy s vyznačenými bazálními vektory  $\mathbf{a}_1$  a  $\mathbf{a}_2$ , b) Brillouinova zóna v reciproké rovině s vyznačenými bazálními vektory  $\mathbf{b}_1$  a  $\mathbf{b}_2$  [3].

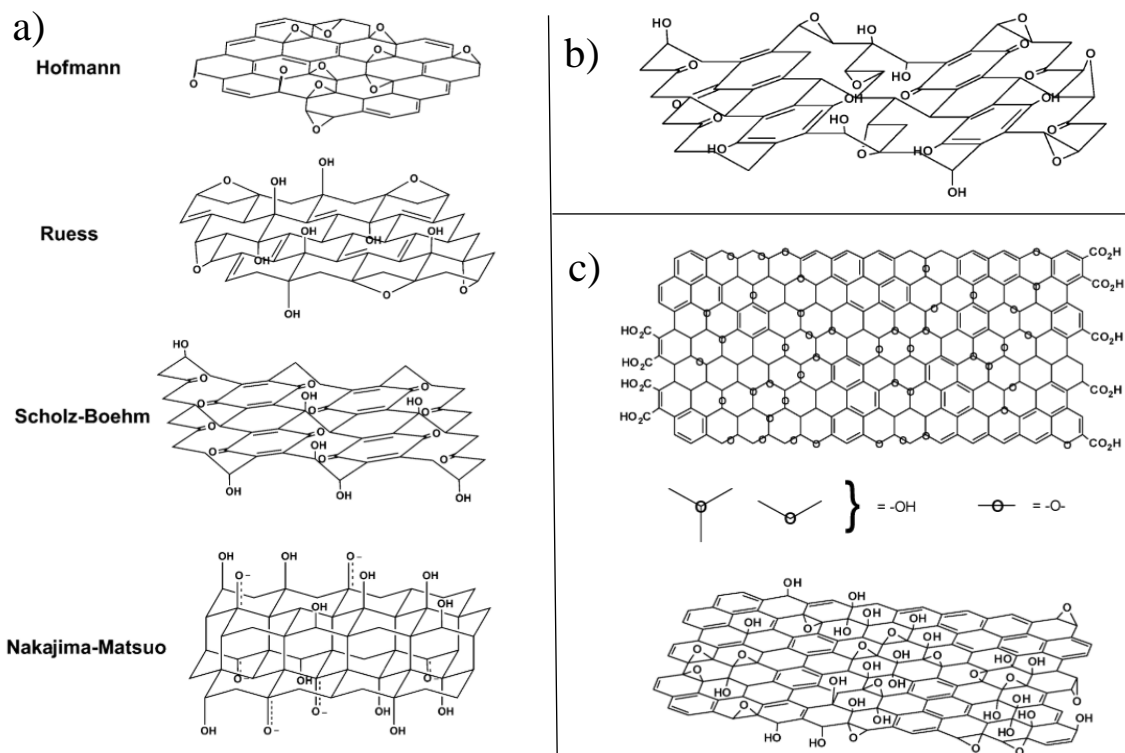
## 1.2 Struktura grafen oxidu

Už od počátku objevu grafit oxidu (Brodie, 1859) [4] byla snaha popsat strukturní uspořádání tohoto materiálu. Jedna z prvních představ byl Hofmannův-Holstův model (1939) [5], který obsahoval rovnou uhlíkovou vrstvu s náhodně uspořádanými epoxidovými skupinami. Dalším modelem byl Ruessův [6], který přidal hydroxylovou skupinu vysvětlující výskyt vodíku. Strukturu navrhoval pravidelnou s epoxidovými skupinami na pozicích 1,3 (vazba s uhlíky ob atom). Zajímavou myšlenku přinesl Scholzův-Boehmův model (1969) [7], jenž odstranil epoxidové a esterové skupiny a nahradil je pravidelně uspořádanými chinony. Jiné zvláštní uspořádání navrhli Nakajima a Matsuo (1988) [8], kteří vytvořili prostorově uspořádanou strukturu skládající se ze dvou vrstev grafenu spojenými mezivrstevnými vazbami. Pomocí měření magnetickou rezonancí (NMR) byly prokázány terciální alkoholy a epoxidové skupiny (1,2-ether). Tohle uspořádání znázorňuje Lerfův-Klinowského model (1996) [9], který ale nepodporuje 1,3-ethery, jak tomu je v Ruessově modelu. Magnetická rezonance dále prokázala vazbu epoxidové vazby s vodou nebo jinými vločkami grafen oxidu přes vodíkové můstky.

Později Lerf se spolupracovníky přidal s podporou dat z infračervené spektroskopie, že karbonylové skupiny jsou nestabilní v kyselém prostředí, které nastává při výrobě Hummersovou metodou. Vznikají tak karboxylové funkční skupiny na okrajích plátů grafitu. Lerfův-Klinowského model se stal základní představou struktury grafen oxidu.

Úpravou Ruessého a Scholzova-Boehmova modelu vznikl Dékányův model [10], který podporuje chinonální vlněnou strukturu s terciálními alkoholy a 1,3-etherovými skupinami. Všechny modely jsou znázorněny na Obr. 2. [11]

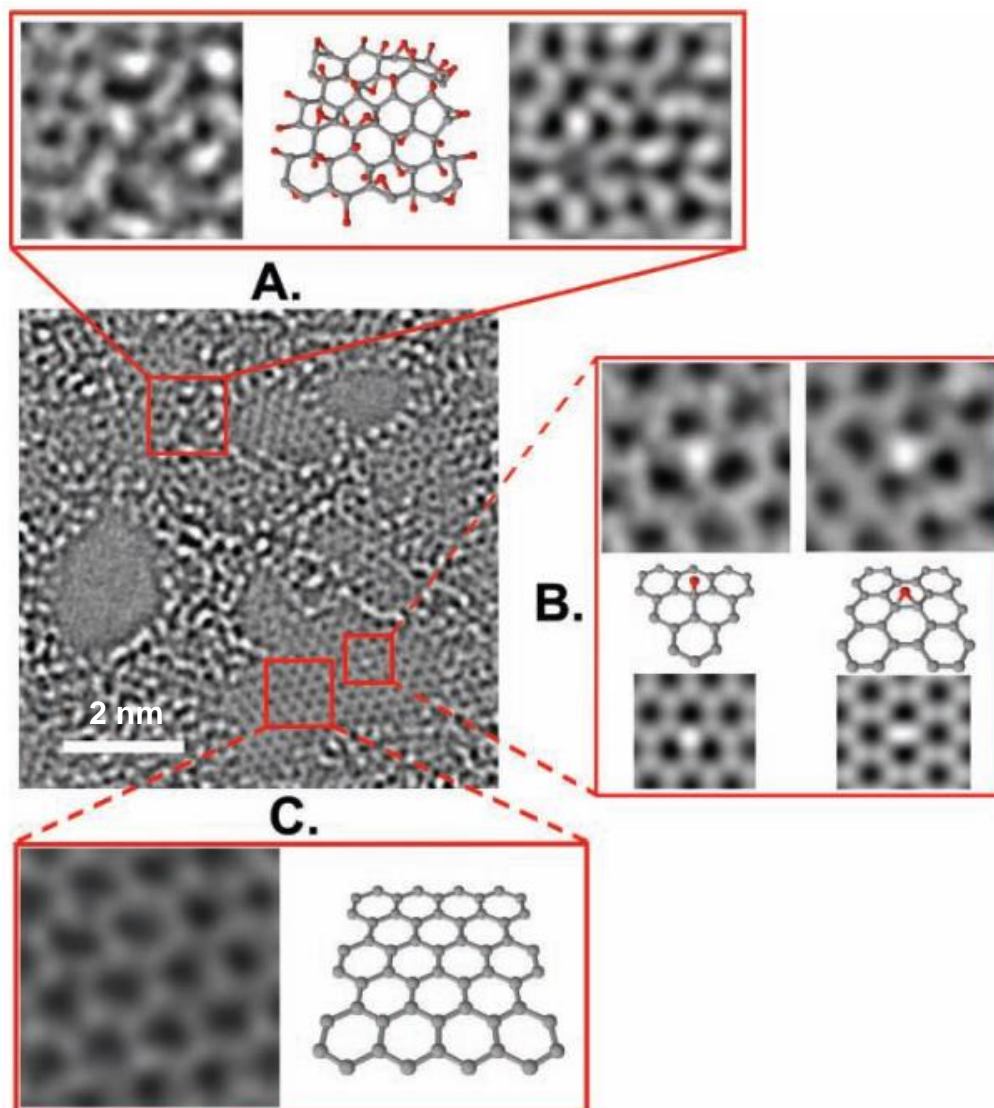
Pozorování pomocí transmisní elektronové mikroskopie ověřilo primární výskyt epoxidových vazeb a karbonylových na okrajích. Dále odhalilo, že vrstva grafen oxidu připravena Hummersovou metodou je složena z oblastí, které jsou silně oxidované, a oblastí, které jsou téměř čisté. Snímky dokazují, že lze pozorovat jednotlivé epoxidové skupiny, charakterizované přidaným atomem nad mezerou mezi dvěma sousedními uhlíkovými atomy. Zato adatomy, ležící přímo nad atomy uhlíku ve vrstvě, by měly být hydroxylovými skupinami. TEM snímky lze vidět na Obr. 3. [12] Elektronová mikroskopie tak potvrzuje výskyt 1,2-epoxidových vazeb namísto 1,3, které byly součástí výše zmíněných modelů.



Obr. 2: a) Dříve prezentované modely oxidu grafenu, b) Dékányho model a c) Lerfův-Klinowského model [11].

Grafen oxid je nejčastěji připravován chemickými metodami následované redukcí obsaženého kyslíku. To má za následek rozdělení epoxidových vazeb obklopené  $sp^3$  hybridizovanými uhlíky, které často zapříčiňují vznik bodových vad za vytvoření  $CO_2$  nebo  $CO$ . Jev je hlavně patrný při vystavení vysoké teplotě 1500 K. Naproti tomu při odstranění hydroxylových vazeb nevznikají defekty. Kvůli tepelné redukcí a přeskládáním vazeb vznikají na povrchu i jiné druhy vazeb kyslíku s grafenem. Jedná se třeba o dvojice ketonů, pyran, furan, nebo chinony. Přerušením vazeb mohou uhlíky porušit pravidelnou hexagonální strukturu za vzniku cyklů z pěti nebo tří atomů anebo řetízků. [13]

Důležité je zmínit, že epoxidové vazby, které dominují na grafenu oxidu, mají výrazný vliv na tvar vrstvy. Kyslík navázaný se dvěma nejbližšími uhlíky zvětšuje jejich vzdálenost na 1,51 Å. V pravidelném grafenu jsou sousedící atomy od sebe vzdáleny 1,42 Å. K tomu vznik  $sp^3$  vazeb zapojených uhlíků do vazby způsobuje vyklenutí dvojice atomů uhlíků i s vázaným kyslíkem nahoru z roviny čistého pravidelně uspořádaného grafenu [14].



Obr. 3: Snímky pořízené TEM s vysokým rozlišením skládající se z hrubých vysoce oxidovaných oblastí, téměř čistého grafenu a děr (homogenní šedé oblasti): a) Detail povrchu grafenu oxidu složený z hrubých oblastí zastupující vysoce oxidovaný grafen. b) Detail adatomu nad celistvou vrstvou grafenu, kde nalevo je hydroxylová skupina a napravo epoxidová skupina. c) Oblast s homogenním grafenem bez vad [12].

V reálném grafenu oxidu i v čistém grafenu se vyskytuje mnoho dalších defektů, jako jsou jedno a dvoubodové vakance, Stoneovy-Walesovy defekty (různé pravidelné upořádání cyklů s jiným počtem uhlíku než běžných šest) a hranice zrn. Mikroskopickými vadami jsou přehyby, zvlnění, díry a tržné poškození způsobené při přípravě vrstvy. Vyskytují se u chemických metod přípravy i u exfoliace anebo grafenu připraveného pomocí CVD.

Ve zbytku práce je využita idea Lerfova-Klinowského modelu obsahujícího primárně epoxidové a hydroxylové vazby, kde by se měly na okrajích a hranicích děr vyskytnout karbonylové a karboxylové funkční skupiny.



### 1.3 Fyzikální charakteristiky grafen oxidu

Mechanické vlastnosti grafen oxidu jsou odlišné od vlastností čistého hexagonálního uspořádání uhlíku, a to z důvodu jeho oslabení způsobeném vzniklými  $sp^3$  vazbami. Klíčovým faktorem ovlivňujícím hodnoty je míra oxidace. Dále vlastnosti také ovlivňuje upořádání vrstev, kontakt s vodou a vliv přidaných dalších molekul a iontů. To umožňuje ladit vlastnosti podle potřeby. Měření volně zavěšené membrány grafen oxidu (GO) pomocí hrotu AFM byl Youngův modul pružnosti stanoven kolem 250 GPa. Bylo ale zjištěno, že u dvou a tří vrstev je hodnota mírně větší. Nejspíš je to způsobeno vznikem vazeb mezi různě natočenými vrstvami. Modul pružnosti pak výrazně klesá, pokud je více než 5 vrstev, a to kvůli většímu výskytu vad. Mechanické vlastnosti ovlivňují odolnost vrstvy, využitelnost GO na pružných substrátech nebo aplikacích založených třeba na modulu pružnosti.

Elektrické vlastnosti jsou ovlivněny hned několika faktory. Rezistivita je nejen závislá na míře oxidace, ale také na uspořádání kyslíkových atomů, kdy shluky přidaných vazeb méně zapříčinují rozptyl elektronů. Lokálně oxidovaný grafen tak má vyšší vodivost než rovnoměrně pokrytý. Významnou vlastností grafen oxidu je existence pásu zakázaných energií mezi vodivostním a valenčním pásem. Uvádějí se hodnoty od desetin elektronvoltů až po 3,5-4 eV při pokrytí povrchu kolem 50 % atomy kyslíku. Závislost se podle výsledků z různých zdrojů liší. Je to zapříčiněno opět nejen mírou pokrytí, ale také poměrem hydroxylových a epoxidových vazeb, kdy hydroxylové více přispívají k šířce pásu zakázaných energií.

Hodnota pohyblivosti nosičů náboje je v redukovaném grafen oxidu kolem 2-200  $\text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro díry a 0,5-30  $\text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro elektrony, což je výrazně méně než u čistého grafenu. Hlavní vliv na takto nízkou hodnotu má i malé množství vázaného kyslíku v rGO (redukovaný grafen oxid) a existence defektů, které se běžně vyskytují po redukci kyslíkových funkčních skupin. Tudíž z uvedených informací lze stanovit, že nelze navrhnout jednotný pásový graf pro GO.

Celkový přehled vybraných vlastností je uveden v Tabulka 1, kde jsou porovnané hodnoty pro tlustý plátek grafen oxidu, vícevrstvý a monovrstvý GO. Vlastnosti jsou lepší u jednovrstvého GO, a to kvůli menšímu výskytu vad, které se mohou vyskytnout ve vícevrstvě GO [15].

Tabulka 1: Přehled základních fyzikálních veličin grafenu [15].

Veličina	GO tlustý plátek	GO více vrstev	GO monovrstva
Youngův modul pružnosti $E$ (GPa)	6-42	34-77	247-542
mez pevnosti $\tau_c$ (GPa)	0,015-0,133	4-5	21-54
mezní protažení $\varepsilon_c$ (%)	0,1-0,8	8-15	10-20
tepelná vodivost $\kappa$ (W/mK) (RT)	0,3	0,14-2,87 (h = 75 nm)	8,8-42
šířka zakázaného pásu $E_g$ (eV)	0-3,5 v závislosti na míře oxidace		
elektrická vodivost $\sigma$ (S/m)	$10^{-3}$ - $10^3$ v závislosti na míře oxidace		
propustnost $T$ na 550 nm (%)	< 50 (h > 100 nm)	20-80 (h < 100 nm)	85-96

## 1.4 Metody charakterizace grafenu a grafenu oxidu

K popisu struktury a charakterizaci míry oxidace povrchu grafenu oxidu je aplikovatelných několik metod. V práci je využita primárně rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) sloužící k měření výskytu jednotlivých kyslíkových skupin a Ramanova spektroskopie k charakterizaci kvality grafenové vrstvy. V literatuře jsou dále využívány mnohé další metody.

### 1.4.1 Ramanovo spektrum

Jedná se o rychlou optickou nedestructivní metodu výborně se hodící k charakterizaci a detekci nepravidelností uhlíkových materiálů jako je grafen, ale i fulleren, uhlíkové nanotrubičky, diamanty a amorfni uhlík. Metoda je založena na analýze optického spektra snímaného z povrchu vzorku, kdy po ozáření laserem dochází k excitaci fononu na virtuální hladinu a následném návratu do základního stavu za vyzáření fotonu odpovídající energie. Když se fonon vrací do stejného stavu, dochází k tzv. Rayleighovu rozptylu. V případě, kdy byl fonon excitován z hladiny o nižší energii, než je výška konečné hladiny, dochází k vyzáření fotonu o delší vlnové délce, než je vlnová délka světla budícího laseru – tzv. Stokesův rozptyl. Naopak, když by se fonon nacházel před vybuděním na hladině o vyšší energii, nastává přechod do základního stavu k vyzáření fotonu o kratší vlnové délce – anti-Stokesův rozptyl. Takto posunuté vlnové délky značí energie vibračních stavů molekul. Převážně se měří jen jedna strana posuvu vlnové délky, protože je zapotřebí odfiltrovat elastický odraz fotonů – Rayleighův rozptyl, který má o několik řádů vyšší intenzitu než spektra Ramanova rozptylu.

