



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

GRAFEN JAKO AKTIVNÍ VRSTVA PRO DETEKCI PLYNŮ

GRAPHENE AS THE ACTIVE LAYER FOR GAS DETECTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavel Zach

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

BRNO 2021



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav mikroelektroniky

Student: Pavel Zach

ID: 211248

Ročník: 3

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Grafen jako aktivní vrstva pro detekci plynů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Student se seznámí s problematikou využití grafenu pro detekci různých plynů. Prostuduje metody charakterizace vlastností grafenu a zaměří se na detekci plynů v režimu měření odporu. Na základě získaných poznatků stanoví plyny vhodné pro jejich detekci a zaměří se na vlastnosti plynového senzoru tvořeného grafenem. Výstupem práce budou kalibrační křivky pro plyny detekovatelné pomocí grafenu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 3.6.2021

Vedoucí práce: Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je shrnout teoretické poznatky týkající se problematiky detekce plynů senzorem s aktivní vrstvou z grafenu. Jsou zde popsány principy a konstrukce vybraných senzorů, jakožto i veličiny charakterizující výsledky měření. Nedílnou součástí je také popis krystalografických a elektrických vlastností grafenu. Dále se práce věnuje vysvětlení způsobů výroby grafenu a jeho derivátů a rovněž popisuje vybrané charakterizační metody pro studium grafenu. V práci jsou vysvětleny jevy, které stojí za schopností senzoru detekovat plyn. Na konci práce jsou interpretovány výsledky měření odporových odezev dvouvodíčovou metodou na přítomnost plynů (NO₂, NH₃, H₂ aj.) komerčním grafenovým tranzistorem.

Klíčová slova

grafen, chemický senzor, detekce plynu, chemorezistor, exfoliace, odezva

Abstract

The aim of this bachelor thesis is to sum up theoretical knowledge concerning gas detection by sensor with a graphene active layer. It is focused on principles and construction of selected sensors. Furthermore, this work describes values characterizing the measurement results. Both crystallographic and electrical properties of graphene are discussed as well. This thesis explains the methods of production of graphene and its derivatives and also gives a look into selected characterization methods for the study of graphene. Furthermore, this work describes the phenomena behind the sensor's ability to detect gas. At the end of this study, the results of gas measurements (NO₂, NH₃, H₂ etc.) by a graphene transistor are interpreted.

Keywords

graphene, chemical sensor, gas detection, chemiresistor, exfoliation, response

Bibliografická citace

ZACH, Pavel. *Grafen jako aktivní vrstva pro detekci plynů* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134686>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Imrich Gablech.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Pavel Zach*

VUT ID studenta: *211248*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2020/21*

Téma semestrální práce: *Grafen jako aktivní vrstva pro detekci plynů*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 3. června 2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Imrichu Gablechovi, Ph.D. za odborné vedení, za podnětné a cenné rady a za ochotu a vstřícnost při zpracování mé bakalářské práce. Rovněž děkuji Ing. Ondřeji Chmelovi, Ph.D. za seznámení s plynovou stanicí.

V Brně dne: 3. června 2021

podpis autora

Experimentální část této bakalářské práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře
vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072
Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

| | |
|--|-----------|
| SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 9 |
| SEZNAM TABULEK | 10 |
| ÚVOD..... | 11 |
| 1. SENZORY PLYNŮ..... | 12 |
| 1.1 ÚVOD..... | 12 |
| 1.2 PARAMETRY | 12 |
| 1.2.1 Citlivost | 12 |
| 1.2.2 Odezva senzoru..... | 12 |
| 1.2.3 Limit detekce..... | 12 |
| 1.2.4 Selektivita | 13 |
| 1.2.5 Čas odezvy..... | 13 |
| 1.2.6 Čas zotavení..... | 13 |
| 1.2.7 Rozlišení | 13 |
| 1.2.8 Stabilita | 13 |
| 1.2.9 Opakovatelnost | 13 |
| 1.2.10 Pracovní teplota | 13 |
| 1.3 CHYBY SENZORŮ | 13 |
| 1.3.1 Chyba kalibrace..... | 13 |
| 1.3.2 Hystereze | 14 |
| 1.4 TYPY SENZORŮ..... | 14 |
| 1.4.1 Chemorezistivní senzor..... | 14 |
| 1.4.2 Kapacitní senzor | 15 |
| 1.4.3 ChemFET..... | 15 |
| 1.4.4 Gravimetrické senzory..... | 16 |
| 2. GRAFEN..... | 19 |
| 2.1 ÚVOD..... | 19 |
| 2.2 VLASTNOSTI..... | 19 |
| 2.2.1 Krystalová struktura..... | 19 |
| 2.2.2 Pásová struktura | 20 |
| 2.2.3 Elektrické vlastnosti | 23 |
| 2.3 OSTATNÍ ALOTROPY UHLÍKU | 24 |
| 2.3.1 Diamant..... | 24 |
| 2.3.2 Grafit..... | 24 |
| 2.3.3 Uhlíkové nanotrubičky | 25 |
| 2.3.4 Fullereny | 25 |
| 2.4 VYUŽITÍ | 26 |
| 3. GRAFEN, GRAFEN OXID, REDUKOVANÝ GRAFEN OXID | 27 |
| 4. VÝROBA GRAFENU..... | 28 |
| 4.1 MECHANICKÁ EXFOLIACE | 28 |
| 4.2 OXIDAČNÍ EXFOLIACE ROZPOUŠTĚDLEM S NÁSLEDNOU REDUKCÍ | 28 |
| 4.3 EXFOLIACE V KAPALNÉ FÁZI..... | 29 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.4 | CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE | 29 |
| 4.5 | EPITAXNÍ RŮST NA SiC..... | 29 |
| 5. | CHARAKTERIZACE GRAFENU..... | 30 |
| 5.1 | RAMANOVA SPEKTROSKOPIE | 30 |
| 5.2 | MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL | 31 |
| 5.3 | RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE | 32 |
| 5.4 | RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE..... | 33 |
| 5.5 | TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE..... | 34 |
| 6. | SENZORY NA BÁZI GRAFENU | 35 |
| 6.1 | CHEMICKÁ VS FYZIKÁLNÍ ADSORPCE | 35 |
| 6.2 | CHEMIREZISTOR..... | 37 |
| 6.3 | CHEMFET | 37 |
| 7. | PRAKTICKÁ ČÁST..... | 38 |
| 7.1 | POPIS MĚŘICÍHO PRACOVIŠTĚ | 38 |
| 7.2 | MĚŘENÍ VZORKU..... | 39 |
| 7.3 | DETEKCE NO ₂ | 40 |
| 7.4 | DETEKCE NH ₃ | 46 |
| 7.5 | DETEKCE H ₂ | 51 |
| 7.6 | DETEKCE C ₃ H ₆ O..... | 57 |
| 7.7 | DETEKCE C ₂ H ₆ O..... | 61 |
| 7.8 | DETEKCE C ₄ H ₁₀ | 62 |
| 7.9 | DETEKCE CH ₄ | 64 |
| 7.10 | SROVNÁNÍ ODEZEV SENZORU | 67 |
| 8. | ZÁVĚR..... | 68 |
| | LITERATURA..... | 70 |
| | SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 82 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Struktura chemorezistivního senzoru plynu s interdigitálními elektrodami [11] | 14 |
| 1.2 | Struktura chemFETu [16]..... | 16 |
| 1.3 | QCM senzor a) pohled shora, b) pohled z boku. Žlutě vyobrazeny zlaté elektrody, světle modře křemen, zeleně chemicky citlivá vrstva [16] | 17 |
| 1.4 | Konstrukce a princip šíření akustické vlny SAW detektoru [16] | 18 |
| 2.1 | Ideální krystalová struktura grafenu. Adaptováno z [29] | 20 |
| 2.2 | Reciproká mřížka (červeně) s vektory mříže b_1 a b_2 , šestiúhelník vyjadřuje první Brillouinovu zónu [29]..... | 21 |
| 2.3 | Diagram pásové struktury grafenu, k je vlnový vektor [33] | 21 |
| 2.4 | 3D model pásové struktury, závislost energie na prostoru popsaném vektory k , červenými čarami je zvýrazněna první Brillouinova zóna [29] | 22 |
| 2.5 | Geometrie vícevrstvého grafenu, vlevo jsou všechny atomy druhé vrstvy přesně nad atomy první vrstvy, vpravo je část atomů druhé vrstvy nad středem šestiúhelníku první vrstvy [29] | 22 |
| 2.6 | Morfologie kraje grafenu, armchair (vlevo), zigzag (vpravo) [29] | 23 |
| 2.7 | Závislost vodivosti grafenu na přiloženém napětí [34] | 24 |
| 2.8 | Krystalografická struktura uhlíkové jednodenné nanotrubic [38]..... | 25 |
| 2.9 | Krystalografická struktura fullerenu C_{60} [39] | 25 |
| 3.1 | Chemická struktura GO [46] | 27 |
| 5.1 | Ramanovo spektrum okrajů grafenových zrn [56]..... | 31 |
| 5.2 | AFM obraz monovrstvy grafenu na slídovém substrátu (nahore), profil tloušťky (dole) [58]..... | 32 |
| 5.3 | XPS spektrum GO (vlevo) a rGO (vpravo) [60] | 33 |
| 5.4 | SEM obraz GO (vlevo) a rGO (vpravo) [62]..... | 34 |
| 6.1 | Relativní změna rezistivity senzoru v závislosti na čase pro různé plyny v koncentraci 1 ppm [64]..... | 35 |
| 6.2 | ChemFET s kanálem z grafenu [71] | 37 |
| 7.1 | Plynová stanice pro měření odezvy senzorů, 1 – regulátor tlaku, 2 – čtyřcestný ventil, 3 – komora se vzorkem, 4 – komora s referenčním senzorem Figaro, 5 - MFC..... | 38 |
| 7.2 | Zjednodušené schématické znázornění pracovní stanice..... | 39 |
| 7.3 | Struktura GFET-S20 [73]..... | 39 |
| 7.4 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 30 °C..... | 41 |
| 7.5 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 50 °C..... | 41 |
| 7.6 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 75 °C..... | 42 |
| 7.7 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 100 °C..... | 42 |
| 7.8 | Časová závislost odporu senzoru TGS 822 při expozici NO_2 | 43 |
| 7.9 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 125 °C..... | 43 |
| 7.10 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 150 °C..... | 44 |
| 7.11 | Kalibrační křivky pro NO_2 | 45 |
| 7.12 | Časová závislost odporu při expozici NO_2 o koncentraci 0,05 ppm a teplotě 150 °C s vyznačenými dobami odezvy a zotavení | 46 |
| 7.13 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 30 °C..... | 47 |
| 7.14 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 50 °C..... | 47 |
| 7.15 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 75 °C..... | 48 |
| 7.16 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 100 °C..... | 48 |
| 7.17 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 125 °C..... | 49 |
| 7.18 | Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě 150 °C..... | 49 |
| 7.19 | Kalibrační křivky pro NH_3 | 50 |
| 7.20 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H_2 a teplotě 30 °C..... | 51 |

| | | |
|------|--|----|
| 7.21 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H ₂ a teplotě 50 °C..... | 52 |
| 7.22 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H ₂ a teplotě 75 °C..... | 52 |
| 7.23 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H ₂ a teplotě 100 °C..... | 53 |
| 7.24 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H ₂ a teplotě 125 °C..... | 54 |
| 7.25 | Časová závislost odporu senzoru při expozici H ₂ a teplotě 140 °C..... | 54 |
| 7.26 | Časová závislost odporu grafenového senzoru při expozici H ₂ a teplotě 150 °C. Doplňeno o časovou závislost referenčního senzoru Figaro TGS 822..... | 55 |
| 7.27 | Kalibrační křivky pro H ₂ | 56 |
| 7.28 | Časová závislost odporu při expozici H ₂ o koncentraci 500 ppm a teplotě 125 °C s vyznačenými dobami odezvy a zotavení | 57 |
| 7.29 | Závislosti odporu senzoru v čase při měření C ₃ H ₆ O pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C..... | 58 |
| 7.30 | Graf vypočítaných hodnot odezvy senzoru v závislosti na koncentraci C ₃ H ₆ O pro různé teploty ... | 59 |
| 7.31 | Časová závislost odporu při expozici C ₃ H ₆ O o koncentraci 20 ppm a teplotě 150 °C s vyznačenými dobami odezvy a zotavení | 60 |
| 7.32 | Závislosti odporu senzoru v čase při měření C ₂ H ₆ O pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C..... | 62 |
| 7.33 | Závislosti odporu senzoru v čase při měření C ₄ H ₁₀ pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C..... | 63 |
| 7.34 | Graf vypočítaných bodů odezvy senzoru v závislosti na koncentraci C ₄ H ₁₀ pro teplotu 30 °C a 150 °C | 64 |
| 7.35 | Závislosti odporu senzoru v čase při měření CH ₄ pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C..... | 65 |
| 7.36 | Časová závislost odporu grafenového senzoru při expozici CH ₄ při pokojové teplotě v porovnání se závislostí senzoru z SnO ₂ | 66 |
| 7.37 | Kalibrační křivka grafenového senzoru na přítomnost CH ₄ při pokojové teplotě | 66 |
| 7.38 | Grafy znázorňující citlivosti v závislosti na analytu při teplotě 150 °C. Nahoře srovnání odezvy senzoru na přítomnost plynů s koncentrací 2000 ppm a) grafenového vzorku, b) referenčního senzoru TGS 822. Dole srovnání odezvy senzoru na přítomnost plynů s koncentrací 10 ppm a) u grafenového senzoru, b) u referenčního senzoru TGS 822..... | 67 |

SEZNAM TABULEK

| | | |
|-----|---|----|
| 7.1 | Použité přístroje plynové stanice | 39 |
| 7.2 | Hodnoty odezvy senzoru na přítomnost NO ₂ | 44 |
| 7.3 | Spojnice trendu odezvy senzoru pro NO ₂ | 45 |
| 7.4 | Hodnoty odezvy senzoru na přítomnost NH ₃ | 50 |
| 7.5 | Spojnice trendu odezvy pro NH ₃ | 50 |
| 7.6 | Hodnoty odezvy senzoru na přítomnost H ₂ | 55 |
| 7.7 | Spojnice trendu odezvy senzoru pro H ₂ | 56 |
| 7.8 | Hodnoty odezvy senzoru na přítomnost C ₃ H ₆ O..... | 58 |

ÚVOD

V dnešním světě se na různých místech setkáváme s nebezpečnými plyny. Únik těchto plynů nesvědčí životnímu prostředí ani nám samotným. Proto je nutné výskyt nebezpečných plynů indikovat, měřit jejich koncentraci i rozlišovat jednotlivé plyny. Senzory plynů na rozdíl od lidského nosu jsou „schopny“ identifikovat i plyny bez pachu. Můžeme je najít v systémech vytápění, vzduchotechniky a klimatizace (HVAC), které zajišťují ohřev, ventilaci a odpovídající kvalitu vzduchu v daných prostorách. Tento systém lze najít v automobilech, domácnostech, organizacích, firmách atd. Pomocí senzorů nemusíme nutně předcházet života ohrožujícím situacím, lze je využít i ke kontrole procesů v průmyslu, ke kontrole spalování v motorech vozidla, při diagnóze různých nemocí aj.

Podle aplikace se liší požadavky na senzor. Například při uvolnění zemního plynu z plynového kotle chceme, aby senzor zareagoval co nejrychleji a včas nás upozornil. Můžeme požadovat například senzor, který bude flexibilní, bude například napájen pomocí energie z okolí, nebo bude komunikovat bezdrátově.

Je snaha, aby tento systém tvořený senzorem a vyhodnocovací technikou byl co nejmenší a také nejlevnější a aby byl použitelný kdekoliv. Díky mikrotechnologiím a nanotechnologiím je možné zhotovit miniaturní systémy. S první exfoliací grafenu přišlo mnoho otázek na jeho použitelnost. Mluví se o něm jako o zázračném materiálu 21. století. Grafen coby 2D objekt může v budoucnu mít uplatnění v optoelektronice, v uchování energie, filtrování vody či vzduchu, jako membrána v měničích zvuku atp. [1]

V této práci budou hlavním předmětem elektrochemické senzory plynů s citlivou vrstvou z grafenu. Konkrétně se jedná o chemorezistivní senzor s interdigitální strukturou a chemFET s vodivým kanálem tvořeným z grafenu. Jsou zde uvedeny a vysvětleny veličiny charakterizující senzory, jejich typy, z jakých materiálů se vyrábí celý senzor atp. Jsou zde rovněž popsány elektrické vlastnosti grafenu, jakými metodami lze získat grafen a jak ho následně charakterizovat. V textu práce jsou popsány rozdíly mezi grafenem a jeho deriváty. Je zde také popsán mechanismus detekce analytu.

V praktické části jsou prezentovány výsledky měření odporové odezvy komerčního senzoru dvouvodičovou metodou na přítomnost různých plynů (NO_2 , NH_3 , H_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, C_4H_{10} a CH_4). Je vyhodnocen vliv teploty na jeho odezvu. V práci je dále zmíněné, kterými prvky lze dotovat grafen pro zlepšení odezev na cílový analyt.

1. SENZORY PLYNŮ

1.1 Úvod

Dle doporučení IUPAC z roku 1991 je chemický senzor definován jako zařízení, které transformuje chemickou informaci (koncentrace určitého vzorku, složení vzorku) na dále použitelný signál [2]. Podle této publikace lze klasifikovat chemické senzory na optické, elektrochemické, elektrické, gravimetrické, magnetické, termometrické a ostatní. Elektrochemické a elektrické senzory plynů lze dále klasifikovat podle skupenství citlivého materiálu. Citlivým materiálem mohou být oxidy kovů jako jsou SnO₂ a ZnO, grafen, nebo jím může být elektrolyt. Tato práce se zaměřuje na pevnolátkové elektrochemické senzory plynu, zejména ty s citlivou vrstvou z grafenu.

1.2 Parametry

K charakterizaci senzorů se využívají následující parametry.

1.2.1 Citlivost

Změna měřeného signálu na jednotkovou změnu koncentrace. Jinými slovy se jedná o sklon přenosové funkce. Přenosová funkce je závislost výstupní veličiny senzoru (odporu) na vstupní veličině – podnětu (koncentraci analytu) [3; 4]. Není-li tato závislost lineární, lze citlivost zapsat následovně

$$b_i(s_i) = \frac{dS(s_i)}{ds} \sim \frac{\Delta S_i}{\Delta s_i}, \quad (1.1)$$

kde Δs_i je malý přírůstek vstupní veličiny a ΔS_i je změna výstupní veličiny [5; 6].

1.2.2 Odezva senzoru

Pro odporové měření lze zavést veličinu, která popisuje, jak se relativně změnil odpor daného senzoru v procentech. Odezva je dána vztahem

$$S = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \cdot 100 [\%], \quad (1.2)$$

kde R_{gas} je odpor vrstvy při expozici analytu a R_{air} je odpor vrstvy v syntetické atmosféře [7].

1.2.3 Limit detekce

Limit detekce je nejmenší koncentrace plynu, kterou může senzor detekovat. Úzce souvisí

s poměrem signál/šum a je pomocí něj definován. Limit se stanovuje poměrem signál/šum = 3/1 [4; 6].

1.2.4 Selektivita

Selektivita je schopnost senzoru detekovat určité skupiny plynů (nebo dokonce jednotlivé plyny) v přítomnosti ostatních plynů. Odezva na detekovaný plyn (analyt) by tedy měla být větší než odezva na okolní prostředí (interferent) [6; 4].

1.2.5 Čas odezvy

Při skokové změně koncentrace analytu z nulové koncentrace na určitou finální úroveň trvá senzoru, než na tuto změnu zareaguje, než tedy změni svůj odpor a nastane ustálený stav. Čas odezvy lze definovat jako čas, než se odpor změní o hodnotu, která odpovídá 90 % absolutní změny odporu [6; 4].

1.2.6 Čas zotavení

Naopak při odčerpání analytu z prostoru, ve kterém je senzor, nás zajímá, za jak dlouho senzor přejde do ustáleného stavu. Pro lepší kvantifikaci se za čas zotavení považuje doba, za kterou po skokové změně koncentrace analytu (jeho odčerpání) dojde ke změně odporu na 10 % hodnoty před odčerpání analytu [4; 8].

1.2.7 Rozlišení

Rozlišením se rozumí nejmenší rozdíl koncentrací, který může být rozlišen při jejich spojitě změně [4].

1.2.8 Stabilita

Stabilita je schopnost senzoru opatřit stejné charakteristiky po určitý čas, kdy se koncentrace analytu nemění, zato se mohou měnit ostatní podmínky [6].

1.2.9 Opakovatelnost

Opakovatelnost je schopnost senzoru zajišťovat stejné výsledky, je-li nepřetržitě testován ve stejném prostředí se stejnými podmínkami [6; 4; 5].

1.2.10 Pracovní teplota

Rychlosti adsorpce a desorpce závisí na teplotě, tudíž i výstupní charakteristiky se mohou lišit v závislosti na teplotě. Proto nás zajímá teplota, při které detektor pracuje [6].

1.3 Chyby senzorů

1.3.1 Chyba kalibrace

Touto chybou je senzor zatížen již z výroby. Tato chyba je chybou systematickou,

výrazně se nemění při opakovaných měření [5].

1.3.2 Hystereze

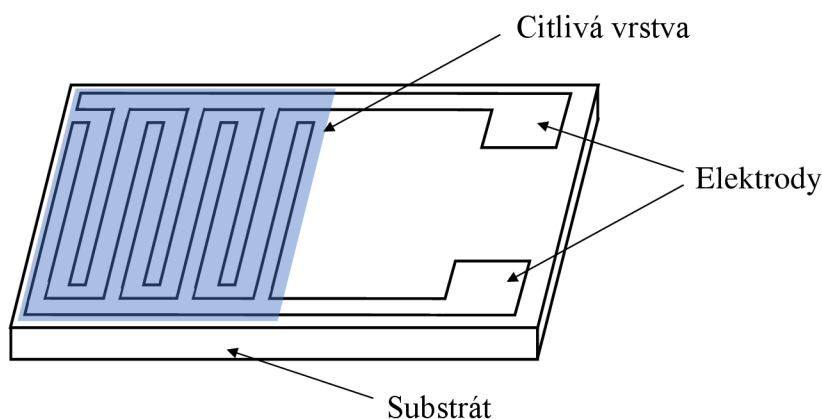
Hystereze má za následek odlišné hodnoty výstupního signálu pro jednu hodnotu vstupního signálu. Je spojena se setrvačností systému, u plynových senzorů to může způsobovat velký čas zotavení [5; 4].

1.4 Typy Senzorů

V úvodu této kapitoly byla uvedena klasifikace podle mechanismu konverze podnětu (změna koncentrace) na změny v citlivém materiálu. Elektrochemické senzory lze dále rozdělit na amperometrické, potenciometrické a konduktometrické (rezistivní), dále sem dle doporučení patří i chemFET. Mezi elektrické senzory patří například senzory na bázi vodivosti oxidu kovu a senzory kapacitní. Janata ve své knize klasifikuje chemorezistory jako elektrochemické senzory [9].

1.4.1 Chemorezistivní senzor

Základem tohoto typu senzorů je vrstva z vodivého materiálu, který mění svůj měrný odpor v přítomnosti určitých plynů. Existuje celá řada druhů těchto senzorů. Chemorezistivní senzory většinou mají dvě elektrody s interdigitální konstrukcí. Není to však pravidlem a existují i v jiných konfiguracích [10].



Obrázek 1.1 Struktura chemorezistivního senzoru plynu s interdigitálními elektrodami [11]

Na obrázku 1.1 vidíme klasickou konfiguraci senzoru plynu na substrátu s interdigitální strukturou elektrod, přes kterou je nanesena citlivá vrstva, která mění svůj měrný odpor v závislosti na přítomnosti a koncentraci analytu. Struktura elektrod má za cíl zvýšení jejich povrchu.

Citlivou vrstvou mohou být polovodivé oxidy kovů, organické látky, grafen aj. Díky adsorbovaným prvkům na povrchu polovodivých oxidů kovu s velkou šířkou zakázaného pásu si tyto prvky mohou navzájem s oxidem kovu vyměňovat elektrony. Vyměňování elektronů závisí na elektronové afinitě analytu. Je-li afinita plynu nízká, tak svoje elektrony odevzdá do oblasti prostorového náboje. Poté se jedná o redukční plyn. V opačném případě elektrony vysaje z této oblasti, poté se jedná o oxidační plyn. Například pro polovodivý oxid zinečnatý ZnO, který je polovodičem typu n a má tedy elektrony jako majoritní nosiče, zvýšení koncentrace redukčního (donor) plynu (např. H₂) povede ke zvýšení vodivosti [9; 12]. Senzory na bázi polovodivého oxidu kovu (MOS) také obsahují elektrodu pro ohřev, která zajišťuje lepší chemisorpci kyslíku, který zvyšuje odpor citlivé vrstvy (u n typ MOS senzorů). Rovněž zmenšuje vliv vlhkosti na výsledky měření. Chemisorpce kyslíku a adsorpce H₂ jsou protichůdné děje. Převážně se MOS senzory využívají k detekci redukčních plynů (H₂, CO atd.) [13].

1.4.2 Kapacitní senzor

Kapacitní senzor je kondenzátor, který na změny koncentrace plynu reaguje změnou svojí kapacity. Dle rovnice pro výpočet kapacity se nabízí tři možnosti, jak změnit kapacitu. Změnu kapacity lze docílit za a) změnou relativní permitivity dielektrika, b) změnou plochy desek a za c) změnou tloušťky dielektrika. Kapacita je dána vztahem:

$$C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad [F], \quad (1.1)$$

kde ε_r je relativní permitivita dielektrika, ε_0 permitivita vakua, A plocha desek kondenzátoru a d tloušťka dielektrika.

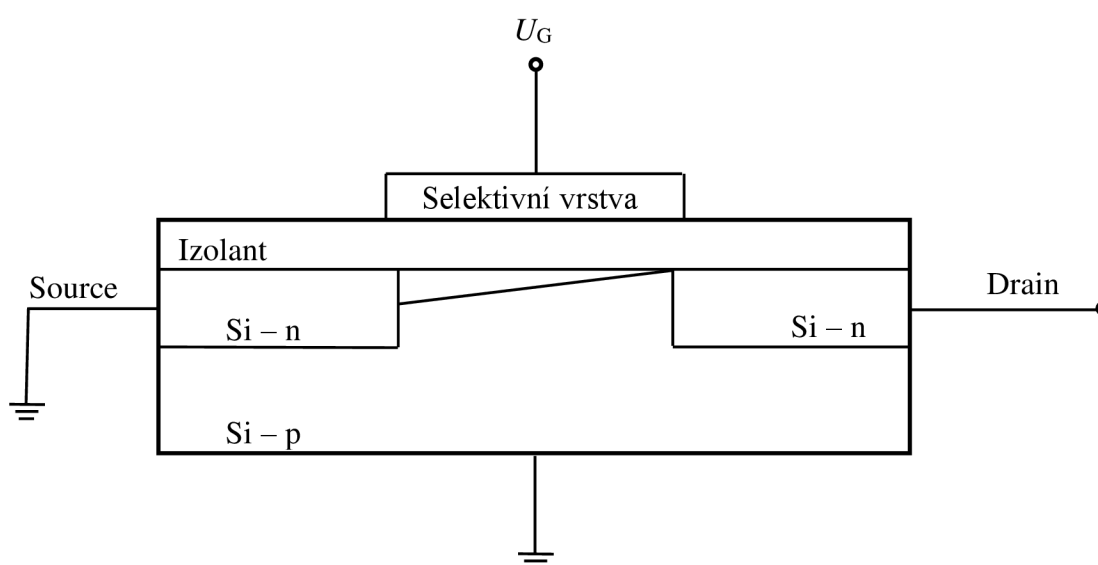
V kapacitních senzorech založených na změně permitivity je chemicky citlivý materiál nanesen na interdigitální typ elektrod. Při expozici analytu se na povrchu částice analytu adsorbují a v povrchu absorbují. Dochází ke změně permitivity i tloušťky citlivé vrstvy. Mimo interdigitální typ lze využít i paralelní kontakty. Jako citlivá vrstva se pro kapacitní senzory využívají polymery. Kapacitní senzory se hojně využívají pro detekci vlhkosti [14]. Díky faktu, že polyamid má relativní permitivitu přibližně 3–6 a voda 78,5, je při adsorpci H₂O detekovatelná změna kapacity [15].

1.4.3 ChemFET

ChemFET vychází z konceptu polem řízeného transistoru s izolovaným hradlem (IGFET) [16]. Kovová řídicí elektroda je nahrazena chemicky citlivým, avšak elektricky vodivým materiálem. Iontově senzitivní polem řízený tranzistor (ISFET) je zařízení, které se od chemFETu liší tím, že je schopen detekovat jen částice s nábojem, ionty (proto Ion Sensitive FET) [17]. Polem řízený transistor s hradlem vybaveným vrstvou pro detekci

enzymů a biochemikálií se nazývá ENFET [5]. Jak ISFET, tak ENFET patří do rodiny chemFETů. ChemFETy lze řadit mezi potenciometrické senzory. K měření potenciálu jsou třeba dvě elektrody, indikační a referenční. Jako referenční bod lze však využít Si substrát. V porovnání s chemorezistory jsou chemFETy komplikovanější [18]. ChemFET se od FETu liší použitím vzácných kovů na kontakty pro chemickou inertnost [19], aby neovlivňovaly výsledky měření.

Vodivost kanálu je řízena potenciálem na řídicí elektrodě. Tato chemicky citlivá elektroda v závislosti na přítomnosti cílového plynu mění svojí výstupní práci elektronu. A jelikož prahové napětí je dáno rozdílem výstupních prací elektronů z Si a citlivého materiálu, mění se proud vodivým kanálem [19].



