



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

## ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH VRSTEV A JEJICH VYUŽITÍ JAKO PLYNOVÉ SENZORY

ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE LAYERS AND THEIR USE AS GAS SENSORS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Kučera

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Robert Macků, Ph.D.

BRNO 2022

# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

**Student:** Štěpán Kučera

**ID:** 216820

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2021/22

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Elektrická charakterizace grafenových vrstev a jejich využití jako plynové senzory**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

1) Seznamte se s strukturou grafenu a specifikujte nejčastější metodiku laboratorní přípravy. 2) Popište metodický přístup měření elektrických vlastností tohoto materiálu, především pak transportních a šumových charakteristik. 3) Definujte nejčastěji pozorované šумы v elektrických zařízeních. 4) Sestavte experimentální pracoviště pro měření elektrických vlastností grafenu. 5) Proveďte základní měření a ověřte opakovatelnost experimentů. 6) Navrhněte způsob ověření reakce grafenového vzorku na různé plynové prostředí a proveďte základní charakterizaci.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

[1] V. Skakalova, A. Kaiser, Graphene: Properties, Preparation, Characterization and Applications, Woodhead Publishing, June 2021, ISBN: 9780081028483.

[2] S. Koganr, Electronic Noise and Fluctuations in Solids, Cambridge University Press, 2008, ISBN: 9780521070195.

**Termín zadání:** 7.2.2022

**Termín odevzdání:** 27.5.2022

**Vedoucí práce:** Ing. Robert Macků, Ph.D.

**doc. Ing. Jana Kolářová, 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**

Bakalářská práce se orientuje na obecnou charakterizaci a popis grafenu a s ním spojených nanostruktur. Zahrnuje výrobu nejpoužívanějšími metodami včetně jejich výhod a úskalí. Grafenový vzorek pro nemožnost připojení běžným způsobem musel být nakontaktován pod vizuální kontrolou mikroskopem hrotovými kontakty ve stíněném prostoru. Následně byl podroben voltampérové charakterizaci za normálních podmínek na přístroji Keithley 4200-CSC. Dalším krokem bylo měřit tentýž vzorek při působení odlišné plynové atmosféry. Výsledkem je porovnání specifických reakcí na změnu plynu v atmosféře, v níž byla grafenová monovrstva vystavena.

## **Klíčová slova**

Grafen, uhlík, nanostruktura, parazitní šum, exfoliace, voltampérová charakteristika, plynový senzor

## **Abstract**

This bachelor thesis focuses on the general characterization and description of graphene and related nanostructures. It involves production by the most used methods, including their advantages and disadvantages. Due to the impossibility of connection in the usual way, the graphene sample had to be contacted under visual inspection with a microscope with the tip contacts in the shielded area. Subsequently, it was subjected to current-voltage characterization with normal conditions on a Keithley 4200-CSC instrument. The next step was to measure the same sample under a different gas atmosphere. The result is a comparison of the specific responses to the change in gas atmosphere in which the graphene monolayer was exposed.

## **Keywords**

Graphene, carbon, nanostructure, parasitic noise, exfoliation, current-voltage characteristics, gas sensor

## **Bibliografická citace**

KUČERA, Štěpán. Elektrická charakterizace grafenových vrstev a jejich využití jako plynové senzory [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142070>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce Robert Macků.

## Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	<i>Štěpán Kučera</i>
<b>VUT ID studenta:</b>	<i>216820</i>
<b>Typ práce:</b>	<i>Bakalářská práce</i>
<b>Akademický rok:</b>	<i>2021/22</i>
<b>Téma závěrečné práce:</b>	<i>Elektrická charakterizace grafenových vrstev a jejich využití jako plynové senzory</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho 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: 27. května 2022

-----  
podpis autora

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Robertu Macků Ph.D. za odbornou a profesionální pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Poděkování patří také rodině a nejbližším, kteří mne při tvorbě práce podporovali.

V Brně dne: 27. května 2022

-----  
podpis autora

# Obsah

<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>6</b>
<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>7</b>
<b>2. MATĚŘSKÝ BLOK GRAFENU – UHLÍK .....</b>	<b>9</b>
2.1 ALOTROPIE UHLÍKU.....	9
2.1.1 Grafen.....	10
2.1.2 Fulleren.....	12
2.1.3 Grafit.....	12
2.2 VLASTNOSTI GRAFENU .....	13
2.2.1 Elektrické vlastnosti.....	13
2.2.2 Chemická specifika .....	15
2.2.3 Mechanické vlastnosti.....	15
2.3 VÝROBA GRAFENU .....	16
2.3.1 Metoda mechanické exfoliace .....	17
2.3.2 Epitaxiální příprava grafenu .....	17
2.3.3 Chemická syntéza.....	18
2.3.4 Metoda chemické depozice z plynné fáze.....	18
<b>3. ELEKTRONICKÝ ŠUM.....</b>	<b>20</b>
3.1 BÍLÝ ŠUM .....	20
3.2 VÝSTŘELOVÝ ŠUM .....	21
3.3 BLIKAVÝ ŠUM .....	22
3.4 GENERAČNĚ-REKOMBINAČNÍ ŠUM .....	22
<b>4. METODIKA MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH A ŠUMOVÝCH CHARAKTERISTIK.....</b>	<b>23</b>
4.1 GRAFENOVÝ VZOREK NA SUBSTRÁTU A JEHO MĚŘENÍ.....	23
4.2 CHARAKTERIZAČNÍ SYSTÉM KEITHLEY .....	24
4.3 ROLE OPTICKÉHO MIKROSKOPU .....	24
4.4 OKOLNÍ RUŠENÍ A JEHO STÍNĚNÍ.....	24
<b>5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>27</b>
5.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY MĚŘENÍ .....	27
5.2 ÚVOD MĚŘENÍ.....	27
5.2.1 Nastavení Keithley.....	28
5.3 CHARAKTERIZACE VZORKŮ.....	29
5.3.1 V temném prostředí.....	29
5.3.2 Při osvětlení.....	32
5.3.3 Odpor $R_s$ , $R_{shunt}$ a jejich počítačová modelace .....	34
5.4 CHARAKTERIZACE VZORKŮ ZA PŮSOBENÍ PLYNU .....	36
5.4.1 Realizace plynové komory.....	38
5.4.2 Vzorek číslo 13 a 28 při působení plynu .....	39
<b>6. ZÁVĚR.....</b>	<b>44</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>46</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Krystalické formy uhlíku: a) diamant, b) grafit, c) lonsdelit, d) – f) fulleren (C60/C540/C70), g) amorfni uhlík, h) nanotrubicice s otevřeným koncem, [3].	10
Obrázek 2. Monoatomární plát grafenu jako základ pro další realizace, [7].	11
Obrázek 3. Rovinná monovrstva grafenu s hexagonální strukturou, [3].	11
Obrázek 4. Vodivostní pás a vyznačený Diracův bod s lineární disperzní závislostí vodivosti elektronů a Brillouinova zóna vpravo nahoře, [5] (upraveno).	14
Obrázek 5. Pásový model vodivosti elektronů a Diracův bod s vyznačeným místem fermiho elektronů vpravo, [17] (upraveno).	15
Obrázek 6. Ukázka mechanické exfoliace. Přenos finální grafenové vrstvy z pásky na koncový substrát, [22].	17
Obrázek 7. Gaussovské rozložení pravděpodobnosti výskytu frekvencí v bílém šumu s normálním rozdělením (vlevo) a ukázka vývoje bílého šumu v čase (vpravo), [29].	21
Obrázek 8. Schéma otevřeného vzorku na substrátu se zlatým kontaktujícím polem.	23
Obrázek 9. Ukázka náhradních hrotů pro kontaktování vzorku.	24
Obrázek 10. Kryt vzorku s otvory pro ramena hrotových kontaktů.	25
Obrázek 11. Schéma triaxiálního kabelu.	26
Obrázek 12. Schéma měřicí aparatury.	28
Obrázek 13. VA charakteristika sady grafenových vzorků v temnu.	31
Obrázek 14. VA charakteristika sady vzorků při osvětlení. Výkon jako integrál z plochy ve čtvrtém kvadrantu grafu.	33
Obrázek 15. Náhradní schéma grafenového vzorku.	36
Obrázek 16. Aparatura připravená na měření vlivu plynu. Přívod plynu je realizován modrou hadičkou vzadu skrze otvor ve stínícím krytu. (Otvory kolem hrotů v tuto chvíli nebyly utěsněny.)	39
Obrázek 17. VA charakteristika vzorku 13 bez působení plynu a po působení s odlišnou délkou expozice. (1 díl v detailu grafu odpovídá změně o 2 $\mu\text{A}$ )	42
Obrázek 18. VA charakteristika vzorku 28 bez působení plynu a po působení s různou délkou expozice. (1 díl v detailu grafu odpovídá změně o 2 $\mu\text{A}$ )	43

# 1. ÚVOD

V dnešní době se kvůli naplňování kapacit používaných prostředků stále více těší pozornosti moderní nanotechnologické materiály. Díky začátku jejich podrobného zkoumání od minulého století je lze ale nalézt už v praktických aplikacích. Spojitost provazující nanosvět s naším fyzickým lze ale nalézt už dlouho. Konkrétně prvek zkoumaný v této semestrální práci – uhlík, potažmo grafen – se vyskytuje (jak popisuje [kapitola 2.](#)) všude kolem nás. Například při psaní obyčejnou tužkou se propojují dva světy přenosem grafitu na papír. Při tahu tužkou dochází svým způsobem k mechanické exfoliaci a ulpívání multivrstev grafenu (grafitu) na podkladu.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na charakterizaci grafenu společně s ostatními strukturami, jež jsou s ním pevně spjaté, metodiku příprav včetně doprovodných aspektů a jeho měření. Dále jsou popsány nejčastější parazitní jevy šumového charakteru ([kapitola 3.](#)) vyskytující se v elektrotechnickém odvětví mající dopad i na grafenové struktury.

Druhá, praktická, část se zaměřuje na využití grafenové struktury jako plynového senzoru. K tomu je využito měření voltampérové charakteristiky grafenu působení argonu po různě dlouhou dobu. Grafen vykazuje výrazné změny ve své charakteristice při působení odlišných okolních vlivů. Výsledným výstupem této bakalářské práce by měly být měřené charakteristiky způsobené interakcí plynných prostředí se vzorkem a analýza vnitřní struktury vzorku.

V kombinaci s případným softwarem a integrací do kompaktní jednotky by s dalším úsilím mohl vzniknout plnohodnotně funkční plynový senzor schopný detekovat zdraví nebezpečné prostředí díky své výjimečné senzitivitě.

# Cíle

Cílem bakalářské práce je obecné seznámení a literární rešerše struktur grafenu a příbuzných nanostruktur. V souvislosti s tím jsou zmíněné nejčastější metody přípravy grafenových vrstev a jejich vlastnosti z elektrického, chemického a mechanického pohledu. V kapitole zabývající se přípravou vrstev jsou zmíněné obecná specifika, výhody a předpoklady spojené s výrobou danou metodou. S každým krokem se pojí technické termíny, které se snaží tato semestrální práce objasnit a logicky vysvětlit. Především v popisu struktur a obecném úvodu je snaha o přiblížení využití v biomedicíně či medicíně oboru.

V následující kapitole je vytvořen přehled nejčastěji pozorovaných parazitních šumů v elektrotechnických součástkách, jakými jsou rezistory či prvky polovodičové charakteru. Z teoretické charakterizace grafenu vyplývá, že má obdobné vlastnosti. Různé šumové signály tak lze pozorovat při jeho měření.

Poslední kapitolou spadající do experimentální části je zpracování metodiky opakovatelného měření transportních a šumových charakteristik. Zde byla potřeba se obeznámit s metodou měření vzorků, který nemá přítomné kontakty ani přívodní kabely. Souvisejícím úskalím je potřeba stínit vzorek, hrotovou aparaturu a kabely propojující měřený vzorek s charakterizační stanicí Keithley. Za cíl práce je vytyčeno zjištění rozdílů mezi jednotlivými vzorky, vliv plynu na změnu voltampérové charakteristiky a s tím spojené potřeby zajistit opakovatelnost měření se stále stejnými podmínkami.

V závěru je diskutováno o získaných datech, kvalitě splněných cílů práce a kroků celkově potřebných k dosažení interpretovatelných výsledků.

## 2. MATEŘSKÝ BLOK GRAFENU – UHLÍK

Uhlík (anglicky Carbon, latinsky Carboneum) je elementární prvek se šesti volnými elektrony ve svém elektronovém obalu. Ve vesmíru má své hojné zastoupení, a to jak v organických, tak anorganických sloučeninách. Jedná se o čtvrtý nejvíce rozšířený prvek. Ačkoliv na Zemi přirozeně nacházíme pouze dvě formy – grafit a diamant, tak díky hybridizaci je schopen vytvářet dvě, tři a čtyři chemické vazby. Tato strukturní variabilita pak zásadně ovlivňuje jeho fyzikální i chemické vlastnosti, [1].

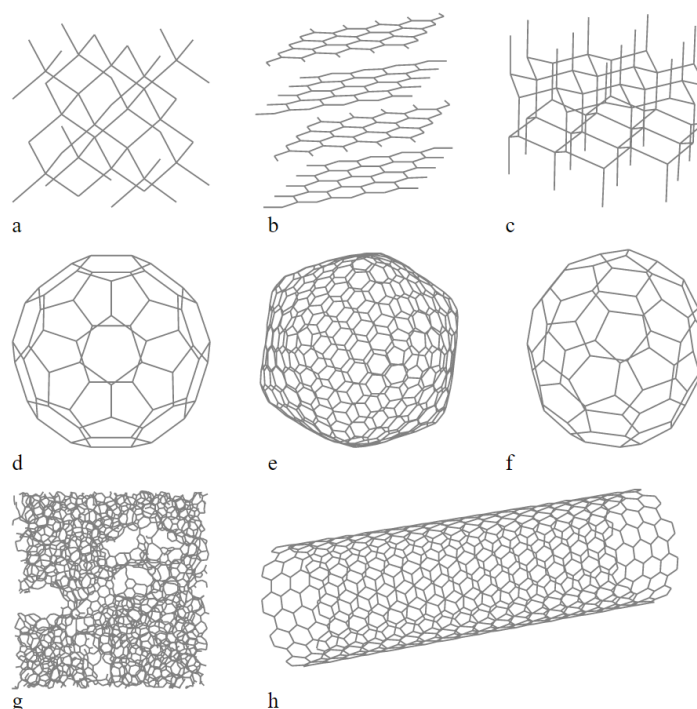
Samotné využití je velice pestré. Zastoupení v lidském organismu jako jeden ze základních stavebních makroelementů nejen DNA. V organických hmotách tvoří vazby nejen, ale především s molekulami vodíku. Uhlovodíky jsou též základem fosilních paliv. Další pole uplatnění je v technice a průmyslu. Zde se využívá především diamantů (umělých i přírodních) kvůli tvrdosti, grafitu jako přísada maziv nebo uhlíkových vláken k výrobě rozmanitých moderních tkanin a materiálů. Své uplatnění má také v lékařském prostředí. Nepostradatelný je například v radiologii jako uhlíkové radiofarmakum pro pozitronovou emisní tomografii (C-11). V experimentálním prostředí se uvažuje o náhradách tkání, podpurných materiálech integrovaných v tělech pacientů či možné nosiče pro intravenózní transport díky své modulaci a velikosti. K tomu jsou ideální nanostruktury, jež dnes nabírají velké popularity napříč všemi odvětvími.

Modifikace vede ke změně krystalické mřížky, chemické vazby a propojení orbitalů. To bude ovlivňovat fyzikální, vodivostní a chemické vlastnosti. Obecně je lze rozdělit podle prostorového uspořádání na rovinné a 3D struktury (Obrázek 1 **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**).