Pro grafen jsou charakteristické hlavně dva píky, a to G pík a 2D pík. G pík, ležící kolem  $1580\text{ cm}^{-1}$ , souvisí s oscilací fononů uprostřed Brillouinovy zóny, zato 2D pík ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) značí počet vrstev grafenu. Pro monovrstvu je poměr intenzit  $I(2D)/I(G)$  roven cca dvěma. U více vrstev dochází k rozdělení ostrého 2D píku na čtyři složky. Tímto lze určit počet vrstev, neboť spektrum pro pět vrstev již nelze rozlišit od spektra grafitu [16].

D pík na hodnotě kolem  $1360\text{ cm}^{-1}$  je způsoben tzv. „dýchacím módem“ šestiuhlíkových cyklů a je aktivován teprve výskytem defektů. U kvalitních vrstev se nevyskytuje.

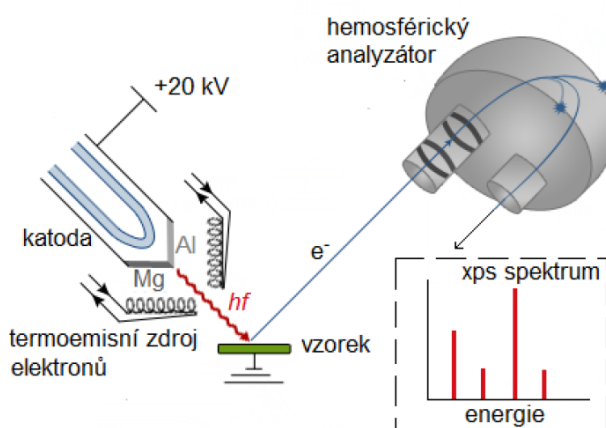
Kyslíkové vazby se u grafenu oxidu projevují výrazným D píkem. U značného pokrytí kyslíkem dochází k výskytu dalších píků, a to D+D‘, D+D‘ a 2D‘ [17].

### 1.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie - XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) je založena na měření kinetické energie elektronů vybuzených z nízkých energetických hladin ze vzorku v důsledku dopadu fotonů o vysoké energii z rentgenové oblasti spektra. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka obsahující hliníkovou ( $E_{Al} = 1486,6 \text{ eV}$ ) nebo hořčíkovou katodu ( $E_{Mg} = 1253,6 \text{ eV}$ ) chlazenou vodou. Záření je vybuzené dopadajícími termoemisně emitovanými elektrony urychlenými napětím v řádu desítek kilovoltů. Vzniklé elektromagnetické záření (fotony) vybudí elektrony z vnitřních vrstev atomů vzorku. Fotoemisi probíhající na vzorku popisuje následující rovnice zachování energie

$$h\nu = E_{vazebná} + E_{kinetická} + V_{náboj} + V_{bias},$$

kde energie dopadajícího fotonu (značí se  $h\nu$ ) je rovna součtu vazebné energie elektronu z atomu vzorku, následuje kinetické energie elektronu, energie náboje vzorku, který je možné způsobit nedostatečným uzemněním nabíjeného vzorku, a  $V_{bias}$ , který značí časově závislý potenciál mezi vzorkem a analyzátozem. Kinetická energie elektronů je měřena pomocí usměrňovacích elektrostatických čoček a hemisférického analyzátozem, ve kterém jsou dráhy elektronů stočeny v elektrickém poli. Elektrony dopadají na detekční zařízení s elektronovým násobičem, ze kterého jsou data zpracována počítačem. Vazebná energie získaná přepočtem z měřené kinetické energie je závislá nejen na prvku, ale také na typu vazby s dalšími atomy [18].



Obr. 4: Schéma XPS spektrometru [19]

### 1.4.3 Jiné metody

Dalšími užitečnými analytickými metodami je skenovací tunelovací mikroskopie (STM), umožňující atomární rozlišení a měření výškového uspořádání povrchu. Ke zkoumání větších ploch se nabízí využití transmisní elektronové mikroskopie umožňující rozlišení kyslíkových skupin, deformací grafenu nebo zobrazení hranic zrn. Uplatnění skýtá i mikroskop atomárních sil (AFM) umožňující měření výšky vrstev [20] [21], tím je možné určit jejich násobnost skládání na sebe anebo stanovení mechanických vlastností. Dále je vhodné zmínit nukleární magnetickou rezonanci (NMR - *Nuclear magnetic resonance*) nebo infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*). Obě metody dobře rozlišují výskyt jednotlivých funkčních skupin na povrchu grafen oxidu.

## 2 Metody přípravy grafen-oxidu

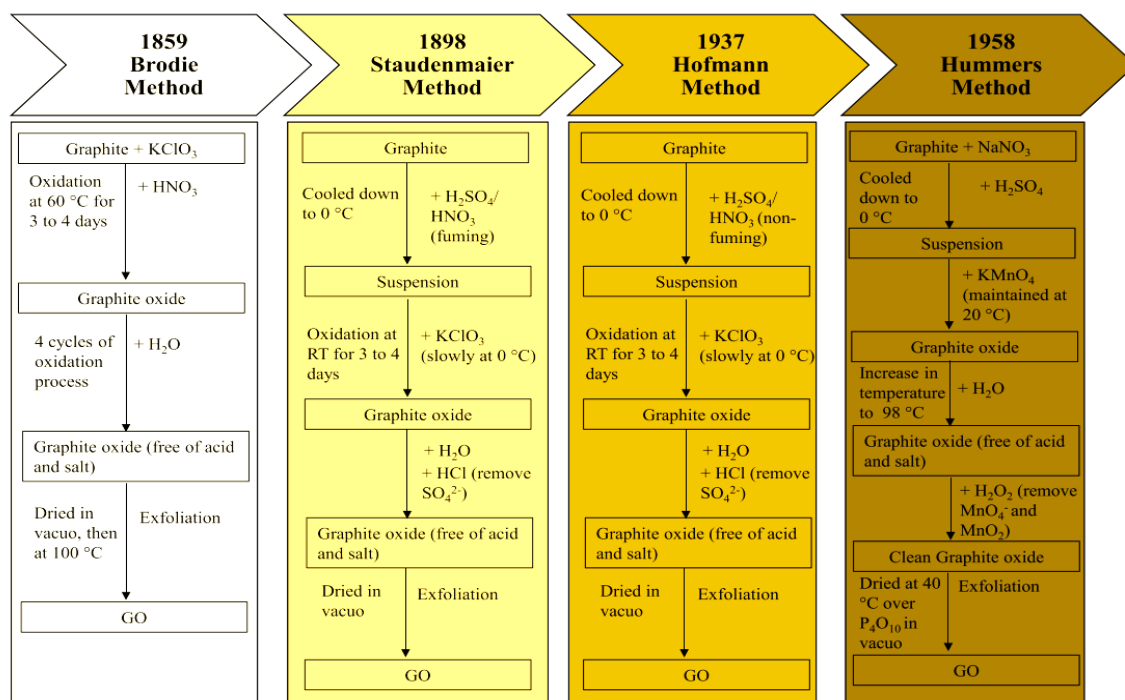
### 2.1 Chemické metody GO

Počátek přípravy grafen oxidu chemickou cestou nastolil Brodie, který poprvé využil chlorečnan draselný a kyselinu dusičnou k vytvoření GO. Nevýhodou ovšem byla potenciální výbušnost chlorečnanu draselného. Následovníci vylepšili metodu použitím kyseliny sírové. Přehled postupů chemické výroby je uveden na obrázku Obr. 5.

V dnešní době je nejpoužívanější metoda Hummersova, vyvinuta Williamem S. Hummersem v roce 1957 [22]. Využívá manganistanu draselného  $\text{KMnO}_4$  a dusičnanu sodného  $\text{NaNO}_3$  v roztoku koncentrované kyseliny sírové. Jako zdroj uhlíku jsou používány vločky grafitu. Podrobnosti jsou uvedené v jeho práci. Nevýhodou je uvolnění toxických plynů, jako jsou oxid dusičitý  $\text{NO}_2$  a jeho dimerní forma  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Vylepšení tohoto postupu spočívá v odstranění dusičnanu sodného a přidáním kyseliny fosforečné v poměru s kyselinou sírovou 9:1 =  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Metoda také zvyšuje účinnost, kdy v produktu zůstává menší množství oxidovaného grafitu. Oproti původní Hummersově metodě jsou jednotlivé vrstvy více zoxidované, což vede ke vzniku větší mezery mezi atomovými rovinami a tím k oslabení van der Waalsových vazeb v grafitu (výška vrstvy 9,5 Å namísto 8 Å) [21].

Zoxidované grafitové vločky jsou poté pomocí ultrazvuku odděleny za vzniku jedno nebo několika vrstvého grafen oxidu. Další metodou využívající ultrazvuku je exfoliace z tekuté fáze (LPE - *Liquid-Phase Exfoliation*), kde se využívá pronikání roztoků mezi vrstvy grafitu, oslabují vazby mezi rovinami což umožňuje oddělení jednotlivých vrstev grafen oxidu [23].



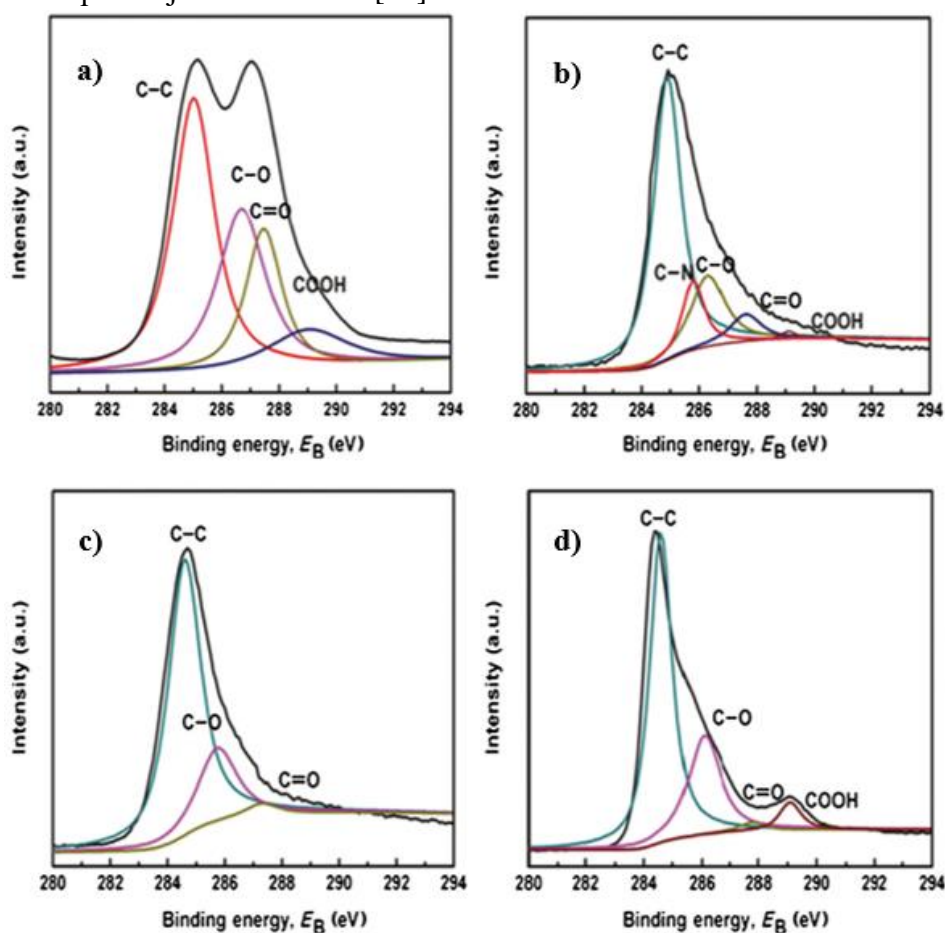
Obr. 5: Přehled chemických metod využívaných k výrobě grafen oxidu [23].

## 2.2 Redukce grafenu oxidu

Vysoká míra oxidace je výhodná pro oddělení vrstev, ale je přítěží k dalšímu použití kvůli izolačním vlastnostem. Proto se vyvinulo několik metod umožňujících redukcí oxidových vazeb, jako jsou chemická, termální a elektrochemická redukce.

Chemický způsob se provádí nejčastěji pomocí hydrazinu (1 ml) přidaného do suspenze GO (100 ml, 1 mg/ml) ve vodní lázni při teplotě 90 °C po dobu 2 hodin. Výsledný rGO je filtrován přes skelnou vatu, následně je omyt roztokem vody s metanolem a vysušen za teploty 50 °C ve vakuu. Termální redukce je prováděna v peci při teplotě 850 °C po dobu 30 s. Elektrochemická redukce je provedena na vrstvě grafenu oxidu připraveného depozicí elektroforézou. Provádí se pomocí dvou měděných elektrod ponořených do suspenze GO. Následným přivedením potenciálu 30 V dochází ke vzniku vrstvy GO na anodě (30 min). Změnou směru proudu nastává redukce kyslíkových vazeb (240 min).

Studiem účinnosti redukce metodou XPS (Obr. 6) a Ramanovy spektroskopie vyplynulo, že termální metoda je nejefektivnější v odstranění C=O vazeb a dosahuje nejvyššího poměru C/O, a to 9:1 (oproti chemické 7:1 a elektrochemické 6:1). Chemická metoda dobře odstraňuje epoxidové vazby, zato výsledný produkt je znečištěn zbytky hydrazinu. Elektrochemická nabízí nejmenší poškození redukovaného grafenu oxidu. Porovnání účinnosti metod redukce grafenu oxidu lze vyčíst z výsledků měření XPS. Jednotlivá spektra jsou na Obr. 6. [24].



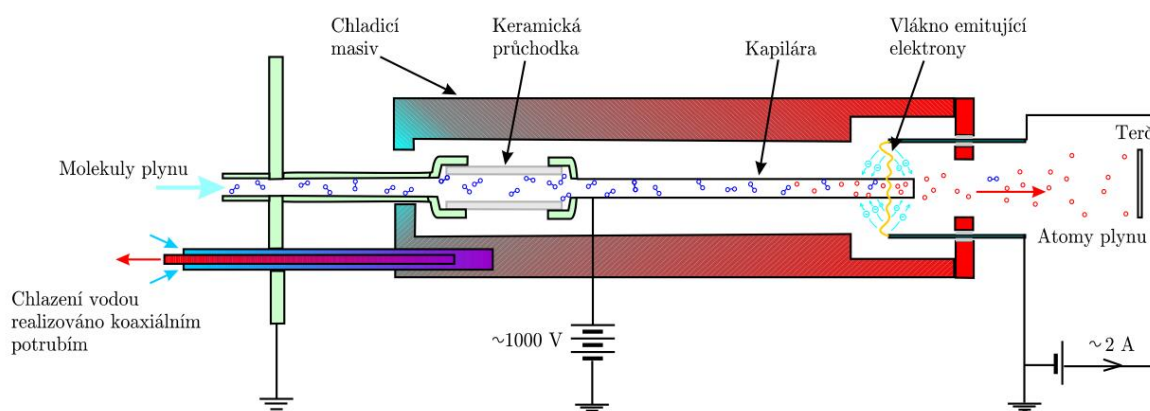
Obr. 6: XPS spektra: a) grafen oxid, b) GO po chemické redukci, c) GO po termální redukci, d) GO po elektrochemické redukci [24].

## 2.3 Fyzikální metody přípravy GO

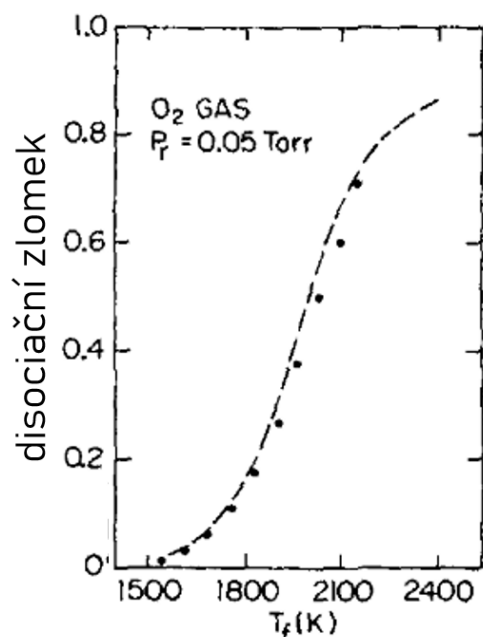
Předností fyzikálních metod přípravy GO by měla být možnost řídit míru oxidace, typ vazby, homogenitu pokrytí kovalentně vázanými atomy kyslíku, anebo využít čistý grafen přímo na substrátu jako je křemík, měď nebo karbid křemíku. Naproti tomu chemické metody neumožňují oxidaci řízeně omezovat, při následné redukci zůstává v grafenu cca 8-10 % kyslíku, a navíc se vytváří množství vad během oxidace a redukce.

### 2.3.1 Tvorba a aplikace atomárního kyslíku

Atomární kyslík může být získán v podmínkách vakua využitím termálního disociačního atomárního zdroje kyslíku (OBS – *oxygen atom beam source*) (schéma na Obr. 7), kde pomocí vysoké teploty dochází k rozkladu molekuly na jednotlivé atomy kyslíku O, které jsou výrazně reaktivnější než molekulární kyslík. Tyto zdroje existují ve dvou základních konstrukcích, kdy se používá odporově žhaveného vlákna stočeného do šroubovice nebo úzké kapiláry žhavené dopadajícími elektrony. Klíčová je volba použitého materiálu, který musí odolat vysokým teplotám  $> 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vhodným materiálem je iridium. Wolfram nelze použít, protože vytváří s kyslíkem jedovaté oxidy. Molekuly se pak disociují vzájemnými srážkami. Limit míry disociace stanovuje teplota a rovněž jej ovlivňuje konstrukce zdroje [25]. K termální disociaci kyslíku je zapotřebí dosáhnout teploty nad 1500 K. Závislost stupně disociace kyslíku znázorňuje graf na Obr. 8. Použití žhaveného iridiového vlákna má ale i svá omezení. Maximální teplota, kterou lze reálně k použití, je 2100 K, protože vyšší teplota vede k degradaci vlákna. Omezení spočívá i ve vypařování materiálu při vysokých teplotách. Omezením teploty dosahuje míra disociace nanejvýš 60 % účinnosti [26].

