



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VRSTEV RŮZNÝMI METODAMI A CHARAKTERIZACE JEJICH VLASTNOSTÍ

PREPARATION OF GRAPHENE LAYERS BY VARIOUS METHODS AND
CHARACTERIZATION OF THEIR PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RADIM ZAHRADNÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. ZUZANA LIŠKOVÁ

BRNO 2012

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá výrobou grafenu různými metodami. Grafen byl připraven pomocí mechanické exfoliace a chemických metod. Oxid grafenu (GO) byl nejdřív připraven modifikovanou Hummersovou metodou a rozpuštěn v roztoku isopropylalkoholu. Následně byl redukován pomocí fotoredukce, UV záření a termické redukce. Vyrobené grafenové vzorky byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie, elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, Ramanovy spektroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Výsledky měření a zhodnocení kvality výroby grafenu jsou uvedeny z této práce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Grafen, oxid grafenu, redukováný oxid grafenu, AFM, optická mikroskopie, Ramanova spektroskopie, XPS, Si, SiO₂, termická redukce, fotoredukce

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the production of graphene by different methods. Graphene was prepared by mechanical exfoliation and chemical methods. Graphene oxide (GO) was first prepared by modified Hummers method and dissolved the solution in isopropyl alcohol. It was subsequently reduced by photoreduction, UV radiation and thermal reduction. Produced graphene samples were characterized using optical microscopy, electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Measurement results and evaluation of production quality of graphene are shown in this work.

KEYWORDS

Graphene, graphene oxid, reduced graphene oxide, AFM, optical microscopy, Raman spectroscopy, XPS, Si, SiO₂, termical reduction, fotoreduction

ZAHRADNÍČEK, R. Příprava grafenových vrstev různými metodami a charakterizace jejich vlastností. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zuzana Lišková.

Poděkování

Děkuji především Ing. Zuzaně Liškové za odborné vedení mé bakalářské práce, cenné rady a trpělivost. Dále chci poděkovat Ing. Kláře Částkové, Ph. D. za odbornou pomoc při výrobě oxidu grafenu chemickou cestou a Mgr. Dušanu Hemzalovi, Ph.D. za měření Ramanových spekter. Dále pak chci poděkovat Ing. Jindřichu Machovi, Ph. D. za pomoc při procesu termické redukce a členům kolektivu Ústavu fyzikálního inženýrství za rady a podporu v průběhu vzniku této bakalářské práce.

Nejvíce bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům, kteří mi poskytli pomocnou ruku, vždy když bylo třeba.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Uhlík	7
2.1	Význam <i>sp</i> hybridizace	8
2.2	Krystalové modifikace uhlíku	9
2.2.1	Fullereny	9
2.2.2	Uhlíkové nanotrubičky	9
2.2.3	Grafen	9
2.2.4	Vlastnosti grafenu	10
2.2.5	Pásová struktura	11
2.2.6	Tepelná vodivost	12
2.2.7	Mechanické vlastnosti	12
3	Výroba grafénu	13
3.1	Mechanická exfoliace	13
3.2	Chemická syntéza: Grafen získaný redukcí oxidu grafenu	14
3.2.1	Redukce oxidu grafenu	15
3.2.2	Termická redukce	15
3.2.3	Fotoredukce	15
3.2.4	UV redukce	16
4	Lokalizace a charakteristika	17
4.1	Optická mikroskopie	17
4.2	Ramanova spektroskopie	18
4.2.1	Ramanova spektra grafenu	19
4.3	Mikroskopie atomárních sil	20
4.3.1	Kontaktní režim	21
4.3.2	Bezkontaktní režim	21
4.3.3	Příklepový režim	22
5	Experimentální část	23
5.1	Úvod	23
5.2	Exfoliovaný grafen	23
5.3	Výroba oxidu grafenu	24
5.3.1	Vliv koncentrace roztoky oxidu grafenu na pokrytí vzorku	24
5.4	Redukce oxidu grafenu na redukovaný oxid grafenu	27
5.4.1	Fotoredukce	27
5.4.2	Redukce pomocí UV záření	27
5.4.3	Termická redukce	28
5.5	Měření Ramanovy spektroskopie modifikací grafenu	31
6	Závěr	34
	Literatura	35

1 ÚVOD

V dnešní době existuje v oblasti nanotechnologií několik zajímavých materiálů, které by mohly v budoucnu způsobit technologickou revoluci například v elektrotechnice, jelikož výroba počítačových mikroprocesorů na bázi křemíku brzy dosáhne svého limitu. Je tedy zapotřebí hledat nové výrobní postupy a materiály, které zajistí budoucí technický rozvoj. Jedním z těchto materiálů by mohl být grafen. Pro nějž existuje celá řada výrobních postupů. Tato bakalářská práce byla vypracována za účelem srovnání těchto metod, a zkoumá výrobu a charakterizaci grafenu získaném mechanickou a chemickou cestou.

Tuto bakalářskou práci lze rozdělit do dvou částí, a to na teoretickou (viz. kap. 2 - 4) a experimentální (kap. 5) část. Druhá kapitola v první části se zabývá různými druhy modifikace uhlíku, jako je fulleren, uhlíková nanotrubička a grafen, kterému je věnována největší pozornost. Tvoří jej jediná atomární rovina grafitu, která vytváří dvojdimenzionální krystal s hexagonálně uspořádanými atomy uhlíku. Tento materiál byl úspěšně vyroben týmem profesora André Geima na Univerzitě v Manchesteru v roce 2003. Má výjimečné elektrické a mechanické vlastnosti, které vzbuzují velký zájem ve vědecké komunitě. Jehož charakterizací a lokalizací se zabývá třetí kapitola. Postupem výroby grafenu je popsán v čtvrté kapitole.

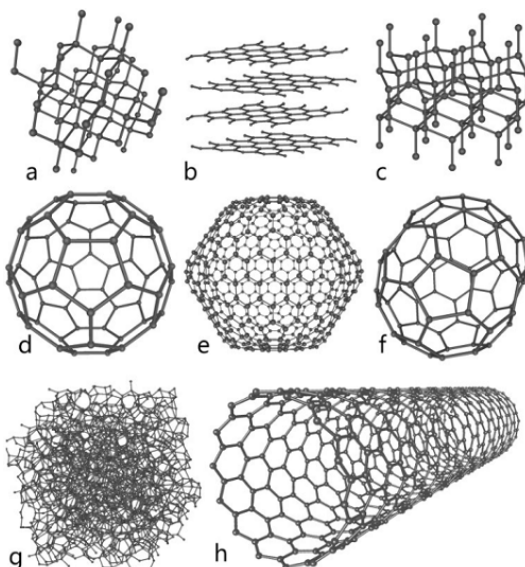
Druhá část se zaměřuje na experimentální část práce a je popsána v páté kapitole, která se zabývá výrobou grafenu pomocí mechanické exfoliace a redukce oxidu grafenu vzniklém chemickou cestou a jejich následným zkoumáním optickým mikroskopem, mikroskopem atomárních sil a Ramanovým spektrometrem, jehož spektra mají největší vypovídající hodnotu ohledně kvality grafenu.

2 UHLÍK

Uhlík (angl. Carbon, latinsky Carboneum) je chemický prvek s 6 elektrony v atomovém obalu. Díky hybridizaci může tvořit dvě, tři nebo čtyři chemické vazby (viz část 2.1). Jeho latinský název je odvozen od latinského carbo, čímž Římané označovali dřevěné uhlí. V přírodě se vyskytuje hojně, ale jen dvě jeho polymerní modifikace byly nalezeny na Zemi jako minerály, a to grafit a diamant. Ve vesmíru se jedná o čtvrtý nejrozšířenější prvek, kde se nejčastěji vyskytuje ve formě elementárního uhlíku, který můžeme nalézt například na Slunci. Uhlík je základním stavebním prvkem všech živých organismů ve formě organických sloučenin, které mohou obsahovat kromě uhlíku i atomy jiných prvků. Mezi nimi jsou nejvíc zastoupeny uhlovodíky, které se skládají z atomů uhlíku a vodíku. Tvoří hlavní součást fosilních paliv (uhlí a zemní plyn). Různá odvětví průmyslu mají sloučeniny uhlíku jako primární zdroj surovin. V energetice slouží fosilní paliva jako hlavní zdroj elektrické energie. Oproti tomu chemický průmysl využívá organické sloučeniny uhlíku k výrobě plastů a léčiv. Využití různých forem uhlíku [1]:

- povrch brusných kotoučů - diamant
- mazadlo - grafit
- kompozitní materiál - uhlíková vlákna
- výchozí materiál v nanotechnologii - grafen.

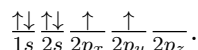
Krystalové modifikace čistého uhlíku se od sebe liší svoji krystalovou mřížkou (obrázek 2.1) a *sp* hybridizací (obrázek 2.2). Na to, v jaké formě se bude uhlík vyskytovat, má vliv chemická vazba a propojení atomových orbitalů.



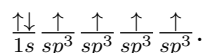
Obrázek 2.1: Krystalové formy uhlíku: a) diamant, b) grafit, c) lonsdelit, d) fullerén C_{60} , e) fullerén C_{540} , f) fullerén C_{70} , g) amorfni uhlík a h) uhlíková nanotrubička [2].

2.1 Význam sp hybridizace

Hybridizace je jev, při kterém dochází k propojení atomových orbitalů¹ o téměř stejné energii za vzniku nových orbitalů [3]. Tento proces vyžaduje redistribuci energie, aby hybridizované orbitály měli stejnou energii. Počet p orbitalů, které se účastní hybridizace, má vliv na prostorové uspořádání jednotlivých orbitalů. Jako modelový příklad hybridizace lze popsat vznik čtyřvazného uhlíku s sp^3 hybridizací. V základním stavu má atom uhlíku dva nespárované elektrony, které mohou tvořit jednoduchou vazbu. Schématicky vypadá obsazení orbitalů elektrony následovně:



Jednotlivé šipky reprezentují elektrony a dolní označení je název daného orbitalu. Ke vzniku čtyřvazného uhlíku musí elektron z $2s$ přeskočit do orbitalu $2p_z$ (excitovaný stav). Po přerozdělení energie se dá nově vzniklý hybridizovaný stav znázornit takto:



Tento postup lze aplikovat i na ostatní typy hybridizace uhlíku (sp^2 a sp), jenom s tím rozdílem, že procesu se účastní společně s s orbitalem jiný počet p orbitalů.

sp^3 DIAMANT CIII – diamant CIV – lonsdaleit	sp^2 GRAFIT CI α-grafit CII β-grafit CVII 1H-grafit	sp KARBYNY α-karbyn β-karbyn CV chaoit CVI, CVIII, ..., CXIII
$sp^3 + sp^2 + sp$ SMÍŠENÉ FORMY amorfní uhlík skelný uhlík uhlíkové saze	sp^n ($1 < n < 3, n \neq 2$) PŘECHODNÉ FORMY	
	$1 < n < 2$ cyklo(N)uhlíky N = 18, 24, 30, ...	$2 < n < 3$ fullereny C_x x = ..., 60, 70, ... uhlíkové nanotrubičky

Obrázek 2.2: Rozdělení forem uhlíku podle hybridizace [1].

¹Oblast v okolo atomového jádra s největší pravděpodobností nalezení elektronu.

2.2 Krystalové modifikace uhlíku

2.2.1 Fullereny

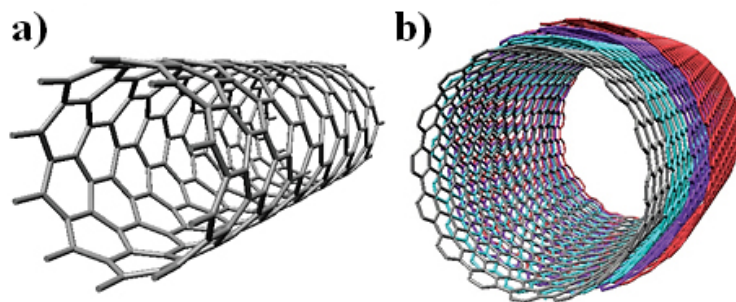
Fullereny byly objeveny Haroldem Krotem v roce 1985, za což o 11 let později obdržel Nobelovu cenu za chemii. Jeho struktura je tvořena atomy uhlíku, které jsou uspořádány v pěti nebo šestiúhelnících a tvoří plášť koule. Byly pojmenovány podle architekta Richarda Buckminstera Fullera, který projektoval budovy podobného tvaru jako fullereny. Nejstabilnější formou fullerenu je fulleren C_{60} , skládající se z 60 atomů uhlíku. Existují i jiné fullereny s vyšším počtem uhlíkových atomů, jako je C_{70} nebo C_{84} . Tyto struktury mají zajímavé vlastnosti. Do fullerenu je možné uzavřít atom, který nebude mít žádné chemické vazby s atomy uhlíku ani okolním prostředím. V případě alkalických kovů uzavřených do fullerenu, například cesia nebo rubidia, byly pozorovány supravodivé vlastnosti za teploty 30 K [4], což je o dvacet Kelvinů více než u ostatních supravodivých materiálů. Pokud na něj působíme vysokým tlakem 20 GPa, je možné za pokojové teploty získat diamant [5]. Fullereny se v současnosti využívají hlavně ve výzkumu budoucích aplikací. Například se uvažuje o použití fluorovaných fullerenu jako supermazadla [6]. V elektrotechnice se zvažuje užití v oblasti vývoje solárních panelů [7].