### 2.1 Alotropie uhlíku

Uhlík jako prvek zde byl dostatečně představen jako základ pro krystalogické modifikace. Nicméně jako základní forma by se dal považovat grafen. Ten se pro svou strukturu, formu a vlastnosti dá brát jako výchozí produkt pro většinu dnešních nano realizací. V následující podkapitole (2.1.1) jsou obecně popsány jeho vlastnosti a výjimečnosti. V dalších podkapitolách jsou pak charakterizovány různé modifikace (Obrázek 2).

Specifických vlastností nanomateriálů využívají například transdukční techniky „bez značení“ nebo napomáhají k amplifikaci signálu. Výrazným zlepšením oproti konvenčním metodám je detekční minimum látky a zlepšení citlivosti senzoru až na jednotlivé molekuly. Hlavními materiály z nanosvětla jsou uhlíkové nanotrubičky, nanodiamanty a grafen, [2].

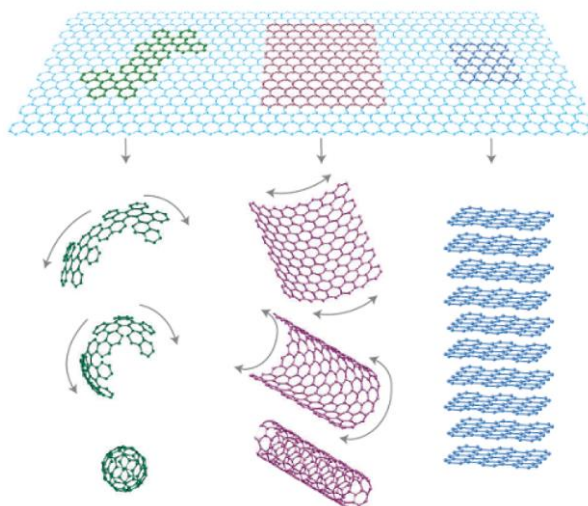


Obrázek 1. Krystalické formy uhlíku: a) diamant, b) grafit, c) lonsdelit, d) – f) fulleren (C60/C540/C70), g) amorfni uhlík, h) nanotrubiice s otevřeným koncem, [3].

### 2.1.1 Grafen

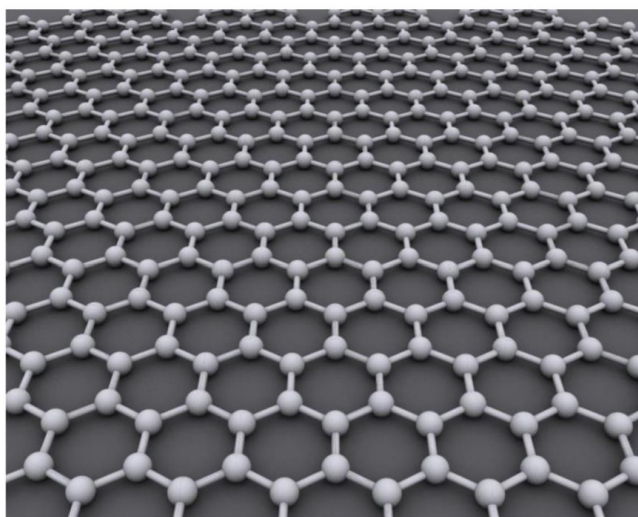
Lze jej považovat za základní kámen nanostruktur vycházejících z uhlíku (Obrázek 2) Je tvořen monoatomární vrstvou (Obrázek 3), kde se jednotlivé atomy propojují do pravidelných rovinných šestiúhelníkových struktur. Tato schopnost vychází z  $sp^2$  hybridizace. Atomy uhlíku jsou vázány mezi sebou třemi kovalentními sigma vazbami. Ty mu zaručují pevnost a odolnost – zejména u fullerenů (2.1.2). Vynikající vodivostní vlastnosti jsou dány  $\pi$ -vazbou elektronů. Hybnost elektronů se pohybuje kolem  $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  a jejich hmotnost je v porovnání s obvyklou hmotností elektronů nižší. S tím souvisí i elektrický odpor grafenu v řádech  $\mu\Omega$  na centimetr, to mu předurčuje široké nejen elektrotechnické využití, kdy netvoří nechtěné úbytky v komplexnějších systémech, [4].

Ultratenké listy grafenu čítající tloušťku pouhých pár atomových vrstev vznikají ideálně chemickou depozicí z plynné fáze (CVD – angl. chemical vapour deposition), [5]. Listy lze pro další zpracování a analýzy přenášet na široké spektrum substrátů. V této podobě lze hovořit o dvou dimenzionálním prvku. Ačkoliv prakticky zaujímá i třetí rozměr – tloušťku – je v porovnání s rozměry v ostatních dvou směrech natolik zanedbatelná, že zůstáváme u 2-D. Tím se stává vhodným kandidátem pro tenkovrstvá zařízení v kombinaci jinými polovodičovými materiály, například s křemíkem, [6].



Obrázek 2. Monoatomární plát grafenu jako základ pro další realizace, [7].

Při této tloušťce zůstává zachována až 80% propustnost světla skrze materiál. Společně s výbornou vodivostí a skvělými mechanickými vlastnostmi jako je ohebnost lze uvažovat o vytvoření průhledných flexibilních elektrodách. Tím by mohl být alternativou pro stávající indium cínové oxidy. Ty se využívají v solárních panelech, chytrých oknech (sklech), plochých panelech nebo displejích, či elektronice na bázi polymerů. Náhradou by mohl být i pro organické a barevně senzitivní solární články. I přes prozatímní překážku, kterou je poměrně nízká účinnost, [6].



Obrázek 3. Rovinná monovrstva grafenu s hexagonální strukturou, [3].

### 2.1.2 Fulleren

Prostorová modifikace, zaujímající v prostoru nejmenší vnější kontaktní povrch a současně nejmenší povrchové napětí. Díky své stavbě v podobě koule je možné do vnitřku fullerenu vložit (proces dopování) jiný atom prvku bez nutnosti navázání na uhlík a oddělit ho od vnějších vlivů. Tím vznikají vlastnosti jako například supravodivost při (snadněji dosažitelných) teplotách již kolem 30 K (Cs, Rb), [8]. Fulleren může být tvořen různým počtem atomů uhlíku. Nejstabilnější variantou je C<sub>60</sub> – tvořena 60 atomy uhlíku. Jinými variantami jsou C<sub>70</sub>, C<sub>84</sub>, či C<sub>540</sub>. Předností je možnost výroby (syntetického) diamantu za pokojové teploty, a to při hodnotě tlaku 20 GPa, [9]. Diamant je pak možné použít pro svou biokompatibilitu v endoprotézách například jako povlak umělých kloubů. Společně s deriváty byl uplatňován také pro své antivirové a sterilizační schopnosti v medicíně, [10]. V dnešní době je zkoumán i pro aplikace, jako jsou fotovoltaické články s objemovou absorpcí nebo pixely velkoplošných televizí.

#### Uhlíkové nanotrubičky

Tenké jedno nebo i mnoho vrstvé trubičky tvořené (soustřednou) vrstvou grafenu stočeného do trubičky o variabilním průměru v řádech nanometrů. Společně s otevřenou či uzavřenou formou (konce uzavřené polokruhovitými čepičkami – tzv. hemifullereny) a uložením vrstvy mění své vlastnosti jak mechanicky, tak elektricky – kovový či polovodičový charakter s úzkým zakázaným pásem, [11]. Ve vodivé konfiguraci dosahuje elektrické vodivosti  $10^9 \text{ A cm}^{-1}$ , tím značně překonává jiné konvenčně používané vodiče. Změny jsou dané konkrétní konfigurací. Mechanické vlastnosti popsané Youngovým modelem jsou opět nad běžnými materiály (pružnost a pevnost). Proto je využíván jako výztuž materiálů, nanopumpa či jinak, [12]. Délka může dosahovat 300  $\mu\text{m}$ , průměr se liší v závislosti na výrobním procesu a s ním spojenou teplotou. Výroba probíhá spalováním uhlíku v peci s elektrickým obloukem či laserovou ablací v atmosférách určitých plynů (He, Ar), [11].

### 2.1.3 Grafit

V přírodě nejrozšířenější příbuzný grafenu, jež tvoří opět pevné šestiúhelníkové struktury. Oproti grafenu ale není pouhou atomární vrstvou, nýbrž se významně rozpíná do prostoru. Jednotlivé vrstvy jsou od sebe vzdáleny méně než půl nanometru a prostorově se skládají na sebe, přičemž vzájemné propojení je zprostředkováno Van der Waalovými silami. Ty jsou naproti spojení mezi jednotlivými atomy velmi slabé a umožňují tak posuv vrstev za nízké energetické náročnosti. Z toho vychází vynikající kluznost a štěpnost, [13]. To umožňuje běžná tužce či grafickému uhlu psát na papír.

Grafit má díky popsané struktuře dvojí vlastnosti. Díky volným elektronům je předurčen k dobrým vodivostním vlastnostem. To ale platí pouze ve směru rovnoběžném ke grafitickým rovinám. Naopak ve směru kolmém ke grafitickým rovinám se prostor

mezi vodivostními pásy zvětšuje, získává vysoký odpor, a stává se izolantem. Analogické vlastnosti má grafit při posuzování tepelné vodivosti. Při pozorování přenosu tepelné energie v rovině kolmé na grafitické, se přenos snižuje přibližně 200krát, [7]. To umožňují specifické implementace jako izolant a vodič zároveň.

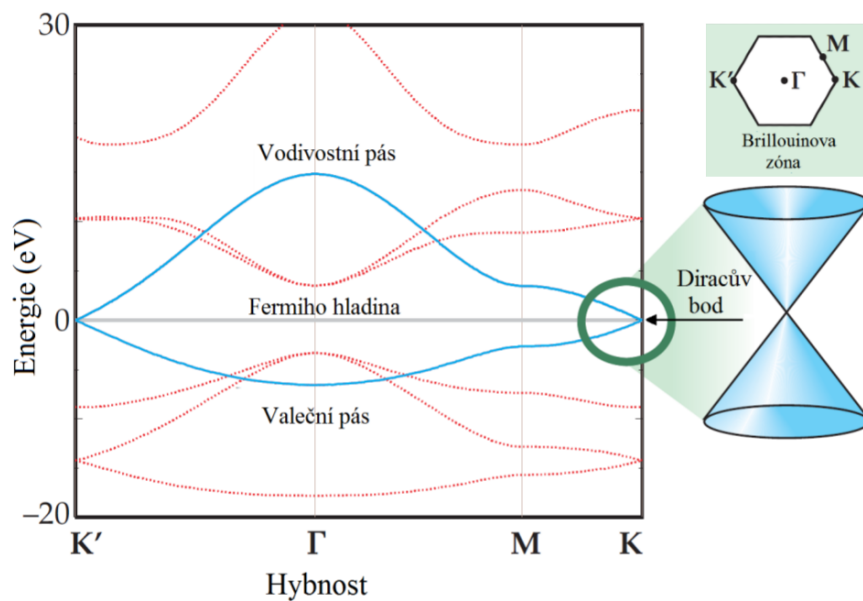
## 2.2 Vlastnosti grafenu

Vlastnosti jednotlivých modifikací byly stručně popsány v předchozích odstavcích. My se ale zaměříme především na grafen. Tato část se bude zabývat podrobnými vlastnostmi grafenu, [13]. A to jak z mechanického, chemického i v této práci nejvíce podstatného elektrického pohledu. Díky své zajímavé pásové struktuře má specifické a výjimečné elektrické vlastnosti. Uhlík má celkem 4 užité elektrony. V hexagonálních strukturách však k propojení s okolím používá pouze tři. Zbýlý jeden elektron se nachází v  $\pi$  orbitalu.

V experimentální části této práce bude především měřeno, jak se mění elektrické vlastnosti při působení různých plynných prostředí, do kterých bude vzorek grafenu umístěn. Bude se jednat především o změnu voltampérové charakteristiky a šumové odezvy.

### 2.2.1 Elektrické vlastnosti

Nejnázorněji lze elektrické vlastnosti pozorovat v pásových modelech (Obrázku 4). Jeden zbylý, chemicky nevázaný,  $\pi$  elektron zapříčiňuje dotyk valenčního a vodivostního pásu v oblasti Diracova bodu (Obrázek 4). K tomuto dochází v tzv. Brillouinově zóně (hexagonální rovina), kde se nacházejí body K a K' (Obrázek 4 vpravo nahoře), [14]. Hodnota energie je v Diracově bodě rovna 0 eV. Při prostorovém znázornění se elektrony v bodu dotyku kuželů mohou pohybovat ve formě Diracova fermionu. Ztrácí svou hmotnost (což je raritní jev), a naopak dosahují rychlosti světla.

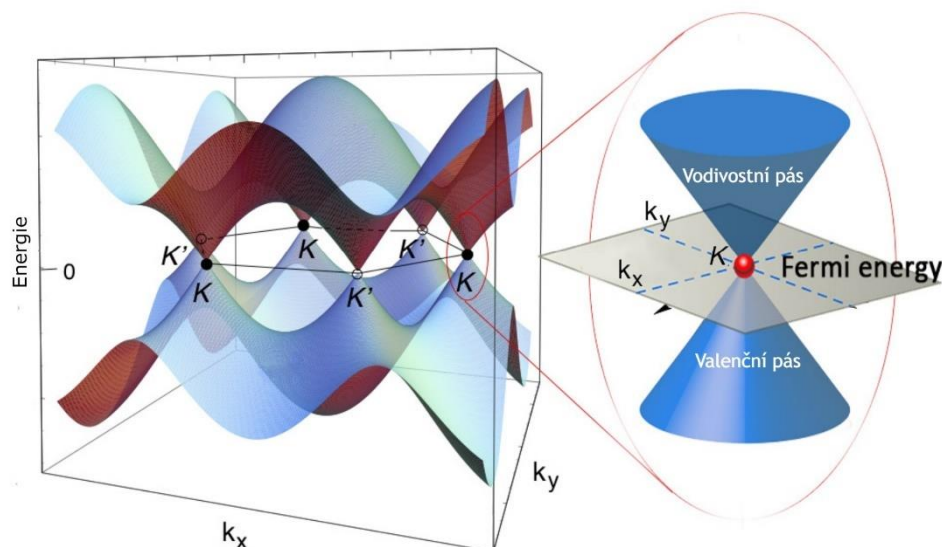


Obrázek 4. Vodivostní pás a vyznačený Diracův bod s lineární disperzní závislostí vodivosti elektronů a Brillouinova zóna vpravo nahoře, [5] (upraveno).

Mobilita nosičů náboje v grafenu přesahuje běžné aplikace a oproti špičkovým se drží na výjimečné úrovni, a to i za běžných podmínek. Například oproti křemíku, jež se dominantně využívá pro masovou výrobu v elektrotechnice, dosahuje běžně o dva řády lepších hodnot. Pro srovnání polovodičová arsenid galiová (GaAs) heterostruktura je schopna extrémnějších přenosů, ale jen za nízkých teplot a v laboratorních podmínkách. Navíc za vývojem GaAs stojí mnoho let výzkumné činnosti zahrnující nejen dokonalou přípravu této sloučeniny. Důležitým technologickým rozdílem je i fakt, že GaAs nelze připravovat v monoatomárních vrstvách. Vodivost náboje je spíše objemová. Grafenová vrstva, obdobných hranic dosahuje už jen při hrubé mechanické exfoliaci a za pokojových teplot. To představuje opět značné plus pro budoucí běžné implementace. Vysoká hodnota transportu elektronů je podpořena nízkou koncentrací center rozptylu. Krystaly grafenu mají v mřížce poměrně malou míru defektů. Oproti jiným materiálům není tolik náchylný na parazitní atomy nebo molekuly na povrchu. Případné povrchové anomálie lze odstranit silným proudem elektronů procházejícím skrze plát grafenu, [15].

V blízkém okolí Diracova bodu je rozložení energie v 3D zobrazení kuželovité (Obrázek 5). Disperzní závislost vodivosti elektronů má prakticky lineární tvar (Obrázek 4 vpravo, bod fermiho energie). Tato skutečnost má za následek, že zakázaný pás má nulovou šíři v jediném bodě, což je oproti polovodičům rozdílná vlastnost. Polovodiče taktéž nemají lineární rozložení energie, nýbrž kvadratickou. To dává možnost grafenu unikátním způsobem nahradit současné polovodičové materiály, [16].

