



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# LOKÁLNÍ ANODICKÁ OXIDACE GRAFENU POMOCÍ MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

LOCAL ANODIC OXIDATION OF GRAPHENE USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN VYMAZAL

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2024



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Jan Vymazal**  
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**  
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## Lokální oxidace grafenu pomocí mikroskopie atomárních sil

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je vodivý 2D materiál s velkým potenciálem využití v elektronice a nanoelektronice, neboť vykazuje vysokou pohyblivost nosičů náboje, nízký šum a snadnou možnost ovlivnit typ a koncentraci nosičů náboje v uspořádání palem řízených logických tranzistorů. Zároveň však nemá pás zakázaných energií, jehož otevření z něj umožňuje udělat klasický polovodič s lepší možností vypnutí procházejícího proudu, anebo dokonce izolant. Jednou z možností otevření pásu zakázaných energií grafenu je jeho oxidace. Pokud jsou navíc tyto modifikace prováděny lokálně, lze je využít k tvorbě elektronických obvodů.

Tato bakalářská práce se bude zabývat lokální anodickou oxidací exfoliovaného grafenu a jeho multivrstev pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Vzhledem k tomu, že dle prvotních experimentů se ukazuje, že tyto procesy probíhají jinak na grafenu a jeho multivrstvách, bude úkolem porozumět této odlišnosti. Protože lokální anodická oxidace je vyvolána přiložením elektrického pole mezi hrot AFM a grafen, tak bude v práci zároveň věnována pozornost výpočtům elektrického pole pro lepší porozumění skutečného experimentálního chování.

### Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te rešerši uvedené problematiky.
2. Proved'te lokální anodické oxidace grafenu a jeho multivrstev.
3. Analyzujte a porovnejte dosažené výsledky pomocí AFM, KPFM a rastrovací Ramanovy spektroskopie.
4. Proved'te odpovídající výpočty elektrických polí v programu COMSOL pro geometrie odpovídající experimentu.

### Seznam doporučené literatury:

GIESBERS, a.J.M., U. ZEITLER, S. NEUBECK, F. FREITAG, K.S. NOVOSELOV a J.C. MAAN, 2008. Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. Solid State Communications [online]. 147(9–10), 366–369 [vid. 2013-11-04]. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2008.06.027

KURRA, Narendra, Ronald G REIFENBERGER a Giridhar U KULKARNI, 2014. Nanocarbon-Scanning Probe Microscopy Synergy : Fundamental Aspects to Nanoscale Devices. ACS Applied Materials & Interfaces. 6, 6147–6163.

LI, Hongyuan, Zhe YING, Bosai LYU, Aolin DENG, Lele WANG, Takashi TANIGUCHI, Kenji WATANABE a Zhiwen SHI, 2018. Electrode-Free Anodic Oxidation Nanolithography of Low-Dimensional Materials. Nano Lett. [online]. 18(12), 8011–8015. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.8b04166

PUDDY, R K, P H SCARD, D TYNDALL, M R CONNOLLY, C G SMITH, G A C JONES, A LOMBARDO, A C FERRARI, R K PUDDY, P H SCARD, D TYNDALL, M R CONNOLLY, C G SMITH a G A C JONES, 2011. Atomic force microscope nanolithography of graphene : Cuts , pseudocuts , and tip current measurements Atomic force microscope nanolithography of graphene : Cuts , pseudocuts ,. Appl. Phys. Lett. [online]. 98, 133120. Dostupné z: doi:10.1063/1.3573802

WENG, Lishan, Liyuan ZHANG, Yong P CHEN, L P ROKHINSON, Lishan WENG, Liyuan ZHANG, Yong P CHEN a L P ROKHINSON, 2008. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. Appl. Phys. Lett. [online]. 93(093107), 2–5. Dostupné z: doi:10.1063/1.2976429

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zaměřuje na lokální anodickou oxidaci (LAO) exfoliovaného grafenu pomocí mikroskopu atomárních sil. Lokální anodická oxidace se jeví jako slibná metoda pro přípravu prototypů grafenových nanostruktur. Mohla by být využita pro výrobu nanoelektroniky, biosenzorů nebo Hallových sond. Modifikovaný grafen je studován pomocí mikroskopie atomárních sil (měření topografie, KPFM) a Ramanovy spektroskopie. Tato práce zkoumá vliv přítlačné síly, počtu vrstev a substrátu na výsledný produkt LAO.

## **Summary**

This bachelor's thesis aims to local anodic oxidation (LAO) using atomic force microscopy. Local anodic oxidation appears like promising method for preparing prototypes of graphene nanostructures. It may be utilised in fabrication of nanoelectronics, biosensors or Hall probes. Modified graphene is studied using atomic force microscopy (measuring topography, KPFM) and Raman spectroscopy. This work is studying influence of the loading force, number of layers and the substrate on the result of LAO.

## **Klíčová slova**

grafen, grafit, exfoliace, AFM, LAO, KPFM, Ramanova spektroskopie, vodní meniskus

## **Keywords**

graphene, graphite, exfoliation, AFM, LAO, KPFM, Raman's spectroscopy, water meniscus

VYMAZAL, J. *Lokální anodická oxidace grafenu pomocí mikroskopie atomárních sil*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 71 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.



Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou ve své úplnosti citovány a uvedeny v seznamu zdrojů na konci práce.

Jan Vymazal





Děkuji doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za odborné vedení práce a cenné rady ohledně výpočtů, simulací, obsahu a formy. Dále bych rád vyjádřil nesmírnou vděčnost Ing. Martinovi Konečnému Ph.D., který mi dlouhodobě předával své zkušenosti a uvedl mě do problematiky AFM, LAO a Ramanovy spektroskopie. Rovněž bych rád poděkoval Ing. Lindě Supalové za poskytnutí vzorku se zlatými elektrodami a inspiraci při zpracování Ramanových spekter, Ing. Jakubu Zlámalovi, Ph.D., za zpřístupnění programu COMSOL a uvedení do práce s ním a také Mgr. Jiřímu Liškovi, Ph.D., za cenné rady o přenosu grafenu. Také bych rád velice poděkoval svým rodičům, rodině a přátelům, kteří mi v průběhu studia a vědecké práce byli vždy oporou.

Část této práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023-2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Jan Vymazal



# Obsah

Úvod	1
<b>1 Grafen</b>	<b>3</b>
1.1 Metody přípravy	3
1.2 Elektronické vlastnosti	4
1.3 Aplikace grafenu	6
1.4 Ramanova spektroskopie	7
1.5 Grafen oxid a HOPG	8
<b>2 Mikroskopie atomárních sil</b>	<b>9</b>
2.1 Silově-vzdálenostní spektroskopie	10
2.2 Módy AFM	11
2.3 Kelvinova mikroskopie	12
2.4 EFM a SCM	13
<b>3 Lokální anodická oxidace – rešerše</b>	<b>15</b>
3.1 Vodní meniskus	16
3.2 Vliv napětí	17
3.3 Vliv vlhkosti	18
3.4 Vliv přitlačné síly	18
3.5 Vliv rychlosti pohybu hrotu	18
3.6 Vliv substrátu a počtu vrstev	19
3.7 Vodivost	20
3.8 Šíření oxidace	21
3.9 Zhodnocení dřívějších experimentů	21
<b>4 Lokální anodická oxidace – experiment</b>	<b>23</b>
4.1 Sondy a přitlačná síla	26
4.2 Výsledky a diskuze	26
4.3 Povrchový potenciál	29
4.4 Vliv přitlačné síly	30
4.5 Vliv rychlosti skenu	32
4.6 Vliv substrátu	32
4.7 Šíření oxidace	33
<b>5 Výpočty elektrických polí</b>	<b>37</b>
5.1 Geometrie problému	37
5.2 Výsledky a diskuze	38
5.3 Závěrečné zhodnocení	39
<b>Závěr</b>	<b>41</b>
<b>Literatura</b>	<b>49</b>

<b>A</b>	<b>Seznam použitých zkratek</b>	<b>51</b>
<b>B</b>	<b>Parametry AFM sond</b>	<b>53</b>
<b>C</b>	<b>Výpočet tvaru vodního menisku</b>	<b>55</b>
<b>D</b>	<b>Výpočty a zpracování dat za použití jazyka Python</b>	<b>61</b>
	D.1 Poměry mezi píky . . . . .	61
	D.2 Vyprchávání náboje a kelvinovská analýza . . . . .	63
	D.3 Sílové křivky a přepoččet z DFL . . . . .	66
<b>E</b>	<b>Reprodukce struktur na monovrstvě</b>	<b>69</b>

# Seznam obrázků

1.1	Alotropické formy $sp^2$ hybridizovaného uhlíku: grafen (a), 0D fulleren (b), 1D nanotrubičky, (c) 3D grafit (d). Převzato a upraveno z [4]. . . . .	3
1.2	Porovnání kvality a ceny grafenu připraveného různými metodami a možné aplikace takto připravených vrstev. Převzato a upraveno z [42]. . . . .	4
1.3	(a) Uhlíkový atom. (b) Energetické hladiny elektronů uhlíkového atomu. (c) $sp^2$ hybridizace orbitalů. (d) Krystalová mřížka grafenu. (e) Vazby vznikající $sp^2$ hybridizací. Převzato a upraveno z [55]. . . . .	5
1.4	Závislost kinetické energie elektronu v grafenové mřížce na vlnovém vektoru, detail představuje Diracův bod. Převzato a upraveno z [8]. . . . .	6
1.5	a) Srovnání Ramanova spektra grafenu a grafitu. b) Závislost tvaru 2D píku na počtu vrstev. Převzato a upraveno z [4]. . . . .	7
1.6	a) Schéma struktury grafen oxidu; b) Ramanovo spektrum grafen oxidu. Převzato a upraveno z [11, 58] . . . . .	8
2.1	a) AFM sonda: (1) čip, (2) podpěra ramínka, (3) spojení ramínka s čipem, (4) svrchní strana ramínka s odraznou vrstvou, (5) spodní strana ramínka (na konci je umístěn hrot). b) Detail ramínka o délce $L$ , šířce $w$ a výšce $h$ s hrotem o výšce $l$ , na který působí normálová $F_z$ , axiální $F_x$ a laterální $F_y$ síla. Převzato a upraveno z [4]. . . . .	9
2.2	Schéma mikroskopie atomárních sil se zpětnou vazbou. . . . .	10
2.3	Silově-vzdálenostní křivka pro přibližování a oddalování AFM hrotu. Převzato a upraveno z [2]. . . . .	11
2.4	Schématické znázornění bezkontaktního módu AFM: a) Amplitudově modulovaný; b) Frekvenčně modulovaný. Převzato a upraveno z [40]. . . . .	12
2.5	Schématické ztvárnění Kelvinovy sondové mikroskopie. . . . .	13
3.1	Schéma lokální anodické oxidace grafenu (LAO), včetně vodního menisku formujícího se mezi hrotem a grafenem. . . . .	15
3.2	Série experimentů na SLG s cílem vytvořit grafenový příkop. Provedeno za vlhkosti cca 50 %, s rychlostí hrotu $50 \text{ nm s}^{-1}$ a napětím v rozsahu $-2$ až $-5, 6 \text{ V}$ . Horní panely ukazují průměrné výškové profily příkopu, střední topografii AFM a spodní závislost proudu protékajícího AFM hrotem na čase. Převzato a upraveno z [44]. . . . .	17
3.3	Série experimentů s cílem odleptat grafen a vytvořit příkop, použita metoda EFLAO. Provedeno za vlhkosti 50–55 %. a) AFM topografie v závislosti na amplitudě napětí, b) závislost úspěšnosti odleptání grafenu a velikosti reziduí na amplitudě napětí. Délka vloženého měřítka odpovídá 400 nm. Převzato a upraveno z [34]. . . . .	18
3.4	Série experimentů s cílem odleptat grafen a vytvořit příkop, použita metoda EFLAO. $f = 40 \text{ kHz}$ a) AFM topografie v závislosti na relativní vlhkosti, b) Závislost úspěšnosti odleptání grafenu na relativní vlhkosti. Délka vloženého měřítka odpovídá 400 nm. Převzato a upraveno z [34]. . . . .	19

3.5	Elektricky izolované ostrůvky na grafenu vytvořené pomocí lokální anodické oxidace. Měřeno pomocí technik: a) FFM (frikční mikroskopie), b) C-AFM (vodivostní AFM). V části b jsou zdůrazněny vodivé mezery, méně než 20 nanometrů široké. Délka vloženého měřítka odpovídá 200 nm. Převzato a upraveno z [7]. . . . .	20
4.1	Exfoliace grafenu: a) Využití lepicí pásky, b) Pohled na lepicí pásku v optickém mikroskopu. . . . .	23
4.2	Grafenová vrstva, na níž byly provedeny klíčové experimenty této práce: Před přenosem: a) Optický mikroskop; b) Poměr maximálních intenzit 2D a G píku Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítka odpovídá 5 $\mu\text{m}$ . c) Po přenosu – světelný mikroskop. Čárkovaná elipsa značí přibližnou lokaci tenkých vrstev, malé obdélníky pozice provedených experimentů. Vzorek pro umístění grafenových vrstev: vrstva křemíku a oxidu křemičitého se zlatými elektrodami: d) detail; e) celý vzorek. f) Vzorek s nanosenou stříbrnou pastou, uzemněnou pomocí měděného drátku. Přilepený k podložce měděnou páskou. . . . .	24
4.3	Mikroskop atomárních sil od společnosti NT-MDT: a) se světelným mikroskopem a b) s vlhkostní komorou. . . . .	25
4.4	Struktury připravené na grafenových vrstvách různých tloušťek, změřené různými technikami AFM. a) Topografie. b) Povrchový potenciál (KPFM). Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ . Bílé čerchované čáry oddělující oblasti s různým počtem vrstev. . . . .	27
4.5	3D AFM topografie struktury 1 . . . . .	27
4.6	Ramanova spektroskopie na připravených strukturách: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ . Barevné škály náleží polohám píků a jsou uvedeny v reverzních centimetrech. . . . .	28
4.7	Příklady Ramanových spekter: struktura 1 (zelená), nepoškozený grafen (červená), struktura 2 (modrá), nepoškozená multivrstva (oranžová). . . . .	28
4.8	Časový vývoj rozdílu povrchových potenciálů ( $\Delta U_{\text{SP}}$ ) mezi strukturami 1, 2, 3 a okolním grafenem, naměřená data (body) a exponenciální fity (čárkované čáry). . . . .	29
4.9	Časový vývoj rozdílu povrchových potenciálů ( $\Delta U_{\text{SP}}$ ) mezi strukturami 1, 2, 3 a okolním grafenem. Vytráčení náboje (cca 0–20); oblast stability (cca 20–40). . . . .	30
4.10	Různé struktury připravené za použití rozdílných přitlačných sil. a) „Grafenový stan“ (–8, 3 nN). b) „Téměř neviditelný čtverec“ (–3, 2 nN). c) „Silně narušený čtverec“ (186 nN). d) Díra (279 nN). Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	31
4.11	Struktury připravené na různých typech substrátu. a) „Grafenový stan“ na zlaté elektrodě. b), c) Protržené „bublinové stany“ mimo elektrodu (na $\text{SiO}_2$ ). d) Díra vytvořená za zvýšené rychlosti skenu. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	33
4.12	Šíření oxidace na původní struktuře (a,b,c, původní struktura - viz obrázek 4.4) a lokální anodickou oxidací připravených tečkách (d, e, f): a, d topografie, b, e povrchový potenciál, c, f D pík Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	34

4.13	Experimenty s šířením oxidace na šesti vrstvách: a) topografie, b) povrchový potenciál, c) intenzita D píku Ramanovy spektroskopie, d) intenzita G píku Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ .	35
5.1	Geometrie simulace: a) Hrot nad rovným povrchem; b) Hrot nad nečistotou	37
5.2	Simulace elektrického potenciálu: a) pouze hrot a grafen, b) s nečistotou, c) s meniskem, d) s nečistotou i meniskem. Délka vloženého měřítka odpovídá 2 $\mu\text{m}$ .	38
5.3	Simulace elektrického pole: a) pouze hrot a grafen, b) s nečistotou, c) s meniskem, d) s nečistotou i meniskem. Délka vloženého měřítka odpovídá 2 $\mu\text{m}$ .	39
5.4	Srovnání elektrických potenciálů a intenzit v různých situacích na ose symetrie	40
B.1	Sondy DCP10 a DCP20	53
C.1	Geometrie vodního menisku mezi AFM hrotem a vzorkem. Nakresleno autorem, vychází z [2].	55
C.2	Obrázkový výstup užitého skriptu (dodatečně upraveno pro lepší čitelnost)	58
D.1	Obrázkový výstup užitého skriptu	63
D.2	Obrázkový výstup užitého skriptu	66
E.1	a) Topografie struktury 4; b) Potenciál struktury 4. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ .	69
E.2	Ramanova spektroskopie na struktuře 4: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítka odpovídá 500 nm.	70
E.3	a) Topografie struktur 5 a 6; b) Potenciál struktur 5 a 6. Délka vloženého měřítka odpovídá 1 $\mu\text{m}$ .	70
E.4	Ramanova spektroskopie na strukturách 5 a 6: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítka odpovídá 750 nm.	71





# Úvod

Mezi fascinující dvoudimenzionální materiály, objevené počátkem tohoto století, se řadí také grafen. Krystal tvořený šestiúhelníkovou sítí uhlíkových atomů, jedna z elementárních forem uhlíku. Disponuje výjimečnými mechanickými i elektronickými vlastnostmi jako je vysoký modul pružnosti, vysoká mobilita nosičů náboje a nulový pás zakázaných energií. Navázáním kyslíku vzniká jeho odvozená forma – grafen oxid, který zakázaným pásem disponuje. Na rozdíl od grafenu jde tedy o izolant, což otevírá možnost užít oxidaci grafenu pro tvorbu elektronických zařízení. Šířku zakázaného pásu grafen oxidu lze snížit redukčními metodami, a tak z něj učinit polovodič. Kyslíkové skupiny na grafenu by mohly být užity k navázání dalších molekul, a tedy přípravě biosenzorů.

Cíl této bakalářské práce spočívá v provedení lokální anodické oxidace pomocí mikroskopu atomárních sil a prozkoumání změn vlastností grafenu v důsledku této činnosti. Práce by měla prověřit, zda lze tímto způsobem připravit grafen oxid, a tedy otevřít cestu k výrobě elektronických obvodů, respektive biosenzorů.

Tato práce je rozdělena do pěti kapitol. První pojednává obecně o grafenu, jeho vlastnostech a aplikacích. Druhá popisuje princip mikroskopie atomárních sil, třetí pojednává o lokální anodické oxidaci a obsahuje rešerši dané problematiky, zahrnující poznatky odhalené předešlými studiiemi na toho téma. Čtvrtá kapitola obsahuje experimentální část této práce, kde jsou popsány experimenty na grafenových monovrstvách, dvojevrstvách a tlustých vrstvách za použití různých přítláčných sil, napětí a vlhkostí. Poslední, pátá kapitola je zaměřena na výpočty a simulace elektrických polí mezi oxidujícím hrotem a grafenem, provedené pro lepší porozumění experimentálním výsledkům.



# 1. Grafen

Rok 2004 přinesl pozoruhodný objev prvního skutečně dvoudimenzionálního materiálu, samostatné jednoatomové vrstvy jejíž existence byla dosud pokládána za vyloučenou [21]. O významu tohoto objevu, provedeného skupinou vědců z Manchesterské univerzity, bezpochyby svědčí, že za něj pánové Andre Geim a Konstantin Novoselov již v roce 2010 obdrželi Nobelovu cenu [22]. Úspěšná příprava grafenu otevřela bránu celé řadě dalších 2D materiálů – jako například hBN, NbSe<sub>2</sub> nebo MoS<sub>2</sub> [42]. Umožnila studovat řadu zajímavých jevů, jako kvantový Hallův jev, a experimentálně ověřovat předpovědi kvantové elektrodynamiky [21].

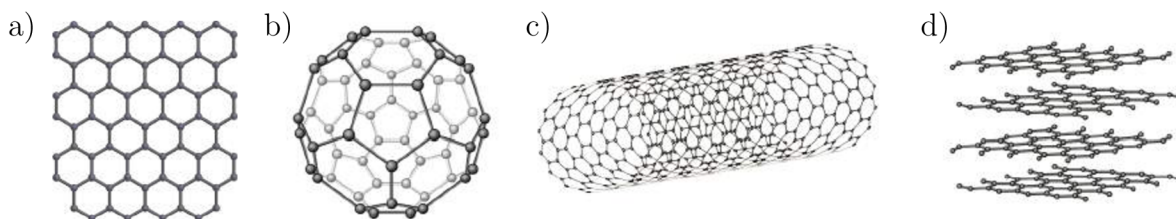
Vlastnosti grafenu budí úžas i ve srovnání s jinými dvoudimenzionálními materiály, a to jak v oblasti mechanické, tak i elektromagnetické. Vysoká pevnost tohoto materiálu (Youngův modul pružnosti až 1 TPa) nabízí možnost jeho použití v mnohých aplikacích, stejně jako vysoká mobilita nosičů náboje (za velice specifických podmínek naměřeno až  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [5], obvykle měřené hodnoty  $7 \times 10^3$ – $20 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6, 9], teoretickými výpočty získány hodnoty až  $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [26].) [20, 42].

V základu všech překvapivých vlastností grafenu – uhlíkové monovrstvy – stojí jeho krystalová struktura. Uhlíkové atomy vytvářejí charakteristickou šestiúhelníkovou „pláštěv“, v níž je každý atom vázán se třemi svými sousedy [22]. Šestiúhelníkové grafenové vrstvy (viz 1.1a) představují jednu z elementárních forem uhlíku. Klasický grafit (1.1d) si lze představit jako konglomerát milionů takových dvoudimenzionálních vrstev. Také uhlíkové kuličky, zvané fullereny (1.1b), nebo nanotrubičky (viz 1.1c) mohou být teoreticky získány stočením grafenové vrstvy [21].

## 1.1. Metody přípravy

Do dnešních dob byla rozvinuta řada metod přípravy grafenových vrstev (viz obrázek 1.2). Některé jsou vhodné pro hromadnou výrobu, neboť rychle a snadno produkují rozsáhlé monovrstvy. Jiné přinášejí menší, ale kvalitnější vrstvy prosté defektů, užitečné ve výzkumu nebo při konstrukci prototypů [42].

Metoda depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition*, zkráceně CVD) je užívána pro přípravu rozsáhlých vrstev, a to dokonce v řádu čtverečních metrů. Sestává



Obrázek 1.1: Alotropické formy  $sp^2$  hybridizovaného uhlíku: grafen (a), 0D fulleren (b), 1D nanotrubičky, (c) 3D grafit (d). Převzato a upraveno z [4].

## 1.2. ELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI

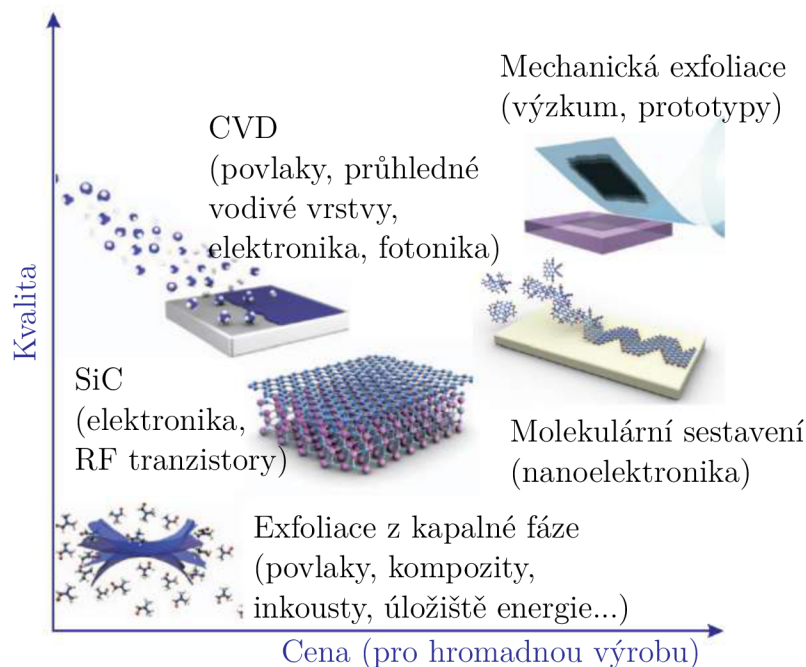
ze dvou fází – růstu krystalů na kovových, např. měděných podložkách a následném transferu na křemíkové destičky [42]. Výsledný produkt trpí defekty, nižší kvalitu vykazují také okolo hranic krystalových zrn. Tyto nepříjemnosti ovšem nebrání užití CVD grafenu v mnoha aplikacích.

Široce užívány jsou také metody exfoliační, získávající grafen z velkých kusů grafitu. Exfoliace z kapalné fáze spočívá v ponoření grafitu do roztoku schopného vyrušit slabší van der Waalovy vazby mezi jednotlivými grafitovými pláty. Za pomoci ultrazvuku se grafit rozloží na jednotlivé vrstvy grafenu [42]. Tato metoda umožňuje vyrábět grafen jednoduše a ve velkých množstvích, jeho kvalita je však nižší než v případě CVD.

Naproti tomu mechanická exfoliace představuje velice pracnou a nákladnou metodu, schopnou produkovat vysoce kvalitní grafenové vrstvy [42]. Je založena na jednoduchém principu, spočívajícím v opakovaném překládání a rozlepování lepící pásky, na níž jsou umístěny kousky grafitu. Tak dochází k odtrhávání vrstev grafitu a jeho ztenčování. Po čase se začnou objevovat vysoce kvalitní grafenové vločky, ovšem o velice malých rozměrech (nejvýše desítky mikrometrů). Tato metoda nachází uplatnění ve výzkumu, vyžadujícím vysokou kvalitu vrstev. Byla rovněž použita Geimem a Novoselovem při historicky první přípravě grafenu [42, 43].

## 1.2. Elektronické vlastnosti

Základní stavební prvek grafenu, uhlík, obsahuje v atomární formě šestici elektronů. Za běžných podmínek se dva nacházejí v orbitalu  $1s$ , zatímco zbylé spočívají ve valenční vrstvě (orbitály  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) a mohou posloužit při tvorbě meziatomových vazeb [55].



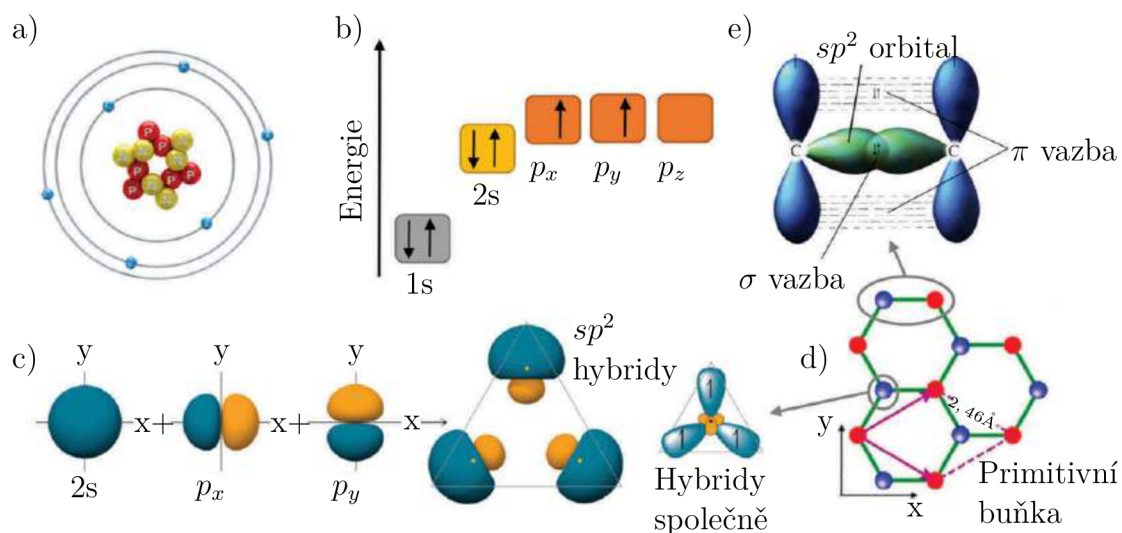
Obrázek 1.2: Porovnání kvality a ceny grafenu připraveného různými metodami a možné aplikace takto připravených vrstev. Převzato a upraveno z [42].

V krystalové mřížce grafenu sdílí orbital  $2s$  se dvěma orbitaly  $2p$  po jednom valenčním elektronu se sousedními atomy za vzniku silné kovalentní vazby [22, 55]. Dochází k  $sp^2$  hybridizaci orbitalů, ztvárněné na obrázku 1.3c. Elektrony podílející se na kovalentních vazbách jsou drženy v rovině mřížky a nemohou se podílet na vodivosti materiálu [22]. Jinak je tomu u zbývajících  $p$  orbitalů, orientovaných kolmo k rovině atomů. Tento orbital (obvykle značen  $p_z$ ) může vytvářet slabší  $\pi$  vazbu, odpovědnou za van der Waalovu interakci mezi jednotlivými rovinami [55]. Tímto způsobem se grafenové vrstvy spojují do podoby grafitu. Elektrony v orbitalu  $p_z$  jsou ve srovnání s předešlými daleko méně lokalizované. Podílejí se na vzniku vodivostního a valenčního pásu a nejzásadnějším způsobem ovlivňují elektronické vlastnosti grafenu.

Pohlédneme-li na energetické spektrum grafenu (obrázek 1.4), udávající závislost kinetické energie na hybnosti (respektive vlnovém vektoru), okamžitě si povšimneme několika význačných bodů [8]. Jde o tzv. Diracovy body, v nichž se valenční a vodivostní pás dotýkají, šířka zakázaného pásu je tedy nulová. Disperzní relace mezi energií a hybností elektronů je v blízkosti Diracových bodů lineární, což odpovídá chování relativistických částic s nulovou klidovou hmotností [21, 22, 31, 55].

