

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM SÍLY NUTNÉ K ODTRŽENÍ HROTU AFM OD POVRCHU GRAFITOVÉ/GRAPHENOVÉ VRSTVY S OHLEDEM NA APLIKACE V OBLASTI NANOSENZORŮ

STUDY OF AFM PULL-OFF FORCE ON GRAPHITE/GRAPHENE LAYERS FORCE IN THE
PERSPECTIVE OF NANOSENSORIC APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. LENKA PAGÁČOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. MIROSLAV BARTOŠÍK, PH. D.

BRNO 2012

Abstrakt

Tato diplomová práce zkoumá metodu silové spektroskopie jako možného nástroje ke studiu lokální smáčivosti povrchu. Pomocí silové spektroskopie byla stanovena síla nutná k odtržení hrotu AFM od povrchu grafitové/grafenové vrstvy na povrchu SiO₂ při různých podmínkách. V závěru je provedena modifikace grafenové vrstvy pomocí lokální anodické oxidace.

Summary

This diploma thesis investigates force-distance spectroscopy method as a possible tool for study of local hydrophilicity/hydrophobicity of surface. The AFM tip pull-off force from the graphite/graphene layer on a sio₂ surface was estimated by force-distance spectroscopy under different conditions. The modification of graphene layer by local anodic oxidation was performed using local anodic oxidation.

Klíčová slova

Silová spektroskopie, grafen, lokální anodická oxidace

Keywords

Force-distance spectroscopy, graphene, local anodic oxidation

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci na téma „Studium síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu grafitové/graphenové vrstvy s ohledem na aplikace v oblasti nanosenzoru“ vypracovala samostatně pod vedením Ing. Miroslava Bartošíka, Ph. D. Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu ustanovení §11 zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestně právních důsledků vyplývajících z ustanovení §152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne:

.....

Podpis

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala především Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph. D. za odborné vedení a pomoc při řešení problémů spojených s danou problematikou. Dále bych ráda poděkovala Ing. Zuzaně Liškové a Milošovi Hrabovskému za přípravu vzorků a celému kolektivu Ústavu fyzikálního inženýrství za přátelskou atmosféru během mého studia.

Největší poděkování patří mé rodině a příteli Josefu Zimkovi za velkou podporu během studia.

Bc. Lenka Pagáčová

Obsah:

Úvod

1. Silová spektroskopie AFM	4
1.1 Princip metody.....	4
1.2 Síla nutná k odtržení hrotu (<i>Pull-off síla</i>)	7
1.3 Pull-off síla a relativní vlhkost	12
2. Metoda stanovení kontaktního úhlu	15
2.1 Povrchové napětí a povrchová energie	15
2.2 Youngova rovnice	16
3. Aplikace grafenu v oblasti senzorů	18
3.1 Grafen	18
3.2 Historie grafenu.....	19
3.3 Vlastnosti grafenu.....	19
3.4 Aplikace grafenu.....	20
3.5 Grafen jako senzor.....	22
4. Modifikace grafenu pomocí lokální anodické oxidace.....	26
4.1. Lokální anodická oxidace.....	26
4.2 Lokální anodická oxidace na grafitové/grafenové vrstvě.....	27
5. Měření kontaktního úhlu	31
5.1 Systém pro určení povrchové energie - SEE System (Surface Energy Evaluation System).....	32
5.2 Problematika a postup měření	32
5.3 Wuova metoda	33
5.4 Stanovení kontaktního úhlu	34
6. Měření síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu vzorku (pull-off síly).....	35
6.1 Mikroskop Ntegra Prima NT-MDT	36
6.2 Ovládací a vyhodnocovací software AFM – Nova 1443	37
6.3 Vzorky	38
6.4 Raménko AFM	38

6.5 Experimentální stanovení síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu grafitové/grafenové vrstvy a substrátu SiO ₂ :	39
6.6 Modifikace grafenové vrstvy pomocí LAO	54
Závěr	
Reference	

Úvod

Mikroskopie atomárních sil patří do skupiny technik studujících povrch a vlastnosti materiálů. Princip této mikroskopické techniky, tedy silová interakce ostrého hrotu s povrchem studovaného vzorku, dovoluje stanovit velikosti sil působících mezi hrotem a vzorkem pomocí metody silové spektroskopie. Na základě stanovení síly nutné k odtržení hrotu mikroskopu od povrchu vzorku by mohlo být možné určit množství vody zkondenzované mezi hrotem a vzorkem a z této informace pak usuzovat lokální smáčivost daného místa na povrchu vodou. Tato problematika se jeví zajímavá ve spojitosti se senzorem relativní vlhkosti [1]. Z toho důvodu je tato práce zaměřena na zjištění míry adsorpce vody na povrchu grafenové/grafitové vrstvy silovou spektroskopií. Nicméně hlavním záměrem této práce bylo ověřit schopnost této metody odlišit dva různě vodou smáčivé povrchy a zjistit tak hydrofilnost resp. hydrofobnost povrchu.

V teoretické části této diplomové práci je popsána metoda silové spektroskopie. Je uveden základní princip metody a je charakterizována síla nutná k odtržení hrotu od povrchu vzorku. Dále na tuto problematiku navazuje kapitola věnovaná metodě stanovení kontaktního úhlu, ve které jsou vysvětleny fyzikální termíny spojené s touto metodou. Poslední kapitoly v teoretické části jsou věnovány grafenu. Nejprve jsou popsány aplikace grafenové vrstvy, a to zejména v oblasti senzorů. Dále je rešeršním způsobem shrnuta výroba grafenových nanozařízení pomocí lokální anodické oxidace.

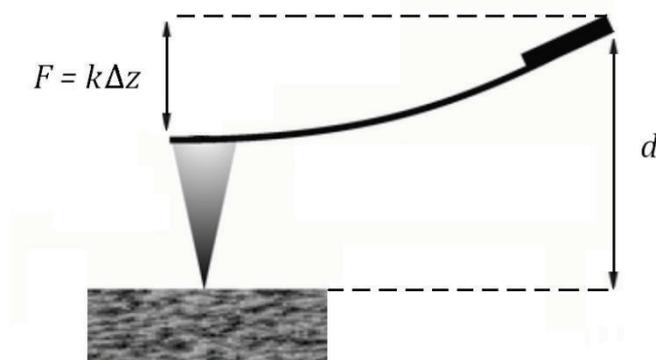
Praktická část je zaměřena na zpracování výsledků naměřených silovou spektroskopií na grafenové/grafitové vrstvě a substrátu SiO_2 . Na základě vyhodnocených dat byly získány trendy pro oba materiály při různých podmínkách. Motivací k tomuto měření bylo zjistit možnosti silové spektroskopie při určování lokální hydrofilnosti resp. hydrofobnosti. Poznatky získané touto metodou byly porovnávány s výsledky získanými metodou kontaktního úhlu. V závěru této práce jsou charakterizovány struktury vyrobené na grafenové vrstvě pomocí lokální anodické oxidace.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Silová spektroskopie AFM

Mikroskopie atomárních sil využívá k zobrazování topografie detekci sil mezi hrotem AFM a povrchem. Topografický profil povrchu je získáván rastrováním hrotu AFM po vzorku. V kontaktním režimu je nejčastěji využíván mod konstantního ohnutí raménka (konstantní síly). V tomto modu je hrot přiveden ke vzorku tak, aby ohnutí raménka $\delta_0 = \text{konst.}$ a tedy i přitlačná síla $F = \text{konst.}$ v průběhu měření.

Další využití této mikroskopické techniky se vztahuje k přímému měření povrchových sil, kterými je hrot AFM na povrchu přidržován. Tato metoda je označována jako silová spektroskopie. Během měření je hrot v každém bodě přiveden do kontaktu se studovaným vzorkem a následně oddálen. Tento cyklus je proveden v každém jednotlivém bodě. Na rozdíl od zobrazování povrchu, kdy $F = \text{konst.}$, silová spektroskopie je založena na změně prohnutí raménka v závislosti na vertikální poloze d konce raménka, tedy měření závislosti $F = f(d)$, viz obrázek 1. Podle velikosti síly nutné k odtržení hrotu mikroskopu AFM od vzorku lze vyvodit určité vlastnosti daného povrchu. Výhodou této techniky je, že silové měření povrchu může být porovnáváno s jeho topografií.

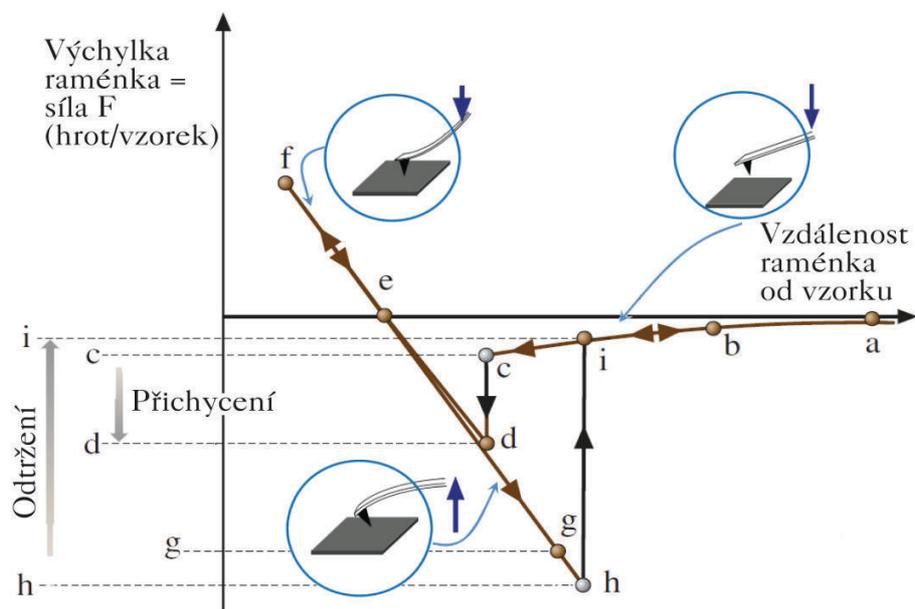


Obrázek 1: Prohnutí raménka v kontaktu s povrchem vlivem odpudivých sil při zatlačování hrotu do vzorku.

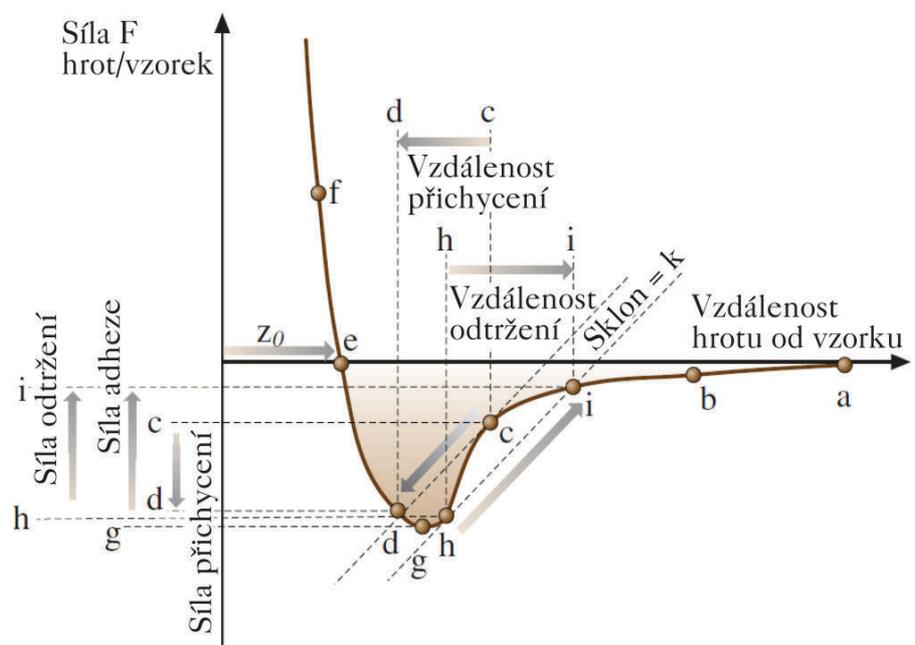
1.1 Princip metody

Silová spektroskopie je založena na měření síly působící na hrot mikroskopu (resp. raménko) v závislosti na vzdálenosti konce raménka od studovaného povrchu. Výsledkem tohoto měření sil je silová křivka, viz obrázek 2 A), kde je zobrazena závislost vychýlení raménka na vzdálenosti konce raménka od povrchu vzorku, avšak s vyznačenými body, které odpovídají změnám interakce mezi hrotem a vzorkem v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu zobrazeným na obrázku 2 B). Na základě

obrázku 2 lze tak sledovat pohyb raménka A) a odpovídající silové působení na hrot B). Celý cyklus začíná v (a) přibližováním raménka resp. hrotu k povrchu vzorku. Zde na sebe nepůsobí hrot se vzorkem žádnými přitažlivými silami.



A)



B)

Obrázek 2: A) Silová křivka pro přiblížení/oddálení hrotu k/od povrchu. Cyklus pohybu raménka (hrotu) AFM: (a)-(d) Přibližování raménka resp. hrotu k povrchu. V těsné blízkosti vzorku začínají na hrot působit přitažlivé síly a hrot je přitlačen ke vzorku (první skok). (e)-(g) Hrot je dále zatlačován do povrchu vzorku do určité hodnoty a pak zpětně oddalován až do okamžiku (h) odtřžení od vzorku (druhý skok). (i) Navrácení do

původní polohy. B) Interakční změny mezi hrotem a vzorkem v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu [2].

Dalším přibližováním se dostane raménko/hrot do bodu (b), kdy začínají působit na hrot přitažlivé síly. V bodě (c) je velikost přitažlivých sil mezi hrotem a povrchem větší, než síla způsobená ohnutím raménka (tuhostí k). Tím dochází k přichycení hrotu k povrchu, což je vyznačeno prvním skokem v bodě (d). Raménko (vzdálenost d raménka od povrchu vzorku) se dále přibližuje k povrchu (hrot je zatlačován do vzorku) a prochází bodem (e), který odpovídá nulovému externímu zatížení. Míra přitlačení hrotu k povrchu je dána nastavením velikostipřítlačné síly, která rozhoduje o poloze bodu (f). Nyní působí na hrot odpudivé síly způsobující prohnutí raménka, čemuž odpovídá externí zatížení. V tomto bodě (f) dochází k obratu a raménko je oddalováno od povrchu vzorku. Opět prochází bodem (e), který odpovídá nulovému externímu zatížení. Dalším oddalováním se zvětšuje vzdálenost raménka od vzorku d . Přičemž přitažlivé adhezní síly udržují hrot v kontaktu s povrchem až do okamžiku (g), kdy síla vyvinutá piezomanipulátorem na raménko je větší než maximální adhezní síla. Nakonec v bodě (h) je velikost přitažlivých sil mezi hrotem a povrchem menší než síla způsobená ohnutím raménka (tuhostí k) a hrot je odtrhnut od povrchu vzorku. To je naznačeno druhým skokem v bodě (i) [2]. Silová křivka je tedy zobrazením sil působících na raménko mikroskopu AFM, respektive vychýlení tohoto raménka v ose z . Vztah mezi silou F působící na raménko mikroskopu AFM a jeho výchylkou Δz lze určit podle Hookova zákona jako

$$F = k\Delta z, \quad (1)$$

kde k představuje konstantu tuhosti raménka [3].

V závislosti na vzdálenosti raménka AFM od povrchu se mění silové působení mezi hrotem a studovaným vzorkem. Z toho lze určit, které síly převažují. Při kontaktu hrotu AFM a vzorku resp. během deformace povrchu přibližováním raménka AFM k povrchu dominuje elastická odpudivá síla. Při vzdálení hrotu od povrchu v řádu o několik desítek angstromů se začíná projevovat mezimolekulární van der Waalsova síla. Přibližně ve stejné vzdálenosti hrotu od povrchu, avšak za přítomnosti kapalných vrstvy na povrchu vzorku, jsou vzájemné interakce ovlivněny kapilárními a adhezními silami [4].

Zatímco v zobrazovacích modech AFM je obraz studovaného vzorku získán rastrováním hrotu po povrchu, v experimentech využívajících silovou spektroskopii je hrot přibližován ke vzorku až k místu kontaktu a poté oddálen zpět. Během tohoto cyklu, viz obrázek 2 A), je možné určit silové působení mezi hrotem a povrchem vzorku v libovolném bodě. Avšak nastavením počtu bodů ve vybrané oblasti lze vytvořit i silovou mapu této oblasti [5]. Pomocí AFM lze získat silovou křivku s vysokým laterálním (25 nm), vertikálním (0,1 Å) a silovým (1 pN) rozlišením [6].

Všechna silová měření pomocí AFM jsou silně závislá na parametrech raménka a hrotu použitého k měření. Kvalita výsledného měření je určena především správným

výběrem vhodného raménka a správné interpretaci výsledků. Vzhledem k povaze studovaných vzorků je nutné znát fyzikální vlastnosti raménka, zejména konstantu tuhosti. Ta je dána přímo od výrobce, avšak AFM disponuje vlastními kalibračními metodami, které umožňují přibližně tuto konstantu zjistit. Asi nejznámější metoda je Saderova metoda pro kalibraci konstanty tuhosti raménka [7]. Tato metoda využívá dynamického chování raménka ve fluidním prostředí (nejčastěji vzduch) a je založena na jednoduché myšlence, že frekvenční odezva raménka může být aproximována odezvou jednoduchého harmonického oscilátoru. Ke stanovení konstanty tuhosti raménka je tak potřeba znát rozměry raménka (šířka w , délka L), konstantu tuhosti ve vakuu, a dále hustotu a viskozitu prostředí, ve kterém se nacházejí. Dalším uváděným parametrem je faktor kvality prostředí, ve kterém se oscilující raménko nachází. Tento faktor udává disipační proces v tomto systému, způsobený vlivem odporu prostředí. Výpočet konstanty tuhosti raménka je pak dán vztahem [8]

$$k = 0,1906\rho_f w^2 L Q_f \Gamma_i(\omega_f) \omega_f^2, \quad (2)$$

kde ρ_f je hustota prostředí v němž se raménko nachází, ω_f odpovídá úhlové rezonanční frekvenci ve vzduchu, je Q_f faktor kvality ve vzduchu a Γ_i je komplexní komponenta hydrodynamické funkce Γ , která závisí na Reynoldsově číslu $Re = \rho_f \omega_f w^2 / 4\eta$ (η je viskozita okolního prostředí) [8].

1.2 Síla nutná k odtržení hrotu (*Pull-off síla*)

Během měření silové smyčky při silové spektroskopii pomocí AFM působí na hrot řada sil. Výsledná síla nutná k odtržení hrotu od povrchu je tedy sumou všech složek sil působících v kontaktní zóně hrotu a povrchu vzorku a lze psát jako [9]

$$F_{\text{PULL-OFF}} = F_V + F_B + F_{\text{el}} + F_L + F_T, \quad (3)$$

kde F_V je označení pro van der Waalsovy síly, F_B vyjadřuje sílu chemických vazeb, F_{el} značí elektrostatické síly a součet $F_L + F_T$ udává kapilární sílu [9].

Van der Waalsova síla

Existenci mezimolekulárních nekovalentních a neelektrostatických interakcí předpověděl roku 1873 německý fyzik J. D. van der Waals. Tyto druhy mezimolekulárních sil nejsou tak pevné jako Coulombovská síla, ale jsou všudypřítomné a mezi částicemi vždy přitažlivé. Souhrnně známé jako van der Waalsova síla, pochází tyto elektrodynamické mezimolekulární síly z následujících tří interakcí [10]:

a) Náhodné dipól-dipólové interakce

Na základě Keesomovy teorie se dvě molekuly s permanentním dipólem orientují v takovém směru, aby k sobě přitahovaly další molekuly. Keesomova energie mezi dvěma rozdílnými molekulami i a j je vyjádřena jako [11]

$$V_{ij}^{\text{Keesom}} = -\frac{2\mu_i^2\mu_j^2}{3(4\pi\epsilon_0)kTr^6} = -\frac{C_{ij}^{\text{P}}}{r^6}, \quad (4)$$

kde V je potenciální energie, μ_i , μ_j jsou dipólové momenty molekul, ϵ_0 je dielektrická permitivita, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a C^{P} je konstanta pro dané molekuly vzdálenost mezi dvěma interagujícími molekulami.

b) Náhodně dipólem indukovaný dipól

Debye pozoroval, že molekula s permanentním dipólem indukuje další dipól v sousední neutrální molekule. Odpovídající Debyeova energie mezi dvěma rozdílnými molekulami i a j lze zapsat jako [11]

$$V_{ij}^{\text{Debye}} = -\frac{\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)r^6} = -\frac{C_{ij}^{\text{I}}}{r^6}, \quad (5)$$

kde α je polarizovatelnost molekul a C^{I} je konstanta pro dané molekuly.

c) Londonova disperzní interakce

Nestabilní náhodné fluktuace v polarizovatelné molekule jsou příčinou dočasněho dipólu, který indukuje odpovídající dipól v sousední molekule. Londonova disperzní interakce lze popsat použitím následujícího vztahu pro dvě rozdílné molekuly i a j [11]

$$V_{ij}^{\text{London}} = -\frac{3\alpha_i\alpha_j}{2(4\pi\epsilon_0)r^6} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} = -\frac{C_{ij}^{\text{L}}}{r^6}, \quad (6)$$

kde C^{L} je konstanta pro dané molekuly a I představuje ionizační energii molekul.

Londonova disperzní interakce má ze všech tří výše zmíněných mezimolekulárních sil nejdůležitější roli při procesech adheze a fyzikální adsorpce v makroskopických systémech. Keesomovy a Debyeovy interakce lze nalézt pouze mezi molekulami s permanentním dipólovým momentem. Celkovou van der Waalsovou interakční energii tak lze zapsat jako součet Keesomovy, Debyeovy a Londonovy interakce v následujícím vztahu [11]

$$V^{\text{vdW}} = -\frac{C^{\text{vdW}}}{r^6} = -\left(\frac{C^{\text{P}} + C^{\text{I}} + C^{\text{L}}}{r^6}\right), \quad (7)$$

kde C^{vdW} je van der Waalsova konstanta [11].

Ačkoliv jsou van der Waalsovy interakce součtem rozdílných složek (Keesomovy, Debyeovy a Londonovy interakce), všechny závisí na vzdálenostech interagujících objektů stejným faktorem [11]

$$V^{\text{vdW}} = -\frac{C^{\text{vdW}}}{r^6}. \quad (8)$$

Odpovídající van der Waalsova síla F_{vdW} je [11]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{6C^{\text{vdW}}}{r^7}. \quad (9)$$

Kapilární síla

Jedním z případů kapilárních jevů je kondenzace vodních par mezi hydrofilním hrotem AFM a vzorkem, ke které dochází vždy, když je hrot v těsné blízkosti povrchu a relativní vlhkost okolního vzduchu je vyšší než 0 %. K základnímu popisu těchto jevů se využívají dva vztahy: Youngova-Laplaceova a Kelvinova rovnice. Youngův-Laplaceův vztah souvisí se zakřivením kapalného povrchu v závislosti na rozdílu tlaku Δp v kapalině p_{in} a tlaku p_{out} okolí. Za nepřítomnosti gravitačních účinků nebo v případě, že interagující objekty jsou dostatečně malé a gravitační sílu lze tedy zanedbat má Youngova-Laplaceova rovnice následující tvar [12]

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \gamma \left(-\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (10)$$

kde γ je povrchové napětí vody, r_1 a r_2 jsou poloměry křivosti, které popisují zakřivení vzniklého rozhraní, viz obrázek 3. Poloměr r_2 je zde považován za konkávní vzhledem k vodě a jeho hodnota je tedy kladná a poloměr r_1 je záporný. Kelvinova rovnice nebo také Kelvinova-Laplaceova rovnice je druhým fundamentálním vztahem. Tento vztah vyjadřuje závislost parciálního tlaku nasycené páry v závislosti na zakřivení povrchu zkondenzované kapaliny [12]

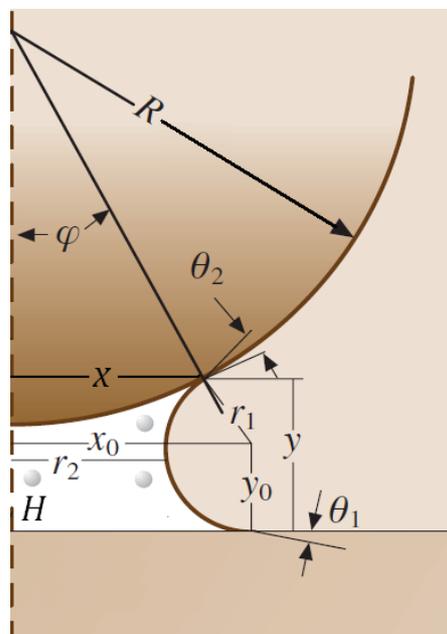
$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma V_M \left[-\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] = \gamma V_M \frac{1}{r_K} \quad (11)$$

kde R je plynová konstanta, T je teplota, V_M je molární objem kapaliny, P je parciální tlak nasycených vodních par nad zakřiveným povrchem, P_0 je parciální tlak nasycených vodních par nad rovným povrchem. Poměr P/P_0 se nazývá relativní vlhkost a r_K zde představuje Kelvinův poloměr [12].

Po přivedení hrotu AFM do kontaktu se vzorkem se vytvoří vodní krček neboli meniskus, tedy voda zkondenzuje v místě styku hrotu a vzorku. Meniskus se také objeví, jestliže je povrch studovaného materiálu pokryt tenkou vrstvou kapaliny. Kapilární síly působící vlivem vytvoření menisku způsobí, že hrot bude přitahován ke vzorku. Kapilární síla přitahující hrot k povrchu je součtem z-ové složky síly vzniklé v důsledku povrchového napětí F_T a síly v důsledku tlakového rozdílu v vytvořeném menisku působící na hrot F_L .