2.2.2 Uhlíkové nanotrubičky

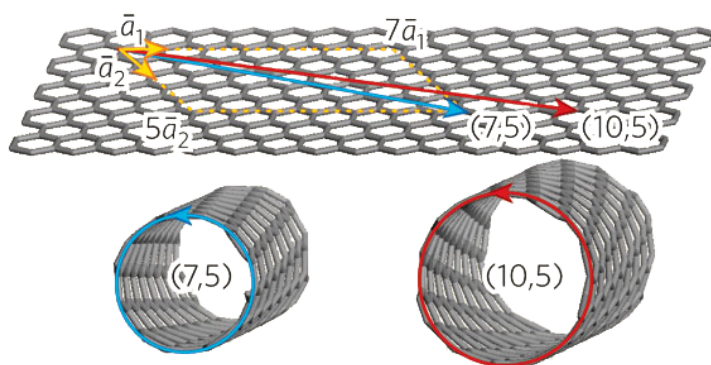
V roce 1991 byly objeveny uhlíkové nanotrubičky. Mají tvar válce, jehož plášť je tvořen uhlíkovými atomy, který je zakončen polokulovitými čepičkami (takzvanými hemifullereny). Průměrná šířka je mezi 1–50 nm a jejich délka dosahuje až 300 μm [8]. Existují dva základní druhy: jedno (single walled nanotube—SWNT) a víceštěnné (multi walled nanotube—MWNT) nanotrubičky (obrázek 2.3). Jejich fyzikální vlastnosti určuje chirální vektor $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (obrázek 2.4), kde a_1 a a_2 označují báze vektory a n a m jsou konstanty udávající celočíselné násobky báze vektoru. Výsledný chirální vektor vyjadřuje lineární kombinaci báze vektorů. Pokud se $n = m$ je nanotrubička vodivá. V ostatních případech, kdy se $n \neq m$, mají charakter polovodiče s malým zakázaným pásem [9]. Elektrická vodivost nanotrubic dosahuje hodnot $\mu = 10^9 \text{ Acm}^{-1}$, což je milionkrát víc než u mědi. Z mechanického hlediska mají uhlíkové nanotrubičky výjimečné vlastnosti. V porovnání s ocelí mají Youngův modul pružnosti pětikrát větší a dvacetkrát lepší pevnost v tahu. Své uplatnění nacházejí v mnoha odvětvích průmyslu například jako chladicí zařízení [10], materiálová výztuž či nanopumpa [11].

2.2.3 Grafen

Grafen byl poprvé připraven týmem okolo André Geima a Konstantina Novoselova v roce 2003 na Univerzitě v Manchesteru [14]. Ve stejném roce byl vyroben tranzistor na bázi grafenu řízený elektrickým polem, Nobelova cena byla udělena 6 let poté. Jedná se o monovrstvu grafitu (2D krystal) v níž je uhlík poskládán do pravidelných šestiúhelníků. Základní buňka má dva atomy uhlíku. Tento materiál byl teoreticky předpokládán již v 40. letech a používal se jako model v kvantové elektrodynamice.



Obrázek 2.3: Typy uhlíkových nanotrubic: a) jednostěnná a b) víceštěnná [12].

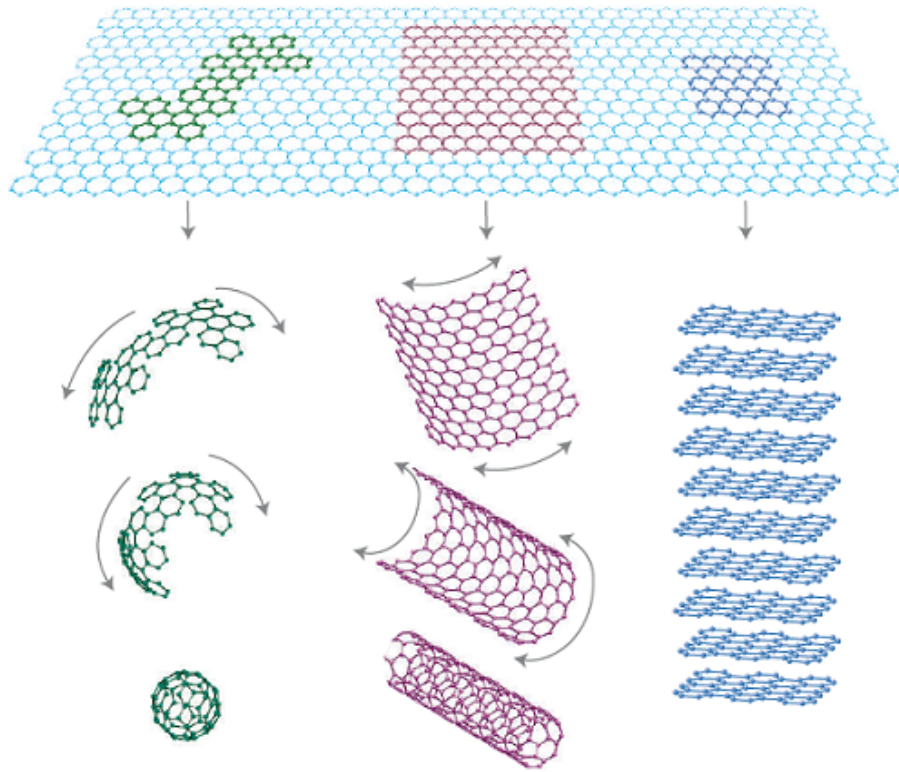


Obrázek 2.4: Závislost průměru nanotrubic na chirálním vektoru [13].

Grafen lze považovat za základ výše zmíněných uhlíkových nanomateriálů, jelikož fullereny a uhlíkové nanotrubičky jsou jeho modifikací (obrázek 2.5). Rozlišujeme tři druhy grafenu podle počtu vrstev. Monovrstva a dvojevrstva grafenu má jednoduchá elektronová spektra, díky nimž mají charakter polovodiče s nulovým zakázaným pásem s jedním typem elektronové a děrové vodivosti. Poslední typ je složený z 3–10 vrstev, při vyšším počtu se nejedná o grafen, ale o grafit. Cena grafenu je hodně vysoká, což vede k zpomalení zavedení tohoto materiálu do praxe. Tento nedostatek se snaží odstranit renomované laboratoře. Pokoušejí se o vytvoření rychlé a levné výrobní procedury za účelem získání co největšího a nejkvalitnějšího grafenu. Největšími problémy při výrobě grafenu je jeho kvalita a velikost která limituje množství praktických využití.

2.2.4 Vlastnosti grafenu

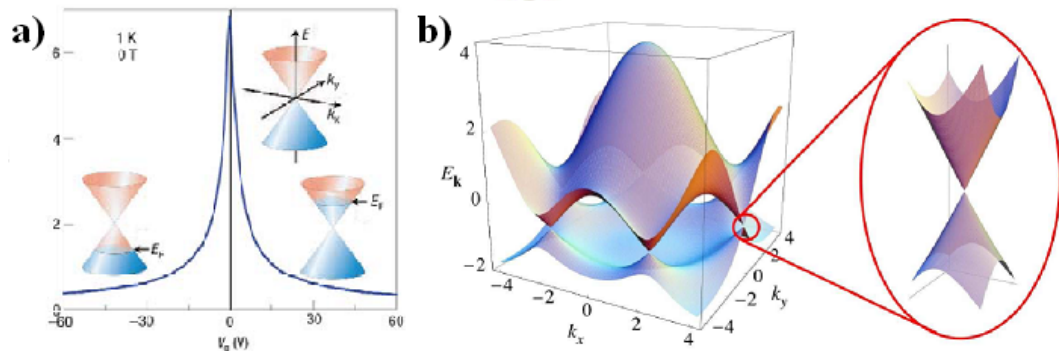
Grafen je velmi zajímavý svou pásovou strukturou, která souvisí s mobilitou náboje, citlivostí na magnetické pole, vysokou absorpcí světla a tepelnou vodivostí. Tyto vlastnosti jsou způsobeny sp^2 konfigurací valenčních elektronů. V mechanické oblasti vykazuje grafen výjimečné hodnoty. Grafen je velmi náchylný na kvalitu, jakékoliv dislokace či nečistota vedou ke zhoršení vlastností [15].



Obrázek 2.5: Grafen jako základ pro ostatní uhlíkové materiály: vlevo fulleren, uprostřed nanotrubičky a vpravo grafit [14].

2.2.5 Pásová struktura

Díky pásové konfiguraci je teoretická mobilita náboje v grafenu vysoká ($20 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [16]. Tuto strukturu popisuje model, který ukazuje symetrii mezi valenčním a vodivostním pásem vzhledem k Fermiho energii v 0 eV (Diracův bod). Přiloženým napětím lze umístit Fermiho mez nad nebo pod Diracův bod, což vede k elektronové nebo děrové vodivosti. Toho lze docílit přivedením kladného nebo záporného napětí (obrázek 2.6 a). Valenční a vodivostní pás v grafenu má 6 degenerovaných



Obrázek 2.6: Posun Fermiho meze přiloženým napětím (a) a pásová struktura grafenu s vyznačeným Diracovým bodem (b) [17].

bodů označovaných jako K a K' v rozích Brillouinovy zóny, ve kterých dochází k vzájemnému kontaktu. V této oblasti má pás vlivem disperze energie kuželovitý tvar a charakter polovodiče s nulovou zakázanou oblastí (obrázek 2.6 b). V klasických polovodičích závisí energie kvadraticky na hybnosti, ale v případě grafénu je tato závislost lineární. Nosiče náboje v tomto případě můžeme považovat za nehmotné relativistické částice [14]. Jedná se tedy o tzv. Diracovy fermiony s rychlostí $v = 10000 \text{ ms}^{-1}$, což je $300 \times$ menší než rychlost světla. Grafen se využívá při studiu kvantových jevů jako je Hallův jev [15].

2.2.6 Tepelná vodivost

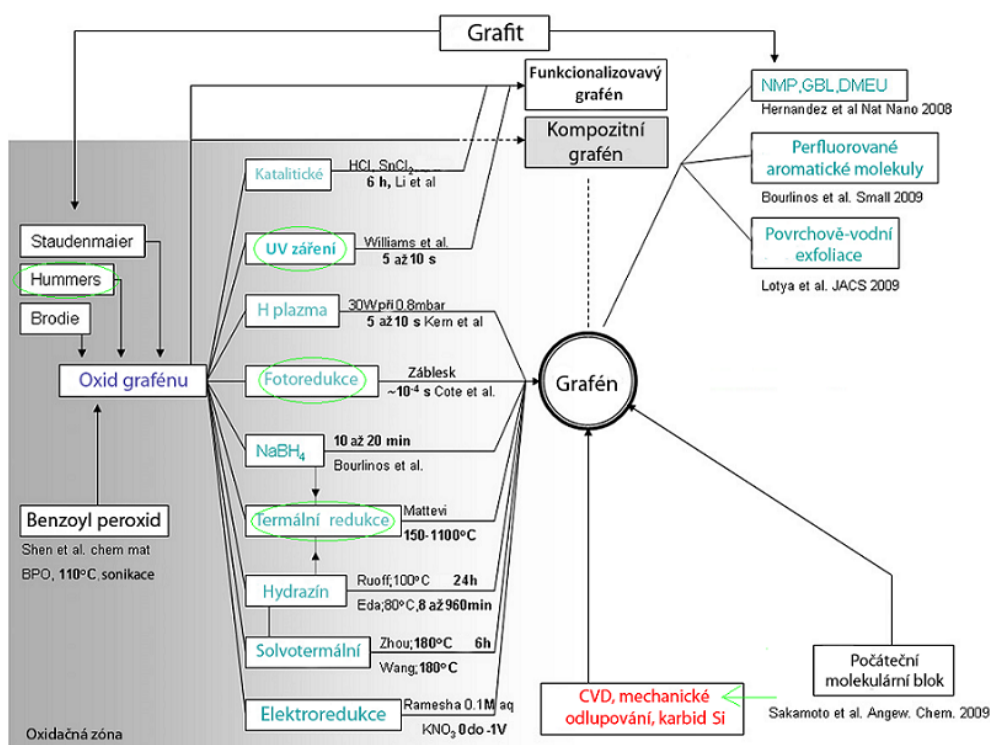
Z termodynamického hlediska by grafen neměl existovat. Landau a Peierlse předpokládali neexistenci 2D krystalů (bez podpory odpovídajícího substrátu), jelikož tepelné vibrace atomů by byly tak silné, že by zabránily vzniku meziatomárních vazeb. To však objev grafénu vyvrátil. Tyto krystaly mohou existovat díky silným přitažlivým silám mezi atomy, které zabrání rozpadu vazeb vlivem tepelných vibrací. Stabilizaci napomáhá i mírné zvlnění ve směru kolmém na vrstvu. K tepelné vodivosti grafénu hlavní měrou přispívají fonony (kvazičástice zprostředkovávající výměnu vibrační energie v krystalové mřížce). Při pokojové teplotě dosahuje tepelná vodivost hodnot $\lambda = 600\text{--}5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [15], což řadí grafen mezi nejlepší vodiče tepla, jako je stříbro ($\lambda = 429 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a měď ($\lambda = 421 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [18].

