



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV RADIOELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF RADIOENGINEERING

## STUDIUM MORFOLOGIE VYSOCE ORIENTOVANÉHO PYROLYTICKÉHO GRAFITU OZÁŘENÉHO IONTY ARGONU

STUDY OF THE MORPHOLOGY OF HIGHLY ORIENTED PYROLYTIC GRAPHITE IRRADIATED BY ARGON IONS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

#### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Josef Komínek

#### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Dinara Sobola, Ph.D.

BRNO 2020

# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Elektronika a komunikační technologie**

Ústav radioelektroniky

**Student:** Josef Komínek **ID:** 171928 **Ročník:** 3 **Akademický rok:** 2019/20

## NÁZEV TÉMATU:

### **Studium morfologie vysoce orientovaného pyrolytického grafitu ozářeného ionty argonu**

#### **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Práce je zaměřena na zhodnocení struktury a morfologických změn HOPG po ozáření ionty argonu. Díky svým vlastnostem představují uhlíkové materiály, obzvláště HOPG perspektivní vědeckou oblast. V práci se očekává pojednání o modifikaci povrchu HOPG v důsledku ozařování. Při práci budou použity metody SEM, AFM, XPS a Ramanovy spektroskopie. Práce musí zahrnovat studium morfologických změn, zpracování experimentálních dat a teoretický popis závislosti vlastností materiálů a změn způsobených ozářením ionty argonu. Požaduje se popis změřených dat i vysvětlení procesů odehrávajících se na povrchu v důsledku ozáření.

Pro úspěšné ukončení bakalářské práce je potřeba splnit následující úkony: (i) analyzovat účinek ozáření ionty argonu o různých energiích na strukturu a chemické vazby na povrchu HOPG pomocí XPS a Ramanovy spektroskopie, (ii) analyzovat účinek ozáření struktury ionty argonu o různých energiích a vliv na topografii povrchu pomocí SEM a AFM a (iii) vysvětlit procesy na povrchu HOPG pomocí existujících modelů.

#### **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

[1] SOBOLA, D.; PAPEŽ, N.; DALLAEV, R.; RAMAZANOV, S.; HEMZAL, D.; HOLCMAN, V. Characterization of nanoblister on HOPG surface. In Journal of ELECTRICAL ENGINEERING. Journal of Electrical Engineering. FEI STU Bratislava: De Gruyter OPEN, 2019. s. 132-136. ISSN: 1335-3632.

[2] KNÁPEK, A.; SOBOLA, D.; TOMÁNEK, P.; POKORNÁ, Z.; URBÁNEK, M.; HOLCMAN, V. Field emission from the surface of highly ordered pyrolytic graphite. Applied Surface Science, 2016, roč. 2016, č. 12, s. 1-5. ISSN: 0169-4332.

**Termín zadání:** 3.2.2020

**Termín odevzdání:** 4.6.2020

**Vedoucí práce:** Mgr. Dinara Sobola, Ph.D.

**prof. Ing. Tomáš Kratochvíl, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

#### **UPOZORNĚNÍ:**

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

## **Abstrakt**

Hlavním cílem bakalářské práce je studium povrchu vysoce uspořádaného pyrolytického grafitu (HOPG) pomocí mikroskopie atomárních sil a spektroskopie Raman a XPS. HOPG je vrstvený materiál: atomy každé vrstvy mezi sebou mají vazbu mnohem silnější než mezi atomy jiných vrstev. Široké aplikační možnosti HOPG vyžadují další studii. HOPG je široce využíváno v nanotechnologii a nanovýrobě. Vyžívá se v měřicí technice (standart skenovací sondové mikroskopie pro rozměry na atomární úrovni, monochromátory pro rentgenové záření, atd.) a k přípravě nanostrukturovaných vzorků. V rámci bakalářské práce byly vybrány vzorky ZYH-A kvalit. Aby bylo dosaženo skutečných 3D dat představujících informaci o vlastnostech povrchu, provedlo se měření pomocí AFM. Po studii povrchu pomocí AFM metod byl vyšetřen povrch HOPG pomocí polo-kontaktního a kontaktního režimu pro podrobnou analýzu topografie a dosažení nezkreslených dat bez vlivu artefaktu scénování. Praktická část ukazuje obrázky, které představují 3D topografii povrchu. Provedlo se skenování pomocí AFM na různých velikostech sledované oblasti. Jsou získávány parametry topografie povrchu. Pro tyto účely byl použit vlastní software mikroskopu. Zobrazuje se výškové rozložení povrchu na grafu. Charakteristika topografie povrchu je důležitá kvůli tomu, že jeho fyzikální a chemické vlastnosti povrchu nezávisí pouze na složení, ale i na jeho struktuře (topografii). Získané parametry drsnosti povrchu by měly být vzaty v úvahu při dalším studiím charakteristik povrchu.