Poloměr zakřivení menisku je dán vznikem rovnováhy mezi vypařováním a kondenzováním vody při určité relativní vlhkosti na základě rovnice (11). Tvar menisku je určen Laplaceovým tlakem uvnitř, který je způsoben povrchovým napětím menisku [13, 14]. Skupina vědců pod vedením Chunga v [9] publikovala studii, ve které hodnotu záporného tlaku uvnitř menisku stanovila až na -160 MPa. Studie ukázala, že taková záporná hodnota tlaku značí metastabilní stav menisku blížící se téměř limitu stability vody. Kapilární sílu F_C lze tedy zapsat vztahem [9, 15, 16]

$$F_C = F_L + F_T. \quad (12)$$



Obrázek 3: Vznik menisku po přiblížení hrotu AFM ke vzorku. H je vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku, R je poloměr hrotu. Úhly θ_1 a θ_2 reprezentují kontaktní úhly na rozhraní hrotu a kapaliny a na rozhraní povrchu vzorku a kapaliny. Úhel φ určuje

kontaktní úhel hrotu. Zakřivení kapalného menisku je popsáno dvěma poloměry – azimutálním r_2 a meridionálním r_1 [2].

Zjednodušené odvození síly vzniklé v důsledku tlakového rozdílu ve vytvořeném menisku F_L lze vyjádřit na základě rovnice (10), tedy [12]

$$F_L = \Delta p \cdot S = \frac{\gamma_{LV}}{|r_K|} \pi x^2, \quad (13)$$

kde πx^2 představuje kruhovou plochu, která je dána bodem dotyku obálky menisku a hrotu, viz obrázek 3. Z-ovou složku síly vzniklé v důsledku povrchového napětí F_T lze vyjádřit jako [15]

$$F_T = 2\pi R \gamma_{LV} \sin \varphi \sin(\varphi + \theta_2). \quad (14)$$

Celkovou kapilární sílu lze tak vyjádřit vztahem [12]

$$F_C = 2\pi R \gamma_{LV} \sin \varphi \sin(\varphi + \theta_2) + \left(\frac{-1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \pi x^2. \quad (15)$$

Avšak v literatuře se pro výpočet F_C používá jednoduchý vztah pro maximální přitažlivou sílu mezi hrotem a vzorkem [15]

$$F_C = F_T + F_L \approx F_L = 4\pi R \gamma \cos \theta, \quad (16)$$

který je výsledkem mnoha předpokladů uvedených v [2]. Tato rovnice počítá pouze s příspěvkem Laplaceovy síly, tedy síly vzniklé v důsledku tlakového rozdílu v vytvořeném menisku F_L působící na hrot. Tento vztah předpovídá nezávislost adhezní síly na relativní vlhkosti.

Výsledky Pakarinena *et al.* dokládají závislost velikosti povrchového napětí na rozměrech sférického objektu. Podle této studie lze zanedbat povrchové napětí pro poloměry křivosti okolo 1 μm . Nicméně pro objekty menších poloměrů se příspěvek síly povrchového napětí může stát výraznější než příspěvek Laplaceovy síly. Dále ve svém výpočetním modelu pro určení kapilární síly při interakci nanočástic s povrchem ukazuje, že standardní přiblížení uvedená v [2] jsou platná pouze pro sférické objekty s křivostí okolo 1 μm . Pod touto hranicí vzrůstá závislost kapilární síly na vlhkosti prostředí. [13].

Adhezní síla a pull-off síla

Povrchové síly drží dvě různá tělesa v těsném kontaktu pohromadě mohou pocházet z van der Waalsových interakcí, chemických vazeb, elektrostatických interakcí, kapilárních sil nebo i z difuze [16]. Ze vztahu pro sílu nutnou k odtržení rovnice (3) je patrné, že většina sil podílejících se na adhezi je obsažena také v pull-off síle. Z tohoto důvodu se někdy v literatuře zaměňuje pojem měření pull-off síly za měření adhezivní síly [2].

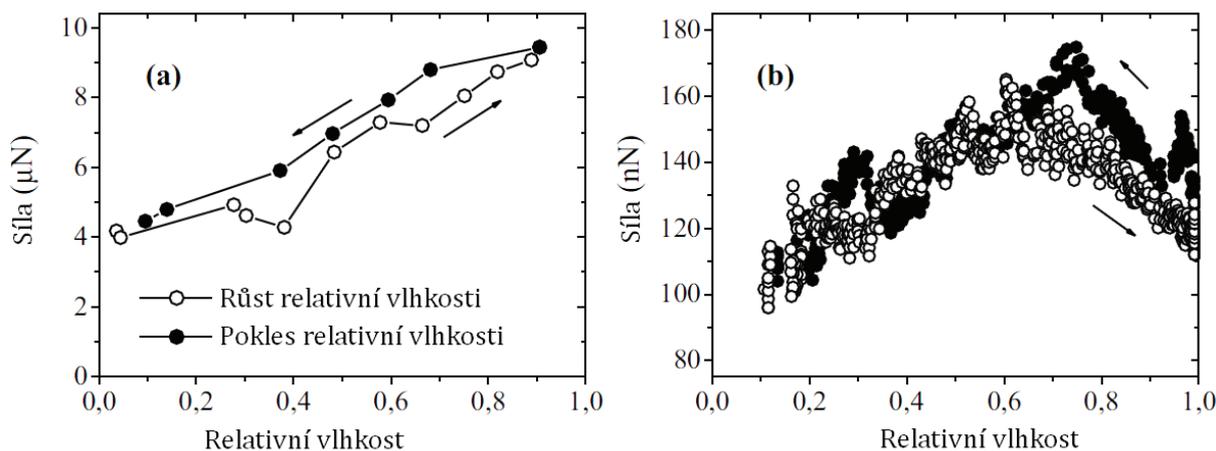
Adheze je důsledkem přitažlivých chemických i fyzikálních sil, které působí v kontaktní zóně dvou těles. Pro různé typy materiálů je adhezní síla výsledkem různých interakcí. U kovů je dána kontaktním potenciálem, volnými stavy elektronů na povrchu materiálu nebo také defekty v mřížkách. Adheze u polovodičů je určena stavem povrchových elektronů a atomy příměsí, zatímco u dielektrik adhezní sílu způsobuje dipólový moment molekulárních skupin umístěných na fázovém rozhraní [17].

1.3 Pull-off síla a relativní vlhkost

Méně probádanou oblastí je právě kombinace silové spektroskopie, prováděné na mikroskopu atomárních sil, v závislosti na relativní vlhkosti prostředí. Přešlé pokusy sjednotit teorii zabývající se vlivem vlhkosti na interakci hrotu se vzorkem doposud nepřinesly úplné řešení této problematiky. Vliv relativní vlhkosti prostředí na pull-off sílu je většinou vysvětlován teoriemi o vzniklém menisku, a tím i velikostí vzniklé kapilární síly. Nicméně přesná interpretace je velmi komplikovaná kvůli dalším vlivům, které do této problematiky zasahují. Například vliv deformace a nerovnosti stykových ploch a s tím spojená teorie kontaktní geometrie [18]. Některé studie uvádí, že v případě interakce hrotu AFM s hydrofilním povrchem je pravděpodobně největší příspěvek pull-off síly právě kapilární síla [19]. Pak tento problém lze, s ohledem na síly působící mezi hrotem a studovaným vzorkem, přeformulovat jako závislost kapilární síly vůči vlhkosti prostředí. Doposud všechny uváděné výsledky experimentů vykazují dvě tendence, kterými se tato závislost řídí. Jeden trend představuje souběžný nárůst síly nutné k odtržení hrotu od povrchu se zvyšujícím se procentem relativní vlhkosti. V druhém případě je patrný také souběžný nárůst, avšak s přibývajícím saturací okolí vodní parou se síla nutná k odtržení hrotu zmenšuje. Byla zde pozorována určitá maximální hodnota [12]. Podle poznatků z experimentů Farshchi-Tabriziho *et al.* v [18], se polohy těchto maxim dokonce mění v závislosti na použitém hrotu AFM, studovaném materiálu a na okolním prostředí. V této práci byl vyšetřován vliv relativní vlhkosti na velikost měřených pull-off sil pro pět odlišných hrotů AFM a tři specifické vzorky. Jedním ze studovaných vzorků byl i křemík Si (100) s vrstvou nativního oxidu na povrchu. Proměření silové spektroskopie na hydrofilním SiO₂ hrotem z nitridu křemíku (SiN) ukázalo tendenci pull-off sil vytvářet maxima při hodnotách 65-80 % pro růst i pokles RV, viz obrázek 4 b). Nicméně v několika málo případech byla pozorována i souběžná rostoucí tendence pull-off sil s RV. Naproti tomu byla měřena stejná závislost pull-off sil pro pokles i růst RV na hydrofobním povrchu HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) křemíkovým hrotem. Zde nebyla pozorována žádná závislost. K podobnému výsledku

dospěl dříve ve své práci i Jones *et al.* v [20]. Zaměřil se na studium adhezních sil mezi skleněným a křemíkovým povrchem pomocí silové spektroskopie. Při použití křemíkového hrotu s poloměrem ≈ 20 nm naměřil na hydrofilním křemíkovém vzorku rostoucí závislost s polohou maxima přibližně mezi 60-80 % při růstu i poklesu RV. Dále použití stejného hrotu na hydrofilním skleněném povrchu pro rostoucí hodnoty RV vykazovalo závislost rostoucí. Tato závislost byla potvrzena i při zpětném proměření pull-off sil pro klesající RV. Zde souběžně s klesající hodnotou RV klesala i hodnota pull-off síly. Další pozorování byla provedena na hydrofobním křemíkovém povrchu a hydrofobním skleněném povrchu. Pro hydrofobní křemíkový povrch byla závislost téměř konstantní v celém rozsahu RV pro růst i pokles. Trend pro hydrofobní skleněný povrch vykazoval obdobné konstantní chování, mimo určité anomálie v rozsahu 10-50 % RV. V této studii byl vyšetřován i vliv velikosti poloměru hrotu na trend i velikost pull-off sil. Svépomocí připravené raménko, na jehož konec byla přilepena skleněná kulička o definovaném poloměru ≈ 20 μm , bylo použito k určení tohoto vlivu. Naměřené závislosti s takto upraveným raménkem AFM pro hydrofilní křemíkový, viz obrázek 4 a), i skleněný povrch byly jednotné a vykazovaly růst při rostoucí RV. Pro větší poloměr použitého hrotu bylo toto chování očekáváno, na základě vzrůstu stykové oblasti hrotu a vzorku. Avšak povrch skleněné kuličky, v tomto případě hrotu AFM, nebyl dokonale hladký. Z toho důvodu nelze komplexně interpretovat vliv většího poloměru hrotu na rostoucí trend pull-off sil v závislosti na RV. Pro hydrofobní křemíkový i skleněný povrch byla tendence konstantní v celém rozsahu RV. To se shoduje s výsledky naměřenými hrotem o velikosti poloměru ≈ 20 nm [20]. Obě dvě varianty, tedy paralelní růst pull-off síly s RV ale i závislost projevující maximum, byly tedy naměřeny a potvrzeny na sobě nezávislými vědeckými skupinami.

Ačkoliv se mnohé studie zabývají vyšetřováním původu adhezních sil na základě různých teorií [21], zatím pro tuto problematiku nebylo nalezeno vhodné komplexní řešení. Není doposud uspokojivě vyřešena otázka vztahu kapilární síly v menisku a maximální adhezní síly při separaci hrotu AFM od kapalně vrstvy na povrchu, jako je tomu při měření silové spektroskopie pomocí AFM. Nicméně Ding *et al.* ve své práci zabývající se studiem adhezních vlastností grafenu a oxidu grafenu mikroskopii atomárních sil poukázal, že výsledná vypočtená adhezní síla, která je určena převážně velikostí vodního menisku a tedy kapilární silou, byla v dobrém souladu s naměřenými daty [14].



Obrázek 4: a) Hydrofilní skleněná sférická částice o poloměru $20\ \mu\text{m}$ interagující se vzorkem s nativní vrstvou oxidu. b) Interakce hrotu AFM o poloměru $\leq 10\ \text{nm}$ vyrobeného z nitridu křemíku a křemíkového vzorku. Obě dvě závislosti byly proměřovány nejprve pro stoupající hodnoty a poté pro sestupující hodnoty relativní vlhkosti [12].

Jiný přístup k této problematice byl vyvinut skupinou vědců pod vedením R. F. Cooka. Na základě měření silové spektroskopie pomocí AFM byly proměřeny velikosti sil nutných k odtržení hrotu pro různé relativní vlhkosti okolního prostředí. Dále byla vypočítána velikost adhezní práce pro separaci hrotu od vzorku podle příslušného modelu. Na základě tohoto modelu byla nejprve adhezní práce vypočítána pro hrot a vzorek ponořený ve vodě. Dále byla stanovena velikost adhezní práce pro hrot a vzorek za přítomnosti samotného menisku. Obě dvě hodnoty adhezní práce byly sečteny. Závěr této studie ukázal, že ačkoliv výsledná hodnota adhezní práce byla pro jednotlivé hodnoty relativní vlhkosti neměnná, síla nutná k odtržení hrotu od vzorku se stoupající relativní vlhkostí rostla také. Růst této síly nutné k odtržení hrotu od vzorku byl vysvětlen změnou tlaku, který je hrotem vyvíjen a tím měnící se plochu dotyku hrotu a vzorku, která se mění v závislosti na velikosti vytvářejícího se menisku s rostoucí hodnotou relativní vlhkosti [21].

Objasnění tohoto chování by mohlo napomoci v interpretaci silového působení mezi hrotem AFM a studovaným materiálem při měnící se relativní vlhkosti. Pro hydrofobní a hydrofilní materiály by pak mělo dojít k výrazně rozdílným hodnotám průměrné síly nutné k odtržení hrotu AFM. Za těchto předpokladů by mohla být navržena metoda pro určení lokální hydrofilnosti resp. hydrofobnosti vzorku. Popřípadě by pomocí silové spektroskopie bylo možné klasifikovat jednotlivé materiály v závislosti na jejich silové interakci s hrotem pro různé procento relativní vlhkosti. V experimentální části této diplomové práce jsou zpracována a vyhodnocena měření síly nutné k odtržení hrotu AFM od grafenové/grafitové vrstvy a okolního substrátu SiO_2 v závislosti na relativní vlhkosti, na ošetření substrátu chemickými prostředky a v neposlední řadě je posuzován vliv elektrického napětí přivedeného k této vrstvě na její chování.

2. Metoda stanovení kontaktního úhlu

2.1 Povrchové napětí a povrchová energie

Rozhraním je nazývána oblast, která od sebe odděluje dvě fáze. Do jisté míry lze termín rozhraní nahradit synonymem povrch, avšak v situacích kdy je potřeba přesně označit obě fáze, nebo naznačit hranici mezi dvěma zkondenzovanými fázemi je preferován pojem rozhraní [16].

Povrchové napětí kapaliny je výsledkem silového působení mezi molekulami, které drží kapalinu pohromadě [22]. Uvnitř kapaliny jsou vzájemné interakce všech molekul v rovnováze. Na rozhraní kapaliny a vzduchu dochází k nerovnováze sil od okolních molekul a povrch kapaliny se chová jako tenká pružná vrstva. Povrch má tak tendenci při daném objemu kapaliny zaujmout co nejmenší plochu [23]. Povrchové napětí je definováno jako vratná práce potřebná ke zvětšení povrchu o jednotkovou plochu [11]

$$W = \gamma \Delta A, \quad (17)$$

kde W je požadovaná práce, γ značí povrchové napětí potřebné k jednotkovému zvětšení plochy rozhraní a ΔA vzniklou plochu. Povrchové napětí γ je tedy vyjádřeno v jednotkách Jm^{-2} nebo Nm^{-1} .

V případě kapalných povrchů se termíny povrchová resp. mezifázová energie a povrchové napětí často zaměňují [11]. Podle termodynamické definice je mezifázová energie rovna pro izotermicko-izochorické děje Helmholtzově energii F vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní a pro izotermicko-izobarické děje pak Gibbsově energii G vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní [24]

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i}, \quad (18)$$

kde T je teplota systému, V je objem, p tlak a n_i představuje molární koncentraci každé fáze. Protože $G = G(T, P, n_i, A)$, lze diferenciální tvar zapsat jako [25]

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA, \quad (19)$$

kde S značí entropii a μ_i je chemický potenciál molekul i . Při konstantním tlaku a teplotě je rovnice (19) redukována na tvar [25]

$$dG^S = \sum \mu_i dn_i^S + \gamma dA, \quad (20)$$

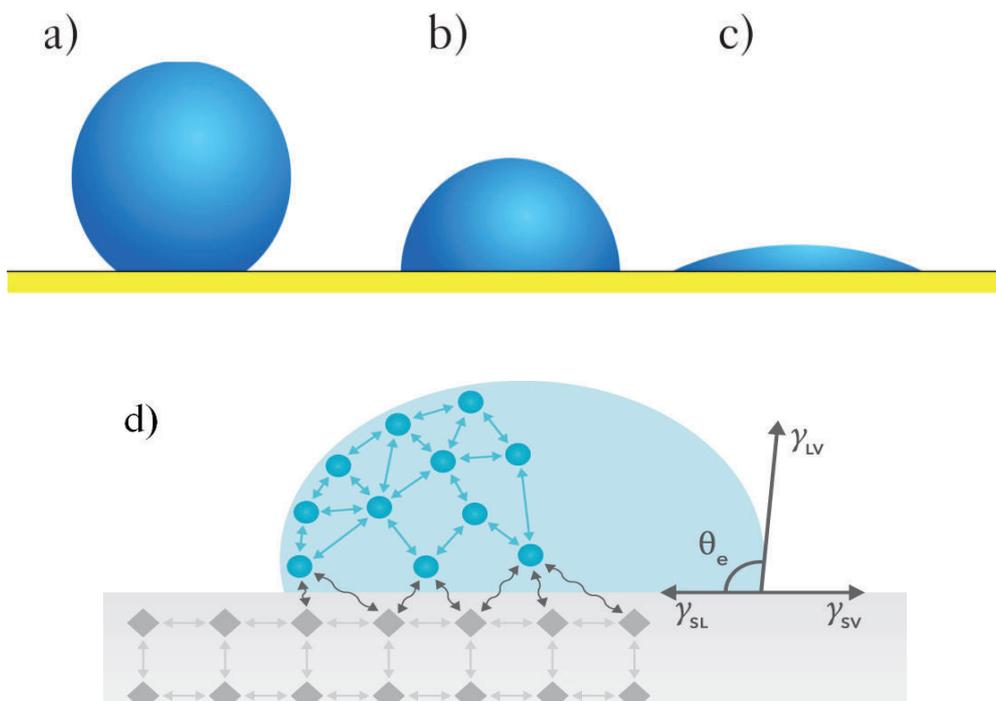
kde horní index s značí navýšení molární koncentrace i-té molekuly, která se nachází na rozhraní. Potom podle Eulerova teoremu lze zapsat Gibbsovu volnou energii jako [25]

$$G^S = \sum \mu_i n_i^S + \gamma A, \quad (21)$$

kteřá je souhrnně označována jako povrchová energie kapalin [11, 26]

2.2 Youngova rovnice

Při kontaktu kapky kapaliny a pevné látky zaujímá kapalina specifický tvar [25, 26]. Hlavní charakteristika výsledného tvaru kapky je závislá na vlastnostech mezifázového rozhraní [27]. Na hydrofilních materiálech lze pozorovat rozestřenost vody po povrchu. V případě hydrofobních povrchů může voda zaujímat takřka kulovitý tvar. Tato skutečnost byla popsána Youngem r. 1805. Zjednodušeně lze vysvětlit tento jev jako efekt adhezivních a kohezních sil. Adhezivní síla mezi kapalinou a pevnou látkou způsobí rozprostření vody po povrchu, zatímco kohezní síla uvnitř kapky brání kontaktu s povrchem [28]. Obecně se tato vlastnost materiálu označuje jako smáčivost. Mírou smáčivosti kapaliny na povrchu pevné látky je úhel smáčení θ , viz obrázek 6 d).



Obrázek 5: Tvar kapky na různě smáčivém povrchu - a) málo smáčivý povrch, b) smáčivý povrch, c) téměř dokonale smáčivý povrch [28]. d) Kapka kapaliny na

třífázovém rozhraní. Jsou vyznačena rozložení mezifázových energií v místě kontaktu tří fází [29].

Na základě velikosti úhlu smáčení lze rozpoznat, zda voda daný povrch smáčí nebo naopak nesmáčí. Pokud je kontaktní úhel roven 0° , voda se zcela rozprostírá po povrchu pevného materiálu. Jestliže je kontaktní úhel roven 180° , povrch je zcela hydrofobní a voda jej nesmáčí. Za smáčivý materiál lze označit látku, se kterou kapka svírá úhel menší než 90° . Za nesmáčivost se považuje kontaktní úhel větší než 90° [27]. Smáčivost různých povrchů je ilustrována na obrázku 5 a)-c), kde jsou zobrazeny tři různé stykové plochy – rozhraní pevná látka/plyn, pevná látka/kapalina a kapalina/plyn. Každé rozhraní má definované povrchové napětí - γ_{sl} (pevná látka/kapalina), γ_{sv} (pevná látka/plyn) a γ_{lv} (kapalina/plyn). Úhel smáčení je s mezifázovou energií jednotlivých rozhraní spjat Youngovou rovnicí [11]

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta, \quad (22)$$

kteřá vyjadřuje povrchovou energii [11].

Smáčivost lze také určit na základě povrchové energie. Hydrofilní povrchy disponují vysokou povrchovou energií, zatímco hydrofobní povrch má povrchovou energii nízkou. Kompletně hydrofilní plochu lze získat pouze na čistých a velmi hladkých površích v kontaktu s čistými kapalinami bez jakékoliv kontaminace.

Nejen k charakteristice povrchu pevné látky lze použít studii kontaktního úhlu. Další významné parametry lze odvodit na základě povrchových napětí jednotlivých rozhraní a kontaktního úhlu [11]:

a) Adhezní práce

Vztah mezi adhezní prací a jednotlivými mezifázovými energiemi tří stýkajících se fází je dán Dupréovou rovnicí [30]

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl}. \quad (23)$$

Adhezní práce je definována jako práce W_a , potřebná k separaci kapalně a pevně fáze podél fázového rozhraní plochy [31], viz obrázek 6 b). Využívá se k vyjádření interakční síly mezi dvěma fázemi a je dána Youngovým-Dupréovým vztahem [32]

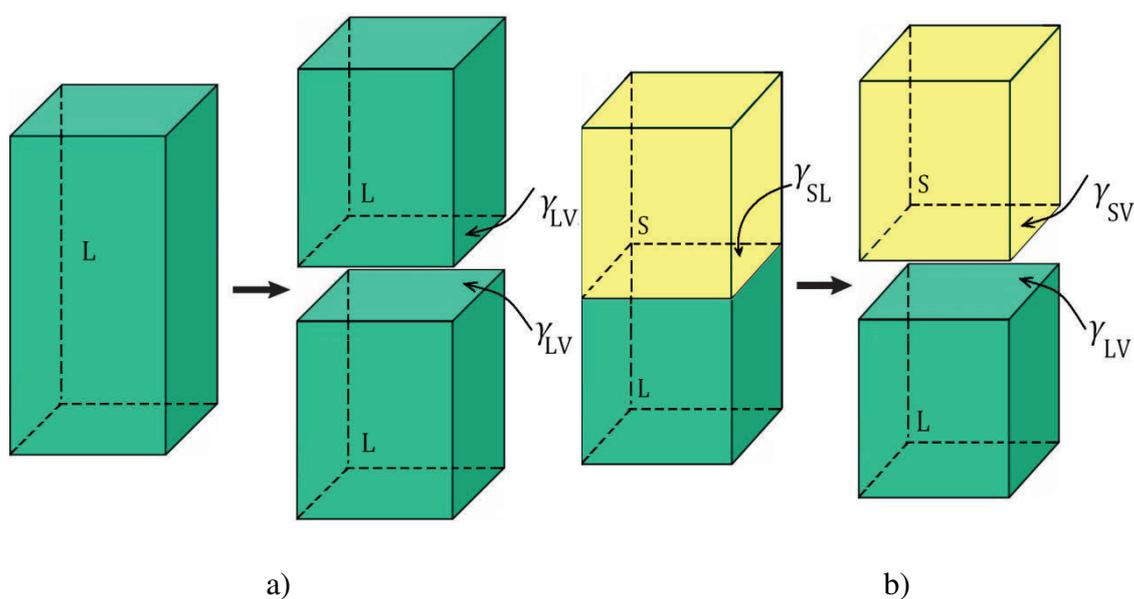
$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}(\cos \theta + 1). \quad (24)$$

b) Kohezní práce

Je určena jako vratná práce W_k , nutná k roztržení sloupce kapaliny o jednotkové ploše průřezu a je dána rovnicí [33]

$$W_k = 2\gamma_A, \quad (25)$$

kde γ_A je povrchová energie fáze. Slouží k určení síly molekulární interakce uvnitř kapaliny. Po odtržení vznikají dvě nová rozhraní s plynnou fází, která sloupec obklopují, viz obrázek 6 a) [33].



Obrázek 6: a) Roztržení kapalného sloupce A za vzniku dvou nových rozhraní [33].
b) Rozdělení dvou fází podél fázového rozhraní [31].

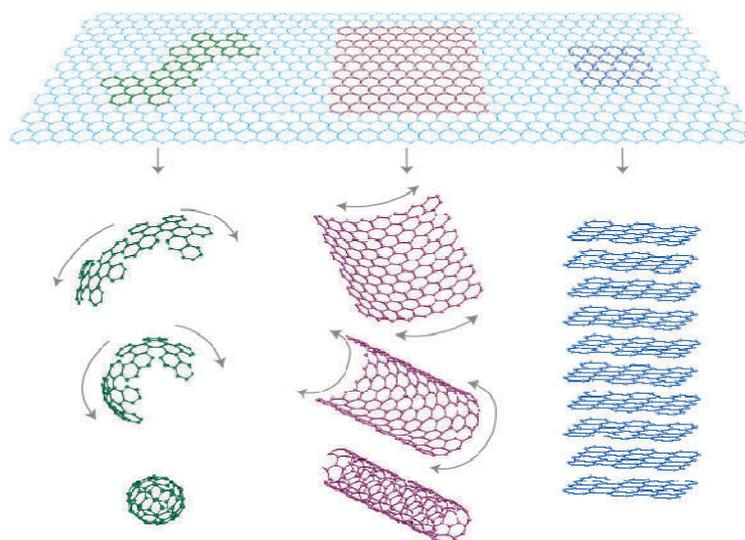
3. Aplikace grafenu v oblasti senzorů

3.1 Grafen

Pod pojmem grafen se rozumí monovrstva uhlíkových atomů uspořádaných do šestiúhelníků ve 2D mřížce, která je základním stavebním prvkem pro ostatní známé alotropy uhlíku [34], viz obrázek 7.