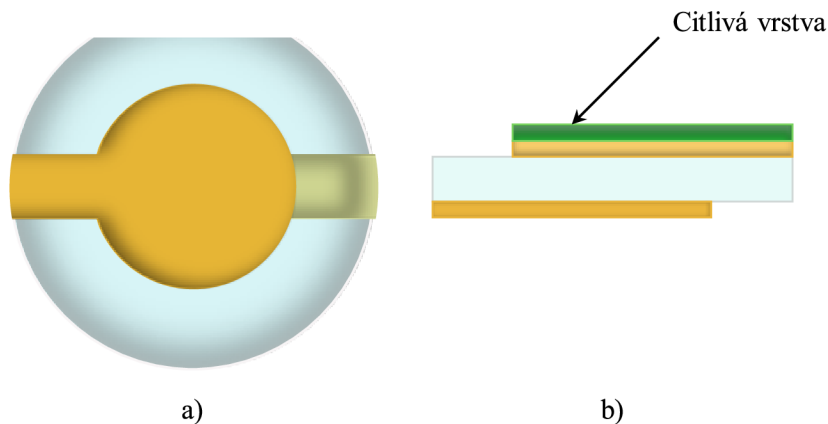
Obrázek 1.2 Struktura chemFETu [16]

Na obrázku 1.2 je vyobrazen koncept jednoho z prvních chemFET senzorů. Citlivá vrstva je tvořena z Pd, jako izolátor může být použita vrstva SiO_2 . Substrát senzoru je z Si dotovaného třímocným prvkem, drain a source jsou z Si dotovaného pětímocným prvkem. Vztah mezi měřitelnou změnou proudu a koncentrací H_2 je logaritmický [20].

1.4.4 Gravimetrické senzory

Těž označovány jako hmotnostní senzory. Jedná se o zařízení, jejichž princip je založen na změnách hmotnosti povrchu při interakcích s plyny. Senzory mohou být založeny na piezoelektrickém jevu, kdy je na strukturu nanášena chemicky citlivá vrstva. Detekce je založena na změnách frekvence oscilátoru, při změně hmotnosti – adsorpce plynu na citlivý povrch. Jako piezoelektrický materiál se využívá křemen, poté se hovoří o QCM senzorech [16]. K funkci je třeba rezonátor rozkmitat na vlastní kmitočet vnějším

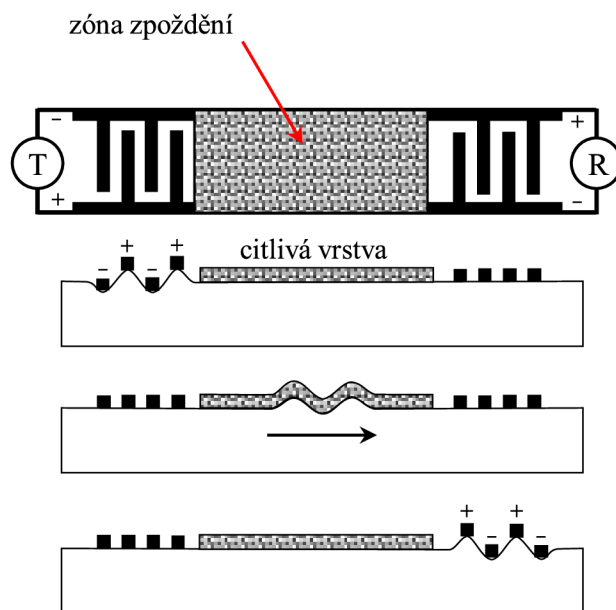
střídavým napětím. Protože je třeba opatřit kontakty chemicky citlivou vrstvou, klesne rezonanční kmitočet. Při adsorpci cílového plynu na citlivou vrstvu dále klesne rezonanční kmitočet.



Obrázek 1.3 QCM senzor a) pohled shora, b) pohled z boku. Žlutě vyobrazeny zlaté elektrody, světle modře křemen, zeleně chemicky citlivá vrstva [16]

Na obrázku 1.3 je znázorněn QCM senzor s chemicky citlivou vrstvou. Rezonanční frekvence takového senzoru je dána převážně tloušťkou krystalu. Jak již bylo zmíněno, i materiály kontaktů a citlivé vrstvy také definují rezonanční kmitočet [16].

V následujícím odstavci je uveden další z gravimetrických senzorů – senzor s povrchovou akustickou vlnou SAW. Tento typ senzorů obsahuje dva piezoelektrické měniče. První akustickou vlnu generuje a druhý naopak přijímá. Oba dva měniče mají stejnou konstrukci. Sestávají se z piezoelektrického krystalu, na němž jsou elektrody s interdigitální strukturou. Při napájení střídavým napětím vznikne periodicky se měnící elektrické pole, které má za následek mechanickou deformaci povrchu substrátu. Po opuštění prvního měniče postupuje povrchová akustická vlna přes zónu zpoždění a následně je zpět převedena na elektrický signál pomocí druhého měniče [13]. To ilustruje i obrázek 1.4. Zóna zpoždění je tvořena chemicky citlivou vrstvou. Při adsorpci cílového plynu může dojít ke zmenšení rychlosti povrchové vlny a změně amplitudy vlny. Při změnách rychlosti vlny dojde i ke změnám frekvence elektrického signálu z druhého měniče [21].



Obrázek 1.4 Konstrukce a princip šíření akustické vlny SAW detektoru [16]

2. GRAFEN

2.1 Úvod

V roce 1924 byla Bernalem [22] popsána krystalografická struktura grafitu. Popsal tedy i vrstvou povahu grafitu. V roce 1947 Wallace prozkoumal elektrické vlastnosti grafitu [23]. V roce 2004 se skupině vědců Novoselovi a Geimovi povedlo poprvé izolovat monovrstvu grafenu [24]. Jednalo se o mechanickou exfoliaci. Touto metodou byli schopni získat grafen s malým počtem vrstev s velikostí až 10 μm . Vrstvu z grafitu odlepovali pomocí lepicí pásky. Poté grafen přenesli na substrát SiO_2 a následně díky optické interakci grafenu se substrátem byli schopni určit počet vrstev grafenu. Takto získanou vrstvou dále použili jako kanál FET tranzistoru k studování elektrických vlastností grafenu [24].

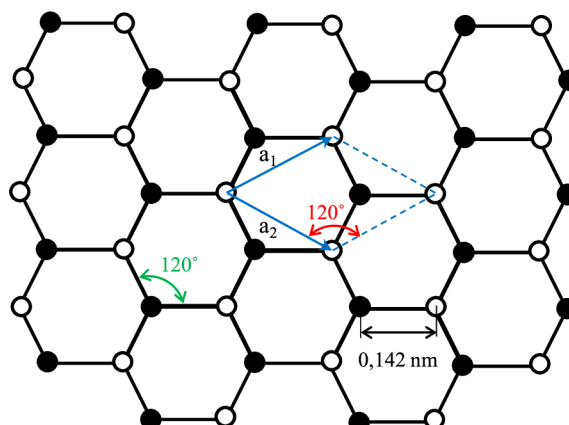
Grafen vyniká elektrickými, ale i mechanickými a optickými vlastnostmi. Pohyblivost nosičů náboje v grafenu je rovna $\mu \approx 200\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ při pokojové teplotě s hustotou nosičů až 10^{12} cm^{-2} [25], nicméně grafen na SiO_2 substrátech, resp. jeho nosiče mohou dosahovat maximální pohyblivosti $\mu = 40\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [26]. Tepelná vodivost grafenu je až $4000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [27]. Grafen má velký Youngův modul pružnosti $\approx 2,4\text{ TPa}$ [28].

2.2 Vlastnosti

2.2.1 Krystalová struktura

Grafit je stejně jako grafen jedním z alotropů C. Grafit je tvořen monovrstvami grafenu. Monovrstvou je myšlena vrstva s pouze dvěma rozměry, třetí, tloušťka, se nebere v potaz, jedná se o rozměr atomu. Grafit je soudržný díky slabým van der Waalsovým silám, proto píšeme-li grafitovou tužkou, dochází k narušení těchto sil, a vrstvy grafitu se sloupávají a ulpívají na papíře. Kovalentní vazby mezi atomy uhlíku však slabé nejsou.

Krystalová struktura grafenu se podobá plástvím od včel. Je tvořena šestiúhelníky. Atom C má celkem 6 elektronů, z toho 4 jsou valenční. Každý z atomů uhlíku je vázán k dalším třem atomům. Mezi vazbami je svírán úhel 120° . Délka vazby je $0,142\text{ nm}$ [29]. Na obrázku 2.1 je tato struktura vyobrazena. Aby bylo možné pracovat s touto strukturou, je nutné určit elementární buňku. V trojrozměrných strukturách je elementární buňkou rovnoběžnostěn, v nejjednodušší podobě poté krychle. Jelikož grafen je dvourozměrná struktura, je nutné najít elementární buňku ve formě rovnoběžníku. Šestiúhelník však rovnoběžníkem není. Grafen je totiž tvořen dvěma podmřížkami. Mřížku lze získat posouváním rovnoběžníku po jeho prodloužených stranách. Na obrázku 2.1 je modře naznačena elementární buňka první podmřížky. Mřížková konstanta $a_1 = a_2 = a$ vychází z geometrie struktury, číselně je rovna $a = 0,246\text{ nm}$ [30]. Bíle jsou vyobrazeny atomy jedné podmřížky a černě druhé.



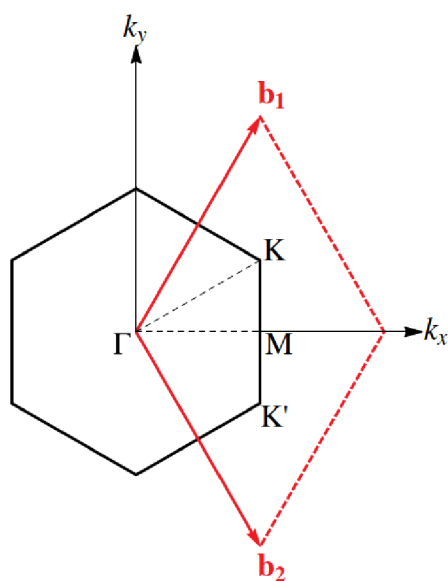
Obrázek 2.1 Ideální krystalová struktura grafenu. Adaptováno z [29]

Vnitřní dva elektrony se žádných vazeb neúčastní. Ostatní se však vazeb účastní. V základním stavu, kdy se C neúčastní žádné vazby, má dle pravidel pro obsazování elektronů v orbitalu $2s$ dva elektrony, v orbitalu $2p_x$ jeden elektron a taktéž v orbitalu $2p_y$ (orbital $1s$ není brán v potaz, kvůli jeho inertnosti k vazbám). V grafenu i jiných sloučeninách dochází k tzv. hybridizaci orbitalů. Díky kovalentním vazbám mezi atomy uhlíku dochází ke změně orbitalů. Grafen je hybridizován do orbitalu sp^2 . Hybridizované orbitály tvoří silné σ vazby, které jsou příčinnou kovalentních vazeb mezi atomy C, zatímco nehybridizované orbitály $2p_z$, které jsou kolmé k 2D struktuře grafenu, tvoří π vazby. V rovnováze jsou $2p_z$ orbitály zaplněny z poloviny. Vazby σ stojí za pevností grafenu a nepřispívají k vodivosti, zatímco vazby π ano [31]. Kovalentní vazby tedy tvoří orbitály $2s$, $2p_x$ a $2p_y$. Orbital $2p_z$ v grafitu způsobuje van der Waalsovou přitažlivost.

2.2.2 Pásová struktura

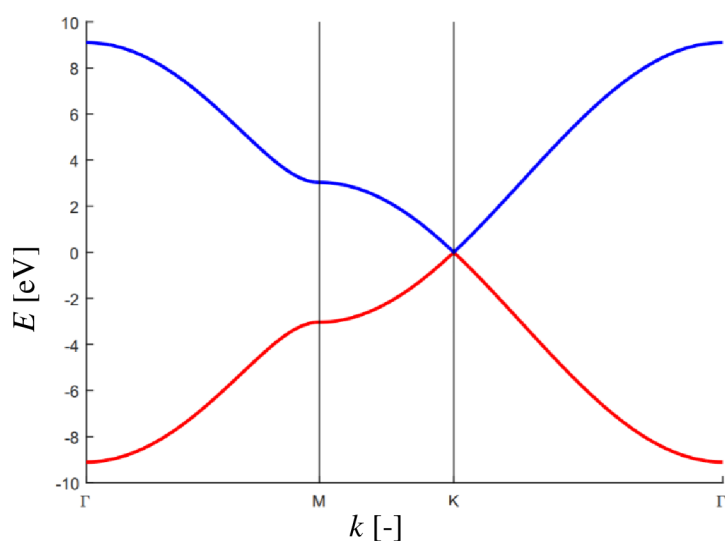
K popsání pásové struktury krystalů se používá reciproká mřížka krystalu, ze které se následně odvodí první Brillouinova zóna.

Na obrázku 2.2 je znázorněna reciproká mříž grafenu. První Brillouinova zóna je základní buňkou reciproké mříže, nazývá se Wigner-Seitzova buňka. Brillouinova zóna se zavádí v krystalech, protože vlnové funkce elektronů jsou periodické stejně jako krystal – grafen, a stačí se omezit na výpočty v této zóně [32]. Na obrázku jsou také zobrazeny významné body mříže pro studium pásové struktury. Jsou jimi body Γ (uprostřed Brillouinovy zóny), M a body K a K' , které jsou v rozích zóny, též nazývané Dirakovy body. Valenční a vodivostní pásy se dotýkají právě v bodech K a K' .

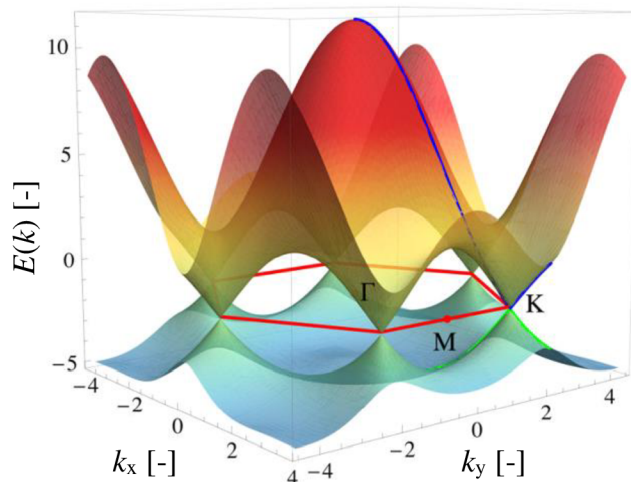


Obrázek 2.2 Reciproká mřížka (červeně) s vektory mříže b_1 a b_2 , šestiúhelník vyjadřuje první Brillouinovu zónu [29]

Na obrázku 2.3 vidíme dovolené energie v závislosti na vlnovém vektoru v reciproké mřížce. Červená křivka reprezentuje π (valenční) pás, zatímco modrá křivka reprezentuje π^* (vodivostní) pás. V okolí bodu K se chová funkce lineárně, lze ji tu nahradit tzv. Dirakovou aproximací. Fermiho hladina se nachází právě v místě dotyku pásu. V bodech K a K' tedy není zakázaný pás, hovoříme o polovodiči či polokovu bez zakázaného pásu. Zakázaný pás v těchto bodech však lze pozorovat u grafenu získaného epitaxi na SiC substrátu [30].

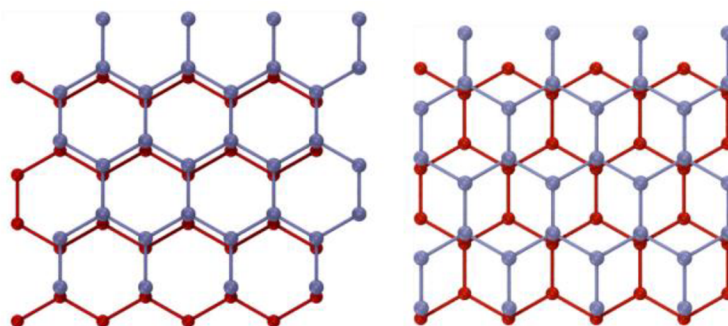


Obrázek 2.3 Diagram pásové struktury grafenu, k je vlnový vektor [33]



Obrázek 2.4 3D model pásové struktury, závislost energie na prostoru popsaném vektory k , červenými čarami je zvýrazněna první Brillouinova zóna [29]

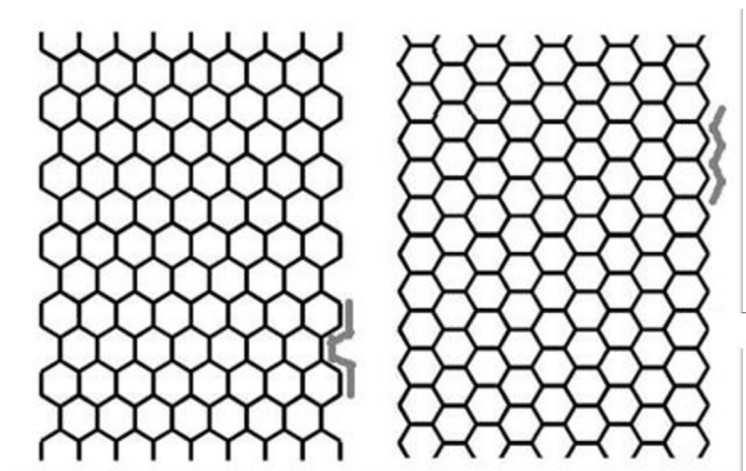
Rozložení dovolených energií na obrázku 2.4 je získáno pomocí těsnovazební aproximace. Pásová struktura však závisí i na počtu vrstev grafenu. Přičemž závisí na geometrii a vzájemné orientaci vrstev.



Obrázek 2.5 Geometrie vícevrstvého grafenu, vlevo jsou všechny atomy druhé vrstvy přesně nad atomy první vrstvy, vpravo je část atomů druhé vrstvy nad středem šestiúhelníku první vrstvy [29]

V případě dvouvrstvého grafenu s geometrií z obrázku 2.5 vpravo zaniká v blízkosti Dirakových bodů lineární závislost a místo toho se objevuje závislost parabolická. Bylo zjištěno, že s touto geometrií, jedná-li se o vícevrstvý grafen, kde počet vrstev je liché

číslo, bude mít pásová struktura lineární závislost [29]. Vrstva grafenu se také může složit či přeložit přes sebe s náhodným vzájemným úhlem mezi výslednými vrstvami.



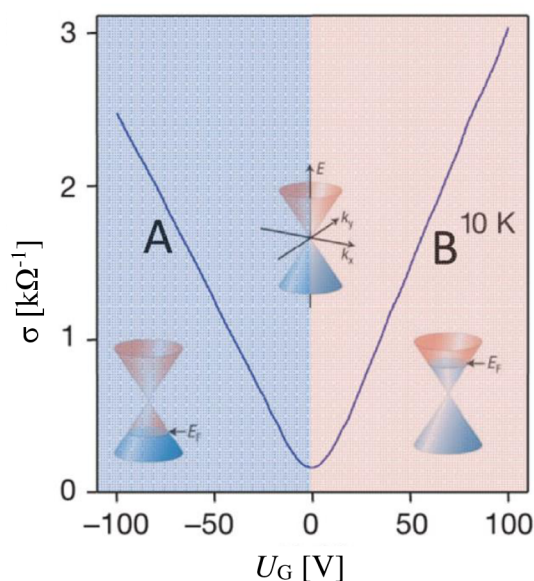
Obrázek 2.6 Morfologie kraje grafenu, armchair (vlevo), zigzag (vpravo) [29]

Struktura grafenu na jeho krajích ovlivňuje jeho elektrické vlastnosti. Kraje grafenu se objevují ve dvou konfiguracích. Jedná se o konfiguraci armchair a zigzag z obrázku 2.6. Vyskytuje se však i struktura vzniklá kombinací obou zmíněných. Atomy v zigzag konfiguraci jsou více reaktivní, protože mají na kraji nevykompenzované elektrony. Energeticky jsou však stabilnější kraje v konfiguraci zigzag.

2.2.3 Elektrické vlastnosti

V grafenu se díky lineární závislosti energie v okolí Dirakových bodů K a K' elektrony pohybují jako nehmotné částice. Grafen je prvním známým materiálem s nosiči náboje, které se chovají jako Dirakovy fermiony. Fermiho rychlost, kterou se pohybují nosiče náboje v grafenu, je zhruba 300× menší než rychlost světla [29].

Fermiho hladina čistého grafenu splývá s Dirakovými body. Měnit tuto hladinu lze například přiložením vnějšího napětí na tranzistor s hradlem tvořeným z grafenu. Závislost vodivosti na přiloženém napětí je na obrázku 2.7. Při záporném napětí (modrá zóna) vodivost klesá při zvětšování napětí, pásový diagram ukazuje děrovou vodivost. Naopak při kladném napětí (červená zóna) vodivost roste při zvyšování napětí a pásový diagram nyní reprezentuje elektronovou vodivost [34].



Obrázek 2.7 Závislost vodivosti grafenu na přiloženém napětí [34]

Ovlivňovat polohu Fermiho hladiny lze však i jiným způsobem. Je tím myšleno dopování molekulami. Při interkalačním dopování se dopant umístí mezi dvě vrstvy grafenu. Dopovat lze i adsorpcí molekul na povrchu grafenu [34]. To je podstatou senzorů plynu z grafenu.

2.3 Ostatní alotropy uhlíku

2.3.1 Diamant

Diamant spolu s grafitem jsou dva přírodní krystalické alotropy C. Jsou to rovněž dva alotropy, které byly poznány lidstvem nejdříve. Diamant je velmi dobrý vodič tepla. Díky hybridizaci vazeb do sp_3 orbitalu, vyniká fyzikálními vlastnostmi. V Mohsově stupnici tvrdosti mu patří desáté místo, které dokazuje jeho tvrdost [35]. Každý valenční elektron atomu C tedy tvoří vazbu se čtyřmi dalšími atomy. Atomy C jsou v diamantu vázány do plošně centrované kubické mřížky.

2.3.2 Grafit

Grafit je tvořen vrstvami grafenu. Atomy C v grafenu, jak již bylo zmíněno, tvoří kovalentní vazby s dalšími třemi atomy. Grafit je velmi dobrým tepelným, ale i elektrickým vodičem [36]. Díky slabým van der Waalsovým silám, které vážou jednotlivé vrstvy k sobě, je grafit používán jako lubrikant (grafitová vazelína). Hojně se využívá v motorech jako kartáč komutátorů [35].

2.3.3 Uhlíkové nanotrubičky

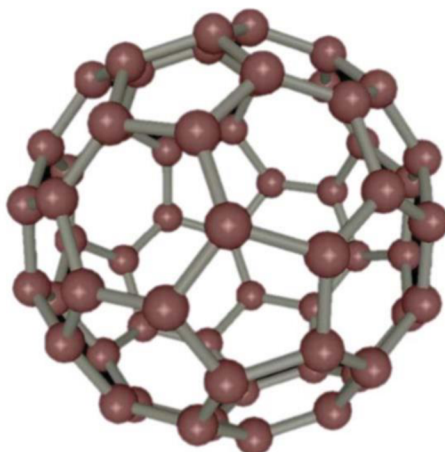
Uhlíková nanotrubička (CNT) se dá představit jako srolovaný grafen (obrázek 2.8). Takto vzniklá struktura je považována za jednodimenzionální. Nanotrubičky byly objeveny v roce 1991 [37]. Průměr jednotěných trubic se pohybuje v nižších řádech jednotek nanometrů, zatímco délka těchto trubic může přesáhnout jednotky milimetrů.



Obrázek 2.8 Krystalografická struktura uhlíkové jednotěné nanotrubičky [38]

2.3.4 Fullereny

V roce 1985 byl objeven první syntetický alotrop uhlíku – buckminsterfulleren (C_{60}) [37]. Tento alotrop svojí krystalografickou strukturou připomíná fotbalový míč (obrázek 2.9). Je tvořen 12 pětiúhelníky a 20 šestiúhelníky [37]. Sférické fullereny jsou považovány za kvazi – 0D objekty.



Obrázek 2.9 Krystalografická struktura fullerenu C_{60} [39]

2.4 Využití

Grafen by se v budoucnosti mohl využívat v optoelektronice. Jeho optické vlastnosti a elektrická vodivost ho předurčují pro použití v zobrazovací technice. Například v dotykových displejích vyniká malou rezistivitou a vysokou světelnou propustností (97,7 % u monovrstvy grafenu) [40]. Průmyslově se grafen a jeho deriváty využívají jako aditiva pro zvýšení vodivosti lithiových akumulátorů či jako aditiva v antikoročních nátěrech [41].

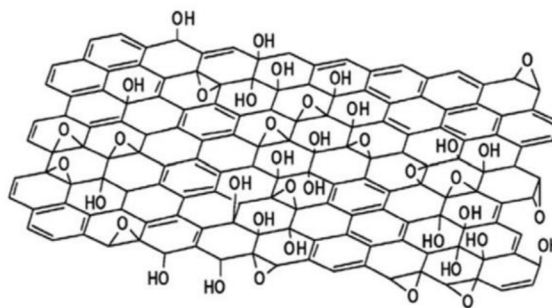
Kvůli faktu, že čistý grafen nemá zakázaný pás, nelze vypnout tranzistor z grafenu. Proto se bez dalších úprav nehodí do logických obvodů. Ovlivnit pásovou strukturu lze však několika způsoby [42]. Například grafen získaný epitaxi na SiC substrátu, umožňuje docílit šířku zakázaného pásu až 0,26 eV s mezním kmitočtem 100 GHz [43]. Nicméně technologie skýtá mnoho problémů a v nadcházejících letech se pravděpodobně bude stále používat dospělá křemíková technologie.

Díky tomu, že grafen mění svoji vodivost při adsorpci určitých substancí, lze tyto substance detekovat nebo dokonce kvantifikovat. Fakt, že tranzistorem tvořeným z grafenu, respektive jeho kanálem teče nějaký malý proud stále bez ohledu na přiloženém hradlovém napětí, nám při detekci plynů, popřípadě biomolekul, nevadí. Adsorpcí plynu dojde k posunutí Fermiho hladiny, změně hustoty nosičů a nakonec ke změně rezistivity kanálu.

3. GRAFEN, GRAFEN OXID, REDUKOVANÝ GRAFEN OXID

V předcházející kapitole byl popsán čistý grafen bez žádných vad (pristine graphene). Grafen oxid (GO) je modifikovanou verzí grafenu. Jak již název napovídá, obsahuje oxidové skupiny. Rovněž obsahuje hydroxylové, epoxidové, karboxylové a jiné skupiny. Oproti grafenu, který obsahuje jen atomy C, je GO bohatý kromě C také na H a O [44]. Na obrázku 3.1 je vyobrazena chemická struktura GO. Jedná se o Lerf-Klinowskeho model. Díky zmíněným skupinám se v GO mohou vyskytovat defekty struktury, nečistoty, které mohou ovlivnit elektrické ale i jiné vlastnosti GO [44].

Nejčastěji se GO získává modifikovanou Hummerovou metodou, kdy grafit oxiduje v přítomnosti roztoku H_2SO_4 , NaNO_3 a KMnO_4 [45; 46]. Po procesu [47] oxidace a sušení je grafit oxid rozmíchán v H_2O a působením ultrazvuku vzniknou vrstvy GO.



Obrázek 3.1 Chemická struktura GO [46]

Dalším derivátem grafenu je redukovaný grafen oxid (rGO), který se získává redukcí GO. Může se jednat o chemickou, termální či elektrochemickou redukcí. Cílem redukce je co nejvíc minimalizovat oxidové skupiny. Kvalita rGO tedy závisí na míře oxidace a poměru C/O [44]. Při chemické redukcí je do roztoku GO v H_2O přidán N_2H_4 a zahřát na teplotu $90\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin. Filtrací či působením odstředivé síly je GO oddělen od H_2O a N_2H_4 , poté očištěn H_2O a CH_3OH a vysušen při $50\text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu. Při termální redukcí se prášek GO žihá při vysokých teplotách a dochází tak k odstranění funkčních skupin a opravě defektů struktury. Kvalita rGO závisí na teplotě žihání, času, tlaku v peci, ale i na použité atmosféře v peci [48]. Elektrochemická redukce je založena na elektroforéze. Dvě Cu desky jsou použity jako elektrody. Elektrolytem je suspenze s GO. Mezi obě Cu desky je přiloženo napětí. To má za následek depozici GO na jednu z desek (anodu). Poté se změní orientace přiloženého napětí, které způsobí elektrochemickou redukcí GO na rGO [47].

4. VÝROBA GRAFENU

4.1 Mechanická exfoliace

Touto metodou byl grafen poprvé izolován [24]. Pro oddělení jedné vrstvy grafenu z grafitu je třeba vyvinout sílu $300 \text{ nN} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ [49]. Tato síla je nutná pro překonání slabých van der Waalsových sil. Exfoliaci můžeme provádět lepicí páskou tak, jak se podařilo Novoselovi a Geimovi, ultrazvukovým působením nebo elektrickým polem. Vrstvy získané mechanickou exfoliací lze charakterizovat optickou mikroskopií [24], AFM mikroskopií nebo Ramanovou spektroskopií.

Po nalepení lepicí pásky na grafit a jejím strhnutí na pásce zůstane několik vrstev grafenu. Po opakovaném odlepování vrstev z pásky se páska ponoří do $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Přitom dojde k odlepení vrstvy grafenu od pásky a vrstva grafenu pak ulpí na vhodném substrátu např. Si/SiO_2 [45]. Takto vzniklá vrstva je dost nesourodá a obsahuje místa s různým počtem vrstev. Lze se vyhnout mokrému procesu a již dostatečně tenkou vrstvu grafenu otisknout na Si/SiO_2 wafer. Na vrstvě grafenu mohou ulpívat residua lepicí pásky. Tato metoda se komerčně neprosadila [49]. Místo lepicí pásky se v dnešní době používají materiály jako PDMS a PMMA [50].