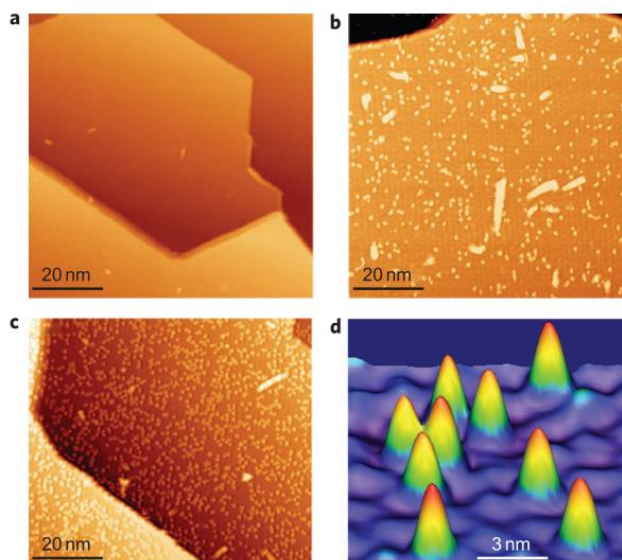


Obr. 7: Schéma termálního disociačního zdroje využívající kapiláru žhavenou dopadajícími termoemisními elektrony z wolframového vlákna. [25]

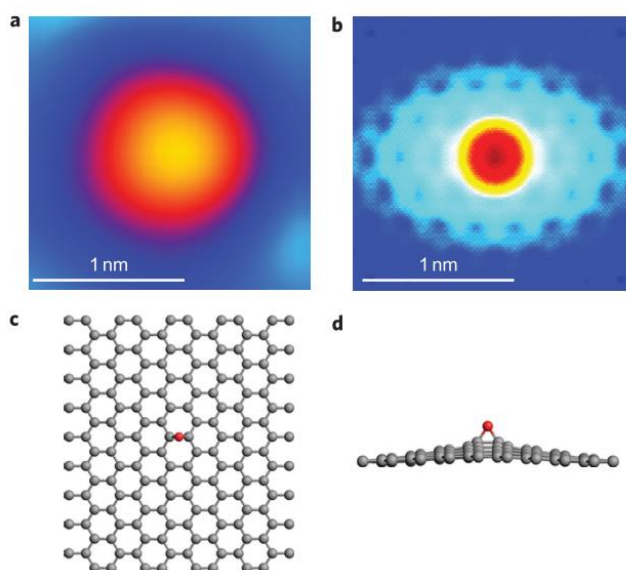


Obr. 8: Poměr disociace molekul atomárního kyslíku ku molekulárnímu kyslíku v závislosti na teplotě [26].

Hossain et al. prováděli oxidaci grafenu připraveného epitaxně na SiC(0001). Disociace kyslíku byla provedena pomocí žhaveného wolframového vlákna při teplotě  $\sim 1500$  °C ve vzdálenosti  $\sim 7$  cm od vzorku v kyslíkové atmosféře o tlaku  $p_{O_2} = 2,6 \cdot 10^{-4}$  Pa. Analýza povrchu byla provedena pomocí STM, kde ověřili, že na grafenu se vytvořily epoxidové skupiny po vystavení 600 L a 2400 L ( $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Obr. 9). Existenci epoxidové skupiny dokládají DFT výpočty, které podporují pozorovanou velikost objektu a vyklenutí rovinného grafenu v nejbližším okolí (průměr  $\sim 1,3$  nm) (viz Obr. 10). Autoři dále zdůrazňují, že byli schopni opakovaně povrch žíhat při cca 260 °C, tím odstranili chemicky vázaný kyslík bez výrazného porušení grafenu. Provedli také odstranění epoxidové vazby působením elektronů z hrotu STM při napětí +4 V a proudu 1 nA. O oxidaci wolframového vlákna se nezmiňují. Vznik jedovatých oxidů wolframu WO a WO<sub>2</sub> může zapříčinit výrazný problém se zanesením UHV komory. [27]



Obr. 9: STM měřený povrch grafenu po vystavení: a) čistý epitaxní grafen, b) grafen vystavený 600 L atomárního kyslíku, c) grafen vystavený 2400 L, d) 3D rendrovaný snímek STM měřeného povrchu s devíti chemicky vázanými kyslíkovými atomy (snímky pořízené za: bias +2,4 V a tunelovací proud 50 pA). [27]

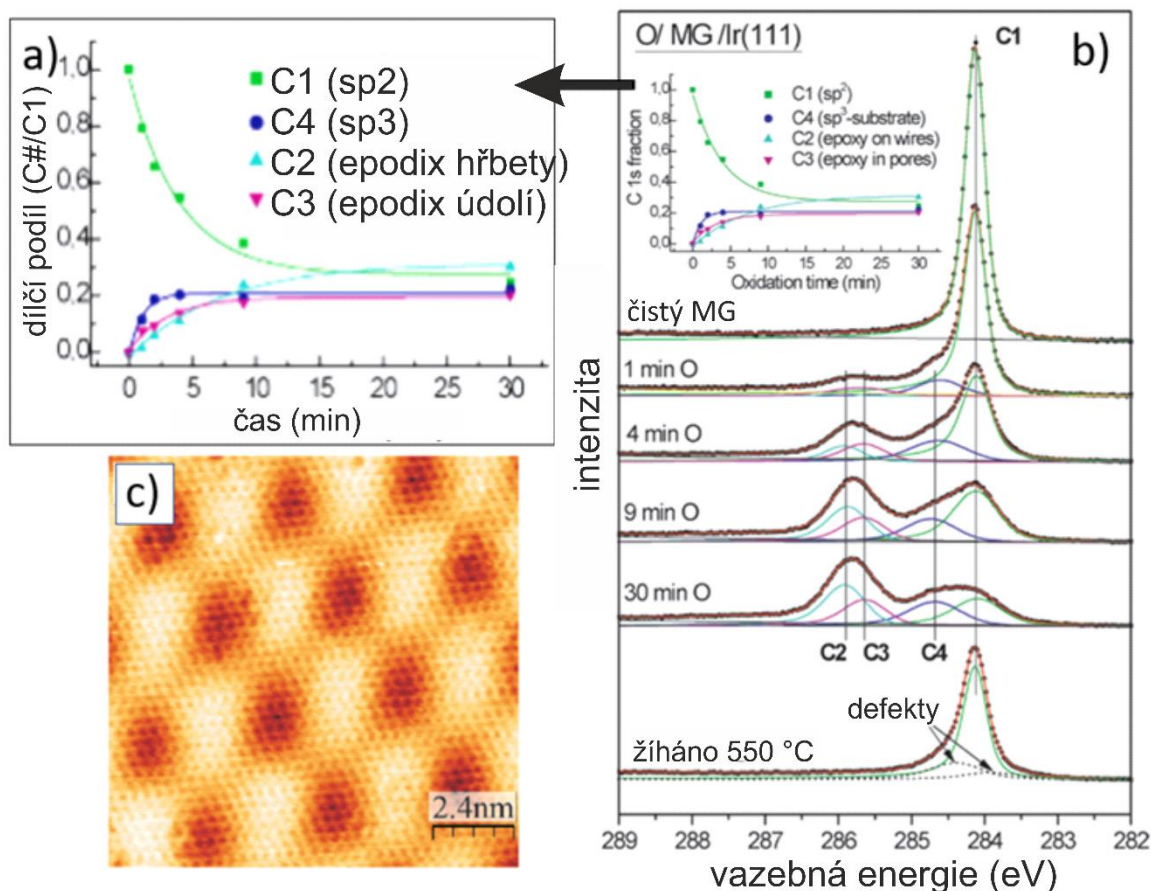


Obr. 10: Pozice kyslíkového atomu vůči grafenu: a) Experimentální snímek měřený pomocí STM, b) simulovaný snímek, c) d) schéma pozice kyslíku vázaného epoxidovou vazbou k mřížce grafenu [27].

Vyšší efektivity oxidace bylo dosaženo využitím komerčního zdroje atomárního kyslíku od společnosti MBE-Komponenten GmbH (výrobce uvádí Ir kapiláru a tok atomů  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}$ ). Zdroj pracoval při parciální tlaku  $10^{-5} \text{ Pa}$  a teplotě  $1650 \text{ °C}$ . Autoři [28] pozorovali rozdílnou délku saturace pokrytí povrchu epoxidovými vazbami v sedlech a hřbetech zvlnění grafenu na iridiu. (Snímek moiré grafenu na iridiovém substrátu a grafy zastoupení klíčových vazeb v závislosti na čase jsou znázorněny na Obr. 11) Pro kyslík vázaný na hřbetech narůstala míra pokrytí až do 17 minut (100 L), na rozdíl od vazeb



v údolích, kde nastalo nasycení po 10 minutách (60 L). Poslední graf na obrázku znázorňuje stav po 10 minutovém žíhání při teplotě 550 °C, kdy ubyly epoxidové vazby.



Obr. 11: a) vývoj zastoupení vazeb C1: sp<sup>2</sup>, C4: sp<sup>3</sup>, C2: epoxidová vazba na vrcholech moiré a C3: epoxidová vazba v sedlech moiré. b) XPS spektrum C 1s grafenu na Ir(111) čistý monovrstvý grafenu, jednotlivé fáze po oxidaci a poslední žíhání GO na 550 °C (časy od 1 minuty po 30 minut). c) STM měření čistého grafenu na iridiu [28].

### 2.3.2 Kyslíkové plazma

Další metodou užívanou k oxidaci grafenu je využití kyslíkové plazmy. Plazma, které představuje vysoce ionizovaný plyn, obsahuje částice s vysokou energií a reaktivní ionty. Proto se běžně používá k čištění substrátů a k suchému leptání povrchu. V plazmě se nenacházejí pouze ionty, ale také radikály, které mohou reagovat i se stabilními látkami jako je grafen. Plazma je běžně produkováno ionizací plynu za nízkého tlaku za pomoci vysokofrekvenčního (VF) elektromagnetického záření nebo oscilacemi elektrického pole o radiové frekvenci.

Ionty se v plazmě vyskytují o velké hustotě a dosahují vysokých energií, proto je zapotřebí omezit intenzitu vystavení vzorků před vlivem plazmy. Řešením je omezit dobu expozice na hodnotu v jednotkách nebo desítkách sekund, aby docházelo pouze k oxidaci a ne k odleptávání grafenu. Vysoké vystavení kyslíku vede k amorfizaci grafenu a k jeho následnému odstranění ve formě CO a CO<sub>2</sub>.

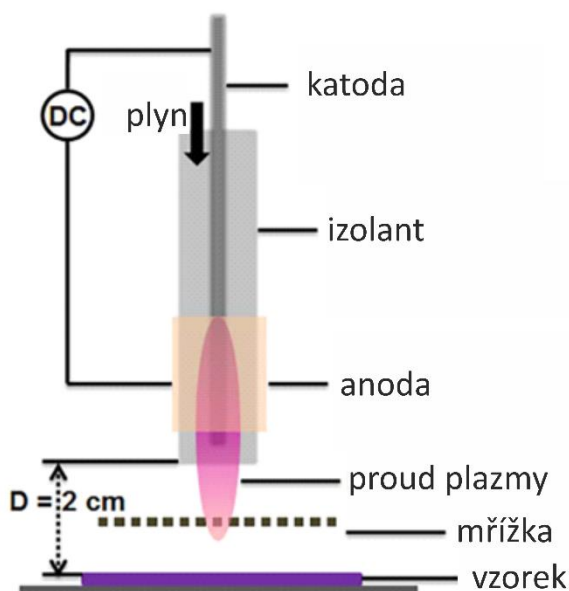
Mikrovlnami generované kyslíkové plazma využili v [29], kde kumulativně dávkovali pulzy (trvajících 0,5 s o výkonu 100 W) na vzorek exfoliovaného grafenu na křemíkovém

povrchu waferu s  $\text{SiO}_2$ . Pomocí Ramanovy spektroskopie byl pozorován nárůst defektů po 14 cyklech, kdy docházelo k odstraňování grafenu. [29]

Podobný proces provedli Hadish et al. ve [30], kdy také použili vysokofrekvenční plazma o výkonu 100 W při 1333 Pa. Optimální expoziční čas byl dlouhý 10 s a vzorek byl umístěn 4 cm od zdroje. Intenzivnější vystavení plazmě přinášel neblahý nárůst defektů.

Radiofrekvenční plazma bylo použito o nižším výkonu a to 15 W při tlaku kyslíku 2,7 Pa (plošná hustota  $\sim 50 \text{ mWcm}^{-2}$ ) po dobu 3 s. Prokázali vliv plazmy pomocí Ramanovy spektroskopie. Důležitý je i zpětný proces, kdy po žihání při teplotě  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  v Ar atmosféře klesl poměr intenzit D/G píku z 1,95 na 0,87, což podle autorů může značit odstraňování kyslíku nekovalentně spojeného s grafenem [31].

Další možností je oxidace grafenu pomocí plazmové trysky o malém výkonu. Schéma uspořádání sestavy je na Obr. 12. CVD grafen byl vystaven působení plazmě dva centimetry od ústí. Důležitým prvkem zařízení se ukázalo umístění uzemněné nerezové mřížky mezi zdroj a grafen. Bez této mřížky došlo k odstranění grafenu již po 5 s. Nejvýhodnější se ukázala mřížka s 15 % plochy zabírající otvory, která nejlépe chránila grafen před působením iontů, a tím byl prodloužen čas oxidace. [32]



Obr. 12: Schéma plazmové trysky o atmosférickém tlaku o výkonu 500 W [32]

Pomocí plazmy je možné i grafen oxid redukovat. Hydrogenací se z povrchu odstraní kyslíkové vazby. Grafen je uveden téměř do původního stavu, kromě bodových vad ve struktuře, které vznikly převážně působením plazmy. Přesto nelze ošetření vodíkovou plazmou považovat za stoprocentně vratný proces [33].

### 2.3.3 Ozon O<sub>3</sub>

Další alternativou je oxidace grafenu za pomoci ozonu podpořené UV světlem.

Celý proces probíhá za atmosférického tlaku v komoře UV zařízení, kdy přiváděné molekuly ozonu vytvářené v generátoru jsou rozloženy působením UV laserového záření (o vlnové délce 184,9 a 253,7 nm) za současného vzniku radikálů. Energie světla laseru je dostatečná k narušení vazby ozonu (143 kJ/mol), a také k redukcí vazby kyslíku s uhlíkem (358 kJ/mol). Zároveň však nedosahuje takové energie, aby poškodila kovalentní vazby mezi atomy uhlíku (473 kJ/mol). Metoda umožňuje pokrýt povrch kyslíkovými vazbami do 20 %. XPS odhalilo primární výskyt C-O vazeb, ale i malého množství C=O.

Zajímavé na této metodě je, že lze stejnou sestavou zároveň provádět i redukcí grafen oxidu. Její nevýhodou je, že proces není plnohodnotně reverzibilní. Podle poměrů intenzit D/G píků z kontrolních měření Ramanovou spektroskopií vyplývá, že nastává vznik defektů nejenom při oxidaci, kdy kyslíkové vazby mají vliv na zvýšení intenzity D píku stejně jako defekty, ale také při redukcí. [34]

### 2.3.4 Lokální anodická oxidace grafenu hrotem AFM

Technika lokální anodická oxidace (LAO – *Local Anodic Oxidation*) umožňuje pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscope*) lokálně oxidovat grafen s velikou přesností (uváděná šířka oxidovaného pásu je 20 nm). Přiblížením hrotu při relativní vlhkosti 75 % vzniká vodní meniskus mezi hrotem mikroskopu a povrchem vzorku. Následným přivedením záporného napětí ( $U > -5,5$  V) na *kantilever*, dochází k rozkladu vody na povrchu hrotu mikroskopu a k následné oxidaci uhlíku.

Nastavením napětí na hrotu lze řídit šířku stopy a vodivosti GO. Pás zakázaných energií takto vzniklých izolačních bariér je až 4 eV. Metoda je vhodná k návrhu přesných izolačních struktur vhodných k výzkumu různých elektrických a kvantových jevů na povrchu grafenu. [35]

### 3 Biosenzory a funkcionalizace grafen oxidu

K významným vlastnostem grafen oxidu patří jeho hydrofilita, biokompatibilita, dobrá dispersibilita ve vodě a vysoká afinita (schopnost se slučovat) pro specifické biomolekuly a k tomu vlastnosti odvíjející se ze struktury, umožňuje považovat grafen oxid za ambiciózní materiál pro biosenzory a jeho případné další biomedicínské aplikace.

Tento materiál nachází uplatnění v různých typech senzorů, které můžeme dělit podle funkce na Försterův rezonanční přenos energie (FRET - *Förster/fluorescence resonance energy transfer*), laserová desorpční/ionizační hmotnostní spektrometrii (LDI-MS - *laser desorption/ionization mass spectrometry*), povrchem zesílen Ramanův rozptyl (SERS – *surface-enhanced Raman spectroscopy*) a elektrochemické senzory [36].

Elektrochemické biosenzory se obvykle připravují pomocí nanášení suspenze grafen oxidu na nevodivý substrát s kovovými elektrodami. Tenká vrstva suspenze se připravuje kapáním, nasprejováním nebo rotačním nanášením, které dosahuje nejvyšších kvalit. Po vyschnutí rozpouštědla je dosaženo pokrytí povrchu vločkami monovrstevnatého grafenu. Takto připravené vrstvy grafen oxidu jsou redukovány, aby se vylepšila vodivost.

Přes kyslíkovou vazbu lze navázat mnohé enzymy, např. ferrocen a jeho deriváty, který je schopen imobilizovat protilátky ze vzorku. Výhodou této metody oproti používané biochemické analýze je to, že není třeba používat a připravovat sekundární protilátky, čímž by se dalo zjednodušit stanovení koncentrace protilátek ve vzorku [37].