2.2.7 Mechanické vlastnosti

Grafen patří k nejpevnějším změřeným materiálům na světě. V tomto experimentu působil hrot mikroskopu atomárních sil kolmo k rovině grafénu. K porušení grafénu došlo při tlaku 42 Pa. Během tohoto měření byl určen Youngův modul pružnosti $E = 1 \text{ TPa}$ [19]. Tyto výjimečné vlastnosti jsou způsobeny vysokou uspořádaností krystalové mřížky a čistotou grafénu [15].

3 VÝROBA GRAFÉNU

Od roku 2004 se kromě mechanické exfoliace [20], která byla použita k získání prv-
ních vzorků grafenu, objevila celá řada jiných výrobních postupů jako je chemická
exfoliace, chemická syntéza a chemická depozice v plynné fázi (chemical vapor de-
position – CVD). Tyto metody využívají při výrobním postupu chemikálie. Jako
výchozí materiál v chemické exfoliaci a syntéze se používá přírodní grafit (mul-
tivrstvá složená z jednotlivých grafenových rovin). V CVD metodě se využívá k
syntéze grafenu reakce plynného vodíku s metanem za specifických podmínek [20].
Zmíněné metody jsou dnes nejčastěji využívány. Kromě nich se objevily i jiné způ-
soby jako je rozevírání nanotrubiček nebo mikrovlnná syntéza. Výrobní metody lze
rozdělit takto viz. obrázek. 3.1 na kterém jsou vyznačeny použité metody výroby
grafenu.



Obrázek 3.1: Schéma výrobních metod grafenu [21].

3.1 Mechanická exfoliace

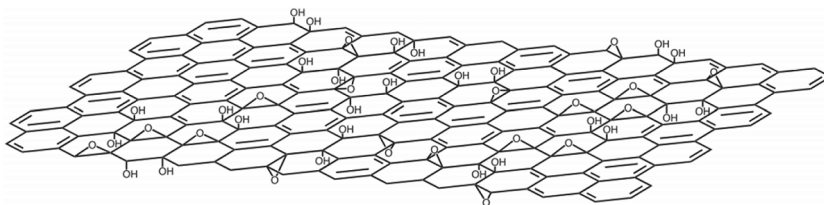
Podstatou této metody je aplikace externí síly (okolo $300 \text{ nN}\mu\text{m}^{-2}$) [20], nutné k
překonání van der Walsovské vazby pojící jednotlivé grafenové vrstvy. K tomuto
účelu lze použít adhezivní pásku nebo hrot AFM mikroskopu. Účinnost jednotlivých
způsobů se od sebe výrazně liší. Při použití AFM hrotu nelze získat šupinky grafenu
menší než 10 nm. Tento nedostatek se nevyskytuje při použití lepicí pásky (obrázek
3.2), kterou je možné vyrobit monovrstvu grafenu. Jako první využil tohoto postupu
tým profesora Geima [14].



Obrázek 3.2: Grafen vyrobený pomocí adhezivní lepicí pásky [22].

3.2 Chemická syntéza: Grafen získaný redukcí oxidu grafenu

Tato metoda zahrnuje syntézu oxidu grafenu (angl. graphene oxide – GO), který vzniká oxidací grafitu, a jeho pozdější redukcí na grafen. Oxid grafenu je vrstva grafenu, na které jsou vlivem oxidační reakce navázány hydroxylové a epoxidové skupiny (viz. obrázek 3.3), jež snižují hodnotu vodivosti vzhledem k grafenu. K získání GO se převážně využívají tři metody a jejich modifikace: Brodieho [23], Staudenmaierova [24] a Hummersova–Offemanova metoda [25]. Všechny tři využívají k oxidaci grafitu silné kyseliny a oxidační činidla. Míra oxidace závisí na reakčním postupu a výchozích podmínkách, jako je teplota a tlak. Brodieho metoda byla poprvé použita v roce 1859, kdy byl smíchán cejlonský grafit s oxidační směsí chlorečnanu draselného a kyseliny dusičné. Reakce probíhala po 4 dny při teplotě 60°C. V roce 1898 se objevila modifikace této metody, kde Staudenmaier přidal ke kyselině dusičné kyselinu sírovou a chlorečnan draselný nahradil manganistanem draselným. Toto vylepšení umožnilo větší výtěžnost GO z chemické reakce. Nevýhodou těchto dvou postupů je jejich časová náročnost a nebezpečí výbuchu během oxidační reakce. Tyto nedostatky byly odstraněny v Hummersově metodě roku 1958. K výrobě GO byla použita reakční směs grafitu, manganistanu draselného, kyseliny sírové a dusičnanu draselného, která byla v průběhu reakce udržována při nízké teplotě (pod 45°C). Tento postup zabere pouze 2 hodiny. Bližší informace k této metodě budou uvedeny v experimentální části této bakalářské práce.



Obrázek 3.3: 2 Struktura oxidu grafenu s navázanými hydroxylovými (OH) a epoxidovými (O) skupinami [26].

3.2.1 Redukce oxidu grafenu

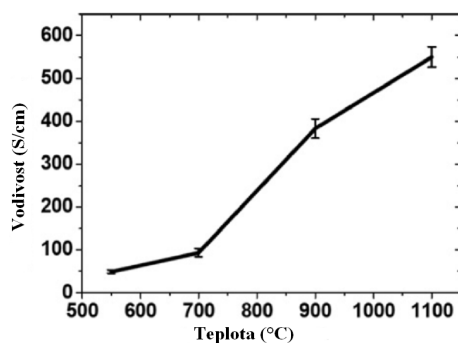
Dalším důležitým krokem při chemické syntéze je redukce GO na redukovaný oxid grafenu (angl. reduced graphene oxide—rGO) [27]. Redukční proces odstraňuje kyslík navázaný na grafenové vrstvě, protože ovlivňuje elektrické vlastnosti grafenu, jako je mobilita náboje a elektrický odpor. Existuje široká škála redukčních metod zahrnující například využití chemikálií, UV světla, mikrovln, vysokých teplot atd. Každý z uvedených postupů má různou kvalitu získaného rGO a časovou náročnost.

3.2.2 Termická redukce

Mechanismus termické redukce (žíhání) je založen na přeměně kyslíkem dopovaného grafenu v GO na grafen za prudkého zvyšování teploty. Vedlejší produkty tohoto procesu jsou oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO₂) [27]. Tyto uvolněné plyny zvyšují tlak mezi jednotlivými vrstvami GO, což vede k exfoliaci. Tlak, který během této reakce vzniká, lze vypočítat pomocí matematického modelu [28]. Podle tohoto modelu je pro 300°C tlak 40 MPa a pro 1000°C dosahuje 130 MPa. Dá se z něj určit hodnota minimálního tlaku (2,5 MPa), která je nutná k oddělení dvou vrstev od sebe. Kombinace vzrůstajícího vnitřního tlaku a redukce činí z této metody dobrý způsob k získání velkého množství grafenu. Nevýhodou tohoto postupu je produkce malých a zvrásněných grafenových vrstev. Tyto nedostatky jsou hlavně způsobeny přeměnou funkčních skupin v GO na CO a CO₂, jež má za následek roztrhání jednotlivých rovin, během nichž dojde k 30 procentní ztrátě hmotnosti. Tyto defekty vedou k snížení elektrické vodivosti na 10 – 23 Scm⁻¹, což je o poznání méně než u jiných postupů [27]. Tento proces se dá vylepšit, pokud se redukce GO provádí v kapalném prostředí či inertní atmosféře nebo použitím tenkých vrstev či GO v práškové formě. Teplota a postup zahřívání jsou důležitým faktorem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti rGO. Je nutné proto dodržovat určitá pravidla. Celý postup musí být proveden ve vakuu při tlaku menším než 10⁻⁷ Pa. Rychlost ohřevu z pokojové teploty na 300°C musí být nižší než 10°C za minutu. Od 300°C se může rychlost zvýšit dvojnásobně. Maximální hodnota teploty se musí udržovat po 3 hodiny. Stejná doba je nutná k zchlazení na pokojovou teplotu. Různé maximální teploty mají rozdílnou elektrickou vodivost. Pro 700°C je to 100 Scm⁻¹ a 550 Scm⁻¹ při 1100°C (obrázek 3.4). Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při prudkém zahřátí GO na 2000°C. Naměřená hodnota byla pak okolo 2000 Scm⁻¹ [29].

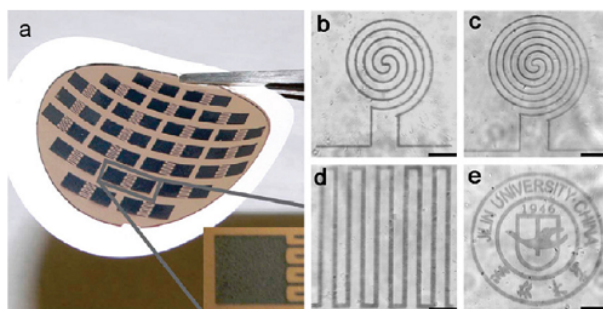
3.2.3 Fotoredukce

Fotoredukce vrstvy GO lze provést jedním zábleskem z xenonové lampy umístěné na fotoaparátu [31]. Vzdálenost mezi lampou a GO musí být menší než 1 cm. Energie emitovaná během jednoho záblesku (pro vzdálenost menší než 2 mm \simeq 1Jcm⁻²) je vyprodukovaná 9 krát víc tepelné energie, než která je zapotřebí pro ohřátí GO (tloušťka 1 μ m) na více než 100°C. Tato teplota je dostatečná k začátku redukce. Velká rychlost této reakce způsobuje defekty v struktuře rGO, což vede k nízké elektrické vodivosti, která je okolo 10 Scm⁻². Metoda dovoluje užití masky sloužící k vytvoření vzoru na GO vrstvě. Jinou možností je použití laserového svazku s femtosekundovými pulsy elektromagnetického záření, na místo jednoho velkého záblesku xenonové



Obrázek 3.4: Nárůst elektrické vodivosti v závislosti na maximální teplotě redukce [30].

lampy (obrázek 3.5). Fokuzovaný laserový svazek má vyšší hustotu energie, která dovoluje lokální redukce rGO v tloušťce čáry okolo 10^{-1} až $10^1 \mu\text{m}$. Byly použity tyto parametry ($\lambda = 790 \text{ nm}$, $120 \text{ fs} = 1 \text{ puls}$, fokusace x100 čočkou objektivu, frekvence 80 Mhz). Vyšší elektrická vodivost (256 Scm^{-2}) je způsobena dodáním energie nutné k redukci v jednotlivých pulzech, což vede k menšímu počtu defektů rGO. Využití laseru také umožňuje vytvářet mnohem komplexnější a komplikovanější tvary, než při využití masky (obrázek 3.5).



Obrázek 3.5: Vrstva rGO a) tištěný spoj vytvořený pomocí masky b-e) lokální laserová redukce [31].