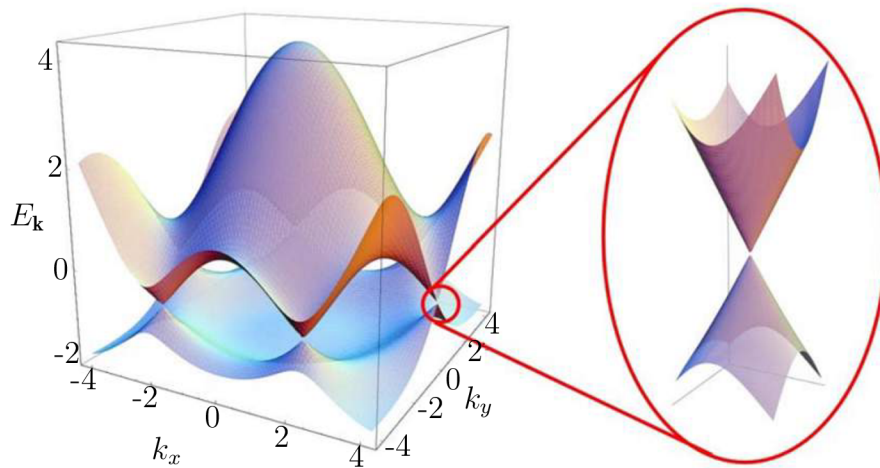
Za běžných podmínek je valenční kužel převážně obsazen, zatímco vodivostní téměř prázdný, Fermiho hladina tedy leží v Diracově bodě. Přiložením hradlového napětí ji lze přesunout vzhůru nebo dolů (přidání elektronů, respektive děr). V obou případech vzroste množství nosičů náboje, což se projeví poklesem rezistivity [21, 58].

Vzhledem k nulovému zakázanému pásu energií a malé hustotě stavů v okolí Diracových bodů je grafen polokovem. Zakázaný pás lze otevřít například pomocí lokální anodické oxidace, která přemění grafen v grafen oxid (viz sekce 1.5) [38].



Obrázek 1.3: (a) Uhlíkový atom. (b) Energetické hladiny elektronů uhlíkového atomu. (c)  $sp^2$  hybridizace orbitalů. (d) Krystalová mřížka grafenu. (e) Vazby vznikající  $sp^2$  hybridizací. Převzato a upraveno z [55].

### 1.3. APLIKACE GRAFENU



Obrázek 1.4: Závislost kinetické energie elektronu v grafenové mřížce na vlnovém vektoru, detail představuje Diracův bod. Převzato a upraveno z [8].

### 1.3. Aplikace grafenu

Grafen představuje slibný materiál pro aplikace v elektronice, fotonice, kompozitních materiálech, senzorech, bioaplikacích, výrobě a uskladňování energie [7, 21, 28, 42, 57]. Je pokládán za jednoho z možných nástupců křemíku v elektronice. Lze ho modifikovat na extrémně malých škálách, mohl by umožnit zmenšování tranzistorů za hranici, která je pro křemík nepřekonatelná [21]. Velkému zájmu se těší také grafenové pole řízené tranzistory (FET), využívající vysoké mobility nosičů náboje [42, 58].

Grafen se v posledních letech jeví jako velice užitečný materiál pro výrobu Hallových sond – zařízení užívaných pro neinvazivní měření magnetických polí nebo proudů, popřípadě jako senzory rychlosti a směru [14, 24, 49]. Ukazuje se jako vhodný pro jejich přípravu díky své atomární tloušťce, vysoké pohyblivosti nosičů náboje a jejich nízké hustotě [28].

Disponuje řadou vlastností, které ho činí vhodným pro bioaplikace. Jeho velká povrchová plocha, chemická čistota a možnost funkcionalizace by mohly posloužit k transportu léčiv do buněk. Chemicky funkcionalizovaný grafen by mohl být použit ve vysoce citlivých senzorech, schopných detekovat biologické molekuly jako glukóza, cholesterol, hemoglobin nebo DNA [42, 57].

Měřicí princip grafenového biosenzoru je založen na změně odporu grafenu způsobené přítomností detekovaných molekul. Biosenzor je založen na grafenovém FETu s horním hradlem. Elektrické vlastnosti tohoto tranzistoru významně závisí na dopování grafenu, které je realizováno dosedáním cílových molekul na receptory předem vázané na grafen [57].

At už uvažujeme o grafenové nanoelektronice, Hallových sondách nebo biosenzorech, pro přípravu těchto zařízení přichází vhod technika schopná modifikovat grafen na co nejmenších škálách. Takovou technikou by mohla být právě lokální anodická oxidace (viz kapitola 3) pomocí mikroskopu atomárních sil (viz kapitola 2) [7, 37].

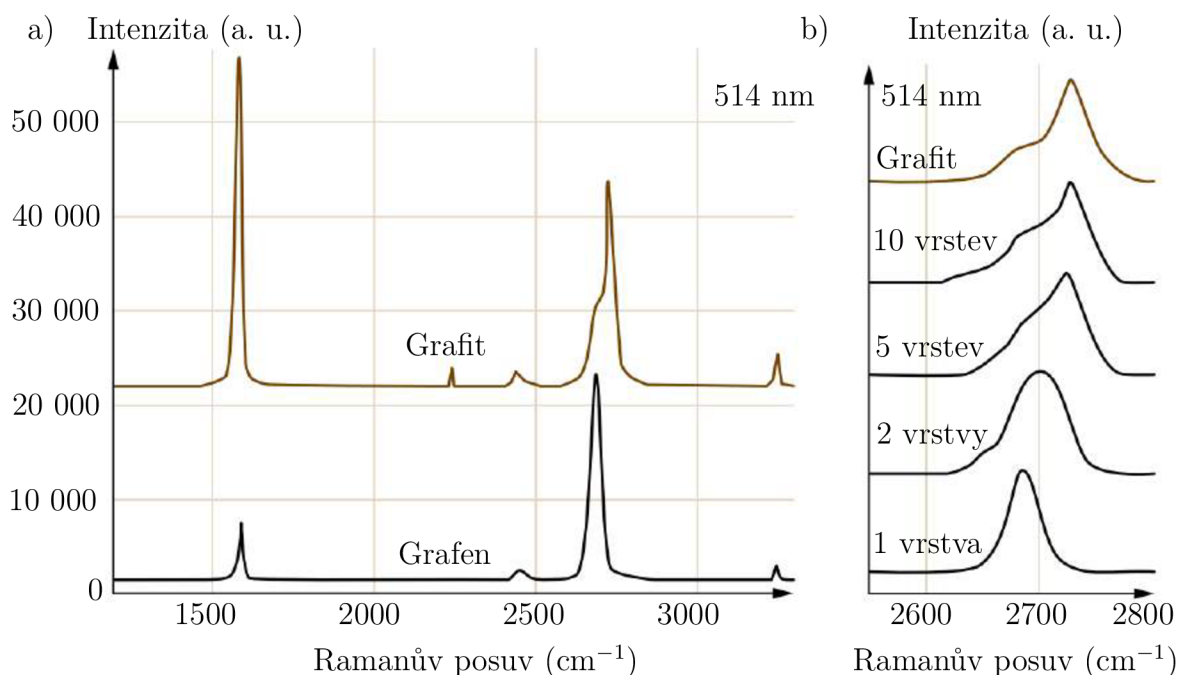
## 1.4. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie se řadí mezi klíčové metody studia grafenu. Přítomnost a intenzita Ramanových píků přináší informace o počtu vrstev, přítomnosti defektů či dopantů [15, 16, 18]. Umožňuje posuzovat kvalitu grafenu, respektive rozhodnout o jeho přítomnosti. Polohy a intenzity píků podléhající změnám v rámci procesů jako oxidace, fluorizace nebo přesun Diracova bodu v důsledku přiložení hradlového napětí [15, 16, 36].

Ramanovo spektrum grafenu i grafitu (viz obrázek 1.5a) vykazuje tři základní píky, jejichž intenzita i vědecký význam převyšují ostatní. Jde o G pík (s Ramanovým posuvem  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), D pík ( $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) a 2D pík ( $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ ), označovaný také jako G' pík [4, 36]. 2D pík se skládá z více komponent, jejichž intenzity závisejí na množství vrstev a dalších faktorech [4, 18, 36]. Proto vykazuje variabilitu (viz obrázek 1.5b) ve tvaru i poloze maxima intenzity. Migrace maxima k vyšší hodnotě Ramanova posuvu zřejmě koreluje s narůstajícím počtem vrstev.

Přítomnost intenzivního D píku je dávana do souvislosti s přítomností defektů [4, 16, 36]. Podobného původu je také méně výrazný D' pík ( $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) [4, 16]. Kvalitní exfoliovaný grafen tyto píky obvykle nevykazuje, naproti tomu na CVD grafenu bývají znát [52]. Přítomnost defektních píků na exfoliovaném grafenu může značit rozbití krystalové mřížky v důsledku oxidace nebo hydrogenace, těmito procesy narůstá D pík také v CVD grafenu [13, 45, 56].

Užitečnou veličinou umožňující posuzovat kvalitu grafenu (respektive množství vrstev) je poměr mezi maximální intenzitou 2D a G píku (značen  $I(2D)/I(G)$ ) [49]. Ve spodní



Obrázek 1.5: a) Srovnání Ramanova spektra grafenu a grafitu. b) Závislost tvaru 2D píku na počtu vrstev. Převzato a upraveno z [4].

## 1.5. GRAFEN OXID A HOPG

části obrázku 1.5 disponuje grafen výraznějším 2D píkem, zatímco v případě grafitu se tento poměr obrací.

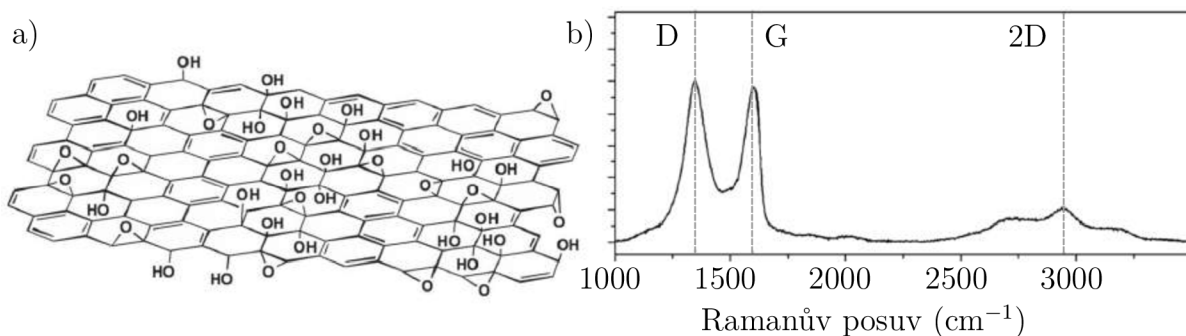
### 1.5. Grafen oxid a HOPG

Mezi 2D materiály podobné grafenu patří grafen oxid (GO). Je založen na šestiúhelníkové uhlíkové mřížce, na niž jsou navázány hydroxylové, karbonylové, karboxylové nebo epoxidové funkční skupiny (schématicky naznačeno na obrázku 1.6) [39, 48, 53]. Vzniká jako meziprodukt některých chemických metod přípravy grafenu, který je z něj získáván redukcí (spočívající v odstranění uhlíkových atomů) [53]. Redukovaný grafen oxid (rGO) představuje velice levnou a dostupnou alternativu klasického grafenu získávaného např. mechanickou exfoliací nebo metodou CVD, od nichž se odlišuje vyšším množstvím defektů a přetrvávající přítomností kyslíkových skupin [53].

Odlišnost GO od grafenu lze pozorovat pomocí Ramanovy spektroskopie (viz obrázek 1.6b), neboť vykazuje výrazný D pík, blížíci se intenzitou ke G píku [48, 53]. Výzkumy naznačují, že redukční metody nedokáží tento pík příliš snížit [53].

Přítomnost funkčních skupin narušuje klasickou grafenovou hybridizaci a snižuje počet vodivých cest, což dává GO jeho izolační charakter. Běžný GO může disponovat zakázaným pásem o velikosti až 3 eV. Pečlivě provedenou, dlouhotrvající redukcí je možné jej snížit na 1 eV, a učinit tak z GO polovodič. Rychlost redukce a minimální šířka zakázaného pásu, které lze s jeho pomocí dosáhnout, ovšem závisí na použité metodě [39].

V kontextu této práce je třeba zmínit také HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*). Jde o čistou a uspořádanou formu syntetického grafitu, sestávající z velkého množství grafenových vrstev spojených van der Waalsovými vazbami [46, 50]. Jak naznačuje jeho název, získává se žháním pyrolitického uhlíku při několika tisících stupních Celsia [50]. HOPG představuje preferovanou formu grafitu pro některé inženýrské aplikace; lze z něj vyrábět uhlíkové struktury pomocí laserové ablace [46]. Použit byl také při studiu povrchové hustoty kyslíkových atomů v oxidovaných oblastech (viz kapitola 3) [1].



Obrázek 1.6: a) Schéma struktury grafen oxidu; b) Ramanovo spektrum grafen oxidu. Převzato a upraveno z [11, 58]



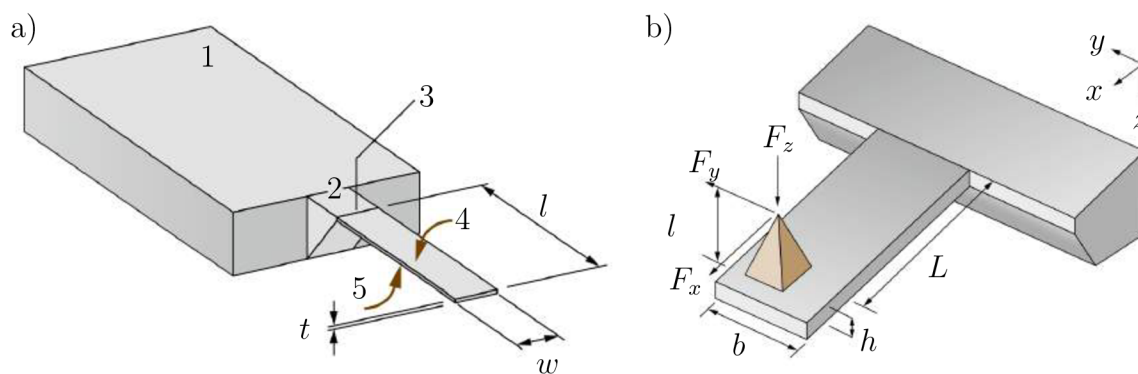
## 2. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (anglicky *Atomic Force Microscopy*, AFM) představuje (rozsáhlou) podmnožinu technik SPM – Rastrovací sondové mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy*) [4, 17, 41].

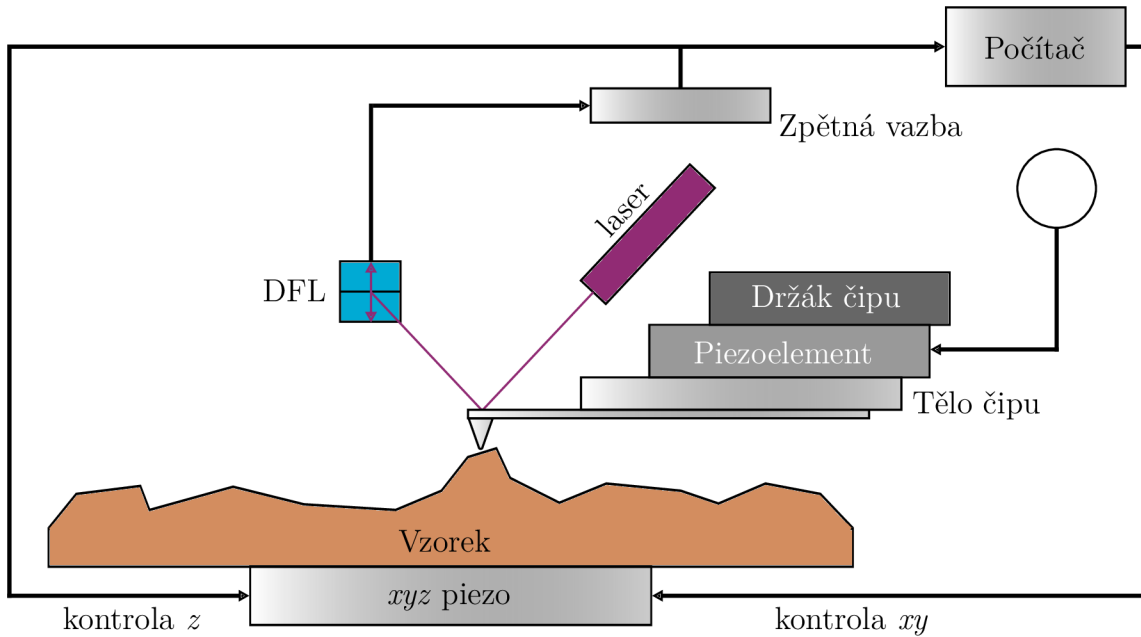
SPM užívá speciálně připravené sondy, jejichž geometrie závisí na použité technice, klíčové rozměry se pohybují v řádu desítek nanometrů. S těmito sondami je pohybováno v blízkosti povrchu vzorku (0,1–10 nm) za použití citlivých piezoelektrických elementů, které umožňují dosáhnout laterálního i vertikálního rozlišení až v řádu angströmů. Metody SPM jsou založeny na různých typech interakcí mezi sondou a vzorkem, přičemž signál ze sondy je napojen na systém zpětné vazby [4, 17, 41].

Jak napovídá její název, metoda AFM je založena na silové interakci mezi sondou a atomy vzorku (vzájemném přitahování či odpuzování). Pro měření těchto efektů je třeba specifického typu sondy zobrazené na obrázku 2.1. Tato sonda se skládá z relativně velkého čipu, který lze uchopit pinzetou a upevnit do mikroskopu. Z něj vychází pouhým okem prakticky neviditelné ohebné ramínko (*cantilever*). Jeho horní plocha je potažena odraznou vrstvou, na spodní straně je umístěn hrot dlouhý řádově desítky mikrometrů (viz Příloha B) [4, 31, 41].

Pro zjištění ohybu ramínka užíváme laserový paprsek, odrážející se na fotodetektor (fotodiodu) (viz obrázek 2.2). Před samotným měřením (kdy na ramínko nepůsobí žádná síla) je třeba jej nastavit tak, aby odražené světlo dopadalo do jeho středu. V průběhu měření zaznamenávají horní a dolní kvadranty diody odlišné intenzity dopadajícího světla, přičemž tyto změny jsou interpretovány jako ohyb ramínka, respektive jeho zkroucení [4, 31, 41].



Obrázek 2.1: a) AFM sonda: (1) čip, (2) podpěra ramínka, (3) spojení ramínka s čipem, (4) svrchní strana ramínka s odraznou vrstvou, (5) spodní strana ramínka (na konci je umístěn hrot). b) Detail ramínka o délce  $L$ , šířce  $w$  a výšce  $h$  s hrotem o výšce  $l$ , na který působí normálová  $F_z$ , axiální  $F_x$  a laterální  $F_y$  síla. Převzato a upraveno z [4].



Obrázek 2.2: Schéma mikroskopie atomárních sil se zpětnou vazbou.

## 2.1. Silově-vzdálenostní spektroskopie

Pro porozumění jednotlivým módům AFM (viz následující sekce) je třeba znát silově-vzdálenostní závislost hrotu a vzorku. Typické silově-vzdálenostní křivky pro příjezd a odjezd jsou znázorněny na obrázku 2.3, přičemž přibližovací křivku lze dát do souvislosti s Lennard-Jonesovou aproximací meziatomových potenciálů [4, 41] o tvaru:

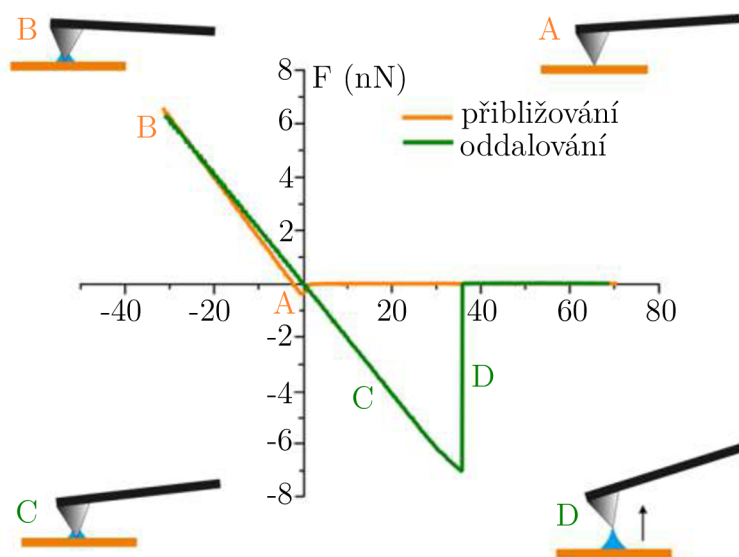
$$U(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (2.1)$$

kde  $r_0$  je rovnovážná vzdálenost mezi atomy a  $U_0$  potenciálové minimum. Závislost síly na vzdálenosti bychom získali prostým záporně vzatým derivováním potenciálu ( $F_r = -\frac{\partial U(r)}{\partial r}$ ) [4, 41].

Přibližující se sonda pocítí nejprve slabou přitažlivou sílu, která se projeví ohybem ramínka ke vzorku. Po překonání rovnovážné vzdálenosti převládne Pauliho odpuzování a ramínko se ohýbá směrem vzhůru. V této fázi působí mezi hrotem a vzorkem odpuzivá síla. V případě tuhého ramínka může dojít k jeho zaboření do vzorku a jejich vzájemnému poškození [4, 41].

Průběh silově-vzdálenostní křivky pro oddalování je odlišný. I po překonání rovnovážné vzdálenosti přetrvávají adhezní síly, dočasně udržující hrot v blízkosti vzorku a ohýbající ramínko směrem dolů. Výzkumy naznačují závislost adhezní síly na vlhkosti a poloměru hrotu, mohla by tedy souviset s formováním vodního sloupce (menisku) mezi hrotem a vzorkem (viz kapitola 3) [2].

Adhezivní síly dokáží ohnout ramínko směrem k vzorku a mohly by být schopny vytahovat atomy vzorku vzhůru ke hrotu. To by umožňovalo hrotem na vzorek nejen tlačit,



Obrázek 2.3: Silově-vzdálenostní křivka pro přibližování a oddalování AFM hrotu. Převzato a upraveno z [2].

ale také za něj tahat. O experimentech souvisejících s touto problematikou je pojednáno v kapitole 4.4.

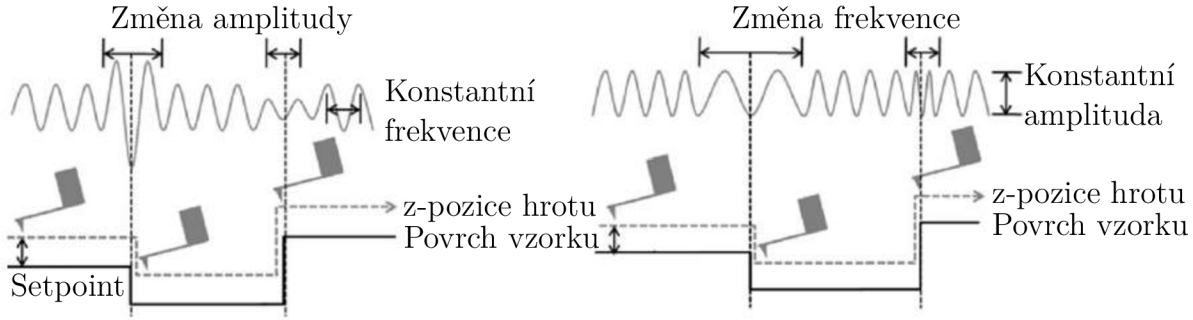
## 2.2. Módy AFM

Módy AFM užívané při získávání obrázků (ať už topografických nebo vztažených k lokálním charakteristikám vzorku) lze rozdělit na tři kategorie: kontaktní (kvazi-statické), bezkontaktní (oscilační) a semikontaktní (pokleповé) [41].

V kontaktním módu operuje hrot v bezprostřední blízkosti povrchu. Síla (přitažlivá nebo odpudivá) působící mezi atomy hrotu a vzorku je vyvažována pružnou silou ohnutého ramínka. Užívané sondy by měly disponovat ramínky s nízkou tuhostí; v opačném případě by mohlo dojít k poškození vzorku i hrotu. Nejjednodušší variantou kontaktního módu je režim konstantní výšky užívaný pro vzorky s velice nízkou drsností. V tomto režimu se sonda pohybuje ve stále stejné vzdálenosti od vzorku; fotodetektor zaznamenává měnící se ohyb ramínka a z něj vyčítá prostorové rozložení silového působení. Naproti tomu režim konstantní síly (použitelný také pro drsnější vzorky) užívá systému zpětné vazby (*feedback*). Zaznamená-li počítač, že výchylka ramínka neodpovídá uživatelem stanovené hodnotě (*setpoint*), za použití piezo elementu oddálí, respektive přiblíží vzorek tak, aby se vrátila na stanovenou hodnotu. Napětí přiváděné na piezo element pak přímo odráží topografii vzorku [41].

Odlíšným způsobem pracují bezkontaktní (oscilační) metody. Sonda je spojena s piezo elementem (viz obrázek 2.2, který rozkmitává ramínko na frekvenci blízkou nebo rovnou jeho rezonanční frekvenci. Amplituda kmitů ramínka ve velké vzdálenosti od vzorku (kde hrot nijak neinteraguje se vzorkem) se pak označuje jako volná amplituda. Sonda operuje ve větší vzdálenosti od vzorku a vzájemná interakce mezi atomy probíhá pouze prostřednictvím van der Waalsových sil. Nejsou dostatečně intenzivní pro ohyb ramínka,

### 2.3. KELVINOVA MIKROSKOPIE



Obrázek 2.4: Schématické znázornění bezkontaktního módu AFM: a) Amplitudově modulovaný; b) Frekvenčně modulovaný. Převzato a upraveno z [40].

postačují však na změnu amplitudy a frekvence jeho oscilací. Této skutečnosti užívají dvě varianty bezkontaktního módu AFM: frekvenčně modulovaná a amplitudově modulovaná (viz obrázek 2.4) [40, 41].

Semikontaktní mód se podobá módu bezkontaktnímu, pouze střední vzdálenost sondy od vzorku je nižší než amplituda kmitů ramínka. Dochází tedy k „poklepávání“ hrotu na vzorek, což vede k disipaci energie a poklesu amplitudy kmitů a frekvence kmitů. Systém zpětné vazby udržuje konstantní amplitudu (AM), nebo frekvenci (FM) [41].

### 2.3. Kelvinova mikroskopie

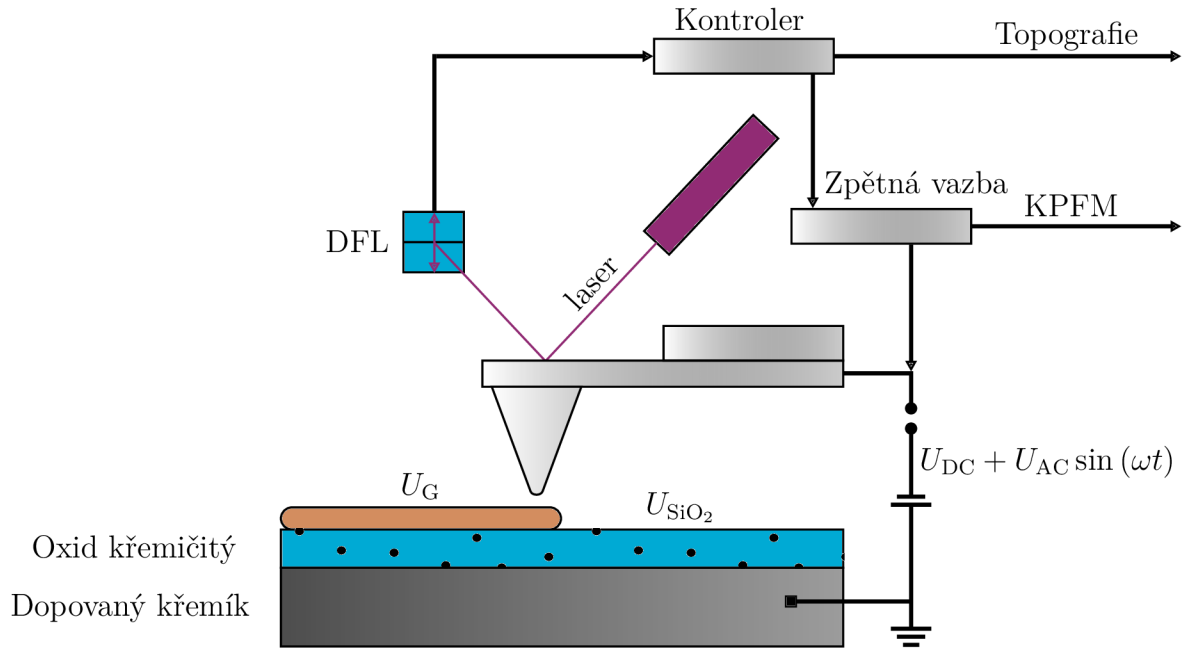
Kelvinova sondová silová mikroskopie (*Kelvin Probe Force Microscopy* – KPFM) představuje jednu z nejužitečnějších, avšak ne příliš hojně využívaných metod měření povrchového potenciálu pro identifikaci a charakterizaci grafenových struktur.