3.2 Historie grafenu

Grafen se díky svým výrazným vlastnostem dostal na přední příčky zájmu vědců z celého světa. Před upřením pozornosti na grafen byl výzkum zaměřen na ostatní uhlíkové modifikace. V roce 1985 byly identifikovány fullereny a po pár letech v r. 1991



Obrázek 7: Nahoře grafen (2D) jako stavební prvek pro ostatní formy uhlíkových alotropů. Vlevo fulleren (0D), uprostřed je nanotrubičky (1D) a vpravo grafit (3D) [35].

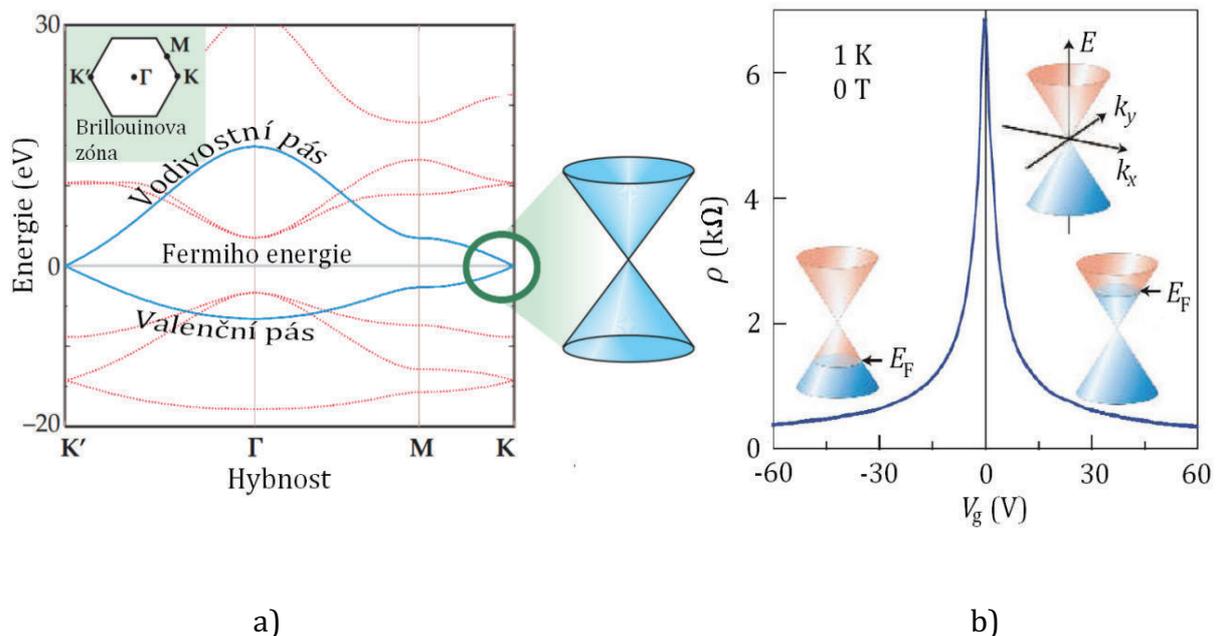
byla objevena další alotropa ve formě 1D struktury - uhlíková nanotrubičky. Paradoxně byla existence grafenu od počátku zavržena kvůli předpovědi termodynamické nestability takového materiálu. Zlom však přišel s návrhem výroby takovéto struktury. Novoselov a Geim úspěšně využili mechanickou exfoliaci k získání jedno a víceatomární vrstvy grafenu z HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*), za což byli oceněni v r. 2010 Nobelovou cenou [36, 37].

3.3 Vlastnosti grafenu

Díky konfiguraci valenčních elektronů sp^2 disponuje grafen mnoha pozoruhodnými vlastnostmi. Nevšednost tohoto materiálu vykazují nejen jeho mechanické vlastnosti, stejně tak i jeho pásová struktura. Mimo jiné grafen vykazuje vysokou absorpci světla, a také velkou citlivost na vnější magnetické pole. Vyjímečná je i jeho vysoká kvalita krystalu, která je dána čistotou uhlíku a perfektním uspořádáním mřížky bez přítomnosti defektů. Z toho důvodu se mohou elektrony volně pohybovat, což způsobuje velkou vodivost grafenu. Střední volná dráha elektronu v grafenu dosahuje až $0,3 \mu\text{m}$ při pokojové teplotě - dochází k tzv. balistickému neboli bezesrážkovému transportu [35]. Proměřením jeho vlastností byly zjištěny hodnoty Youngova modulu pružnosti $E = 1 \text{ TPa}$ a strukturální pevnosti $\sigma_{\text{int}} = 130 \text{ GPa}$. Již zmíněná

pásová struktura jednovrstvého grafenu vykazuje dva pásy, valenční a vodivostní, které se dotýkají v bodech K a K' v rozích Brillouinovy zóny, viz obrázek 8 a). Nahlédnutím do pásové struktury v těchto bodech zjistíme, že v místech dotyku mají pásy kuželovitý tvar. Tento kuželovitý tvar odpovídá charakteru polovodiče s nulovým pásem zakázaným energií. V této oblasti lze nosiče náboje považovat za volné částice, jejichž energie závisí lineárně na hybnosti. Tyto elektrony jsou označovány jako Diracovy fermiony.

V grafenu lze také měnit typ vodivosti. Po přiložení napětí ke grafenové vrstvě se Fermiho mez posune pod nebo nad místo styku kuželů. Takto lze získat elektronovou nebo děrovou vodivost přiložením kladného nebo záporného napětí. Nejmenší vodivost je v samotném místě dotyku kuželů – v Diracově bodu [35], viz obrázek 8 b).



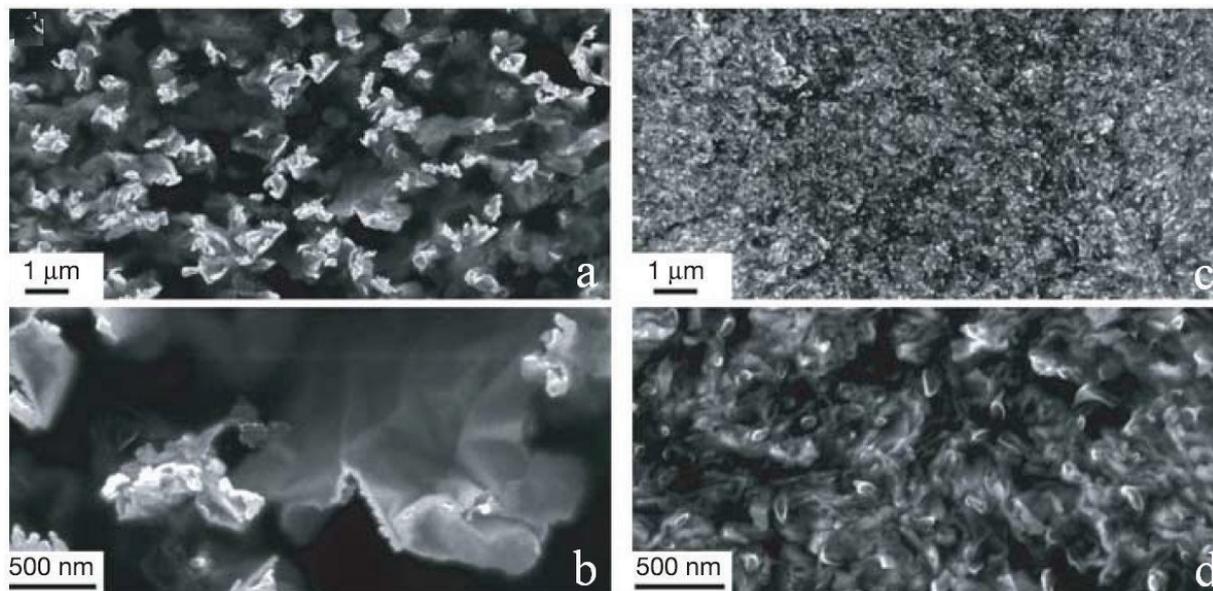
Obrázek 8: a) Pásová struktura grafenu v řezu. Valenční a vodivostní pás v oblasti Brillouinovy zóny. b) Posun Fermiho meze po přiložení hradlového napětí [35].

3.4 Aplikace grafenu

Významný aplikační potenciál má využití grafenu v kompozitních materiálech, viz obrázek 9. Pro výrobu kompozitů jsou vyžadovány určité parametry grafenové vrstvy a neméně důležité je i homogenní rozmístění grafenových vrstev v objemu materiálu. Stankovich *et al.* ve své práci navrhl komplexní postup přípravy požadovaného grafenu exfoliací s dostatečným rozptýlením chemicky modifikované grafenové vrstvy uvnitř kompozitu. Pro polystyren-grafenový kompozit bylo dosaženo perkolační meze 0,1 hm. %. Perkolační mez odpovídá koncentraci grafenu, která vytvoří spojitou vodivou vrstvu. Po překročení této meze dochází k náhlému zvýšení vodivosti. Tato mez je pro grafen asi třikrát menší, než pro všechny dosud známé 2D plniva. Dalším zvyšováním koncentrace plniva nad perkolační mez, například nad 0,5 hm. %, má za následek nárůst elektrické vodivosti na přibližně 0,1 Sm^{-1} . Prakticky bylo dosaženo hromadné produkce prášku

nekoagulovaných grafenových jednotek a tato skutečnost spolu s nízkou výrobní cenou vytváří z kompozitních materiálů založených na grafenu atraktivní materiál pro široké použití [38]. Další lákavou oblastí vývoje je možnost využití grafenového prášku lze najít v elektrických bateriích. Vysoká vodivost grafenového prášku by mohla vhodně upravit účinnost baterií.

Nejslibněji se v budoucnu jeví zavedení elektronických prvků a součástek z grafenu například v mikroprocesorech. V nedávné době byla představena Baem *et al.* metoda přenosu velkých grafenových filmů o velikosti cca 0,8 m vyrobených plazmatochemickou depozicí na vhodný substrát. Tato metoda přenosu umožňuje také grafen chemicky dopovat, a tím lze upravit hodnotu vrstevného odporu tak, aby byla vhodná pro využití v elektronických aplikacích. Hodnota vrstevného odporu pro jednovrstvý grafen odpovídá cca $500 \Omega\text{m}^{-1}$. Taková hodnota je dostačující pro využití v dotykových technologiích, zatímco materiály s nižší hodnotou jsou nezbytné při výrobě solárních panelů, LED, LCD atd. Dosavadní výsledky ukázaly, že lze dosáhnout hodnoty vrstevného odporu pro grafenový film okolo $30 \Omega\text{m}^{-1}$ při 90% transparentnosti. Bohužel chemické dopování není časově invariantní a klesá kvůli

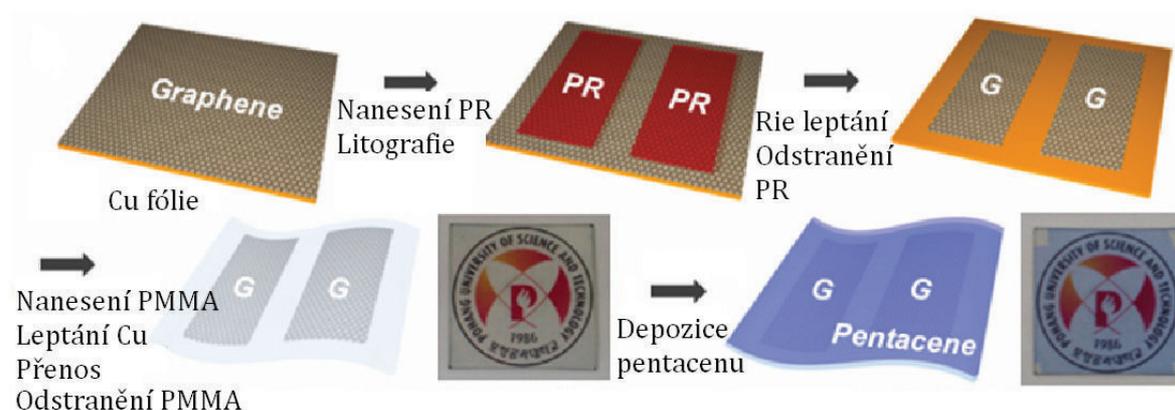


Obrázek 9: Snímky povrchu dvou kompozitních materiálů pořízené rastrovací elektronovou mikroskopií ve vysokém (500 nm) i nízkém (1 μm) rozlišení. a), b) Kompozit s 0,48 hm. % grafenu v polystyrenu. c), d) Kompozit s 2,4 hm. % grafenu v polystyrenu [38].

nestabilitě dopantů. Taková hodnota je dostatečná pro využití v dotykových technologiích, zatímco materiály s nižší hodnotou jsou nezbytné při výrobě solárních panelů, LED, LCD atd. Dosavadní výsledky ukázaly, že lze dosáhnout hodnoty vrstevného odporu pro grafenový film okolo $30 \Omega\text{m}^{-1}$ při 90% transparentnosti. Bohužel chemické dopování není časově invariantní a klesá kvůli nestabilitě dopantů. Nadějný vývoj grafenových filmů umocnila možnost masové produkce takových filmů vlivem použité technologie výroby zvané roll-to-roll. Jednou z možných průmyslových aplikací těchto grafenových filmů je produkce transparentních elektrod, kde je nyní hojně využíván

cínem obohacený oxid india (ITO). Tento oxid má vrstvý odpor $10\text{-}50 \Omega\text{m}^{-1}$ při transparentnosti 90%. Problém však nastává při nanášení na flexibilní substrát (PET), který je deformován vlivem vysoké depoziční teploty indium tin oxidu. Přizpůsobením depoziční teploty substrátu však vyvolává degradační účinky v ITO, který ztrácí své unikátní elektronické vlastnosti. Zde se do budoucna nabízí přeorientovat výrobu transparentních elektrod na grafenové filmy. Bae *et al.* ve své práci schematicky ukázali možný výrobní proces grafenových elektrod použitím fotolitografie a návrh výroby transparentního pentacen-grafenového FET [39], viz obrázek 10.

Mezi pozoruhodné parametry grafenu patří nízký elektronický šum. Z toho důvodu je velmi dobrým kandidátem nejen pro chemické detektory, ale všude tam, kde je potřeba vysoce citlivých sond na vnější náboj, změnu magnetického pole nebo i mechanické napětí [1]. Například v současné době se objevují senzory na bázi grafenových materiálů detekující peroxid vodíku, glukózu, nukleonové kyseliny, různé biomolekuly a ostatní chemikálie (podrobněji v [40]).



Obrázek 10: Potenciální výrobní proces pro nanášení grafenových elektrod na plastový nebo na pentacenový substrát [39].

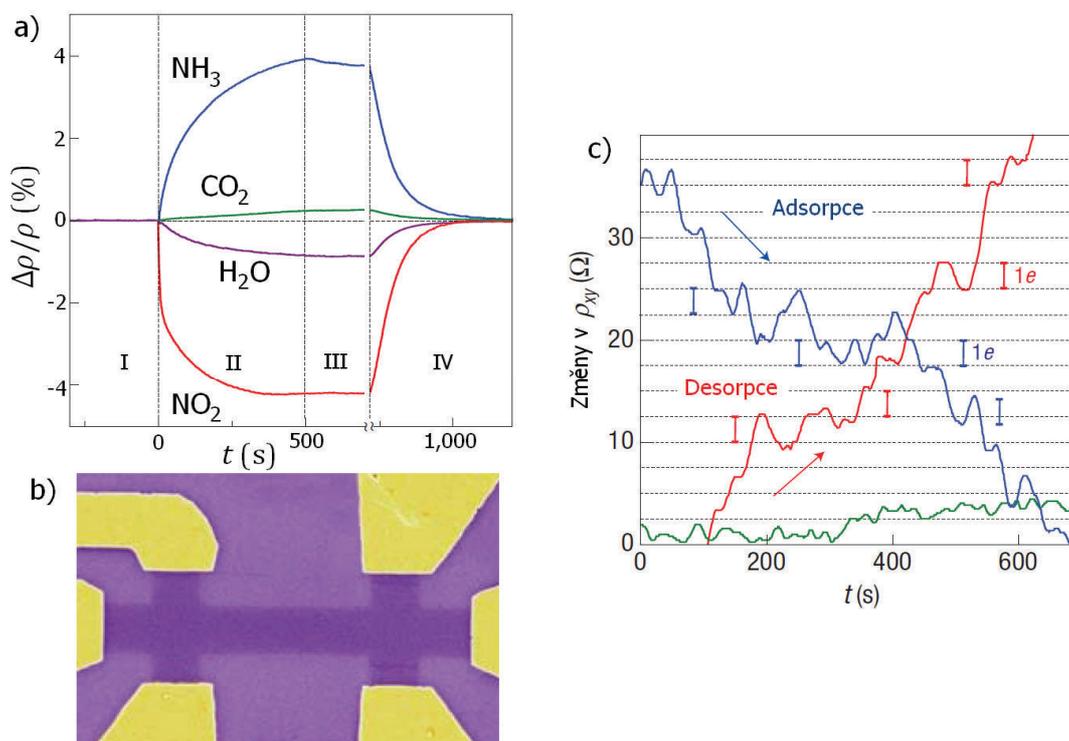
3.5 Grafen jako senzor

Unikátní vlastnosti grafenu zapříčinily jeho obrovský potenciál při vývoji a výrobě různých typů senzorů. Postupně jsou nalézány různé metody detekce zahrnující optické, elektrické, magnetické, chemické a mechanické senzory. Za velkou citlivost tohoto materiálu může skutečnost, že vlastně každý atom této struktury je zároveň povrchový atom a tedy interaguje přímo s daným prostředím. Tuto zvýšenou citlivost podporuje i jednoduchá a rychlá modifikace elektronických vlastností grafenu během takové interakce. Nicméně, pro detekční účely je potřeba vysoce kvalitní jednovrstvý grafen. Takto kvalitní grafen je možné zatím připravit pouze mechanickou exfoliací. Touto metodou je možné získat vzorky s pohyblivostí větší než $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, zatímco typická pohyblivost grafenu vyrobeného jinými metodami je v rozsahu $(5\text{-}15)\cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41]. Vzhledem k limitovanému rozsahu se tato diplomová práce zaměřuje pouze na chemické a elektrochemické způsoby detekce.

Chemický senzor

Hlavním cílem všech detekčních metod je dosáhnout takového stupně citlivosti, aby bylo možné rozlišit jednotlivá kvanta měřené entity. V případě chemických senzorů je toto kvantum jeden atom nebo jedna molekula. Takového rozlišení však zatím nebylo dosaženo na žádném ze současných materiálů. Základním omezením stávajících senzorů je množství defektů v materiálu, z něhož jsou vyrobeny, a fluktuace způsobené tepelným pohybem náboje. Tyto limitující parametry výrazně zvyšují vnitřní šum kvůli kterému nelze určit hledaný signál pro jednotlivé molekuly nebo atomy [41].

Díky dvoudimenzionální struktuře grafenu se každý atom podílí na interakci. V daném prostředí, jemuž je vystaven, mohou všechny jeho atomy interagovat, což maximalizuje výsledný efekt. Téměř všechny tyto interakce způsobí narušení jinak dokonale čisté struktury grafenu a elektronické odezvy tohoto materiálu. Na základě tohoto jevu lze grafen využít k detekci těchto vlivů. Molekuly, které jsou adsorbovány na povrch grafenu, silně ovlivní lokální koncentraci náboje. Tato změna koncentrace náboje je postupně předávána elektrony mezi sebou. Výsledkem je postupná změna elektrického odporu grafenu. Takový řetězec je možný díky velmi nízkému elektronickému šumu grafenu.



Obrázek 11: a) Změny v rezistivitě způsobené vystavením grafenu vlivu různých látek (NH_3 , CO , H_2O , NO_2) v koncentracích 1 p.p.m. Oblast I: zařízení je ve vakuu, II: vystavení působení daných plynů, III: vypuštění experimentálního systému, IV: vyžhání zařízení při $150\text{ }^\circ\text{C}$. b) Struktura „hall bar“. c) Změny v Hallově odporu pozorované v blízkosti Diracova bodu během adsorpce (modrá křivka) molekul silně zředěného NO_2 a během

desoporce (červená křivka). Zelená referenční křivka ukazuje hodnoty stejného zařízení, které bylo důkladně vyžiháno a poté vystaveno čistému Heliumu [1, 41].

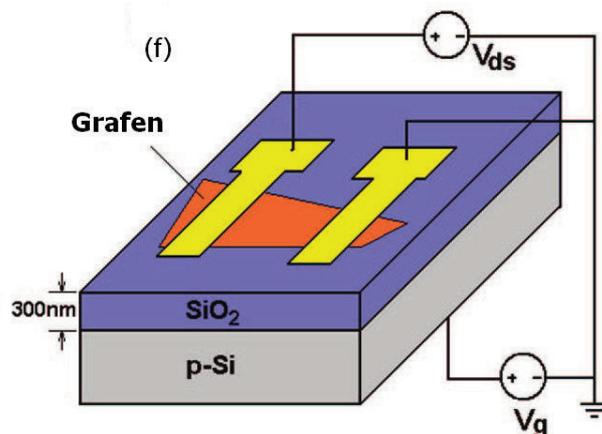
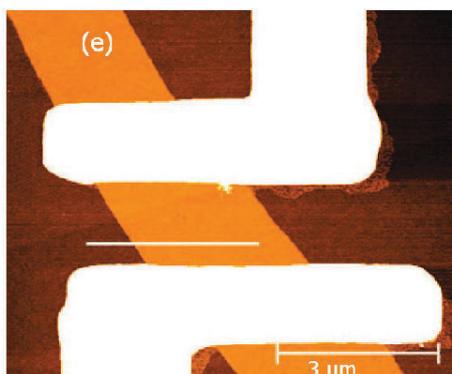
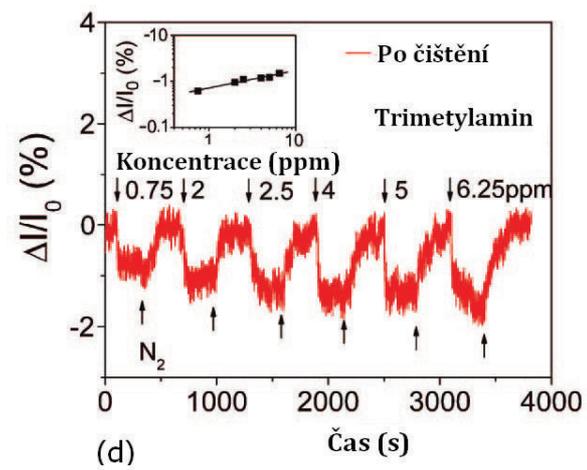
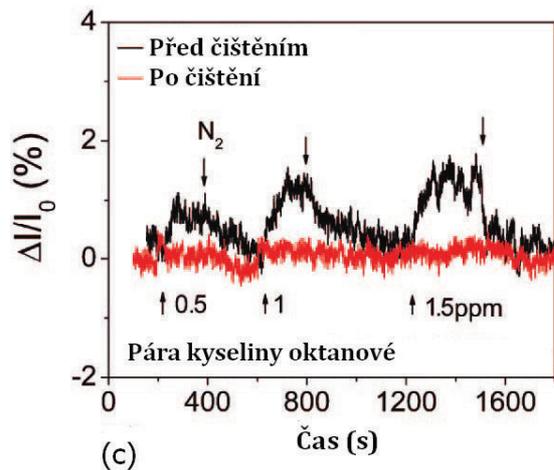
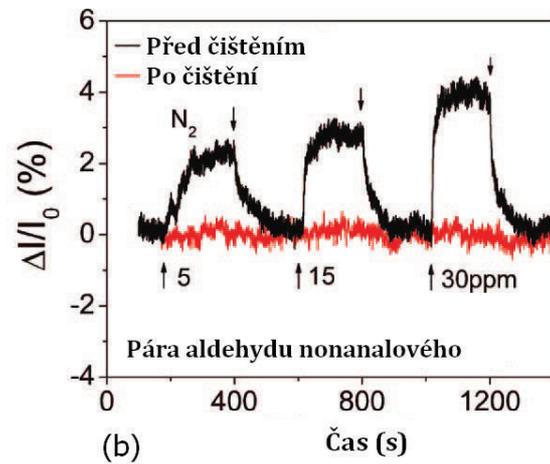
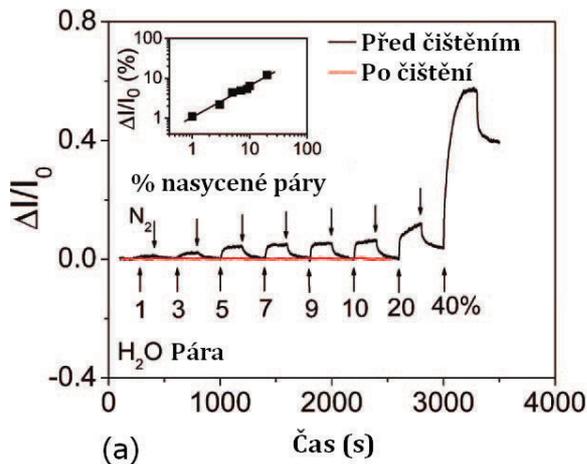
Operační princip chemických senzorů, které jsou na bázi grafenu, je založen na změnách v jeho elektrické vodivosti. Molekuly adsorbované na povrch grafenu vykazují stejné chování jako donory a akceptory elektronů. Tato schopnost spolu s výše zmíněnými vlastnostmi dělají z grafenu materiál s vysokou citlivostí vůči okolnímu prostředí. Zařízení na detekci jednotlivých molekul bylo popsáno a vyrobeno v [1]. V této práci byla připravena struktura „hall bar“ k detekci Hallova jevu, viz obrázek 11 b). Na tomto zařízení byl pozorován Hallův odpor v blízkosti Diracova bodu. Jak je patrné z obrázku 11 c), vodivostní změny odpovídají přidání nebo odstranění jednotlivých elektronů, nejmenšího měřeného kvanta pro vodivost, z povrchu grafenu. Připravené zařízení je tedy schopno dosáhnout detekčního limitu jediné molekuly. Na obrázku 11 a) je pro úplnost zobrazeno chování tohoto zařízení v případě, že je grafen vystaven dalším plynům. První dvě látky NH_3 a CO dopují grafen elektrony, zatímco zbývající H_2O a NO_2 jej dopují dírami. Pro různé látky roste i míra dopování [1].