Elektrický odpor (nebo vodivost), je další velmi zajímavá vlastnost grafenu. Vodivost ani za extrémních teplot neklesá na nulu. To platí i při snižování hustoty nosičů na nulovou hodnotu. Nejrozšířenější konkurent – křemík – má několikasetnásobně horší vlastnosti. Vrstvový odpor při pokojové teplotě nabývá hodnot až  $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ . To je opět v porovnání s konvenčními vodivými filmy zanedbatelná hodnota a zanedbatelné plus grafenu. Nicméně vlastnosti závisí i na použitém substrátu použitým spolu grafenem.



Obrázek 5. Pásový model vodivosti elektronů a Diracův bod s vyznačeným místem fermiho elektronů vpravo, [17] (upraveno).

### 2.2.2 Chemická specifika

Schopnost pohybu elektronů, ve formě Diracových fermionů (pozn. fermion – kvazičástice s poločíselným spinem a diracovo rozdělením), získává grafen svou chemickou vazbou v  $sp^2$  hybridizaci. K vazbě se uplatňují pouze tři ze čtyř elektronů, jenž uhlík má. Ačkoliv diamant pochází také z prvků uhlík, tvoří již hybridizaci  $sp^3$ . Má tak k vazbě využity všechny čtyři elektrony, [18]. To mu mění vodivostní vlastnosti a stává se výborným izolantem. Dále se tím ale dostává na nejvyšší příčku v Mohsově stupnici tvrdosti.

### 2.2.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti staví na pevné kovalentní vazbě držící jednotlivé atomy u sobě v rovinném pojetí. Dle studie, [19], je grafen schopen odolat pevnosti v tahu 130 GPa a Youngův modul má hodnotu až 1 TPa. Ve stavebním průmyslu se díky těmto vysokým hodnotám začíná využívat grafenu jako aditivu do betonových směsí. Již při desetínách

procent celkového obsahu se směs stává pevnějším o 30 %. To opět vylepšuje ekologickou stopu, [20]. Při odskočení, k již popsanému grafitu (2.1.4), se hodnoty soudržnosti vrstev (Van der Walsovy síly) ale rapidně mění. To je způsobeno druhem slabých vazeb, konkrétně v charakterizaci grafitu zmíněnými Van der Waalsovými silami.

Do mechanické specifikace je vhodné zahrnout i tepelnou vodivost. Ta pochází ze strukturního uspořádání v krystalické mřížce. Grafen opět, v porovnání s běžně používanými materiály, převyšuje několikanásobně. Konkrétně tepelná vodivost nabývá hodnot od 1500 do 500 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> a lze ji modulovat například počtem pracovních vrstev nebo množstvím do sebe vložených trubiček, [16].

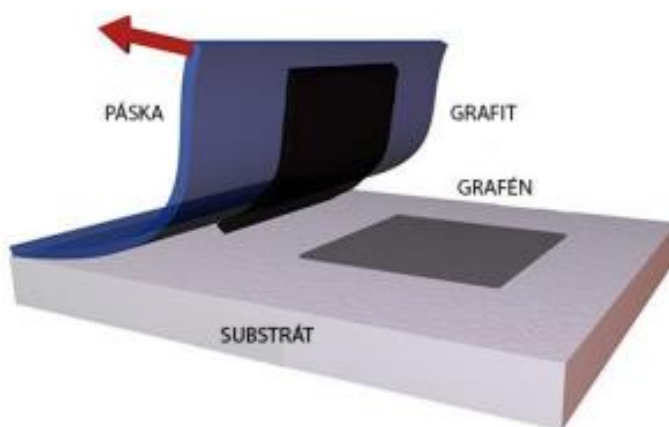
### 2.3 Výroba grafenu

Obecně je výroba kvalitních grafenových vrstev obtížný proces. A až na výjimky je finančně, tak i technologicky náročný. První technikou, kterou se povedlo extrahovat samostatný grafen byla mechanická exfoliace. Za tuto metodu byla v roce 2010 udělena Nobelova cena Manchesterskému týmu vědců. Dalšími procesy získání jsou: chemická exfoliace, syntéza a depozice z plynné fáze (CVD) (obecně označované za chemické metody). U všech těchto zmíněných je třeba použití chemikálií inherentně obsahujících uhlík. Ty značně zesložitují proces nejen kvůli jejich manipulaci a riziku explozí, ale především kontaminují pracovní komoru a zatěžují životní prostředí. Tento aspekt je v dnešní době poměrně tíživý a je snaha o čistou produkci napříč odvětvími, [4]. Další odvětví přináší experimentální metody se tak zabývají zpracováním odpadu (zbytky jídla, ropy, dřeva, plastový odpad, ojeté pneumatiky a jiné odpadní produkty). A to takzvanou bleskovou přeměnou grafenu. Zde je využito prudkého zahřátí materiálu s obsahem uhlíku na teploty blízké se 3 000 °C na velice malý časový okamžik (řády milisekund). Výhodnou velmi „čistého“ procesu je především nulový vznik toxických plynů obsahujících uhlík. Produkce grafenu je pak ve formě vloček, [21]. Možným dalším procesem získávání je epitaxiální růst. Ta společně s CVD produkuje velmi čistý a kvalitní grafen s minimem defektů oproti jiným metodám. Nevýhodou je ale omezená výtěžnost a vysoká cena. Naopak finančně lepší metodou zůstává mechanická exfoliace. Hlavním faktorem při volbě vhodného výrobního postupu ale zůstává požadovaná aplikace grafenové vrstvy. Popsané metody se vyjadřují především k prostředkům pro hromadnou výrobu. V laboratorní praxi ohledy na produkční cenu nehrají zásadní roli, spíše se snažíme o kvalitu vrstev, aby získané výsledky byly relevantní.

### 2.3.1 Metoda mechanické exfoliace

Podstatou této metody je působení externí síly tak, aby se oddělily vrstvy grafenu od sebe. K oddělení je třeba překonat Van der Waalovy síly, působící na jednotlivé vrstvy ( $300 \text{ nN } \mu\text{m}^{-2}$ ), [4]. Proces exfoliace lze zjednodušeně popsat metodou lepící pásky. Tato technika byla i historicky poprvé použita k extrakci grafenové vrstvy. Proces spočívá v přilepení lepící pásky na (co možná nejčistší) krystal uhlíku a odlepením společně se slupkou grafitu. Ulpělá vrstva na pásce se opět olepí na další lepící pásku. Tento proces se opakuje, dokud není dosaženo dostatečně tenké vrstvy – místy v jednotkách atomových rovin. Finálně tenká vrstva se pak přiloží na substrát. Ten má k vrstvě grafitu vyšší přilnavost než k ostatním grafenovým vrstvám a dojde k přenesení, [7], [15]. Postup je ale limitovaný nízkou a neefektivní produkcí v porovnání s jinými metodami. Nutně se totiž musí vyřešit odstranění izolepy jakožto primárního nosiče monoatomární vrstvy. Po takovémto oddělení se musí nalézt jednotlivé grafenové krystaly. K tomu lze využít běžný optický mikroskop.

Další mechanickou metodu je použití hrotu AFM mikroskopu. Tou lze získat jen malé šupinky o velikosti okolo 10 nm. To ovšem nemění nic na tom, že je tato metoda v dnešní době využívána pro svou vysokou spolehlivost a čistotu produkovaného grafenu



Obrázek 6. Ukázka mechanické exfoliace. Přenos finální grafenové vrstvy z pásky na koncový substrát, [22].

### 2.3.2 Epitaxiální příprava grafenu

Respektive proces termální dekompozice byl paralelně zkoumán v době výzkumu mechanické exfoliace skupinami ve Spojených státech Amerických a ve Francii, [15]. Vznik grafenu je založený na přeměně karbidu křemíku (SiC). Jde o dekompozici SiC při vysoké teplotě ( $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Křemík se při této teplotě vyvazuje a zbývající atomy uhlíku přecházejí do struktury grafenu. Zajímavostí je, že touto metodou je možné připravit

vícevrstvý grafen, který má odlišné vlastnosti než strukturně stejný grafit. Navíc je již po dokončení výroby umístěn na Si substrátu.

### 2.3.3 Chemická syntéza

K výrobě chemickou cestou se obecně používá oxid grafenu (GO) s následnou redukcí na grafen. Při této metodě jde opět o překonání Van der Walsových vazeb, tentokrát ale chemickou cestou. K tomu se využívají silné kyseliny a oxidační činidla. Prvním pokusem se již v 19. století stala tzv. Brodieho metoda. K výrobě byl použit cejlonský grafit, jako oxidační činidlo pak směs chlorečnanu draselného s kyselinou draselnou. Průběh metody byl v řádech dnů při nízké teplotě (kolem 60 °C). Výťažnost byla zvýšena metodou Staudenmaiera. Zde byl vyměněn chlorečnan draselný za manganistan draselný a stávající kyselina byla obohacena na směs kyseliny sírové a kyseliny draselné. Všechny nedostatky jako například výbušnost směsi při oxidaci nebo časovou náročnost odstranila Hummersonova metoda. Ta využívá reakční směs grafitu spolu se stejnými chemikáliemi jako Staudenmaierova metoda. Proces probíhá při nižší teplotě než Brodieho metoda (40 °C) po dobu dvou hodin. Výsledná vrstva grafenu je kvalitní, ale povrchově velice zoxidována. Navázané oxidové (kyslík – O) a hydroxilové (OH) skupiny značně zvyšují odpor, což z kapitoly [2.2.1](#), kde jsou zmíněné výjimečně dobré vodivostní vlastnosti grafenu, a tvoří spíše izolant. Proto je nutné tyto skupiny odstranit. To probíhá redukcí na redukovaný oxid grafenu (rGO). Zlepší se tak mobilita náboje, přenos elektronů a tím i vodivost, [23].

### 2.3.4 Metoda chemické depozice z plynné fáze

Depozice z plynné fáze (angl. chemical vapour deposition – CVD) je využívána k výrobě velmi čistého a kvalitního grafenu. V alternativních případech je obzvláště vhodná pro přípravu uhlíkových nanotrubelek. Vyjma přípravy z uhlíku se CVD v jiných odvětvích využívá k výrobě polovodičových součástek. Obecně lze metodu využít k přípravě velice tenkých folií (filmů) libovolných materiálů, které lze redukovat z plynné fáze.

Postup je takový, že se substrát za vysoké teploty (kolem 500 °C) vystavuje působení těkavých prekurzorů (jednoho či více). Prekurzory jsou zpravidla v plynném skupenství, ačkoliv to není podmínkou. Využívá se i prekurzorů v podobě aerosolu generovaného pomocí ultrazvuku (jedna z možných modifikací), nebo též prekurzorů v pevném a kapalném skupenství. Ty jsou zplyňovány vaponizérem. Substrát a prekurzory spolu v reaktoru reagují a při procesu výsledný produkt vzniká na povrchu substrátu. Při výrobním procesu se společně s produktem uvolňují vedlejší produkty – toxické plyny. Ty musejí být z reakční komory odstraňovány buď odsáváním, prouděním plynu nebo jinou metodou, [24].

Druhy CVD metod lze rozdělit podle tlaku operujícího v reakční komoře na: za atmosférického tlaku, za sníženého tlaku – tlak se pohybuje mezi 1–100 Pa,

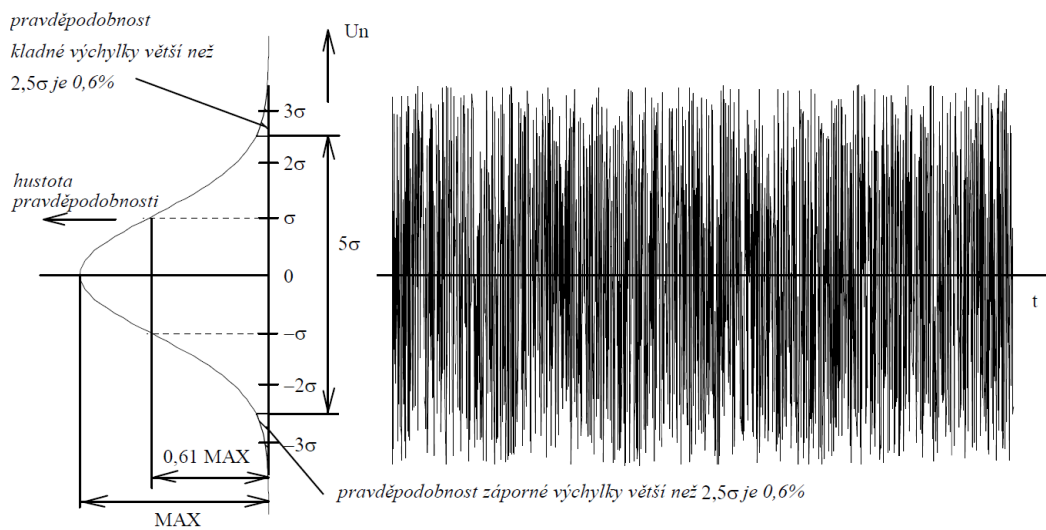
nebo za velmi sníženého tlaku – ultravysoké vakuum ( $10^{-6}$  Pa), [25]. Dalšími variantami jsou, aparatury doplněné generováním aerosolu nebo organokovových prekursorů, či dopované plazmatem – využíván k iniciaci reakce. Technologických variant je opravdu mnoho a ve své podstatě umožňují zpracovávat mnoho odlišných materiálů, deponovat vrstvy různou rychlostí a zajišťovat různou kvalitu.

### 3. ELEKTRONICKÝ ŠUM

Šumy jsou nedílnou součástí elektrotechniky. Při měření vytváří aditivní směs náhodných vzorků, jež nenesou užité informace a zkreslují měřené signály. Tím zavádí v měření prvek náhodnosti. Šum představuje signál náhodně měnící se v čase s pevnými (neměnnými) statistickými vlastnostmi (šum je stacionární). U elektrotechnických prvků se objevují u rezistorů a polovodičů. Z předešlé charakteristiky grafenu se tak samotná grafenová vrstva může stát zdrojem šumového rušení nebo naopak může být ovlivňována šumem. Podle charakteristických rysů se šumy dělí na jednotlivé poddruhy. Nejzásadnější, které budou pozorované v praktické části, jsou popsány v následujících podkapitolách, [26]. Podle nových poznatků se grafenové dvojvrstvy dají vůči sobě natáčet (o více než  $2^\circ$ ). A tím měnit vlastnosti z běžně dokonale vodivého vzorku na izolant vyrovnáním počtu děr a elektronů ve vrstvách. Kromě využití v nově vznikajícím oboru kvantových počítačů, se vlastnost neutrálního náboje uplatňuje i v netečnosti na okolní šum bez potřeby stínění, [27].

#### 3.1 Bílý šum

Bílý šum, analogicky jako bílé světlo, obsahuje všechny frekvence a ty jsou zastoupeny rovnoměrně v celém spektru, tj. homogenní výkonová spektrální hustota. To znamená, že šum má stejný výkon ve všech pásmech se shodnou šířkou. Je tak nejběžnější a nejjednodušší formou stochastického procesu. Pravděpodobnostní rozdělení má konstantní střední hodnotu a také konstantní rozptyl. Při změně pravděpodobnostního rozdělení se název šumu (barva) mění. Při normálním rozdělení se jedná o tzv. bílý Gaussovský šum (Obrázek 7). Jeho rozložení je po obou stranách symetrické a hodnoty v blízkém okolí nuly jsou nejčastější, [28]. Jeho frekvenční rozsah se v teoretických možnostech může pohybovat v nekonečném rozsahu, při nulové, [26]. Pro praktické použití se ale stanovují minimální a maximální meze – zkoumaná pásma. A to podle potřeby použití či nacházení jako rušivého elementu. Bílý šum se pro své široké spektrum využívá například k testování přenosové charakteristiky zesilovačů a elektronických filtrů.