Řadí se mezi pokročilejší techniky AFM (SPM) a dokáže mapovat elektrické vlastnosti povrchu vzorku, kupříkladu jeho potenciál [12, 41]. Užívá k tomu „techniku dvou průjezdů“. První průjezd obnáší pokleповé měření topografie na jedné linii skenu, přičemž ramínko sondy je rozkmitáno pomocí piezo elementu na frekvenci blízké rezonanční frekvenci  $\omega_0$ . Při druhém průjezdu kopíruje hrot dříve naměřenou topografii vyzvednut do výšky  $h$ , která by měla řádově odpovídat nanometrům [41]. Současně je na skenující sondu přivedeno napětí, skládající se ze střídavé a stejnosměrné složky. Je-li povrchový potenciál vzorku  $U_{SP}(x, y)$ , dosahuje napětí mezi vzorkem a hrotem hodnoty [32, 41, 51]:

$$U = U_{DC} + U_{AC} \sin \omega t - U_{SP}(x, y), \quad (2.2)$$

kde  $U_{DC}$  je stejnosměrné napětí,  $U_{AC}$  amplituda střídavého napětí a  $\omega$  frekvence střídavého napětí. Elektrostatickou sílu působící mezi vzorkem a hrotem ( $F$ ) můžeme vypočítat jako záporně vzatý gradient energie kondenzátoru ( $E$ ) [32, 40, 41]. Z-ovou složku (ovlivňující amplitudu, respektive frekvenci kmitů ramínka) lze vyjádřit jako:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2} [U_{DC} - U_{SP}(x, y) + U_{AC} \sin \omega t]^2 \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (2.3)$$



Obrázek 2.5: Schématické ztvárnění Kelvinovy sondové mikroskopie.

kde  $C$  je kapacita mezi hrotem a vzorkem. Z-ovou složku síly lze rozdělit na tři komponenty, z nichž jedna je stacionární ( $F_{z,DC}$ ), druhá kmitá na frekvenci  $\omega$  ( $F_{z,\omega}$ ) a třetí na frekvenci  $2\omega$  ( $F_{z,2\omega}$ ) [32, 40, 41].

$$\begin{aligned}
 F_{z,DC} &= -\frac{\partial C}{\partial z} \left[ \frac{1}{2}(U_{DC} - U_{SP}(x, y))^2 + \frac{1}{4}U_{AC}^2 \right] \\
 F_{z,\omega} &= -\frac{\partial C}{\partial z} (U_{DC} - U_{SP}(x, y))U_{AC} \sin \omega t \\
 F_{z,2\omega} &= \frac{\partial C}{\partial z} \frac{1}{4}U_{AC}^2 \cos 2\omega t
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Existují dva operační módy Kelvinovy mikroskopie: amplitudově modulovaný (AM) a frekvenčně modulovaný (FM). V prvním případě komponenta  $F_{z,\omega}$  rozkmitává ramínko s frekvencí  $\omega$ , která je volena co nejbližší jeho rezonanční frekvenci. Informace o aktuální amplitudě a frekvenci kmitů ramínka přináší vychýlení laserové stopy na fotodetektoru (viz obrázek 2.5). Kontroler pak manipuluje s hodnotou stejnosměrného napětí  $U_{DC}$ , aby vynuloval  $F_{z,\omega}$ . Usiluje tedy o úplné potlačení kmitů [32, 40, 41]. Pro měření povrchového potenciálu je třeba užít vodivý AFM hrot. Neobejdeme se také bez kvalitního uzemnění měřených oblastí.

## 2.4. EFM a SCM

S technikou KPFM souvisí rovněž metody EFM (*Electric Force Microscopy* - mikroskopie elektrických sil) a SCM (*Scanning Capacitance Microscopy* - Skenovací kapacitní mikro-

## 2.4. EFM A SCM

skopie). Zatímco KPFM dokáže změřit povrchový potenciál  $U_{SP}$ , SCM lze užít pro zjištění prostorového rozložení relativní permitivity  $\varepsilon_r$  na vzorku. Při značném zjednodušení si lze měřící hrot a vzorek představit jako deskový kondenzátor o ploše  $S$  a vzdálenosti elektrod  $z$  (vzdálenost hrotu od vzorku). Derivace kapacity podle  $z$  (vystupující ve vztahu 2.3 pro výpočet elektrické síly) pak závisí na vzdálenosti jako:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{z} \right) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{z^2}, \quad (2.5)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\varepsilon_r$  relativní permitivita. Topografie vzorku je změřena v prvním průjezdu, v průběhu druhého již hrot udržuje konstantní  $z$ . Jedinou proměnnou tak zůstává  $\varepsilon_r$ . Proměnlivá relativní permitivita vede ke změně velikosti síly  $F_{z,2\omega}$  [27, 40, 41].

Technika EFM neměří ani samotnou permitivitu, ani povrchový potenciál, nýbrž jejich kombinaci. Je obdobná amplitudově modulovanému módu KPFM, s tím rozdílem že nedisponuje zpětnou vazbou. Ohyb ramínka se v průběhu měření mění a je zaznamenáván [41].

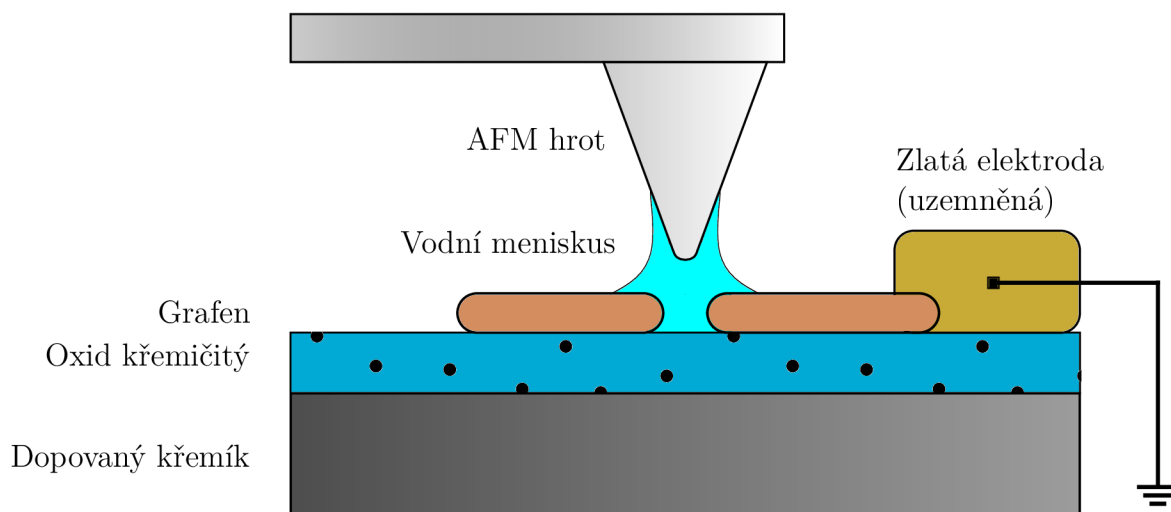
### 3. Lokální anodická oxidace – rešerše

Lokální anodická oxidace představuje potenciálně velice slibnou metodu pro přípravu grafenových nanozařízení [23] (jako nanoelektronika, Hallovy sondy nebo biosenzory (viz 1.3)). Je založena na pohybu AFM hrotu v těsné blízkosti grafenu. Mezi skenující hrot a grafen je přiloženo elektrické pole – jeden z prvků je uzemněn a na druhý je přivedeno napětí tak, aby se hrot choval jako anoda (nižší potenciál než vzorek). V pracích jako [7, 13, 25] bylo užito sestavy s uzemněným hrotem, zatímco [44, 45] užívali uzemněného vzorku. Kladné napětí přiváděné na vzorek je ekvivalentní zápornému napětí přiváděnému na hrot.

Představena byla rovněž metoda LAO pracující se střídavým napětím na hrotu. Tato technika umožňuje oxidovat i neuzemněné oblasti grafenu, a proto byla nazvána EFLAO (*Electrode-free local anodic oxidation* - Lokální anodická oxidace bez elektrod) [34].

Elektrické pole AFM hrotu, pohybujícího se v blízkosti grafenu (respektive grafitu) může uhlíkové vrstvy zásadním způsobem modifikovat. Za různých podmínek byl pozorován například vznik prohlubní [25, 34, 44], výstupků [13, 29] nebo dokonce grafen oxidu [1, 29, 34, 45]. Může docházet jak k odstraňování grafenu, tak k nárůstu jeho objemu. Dříve nepoškozený materiál začne často vykazovat Ramanův D pík, značící přítomnost defektů [7, 10, 13, 45].

Velká variabilita produktů lokální anodické oxidace souvisí s velkým množstvím nastavitelných parametrů. Intenzivně zkoumána byla především závislost na oxidujícím napětí [7, 13, 34, 44], množství vodních par v okolním prostředí – tedy vlhkosti vzduchu [7, 29, 34] a rychlosti pohybu skenujícího hrotu [7, 25, 29]. Zkoumána byla také závislost na frekvenci (v případě střídavého napětí) [34] a přitlačné síle hrotu [29]. Výsledek může



Obrázek 3.1: Schéma lokální anodické oxidace grafenu (LAO), včetně vodního menisku formujícího se mezi hrotem a grafenem.

### 3.1. VODNÍ MENISKUS

ovlivnit i samotné množství vrstev – grafenové monovrstvy mohou reagovat odlišně než FLG (několikavrstevný grafen) a mnohovrstevný grafit [7]. Sehrát roli může také způsob přípravy grafenu a jeho typ, stejně jako materiál hrotu, jímž byla oxidace provedena. Proto uvádím přehled parametrů, jaké byly užity v dřívějších pracích na toto téma (viz tabulka 3.1).

Tabulka 3.1: Přehled parametrů dříve provedených experimentů

Typ grafenu	Hrot	Napětí (V)	RH (%)	$v_{\text{hrot}}$ (nm s <sup>-1</sup> )	Výsledek
Exfol., 1–2 vrstvy [7]	Pt/Ir	5–10	10–33	100–10 000	Nevodivé čáry
Sublim. na SiC [13]	Si	2–10	50	500	Výstupky, D pík
HOPG, FLG [25]		8	≈ 58	10–40	Prohlubně
Exfol. [29]	Pt	10	30–80	50–100	Výstupky, GO
[34]	Au	2,5–10	10–85	1 000–4 000	Prohlubně
Exfol., 1–2 vrstvy [44]	Si	5–35	50	≈ 50	Prohlubně
CVD [45]		15–60	30–99	0	GO

### 3.1. Vodní meniskus

Přítomnost vody v okolí hrotu a vzorku zásadním způsobem ovlivňuje jejich interakci [2] i rozložení elektrických polí v jejich blízkosti. Vlhkost vzduchu (RH) ovlivňuje úspěšnost tvorby nanostruktur na grafenu i grafitu pomocí lokální anodické oxidace, jak bylo prokázáno kupříkladu v [34], nebo vlastní prací autora (viz experimentální část).

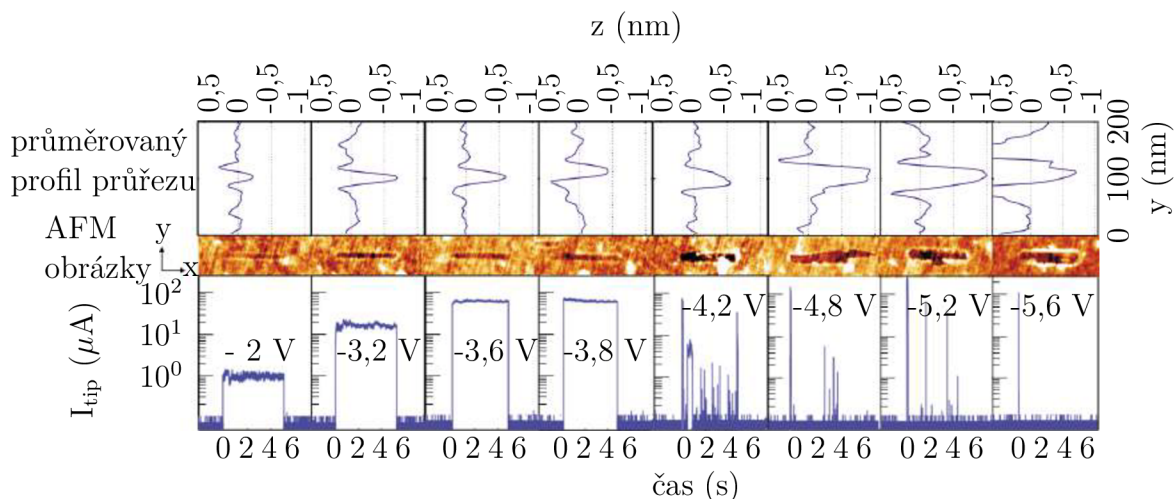
Vodní meniskus má podobu sloupce, spojujícího hrot s grafenovými vrstvami (viz obrázek 3.1). Geometrické parametry sloupce jsou ovlivněny vlhkostí vzduchu, poloměrem hrotu a jeho vzdáleností od povrchu. Tato problematika je rozebrána v příloze C. Z provedených výpočtů (založených na značném zjednodušení situace) vyplývá, že šířka menisku roste s rostoucím poloměrem hrotu, rostoucí vlhkostí a klesající vzdáleností mezi hrotem a vzorkem.

Přítomnost vodního menisku ovlivňuje rozložení elektrických polí v okolí hrotu [3]. Tato problematika je zkoumána rovněž v teoretické části této práce (viz kapitola 5). Ačkoliv vliv menisku na lokální anodickou oxidaci nebyl dosud dokonale prozkoumán, přítomnost vody se zdá být nezbytná pro úspěšnou oxidaci grafenu a formaci grafen oxidu [29, 34].

Právě voda se zdá být zdrojem kyslíkových iontů, které jsou elektrickým polem váháněny na grafenové vrstvy. Experimenty naznačují, že se za určitých podmínek mohou navázat na uhlíkové atomy. V případě většího množství vrstev mohou rovněž uvíznout mezi nimi. V obou případech by měly narušit krystalovou mřížku grafenu, což můžeme pozorovat pomocí Ramanovy spektroskopie – a také změnit povrchový potenciál, pozorovatelný pomocí Kelvinovy mikroskopie. Tuto změnu můžeme interpretovat jako navázání nabitých iontů nebo změnu výstupní práce v důsledku změny struktury materiálu.

Vodní meniskus představuje rozměrný rezervoár kyslíkových atomů, které lze uvolňovat z molekul vody a následně zabudovávat do grafenových vrstev. Jeho přítomnost rovněž ovlivňuje adhezní síly mezi hrotem a povrchem grafenu [2]. S formací vodního menisku vzroste síla mezi hrotem a povrchem, jeho rozšiřování ji opětovně zmenší. Na-





Obrázek 3.2: Série experimentů na SLG s cílem vytvořit grafenový příkop. Provedeno za vlhkosti cca 50 %, s rychlostí hrotu  $50 \text{ nm s}^{-1}$  a napětím v rozsahu  $-2$  až  $-5,6 \text{ V}$ . Horní panely ukazují průměrné výškové profily příkopu, prostřední topografii AFM a spodní závislost proudu protékajícího AFM hrotem na čase. Převzato a upraveno z [44].

růstající vlhkost se tedy projeví nárůstem, a následujícím poklesem adhezní síly. Vodní meniskus, vytvářející silnou vazbu mezi hrotem a grafenem, rovněž umožňuje vytahovat grafen vzhůru (viz sekce 4.4).

## 3.2. Vliv napětí

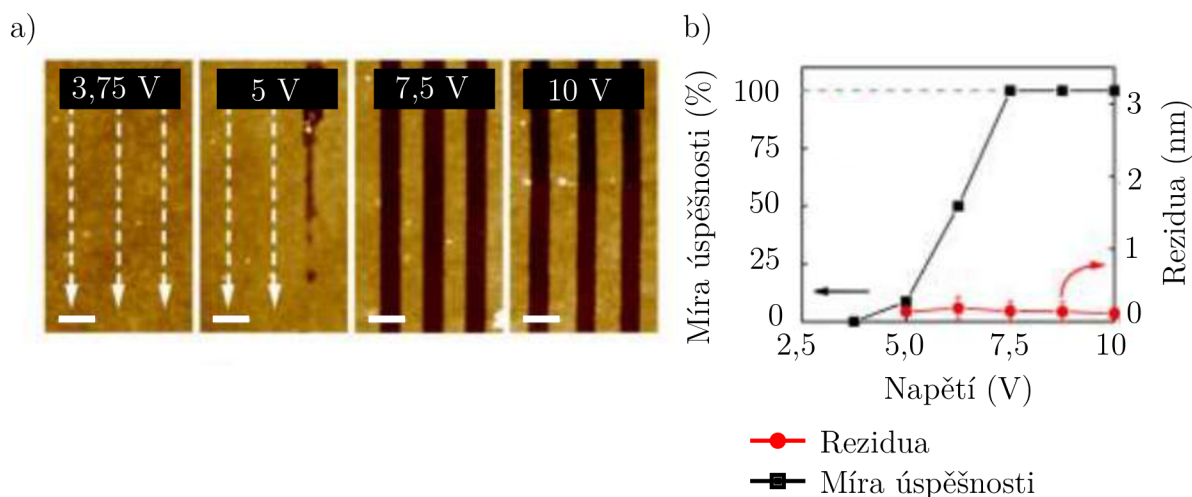
Mezi nejhojněji studované parametry lokální anodické oxidace se řadí napětí, neboť jde o parametr snadno kontrolovatelný. Závislost charakteru výsledných struktur na znaménku a velikosti napětí byla studována v pracích [7, 13, 34, 44]. Ve většině případů zde hrot skenoval pouze jednu linii, nikoliv souvislou oblast.

V práci [44] byla vytvořena řada prohlubní, znázorněných na obrázku 3.2. Použit byl hrot z dopovaného křemíku, skenující v kontaktním módu při relativně vysoké vlhkosti 50 %. Jak naznačují měření topografie, hloubka příkopů s rostoucím napětím rostla. Pro napětí menší (v absolutní hodnotě) než 2 volty nebyla pozorována žádná změna [44].

Charakter výsledku silně závisel na tom, zda bylo překročeno prahové napětí  $U_{pr}$ , jehož hodnota se pohybovala mezi  $-3,5$  a  $-5 \text{ V}$ . Pro  $U < U_{pr}$  byly změny topografie nestálé a během několika hodin nebo dnů se vytrácely. Naproti tomu pro  $U > U_{pr}$  zřejmě docházelo k úplnému odstraňování grafenu. Toto vymizení vodivé vrstvy koresponduje s přerušením proudu mezi hrotem a vzorkem (spodní část obrázku 3.2). Podél příkopů vznikaly v tomto případě výstupky [44].

Podobná závislost na napětí byla pozorována také v práci [34] (kde bylo použito střídavé napětí). Nízká napětí vedla k nepozorovaným změnám, zatímco vyšší k úplnému odstranění grafenu a tedy vzniku příkopů [34]. Tyto výsledky jsou představeny v částech a,b obrázku 3.3. V práci [7] byla naměřena hodnota prahového napětí  $-4,5 \text{ V}$  při rychlosti skenu  $100 \text{ nm/s}$ , nezvykle nízké vlhkosti (20 %) a přítlačné síle  $1 \text{ nN}$ .

### 3.3. VLIV VLHKOSTI



Obrázek 3.3: Série experimentů s cílem odleptat grafen a vytvořit příkop, použita metoda EFLAO. Provedeno za vlhkosti 50–55 %. a) AFM topografie v závislosti na amplitudě napětí, b) závislost úspěšnosti odleptání grafenu a velikosti reziduí na amplitudě napětí. Délka vloženého měřítka odpovídá 400 nm. Převzato a upraveno z [34].

### 3.3. Vliv vlhkosti

Závislost výsledného produktu LAO na vlhkosti byla sledována v pracích [7, 29, 34]. Za nízkých vlhkostí (20 %, 33 %) se podařilo zahájit oxidaci pouze od okraje grafenu nebo na již modifikované oblasti [7]. Autoři se domnívají, že zahájení litografie na již modifikované oblasti usnadňuje tvorbu vodního menisku. Pravdou je, že ve své práci představili LAO při vlhkostech výjimečně nízkých, které v jiných studiích nevedou k žádnému výsledku [7, 29, 34].

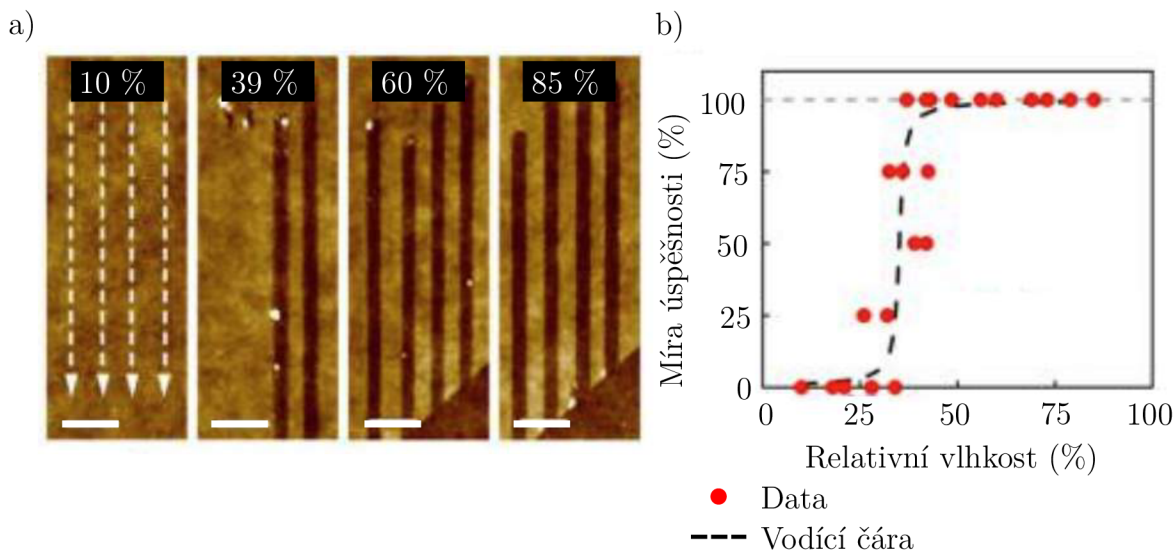
V práci [34] byla nalezena závislost úspěšnosti odstranění grafenu na vlhkosti; limitní vlhkost ležela mezi 25 a 45 %. Tato závislost je uvedena na obrázku 3.4. V práci [29] byla oxidace prováděna za vlhkostí 30, 60 a 80 %. Autoři označují relativní vlhkost za klíčový faktor úspěšnosti LAO, při nízkých vlhkostech již nebylo dosaženo kýžených výsledků.

### 3.4. Vliv přítlačné síly

Přítlačná síla představuje velice důležitý parametr LAO, její vliv je ovšem studován jen zřídka. V práci [29] bylo provedeno několik experimentů s přítlačnou silou 0 nN nebo 10 nN. Současně se však měnila i rychlost pohybu hrotu a vlhkost. Žádná specifická závislost na síle v tomto rozmezí nebyla pozorována [29].

### 3.5. Vliv rychlosti pohybu hrotu

Systematické studie vlivu rychlosti pohybu hrotu byly provedeny v pracích [7, 25, 29], přičemž cíl spočíval ve tvorbě prohlubní / výstupků.



Obrázek 3.4: Série experimentů s cílem odleptat grafen a vytvořit příkop, použita metoda EFLAO.  $f = 40$  kHz a) AFM topografie v závislosti na relativní vlhkosti, b) Závislost úspěšnosti odleptání grafenu na relativní vlhkosti. Délka vloženého měřítka odpovídá 400 nm. Převzato a upraveno z [34].

Zajímavé výsledky přinesla například práce [25] spočívající ve vytvoření čtyř příkopů za pomoci rychlostí 10 nm/s, 20 nm/s, 30 nm/s a 40 nm/s za napětí 8 voltů (na vzorku, tedy ekvivalentní  $-8$  na hrotu), přitlačné síle 15 nN a vlhkosti  $\approx 58\%$ . S narůstající rychlostí skenu klesala hloubka i šířka příkopu. Hrot se v každé oblasti zdržel kratší dobu a dostal tedy méně času na modifikaci [29]. Další zvyšování rychlosti již nevedlo ke tvorbě příkopů, ale výstupků, jejichž výška a šířka rovněž klesaly s rostoucí rychlostí. Měření v bezkontaktním módu působily tyto výstupky 2–4krát větší než měření v kontaktním módu, z čehož autoři soudí, že nejsou zformovány ze stabilních oxidů, ale z kapiček vody přitahovaných oblastmi kde LAO způsobilo nárůst pH [29].

Pro rychlost přesahující 0,1  $\mu\text{m/s}$  již nebyly zaznamenány žádné projevy oxidace [29]. Autoři soudí, že hydrofobní vlastnosti grafenu zpomalují tvorbu menisku; pokud se hrot pohybuje příliš velkou rychlostí, nemá meniskus čas se vytvořit a nemůže tedy dojít ke klasické oxidaci, přestože je vlhkost dostatečná [29].

V práci [7] byla testována rychlost v rozmezí 0,1 – 10,0  $\mu\text{m/s}$  za napětí 10 V, relativní vlhkosti 20% a přitlačné síly 1 nN. Za těchto podmínek nevznikaly příkopy, ale nevodivé linie vykazující D pík. Měření topografie prokázala mírné zvednutí. Jediná dobře viditelná závislost na rychlosti skenu spočívala v tom, že při vyšších rychlostech neproběhla oxidace po celé délce a čáry byly o několik set nanometrů kratší [7].

### 3.6. Vliv substrátu a počtu vrstev

Průběh lokální anodické oxidace by mohl být ovlivněn také typem substrátu, na který byly grafenové vrstvy přeneseny. Proto byla do této práce zahrnuta krátká rešerše problematiky

### 3.7. VODIVOST

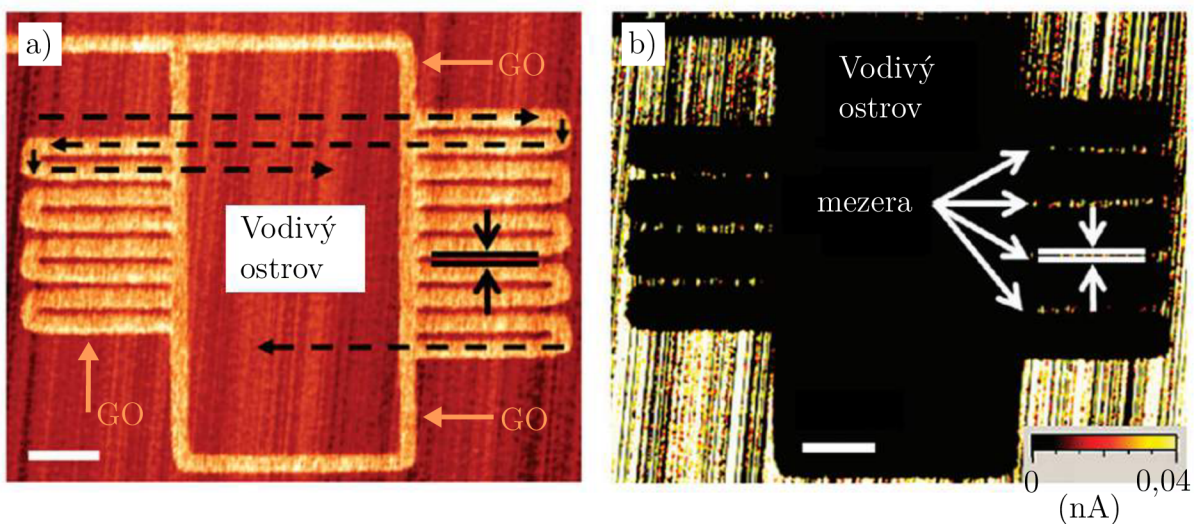
adheze grafenu na některé materiály. Příslušné experimenty (provedené autorem) jsou komentovány v kapitolách 4.2 a 4.6.

Síla interakcí mezi grafenem a substráty byla studována jak experimentálně [35, 47] tak i teoreticky pomocí ab-initio výpočtů [54]. Experimenty provedené s dielektriky ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ) naznačují vyšší adhezi grafenu na materiály s vyšší dielektrickou konstantou (tedy méně vodivé) [47]. S tímto výsledkem kvalitativně souzní závěr dalšího měření s hodnotami adhezní energie grafenu na  $\text{SiO}_2$  o velikosti  $270 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , na zlatu  $255 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  a na samotném grafenu  $307 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  [35].

Zásadní roli pro lokální anodickou oxidaci zřejmě hraje i tloušťka vrstev, na kterých je provedena. Pro substrát  $\text{SiO}_2$  byly naměřeny rozdílné adhezní energie v závislosti na počtu vrstev –  $450 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pro monovrstvu a  $310 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pro dvě až pět vrstev [30]. Pro jejich stanovení byla užita metoda „přetlakového odloupávacího testu“ (*pressurized blister test*). Pokles adhezní energie s počtem vrstev vychází rovněž z teoretického modelu [19], jehož výsledky  $450 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pro monovrstvu a  $370 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pro dvojevrstvu relativně souzní s výsledky experimentu – pokud je grafen uložen na zvlhčeném substrátu. Pro dokonale hladký substrát je tento rozdíl podstatně menší [19].

### 3.7. Vodivost

Pomocí lokální anodické oxidace se zdařilo izolovat některé oblasti grafenu od jeho okolí [7]. Byl užit exfolovaný grafen na vrstvě  $\text{SiO}_2$ , uložené na křemíkovém substrátu. Relativní vlhkost byla udržována mezi 20 a 33 procenty, oxidační napětí  $-7 \text{ V}$ , rychlost  $0,1 \mu\text{m}/\text{s}$ . Za těchto podmínek byl pomocí AFM hrotu vytvořen obdélník, na obrázku 3.5 označen jako „vodivý ostrov“. Klasické topografické měření jej nedokázalo odlišit od okolí,



Obrázek 3.5: Elektricky izolované ostrůvky na grafenu vytvořené pomocí lokální anodické oxidace. Měřeno pomocí technik: a) FFM (frikční mikroskopie), b) C-AFM (vodivostní AFM). V části b jsou zdůrazněny vodivé mezery, méně než 20 nanometrů široké. Délka vloženého měřítka odpovídá 200 nm. Převzato a upraveno z [7].

proto byly užity techniky FFM (frikční mikroskopie) a C-AFM (vodivostní AFM). FFM odhalilo změnu velikosti třecí síly na liniích, kde byla provedena oxidace, zatímco C-AFM prokázalo izolační vlastnosti těchto linií. Elektrická izolovanost centrálního „ostrova“ byla prokázána také pomocí samotného LAO. Černé čárkované čáry a šipky naznačují trajektorii hrotu v druhé fázi oxidace. Zatímco mimo „ostrov“ naznal grafen změny, uvnitř nikoliv. Uvážíme-li, že lokální anodická oxidace stejnosměrným napětím funguje pouze na uzemněných vzorcích, je tento experiment silným argumentem pro tvrzení, že se skutečně zdařilo „ostrov“ izolovat [7].