Do budoucna se dopování grafenu jeví jako velmi slibný prostředek pro modifikaci detekce rozličných látek. Teoretické studie, které byly podníceny prokázanými detekčními schopnostmi grafenu se snaží skloubit dosažených experimentálních výsledků s teorií a vysvětlit tak fyzikální princip dopování a jeho účinku. Wehling *et al.* se pokusil principiálně vysvětlit obecný vztah mezi mírou dopování a typem adsorbantů, které ulpí na povrchu grafenu. Ty mohou mít buď úplně zaplněnou valenční slupku, nebo ji mohou mít zaplněnou jen zčásti. Pro zvolený NO_2 systém, kterému byl grafen vystaven, bylo předpovězeno, že monomer s částečně zaplněnou valenční slupkou (NO_2) přijímá elektrony z grafenu více než dimer s úplně zaplněnou valenční slupkou (N_2O_4). Z toho důvodu je molekula NO_2 považována za silný akceptor oproti svému dimeru N_2O_4 [42].

Výrazného zvětšení účinnosti detekčních zařízení lze dosáhnout zvětšováním ploch citlivého grafenu v těchto detekčních zařízeních, tedy formací různě velkého pole senzorů. Toto zvětšení by mělo za následek nárůst interagující plochy a následné snížení doby vystavení různým látkám – i toxickým [1]. Taková zařízení by mohla být úspěšně využívána při detekci znečištění životního prostředí nebo výskytu nebezpečných látek při různých procesech. Výroba grafenu je proto pro další výzkum prioritou. Samotná výroba vysoce kvalitního grafenu zatím nebyla uvedena do masové produkce, proto je použití méně kvalitního grafenu jako prozatimní řešení ve všech odvětvích. Z toho důvodu se neméně zajímavé jeví i ostatní studie zabývající se citlivostí různých modifikací grafenu popřípadě vícevrstvého grafenu.

Neméně zajímavé jsou i návrhy funkcionalizace grafenu a s tím spojený výzkum detekčních charakteristik. Ve studii Dana *et al.* v [43] bylo při měření transportních elektronových vlastností FET tranzistoru z grafenu prokázáno, že povrchová kontaminace grafenu, která vznikla při výrobě kontaktů elektronovou litografií, grafen zároveň chemicky dopuje. Takto znečištěný povrch se chová jako absorpční vrstva, která koncentruje molekuly na povrchu grafenu a tím zvyšuje jeho detekční odezvu. Na

obrázku 12 f) je zobrazeno zařízení, na kterém byla měření prováděna, a dále jsou uvedeny odezvy tohoto zařízení před a po vyčištění této kontaminující vrstvy vůči parám: a) vody (H_2O), b) aldehydu nonanalového ($C_9H_{18}O$), c) kyseliny oktanové ($CH_3(CH_2)_6COOH$), d) trimethylaminu (C_3H_9N). Z obrázku je zřejmé, že vyčištěné zařízení vykazuje velmi malou elektrickou odezvu. Čisticí proces, který odstraní zbytky rezistu po litografii, tak umožní měření vnitřní odezvy grafenu.



Obrázek 12: Časová odezva zařízení v závislosti na vystavení působení parám a) vody, b) aldehydu nonanalového, c) kyseliny oktanové, d) trimetylaminu. e) Snímek grafenového zařízení pomocí AFM. f) Schematický náčrt zařízení [43].

Z toho vyplývá, že zbytkovou kontaminaci lze v tomto případě považovat za určitý druh neúmyslné funkcionalizace grafenové vrstvy. Odezvy vůči parám jsou velmi rychlé (desítky sekund). Obnovení do původního stavu je možné bez jakéhokoliv zahřívání, ačkoliv při koncentracích vyšších než 40 % vodních par dochází k nevratné změně odezvy. Naměřené odezvy byly víceméně shodné s předpovězenými modely. Pro vodní páry i kyselinu oktanovou byla očekávána zvýšená koncentrace děr – a tím i zvýšení proudu. V případě trimetylaminu je situace opačná a byl očekáván pokles. Nejisté je pouze formulování odezvy pro aldehyd nonanalový. U trimetylaminu a vodních par byla zaznamenána i závislost změny proudu na koncentraci – zobrazeno jako malá příloha v rozích příslušných látek [43]. Jako senzor lze použít i vícevrstvý grafen. Úspěšně to bylo předvedeno pro H_2O a NO_2 v [44].

4. Modifikace grafenu pomocí lokální anodické oxidace

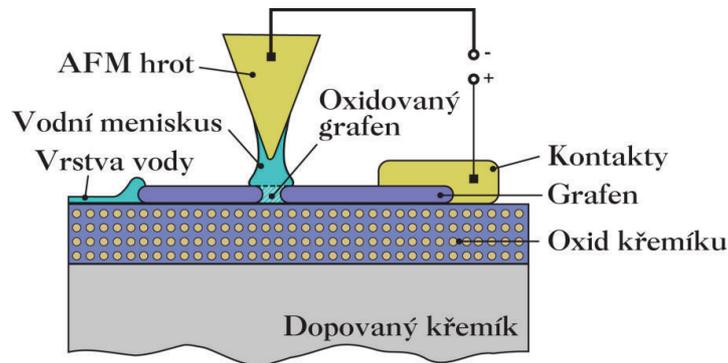
4.1. Lokální anodická oxidace

Při výrobě mikro/nanostruktur lze použít lokální anodickou oxidaci (*Local Anodic Oxidation - LAO*). Tato metoda je založena na použití mikroskopie atomárních sil, viz obrázek 13. Oxidové struktury, připravované tímto postupem, lze vytvářet na kovových ale i polovodivých površích. Využitím této techniky byly připraveny například kvantové bodové kontakty, kvantové tečky nebo i fázově koherentní kvantové prstence [45].

Princip této metody je založen na elektro-chemické reakci. Vlivem přivedeného elektrického napětí mezi vzorek a hrot mikroskopu AFM začne probíhat oxidace. Oxidační proces však záleží na adsorpci molekul vody na povrchu vzorku. Proto celé experimentální zařízení musí být vystaveno atmosférickým podmínkám, aby bylo možné dosáhnout kondenzace vodních par z ovzduší. Při kontaktu hrotu se vzorkem se vytvoří vodní meniskus. V důsledku přivedení elektrického pole mezi hrot a vzorek se silně polární molekula vody rozštěpí na ionty. Vzniklé anionty OH^- a O^{2-} jsou pak elektrickým polem přitahovány k povrchu vzorku, kde reagují s povrchovými atomy, zatímco plynný H_2 se samovolně rozptýlí do okolí. Tímto způsobem je na povrchu vzorku, tedy přímo pod hrotem AFM, vytvořena oxidová vrstva [46].

Lokální anodická oxidace představuje jednoduchý nástroj pro modifikaci tenkých vrstev a výrobu různých nanozařízení a to zejména díky své univerzálnosti. Narozdíl od ostatních metod, například elektronové litografie, nevyžaduje LAO specifické podmínky pro výrobu oxidových struktur. To znamená, že výrobu struktur lze provádět i za atmosférických podmínek. Další výhodou je možnost nastavování parametrů a úprava experimentu během oxidačního procesu a následné proměření vytvořených oxidových

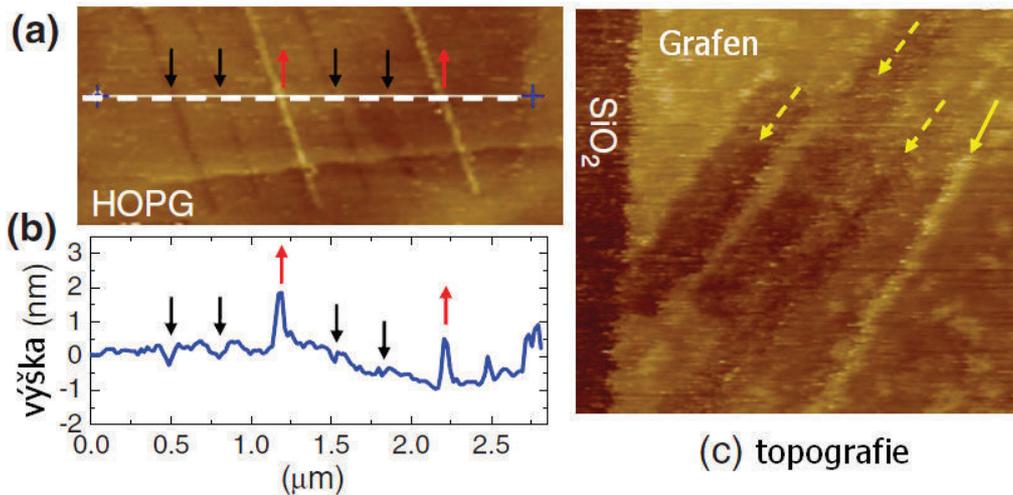
struktur. Nevýhodou je, že samotná příprava vzorku pro lokální anodickou oxidaci není tak rozsáhlá, jako v případě ostatních litografií (například nanosení rezistu).



Obrázek 13: Princip lokální anodické oxidace [45].

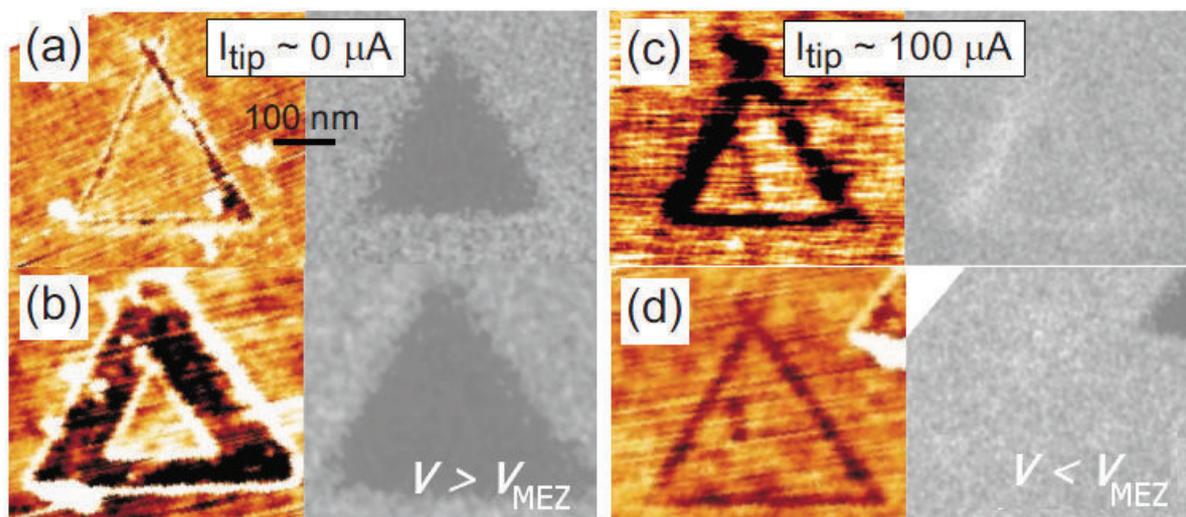
4.2 Lokální anodická oxidace na grafitové/grafenové vrstvě

Výrobě nanozařízení pomocí LAO na grafenu je v současné době věnována velká pozornost. Weng *et al.* ve své práci [47] pomocí LAO vytvořil na grafenové vrstvě 25 nm široký pruh a submikronový prstenec. Výzkum ukázal, jak změna set-pointu (set-pointem je míněna velikost přitlačné síly, avšak zde ve smyslu: výstup signálu z PSPD diody, jejíž jednotkou je volt) a napětí přivedené na hrot při oxidaci ovlivňuje konečnou podobu vznikajících struktur. Na obrázku 14 a) je zobrazeno šest čar, které byly vytvořeny při napětí -20 V na hrotu na povrchu HOPG. Hodnota set-pointu byla obměňována v rozmezí 0,3-0,1 V. Zde bylo pozorováno, že při hodnotách 0,3 a 0,2 V byly výsledkem oxidace rýhy (černé šipky směřující dole), zatímco při hodnotě 0,1 V se objevily vystouplé čáry (červené šipky směřující nahoru). V práci byl předveden i opačný postup, tj. změny napětí při konstantní hodnotě set-pointu. Set-point byl nastaven na 0,2 V, napětí na hrotu bylo měněno v rozmezí -20 V až -16 V, viz 20 c). Čárkované šipky označují struktury vytvořené při měnícím se napětí na hrotu v rozmezí -20 V až -18 V. Napravo vyznačená plná šipka označuje strukturu připravenou při napětí -16 V na hrotu. Z obrázku je patrné, že tato jedna čára se od ostatních liší. Zatímco struktury označené čárkovanou šipkou jsou rýhy, struktura charakterizovaná plnou šipkou je vystouplá [47].



Obrázek 14: a) Šest čar připravených pomocí LAO na HOPG při napětí -20 V na hrotu zobrazených mikroskopem atomárních sil. Hodnota set-pointu byla postupně obměňována pro zobrazené čáry zleva doprava v rozmezí 0,3, 0,2, 0,1 V, a opět 0,3 V až 0,1 V. b) Profilový snímek, který odpovídá poloze vodorovné čáry napříč všemi vytvořenými strukturami. c) Čáry vytvořené při konstantní hodnotě set-pointu 0,2 V na grafenu [47].

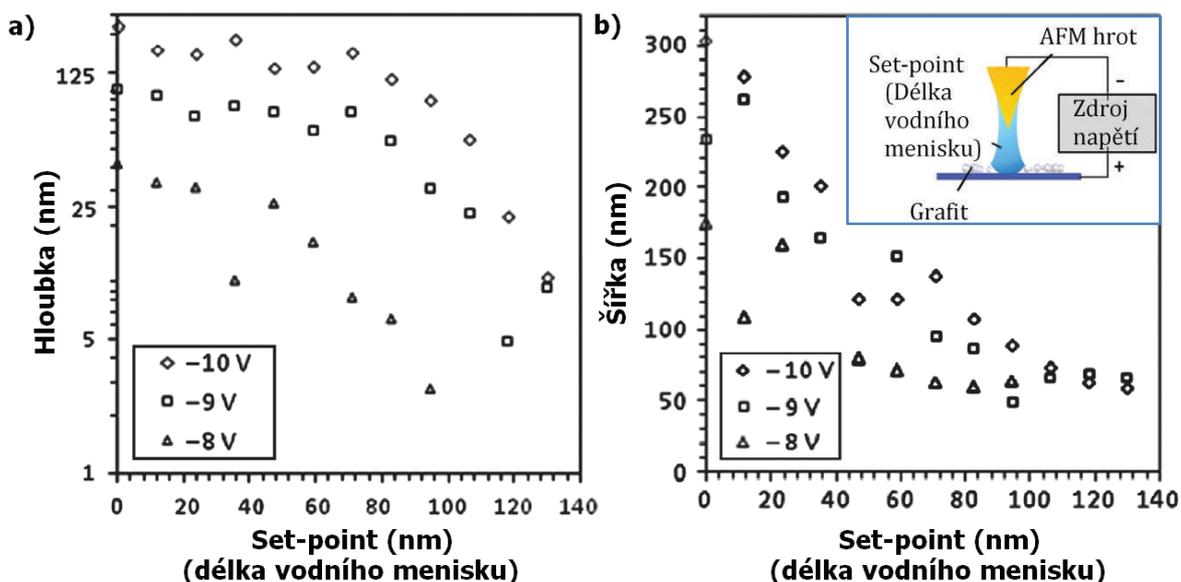
Puddy *et al.* ve své práci zabývající se nanolitografií grafenové nebo dvouvrstvé grafenové vrstvy pomocí AFM demonstruje vhodnou volbu napětí na hrotu pro přerušování grafenové vrstvy [48]. V této studii byl vyšetřován a experimentálně ověřen vliv napětí U mezi hrotem a grafenovou vrstvou a s tím spojený vliv protékajícího proudu I_{HROT} mezi hrotem a grafenovou vrstvou na vytvářené struktury v grafenové vrstvě. Bylo zjištěno, že už při napětí $U = -2$ V se začaly objevovat zářezy v grafenové vrstvě. Nicméně struktury vytvořené při tomto nejmenším možném napětí zmizely po několika hodinách nebo dnech, zatímco struktury vytvořené při větších napětích zůstaly nezměněny po celé týdny. Na základě tohoto poznatku bylo stanoveno mezní napětí V_{MEZ} . Na barevných obrázcích 15 a)-d) jsou zobrazeny trojúhelníkové struktury připravené při $V > V_{MEZ}$ a $V < V_{MEZ}$ zobrazené mikroskopií atomárních sil. Černobílé snímky jsou pořízené rastrovací elektronovou mikroskopií (*SEM – Scanning electron microscopy*). Zatímco všechny obrázky získané pomocí AFM jsou kvalitativně podobné, odpovídající snímky z elektronové mikroskopie vykazují rozdíly mezi jednotlivými strukturami. V případě, kdy $V > V_{MEZ}$, jsou zřetelně vidět rozdíly ve snímcích pořízených rastrovací elektronovou mikroskopií, viz obrázek 15 a), b). Opačná situace nastala, když $V < V_{MEZ}$, kde se jevíly trojúhelníkové struktury pro SEM neviditelné, viz obrázek 15 c), d). Z obrázků získaných elektronovou mikroskopií lze tak usoudit, že trojúhelníkové struktury v případě a), b) jsou elektricky izolovány od zbytku grafenové vrstvy, zatímco struktury na obrázku c), d) jsou elektricky stále spojeny se zbytkem grafenové vrstvy.



Obrázek 15: Snímky trojúhelníkových struktur pořízeny mikroskopií atomárních sil (barevné) a odpovídající zobrazení struktury pomocí SEM (černobílé) [48].

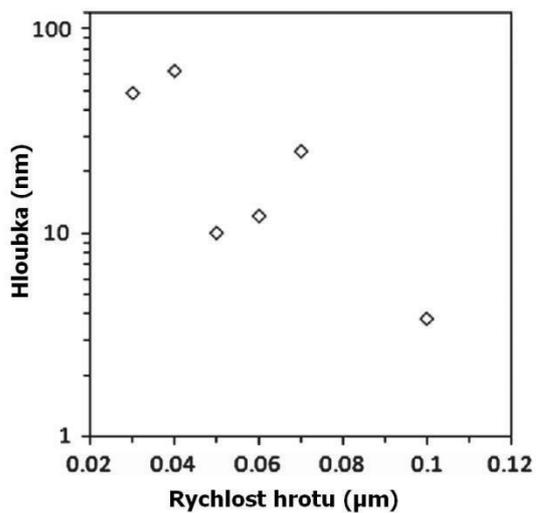
Rozdílné chování zobrazené pomocí SEM při různých hodnotách aplikovaného napětí V je přisuzováno jednoduché myšlence. Při napětích větších než je mezní napětí je v každém bodě pod hrotem během oxidačního procesu grafenová vrstva dostatečně zoxidována. Tím dochází k přerušení kontaktu mezi hrotem a grafenovou vrstvou, které má za následek pokles protékajícího proudu. Při napětích nižších než je mezní napětí se tak nabízí vysvětlení, že hrot je pouze zatlačen do těsného kontaktu s grafenovou vrstvou. Takto přitlačený hrot vytěsňuje vodu z místa styku, která je klíčovým faktorem k iniciaci oxidace [48].

Z aplikačního hlediska se jeví důležitými parametry pro výrobu nano-zařízení pomocí LAO konečné rozměry dané struktury. Ve studii Kumara *et al.* v [49] byly metodicky měněny parametry oxidačního procesu ve snaze docílit výroby struktur různých rozměrů na mechanicky exfoliované grafitové vrstvě. Oxidace i následné zobrazování bylo provedeno použitím diamantového hrotu při 30% a menší relativní vlhkosti okolí. Také zde autor uvádí existenci mezního napětí, stejně jako v [48]. Ve smyslu vyšetřování rozměrových vlastností vytvářených struktur v závislosti na délce menisku byly měněny různé parametry jako přivedené napětí, délka menisku a rychlost pohybu hrotu během oxidačního procesu. Délka menisku je znázorněna na obrázku 16 b).

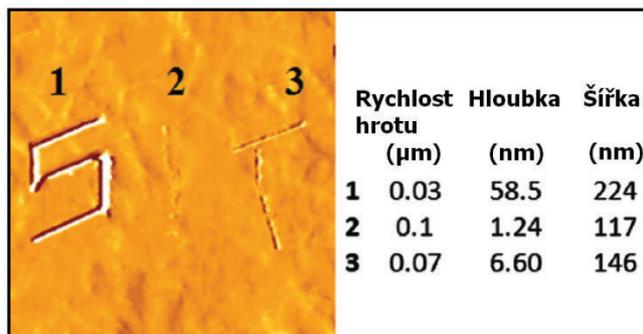


Obrázek 16: a) Hloubka oxidové struktury v závislosti na délce vodního menisku a napětí na hrotu AFM. b) Závislost šířky oxidové struktury na délce vodního menisku a napětí na hrotu AFM. Možné vysvětlení tohoto trendu poskytuje fakt, že při větší vzdálenosti hrotu od vzorku je meniskus více natahován. Tím je ovlivňován průměr menisku na grafitové vrstvě a tomu odpovídají změny ve výsledném rozměru vytvářené struktury [49].

Na obrázku 16 jsou znázorněny závislosti zpracované z jednotlivých měření, kdy byla udržována konstantní rychlost pohybu hrotu $0,03 \mu\text{m/s}$. Na obrázku 17 b) je patrná konvergence všech tří závislostí k šířce struktury v rozsahu mezi 50-60 nm. To mohlo být způsobeno relativně nízkou relativní vlhkostí prostředí (<30 %). Předpovězený vývoj konečné šířky oxidové struktury při vyšších hodnotách relativní vlhkosti by měl směřovat k hodnotám ekvivalentním průměru hrotu AFM. Na obrázku 16 a) je pozorována závislost hloubky oxidovaných struktur v závislosti na napětí přiloženém na hrot AFM. Tento trend naznačuje, že elektrické pole hraje hlavní roli v ovlivňování hloubky struktur.



a)



b)

Obrázek 17: a) Vliv rychlosti pohybu hrotu AFM na hloubku oxidové struktury. b) Odpovídající snímek oxidových struktur připravených LAO při rychlostech pohybu 0,03, 0,07 a 0,1 $\mu\text{m/s}$ pořázený na mikroskopu atomárních sil. Velikost rastrované oblasti byla 9,3 x 9,3 μm^2 [49].

PRAKTICKÁ ČÁST

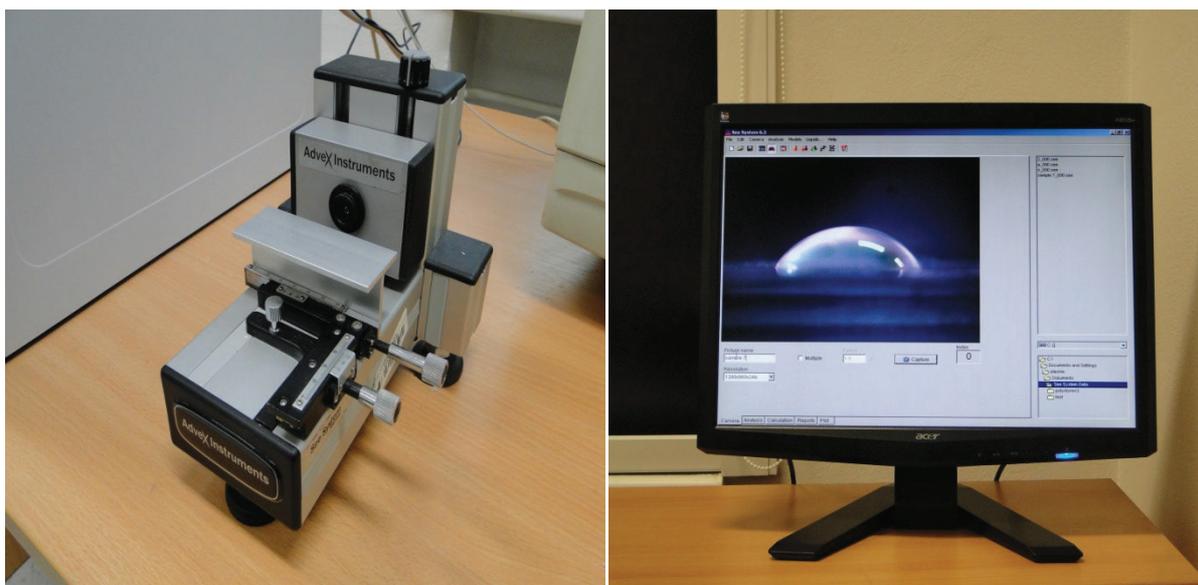
5. Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu se provádí na profilové fotografii kapky, která byla předem nanesena na studovaný vzorek. Vyhodnocování záznamu probíhá pomocí

softwaru v počítači ovládajícího experimentální zařízení. Určení průměrné hodnoty kontaktního úhlu je dosaženo analýzou snímků sady kapek na daném povrchu.