4.2 Oxidační exfoliace rozpouštědlem s následnou redukcí

Vstupní surovinou je grafit. Aby bylo možné oddělit vrstvy grafenu od sebe, je při této metodě využito oxidace grafitu. Oxidací grafitu se oddálí vrstvy v grafitu na vzdálenost $0,625 \text{ nm}$ [44] nebo vyšší. Oddálení vrstev je způsobeno zakomponováním grafitových interkalačních sloučenin. Oddálení vrstev má za následek zmenšení van der Waalsových přitažlivých sil. Proto je v dalším kroku možné ve vhodném rozpouštědle s působením ultrazvuku exfoliovat vrstvy GO. Oproti grafenu je GO hydrofilní a lze ho tedy dispergovat například v H_2O [44]. Na obrázku 3.1 jsou vidět nefunkční sp_2 vazby způsobené přítomností oxidových a hydroxylových skupin. Tyto skupiny se odstraní redukcí. Nejpoužívanější procesy redukce jsou chemické, teplotní a elektrochemické. Redukcí však nejde docílit absolutně čistého grafenu [47]. Čím větší poměr C/O, tím kvalitnější rGO. K chemické redukci se běžně používá N_2H_4 , kvůli jeho toxicitě se však používají i ekologičtější substance. Tato metoda je velmi používaná komerčně.

4.3 Exfoliace v kapaln  fázi

Při exfoliaci v kapaln  fázi (LPE) je grafit nejprve dispergován ve vhodn m rozpouštědle, exfoliov n a n sledn  vhodn  upraven, aby byla zajištěna požadovan  kvalita. Při této metodě neni využit proces oxidace. Neni tedy poruřena krystalografick  struktura. Pro exfoliaci se pouřiv  působeni ultrazvuku. Metoda LPE nevyřaduje vakuum či zvyřenou teplotu.

Fyzik lni nebo chemick  změny při působeni ultrazvuku jsou způsobeny kavitac i. Ultrazvukov  vlna rozkmitává periodicky molekuly a řiři se kapaln m prostředim. Jak se vlna propaguje kapalinou, tak způsobuje změny v koncentracich molekul. V oblastech nizk  koncentrace se tvoři bubliny, kter  při implozi způsobu r zov  vlny. Tyto vlny poté vyviji na  stice grafitu přičnou, ale i smykovou silu. Právě smykov  sila je esenci lni pro usp řnou exfoliaci [51].

4.4 Chemick  depozice z plynn  fáze

Chemick  depozice z plynn  fáze (CVD) je metoda, při které nedochází k dekonstrukci grafitu (top-down), ale naopak vrstva grafenu je deponována (bottom-up). Při této metodě jsou díky dekompozici uhlovodikov ch plynů (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2) vytvářeny vrstvy grafenu na kovových katalyzátorech (Ni, Pd, Ru, Ir, Cu) [49]. Kovov  katalyzátory jsou ohřiv ny na vysok  teploty, a kdyř uhlovodikov  plyn doraz  k povrchu katalyzátoru, tak dojde k jeho rozlořeni na atom C a H. Atomy C poté díky koncentračním spádu difunduji dovnitř katalyzátoru a kdyř dojde k přesyceni uvnitř kovového katalyzátoru, tak se začne vytvářet vrstva grafenu na povrchu [44].

Nevýhodou této metody je přítomnost residu  z katalyzátoru a náročnost přenosu grafenov  vrstvy na požadovan  substrát. Dalři nevýhodou jsou vřsledn  vlastnosti grafenu. Pohyblivost nosi u náboje CVD grafenu je ař desetkrát menři neř toho ziskan ho mechanickou exfoliací [52]. Nicméně, tato metoda je schopna produkovat velké plochy grafenu.

4.5 Epitaxní růst na SiC

Tato metoda vyuřiv  dekompozici SiC při zvyřen ch teplotách ($1200\text{ }^\circ\text{C}$ – $1600\text{ }^\circ\text{C}$) a vysok m v kuu (1 kPa [49]). Kvůli vysok  teplotě dojde k vypařeni Si a atomy C poté vytvoři křzenou strukturu grafenu. Nevýhodou této metody je cena samotných SiC waferů, dalři nevýhodou této metody je potřebn  teplota, kter  zvyřuje energetickou náročnost procesu a zt řuje konstrukci zařizeni. Vřhodou je, ře neni třeba přen řet grafen na jin  substrát. Jako ochrann  atmosféra se pouřiv  Ar [53].

5. CHARAKTERIZACE GRAFENU

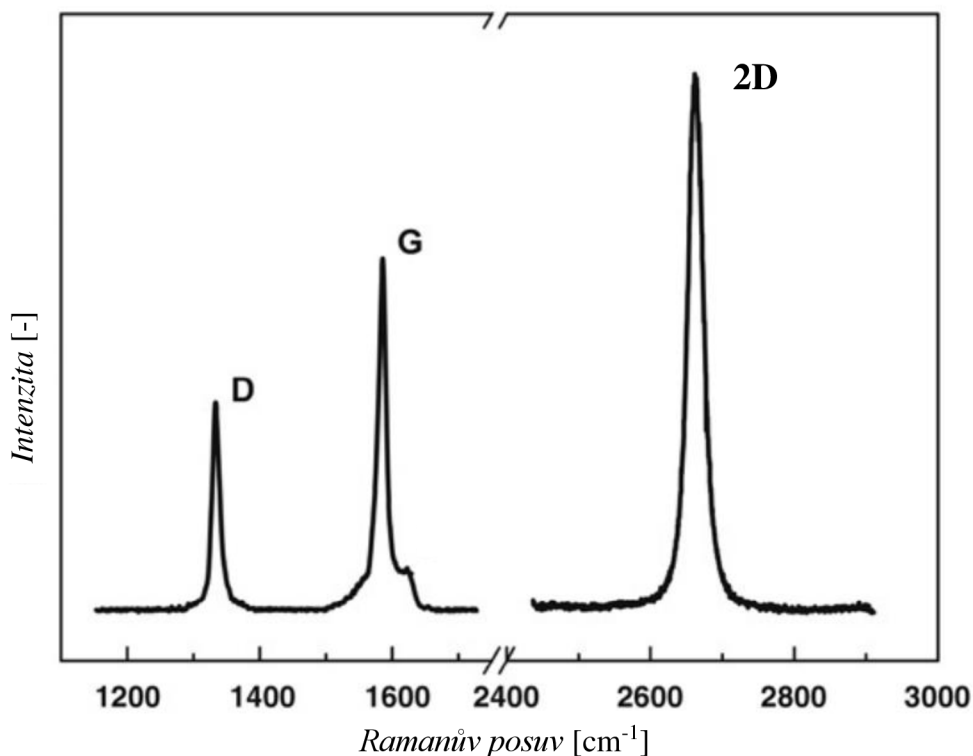
Po výrobě grafenu je třeba zjistit jeho vlastnosti. Při charakterizaci se zjišťuje krystalografická povaha, hledají se její defekty, a především se kvantifikuje počet vrstev grafenu.

5.1 Ramanova spektroskopie

Tato metoda spočívá v interakci fotonů monochromatického svazku záření s atomy a molekulami vzorku. Jedná se optickou nedestruktivní analytickou metodu. Záření se může ve vzorku absorbovat, přenést přes vzorek nebo se může rozptýlit. Nedojde-li k výměně energie mezi fotony záření a částic vzorku, hovoříme o Rayleighově rozptylu, naopak dojde-li k výměně, hovoříme o Ramanově rozptylu. U Ramanova rozptylu je pozorována změna vlnové délky rozptýleného záření.

Ramanova spektroskopie je schopna zjistit přítomnost funkční skupin (oxidové, hydroxylové), odlišnosti mřížky, počet vrstev apod. Při analýze grafenu vycházíme z Ramanova spektra. Je to závislost intenzity záření na Ramanově posuvu. V tomto spektru lze nalézt tři význačné spektrální čáry. Spektrální čára D ($1320\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) charakterizuje vady sp^2 vazeb, je způsobena převážně defekty na okrajích grafenových zrn [31]. Spektrální čára G ($1580\text{ cm}^{-1} - 1605\text{ cm}^{-1}$) je způsobena vibracemi atomů C [45]. Spektrální čára 2D ($2640\text{ cm}^{-1} - 2680\text{ cm}^{-1}$) [54] je způsobena Ramanovým rozptylem druhého řádu [55]. Z poměru intenzit I_D/I_G lze určit nepravidelnost krystalové mřížky, zatímco z poměru intenzit I_{2D}/I_G lze určit počet vrstev grafenu. S rostoucím počtem vrstev úměrně roste intenzita spektrální čáry G. Celkový poměr I_{2D}/I_G klesá s rostoucím počtem vrstev grafenu [55]. Ramanovo spektrum reaguje i na dopování. Čára G se posouvá doprava při elektronové i děrové dotaci. Poloha 2D čáry se však dá využít pro rozeznání děrové a elektronové dotace [45].

Na obrázku 5.1 je znázorněné Ramanovo spektrum okrajů zrn grafenu. Spektrální čára D je přítomna kvůli neúplným sp^2 vazbám na krajích grafenových zrn.



Obrázek 5.1 Ramanovo spektrum okrajů grafenových zrn [56]

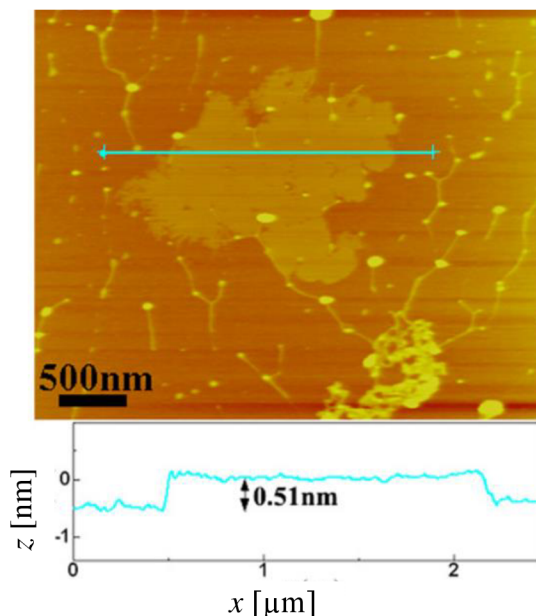
5.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) se řadí do mikroskopie s rastrující sondou. AFM je schopno analyzovat strukturu povrchu vzorku s atomovou přesností. Metoda využívá působení meziatomární síly mezi vzorkem a hrotem. Ostrý hrot je spojen s flexibilním nosníkem. Při přibližování hrotu k povrchu vzorku přitažlivá van der Waalsova síla ohýbá nosník k povrchu substrátu. Dojde-li ke kontaktu hrotu s povrchem vzorku, tak van der Waalsova odpudivá síla naopak ohne nosník od substrátu. Tyto pružné ohyby jsou měřeny soustavou laser-fotodetektor. Důležitými parametry AFM analýzy jsou např. tuhost nosníku, jeho rozměry, tvar a materiál nosníku a hrotu [57].

AFM může fungovat ve třech režimech. V kontaktním režimu je vnější silou přitlačen systém hrot-nosník k substrátu vzorku a sledují se změny prohnutí nosníku. Jelikož může dojít k deformaci hrotu, vybavují se AFM mikroskopy zpětnou vazbou, která mění vertikální polohu druhého konce nosníku tak, aby byla zaručena konstantní přitlačná síla. Poté se vyhodnocuje tato vertikální poloha. V bezkontaktním režimu, jak již název napovídá, nedochází ke kontaktu hrotu se vzorkem. V tomto režimu je celý nosník rozkmitán a vyhodnocují se změny amplitudy a frekvence kmitání nosníku. Posledním

režimem je pokleповý režim. Při tomto režimu je rovněž nosník rozkmitán, ale amplituda kmitů je tak velká, že krátkodobě dochází ke kontaktu mezi hrotem a vzorkem [57].

Výstupem je 3D model skenovaného vzorku, ze kterého lze určit tloušťku a drsnost vzorku. AFM je vhodné kombinovat s Ramanovou spektroskopií pro správné interpretace výsledků [45].

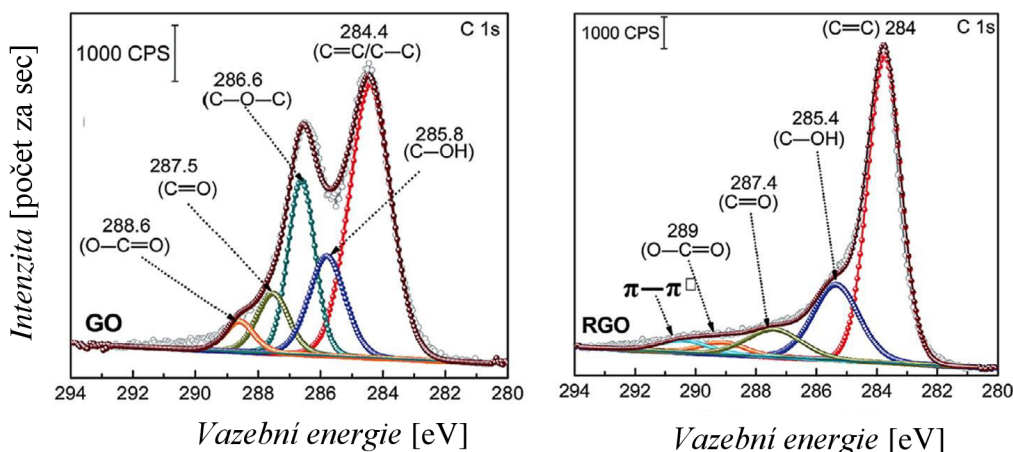


Obrázek 5.2 AFM obraz monovrstvy grafenu na slídovém substrátu (nahore), profil tloušťky (dole) [58]

5.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) se používá pro chemickou analýzu povrchu vzorku. Kromě H a He je schopna tato metoda rozeznat všechny prvky [59]. Analyzovaný vzorek je ozářen rentgenovým zářením o dostatečné energii. Protože je energie dopadajícího fotonu vyšší než vazební energie elektronu, dojde k emisi elektronu. Kinetická energie elektronu odpovídá rozdílu energie fotonu a vazební energie elektronu. Měří se kinetická energie emitovaných elektronů. Frekvence, resp. energie fotonu je známá. Rozdílem energie fotonu a naměřené kinetické energie získáme vazební energii elektronu, díky které identifikujeme atom [59].

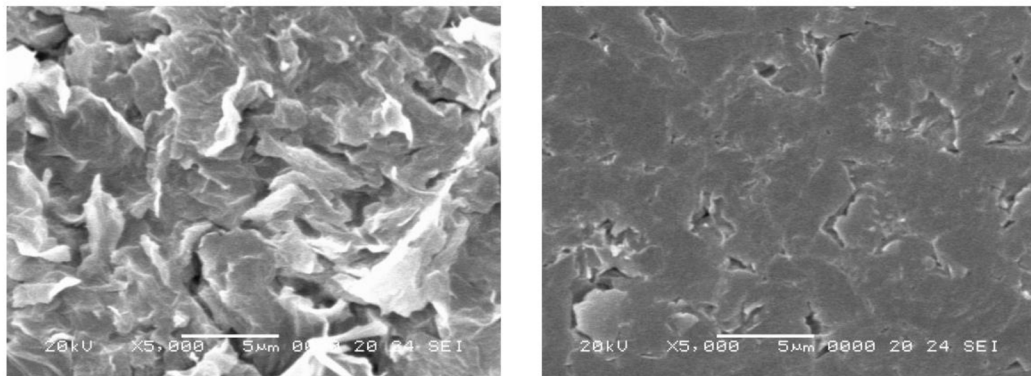
XPS se používá k určení poměrného množství C a funkčních skupin (oxidové, hydroxylové). Výstupem je XPS spektrum, což je závislost intenzity signálu na vazební energii. Na obrázku 5.3 vpravo je vidět redukce funkčních skupin původního GO vlevo.



Obrázek 5.3 XPS spektrum GO (vlevo) a rGO (vpravo) [60]

5.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) patří do rodiny elektronové mikroskopie. Elektronová mikroskopie je schopna většího rozlišení než mikroskopie optická [61]. SEM je nedestruktivní analyzační metoda pro analýzu povrchu vzorku. Při této mikroskopii se elektromagnetickou čočkou fokusovaný svazek urychlených elektronů o vysoké energii (0,5–40 keV) [60] zaměří na část analyzovaného vzorku. Paprsek skenuje povrch po rastru. Celý proces probíhá v evakuované komoře. Může nastat několik scénářů: elektron se absorbuje, elektron se odrazí, dojde k emisi sekundárního elektronu, vyzáří se rentgenové záření. Pro SEM jsou nejdůležitější sekundárně emitované elektrony. Tyto elektrony se využívají pro analýzu morfologie a topografie vzorku. Elektronové detektory shromažďují sekundární a odražené elektrony, ale i fotony vzniklého rentgenového záření. Analyzovaný vzorek by měl být elektricky vodivý, jinak by došlo k znehodnocení obrazu kvůli lokálnímu přebití. Nevodivé vzorky se například opatřují tenkou vrstvou Au, Pt nebo C [61]. Na obrázku 5.4 je SEM obraz GO a rGO.



Obrázek 5.4 SEM obraz GO (vlevo) a rGO (vpravo) [62]

5.5 Transmisní elektronová mikroskopie

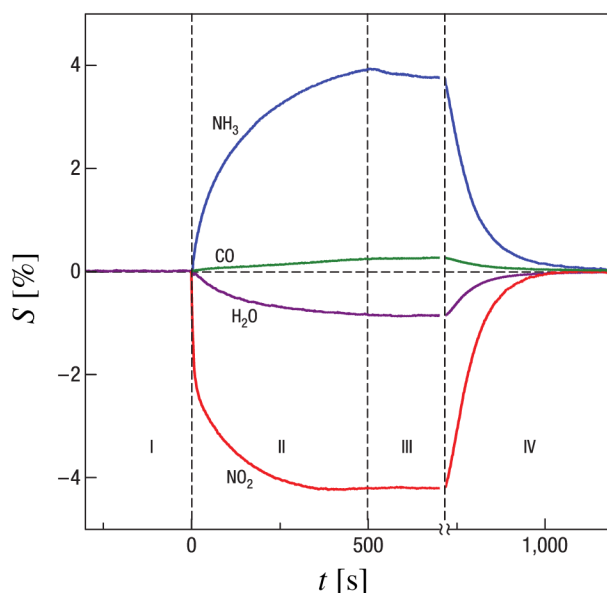
Při transmisní elektronové mikroskopii (TEM) je analyzován svazek elektronů, které projdou tenkým (<100 nm) [61] vzorkem. Oproti SEM dává TEM informace o vnitřní struktuře vzorku. TEM vyniká větším rozlišením a zvětšením oproti SEM. Principiálně je TEM podobná optické mikroskopii. Svazek urychlených elektronů je fokusován na vzorek. Elektrony, které projdou vzorkem, jsou projekčními čočkami fokusovány na detektor, který zpracuje obraz.

6. SENZORY NA BÁZI GRAFENU

6.1 Chemická vs fyzikální adsorpce

Grafen, jakožto 2D materiál, disponuje velkým poměrem plocha/objem. Teoretická specifická povrchová plocha grafenu je $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [63]. Každý atom grafenu je z podstaty vystaven analytu. Díky adsorpci plynu na grafenu se mění koncentrace nosičů náboje a mění se i odpor, respektive vodivost grafenové vrstvy. Adsorpce může být fyzikální nebo chemická (chemisorpce). Fyzikální adsorpce je způsobena van der Waalsovými přitažlivými silami mezi adsorbátem (plyn) a substrátem (grafen). Chemisorpce je způsobena vytvořením chemické vazby mezi adsorbátem a substrátem. Defekty ve struktuře grafenu hrají velkou roli při adsorpci plynu. Tyto defekty mohou způsobit silné chemické vazby (chemisorpci) a tím zlepšit citlivost senzoru na některé plyny. Zvýšit adsorpci lze i zavedením dopantu do grafenu. Zhang nahradil některé atomy C atomy Si a zjistil, že H_2S (sulfan) je schopen chemisorpce na modifikovaný Si-grafen. Pro měření plynů je však důležité zajistit co nejmenší čas zotavení senzoru, proto je nutné, aby adsorpční energie nebyla příliš vysoká. Uvedený grafen dopovaný Si není tedy vhodný pro senzory H_2S [29].

Schedin vytvořil grafenový senzor mechanickou exfoliací na zoxidovaný Si substrát. Au/Ti kontakty vytvořil elektronovou litografií (EBL). Měření prováděl pro plyny NO_2 , NH_3 , CO a H_2O .



Obrázek 6.1 Relativní změna rezistivity senzoru v závislosti na čase pro různé plyny v koncentraci 1 ppm [64]

Měření probíhalo v dusíkové atmosféře. Na obrázku 6.1 je vyobrazena závislost relativní rezistivity na čase pro zmíněné plyny. Kladné změny rezistivity (CO a NH_3) indikují elektronovou dotaci, pro záporné změny poté děrovou dotaci. Úsek I značí měření bez přítomnosti analytu ve vakuu. V úseku II dochází k vypuštění analytu do měřicí komory. Úsek III značí vyčerpání komory a úsek IV žíhání při $150\text{ }^\circ\text{C}$. V úseku I má nejstrmější nárůst (absolutní) rezistivity NO_2 . Po nasycení se prostor komory vyčerpá, ale je vidět, že rezistivita zůstala prakticky stejná. To potvrzuje silnou adsorpční energii mezi plynem a citlivou vrstvou. Nicméně při žíhání se rezistivita vrátila na svou počáteční hodnotu. Senzor je schopen měřit jednotlivé molekuly NO_2 adsorbované na jeho povrchu s pomocí statistické analýzy [64]. Nicméně Dan a kol. připsal takto velkou citlivost senzoru residuím po elektronové litografii, kde se běžně používá PMMA jako rezist. Měřením AFM zjistil, že kontaminovaná vrstva grafenu (po procesu EBL) je oproti vrstvě nekontaminované o 1 nm tlustší. Senzor s nekontaminovanou vrstvou měl mnohem nižší citlivost než senzor s kontaminovanou vrstvou [65]. Ačkoliv se záměrně pro silnější adsorpci zanášejí nečistoty, je nutné se vyvarovat kontaminaci nezáměrné.

Jelikož čistý grafen je schopný pouze slabé fyzikální adsorpce, zavádí se záměrně nečistoty do jeho struktury, které zajistí silnější chemisorpci. Grafen dotovaný Al má větší citlivost k CO , HF , NO_2 , N_2O oproti nedotovanému grafenu [66]. Dotací se charakter adsorpce změnil z fyzikální na chemickou. Grafen dotovaný Pd je citlivější oproti čistému grafenu na NO_2 , O_2 , NH_3 a CO . Pro měření H_2S je zase vhodný grafen dotovaný Pt. Dotací Pt se také zvětší citlivost na NO . Bylo také zjištěno, že grafen dotovaný Ga velmi zlepšuje adsorpci NO_2 [66].

Okolní vlhkost rovněž způsobuje elektrické změny v grafenu. Adsorbované molekuly vody způsobí nepřímé dotování grafenu a změnu jeho rezistivity [67].

Adsorbáty s otevřenými slupkami (open-shell) si mohou s grafenem vyměňovat elektrony, zatímco adsorbáty s uzavřenými slupkami (closed-shell) nikoliv. Přenosu náboje jsou schopné tedy jen adsorbáty s ne zcela zaplněnými slupkami. Adsorbáty s uzavřenými slupkami však také ovlivňují elektrické vlastnosti grafenu, a to nepřímo, například změnou rozložení nosičů náboje v grafenu, nebo ovlivněním existujících vazeb nečistot s grafenem. Příkladem senzoru využívající interakci s adsorbáty s uzavřenou slupkou je senzor H_2 s citlivou vrstvou z rGO [68].

Další mechanismus detekce plynů je založen na změně pohyblivosti nosičů náboje v grafenu v důsledku rozptylu těchto nosičů při adsorpci plynu na grafenovou citlivou vrstvou. Změna pohyblivosti nosičů náboje znamená změnu rezistivity grafenové vrstvy.

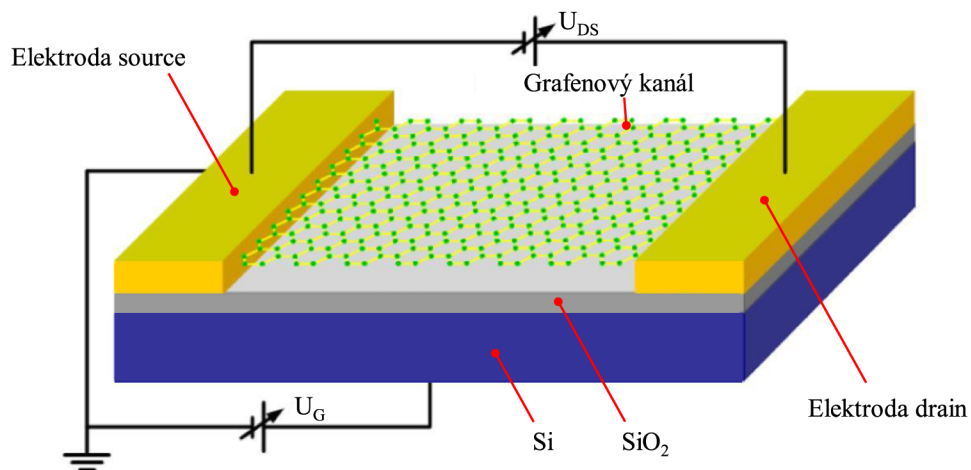
6.2 Chemirezistor

Citlivou vrstvou může být částečně redukovaný rGO, nebo jinak modifikovaný grafen, aby byla zaručena citlivost na požadovaný plyn. Elektrody jsou vyrobeny z drahých kovů (Au, Pd, Pt) [69]. Pro menší čas zotavení se chemirezistor může vybavit vyhřívacím prvkem, který urychlí desorpci silněji adsorbovaných plynů.

6.3 ChemFET

Adsorbovaný plyn může buď měnit potenciál hradla nebo přímo dopovat kanál, a tím měnit jeho vodivost. Na 6.2 je vyobrazený případ, kdy testovaný analyt přímo dotuje grafenový kanál a dochází ke změně rezistivity, což vede ke změně proudu kanálem. Elektrody drain a source jsou nejčastěji z kovů, které jsou inertní vůči prostředí, v němž se měří. Jako izolační vrstvu mezi hradlem a kanálem lze využít zoxidovanou vrstvu Si. Výhodou chemFETu oproti chemorezistoru je možnost řízení Fermiho hladiny hradlovým napětím.

Při klasickém mechanismu detekce se v závislosti na adsorpci plynu mění výsledný odpor senzoru. Bylo zjištěno, že i nízkofrekvenční šum může být ukazatelem při detekci plynů. Jednotlivé plyny mají odlišný dopad na šumové spektrum a rezistivitu senzoru. Takový senzor může být citlivý, ale i selektivní, a není třeba, aby byl tvořen polem senzorů, kde je každý dílčí senzor vytvořen pro konkrétní plyn. Grafen v tomto senzoru byl získán mechanickou exfoliací a neobsahuje tedy funkční skupiny [70].



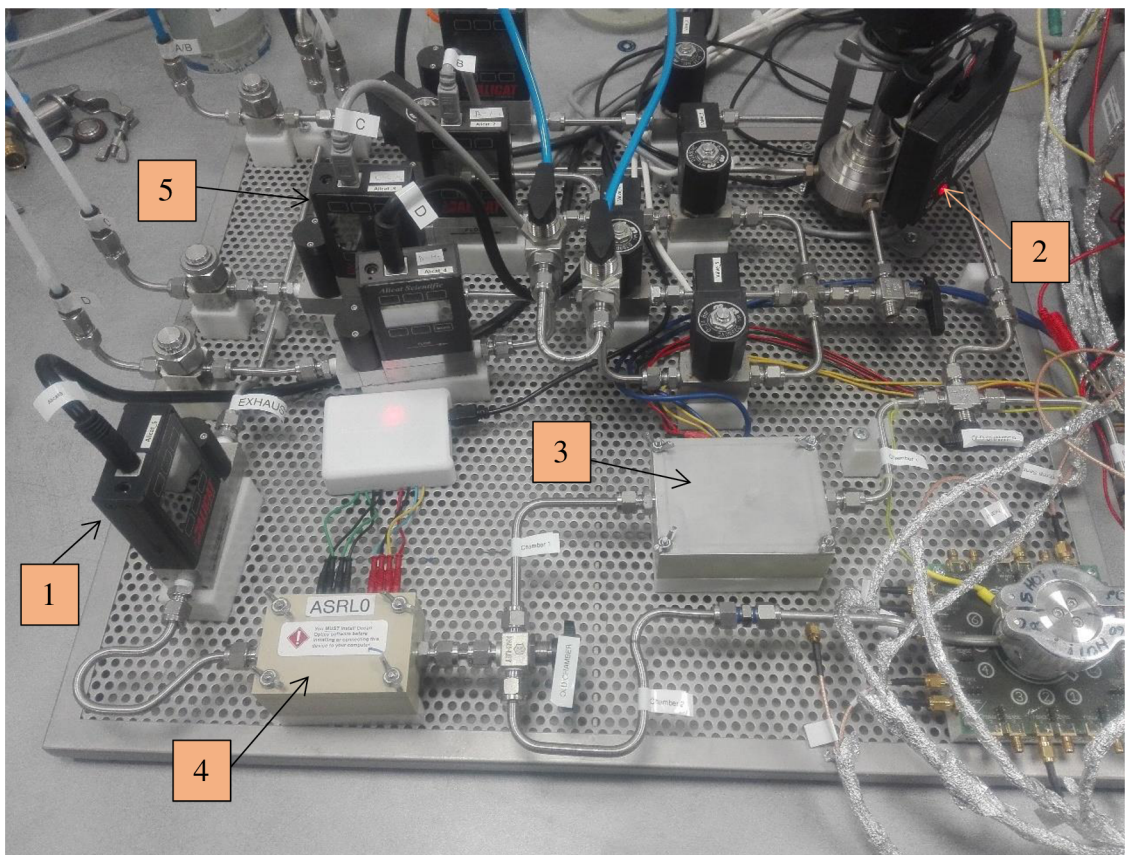
Obrázek 6.2 ChemFET s kanálem z grafenu [71]

7. PRAKTICKÁ ČÁST

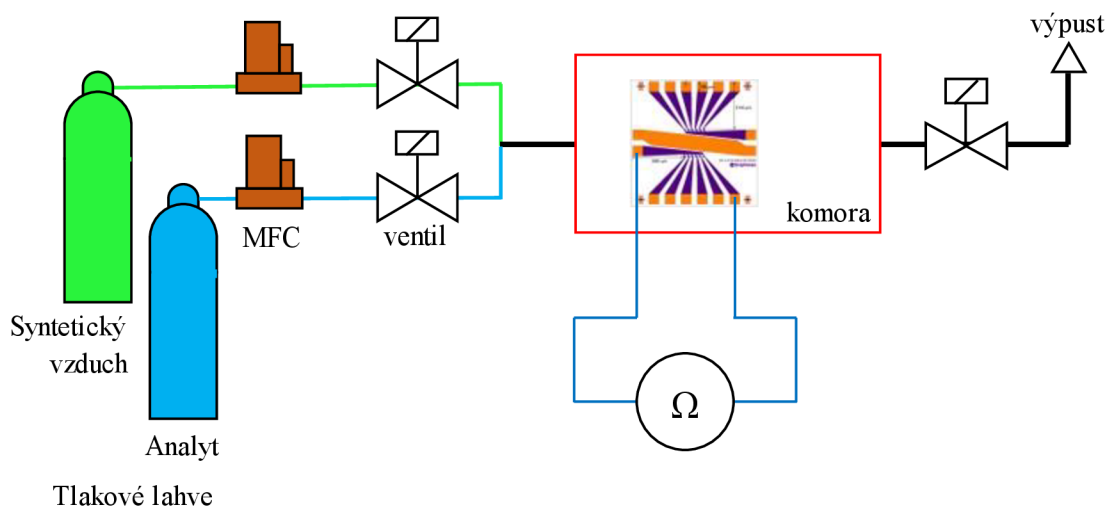
7.1 Popis měřicího pracoviště

Na obrázku 7.1 a 7.2 je fotka a zjednodušené schéma měřicího pracoviště, kde byla realizována praktická část bakalářské práce. Zleva jsou tlakovými hadičkami přivedeny nosný plyn (modré hadičky) a až dvojice analytů (bílé hadičky). Plyny jsou přiváděny z tlakových lahví. Systém dále obsahuje zařízení pro automatické ovládání průtoku plynů (MFC) spolu s elektricky říditelnými ventily.