3.2.4 UV redukce

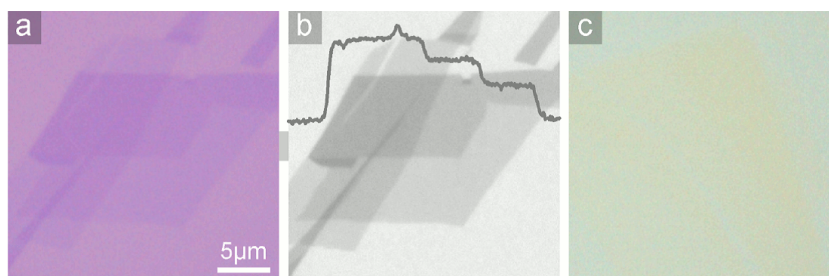
Další možností redukce GO je využití kontinuálního osvětlení UV zářením. Hlavní nevýhodou tohoto postupu je fakt, že v dostupné literatuře [32] je popsána redukce pouze pro kapalné roztoky. Celý redukční proces probíhá dvě hodiny, a vyžaduje velmi krátkou vzdálenost (4 cm) mezi kyvetkou naplněnou roztokem a zdrojem UV záření.

4 LOKALIZACE A CHARAKTERISTIKA

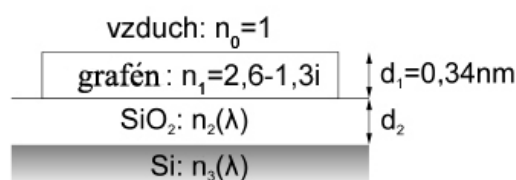
K úspěšnému nalezení tenké vrstvy grafenu nebo grafen oxidu na substrátu se používá optická mikroskopie. Získaná data o poloze lze využít při měření dané oblasti pomocí mikroskopu atomárních sil, který nám umožňuje zjistit výškový profil zkoumané šupinky. Pomocí Ramanovy spektroskopie lze určit přesný počet vrstev grafenu (rozlišit od 1 do 4 vrstev). Metody budou podrobně popsány v následujících částech této kapitoly.

4.1 Optická mikroskopie

Tenké grafenové vločky lze vidět ve viditelném spektru na speciálně upraveném substrátu díky barevnému kontrastu [33]. Dokonce dovedeme lokalizovat monovrstvu grafenu při definované tloušťce SiO_2 , díky našemu mozku. Ten je schopen si povšimnout ve zlomku sekundy krystalu grafenu o tloušťce desetiny nm mezi ostatními tlustými grafitovými vločkami, které jsou v optickém mikroskopu barevně výraznější. Tento proces nebyl doposud automatizován. Bylo zjištěno, že tloušťka vrstvy SiO_2 a vlnová délka použitého světla souvisí s kontrastem grafenových vloček (obrázek 4.1). Tato skutečnost se dá vysvětlit pomocí modelu, vytvořeném na základě Fresnelova zákona [33]. Představme si světlo dopadající ze vzduchu (index lomu $n_1 = 1$) na



Obrázek 4.1: Krystal grafenu na substrátu s 300 nm SiO_2 osvětlen bílým světlem (a), s 560 nm SiO_2 pod zeleným světlem (b) a 200 nm SiO_2 pod bílým světlem (c) [33].



Obrázek 4.2: Multivrstva složená z grafenu, SiO_2 a Si s vyznačenými indexy lomů a tloušťky vrstev [33].

trojvrstvu složenou z grafenu, SiO_2 a Si (obrázek 4.2). Použijeme předpoklad, že Si vrstva je polonekonečná s komplexním indexem lomu n_3 , který závisí na vlnové délce, například pro vlnovou délku $\lambda = 400$ nm je index lomu $n_3 = 5,6 - 0,4i$. SiO_2

vrstva je určena svoji tloušťkou d_2 a indexem lomu závislým na vlnové délce, pro $\lambda = 400$ nm je to přibližně $n_2 = 1,47$. Jak je vidět, hodnota neobsahuje imaginární část, jak je tomu u Si vrstvy. Monovrstvě grafenu přiřadíme tloušťku $d_1 = 0,34$ nm, která je rovna prodloužení p orbitalu. Jeho index lomu je závislý na vlnové délce, pro zjednodušení výpočtu byl v modelu použit index lomu objemového grafitu $n_1 = 2,6 - 1,3i$, který je nezávislý na λ . Použitím popsané geometrie se dá intenzita odraženého světla zapsat následovně [33]:

$$I(n_1) = \left| (r_1 \exp^{i(\phi_1+\phi_2)} + r_2 \exp^{-i(\phi_1-\phi_2)} + r_3 \exp^{-i(\phi_1+\phi_2)} + r_1 r_2 r_3 \exp^{i(\phi_1-\phi_2)}) \times \right. \\ \left. \times (\exp^{i(\phi_1+\phi_2)} + r_1 r_2 \exp^{-i(\phi_1-\phi_2)} + r_1 r_3 \exp^{-i(\phi_1+\phi_2)} + r_2 r_3 \exp^{i(\phi_1-\phi_2)})^{-1} \right|^2, \quad (4.1)$$

kde

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (4.2)$$

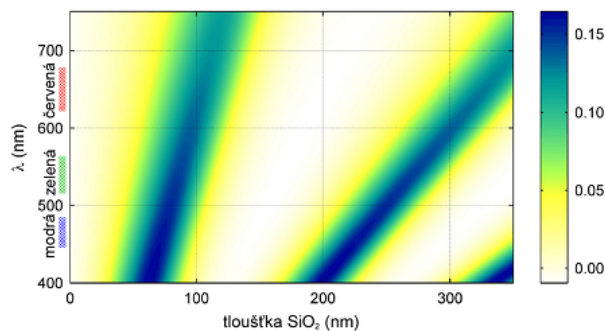
jsou relativní indexy lomu, $\Phi_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$ a $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$ jsou fázové posuny způsobené změnou optické dráhy. Potom kontrast C je definován jako relativní intenzita odraženého světla od substrátu s ($n_1 \neq 1$) nebo bez ($n_1 = n_0 = 1$) grafenu na SiO_2 .

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1)}{I(n_1 = 1)} \quad (4.3)$$

Takto definovaný model ukazuje, že je možné zviditelnit grafen na SiO_2 vrstvě prakticky jakékoliv tloušťky při použití vhodného filtru. Analytické řešení se plně shoduje s experimentálně naměřenými daty [33]. Závislost kontrastu na tloušťce SiO_2 vrstvy lze dobře pozorovat v širokém rozsahu tlouštěk, kromě tloušťky 150 nm a pod 30 nm (obrázek 4.3). Ze zkušeností vyplývá, že k pozorování grafenu pod optickým mikroskopem je pro naše oči příjemnější zelené světlo, při modrém či červeném osvětlení se oči rychle unaví. Největšího kontrastu se dosáhne při tloušťce vrstvy okolo 90 nebo 280 nm při použití zeleného filtru nebo bez něj pouze pod bílým osvětlením. Obecně lze říci, že grafen se dá pozorovat na jakémkoliv substrátu o libovolné tloušťce, ale musí se zvolit vhodná vlnová délka světla.

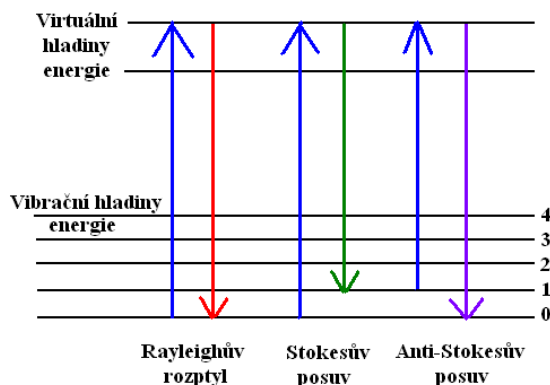
4.2 Ramanova spektroskopie

Podstatou této metody je tzv. Ramanův rozptyl, který je základem pro molekulární spektroskopii a umožňuje nám získat informace o struktuře a vlastnostech zkoumané molekuly pomocí jejího molekulárního, rotačního a vibračního pohybu [34]. Jedná se o jev, kterého se účastní dva fotony. Při měření pevné látky pomocí Ramanovy spektroskopie jsou vibrační pohyby atomů dominantní. Dopad fotonu na krystalovou mřížku vytvoří indukovaný dipól, který poté emituje záření, které obsahuje informaci jak o Ramanově tak i Rayleighově jevu (obrázek 4.4). Podstatou Rayleighova jevu je pružný rozptyl světla na povrchu atomu, takže pohlcené a vyzářené záření má stejnou frekvenci. Oproti tomu při Ramanově nepružném rozptylu dochází ke změně



Obrázek 4.3: Závislost kontrastu barvy na tloušťce vrstvy SiO_2 pro různou vlnovou délku světla [33].

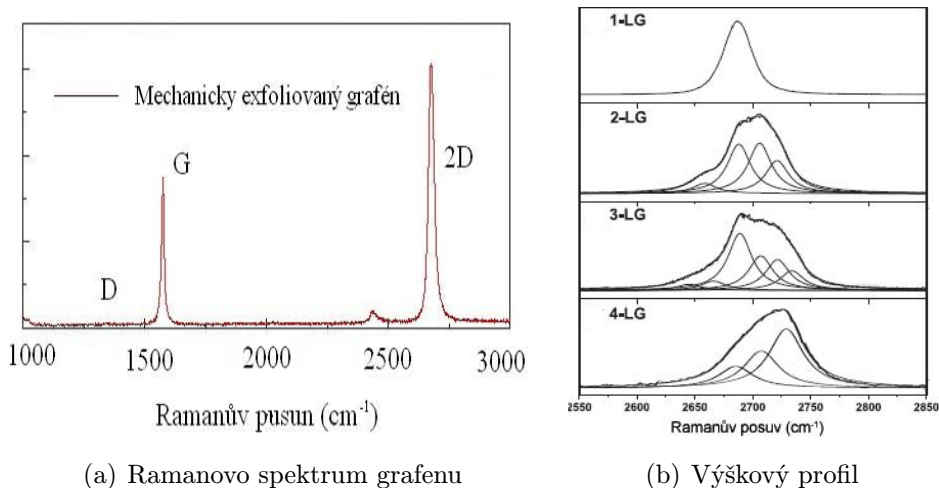
frekvence vyzářeného fotonu, která je snížena (Stokesův posuv) nebo zvýšena (anti-Stokesův posuv) v závislosti na změně hodnoty energie. Ta se dá matematicky popsat jednoduchým vzorcem, vycházejícím z kvantové fyziky, a to $E = \hbar\omega \pm \Omega$, kde E vyjadřuje energii vyzářeného fotonu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, ω reprezentuje frekvenci a Ω odpovídá rozdílu energetických hladin v atomu (obrázek 4.4). Ramanův posuv udává frekvenční změnu dopadajícího a vyzářeného fotonu. Jednotka Ramanova posunu je cm^{-1} (převrácená hodnota vlnové délky fotonu).



Obrázek 4.4: Jednotlivé jevy projevující se během Ramanovy spektroskopie.

4.2.1 Ramanova spektra grafenu

Každý materiál má svůj specifický podpis v Ramanově spektru. Ze studia spekter grafenu lze zjistit počet a kvalitu vrstev. Ramanova spektroskopie je velmi efektivní metoda při identifikaci jedné vrstvy, protože její signál je velmi silný a dobře rozeznatelný [35]. Při studiu Ramanova spektra grafenu se setkáváme s D , G a $2D$ píkem, který je v některých člancích označen jako G' (obrázek 4.5 a). Jednotlivé pásy odpovídají určitým charakteristikám pozorovaného grafenu. Intenzita D píku (1350 cm^{-1}) přímo souvisí s množstvím dislokací v materiálu. Oproti tomu G pík (1580 cm^{-1}), který je charakteristický pro uhlíkové materiály, svoji výškou naznačuje množství jednotlivých vrstev. Závislost intenzity G pásu na počtu vrstev je



Obrázek 4.5: Ramanovo spektrum grafenu s vyznačeným D , G a $2D$ píkem [36] (a) a detail $2D$ píku s závislostí tvaru na počtu vrstev (b) [37]. Zkratka LG vyjadřuje grafitovou vrstvu (z angl. layer graphite).

téměř lineární. Změna tvaru $2D$ píku (2670 cm^{-1}) souvisí s vodivostí grafenu a počtem jednotlivých vrstev (obrázek 4.5 b). Čím širší je pík, tím horší jsou elektrické vlastnosti, které souvisí s disperzí π elektronů [35]. Hlavními výhodami této metody jsou její rychlost a nedestruktivnost.