Další uplatnění enzymových biosenzorů je v diagnóze a terapii metabolických poruch, jako je diabetes. Navázáním glukózaoxidázy na grafen oxid a následným měřením lze stanovit množství glukózy [30]. Pro další analýzy lze vázat enzymy jako alkohol dehydrogenáza [38], NADH dehydrogenáza [39], kataláza [40], ureáza [41] a další.

## 4 Příprava a výroba grafenového vzorku

### 4.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

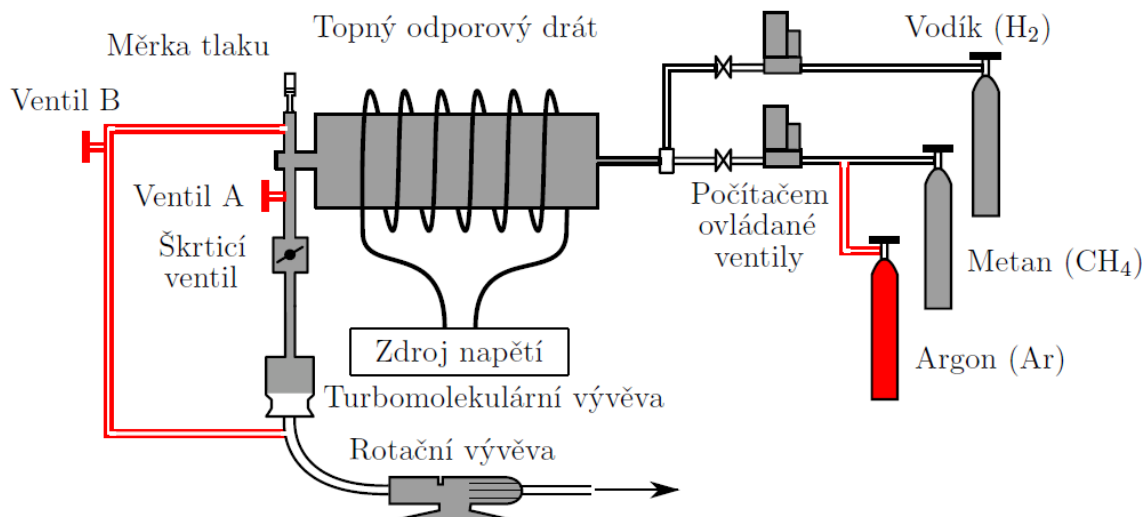
V této práci je k přípravě grafenu použita metoda depozice z plynné fáze (CVD - *Chemical Vapor Deposition*). Hlavním principem je termální rozklad uhlíkového prekurzoru. Typicky je používán metan. Teplota potřebná k disociaci uhlovodíku je značně snížena díky kovovému substrátu, který slouží jako katalyzátor. Je tím dosaženo teploty kolem tisíce stupňů celsia. Podle míry rozpustnosti uhlíku v substrátu lze rozdělit růst grafenu na dva typy. Pro látky s vysokou rozpustností jsou uhlíkové atomy absorbovány. Při následném poklesu teploty uhlík precipituje k povrchu za vzniku krystalových vrstev. U kovů s malou rozpustností atomy uhlíku difundují po povrchu, kde se shlukují do klastrů za vzniku plošných krystalových zrn. Zvětšování grafenových zrn vede až ke kontaktu hranic krystalů za postupného vzniku celistvé polykrystalické vrstvy.

Materiály splňující požadavky umožňující růst CVD grafenu jsou Cu, Ni, Ru, Ir, Pt, Co, Pd, a Re [42]. Ty se liší svou teplotní odolností, mírou rozpustnosti uhlíku a cenou. Tyto vlastnosti určují jejich následnou četnost používání. Drahé kovy jsou převážně využívány jen ve výzkumu, a to kvůli vysoké čistotě.

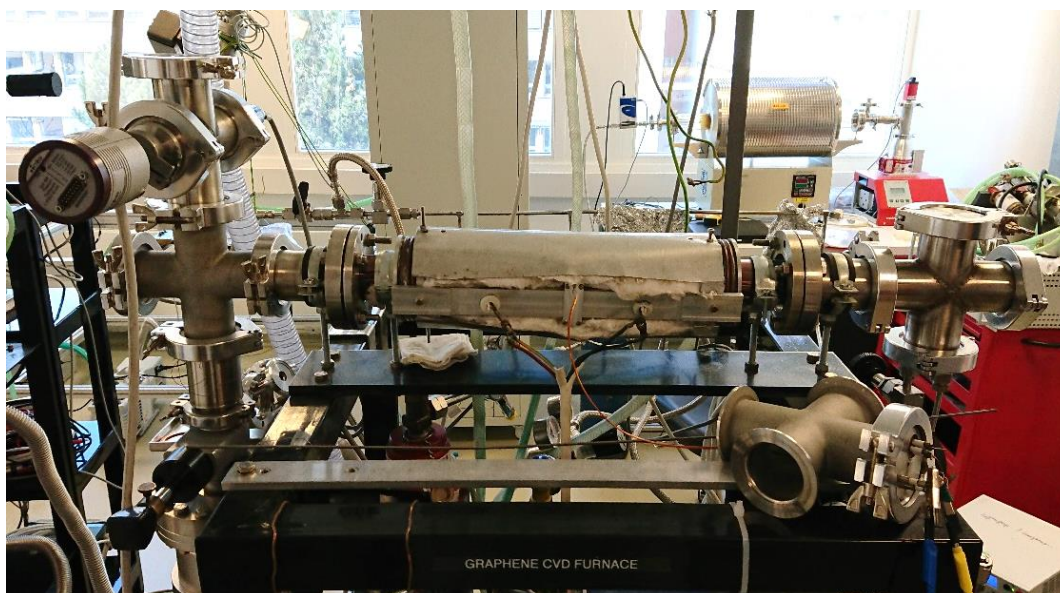
Růst grafenu, který by byl nejlépe jednovrstvý, je ovlivněn množstvím faktorů: teplotou, volbou substrátu, dobou žíhání, růstu a chladnutí, poměrem plynů, tlakem, tokem plynů, úpravou substrátu anebo i konstrukcí komory. Výsledné vlastnosti, jakými jsou např. počet vrstev, velikost a četnost krystalových zrn a rychlost a typ růstu, jsou závislé na uvedených faktorech. Právě velikost monokrystalů, které tvoří polykrystalickou vrstvu grafenu, výrazně ovlivňuje výsledné elektrické a mechanické vlastnosti.

K růstu grafenu se využívá vakuová vysokoteplotní CVD pec nacházející se v laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT Brno. Schéma této peci je uvedeno na Obr. 13 (a jeho fotografie na Obr. 14). Skládá se z křemenné trubice (vnitřní průměr 44 mm), která je odolná vůči teplotám ~ 1100 °C. Ohřev je realizován topnou odporovou spirálou vinutou zvenčí po povrchu trubice. Tepelným ztrátám zamezuje žáruvzdorná izolace krytá nerezovým plechem. K eliminaci ohřevu ostatních částí komory slouží měděné potrubí stočené do spirály z obou stran trubice, zajišťující chlazení vodou. Z jedné ze stran ústí přívody pracovních plynů (v našem případě metanu, argonu a vodíku). Dávkování plynů je kontrolováno dvěma počítačem řízenými ventily (MFC – *Mass-flow controller*, 1479A). K regulaci rychlosti odčerpávaného plynu slouží škrťací ventil omezující tok do turbomolekulární vývěvy předčerpávanou rotační olejovou vývěvou. Tlak uvnitř komory je měřen Piraniho měrkou (Pirani VPR 1), který dosahuje mezního tlaku  $p_B = 8 \cdot 10^{-2}$  Pa. Teplota je monitorována pomocí termočlánku typu R, který je přiveden přes izolaci a spirálu zvenčí k povrchu skleněné trubici. [43]

Tato CVD komora je vhodná pro výrobu grafenu na fóliích o velikosti 4×8 cm<sup>2</sup>. Komerční zařízení disponující větším průměrem a délkou trubice často izolované žáruvzdornou skříní umožňují růst na fóliích o průměru i 30 palců [44].



Obr. 13: Schéma CVD pece na ÚFI FSI VUT v Brně [43].

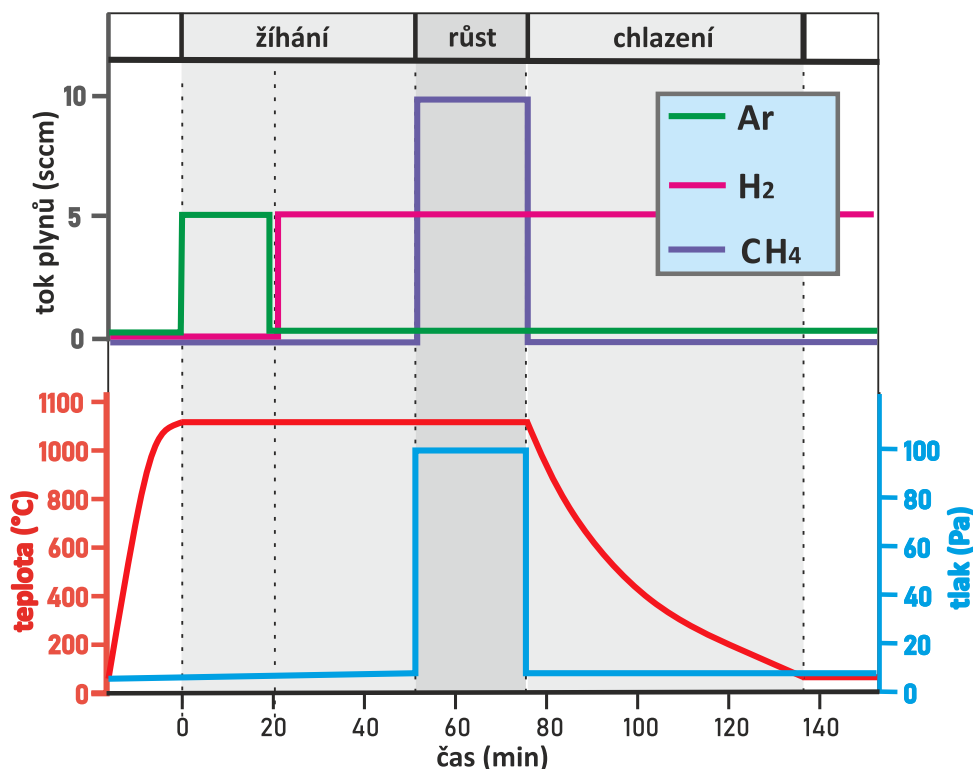


Obr. 14: Fotografie CVD pece pro růst grafenu na ÚFI FSI VUT v Brně.

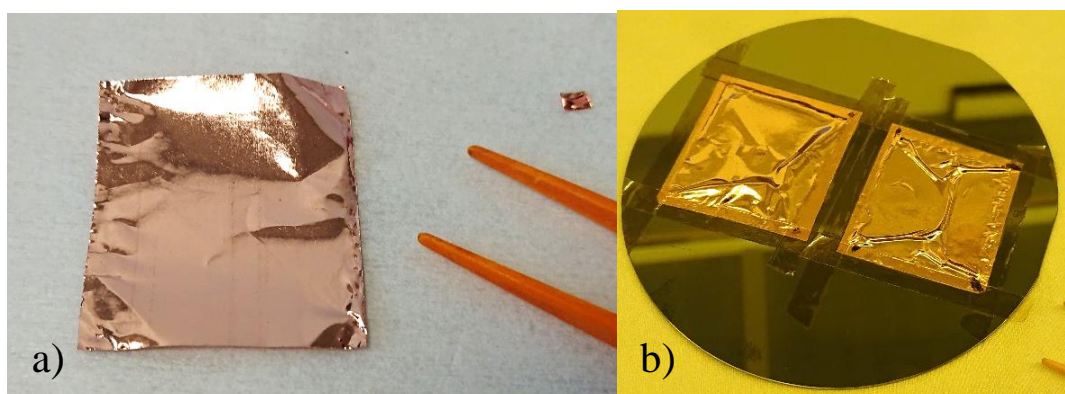
## 4.2 Růst CVD grafenu na měděném substrátu

Před vlastním růstem je potřeba očistit samotnou měděnou fólii, aby byly odstraněny různorodé nečistoty, které by bránily v růstu grafenu. K výrobě je použita měděná fólie vysoké čistoty (99,99 %) a tloušťky 25  $\mu\text{m}$ . Cívka fólie má šířku 150 mm (MTI corporation (EQ-bccf-25u, 99,99 %)). Velikost zrn udávaná výrobcem je 0,02 mm. Pro další účely je stříhána na velikost 8×4  $\text{cm}^2$ . Prvním krokem čistícího procesu je vodní lázeň se saponátem k hrubému odmaštění. Pak následuje čištění v acetonu a isopropyl alkoholu (IPA) v ultrazvukové čističce po dobu 5 min. K naleptání povrchu je použit roztok persíranu amonného  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  o koncentraci 2 mol/l po dobu 10 min bez aplikace v ultrazvuku. Poté je zopakovaný proces aplikace acetonu a IPA. Mezi každým krokem je povrch ofouknut stlačeným dusíkem k odstranění zbylé látky. Takto upravená fólie je uložena k pozdějšímu použití.

Očištěná fólie je umístěna na křemennou vaničku a zastrčena do středu CVD pece. Po rozčerpání je do komory napuštěn argon (tok 5 sccm, 5 Pa, 20 min) a zvýšená teplota na 1050 °C (na vnějším termočlánku 33 mV). V druhém kroku za připouštění vodíku (tok 5 sccm, 5 Pa, 30 až 60 min) dochází k teplotnímu leptání fólie a zvětšení Cu zrn. Povrch se tak očistí od oxidů a dalších nečistot. V dalším kroku následuje samotný růst grafenu za připouštění metanu jako prekurzoru zároveň s vodíkem (10 sccm CH<sub>4</sub> a 5 sccm H<sub>2</sub>, 100 Pa, 25 min). Chladnutí probíhá ve vodíkové atmosféře po dobu 1 h. Průběh tlaků a teploty v CVD peci je zobrazen na Obr. 15. Všechny vzorky v této práci byly připraveny za uvedených stejných parametrů.



Obr. 15: Průběh růstu grafenu v CVD peci – teplota, tlak a tok pracovních plynů (Ar, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) v závislosti na čase.



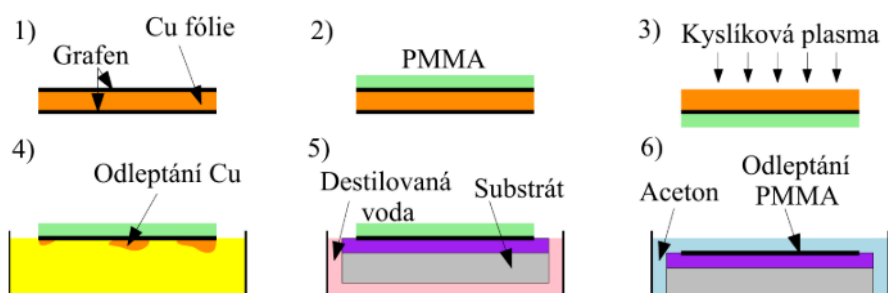
Obr. 16: a) Měděná fólie po růstu grafenu, b) dvě fólie přilepené kaptonovou páskou na křemíkové desce, které jsou připraveny k leptání povrchu kyslíkovým plazmatem z jedné strany.

### 4.3 Přenos grafenu

K přenosu narostlého grafenu z měděné fólie na substrát Si s tenkou vrstvou SiO<sub>2</sub> je zvolen mokrý přenos (*wet transfer*).

Protože grafen je pouze monovrstva atomů uhlíku, je zapotřebí využít pro přenos podpůrnou vrstvu. Po růstu v CVD peci vznikl grafen na obou stranách fólie. Svrchní strana s kvalitnějším grafenem je překryta pomocí rotačního nanášení (*spin coating*) vrstvou PMMA, a to nejprve o řidší koncentraci 50 kg.mol<sup>-1</sup> a pak hustší 950 kg.mol<sup>-1</sup>. Otáčky jsou zvoleny na 3000 min<sup>-1</sup>. Po nanesení PMMA je kapalná vrstva vytvrzena při teplotě 150 °C a to za 3 až 5 min. Na druhé straně zůstává přebytečný grafen, který by omezoval leptání kovu, proto je tento grafen odstraněn vystavením kyslíkové plazmě na 1 min v zařízení DIENER Tetra 30 za tlaku 50 Pa. Fólie je přilepena po okraji kaptonovou páskou na křemíkovou desku, aby se ochránila strana s rezistem před kontaktem s plazmou viz fotografie na Obr. 16 b.

Následujícím krokem je nastříhání fólie na kusy potřebných rozměrů, typicky 10×10 mm<sup>2</sup> a odleptání nosného kovu. Kousky mědi s grafenem a PMMA jsou položeny na hladinu roztoku dusičnanu železitého Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (o koncentraci 1 mol/l) orientované polymerem nahoru. Po 2 hodinách leptání je pomocí většího kusu křemíku přenesena tenká vrstva PMMA s grafenem na hladinu deionizované vody (přenos z hladiny roztoku Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> vyfotografován na Obr. 18). Přenáší se opakovaně, pět krát. Jedním z kroků je využití 5% roztoku kyseliny chlorovodíkové k odstranění případných zbytků dusičnanu železitého. Mokrá proces přenosu grafenu je zobrazen na Obr. 17 Obr. 18.