Komoru je možné vyhřívat, přičemž topné těleso je napájeno DC zdrojem a teplota je monitorována pomocí senzoru PT100 na multimetru. Měření odporu zajišťuje source metr skrze dva pružné kontakty. Celý systém komunikuje s počítačem, ze kterého lze systém ovládat. Součástí stanice je také referenční senzor Figaro TGS 822 z SnO_2 [72]. V tabulce 7.1 jsou vypsány použité přístroje při měření grafenového vzorku.



Obrázek 7.1 Plynová stanice pro měření odezvy senzorů, 1 – regulátor tlaku, 2 – čtyřcestný ventil, 3 – komora se vzorkem, 4 – komora s referenčním senzorem Figaro, 5 - MFC



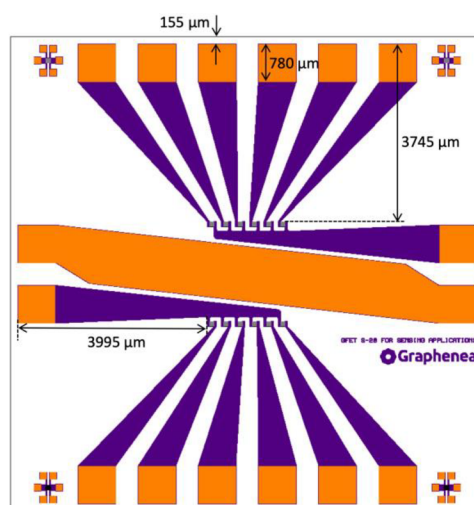
Obrázek 7.2 Zjednodušené schématické znázornění pracovní stanice

Tabulka 7.1 Použité přístroje plynové stanice

| | Výrobce | Typ | Účel |
|--------------|----------|--------|--------------------|
| Multimetr | Agilent | 34410A | měření teploty |
| DC zdroj | Agilent | E3633A | napájení vyhřívání |
| Source meter | Keithley | 2401 | měření odporu |

7.2 Měření vzorku

Jako senzor byl použit grafenový tranzistor GFET-S20 od společnosti Graphenea, Inc [73]. Na křemíkovém substrátu se nachází dvanáct grafenových senzorů získaných CVD. Na obrázku 7.3 je zobrazena jeho struktura. Pro měření odporu dvoubodovou metodou bylo nastaveno předpětí 1 V.



Obrázek 7.3 Struktura GFET-S20 [73]

Před každým měřením byl vzorek uložen v dry boxu, aby nedocházelo k přílišné adsorpci vlhkosti. Jako nosný plyn byl použit syntetický vzduch od společnosti Linde s obsahem 20 % čistého kyslíku a 80 % čistého dusíku [73]. Jelikož je v prostředí programu pro průtok plynu použita jednotka $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, je nutné vypočítat průtok analytu pro požadovanou koncentraci v komoře dle

$$Q_G = \frac{\varphi_G \cdot Q_C}{\varphi_C}, \quad (7.1)$$

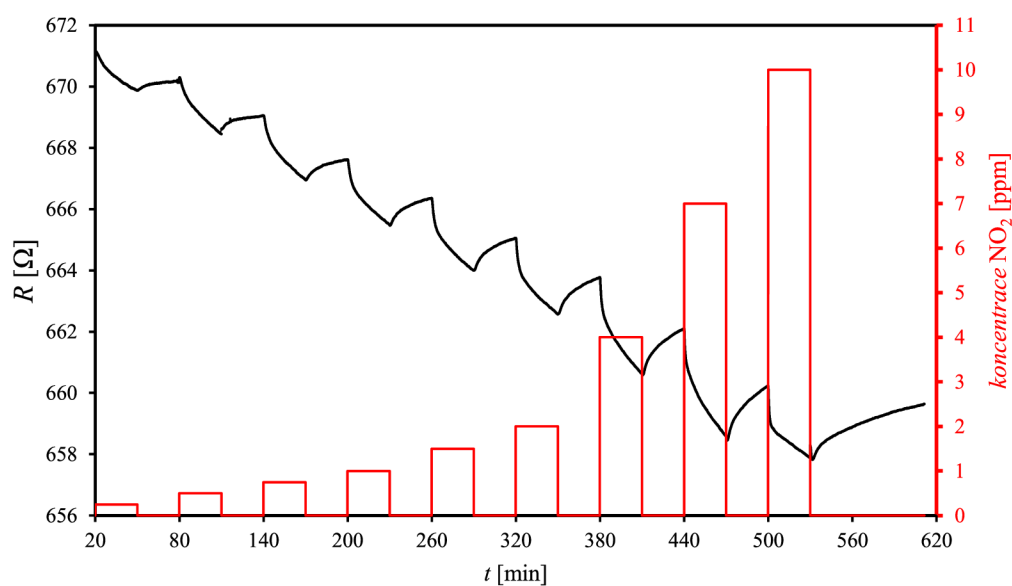
kde φ_G je požadovaná koncentrace analytu v komoře v ppm, φ_C je koncentrace analytu v tlakové láhvi v ppm, Q_C je celkový objemový průtok směsi nosného plynu a analytu v $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a Q_G je objemový průtok analytu v $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

7.3 Detekce NO₂

V monomerní formě je NO₂ přítomen v plynné fázi s intenzivní červenohnědou barvou. Vzniká při spalování fosilních paliv a jejich produktů (uhlí, zemní plyn, nafta). Při vdechnutí většího množství NO₂ může dojít k podráždění dýchacích cest, k zhoršení kašle, k zvýšeným astmatickým záchvatům. Rovněž byla provedena studie, ze které plyne, že u pacientů s diagnostikovanou rakovinou plic, kteří byli vystaveni nadprůměrným koncentracím NO₂, se zmenšila pravděpodobnost jejich přežití [74]. Jedná se o oxidační činidlo, na aktivní vrstvě s vodivostí typu p tedy způsobí zvýšení počtu děr, a odpor tudíž klesne [75; 76].

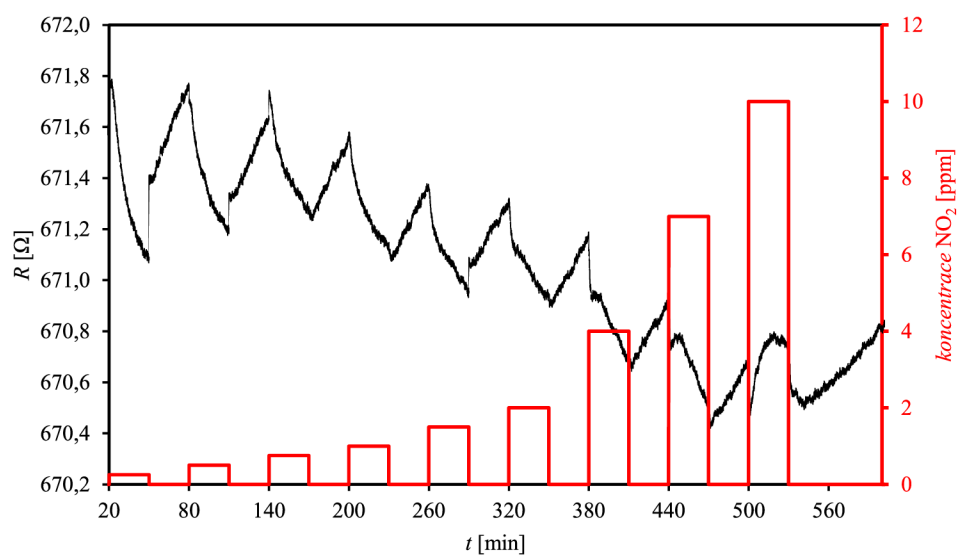
Vzorek byl testován na NO₂ pro výčet koncentrací (0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 7 a 10) ppm při různých teplotách (30; 50; 75; 100; 125 a 150) °C. Nosným médiem v lahvi, ve které je NO₂ v koncentraci 10 ppm, je syntetický vzduch. Celkový průtok systémem byl zvolen na $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Pro zvolenou teplotu se vždy monitoroval odpor senzoru dvou vodičovou metodou pro výše zmíněný výčet koncentrací. Po dobu expozice (30 min) byl přiváděn NO₂ v syntetickém vzduchu spolu s nosným plynem, rovněž syntetickým vzduchem. Po expozici následovalo odplynění, kdy byl přiváděn pouze syntetický vzduch po dobu 30 min.

Na obrázku 7.4 je znázorněn záznam odporu senzoru, tak jak se měnil v čase při teplotě 30 °C. Lze vidět, že při expozici odpor senzoru klesá, naopak při odplynění roste. Lze říci, že doba zotavení je větší než doba odezvy, protože se odpor za stejný čas odplynění nedostane na původní hodnotu.



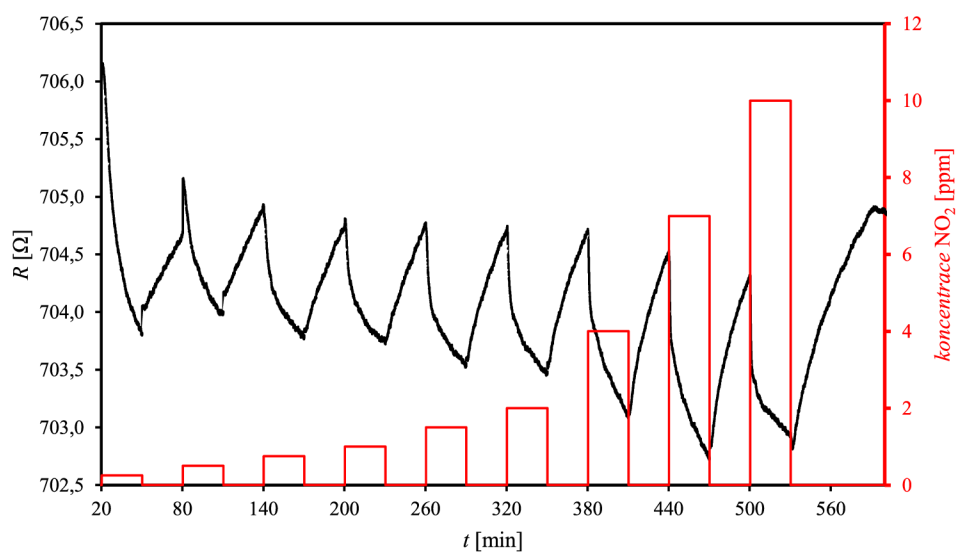
Obrázek 7.4 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO₂ a teplotě 30 °C

Na obrázku 7.5 je časová závislost odporu, nyní však pro teplotu 50 °C. Přítomnost skokových změn odporu není zcela jasná. Je však možné, že tyto skokové změny způsobuje zvýšený tlak ve větvi před ventilem, který způsobí po otevření MFC a ventilu krátkodobý zvýšený průtok.



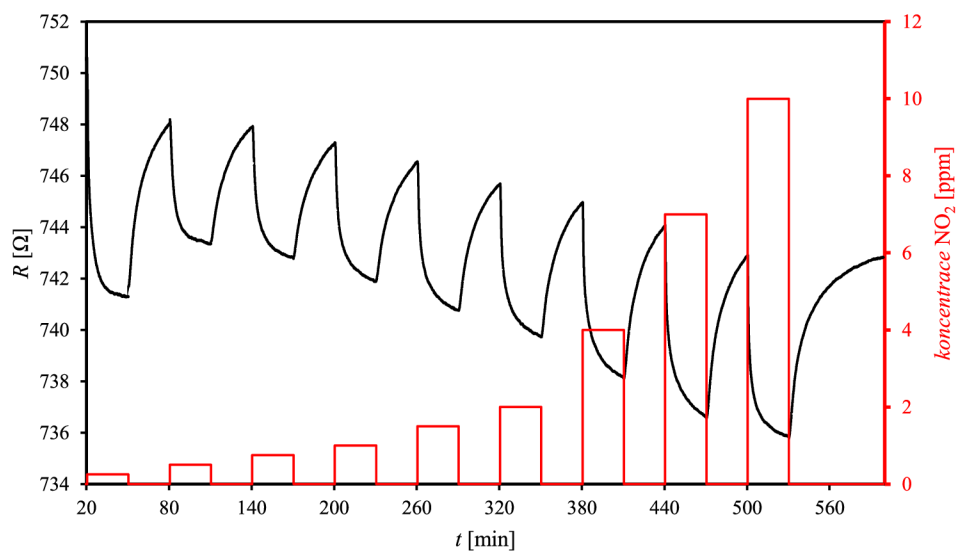
Obrázek 7.5 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO₂ a teplotě 50 °C

Na obrázku 7.6 lze vidět, že při teplotě 75 °C se zmenšila doba zotavení a odpor se rychleji navrácí k původní hodnotě před expozicí.



Obrázek 7.6 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO₂ a teplotě 75 °C

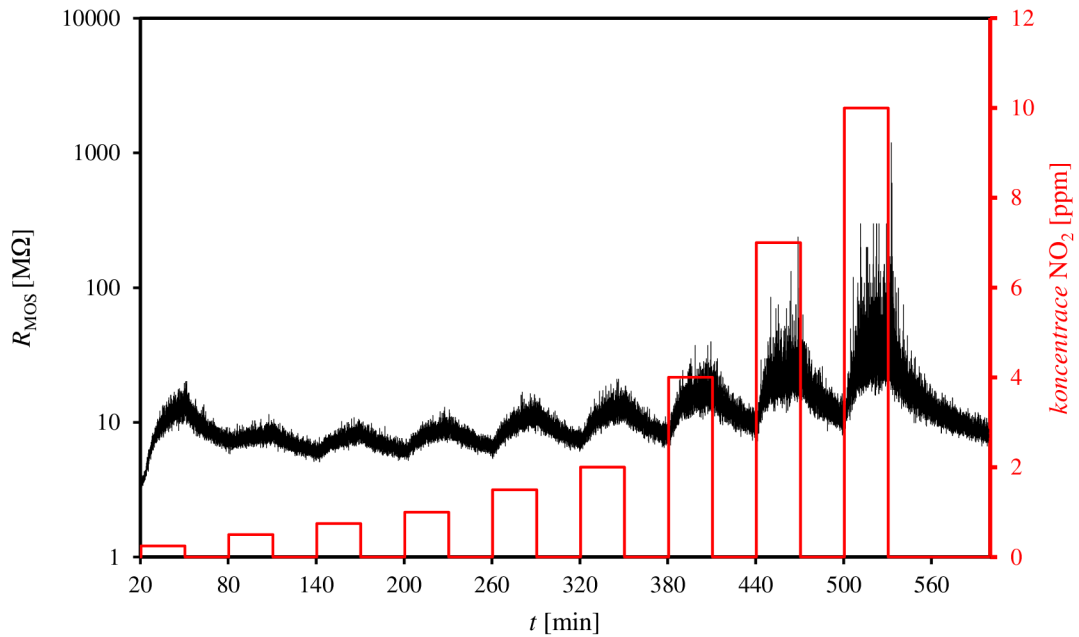
Na obrázku 7.7 lze pozorovat, že se zvýšila odezva senzoru oproti předešlým měřením při nižších teplotách.



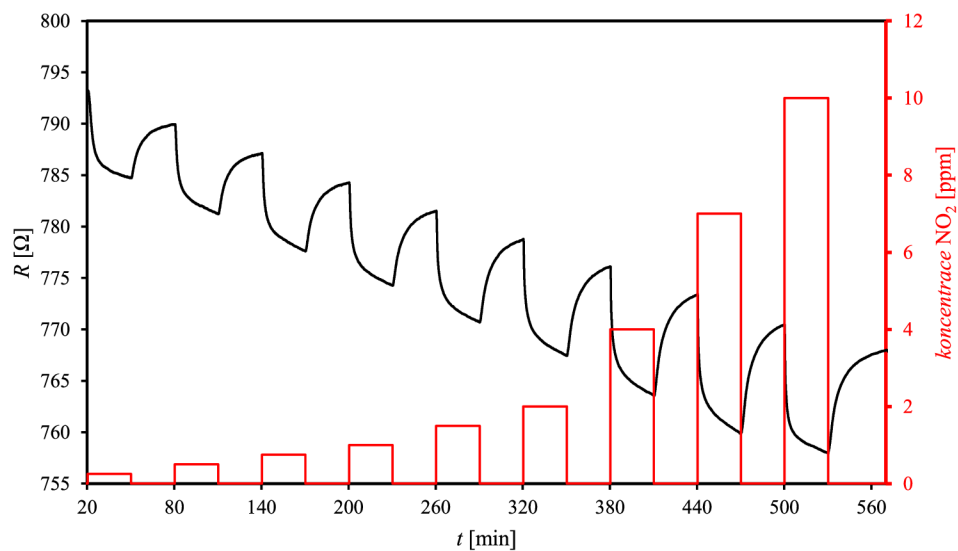
Obrázek 7.7 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO₂ a teplotě 100 °C

Na obrázku 7.9 je záznam z měření při teplotě 125 °C, kdy se odezva senzoru kromě první expozice s nejnižší koncentrací oproti teplotě 100 °C zvýšila. Pro nejnižší koncentraci je vyžadován malý průtok analytu (vztah ((7.1)). U malých průtoků (nižší jednotky ml·min⁻¹) mohou vzniknout impulsy, kdy se do komory vpustí větší koncentrace,

než chceme. To může negativně ovlivnit měření. U referenčního senzoru Figaro TGS 822 rovněž při nejmenší koncentraci došlo k vyšší odezvě než u následujících expozicí s vyšší požadovanou koncentrací (obrázek 7.8). Pravděpodobně tedy došlo ke krátkodobému zvýšení průtoku při spuštění MFC a ventilu. Pro měření menších koncentrací analytu by tak bylo potřebné zvýšit průtok nosného plynu. I když senzor TGS 822 vykazuje velkou odezvu, vykazuje rovněž značný šum, který snižuje přesnost měření.

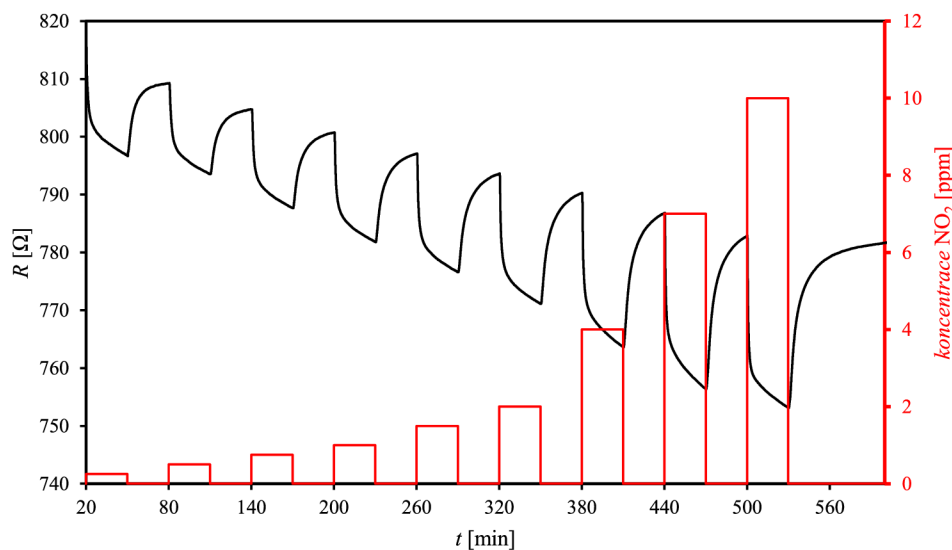


Obrázek 7.8 Časová závislost odporu senzoru TGS 822 při expozici NO₂



Obrázek 7.9 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO₂ a teplotě 125 °C

Na obrázku 7.10 je poté závislost odporu při maximální teplotě 150 °C, kterou udává výrobce čipu [73]. Při této teplotě docházelo k největším změnám odporu, tedy i odezvám.



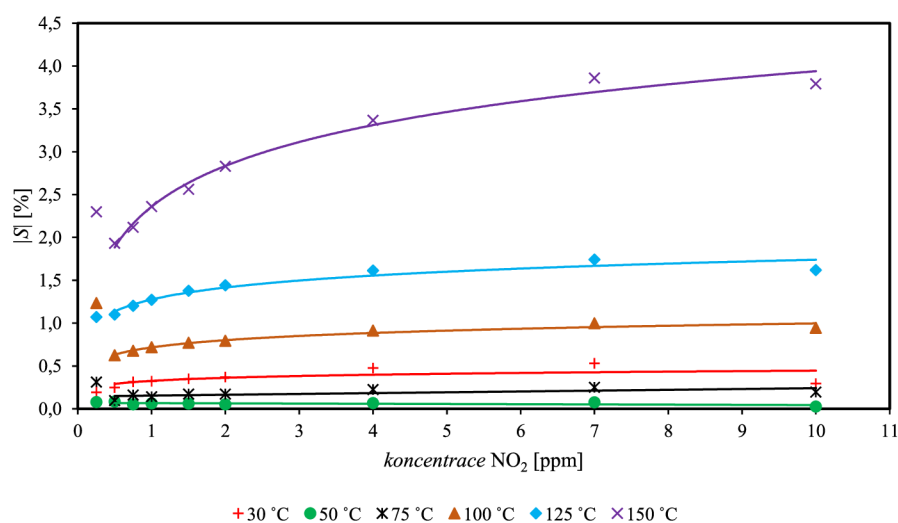
Obrázek 7.10 Časová závislost odporu senzoru při expozici NO_2 a teplotě 150 °C

Z těchto závislostí byly určeny odezvy senzoru při každé expozici dle vztahu (1.2). Číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.2 níže. Hodnoty jsou uváděny v absolutní hodnotě.

Tabulka 7.2 Hodnoty odezev senzoru na přítomnost NO_2

| T [°C] | 30 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Koncentrace [ppm] | S [%] | | | | | |
| 0,25 | 0,192 | 0,079 | 0,312 | 1,235 | 1,070 | 2,298 |
| 0,50 | 0,249 | 0,084 | 0,097 | 0,625 | 1,100 | 1,932 |
| 0,75 | 0,315 | 0,053 | 0,162 | 0,677 | 1,201 | 2,119 |
| 1,00 | 0,320 | 0,065 | 0,140 | 0,717 | 1,272 | 2,360 |
| 1,50 | 0,351 | 0,060 | 0,171 | 0,770 | 1,376 | 2,561 |
| 2,00 | 0,371 | 0,053 | 0,173 | 0,793 | 1,442 | 2,831 |
| 4,00 | 0,476 | 0,066 | 0,226 | 0,912 | 1,614 | 3,368 |
| 7,00 | 0,530 | 0,077 | 0,252 | 0,997 | 1,743 | 3,860 |
| 10,00 | 0,296 | 0,027 | 0,196 | 0,943 | 1,617 | 3,790 |

Z hodnot odezev z tabulky 7.2 byly vyneseny závislosti odezvy senzoru na koncentraci NO_2 – kalibrační křivky, které jsou zobrazené na obrázku 7.11.



Obrázek 7.11 Kalibrační křivky pro NO₂

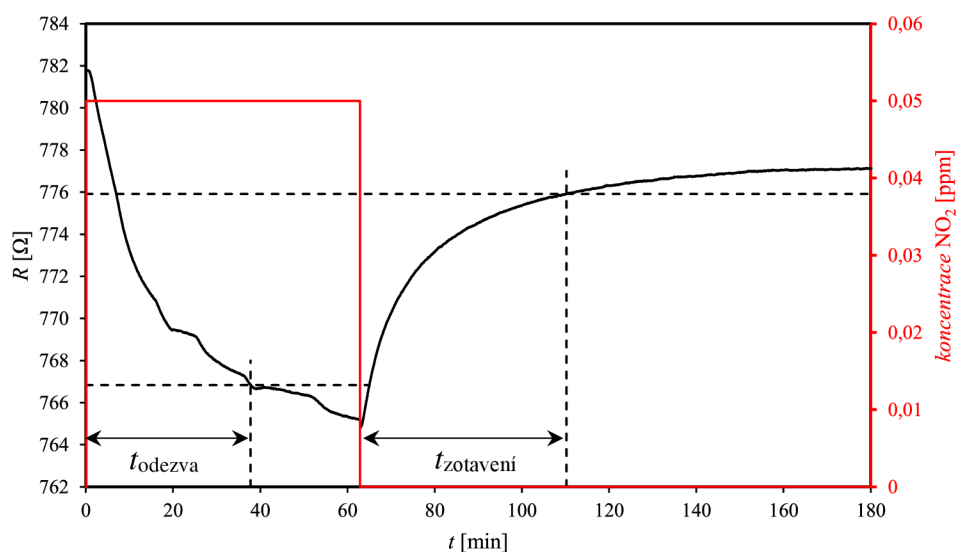
Lze vidět, že největší odezvy bylo dosaženo při teplotě 150 °C. Odezvy při nejmenší koncentraci 0,25 ppm nebyly proloženy křivkou z důvodu problému s nízkým průtokem. Získané odpovídající spojnice trendu jsou uvedeny v tabulce 7.3.

Tabulka 7.3 Spojnice trendu odezvy senzoru pro NO₂

| T [°C] | Rovnice trendu | Typ trendu |
|--------|-----------------------------|--------------|
| 30 | $y = 0,0517\ln(x) + 0,3263$ | Logaritmický |
| 50 | $y = -0,0025x + 0,0689$ | Lineární |
| 75 | $y = 0,0096x + 0,145$ | Lineární |
| 100 | $y = 0,1216\ln(x) + 0,7168$ | Logaritmický |
| 125 | $y = 0,2017\ln(x) + 1,2756$ | Logaritmický |
| 150 | $y = 0,6866\ln(x) + 2,3589$ | Logaritmický |

Z odporových závislostí vyplývá, že přítomnost NO₂ vedla k poklesu odporu senzoru u všech měřených teplot. Při teplotě 150 °C, což je maximální pracovní teplota senzoru, došlo k největším změnám odporu a doba zotavení byla nejmenší. U referenčního senzoru z SnO₂ se odpor při expozici NO₂ naopak zvyšoval. Adsorbovaná vlhkost způsobuje děrovou vodivost grafenu, proto oxidační NO₂, který akceptuje elektron grafenu, zvyšuje počet děr v grafenu, a tedy jeho odpor snižuje [77].

Dále byla změřena odporová závislost při koncentraci 0,05 ppm a teplotě 150 °C. Z této závislosti byly určeny doby odezvy a zotavení. Závislost, ze které byly doby určeny, je na obrázku 7.12.



Obrázek 7.12 Časová závislost odporu při expozici NO_2 o koncentraci 0,05 ppm a teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ s vyznačenými dobami odezvy a zotavení

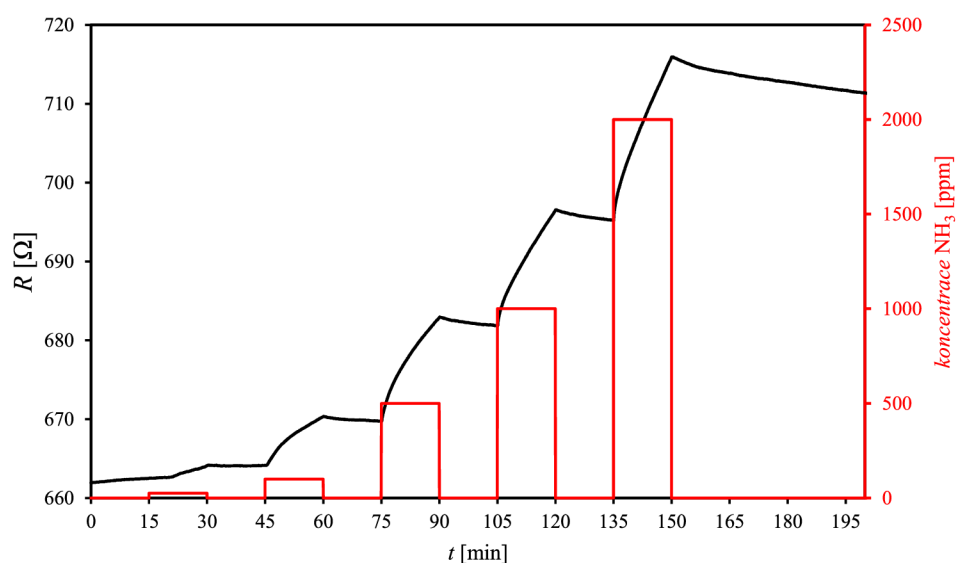
Doba odezvy t_{odezva} je rovna 37,7 min. Pro výpočet doby zotavení byl za ustálenou hodnotu brán odpor při $t = 180$ min ($R = 777,12\ \Omega$). Doba zotavení $t_{\text{zotavení}}$ poté vychází 47,49 min, větší než v případě doby odezvy. Ze závislosti je však zřejmá hystereze, která činí $4,6\ \Omega$. Odezva je rovna 2,12 %.