Obrázek 7. Gaussovské rozložení pravděpodobnosti výskytu frekvencí v bílém šumu s normálním rozdělením (vlevo) a ukázka vývoje bílého šumu v čase (vpravo), [29].

Méně častým označením pro bílý šum je Johnsonův nebo také tepelný. Název tepelný odkazuje na přenos vlivem teplotních vibrací nosičů náboje. U citlivých fotoaparatur je tak potřeba výkonné snímací CCD čipy chladit kvůli vzniku tohoto druhu šumu v obrazu. Vzniká u polovodičů náhodným pohybem elektronů v krystalické mřížce. Závislost je tak pouze na teplotě materiálu polovodiče. Vůči frekvenci, napětí a proudu je závislost šumu neměnná.

### 3.2 Výstřelový šum

Výstřelový šum byl poprvé pozorován Walterem Schottkym, dle něj se mu také jinak říká Schottkyho šum. Ten pozoroval chování ve vakuové diodě. Jako první se tak pokusil hodnotit šum v elektrických zařízeních, [26].

Nejčastěji je pozorovaný u klopných obvodů. Princip vzniku lze připodobnit k rázové zvukové vlně. Při překlápění obvodu dochází ve vodiči k prudkým změnám v důsledku přerušování proudění elektronů a jejich opětovnému rychlému uvolnění. Jeden klopný proces tvoří jeden šumový záchvěv (výstřel), [31]. Rychlým přepínáním obvodu pak dochází ke zvyšování frekvence šumu a jeho konstantnosti. V hmotném prostředí si zle tento jev představit jako zvuk drobných kamenů dopadajících na kovový plech. Jednotlivý kamínek vyvolává samostatný zvukový záchvěv a při dopadu mnoha se spojují v konstantní šum. Dalším zdrojem Schottkyho šumu je tok stejnosměrného proudu skrze polovodič. Zde náhodně vznikají a zanikají páry díra-elektron. U diod je jedná o proud jdoucí skrze diodu a u tranzistorů vzniká rušení proudem bázovým a kolektorovým.

Z pohledu vlastností se ve své podstatě jedná o bílý šum. Je kmitočtově nezávislý a společně s tepelným rušením má dominantní parazitický vliv na měřený signál, [29]. Parazitní proud vzniklý tímto druhem šumu má spektrální výkonovou hustotu danou vzorcem

$$i_n^2 = 2qI\Delta f, \quad (1)$$

$q$  značí elementární náboj elektronu,  $I$  je proud vzniklý šumem (uvažuje se průměrná hodnota) a  $\Delta f$  vymezuje šířku pásma, [32].

### 3.3 Blikavý šum

Patří do rodiny takzvaných  $1/f$  šumů, [26]. Charakteristickým rysem této skupiny je, že s rostoucím kmitočtem zanikají. Proto jsou doménou nízkých kmitočtových pásem – tj od 1 Hz do přibližně 1 kHz. Na rozdíl od obou šumů popsanych v podkapitolách výše by mohl být hlavním parazitním šumem pro grafen.

Vznik je pozorován především u polovodičových PN přechodů, které obsahují nečistoty nebo poruchy struktury krystalické mřížky. Způsobován je tedy chaotickými jevy v dynamice systému, [26]. Závislost je na polovodičovém proudu a je nepřímo úměrný kmitočtu signálu. Spektrální výkonová hustota proudu, kterou způsobil blikavý šum se vypočítává vztahem

$$i_n^2 = k_f \frac{I^{a_f}}{f} \Delta f, \quad (2)$$

$\Delta f$  značí šířku pásma,  $f$  je frekvence,  $k_f$  a  $a_f$  jsou parametry získané měřením a identifikací parametrů z modelu, [32]. Hlavní podstatou tohoto druhu šumu je, že jeho vznik nebyl stále zcela objasněn.

### 3.4 Generačně-rekombinační šum

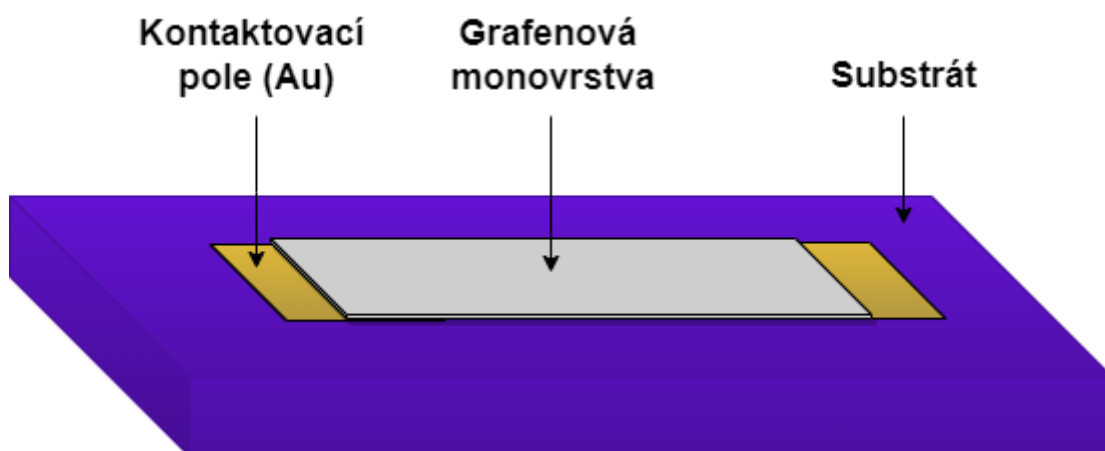
Tento šum vzniká v krystalických polovodičových strukturách. Polovodič se v základním stavu nachází v termodynamické rovnováze. Snaha systému je se po každém vychýlení vrátit zpět do rovnovážného stavu. Tyto vychylovací procesy se dají pojmenovat jako generace a následná rekombinace. Elektron při rekombinaci přechází z vodivostního pásu do valenčního. Přebytková energie je uvolňována emisí či předáním volným nosičům – díram a elektronům. Oba procesy (generace a rekombinace) tak vytvářejí rušivé signály, [33].

## 4. METODIKA MĚŘENÍ TRANSPORTNÍCH A ŠUMOVÝCH CHARAKTERISTIK

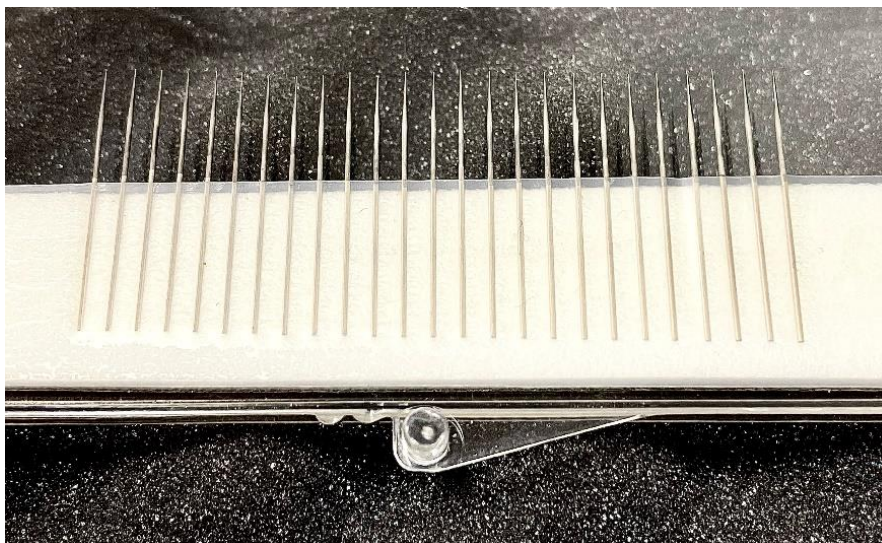
Tato kapitola popisuje problematiku měření grafénového vzorku. Dále popisuje fungování přístroje Keithley 4200-SCS a jeho specifikace. Kompletně tak popisuje měřící aparaturu, na které bude prováděno v následující praktické části měření transportních funkcí vzorků. Včetně ovlivnění, respektive odstínění měřící aparatury od okolního zdroje rušení.

### 4.1 Grafenový vzorek na substrátu a jeho měření

Vzorek grafenu použitý v této práci je volně ložený na substrátu (Obrázek 8). Pozbývá tak existence kontaktů či přívodních kabelů, skrze jež by se dalo provádět měření. Měření muselo být realizováno na kontaktovacím stanovišti pomocí měřících jehel (Obrázek 9). Voltampérová charakteristika tak byla měřena na hrotovém zařízení Cascade M150. To disponuje celkem čtyřmi hroty, optickým mikroskopem (viz dále [4.3](#)), manipulačním stolem pohyblivým ve dvou osách a upevňovacím prostorem pro vzorek. Celý manipulační stůl je uzemněn. Upevnění vzorku je založeno na vakuovém systému. Součástí zařízení je tak vývěva pro odčerpávání vzduchu. Měřený vzorek je položen na operační místo a po zapnutí vývěvy dochází k jeho přisátí skrze mikroskopické dírky v pracovní ploše stolu, a pevného uchycení k podkladu, [34]. Tento princip uchycení zajišťuje dokonale šetrné přilnutí a fixaci k ploše stolu. Stůl se sám o sobě může stát kontaktem pro měření (jak bude využito v experimentální části). Navíc některé vzorky není možné kvůli jejich rozložení (pokrytí produktu přes celou plochu substrátu) uchytit jiným způsobem bez poškození či ovlivnění měření. Vzorek tak drží na pracovní ploše vlivem atmosférického tlaku.



Obrázek 8. Schéma otevřeného vzorku na substrátu se zlatým kontaktujícím polem.



Obrázek 9. Ukázka náhradních hrotů pro kontaktování vzorku.

## 4.2 Charakterizační systém Keithley

Měřicí stanice Keithley 4200-SCS je charakterizační systémem pro polovodiče propojený s kontaktovací stanicí Cascade. Kromě voltampérové charakteristiky je stanicí možné měřit také kapacitní napětí nebo ultra rychlé pulzní proudové napětí, [35]. V případě této práce bude zařízení využito pro dvou svodové měření přenosových charakteristik grafenových vzorků.

## 4.3 Role optického mikroskopu

Vzhledem k miniaturním rozměrům vzorků a jeho kontaktovacím plochám, jež se pohybují v řádech milimetrů, slouží k přesné navigaci hrotů na povrch vzorku optický mikroskop Leica S6D. K mikroskopu lze připojit také záznamové zařízení, fotoaparát či jiné záznamové zařízení typu CCD pro pořizování fotodokumentace nebo přenos digitálního obrazu na plochu obrazovky. Samotný objektiv je binokulární se čtyřnásobným zvětšením objektivu a třicetnásobným zvětšením okuláru, [36]. Jelikož mikroskop podává obraz ve 2D zobrazení je nutné osvojit si správnou techniku kontaktování. Samotné přibližování hrotu pod úhlem může být u vzorků vidět i díky perfektní zrcadlové úpravě povrchu. Přesto je dotyk potvrzen lehkým skluzem hrotu po vzorku. Ten ale musí být zcela minimální, aby nedošlo k poškození kontaktovací vrstvy z důvodu velice ostrého zakončení hrotů.

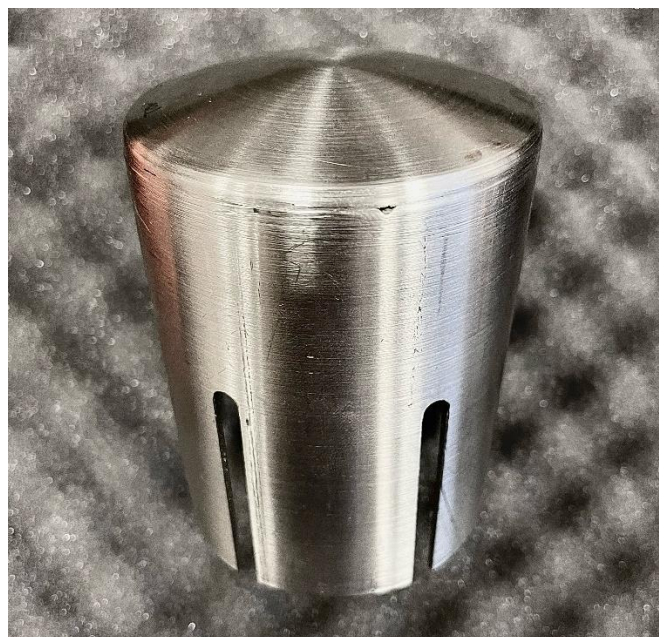
## 4.4 Okolní rušení a jeho stínění

V důsledku měření hrotu dochází ke sběru a indukci rušivých signálů. To je způsobeno

otevřeným prostorem zařízení Cascade. Dalším místem vzniku rušení mohou být vodiče, které vedou signál od hrotů do měřicí stanice.

Tuto problematiku lze řešit dvěma způsoby. První je měření na vhodném místě, kde je nulové okolní rušení. To v dnešní době není zcela možné vlivem umístování měřících zařízení do místností společně s další elektronikou. Navíc se v prostředí okolo nás vyskytuje vysokofrekvenční rušení mající mnoho příčin. Jedny z majoritních jsou kmitočty mobilních operátorů, jež mají alespoň na našem území pokrytí přesahující 90 %. Dalším hlavním zdrojem je síťové rušení. Takzvaný síťový „brum“ má frekvenci velmi stálou v rozsahu od 50 do 60 Hz dle zeměpisného regionu. Druhou možností je účinné odstínění celé aparatury včetně vzorku popsané v kapitole výše (4.1) a kabelů odvádějící měřený signál do měřícího přístroje.

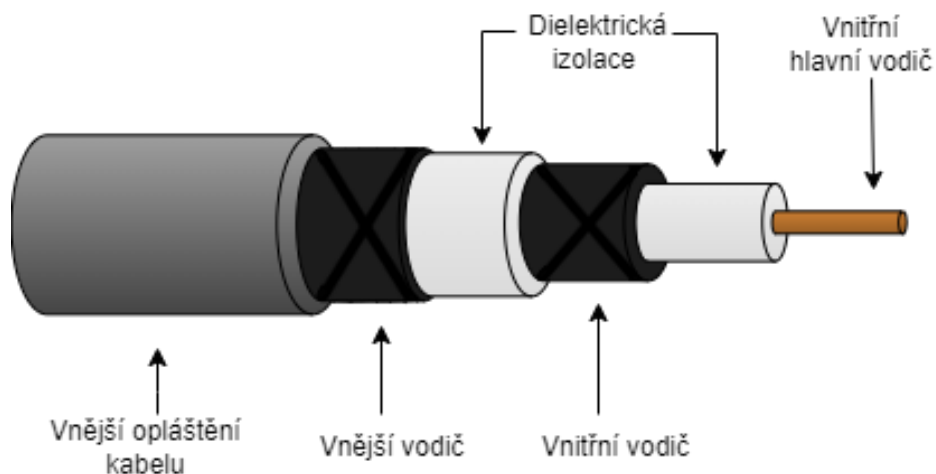
Aparatura je stíněna uzavřením do kovové skříně, jež je uzemněna. Všechny průchody pro kabely jsou konstruovány tak, aby se vždy překrývaly a rušivý signál nemohl vstupovat dovnitř. Dalšího odstínění je možné dosáhnout po nakontaktování vzorku a překrytím krytem z nerezové oceli (Obrázek 10), který je také uzemněn.



Obrázek 10. Kryt vzorku s otvory pro ramena hrotových kontaktů.