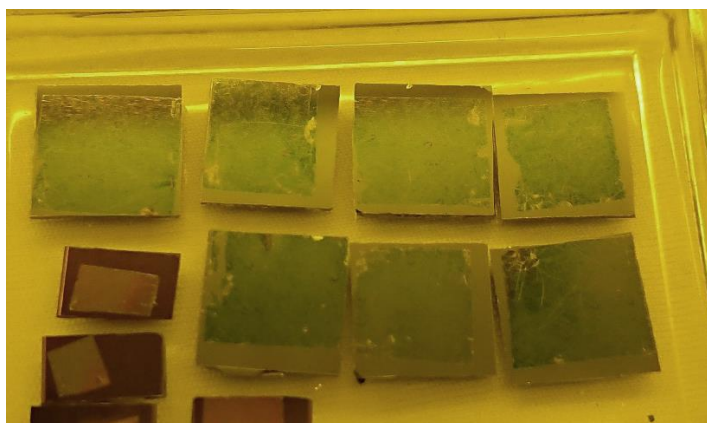


Obr. 17: Schéma jednotlivých kroků mokrého přenosu (*wet transfer*) grafenu vyrobeného na měděné fólii. [45]





Obr. 18: Přenos grafenu zpevněný vrstvou PMMA z hladiny roztoku dusičnanu železitého pomocí křemíkové destičky.



Obr. 19: Připravené vzorky grafenu na křemíku Si(111) o rozměrech  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  a menší kontrolní vzorky grafenu na křemíku s vrstvou  $280 \text{ nm SiO}_2$  pro měření Ramanovy spektroskopie. Vyfotografováno před odleptáním PMMA.

Grafen byl přenesen na dva různé substráty, a to na čistý křemík Si(100) s nativní vrstvou oxidu (2 nm) nebo na křemík s 280 nm vrstvou  $\text{SiO}_2$  (Obr. 19). Pozice lze upravit jemným posunutím hrotem pinzety na okrajích větších vzorků, kde nehrozí případné poškození. Následně je pomocí jemného proudu dusíku odstraněna přebytečná voda. Připravené vzorky se nechávají zaschnout na suchém místě minimálně 12 hodin. Zahřátím vzorků na plotýnce dochází k odstranění zbylé vlhkosti.

Na závěr je potřeba odstranit PMMA. Vzorky jsou ponořeny do acetonu na jednu hodinu, a pak opět do acetonu při teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  na stejnou dobu (vzorky grafenu na fotografii Obr. 19). Po odleptání polymeru se destička pokrytá jen grafenem opláchne v isopropyl alkoholu a deionizované vodě, jelikož samovolně vypařený aceton vytváří skvrny na povrchu. Přebytečná voda je odstraněna jemným proudem stlačeného dusíku. Použité vzorky jsou následně půl hodiny žíhány na plotýnce na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  k výslednému vysušení.

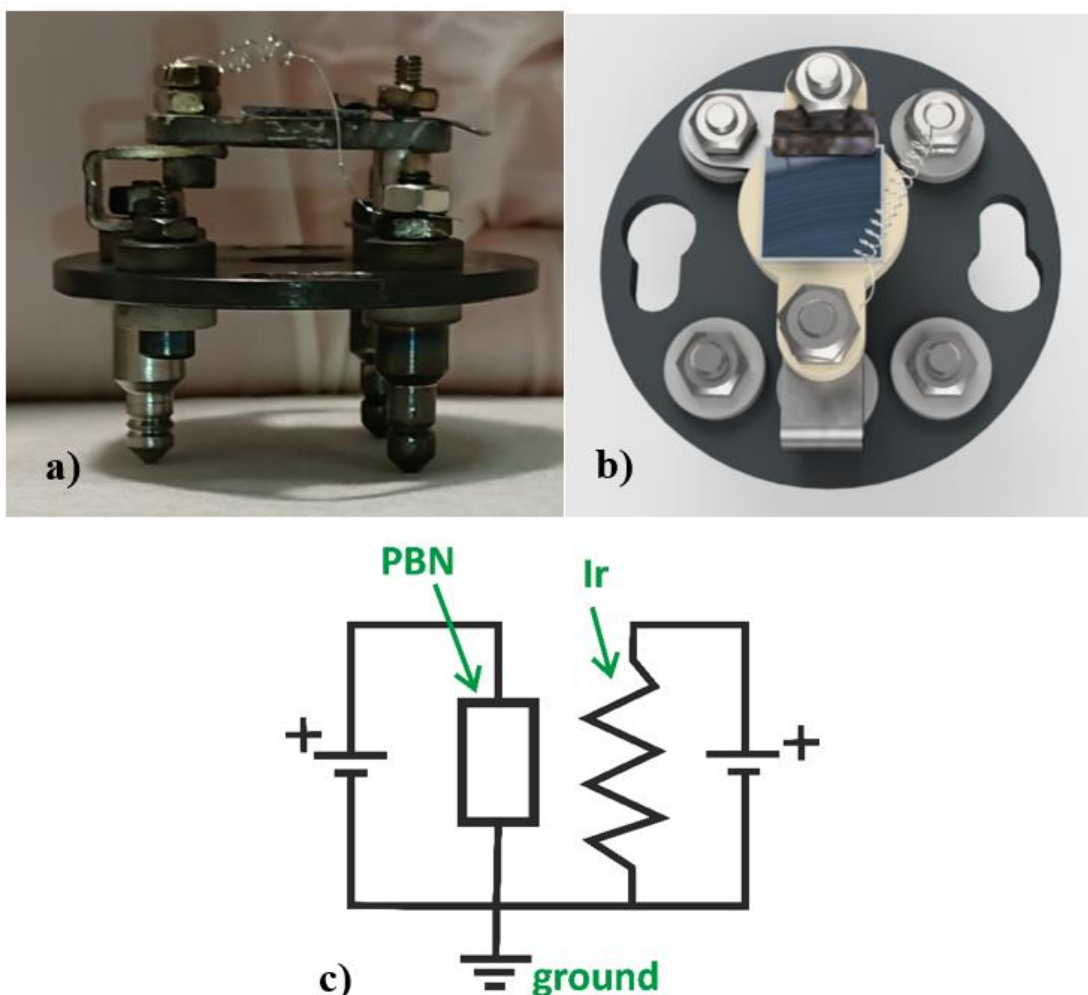
Takto připravená monovrstva grafenu na křemíkové destičce slouží v dalších procesech experimentu.

## 5 Oxidace grafenu

### 5.1 Oxidace atomárním kyslíkem

#### 5.1.1 Popis zařízení

K oxygenaci pomocí atomárního kyslíku bylo navrženo originální zařízení (viz Obr. 20 a, b). Využilo se stojánku (paletky) používaného k manipulaci vzorku ve vakuové komoře bez porušení UHV podmínek. Paletka má tři nožičky zajišťující přenos proudu mezi vzorkem a elektrickým zdrojem nacházejícím se mimo UHV. Vzorek je přichycen k PBN keramice (*Pyrolytic Boron Nitride*) s drátem uvnitř umožňující žhání. Druhá elektroda napravo slouží ke žhnutí iridiového vlákna ( $d = 125 \mu\text{m}$ ) vinutého nad a podél vzorku (proud 1,4 - 1,6 A). Je tak umožněno současně žíhat vzorek a zároveň žhavit vlákno. Třetí elektroda je společná a je spojena se zemí. Na Obr. 20 c je znázorněno elektrické zapojení paletky. Pozice musela být volena tak, aby drátek při měření XPS nebránil v ozáření rentgenovým paprskem a elektronům letících do detektoru.

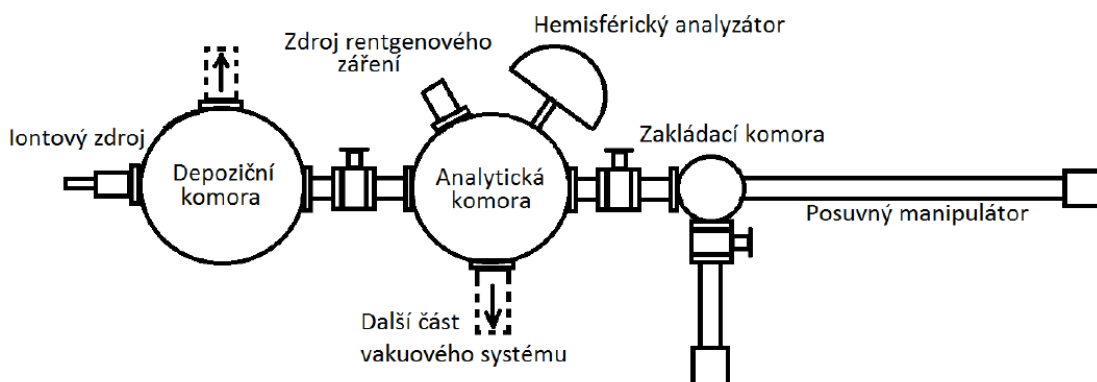


Obr. 20: Upravená paletka s iridiovým vláknem stočeným do spirály: a) fotografie paletky (pohled z boku), b) model paletky (pohled ze shora), c) schéma elektrického zapojení PBN keramiky a iridiového vlákna.

### 5.1.2 Proces oxidace grafenu atomárním kyslíkem

Proces oxidace grafenového vzorku byl prováděn v UHV komplexu v laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Schéma částí komplexu, kde byl experiment realizován, je na Obr. 21. V základním stavu je v komoře dosažen tlak kolem  $1 \cdot 10^{-7}$  Pa.

V analytické komoře byl nejprve vzorek žhán při teplotě  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 40 min topným tělesem PBN při proudu 1 A. Žhánění se provádělo za účelem desorpce molekul vody a uhlovodíků uchycených na povrchu vzorku.



Obr. 21: Schéma UHV komory, části komplexu v ÚFI FSI VUT v Brně [19].

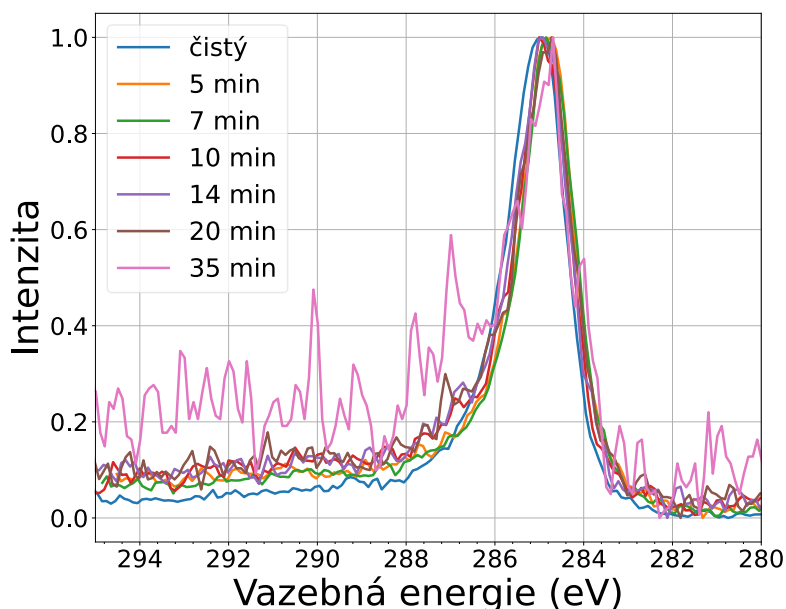
Po žhánění bylo ve stejné komoře provedeno měření XPS s využitím hliníkové elektrody  $E_{Al} = 1486,6\text{ eV}$ . Celkové spektrum vazebných energií bylo měřeno v intervalu od 1350 do 0 eV. Dále byly proměřeny detaily spektra kolem námi sledovaných píků, v rozsahu energií pro C 1s (298; 278) eV, O 1s (542; 522) eV a píků Si (110; 92) eV. Dané měření bylo provedeno ke stanovení počátečního stavu vzorku před samotnou oxidací.

Oxidace probíhala v UHV depoziční komoře (viz Obr. 21) (základní tlak cca  $1 \cdot 10^{-7}$  Pa), protože bylo časově efektivnější provádět oxidaci zde a vzorek transportovat lineárním manipulátorem k analýze do vedlejší komory bez přerušení vakua. Proces oxidace probíhal po jednotlivých časových intervalech, kdy se do komory napustil molekulární kyslík o tlaku až  $8,8 \cdot 10^{-3}$  Pa. Pak byl na iridiové vlákno přiveden proud cca 1,5 A. Průběhy depozičních parametrů provedených v jednotlivých časových intervalech jsou shrnuty v Tabulka 2. Po vypnutí žhavení vlákna a zavření přívodu kyslíku bylo provedeno opětovné měření XPS. Celkem byl experiment třikrát zopakován na vzorcích substrátu Si(100) s nativní vrstvou  $\text{SiO}_2$  pokrytým CVD grafenem.

Tabulka 2: Parametry oxidace CVD grafenu na Si s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub>

	napětí na vlákne (V)	proud na vlákne (A)	tlak kyslíku O <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Pa)	dílčí čas (min)	celkový čas (min)	dávka O <sub>2</sub> (L)
vzorek #1	3,9	1,49	1,4	15	15	947
	4,5	1,7	2,6	20	35	4 105
vzorek #2	4,1	1,55	1,5	7	7	474
	4,2	1,54	1,8	7	14	1 042
	4	1,6	12,0	7	21	4 832
vzorek #3	10,8	1,56	71,0	5	5	16 015
	11	1,56	80,0	2	7	23 233
	11	1,55	85,0	3	10	34 737
	11,2	1,56	88,0	4	14	50 617
	10,6	1,55	78,0	6	20	71 729
	10,5	1,5	78,0	15	35	124 511

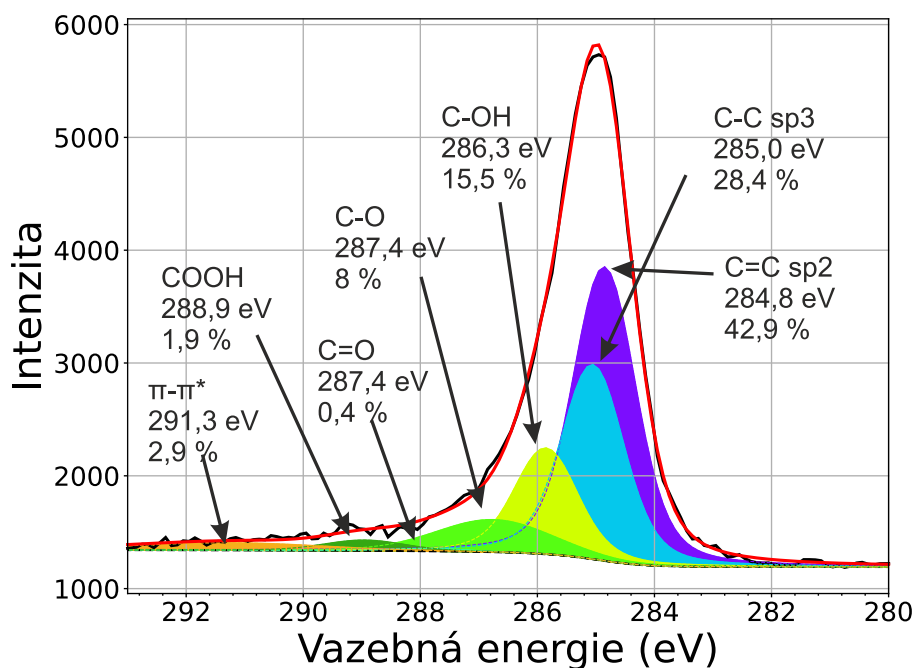
Z analýzy šířky uhlíkového píku C 1s (Obr. 22) vyplývá, že nedochází ke vzniku kovalentních vazeb s kyslíkem. Počáteční stav vzorku po žihání je zobrazen na Obr. 23. Spektrum uhlíkového píku C 1s bylo nafitováno konvolucí Gaussovy a Lorentzovy funkce na hodnotách energií odpovídajících jednotlivým vazbám uhlíku s kyslíkem K fitování píku byly použity hodnoty z Tabulky 3, kde parametry jsou převzaty z práce podobné problematiky [19]. Očekávanou převládající vazbou je detekována mezi uhlíky s sp<sup>2</sup> hybridizací, která je pro grafen typická. Sklon píku je ovlivněn navázaným malým množstvím kyslíku, který vytváří vazbu s uhlíkem sp<sup>3</sup>. Kyslík zůstává přirozeně na vzorku z procesu přípravy monovrstevnatého grafenu.



Obr. 22: Porovnání šířky C 1s píku grafenu po jednotlivých krocích oxidace.

Tabulka 3: Parametry fitování uhlíkového píku C 1s (GP (FWHM) - šířka Gaussova píku, LP (FWHM) - šířka Lorentzova píku) [19].