## **Klíčová slova**

mikroskopie atomárních sil, vysoce uspořádaný pyrolytický grafit, rastrovací elektronová mikroskopie, topografie, drsnost, parametry povrchu, Raman, spektroskopie rentgenových fotoelektronů

## **Abstract**

The main task of this bachelor's degree work is study of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) using atomic force microscopy, Raman spectroscopy and XPS spectroscopy. HOPG is layered material: atoms in one layer have stronger bond between themselves than two atoms in two neighbouring layers. Wide application options require further study. HOPG is now commonly used in nano-industry. It is used as a dimension standard. HOPG of A quality was processed in this work. In order to get accurate 3D data of sample surface, AFM measuring was done. 3D models of surfaces of various sizes are made. For these purposes was used free AFM data tool. Height parameters are used to describe topography. Surface parameters are important for further study.

## **Keywords**

atomic force microscopy, highly oriented pyrolytic graphite, scanning electron microscopy, topography, roughness, surface parameters, Raman spectroscopy, XPS spectroscopy

## **Bibliografická citace:**

*KOMÍNEK, Josef. Studium morfologie vysoce orientovaného pyrolytického grafitu ozářeného ionty argonu. Brno, 2020: Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav radioelektroniky. Vedoucí práce doc. Mgr. Dinara Sobola, PhD.*

## **Prohlášení**

*„Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Studium morfologie vysoce orientovaného pyrolytického grafitu ozářeného ionty argonu jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.*

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

V Brně dne: **4. června 2020**

.....  
podpis autora

## **Poděkování**

*Popisovaná práce byla finančně podporována Ministerstvem školství, Youth and Sports of the Czech Republic under the project CEITEC 2020 (LQ1601). Část práce byla vykonána na pracovišti CEITEC Nano Research Infrastructure supported by MEYS CR (LM2018110). Děkuji rodině za morální podporu.*

V Brně dne: **4. června 2020**

.....  
podpis autora

# Obsah

1.	Úvod.....	11
2.	Alotropní modifikace uhlíku .....	12
2.1	Mřížkového uspořádání uhlíku a jeho unikátní vlastnosti .....	12
2.2	Grafit a jeho dceřiné formy .....	13
3.	Skenovací sondová mikroskopie.....	15
4.	Mikroskopie atomárních sil.....	18
4.1	Kontaktní metody.....	19
4.1.1	Metoda konstantní výšky .....	20
4.1.2	Metoda konstantní síly.....	22
4.1.3	Laterální (boční) síly.....	23
4.2	Polo-kontaktní metody .....	24
4.2.1	Metoda přerušovaného kontaktu.....	24
4.2.2	Metoda přerušovaného kontaktu se záznamem chyby .....	25
5.	XPS .....	26
6.	RAMAN.....	28
7.	FIB.....	29
8.	Zpracování vzorku HOPG pomocí FIB .....	29
8.1	AFM vytvořené série.....	31
8.2	Raman spektroskopie vzorku .....	32
8.3	Závěr k dodatečnému pokusu.....	34
9.	Leptání HOPG argonovou plasmou a jeho analýza a charakterizace .....	35
9.1	Průběh experimentu .....	35
9.2	Raman spektroskopie vzorku .....	36
9.3	Charakterizace pomocí XPS .....	37
9.4	Charakterizace pomocí SEM a AFM .....	40
10.	Závěr .....	43



# Seznam symbolů a zkratk

## Zkratky:

SEM – scanning electron microscopy, skenovací elektronová mikroskopie

SPM – scanning probe microscopy, skenovací sondová mikroskopie

AFM – atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil

STM – scanning tunnelling microscopy, skenovací tunelová mikroskopie

HOPG – highly oriented pyrolytic graphite, vysoce uspořádaný pyrolytický grafit

XPS – x-ray photoelectron spectroscopy, spektroskopie rentgenových fotoelektronů

## Seznam obrázků

Obr. 1 Ukázka výškového uspořádání .....	14
Obr. 2 Ukázka principu STM .....	16
Obr. 3 Ukázka snímku pořízeného pomocí STM .....	17
Obr. 4 Leonar-Jonesův potenciál .....	18
Obr. 5 Ukázka metody konstantní výšky .....	21
Obr. 6 Ukázka metody konstantní síly.....	22
Obr. 7 Model Augerova efektu .....	27
Obr. 8 Ukázka fononů D a G .....	28
Obr. 9 SEM snímek tří sérií teček.....	30
Obr. 10 AFM snímky .....	32
Obr. 11 Vliv hloubky vrtů v povrchu na RAMAN spektrum.....	33
Obr. 12 Ramanovské spektrum.....	37
Obr. 13 XPS spektrum zkoumaných vzorků .....	38
Obr. 14 Uhlíkové XPS špičky zkoumaných vzorků .....	39
Obr. 15 Kyslíkové XPS špičky ozářovaných vzorků .....	39
Obr. 16 AFM neozářeného vzorku .....	40
Obr. 17 AFM vzorku leptaného 5 keV .....	41
Obr. 18 AFM vzorku leptaného 10 keV .....	41
Obr. 19 Zobrazení horizontálního snímku AFM a SEM .....	42