4.3 Mikroskopie atomárních sil

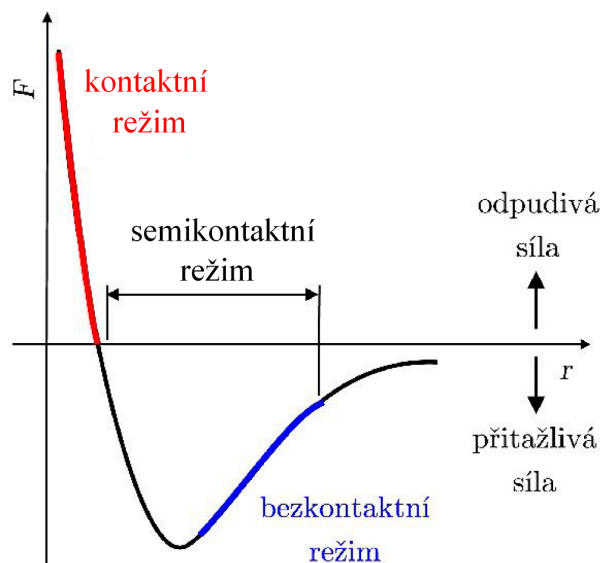
Mikroskop atomárních sil (atomic force microscopy - AFM) pracuje na principu měření interakce mezi hrotem a povrchem vzorku za použití speciální sondy (ostrý hrot na konci raménka). Síla která působí mezi hrotem a vzorkem, způsobí „ohnutí“ raménka. Toto prohnutí lze změřit pomocí laserového svazku odraženého od povrchu raménka, který dopadá na fotodiodu. Získaný signál vypovídá o topografii povrchu. Pro popis interakce hrotu se zkoumaným vzorkem se používá aproximace Lenard-Jonnesovým potenciálem $\omega(r)$, který má tvar [38]

$$\omega(r) = 4\omega_0 \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad (4.4)$$

parametr r má význam rovnovážné vzdálenosti mezi atomy, při které je hodnota celkové energie ω_0 minimální. Působící síla je zápornou derivací tohoto potenciálu a lze zapsat jako

$$F(r) = -\frac{d\omega(r)}{dr} = -24\omega_0 \left(2\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right). \quad (4.5)$$

Tento vzorec popisuje působení přitažlivé síly úměrné r^{-7} a odpudivé síly úměrné r^{-13} mezi atomy (obrázek 4.6). Existují dva základní režimy měření AFM, a to kontaktní a bezkontaktní.



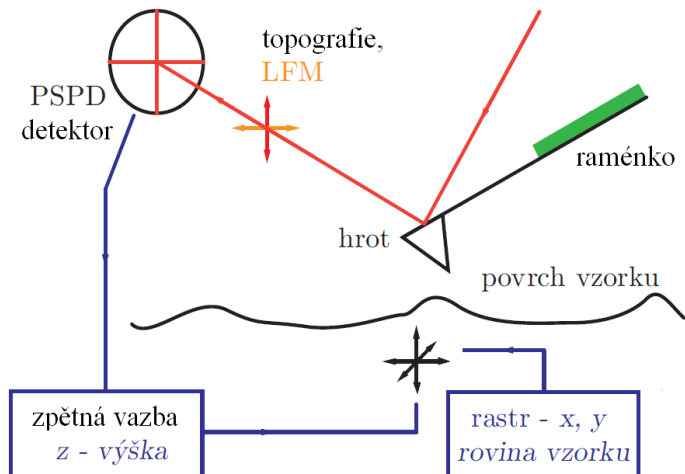
Obrázek 4.6: Průběh síly mezi atomy v závislosti na vzdálenosti r s vyznačenými AFM režimy [38].

4.3.1 Kontaktní režim

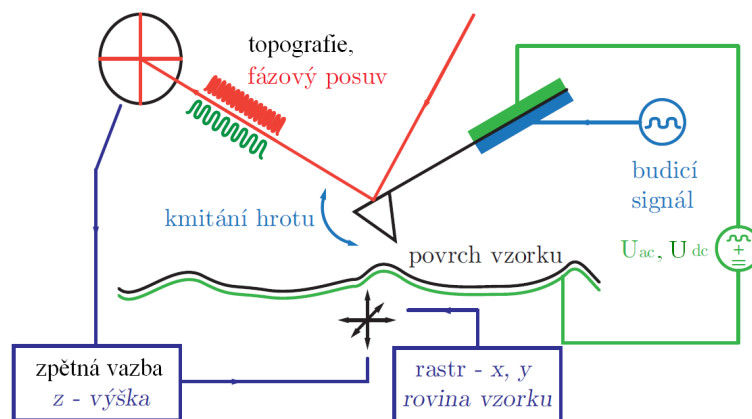
Při tomto módu je hrot v těsné blízkosti s povrchem a odpudivá síla mezi jednotlivými atomy hrotu a vzorku způsobuje prohnutí raménka. V tomto režimu se používají raménka s malou tuhostí, aby byla zajištěna co největší citlivost a byl potlačen vliv hrotu na vzorek. Samotné měření může probíhat ve dvou různých způsobech nastavení, kde udržujeme jeden z výchozích parametrů na konstantní hodnotě. Prvním z nich je mód konstantní síly mezi vzorkem a raménkem, kde zpětná vazba zajišťuje konstantní vzdálenost a prohnutí raménka (obrázek 4.7) [39]. Druhou možností je mód konstantní výšky s vypnutou zpětnou vazbou, kdy se souřadnice Z, která charakterizuje vzdálenost mezi hrotem a povrchem, nastaví na určitou hodnotu a hrot se tak pohybuje ve stále stejné výšce. V tomto režimu výsledný AFM obrázek popisuje rozložení silové interakce. Souběžně s měřením silové interakce lze provést mikroskopii laterálních sil (lateral force microscopy – LFM), která zjišťuje hodnotu třecí síly a sklon nerovnosti na povrchu. Nevýhodou kontaktního režimu je přímá mechanická interakce mezi hrotem a vzorkem, která může vést k zlomení hrotu nebo poškození vzorku. Kontaktní režim je nevhodný k měření měkkých vzorků, jako jsou biologické či organické materiály.

4.3.2 Bezkontaktní režim

V bezkontaktním módu se hrot udržuje několik nm nad vzorkem (obrázek 4.8). Raménko je pomocí piezokrystalu uvedeno do nucených kmitů s vlastní rezonanční frekvencí 190 – 300 kHz s nízkou amplitudou okolo 1 nm. Když se hrot během kmitání přiblíží k povrchu je rezonanční frekvence ovlivněna van der Waalsovou silou. Detekováním této změny jsme schopni zjistit topografii povrchu.



Obrázek 4.7: Schématický náčrt kontaktního módu s měřením LFM [38].



Obrázek 4.8: Schématický náčrt bezkontaktního módu [38].

4.3.3 Příklepový režim

Tento mód je kombinací předcházejících dvou režimů. Raménko s hrotem je vybuzeno na frekvenci blízké rezonanční frekvenci s vysokou amplitudou řádově 100 nm. Během kmitání dojde ke kontaktu hrotu s povrchem vzorku. Během skenování jsou zaznamenány změny amplitudy a oscilací raménka, které nám poskytují informaci o topografii vzorku. Protože dochází k mechanickému kontaktu, má lokální tuhost vzorku významný vliv na změnu amplitudy a fáze. Z těchto změn jsme schopni zjistit chemické složení a mechanické vlastnosti zkoumané oblasti.

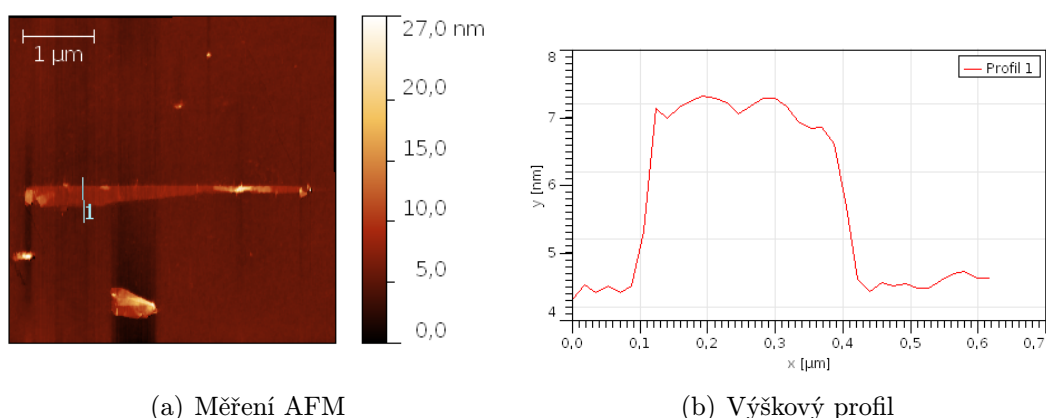
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Úvod

Experimentální část této bakalářské práce se věnuje výrobě grafenu pomocí mechanické exfoliace a chemické syntézy. Výroba grafenu chemickou cestou má dva kroky, nejdříve se chemickou cestou připraví oxid grafenu. Ten se následně zredukuje na redukovaný grafen oxid, který je obdobou exfoliovaného grafenu. Vzorky vyrobené těmito metodami byly následně zkoumány pomocí optického mikroskopu (Nikon Eclipse L150), Ramanova spektrometru (Renishaw inVia) a AFM mikroskopu (Autoprobe CP–R Veeco). Získané výsledky sloužily k zhodnocení efektivnosti jednotlivých výrobních postupů a kvality grafenu. K zajištění dobré viditelnosti GO a grafenu v optickém mikroskopu byl vybrán substrát SiO_2 s tloušťkou okolo 280 nm. Pro lepší orientaci byla do jeho povrchu vyryta pomocná síť s orientačním křížem v levém horním rohu.

5.2 Exfoliovaný grafen

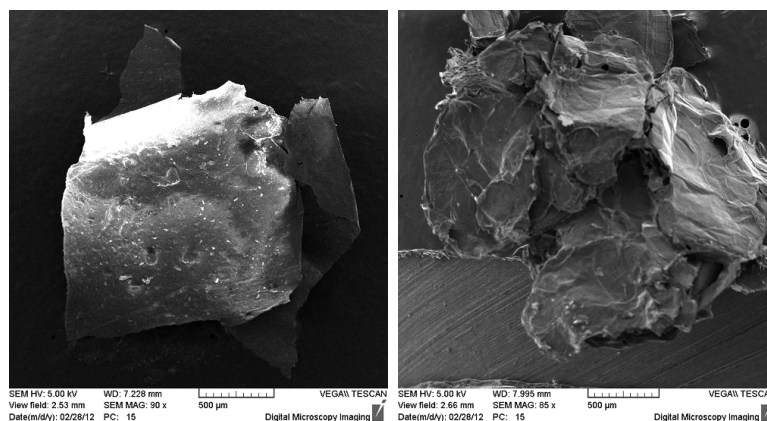
Pro exfoliaci grafenu byl jako zdroj grafenu použit grafitový kamínek pocházející z Madagaskaru dodaný firmou NGS Naturgraphit GmbH. Nejdříve byl odřezán kus lepicí pásky s nízkou adhezí, na kterou byl poté umístěn grafitový kamínek. Po odlepení kamínku na povrchu pásky zůstaly multivrstvy grafitu. Postupným překládáním pásky přes sebe byla dosažena separace multivrstev na menší jednotky. Poté byla páska přiložena na povrch SiO_2 . Jemným uhlazováním po dobu 10 minut bylo dosaženo přenesení malého množství šupinek na povrch vzorku. Pro odstranění zbytků lepidla z lepicí pásky na povrchu vzorku byl využit aceton, isopropylalkohol a demineralizovaná voda. Nakonec byl vzorek ofouknut dusíkem. Nejtenčí nalezená šupinka měla výškový profil naměřený za pomoci AFM 2,9 nm (obrázek 5.1).



Obrázek 5.1: Výsledek AFM měření exfoliované multivrstvy grafenu.