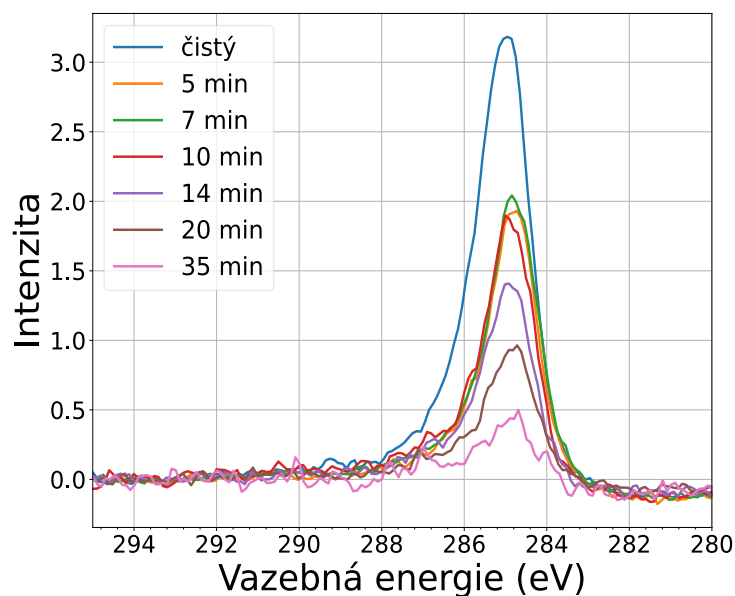
	C=C sp <sup>2</sup>	C-C sp <sup>3</sup>	C-OH	C-O	C=O	COOH	$\pi - \pi$
<i>E</i> (eV)	284,8	0,2	1	1,9	3	4,1	6,4
<i>GP</i> (eV)	1,0325	1	1	2	1	1	3,32
<i>LP</i> (eV)	0,4168	1	1	1	1	1	6,4



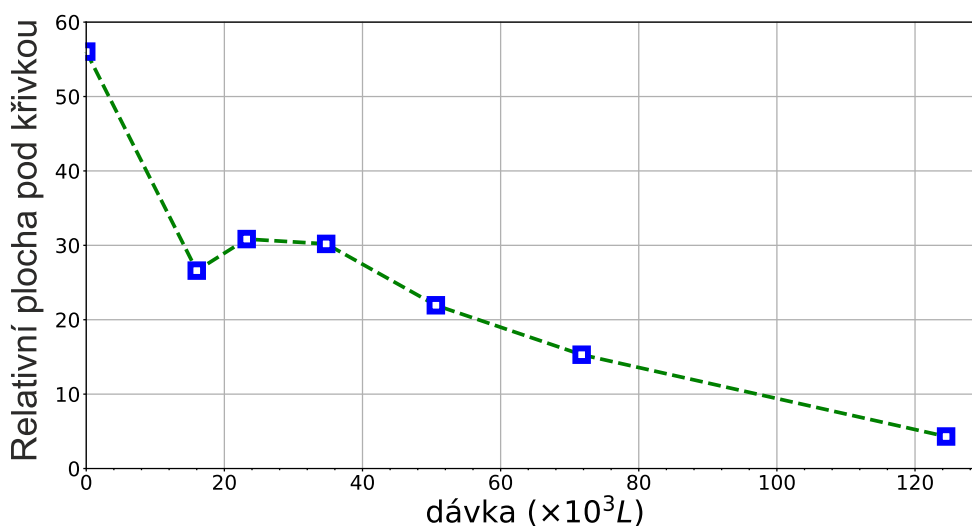
Obr. 23: Fitovaný pík C 1s čistého grafenu po vyžhání.

Byl pozorován pokles intenzity uhlíkového píku. Jeho vývoj odstraňování z grafenu je zobrazen na Obr. 24, na kterém probíhala oxidace při vyšším tlaku než u předchozích.

Závislost úbytku uhlíku je zobrazena v grafu porovnávající pokles píku od výšky čistého žíhaného grafenu. Proces je podmíněn dávkou, která je závislá na tlaku kyslíku v průběhu oxidace. Je zřejmý exponenciální pokles, kdy k úplnému odstranění dochází po dávce  $> 1,2 \cdot 10^5$  L.



Obr. 24: XPS spektra C 1s vzorku #3 - porovnání výšky píku pro čistý grafen a jednotlivé délky expozice atomárnímu kyslíku. Pozorován výrazný pokles intenzity uhlíku až do skoro úplného odstranění po 35 min.

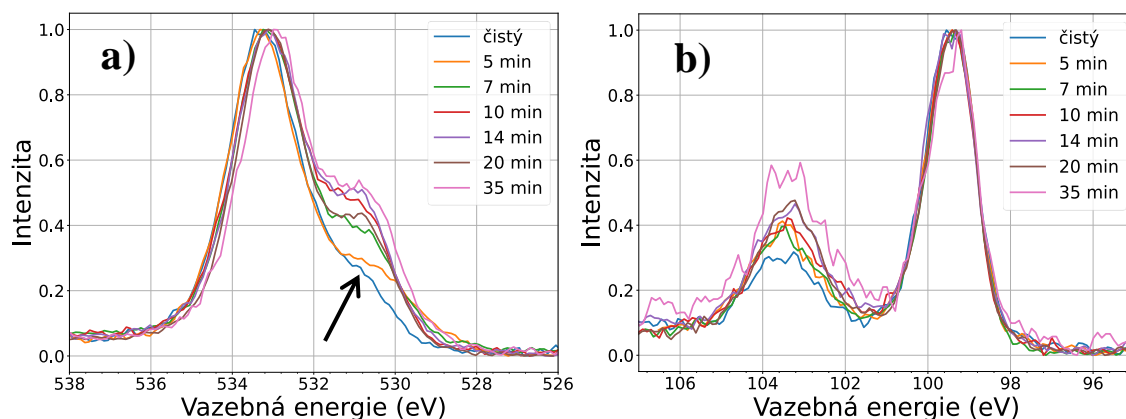


Obr. 25: Pokles intenzity C 1s píku v závislosti na dávce kyslíku.

V XPS spektru byl pozorován signál O 1s odpovídající kyslíku, který je zejména vázaný v tenké povrchové nativní vrstvě oxidu křemičitého vyskytujícího se na křemíkovém substrátu. Analýza pomocí XPS měří údaje do hloubky ~5 nm. Během působení atomů kyslíku dochází k nárůstu složky o vazebné energii 530 eV (detail na Obr. 26 a). Tato hodnota nemůže být způsobena vznikem vazby kyslíku s uhlíkem, protože ty by se měly projevit na uhlíkovém píku. Vyskytují se na hodnotách vazebné energie ~531 eV pro C=O nebo ~532 eV pro C-O a také by se projevíly v C 1s. Možný nález této složky lze přisoudit oxidům iridia, které by se mohly vyskytovat v této oblasti, ale na energii 61 eV náležící 4f<sub>7/2</sub> nebo 64 eV není pozorován nárůst intenzity svědčící o výskytu tohoto těžkého kovu. Dále může vznikat vazba Si-O kvůli pronikání kyslíku mezi Si a porušený grafen. K této hypotéze

přispívá skutečnost, že na energiích náležící Si 2p (~100 eV) dochází ke změně jeho tvaru (Obr. 26 b).

Nenavázání atomu kyslíku přímo na grafen může být způsobeno více faktory, nebo dochází při oxidaci k nadměrnému zahřívání povrchu grafenu, což nepříznivě ovlivňuje vznik chemických vazeb kyslíku s uhlíkem.

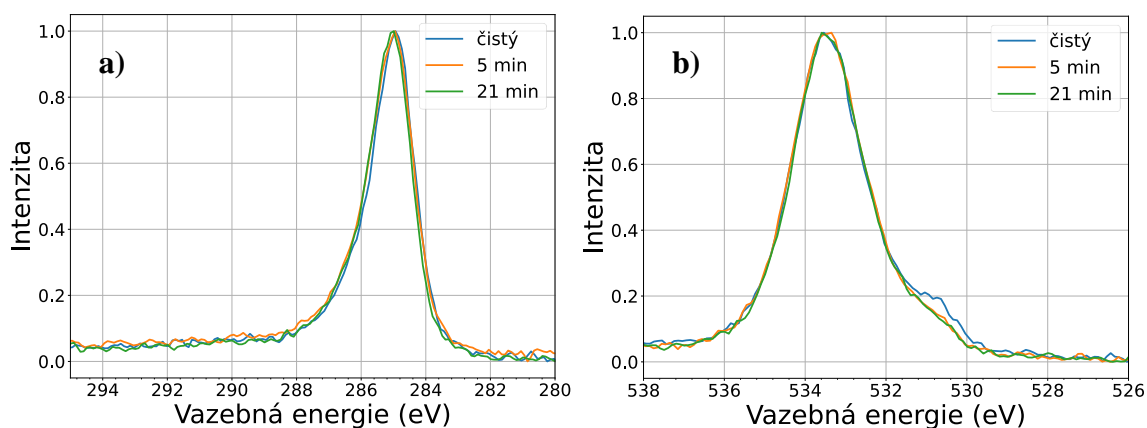


Obr. 26: XPS spektrum grafenu na Si po interakci s atomárním kyslíkem: a) kyslíkový pík O 1s, viditelný nárůst složky na vazebné energii ~530 eV označený šipkou, b) Si 2p pík energii 99,4 eV, pík na energii 103 eV odpovídající vazbě Si-O<sub>2</sub>.

## 5.2 Oxidace grafenu ionty

Další metoda, která byla použita k oxidaci grafenu, spočívá ve využití iontové atomárního zdroje primárně určeného k ionizaci dusíkových atomů. Zdroj, nejčastěji používaný k depozici nitridu galia, je instalován k depoziční komoře popsané dříve. Kyslíkové ionty O<sub>2</sub><sup>+</sup> vznikají důsledkem srážky s termoemisními elektrony v okolí ionizační mřížky. Vzniklé ionty jsou následně pomocí extrakčních a elektrostatických elektrod fokusovány na vzorek.

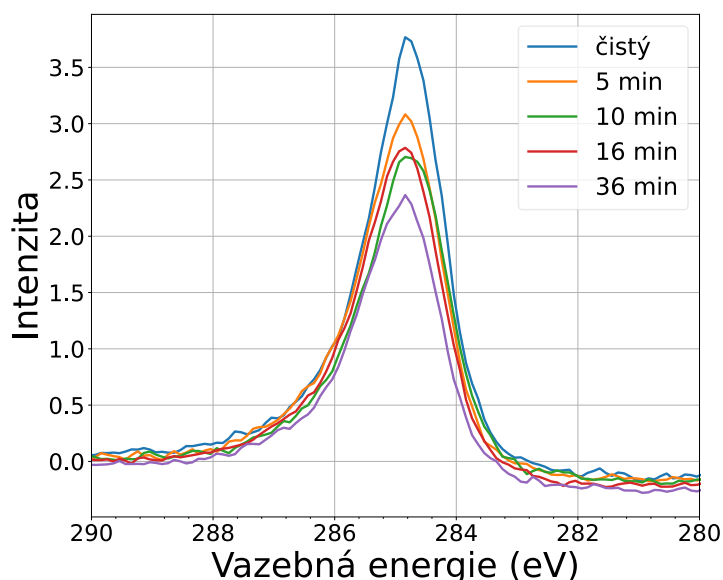
Hustota toku částic ze zdroje byla po celou dobu ~100 nA/cm<sup>2</sup> (6,24·10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>). Ionty byly urychleny na energii 50 eV. Vzorek grafenu byl vystaven kyslíkovým iontům po dobu 5 a následně 21 minut. Během tohoto působení nebyly pozorované žádné změny v intenzitě uhlíkového píku, proto se nepokračovalo s delšími expozičními časy, které by způsobily poškození wolframového vlákna v iontové atomární zdroj. Na kyslíkovém píku byl pozorován mírný pokles (v grafech Obr. 27). Je to způsobené hlavně nízkou intenzitou dopadajících iontů. Jak je popsáno v kapitole 5.6, vyšší koncentrace iontů v kyslíkové plazmě značně grafen ovlivňují.



Obr. 27: XPS měření CVD grafenu po různé dávce expozice kyslíkovými ionty  $O_2^+$ : a) uhlíkový pík C 1s, b) kyslíkový pík O 1s.

### 5.3 Interakce grafenu s fragmenty disociované vody

Po experimentech s atomárním kyslíkem se přistoupilo k měření vlivu interakce hydroxylových iontů  $OH^-$ , které vznikly disociací molekul vody, na uhlík v grafenu. Voda byla přidána přes nerezovou lahvičku (objem 100 ml) připojenou k potrubí přivádějící pracovní plyny ke zdrojům, kterými je depoziční komora vybavena. Nádoba nebyla zahřívána. Vodní páry v komoře dosáhly tlaku až  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa. Iridiové vlákno sloužilo k disociaci molekul vody (498,7 kJ/mol), kdy bylo žhaveno přivedeným proudem 1,5 A. Jak je z Obr. 28 viditelné, opět se nedosáhlo modifikace povrchu kyslíkovými vazbami, ale docházelo k odleptávání grafenu. Dávka  $OH$  molekul dosáhla po 36 minutách velikosti  $\sim 6000$  L.

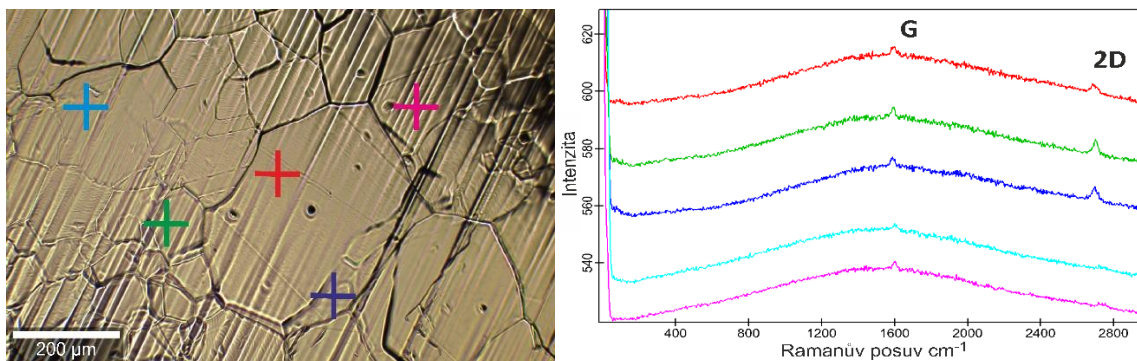


Obr. 28: Expozice grafenu disociovaným molekulám vody (XPS spektra uhlíkového píku C 1s (normované podle pozadí).

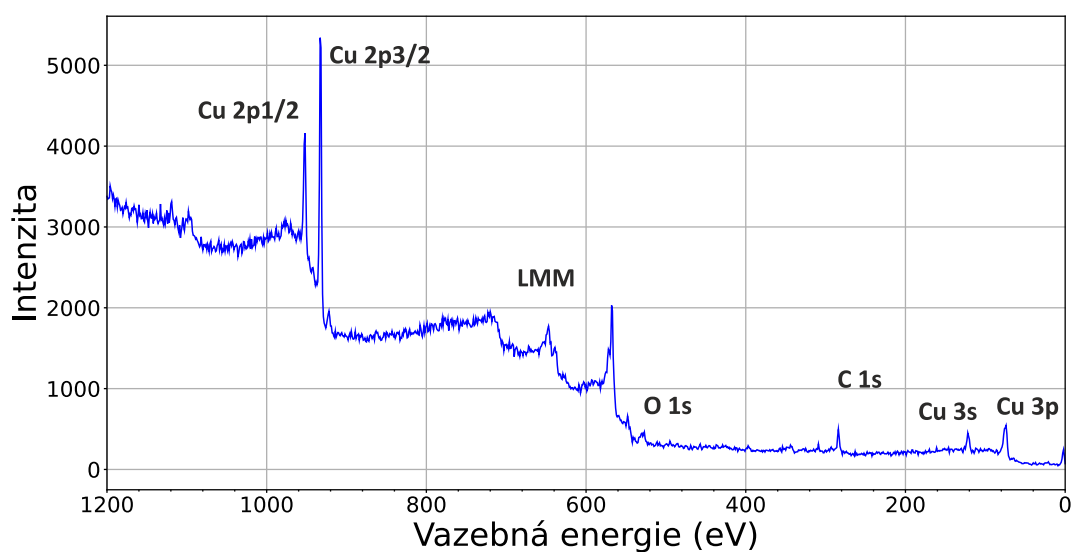


## 5.4 Oxidace grafenu na Cu atomy kyslíku

Dále byla vyzkoušena oxidace grafenu na měděné fólii, která byla vystavena atmosféře na krátkou dobu po vytažení z pece. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla ověřena přítomnost grafenu na Cu. Měření bylo prováděno na zařízení Raman WiTec alpha300 použitím laseru o vlnové délce 532 nm (parametry měření: 30 mW, integrační doba 2 s, 40 cyklů). Na vzorku byl zřetelně detekován výskyt G a 2D píku (na snímku Obr. 29). Před samotným měřením bylo provedeno žihání při teplotě 300 °C po dobu 30 min. XPS spektrum bylo změřeno po žihání a po 10 a 30 min oxidace, ale bez pozorovatelných změn v uhlíkovém C 1s nebo kyslíkovém O 1s píku (Obr. 30).



Obr. 29: a) Snímek z optického mikroskopu měděné fólie s grafenem. b) porovnání spekter Ramanovy spektroskopie pro jednotlivé pozice zobrazené na snímku vlevo.