Kabely vedoucí signál jsou stíněny koaxiálně či triaxiálně. Koaxiální kabel je souosý kabel s vnitřním a vnějším vodičem. Vzájemně od sebe oddělené nevodivým materiálem (dielektrikem). Hlavním úkolem dielektrika je vytvořit co nejlepší soustřednost obou vodičů, aby nedocházelo k nehomogenitě charakteristické impedance. Vnitřní vodič tvoří tzv. jádro běžně drátového typu. Vnější válcový vodič může být pletený nebo fóliový,

nazývá se též stíněním, [37]. Triaxiální kabely fungují obdobně jen s přidavkem dalšího stínění, jak vyplývá z názvu. Kabel je tak tvořen celkem třemi vodiči a dvěma dielektriky (Obrázek 11). Vnější krytí pak závisí na konkrétním výrobci, použití, podmínkách umístění atd. Triaxiální kabely mají oproti koaxiálním jiné koncovky, aby bylo možné předejít nechtěné záměně, [38].



Obrázek 11. Schéma triaxiálního kabelu.

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Úvod do problematiky měření

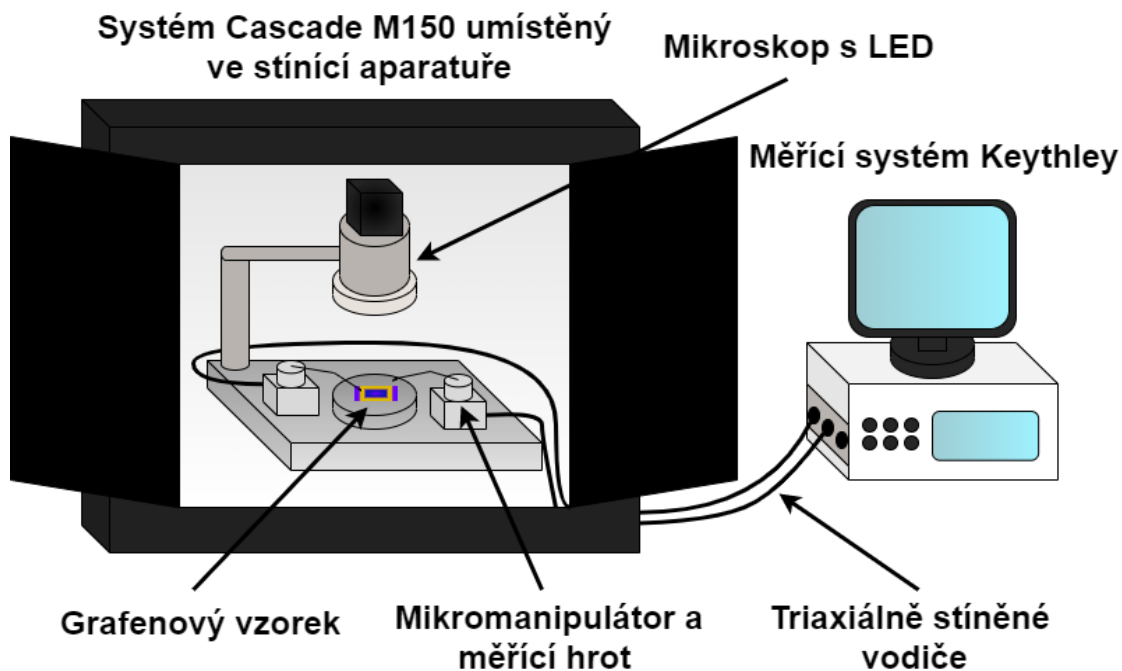
Experimentální část práce se věnuje měření elektrických vlastností grafenu. Teoretická rešerše byla provedena již v kapitole [2.2.1](#). Společně s teorií o šumech v kapitole [3](#), tvoří stěžejní prvky praktického měření. Pro bakalářskou práci bylo využito dvoubodového měření voltampérové (dále jen VA) charakteristiky.

### 5.2 Úvod měření

Měření probíhalo metodikou popsanou v kapitole [4](#), při použití kontaktovací stanice Cascade M150 společnosti Microtech společně s měřícím zařízením Keithley 4200-SCS. Jak bylo již zmíněno celé měřící prostředí vzorku a stanice Cascade je uzavřeno uvnitř kovového stínícího těla zařízení a uzemněno. Detailní schéma měření je na Obrázek 12.

Postup práce jako první zahrnuje přesun vzorku pomocí pinzety na manipulační stůl a zafixování vakuovým mechanismem. Dále je nutné přiblížení hrotového mechanismu ke vzorku na pro vzorek bezpečnou, a přitom pro mikromanipulátory dostatečnou vzdálenost. Hroty měřícího zařízení mají kónické zakončení pohybující se v řádech mikrometrů a mohou nenávratně narušit měřenou vrstvu grafenu. Manipulace tak musí probíhat s maximální obezřetností. Pro kontrolu jemného a přesného kontaktu je k dispozici optický mikroskop. Po správném spojení vzorku s přístrojem, je nutné zajistit stínění od rušivých signálů. To lze dokonale provést překrytím nerezovým krytem (viz Obrázek 10), případně pouze zavřením dveří stínící skříně. Splněním výše uvedeného postupu lze dosáhnout eliminace rušení a zajištění homogenních podmínek, za kterých lze měření opakovat.

Pro měření bylo k dispozici 6 grafenových vzorků vyrobených Ústavem fyziky elektrotechniky a komunikačních technologií. Tímto bych jim chtěl velice poděkovat za svěřením a důvěru při práci s nimi.



Obrázek 12. Schéma měřící aparatury.

### 5.2.1 Nastavení Keithley

Protože zařízení Keithley je multifunkční, umožňuje zvolení různých režimů měření a počet hrotů, se kterými bude měření probíhat. V našem případě se jednalo o měření dvoubodové. Byla potřeba také zvolit vhodné rozmezí vkládaného napětí na vzorek a parametr „step“, který určuje, s jakým krokem (neboli s jakým detailem), se bude napětí na vzorku měnit. Měření charakteristiky tak nemůže být ze své podstaty možné provádět spojitě, hodnoty napětí tak mají diskretní charakter. S menším krokem, vznikne detailnější záznam, přičemž bude vzrůstat i čas potřebný k naměření charakteristiky. Posledním parametrem je zkratový proud. Při chybném kontaktování, dotyku hrotů, elektrickému průrazu vzorku či jinému zkratovém riziku zde funguje jako pojistka proti poškození vzorku zkratem. Všechny hodnoty byly empiricky určeny optimalizací pro nejlepší možné výsledky měření v závislosti na časové úspoře a kvalitě měření. Napěťový rozsah byl zvolen od -0,5 V do 1 V. V první obecné charakterizaci vzorků za různých světelných podmínek byl krok změn napětí zvolen 5 mV. Podle výpočtu

$$\text{počet napěťových hladin} = \frac{\text{napěťový rozsah}}{\text{krok měření}}, \quad (3)$$

kde rozsah i krok jsou uvedeny ve stejných jednotkách, tak vzniklo celkem 301 hladin měření (k výslednému počtu napěťových hladin je nutné připočítat navíc jednu krajní hodnotu – poznámka). Tento počet hladin poskytuje detailní rozlišení pro další rozbor vzorků.

Měřicí systém Keythley je velice citlivé zařízení. Z dokumentace vychází schopnost měřit transport náboje pouhého jednoho elektronu. K tomu musí být uzpůsobeno i veškeré příslušenství jako kontaktovací stanice Cascade, hroty, a především odpovídající vodiče. Umístění měření do stínící skříně a sekundární stínění vzorku nerezovým krytem z Obrázek 10, zabraňuje vniknutí rušení do těchto míst. Potřebné je ale měřené hodnoty „bezpečně“, nejlépe bez jakýchkoliv dalších změn, dostat do výkonného zařízení Keythley. To zprostředkovávají triaxiální vodiče, jež jsou popsány v kapitole 4.4 a vyobrazené ve schématu Obrázek 11.

## 5.3 Charakterizace vzorků

První dvě měření měla za cíl porovnat rozdíl napříč sadou šesti vzorků ve dvou světelných podmínkách. Z výsledků těchto naměřených charakteristik byly následně vybrány dva reprezentativní vzorky, které byly dále používány v experimentech s plynovou expozicí. Všechny vzorky byly nakontaktovány a měřeny s parametry popsány v kapitole výše. Průběh jednotlivých VA charakteristik se liší pro vzorky měřené za tmy i za osvětlení. Rozdíly jednotlivých vzorků jsou dány nedokonalostí grafenových struktur či jejich poškozením v procesu přípravy. Od toho se odvíjí celková kvalita vzorků. Vliv na charakteristiku jednotlivých grafenových vzorků má jejich vnitřní struktura. Ta je polovodičového charakteru. Ve zjednodušeném elektrickém schématu se uvažuje idealizované diody. Podrobnější vysvětlení problematiky odporů a náhradního schématu vzorku bude věnována dále podkapitola 5.3.3. Jednat se bude o odpory v různém způsobu zapojení (sériové x paralelní) viz Obrázek 15. První odpor označovaný  $R_s$  vždy v sérii s diodou a druhý odpor  $R_{shunt}$  paralelní vůči zmíněné dvojici dioda – odpor.

Naměřená data se z přístroje Keythley ukládala jako soubor s příponou *.xls*, tedy vhodná pro zpracování v tabulkovém editoru, společně s dalšími metadaty. Bylo tak nutné extrahovat pouze konkrétní data (proud a napětí). Za tímto účelem bylo využito prostředí Matlab (konkrétně verze R2020a). Vytvořen byl nejdříve jednoduchý skript na separaci dat od zbylých informací a uložení jako souboru s příponou *.mat*, který umožňuje jednoduché načtení a manipulaci v rámci prostředí Matlab. Druhým skriptem probíhalo následně samotné vykreslování dat do grafů. Dále v experimentální části bylo užito Matlabu ke zjištění hodnot odporů  $R_s$ ,  $R_{shunt}$  a koeficientů ideálnosti. V části 5.3.3 je zařazena také ukázka simulačního skriptu a vysvětlení nastavených hodnot.

### 5.3.1 V temném prostředí

První ze dvou pilotních měření bylo provedeno za zjištěním hodnot celé sady vzorků. Temné prostředí nám téměř dokonale zajistila stínící skříň, ve které je situováno celé měření. Následující postup zahrnoval kroky popisované v kapitole 5.2. Po zpracování dat můžeme vidět VA charakteristiky v grafu na Obrázek 13. Data byla vynesena

v logaritmickém měřítku. Důvodem využití logaritmického oproti lineárnímu je lepší zřetelnost drobných změn v celému průběhu měření.

Nyní již k samotné analýze grafu Obrázek 13. První polovina hodnot ( $<10^{-1}$  V) je pro všechny vzorky převážně stejná, či rovnoběžná. Charakteristika je lineární pro celou sadu a drží se v úzkém pásu. Dominantní je tak vedení proudu odporem  $R_{shunt}$ , který se mění v závislosti na měřeném vzorku. Naopak v druhé polovině ( $>10^{-1}$  V) se jednotlivé křivky začínají chovat zcela odlišně a s výjimkou dvojice vzorků číslo 13 a 28 krom rostoucího charakteru nerespektují žádný společný trend. Vliv zde má vnitřní pásová struktura připravených grafenových vzorků. Druhá polovina grafu nám ukazuje různý transport náboje. Grafenové vrstvy tak projevují svůj polovodičový charakter, který v náhradním schématu vyobrazujeme jako ideální diodu. Úplný konec charakteristik vyjadřuje hodnotu sériového odporu  $R_s$ . Projevuje se proto až u vyšších hodnot proudů.

V

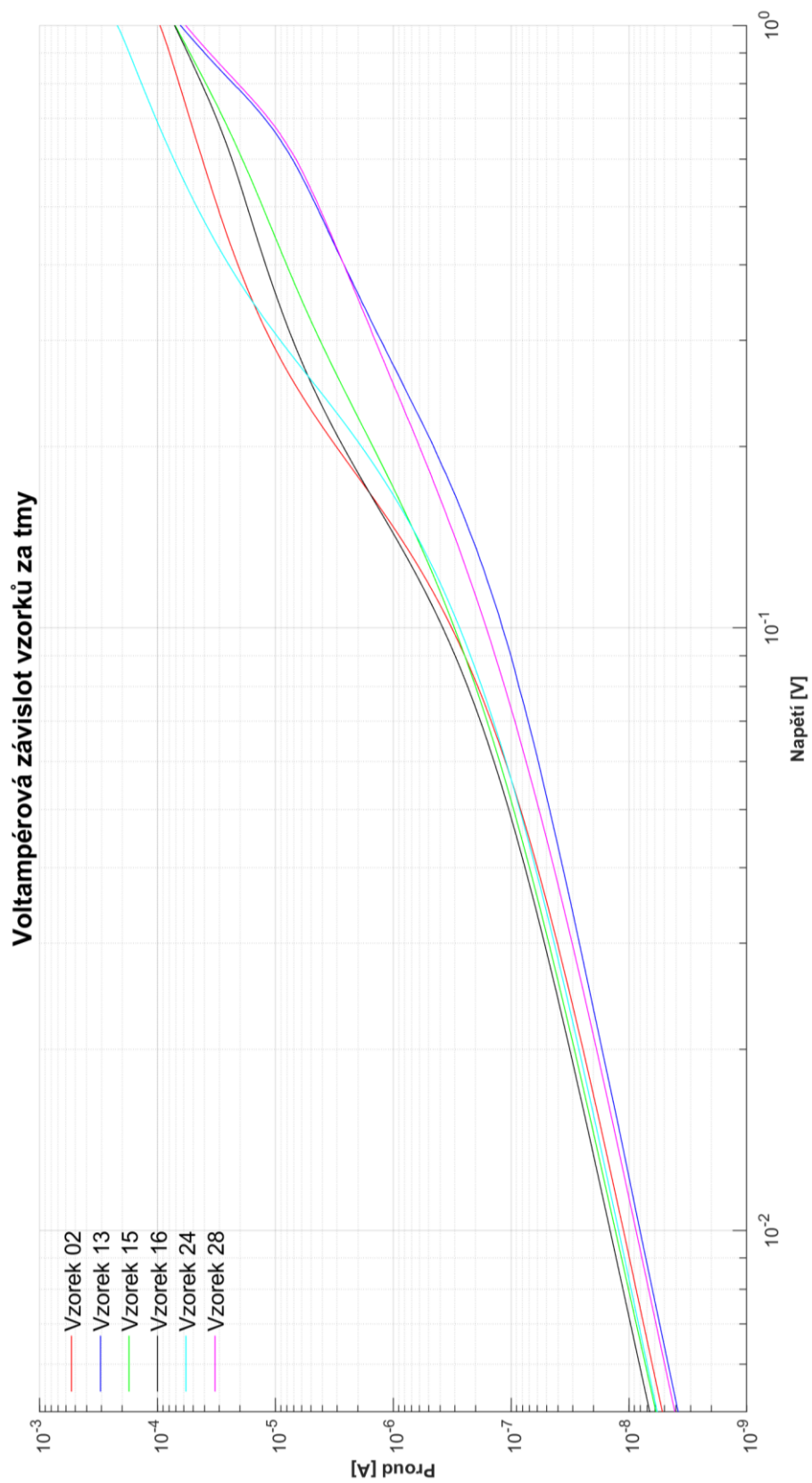
*Tabulka 1* jsou uvedeny hodnoty parametrů odporů pro celou sadu grafenových vzorků. Výsledné hodnoty vycházejí ze simulací, jež budou popsány později v podkapitole 5.3.3.

Hodnoty odporů ve temných podmínkách			
Číslo vzorku	$R_{s1}$ [k $\Omega$ ]	$R_{s2}$ [k $\Omega$ ]	$R_{shunt}$ [M $\Omega$ ]
02	3	4,7	1,6
13	5,4	7,7	1,5
15	4,8	7	5
16	4,8	6,5	2,8
24	2,6	1,9	2,8
28	5,4	7,9	1,2

Přehled tvoří trojice zmiňovaných odporů. Z předchozí analýzy vzorků v temném prostředí vychází největší podobnost vzorků číslo 13 a 28. To potvrzuje i tabulka hodnot. Pro většinu vzorků se totiž odpory rozcházejí nebo mají pouze jeden společný průnik.