### 3.8. Šíření oxidace

Výjimečně byly provedeny také experimenty založené na přiložení hrotu v jednom bodě na povrchu grafenu a následném pozorování „šíření oxidace“ do zbytku vzorku [45]. Tento způsob oxidace, realizovaný na monovrstvě CVD grafenu za různých vlhkostí (33–94 %) a velmi vysokých napětí (až  $-50$  V), vedl ke vzniku přibližně kruhových struktur, v topografii téměř nerozlišitelných od okolí.

Výraznější rozdíly byly pozorovány pomocí Ramanovy spektroskopie nebo EFM (Electric force microscopy). Ramanova spektroskopie odhalila pokles 2D píku, na druhou stranu vzrostl poměr mezi D píkem a G píkem. Tyto výsledky korespondují s těmi uvedenými v sekcích 1.4, 1.5. EFM odhalilo změnu povrchového potenciálu [45].

Tyto experimenty odhalily, že poloměr zoxidované oblasti roste jak s přiloženým napětím, tak i relativní vlhkostí. Nepřekvapivě se zvětšuje také s časem – přiložení hrotu po delší dobu vedlo ke vzniku větší oblasti [45]. Podobný efekt byl pozorován také v experimentální sekci této práce (viz 4.7). Nesouvisí ovšem s jejími hlavními cíli, proto zde byl zmíněn pouze stručně.

### 3.9. Zhodnocení dřívějších experimentů

Dříve provedené experimenty LAO na grafenu naznačují existenci prahových hodnot napětí a vlhkosti – užití nižších hodnot nevede k pozorovatelným změnám na grafenu. Naproti tomu pro skenovací rychlost je uváděna maximální možná hodnota. Různé práce ovšem dospěly k různým hodnotám těchto prahů, některé z nich představily LAO s hodnotami vlhkosti podstatně nižšími, než by bylo dle jiných prací vůbec možné.

Vliv přítlačné síly ani substrátu systematicky studován nebyl.

V některých případech se podařilo snížit vodivost grafenových vrstev, tedy elektricky izolovat některé části grafenu ode zbytku.

V některých pracích je uváděno úspěšné vytvoření grafen oxidu, spolehlivost některých výsledků ovšem nemusí být vysoká. Za grafen oxid mohou být označovány hrudky poškozeného grafenu, nevodivé a vykazující velké množství defektů.

### 3.9. ZHODNOCENÍ DŘÍVĚJŠÍCH EXPERIMENTŮ

## 4. Lokální anodická oxidace – experiment

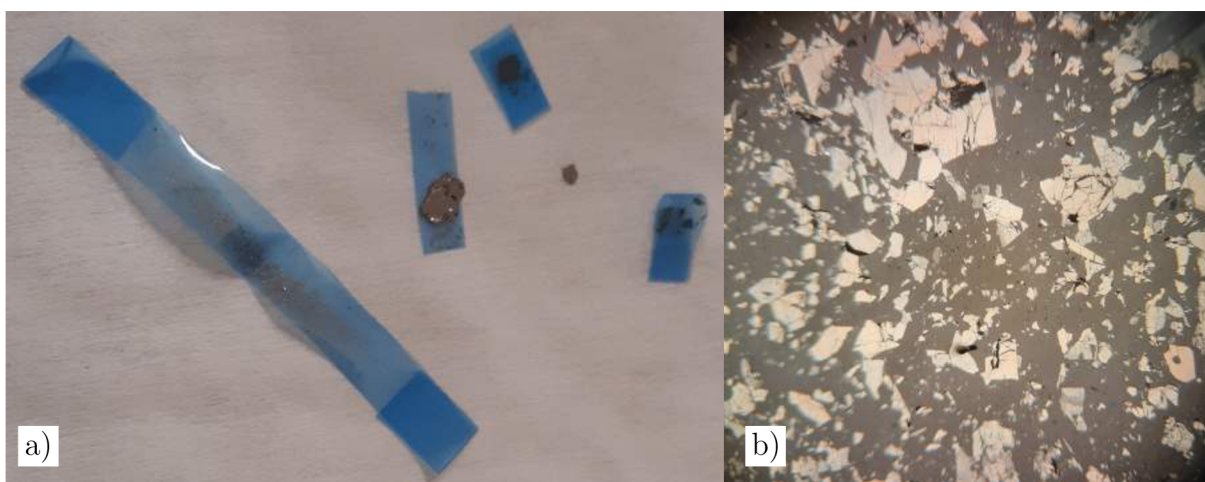
Grafenové vrstvy pro experimentální část této práce byly připraveny metodou mechanické exfoliace (viz sekce 1.1) pomocí lepicí pásky (viz obrázek 4.1a) sloužící k odlupování grafitu a oddělování jeho vrstev. Na obrázku 4.1b je část pásky zobrazena v optickém mikroskopu. Velkou část zorného pole pokrývají grafitové úlomky o vysoké tloušťce.

Následoval přenos vrstev na polydimethylsiloxan (PDMS), lepkavý, pružný polymerní materiál. Úspěšně přenesena byla pouze malá část vrstev o různých tloušťkách. Obdélníkové kousky PDMS byly umístěny na mikroskopová sklíčka. Následující fáze obnášela jejich manuální prohledání ve světelném mikroskopu a výběr menšího množství vrstev, který by se tloušťkou mohly blížit grafenu.

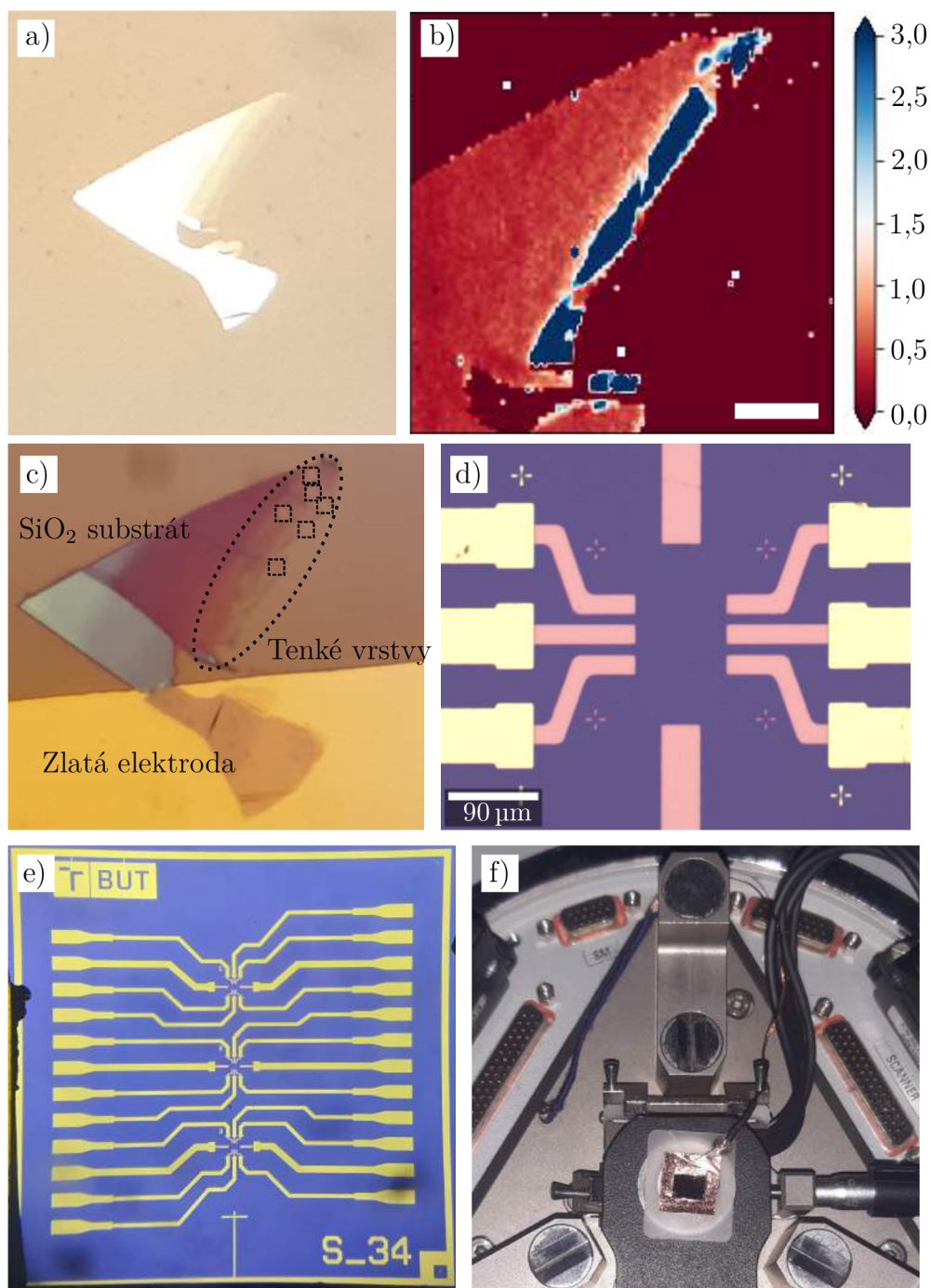
Příklad exfoliované vrstvy na PDMS je uveden na obrázku 4.2a. Bílé plochy, jasně odlišitelné od okolí, představují vrstvy o tloušťce blízké se grafitu. V pravé horní části z nich vybíhá několik hůře viditelných proužků, které byly vyhodnoceny jako potenciální monovrstva.

Kvalita vybraných tenkých vrstev byla následně posuzována pomocí Ramanovy spektroskopie (viz kapitola 1.4). Klíčovou veličinu představoval poměr maximálních intenzit 2D a G píku. Srovnáním dat z Ramanovy spektroskopie, světelné mikroskopie a AFM jsem dospěl k závěru, že monovrstvy exfoliovaného grafenu by měly vykazovat  $I(2D)/I(G) \approx 2 - 3$ , zatímco dvojevrstvy  $I(2D)/I(G) \approx 1$ . Od trojevrstev výše již maximální intenzita G píku přesahuje maximální intenzitu 2D píku. Za užitečný nástroj pro rozlišení 3 až 5 vrstev od grafitu pokládám spíše tvar 2D píku (viz obrázek 1.5).

Pro posouzení kvality vrstev byly na základě analýzy Ramanových spektrálních map vytvořeny obrázky, jejichž příklad je uveden na 4.2b. Modrá barva signalizuje monovrstvu.



Obrázek 4.1: Exfoliace grafenu: a) Využití lepicí pásky, b) Pohled na lepicí pásku v optickém mikroskopu.



Obrázek 4.2: Grafenová vrstva, na níž byly provedeny klíčové experimenty této práce: Před přenosem: a) Optický mikroskop; b) Poměr maximálních intenzit 2D a G píku Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítka odpovídá  $5\ \mu\text{m}$ . c) Po přenosu – světelný mikroskop. Čárkovaná elipsa značí přibližnou lokaci tenkých vrstev, malé obdélníky pozice provedených experimentů. Vzorek pro umístění grafenových vrstev: vrstva křemíku a oxidu křemičitého se zlatými elektrodami: d) detail; e) celý vzorek. f) Vzorek s nanesenou stříbrnou pastou, uzemněnou pomocí měděného drátku. Přilepený k podložce měděnou páskou.

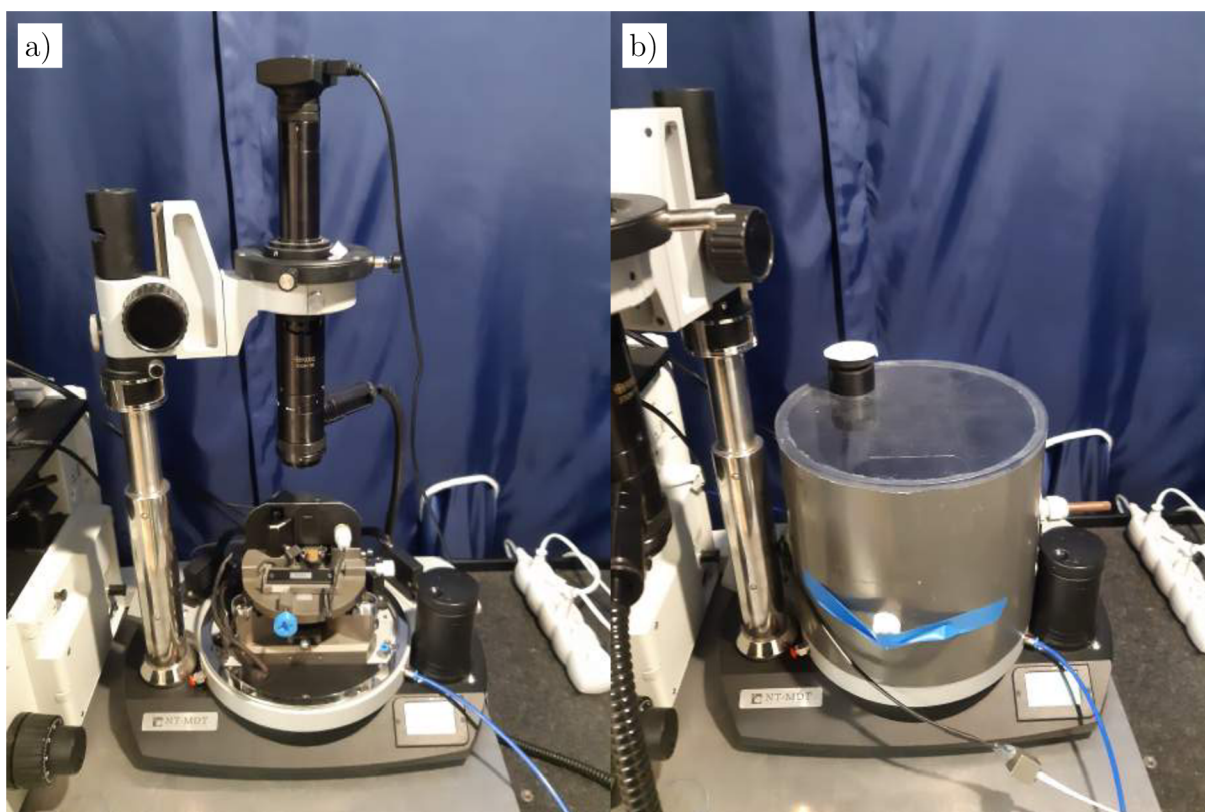


Ramanova spektra byla vyhodnocována a posuzována pomocí jazyka Python, konkrétní postup je uveden v příloze D.1.

Kvalitní vrstvy čekal přenos na křemíkové (Si) vzorky potažené 285 nm tlustou vrstvou nevodivého oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ), na něž byly deponovány zlaté elektrody (viz 4.2e, detail 4.2c). Pro přenos byl využit optický mikroskop vybavený mikromanipulátory (Cascade Microtech MPS150, CEITEC Nano). Vzorky byly primárně určeny pro výrobu grafenových Hallových sond (viz 1.3), čemuž odpovídá rozložení tenčích a tlustších elektrod. Pro účely této práce nebylo třeba umísťovat grafenové vrstvy do středu, mohly být přeneseny prakticky kamkoliv, pokud se dotýkaly elektrody. Jejich přítomnost byla důležitá pro uzemnění grafenu (nezbytné pro provedení klasického LAO).

Přenesená vrstva je ukázána na 4.2d. Svou tlustou částí spočívá na elektrodě, kvalitní tenké vrstvy leží mimo ni. Odlišná barevnost oproti 4.2a je dána odlišným substrátem. Malé čárkované obdélníky značí místa provedených experimentů LAO.

Na okraj křemíkového vzorku byla nanášena vrstvička stříbrné pasty (viditelná v horní části vzorku na obrázku 4.2f). Vzorek byl pomocí oboustranné měděné lepící pásky upevněn na podložku s drátkem. Jeho jeden konec byl položen na stříbrnou pastu (vodivě spojenou s elektrodami a tedy i grafenem), druhý byl uzemněn zapojením do mikroskopu. Tímto způsobem bylo zajištěno uzemnění grafenu, nezbytné pro provedení lokální anodické oxidace a měření KPFM.



Obrázek 4.3: Mikroskop atomárních sil od společnosti NT-MDT: a) se světelným mikroskopem a b) s vlhkostní komorou.

## 4.1. SONDY A PŘÍTLAČNÁ SÍLA

Celkový pohled na mikroskop atomárních sil od společnosti NT-MDT, který byl užít k provedení LAO a významné části následujících měření, nabízí obrázek 4.3a. Nad AFM je zde umístěn světelný mikroskop, který usnadňuje navigaci na klíčovou část vzorku. Pro účely experimentu bylo třeba regulovat vlhkost v okolí mikroskopu. K tomu byla užívána vlhkostní komora (viz 4.3b).

### 4.1. Sondy a přítlačná síla

Lokální anodická oxidace grafenových vrstev byla prováděna pomocí AFM sond DCP10 a DCP20<sup>1</sup>, od společnosti NT-MDT. Jejich výhodou je vysoká odolnost a trvanlivost – mohou být použity opakovaně a dokáží přežít náraz do vzorku. Mohou být použity nejen k oxidaci grafenu, ale i jeho mechanickému odškrabávání. Vodivost hrotů byla zajištěna dopováním.

Jejich nevýhodou je vysoká tuhost, která znesnadňuje měření topografie<sup>2</sup> a povrchového potenciálu. Při lokální anodické oxidaci v kontaktním módu bylo třeba volit velikost přítlačné síly velice jemně, velká síla vedla k odškrabání grafenu. Pro nastavení konkrétní hodnoty přítlačné síly bylo výhodnější použít sondu DCP10 s pružnějším ramínkem umožňující nastavovat sílu jemněji. Sonda DCP20 posloužila pokud bylo třeba užít velkou sílu a nezáleželo na její konkrétní hodnotě.

Jak již bylo zmíněno, oxidace probíhala v konfiguraci uzemněného vzorku. Záporné oxidující napětí bylo přivedeno na hrot.

### 4.2. Výsledky a diskuze

Lokální anodickou oxidací byly připraveny tři čtvercové struktury (obrázky 4.4, 4.5, 4.6). Struktura číslo 1 (zcela dole) se z většiny nachází na grafenové monovrstvě. Struktura 2 (uprostřed) naproti tomu vznikla na rozhraní oblastí o různých tloušťkách; svým pravým dolním okrajem spočívá na dvojrstevném grafenu, zatímco levý horní roh leží již na vrstvách šesti. Struktura 3 se nachází celá na šestivrstevném grafenu. Tyto experimenty tedy demonstrují závislost výsledných struktur na počtu vrstev oxidovaného grafenu.

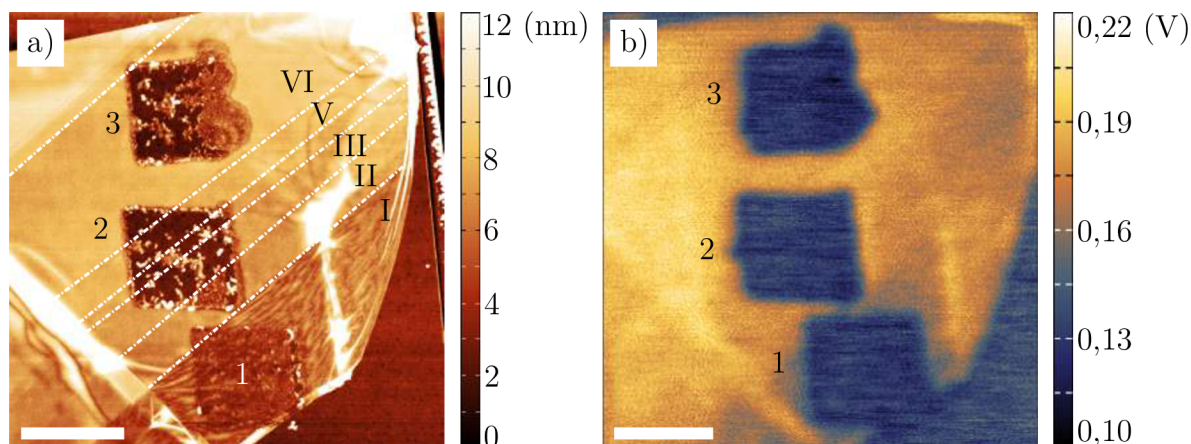
Struktury byly připraveny pomocí hrotu DCP10, za relativní vlhkosti 64–68%, napětí  $-9$  V, síly  $5 - 9$  nN (v tahu) a rychlosti  $1 \mu\text{m/s}$ . Jejich plocha je rovna čtverečnímu mikrometru. Celková doba oxidace při 256 řádcích tedy byla přibližně 4 minuty. Byly charakterizovány pomocí AFM topografie, KPFM a Ramanovy spektroskopie.

Topografická data (obrázek 4.4a) ukazují, že na tlustších vrstvách došlo k odstranění značné části oxidovaného grafenu. Na monovrstvě a dvojrstvě byl efekt daleko méně destruktivní. Topografie vrstvy se změnila, zdá se že vymizela mírná vzdutí, pozorovatelná na okolním grafenu (viz 3D topografie 4.5). Mimo to nebylo pozorováno výrazné poškození ani nárůst objemu.

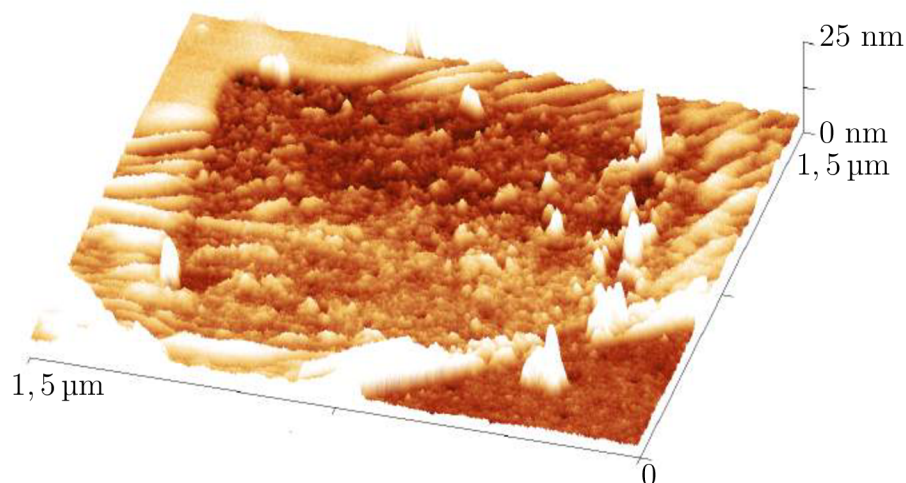
Pozorovaná závislost produktu oxidace souzní s výsledky nalezenými v literatuře (kapitola 3.6) – tedy že adhezní energie grafenu na oxid křemičitý s rostoucím počtem vrstev klesá. Tlustší vrstvy tedy lze od substrátu oddělit snadněji než monovrstvu.

<sup>1</sup>s křemíkovými hroty, potaženými tenkou vrstvou diamantu, viz Příloha B

<sup>2</sup>v kontaktním módu



Obrázek 4.4: Struktury připravené na grafenových vrstvách různých tloušťek, změřené různými technikami AFM. a) Topografie. b) Povrchový potenciál (KPFM). Délka vloženého měřítka odpovídá  $1\ \mu\text{m}$ . Bílé čerchované čáry oddělující oblasti s různým počtem vrstev.

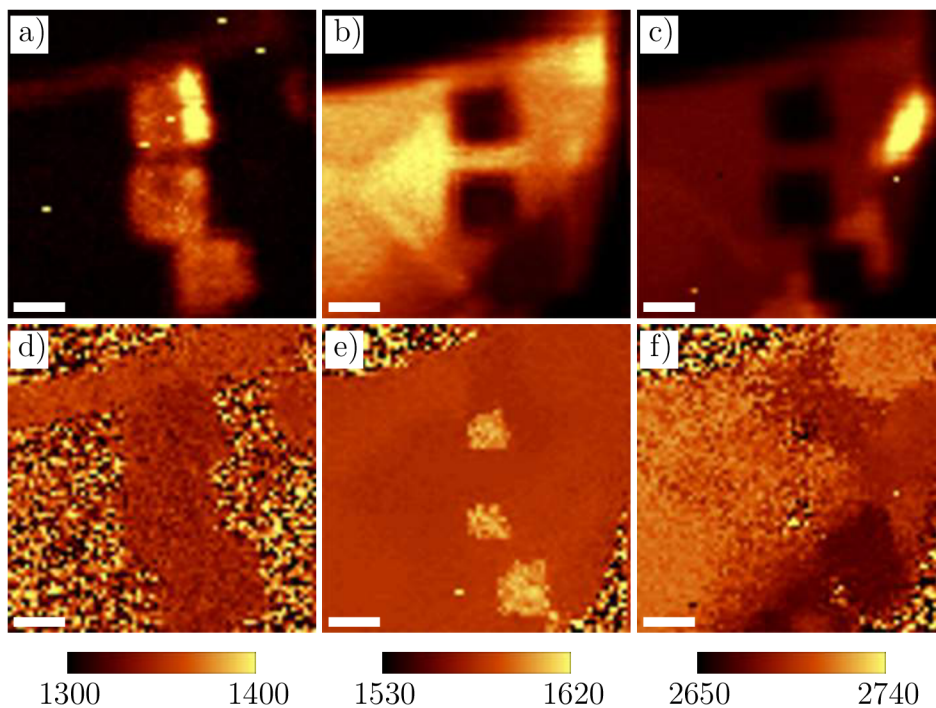


Obrázek 4.5: 3D AFM topografie struktury 1

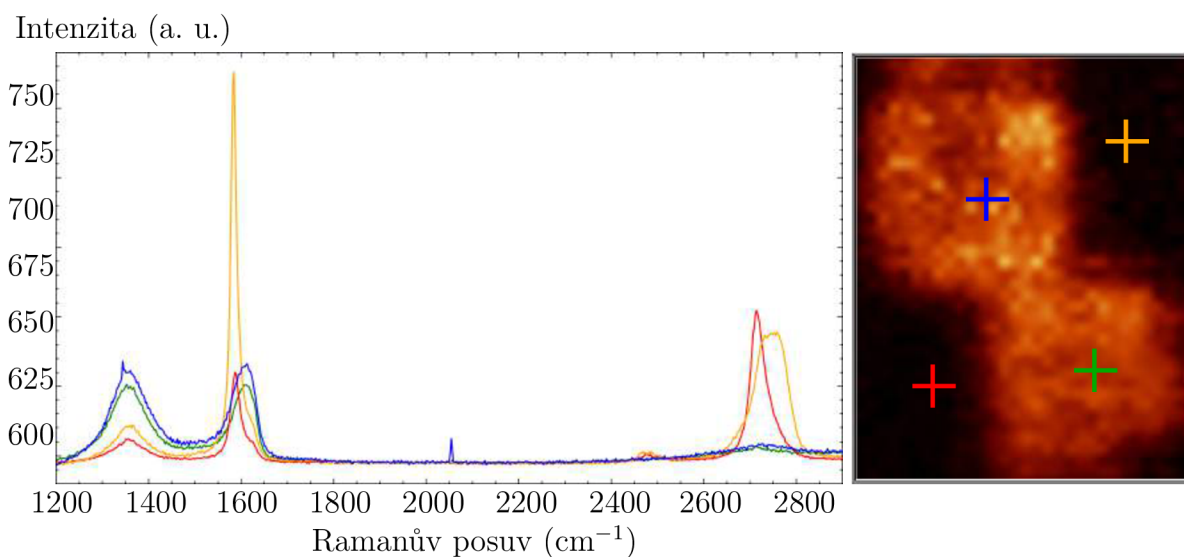
Ramanova spektroskopie (obrázek 4.6) odhalila značný nárůst D píku. V případě první struktury by to mohlo naznačovat navázání kyslíkových skupin, a tedy formaci grafen oxidu. Zbývající struktury jej pravděpodobně vykazují v důsledku přítomnosti zbytků grafenu, rozptýlených v rámci díry. Zbývající píky zaznamenaly pokles na všech třech strukturách, což může korespondovat s úbytkem grafenu, respektive jeho přeměnou v oxid.

Pozice význačných píků také mohou přinést zajímavá zjištění. V části 4.6d vidíme nepřítomnost D píku mimo oxidované oblasti a hranu vrstvy. G pík se v modifikovaných oblastech posunul směrem k vyšším hodnotám Ramanova posuvu, naproti tomu 2D pík na některých místech poklesl natolik, že se ztratil v šumu. Část 4.6f nám také umožňuje

## 4.2. VÝSLEDKY A DISKUZE



Obrázek 4.6: Ramanova spektroskopie na připravených strukturách: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítka odpovídá 1  $\mu\text{m}$ . Barevné škály náležejí polohám píků a jsou uvedeny v reverzních centimetrech.



Obrázek 4.7: Příklady Ramanových spekter: struktura 1 (zelená), nepoškozený grafen (červená), struktura 2 (modrá), nepoškozená multivrstva (oranžová).

rozlížit mezi monovrstvou a tlustšími vrstvami; na monovrstvě disponuje 2D pík značně nižším Ramanovým posuvem.

Struktura 1 uvedená v této sekci samozřejmě nebyla jedinou strukturou svého druhu, připravenou na grafenové monovrstvě. Další příklady jsou uvedeny v příloze E.