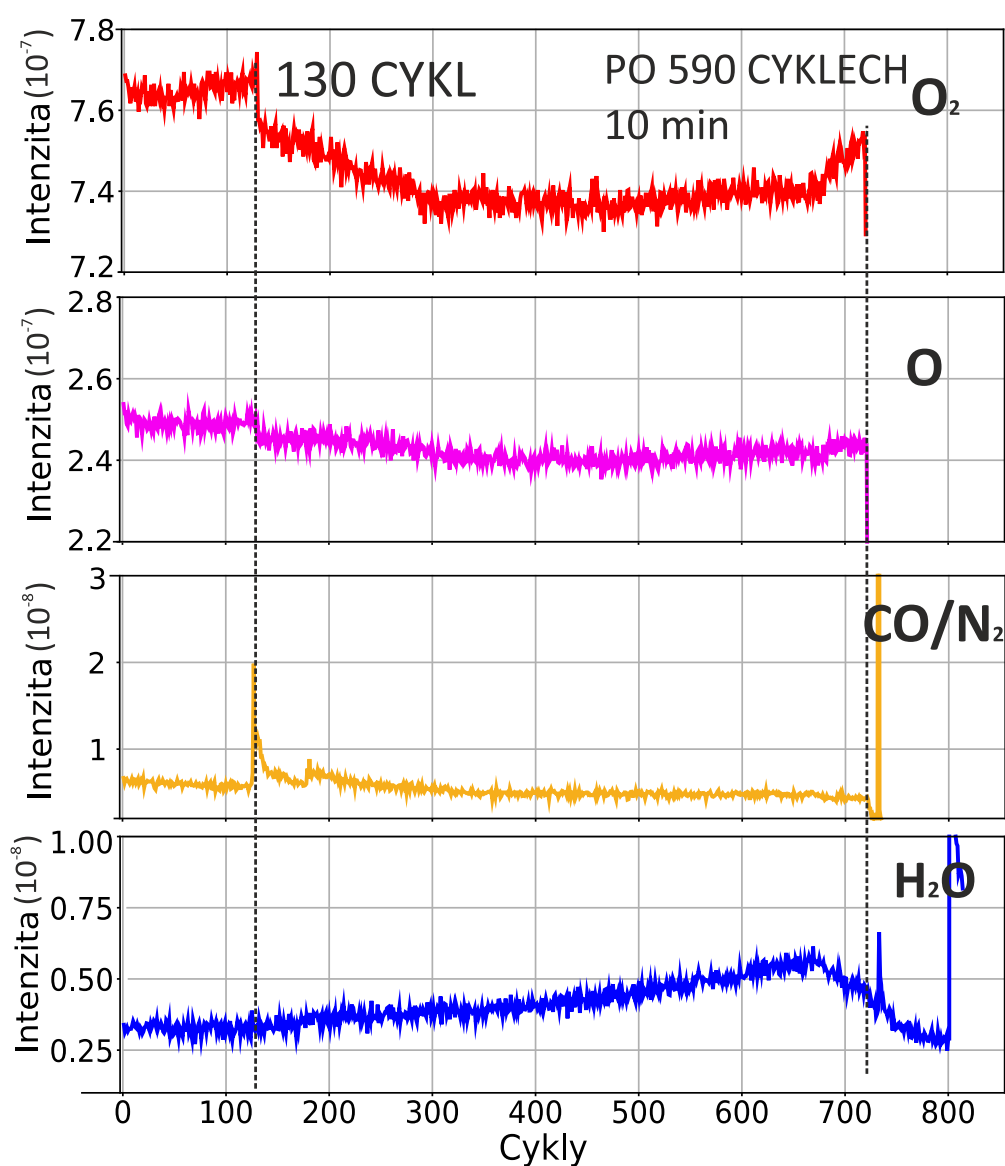
Obr. 30: XPS spektrum měděná fólie s grafenem.

Při procesu bylo pozorováno poškození vlákna. Nastala deformace vlákna po přibližně 25 cyklech. Kvůli bodovému styku smyček drátu se rapidně zvýšila proudová hustota, a tím i teplota, která zapříčinila spečení závitů spirály a její zkroucení. Docházelo tak ke žhavení nestočené části. Při následné opravě vlákno prasklo, a proto se od dalších experimentů o vytvoření atomárního kyslíku pomocí iridiového vlákna upustilo. Tento experiment bude nutno v budoucnu ještě zopakovat.

## 5.5 Detekce atomárního kyslíku O hmotnostním spektrometrem

Analýza plynů v komoře by mohla určit účinnost disociace molekul  $O_2$ . K měření byl využit kvadrupolový hmotnostní spektrometr Pfeiffer Vacuum. Měření probíhalo zároveň při oxidaci grafenu na mědi v depoziční komoře, kdy stojánek se vzorkem se nacházel 10 cm od ústí hmotnostního spektrometru. Bylo nastaveno několik sledovaných hmotností, kde podstatné byly hodnoty pro O,  $O_2$ , CO,  $H_2O$ , -OH, Ir. Oxidy iridia měřeny nebyly, protože zařízení neumožňovalo měřit nad 199 a.m.u. (iridium 192 a.m.u.).

Zdroj proudu k žhavení vlákna byl spuštěn při dosažení 130 cyklu měření hmotnostního spektrometru. Data jsou vynesena v grafu na Obr. 31, kde počet cyklů zastupuje časový interval (jeden cyklus trval ~6 s). Při zapnutí vlákna byl pozorován skokový pokles intenzit pro atomární kyslík a molekulární kyslík ihned po rozžhavení vlákna.

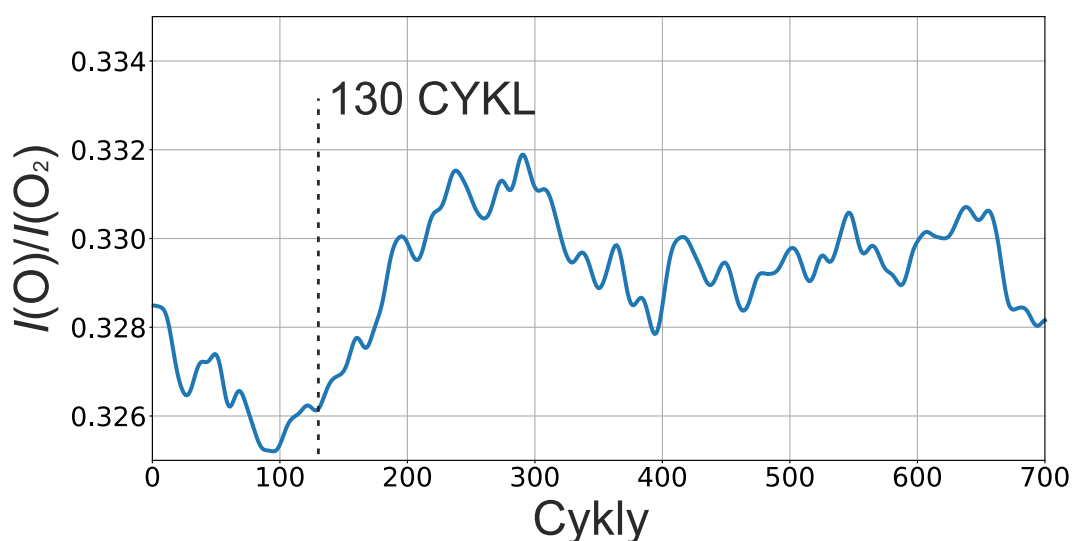


Obr. 31: Analýza plynů v depoziční komoře pomocí hmotnostního spektrometru. Znázorněn časový průběh pro atomární kyslík O, molekulární kyslík  $O_2$  a oxid uhelnatý CO. Začátek žhavení Ir vlákna na 130 cyklu a konec na 700 cyklu (po 10 min).

Poměr signálu molekulárního a atomárního kyslíku je vyjádřen v grafu Obr. 32, kdy naměřená data byla vyhlazena gaussovským filtrem se směrodatnou odchylkou  $\sigma = 5$  cyklů. Docházelo k mírnému nárůstu poměru signálu atomárního ku molekulárnímu kyslíku, kdy po 100 cyklech nastává mírný pokles a stagnace. Tento průběh lze vysvětlit vysokým pozadím molekulárního kyslíku a během měření hmotnostním spektrometrem je poměr částí molekul  $O_2$  disociován. Tento poměr by měl být stálý.

Intenzita zastupující oxid uhelnatý naproti tomu skokově vyrostla a v průběhu ~50 cyklů exponenciálně poklesla na počáteční hodnotu. Nárůst intenzity CO je možné vysvětlit odplyněním vlákna. Zato intenzita odpovídající vodě postupně narůstala. Docházelo nejspíš k desorpci vody ze zahřívaného povrchu v okolí žhaveného vlákna.

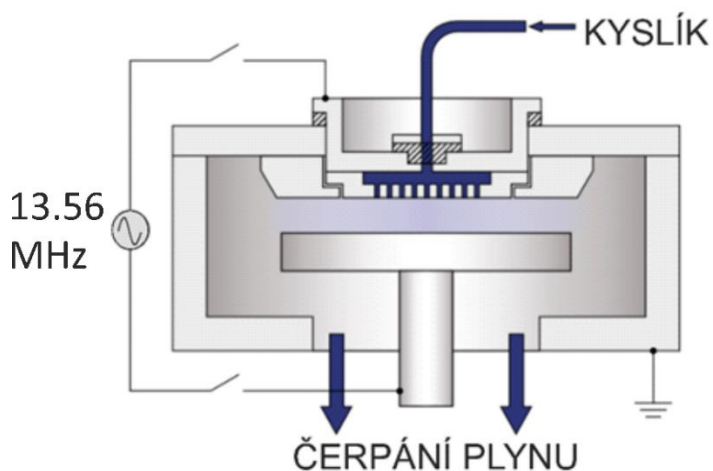
Pro hmotnost odpovídající iridiu nebyla pozorována změna značící vypařování tohoto kovu.



Obr. 32: Porovnání intenzity atomárního kyslíku O a molekulárního kyslíku  $O_2$  jako zlomek  $I(O)/I(O_2)$ , kdy naměřená data byla profitována gaussovým filtrem o směrodatné odchylce 5 cyklů.

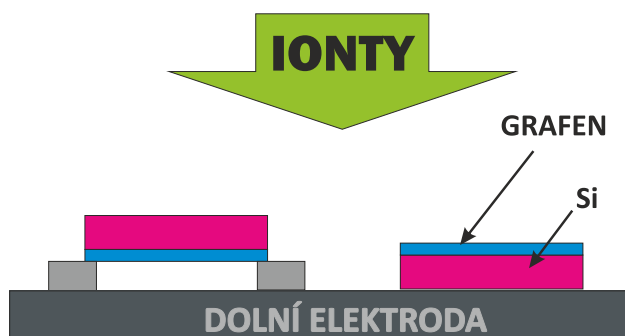
## 5.6 Oxidace CVD grafenu kyslíkovou plazmou

Další možnou metodou, jak provést oxidaci grafenu, je jeho vystavení kyslíkové plazmě. Oxidace pomocí plazmy byla prováděna v zařízení PlasmaPro NGP 80 výrobce Oxford Instruments v prostorách CEITEC. Jedná se o zařízení pro reaktivní iontové leptání (RIE – *Reactive Ion Etching*), běžně používané k čištění substrátu a leptání vrstev při litografii. V uzemněné komoře je plazma generované střídavým elektrickým polem o vysoké frekvenci (13,56 MHz) mezi dvěma elektrodami, vzniká tzv. kapacitně buzené plazma. Kolem horní elektrody je přiváděn kyslík a na spodní uhlíkové elektrodě je umístěn vzorek. Plyn je odčerpáván v dolní části komory. Schéma zařízení je na Obr. 33. Proměnné elektrické pole zapříčiňuje oscilující pohyb elektronů a iontů mezi elektrodami, tím nabitě částice dopadají směrově na povrch vzorku.



Obr. 33: Schéma zařízení RIE využívané pro oxidaci grafenu [46].

K ověření vlivu dopadajících iontů byly vzorky umístěny ve dvou polohách. Jedny byly přímo vystaveny iontům, další byly podloženy (1 mm nad podložkou) a orientovány směrem dolů (znázorněno na Obr. 34). Takto usměrněné ionty dopadaly na čistou stranu destičky. Grafen byl tak vystaven jen radikálům a iontům o nižší intenzitě dopadávajících ze stran destičky. Aby se oslabil intenzita vlivu iontů, byl výkon leptání aparatury omezen na 10 W namísto hodnoty  $> 50$  W, která je běžně k leptání používaná. Dále proces probíhal při tlaku 80 mTorr (10,6 Pa) a toku kyslíku 10 sccm. Inspirace byla získaná z práce zabývající se vlivem plazmatu na vznik defektů v grafenu [47].



Obr. 34: Uspořádání vzorků grafenu vystavené kyslíkové plazmě v poloze nepřímé (vlevo) a napřímé (vpravo). Provedeno v zařízení RIE PlasmaPro NGP 80.

Byly oxidovány tři vzorky pro nepřímé vystavení (10 s, 20 s a 30 s) a dva vzorky pro přímé vystavení (10 s a 20 s). Ty byly připraveny zároveň se vzorky grafenu na křemíku s 280 nm tlustou vrstvou SiO<sub>2</sub>, které sloužily pro měření Ramanova spektra k detekci defektů ve vrstvě. Jednotlivé vzorky byly proměřeny v XPS a fitovány. Parametry fitu dílčích píků jsou uvedeny v Tabulka 4 (tentokrát s hodnotami pro SiC). Pozice základního uhlíku s sp<sup>2</sup> hybridizací, a tím i okolní píky lišící se o předpokládanou hodnotu, se můžou mírně lišit (~0,1 eV).

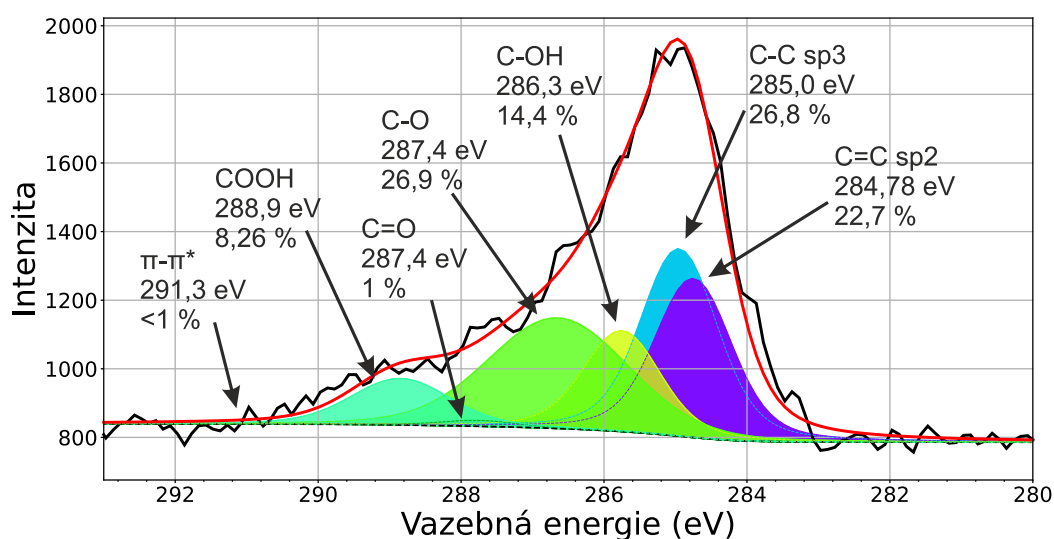
Tabulka 4: Parametry fitování uhlíkového píku C 1s bez výskytu SiC (GP (FWHM) - šířka Gaussova píku, LP (FWHM) - šířka Lorentzova píku) [19].

	C=C sp <sup>2</sup>	C-C sp <sup>3</sup>	C-OH	C-O	C=O	COOH	$\pi - \pi$	SiC
<i>E</i> (eV)	284,8	0,2	1	1,9	3	4,1	6,4	-0,8
<i>GP</i> (eV)	1,0325	1	1	2	1	1	3,32	1
<i>LP</i> (eV)	0,4168	1	1	1	1	1	6,4	1

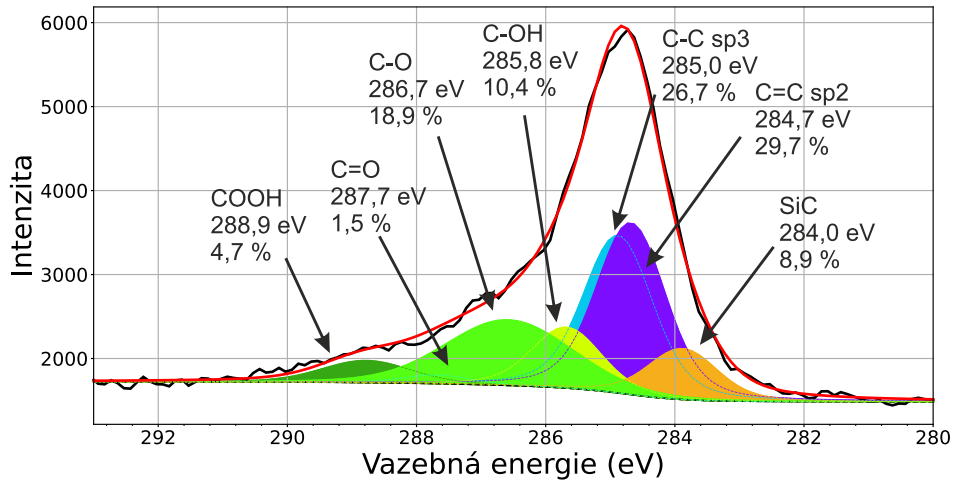
Před měřením XPS nebylo provedené žihání vzorku, aby nedošlo k poškození chemických vazeb s kyslíkem. Proto také kontrolní měření neoxidovaného vzorku proběhlo ihned po vložení do UHV komory. Detail měření píku C 1s neoxidovaného grafenového vzorku bez žihání je na Obr. 35.

Z porovnání profilů píků přímo vystaveného a nepřímě vystaveného grafenu je zřejmé, že přímo dopadající částice kyslíkové plazmy na vzorek #4 (Obr. 37) více oxidují grafen, než když je vzorek zakrytý (Obr. 36). Zvláštní je, že vzorek vystavený napřímo po dobu 20 s (Obr. 38) není více zoxidovaný než vzorek vystavený na kratší dobu. Zato se více projevuje vliv C-OH a méně COOH. Možné vysvětlení je, že dochází k odstranění atomů uhlíku společně s kyslíkem z povrchu vzorku. Porušení vrstvy se projevuje i snížením intenzity.