5.1 Systém pro určení povrchové energie - SEE System (Surface Energy Evaluation System)

Ke stanovení kontaktního úhlu vody na různých površích v této diplomové práci byl použit SEE system, který byl vyvinut a vyroben společností Advex Instruments se spoluúčastí Masarykovy univerzity v Brně. Skládá se z hliníkové konstrukce a barevné kamery s 1.3 Mpx rozlišením snímající profil stolku se vzorky, kterou lze pohybovat ve vertikálním směru. Kamera je USB portem připojená k počítači. Další součástí je 2D pohyblivý stolek pro uložení vzorku, viz obrázek 18 a). Po založení vzorku jsou jednotlivé operace a vyhodnocení daných parametrů ze zachycených digitálních snímků kapek v kompetenci programu SEE System, viz obrázek 18 b), který je součástí systému [11, 50].



a)

b)

Obrázek 18: a) Měřicí přístroj See System. b) Fotografie kapky v Softwaru SEE 6.0.

5.2 Problematika a postup měření

Metoda kontaktního úhlu je vhodná pro charakterizaci široké škály materiálů a povrchů. Povrchy studovaných materiálů mohou být různě modifikované nebo jinak chemicky upravené.

Pro správné měření kontaktních úhlů a reprodukovatelnost výsledků je třeba dodržet základní zásady:

- použitá kapalina musí být chemicky stabilní a nereaktivní se studovaným povrchem, bez příměsí a nečistot,
- kapalina by neměla výrazně měnit svůj objem v čase, nebo být těkává,
- studovaný povrch by měl být homogenní, hladký, rovný a vyčištěný,
- rozměry vyšetřovaného vzorku by měly být v souladu s umístěním na stolku (z důvodu dobrého zaostření kamery).

Samotný průběh měření začíná shromážděním snímků kapek umístěných na studovaném povrchu. Pro spolehlivý výpočet kontaktního úhlu kapaliny je vhodné mít sadu alespoň deseti snímků pro jeden materiál a jednu použitou kapalinu. Každá kapka by měla mít přibližně stejný a co nejmenší objem kvůli odstranění deformace gravitační silou. K tomu je využívána mikropipeta s malým objemovým rozsahem minimálně 1 μl . Dále je nutné kapky umístit ne příliš blízko okraje vzorku a neměly by být kápnuty z velké výšky, aby měly co nejdokonalejší kulovitý tvar. Dále mohou negativně měření ovlivnit proměnlivé podmínky jako okolní teplota a s tím spojená rychlost vypařování kapaliny, hustota použité kapaliny, rychlost nastolení rovnováhy kontaktního úhlu kapky na povrchu vyšetřovaného materiálu, atd. Dodržením všech zásad a standardizovaného postupu lze dosáhnout správných výsledků měření [11, 26]

5.3 Wuova metoda

Pro vyhodnocování naměřených dat v rámci této diplomové práce byla zvolena Wuova metoda. Podle Wuovy teorie lze povrchovou energii každé fáze rozdělit na polární a disperzní část. Pro pevné látky je tedy povrchová energie γ_s dána součtem γ^d disperzní a γ^p polární složky povrchové energie [51]

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (26)$$

a zároveň povrchová energie vody γ_l je dána součtem disperzní γ^d a polární složky γ^p [51]

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p. \quad (27)$$

Důvodem je fakt, že mezimolekulová přitažlivost pochází od různých sil. Avšak již zmíněné Londonovy disperzní síly (kapitola 1.2, odstavec 3). existují ve všech typech látek a vždy působí přitažlivě. Tyto disperzní síly přispívají k soudržnosti látek a jsou nezávislé na ostatních mezimolekulových silách. Jejich velikost závisí na typu materiálu a hustotě. Tudíž γ^d zahrnuje pouze Londonovy disperzní síly a příspěvek sil dle Keesoma a Debyeho je zahrnut v γ^p [52]. Wuova metoda ve výpočtu povrchové energie používá

harmonický průměr, který představuje převrácenou hodnotu aritmetického průměru převrácených hodnot souboru. Mezifázovou energii γ_{sl} mezi povrchem pevné látky a kapalinou lze určit spojením následující formule [11]

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right), \quad (28)$$

kde γ_s je povrchová energie pevné látky a γ_l je povrchová energie kapaliny, s Youngovým vztahem (rovnice (26)). Výsledným vztahem pro výpočet složek povrchové energie je [11,]

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_l = 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right), \quad (29)$$

5.4 Stanovení kontaktního úhlu

Vyhodnocení sady snímků kapek na daném povrchu pro danou kapalinu probíhá stanovením 3 bodů po okraji kapky. Program následně sestrojí kružnici a vypočítá hodnotu kontaktního úhlu. Každý snímek je vyhodnocován samostatně. Dalším krokem je výpočet povrchové energie a také celkového průměrného kontaktního úhlu.

Kontaktní úhly byly stanoveny pro tyto vzorky:

- 1) **grafenová vrstva** – Mechanickým odloupením z grafitového krystalu byla na pásku nanášena souvislá grafenová vrstva .
- 2) **grafit** - Úlomek grafitového krystalu.
- 3) **Si (100) s vrstvou termického oxidu** - Křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, rezistivita 0,4026-0,4191 $\Omega \cdot \text{cm}$. Substrát byl pokryt vrstvou termického oxidu o tloušťce 290 nm.
- 4) **Si (100) s vrstvou nativního oxidu** - Křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, rezistivita 0,008-0,0085 $\Omega \cdot \text{cm}$.
- 5) **termický SiO₂ potažen rezistem** - Křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, rezistivita 0,4026-0,4191 $\Omega \cdot \text{cm}$. Substrát byl pokryt vrstvou termického oxidu o tloušťce 290 nm. Poté byl nanášen rezist A PMMA 495 (označení A znamená rozpustnost v anisolu, číslo udává molekulovou hmotnost) o tloušťce 350 nm.
- 6) **termický SiO₂ čištěn v roztoku piranha** - Křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, rezistivita 0,4026-0,4191 $\Omega \cdot \text{cm}$. Substrát čištěn v roztoku piranha (roztok H₂SO₄ : H₂O₂ v poměru 7:3) po dobu 20 minut. Dále čištěn 5 minut v acetonu a 5 minut v isopropylalkoholu. Následně opláchnut v destilované vodě a osušen dusíkem.

7) **termický SiO₂ odstraněn rezist** - Křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, rezistivita 0,4026-0,4191 Ω·cm. Substrát byl pokryt vrstvou termického oxidu o tloušťce 290 nm. Poté byl nanesen rezist A PMMA 495 o tloušťce 350 nm. Rezist byl odstraněn čištěním po dobu 1 hodiny v chloroformu a poté 24 hodin v isopropylalkoholu. Následně opláchnut v destilované vodě a osušen dusíkem.

Kontaktní úhly byly měřeny pouze pro vodu. Výsledky pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled naměřených kontaktních úhlů vodní kapky pro dané vzorky.

Povrch	Hodnota kontaktního úhlu [°]	
	1. měření	2. měření
grafenová vrstva na pásce	83 ± 9	-
grafit	82 ± 5	-
Si (100) s vrstvou nativního oxidu	76 ± 6	87 ± 5
termický SiO ₂ potažen rezistem	67 ± 1	73 ± 2
Si (100) s vrstvou termického oxidu	55 ± 1	53 ± 0
termický SiO ₂ po odstranění rezistu	-	49 ± 1
termický SiO ₂ čištěn v roztoku piranha	-	37 ± 2

Materiály uvedené v tabulce jsou seřazeny od nejhydrofobnějších materiálů po nejhydrofilnější. Na základě získaných dat je tedy zřejmé, že hodnota kontaktního úhlu pro grafenovou vrstvu je blízko hranice mezi hydrofilností a hydrofobností. Podobný kontaktní úhel byl získán i pro grafit. Nicméně jsou zde patrné velké rozptyly hodnot, z toho důvodu je obtížně stanovitelná míra hydrofilnosti resp. hydrofobnosti těchto materiálů. Naproti tomu nejmenší hodnoty kontaktního úhlu byly naměřeny pro termický SiO₂, který byl nějakým způsobem chemicky ošetřen. Avšak i samotná vrstva termického SiO₂ je spíše hydrofilním materiálem, oproti vrstvě nativního oxidu. Avšak kontaktní úhel získaný pro vrstvu nativního oxidu na křemíkovém substrátu i přes dvě provedené sady měření není jasně interpretovatelný, protože i zde se vyskytuje velký rozptyl naměřených dat.

6. Měření síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu vzorku (pull-off síly)

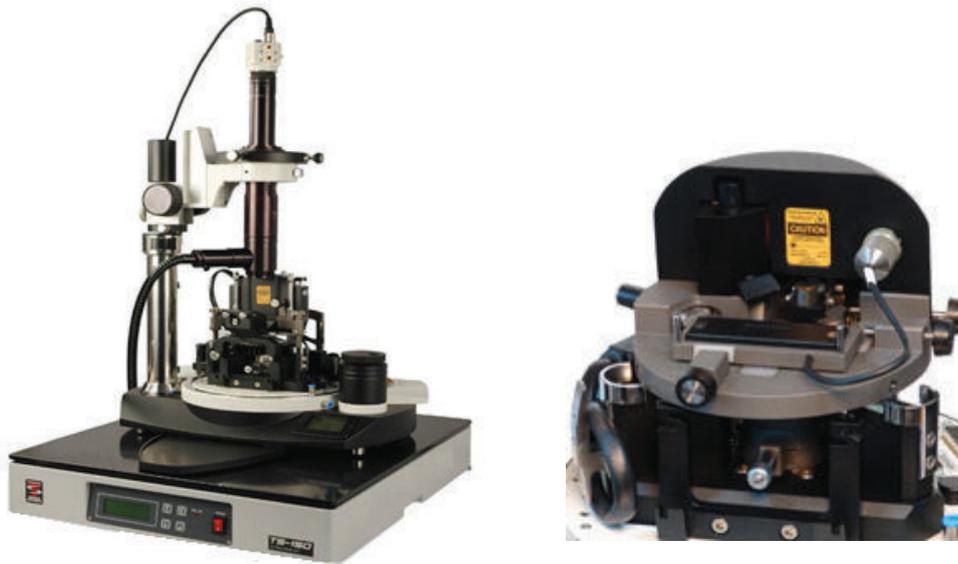
Experimentální stanovení síly nutné k odtržení hrotu AFM od studovaného povrchu (tzv. pull-off síly) je klíčovým krokem při určování sil působících mezi hrotem

a vzorkem. Po přiblížení hrotu k povrchu začínají působit různé typy sil. Významnou roli mezi těmito silami, v případě vzniku vodního menisku, hraje kapilární síla. Některé vědecké studie kapilární sílu označují za dominantní složku pull-off síly [19].

6.1 Mikroskop Ntegra Prima NT-MDT

Všechna měření v rámci této diplomové práce byla provedena na mikroskopu Ntegra PRIMA, který byl vyvinut a vyroben společností NT-MDT, viz obrázek 19. Celá sestava AFM se skládá ze snímací hlavy, posuvného stolku, piezomanipulátoru, antivibračního stolku a elektronické jednotky. Toto uspořádání využívá optické detekce signálu, což znamená, že laserový svazek je definován polohou raménka. Dopadající laserový svazek se odráží od raménka do fotodetektoru, který zaznamenává polohu dopadu svazku v závislosti na prohnutí raménka. Posuvný stolek slouží k určení polohy hrotu vůči osám x , y . Rastrování a určení polohy v ose z je uskutečněno piezomanipulátorem, který je situován pod vzorkem. Celé experimentální uspořádání je posazeno na antivibrační jednotce, která se nachází na žulovém bloku.

Měření za dané hodnoty relativní vlhkosti byla uskutečněna opět na mikroskopu Ntegra Prima. Celá aparatura však byla doplněna o environmentální komoru. K této komoře byl napojen vývod ze skleněné nádoby s destilovanou vodou, kde byl pod tlakem vpouštěn N_2 . Pro zvyšování hodnoty vlhkosti uvnitř komory byl vháněn dusík do ohřívané vody v nádobě. Vznikající vodní páry byly následně odváděny do komory. Tlak, pod kterým byl dusík do nádoby vháněn a do jisté míry i rychlost růstu vlhkosti v komoře byl regulován redukčním ventilem. Naopak pro snížení hodnoty vlhkosti v komoře byl vpouštěn do komory jen samotný dusík. Změna relativní vlhkosti byla snímána detektorem relativní vlhkosti a teploty, jehož čidlo bylo umístěno ve vrchní části komory. Detektor byl připojen k počítači a ovládán programem Datalogger, z něhož byla získávána data o časové změně relativní vlhkosti a teploty. Tato data byla následně přiřazena hodnotám pull-off sil měřených na povrchu vzorku, a tím byla dána do souvislosti změna pull-off síly v závislosti na relativní vlhkosti prostředí.



a)

b)

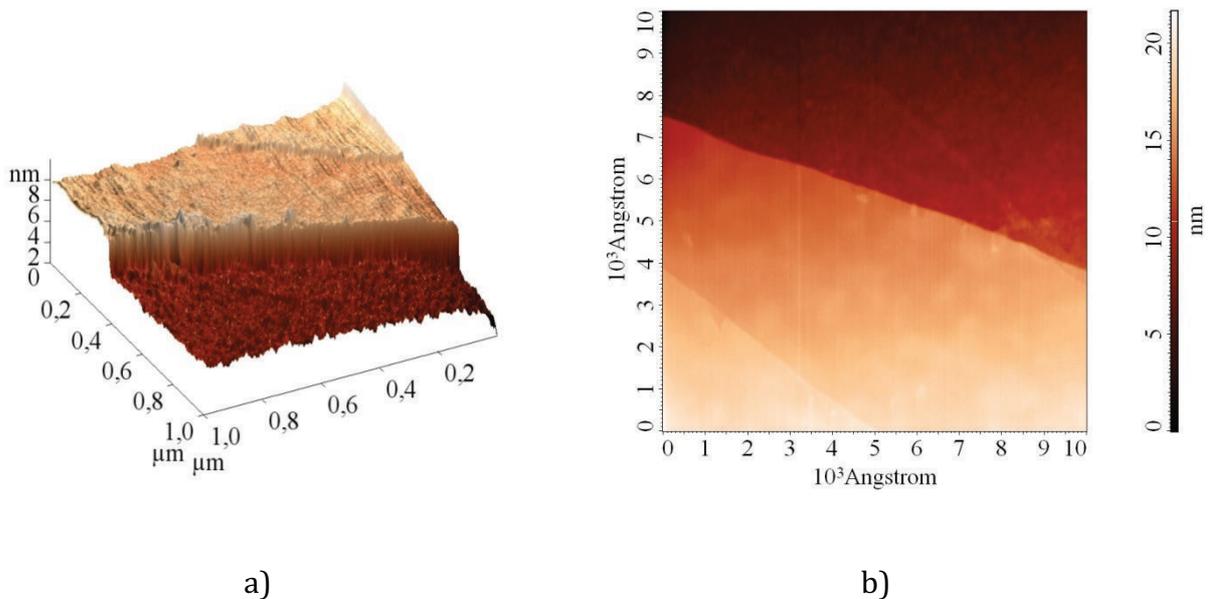
Obrázek 19: a) Mikroskop Ntegra PRIMA. b) Detail snímací hlavy [53].

6.2 Ovládací a vyhodnocovací software AFM – Nova 1443

Software k ovládání mikroskopu AFM byl vyvinut ve firmě NT-MDT a dodán spolu s mikroskopem. Jednou z funkcí, kterými programové vybavení AFM disponuje, je měření pull-off sil na studovaném povrchu. Nejprve je nutné získat optimální obrázek topografie povrchu o odpovídajícím rozlišení. Nastavením parametrů jako je přitlačná a oddalovací síla lze ustanovit s jakou silou se hrot zaboří do povrchu vzorku a jak dlouho zde setrvá, než se začne oddalovat. Díky silám působícím mezi hrotem a vzorkem v průběhu tohoto cyklu a na základě zadaných vstupních parametrů, lze proměřit místa, resp. oblasti, a získat tak přibližnou představu o silovém působení ve vyšetřovaných místech. Výsledky lze prezentovat jako určitý druh mapy, která přehledněji vypovídá o velikosti sil v daných místech. K lepší aproximaci této mapy lze dospět i volbou počtu bodů, v kolika se bude proměření silové křivky, resp. měření pull-off síly, provádět. Dalšími volitelnými parametry je doba trvání proměření jedné křivky v bodě, dále počet bodů v křivce nebo i počet křivek v bodě. Měření prováděná ve smyslu určení experimentální pull-off síly byla prováděna na obrázcích s rozlišením $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Silová mapa povrchu byla proměřena v 15×15 bodech, počet bodů v jedné křivce byl nastaven na jeden tisíc a doba pro vykreslení jedné křivky byla měněna v rozmezí 1 až 4 sekundy. To znamená, že naměření jednoho bodu v silové křivce trvá 0,1-0,4 ms. Velikost přitlačné síly byla zadávána v rozmezí 1-16 nN.

6.3 Vzorky

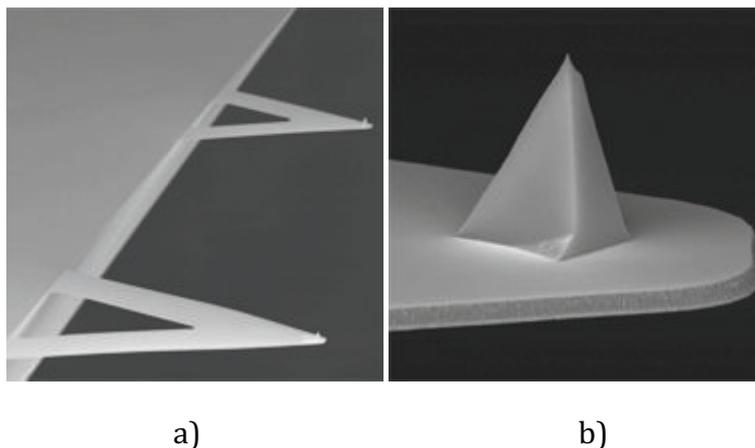
Silová spektroskopie byla prováděna na grafenové/grafitové vrstvě exfoliované na křemíkový substrát (100) typu N, dopovaný fosforem, na jehož povrchu byla vrstva termického SiO₂ o tloušťce 290 nm. Vzorek byl čištěn v acetonu, isopropylalkoholu a nakonec v destilované vodě. Tloušťka grafitové vrstvy se pohybovala v rozmezí 1-10 nm. Pro představu je snímek jedné vybrané oblasti s grafitovou vrstvou zobrazen na obrázku 20.



Obrázek 20: a) 3D snímek topografie grafitové vrstvy na křemíkovém substrátu. b) Odpovídající topografie na 2D snímku vybrané oblasti pro měření pull-off sil o velikosti $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ naměřené na mikroskopu AFM. Grafitová vrstva se nachází ve spodní části a její tloušťka odpovídá zhruba 3 nm.

6.4 Raménko AFM

Raménka SNL-10 jsou vybavena křemíkovým hrotem s trojúhelníkovou geometrií, viz obrázek 21. Samotné raménko je vyrobeno z nitridu křemíku. Rezonanční frekvence udávaná výrobcem je v rozmezí 50–80 kHz a konstanta tuhosti je v rozsahu 0,175–0,7 N/m. Poloměr neopotřebovaného hrotu je podle výrobce v rozmezí 2–12 nm. Délka raménka je 120 μm a šířka 25 μm . Výška hrotu je stanovena v rozsahu 2,5–8,0 μm . Všechny udané parametry jsou stanoveny přímo od výrobce Bruker AFM Probes [54].



Obrázek 21: a) Raménka SNL-10 mají trojúhelníkový tvar. b) Detail hrotu raménka [54].

6.5 Experimentální stanovení síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu grafitové/grafenové vrstvy a substrátu SiO₂:

Vzhledem k nejednoznačnosti experimentálních výsledků [18, 20] týkající se měření pull-off síly pro vzrůst i pokles RV bylo cílem prostudovat danou problematiku a prakticky ověřit dosud zveřejněné výsledky. Jedním z úkolů experimentální části v rámci této diplomové práce bylo proměření silové spektroskopie na povrchu grafitové nebo grafenové vrstvy a okolního substrátu SiO₂. Počátečním krokem bylo nalezení vhodné grafitové vrstvy s odpovídající tloušťkou nejlépe menší než 5 nm pomocí mikroskopu AFM. Identifikace vrstvy byla prováděna rastrováním napříč vrstvou a tloušťka byla následně určena ve vyhodnocovacím programu AFM. Tím byla zároveň získána topografie místa, na kterém bylo následně provedeno měření síly nutné k odtržení hrotu od povrchu vzorku při daných relativních vlhkostech. Každé jedno měření tak zahrnovalo zároveň proměření silové spektroskopie na grafitové vrstvě a křemíkovém substrátu při stejných podmínkách. Měření pull-off sil na obou površích souběžně bylo provedeno z důvodu srovnatelnosti naměřených závislostí.

a) při různých hodnotách relativní vlhkosti prostředí

Při měření síly nutné k odtržení hrotu od studovaného povrchu při různých hodnotách relativní vlhkosti (RV) se mikroskop AFM nacházel uvnitř environmentální komory, kde bylo možné regulovat hodnotu relativní vlhkosti. Pokud nedošlo ke sloupnutí nebo k poškození grafitové vrstvy, byla obvykle každá vrstva využita k proměření pull-off sil pro stoupající relativní vlhkost a následně i pro pokles. Pro každý cyklus (vzrůst i pokles RV) byla použita jiná grafitová vrstva. Celkem byly pull-off síly proměřeny při relativních vlhkostech 5, 10, 30, 60, 80 a 90 %. Nejprve se nechala daná relativní vlhkost v environmentální komoře ustálit přibližně 15 minut. Poté byla znovu mikroskopem AFM změřena topografie vybraného místa, na němž byla provedena silová spektroskopie. Před a po každém měření silové spektroskopie byla zaznamenána konstanta tuhosti raménka, která byla určena vlastní kalibrační metodou mikroskopu na

bázi Saderovy metody [8]. Tímto způsobem byly proměřeny všechny hodnoty relativní vlhkosti. Pro každou hodnotu byla tolerována odchylka $\pm 2\%$, kvůli omezení manipulace s regulačním ventilem během měření, a tím možnému ovlivnění změřené hodnoty pull-off síly. Mezi jednotlivými měřeními byl mikroskop AFM přibližně 5-10 minut vně environmentální komory kvůli obnovení počátečních podmínek před každým měřením další vlhkosti. Doba proměření pull-off sil na celé vybrané oblasti se lišila v závislosti na zesílení zpětnovazební smyčky. Toto zesílení se mohlo měnit z důvodu optimálního nastavení parametrů mikroskopu pro měření. Vždy však celé proměření pull-off sil pro jednu relativní vlhkost trvalo více než 30 minut, během kterých byla udržována konstantní hodnota relativní vlhkosti.

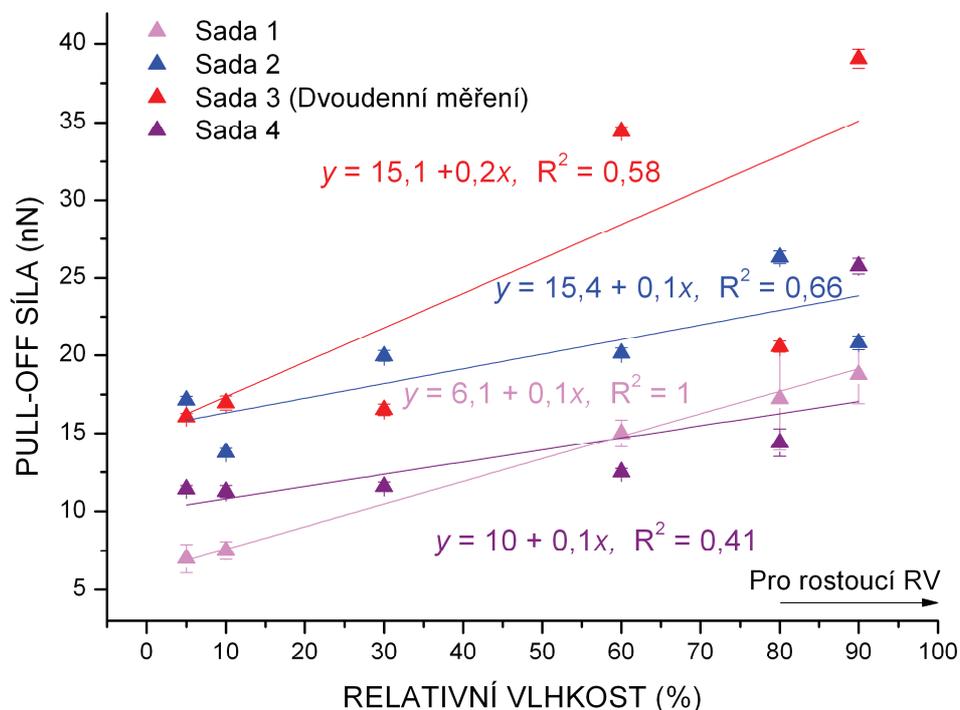
Stanovení výsledných průměrných pull-off sil pro grafitovou vrstvu a pro křemíkový substrát bylo provedeno za pomoci jednoduchého programu pro každou naměřenou sadu. Do celkového výpočtu průměrné síly pro oba materiály nebyla zahrnuta krajní oblast grafitové vrstvy z důvodu nejednoznačné interpretace změn pull-off síly v této oblasti. Stejně tak jakékoliv náhlé výkyvy pull-off síly nebyly do výpočtu zahrnuty. Snahou bylo počítat průměrnou pull-off sílu na obou povrchích ze stejné oblasti pro každou hodnotu relativní vlhkosti. Všechny hodnoty průměrné pull-off síly v závislosti na relativní vlhkosti pro substrát i pro grafitovou vrstvu byly vyneseny do grafů kvůli určení trendu, viz obrázky 22-25. Dále byla naměřená data proložena přímkou. Hodnota směrnice této přímky ilustruje sklon růstu popř. poklesu jednotlivých závislostí.