### 4.3. Povrchový potenciál

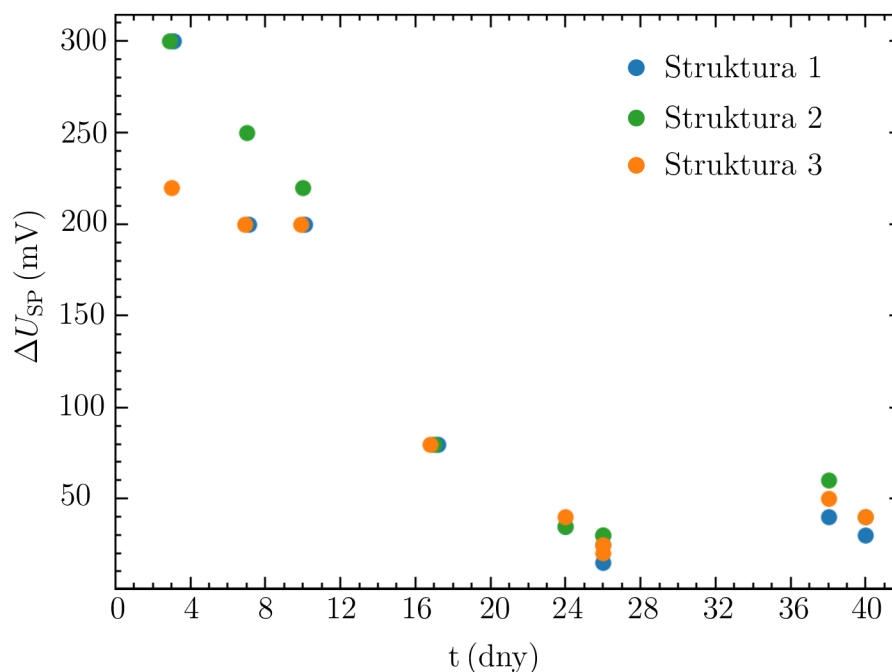
Technika KPFM (obrázek 4.4b) dokáže efektivně rozlišit připravené struktury od okolního grafenu. Pro získání většího množství věrohodnějších dat byl povrchový potenciál měřen opakovaně: bezprostředně po vytvoření struktur, po 3, 7, 10, 17, 24, 26, 38 a 40 dnech. Získaná data jsou graficky ztvárněna na obrázcích 4.9 a 4.8.

Na obrázku 4.8 si můžeme povšimnout počátečního poklesu potenciálového rozdílu  $\Delta U_{SP}$  mezi strukturou a okolím, který se v určité chvíli zastavil. Potenciálový vývoj tedy lze rozdělit do dvou etap: etapy vyprchávání náboje (cca prvních 20 dní) a etapy stability (druhých 20 dní).

Data naměřená v prvních týdnech byla proložena exponenciálním fitem ve tvaru:

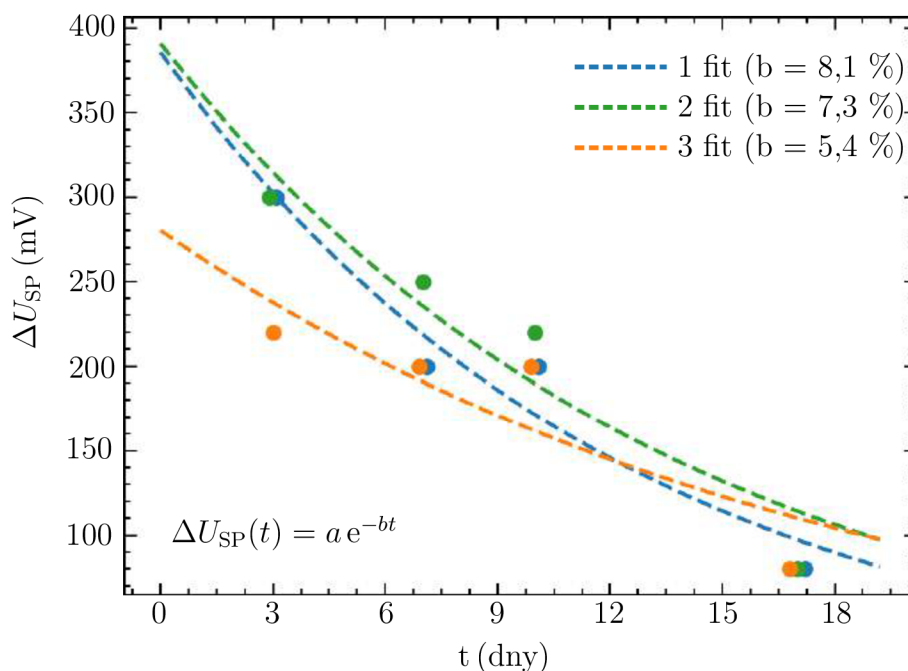
$$\Delta U_{SP}(t) = a e^{-bt} \quad (4.1)$$

kde  $\Delta U_{SP}(t)$  je rozdíl povrchového potenciálu (KPFM) a  $t$  čas ve dnech. Na obrázku 4.9 jsou uvedena naměřená data, exponenciální fity i konstanty  $b$  jednotlivých struktur. Jejich kladné hodnoty značí časový pokles, přibližně stejně rychlý pro všechny tři struktury. V této fázi nejspíše docházelo k vyprchávání náboje, který byl na grafen přiveden v rámci



Obrázek 4.8: Časový vývoj rozdílu povrchových potenciálů ( $\Delta U_{SP}$ ) mezi strukturami 1, 2, 3 a okolním grafenem, naměřená data (body) a exponenciální fity (čárkované čáry).

#### 4.4. VLIV PŘÍTLAČNÉ SÍLY



Obrázek 4.9: Časový vývoj rozdílu povrchových potenciálů ( $\Delta U_{\text{SP}}$ ) mezi strukturami 1, 2, 3 a okolním grafenem. Vytrácení náboje (cca 0–20); oblast stability (cca 20–40).

oxidace. V těchto dnech nebyly vrstvy vystaveny zvýšené vlhkosti (laboratorní vlhkost se pohybuje v rozmezí 20–40 %), což by mohlo vysvětlovat dlouhé trvání tohoto procesu.

V následujících týdnech vykazovaly struktury již stabilní hodnoty potenciálového rozdílu (ačkoliv byly měřeny za různých vlhkostí). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.1.

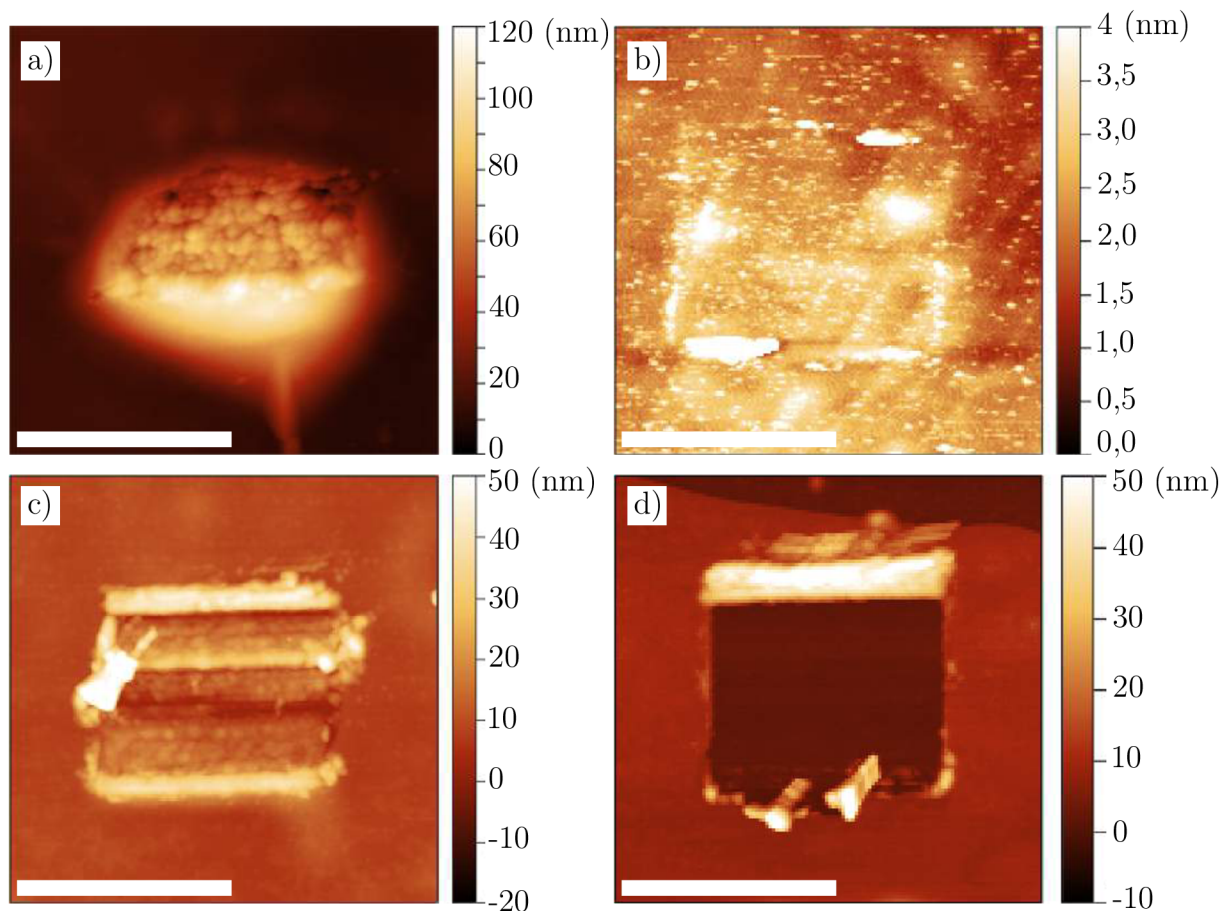
Tabulka 4.1: Potenciálové rozdíly v oblasti stability

Struktura	$\Delta U_{\text{SP}}$ (mV)
1	$29 \pm 9$
2	$39 \pm 11$
3	$35 \pm 11$

Vysoké směrodatné odchylky mohou být důsledkem různých podmínek měření (rozdílné vlhkosti, hroty apod.). Podstatné nicméně je, že se potenciálový rozdíl udržuje v čase stabilní. To naznačuje trvalou lokální změnu struktury grafenu – v důsledku roztrhání (na tlustších vrstvách) nebo oxidace (na monovrstvě). Obzvláště zajímavý je případ monovrstvy, kde by stabilní potenciálový rozdíl mohl značit stálou přítomnost vázaných kyslíkových skupin.

#### 4.4. Vliv přítláčné síly

Při realizaci lokální anodické oxidace je zásadní také vliv přítláčné síly. Rozdílné velikosti a orientace totiž vedly ke vzniku široké škály nežádoucích struktur. Čtyři nejvýraznější příklady jsou uvedeny na obrázku 4.10.



Obrázek 4.10: Různé struktury připravené za použití rozdílných přítláčných sil. a) „Grafenový stan“ ( $-8,3$  nN). b) „Téměř neviditelný čtverec“ ( $-3,2$  nN). c) „Silně narušený čtverec“ ( $186$  nN). d) Díra ( $279$  nN). Délka vloženého měřítka odpovídá  $1\ \mu\text{m}$ .

Tyto struktury byly připraveny za použití shodného napětí ( $-9$  V) i relativní vlhkosti ( $63 - 65\%$ ). Byly vytvořeny na relativně tlustých grafenových vrstvách ( $3-5$ ), které ve všech případech kromě 4.10d ležely na zlaté elektrodě. Oxidováno bylo za použití hrotů DCP10 (a, b) i DCP20 (c, d), což spolu s různě nastaveným setpointem vedlo k velice rozdílným přítláčným silám. V případě struktur 4.10a a 4.10b bylo za grafen „taháno“, na struktury 4.10c a 4.10d bylo „tlačeno“.

V případě struktury 4.10a byl pozorován mohutný nárůst objemu, grafenové vrstvy se zvedly o zhruba  $100$  nanometrů. Technika KPFM odhalila velký potenciálový rozdíl vůči okolí, který s časem klesal relativně pomalu<sup>3</sup>. Vysvětlením by mohlo být, že v průběhu oxidace bylo pod grafenové vrstvy vtlačeno velké množství iontů, a byly tedy „nafouknuty“ směrem vzhůru. Výsledná, velice specifická a obtížně reprodukovatelná struktura byla nazvána „grafenový stan“.

Síla tahající za grafen na struktuře 4.10b byla podstatně menší. Vznikl útvar s téměř nezměněnou topografií, nerozlišitelný od svého okolí v Ramanově spektroskopii. Od po-

<sup>3</sup>b =  $12,4\%$  dle 4.1

## 4.5. VLIV RYCHLOSTI SKENU

čátku vykazoval pouze malý potenciálový propad, který se navíc rychle vytratil<sup>4</sup>. Tato struktura byla nazvána „téměř neviditelný čtverec“. Mohla vzniknout prostým nabitím a (snad) slabou oxidací grafenu. Grafen oxid nevznikl, neboť v Ramanově spektru pořízeném na tomto čtverci nebyl pozorován žádný D pík.

Na zbývající dvě struktury bylo tlačeno za použití sondy s tužším ramínkem (DCP20). Nepřekvapivě zde došlo k silnému poškození vrstev. V případě struktury 4.10c ke vzniku „hřebenu“ a „údolí“, zatímco na 4.10d byl grafen zcela odstraněn a (nejspíš) nahrnut k horní straně čtverce<sup>5</sup>. Struktura 4.10c nepřekvapivě vykazovala silný D pík, zatímco 4.10d grafenové píky zcela postrádala. Struktury typu 4.10c jsem označoval jako „silně narušené čtverce“, struktury typu 4.10d jednoduše jako díry.

Výše uvedené experimenty jasně poukazují na to, že se přítlačná síla řadí mezi klíčové faktory lokální anodické oxidace, jejíž správné volbě je třeba přikládat zřetel. V pozdějších experimentech jsem užíval výhradně hrot DCP10 (který umožňuje volit její hodnotu jemněji) a přítlačnou sílu o velikosti zhruba 4 – 9 nN (v tahu).

## 4.5. Vliv rychlosti skenu

Vliv rychlosti hrotu vůči vzorku v průběhu lokální anodické oxidace lze demonstrovat pomocí struktury z obrázku 4.11d. Jde o díru, odstraněnou oblast grafenových vrstev. Tato díra byla ovšem připravena za stejných podmínek jako struktura 4.11b (hrotu DCP10, vlhkost 63–68 %, přítlačná síla –7 nN, napětí –9 V). Jediný zásadní rozdíl spočíval v rychlosti skenu: 2  $\mu\text{m/s}$  pro 4.11d namísto 1  $\mu\text{m/s}$  pro 4.11b.

Efekt destrukce a odstranění grafenu byl podobně výrazný jako u 4.10d, kde byla ovšem užita přítlačná síla přes 200 nN. Naproti tomu v tomto případě bylo za grafen slabě „taháno“ a pravděpodobně nebyl mechanicky poškozen. Za mnohem pravděpodobnější pokládám variantu, že rychle se pohybující hrot nedokázal dostatečně kopírovat topografii „bublin“, rostoucích směrem vzhůru. Tyto bubliny (nebo ostrůvky vzniklé jejich zhroucením) tak byly hrotem zachyceny a smeteny na některý z okrajů čtverce, které ostatně zaznamenaly výškový nárůst.

## 4.6. Vliv substrátu

Jelikož byly některé z experimentů s lokální anodickou oxidací provedeny na grafenových vrstvách položených na zlaté elektrodě, zatímco jiné ležely přímo na oxidu křemičitém, umožňují nám výsledky do jisté míry analyzovat také vliv substrátu. Síla vazeb mezi grafenem a materiálem, na kterém je umístěn, se totiž zdá být dalším významným faktorem ovlivňujícím LAO.

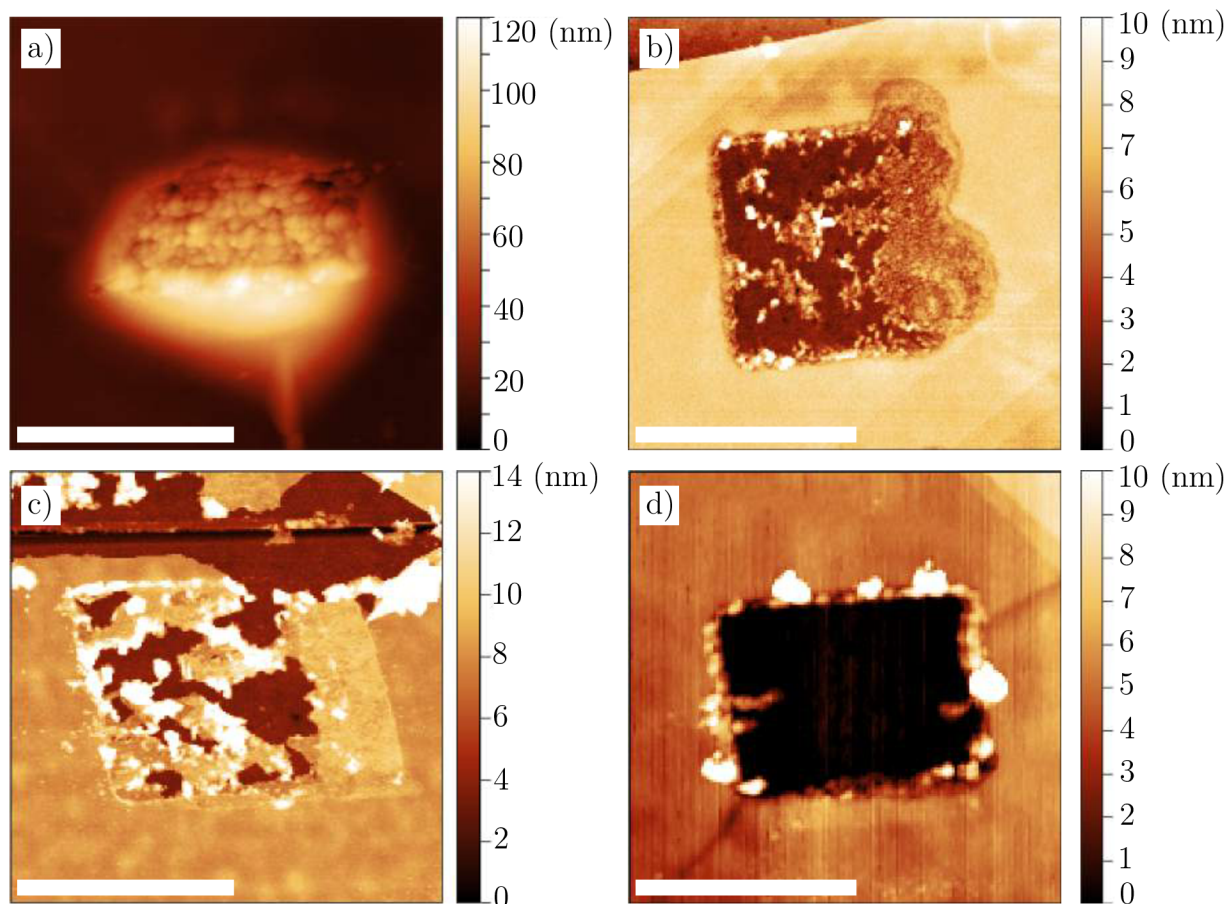
Přehled této problematiky nabízí obrázek 4.11. Tři struktury zde zobrazené byly připraveny za přibližně stejných podmínek: za použití hrotu DCP10, vlhkosti 63–68 %, rychlosti 1  $\mu\text{m/s}$  a přítlačné síly –9 až –5 nN. Odlišnost spočívá v tom, že struktura 4.11a („grafenový stan“) byla připravena na grafenové vrstvě ležící na zlaté elektrodě, zatímco protržené „bublinové stany“ 4.11b, 4.11c na vrstvě spočívající přímo na oxidu křemičitém. Struktury 4.11a a 4.11b byly oxidovány napětím –9 V, 4.11c –7 V.

---

<sup>4</sup>b = 47,6 % dle 4.1

<sup>5</sup>skan postupuje zespoda nahoru





Obrázek 4.11: Struktury připravené na různých typech substrátu. a) „Grafenový stan“ na zlaté elektrodě. b), c) Protržené „bublinové stany“ mimo elektrodu (na  $\text{SiO}_2$ ). d) Díra vytvořená za zvýšené rychlosti skenu. Délka vloženého měřítka odpovídá 1  $\mu\text{m}$ .

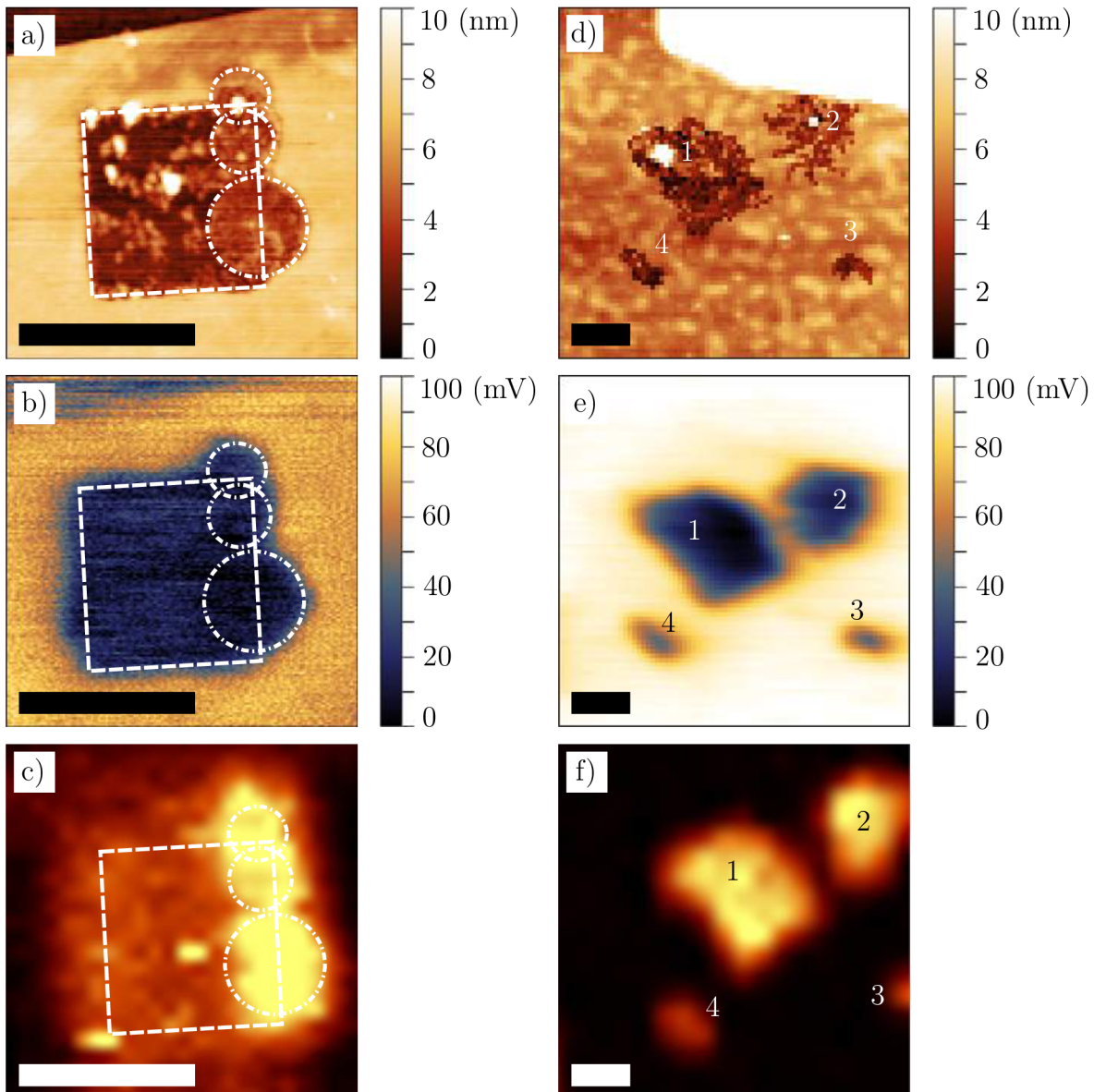
V případě zlatého substrátu došlo k podstatnému zvednutí vrstev. Naproti tomu na oxidu křemičitém se grafen oddělil pouze lokálně – došlo ke vzniku „bublin“. Tyto „bubliny“ se následně roztrhly a zbortily, z původně souvislé vrstvy zbyly pouhé izolované ostrůvky grafenu. Nutno dodat, že toto odstranění nabralo výraznější spád v případě struktury 4.11b, která byla oxidována vyšším napětím než 4.11c.

Tyto výsledky korespondují s dřívějšími zjištěními [35, 47] o vyšší přilnavosti grafenu na materiály s vyšší dielektrickou konstantou. Z experimentů vyplynulo, že se grafenové vrstvy nejsilněji váží na jiné grafenové vrstvy, slaběji na  $\text{SiO}_2$  a vůbec nejslaběji na zlato [35], což je v souladu i s výsledky této bakalářské práce.

## 4.7. Šíření oxidace

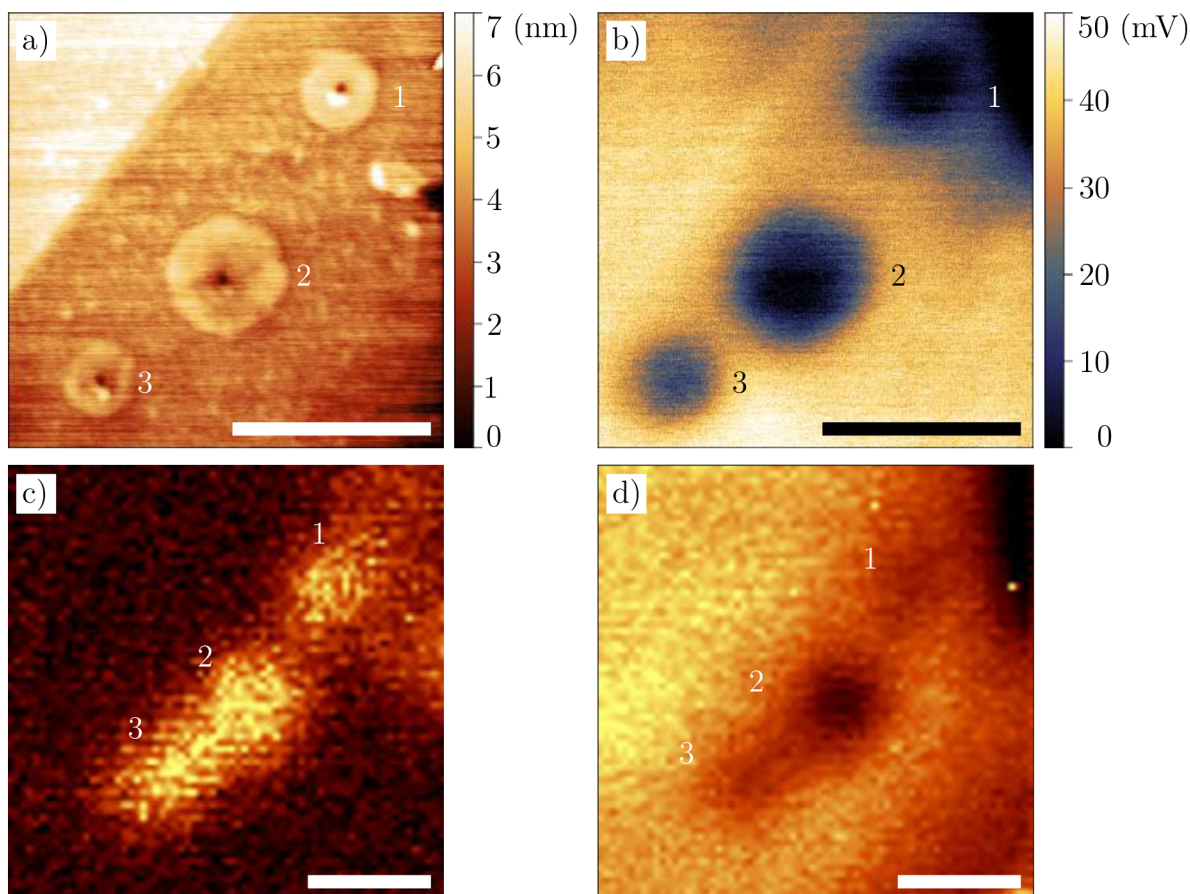
Při provádění experimentů s lokální anodickou oxidací byl vzácně pozorován jev „šíření oxidace“ spočívající v zoxidování oblastí, na které nebylo přímo působeno hrotem; které se nacházejí vně skenovaných čtverců.

#### 4.7. ŠÍŘENÍ OXIDACE



Obrázek 4.12: Šíření oxidace na původní struktuře (a,b,c, původní struktura - viz obrázek 4.4) a lokální anodickou oxidací připravených tečkách (d, e, f): a, d topografie, b, e povrchový potenciál, c, f D pík Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítká odpovídá 1  $\mu\text{m}$ .

Taková situace nastala kupříkladu u struktury 3 zmíněné v sekci 4.2. Její detail se nachází také na obrázku 4.12a, kde je přímo oxidovaná oblast zvýrazněna čárkovaným čtvercem. Čerchované kruhy ohraničují oblasti, v nichž oxidace zřejmě probíhala odlišně. Z velké části přesahují okraj čtverce, a proto nemohly být v úplnosti připraveny klasickým způsobem. Tyto oblasti lze rozlišit i v Ramanově spektroskopii, neboť vykazují výraznější D pík než zbytek oxidovaného čtverce (viz 4.12c).



Obrázek 4.13: Experimenty s šířením oxidace na šesti vrstvách: a) topografie, b) povrchový potenciál, c) intenzita D píku Ramanovy spektroskopie, d) intenzita G píku Ramanovy spektroskopie. Délka vloženého měřítka odpovídá 1  $\mu\text{m}$ .

Fakt že k šíření docházelo pouze na pravé hraně čtverce může být dán do souvislosti s přítlačnou silou, která v průběhu skenu klesla (v absolutní hodnotě) z 6,3 na 4,9 nN<sup>6</sup>.

Šíření oxidace bylo zkoumáno také odlišným způsobem – spočívajícím v prostém přiložení hrotu ke grafenu a ponechání ho na místě po určitou dobu. Výsledkem jsou struktury uvedené na 4.12d, e, f.

Byly připraveny na mnohvrstevném grafenu (více než 5 vrstev), pomocí hrotu DCP20, za vlhkosti 60 % a napětí  $-9\text{ V}$ . Struktura 1 vznikla přiložením hrotu po dobu 60 sekund, struktura 2 po 30 sekund, 3 po 20 sekund a 4 po 10 sekund. Tento experiment kvalitativně naznačuje, že plocha zoxidované oblasti závisí přímo úměrně na čase.