## Seznam tabulek

Tabulka 1 .....	36
Tabulka 2 .....	37
Tabulka 3 .....	37

# 1. ÚVOD

V oblasti nanotechnologií je zapotřebí podrobnější analýzy struktur povrchu s vysokým rozlišením. Postupem času začaly být vyvíjeny metody mikroskopie, které poskytly až atomární rozlišení. Během vývoje byly rovněž vyvinuty metody zpracování obrazu a dat z povrchu tak, že je možné určit vlastnosti i pod povrchem. Dohromady vzniká možnost zobrazovat struktury povrchu na atomární úrovni a obraz dále analyzovat. Nové druhy spektroskopie poskytují informace o atomárních vazbách a chování atomů v krystalické mřížce. Tyto kombinace moderních technologicky vyspělých metod nám umožňují podrobněji studovat a zkoumat chování a vlastnosti povrchu vzorků a jejich chemické složení a způsob navázání jiných prvků na zkoumaný vzorek. Lze určit míru poškození, nebo kvality zkoumaného vzorku bez zobrazení snímku. Umožňují hledat nové aplikace pro zkoumané materiály. V posledních letech se velmi dobře vyvinula technologie zpracování povrchu plynem. Zpracování povrchu urychlenými iony různých prvků má na různých materiálech různé efekty. Objevila se technologie zpracovávání povrchu shluky ionů, které na rozdíl od mono-atomického záření neproniká pod povrch a při správném zpracování lze vytvořit substrátový základ pro nanosení nové vrstvy materiálu na povrch. Aplikace mohou být různé. Řízené nanášení povrchu po nanometrech umožňuje tvorbu antireflexní úpravy. Za účelem zpevnění a zušlechťení povrchu se nanášejí i kovy. Bombardování povrchu shluky iontů se používá nejenom k čištění povrchu ale i k dokončení a vyhlazení nanášené úpravy podle požadované aplikace. Některá záření mohou povrchové defekty i částečně opravit. V této práci je věnována pozornost HOPG. Časem se technologie SPM mikroskopie rychle zdokonalila a dnes již není tolik choulostivá a náročná na obsluhu a energii a začaly vznikat nové, jednodušší metody zobrazování topografie a spektroskopie. V oblasti nanotechnologií jsou velice zajímavé vlastnosti uhlíku a jeho forem. Dále se prezentují technologické možnosti, které poskytuje mikroskopie atomárních sil v oblasti měření a zpracování povrchu v nanometrovém rozlišení. V rámci práce byla provedena i praktická měření a zpracování povrchu pomocí FIB v rámci osvojení základních úkonů nutných pro samostatnou práci na AFM. Dodatečně zkoumaný vzorek byl předtím zpracováván pomocí FIB. Měření bylo prováděno na mikroskopu Ntegra Prima ruské firmy NT-MDT.

## 2. ALOTROPNÍ MODIFIKACE UHLÍKU

Uhlík velice je alotropní materiál, to znamená, že může nabývat různých forem a mřížkových uspořádání, které mohou být buď nalezeny v přírodě, nebo vytvořeny uměle. Velké množství uhlíkových materiálů tvořených pouze uhlíkem, bez obsahu cizího prvku. Tyto unikátní formy mají různé chemické a fyzikální vlastnosti. Tuto vlastnost prvku nazýváme alotropií – díky tomu je uhlík a jeho sloučeniny využíván ve všech možných průmyslech a technologiích. Vyskytuje se i v tělech biologických organismů na naší planetě, protože je pro funkci těla velice důležitý. Přítomnost radioaktivního izotopu  $C_6^{14}$  je i využívána k určování stáří zkoumaných fosilií, díky znalosti poločasu rozpadu. Obyčejný uhlík známý jako amorfní se vyskytuje ve formě černého nevodivého nerostu s nepravidelným uspořádáním krystalické mřížky, který oxiduje a v dobře okysličeném prostředí poměrně dobře hoří. Oxidy uhlíku jsou běžným odpadem hoření dřeva, papíru a fosilních paliv. Používá se do inkoustů a barev. Další známé formy, jež se v dobré kvalitě vyskytují v přírodě představují grafit a diamant. Diamant je doposud nejtvrdší známý nerost, který se v přírodě vyskytuje. Amorfní uhlík nebo grafit jsou měkké a snadno se drolí. Vysoká tvrdost diamantu je způsobena výjimečným uspořádáním krystalické mřížky – vazby, které by za normálních okolností tvořily vrstvu grafitu se navzájem proplétají, to je následkem vzniku za vysokých teplot a tlaku. Podobný jev zpevnění látky vysokým tlakem a teplotou pozorujeme při vzniku například bakelitu. Obecně je diamant nalezený v přírodě mnohem kvalitnější než narychlo vyrobený technický diamant v laboratořích [1].