*Tabulka 1: Hodnoty odporů vzešlých ze simulace pro celou sadu vzorků za temných podmínek.*

Hodnoty odporů ve temných podmínkách			
Číslo vzorku	$R_{s1}$ [k $\Omega$ ]	$R_{s2}$ [k $\Omega$ ]	$R_{shunt}$ [M $\Omega$ ]
02	3	4,7	1,6
13	5,4	7,7	1,5
15	4,8	7	5
16	4,8	6,5	2,8
24	2,6	1,9	2,8
28	5,4	7,9	1,2



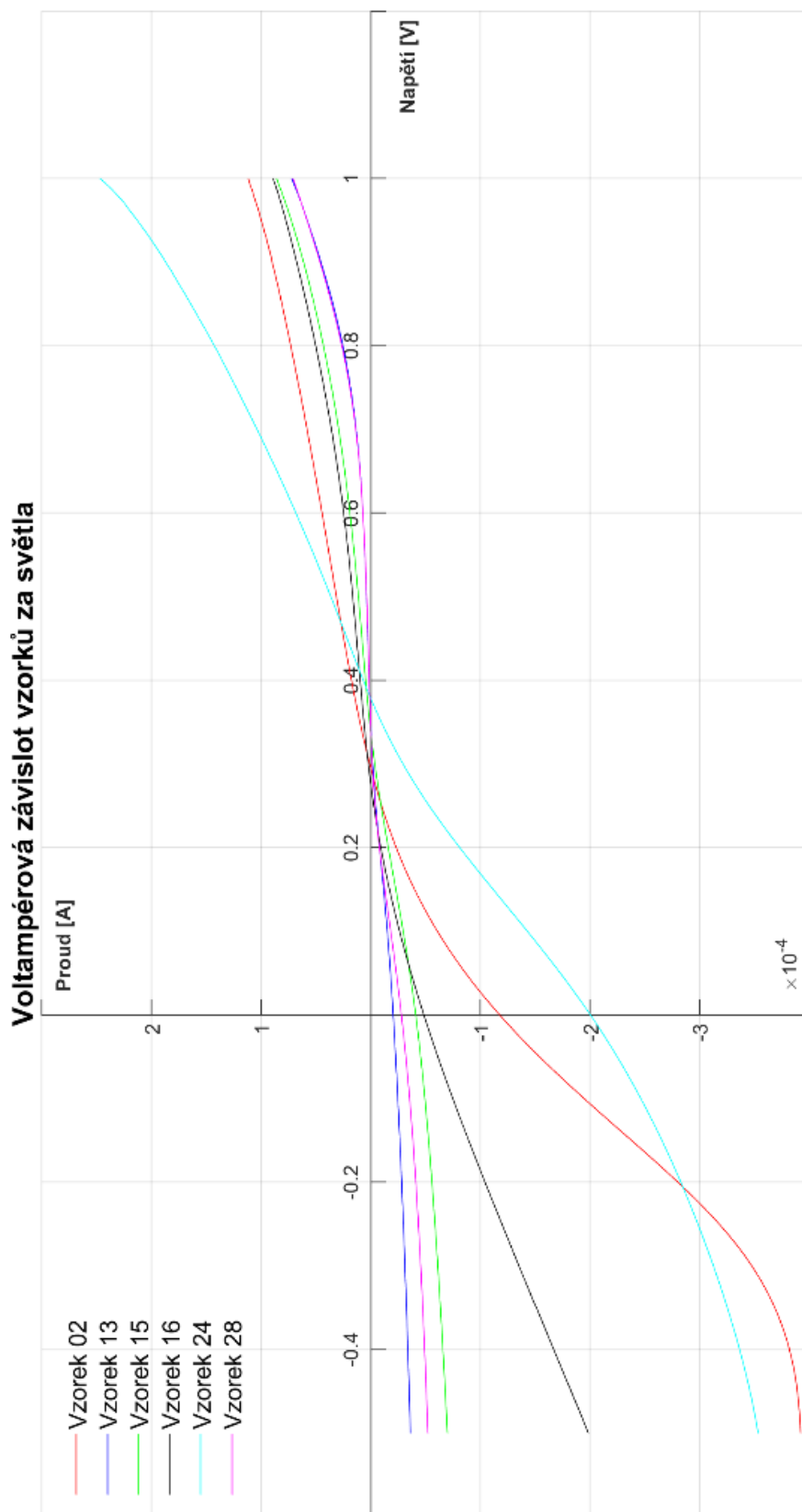
Obrázek 13. VA charakteristika sady grafenových vzorků v temnu.

### 5.3.2 Při osvitu

Druhé měření, opět pro celou sadu vzorků, probíhalo tentokrát při zapnutém osvětlení. Vzorek byl po celou dobu měření osvětlen konstantně po celé své ploše (nerezový kryt pro odstínění rušivých okolních vlivů zde výjimečně nebyl použit). Zdrojem světla byl kruh, tvořený jednotlivými LED, umístěný kolem objektivu mikroskopu. Měření prezentovaná v grafu na Obrázek 14 slouží především k demonstraci a ověření obecných fotovoltaických vlastností vzorků, jak již bylo avizováno v teoretické části (2.1.1). Důvodem je, že světlo produkované diodami nemá normalizované rozložení energie v celém spektru, a tak nemůže mluvit o relevantním měření. Druhé – světelné – měření tak spočívalo v rozšíření rámcových informací o vzorcích a zjištění odlišných vlastností spolu s VA charakteristikou za různých podmínek. Bylo jím úspěšně dosaženo teorie o fotovoltaických vlastnostech.

Osvícení vzorků zapříčinilo změnu VA charakteristiky a přesun hodnot do jiných kvadrantů grafu. Grafenové vzorky, jak bylo již nastíněno v možných realizacích a jejich teoretických využití, jsou schopny při osvětlení generovat proud. Výkon těchto miniaturních fotovoltaických článků se pohybuje ve zlomcích wattů. Celkovou hodnotu výkonu představuje plocha ve čtvrtém kvadrantu grafu ohraničená naměřenou křivkou vzorku a osami v nulových hodnotách – lze ho vypočítat jako integrál plochy v grafu Obrázek 14.

I při druhém měření byla potvrzena specifická struktura většiny vzorků. Chování prokazuje opakovatelnost měření, neboť vzájemná poloha křivek je stejná jako v prvním měření ve tmavých podmínkách. Jediná dvojice vzorků číslo 13 a 28 měla nejmenší vzájemnou odlišnost. Zajímavou mez tvoří pro většinu křivek hodnota okolo 300 mV. V tomto bodě se většina charakteristik vzorků dostává ze záporných hodnot do kladných v ose y. Vyplývá z toho prahové napětí, a tedy postupná rekombinace elektronů a děr diodového charakteru. Vzorky se tak dostávají ze závěrného směru a zároveň z fotovoltaického „módu“ do běžného diodového provozu.



Obrázek 14. VA charakteristika sady vzorků při osvětlení. Výkon jako integrál z plochy ve čtvrtém kvadrantu grafu.

### 5.3.3 Odporů $R_s$ , $R_{shunt}$ a jejich počítačová modelace

Tato podkapitola má za úkol osvětlit téma odporů v náhradních obvodech a je obecně složitější, než zde bude vůbec popsáno. Je nutné připomenout, že komplikovaný prvek, jakým je grafenová struktura bude i ve zjednodušeném schématu zahrnovat více odporů a diod. Ze schématu na Obrázek 15 vycházejí konkrétně dva sériové odpory  $R_{s1}$  a  $R_{s2}$ . Dále paralelní odpor  $R_{shunt}$ , označovaný též jako svodový odpor, jenž reprezentuje parazitní proud vzorkem. Posledními prvky jsou diody  $D_1$  a  $D_2$ . Analýza se dá provádět i pouze s jednou diodou, ovšem v našem případě reálný vzorek lépe popisuje dvou diodový model. U diod se udává také faktor ideálnosti. Ten se při vysokém napětí, kdy difúze ve vzorku dominuje, blíží jedné. Při nižších napětích však převládá rekombinace na přechodu a faktor se pohybuje okolo hodnoty  $n = 2$ . Použití modelu se dvěma diodami bylo dáno i tím, že modelování rekombinace na přechodu vzorku se realizuje přidáním právě druhé paralelní diody a nastavením činitele ideálnosti obvykle na hodnotu vyšší než dvě. Nutno podotknout, že nejde o typickou strukturu a tyto hodnoty jsou považovány za reálné, **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..**

Pro výpočet odporů  $R_{s1}$ ,  $R_{s2}$  a  $R_{shunt}$  byl využit znovu program Matlab. Výpočet hodnot odporů byl zjištěn z transcendentní rovnice a matematického modelu založeného na náhradním elektrickém schématu grafenového vzorku (Obrázek 15). Proud svodovým odporem se v transcendentní rovnici objevuje jako poslední zlomek rozdílu napětí a součinu sériových odporů s proudem přes ně procházející vůči paralelnímu odporu  $R_{shunt}$ . Pro doplnění označení  $R_s$  v posledním členu rovnice v sobě skrývá součet sériových odporů  $R_{s1}$  a  $R_{s2}$ .

Transcendentní rovnice používaná v simulaci vzorků za tmy:

$$I = I_{D1} \left\{ e^{\left[ \frac{q(U - R_{s1}I)}{kT} \right]} - 1 \right\} + I_{D2} \left\{ e^{\left[ \frac{q(U - R_{s2}I)}{2kT} \right]} - 1 \right\} + \frac{U - R_s I}{R_{shunt}}. \quad (4)$$

Ukázka skriptu počítačové simulace pro výpočet hodnot odporů grafenových vzorků. Faktory ideálnosti diod byly zvoleny modelováním pro  $n_1 = 1,6$  a  $n_2 = 2,4$ . Pracovní teplota byla stanovena na 300 K, což vyplývá z teploty v místnosti (přibližně 26 °C). Další neměnné hodnoty jako plocha vzorku, Boltzmanova konstanta, elementární náboj jsou uvedeny v ukázce skriptu na následující stránce.

```

% Inicializace dat
clear all; close all; clc;

data = importdata(filename);
figure
semilogy(data(:,2),data(:,1))
hold on

% Proměnné
surface = 0.15 ; % cm^2
k = 1.380649e-23; % Boltzmanova konstanta [J.K^(-1)]
q = 1.602176634e-19; % Elementární náboj [C]

T_r = 26.85 ;
T_K = 273.15 + T_r;

n1 = 1.6;
D1 = q/(n1*k*T_K);
ID1 = (120e-16 * 1e3) / surface;

n2 = 2.40;
D2 = q/(n1*k*T_K);
ID2 = (8e-12 * 1e3) / surface;

Rs1 = 9800;
Rs2 = 10400;
Rsh = 5500e3;

% Výpočet transcendentní rovnice
VF = logspace(log10(0.0003),log10(1.0),200);

syms I0saturD1 AidealD1 Rseries1 Rseries2 Rshunt VoltageJD IDark
I0saturD2 AidealD2

eqnIDarkF = I0saturD1*exp( AidealD1 * ( VoltageJD - 0 - IDark *
Rseries1 ) ) + I0saturD2*exp( AidealD2 * ( VoltageJD - 0 - IDark
* Rseries2 ) ) + ( VoltageJD - ( IDark * Rseries1 ) ) / Rshunt
== IDark;
OUT = [];

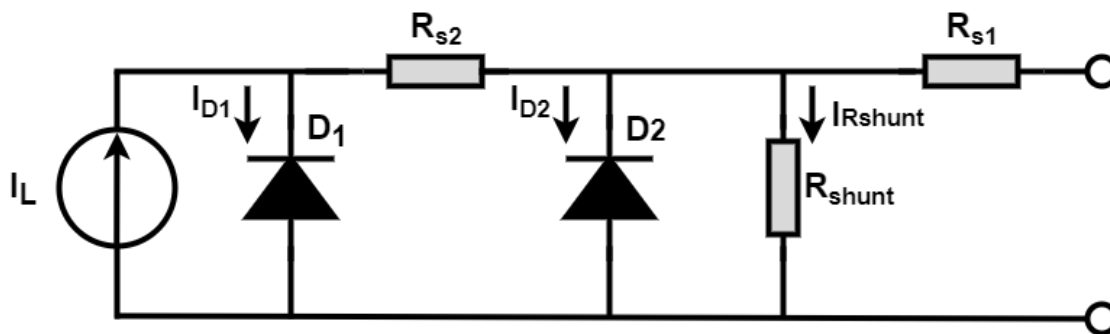
for v = 1: length(VF)

subsJDF = subs(eqnIDarkF,{I0saturD1, AidealD1, Rseries1,
Rseries2, Rshunt, VoltageJD, I0saturD2, AidealD2},{ID1, D1, Rs1,
Rs2, Rsh, VF(v), ID2, D2});
JDF = double(vpasolve(subsIDF,IDark));
OUT = [OUT, JDF];

end

semilogy(VF, OUT);
grid on;

```



Obrázek 15. Náhradní schéma grafenového vzorku.

## 5.4 Charakterizace vzorků za působení plynu

V návaznosti na předchozí poznatky se nyní budeme zabývat ovlivňováním již pouze vybraných vzorků v plynovém prostředí. Pro měření vlivů plynu byly vybrány dva grafenové vzorky ze zkoumané sady. Konkrétně vzorek číslo 13 a 28. Důvodem pro výběr zrovna této dvojice byla největší shodnost jejich charakteristik oproti zbylým ze sady vzorků. Vzorek 13 a vzorek 28 vykazovaly takřka identické vlastnosti pro měření nejen v temném prostředí, ale tak při „fotovoltaickém“ režimu za osvětlení LED. Změna chování na zvýšený osvit ukazuje, že lze ověřit i reakci na plynné prostředí.

Monoatomární vrstva grafenu je velmi citlivá na nejrůznější změny ve svém blízkém okolí a je schopna reagovat na molekuly na svém povrchu. Tato zdánlivě negativní vlastnost v praxi způsobuje odchylky měření a de facto vzniká stav, kterého bylo při měření také dosaženo (zde ale účelně). Více viz podkapitola 5.4.2. Pro příklad: pokud by byla relativní vlhkost okolí v běžných hodnotách, vzorek by měl tendenci na svůj povrch navazovat molekuly vody obsažené ve vzduchu. Tím by se měnila vlastní VA charakteristika vzorků a měření by nebylo možné provádět s konstantní přesností. Respektive relevantních výsledků by bylo dosaženo až po vyvázání molekul vody a nasycení vzorku experimentálním plynem.