Výsledky dalších, analogických experimentů jsou uvedeny na obrázku 4.13. Tyto tři struktury byly připraveny na šestivrstevném grafenu hrotem DCP10, za vlhkosti 65–68 % a napětí  $-9\text{ V}$ . Struktury 1 a 2 vznikly přiložením hrotu po dobu 30 sekund, struktura 3 byla oxidována po dobu 60 sekund.

Vzniklé struktury jsou podstatně menší než v předešlém případě, navíc jejich velikost není přímo úměrná času přiložení. Mohlo by to být způsobeno nízkým počtem vrstev

<sup>6</sup>na obrázku 4.12a od pravé strany čtverce k levé

#### 4.7. ŠÍŘENÍ OXIDACE

- v předešlém případě byl použit materiál podobnější grafitu, zatímco v tomto se stále projevuje malá tloušťka vrstvy. Oxidace se šíří izotropně (ve všech směrech stejně rychle), ovšem na různých částech vzorku různě rychle.

Výsledky Ramanovy spektroskopie odpovídají těm naměřeným na strukturách ze sekce 4.2 - nárůst D píku (4.13c) a úbytek G píku (4.13d). Výsledky ovšem trpí malou velikostí struktur (řádově stovky nanometrů), srovnatelnou s dolním limitem rozlišitelnosti spektroskopu.

Podobný efekt šíření oxidace od nehybného hrotu byl pozorován již dříve [45] (viz 3.8). V kontextu této práce byl však pozorován pouze na tlustších vrstvách, nikoliv monovrstvě. Pro jeho vysvětlení by bylo třeba nejprve zajistit reprodukovatelnost.

## 5. Výpočty elektrických polí

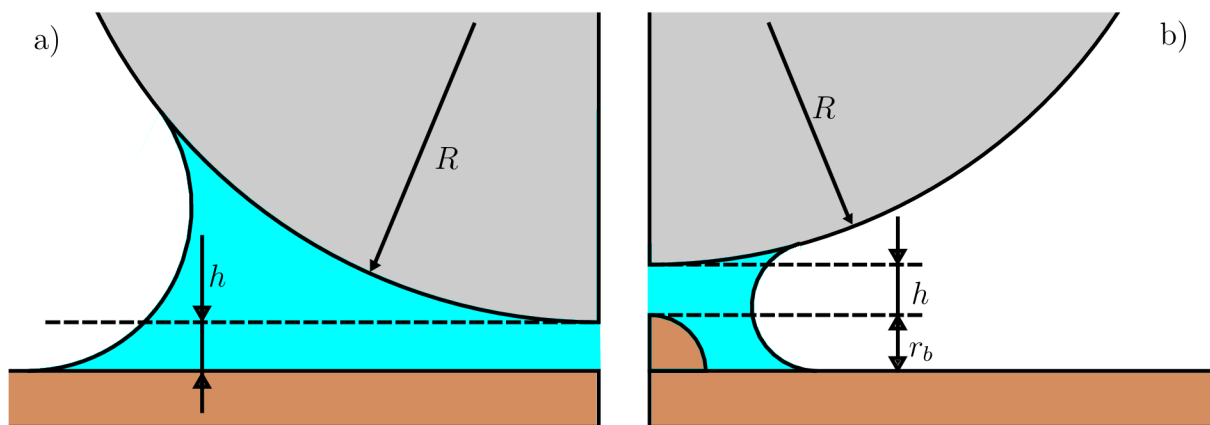
### 5.1. Geometrie problému

Cílem teoretické části práce bylo simulovat elektrická pole mezi oxidujícím AFM hrotem a oxidovaným grafenem / grafitem pomocí řešení Maxwellových rovnic pro elektrostatický problém v programu COMSOL. Pro účely simulace byl celý problém silně zjednodušen.

Geometrie simulace (realizované ve válcové symetrii) je ukázána na obrázku 5.1. Je zde zobrazen AFM hrot (aproximovaný koulí o poloměru  $R$ ) nacházející se ve vzdálenosti  $h$  od povrchu grafenu / grafitu, který je ztvárněn jako vrstva o tloušťce  $d$ . Část 5.1a ukazuje nejjednodušší možný případ rovinné vrstvy. Simulována byla ovšem i situace složitější (viz 5.1b) zahrnující polokulovitou nečistotu (poloměr  $r_b$ ) spočívající na rovinné vrstvě. Byl uvažován bezkontaktní mód s konstantní výškou hrotu. Přítomnost nečistoty tedy vedla ke zvednutí hrotu z původní výšky  $R + h$  (vztaženo ke středu hrotu) do výšky  $R + h + r_b$ .

Přítomnost vodních par (za vlhkosti RH) vedla ke zformování vodního menisku mezi hrotem a vzorkem. Kvantitativně byl tvar menisku počítán za použití zjednodušeného modelu pracujícího s dokonalou smáčivostí vody (povrch menisku je tečný hrotu i povrchu), užívajícího Kelvinovu rovnici a Pythagorovu větu. Přesný způsob výpočtu je popsán v Příloze C. Šířka menisku kvalitativně rostla s vlhkostí RH a poloměrem hrotu  $R$ , zatímco rostoucí zvednutí  $h$  způsobovalo její zmenšení. Z obrázku 5.1b je patrné, že přítomnost nečistoty vede ke zvednutí hrotu a tedy zúžení menisku.

Na kouli aproximující hrot bylo přivedeno napětí  $U$ , spodní strana grafenové / grafitové vrstvy byla uzemněna. Relativní permitivita menisku odpovídala vodě ( $\varepsilon_{voda} = 81$ ), pro vrstvu a nečistotu odpovídala grafitu ( $\varepsilon_{grafit} = 12$ ). Zbývající oblasti disponovaly relativní permitivitou vzduchu ( $\varepsilon_{vzduch} = 1$ ).



Obrázek 5.1: Geometrie simulace: a) Hrot nad rovným povrchem; b) Hrot nad nečistotou

## 5.2. Výsledky a diskuze

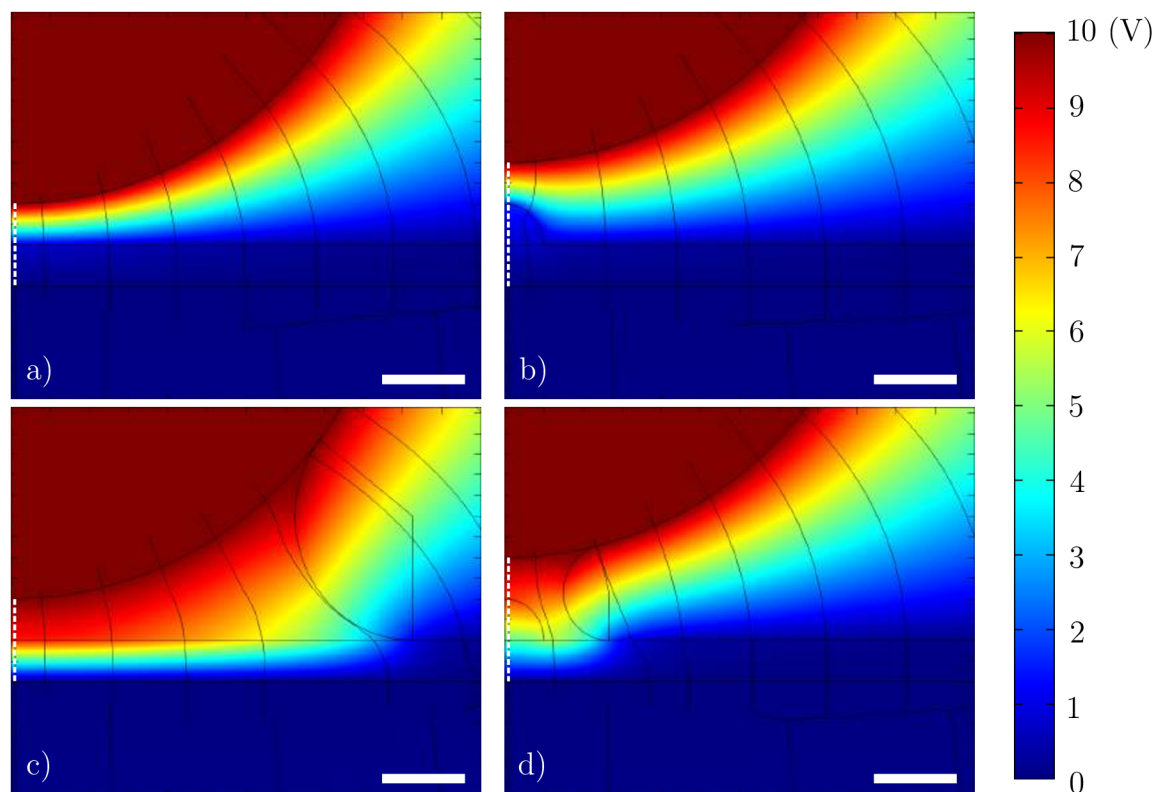
Níže uvádím výsledky pro hodnoty:  $R = 10$  nm,  $h = 1$  nm,  $d = 1$  nm,  $r_b = 1$  nm, RH = 90 %,  $U = 10$  V. Simulovány byly čtyři situace: a) Rovný povrch bez menisku, b) Přítomna pouze nečistota, c) Přítomen pouze vodní meniskus, d) Přítomna nečistota i meniskus. Situace a) a c) odpovídají ideálnímu, hladkému grafitu. Situace a) a b) odpovídají situaci v reálném experimentu, kdy se meniskus nedokázal zformovat, ačkoliv by teoreticky mohl. K tomu může dojít například vinou příliš velké rychlosti skenu nebo terénních nerovností.

Rozložení elektrického potenciálu mezi hrotem a povrchem je zobrazeno na obrázku 5.2, přičemž značení jeho částí odpovídá výše zavedené klasifikaci situací. Následující obrázek 5.3 pak analogicky zobrazuje elektrické pole.

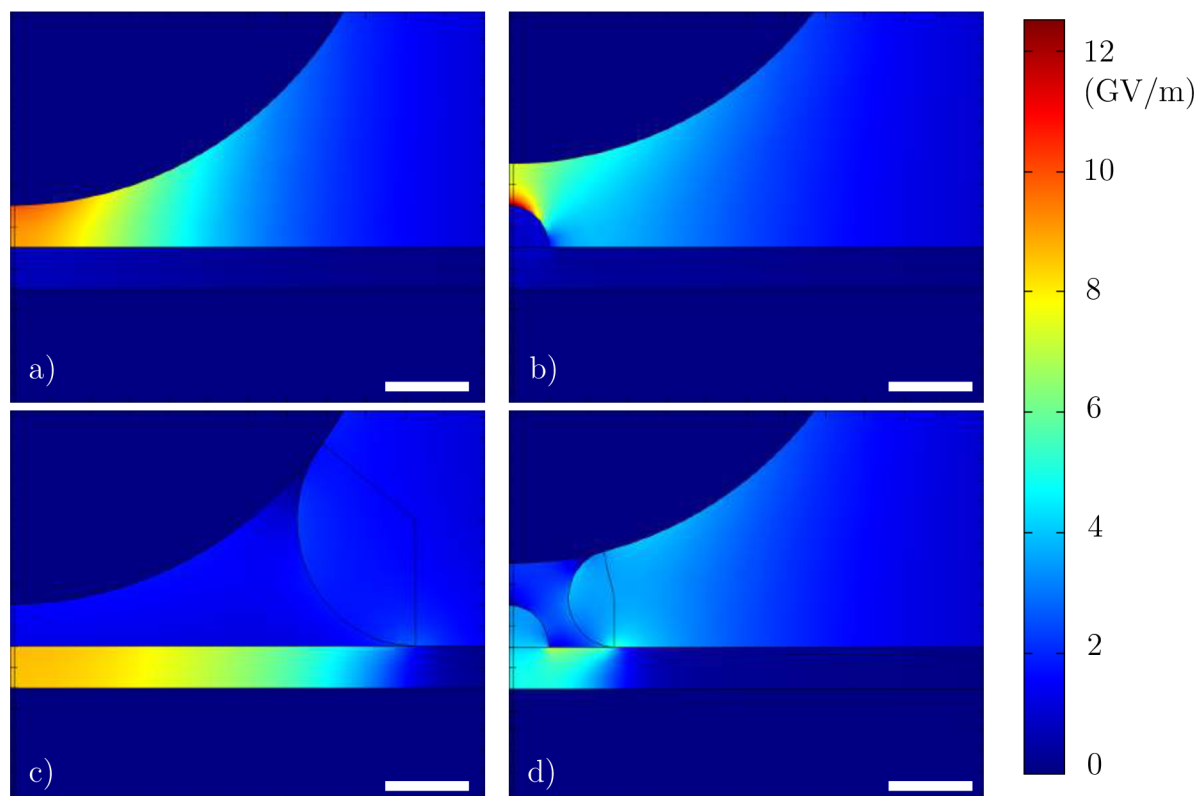
Další užitečné srovnání přináší obrázek 5.4. Na něm jsou zachyceny prostorové průběhy elektrického potenciálu a intenzity ve všech situacích. Profily probíhají v těsné blízkosti osy symetrie<sup>1</sup>.

Přítomnost vody vede k zatlačení ekvipotenciálních ploch do grafenových vrstev (jak lze hezky vidět při srovnání situací a) a c), respektive b) a d). Toto zatlačení je spojeno se značným nárůstem elektrické intenzity v grafenu (pěti až desetinásobně).

<sup>1</sup>ve vzdálenosti jeden angström, neboť odečítat hodnoty z osy samotné program neumožňuje. Průběhy profilů jsou naznačeny bílou čárkovanou čarou v obrázku 5.2.



Obrázek 5.2: Simulace elektrického potenciálu: a) pouze hrot a grafen, b) s nečistotou, c) s meniskem, d) s nečistotou i meniskem. Délka vloženého měřítka odpovídá 2  $\mu$ m.



Obrázek 5.3: Simulace elektrického pole: a) pouze hrot a grafen, b) s nečistotou, c) s meniskem, d) s nečistotou i meniskem. Délka vloženého měřítka odpovídá  $2\ \mu\text{m}$ .

K nárůstu intenzity dochází také v bezvodém prostředí, přidáme-li nečistotu. Ta představuje „hrot“, v jehož blízkosti se zkoncentrují siločáry. Právě situace b) nabízí maximální intenzitu (jak vyplývá z obrázku 5.4), a to na povrchu nečistoty. Potenciálně by zde mohlo docházet k výbojům, které mohou poškozovat struktury vznikající lokální anodickou oxidací.

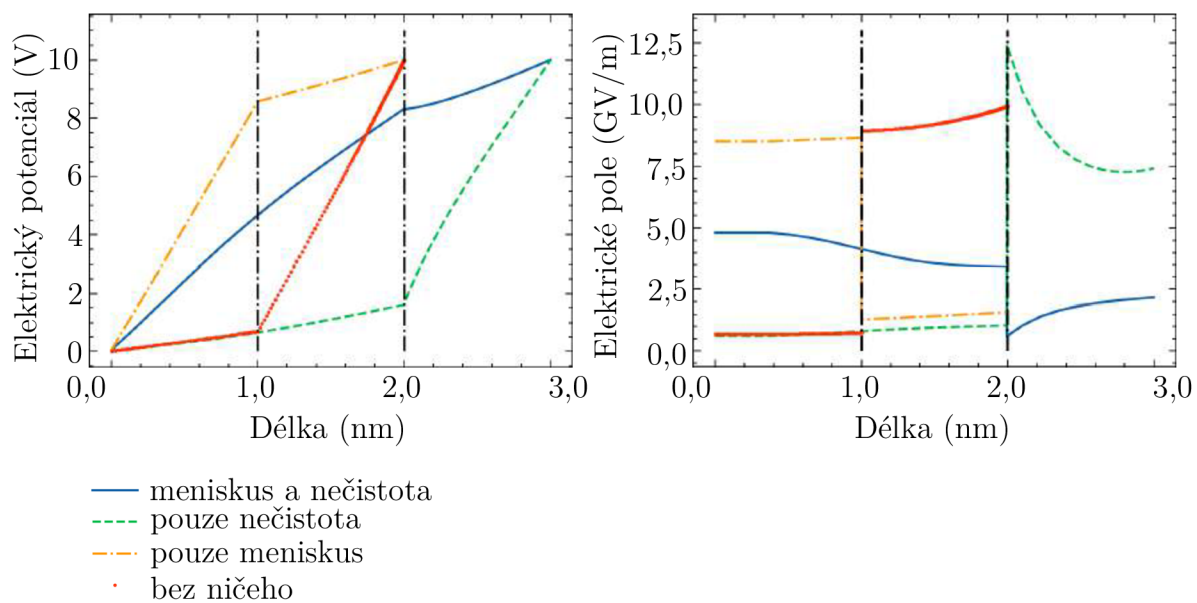
Přidání nečistoty vede ke zvednutí hrotu a zúžení menisku, což pochopitelně ovlivňuje elektrické pole. Ekvipotenciální plochy, dříve soustředěné v grafenu, nyní do jisté míry vystoupají do nečistoty. Tím zeslábně pole v podložní grafenové vrstvě. Co se týče mezery mezi nečistotou a hrotem, v ní zůstane pole prakticky stejné jako by nečistoty nebylo.

Ve výsledku dosáhneme nejsilnějšího pole v mezeře právě pokud meniskus nevznikne. Naproti tomu nejsilnější pole v grafenu vzniká za jeho přítomnosti, nejlépe pokud není přítomna nečistota.

### 5.3. Závěrečné zhodnocení

Provedení simulací v COMSOLu prokázalo značnou závislost elektrického pole oxidujícího hrotu na přítomnosti vodního menisku a nečistoty. Toto zjištění kvalitativně koreluje s experimentálními a rešeršními zjištěními o vlivu vlhkosti. Závislost na hrubosti či „hrbolatosti“ povrchu ovšem snižuje naději na reprodukovatelnost – přítomnost nejrůznějších

### 5.3. ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ



Obrázek 5.4: Srovnání elektrických potenciálů a intenzit v různých situacích na ose symetrie

hrbolů lze regulovat jen obtížně, a přitom zcela zásadně ovlivňují výsledné rozložení pole a tedy nejspíše i produkt lokální anodické oxidace.



## Závěr

Lokální anodická oxidace grafenových vrstev vede ke vzniku široké škály struktur, jejichž charakter závisí na použité vlhkosti, přítlačné síle, napětí, rychlosti skenu a také počtu vrstev. V důsledku vysokého počtu parametrů je nesnadné dosáhnout jejich reprodukovatelnosti.

Na jednovrstevném grafenu se nicméně zdařilo dosáhnout reprodukovatelnosti struktur, které by mohly být grafen oxidem. Tyto struktury vykazují D pík, lze je rozeznat pomocí Kelvinovy mikroskopie. Naproti tomu v topografii se téměř neodlišují od okolního, nemodifikovaného grafenu, což vylučuje možnost, že by vznikly mechanickým poškrábáním.

Ukázalo se, že pro přípravu těchto (i dalších) struktur je třeba za grafen „tahat“, nikoliv na něj tlačit. Toho lze dosáhnout jedině za přítomnosti silných adhezních sil mezi hrotem a grafenem, realizovaných pravděpodobně vodním meniskem, neboť příprava funguje lépe při vyšších vlhkostech. Voda je rovněž zdrojem aniontů, nutných pro reakci.

Vlivem lokální anodické oxidace dochází ke změně povrchového potenciálu struktur. Tato změna se s časem vytrácí, nikdy však zcela nezmizí. Trvalá změna potenciálů může být důsledkem kyslíkových skupin navázaných na grafen.

Byl studován také vliv substrátu, na kterém grafenové vrstvy spočívají. Síla vazeb mezi grafenem a oxidem křemičitým se zdá být silnější než mezi grafenem a zlatem; vůbec nejsilnější jsou ovšem vazby mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. Tento výsledek souzní s dříve provedenými pracemi.

Adheze grafenu na substrát slábne s rostoucím počtem vrstev, vícevrstevný grafen je snazší odtrhnout. Také tento experimentální výsledek je v souladu s dřívějšími pracemi.

Pozorován byl také zajímavý efekt šíření oxidace od statického hrotu, který byl dříve studován jen velice zřídka.

Pomocí teoretického výpočtu a simulace byl prokázán vliv vlhkosti a hrubosti povrchu na rozložení elektrického pole kolem oxidovaného hrotu. Tato zjištění snižují šance na reprodukovatelnost výsledků, neboť přítomnosti nejrůznějších nečistot (silně ovlivňujících tvar vodního menisku) lze předcházet jen obtížně.

### 5.3. ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ

# Literatura

- [1] ARAI, Miho; MASUBUCHI, Satoru; NOSE, Kenji; MITSUDA, Yoshitaka a MACHIDA, Tomoki, 2015. Fabrication of 10-nm-scale nanoconstrictions in graphene using atomic force microscopy-based local anodic oxidation lithography. Online. Japanese Journal of Applied Physics. 2015-04-01, roč. 54, č. 4S. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DJ06>. [cit. 2024-05-04].
- [2] BARTOŠÍK, Miroslav; KORMOŠ, Lukáš; FLAJŠMAN, Lukáš; KALOUSEK, Radek; MACH, Jindřich et al., 2017. Nanometer-Sized Water Bridge and Pull-Off Force in AFM at Different Relative Humidities: Reproducibility Measurement and Model Based on Surface Tension Change. Online. The Journal of Physical Chemistry B. 2017-01-26, roč. 121, č. 3, s. 610-619. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11108>. [cit. 2024-05-04].
- [3] BARTOŠÍK, Miroslav; KOLÍBAL, Miroslav; ČECHAL, Jan; MACH, Jindřich a ŠIKOLA, Tomáš, 2009. Selective Growth of Metallic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation. Online. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2009-10-01, roč. 9, č. 10, s. 5887-5890. ISSN 15334880. Dostupné z: <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1251>. [cit. 2024-05-04].
- [4] BHUSHAN, Bharat, 2017. Springer Handbook of Nanotechnology. Online. 4. Springer Berlin Heidelberg. ISBN 9783662543573. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>. [cit. 2024-05-04].
- [5] BOLOTIN, K.I.; SIKES, K.J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G. et al., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Online. Solid State Communications. Roč. 146, č. 9-10, s. 351-355. ISSN 00381098. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>. [cit. 2024-05-04].
- [6] BROWN, Morgan A.; CROSSER, Michael S.; LEYDEN, Matthew R.; QI, Yabing a MINOT, Ethan D., 2016. Measurement of high carrier mobility in graphene in an aqueous electrolyte environment. Online. Applied Physics Letters. 2016-08-29, roč. 109, č. 9. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4962141>. [cit. 2024-05-04].
- [7] BYUN, Ik-Su; YOON, Duhee; CHOI, Jin Sik; HWANG, Inrok; LEE, Duk Hyun et al., 2011. Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation. Online. ACS Nano. 2011-08-23, roč. 5, č. 8, s. 6417-6424. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn201601m>. [cit. 2024-05-04].
- [8] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S. a GEIM, A. K., 2009. The electronic properties of graphene. Online. Reviews of Modern Physics. Roč. 81, č. 1, s. 109-162. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>. [cit. 2024-05-04].

## LITERATURA

- [9] CHAN, Jack; VENUGOPAL, Archana; PIRKLE, Adam; MCDONNELL, Stephen; HINOJOS, David et al., 2012. Reducing Extrinsic Performance-Limiting Factors in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. Online. ACS Nano. 2012-04-24, roč. 6, č. 4, s. 3224-3229. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn300107f>. [cit. 2024-05-04].
- [10] CHUANG, Min-Chiang; CHIEN, Hsiao-Mei; CHAIN, Yuan-Hong; CHI, Gou-Chung; LEE, Sheng-Wei et al., 2013. Local anodic oxidation kinetics of chemical vapor deposition graphene supported on a thin oxide buffered silicon template. Online. Carbon. Roč. 54, s. 336-342. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.045>. [cit. 2024-05-04].
- [11] CLARAMUNT, Sergi; VAREA, Aïda; LÓPEZ-DÍAZ, David; VELÁZQUEZ, M. Mercedes; CORNET, Albert et al., 2015. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. Online. The Journal of Physical Chemistry C. 2015-05-07, roč. 119, č. 18, s. 10123-10129. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>. [cit. 2024-05-04].
- [12] COHEN, G; HALPERN, E; NANAYAKKARA, S U; LUTHER, J M; HELD, C et al., 2013. Reconstruction of surface potential from Kelvin probe force microscopy images. Online. Nanotechnology. 2013-07-26, roč. 24, č. 29. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295702>. [cit. 2024-05-04].
- [13] COLANGELO, Francesco; PIAZZA, Vincenzo; COLETTI, Camilla; RODDARO, Stefano; BELTRAM, Fabio et al., 2017. Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate. Online. Nanotechnology. 2017-03-10, roč. 28, č. 10. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa59c7>. [cit. 2024-05-04].
- [14] COLLOMB, David; LI, Penglei a BENDING, Simon, 2021. Frontiers of graphene-based Hall-effect sensors. Online. Journal of Physics: Condensed Matter. 2021-05-18, roč. 33, č. 24. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abf7e2>. [cit. 2024-05-04].
- [15] DAS, A.; PISANA, S.; CHAKRABORTY, B.; PISCANEC, S.; SAHA, S. K. et al., 2008. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. Online. Nature Nanotechnology. Roč. 3, č. 4, s. 210-215. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>. [cit. 2024-05-04].
- [16] ECKMANN, Axel; FELTEN, Alexandre; MISHCHENKO, Artem; BRITNELL, Liam; KRUPKE, Ralph et al., 2012. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. Online. Nano Letters. 2012-08-08, roč. 12, č. 8, s. 3925-3930. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl300901a>. [cit. 2024-05-04].
- [17] FAN, Pengfei; GAO, Jian; MAO, Hui; GENG, Yanquan; YAN, Yongda et al., 2022. Scanning Probe Lithography: State-of-the-Art and Future Perspectives. Online. Micromachines. Roč. 13, č. 2. ISSN 2072-666X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/mi13020228>. [cit. 2024-05-04].

- [18] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M. et al., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Online. Physical Review Letters. Roč. 97, č. 18. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>. [cit. 2024-05-04].
- [19] GAO, Wei a HUANG, Rui, 2011. Effect of surface roughness on adhesion of graphene membranes. Online. Journal of Physics D: Applied Physics. 2011-10-28, roč. 44, č. 45. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/45/452001>. [cit. 2024-05-04].
- [20] GEIM, A. K., 2009. Graphene: Status and Prospects. Online. Science. 2009-06-19, roč. 324, č. 5934, s. 1530-1534. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.1158877>. [cit. 2024-05-04].
- [21] GEIM, A. K. a NOVOSELOV, K. S., 2007. The rise of graphene. Online. Nature Materials. Roč. 6, č. 3, s. 183-191. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>. [cit. 2024-05-04].
- [22] GEIM, Andrey K. a MACDONALD, Allan H., 2007. Graphene: Exploring carbon flatland. Online. Physics Today. 2007-08-01, roč. 60, č. 8, s. 35-41. ISSN 0031-9228. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.2774096>. [cit. 2024-05-04].
- [23] GIESBERS, A.J.M.; ZEITLER, U.; NEUBECK, S.; FREITAG, F.; NOVOSELOV, K.S. et al., 2008. Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. Online. Solid State Communications. Roč. 147, č. 9-10, s. 366-369. ISSN 00381098. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.06.027>. [cit. 2024-05-04].
- [24] GOEL, Naman; BABUTA, Aniket; KUMAR, Abhimanyu a GANGULI, Souvik, 2020. Hall effect instruments, evolution, implications, and future prospects. Online. Review of Scientific Instruments. 2020-07-01, roč. 91, č. 7. ISSN 0034-6748. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/5.0009647>. [cit. 2024-05-04].
- [25] GOWTHAMI, T.; GADHEWAL, Monika a RAINA, Gargi, 2013. Study of Stability of Local Anodic Oxidation on HOPG and Few Layer Graphene Using AFM in Ambient. Online. IEEE Transactions on Nanotechnology. Roč. 12, č. 6, s. 1002-1006. ISSN 1536-125X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/TNANO.2013.2274900>. [cit. 2024-05-04].
- [26] HIRAI, Hideki; TSUCHIYA, Hideaki; KAMAKURA, Yoshinari; MORI, Nobuya a OGAWA, Matsuto, 2014. Electron mobility calculation for graphene on substrates. Online. Journal of Applied Physics. 2014-08-28, roč. 116, č. 8. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4893650>. [cit. 2024-05-04].
- [27] KALININ, Sergei V. a GRUVERMAN, Alexei, 2007. Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale. 1. Springer Science & Business Media. ISBN 0387286683.