7.4 Detekce NH_3

Za normálních podmínek je NH_3 bezbarvým plynem se silným zápachem (odtud lidově čpavek). Člověku může při expozici hrozit popálení kůže, podráždění očí a sliznic. Díky silnému zápachu je však člověk včas upozorněn a má možnost kontaminovaný prostor s předstihem opustit. Problémem však může být dlouhodobá expozice zvýšeným koncentracím např. v zemědělství, kde se NH_3 hojně využívá k výrobě umělých hnojiv [78]. Jedná se o redukční činidlo, může tak při interakci s citlivou vrstvou odezdat elektrony. Je-li citlivá vrstva p typu, elektrony s děrami v citlivé vrstvě rekombinují, počet volných nosičů se tak zmenší a odpor zvýší [75].

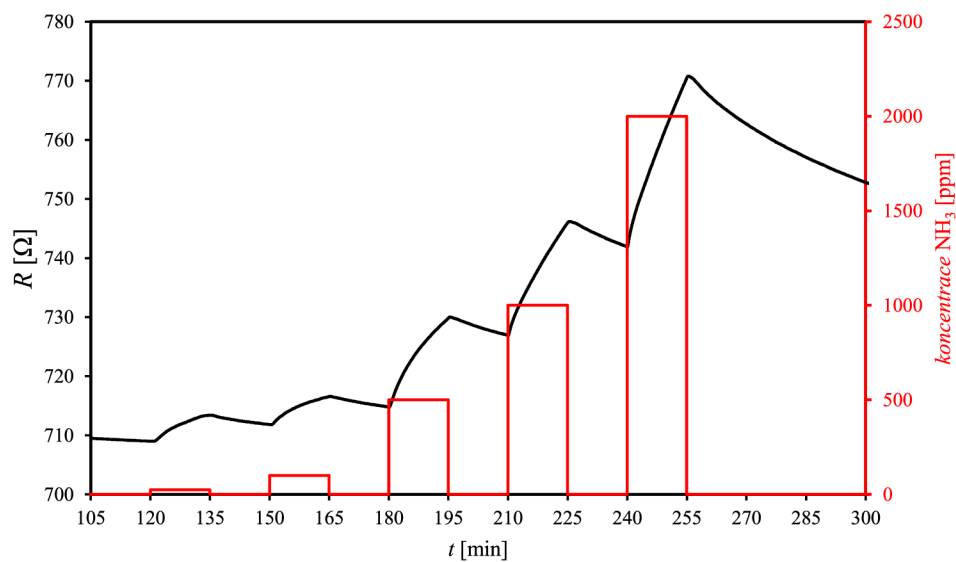
Nosným plynem při měření koncentrací NH_3 byl opět syntetický vzduch. Plyn NH_3 je v lahvi přítomen v koncentraci 5000 ppm. Měřeno bylo pro výčet koncentrací (25, 100, 500, 1000 a 2000) ppm.

Na obrázku 7.13 je záznam měření odporu senzoru při teplotě $30\text{ }^\circ\text{C}$. Lze jednoznačně pozorovat, že rychlost zotavení je daleko menší než rychlost odezvy. Proto byl mezi jednotlivými měřeními vzorek žihán při $150\text{ }^\circ\text{C}$ pro rychlejší desorpci NH_3 .

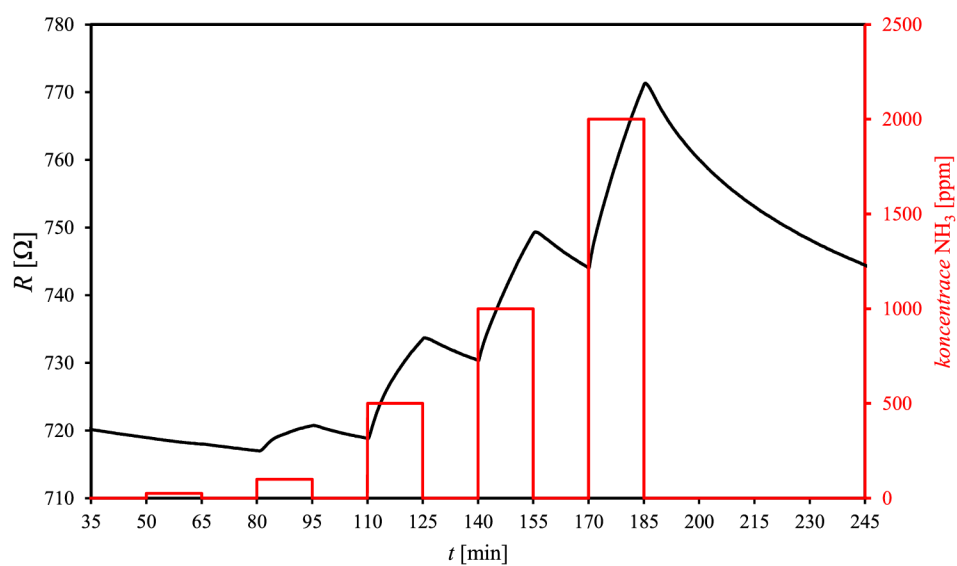


Obrázek 7.13 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH₃ a teplotě 30 °C

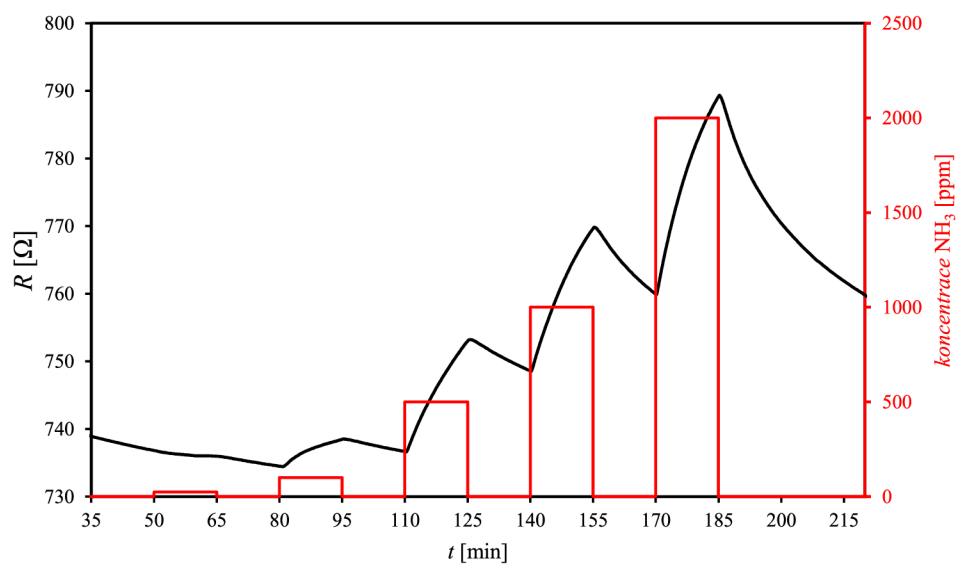
Na obrázku 7.14 je časová závislost odporu při teplotě 50 °C. Oproti předešlé závislosti se zrychlila doba zotavení. Tento trend platí i pro další závislosti při vyšších teplotách (obrázky 7.15 až 7.17).



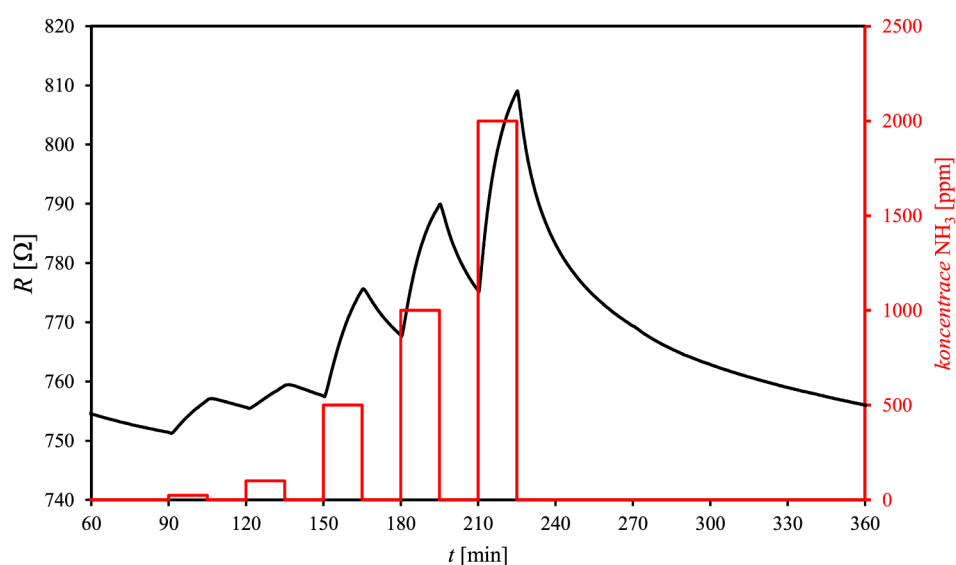
Obrázek 7.14 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH₃ a teplotě 50 °C



Obrázek 7.15 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě $75\text{ }^\circ\text{C}$

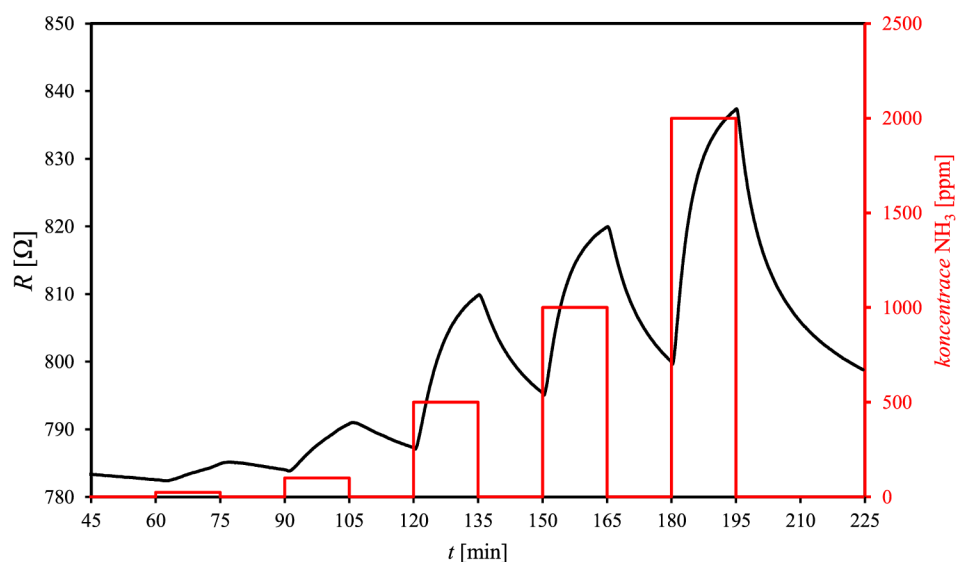


Obrázek 7.16 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 7.17 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě $125\text{ }^\circ\text{C}$

Na obrázku 7.18 je záznam měření odporu senzoru pro maximální teplotu $150\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě docházelo k největším změnám odporu a doba zotavení byla v porovnání s jinými pracovními teplotami nejmenší.



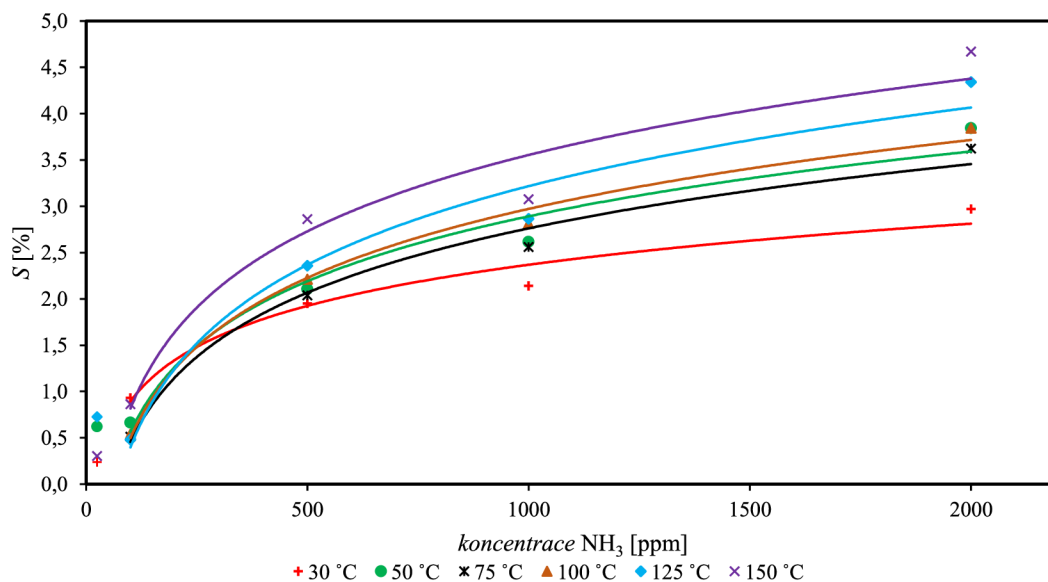
Obrázek 7.18 Časová závislost odporu senzoru při expozici NH_3 a teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$

V tabulce 7.4 jsou uvedeny odezvy senzoru opět vypočítané dle vztahu (1.2). Z těchto hodnot byly sestrojeny kalibrační křivky, které jsou na obrázku 7.19. Body všech měření byly proloženy logaritmickými spojnicemi, jejichž rovnice jsou uvedeny v tabulce 7.5.

Nižší odezvy při teplotě 75 °C oproti odezvám při teplotě 50 °C jsou pravděpodobně způsobeny kratší dobou žíhání před měřením při teplotě 75 °C, než tomu bylo před měřením při teplotě 50 °C.

Tabulka 7.4 Hodnoty odezev senzoru na přítomnost NH₃

| <i>T</i> [°C] | 30 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
|--------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Koncentrace</i> [ppm] | <i>S</i> [%] | | | | | |
| 25 | 0,239 | 0,622 | n | n | 0,727 | 0,307 |
| 100 | 0,934 | 0,665 | 0,514 | 0,541 | 0,482 | 0,864 |
| 500 | 1,954 | 2,108 | 2,039 | 2,214 | 2,359 | 2,863 |
| 1000 | 2,142 | 2,617 | 2,561 | 2,815 | 2,865 | 3,079 |
| 2000 | 2,970 | 3,846 | 3,624 | 3,843 | 4,341 | 4,670 |



Obrázek 7.19 Kalibrační křivky pro NH₃

Tabulka 7.5 Spojnice trendu odezev pro NH₃

| <i>T</i> [°C] | Rovnice trendu | Typ trendu |
|---------------|-----------------------------|--------------|
| 30 | $y = 0,6398\ln(x) - 2,0513$ | Logaritmický |
| 50 | $y = 1,0106\ln(x) - 4,0898$ | Logaritmický |
| 75 | $y = 1,0014\ln(x) - 4,1564$ | Logaritmický |
| 100 | $y = 1,0739\ln(x) - 4,4465$ | Logaritmický |
| 125 | $y = 1,2248\ln(x) - 5,2437$ | Logaritmický |
| 150 | $y = 1,1886\ln(x) - 4,6571$ | Logaritmický |

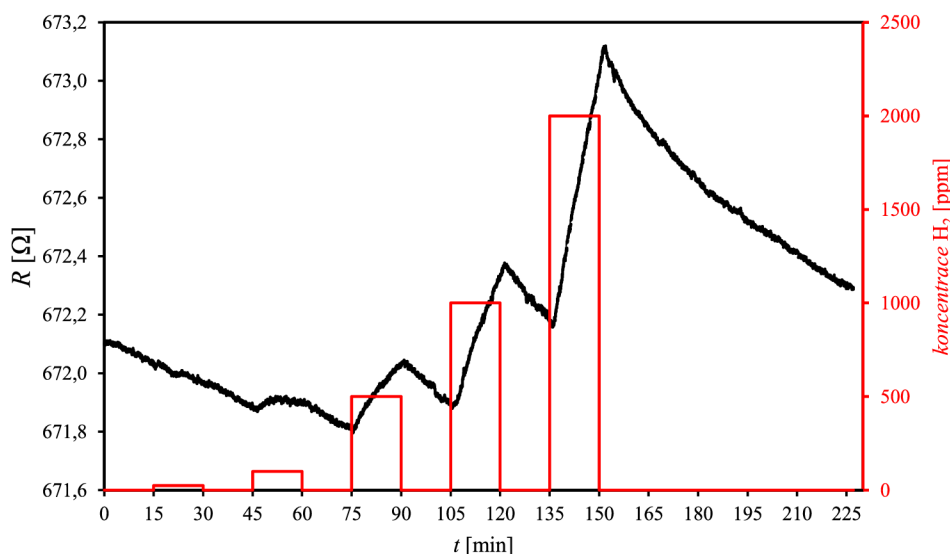
Větší teplota měla pozitivní vliv na velikost odezvy. Větší teplota také měla vliv na rychlost desorpce, kdy se s rostoucí teplotou zkracovala potřebná doba pro návrat odporu senzoru na počáteční hodnotu. Oproti NO_2 vyvolal NH_3 opačnou změnu vodivosti při expozici, přítomnost NH_3 zvyšovala odpor aktivní vrstvy senzoru.

V jiném experimentu [79] bylo dosaženo odezvy kolem 1 % při koncentraci 1000 ppm NH_3 , zatímco v našem experimentu bylo dosaženo větší odezvy (2,14 %) na úkor pomalého zotavení.

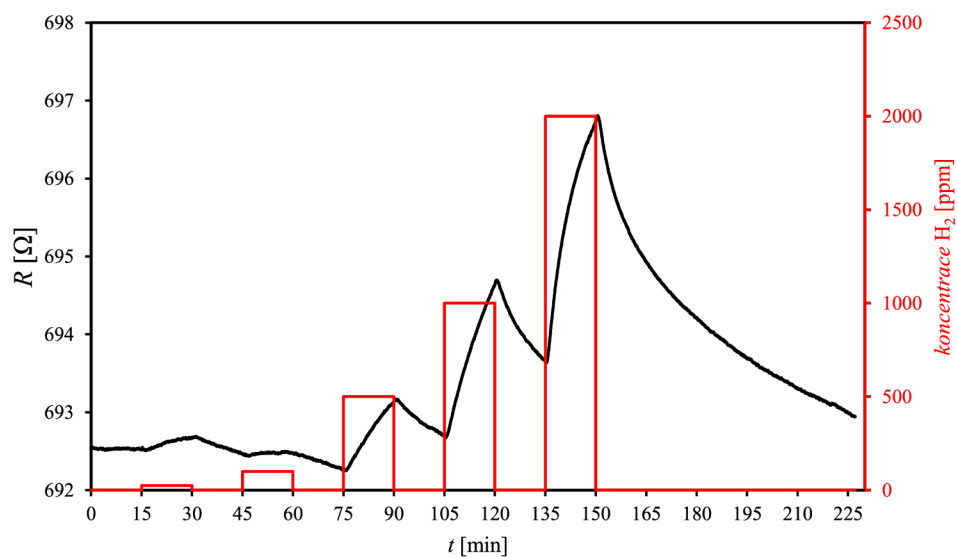
7.5 Detekce H_2

Bezbarvý, hořlavý plyn bez zápachu, tak lze charakterizovat H_2 . V běžných podmínkách se shlukuje a tvoří molekulu o dvou atomech – H_2 (molekulární vodík). Je nejzastoupenějším prvkem ve vesmíru [80]. Patří mezi redukční činidla, při interakci tak může odevzdat své elektrony [76].

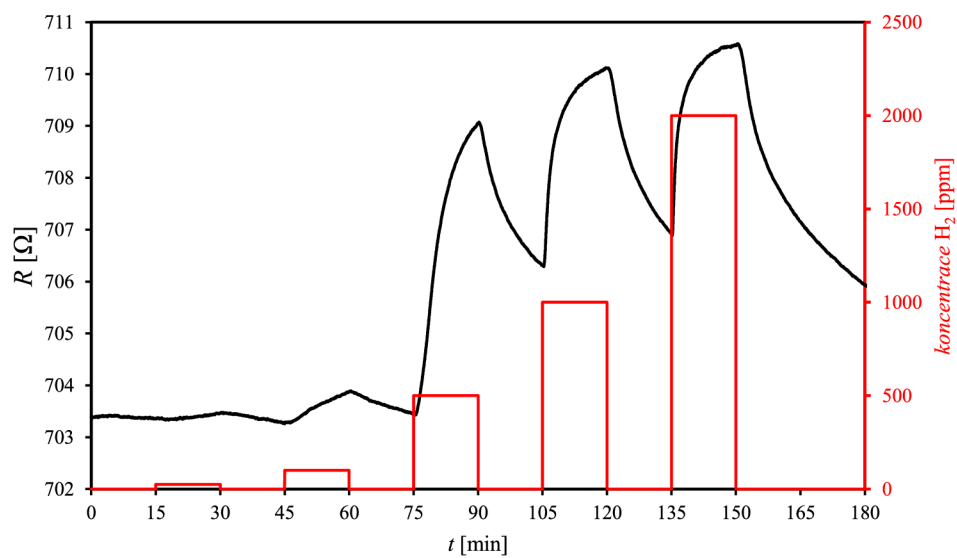
Nosným plynem byl syntetický vzduch. V lahvi je H_2 přítomen s koncentrací 5000 ppm. Opět bylo provedeno měření pro výčet koncentrací (25, 100, 500, 1000 a 2000) ppm. Do teploty 100 °C včetně (obrázky 7.20 až 7.23) vykazoval senzor při expozici zvětšení odporu. Už však při teplotě 100 °C lze pozorovat, že na konci expozice při vyšších koncentracích H_2 odpor mírně klesá.



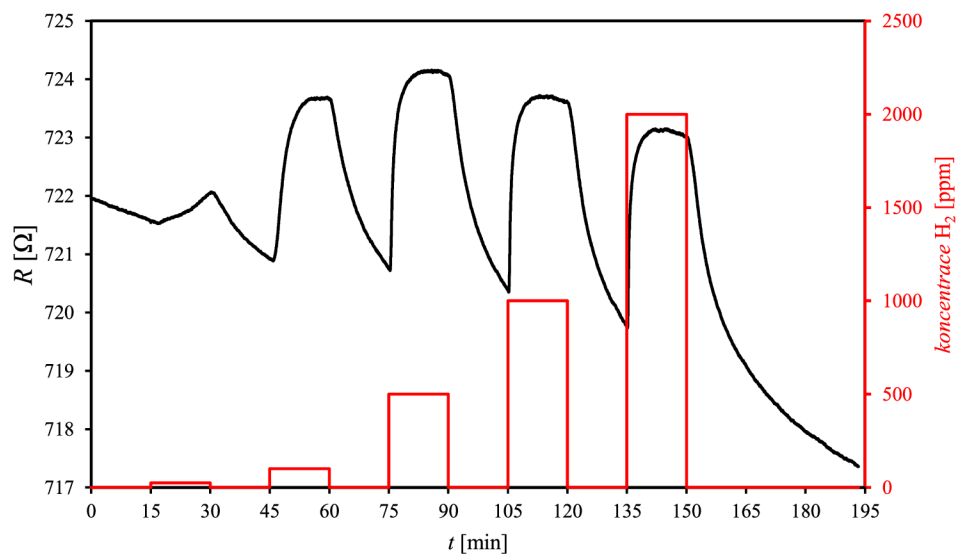
Obrázek 7.20 Časová závislost odporu senzoru při expozici H_2 a teplotě 30 °C



Obrázek 7.21 Časová závislost odporu senzoru při expozici H₂ a teplotě 50 °C



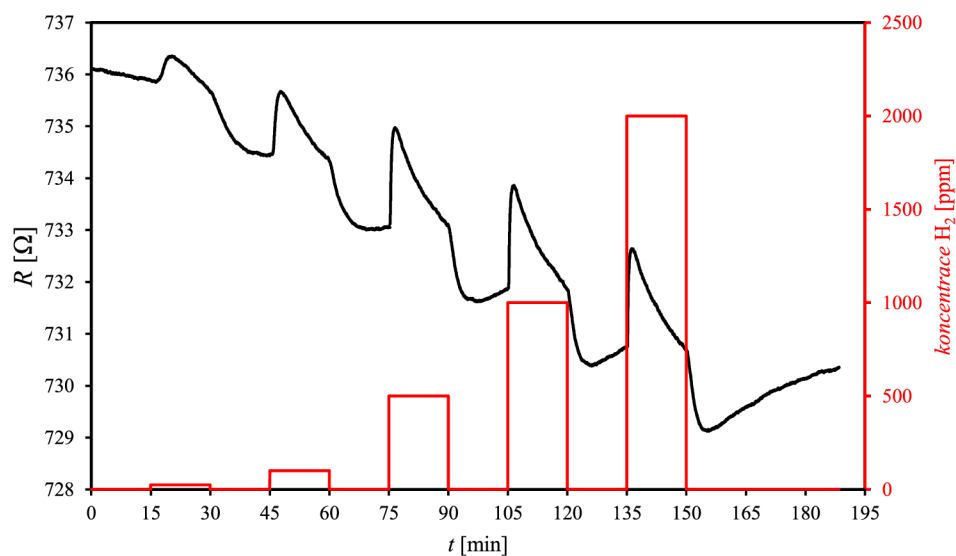
Obrázek 7.22 Časová závislost odporu senzoru při expozici H₂ a teplotě 75 °C



Obrázek 7.23 Časová závislost odporu senzoru při expozici H_2 a teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$

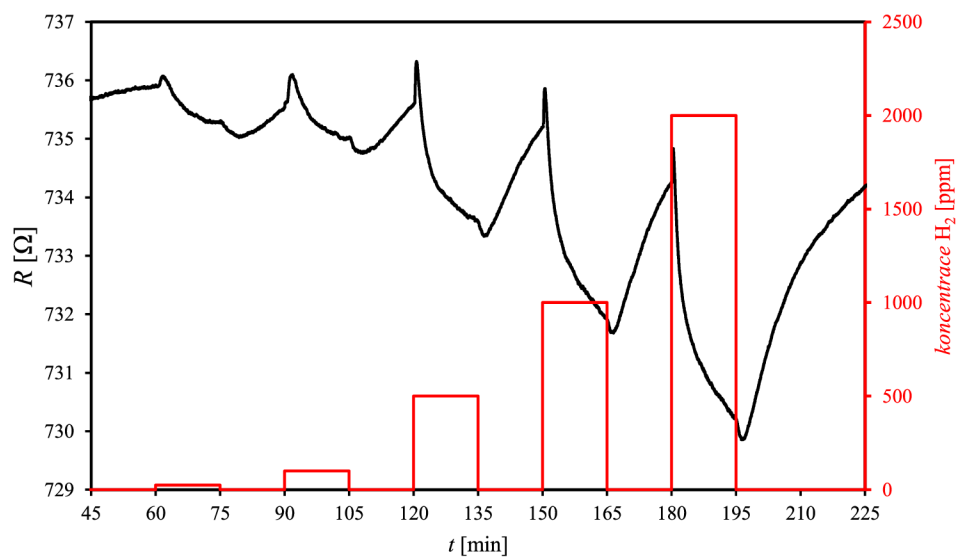
Při teplotě $125\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázek 7.24) a přítomnosti analytu se odpor zprvu zvýšil a po zbývající dobu expozice klesal. Stejné chování bylo pozorováno u grafenového senzoru s částicemi Pt [81]. Dle publikace, při teplotě $65\text{ }^\circ\text{C}$ odpor senzoru v přítomnosti H_2 o koncentraci 500 ppm rostl. Naopak při teplotě $105\text{ }^\circ\text{C}$ odpor senzoru klesal. Zároveň bylo provedeno měření s čistým grafenem získaným CVD metodou na přítomnost H_2 s koncentrací 10 000 ppm při teplotách $40\text{ }^\circ\text{C}$, $65\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a žádná odezva nebyla pozorována. Vystává otázka, zda Pd, které je přítomno na kontaktech, neovlivňuje odezvu našeho senzoru na H_2 , nebo zda částicemi Pd nebyla přímo kontaminována aktivní vrstva při výrobě, dle článků [82; 83; 84] totiž částice Pd ovlivňují odezvu odporu grafenu. Pro lepší pochopení by bylo vhodné provést charakterizaci grafenové vrstvy (Ramanova spektroskopie, XPS) a zjistit, zda není senzor kontaminován nechtěnými prvky.

Následuje hypotéza vysvětlující opačné chování senzoru při expozici H_2 v závislosti na teplotě. Molekuly O_2 mohou za určitých podmínek disociovat. Vlivem koncentračního spádu pak mohou atomy O difundovat do grafenu a způsobit děrovou vodivost (stejně jako adsorbovaná molekula H_2O [77]), kdy se Fermiho hladina nachází ve valenčním pásu. Molekuly H_2 adsorbují na grafenu a mohou rovněž disociovat, poté zvyšují počet elektronů schopných přenášet náboj. Je-li však Fermiho hladina ve valenčním pásu (adsorbovaný O, H_2O) a je přítomen H_2 , elektrony s děrami rekombinují a snižuje se počet nosičů, odpor tedy roste. Zvýšením teploty H_2 více reaguje s grafenem (rovněž při zvýšené teplotě dochází k desorpci O_2 z grafenu, a tedy k navrácení elektronu grafenu [85]) a Fermiho hladina se může posunout až do vodivostního pásu. Další atomy H pak zvyšují elektronovou vodivost a celkový odpor tedy klesá [81].