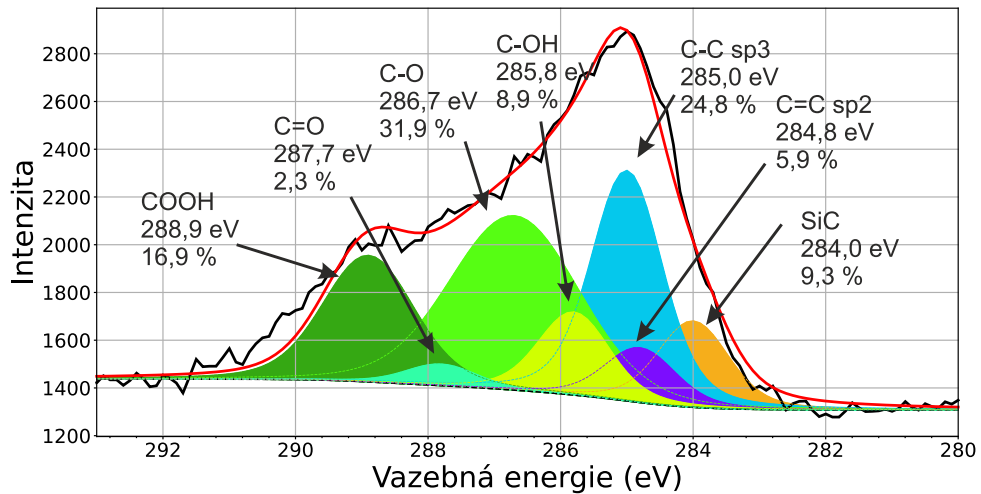
U vzorků vystavených kyslíkové plazmě byl pozorován nárůst složky na energii nižší než pro vazbu sp<sup>2</sup> uhlíku. Možným vysvětlením je výskyt karbidu křemíku SiC (energie 280 eV, viz Tabulka 4), který může vznikat narušením vazeb uhlíků v grafenu dopadem kyslíkových iontů (pozorované i iontů N nebo Ar)[19] a vznikem interakce s křemíkovými atomy.



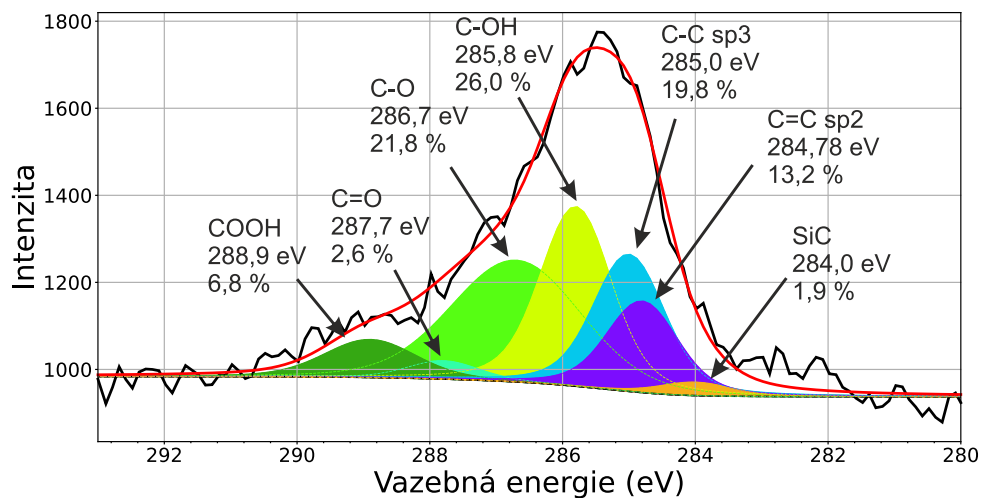
Obr. 35: XPS měření detekovaného C 1s píku na povrchu „čistého“ grafenu hned po vložení do UHV komory.



Obr. 36: XPS měření grafenu nepřímě vystaveného kyslíkové plazmě po dobu 30 s.



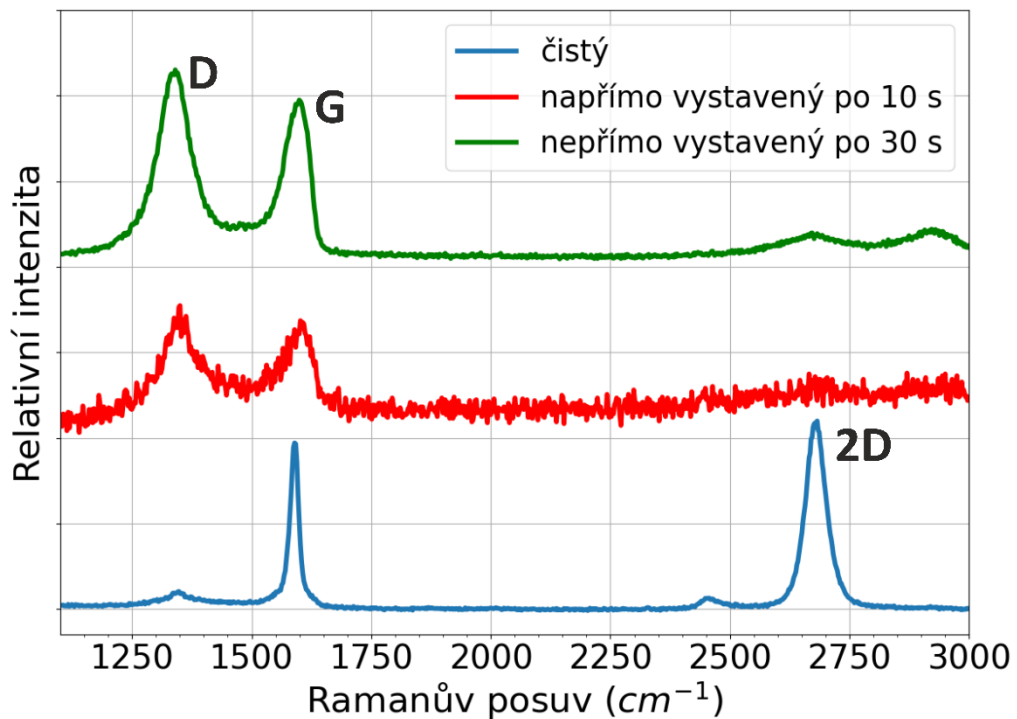
Obr. 37: XPS měření grafenu přímo vystaveného kyslíkové plazmě napřímo po dobu 10 s.



Obr. 38: XPS měření grafenu přímo vystaveného kyslíkové plazmě po dobu 20 s.

Procentuální zastoupení jednotlivých píků nelze počítat za relevantní, protože na profilech píků se mohou projevit i vlivy ostatních složek.

Měření Ramanova spektra (laser  $\lambda = 532$  nm, 10 mW, integrační doba 2 s, 20 cyklů) prokázalo výrazný výskyt defektů, charakterizován D píkem, u vzorku vystaveného na 10 s napřímo i u vzorku zakrytého na 30 s (viz Obr. 39). Možné je, že vliv dopadajících iontů a radikálů zapříčiňuje výrazný vznik defektů i v případě, kdy povrch grafenu ani není plazmě přímo vystaven. Ionty nejspíš způsobují narušení hexagonální struktury grafenu, což vede k vymizení 2D píku ve spektru.



Obr. 39: Porovnání Ramanových spekter grafenu na Si s 280 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>: čistý, napřímo vystavený (10 s) a nepřímo vystavený (30 s) kyslíkové plazmě (10 W, 10,6 Pa, tok O<sub>2</sub> 10 sccm).

## Závěr

Cílem této práce bylo vyzkoušet vybrané fyzikální metody oxidace CVD grafenu při vakuových podmínkách, aby se ověřila možnost škálovatelnosti pokrytí povrchu grafenu chemicky vázaným kyslíkem. Bylo by tak možné připravit monovrstvu homogenního grafen oxidu na místo méně kvalitní vrstvy složené z uložených vloček s mezerami připravené chemickými metodami.

Byly testovány metody oxidace grafenu vystaveného působení atomárního kyslíku a kyslíku ve formě iontů a plazmy.

Teoretická část práce popisuje metody přípravy grafen oxidu, a to hlavně aplikaci atomárního kyslíku a kyslíkové plazmy. Dále jsou zde popsány významné vlastnosti grafen oxidu a jeho struktura. Také jsou popsány vhodné metody k měření fyzikálních vlastností uhlíkových materiálů a jejich modifikace.

Praktická část se zabývá přípravou grafenu chemickou depozicí z plynné fáze a celým procesem přenesením monovrstvy na křemíkový substrát. Vzniklé vzorky byly následně vystaveny působení atomárního kyslíku za sníženého tlaku, kdy radikály kyslíku byly produkovány pomocí žhaveného iridiového vlákna přivedením proudu 1,5 A v kyslíkové atmosféře v UHV komoře. Pomocí měření rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) byl pozorován exponenciální úbytek atomů uhlíku ve vzorku, kdy úplného odstranění bylo dosaženo po 35 minutách při tlaku  $8 \cdot 10^{-3}$  Pa. To odpovídá dávce kyslíku o velikosti  $1,2 \cdot 10^5$  L. Z fitování píku uhlíku nebyla prokázána modifikace grafenu kyslíkem.

Dále byl grafen vystaven svazku iontů kyslíku z iontově atomárního zdroje nebo aniontům ( $\text{OH}^-$ ) z disociovaných molekul vody. Působením disociovaných molekul vody se však docílilo spíše odleptání grafenu, nikoliv jeho modifikaci.

Přistoupilo se k aplikaci kyslíkové plazmy generované v zařízení pro reaktivní iontové leptání (RIE). Projevila se vyšší intenzita působení kyslíkových iontů, které vedly k výrazné oxidaci grafenu již po desetisekundové expozici kyslíkové plazmě. Byl také porovnán rozdíl mezi napřímo dopadajícími ionty na povrch vzorku a působení iontů a radikálů pro zakrytý vzorek, kdy napřímo vystavený vzorek byl více oxidován než druhý. Přesto pomocí Ramanovy spektroskopie byl u obou vzorků pozorován značný výskyt defektů. Dopad iontů také ovlivnil vznik SiC, který vzniká přeuspořádáním vazeb po narušení struktury grafenu ionty.

V dalším výzkumu by bylo vhodné více prověřit vliv atomárního kyslíku na oxidaci grafenu na měděném substrátu, případně zhotovit funkční termálně disociační atomární kyslíkový zdroj. Vhodné by bylo dále prověřit modifikace povrchu grafenu pomocí mikroskopie o atomárním rozlišení (TEM, STM) a proměřit změny ve vodivosti mezi jednotlivými kroky oxidace. Dalším krokem by bylo funkcionalizovat povrch grafen oxidu vybranými enzymy.



## Literatura

- [1] SAVAGE N.: Super carbon, *Nature*. 2012, vol. 483, p. 4–5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/483S30a>.
- [2] GEIM, A.K.: Graphene: Status and Prospects, *Science*, June 2009, vol. 324, p. 1530–1535. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1158877>.
- [3] MAFFUCCI, A., MIANO, G.: Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications, *Appl. Sci.*, 2014, vol. 204, p. 305–317. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app4020305>.
- [4] BRODIE, B.C.: On the Atomic Weight of Graphite. *The Royal Society*, 1859, vol. 149, p. 249–259. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- [5] HOFMANN, U., HOLST, R.: Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Aus d. Chem. Institut d. Universität Roctock*. 1939, p. 754–771. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>.
- [6] Ruess, G.: Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*. 1947, vol. 76, p. 381–417. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00898987>.
- [7] SCHOLZ W., BOEHM H. P.: Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, vol. 369, p. 327–340. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>.
- [8] NAKAJIMA, T., MATSUO, Y.: Formation process and structure of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 1994, vol. 32, p. 469–475. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6).
- [9] HE, H., RIEDL, T., LERF, A., KLINOWSKI, J.: Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *J. Phys. Chem.* 1996, vol. 100, p. 19954–19958. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp961563t>.
- [10] SZABÓ, T., *et al.*: Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 2006, vol. 18, p. 2740–2749. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm060258+>.
- [11] DREYER, D.R., *et al.*: The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 2010, vol. 39, p. 228–240. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- [12] ERICKSON, B.K., *et al.*: Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Adv. Mater.* 2010, vol. 22, p. 4467–4472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>.
- [13] BAGRI, A., *et al.*: Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nat. Chem.* 2010, vol. 2, p. 581–587. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nchem.686>.
- [14] LU, N., *et al.*: Structure of Graphene Oxide: Thermodynamics versus Kinetics, *The J. of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, p. 11991–11995. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp204476q>.
- [15] HUANG X., *et al.*: Physical properties and device applications of graphene oxide, *Front. Phys.* 2020, vol. 15, p. 33301-1-70. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11467-019-0937-9>.

- [16] FERRARI, A.C.: Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 2017, vol. 143, p. 7–57. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [17] FERRARI, A.C., BASKO, D.M.: Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 2013, vol. 8, p. 235–246. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [18] FADLEY, C.S.: X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 2010, vol. 178–179, p. 2–32. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.01.006>.
- [19] MANIŠ, J. *Modifikace grafenových struktur ionty o nízké energii ( $E < 100$  eV).* [Diplomová práce.] Brno: VUT, FSI, 2016. 78 s.
- [20] KIM, D.C., *et al.*: The structural and electrical evolution of graphene by oxygen plasma-induced disorder, *Nanotechnology.* 2009, vol. 20. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/37/375703>.
- [21] MARCANO, D.C., *et al.*: Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 2010, vol. 4, p. 4806–4814. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- [22] WILLIAM, R.E.O., HUMMERS, S., Preparation of Graphitic Oxide, *Natl. Lead Co.* 1958, vol. 89. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [23] X.J. LEE, *et al.*: Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019, vol. 98, p. 163–180. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
- [24] SHANG, Y.U., *et al.*: Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide, *Bull. Mater. Sci.* 2015, vol. 38, p. 7–12. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0794-7>.
- [25] MACH J., *Vývoj a aplikace UHV záření pro depozici tenkých vrstev.* [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2009. 103 s.
- [26] VAN ZYL, B., GEALY, M.W.: New molecular-dissociation furnace for H and O atom sources, *Rev. Sci. Instrum.* 1986, vol. 57, p. 359–364. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1138946>.
- [27] HOSSAIN, Z., *et al.*: Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene, *Nat. Chem.* 2012, vol. 4, p. 305–309. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/NCHEM.1269>.
- [28] VINOGRADOV, N.A., *et al.*: Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir(111) and Pt(111), *J. Phys. Chem. C.* 2011, vol. 115, p. 9568–9577. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp111962k>.
- [29] CHILDRES, I., *et al.*: Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements, *New J. Phys.* 2011, vol. 13, p. 1–12. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025008>.
- [30] HADISH, F., *et al.*: Functionalization of CVD Grown Graphene with Downstream Oxygen Plasma Treatment for Glucose Sensors, *J. Electrochem. Soc.* 2017. vol. 164 p. B336–B341. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/2.0601707jes>.

- [31] NOURBAKHS A., *et al.*: Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene, *Nanotechnology*. 2010, vol 21. p. 1-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/43/435203>.
- [32] HUANG, C.H., LU, T.H.: Rapid oxidation of CVD-grown graphene using mild atmospheric pressure O<sub>2</sub> plasma jet, *Surf. Coatings Technol.* 2018, vol. 350, p. 1085–1090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.031>.
- [33] BIANCO, G.V., *et al.*: Engineering graphene properties by modulated plasma treatments, *Carbon N. Y.* 2018, vol. 129, p. 869–877. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.015>.
- [34] MULYANA, Y., *et al.*: Reversible Oxidation of Graphene Through Ultraviolet/Ozone Treatment and Its Nonthermal Reduction through Ultraviolet Irradiation, *J. Phys. Chem. C*. 2014, vol. 118, p. 27372–27381. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp508026g>.
- [35] MASUBUCHI, S., ARAI, M., MACHIDA, T., Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, p. 4542–4546. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl201448q>.
- [36] LEE, J., *et al.*: Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, vol. 105, p. 275–287. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.001>.
- [37] CHEN, D., FENG, H., LI, J.: Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.* 2012, vol. 112, p. 6027–6053. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr300115g>.
- [38] ZHOU, M., ZHAI, Y., DONG, S.: Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide, *Anal. Chem.* 2009, vol. 81, p. 5603–5613. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ac900136z>.
- [39] SHAN C., *et al.*: Graphene/AuNPs/chitosan nanocomposites film for glucose biosensing, *Biosens. Bioelectron.* 2010, vol 25, p. 1070–1074. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.09.024>.
- [40] TING, S.W., *et al.*: Direct electrochemistry of catalase immobilized at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode for amperometric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> biosensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, vol. 6, p. 4438–4453.
- [41] SRIVASTAVA, R.K., *et al.*: Functionalized multilayered graphene platform for urea sensor, *ACS Nano*. 2012, vol. 6, p. 168–175. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn203210s>.
- [42] MATTEVI, C., KIM, H., CHHOWALLA, M.: A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* 2011, vol. 21, p. 3324–3334. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c0jm02126a>.
- [43] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. [Diplomová práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, 2012.
- [44] BAE S., *et al.*: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, vol. 5, p. 574–578. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.

- [45] PIASTEK, J.: *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. [Diplomová práce], VUT Brno, FSI, ÚFI 2015.
- [46] *Oxford Instruments Plasma Technology. Reactive Ion Etching (RIE)* [online]. Oxford Instruments © 2021 [cit. 10.5.2021] Dostupné z: <https://plasma.oxinst.com/technology/reactive-ion-etching>.
- [47] LEE, G., KIM, J., KIM, K., HAN, J.W.: Precise control of defects in graphene using oxygen plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2015, vol. 33, p. 060602-1–6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1116/1.4926378>.

## Seznam zkratek

AFM	Mikroskopie atomárních sil ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
CVD	Chemická depozice z plynné fáze ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
DFT	Teorii funkcionálu hustoty ( <i>Density Functional Theory</i> )
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ( <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GO	Grafen oxid ( <i>Graphene Oxide</i> )
IPA	Izopropylalkohol ( <i>Isopropyl Alcohol</i> )
LPE	Exfoliace v kapalném prostředí ( <i>Liquid Phase Exfoliation</i> )
MFC	Počítačem řízené ventily ( <i>Mass Flow Controller</i> )
NMR	Nukleární magnetická rezonance ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
PBN	Pyrolytický nitrid boru ( <i>Pyrolytic Boron Bitride</i> )
PMMA	Polymethylmetakrylát ( <i>Polymethyl methacrylate</i> )
rGO	Redukovaný grafen oxid ( <i>Reduced Graphene Oxide</i> )
STM	Skenovací tunelovací mikroskop ( <i>Scanning Tunneling Microscope</i> )
UHV	Ultravysoké vakuum ( <i>Ultra High Vacuum</i> )