## LITERATURA

- [28] KARPIAK, Bogdan; DANKERT, André a DASH, Saroj P., 2017. Gate-tunable Hall sensors on large area CVD graphene protected by h-BN with 1D edge contacts. Online. *Journal of Applied Physics*. 2017-08-07, roč. 122, č. 5. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4997463>. [cit. 2024-05-04].
- [29] KO, Seoknam; LEE, Seong jun; SON, Maengho; AHN, Doyeol a LEE, Seung-Woong, 2015. Investigation of humidity-dependent size control of local anodic oxidation on graphene by using atomic force microscopy. Online. *Journal of the Korean Physical Society*. Roč. 66, č. 4, s. 617-620. ISSN 0374-4884. Dostupné z: <https://doi.org/10.3938/jkps.66.617>. [cit. 2024-05-04].
- [30] KOENIG, Steven P.; BODDETI, Narasimha G.; DUNN, Martin L. a BUNCH, J. Scott, 2011. Ultrastrong adhesion of graphene membranes. Online. *Nature Nanotechnology*. Roč. 6, č. 9, s. 543-546. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.123>. [cit. 2024-05-04].
- [31] KONEČNÝ, Martin, 2013. Aplikace KPFM na povrchu grafen/Si modifikovaném metodou FIB. Diplomová práce. Brno: FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [32] KONEČNÝ, Martin, 2021. Application of scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology. Doctoral thesis. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering.
- [33] KURRA, Narendra; REIFENBERGER, Ronald G a KULKARNI, Giridhar U., 2014. Nanocarbon-Scanning Probe Microscopy Synergy: Fundamental Aspects to Nanoscale Devices. Online. 2014-05-14, roč. 6, č. 9, s. 6147-6163. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/am500122g>. [cit. 2024-05-04].
- [34] LI, Hongyuan; YING, Zhe; LYU, Bosai; DENG, Aolin; WANG, Lele et al., 2018. Electrode-Free Anodic Oxidation Nanolithography of Low-Dimensional Materials. Online. *Nano Letters*. 2018-12-12, roč. 18, č. 12, s. 8011-8015. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04166>. [cit. 2024-05-04].
- [35] LI, Peng; YOU, Zheng a CUI, Tianhong, 2014. Adhesion energy of few layer graphene characterized by atomic force microscope. Online. *Sensors and Actuators A: Physical*. Roč. 217, s. 56-61. ISSN 09244247. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.06.010>. [cit. 2024-05-04].
- [36] MALARD, L.M.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G. a DRESSELHAUS, M.S., 2009. Raman spectroscopy in graphene. Online. *Physics Reports*. Roč. 473, č. 5-6, s. 51-87. ISSN 03701573. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>. [cit. 2024-05-04].
- [37] MASUBUCHI, S.; ONO, M.; YOSHIDA, K.; HIRAKAWA, K. a MACHIDA, T., 2009. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. Online. *Applied Physics Letters*. 2009-02-23, roč. 94, č. 8. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.3089693>. [cit. 2024-05-04].

- [38] MASUBUCHI, Satoru; ARAI, Miho a MACHIDA, Tomoki, 2011. Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene. Online. Nano Letters. 2011-11-09, roč. 11, č. 11, s. 4542-4546. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl201448q>. [cit. 2024-05-04].
- [39] MATHKAR, Akshay; TOZIER, Dylan; COX, Paris; ONG, Peijie; GALANDE, Charudatta et al., 2012. Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. Online. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2012-04-19, roč. 3, č. 8, s. 986-991. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jz300096t>. [cit. 2024-05-04].
- [40] MELITZ, Wilhelm; SHEN, Jian; KUMMEL, Andrew C. a LEE, Sangyeob, 2011. Kelvin probe force microscopy and its application. Online. Surface Science Reports. Roč. 66, č. 1, s. 1-27. ISSN 01675729. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001>. [cit. 2024-05-04].
- [41] MIRONOV, Victor, 2014. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/317042630\\_Fundamentals\\_of\\_Scanning\\_Probe\\_Microscopy](https://www.researchgate.net/publication/317042630_Fundamentals_of_Scanning_Probe_Microscopy)
- [42] NOVOSELOV, K. S.; FAL KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G. et al., 2012. A roadmap for graphene. Online. Nature. Roč. 490, č. 7419, s. 192-200. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nature11458>. [cit. 2024-05-04].
- [43] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y. et al., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Online. Science. 2004-10-22, roč. 306, č. 5696, s. 666-669. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>. [cit. 2024-05-04].
- [44] PUDDY, R. K.; SCARD, P. H.; TYNDALL, D.; CONNOLLY, M. R.; SMITH, C. G. et al., 2011. Atomic force microscope nanolithography of graphene: Cuts, pseudocuts, and tip current measurements. Online. Applied Physics Letters. 2011-03-28, roč. 98, č. 13. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.3573802>. [cit. 2024-05-04].
- [45] QUESADA, Sergio J.; BORRÁS, Fernando; GARCÍA-VÉLEZ, Miguel; COYA, Carmen; CLIMENT, Esteban et al., 2019. New Concepts for Production of Scalable Single Layer Oxidized Regions by Local Anodic Oxidation of Graphene. Online. Small. Roč. 15, č. 40. ISSN 1613-6810. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sml.201902817>. [cit. 2024-05-04].
- [46] RONO, Kipkurui; SOBOLA, Dinara; MRŇA, Libor; NOVOTNÝ, Jan; DALLAEV, Rashid et al., 2023. Characterization of the picosecond laser-ablated HOPG using Raman spectroscopy and SEM microscopy. Online. Materials Today Communications. Roč. 34. ISSN 23524928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105181>. [cit. 2024-05-04].
- [47] SONG, Seung Min a CHO, Byung Jin, 2010. Investigation of interaction between graphene and dielectrics. Online. Nanotechnology. 2010-08-20, roč. 21, č. 33.

## LITERATURA

- ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/33/335706>. [cit. 2024-05-04].
- [48] SUK, Ji Won; PINER, Richard D.; AN, Jinho a RUOFF, Rodney S., 2010. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. Online. ACS Nano. 2010-11-23, roč. 4, č. 11, s. 6557-6564. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn101781v>. [cit. 2024-05-04].
- [49] SUPALOVÁ, Linda, 2023. Development and fabrication of graphene Hall probes. Master's Thesis. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Physical Engineering.
- [50] VIDOESKI, Bojan; JOVANOVIĆ, Svetlana; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, Ivanka; BAJUK-BOGDANOVIĆ, Danica; BUDIMIR, Milica et al., 2016. Raman study of the interactions between highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) and polyoxometalates: The effects of acid concentration. Online. Journal of the Serbian Chemical Society. Roč. 81, č. 7, s. 777-787. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <https://doi.org/10.2298/JSC160301055V>. [cit. 2024-05-04].
- [51] VIDYASAGAR, R.; CAMARGO, B.; ROMANYUK, K. a KHOLKIN, A. L., 2017. Surface potential distribution of multilayer graphene using Kelvin probe and electric-field force microscopies. Online. Ferroelectrics. 2017-04-18, roč. 508, č. 1, s. 115-123. ISSN 0015-0193. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1289583>. [cit. 2024-05-04].
- [52] WANG, Jia-bin; REN, Zhuang; HOU, Ying; YAN, Xiao-li; LIU, Pei-zhi et al., 2020. A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods. Online. New Carbon Materials. Roč. 35, č. 3, s. 193-208. ISSN 18725805. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60484-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60484-X). [cit. 2024-05-04].
- [53] XIANG, Xu; ZHU, Ying; GAO, Changqin; DU, Han a GUO, Chunwen, 2022. Study on the structure of reduced graphene oxide prepared by different reduction methods. Online. Carbon Letters. Roč. 32, č. 2, s. 557-566. ISSN 1976-4251. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00287-6>. [cit. 2024-05-04].
- [54] XU, Zhiping a BUEHLER, Markus J, 2010. Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study. Online. Journal of Physics: Condensed Matter. 2010-12-08, roč. 22, č. 48. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/48/485301>. [cit. 2024-05-04].
- [55] YANG, Gao; LI, Lihua; LEE, Wing Bun a NG, Man Cheung, 2018. Structure of graphene and its disorders: a review. Online. Science and Technology of Advanced Materials. 2018-12-31, roč. 19, č. 1, s. 613-648. ISSN 1468-6996. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>. [cit. 2024-05-04].
- [56] YIN, Xiuli; LI, Yilei; KE, Fen; LIN, Chenfang; ZHAO, Huabo et al., 2014. Evolution of the Raman spectrum of graphene grown on copper upon oxidation of the substrate. Online. Nano Research. Roč. 7, č. 11, s. 1613-1622. ISSN 1998-0124. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0521-0>. [cit. 2024-05-04].



- [57] ZHANG, Xiaoyan; JING, Qiushi; AO, Shen; SCHNEIDER, Grégory F.; KIREEV, Dmitry et al., 2020. Ultrasensitive Field-Effect Biosensors Enabled by the Unique Electronic Properties of Graphene. Online. *Small*. Roč. 16, č. 15. ISSN 1613-6810. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sml.201902820>. [cit. 2024-05-04].
- [58] ZHU, Yanwu; MURALI, Shanthi; CAI, Weiwei; LI, Xuesong; SUK, Ji Won et al., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. Online. *Advanced Materials*. 2010-09-15, roč. 22, č. 35, s. 3906-3924. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>. [cit. 2024-05-04].

*LITERATURA*

## A. Seznam použitých zkratek

AFM	atomic force microscopy (mikroskopie atomárních sil)
C-AFM	conductive AFM (vodivostní AFM)
CVD	chemical vapour deposition (depozice z plynné fáze)
EFLAO	electrode-free local anodic oxidation (lokální anodická oxidace bez elektrod)
EFM	electric force microscopy (mikroskopie elektrických sil)
FFM	friction force microscopy (frikční silová mikroskopie)
FLG	few-layered graphene (několikvrstevný grafen)
GO	graphene oxide (grafen oxid)
HOPG	highly-oriented pyrolytic graphene (vysoce orientovaný pyrolitický grafen)
KPFM	Kelvin's probe force microscopy (Kelvinova silová sondová mikroskopie)
LAO	local anodic oxidation (lokální anodická oxidace)
PDMS	polydimethylsiloxan
RH	relative humidity (relativní vlhkost (tj. vzduchu))
SCM	scanning capacitance microscopy (skenovací kapacitní mikroskopie)
SLG	single layered graphene (grafenová monovrstva)
SPM	scanning probe microscopy (skenovací sondová mikroskopie)



## B. Parametry AFM sond

Tabulka B.1: Parametry použitých sond

Sonda	Tuhost ramínka (N/m)	Rezonanční kmitočet (kHz)	Poloměr křivosti hrotu (nm)	Výška Výška hrotu ( $\mu\text{m}$ )
DCP20	28–91	260–630	100	10–15
DCP10	5.5–22.5	190–325	100	10–15



Obrázek B.1: Sondy DCP10 a DCP20



## C. Výpočet tvaru vodního menisku

Pro porozumění problematice vodního menisku a případné výpočty elektromagnetických polí mezi hrotem a grafenem je nejprve třeba objasnit, za jakých podmínek meniskus vzniká. Nezávislými proměnnými budou v tomto případě vlhkost vzduchu (RH), vzdálenost hrotu od vzorku ( $h$ ) a jeho poloměr ( $R$ ).

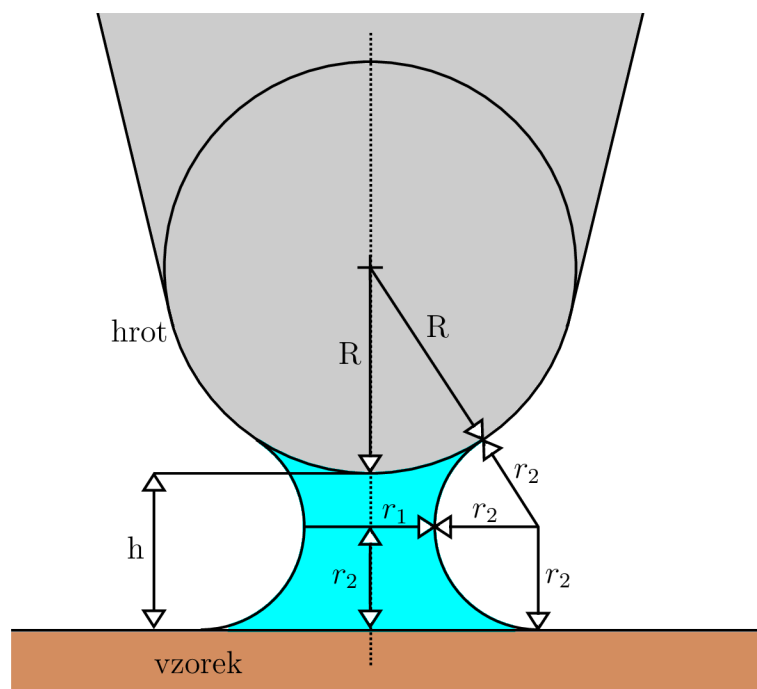
Na obrázku C.1 je jednoduchým způsobem naznačena geometrie problému. Čárkovaná čára představuje osu válcové symetrie.

AFM hrot má tvar kuželu, na konci zaobleného. Špička hrotu je aproximována koulí o poloměru  $R$ , spočívající ve vzdálenosti  $h$  od rovinného hydrofilního vzorku. Hydrofilní je také hrot. V této aproximaci jsou oba povrchy dokonale smáčivé, s vodní hladinou se stýkají pod úhlem  $0^\circ$ .

Vodní meniskus představuje přibližně válcový sloupec mezi hrotem a vzorkem. Jeho nejmenší poloměr je zde (ve shodě s [2]) značen  $r_1$ . Jde o číslo kladné. Naproti tomu vnější křivost vodní hladiny, značená  $r_2$ , je číslem záporným. Díky dokonalé smáčivosti hydrofilních povrchů se hladina zakřivuje konkávním způsobem.

Tento matematický model, vycházející z [2,33], představuje oproti realitě zjednodušení. Umožňuje nicméně vypočítat přibližný tvar vodního menisku, který může být porovnáván s výsledky experimentů a využít pro výpočty elektrické intenzity.

Pro určení tvaru vodního menisku (tedy parametrů  $r_1$  a  $r_2$ ) můžeme využít dvě podmínky, geometrickou a termodynamickou [2]. Termodynamická podmínka, založená na



Obrázek C.1: Geometrie vodního menisku mezi AFM hrotem a vzorkem. Nakresleno autorem, vychází z [2].

Kelvinově rovnici, platí obecně. Naproti tomu geometrickou podmínku, založenou na Pythagorově větě, můžeme užít pouze ve zjednodušeném modelu absolutní smáčivosti.

Pythagorova věta uvádí do souvislosti délky odvěsen a přepony pravoúhlého trojúhelníků. Takový trojúhelník můžeme myšleně načrtnout mezi středem koule aproximující hrot, středem vnější křivosti menisku a souvisejícím bodem na ose symetrie. Trojúhelník je vyznačen také na obrázku C.1.

Pythagorova věta nabývá v tomto případě podoby:

$$(R + r_2)^2 = (R + h - r_2)^2 + (r_1 + r_2)^2. \quad (\text{C.1})$$

Význam symbolů byl vysvětlen výše a je rovněž zřejmý z obrázku.

Poloměry  $r_1$  a  $r_2$  souvisejí rovněž prostřednictvím Kelvinovy rovnice, která je uvádí do souvislosti s teplotou prostředí a jeho vlhkostí [2]:

$$r_K = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1} = \frac{\gamma_{LV} V_m}{RT \ln \left( \frac{p_v}{p_v^*} \right)}, \quad (\text{C.2})$$

kde  $r_K$  Kelvinův poloměr,  $\gamma_{LV}$  energie rozhraní vody a vodní páry,  $V_m$  molární objem vody,  $R$  molární plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $p_v$  tlak vodních par a  $p_v^*$  tlak nasycených (saturovaných) vodních par. Poměr těchto dvou veličin  $\left( \frac{p_v}{p_v^*} \right)$  je roven relativní vlhkosti RH.

Za pokojové teploty přibližně platí [2]:

$$\frac{\gamma_{LV} V_m}{RT} = 0,54 \text{ nm}, \quad (\text{C.3})$$

poloměry  $r_1$ ,  $r_2$  tedy souvisí prostřednictvím vztahu:

$$\left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1} = r_K(\text{RH}) = \frac{0,54}{\log(\text{RH})}. \quad (\text{C.4})$$

Rovnice C.1 a C.4 představují soustavu o dvou neznámých, kterou je možno řešit. Účinným postupem se ukázalo být vyjádření  $r_2$  pomocí zbývajících veličin jak v první, tak i druhé rovnici. Tento postup vede ke vztahům:

$$r_2^2 + 2(r_1 - h - 2R)r_2 + (h^2 + 2RH + r_1^2) = 0 \quad (\text{C.5})$$

$$r_2 = \frac{r_1 r_K}{r_1 - r_K}. \quad (\text{C.6})$$

Řešení kvadratické rovnice C.5 jsou tvaru:

$$r_2 = (2R + h - r_1) \pm 2\sqrt{(2R + h) \left( \frac{R - r_1}{2} \right)}. \quad (\text{C.7})$$

Výraz v závorce před odmocninou je z principu kladný, avšak  $r_2 < 0$  (viz výše). Proto lze vyloučit variantu s + a získat výslednou rovnici:

$$\frac{r_1 r_K}{r_1 - r_K} = (2R + h - r_1) - 2\sqrt{(2R + h) \left( \frac{R - r_1}{2} \right)}, \quad (\text{C.8})$$

kterou lze ještě upravit do tvaru:



$$r_1^2 - (2R + h + 2r_K)r_1 + (2R + h)r_K - 2\sqrt{(2R + h)\left(\frac{R - r_1}{2}\right)}(r_K - r_1) = 0. \quad (\text{C.9})$$

Naneštěstí jde o polynom čtvrtého řádu, jehož kořeny nelze nalézt analyticky. Hodnoty  $r_1$ , které rovnici splňují, ovšem lze určit numerickými metodami optimalizace. K tomu byl využit skript v programovacím jazyce Python, jehož vstupy jsou výška  $h$ , poloměr  $R$  a vlhkost RH. Jeho výstupy jsou přibližná hodnota  $r_1$ ,  $r_2$  a schéma hrotu s meniskem (viz obrázek C.2).

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy import optimize
```

První tři řádky obnášely import použitých balíčků.

```
4 h = 1
5 R = 10
6 RH = 0.90
7 rk = 0.54/np.log(RH)
```

Na řádcích 4–6 byly zadány vstupní parametry (výška hrotu nad vzorkem  $h$ , poloměr hrotu  $R$ , relativní vlhkost RH). Na řádku 7 je vypočítán Kelvinův poloměr podle rovnice C.4.

```
8 def fun(x):
9     return abs(x**2 - (2*R + h + 2*rk)*x + (2*R+h)*rk ...
        - 2*np.sqrt((2*R+h)*(R-x)/2)*(rk-x))
```

Na řádcích 8 a 9 je definována funkce představující absolutní hodnotu levé strany rovnice C.9, namísto  $r_1$  je užito  $x$ .

```
10 def kruh1(x,y,R,u1,u2):
11     u = np.linspace(u1,u2,100)
12     kx = np.zeros([100,1])
13     ky = np.zeros([100,1])
14     for i in range(100):
15         kx[i] = np.cos(u[i])
16         ky[i] = np.sin(u[i])
17     plt.plot(R*kx+x, R*ky+y)
```

Na řádcích 10–17 je definována funkce, která vykreslí kružnici (nebo její část) se středem v bodě  $[x, y]$ , o poloměru  $R$ , s počátečním úhlem  $u1$  a koncovým  $u2$ . Tato funkce je později použita k vykreslení hrotu a menisku.

```

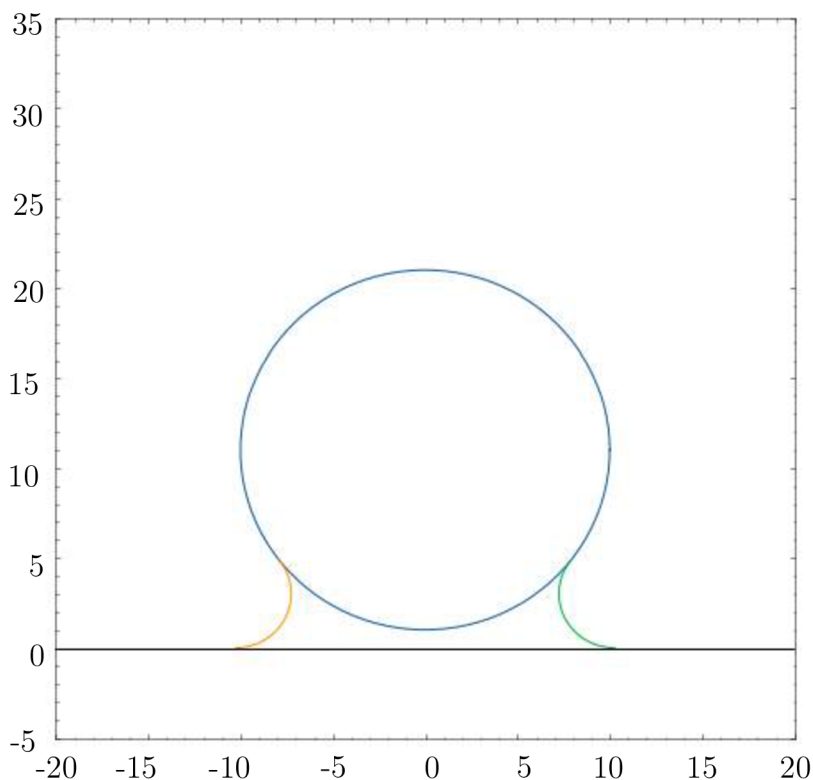
18 def menisc(f, n, rk, R, h):
19     r1 = optimize.fmin(f,n, ftol=0.0001)
20     if f(r1) < 0.1:
21         r2 = abs(r1*rk/(r1 -rk))
22         a = np.arcsin((R+h-r2)/(R+r2))
23
24         kruh1(r1 + r2, r2, r2, np.pi-a, 1.5*np.pi)
25         kruh1(-r1 -r2, r2, r2, -0.5*np.pi, a)
26     else:
27         raise ValueError('Meniskus se nevytvoří')
28     return r1, r2

```

Na řádcích 18–27 je definována funkce menisku, která pro dané vstupní parametry určí hodnoty  $r_1$ ,  $r_2$  a také vykreslí meniskus. Jejími vstupy optimalizovaná funkce  $f$ , výchozí bod optimalizace  $n$  a výše určené hodnoty  $rk$ ,  $R$  a  $h$ .

Na řádku 19 je optimalizací určena hodnota  $r_1$  s výchozím bodem  $n$ . Je-li hodnota funkce v tomto nalezeném bodě větší než 0.1, rovnost C.9 zřejmě není splněna nikdy – proto je vypsáno chybové hlášení "Meniskus se nevytvoří". V opačném případě je vypočítána rovněž hodnota  $r_2$ , která spolu s  $r_1$  tvoří výstupy funkce.

Na řádcích 23 a 24 jsou vykresleny dva kruhové oblouky mezi hrotem a povrchem, tvořící meniskus.



Obrázek C.2: Obrázkový výstup užitého skriptu (dodatečně upraveno pro lepší čitelnost)

```
28 plt.figure(dpi = 300, figsize=[8,8])
29 kruh1(0, h + R, R, 0, 2*np.pi)
30 plt.plot([-2*R,2*R],[0,0],color=[0, 0, 0])
31 plt.axis([-20,20,-5,35])

32 r1, r2 = menisc(fun, R, rk, R, h)
```

Na řádce 28 je připraven prázdný obrázek s dpi 300 a velikostí 8 krát 8 centimetrů. Na řádce 29 je vykreslen hrot, na řádce 30 povrch vzorku (černě). Na řádce 31 jsou stanoveny osy. Nakonec, na řádce 32 je volán příkaz *menisc*, který vypočítá hodnoty  $r_1$ ,  $r_2$  a vykreslí meniskus. Výchozí bod optimalizace je  $R$ , tedy poloměr hrotu. Tím je zaručeno, že optimalizace postupuje od vyšších hodnot a nalezne tedy větší ze dvou kořenu rovnice C.9. Užijeme-li ve výpočtech tento kořen, meniskus se s rostoucí vzdáleností hrotu od vzorku zmenšuje. Menší z kořenů naproti tomu vede k menisku zvětšujícímu se s oddalováním, což nedává fyzikální smysl.

Obrázkový výstup tohoto skriptu je ukázán na obrázku C.2. Vypočtené hodnoty  $r_1$  a  $r_2$  byly dále vloženy do simulace v programu COMSOL.



## D. Výpočty a zpracování dat za použití jazyka Python

Tato bakalářská práce se neobešla bez zpracovávání velkého množství dat, numerických výpočtů, fitování a vykreslování grafů. Pro mnohé z těchto úkonů byly použity skripty programovacího jazyka Python. Jeden z příkladů byl uveden již v příloze C, níže uvádím několik dalších, které sehrály v této práci nejzásadnější roli.

### D.1. Poměry mezi píky

Jedním z klíčových faktorů kvality exfoliovaných grafenových vrstev je poměr mezi intenzitami 2D a G píku Ramanova spektra (viz 1.4). Ramanova spektra byla měřena pomocí přístroje WITEC-RAMAN, funkce *Large Area Scan*. Ze softwaru *Project FIVE* (sloužícího ke zpracování dat) byly exportovány textové soubory (koncovka .txt) s následujícími daty: lokální maxima intenzity v blízkosti 2D píku, lokální maxima v blízkosti G píku, poloha maxima v oblasti kde je očekáván 2D pík, poloha maxima v oblasti kde je očekáván G pík. Tyto soubory byly exportovány pod názvy *Max(1580).txt*, *Max(2700).txt*, *Pos(1580).txt* a *Pos(2700).txt*. Další práce s daty probíhala v rámci pythonovského skriptu, jehož výstupem jsou obrázky jako např. 4.2b.

```
1 import pandas as pd
2 import matplotlib.pyplot as plt
```

První řádky obnášely import použitých balíčků.

```
3 def pom1(P,d,h):
4     t1 = P > d
5     t1 *= 1
6     P1 = P*t1
7     t2 = P1 < h
8     t2 *= 1
9     t = t1*t2
10    return t
```

Na řádcích 3–10 byla definována první pomocná funkce (*pom1*), jejímiž vstupy jsou *DataFrame* *P*, *int* *d* a *int* *h*. Výsledkem je *DataFrame* *t* o velikosti *P*. Prvek  $t_{ij}$  je roven jedné, pokud pro  $P_{ij}$  platí  $d < P_{ij} < h$ . V opačném případě je roven nule.

```
11 tex = ['Max(1580).txt', 'Max(2700).txt', 'Pos(1580).txt', 'Pos(2700).txt']
12 l = [0, 10, 1570, 1590, 2660, 2730]
13 n = 1/4
```

Na řádce 11 je vytvořen *list* s názvy textových souborů, z nichž budou importována data.

## D.1. POMĚRY MEZI PÍKY

Na řádku 12 jsou stanoveny limitní hodnoty – velikost G píku minimálně 0, velikost 2D píku minimálně 10, poloha G píku mezi 1570 a 1590 reverzními centimetry, poloha 2D píku mezi 2660 a 2730 reverzními centimetry. Tyto parametry je třeba stanovit dle situace tak, aby bylo odstraněno co nejvíce šumu a zachováno co nejvíce skutečných dat.

Na řádku 13 je stanoveno, že jednomu řádku/sloupci vstupního textového souboru odpovídá 1/4 mikrometru v realitě.

Na řádcích 14 až 31 je definována pomocná funkce `pom2`, do které vstupují výše definované proměnné `tex`, `l` a `n`. Jejím výstupem je obrázek (např. [D.1](#)).

```
14 def pom2(l, n, tex):
15     M1 = pd.read_csv(tex[0], delimiter=r"\s+", skiprows = 0, header=None)
16     M2 = pd.read_csv(tex[1], delimiter=r"\s+", skiprows = 0, header=None)
17     P1 = pd.read_csv(tex[2], delimiter=r"\s+", skiprows = 0, header=None)
18     P2 = pd.read_csv(tex[3], delimiter=r"\s+", skiprows = 0, header=None)
```

Na řádcích 15 až 18 jsou importovány textové soubory se jmény uvedenými v *listu* `tex`.

```
19     t3 = pom1(M1,l[0],1000)
20     t4 = pom1(M2,l[1],1000)
21     t1 = pom1(P1,l[2],l[3])
22     t2 = pom1(P2,l[4],l[5])
23     A = (M2/M1)*t1*t2*t3*t4
```

Na řádcích 19 až 22 jsou filtrovány velikosti a polohy G a 2D píku pomocí funkce `pom1`. Hodnoty výsledného *DataFrame* `A` jsou vypočteny jako podíl `M2` (velikost 2D) a `M1` (velikost G). Pokud ovšem některá z velikostí nebo poloh nesplňuje limity stanovené *listem* `l`, je příslušný prvek stanoven jako nula. Maximální velikosti píků jsou stanoveny jako 1000, hodnota která by měla být podstatně vyšší než vše, čeho je reálně dosaženo – takže píky nejsou shora nijak limitovány.

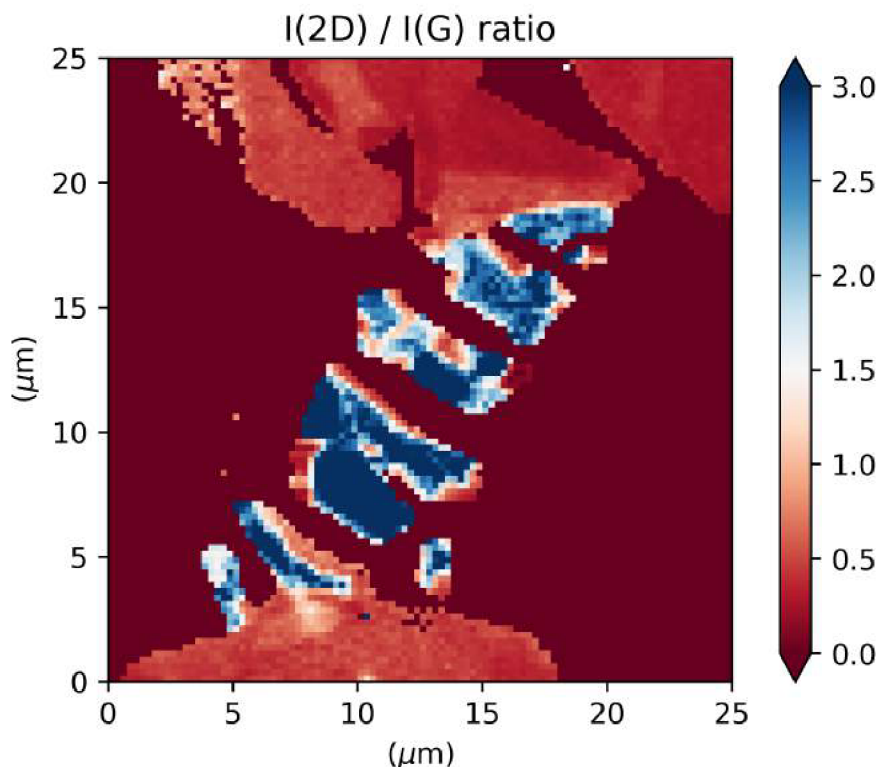
```
24     ext = [0, n*A.shape[1], 0, n*A.shape[0]]
25     cmap = plt.get_cmap('RdBu')
26     norm = plt.Normalize(0,3)
27     plt.imshow(A, cmap=cmap, norm=norm, extent=ext)
28     plt.colorbar(extend='both')
29     plt.title('I(2D) / I(G) ratio')
30     plt.xlabel(f'($\mu$m)')
31     plt.ylabel(f'($\mu$m)')
```

Na řádku 24 je stanoven rozsah obrázku. Počet řádků a sloupců `A` jsou zde násobeny `n`, aby číselné značky na osách obrázku odpovídaly mikrometrům.

Na řádku 25 je barevná škála obrázku stanovena jako "RdBu", tedy modročervená, ve shodě s [\[49\]](#).

Na řádku 26 jsou limity barevné osy stanoveny jako 0 a 3. Všechny hodnoty nižší než 0 se tedy zobrazí stejnou barvou jako 0, hodnoty vyšší než 3 se zobrazí jako 3. Poměr mezi píky by hodnoty vyšší než 3 technicky dosahovat neměl (viz [1.4](#)).

Na řádku 27 je zobrazen *DataFrame* `A`. Na řádku 28 je vykreslena barevná škála. Na řádku 29 je vypsán nadpis, na řádcích 30 a 31 stanoveny popisky osy `x` a `y`.



Obrázek D.1: Obrázkový výstup užitého skriptu

```
32 plt.figure(dpi = 500)
33 pom2(1, n, tex)
```

Na řádce 32 je připraven prázdný obrázek s dpi 500. Na řádce 33 je pak volána funkce `pom2` s parametry `l`, `n` a `tex`, které provede výše definované příkazy. Její výstup je ukázán na obrázku D.1. Tmavě červená barva značí nulový poměr píku – ovšem převážně jde o oblasti, kde nebyl detekován žádný grafen, neboť hodnoty maxima G nebo 2D píku nepřekračovaly stanovený spodní limit.

## D.2. Vyprchávání náboje a kelvinovská analýza

Účelem níže uvedeného skriptu bylo zpracovat data získaná technikou KPFM (tj. Kelvin's probe force microscopy, viz kapitola 2.3), vykreslit naměřený časový vývoj potenciálu oxidovaných oblastí a proložit (fitovat) tyto naměřené hodnoty vhodnou funkcí.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.optimize import curve_fit
```

Na prvních řádcích proběhl import použitých balíčků.

```
4 tex = ['1', '2', '3']
5 col = ['tab:blue', 'tab:green', 'tab:orange']
6 plt.style.use(['science', 'no-latex'])
```

## D.2. VYPRCHÁVÁNÍ NÁBOJE A KELVINOVSKÁ ANALÝZA

Na řádce 4 byl vytvořen *list* s označeními jednotlivých struktur (ve shodě se značením z kapitoly 4.2). Na řádce 5 byly zvoleny barvy datových bodů a fitovacích křivek pro příslušné struktury.