Obrázek 7.24 Časová závislost odporu senzoru při expozici H_2 a teplotě $125\text{ }^\circ\text{C}$

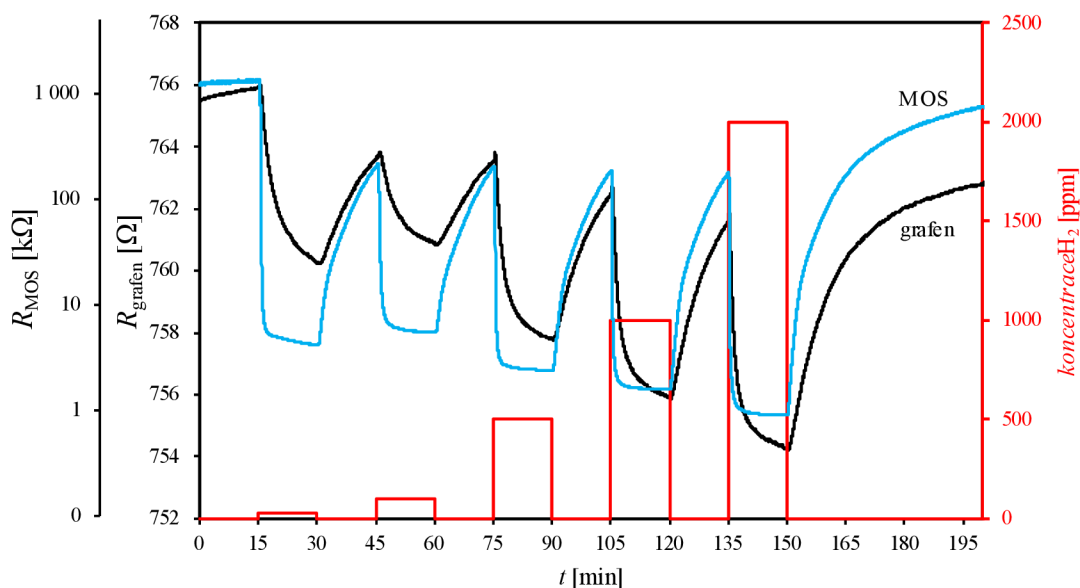
Při teplotě $140\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázek 7.25) lze pozorovat krátké pozitivní změny odporu, které však následuje převažující jev, kdy se ještě během expozice odpor zmenšuje.



Obrázek 7.25 Časová závislost odporu senzoru při expozici H_2 a teplotě $140\text{ }^\circ\text{C}$

Při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázek 7.26) převažuje od začátku expozice jev, kdy se odpor senzoru zmenšuje. V obrázku je vynesena i závislost referenčního senzoru Figaro

TGS 822. U obou senzorů došlo při první expozici k vyšší odezvě než u následující expozici, pravděpodobně opět došlo ke krátkému zvýšení průtoku nad požadovanou mez.

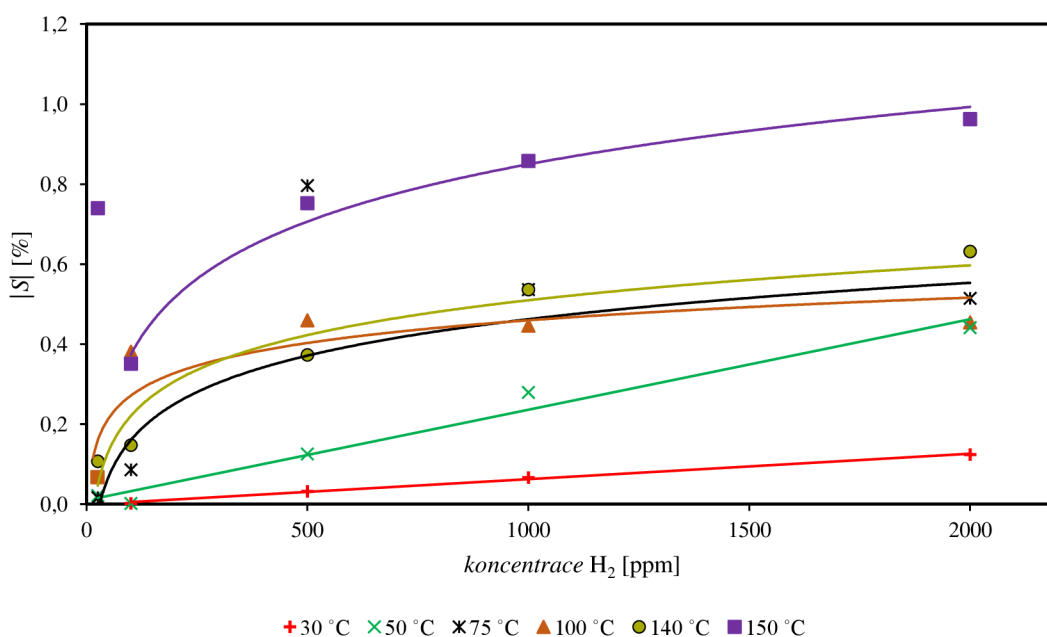


Obrázek 7.26 Časová závislost odporu grafenového senzoru při expozici H_2 a teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$. Doplněno o časovou závislost referenčního senzoru Figaro TGS 822.

Kromě měření při teplotě $125\text{ }^\circ\text{C}$ byly stanoveny odezvy, které jsou uvedeny v tabulce 7.6. Odezvy při teplotě $140\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$ jsou uvedeny v absolutní hodnotě. Na obrázku 7.27 jsou sestavené kalibrační křivky z hodnot odezvy. V tabulce 7.7 jsou rovnice odpovídajících spojnic trendu kalibračních křivek.

Tabulka 7.6 Hodnoty odezvy senzoru na přítomnost H_2

| $T\text{ }[^\circ\text{C}]$ | 30 | 50 | 75 | 100 | 140 | 150 |
|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Koncentrace [ppm] | S [%] | | | | | |
| 25 | n | 0,022 | 0,017 | 0,067 | 0,107 | 0,740 |
| 100 | 0,002 | 0,001 | 0,086 | 0,381 | 0,148 | 0,351 |
| 500 | 0,032 | 0,125 | 0,796 | 0,459 | 0,373 | 0,752 |
| 1000 | 0,066 | 0,279 | 0,536 | 0,446 | 0,536 | 0,858 |
| 2000 | 0,124 | 0,441 | 0,514 | 0,454 | 0,632 | 0,962 |



Obrázek 7.27 Kalibrační křivky pro H₂

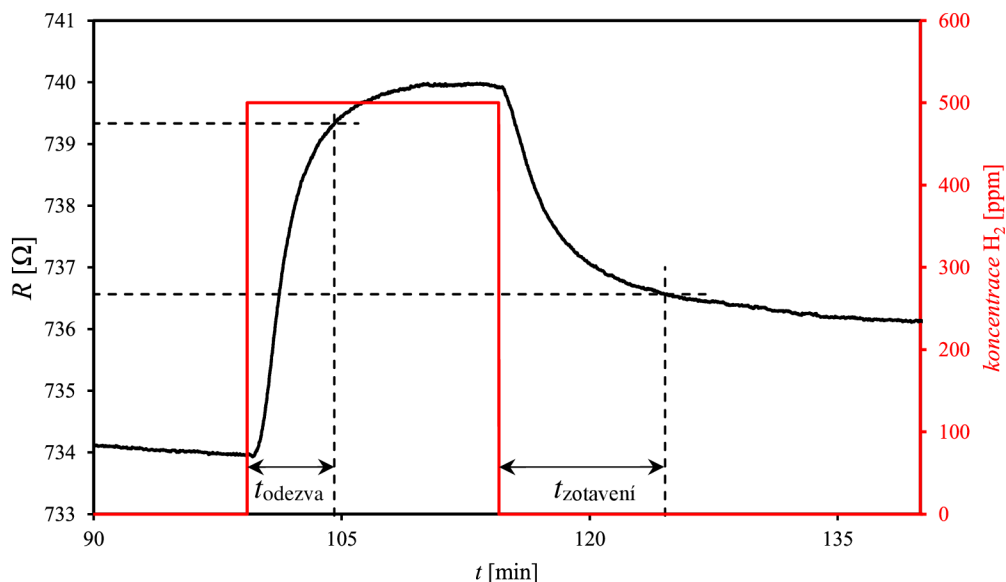
Tabulka 7.7 Spojnice trendu odezev senzoru pro H₂

| T [°C] | Rovnice trendu | Typ trendu |
|--------|-----------------------------|--------------|
| 30 | $y = 6E-05x - 0,0012$ | Lineární |
| 50 | $y = 0,0002x + 0,0099$ | Lineární |
| 75 | $y = 0,1313\ln(x) - 0,4449$ | Logaritmický |
| 100 | $y = 0,0818\ln(x) - 0,1053$ | Logaritmický |
| 140 | $y = 0,1257\ln(x) - 0,3583$ | Logaritmický |
| 150 | $y = 0,2066\ln(x) - 0,5774$ | Logaritmický |

Jelikož pro teploty 140 °C a 150 °C převažovala záporná změna odporu při expozici způsobená vyšší reaktivitou H₂ (z děrové vodivosti se tak pravděpodobně stala vodivost elektronová), vypočítané odezvy vyšly se záporným znaménkem. Pro srovnání jsou však tyto body vyneseny v absolutní hodnotě. Kalibrační křivky mají od teploty 75 °C včetně logaritmický charakter. Do koncentrace cca 200 ppm mají tyto křivky velkou strmou, což značí velkou citlivost senzoru pro malé koncentrace. S tím, jak roste koncentrace, klesá strmota křivek. Měření větších koncentrací může být tedy problematické. Velká změna v koncentraci způsobí malou změnu odezvy, poté je na základě odezvy těžké stanovit přesnou koncentraci. Proto by bylo vhodné sensor využívat do 200 ppm.

Na obrázku 7.28 je časová závislost odporu při expozici H₂ o koncentraci 500 ppm. Je zde vyznačena doba odezvy ($t_{odezva} = 5,28$ min) a doba zotavení ($t_{zotaveni} = 10,05$ min). Celková doba expozice byla 15,23 min. I zde lze pozorovat velkou hysterezi. Oproti

závislosti na obrázku 7.24 se však při expozici neuplatňuje jev, kdy by se odpor zmenšoval.



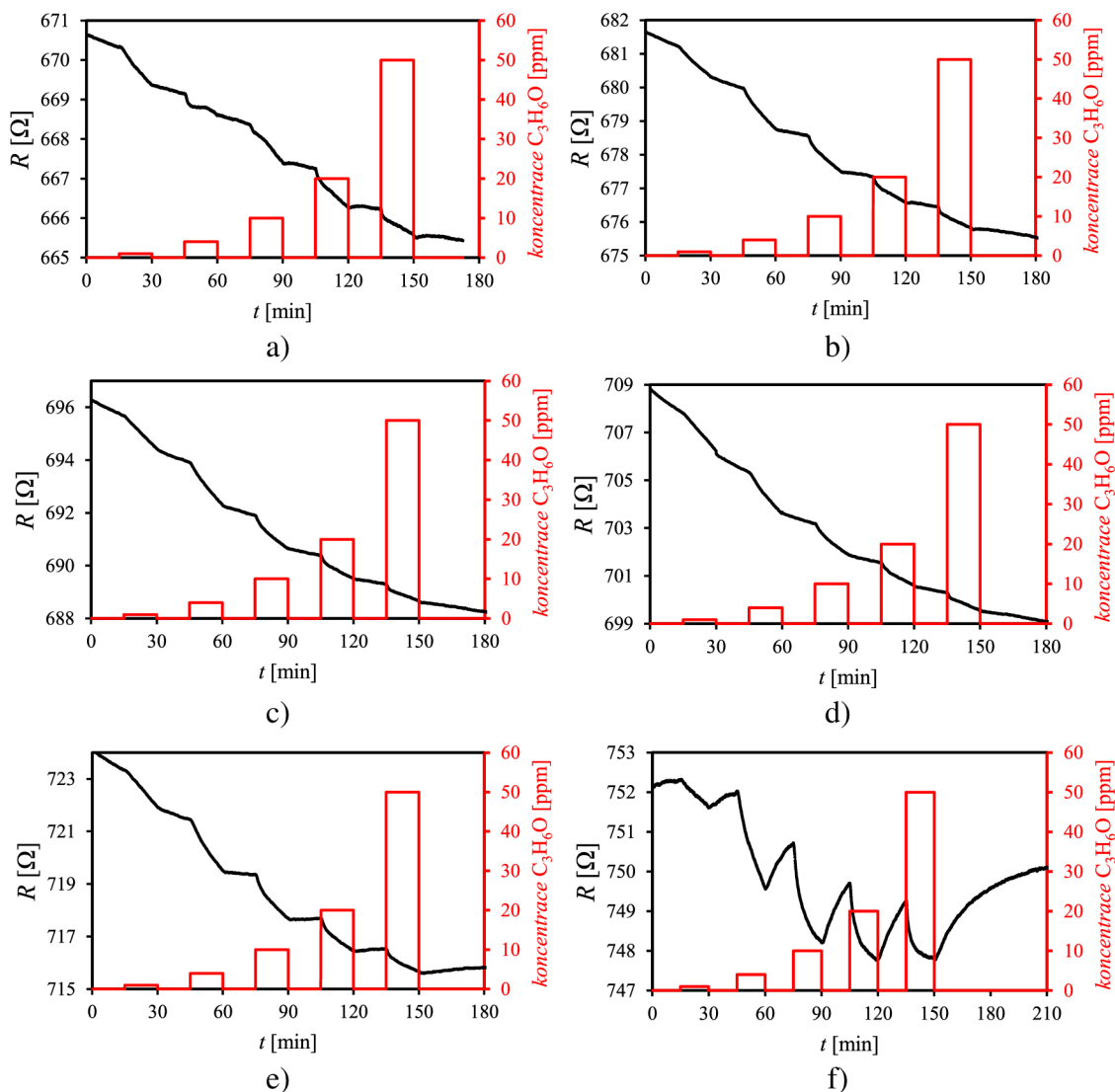
Obrázek 7.28 Časová závislost odporu při expozici H_2 o koncentraci 500 ppm a teplotě $125\text{ }^\circ\text{C}$ s vyznačenými dobami odezvy a zotavení

V cizím experimentu grafenový senzor s přídavkem Pd dosáhl při expozici H_2 o koncentraci 25 ppm a pokojové teplotě odezvy 0,2 % [86]. V našem experimentu nebyla při pokojové teplotě detekovatelná změna odporu pro koncentraci 25 ppm, nicméně při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ byla dosažena odezva 0,74 %.

7.6 Detekce C_3H_6O

Detekce výparu C_3H_6O má uplatnění při diagnostice cukrovky. Existuje totiž korelace mezi koncentrací C_3H_6O v krvi s koncentrací C_3H_6O při výdechu pacienta trpícího cukrovkou [87]. Výhodou detekce C_3H_6O z výdechu je její neinvazivnost.

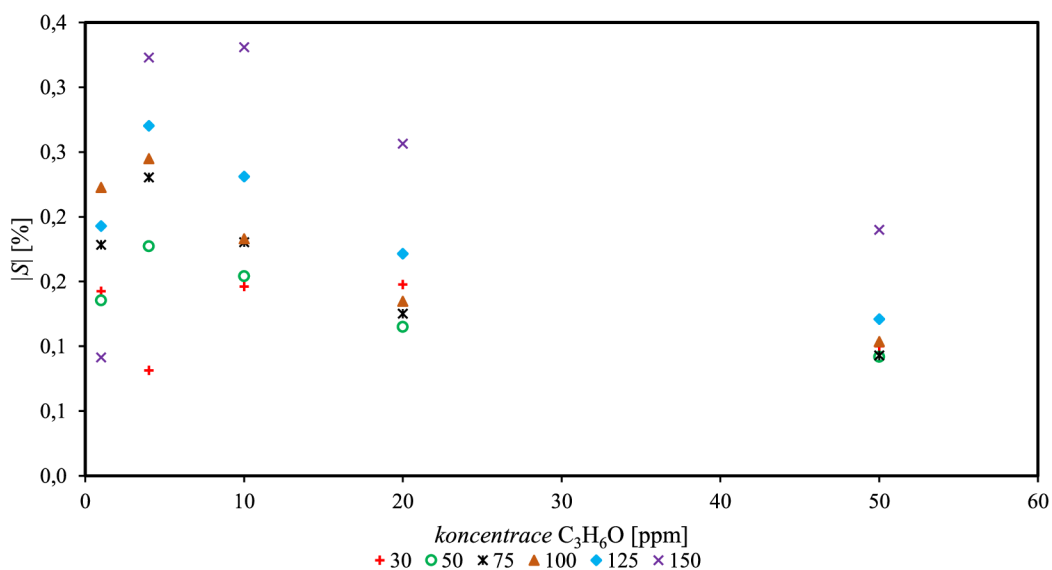
V tlakové lahvi je C_3H_6O přítomen s koncentrací 100 ppm. Senzor byl vystavován jeho výparům pro výčet koncentrací – (1, 4, 10, 50 a 100) ppm. Na obrázku 7.29 jsou závislosti změn odporu pro různé teploty. Pro všechny teploty vykazoval senzor snížení odporu při expozici C_3H_6O . K nejvyšší změně odporu došlo při nejvyšší teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázek 7.29 f), kdy se výrazněji zlepšila schopnost grafenu C_3H_6O desorbovat. Další zvýšení teploty již však nebylo možné kvůli teplotnímu limitu senzoru. Tabulka 7.8 obsahuje vypočítané hodnoty odezev z odporových závislostí. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafu na obrázku 7.30. Pro koncentrace 20 a 50 ppm lze pozorovat menší odezvy než pro menší koncentrace. Tento jev je nejvíce zřetelný při $150\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 7.29 Závislosti odporu senzoru v čase při měření C_3H_6O pro různé teploty.
a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C

Tabulka 7.8 Hodnoty odezev senzoru na přítomnost C_3H_6O

| T [°C] | 30 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
|-------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Koncentrace [ppm] | $ S $ [%] | | | | | |
| 1 | 0,143 | 0,136 | 0,178 | 0,223 | 0,193 | 0,091 |
| 4 | 0,081 | 0,177 | 0,230 | 0,245 | 0,270 | 0,323 |
| 10 | 0,146 | 0,154 | 0,180 | 0,183 | 0,231 | 0,331 |
| 20 | 0,148 | 0,115 | 0,125 | 0,135 | 0,172 | 0,256 |
| 50 | 0,100 | 0,092 | 0,093 | 0,104 | 0,121 | 0,190 |



Obrázek 7.30 Graf vypočítaných hodnot odezvy senzoru v závislosti na koncentraci C₃H₆O pro různé teploty

Pro koncentraci 20 ppm a teplotu 150 °C (závislost na obrázku 7.31) byly změřeny doby odezvy a zotavení. Nejprve komorou se senzorem protékal syntetický vzduch průtokem 200 ml·min⁻¹. V čase $t_1 = 1,05$ min byl do komory vpuštěn také C₃H₆O, jehož průtok byl nastaven dle vztahu (7.1) následovně

$$Q_G = \frac{\varphi_G \cdot Q_c}{\varphi_c} = \frac{20 \cdot 200}{100} = 40 \text{ ml/min.} \quad (7.2)$$

V čase t_1 byl odpor senzoru R_1 roven 744,878 Ω. V čase $t_2 = 53,25$ min byl přísun C₃H₆O zastaven a komorou protékal opět pouze syntetický vzduch. Před skončením expozice byl odpor senzoru roven $R_2 = 740,266$ Ω. V čase t_3 , kdy se již odpor senzoru měnil nevýznamně, měl hodnotu $R_3 = 743,645$ Ω.

Pro určení času odezvy byl stanoven odpor R_{odezva} , při němž absolutní rozdíl $\Delta R_{1,2}$, definovaný jako

$$\Delta R_{1,2} = R_2 - R_1 \quad (7.3)$$

dosáhne 90 %. Platí tedy následující vztah

$$R_{\text{odezva}} = R_1 + 0,9 \cdot \Delta R_{1,2}, \quad (7.4)$$

jehož řešením dostaneme hodnotu odporu

$$R_{\text{odezva}} = 744,878 + 0,9 \cdot (740,266 - 744,878) \cong 740,727 \Omega, \quad (7.5)$$

kteřý definuje čas $t_{1,2}$, jenž lze odečíst ze závislosti $R=f(t)$. Čas $t_{1,2}$ je roven 28,43 min. Rozdíl $t_{1,2}$ a t_1 udává čas odezvy

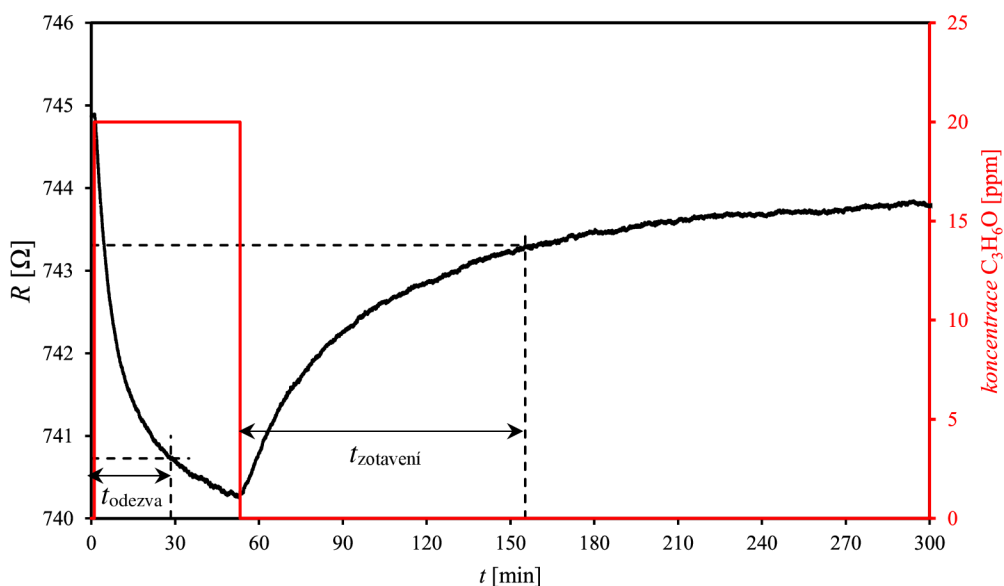
$$t_{odezva} = t_{1,2} - t_1 = 28,43 - 1,05 = 27,38 \text{ min.} \quad (7.6)$$

Obdobným způsobem byl stanoven i čas zotavení. Odpor, při němž rozdíl $\Delta R_{2,3}$ dosáhl 90 %, je roven $R_{zotavení} = 743,307 \Omega$. Tento odpor měl dle závislosti senzor v čase $t_{2,3} = 155,30$ min. Čas zotavení je poté roven

$$t_{zotavení} = t_{2,3} - t_2 = 155,30 - 53,25 = 102,05 \text{ min.} \quad (7.7)$$

Porovnáním času odezvy a zotavení zjišťujeme, že čas zotavení je cca $3,7\times$ větší. Lze si také všimnout hystereze, která je rovna

$$R_{hyst} = R_3 - R_1 = 743,645 - 744,878 = -1,233 \Omega. \quad (7.8)$$



Obrázek 7.31 Časová závislost odporu při expozici C_3H_6O o koncentraci 20 ppm a teplotě $150^\circ C$ s vyznačenými dobami odezvy a zotavení

Pro srovnání následují příklady cizích experimentů, resp. jakou teplotu pro optimální odezvu vyžadují senzory s jinou citlivou vrstvou. Hybridní senzor na bázi grafenu a $ZnFe_2O_4$ vykazuje největší odezvy při teplotě $275^\circ C$ [88]. Podobný porézní senzor s $ZnFe_2O_4$ má velkou odezvu při teplotě $200^\circ C$ [89]. Tyto senzory potřebují pro svou funkci vyšší teploty, nicméně existují senzory C_3H_6O , které fungují i při pokojové teplotě. Například grafenový senzor s interdigitální strukturou zvýšil svoji odezvu $7\times$ při ozáření UV světlem [90]. Bez UV ozáření měl senzor při expozici C_3H_6O o koncentraci 1 ppm

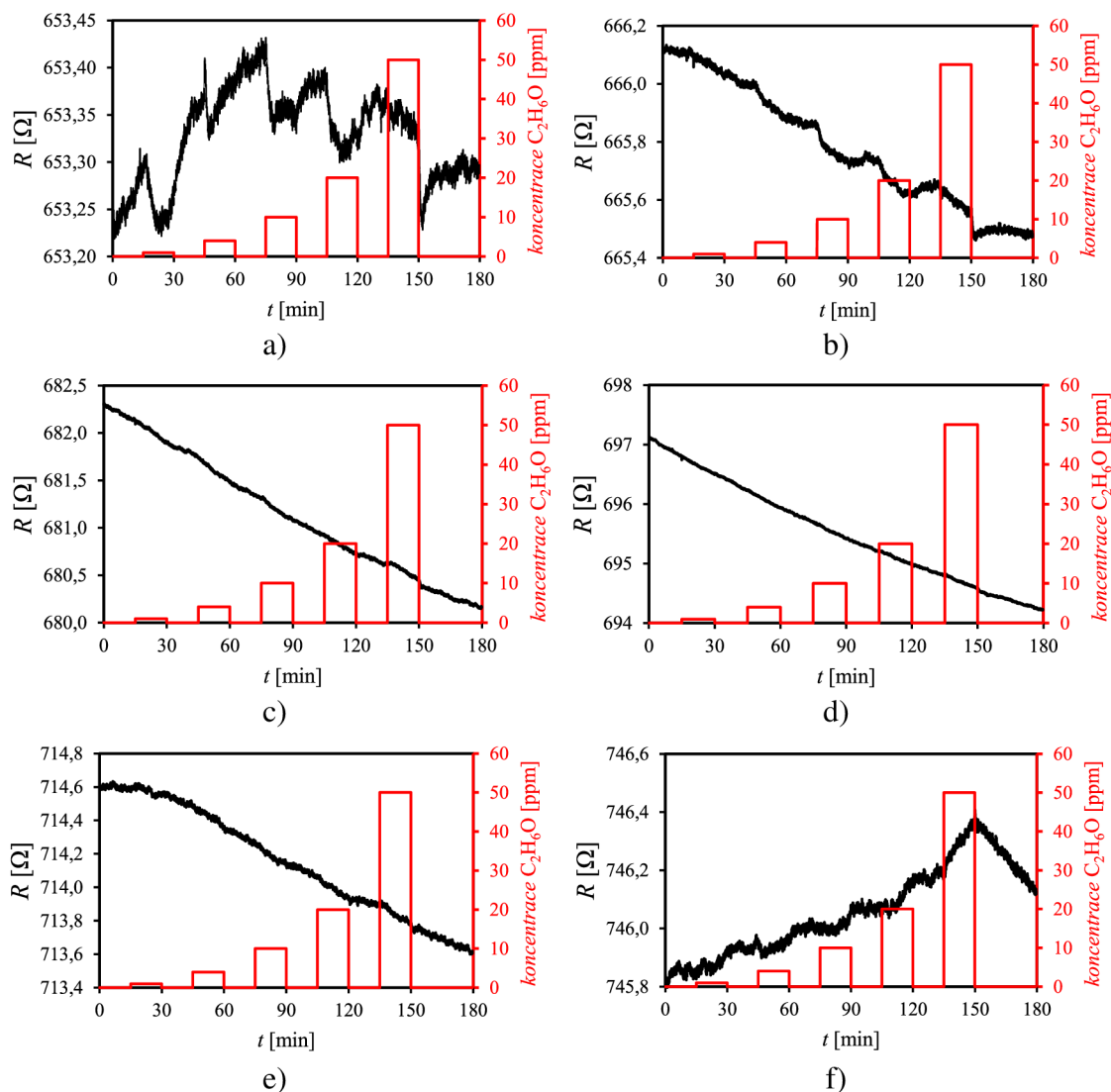
odezvu 0,26 % (s UV pak 1,87 %), zatímco náš senzor 0,14 %. Při této teplotě však u námi testovaného vzorku nedošlo k zotavení, kdežto u zmíněného senzoru ano.

7.7 Detekce C₂H₆O

Výpary C₂H₆O mohou způsobovat rakovinu střev či respirační potíže [91]. Sensory C₂H₆O mohou mít uplatnění v kontrole kvality potravin, při dechových zkouškách, při monitorování chemických reakcí aj. Sensory MOS vyžadují velkou teplotu pro detekci [92], např. hybridní senzor ZnO/SnO₂ vyžaduje teplotu 400 °C [93]. To zvyšuje energetickou náročnost senzoru, ale také i složitost jeho konstrukce.

Stejně jako C₃H₆O, tak i C₂H₆O je v láhvi v koncentraci 100 ppm. Senzor byl testován jako v případě C₃H₆O na stejný výčet koncentrací. Pro teplotu 30 °C je závislost odporu senzoru na obrázku 7.32 a). Lze vidět, že odpor se napříč koncentracemi měnil nevýznamně a nejednoznačně. Při teplotě 50 °C se odpor při expozici mírně zmenšoval u všech koncentracích. Pro teploty 75 °C, 100 °C a 125 °C nebyla rozlišitelná odezva na plyn. Při teplotě 150 °C se odpor senzoru při expozici mírně zvyšoval. Tuto závislost lze vidět na obrázku 7.32 f).

Odezva senzoru nebyla tedy napříč teplotami zjištěna. Bez dalších úprav tedy grafen není vhodný pro detekci C₂H₆O. Místo grafenu, který se nehodí pro nedostatek funkčních skupin, lze pro detekci C₂H₆O použít senzor s GO a bengálskou červení [94]. Pro jeho detekci lze také použít senzor s GO, který je doplněn o anilin [95]. Tento senzor je schopen detekovat C₂H₆O o koncentraci 500 ppm s dobou odezvy 27 ms při pokojové teplotě. Jiný senzor na bázi grafenu byl získán ze sazí. Kraje jeho zrn obsahují karboxylové a karbonylové skupiny. Tento senzor dosáhl při přítomnosti C₂H₆O v koncentraci 50 ppm při pokojové teplotě odezvy 3 % [92]. Ani sensory na bázi SnO₂ však nejsou schopny detekovat C₂H₆O při nízké teplotě a optimální pracovní teplota se pohybuje okolo 300 °C [96].