Na grafenové/grafitové vrstvě

Grafen nebo grafit je považován za hydrofobní látku [55]. To znamená, že na jejím povrchu méně ulpívá voda a tedy pull-off síla naměřená na tomto povrchu by měla být nezávislá na změně RV, jak bylo pozorováno u hydrofobních povrchů v [18, 20]. Z výsledků měření kontaktního úhlu v kapitole 5.2 pro grafenovou vrstvu exfoliovanou na lepicí pásku, byla stanovena hodnota kontaktního úhlu vodní kapky na $(83 \pm 9)^\circ$. Poměrně hodně velký rozptyl je přisuzován drsnosti a nerovnostem čerstvě odloupené grafenové vrstvy. Nicméně při proměřování závislostí pull-off sil vzhledem k měnící se RV pro grafitovou vrstvu byla pokaždé určitá závislost pozorována, což odporuje tvrzení o absolutní hydrofobnosti grafenu. Na obrázku 22 je zobrazen vývoj pull-off síly na grafitové vrstvě v závislosti na rostoucí relativní vlhkosti.

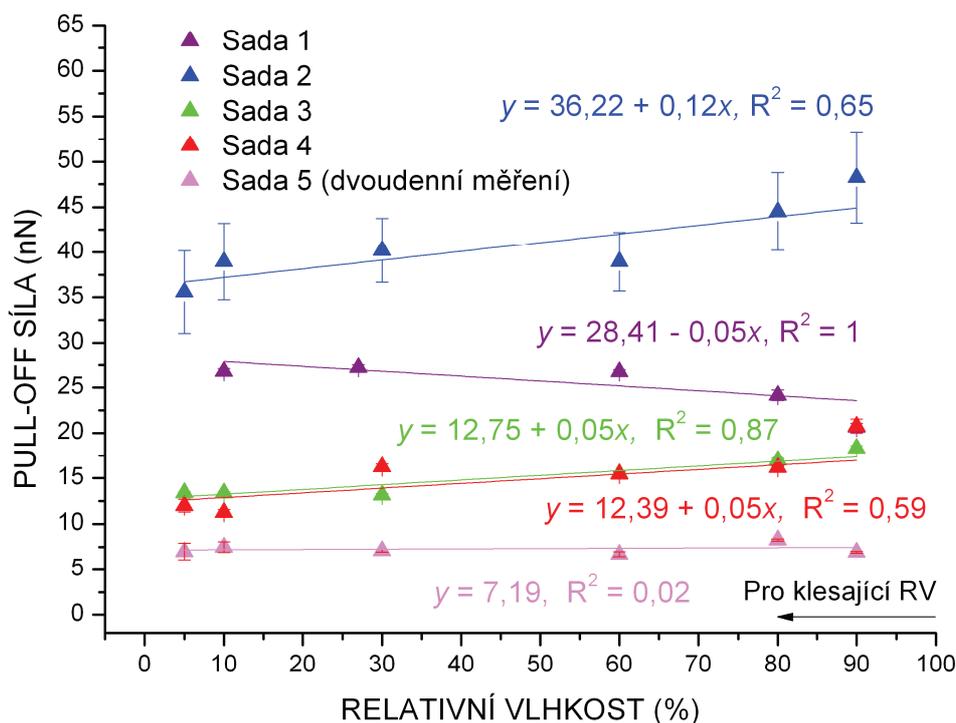
Pro všechna měření na obrázku 22 byly použity vždy nové neopotřebované hroty. Pro všechny sady s výjimkou sady 1 byla aplikována menší přitlačná síla během měření silové spektroskopie a to 1 nN a hrot byl přidržován v každém bodě po dobu 5 s. Doba pro vykreslení silové křivky na 4 s. Pouze sada 1 byla naměřena s přitlačnou silou ≈ 8 nN a doba setrvání hrotu v jednom bodě se blížila k nule. Doba pro vykreslení silové křivky byla při měření sady 1 stanovena na 1 sekundu. Sada 3 byla měřena v průběhu dvou dnů a to tak, že nejprve byly změřeny hodnoty pull-off síly pro hodnoty 5-60 % RV a následujícího dne doměřeny hodnoty pull-off síly pro zbývající 80% a 90% RV. Vzorek

byl ponechán přibližně 12 hodin při pokojové teplotě a při RV asi 40 % vně environmentální komory.



Obrázek 22: Čtyři sady, ve kterých byla zjištěna závislost hodnoty pull-off síly na rostoucí hodnotě RV pro grafitovou vrstvu.

Na obrázku 23 je zobrazena opačná situace. Zde byly v pěti sadách proměřeny hodnoty pull-off síly pro klesající hodnotu relativní vlhkosti. Pro proměření silové spektroskopie v sadách 1 a 4 byly použity nové hroty. Pro měření pull-off sil v sadách 2, 3 a 5 byl použit opotřebovaný hrot, kterým už byla proměřena jednou jedna sada. Pro všechny sady s výjimkou sad 3 a 4 byla aplikována opět větší přitlačná síla během měření silové spektroskopie a to v rozmezí 6-16 nN. V sadách 3 a 4 byla nastavena velikost přitlačné síly 1 nN a zároveň pouze v těchto dvou sadách byla prodloužena doba setrvání hrotu v jednom bodě na 5 s a doba pro vykreslení silové křivky na 4 s. V ostatních sadách se doba setrvání hrotu v jednom bodě blížila k nule a doba pro vykreslení silové křivky byla 1 s. Také zde bylo provedeno v 5. sadě dvoudenní měření a to tak, že první den byly proměřeny pull-off síly pro hodnoty 90-30 % RV a následující den doměřeny pull-off síly pro 10 % a 5 % RV. Vzorek byl ponechán přibližně 15 hodin při pokojové teplotě a při RV asi 45 % vně environmentální komory.



Obrázek 23: Pět sad, ve kterých byla zjištěna závislost hodnoty pull-off síly na klesající hodnotě RV na grafitové vrstvě.

Ze zobrazených tendencí na obrázku 22 je zřejmé, že existuje malá závislost pull-off sil na grafitové vrstvě s rostoucí relativní vlhkostí. Rozdílnost v hodnotách, pro každou hodnotu relativní vlhkosti mezi jednotlivými sadami, je dán pravděpodobně různým ztupením hrotu AFM, protože podle [56 str. 1259] je velikost pull-off síly ovlivněna poloměrem křivosti hrotu AFM. Ačkoliv pro každou sadu naměřenou při růstu RV byl použit hrot nový, nebyla provedena kontrola hrotů pomocí elektronové mikroskopie, která by ověřila výrobcem garantovanou velikost poloměru hrotu. Z toho důvodu lze počítat s odchylkami poloměru v rozmezí 2-12 nm. Rostoucí trend pull-off síly lze tak do jisté míry přičítat postupnému zvětšování poloměru křivosti hrotu. Avšak rostoucí hodnoty pull-off sil na grafitové vrstvě pro rostoucí RV nejspíš není důsledek pouhého zaoblení hrotu, ale i určitého vlivu relativní vlhkosti. Pokud by totiž všechny závislosti měly být jen důsledkem postupného tupení hrotu, pak by měly být směrnice regresních přímk pro pokles RV (obrázek 23) stejně velké, avšak záporné hodnoty, jako pro růst RV. Tento trend však pozorován nebyl. Z toho je patrné, že navzdory značně hydrofobní povaze grafenu, která by měla zabraňovat tvorbě vodního menisku a existenci sil závislých na relativní vlhkosti, lze v experimentech pozorovat změny pull-off sil, které nelze přisoudit tupení hrotu, ale právě změně relativní vlhkosti. Dále se jeví zajímavý velký pokles pull-off síly v sadě 3 pro 80 % RV (obrázek 22), která však byla naměřena až následující den. Nabízí se vysvětlení, že dlouhá doba ustálení rovnovážného stavu na povrchu vzorku vně environmentální komory, a tedy vypaření zkondenzované vodní páry z povrchu před dalším měřením, silně ovlivnilo velikost pull-

off síly. To znamená menší množství adsorbované vody na povrchu a tím pokles hodnoty pull-off síly. Proměření pull-off síly při jednotlivých hodnotách RV po větších časových úsecích by možná mohlo spolehlivěji vysvětlit vliv množství adsorbované vody na povrchu vzorku.

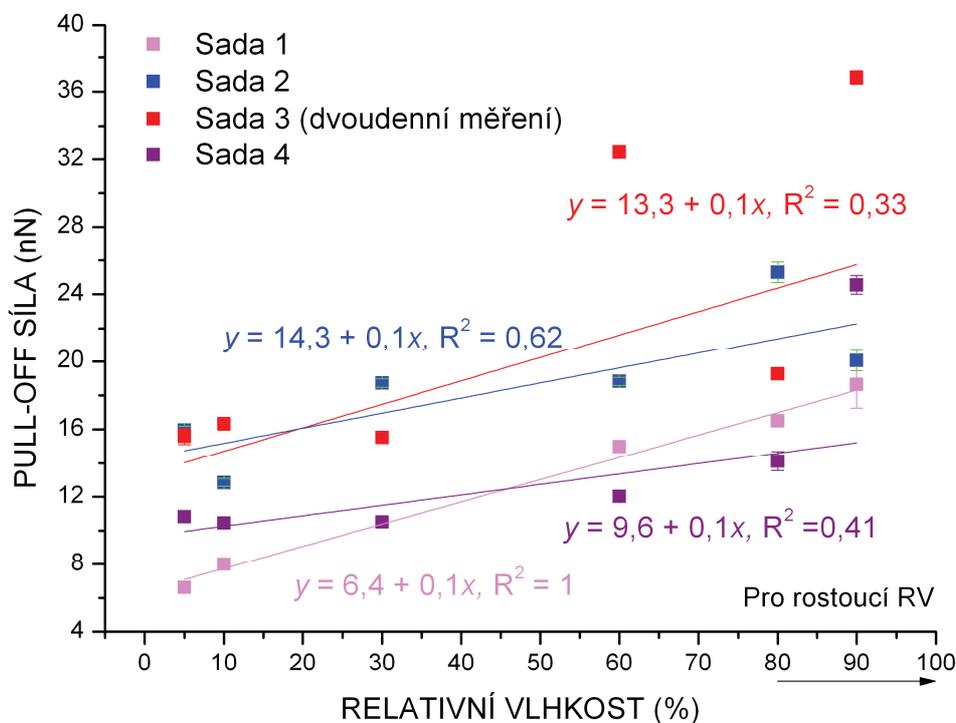
Zatímco z naměřených závislostí pro grafitovou vrstvu při růstu RV je patrná společná souběžná tendence všech naměřených sad, v případě poklesu RV již nebylo možné určit souhlasný trend. Objevují se zde jak tendence rostoucí, přibližně konstantní ale i jedna klesající. Za předpokladu, že výsledky uváděné v [56], které dokazují, že se růstem poloměru hrotu roste i výsledná adhezní síla, lze z obrázku 23 usoudit, že s vysokou pravděpodobností k tupení hrotu pro všechny sady s výjimkou sady 1 během měření nedošlo, anebo byl vliv změny RV větší. Na základě [56] má velký vliv na výslednou pull-off sílu poloměr použitého hrotu. Nicméně i zde nebyl před žádným měřením nové sady experimentálně ověřen poloměr hrotů. Avšak hodnoty pull-off sil v sadách 1 a 4, ve kterých byl použit hrot nový, ukazují, že počáteční poloměry jednotlivých hrotů byly různé. V ostatních sadách byly použity hroty, kterými byla už jedna sada změřena. Z toho důvodu byla opět očekávána rozdílnost pull-off sil pro jednotlivé hodnoty RV v těchto sadách. Dále je z obrázku 23 viditelná podobnost sady 3 a 4. Obě sady vykazují podobné chování (v bodě pro 60% RV téměř identické), ačkoliv pro sadu 3 byl použit jednou opotřebovaný hrot a pro sadu 4 byl použit hrot nový. Tato podobnost je možná ovlivněna nastavením stejné přítláčné síly 1 nN a prodloužením doby setrvání hrotu v jednom bodě na 5 s pro obě sady. Dále bylo pozorováno, že v případě dvoudenního měření sady 5 není patrné žádné vychýlení z trendu, jako tomu bylo u sady 3 (obrázek 22), a celý průběh je téměř konstantní. Vliv odstavení vzorku vně environmentální komory na přibližně 15 hodin při měření za nízkých RV pro pokles RV nejspíše nemá stejný efekt, protože RV v čistých prostorech se pohybovala okolo 35-40 %. Na závěr je třeba zvážit, zda výsledné hodnoty pull-off sil na obrázku 23 lze vůbec považovat za závislé na RV, protože vzhledem k velmi malým sklonům regresních přímk s výjimkou sady 2 se zde spíše jeví pull-off síla nezávislá na RV při poklesu RV.

Ze závislostí zde naměřených vyvstala otázka, proč na údajně hydrofobní grafenové vrstvě dochází k závislostem pull-off sil vzhledem k měnící se RV. Vzhledem k žádné zveřejněné studii zaměřené na stanovení velikosti síly nutné k odtržení hrotu od grafenové/grafitové vrstvy nelze tyto výsledky porovnat ani doplnit o další poznatky z jiných zdrojů.

Na křemíkovém substrátu

Jak již bylo zmíněno výše, veškeré podmínky, za kterých byly proměřeny pull-off síly pro růst i pokles RV jsou shodné pro měření pull-off sil na křemíkovém substrátu. Z toho důvodu je možné se přímo zaměřit na odlišnost trendů na křemíkovém substrátu. Z výsledků měření kontaktního úhlu v kapitole 5.2 pro termický oxid křemíku byla stanovena hodnota kontaktního úhlu vodní kapky na tomto materiálu při prvním měření na $(55\pm 1)^\circ$ a při druhém měření na $(53\pm 0)^\circ$. Z toho důvodu jej lze považovat za hydrofilní materiál, na kterém by měla existovat silnější závislost pull-off sil na RV, než

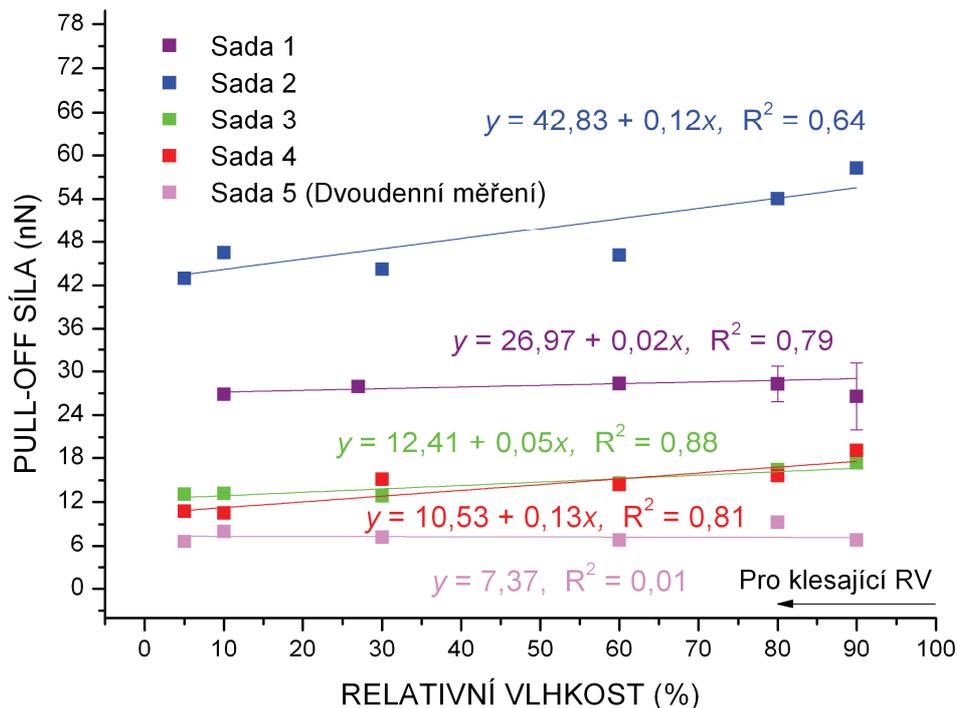
pro hydrofobní grafen. Avšak trend pull-off sil naměřených na křemíkovém substrátu pro rostoucí hodnoty RV vykazoval podobné chování (vyjádřeno směrnicí regresní přímky) jako trend pull-off sil na grafitové vrstvě při růstu RV, viz obrázek 24.



Obrázek 24: Čtyři sady, ve kterých byla zjištěna závislost hodnoty pull-off síly na rostoucí hodnotě RV pro křemíkový substrát.

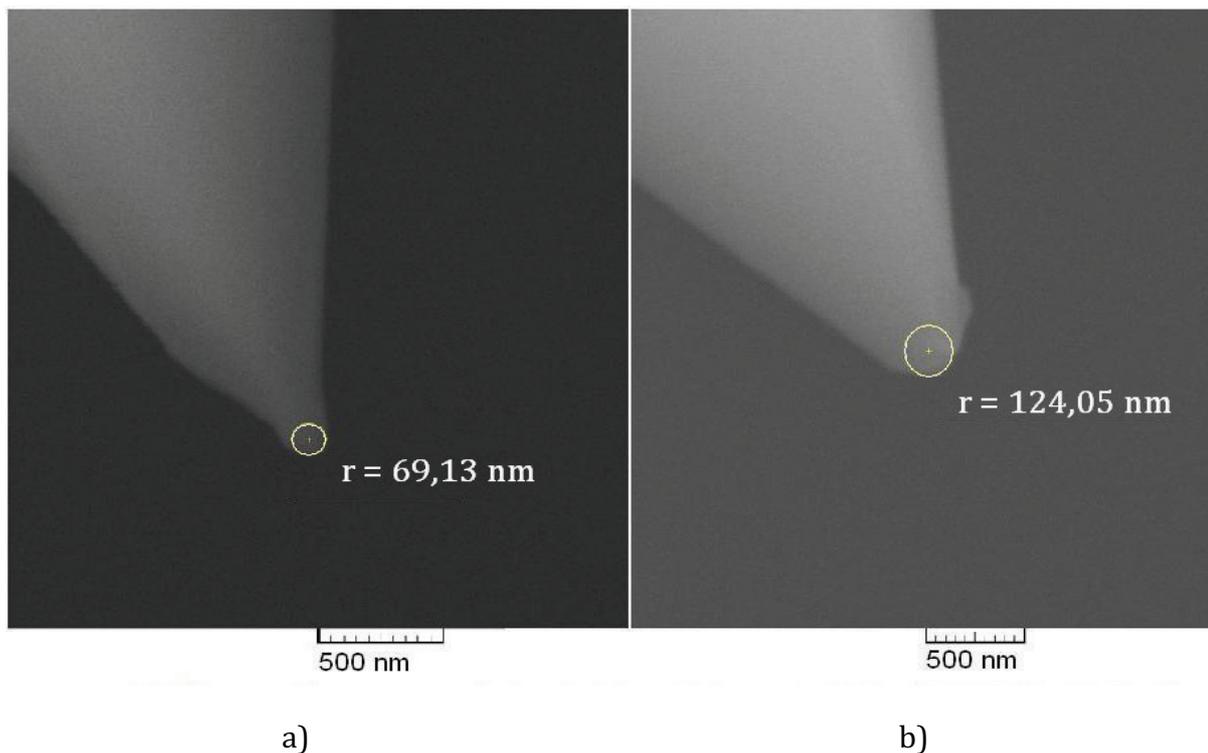
Na obrázku 24 jsou zobrazeny čtyři sady, ve kterých byla měřena závislost pull-off sil pro růst RV na křemíkovém substrátu. Jak je z obrázku zřejmé, byl pozorován růst hodnoty pull-off sil s rostoucí hodnotou RV. Více méně lze tvrdit, že trend na křemíkovém vzorku koresponduje s tendencemi pull-off sil na grafitové vrstvě. Mírně se liší pouze sklon směrnice sady 3, která má menší sklon než směrnice sady 3 u grafitové vrstvy na obrázku 22. To znamená, že byla pozorována slabá rostoucí závislost pull-off sil s rostoucí RV i na křemíkovém substrátu.

Na obrázku 25 jsou zobrazeny hodnoty pull-off sil pro křemíkový substrát naměřené při poklesu RV. Zde spolu opět trendy pull-off sil na grafitové vrstvě (viz obrázek 23) a křemíkovém substrátu pro pokles RV korespondují. Jedinou změnou oproti grafitové vrstvě je sklon směrnice, kterou je sada 1 proložena. Klesající tendence sady 1 na obrázku 23 se změnila na tendenci rostoucí. Přesto však tendence ostatních sad (s výjimkou sady 1) vykazují pouze minimální odchylky. Interpretace výsledků je obdobná se závěry učiněnými pro pull-off síly na obrázku 23. Sady 1, 3 a 5 vykazují téměř nezávislé chování vůči poklesu RV, což je patrné z minimální hodnoty sklonu regresních přímek. Z toho důvodu nebyla určena závislost pull-off sil pro pokles RV na křemíkovém substrátu.



Obrázek 25: Pět sad, ve kterých byla zjištěna závislost hodnoty pull-off síly na klesající hodnotě RV pro křemíkový substrát.

Výsledky získané pro křemíkový substrát, ve kterých byla pozorována rostoucí závislost pull-off sil při rostoucí RV (obrázek 24) souhlasí s výsledky Jonese *et al.* v [20] pro křemíkový hydrofilní povrch měřený hrotem s větším poloměrem křivosti $\approx 20 \mu\text{m}$, viz podkapitola 1.7. Nicméně, jak již bylo zmíněno, při proměřování sad 1-4 na obrázcích 22 a 24 byl vždy pro každou sadu použit hrot nový. Navíc, hodnota poloměru $20 \mu\text{m}$ je jen ztěžka dosažitelná obvyčejným rastrováním po povrchu vzorku nebo měřením silové spektroskopie, což bylo potvrzeno zobrazením dvou použitých hrotů rastrovací elektronovou mikroskopií, viz obrázek 26. Zobrazené hroty byly vždy použity pro proměření pull-off sil jednoho cyklu. V obou případech byly hroty výrazně zaobleny proti uváděným polůměrům křivosti hrotu od výrobce (1-12 nm). Zdá se, že metoda zobrazování elektronovým svazkem by mohla být významným pomocníkem při určování polůměrů hrotů po nebo mezi jednotlivými měřeními pull-off sil. Avšak snímání hrotu rastrovací elektronovou mikroskopií po provedené silové spektroskopii pro každou jednu hodnotu RV kvůli přesnému určení poloměru křivosti hrotu není moc vhodné. Během zobrazování může docházet k nanášení uhlíkových sloučenin na snímání hrot. Takto ovlivněný hrot by vnesl už do tak poměrně komplikovaného měření další vliv. Z toho důvodu nebyly hroty během proměřování jednotlivých sad zobrazovány pomocí SEM.



Obrázek 26: Snímky dvou hrotů použitých při proměření pull-off sil v závislosti na změně RV získané pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. a) Křemíkový hrot použitý během proměrování silové spektroskopie při rostoucí hodnotě RV. b) Křemíkový hrot použitý během proměrování sady při klesající hodnotě RV. Oba snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 30 keV.

Naměřené tendence pull-off sil na křemíkovém substrátu pro růst i pokles vykazují znatelně odlišné chování (obrázek 24, 25). Nicméně výsledky uváděné v [20] pro poloměry křivosti hrotu menší než $20 \mu\text{m}$ vykazují jednotnou závislost s polohou maxima pull-off sil v rozsahu 60 – 80 % RV pro růst i pokles RV. Obdobný trend byl pozorován i v [18] pro nativní vrstvu oxidu na křemíkovém vzorku. Této skutečnosti odpovídá pouze sada 2 naměřená při růstu RV na obrázku 24. Zde je při 90% hodnotě RV patrný pokles. Nebo s přihlédnutím na velký rozptyl hodnot sada 1 naměřená při poklesu RV na obrázku 25. Zde by se pravděpodobně maximum nacházelo v rozmezí 30-60 % RV. Nicméně i sám autor v [18] z důvodu vyšší adsorpce vody při zvyšování hodnoty RV očekával paralelní nárůst pull-off sil s množstvím adsorbované vody na povrchu. To znamená, že závislosti a tendence získané z měření v rámci této diplomové práce odpovídají do předpovězených modelů.

Nápadně podobné trendy pull-off sil v závislosti na měnící se RV, které byly zjištěny jak na grafitové vrstvě tak na křemíkovém substrátu, vyvolávají otázku ohledně míry hydrofobnosti grafenu. Teoretické studie v [55] zabývající se stanovením hydrofobnosti, resp. hydrofilnosti grafenu, na základě teorie elektronové hustoty uvádějí, že grafitová vrstva vykazuje hydrofobní chování. Z toho důvodu je další část zaměřena na rozdílnost v hodnotách pull-off sil pro jednotlivé hodnoty RV na grafitové vrstvě

a křemíkovém substrátu. Principiálně by metoda silové spektroskopie měla být schopna rozlišit povrchy s rozličnými mírami hydrofilnosti díky odlišným hodnotám síly nutné k odtržení hrotu od obou povrchů, anebo přímo rozpoznat hydrofilní a hydrofobní povrchy.

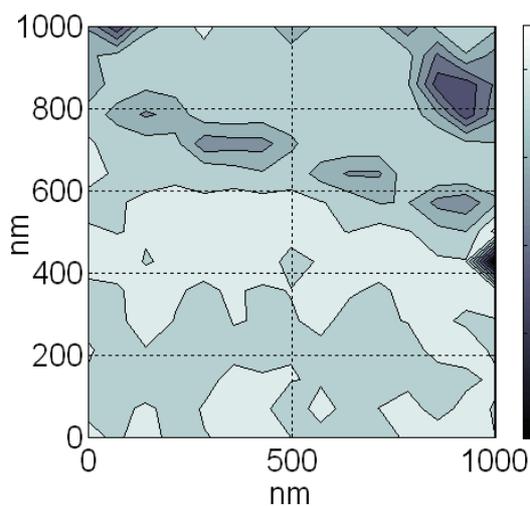
Určení míry hydrofobnosti grafenu

Na základě výsledků v [56], kde byl experimentálně stanoven vliv naneseného hydrofobního filmu na studovaném vzorku na velikost pull-off sil, lze očekávat, že na hydrofobních površích by měla být pull-off síla menší v porovnání s hydrofilními povrchy. To je dáno představou o menší adsorpci molekul vody na hydrofobním povrchu, a tím menší vzniklou kapilární silou v vytvořeném menisku mezi hrotem a povrchem. Kapilární síla by měla být pravděpodobně největším příspěvkem pull-off síly [19], z toho důvodu je očekáváno, že hodnoty pull-off sil změřené na grafenové vrstvě budou menší než hodnoty pull-off sil získané na křemíkovém substrátu.