To je jeden z hlavních důvodů, proč je potřeba vzorky uchovávat při stabilních tepelných a vlhkostních podmínkách. V našem případě se jednalo o laboratorní zařízení, schopné vzorky uchovávat v neměnném prostředí s teplotou 25 °C a relativní vlhkostí do 25 %. Opakovatelnost měření taktéž podporovalo uzavření všech vzorků do jediné uzavíratelné krabičky umístěné v tomto zařízení, kde byly volně ložené bez vzájemného dotyku na izolačním gelu. Tento postup zabraňuje degradaci vzorků postupem času, chrání je před nepříznivými vlivy jako například prach, výkyvy teplot a vlhkosti nebo jinými plyny, které se mohou vyskytnout v laboratoři vzhledem k jejímu víceúčelovému využití, a snižuje riziko změn vzorků mezi jednotlivými měření. Ještě lepší stabilizace je dosaženo

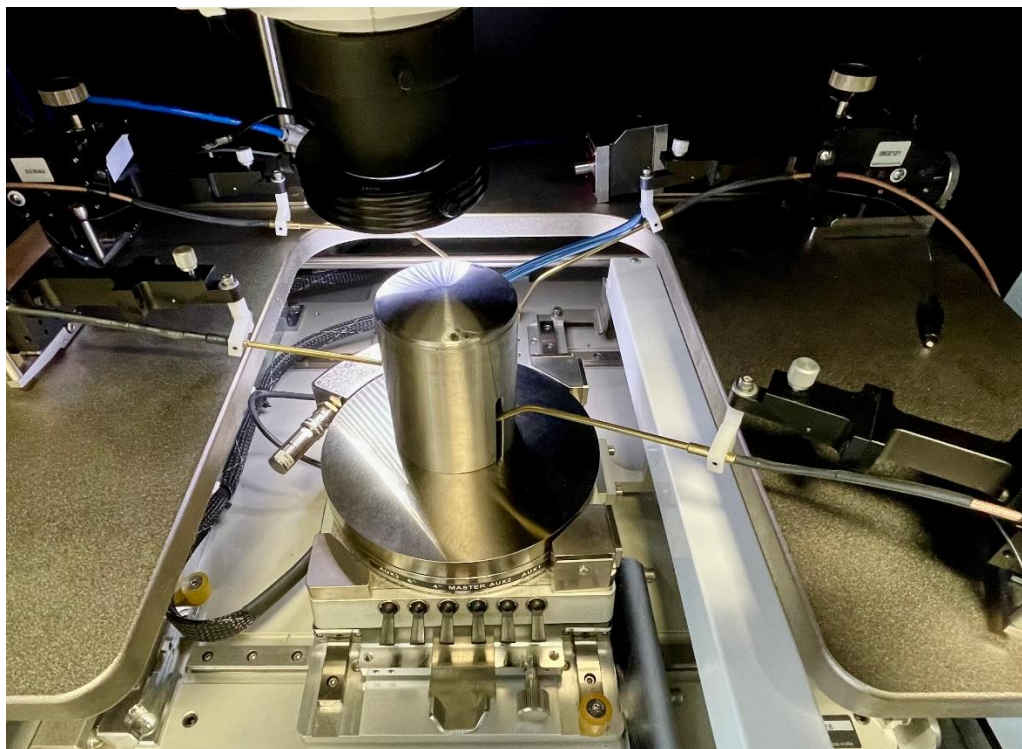
při skladování grafenových vzorků v atmosféře dusíku. Dusík je ke vzorkům inertní a udržuje je stálé vlastností.

Z důvodů reakce s okolními plyny, vzdušnou vlhkostí a ovlivňování jinými faktory se pro co největší neměnnost dají grafenové vzorky pouzdřit již při výrobě. Takové pouzdro pak stabilizuje vzorek po celou jeho životnost. Může zamezovat kontaktu samotné grafenové vrstvy s okolím nebo ho jen stínit od okolního svitu či rušení, navíc už může obsahovat kontaktní vývody pro jednodušší postup měření. V experimentální části této práce se ale jednalo o monoatomární strukturu ležící volně na substrátu. Pouze okraje grafenu jsou podloženy rámečkem ze zlata, jenž má přesah, který umožňuje nakontaktování vzorku hrotovým systémem. Schéma je uvedeno na Obrázek 8.

#### 5.4.1 Realizace plynové komory

Pro zajištění konstantního působení plynu na vzorek bylo potřeba uzpůsobit měřící aparaturu. K udržení stále stejné koncentrace plynu v bezprostředním okolí vzorku byl uzpůsoben nerezový kryt používaný též ke stínění (Obrázek 16). Technické provedení bylo možné realizovat i pouze vyústěním plynové hadice z tlakové lahve přímo na vzorek. To by teoreticky mohlo simulovat kontakt vzorku s daným plynem jako v potenciálním plynovém senzoru. Pro případ přesného měření je ale podstatné, aby bylo zajištěno adekvátní pokrytí vzorku pouze plynem. Usilujeme také o co nejmenší pohyb molekul v okolí vzorku, aby šlo sledovat časový vývoj reakce na plyn. Při realizaci jinými „otevřenými“ způsoby by se plyn mohl mísit s jinými molekulami z okolí a měření by nemělo potřebnou výpovědní hodnotu. Nerezový stínící kryt byl proto pro tyto účely dodatečně upraven několika postupy. Jako první byla do krytu ze zadní části vyvrtána díra o průměru 8 mm. Do díry byla vložena plastová přechodová vložka, která vytvořila přesné slícování mezi nerezovým krytem a následně vsunutou hadicí z tlakové lahve s plynem. Jelikož nerezový kryt dále disponoval celkem čtyřmi podélnými vstupy (jak je vidět na Obrázek 10) ale pro potřeby našeho měření bylo využíváno pouze metody dvou hrotového měření, zbylé dva vstupy byly zakryty samolepící měděnou páskou. Měděná páska zároveň poskytovala ještě další uzavření vzorku a odstínění okolního rušení. Taktéž po nakontaktování vzorku a usazení stínícího krytu byly stále volné otvory stejným postupem zalepeny stejnou měděnou páskou. S takto téměř kompletně uzavřeným krytem mohlo započít měření charakteristik přístrojem Keythley. (V tuto chvíli bylo vhodné provést první testovací měření za účelem kontroly stále dobrého nakontaktování vzorku.) Pokud první testovací měření vykazovalo adekvátní hodnoty jako v grafu na Obrázek 13, mohlo dojít k otevření ventilu tlakové lahve s plynem. V opačném případě neodpovídajících hodnot, či chybové hláše přístroje, musela být provedena kontrola a opětovné nakontaktování vzorku.

Vlivem minimalizace vstupních otvorů se vytvořila vnitřní atmosféra kolem vzorku. Vpuštěním plynu do vnitřku nerezové aparatury zde začal vznikat přetlak. Molekuly doposud přítomného vzduchu začaly být vytlačovány a nahrazovány plynem z tlakové lahve. Tomu se dělo až do konce experimentu. Vzorek se tak ocital v konstantní plynové expozici. V této umělé atmosféře mohl setrvávat po libovolnou dobu pouze s ohledem na doplňování plynu do tlakové lahve.



Obrázek 16. Aparatura připravená na měření vlivu plynu. Přívod plynu je realizován modrou hadičkou vzadu skrze otvor ve stínícím krytu. (Otvory kolem hrotů v tuto chvíli nebyly utěsněny.)

#### 5.4.2 Vzorek číslo 13 a 28 při působení plynu

Jak bylo již zmíněno, grafenové struktury jsou velice citlivé. Navíc při dlouhodobé expozici dochází k navázání molekul plynu na povrch a při dlouhodobé konstantní expozici se již křivky významně neliší. Obě vybrané grafenové struktury byly stejně jako před tím měřeny v rozsahu od  $-0,5$  V do 1 V. Stejný zůstal i detail měření neboli parametr kroku. Jako experimentální plyn byl použit argon.

Nyní se detailně zaměříme na vzorek 13 a jeho graf na Obrázek 17. Ten byl podroben celkem osmi jednotlivým měření. První nastalo ihned po sestavení měřicí aparatury a uzavření vzorku pod kryt, v grafu pojmenované jako „Bez působení plynu“. Po doměření byl otevřen ventil tlakové lahve a vzorek se prvně vystavil působení plynu. Vzápětí bylo spuštěno druhé měření, v grafu pojmenované „Při působení plynu“. Ventil plynu od této chvíle zůstal stále otevřen a plyn konstantně proudil na vzorek. V průběhu expozice byl vzorek měřen. A to v intervalech 15 minut, 30 minut, 1, 1,5, 2 a 8 hodin. Pojmenování měření na obrázku je analogické. Při letmém pohledu je vidět jasný pokles koncového bodu křivky. Bližším zkoumáním se ukazuje největší skok mezi první a druhou křivkou. Jinými slovy mezi vzorkem v klidovém stavu a po okamžitém vystavení působení plynu. K obdobně velkému posunu křivek v koncové části došlo i mezi druhým

a třetím měřením. Třetí měření probíhalo po 15 minutách od prvního kontaktu s plynem. U měření po delší expozici se změny křivky ustalovaly a jednotlivé rozdíly měření se zmenšovaly. Zde již pravděpodobně začalo docházet k efektu navazování molekul plynu do struktury grafenového vzorku a částečné saturaci vzorku plynem. K velkému rozdílu překvapivě došlo při posledním měření po osmi hodinové expozici. Takovéto zlepšení vodivosti vzorku nebylo již očekáváno. Vystává zde tak otázka, co by mohlo vést ke zlepšení adsorbce plynu grafenem. Měření bylo pod stálou kontrolou a potvrzeno i vzorkem 28 (jak bude popsáno dále), což vylučuje chybové měření způsobené vnějšími faktory. Jednou z teorií by mohl být vliv nepatrných změn atmosférických podmínek, jež by po čase vyvolalo zlepšení vodivosti vzorku. Další variantou je vnik vodních par ze vzduchu na povrch vzorku

Pro naše měření a závěr je ale podstatné znát vliv plynu na grafen ihned po jejich společném kontaktu. Zde byla potvrzena okamžitá a výrazná změna, jež je pro plynový senzor podstatná. Především pokud by se mělo jednat o plynový senzor sledující nebezpečné nebo zdraví škodlivé plyny. Pro naši experimentální část je použitý argon neagresivní a pro práci tak bezpečný.

Stejně jako u měření vzorků v temném prostředí, i pro vzorek 13 byla vytvořena *Tabulka 2* s hodnotami odporů. Výpočetní simulace probíhala pro všechny vzorky. Odlišnost se projevila změnou hodnot odporů. Při kontaktu vzorku s plynem dojde skokově ke zvýšení hodnot odporů. Přičemž odpory  $R_{s1}$  a  $R_{s2}$  udávají změnu v konečné části grafu, kdy vzorkem prochází vyšší hodnoty proudu. Třetí hodnota odporu svým zvýšením udává, že svodový proud protékající odporem, se zmenšuje a dochází k diodovému vedení proudu. Na přechodu vzorku tudíž dochází k úpravě prahového napětí rekombinací volných elektronů. Odpory, které mají souhlasné hodnoty u více měření se mohou z důvodu mírných změn lišit v řádech jednotek ohmů.

*Tabulka 2: Hodnoty odporů pro všechny doby expozic vzorku 13.*

Hodnoty odporů vzorku 13			
	$R_{s1}$ [k $\Omega$ ]	$R_{s2}$ [k $\Omega$ ]	$R_{shunt}$ [M $\Omega$ ]
Bez působení plynu	7,2	7,7	1,6
Při působení plynu	8,6	9,1	3
Expozice 15 min	8,9	9,5	3
Expozice 30 min	8,9	9,5	3
Expozice 1 h	8,9	9,5	3
Expozice 1,5 h	9,1	9,5	3
Expozice 2 h	9,3	9,7	3,5
Expozice 8 h	9,8	10,4	5,5

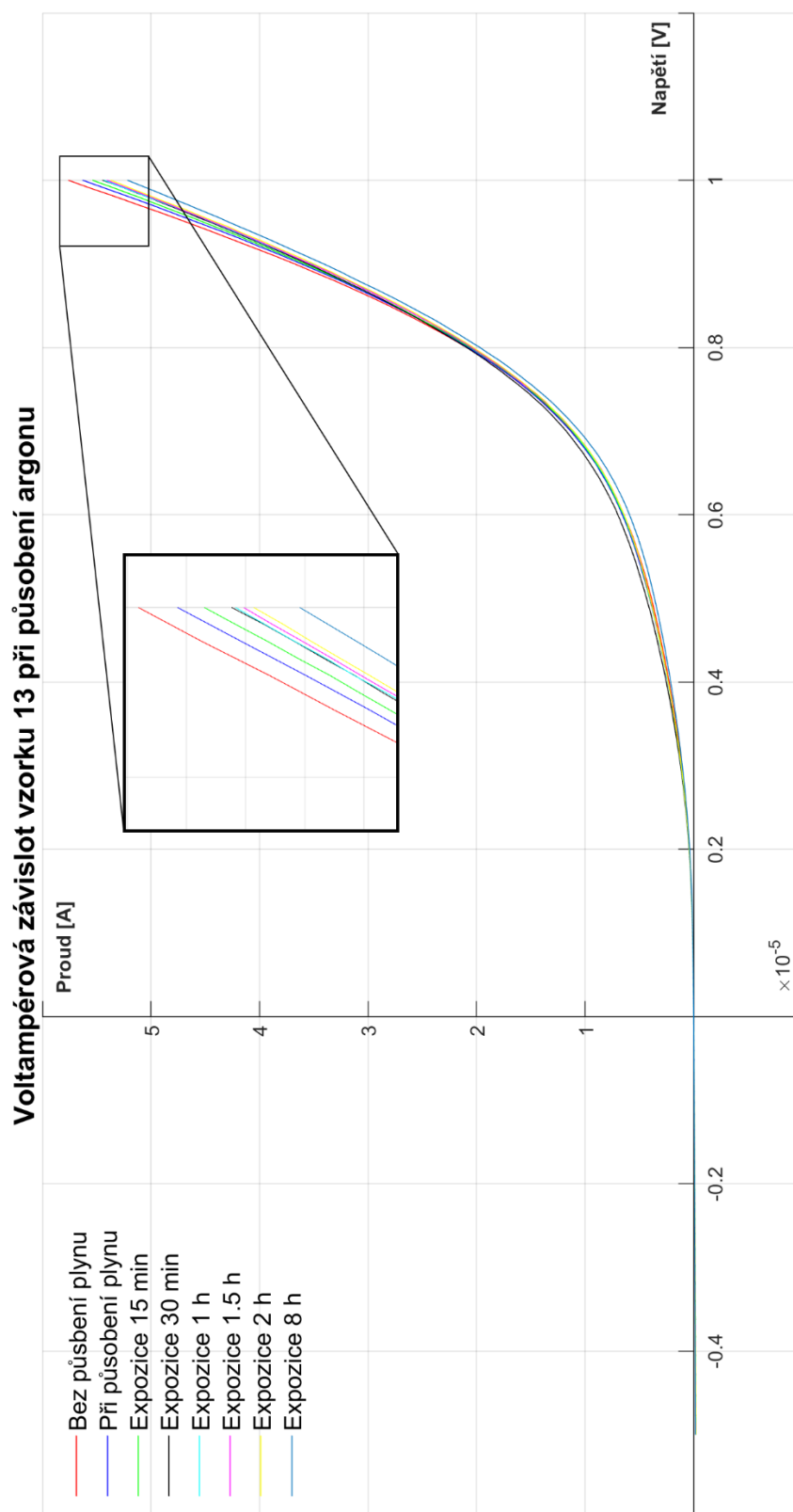
Analyzováním vzorku 28 dostáváme velmi obdobné vlastnosti. Potvrzuje se i zajímavé chování, pozorované u vzorku 13 při 8 hodinové expozici. I nyní u druhého zástupce došlo k výraznému zvýšení vodivosti, ačkoliv u expozic mezi 15 minutami a 2 hodinami, jak je patrné z grafu Obrázek 18, k větším změnám vodivosti nedocházelo. Rozdíl oproti vzorku 13 ukazuje, že posun křivek není zcela rovnoměrný s pravidelnými rozestupy, ale naopak jsou soustředěné v jedné oblasti. Grafenová struktura číslo 28 ve srovnání se vzorkem číslo 13 zareagovala na první střet s plynem ještě citlivěji. Rozdíl prvotní reakce je téměř pětinasobný při porovnání detailů grafů 14 a 15. Měření po působení plynu 15 minut také vyvolalo výraznější posun křivky, oproti předchozímu, ale již výrazně menší. Průběhy dat, s následujícím vystavením vzorku plynu až do doby dvou hodin, se dále lišily minimálně. To je oproti předchozí struktuře číslo 13 rozdílné. Markantní diference opět nastala, jak bylo zmíněno, po 8hodinové expozici.

Simulace pro zjištění hodnot odporů byly provedeny i s daty kontrolního vzorku 28. Zjištěným hodnotám odpovídá *Tabulka 3*. Chování dat souhlasí s hodnotami v grafu na Obrázek 18. Taktéž se s prodlužujícím časem expozice zvyšuje velikost všech odporů. Opět je pozorován skok mezi měřením bez působení plynu a po prvním kontaktu s plynem. Další expozice nevykazuje větší míru změn odporů. Jediný další posun je vidět u měření po 8 hodinách. U něj velikost odporů opět ještě vzrostla.