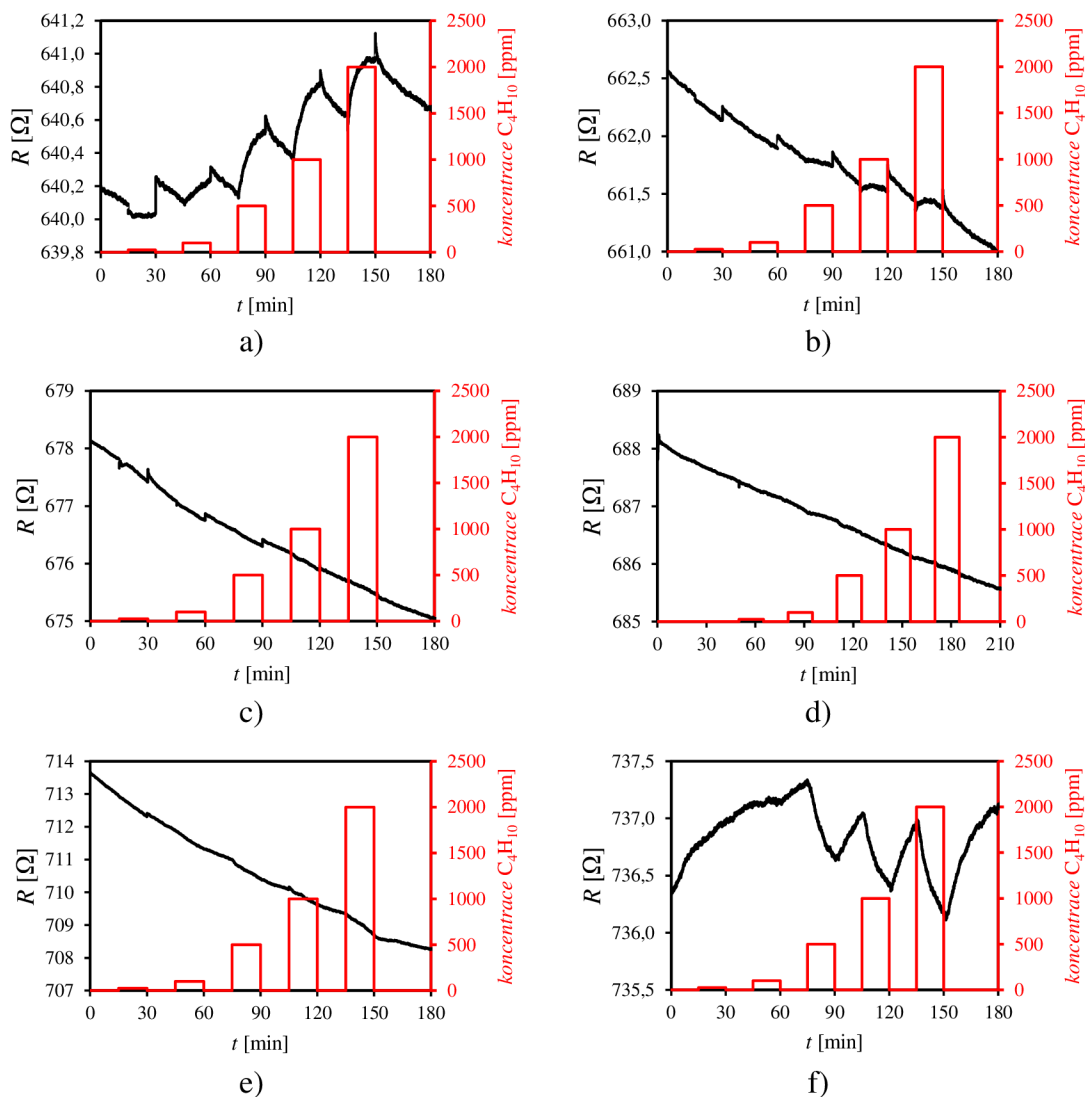
Obrázek 7.32 Závislosti odporu senzoru v čase při měření C_2H_6O pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C

7.8 Detekce C_4H_{10}

Isobutan (C_4H_{10}) je vysoce hořlavý bezbarvý plyn. V EU je klasifikován jako karcinogen a mutagen (může měnit genetické informace, DNA) [97]. Nedráždí oči ani kůži, může však působit halucinogenně při vdechnutí vyšších koncentracích. Při úniku do atmosféry je rozložen mikroorganismy [98].

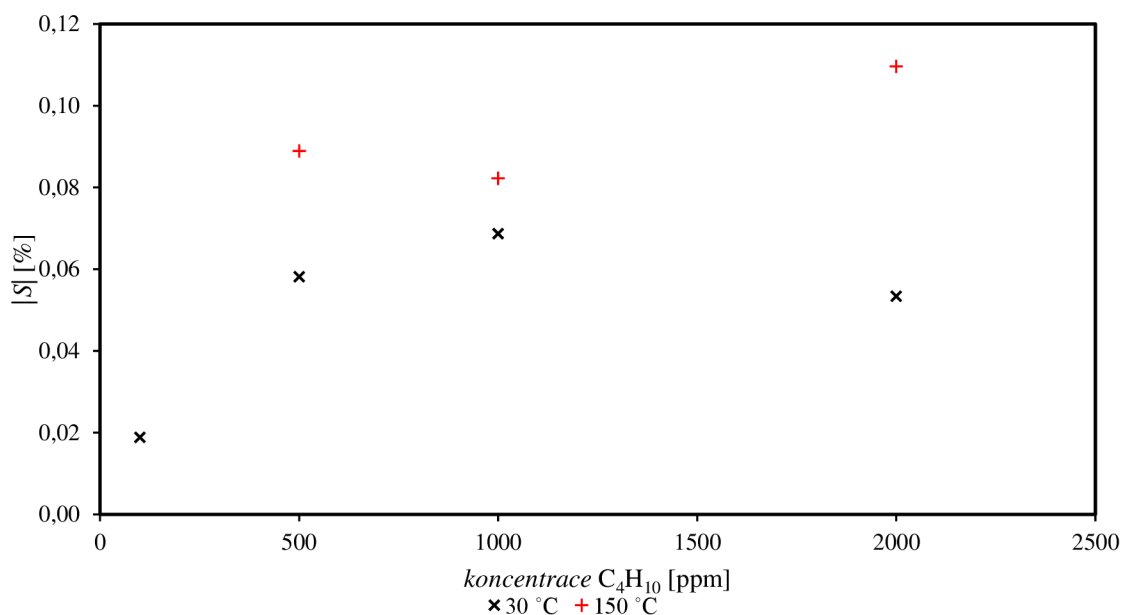
V tlakové lahvi je přítomen s koncentrací 5000 ppm. Senzor byl vystavován C_4H_{10} pro výčet koncentrací – (25, 100, 500, 1000 a 2000) ppm. Soubor odporových závislostí měřených pro různé teploty je na obrázku 7.33. Při teplotě 30 °C (obrázek 7.33 a) docházelo při přísunu C_4H_{10} k zvyšování odporu. Při teplotách 50 °C až 125 °C nedocházelo ke změnám odporu. Čas pro odplynění mezi měřeními pro různé teploty

pravděpodobně nebyl dostatečný, i když se pohyboval v rozmezí 1 h – 3 h. Při teplotě 150 °C při přítomnosti C₄H₁₀ docházelo naopak ke zmenšování odporu. Opět jako v případě H₂ to bude pravděpodobně způsobeno nižší reakční energií bariérou při vyšších teplotách.



Obrázek 7.33 Závislosti odporu senzoru v čase při měření C₄H₁₀ pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C

Ze závislostí pro teploty 30 °C a 150 °C byly spočítány odezvy senzoru dle vztahu (1.2), jejichž hodnoty jsou vyneseny do závislosti na obrázku 7.34.

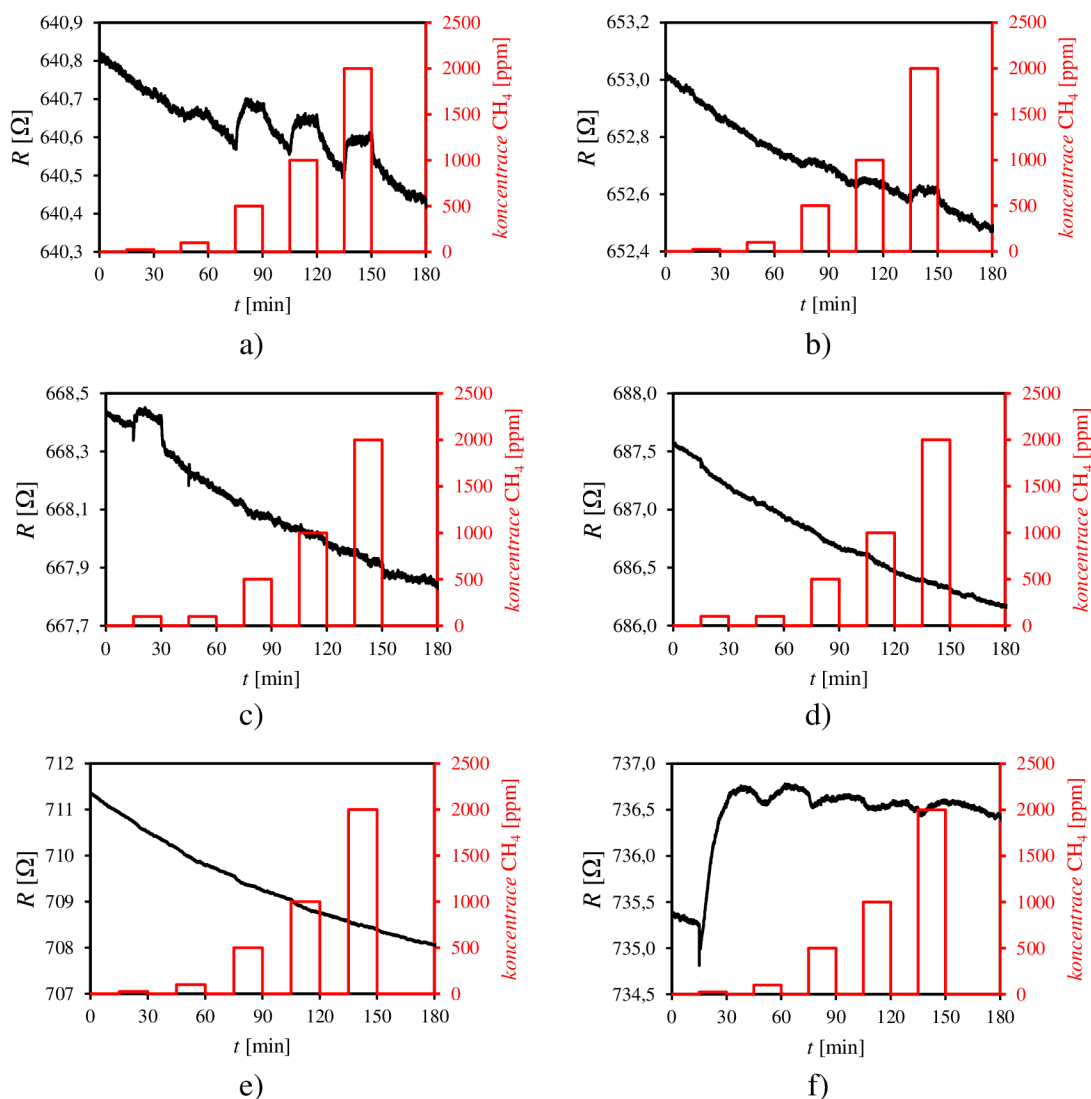


Obrázek 7.34 Graf vypočítaných bodů odezev senzoru v závislosti na koncentraci C₄H₁₀ pro teplotu 30 °C a 150 °C

7.9 Detekce CH₄

Methan (CH₄) patří do skupiny skleníkových plynů. Je hořlavým bezbarvým plynem bez zápachu. Zdrojem úniku je např. spalování fosilních paliv, zemědělství, ale i mokřady [99]. Není toxický, ale při vdechnutí větších koncentrací může způsobit deficit kyslíku a udušení [100].

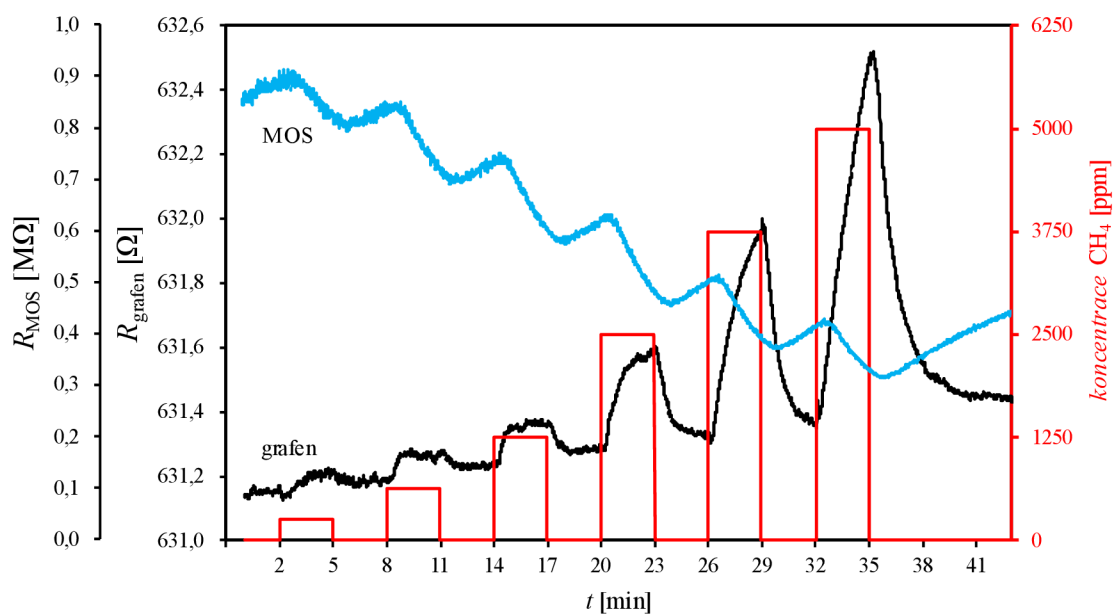
V tlakové lahvi je přítomen s koncentrací 5000 ppm. Senzor byl vystavován plynu pro výčet koncentrací – (25, 100, 500, 1000 a 2000) ppm. Soubor odporových závislostí měřených pro různé teploty je na obrázku 7.35. Při teplotě 30 °C docházelo pro tři poslední koncentrace k zvýšení odporu. Odezva však není úměrná koncentraci CH₄. Při teplotách 50 °C, 100 °C a 125 °C nedocházelo k významným změnám odporu při přísunu CH₄. Při teplotě 75 °C došlo k malému zvýšení odporu pro nejmenší koncentraci CH₄. Pro další i násobně vyšší koncentrace CH₄ nedocházelo k zvyšování odporu. Podobná situace nastala při teplotě 150 °C, kdy došlo k nejvyšší odezvě, ale je vidět, že doba zotavení je násobně vyšší než doba odezvy.



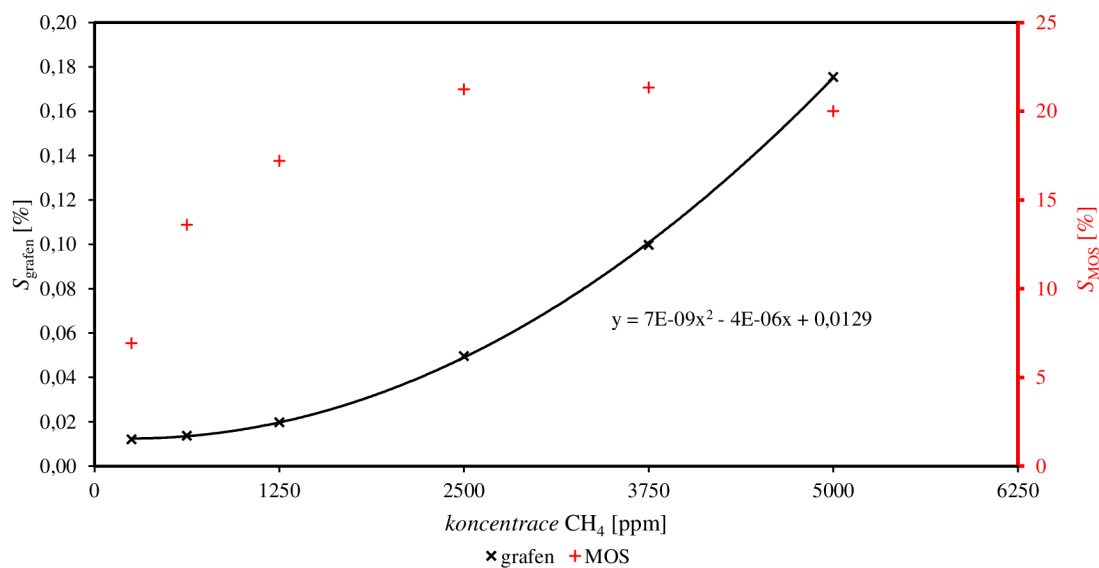
Obrázek 7.35 Závislosti odporu senzoru v čase při měření CH_4 pro různé teploty. a) 30 °C, b) 50 °C, c) 75 °C, d) 100 °C, e) 125 °C, f) 150 °C

Po delším odplynění byla změřena odezva pro sérii koncentrací (250, 625, 1250, 2500, 3750 a 5000) ppm při pokojově teplotě (22,8 °C). Po dobu 3 min byl přiváděn CH_4 o dané koncentraci. Následovalo odplynění trvající rovněž 3 min. Závislost je na obrázku 7.36 a pro srovnání je vyobrazena i odezva referenčního senzoru Figaro TGS 822 (SnO_2). Odezvy referenčního senzoru jsou o dva řády vyšší než senzoru s grafenem. Doba zotavení je díky čistotě grafenu nízká. Na obrázku 7.37 je zobrazena kalibrační křivka. Rovnice spojnice trendu, jež poměrně přesně proložila body odezev, je kvadratická.

Nízká odezva senzoru odpovídá teorii [101]. Díky velké vzdálenosti mezi grafenem a adsorbovanou molekulou CH_4 dochází k malé interakci. Zlepšit reakci lze dopováním Al, PANI či Ag [102; 103; 101]. I senzory na bázi SnO_2 při nízké teplotě nevynikají a pro optimální detekci CH_4 potřebují teplotu až 500 °C [96].



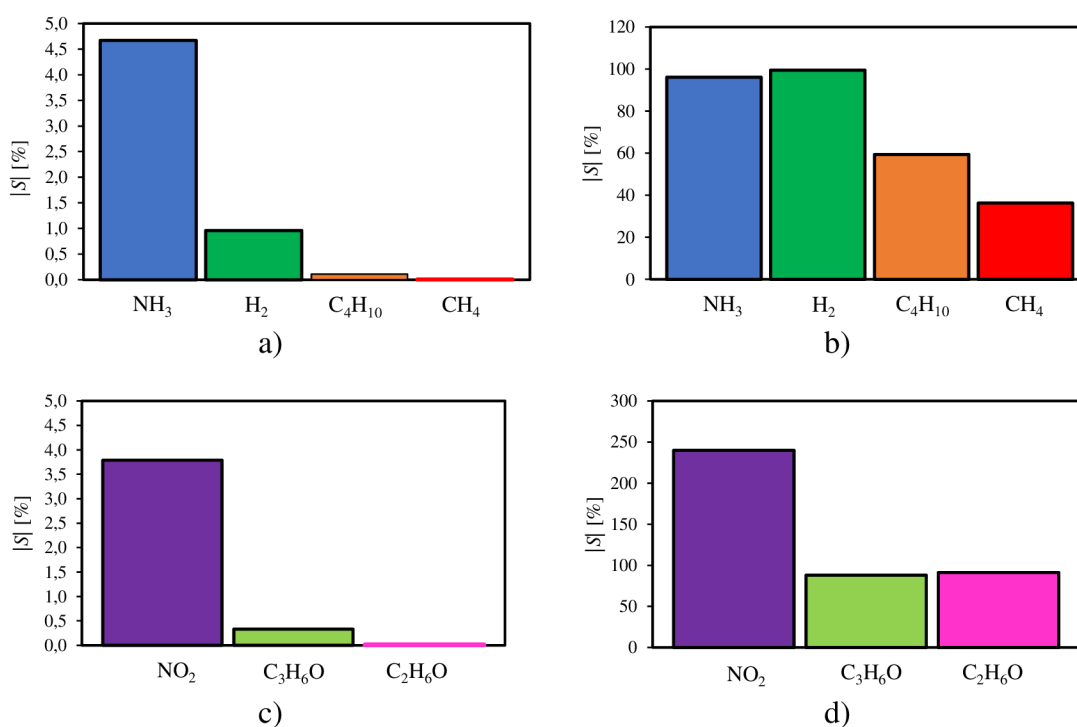
Obrázek 7.36 Časová závislost odporu grafenového senzoru při expozici CH_4 při pokojové teplotě v porovnání se závislostí senzoru z SnO_2 .



Obrázek 7.37 Kalibrační křivka grafenového senzoru na přítomnost CH_4 při pokojové teplotě.

7.10 Srovnání odezev senzoru

Na obrázku 7.38 jsou 4 sloupcové grafy znázorňující závislost mezi absolutní hodnotou odezvy a použitým analytem. Obrázky a) a b) obsahují plyny, které byly měřeny při koncentraci 2000 ppm, obrázky c) a d) obsahují plyny, které byly měřeny při koncentraci 10 ppm. Odezvy z obrázků a) a c) byly získány grafenovým senzorem při teplotě 150 °C. Odezvy z obrázků b) a d) byly získány referenčním senzorem Figaro TGS 822. Grafenový senzor mezi plyny z obrázků a) je nejvíce citlivý na NH_3 , odezva na druhý H_2 je násobně menší. Oproti tomu u referenčního senzoru vyšla podobná odezva u NH_3 a H_2 . Plyny C_4H_{10} a CH_4 způsobily u referenčního senzoru větší poměrovou odezvu oproti NH_3 , než tomu bylo u grafenového senzoru. Z obrázků a) a b) tedy plyne, že grafenový senzor je selektivnější na NH_3 v přítomnosti H_2 , C_4H_{10} a CH_4 . Z obrázků c) a d) plyne, že grafenový senzor je selektivnější na NO_2 v přítomnosti $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ a $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (i v mnohem více koncentrovaném C_4H_{10} a CH_4). Rovněž lze říci, že daleko menší koncentrace NO_2 (10 ppm) vyvolá jen o něco menší odezvu než NH_3 (2000 ppm).



Obrázek 7.38 Grafy znázorňující citlivosti v závislosti na analytu při teplotě 150 °C.

Nahoře srovnání odezev senzoru na přítomnost plynů s koncentrací 2000 ppm a) grafenového vzorku, b) referenčního senzoru TGS 822. Dole srovnání odezev senzoru na přítomnost plynů s koncentrací 10 ppm a) u grafenového senzoru, b) u referenčního senzoru TGS 822.

8. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla provedena literární rešerše a měření odezvy grafenového senzoru na různé plyny měřením odporu při konstantním napětí 1 V dvou vodičovou metodou. Byly popsány vybrané senzory plynů, principy jejich fungování a konstrukce. Byly rovněž definovány klíčové parametry významné pro interpretaci výsledků měření a pro jejich porovnávání. Dále je zde popsán samotný grafen. Je zde zmíněna jeho krystalografie se základními rozměry a elementární buňka pro popis celé mřížky. Dále se text věnuje orbitalům grafenu, jejich hybridizaci a jejich příspěvku k elektrické vodivosti. Následuje popis reciproké mřížky s první Brilluinovou zónou a její význam pro popis pásové struktury grafenu.

Rovněž byly s grafenem porovnány jeho deriváty GO a rGO z hlediska počtu funkčních vazeb schopných skupin. Jsou zde uvedeny způsoby, jakými lze grafen získat, perspektivy jednotlivých metod a jejich výhody. Další kapitola je věnována důležité problematice studia a charakterizace grafenu a jeho derivátů pomocí různých mikroskopických a spektroskopických charakterizačních metod. Dále je popsán princip fyzikální a chemické adsorpce analytů na grafenové vrstvě. Je popsáno, jak residua z procesu výroby, znečištění či vlhkost přítomná ve vzduchu mohou ovlivnit schopnost senzoru detekovat analyt. V rámci teoretické části je také popsáno záměrné dotování grafenu či jeho derivátů za účelem zvýšení odezvy a selektivity vůči požadovaným analytům.

V praktické části závěrečné práce je nejprve popsáno měřicí pracoviště a měřený senzor. Dále jsou vyhodnocovány výsledky měření. Odpor senzoru byl měřen v přítomnosti různých plynů. Od více reaktivních (NO_2 , NH_3) po méně reaktivní (H_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, C_4H_{10} , CH_4). Odpor senzoru byl vždy měřen při jedné teplotě pro sérii expozičních plynem o jiné koncentraci. Vzorek byl testován pro teploty (30, 50, 75, 100, 125) °C a 150 °C, což je maximální teplota, které senzor odolá.

Plyn NO_2 byl přiváděn do komory se vzorkem s koncentracemi v rozsahu od 0,25 ppm až do 10 ppm. Nejvyšších odezev bylo dosaženo při nejvyšší teplotě 150 °C, kdy doba zotavení byla nejmenší. Pro koncentraci 7 ppm a maximální teplotu byla zjištěna odezva $S = 3,86 \%$. Při teplotě 150 °C a 62minutové expozici NO_2 o velmi nízké koncentraci (0,05 ppm) byla zjištěna odezva 2,12 %.

Nejvyšší odezvy (4,67 %) napříč plyny bylo dosaženo u NH_3 o nejvyšší měřené koncentraci 2000 ppm a maximální teplotě 150 °C. U tohoto plynu nebyl vliv teploty na odezvu tak markantní jako u NO_2 . Na co však teplota vliv měla, byla doba zotavení. Při nejvyšší teplotě byla tato doba nejkratší. Tato teplota by tedy byla vybrána při požadavku na rychlost zotavení, nebo by se při ní provádělo žihání pro dynamicky méně náročné aplikace.

Dalším testovaným plynem byl H_2 . Vliv H_2 na odpor senzoru vyvolal opačné změny odporu v závislosti na teplotě. Při nižších teplotách do 100 °C převažoval jev, kdy se

v přítomnosti H_2 odpor senzoru zvyšoval. Při vyšší teplotě ($125\text{ }^\circ\text{C}$) se však objevil druhý jev, který po čase v přítomnosti H_2 odpor senzoru snižoval. Pro teplotu $140\text{ }^\circ\text{C}$ tento jev převážil a při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ se již první jev neprojevil. Při prvním zjevů je Fermiho hladina vlivem adsorbované vlhkosti ve valenčním pásu (děrová vodivost) a H_2 coby redukční činidlo snižuje počet volných děr k přenosu náboje. Odpor tedy roste. Při druhém jevu je H_2 tepelně aktivován k větší reaktivitě. To má za následek posun Fermiho hladiny až do vodivostního pásu. Z grafenu s vodivostí p se tedy stane grafen s vodivostí n. Dále adsorbovaný H_2 poté zvyšuje počet elektronů ve vodivostním pásu a odpor klesá. Plynulý přechod mezi děrovou a elektronovou vodivostí je vlastností grafenu. Tato vlastnost se nazývá ambipolarita. Nejvyšší odezva ($0,96\%$) nastala při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ a koncentraci 2000 ppm .

Výpary C_3H_6O snižovaly odpor senzoru. Pro nízké teploty však nedocházelo k zotavení. Až při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ bylo dosaženo částečného zotavení, při této teplotě docházelo i k nejvyšším odezvám. Odezva senzoru na přítomnost C_2H_6O nebyla zjištěna v použitém teplotním rozsahu. Podobně jako u H_2 bylo u C_4H_{10} zjištěno v závislosti na teplotě opačné chování odporu. Pravděpodobně se jev způsobující opačnou změnu odporu aktivuje zvýšenou teplotou.

U CH_4 při teplotě $30\text{ }^\circ\text{C}$ byla zjištěna odezva s přijatelnou dobou zotavení. Při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k výraznější odezvě pouze u první expozice. Dále k odezvám prakticky nedošlo. Proto bylo provedeno měření při pokojové teplotě ($22,8\text{ }^\circ\text{C}$), kdy sice nebylo dosaženo velké odezvy, ale oproti referenčnímu MOS senzoru z SnO_2 však byly zjištěny dobré dynamické vlastnosti. Závislost odezvy na koncentraci CH_4 při pokojové teplotě je kvadratická.

Testovaný senzor se ukázal jako poměrně selektivní oproti referenčnímu senzoru Figaro TGS 822. Referenční senzor totiž vykazoval značnou odezvu u všech testovaných plynů. Například podobné odezvy bylo dosaženo u stejně koncentrovaných plynů NH_3 a H_2 . U grafenového senzoru však NH_3 vyvolalo téměř $5\times$ větší odezvu než H_2 . Odezva grafenového senzoru na CH_4 byla v porovnání na odezvu NH_3 cca $440\times$ menší, zatímco v případě referenčního senzoru pouze $2,7\times$ menší. Grafenový senzor měl odezvu na C_4H_{10} $43\times$ menší než na NH_3 , referenční senzor pak jen $1,62\times$ menší. Podobné odezvy vyvolal u grafenového vzorku plyn NO_2 a NH_3 , bez dalších úprav by tedy šlo tento senzor použít pro detekci jednoho plynu ze zmíněné dvojice v situacích, kde by nebyl pravděpodobný výskyt toho druhého. Pro další studium by bylo vhodné aplikovat hradlové napětí, kterým by například při detekci H_2 bylo možné kompenzovat vodivost způsobenou adsorbovanou vlhkostí u teplot do $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Grafen obecně díky vysoké elektrické vodivosti a vysokému poměru plocha/objem se zdá být ideálním kandidátem na citlivou vrstvu senzorů plynu. Jeho výhodou oproti MOS senzorům může být nižší pracovní teplota, která výrazně zmenší spotřebu a zjednoduší konstrukci senzoru. Vyhovuje rovněž požadavku na selektivitu, protože umožňuje do sebe zabudovávat paletu různých částic.