Na řádce 6 byl nastaven zobrazovací styl "science".

```
7  n = len(tex)
8  T = np.zeros([n, 9])

9  T[0,:] = np.array([4, 3, 7, 10, 17, 300, 200, 200, 80])
10 T[1,:] = np.array([4, 3, 7, 10, 17, 300, 250, 220, 80])
11 T[2,:] = np.array([4, 3, 7, 10, 17, 220, 200, 200, 80])
```

Na řádce 7 je určen počet struktur, který na řádce 8 vstupuje do vytvoření *Array of float64* o 3 řádcích a 9 sloupcích. Zpočátku obsahoval pouze nuly, na řádcích 9 až 11 do něj byla nahrána data. Každý řádek odpovídá jedné oxidované struktuře. V prvním sloupci je uvedeno, kolik následujících čísel označuje dny (v tomto případě vždy 4). Následující hodnoty představují potenciálové rozdíly v těchto dnech, jsou uvedeny v milivoltech.

```
12 def fce(x, a, b):
13     y = a*np.exp(-b*x)
14     return y
```

Na řádcích 12 až 14 je definována fitovací funkce o tvaru:

$$y(x) = ae^{-bx}$$

tedy shodná s funkcí 4.1 uvedenou v kapitole 4.2.

```
15 def pom1(nay, bs, xlim, T, tex, col):
16     t = int(T[0])
17     t1 = T[1 : 1 + t]
18     t2 = T[1 + t : 1 + 2*t]
19     ca,_ = curve_fit(fce, t1, t2)
20     x = np.linspace(0, xlim, 50)
21     y = fce(x, ca[0], ca[1])
22     plt.plot(x, y, '--', color = col)
23     nay.append(f'{tex} fit (b = {np.round(100*ca[1],1)}%)')
24     bs.append(np.round(100*ca[1],2))
```

Na řádcích 15 až 24 je definována první pomocná funkce. Jako své vstupy vyžaduje:

- *list* nay, do něž se ukládají názvy struktur
- *list* bs, do něž se ukládají vypočtené hodnoty fitovacího parametru b
- *int* xlim, představující maximální hodnotu x (tedy čas ve dnech), pro kterou se má vykreslit fitovací křivka
- *Array of float64* T (vždy jeden konkrétní řádek výše vytvořené matice T)



## PŘÍLOHA D. VÝPOČTY A ZPRACOVÁNÍ DAT ZA POUŽITÍ JAZYKA PYTHON

- *string* tex (jeden konkrétní prvek výše vytvořeného *listu* tex)
- *string* col (jeden konkrétní prvek výše vytvořeného *listu* col)

Na řádku 16 je z *T* určen počet dní měření. Tato znalost je na následujících dvou řádcích využita k vytvoření dvou *Array of float64*, kde *t1* obsahuje čísla dní a *t2* potenciálové rozdíly. Na řádku 19 je proveden exponenciální fit za pomoci těchto dat a výše definované funkce *fce*.

Na řádku 20 je vytvořen *Array of float64* s *x*-ovými hodnotami od nuly po *xlim*. K němu je za použití funkce *fce* a nalezených parametrů fitu dopočítáno *y*. Závislost *y* na *x* je vykreslena na řádku 22 čárkovanou čarou barvy uvedené ve *stringu* *col*.

Na řádku 23 je do *listu* *nay* přidán *string* obsahující název struktury a vypočtenou hodnotu parametru *b* fitu. Tyto hodnoty jsou ukládány také do *listu* *bs*. Násobí se *stem*, aby byl výsledek v procentech, a zaokrouhluje na jedno, respektive dvě desetinná místa.

```
25 def pom2(T, col):
26     t = int(T[0])
27     t1 = T[1 : 1 + t]
28     t2 = T[1 + t : 1 + 2*t]
29     plt.plot(t1, t2, 'o', color = col, markersize = 3)
```

Na řádcích 25 až 29 je definována další pomocná funkce, která pouze zobrazí naměřené hodnoty. Jsou reprezentovány plnými kroužky o velikosti 3 a barvě *col*.

```
30 def pom3(T):
31     tmax = []
32     for i in range(0, n):
33         t = int(T[i, 0])
34         t1 = T[i, 1 : 1 + t]
35         tmax.append(max(t1))
36     xlim = max(tmax) + 2
37     return xlim
```

Třetí pomocná funkce slouží k určení *xlim*. Určí ho tím způsobem, že z *T* vybere části obsahující čísla dní, mezi nimi nalezne maximum a k němu přičte 2.

```
38 plt.figure(dpi = 300)
39 plt.ylabel('U (mV)', fontsize = 8)
40 plt.xlabel('t (dny)', fontsize = 8)

41 ti = 3
```

Na řádku 38 je připraven prázdný obrázek s *dpi* 300. Následující řádky vytvoří popisky osy *x* a *y* o velikosti 8. Na řádku 41 je stanovena hodnota *ti* = 3, což značí vzdálenost 3 mezi značkami na ose *x*.

```
42 nay = []
43 bs = []
44 xlim = pom3(T)
```

### D.3. SILOVÉ KŘIVKY A PŘEPOČET Z DFL

Na řádcích 42 a 43 jsou vytvořeny prázdné *listy* `nay` a `bs`, do kterých se budou ukládat popisky obrázku a hodnoty parametru `b`. Na řádku 44 se vypočítána maximální x-ová hodnota, pro kterou se budou vykreslovat fitovací křivky.

```
45 for i in range(0,n):
46     pom1(nay, bs, xlim, T[i, :], tex[i], col[i])
```

```
47 for i in range(0,n):
48     pom2(T[i, :], col[i])
```

For cyklus na řádcích 45 a 46 prochází postupně řádky `T`, provádí fity a vykresluje křivky. Užívá výše vypočtenou hodnotu `xlim` a do listů `nay` a `bs` ukládá popisky, respektive hodnoty `b`. Druhý for cyklus pouze vykresluje naměřená data.

```
49 ticlim = np.floor(xlim/ti)*ti
50 plt.xticks(np.linspace(0, int(ticlim), int(ticlim/ti + 1)), fontsize = 8)
51 plt.yticks(fontsize = 8)
52 plt.legend(nay, loc = 'best', bbox_to_anchor = (1, 1, 0, 0), fontsize = 8)
```

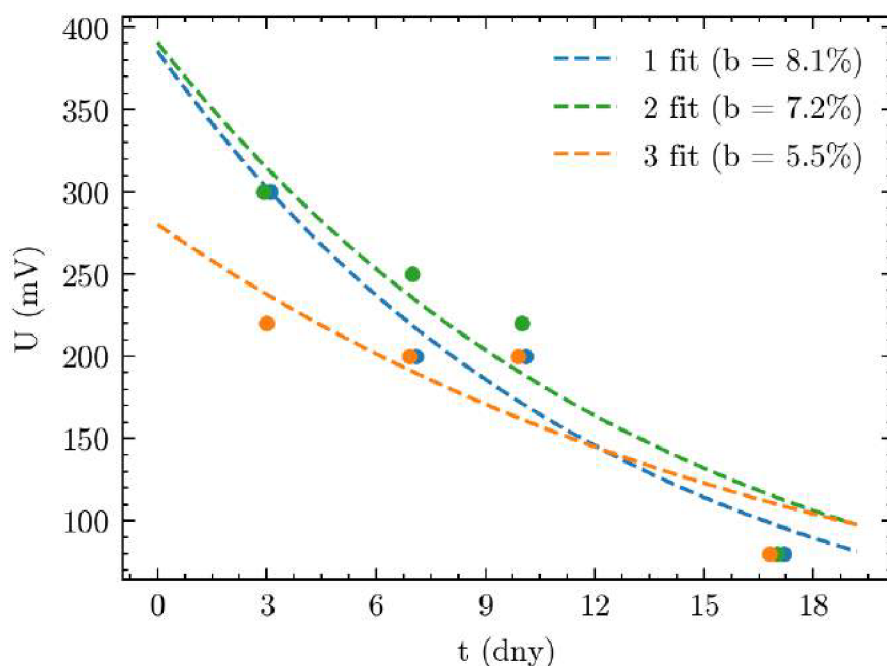
Na řádcích 49 a 50 jsou určeny popisky osy `x`. Maximální hodnota je vypočtena pomocí `xlim`. Na řádku 51 je pouze určena velikost popisků osy `y`, jejich konkrétní hodnoty jsou ponechány automatickému nastavení.

Na řádku 52 je vykreslena legenda, vycházející z *listu* `nay`. Její poloha je určena tak, aby se nacházela v pravém horním rohu obrázku.

Výsledným obrázkem je [D.2](#). Z velké části odpovídá obrázku v kapitole [4.2](#).

## D.3. Silové křivky a přepočet z DFL

Mikroskop atomárních sil vyvíjí v průběhu lokální anodické oxidace sílu, která souvisí s rozdílem mezi *setpointem* a DFL. Velikost této síly ovšem nelze ze softwaru mikroskopu



Obrázek D.2: Obrázkový výstup užitého skriptu

## PŘÍLOHA D. VÝPOČTY A ZPRACOVÁNÍ DAT ZA POUŽITÍ JAZYKA PYTHON

zjistit, neboť je závislá na tuhosti ramínka použité sondy. Chceme-li tuto sílu určit, musíme proměřit silovou křivku dané sondy, tedy nalézt závislost výchylky laserové stopy na fotodetektoru (DFL) na vzdálenosti.

Tyto silové křivky byly proměřeny pro sondy DCP10 i DCP20. Pro DCP10 byla měření provedena opakovaně při různých vlhkostech (14–69%). Celkem bylo provedeno 19 měření, získaná data byla exportována v podobě textových souborů. Při jejich zpracovávání posloužil níže uvedený pythonovský skript.

```
1 import pandas as pd
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from scipy.optimize import curve_fit

5 def fce(x, a, b):
6     y = a*x + b
7     return y
```

Na řádcích 1 až 4 byly importovány použité balíčky. Na řádcích 5 až 7 byla definována funkce přímky, neboť závislost výchylky ramínka na vzdálenosti hrotu od vzorku se v prvním přiblížení pro kontaktní mód zdá býti lineární.

```
8 T = ['A4.txt', 'A5.txt', 'B2.txt', 'B3.txt', 'C1.txt', 'C2.txt', ...
      'C3.txt', 'D1.txt', 'D2.txt', 'D3.txt', 'E1.txt', 'E2.txt', ...
      'E3.txt', 'F1.txt', 'F2.txt', 'F3.txt', 'G1.txt', 'G2.txt', ...
      'G3.txt']
```

Na řádce 8 byl definován *list* obsahující názvy souborů s daty. Každé z písmen v T odpovídá jedné konkrétní vlhkosti. Více měření za stejné vlhkosti bylo prováděno kvůli vyšší spolehlivosti výsledku.

Ve výsledku nebyla pozorována žádná významná závislost silových křivek na vlhkosti, pro zde tato tematika není dále rozebírána.

```
9 def pom(txt):
10     B = pd.read_csv(txt, delimiter=r"\s+", skiprows = 0, header=None)

11     B1 = np.array(B[:, [3:1002]], dtype = float)
12     a = B1[:,0]; b = B1[:,1]
13     p1 = int(np.mean(np.where(b == b.min())))
14     c1,_ = curve_fit(fce, a[0:int(p1*0.9)], b[0:int(p1*0.9)])

15     B2 = np.array(B[:, [1006:2005]], dtype = float)
16     c = B2[:,0]; d = B2[:,1]
17     p2 = int(np.mean(np.where(d == d.min())))
18     c2,_ = curve_fit(fce, c[0:int(p2*0.9)], d[0:int(p2*0.9)])

19     return c1[0], c2[0]
```

### D.3. SILOVÉ KŘIVKY A PŘEPOČET Z DFL

Na řádcích 9 až 19 byla definována pomocná funkce, která pro daný textový soubor počítá sklon křivky. Jejím vstupem je název tohoto textového souboru.

Na řádku 10 je nahrán do *DataFrame* B, který se na řádcích 11 a 15 použit k vytvoření dvou *Array of float64*. Jelikož každé měření zahrnovalo příjezd a odjezd hrotu, jsou jeho výstupem dvě silové křivky. První (příjezdová) byla nahrána do B1, druhá (odjezdová) do B2. Na řádcích 12 a 16 byly tyto matice dále rozděleny, *Array of float64* a, c obsahují vzdálenosti, b, d výchylky. Poté byla nalezena minima silových křivek jeho střední hodnoty z míst, kde mají b a d minimum. Nalevo od minima se nachází oblast kontaktního módu, v okolí minima a napravo od něj pracuje bezkontaktní mód. Lineární fit dříve definovanou funkcí proto proběhl pouze pro vzdálenost 0–90% minima (řádky 14 a 18). Výstupem funkce jsou ty parametry fitu, které odpovídají koeficientu lineárního členu definované funkce.

```
20 k = np.zeros([len(T),2])
21 for i in range(len(T)):
22     k[i,0], k[i,1] = pom(T[i])

23 km = np.mean(k)
24 ks = np.std(k)
```

Na řádku 20 byl definován *Array of float64*, do kterého se budou ukládat vypočtené parametry fitu (první sloupec pro příjezd, druhý pro odjezd). Na řádcích 21 a 22 se nachází for cyklus, který postupně prochází *list* T. Pomocná funkce *pom* pro jednotlivé textové soubory počítá sklony křivek a ukládá je do k.

Na řádcích 23 a 24 byl z těchto hodnot vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pro hrot DCP10 byl tedy získán výsledek:

$$\frac{dDFL}{dh} = (-0,136 \pm 0,013) \text{ Am}^{-1}$$

V kontaktním módu by tedy oddálení hrotu o jeden mikrometr přineslo snížení hodnoty DFL o 136 nanoampérů.

Přírůstek síly ( $dF$ ) lze za těchto okolností vypočítat jako:

$$dF = k dh = k \frac{dh}{dDFL} dDFL = \frac{k}{(-0,136 \text{ Am}^{-1})} dDFL = (-84,6 \text{ NA}^{-1}) dDFL \quad (\text{D.1})$$

kde  $k$  je typická tuhost ramínka, v tomto případě  $11,5 \text{ N.m}^{-1}$  (viz Příloha B). Výsledný přepočtený pro DCP10 tedy je:

$$F = 84,6 \cdot (\text{setpoint} - DFL) \quad (\text{D.2})$$

Pro DCP20 (s podstatně tužším ramínkem) byl analogicky získán:

$$F = 930 \cdot (\text{setpoint} - DFL) \quad (\text{D.3})$$

## E. Reprodukce struktur na monovrstvě

Strukturu, která se jeví jako grafen oxid, se za totožných parametrů zdařilo připravit opakovaně. V této příloze proto uvádím dvě obdobné struktury.

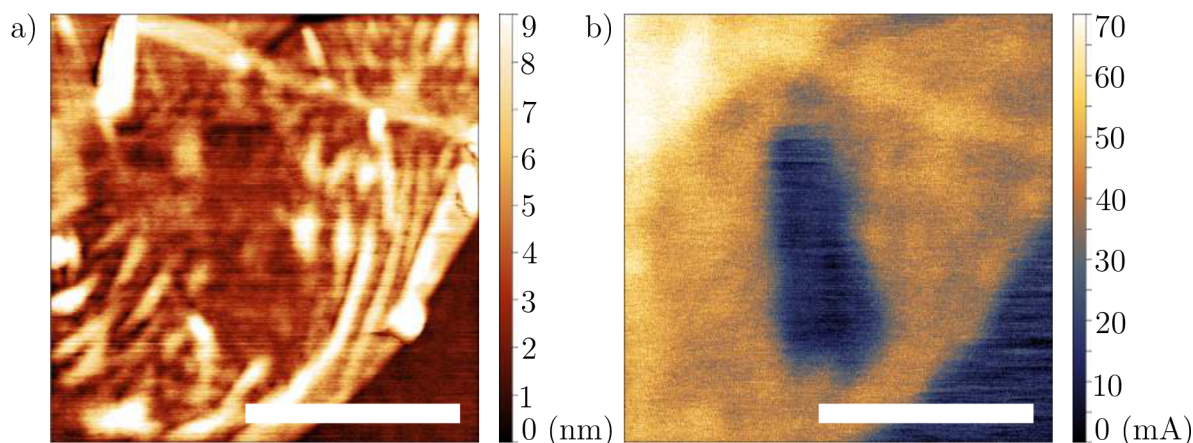
Struktura 4 byla připravena hrotem DCP10, na ploše  $1\ \mu\text{m}^2$  za vlhkosti 67 – 69 %, napětí  $-9\ \text{V}$ , přítláčné síly cca  $-8\ \text{nN}$  a rychlosti  $1\ \mu\text{m}/\text{s}$ . K charakterizaci jsem užil AFM topografii (E.1a), KPFM (E.1b) a Ramanovu spektroskopii (E.2). Všechny tyto techniky dokázaly oxidovanou oblast s větší či menší zřetelností detekovat. Výsledek ovšem nemá podobu čtverce, ale obdélníku. Příčinou této změny byla nejspíš nestabilita DFL, která vyústila v postupné oddalování hrotu. V určitý okamžik došlo k přerušení jeho kontaktu s grafenem (možná zániku vodního menisku) a oxidace se zastavila.

Výsledný obdélník ovšem vykazuje stejné vlastnosti jako čtverec připravený v kapitole 4.2, což přináší vzhledem k obdobným parametrům oxidace a obdobnému charakteru grafenu naději, že se zdařilo dosáhnout reprodukovatelnosti.

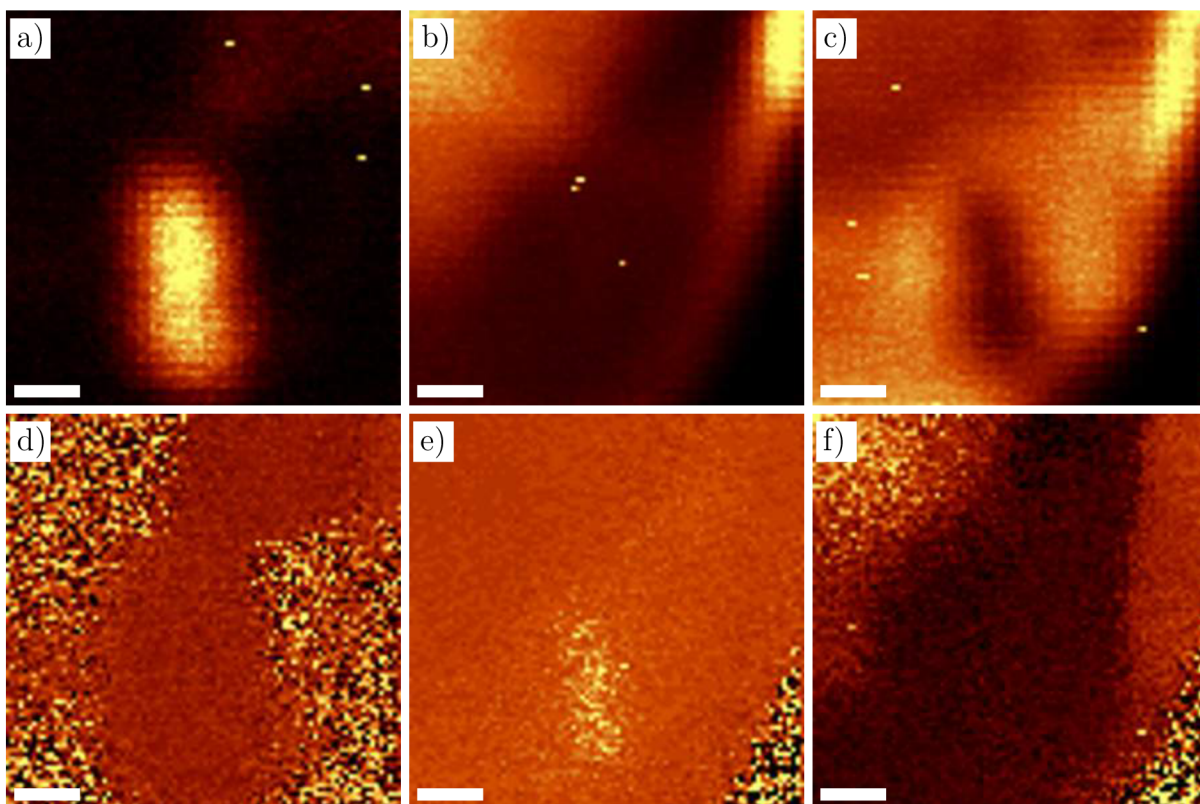
Struktura 5 byla připravena hrotem DCP10, na ploše  $1\ \mu\text{m}^2$  za vlhkosti 64 – 66 %, napětí  $-9\ \text{V}$ , přítláčné síly cca  $-8\ \text{nN}$  a rychlosti  $1\ \mu\text{m}/\text{s}$ . K charakterizaci jsem užil AFM topografii (E.3a), KPFM (E.3b) a Ramanovu spektroskopii (E.4). Tyto techniky dokázaly oxidovanou oblast detekovat – nemá ovšem podobu čtverce, ale trojúhelníku. Tento zvláštní tvar vzešel z nedostatečné plochy monovrstvy; oblast určená pro oxidaci značně přesáhla okraj grafenové vrstvy. Na oxidu křemičitém pochopitelně k žádné reakci nedošlo.

Výsledný trojúhelník vykazuje obdobné vlastnosti jako výše uvedený obdélník (tj. struktura 4) i čtverec připravený v kapitole 4.2.

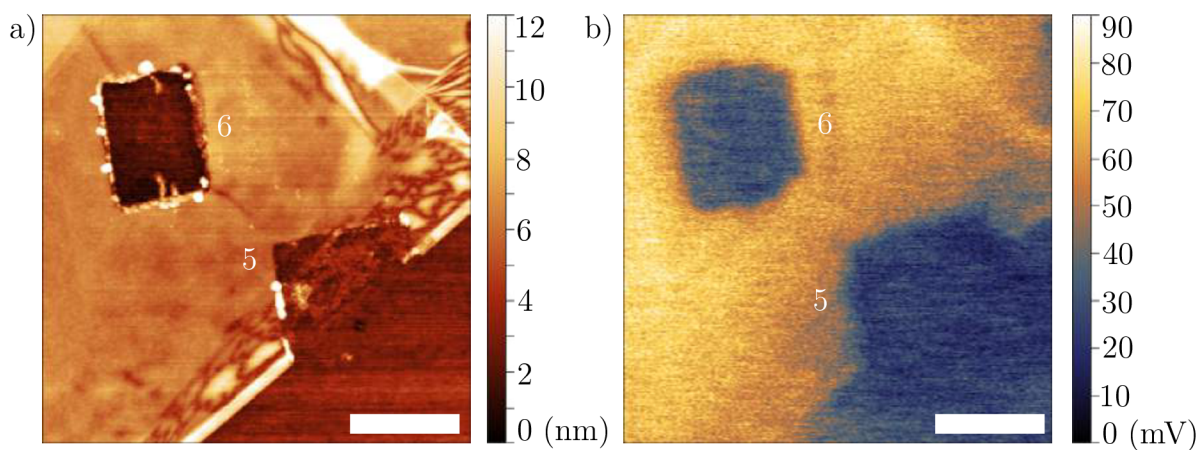
Poznámka: společně se strukturou 5 byla připravena i struktura 6 – tj. díra zmíněná již v kapitole 4.5. Její vlastnosti jsou obdobné jako u struktur připravených v 4.2 na tlustších



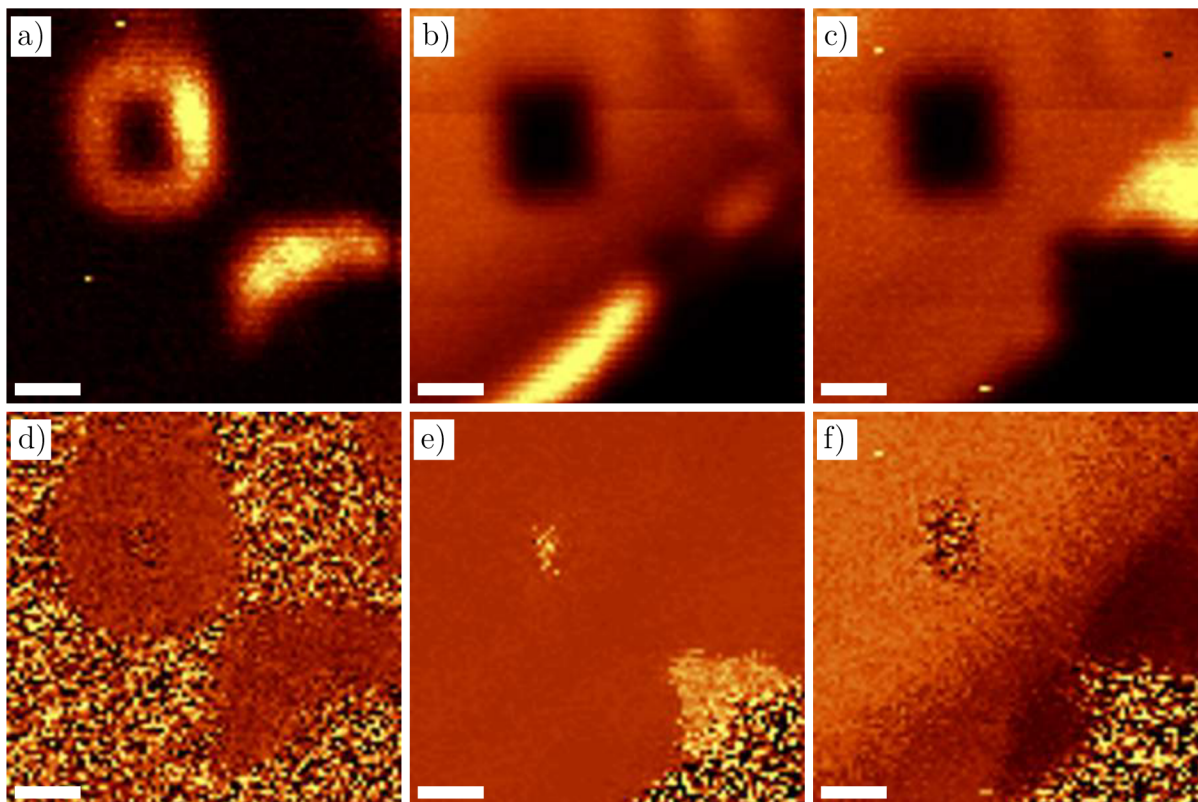
Obrázek E.1: a) Topografie struktury 4; b) Potenciál struktury 4. Délka vloženého měřítka odpovídá  $1\ \mu\text{m}$ .



Obrázek E.2: Ramanova spektroskopie na struktuře 4: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítka odpovídá 500 nm.



Obrázek E.3: a) Topografie struktur 5 a 6; b) Potenciál struktur 5 a 6. Délka vloženého měřítka odpovídá 1  $\mu\text{m}$ .



Obrázek E.4: Ramanova spektroskopie na strukturách 5 a 6: a) intenzita D píku, b) intenzita G píku, c) intenzita 2D píku, d) poloha D píku, e) poloha G píku, f) poloha 2D píku. Délka vloženého měřítká odpovídá 750 nm.

vrstvách - ovšem D pík Ramanova spektra je přítomen pouze na okraji, nikoliv ve středu, kde byl grafen zcela odstraněn.