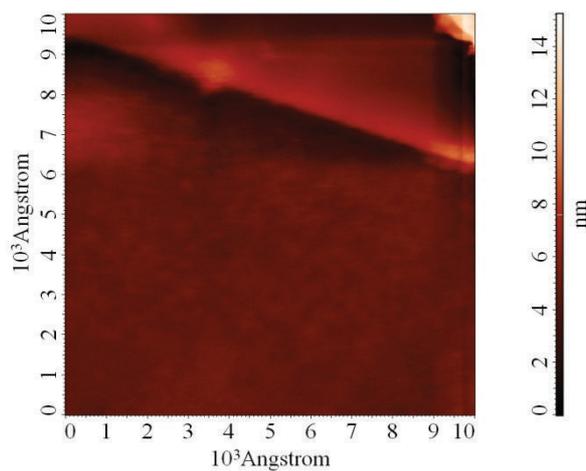
Z výsledků měření kontaktního úhlu v kapitole 5.2 pro grafenovou vrstvu exfoliovanou na lepicí pásku, byla stanovena hodnota kontaktního úhlu vodní kapky na $(83\pm 9)^\circ$. Hodnota kontaktního úhlu vodní kapky pro vrstvu termického SiO_2 na křemíkovém substrátu byla při prvním měření stanovena na $(55\pm 1)^\circ$ a při druhém měření na $(53\pm 1)^\circ$. Podle definice uvedené v kapitole 2.2 je za hydrofobní považován povrch, na němž kapka kapaliny svírá úhel větší než 90° . Naopak za hydrofilní jsou označovány takové materiály, na kterých kapka kapaliny svírá úhel menší než 90° . Na základě této definice a experimentálně určených hodnot pro grafenovou vrstvu i křemíkový substrát je zřejmé, že oba materiály by měly být hydrofilní. Nicméně křemíkový substrát více než grafenová vrstva. To znamená, že hodnoty pull-off sil na křemíkovém substrátu by měly být větší než na grafenové vrstvě.

Rozhodující parametr ovlivňující velikost kapilární síly (a také pull-off síly) se zdá být podle závěrů v [57] doba, kterou stráví hrot v místě jednoho měřeného bodu. Proto byly nejprve provedeny experimenty, v nichž se doba ulpění hrotu v jednom bodě blížila k nule. Hrot AFM byl tedy jen přiveden do kontaktu s povrchem a následně hned oddálen z místa styku. V dalších měřeních byla tato doba změněna na 5 s.

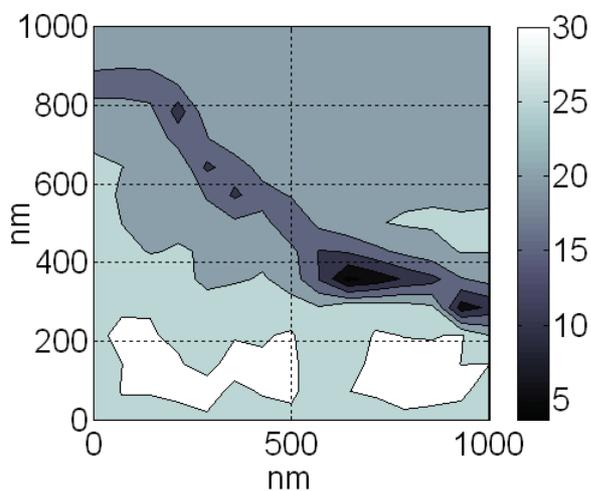
Na obrázku 27 a) je zobrazena silová mapa získaná z měření silové spektroskopie pro růst RV, konkrétně pro 10% RV. V tomto případě se průměrná hodnota pull-off síly pro křemíkový substrát rovnala $(8,0\pm 0,1)$ nN, zatímco pro grafitovou vrstvu byla stanovena na $(7,5\pm 0,6)$ nN. Na obrázku 27 c) je znázorněna situace, kdy byla silová mapa naměřena při klesající hodnotě RV, konkrétně pro 80% RV. Zde se průměrná pull-off síla stanovená na grafitové vrstvě rovnala $(24,2\pm 0,6)$ nN a průměrná pull-off síla pro křemíkový substrát vyšla $(28,3\pm 2,4)$ nN. V obou těchto případech, na obrázcích 27 a), c), nebyla stanovena žádná doba pro setrvání hrotu v měřeném bodě. Logicky dalším krokem bylo nastavení časové prodlevy v oddalování hrotu. Na obrázku 27 bylo provedeno měření silové spektroskopie za 60% RV. Průměrná hodnota pull-off síly na grafitové vrstvě činila $(20,2\pm 0,3)$ nN a na křemíkovém substrátu $(18,8\pm 0,2)$ nN.



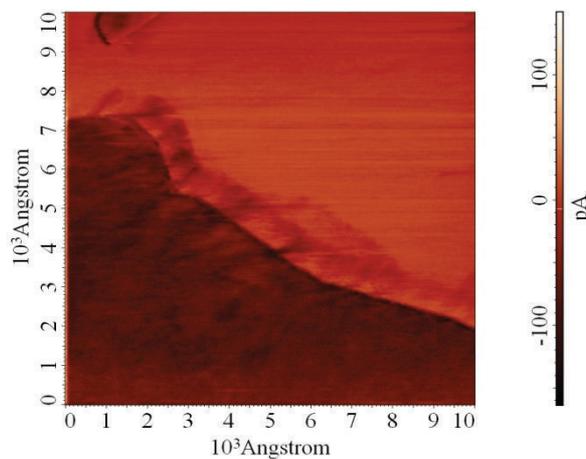
a)



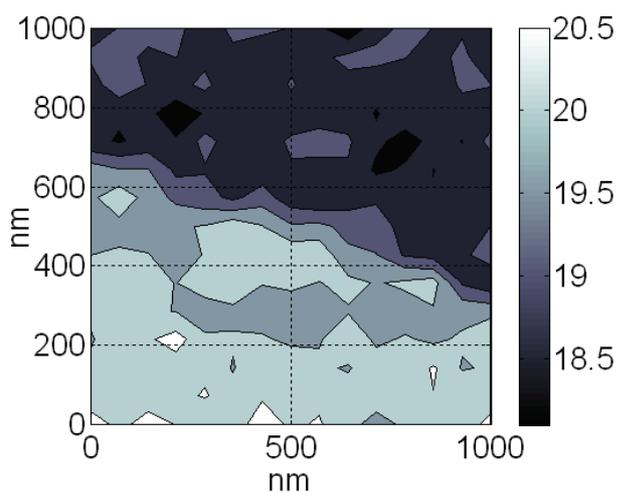
b)



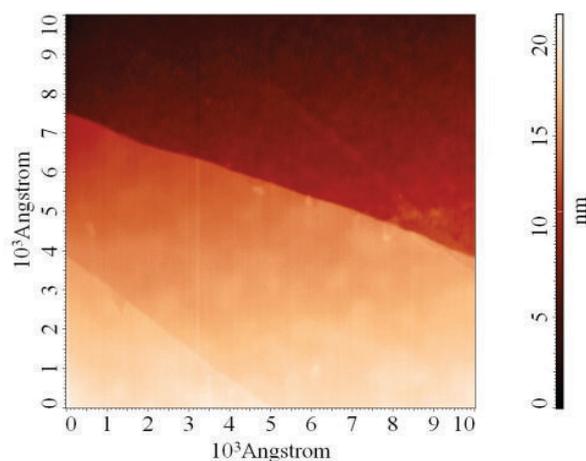
c)



d)



e)



f)

Obrázek 27: a) Silová mapa získaná silovou spektroskopií na AFM pro 10% RV. b) Odpovídající snímek topografie získaný pomocí AFM. Grafitová vrstva se nachází

nahoře a má tloušťku ≈ 6 nm. c) Silová mapa pro 80% RV. d) Odpovídající snímek grafitové vrstvy získané v modu laterálních sil na AFM. Opět je grafitová vrstva umístěna nahoře a má tloušťku ≈ 5 nm. e) Silová mapa pro 60% RV. f) Odpovídající snímek topografie. Zde se nachází grafitová vrstva ve spodní části obrázku a má tloušťku ≈ 3 nm.

Na obrázku 27 a) je patrný malý kontrast v silové mapě, protože hodnoty pull-off sil pro grafitovou vrstvu i křemíkový substrát byly zhruba totožné. To lze vysvětlit rychlým oddálením hrotu z proměřovaných bodů. Z toho důvodu nejspíše nedocházelo k dostatečné kondenzaci vody mezi hrotem AFM a povrchem vzorku. Tato skutečnost pravděpodobně způsobila, že na obou hydrofilních površích byla naměřena určitá závislost. Avšak z velikostí naměřených hodnot pull-off sil nebylo možné usuzovat o míře hydrofilnosti obou povrchů, protože byly obdobné. Naproti tomu na obrázku 27 c) je patrný zřetelnější kontrast pro oba povrchy, i když zde také patrně nedocházelo k postačující kondenzaci vody mezi hrotem a povrchem vzorku. Na obrázku 27 je zřetelný velký kontrast v hodnotách pull-off sil pro oba povrchy. Navíc, hodnoty pull-off sil na grafitové vrstvě byly větší, než pro křemíkový substrát. Nicméně podle tendence udávané v [58], která předkládá pokles hodnot pull-off sil v závislosti na růstu kontaktního úhlu studovaného vzorku, se jeví toto chování jako překvapivé. Obrázek 27 ilustruje rozdíl pull-off sil na obou površích pro 5 sad, protože nezávisle na sobě pro růst i pokles RV byly naměřeny větší pull-off síly na grafitové vrstvě než na křemíkovém substrátu. Pozoruhodné dále bylo, že pro další měření (celkem 5 sad, 3 sady pro rostoucí RV a 2 sady pro klesající RV) byl potvrzen stejný trend, tedy velikost pull-off sil na grafitové vrstvě převyšovala hodnoty pull-off sil naměřené na křemíkovém substrátu. Z toho je zřejmé, že doba, kterou hrot stráví v každém jednom bodě během proměřování silové spektroskopie hraje významnou roli v určování hydrofobnosti resp. hydrofilnosti studovaného povrchu.

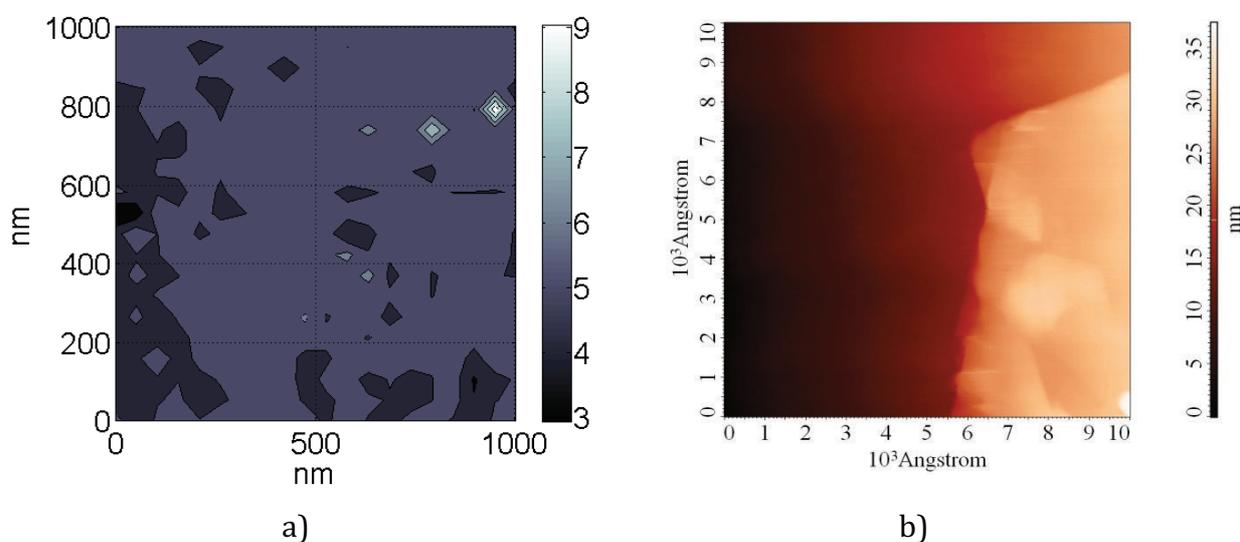
Na základě provedených experimentů při měření silových křivek na grafenové/grafitové vrstvě na termickém SiO_2 lze konstatovat, že bylo možné docílit kontrastu (odlišné hodnoty) v pull-off síle mezi grafenem/grafitem a SiO_2 , i když tento kontrast nebyl jednoznačný (v některých případech byla větší pull-off síla na grafitu než na SiO_2 , někdy naopak). Hlavním parametrem, který ovlivňoval odlišnost hodnot pull-off sil pro grafitovou vrstvu a křemíkový substrát, se jevila doba, kterou hrot strávil v každém jednom bodě během proměřování silové spektroskopie. V experimentech, v nichž se doba ulpění hrotu v jednom bodě blížila k nule, byly pro pokles i růst RV získány hodnoty pull-off sil pro grafitovou vrstvu i pro křemíkový substrát buď velmi podobné, nebo byly hodnoty pull-off sil pro křemíkový substrát větší. Všeobecně se obdobné hodnoty pull-off sil pro oba povrchy objevovaly při proměřování silové spektroskopie pro růst RV. Naopak při měření silové spektroskopie pro pokles RV byly hodnoty pull-off sil pro křemíkový substrát větší, ne však ve všech hodnotách RV. Výsledky experimentů, ve kterých byla doba strávení hrotu v jednom bodě stanovena na 5 s, vykazovaly odlišné chování. Zde byla pozorována větší hodnota pull-off sil na grafitové vrstvě jak při růstu RV, tak při poklesu RV. V současné době je adsorpce vody na grafenové vrstvě velmi studovanou oblastí. Molekuly vody na povrchu grafenu

způsobují změnu vodivosti grafenové vrstvy [38]. Jinými slovy, grafenová vrstva tedy v závislosti na množství adsorbované vody na svém povrchu mění svoji vodivost. Silová spektroskopie by tak mohla sloužit jako alternativní pomocník při ověřování množství vody zkondenzované na povrchu grafenové vrstvy.

b) Pro chemicky neošetřený/ošetřený substrát (z důvodu odstranění rezistu)

Výroba grafenových nanozařízení nezahrnuje jen mechanickou exfoliaci grafenové vrstvy na vhodný substrát. Aby mohlo být přivedeno ke grafenové vrstvě napětí, musí se k této vrstvě připojit vodivé kontakty. Nejprve však musí být chemicky ošetřen samotný substrát, aby bylo možné kontakty vytvořit. Tedy na celý vzorek je nanesen rezist. Tato vrstva rezistu umožňuje vytvoření kontaktů. Nicméně vrstva rezistu ovlivňuje hydrofilnost křemíkového substrátu (viz kapitola 5.2) a nejspíše i hydrofilnost/hydrofobnost grafenové vrstvy. Z toho důvodu bylo dalším úkolem porovnat hodnoty pull-off sil na grafenové vrstvě a křemíkovém substrátu po odstranění rezistu.

Vzorek byl připraven z křemíkového substrátu Si (100), typu N, dopovaném fosforem, rezistivita 0,4026-0,419 $\Omega\cdot\text{cm}$. Na povrchu se nacházela vrstva termického oxidu o tloušťce 290 nm. Na tuto vrstvu byl nanesen rezist PMMA A 495.

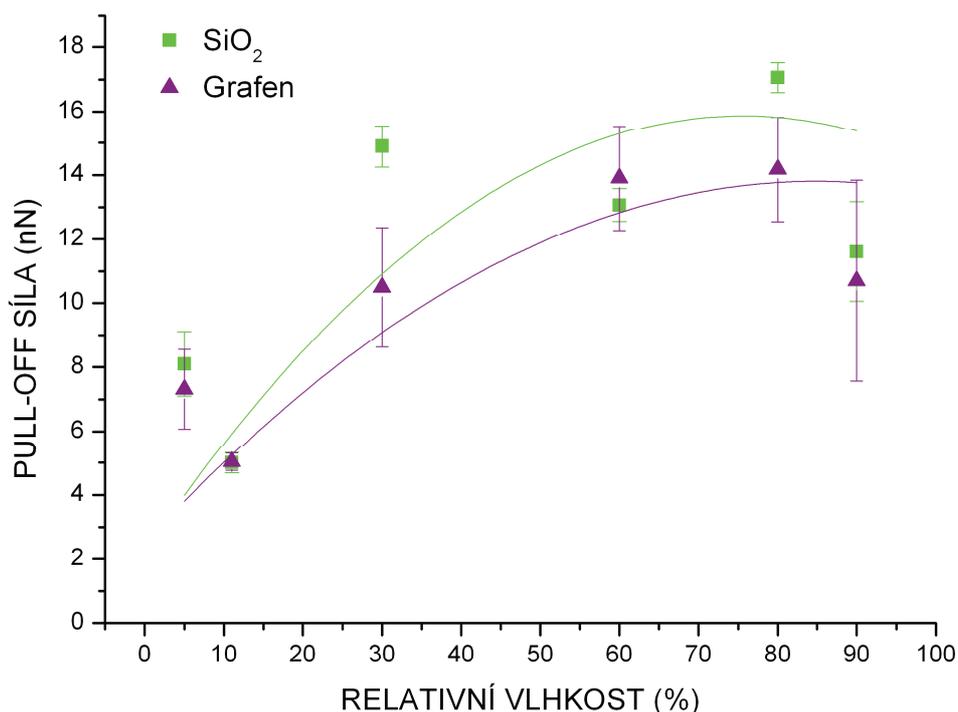


Obrázek 28: a) Silová mapa naměřená při 10% RV (obrázek 29). b) Odpovídající snímek topografie měřené grafenové vrstvy.

Po nanesení grafenové vrstvy a vytvoření kontaktů byl rezist chemicky odstraněn, a to tak, že byl vzorek čištěn 1 hodinu v chloroformu a 1 hodinu isopropylalkoholu. Následně byl vzorek opláchnut v destilované vodě a osušen dusíkem. Na takto nakontaktované grafenové vrstvě byla proměřována silová spektroskopie (obrázek 28) pro růst RV během dvou dnů. V tomto případě byla tloušťka grafenové vrstvy ≈ 6 nm, nebyla nastavena žádná doba pro strávení hrotu v jednom bodě

a byl použit již použitý hrot. Závislost pull-off sil na RV pro grafitovou vrstvu i křemíkový substrát je zobrazena na obrázku 29.

Pro naměřenou závislost pull-off sil při růstu RV nebyl stanoven jasný trend ani pro jeden z materiálů. Pro grafitovou vrstvu byla alespoň pozorována jistá rostoucí tendence pull-off sil v rozsahu 10-80 % RV. Naproti tomu pro závislost pull-off sil naměřených na křemíkovém substrátu nebyl nalezen žádný trend. Nejpravděpodobnějším vysvětlením se jeví určitá chemická modifikace obou povrchů při odstraňování rezistu.

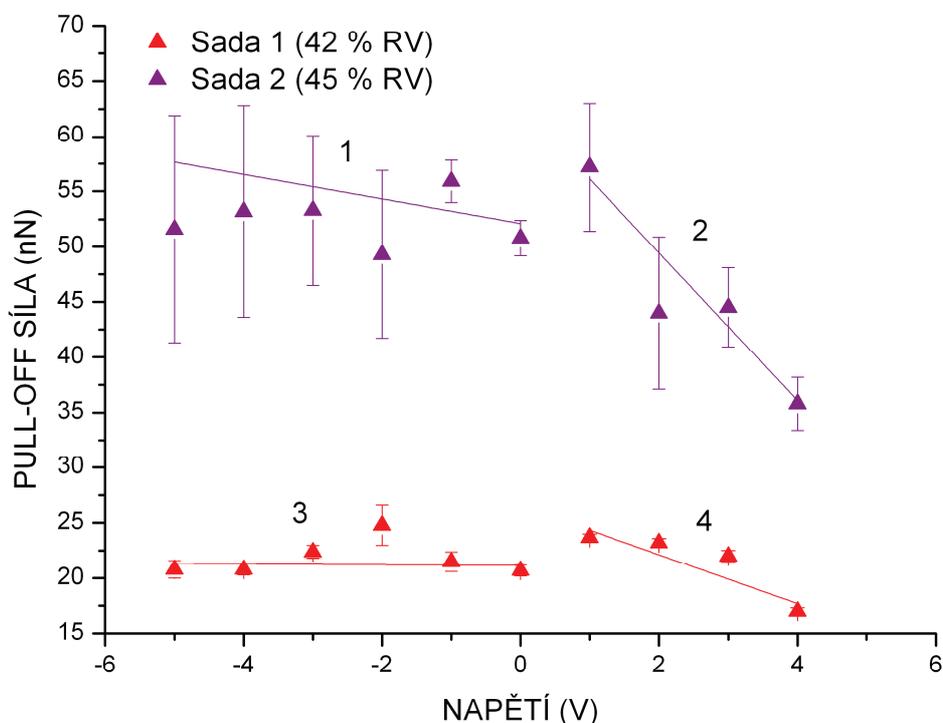


Obrázek 29: Hodnoty pull-off sil naměřených při růstu RV pro grafitovou vrstvu a křemíkový substrát po chemickém odstranění rezistu.

V kapitole 5.2 byla stanovena hodnota kontaktního úhlu pro křemíkový substrát pokrytý rezistem. Při prvním měření byla stanovena hodnota kontaktního úhlu kapky vody na tomto povrchu na $(67\pm 1)^\circ$. Ve druhém měření tato hodnota stoupla na $(73\pm 2)^\circ$. Je tedy patrné, že hodnota kontaktního úhlu pro křemíkový substrát pokrytý rezistem je stále menší, než pro grafitovou/grafenovou vrstvu. Z toho důvodu byly očekávány hodnoty pull-off sil na RV pro křemíkový substrát pokrytý rezistem větší v celém rozsahu RV, než pro grafitovou vrstvu. Nicméně při 10% RV se hodnoty pull-off sil pro oba materiály shodovaly. Co víc, pro 60% RV byly hodnoty pull-off sil větší pro grafitovou vrstvu než pro křemíkový substrát pokrytý rezistem. Nicméně byl pozorován kontrast v silové mapě pro všechny hodnoty RV (s výjimkou 10% RV), ačkoliv nebyla nastavena časová prodleva v oddalování hrotu z místa měření.

c) Pro různé hodnoty napětí přiloženého k vrstvě

Díky svým výjimečným vlastnostem je často grafen označován jako materiál budoucnosti. Zejména se mluví o grafenu ve spojitosti s elektronickými součástkami, a to díky jeho vysoké citlivosti vůči adsorpci různých látek na svém povrchu [41]. Reakce grafenové vrstvy s okolními molekulami prostředí způsobí téměř vždy adekvátní změnu ve vodivosti, která je měřitelným parametrem. Otázkou zůstává, jak přiložené napětí mění chování grafenové vrstvy, tedy zda se mění hydrofilnost/hydrofobnost grafenové vrstvy. To by mělo za následek snížení nebo zvýšení adsorpce vody na povrchu, a tak ovlivnění detekčních schopností grafenové vrstvy. Z toho důvodu bylo cílem proměřit silovou spektroskopii na grafenové vrstvě, ke které bylo přiloženo určité napětí. Hodnota napětí se měnila v rozsahu -5 až 4 V. Výsledná závislost je zobrazena na obrázku 30.



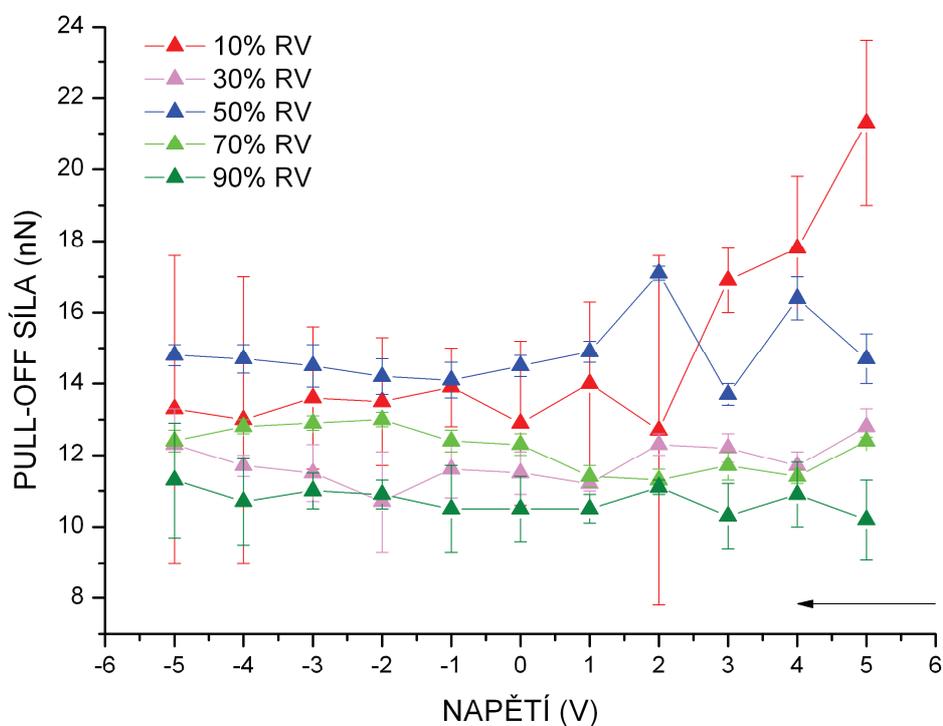
Obrázek 30: Závislost naměřených pull-off sil na přiloženém napětí ke grafenové vrstvě byla naměřena ve dvou sadách. Napětí se měnilo od kladných do záporných hodnot.

Silová spektroskopie byla proměřena při zhruba 42% a 45% RV na ploše $0,4 \times 0,4 \mu\text{m}^2$. Silová mapa povrchu byla proměřena v 9 bodech pro každou jednu hodnotu napětí, počet bodů v jedné křivce byl nastaven na jeden tisíc a doba pro vykreslení jedné křivky byla stanovena na čtyři sekundy. Velikost přitlačné síly byla nastavena na 1,5 nN a doba setrvání hrotu v jednom měřeném bodě byla 5 s.