LITERATURA

- [1] MMADUKA OBODO, Raphael, Ishaq AHMAD a Fabian IFEANYICHUKWU EZEMA. Introductory Chapter: Graphene and Its Applications. *Graphene and Its Derivatives - Synthesis and Applications [Working Title]* [online]. IntechOpen, 2018 [cit. 2020-10-11]. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.86023
- [2] HULANICKI, A., S. GLAB a F. INGMAN. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1991, **63**(9), 1247-1250 [cit. 2020-10-12]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199163091247
- [3] CURRIE, Lloyd A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities¹Adapted from the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) document “Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities”, which originally appeared in *Pure and Applied Chemistry*, 67 1699–1723 (1995) © 1995 IUPAC. Republication permission granted by IUPAC.1. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1999, **391**(2), 105-126 [cit. 2020-10-14]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/S0003-2670(99)00104-X
- [4] CALVERT, J. G. Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1990, **62**(11), 2167-2219 [cit. 2020-10-14]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199062112167
- [5] FRADEN, Jacob. Handbook of Modern Sensors [online]. 4th. New York, NY: Springer New York, 2010 [cit. 2020-10-14]. ISBN 978-1-4419-6465-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4419-6466-3
- [6] TIAN, Wenchao, Xiaohan LIU a Wenbo YU. Research Progress of Gas Sensor Based on Graphene and Its Derivatives: A Review. *Applied Sciences* [online]. 2018, **8**(7), 2-3 [cit. 2020-10-14]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app8071118
- [7] BANNOV, Alexander, Jan PRÁŠEK, Ondřej JAŠEK a Lenka ZAJÍČKOVÁ. Investigation of Pristine Graphite **Oxide** as Room-Temperature Chemiresistive Ammonia Gas Sensing Material. *Sensors* [online]. 2017, **17**(2), 3 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17020320
- [8] KONCAR, Vladan. Structural health monitoring of processes related to composite manufacturing. *Smart Textiles for In Situ Monitoring of*

- Composites [online]. Elsevier, 2019, s. 295-381 [cit. 2020-11-25]. ISBN 9780081023082. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102308-2.00004-8
- [9] JANATA, Jiří. *Conductometric Sensors. Principles of Chemical Sensors. 2nd ed.* New York: Springer Science, 2009, s. 241-262. ISBN 978-0-387-69930-1.
- [10] NERI, Giovanni. First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Chemosensors [online]*. 2015, 3(1), 1-20 [cit. 2020-11-25]. ISSN 2227-9040. Dostupné z: doi:10.3390/chemosensors3010001
- [11] YAMAZOE, Noboru. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia [online]*. 2003, 7(1), 63-75 [cit. 2020-10-16]. ISSN 15711013. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023436725457
- [12] LAVROV, E.V. Hydrogen in ZnO. *Physica B: Condensed Matter [online]*. 2009, 404(23-24), 5075-5079 [cit. 2020-10-16]. ISSN 09214526. Dostupné z: doi:10.1016/j.physb.2009.08.250
- [13] KOROTCENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches [online]*. New York, NY: Springer New York, 2013 [cit. 2020-10-16]. Integrated Analytical Systems. ISBN 978-1-4614-7164-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-7165-3
- [14] ISHIHARA, Tatsumi a Shogo MATSUBARA. Capacitive Type Gas Sensors. *Journal of Electroceramics [online]*. 1998, 2(4), 215-228 [cit. 2020-10-16]. ISSN 13853449. Dostupné z: doi:10.1023/A:1009970405804
- [15] SHWETHA H.R, Ms. a Dr RUDRASWAMY S. B. A Survey on Capacitive based CO₂ Gas Sensor. *International Journal of Engineering & Technology; Vol 7, No 3.34 (2018): Special Issue 34DO - 10.14419/ijet.v7i3.34.19698.* Dostupné také z: <https://www.sciencepubco.com/index.php/ijet/article/view/19698>
- [16] JANATA, Jiri. *Principles of Chemical Sensors: Potentiometric Sensors [online]*. 2nd ed. Boston, MA: Springer US, 2009 [cit. 2020-10-17]. ISBN 978-0-387-69930-1. Dostupné z: doi:10.1007/b136378
- [17] SIBBALD, A. *Chemical-sensitive field-effect transistors*. IEE Proceedings I Solid State and Electron Devices [online]. 1983, 130(5), 1-9 [cit. 2020-10-17]. ISSN 01437100. Dostupné z: doi:10.1049/ip-i-1.1983.0042
- [18] WILSON, D.M., S. HOYT, J. JANATA, K. BOOKSH a L. OBANDO. Chemical sensors for portable, handheld field instruments. *IEEE Sensors Journal [online]*. 2001, 1(4), 256-274 [cit. 2020-10-17]. ISSN 1530437X. Dostupné z: doi:10.1109/7361.983465
- [19] POLK, B.J. ChemFET arrays for chemical sensing *microsystems*. In: *Proceedings of IEEE Sensors [online]*. Orlando: IEEE, 2002, s. 732-735 [cit.

- 2020-10-17]. ISBN 0-7803-7454-1. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2002.1037194
- [20] GRÜNDLER, Peter. Chemical Sensors [online]. Berlin, Heidelberg: *Springer* Berlin Heidelberg, 2007 [cit. 2020-10-17]. ISBN 978-3-540-45742-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-45743-5
- [21] DEVKOTA, Jagannath, Paul OHODNICKI a David GREVE. SAW Sensors for Chemical Vapors and Gases. *Sensors* [online]. 2017, 17(4), 5-6 [cit. 2020-10-19]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17040801
- [22] BERNAL, J. D. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* [online]. 1924, 106(740), 749-773 [cit. 2020-10-19]. ISSN 0950-1207. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.1924.0101
- [23] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* [online]. 1947, 71(9), 622-634 [cit. 2020-10-19]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.71.622
- [24] NOVOSELOV, K. a A. GEIM. Electric *Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science*. 2004, 306(5696), 666-669. Dostupné z: doi:10.1126/science.1102896
- [25] YUAN, Wenjing a Gaoquan SHI. Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, 1(35) [cit. 2020-11-17]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c3ta11774j
- [26] BASU, S. a P. BHATTACHARYYA. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, 173, 1-21 [cit. 2020-11-15]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2012.07.092
- [27] POP, Eric, Vikas VARSHNEY a Ajit ROY. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* [online]. 2012, 37(12), 1273-1281 [cit. 2020-11-07]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2012.203
- [28] LEE, Jae-Ung, Duhee YOON a Hyeonsik CHEONG. Estimation of *Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy*. *Nano Letters* [online]. 2012, 12(9), 4444-4448 [cit. 2020-11-07]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl301073q
- [29] D'SOUZA, Francis a Karl KADISH, ed. Handbook of carbon nano materials. New Jersey: World Scientific, 2014. World scientific series on carbon nanoscience. ISBN 978-981-4566-72-8.

- [30] ENOKI, Toshiaki a Tsuneya ANDO, ed. *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2013. ISBN 978-981-4241-48-9.
- [31] PERSANO ADORNO, Dominique, Leonardo BELLOMONTE a Nicola PIZZOLATO. *Electronic Properties of Graphene: A Learning Path for Undergraduate Students*. GRECZYŃO, Tomasz a Ewa DĘBOWSKA, ed., Tomasz GRECZYŃO, Ewa DĘBOWSKA. *Key Competences in Physics Teaching and Learning* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, s. 215-227 [cit. 2020-10-28]. Springer Proceedings in Physics. ISBN 978-3-319-44886-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-44887-9_18
- [32] PROCHÁZKA, Vít. *Fyzika pevných látek: studijní modul. I. vyd.* Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3300-4.
- [33] ANDERSEN, R., H. KAMBAN a R. RIKSTED. Study of the π and π^* Electronic Bands in *Graphene* [online]. Aalborg, 2015 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: https://www.aau.dk/digitalAssets/343/343695_p4---study_of_the_pi_and_anti_pi_electronic_bands_in_graphene.pdf. Aalborg University, Institute of Physics and Nanotechnology.
- [34] ZHAN, Da, Jiaxu YAN, Linfei LAI, Zhenhua NI, Lei LIU a Zexiang SHEN. Engineering the Electronic Structure of Graphene. *Advanced Materials* [online]. 2012, 24(30), 4055-4069 [cit. 2020-11-02]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201200011
- [35] NASIR, Salisu, Mohd HUSSEIN, Zulkarnain ZAINAL a Nor YUSOF. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Materials* [online]. 2018, 11(2) [cit. 2020-11-03]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11020295
- [36] FALCAO, Eduardo a Fred WUDL. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2007, 82(6), 524-531 [cit. 2020-11-03]. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.1693
- [37] HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. *Nature Materials* [online]. 2010, 9(11), 868-871 [cit. 2020-11-03]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2885
- [38] KARTHIK, P.S., A.L. HIMAJA a Surya SINGH. Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbon letters* [online]. 2014, 15(4), 219-237 [cit. 2020-11-03]. ISSN 1976-4251. Dostupné z: doi:10.5714/CL.2014.15.4.219
- [39] TIWARI, Santosh, Vijay KUMAR, Andrzej HUCZKO, R. ORAON, A. ADHIKARI a G. NAYAK. *Magical Allotropes of Carbon: Prospects and*

- Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2016, 41(4), 257-317 [cit. 2020-11-03]. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408436.2015.1127206
- [40] NOVOSELOV, K., V. FAL'KO, L. COLOMBO, P. GELLERT, M. SCHWAB a K. KIM. A roadmap for graphene. *Nature* [online]. 2012, 490(7419), 192-200 [cit. 2020-11-03]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature11458
- [41] ZHU, Yanwu, Hengxing JI, Hui-Ming CHENG a Rodney S RUOFF. Mass production and industrial applications of graphene materials. *National Science Review* [online]. 2018, 5(1), 90-101 [cit. 2020-12-12]. ISSN 2095-5138. Dostupné z: doi:10.1093/nsr/nwx055
- [42] SCHWIERZ, Frank. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology* [online]. 2010, 5(7), 487-496 [cit. 2020-11-03]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2010.89
- [43] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Weiwei CAI, Xuesong LI, Ji SUK, Jeffrey POTTS a Rodney RUOFF. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. *Advanced Materials* [online]. 2010, 22(35), 3906-3924 [cit. 2020-11-03]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201001068
- [44] LEE, Xin, Billie HIEW, Kar LAI, Lai LEE, Suyin GAN, Suchithra THANGALAZHY-GOPAKUMAR a Sean RIGBY. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. 2019, 98, 163-180 [cit. 2020-11-06]. ISSN 18761070. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtice.2018.10.028
- [45] VIJAYARAGHAVAN, Aravind. Graphene – Properties and Characterization. VAJTAI, Robert, ed., Robert VAJTAI. *Springer Handbook of Nanomaterials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, s. 39-82 [cit. 2020-11-03]. ISBN 978-3-642-20594-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-20595-8_2
- [46] PERROZZI, F, S PREZIOSO a L OTTAVIANO. Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2015, 27(1) [cit. 2020-11-06]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/27/1/013002
- [47] SHANG, YU, DONG ZHANG, YANYUN LIU a CHAO GUO. Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2015, 38(1), 7-12 [cit. 2020-11-06]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-014-0794-7

- [48] SENGUPTA, Iman, Samarshi CHAKRABORTY, Monikangkana TALUKDAR, Surjya PAL a Sudipto CHAKRABORTY. Thermal reduction of *graphene oxide*: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research* [online]. 2018, 33(23), 4113-4122 [cit. 2020-11-06]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2018.338
- [49] BHUYAN, Md., Md. UDDIN, Md. ISLAM, Ferdaushi BIPASHA a Sayed HOSSAIN. Synthesis of graphene. *International Nano Letters* [online]. 2016, 6(2), 65-83 [cit. 2020-11-03]. ISSN 2008-9295. Dostupné z: doi:10.1007/s40089-015-0176-1
- [50] SINCLAIR, Robert C., James L. SUTER a Peter V. COVENEY. Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2019, 21(10), 5716-5722 [cit. 2020-12-12]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C8CP07796G
- [51] XU, Yanyan, Huizhe CAO, Yanqin XUE, Biao LI a Weihua CAI. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation *Media, Techniques, and Challenges*. *Nanomaterials* [online]. 2018, 8(11) [cit. 2020-11-07]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8110942
- [52] GARCIA, Jorge, Ulrich WURSTBAUER, Antonio LEVY et al. Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy. *Solid State Communications* [online]. 2012, 152(12), 975-978 [cit. 2020-11-07]. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2012.04.005
- [53] YAZDI, Gholam, Tihomir IAKIMOV a Rositsa YAKIMOVA. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals* [online]. 2016, 6(5) [cit. 2020-11-07]. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst6050053
- [54] HU, Maocong, Zhenhua YAO a Xianqin WANG. Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis. *AIMS Materials Science* [online]. 2017, 4(3), 755-788 [cit. 2020-11-08]. ISSN 2372-0484. Dostupné z: doi:10.3934/materci.2017.3.755
- [55] SEEKAEW, Yotsarayuth, Onsuda ARAYAWUT, Kriengkri TIMSORN a Chatchawal WONGCHOOSUK. Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites* [online]. Elsevier, 2019, s. 259-283 [cit. 2020-11-03]. ISBN 9780128132487. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813248-7.00009-2
- [56] MALARD, L.M., M.A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS a M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* [online].

- 2009, **473**(5-6), 51-87 [cit. 2020-11-08]. ISSN 03701573. Dostupné z: doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [57] KHAN, M.K., Q.Y. WANG a M.E. FITZPATRICK. Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods [online]. Elsevier, 2016, s. 1-16 [cit. 2020-11-08]. ISBN 9780081000403. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00001-8*
- [58] SHEN, Zhigang, Jinzhi LI, Min YI, Xiaojing ZHANG a Shulin MA. Preparation of graphene by jet cavitation. *Nanotechnology [online]. 2011, 22(36) [cit. 2020-11-09]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/22/36/365306*
- [59] ANDRADE, Joseph D. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). ANDRADE, Joseph D., ed., Joseph ANDRADE. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers [online]. Boston, MA: Springer US, 1985, s. 105-195 [cit. 2020-11-09]. ISBN 978-1-4684-8612-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4684-8610-0_5*
- [60] BADRUDDOZA, Abu, Ramchander CHEPYALA a Kayesh ASHRAF. State-of-the-Art Characterization Methods for Graphene and Its Derivatives. *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials [online]. Elsevier, 2019, s. 43-86 [cit. 2020-11-09]. ISBN 9780128158890. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-815889-0.00003-9*
- [61] AKHTAR, Kalsoom, Shahid KHAN, Sher KHAN a Abdullah ASIRI. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. SHARMA, Surender Kumar, ed., Surender SHARMA. *Handbook of Materials Characterization [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 113-145 [cit. 2020-11-09]. ISBN 978-3-319-92954-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-92955-2_4*
- [62] OH, W.-C a F.-J ZHANG. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Reduced From a Mild Chemical Method. *Asian Journal of Chemistry. 2011, 23, 875-879.*
- [63] KOROTCENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials [online]. New York, NY: Springer New York, 2014 [cit. 2020-11-15]. Integrated Analytical Systems. ISBN 978-1-4614-7387-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-7388-6*
- [64] SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials [online]. 2007, 6(9), 652-655 [cit. 2020-11-15]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1967*

- [65] DAN, Yaping, Ye LU, Nicholas J. KYBERT, Zhengtang LUO a A. T. Charlie JOHNSON. Intrinsic Response of *Graphene Vapor Sensors*. *Nano Letters* [online]. 2009, 9(4), 1472-1475 [cit. 2020-11-16]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl8033637
- [66] JOGENDER, MANDEEP a RITA KAKKAR. Recent Advances on Graphene-Based Gas Sensors. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2020, 94(10), 2115-2120 [cit. 2020-11-16]. ISSN 0036-0244. Dostupné z: doi:10.1134/S0036024420100167
- [67] RATINAC, Kyle R., Wenrong YANG, Simon P. RINGER a Filip BRAET. Toward Ubiquitous Environmental Gas Sensors—Capitalizing on *the Promise of Graphene*. *Environmental Science & Technology* [online]. 2010, 44(4), 1167-1176 [cit. 2020-11-17]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es902659d
- [68] LIU, Yuxin, Xiaochen DONG a Peng CHEN. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2012, 41(6), 2283-2307 [cit. 2020-11-17]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C1CS15270J
- [69] LEE, Sung. Electrodes for Semiconductor Gas Sensors. *Sensors* [online]. 2017, 17(4) [cit. 2020-11-17]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17040683
- [70] RUMYANTSEV, Sergey, Guanxiong LIU, Michael S. SHUR, Radislav A. POTYRAILO a Alexander A. BALANDIN. Selective Gas Sensing *with a Single Pristine Graphene Transistor*. *Nano Letters* [online]. 2012, 12(5), 2294-2298 [cit. 2020-11-17]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl3001293
- [71] LU, Ganhua, Leonidas E OCOLA a Junhong CHEN. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* [online]. 2009, 20(44) [cit. 2020-11-17]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/20/44/445502
- [72] Figaro TGS 822: Gas sensor [online technický list]. In: . 9. dopl. vyd. [cit. 2021-05-26]. Dostupné z: <https://cdn.sos.sk/productdata/fa/28/53f495cc/tgs-822.pdf>
- [73] Graphene Field-Effect Transistor Chip: S-20. Graphenea [online technický list]. Graphenea, Inc. [cit. 2020-12-11]. Dostupné z: https://cdn.shopify.com/s/files/1/0191/2296/files/Graphenea_GFET-S20_Datasheet_05-25-2020.pdf?v=1590426603
- [74] ECKEL, Sandrah P, Myles COCKBURN, Yu-Hsiang SHU, Huiyu DENG, Frederick W LURMANN, Lihua LIU a Frank D GILLILAND. *Air pollution*

- affects lung cancer survival*. Thorax [online]. 2016, 71(10), 891-898 [cit. 2021-05-14]. ISSN 0040-6376. Dostupné z: doi:10.1136/thoraxjnl-2015-207927
- [75] PARGOLETTI, Eleonora a Giuseppe CAPPELLETTI. Breakthroughs in the Design of Novel Carbon-Based Metal Oxides Nanocomposites for VOCs Gas Sensing. *Nanomaterials [online]*. 2020, 10(8) [cit. 2021-05-26]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10081485
- [76] NANDI, Anupam, Pratanu NAG, Dipankar PANDA, Sukanta DHAR, Syed Minhaz HOSSAIN, Hiranmay SAHA a Sanhita MAJUMDAR. Outstanding Room-Temperature Hydrogen Gas Detection by Plasma-Assisted and Graphene-Functionalized Core-Shell Assembly of SnO₂ Nanoburflower. *ACS Omega [online]*. 2019, 4(6), 11053-11065 [cit. 2021-05-26]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.9b01372
- [77] HUANG, Shirong, Luis Antonio PANES-RUIZ, Alexander CROY, Markus LÖFFLER, Vyacheslav KHAVRUS, Viktor BEZUGLY a Gianaurelio CUNIBERTI. Highly sensitive room temperature ammonia gas sensor using pristine graphene: **The** role of biocompatible stabilizer. *Carbon [online]*. 2021, 173, 262-270 [cit. 2021-05-20]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2020.11.001
- [78] TIMMER, Björn, Wouter OLTHUIS a Albert van den BERG. Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensors and Actuators B: Chemical [online]*. 2005, 107(2), 666-677 [cit. 2021-05-14]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2004.11.054
- [79] DAN, Yaping, Ye LU, Nicholas J. KYBERT, Zhengtang LUO a A. T. Charlie JOHNSON. Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors. *Nano Letters [online]*. 2009, 9(4), 1472-1475 [cit. 2021-05-20]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl8033637
- [80] JOLLY, W. Lee. Hydrogen [online]. [cit. 2021-05-14]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/hydrogen>
- [81] ZHU, Lianfeng, Yi JIA, Guosheng GAI, Xuewen JI, Jianyi LUO a Youwei YAO. Ambipolarity of large-area Pt-functionalized graphene observed in H₂ sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical [online]*. 2014, 190, 134-140 [cit. 2021-05-19]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.08.060
- [82] TANG, Xiaohui, Pierre-Antoine HADDAD, Nathalie MAGER, Xin GENG, Nicolas RECKINGER, Sophie HERMANS, Marc DEBLIQUY a Jean-Pierre RASKIN. Chemically deposited palladium nanoparticles on graphene for hydrogen sensor applications. *Scientific Reports [online]*. 2019, 9(1) [cit. 2021-05-20]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-40257-7

- [83] SUNDARAM, Ravi Shankar, Cristina GÓMEZ-NAVARRO, Kannan BALASUBRAMANIAN, Marko BURGHARD a Klaus KERN. Electrochemical Modification of Graphene. *Advanced Materials* [online]. 2008, 20(16), 3050-3053 [cit. 2021-05-20]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200800198
- [84] DUTTA, D, A HAZRA, S K HAZRA, J DAS, S BHATTACHARYYA, C K SARKAR a S BASU. *Performance of a CVD grown graphene-based planar device for a hydrogen gas sensor*. *Measurement Science and Technology* [online]. 2015, 26(11) [cit. 2021-05-20]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/26/11/115104
- [85] BAGSICAN, Filchito Renee, Andrew WINCHESTER, Sujoy GHOSH et al. Adsorption energy of oxygen molecules on graphene and two-dimensional tungsten *disulfide*. *Scientific Reports* [online]. 2017, 7(1) [cit. 2021-05-20]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-01883-1
- [86] WU, Wei, Zhihong LIU, Luis A. JAUREGUI et al. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and *its* application in hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2010, 150(1), 296-300 [cit. 2021-05-20]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2010.06.070
- [87] MAKISIMOVICH, N., V. VOROTYNTSEV, N. NIKITINA, O. KASKEVICH, P. KARABUN a F. MARTYNENKO. Adsorption semiconductor *sensor* for diabetic ketoacidosis diagnosis. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 1996, 36(1-3), 419-421 [cit. 2021-05-21]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(97)80107-4
- [88] LIU, Feng, Xiangfeng CHU, Yongping DONG, Wangbing ZHANG, Wenqi SUN a Liming SHEN. Acetone gas sensors based on *graphene-ZnFe2O4 composite prepared by solvothermal* method. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, 188, 469-474 [cit. 2021-05-21]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.06.065
- [89] ZHOU, Xin, Jiangyang LIU, Chen WANG et al. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe2O4 nanospheres. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, 206, 577-583 [cit. 2021-05-21]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.09.080
- [90] YANG, Chia-Ming, Tsung-Cheng CHEN, Yu-Cheng YANG, M. MEYYAPPAN a Chao-Sung LAI. Enhanced acetone sensing properties of monolayer graphene *at* room temperature by electrode spacing effect and UV illumination. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, 253, 77-84 [cit. 2021-05-21]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2017.06.116

- [91] KUMAR, Manjeet, Vishwa BHATT, A. C. ABHYANKAR, Joondong KIM, Akshay KUMAR, Sagar H. PATIL a Ju-Hyung YUN. New insights towards strikingly improved room temperature ethanol sensing properties of p-type Ce-doped SnO₂ sensors. *Scientific Reports* [online]. 2018, 8(1) [cit. 2021-05-21]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-26504-3
- [92] ALFANO, B., M. ALFè, V. GARGIULO, T. POLICHETTI, E. MASSERA, M. L. MIGLIETTA a G. DI FRANZIA. A New Chemical Sensing Material for Ethanol Detection: Graphene-Like Film. ANDò, Bruno, *Francesco BALDINI*, Corrado DI NATALE, Giovanna MARRAZZA a Pietro SICILIANO, ed. *Sensors* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 59-65 [cit. 2021-05-21]. Lecture Notes in Electrical Engineering. ISBN 978-3-319-55076-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-55077-0_8
- [93] THARSIKA, T., M. THANIHAICHELVAN, A. S. M. A. HASEEB a S. A. AKBAR. Highly Sensitive *and Selective Ethanol Sensor* Based on ZnO Nanorod **on** SnO₂ Thin Film Fabricated by Spray Pyrolysis. *Frontiers in Materials* [online]. 2019, 6 [cit. 2021-05-21]. ISSN 2296-8016. Dostupné z: doi:10.3389/fmats.2019.00122
- [94] KUMAR, Raj a Ruma GHOSH. Selective determination of ammonia, ethanol and acetone by reduced graphene oxide based gas sensors *at room temperature*. *Sensing and Bio-Sensing Research* [online]. 2020, **28** [cit. 2021-05-26]. ISSN 22141804. Dostupné z: doi:10.1016/j.sbsr.2020.100336
- [95] ZHU, Xueqing, Junying ZHANG, Qing XIE a Zhi-Ling HOU. High-Sensitivity and Ultrafast-Response Ethanol Sensors Based on Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2020, **12**(34), 38708-38713 [cit. 2021-05-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acami.0c12196
- [96] PALLA PAPAVALU, Alexandra, Thomas MATTLE, Sandra TEMMEL, Ulrike LEHMANN, Andreas HINTENNACH, Alain GRISEL, Alexander WOKAUN a Thomas LIPPERT. *Highly sensitive SnO₂ sensor via reactive laser-induced transfer*. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2021-05-28]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep25144
- [97] Isobutane. ECHA [online]. [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/brief-profile/-/briefprofile/100.000.780>
- [98] Isobutane (Compound). PubChem [online]. [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/isobutane#section=Use-and-Manufacturing>
- [99] VAN AMSTEL, Andre. Methane. A review. *Journal of Integrative Environmental Sciences* [online]. 2012, 9(1), 5-30 [cit. 2021-05-24]. ISSN 1943-815X. Dostupné z: doi:10.1080/1943815X.2012.694892

- [100] Methane (Compound). PubChem [online]. [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methane#section=NFPA-Hazard-Classification>
- [101] ZHAO, Wei a Qing Yuan MENG. Adsorption of Methane on Pristine and Al-Doped Graphene: A Comparative Study via First-Principles Calculation. *Advanced Materials Research* [online]. 2012, 602-604, 870-873 [cit. 2021-05-24]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.602-604.870
- [102] WU, Zuquan, Xiangdong CHEN, Shibu ZHU, Zuowan ZHOU, Yao YAO, Wei QUAN a Bin LIU. Room Temperature Methane Sensor Based on Graphene Nanosheets/Polyaniline Nanocomposite Thin Film. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2013, 13(2), 777-782 [cit. 2021-05-24]. ISSN 1530-437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2012.2227597
- [103] GHANBARI, Rezvan, Rosa SAFAIEE, Mohammad H. SHEIKHI, Mohammad M. GOLSHAN a Z. Karami HORASTANI. Graphene Decorated with Silver Nanoparticles as a Low-Temperature Methane Gas Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2019, 11(24), 21795-21806 [cit. 2021-05-24]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.9b00625

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

| | | |
|---------|-----|---|
| AFM | ... | Mikroskopie atomárních sil |
| CNT | ... | Uhlíková nanotrubiice |
| CVD | ... | Chemická depozice z plynné fáze |
| DC | ... | Stejnoseměrný proud |
| DNA | ... | Deoxyribonukleová kyselina |
| EBL | ... | Elektronová litografie |
| ENFET | ... | Polem řízený tranzistor citlivý na enzymy |
| FET | ... | Polem řízený tranzistor |
| GFET | ... | Polem řízený tranzistor s grafenovým kanálem |
| GO | ... | Oxid grafenu |
| HOPG | ... | Vysoce orientovaný pyrolitický grafit |
| HVAC | ... | Systém vytápění, vzduchotechniky a klimatizace |
| chemFET | ... | Chemicky citlivý polem řízený tranzistor |
| IGFET | ... | Polem řízený tranzistor s izolovaným hradlem |
| ISFET | ... | Iontově senzitivní polem řízený tranzistor |
| LPE | ... | Exfoliace z kapalně fáze |
| MFC | ... | Zařízení pro automatické ovládání průtoku plynu |
| MOS | ... | Polovodivý oxid kovu |
| QCM | ... | Mikrováha s křemenným krystalem |
| rGO | ... | Redukovaný oxid grafenu |
| SAW | ... | Povrchová akustická vlna |
| SEM | ... | Rastrovací elektronová mikroskopie |
| TEM | ... | Transmisní elektronová mikroskopie |
| XPS | ... | Rentgenová fotoelektronová spektroskopie |

Symbyly:

| | | | |
|-------|-----|-------------------------|-----------------------|
| A | ... | plocha | $[m^2]$ |
| C | ... | kapacita kondenzátoru | $[F]$ |
| d | ... | tloušťka | $[m]$ |
| E | ... | vazební energie | $[eV]$ |
| k | ... | vlnový vektor | $[-]$ |
| Q_G | ... | průtok analytu | $[ml \cdot min^{-1}]$ |
| Q_C | ... | celkový objemový průtok | $[ml \cdot min^{-1}]$ |
| R | ... | elektrický odpor | $[\Omega]$ |
| s_i | ... | vstupní veličina | $[-]$ |
| S_i | ... | výstupní veličina | $[-]$ |

| | | | |
|-----------------------|-----|-------------------------------------|--|
| t_{odezva} | ... | doba odezvy | [min] |
| $t_{\text{zotavení}}$ | ... | doba zotavení | [min] |
| U_G | ... | hradlové napětí | [V] |
| ϵ_r | ... | relativní permitivita | [-] |
| ϵ_0 | ... | permitivita vakua | [F.m ⁻¹] |
| μ | ... | pohyblivost nosičů náboje | [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹] |
| ρ | ... | rezistivita 2D materiálu | [Ω] |
| σ | ... | konduktivita 2D materiálu | [S] |
| φ_G | ... | koncentrace analytu v komoře | [ppm] |
| φ_C | ... | koncentrace analytu v tlakové lahvi | [ppm] |