5.3 Výroba oxidu grafenu

Výroba GO probíhá následujícím postupem. Do destilační baňky, která byla ochlazována miskou s ledem, byla nalita kyselina sírová (46 ml o teplotě 5 °C). Během jejího míchání se pomalu (aby se zabránilo prudkému zvýšení teploty nad 20 °C) přidal grafitový prášek (3 g), dusičnan sodný (1 g) a manganistan draselný (6 g). Teplota byla zvýšena na 31 °C. Na této teplotě se směs udržovala 30 minut. Potom se přidalo 92 ml deionizované vody, což způsobilo nárůst teploty na 80 °C. Tato hodnota byla udržována po dobu 40 minut, během níž došlo k velkému uvolnění plynů. Z této reakce vznikla žlutohnědá suspenze (GO) a preoxidovaný grafit (obrázek 5.2). Obě dvě složky byly posléze od sebe odděleny a podrobeny odstředění a následně promývány peroxidem vodíku do doby, než bylo dosaženo pH 7. Poté následovalo vysušení. Oxid grafenu získaný touto cestou měl formu prášku a vážil 0,12 g. Z nárůstu objemu a hmotnosti preoxidovaného grafitu (3,46 g), který získal vlivem chemické reakce houbovitý tvar, lze usoudit, že oxidační reakce grafitu (3 g) proběhla úspěšně.



(a) Oxid grafenu

(b) Preoxidovaný grafit

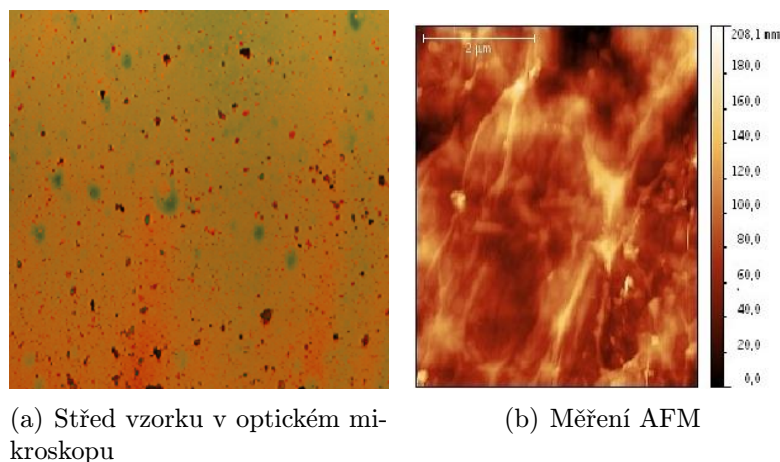
Obrázek 5.2: Snímky z elektronového mikroskopu pořízené ve spolupráci s Ing. Zuzanou Liškovou.

5.3.1 Vliv koncentrace roztoky oxidu grafenu na pokrytí vzorku

Vzhledem k tomu, že po odstředění a vysušení vznikla usazenina GO, nebylo možné přímé nanesení na vzorek. Proto bylo rozhodnuto připravit dva roztoky sloužící k jeho přenosu s maximální koncentrací 6,6 mg GO na 1 ml (bylo celkově využito 0,05 mg GO pro jednotlivé roztoky). Spolu s deionizovanou vodou byl vybrán isopropylalkohol (IPA). Kvůli studiu vlivu koncentrace na celkové pokrytí vzorku bylo připraveno několik koncentrací roztoku. Vodný roztok měl koncentrace 100% (6,6 mg na 1 ml), 50% (3,3 mg na 1ml) a 25% (1,65 mg na ml). Roztoky IPA byly připraveny se stejnými koncentracemi a navíc byl připraven roztok s koncentrací 12,5% (0,825 mg na ml). Posléze bylo vyrobeno 7 vzorků na substrátu SiO₂, každý pro

jinou koncentraci roztoku vody a IPA, které byly ošetřeny acetonem, isopropylalkoholem, deionizovanou vodou a ofouknuty dusíkem. Pak se mikropipetou nanesl 1 μl roztoku na vzorek.

Po odpaření kapaliny se jednotlivé vzorky zkoumaly v optickém mikroskopu. Při použití roztoku GO ve vodě nebyla pozorována závislost koncentrace na pokrytí vzorku, jelikož se na povrchu substrátu vytvořila kapka, která postupným vysycháním vytvořila usazeninu GO ve tvaru kopce (obrázek 5.3). Tato usazenina na povrchu zabránila lokalizaci tenkých krystalů GO pomocí optické mikroskopie a AFM. V případě druhého roztoku byla pozorována závislost pokrytí na výchozí koncent-

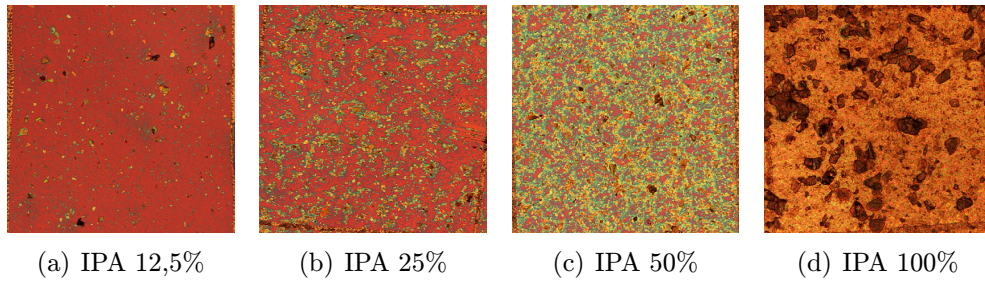


Obrázek 5.3: Výsledné pokrytí vzorku při použití vodného roztoku GO pozorované v optickém mikroskopu (rozměr obrázku: 20 μm x 20 μm) a AFM.

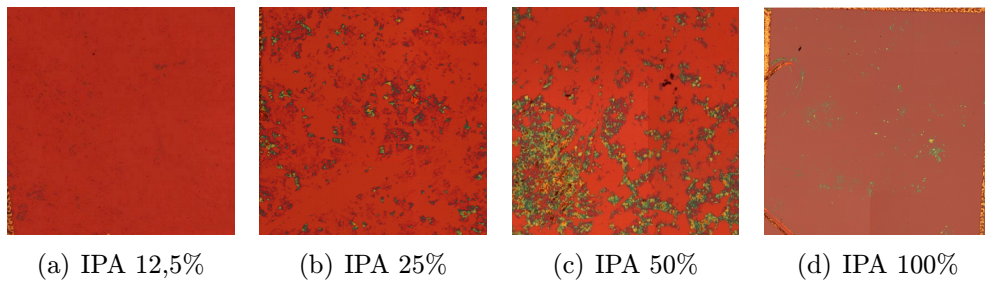
raci IPA (obrázek 5.4). Vzhledem k hustotě pokrytí bylo velmi obtížné lokalizovat tenký GO, proto byl navržen čistící proces. Se vzorkem se provedly tyto kroky:

1. Ponoření do acetonu + 3 min vystavení ultrazvuku.
2. Vložení do IPA + 3min v ultrazvuku.
3. Opláchnutí deionizovanou vodou.
4. Ofouknutí dusíkem.

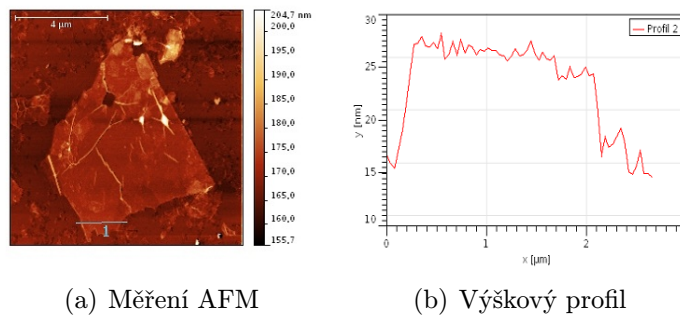
Se vzorky vyčištěnými tímto postupem bylo opětovně provedeno optické pozorování. Závislost koncentrace na pokrytí byla opět pozorována (obrázek 5.5). Během tohoto procesu byly všechny šupinky odplaveny z povrchu vzorku s 100% koncentrací. Kromě optického mikroskopu byly vzorky zkoumány v AFM. Na základě výsledků z pozorování vlivu koncentrace na pokrytí bylo rozhodnuto, že pro další experimenty bude zvolen roztok isopropylalkoholu s oxidem grafenu o koncentraci 12,5%. Průměrná výška GO naměřena mikroskopem atomárních sil byla 10 nm (obrázek 5.6). Celkové pokrytí povrchu vzorku (množství tenkých vrstev) je v případě GO mnohem lepší než u exfoliovaného grafitu (obrázek 5.7).



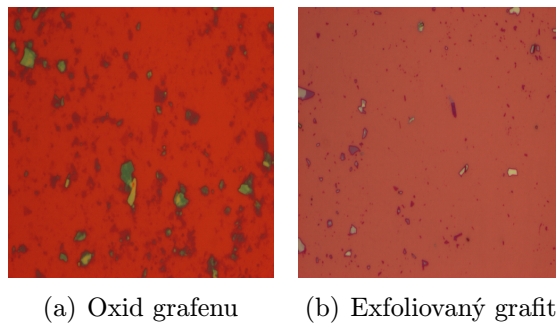
Obrázek 5.4: Závislost koncentrace roztoku GO v isopropylalkoholu na pokrytí (rozměr obrázků: 40 μm x 40 μm).



Obrázek 5.5: Závislost koncentrace roztoku na pokrytí po čištění. Pro koncentraci 100% došlo k úplnému očištění od nečistot a GO (rozměr obrázků: 40 μm x 40 μm).



Obrázek 5.6: Výsledek AFM měření oxidu grafenu.



Obrázek 5.7: Srovnání pokrytí vzorku s GO a exfoliovaným grafitem (rozměr obrázků: 20 μm x 20 μm).

5.4 Redukce oxidu grafenu na redukovaný oxid grafenu

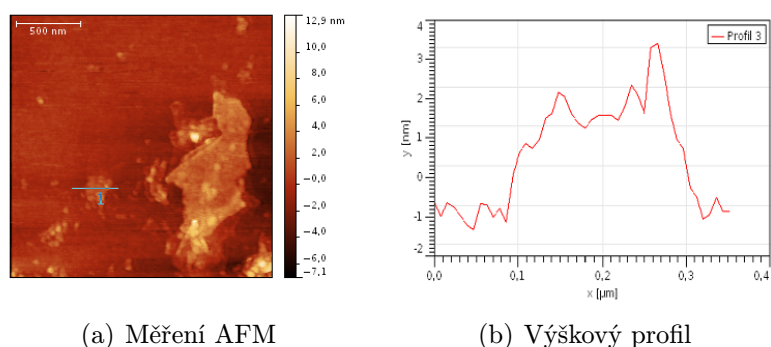
Pro redukci oxidu grafenu na redukovaný oxid grafenu byly vybrány 3 postupy:

- fotoredukce
- redukce pomocí UV světla
- termická redukce.

Následně byly jednotlivé vzorky zkoumány v AFM, optickém mikroskopu a Ramanově spektrometru. V případě termické redukce bylo navíc provedeno měření rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) pro zjištění změny ve spektru vlivem redukce.

5.4.1 Fotoredukce

Pro provedení fotoredukce byla vybrána xenonová lampa (externí blesk fotoaparátu Unomat B 24). Pro účel redukce se připravil vzorek, který byl vystaven dvěma zábleskům z xenonové lampy ze vzdálenosti 0,5 cm. Naměřený výškový profil nejtenčí nalezené šupinky měl hodnotu 2,7 nm (obrázek 5.8).



(a) Měření AFM

(b) Výškový profil

Obrázek 5.8: Výsledek AFM měření rGO pomocí fotoredukce.

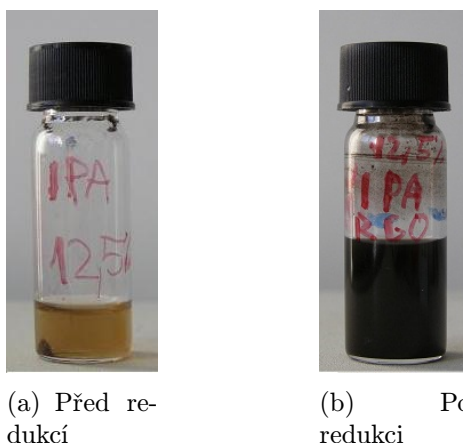
5.4.2 Redukce pomocí UV záření

Redukce pomocí UV světla proběhla v zařízení určené pro litografii. Postup se skládal z těchto kroků:

1. Příprava 12,5 % roztoku IPA pomocí zředění kyvetky s 100 % roztoku IPA.
2. Konstrukce malého fokusačního zařízení (skleněná miska obalená alobalem), určeného ke zrychlení redukce.
3. Umístění fokusačního zařízení spolu se zkumavkou naplněnou 3ml roztoku IPA.