Závislosti zobrazené na obrázku 30 lze rozdělit do dvou. V první části (-5 V až 0 V) lze pozorovat zhruba konstantní tendenci pull-off sil v závislosti na přiloženém

napětí. To je pravděpodobně dáno tím, že vlivem přiloženého záporného napětí na grafenové vrstvě se nemění smáčecí vlastnosti grafenu, a tím je za jedné konstantní RV měřena přibližně stejně velká pull-off síla. Ve druhé části (1 V až 4 V) má pull-off síla spíše klesající tendenci. Zde chybí jasnější interpretace. Nicméně vlivem kladného napětí připojeného ke grafenu zde pravděpodobně dochází k indukovaní náboje, který následně hrot odpuzuje a tím dochází k poklesu síly nutné k odtržení hrotu AFM od vzorku.

Dále byla změřena silová spektroskopie na grafenové vrstvě pro různé hodnoty RV v závislosti na napětí přiloženém k této vrstvě (obrázek 31). Každá závislost popisuje chování grafenové vrstvy v závislosti na změně přiloženého napětí pro danou relativní vlhkost. Parametry nastavené pro změření silové spektroskopii byly stejné, jako v případě na obrázku 30.



Obrázek 31: Hodnoty pull-off sil naměřených na grafenové vrstvě pro jednotlivé hodnoty RV při měnícím se napětí.

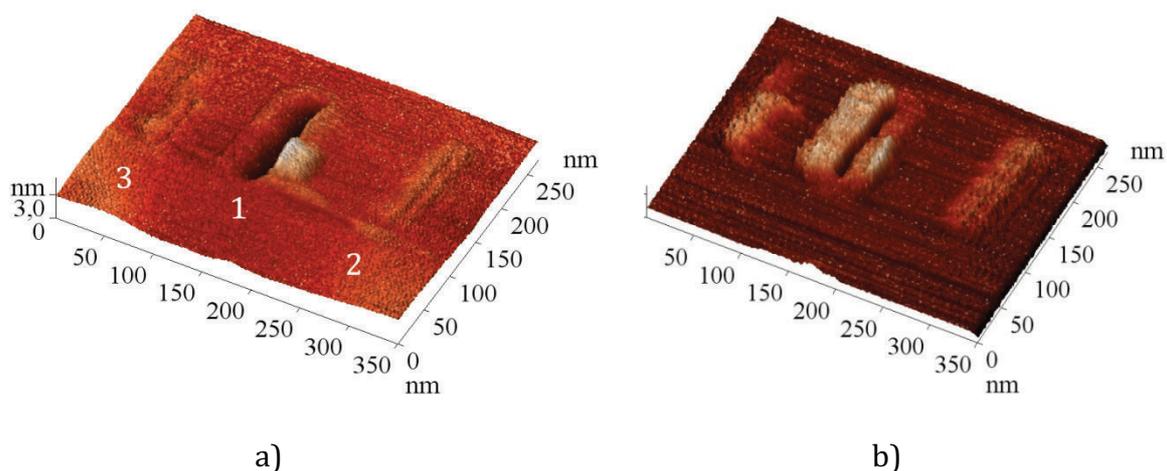
Z obrázku 31 je zřejmé, že nebyla pozorována žádná tendence pull-off sil v závislosti na přiloženém napětí, protože trendy pull-off sil pro jednotlivé hodnoty RV jsou nezávislé na přiloženém napětí. Vyjímkou jsou pouze sady naměřené při 10% a 50% RV. Zde jsou při konci patrné odchylky od konstantní tendence. Z toho důvodu nebyly potvrzeny klesající tendence pull-off sil pro (1 V až 4 V) zobrazené na obrázku 30.

6.6 Modifikace grafenové vrstvy pomocí LAO

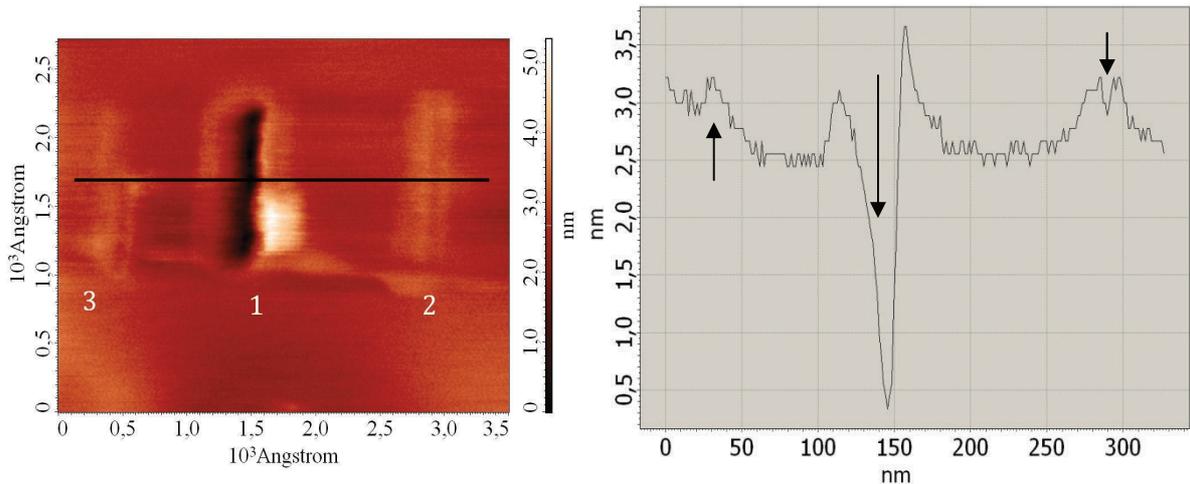
Jak již bylo zmíněno v kapitole 4 zabývající se LAO na grafenu. Touto metodou byly úspěšně vyrobeny struktury na grafenové vrstvě. V poslední části této diplomové práce jsou zahrnuty výsledky experimentu, ve kterém byla provedena LAO na grafenové vrstvě. Dále byla porovnávána hloubka a šířka čar vytvořených pomocí LAO v závislosti na rychlosti hrotu během oxidace grafenu.

Všechny připravované oxidové struktury byly vyrobeny při 45% RV. Velikost napětí přiloženého mezi hrot a vzorek byla -9 V. Velikost prohnutí raménka byla konstantní a byla stanovena na 1 nm, což odpovídá síle 0,11 nN. Pro výrobu oxidových struktur bylo použito raménko CSG10/TiN pro kontaktní režim s vodivým pokovením nitridem titanu od výrobce NT-MDT. Toto raménko má výrobcem garantované tyto parametry: rezonanční frekvenci ≈ 22 kHz, konstantu tuhosti $\approx 0,11$ N/m a poloměr křivosti hrotu ≈ 10 nm. Tloušťka grafenové vrstvy, na které byly struktury připravovány, byla $\approx 3,5$ nm.

Na obrázku 32 jsou znázorněny oxidové čáry vytvořené při různých rychlostech v rozmezí 0,1-0,5 $\mu\text{m/s}$. Z obrázku je zřejmé, že pomalejší pohyb hrotu během oxidace má za následek větší šířku a hloubku prooxidování grafenové vrstvy. Při menší rychlosti pohybu hrotu během oxidace hrot zůstává v jednotlivých bodech dostatečnou dobu, a tím dochází k většímu efektu oxidace. Zatímco u vyšších rychlostí hrotu během oxidace se doba pro dostatečnou oxidaci v jednotlivých bodech zkracuje. Z topografie (obrázek 32) je patrné, že při rychlejším pohybu hrotu během LAO vznikají na povrchu spíše výstupy (čáry 2, 3), zatímco při pomalejším pohybu hrotu (čára 1) vznikla prohlubeň.

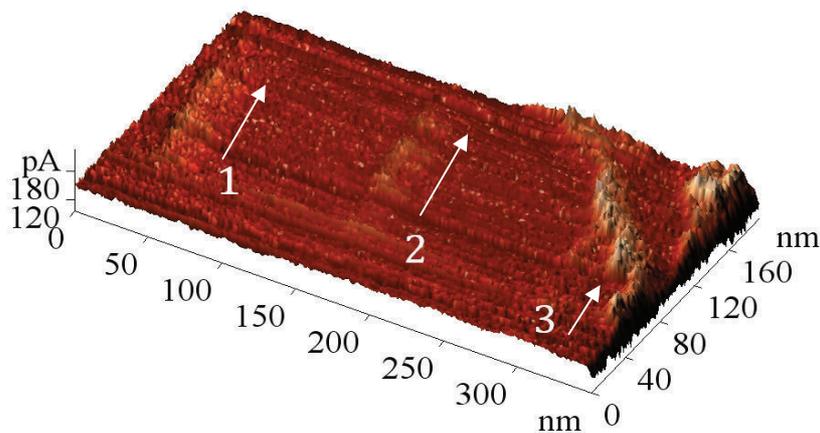


Obrázek 32: Trojice čar vytvořených LAO při různých rychlostech hrotu během oxidace. Čára 1 vytvořená při rychlosti hrotu 0,1 $\mu\text{m/s}$, čára 2 při 0,3 $\mu\text{m/s}$ a čára 3 při 0,5 $\mu\text{m/s}$. a) Snímek z topografie. b) Odpovídající snímek z modu laterálních sil.



Obrázek 33: Profilová čára napříč trojicí oxidových struktur.

Na základě profilového obrázku 33 byla naměřena pro čáru 1 byla hloubka $\approx 2,3$ nm a šířka rýhy $\approx 41,2$ nm. Šířka byla měřena vně rýhy, to znamená v nejširším jejím místě. Šířka čáry 2 byla stanovena stejným způsobem a činila $\approx 12,4$ nm. Hloubka čáry 2 byla podstatně menší a činila $0,33$ nm. U čáry 3 byla stanovena pouze výška vystouplé čáry, a ta se rovnala $0,77$ nm. Zajímavým se jevil fakt, že obě rýhy (čáry 1 a 2) doprovází útvar podobný kráteru, tedy obě dvě rýhy jsou lemovány vystouplými hranicemi. Dokonce výška vystouplé čáry 3 je shodná s výškou kráteru čáry 2.



Obrázek 34: Snímek oxidových struktur vytvořených pro tyto hodnoty rychlosti hrotu během oxidace – zleva šipka pro $0,7 \mu\text{m/s}$, uprostřed pro $0,9 \mu\text{m/s}$ a zprava pro $1,1 \mu\text{m/s}$. Jedná se o zobrazení v modu laterálních sil.

Dále byla hodnota rychlosti hrotu během oxidace zvyšována až do hodnoty $1,1 \mu\text{m/s}$, viz obrázek 34. Zde jsou zobrazeny výsledné struktury v modu laterálních sil, protože na snímku topografie nebyly jasně identifikovatelné. Z toho důvodu nebylo možné určit hloubku ani šířku takto připravených čar. Nicméně v tomto zobrazení

laterálními silami byly zaznamenány malé odchylky, které odpovídají pozicím připravovaných struktur. Čára 1 byla vytvořena při rychlosti hrotu $0,7 \mu\text{m/s}$, dále čára 2 byla vytvořena při $0,9 \mu\text{m/s}$ a nakonec už nejméně viditelná čára 3 při rychlosti hrotu $1,1 \mu\text{m/s}$. Nerovnost grafenové vrstvy na pravém okraji nejspíše znemožnila přesně identifikovat tuto strukturu.

Na základě výsledků experimentů zobrazených na obrázcích 32 a 34 lze konstatovat, že rychlost pohybu hrotu během oxidace hraje klíčovou roli při výrobě nanostruktur pomocí LAO a má významný vliv na konečné parametry vytvářených struktur. Všeobecně lze trend pozorovaný na těchto obrázcích popsat podle následujícího modelu. Malé rychlosti hrotu vykazují prohlubně, velké rychlosti přibližně do $0,5 \mu\text{m/s}$ způsobují vystouplé struktury a při vyšších rychlostech než $0,5 \mu\text{m/s}$ nejsou patrné z topografických snímků žádné struktury. Tento fakt je přisuzován slabé chemické reakci vzniklé mezi hrotem a vzorkem z důvodu krátké doby strávené hrotem v jednom bodě oxidované struktury.

Skutečnost, že změnami rychlosti pohybu hrotu lze docílit odlišného profilu resp. prooxidování vrstvy, lze využít při výrobě nanostruktur na grafenu. Tato skutečnost už byla pozorována a souhlasí s experimenty v práci Wenga *et al.* v [47]. Zároveň byl potvrzen trend, který byl uveden v [48], kdy s rostoucí rychlostí hrotu během oxidace klesá hloubka oxidových struktur. Ve své práci měnil rychlost pohybu hrotu v rozmezí $0,03\text{-}0,1 \mu\text{m/s}$, a už při rychlosti $0,1 \mu\text{m/s}$ nebyla jasně viditelná oxidová struktura, viz kapitola 4.2 obrázek 17 b). Puddy *et al.* tento jev interpretují jako následek kratší doby hrotu v jednom bodě, a tím menšího množství zoxidovaného materiálu, což odpovídá výše uvedeným úvahám. Naproti tomu v této práci byla měněna rychlost pohybu hrotu právě od $0,1 \mu\text{m/s}$ a při rychlostech větších než $0,5 \mu\text{m/s}$ už nebyly struktury na topografickém snímku viditelné. Dále je zřejmé, že ačkoliv Puddy *et al.* tyto experimenty provedli při relativních vlhkostech menších než 30 %, platí stejné chování i pro RV vyšší než 30 %, tedy v tomto případě pro hodnotu 45 %.

Závěr

Cílem teoretického celku této práce bylo rešeršním způsobem podat náhled na využití grafenových vrstev, především v oblasti výroby senzorů a modifikaci těchto vrstev pomocí lokální anodické oxidace. Dále byly popsány publikované výsledky silových měření jak pro grafenovou/grafitovou vrstvu, tak pro okolní substrát SiO_2 .

Praktická část této diplomové práce je zaměřena na stanovení síly nutné k odtržení hrotu od povrchu grafenové/grafitové vrstvy a substrátu SiO_2 za různých podmínek. Nejprve byly pozorovány výsledné tendence pull-off sil pro rostoucí a klesající relativní vlhkost pro oba materiály. Zde byl patrný jednoznačný trend růstu pull-off sil pro rostoucí relativní vlhkost jak pro grafit tak pro křemíkový substrát. V opačném případě, tedy pro pokles relativní vlhkosti, byly závislosti pull-off sil na grafitové vrstvě i křemíkovém substrátu velmi slabé. Ačkoliv bylo proměřeno 5 sad pro pokles relativní vlhkosti, trendy vykazovaly velmi malé závislosti a z toho důvodu se jeví výsledné tendence pull-off sil při poklesu relativní vlhkosti pro grafit spíše nezávislé na relativní vlhkosti.

Dále byla studováno, jak lze pomocí silové spektroskopie určit smáčivost pro oba materiály. Na základě změřených dat byl potvrzen důležitý vliv pro tato měření, a to doba setrvání hrotu v každém bodě. V experimentech, ve kterých byla doba setrvání hrotu v bodě stanovena na 5 s, byl jasný kontrast v pull-off silách mezi grafenem/grafitem v silových mapách velmi zřetelný, ačkoliv nebyl jednoznačný.

Následně byla proměřována silová spektroskopie pro měnící se relativní vlhkost na grafenové vrstvě, ke které bylo přiloženo napětí v rozmezí od -5 V do 4 V. Zde také nebyla jasná interpretace výsledků. Zatímco pro záporná napětí výsledky vykazovaly spíše nezávislé chování na přiloženém napětí, pro kladná napětí byl pozorován klesající trend. Nicméně tato pozorování již s dalším měřením ověřena nebyla. Z toho důvodu jsou velikosti pull-off sil považovány za nezávislé na měnícím se napětí.

Posledním úkolem, který byl stanoven v rámci této diplomové práce, byla modifikace grafenové vrstvy pomocí lokální anodické oxidace. Výroba nanostruktur LAO byla provedena pro různé rychlosti hrotu během oxidace v rozmezí 0,1-1,1 $\mu\text{m/s}$ při záporném napětí -9 V. Na základě těchto měření byly zjištěny šířky a hloubky takto připravených struktur v závislosti na rychlosti hrotu během oxidace. Zde byl potvrzen očekávaný trend, že s rostoucí rychlostí hrotu během oxidace je grafenová vrstva slaběji oxidována. Z toho důvodu pro rychlosti hrotu vyšší než 0,5 $\mu\text{m/s}$ už nebyla struktura v topografii oxidované oblasti viditelná.

Literatura

- [1] SCHEDIN, F., et. al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 9, s. 652-655. ISSN 1476-1122.
- [2] BHUSHAN, B. *Springer handbook of nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag, 2004, s. 1222. ISBN 35-400-1218-4. Kapitola 19, Scanning probe studies of nanoscale adhesion between solids in the presence of liquids and monolayer films, s. 605-629.
- [3] NT-MDT. *Force-distance curves* [online]. c2009 [cit. 2012-05-29]. <<http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/force-distance-curves>>.
- [4] LIU, Xin Z. *Nanoscale friction and adhesion behavior for few-layer graphene* [online]. c2011 [cit. 2012-05-29]. <http://www.stle.org/assets/document/nanoscale_frictio_and_adhesion_behavior_-_Liu_-_TLT_Abstract.pdf>.
- [5] JPK Instruments AG. *Practical guide to AFM force spectroscopy and data analysis* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.jpk.com/jpk-tech-forcespectroscopy1.download.c46f64176d66c310620d0c4bdf4be7ef.pdf>>.
- [6] CAPPELLA, B., et. al. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 1999, vol. 34, no. 1-3, s. 1-104. ISSN 01675729.
- [7] HENDRIK, Frentrup. *Uncertainty quantification in calibration of AFM probes due to non-uniform cantilevers* [online]. c2010 [cit. 2012-05-28]. <<http://silver.neep.wisc.edu/~msallen/Frentrup-MSThesis-AFMCalibrationNonunif.pdf>>.
- [8] FARSHCHI TABRIZI, M. *On the adhesion between fine particles and nanocontacts: an atomic force microscope study*. Siegen, 2007. s. 121. Dizertační práce na Univerzitě v Siegenu.
- [9] YANG, S. H., et. al. Nanoscale water capillary bridges under deeply negative pressure. *Chemical Physics Letters*, 2008, vol. 451, no. 1-3, s. 88-92. ISSN 00092614.
- [10] LOBATO, Emilio Marcus de Castro. *Determination of surface free energies and aspect ratio of talc* [online]. c2004 [cit. 2012-05-28]. <<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-11182004-120456/unrestricted/1cover.pdf>>.
- [11] BURŠÍKOVÁ, V., et. al. *Surface Energy evaluation of plasma treated materials by montact angle measurement*. 1. edition. Brno: Masaryk University, 2004, s. 70. ISBN 80-210-3563-3.
- [12] BUTT, H.-J., KAPPL, M. Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 146, no. 1-2, s. 48-60. ISSN 00018686.

- [13] PAKARINEN, O. H., et. al. Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 2005, vol. 13, no. 7, s. 1175-1186. ISSN 0965-0393.
- [14] DING, Y-H., et. al. Surface adhesion properties of graphene and graphene oxide studied by colloid-probe atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 258, no. 3, s. 1077-1081. ISSN 01694332.
- [15] BHUSHAN, B. Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *Journal of Vacuum Science*, 2003, vol. 21, no. 6, s. 2262-2296. ISSN 0734211X.
- [16] BUTT, H-J., KAPPL, M. *Surface and interfacial forces*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, s. 421. ISBN 978-3-527-40849-8. Kapitola 5, Capillary forces, s. 127-161.
- [17] NT-MDT. *The nature of adhesion* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.ntmdt.com/spm-basics/view/the-nature-of-adhesion>>.
- [18] FARSHCHI-TABRIZI, M., et. al. On the adhesion between fine particles and nanocontacts: an atomic force microscope study. *Langmuir*, 2006, vol. 22, no. 5, s. 2171-2184. ISSN 0743-7463.
- [19] GROBELNY, J., et. al. Quantification of the meniscus effect in adhesion force measurements. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, no. 9, s. 091906. ISSN 00036951.
- [20] JONES, R., et. al. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment. *Langmuir*, 2002, vol. 18, no. 21, s. 8045-8055. ISSN 0743-7463.
- [21] KIM, D-I., et. al. Origin of adhesion in humid air. *Langmuir*, 2008, vol. 24, no. 5, s. 1873-1877. ISSN 0743-7463.
- [22] ZČU, Katedra obecné fyziky. *Kohezní síla* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://kof.zcu. /vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm>>.
- [23] PRA Coatings Technology Centre. *Surface Tension, Surface Energy, Contact Angle and Adhesion* [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://www.pra-world.com /technical_services /laboratory/testing/surface-tension>.
- [24] VSCHT. *Mezifázová energie* [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://vydavatelstvi.vschť.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mezifazova_energie.html>.
- [25] LIU, F., et. al. Encyclopedia of Applied Physics. [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://www.eng.utah.edu/~fliu/pdfs/feng_encyc.pdf>.
- [26] SVOBODA, T. *Modifikace povrchů plazmovými tryskami*. Brno, 2010. 39 s. Diplomová práce na MU. Vedoucí diplomové práce Miloš Klíma.
- [27] HOLUB, J. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Brno, 2010. 38 s. Bakalářská práce na FSI VUT. Vedoucí diplomové práce Simona Fialová.

- [28] WIKIPEDIA. heslo: *Wetting* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting>>.
- [29] ATTENSION. *Surface free energy* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.attension.com/surface-free-energy>>.
- [30] VSCHT. *Dupreova rovnice* [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/dupreova_rovnice.html>.
- [31] VSCHT. *Adhezní práce* [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adhezni_prace.html>.
- [32] ATTENSION. *Contact angle*. [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.attension.com/contact-angle>, [cit. 24. 4. 2012]>.
- [33] VSCHT. *Kohezní práce* [online]. [cit. 2012-05-29]. <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/kohezni_prace.html>.
- [34] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 3, s. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [35] BORTLOVÁ, Z. *Aplikace SPM při studiu a modifikaci ultratenkých vrstev Pt, Co a grafenu*. Brno, 2008. 72 s. Diplomová práce na FSI VUT. Vedoucí diplomové práce Miroslav Bartošík.
- [36] BATZILL, M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports*, 2012, vol. 67, no. 3-4, s. 83-115. ISSN 01675729.
- [37] ORLITA, M. *Diracovy fermiony v grafenu: Relativita ve fyzice pevných látek?* Národní laboratoř vysokých magnetických polí, CNRS, Grenoble, Francie.
- [38] STANKOVICH, S., et. al. Graphene-based composite materials: Technique, and interpretation applications. *Nature*, 2006, vol. 442, no. 7100. s. 282-286. ISSN 0028-0836.
- [39] BAE, S., et. al. Towards industrial applications of graphene electrodes: An Atomic Force Microscope Study. *Physica Scripta*, 2012, vol. T146, no. 5, s. 014024. ISSN 0031-8949.
- [40] LIU, Y., et. al. Biological and chemical sensors based on graphene material: An Atomic Force Microscope Study. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 6, s. 2283. ISSN 0306-0012.
- [41] HILL, E., et. al. Graphene Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 2011, vol. 11, no. 12, s. 3161-3170. ISSN 1530-437X.
- [42] WEHLING, T. O., et. al. Molecular doping of graphene. *Nano letters*, 2008, vol. 8, no. 1, s. 173-177. ISSN 1530-6984.
- [43] DAN, Y., et. al. Intrinsic response of graphene vapor sensors: an atomic force microscope study. *Nano Letters*, 2009, vol. 9, no. 4, s. 1472-1475. ISSN 1530-6984

- [44] GHOSH, A., et. al. NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphene. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2009, vol. 4, no. 4, s. 313-322. ISSN 1745-8080
- [45] GIESBERS, A.J.M., et. al. Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. *Solid state communications*, 2008, vol. 147 no. 9-10, s. 366-369. ISSN 0038-1098.
- [46] KONEČNÝ, M., *Studium selektivního růstu kovů na matrici připravené afm nanolitografií*. Brno, 2011. 32 s. Bakalářská práce na FSI VUT. Vedoucí diplomové práce Miroslav Bartošík.
- [47] WENG, L., et. al. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no. 9, s. 093107. ISSN 0003-6951.
- [48] PUDDY, R. K., et. al. Atomic force microscopy nanolithography of graphene – cuts, pseudocuts and tip current measurements, *Applied physical letters*, 2011, vol. 98, no. 13, s. 133120. ISSN 0003-6951.
- [49] KUMAR, K., et. al. A systematic study of graphite local oxidation lithography parameters. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2010, vol. 2, no. 2, s. 185-188. ISSN 1941-4900.
- [50] ADVEX-INSTRUMENTS. *SEE System* [online]. 2008 [cit. 2012-05-29]. <<http://www.advex-instruments.cz/>>.
- [51] KRÜSS GmbH. *Contact angle* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/owrk.html>>.
- [52] SVOBODA, J. *Studie vlivu povrchové energie různých druhů kapalin a povrchů – experiment*. Brno, 2007. 46 s. Bakalářská práce na FSI VUT. Vedoucí diplomové práce Simona Fialová.
- [53] NT-MDT. *Ntegra Prima* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.ntmdt.com/device/ntegra-prima>>.
- [54] Bruker AFM Probes. *SNL-10* [online]. [cit. 2012-05-29]. <<http://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3693>>
- [55] LEENAERTS, O., et. al. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory, *Phys. Rev.*, 2009, vol. 79, no. 23, s. 235440. ISSN 1098-0121.
- [56] BHUSHAN, B. *Nanotribology and nanomechanics an introduction*. 2nd ed. Berlin: Springer, 2008, s. 1516. ISBN 35-407-7608-7. Kapitola 22, Nanotribology and materials characterization of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices, s. 1199-1285.
- [57] Wei, Z., et. al. Growth of liquid bridge in AFM. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, no. 1-6, s. 4368–4375. ISSN 01675729.

- [58] BUTT, H-J., et al. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 2005, vol. 59, no. 1-6, s. 1-152. ISSN 01675729.