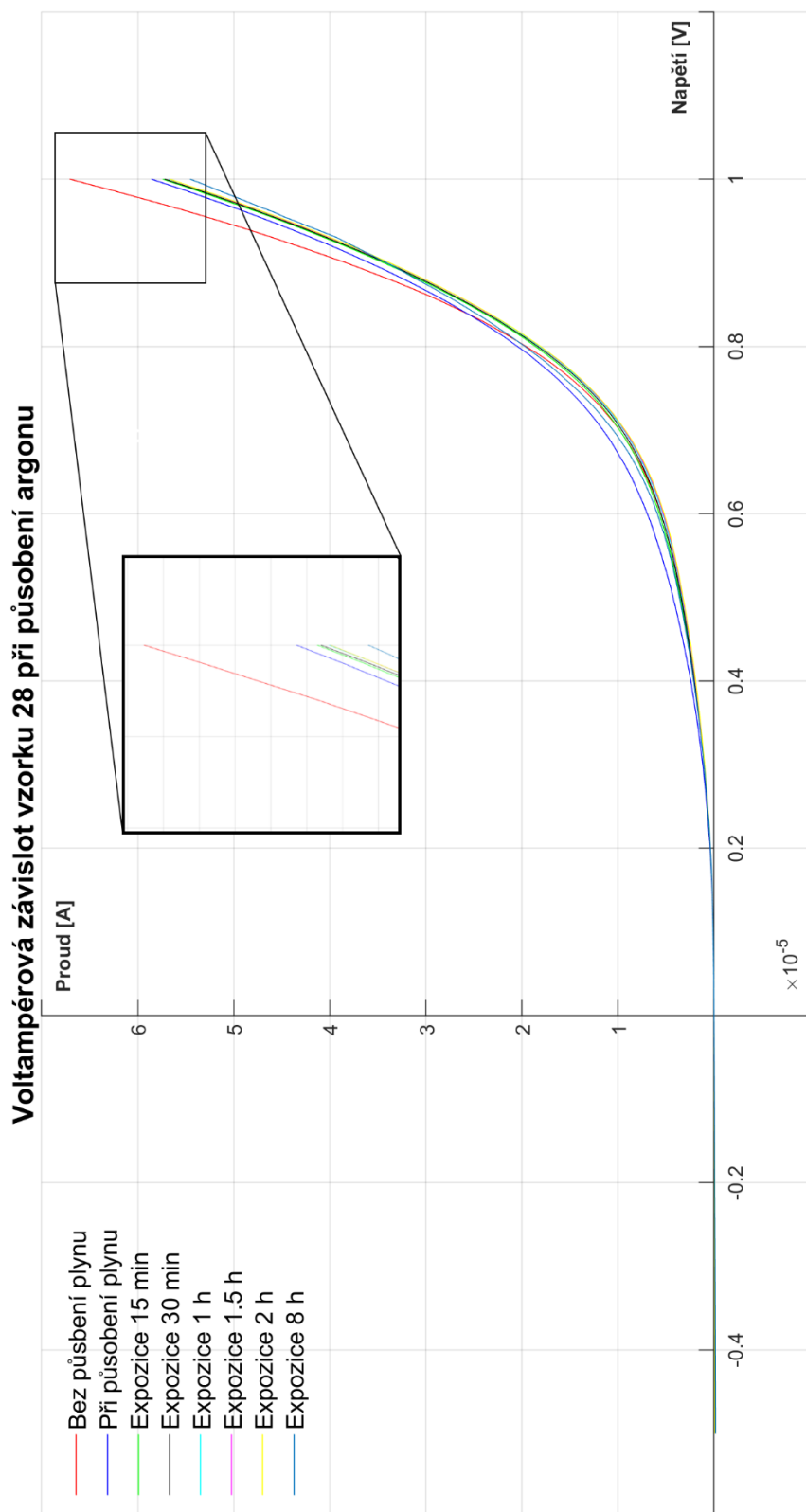
*Tabulka 3: Hodnoty odporů pro všechny doby expozic vzorku 28.*

Hodnoty odporů vzorku 28			
	Rs1 [kΩ]	Rs2 [kΩ]	Rshunt [MΩ]
Bez působení plynu	6,5	7,3	1,9
Při působení plynu	7,8	8,4	2,3
Expozice 15 min	8,1	8,9	2,6
Expozice 30 min	8,1	8,9	2,6
Expozice 1 h	8,1	8,9	2,6
Expozice 1,5 h	8,1	8,9	2,6
Expozice 2 h	8,5	9,4	2,6
Expozice 8 h	9,7	9,9	4

Za povšimnutí stojí změny mezi posledními dvěma měřeními (expozice 2 hodiny a expozice 8 hodin), ty jsou pro oba zkoumané vzorky nápadně podobné. Obě struktury tak vykazují jakousi stejnou reakci na dlouhodobý pobyt v plynové atmosféře i po nasycení struktury molekulami plynu. A to bez vazby na aktuální polohu hodnot proudu.



Obrázek 17. VA charakteristika vzorku 13 bez působení plynu a po působení s odlišnou délkou expozice. (1 díl v detailu grafu odpovídá změně o  $2 \mu\text{A}$ )



Obrázek 18. VA charakteristika vzorku 28 bez působení plynu a po působení s různou délkou expozice. (1 díl v detailu grafu odpovídá změně o 2  $\mu$ A)

## 6. ZÁVĚR

Tato práce měla za úkol provést teoretickou rešerši a experimentální měření grafenových vrstev. Vzhledem výjimečným vlastnostem grafenu bylo objasněno konkrétních specifik elektrického, chemického a mechanického charakteru. Bylo popsáno, díky čemu se grafenové monoatomární struktury řadí mezi výborné vodiče, i bez potřeby složitých výrobních postupů.

K teoretické části patřila taktéž metodika přípravy těchto vrstev. Popsané procesy obecně shrnují metody použité jak k mechanické separaci grafenových vrstev (mechanická exfoliace), tak dnes již pro masovou a kvalitní výrobu využívaných CVD postupů. V úvodu kapitoly o přípravě vrstev byla zmíněna i nová experimentální metoda, která si vzala za úkol přeměnit běžně produkované zbytky a odpady bleskovou metodou na grafenový prach. S jeho příměsí je již prakticky experimentováno například ve stavebním průmyslu. Teoretická část obsahovala také přehled nejčastěji pozorovaných šumů, které se objevují v elektronických zařízeních.

Kvůli nežádoucím parazitním rušení bylo nutné měření provádět s maximální možnou ochranou. Kontaktovací proces byl tedy prováděn ve stínícím boxu. Ve snaze docílit ještě lepších výsledků, které by pomohly zpřesnit a zajistit opakovatelnost měření, bylo navíc použito nestandardního sekundárního stínění. To vycházelo z překrytí již kontaktovaného vzorku nerezovým krytem a uzemněno. Navíc díky provedené úpravě mohl stínící kryt následně sloužit i jako plynová komůrka. Ke zlepšení přenosu dat bylo navíc využito triaxiálně stíněných kabelů.

V úvodu experimentální kapitoly byl vysvětlen princip a popsán postup měření. Měření charakteristik vzorků probíhalo nejprve v temných podmínkách. Následně i při osvětlení LED, to navíc prokázalo fotovoltaické vlastnosti. Z prvních pilotních měření také vyplynulo, že vzorky mají rozdílnou charakteristiku. Pro využití jako plynového senzoru, byla potřeba najít alespoň dva vzorky s podobnou charakterizací, neboť nelze porovnávat vzorky rozdílných vlastností. Z šestice svěřených vzorků byly na základě výsledků pilotních měření vybrány vzorky číslo 13 a 28, pro svou největší podobnost. Experimentální měření pod vlivem plynu obnášelo opět proces nakontaktování. U všech plynových měření byla využita upravená stínící komůrka. Do té byl testovací plyn – argon – injektován hadičkou z tlakové lahve. Data získaná měřením vykazovala shodný vliv plynu, navzájem se tím potvrdila. Největší zvýšení vodivosti nastalo v momentě prvního kontaktu vzorku s argonem. Potvrzení dat nastalo včetně nečekaně prudkého zvýšení vodivosti po 8 hodinové expozici argonem. Pro tento jev není známo přímé vysvětlení. Mohlo by se tak jednat o námět na další experimenty a navazující diplomovou práci. Současně byl pro analýzu vzorků vytvořen počítačový model, jehož ukázka je uvedena v práci. Na základě náhradního schéma grafenového vzorku a matematických rovnic byly modelovány konkrétní hodnoty odporů a koeficientů ideálnosti.

Bohužel v samotném pilotním měření šumu se ukázalo i přes veškeré snahy velmi silné

okolní rušení. Samotný šum vzorků se naměřit nepodařilo. Výsledky ukázaly spíše nestacionární chování a nebylo možné dokázat ani vyvrátit, zda jde o fluktuaci plynu nebo procesy ve vzorku. V této oblasti by bylo taktéž možné pokračovat v budoucím výzkumu, protože podle literatury, je šumové chování specifické na plynné prostředí, jemuž je vzorek vystaven.

## LITERATURA

- [1] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. Chemie prvků. Přeložil František JURSIK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] PRNKA, Tasilo a Karel ŠPERLINK. Sedmý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje. Ostrava: Repronis, 2006. ISBN 80-7329-134-7.
- [3] Carbon. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
- [4] Graphene: synthesis and applications. Editor Wonbong CHOI, editor Jo-won LEE. Boca Raton: CRC Press, c2012. Nanomaterials and their applications (CRC Press). ISBN 14-398-6187-0.
- [5] BODENMANN, Andrey K. a Allan H. MACDONALD. Graphene: Exploring carbon flatland. Physics Today [online]. 2007, **60**(8), 35-41 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0031-9228. Dostupné z: doi:10.1063/1.2774096
- [6] LI, Xinming, Hongwei ZHU, Kunlin WANG, et al. Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. Advanced Materials [online]. 2010, **22**(25), 2743-2748 [cit. 2022-05-26]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200904383
- [7] The rise and rise of graphene. Nature Nanotechnology [online]. 2010, **5**(11), 755-755 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2010.224
- [8] RAO, CNR, Rahul SEN a A GOVINDARAJ. Fullerenes and carbon nanotubes. Current Opinion in Solid State and Materials Science [online]. 1996, **1**(2), 279-284 [cit. 2022-05-26]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-0286(96)80095-7
- [9] REGUEIRO, Manuel Núñez, Pierre MONCEAU a Jean-Louis HODEAU. Crushing C60 to diamond at room temperature. Nature [online]. 1992, **355**(6357), 237-239 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/355237a0
- [10] MAMO, Tewodros, E Ashley MOSEMAN, Nagesh KOLISHETTI, et al. Emerging nanotechnology approaches for HIV/AIDS treatment and prevention. Nanomedicine [online]. 2010, **5**(2), 269-285 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1743-5889. Dostupné z: doi:10.2217/nnm.10.1
- [11] AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. Chemical Reviews [online]. 1999, **99**(7), 1787-1800 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr970102g
- [12] QIU, Hu, Rong SHEN a Wanlin GUO. Vibrating carbon nanotubes as water pumps. Nano Research [online]. 2011, **4**(3), 284-289 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1998-0124. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-010-0080-y
- [13] WEISS, Zdeněk, Gražyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAI. Nanostruktura uhlíkatých materiálů. Ostrava: Repronis, 2005. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.

- [14] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, **83**(3), 837-849 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.83.837
- [15] FUCHS, Jean-Noël, Mark Oliver GOERBIG a Bernard PLAÇAIS. Le graphène. *Reflets de la physique* [online]. 2011, (25), 4-9 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1953-793X. Dostupné z: doi:10.1051/refdp/2011254
- [16] CASTRO NETO, Antonio H. The carbon new age. *Materials Today* [online]. 2010, **13**(3), 12-17 [cit. 2022-05-26]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(10)70029-8
- [17] Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure [online]. Paris, 2017 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: [https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01622357/file/75600\\_HENCK\\_2017\\_diffusion.pdf](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01622357/file/75600_HENCK_2017_diffusion.pdf). Disertační. Université Paris Saclay.
- [18] SRIVASTAVA, A.K. 978-812-2420-708. 1. New Delhi: New Age International, 2007. ISBN 978-812-2420-708.
- [19] LEE, Changgu, Xiaoding WEI, Jeffrey W. KYSAR a James HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, **321**(5887), 385-388 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1157996
- [20] SUN, Zhuxing a Yun Hang HU. Ultrafast, Low-Cost, and Mass Production of High-Quality Graphene. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, **59**(24), 9232-9234 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.202002256
- [21] SUN, Zhuxing a Yun Hang HU. Ultrafast, Low-Cost, and Mass Production of High-Quality Graphene. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, **59**(24), 9232-9234 [cit. 2022-05-26]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.202002256
- [22] YI, Min a Zhigang SHEN. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(22), 11700-11715 [cit. 2022-05-26]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA00252D
- [23] HUMMERS, William S. a Richard E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1958, **80**(6), 1339-1339 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01539a017
- [24] KERN, W. a G.L. SCHNABLE. Low-pressure chemical vapor deposition for very large-scale integration processing—A review. *IEEE Transactions on Electron Devices* [online]. 1979, **26**(4), 647-657 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0018-9383. Dostupné z: doi:10.1109/T-ED.1979.19473
- [25] FOGGIATO, John. Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide Films. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques* [online]. Elsevier, 2001, 2001, s. 111-150 [cit. 2022-05-26]. ISBN 9780815514428. Dostupné z: doi:10.1016/B978-081551442-8.50008-0

- [26] Electronic noise and interfering signals: principles and applications. 1. Berlin: Springer, 2005. ISBN 3-540-40741-3.
- [27] RICKHAUS, Peter, Folkert K. DE VRIES, Jihang ZHU, et al. Correlated electron-hole state in twisted double-bilayer graphene. Science [online]. 2021, **373**(6560), 1257-1260 [cit. 2022-05-26]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.abc3534
- [28] TŮMA, Jiří. Složité systémy řízení. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1998. ISBN 80-7078-534-9.
- [29] DOSTÁL, Jiří. Operační zesilovače. Praha: BEN - technická literatura, 2005. ISBN 8073000490.
- [30] GONZALEZ, Rafael C. a Richard E. WOODS. Digital image processing. 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, c2002. ISBN 978-0-201-18075-6.
- [31] MOTCHENBACHER, C. D. a J. A. CONNELLY. Low-noise electronic system design. New York: John Wiley, 1993. ISBN 0-471-57742-1.
- [32] HOWARD, R. M. Principles of random signal analysis and low noise design: Wiley Interscience, 2002, ISBN 0-471-22617-3.
- [33] SZE, S. M. a Kwok K. NG. Physics of semiconductor devices. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. ISBN 978-0-471-14323-9.
- [34] Cascade MPS150 - 150 mm Manual Open Probe Station. FormFactor Inc. [online]. FormFactor, 2022 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: <https://www.formfactor.com/product/probe-systems/150-mm-systems/mps150/>
- [35] MODEL 4200-SCS Semiconductor Characterization System. Tek [online]. Keithley, 2022 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: [https://download.tek.com/document/4200SCS\\_Brochure.pdf](https://download.tek.com/document/4200SCS_Brochure.pdf)
- [36] Leica S6 D Products, Leica Microsystems. Microscopes and Imaging Systems Leica Microsystems. Leica Microsystems [online]. Leica Microsystems, 2022 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: <https://www.leica-microsystems.com/products/stereo-microscopes-macroscopes/p/leica-s6-d/>
- [37] Televizní kabelové rozvody (přednášky a numerická cvičení). Učební texty ÚREL FEI VUT v Brně. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2001. ISBN 80-214-819-2.
- [38] Co je to triaxiální kabel?. Netinbag [online]. Netinbag, 2022 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: Co je to triaxiální kabel?
- [39] HUMADA, Ali M., Mojgan HOJABRI, Saad MEKHILEF a Hussein M. HAMADA. Solar cell parameters extraction based on single and double-diode models: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews [online]. 2016, **56**, 494-509 [cit. 2022-05-27]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.11.051