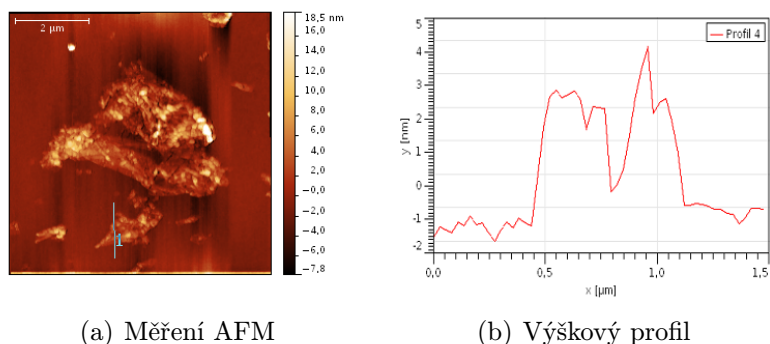
4. Zapnutí UV lampy na 30 minut.
5. Doplnění odpařeného IPA na počáteční hodnotu.
6. Krok 4 a 5 zopakován ještě třikrát.
7. Roztřepání finálního roztoku pomocí ultrazvuku.

Roztok GO změnil barvu ze žlutohnědé na černou. Podle literatury [32] lze tuto změnu považovat za důkaz úspěšného průběhu redukce (obrázek 5.9). Z tohoto roz-



Obrázek 5.9: Srovnání barvy roztoku GO před a po redukci.

toku se pak pomocí mikropipety odebral 1 mikrolitr a nanесl na vzorek. Minimální výška takto redukovaného GO byla 4 nm (obrázek 5.10).



Obrázek 5.10: Výsledek AFM měření rGO pomocí UV záření.

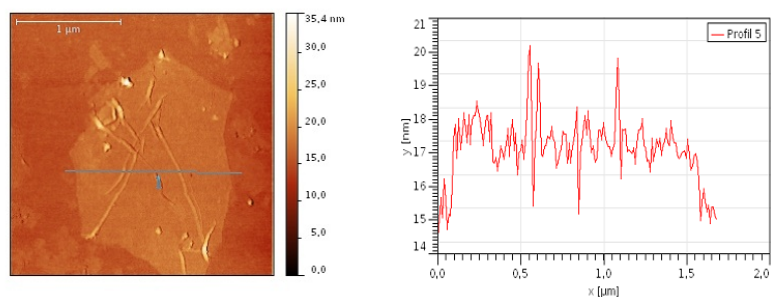
5.4.3 Termická redukce

Termická redukce GO proběhla ve spolupráci s Ing. Jindřichem Machem, Ph.D.. K zajištění potřebného tlaku 10^{-7} Pa byla vybrána komora XPS umístěná v laboratoři povrchů na Ústavu fyzikálního inženýrství. Jelikož závislost ohřevu vzorku SiO_2 pomocí odporu není známa, bylo zapotřebí připravit vzorek z vodivého Si, pro nějž tato závislost známa je. Na každý z připravených vzorků byly pomocí mikropipety

naneseny 2 μl roztoku oxidu grafenu v isopropylalkoholu. Během procesu redukce bylo dvakrát měřeno XPS, které dokáže určit vazebnou energii vnitřních elektronů. Hodnoty této energie jsou charakteristické pro každý prvek. Díky tomu je možné určit přítomnost jednotlivých prvků a jejich chemické vazby v libovolné sloučenině. V případě měření GO a rGO lze pozorovat procentuální zastoupení jednotlivých chemických vazeb uhlíku mezi sebou a s jinými prvky jako je kyslík a vodík. Celý postup termické redukce měl několik částí:

1. Vzorek umístěn do vakuové komory.
2. Změřeno XPS.
3. Ohřev pomocí elektrického odporu vloženého vzorku s průměrnou rychlostí nižší než $9,5^{\circ}\text{C}$ za minutu.
4. Udržení konečné teploty po dobu 3 hodin.
5. Postupný pokles teploty na 20°C v průběhu 3 hodin.
6. Změřeno XPS.
7. Vyjmutí vzorku.

Termická redukce byla provedena se vzorkem Si a SiO_2 . Konečná teplota pro vzorek Si byla 431°C a pro SiO_2 730°C . Ohřev vzorku SiO_2 byl možný díky tomu, že k němu byl přiložen vzorek Si, který jej ohříval. Redukovaný oxid grafenu na Si substrátu nelze pozorovat v optickém mikroskopu, jelikož nesplňuje nutné podmínky (viz. kap. 4.1). Z tohoto důvodu se pozorování optickým mikroskopem a následné měření AFM proběhlo pouze pro vzorek rGO na SiO_2 substrátu. Nejmenší výškový profil rGO na substrátu SiO_2 byl 2,5 nm (obrázek 5.11).



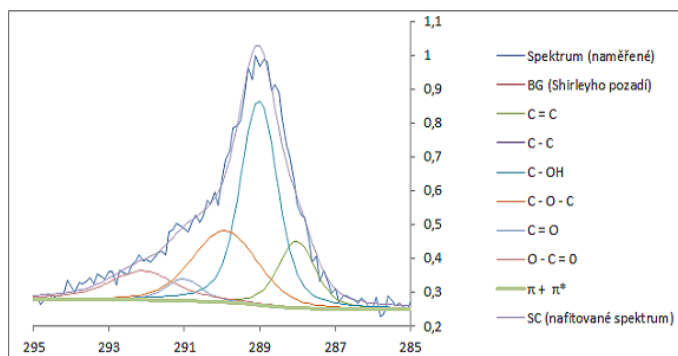
(a) Měření AFM

(b) Výškový profil

Obrázek 5.11: Výsledek AFM měření rGO pomocí termické redukce.

Výsledek měření XPS před a po termické redukci pro vzorek GO na Si je na obrázcích 5.12 a 5.13 s přiloženými tabulkami (5.1 a 5.2), které udávají procentuální množství jednotlivých vazeb a jejich výstupní práci. Před redukcí bylo zastoupení dvojně vazby ($\text{C} = \text{C}$) pouhých 14,4% a ve vzorku převažovala s 44% hydroxidová vazba ($\text{C} - \text{OH}$) (viz. tab. 5.1). Po redukcí stoupl množství dvojně vazby z 14,4%

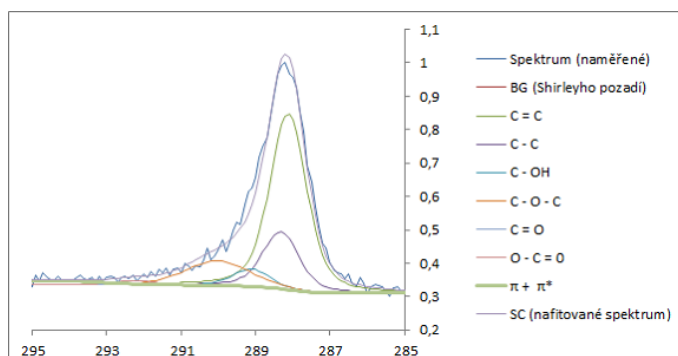
na 69,4%, hydroxidová vazba klesla z 44% na 7% a vazby uhlíku s kyslíkem se celkově výrazně zmenšily. Bylo také pozorováno objevení vazby mezi π a π^* orbitalem (z 0% na 2,7%). Tyto data z tabulky 5.2 ukazují na zdárný průběh redukční reakce.



Obrázek 5.12: Graf XPS pro vzorek GO na substrátu Si před termickou redukcí.

Chemická vazba	C=C	C-C	C-OH	C-O-C	C=O	O-C=O	$\pi + \pi^*$
Energie v eV	288,02	0,2	1	1,9	3	4,1	64
Podíl v %	14,4	0	44	25,2	4,6	11,8	0

Tabulka 5.1: Naměřené hodnoty výstupní práce a procentuálního zastoupení jednotlivých chemických vazeb v zkoumaném vzorku GO na substrátu Si před termickou redukcí.

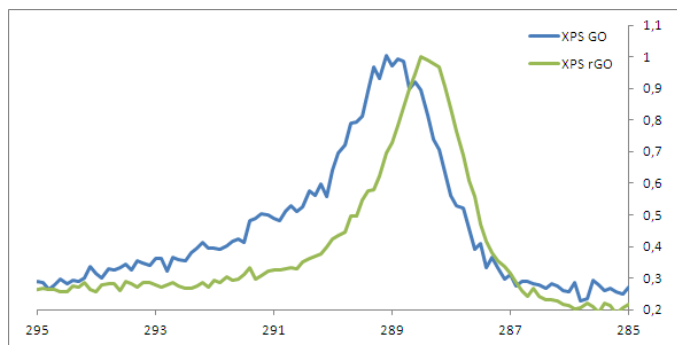


Obrázek 5.13: Graf XPS pro vzorek rGO na substrátu Si po termické redukcí.

Chemická vazba	C=C	C-C	C-OH	C-O-C	C=O	O-C=O	$\pi + \pi^*$
Energie v eV	288,15	0,2	1	1,9	3	4,1	64
Podíl v %	69,4	0	7	12,3	0	16	2,7

Tabulka 5.2: Naměřené hodnoty výstupní práce a procentuálního zastoupení jednotlivých chemických vazeb v zkoumaném vzorku rGO na substrátu Si po termické redukcí.

V případě XPS pro vzorek s substrátem SiO_2 došlo pouze k měření po termické redukci, jelikož XPS pro GO byl získán při předešlém měření na Si substrátu. Z důvodu nabíjení povrchu substrátu SiO_2 v průběhu měření XPS nebylo možno získaná data 5.14 zpracovat a stanovit procentuální zastoupení jednotlivých chemických vazeb. Porovnáním s daty XPS (obrázek 5.12) pro GO lze pouze potvrdit průběh termické redukce.



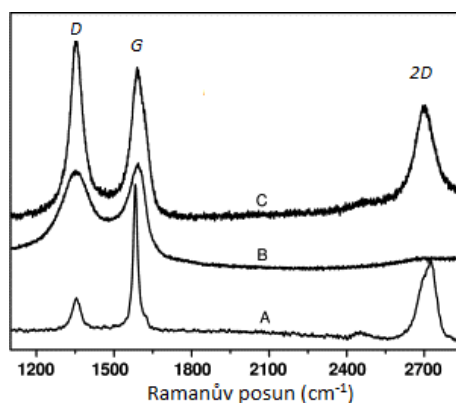
Obrázek 5.14: Srovnání XPS pro vzorek rGO na substrátu SiO_2 před a po termické redukci.

5.5 Měření Ramanovy spektroskopie modifikací grafenu

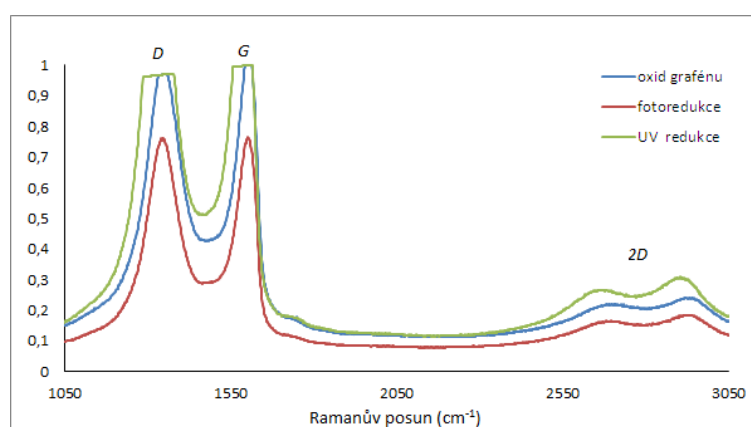
Pro vyhodnocení kvality jednotlivých metod bylo provedeno měření Ramanova spektra na Masarykově univerzitě v Brně ve spolupráci s Mgr. Dušanem Hemzalem. Měření bylo provedeno na:

- exfoliovaný grafen
- oxid grafenu
- redukovaný oxid grafenu pomocí UV záření a fotoredukce.

Ramanův spektrometr byl pro všechna měření nastaven na zelený argonový laser ($\lambda = 540 \text{ nm}$ a $E = 20 \text{ mW}$), který svítil na vzorek přes $50 \times$ objektiv po dobu 10 sekund, k vybuzení detekovaných spekter. Pro zhodnocení získaných výsledků byla naměřená Ramanova spektra porovnána s dostupnými daty z literatury (obrázek 5.15). Spektrum oxidu grafenu a exfoliovaného grafitu se od sebe značně liší. Tato odlišnost je způsobena nižším počtem dislokací v exfoliovaném grafitu. Naproti tomu spektrum GO a rGO se od sebe liší jen minimálně. Rozdíl lze pozorovat na výškovém poměru D a G píku. Oxid grafenu má vyšší G pík než D pík. U redukovaného oxidu grafenu je tomu naopak. Tento fakt lze vysvětlit snížením počtu jednotlivých vrstev a zvýšením množství dislokací způsobenou redukcí oxidu grafenu. Z Ramanových spekter na obrázku 5.16 vyplývá, že GO a rGO se od sebe výrazně neliší. Obrázek 5.17 zobrazuje srovnání spekter exfoliovaného grafenu a rGO. Z grafu vyplývá, že D pík pro exfoliovaný grafen je v porovnání s ostatními velmi malý, což naznačuje nízký

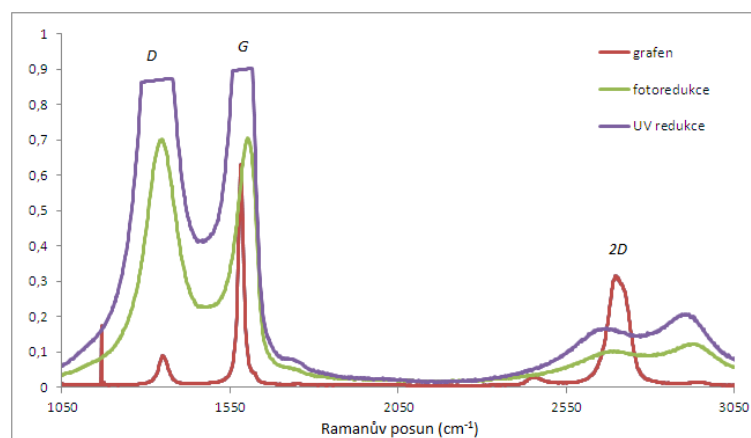


Obrázek 5.15: Ramanova spektra grafitu (a), oxidu grafenu (b) a rGO (c) použitá pro vyhodnocování výsledků měření [40]

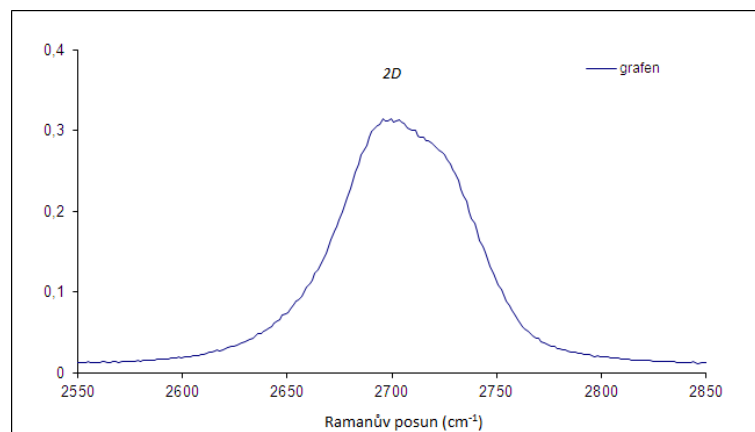


Obrázek 5.16: Srovnání Ramanova spektra oxidu grafenu a rGO.

výskyt dislokací. Z tvaru $2D$ píku lze vyvodit, že měřený vzorek měl charakter 3 vrstev grafenu (obrázek 5.18). Tvar píku D a $2D$ rGO naznačuje přítomnost velkého množství dislokací mřížky.



Obrázek 5.17: Srovnání Ramanova spektra exfoliovaného grafenu a rGO.



Obrázek 5.18: Detail 2D píku exfoliovaného grafenu.

Z Ramanových spekter na obrázcích 5.16 a 5.17 lze z useknutého tvaru spektra UV redukce vidět, že měřicí ccd čip v spektrometru byl přesycen. Nejlepší redukční metoda změřená Ramanovou spektroskopií je fotoredukce.

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala charakterizací vlastností a výrobou vrstev grafenu mechanickou exfoliací a chemickou syntézou.

Těmito výrobními postupy byly získány 3 druhy grafenových vrstev a to exfoliovaný grafen, oxid grafenu, který byl využit při studiu závislosti koncentrace roztoku GO na pokrytí vzorku, a redukovaný oxid grafenu. Ten byl zredukován pomocí fotoredukce, UV redukce a termické redukce. V roztoku GO v isopropylalkoholu byla pozorována závislost koncentrace na finálním pokrytí vzorku. V případě roztoku vody a GO tomu tak nebylo. K studiu povrchu a výšky jednotlivých typů grafenových vrstev byl využit mikroskop atomárních sil. Měření tímto přístrojem ukázalo, že nejtenčí vzorek, který byl vyroben, je rGO redukovaný termickou redukcí. K potvrzení redukčního procesu bylo využito měření XPS před a po redukcí, které ukázalo změnu procentuálního zastoupení dvojnásobné vazby ($C = C$) z hodnoty 14,4% na 69,4% a celkové snížení vazeb uhlíku s kyslíkem. Studium povrchů exfoliovaného grafenu a rGO ukázalo, že výsledný profil povrchu závisí na výrobní metodě, jelikož povrch exfoliovaného grafenu byl hladší než v případě rGO. Tento rozdíl lze vysvětlit jiným výrobním postupem, poněvadž mechanická exfoliace postupně od sebe odděluje jednotlivé vrstvy pomocí lepicí pásky. Oproti tomu redukční postupy, které byly použity pro GO využívají k oddělení jednotlivých vrstev od sebe nárůst vnitřního tlaku, vzniklém přeměnou navázaného kyslíku na oxid uhličitý a uhelnatý, což v důsledku vede k velkému poškození povrchu vrstvy. Další metoda použitá při studiu charakteristik jednotlivých vrstev byla Ramanova spektroskopie. Z detailu $2D$ píku z Ramanova spektra exfoliovaného grafenu bylo zjištěno třívrstvé složení zkoumaného vzorku. Porovnání Ramanových spekter exfoliovaného grafenu a redukovaného oxidu grafenu ukázalo, že v otázce kvality je metoda mechanické exfoliace lepší. To se však o ní nedá říci z hlediska pokrytí a hustoty tenkých vrstev vzniklých během výroby na povrchu substrátu. Z tohoto ohledu je chemická syntéza grafenu nejlepší volbou.

REFERENCE

- [1] GRÉGR, J.: *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*. Technická Univerzita v Liberci (2004).
- [2] Carbon. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. [cit. 2012-05-05]. URL: www.en.wikipedia.org/wiki/Carbon.
- [3] SRIVASTAVA, A. K.: *Organic chemistry made simple*. 2nd ed. New Delhi: New Age International, 2007. ISBN 978-812-2420-708.
- [4] RAO, C. N. R. et. al.: Fullerenes and carbon nanotubes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996, vol. 1, no. 2. ISSN 13590286.
- [5] NUNEZ, M. et. al.: Crushing C60 to diamond at room temperature. *Nature*. 1992, no. 335, p. 237-293.
- [6] RAPOPORT, L, et al.: Polymer Nanocomposites with Fullerene like Solid Lubricant. *Advanced Engineering Material*, 2004, vol. 6, no. 12, p. 44-48.
- [7] LANGA, F., NIERENGARTEN, J. F. Fullerenes: principles and applicationp. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 398 p. ISBN 08-540-4551-1.
- [8] PUNKRT, A.: *Nanotrubky a další uhlíkové makromolekuly* [online]. [cit. 2012-01-27]. URL: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubep.pdf>.
- [9] DRESSELHAUS, M.S. et. al.: Science of fullerenes and carbon nanotubep. 1996, San Diego: *Academic Press*,
- [10] KORDAS, K. et al.: Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architecturep. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 12, p. 105-123. ISSN 00036951.
- [11] QIU, H. et al.: Vibrating carbon nanotubes as water pumps. *Nano Research*, 2011, vol. 4, no. 3, p. 284-289. ISSN 1998-0124.
- [12] University of Waterloo: *Design, fabrication and characterization of drug delivery systems and biomolecular devicep.* [online]. [cit. 2012-05-06]. URL: http://science.uwaterloo.ca/~foldvari/research_program/index.html.
- [13] PAPADIMITRAKOPOULOS, Fotios a JU, Sang-Yong. Materials science: Purity rolled up in a tube. *Solid State Communications*, 2007, vol. 143, no. 1-2, p. 47-57. ISSN 00381098.
- [14] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. p.: The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, p. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [15] WONGBONG, Ch. et al.: *Graphene: synthesis and applications*. Boca Raton, 2011, p. 373. ISBN 14-398-6187-0. Kapitola 1, Tailoring the Physical Properties of Graphene, p. 1 – 17.

- [16] BOLOTIN, K. I. et al.: Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 2008, vol. 146, no. 9-10, p. 351-355. ISSN 00381098.
- [17] CASTRO NETO, A. H., et al.: The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, 2009, p. 109-162. ISSN 1539-0756.
- [18] *Periodic Table of Element: Sorted by Thermal Conductivity* [online]. [cit. 2012-05-15]. URL: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/thermal.html>.
- [19] LEE, C. et al: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 2008, vol. 321, no. 5887, p. 385-388. ISSN 0036-8075.
- [20] WONGBONG, Ch. et al.: *Graphene: synthesis and applications*. Boca Raton, 2011, p. 373. ISBN 14-398-6187-0. Kapitola 2, Graphene Synthesis, p. 27 – 58.
- [21] GENGLER, R. et al.: A roadmap to high quality chemically prepared graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, vol. 43, no. 37. ISSN 0022-3727.
- [22] CHANG, M.: *The Physical Measurement Laboratory*. [online]. [cit. 2012-05-10]. URL: http://www.eeel.nist.gov/surf/2008_students/Chang.html.
- [23] BRODIE, B. C.: Researches on the atomic weight of graphite. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 1860, vol. 12, no. 1, p. 261. ISSN 1743-6893
- [24] STAUDENMAIER, L.: Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898, vol. 31, no. 2.
- [25] HUMMERS, W. S., OFFERMAN, R. E.: Preparation of graphitic oxide Preparation of Graphitic Oxide. *J. American Chemical Society*, 1958, volume 80 no. 6, pages 1339–1339
- [26] PARK, S. et al.: Chemical methods for the production of graphene. *Nano Today*, 2010, vol. 5, no. 1, p. 15-20. ISSN 17480132.
- [27] PEI, S., CHENG, H-M: The reduction of graphene oxide. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898, vol. 31, no. 2, p. 1481-1487. ISSN 03659496.
- [28] MCALLISTER, M. et al.: Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, no. 18, p. 4396-4404. ISSN 0897-4756.
- [29] PAN, D. J., ZHANG, L.: Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 6. ISSN 09359648.
- [30] WANG, X. et al.: Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 1, p. 323-327. ISSN 1530-6984.
- [31] ZHANG, Y. et al.: Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano Today*, 2010, vol. 5, no. 1, p. 15-20.

- [32] PRASHANT, K. SUBRAHMANYAM, K. S. a RAO, C. N. R.: Graphene produced by radiation-induced reduction of graphene oxide. DOI: 10.1142/S0219581X11008824.
- [33] BLAKE, P., et al.: Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, Isp. 6, p. 2707-2710. ISSN 0003-6951.
- [34] CHALMERS, J. M. a GRIFFITHS, P. R. *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001, 1054 p. ISBN 08-247-0557-2.
- [35] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effectp. *Solid State Communications*, 2007, vol. 143, 1 – 2, p. 47 – 57. ISSN 00381098.
- [36] Fabrication and characterization of graphene electrodes for electrochemistry experiments. In: TAN, Joanna. [online]. [cit. 2012-05-24]. URL : http://www.people.ccmr.cornell.edu/~ralph/projects/graphene_electrochemistry/.
- [37] MALARD, L. M., et al.: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Vol. 473, 2009, p. 51-87. ISSN 0370-1573.
- [38] ŠKODA, D.: *Charakterizace 1-D nanostruktur pomocí STM*. [Diplomová práce] Brno: Vysoké unoení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství., 2010. 115 s.
- [39] Mironov, V. L.: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. [The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions], Nizhnyi Novgorod, The Russian Academy of Sciences, 2004. 98 s.
- [40] WOJTONISZAK, M. et al.: Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, vol. 89, p. 79-85. ISSN 09277765