### 2.1 Mřížkového uspořádání uhlíku a jeho unikátní vlastnosti

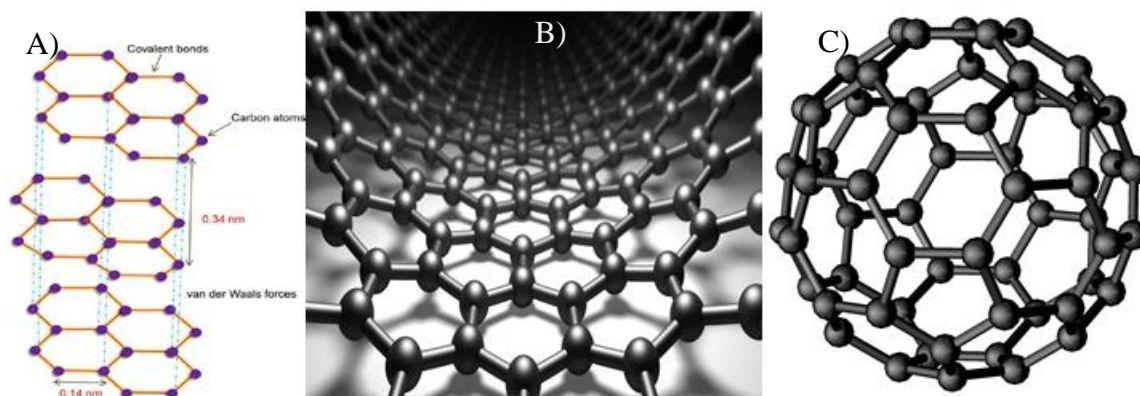
Šestiúhelníkové uspořádání atomární mřížky čistého grafitu má využité všechny valenční elektrony v kovalentních vazbách. Atomy pak mají neutrální náboj, zkoumá-li se čistá, neporušená a nekonečně velká vrstva kvalitního HOPG nebo grafénu, protože jsou všechny valenční elektrony obsazeny. Pokud se tato atomární vrstva nějakým způsobem rozdělí, nebo má ve zkoumaném místě svůj konec, nebudou v tomto místě využity všechny valenční elektrony a atomy uhlíku pak nebudou mít v místech řezu neutrální náboj. V laboratořích se tohoto jevu využívá a je-li část vrstvy oddělena, dochází ke vzniku okrajových nábojů v místě zlomu. Vzorek se po rozbití vazeb tvaruje v důsledku působení tohoto okrajového náboje. Mohou vznikat i nové kovalentní vazby na jiných místech. Díky tomu mohou v laboratořích vznikat další, dnes již známé, formy uhlíku.

## 2.2 Grafit a jeho dceřiné formy

Neuspořádaný grafit je běžně známá forma. V této formě má atomová mřížka uhlíku vrstvý charakter, ale vrstvy jsou čteně rozlámané a nahodile uspořádané. Díky snadné separaci jednotlivých vrstev se grafit používá jako barvivo a mazivo jež odolává velmi vysokým teplotám. Z makroskopického hlediska má tato forma grafitu díky své neuspořádanosti izotropní vlastnosti. Materiál je po zanedbání povrchové rezistence ve všech směrech stejně vodivý.

HOPG je uspořádaná forma grafitu. V ideálním modelu se skládá z množství dokonale rovných atomárních vrstev grafitu. Ořezáváním atomů uměle vznikají doposud nepoznané formy, jako například nanotrubičky a fullereny. Nanotrubičky mají zajímavé vlastnosti jako odolnost proti tažné síle, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost a tepelnou a chemickou stabilitu, díky čemuž se hodí pro spoustu různých aplikací. Nanotrubičky už dnes vědci umí vyrábět v provedeních jednostěnné, dvoustěnné a víceštěnné [1].

HOPG slouží spíše pro účel výzkumné účely. Vzdálenost mezi dvěma sousedními atomy uhlíku v jedné vrstvě je 0,142 nm. Vzdálenost mezi vrstvami je přibližně 0,335 nm. Menší vzdálenost mezi atomy v jedné vrstvě je způsobena tím, že jsou tyto atomy propojeny kovalentní vazbou, zatímco vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami je následkem působení Van der Waalsových přitažlivých sil, které působí po celé vrstvě a je závislá na pravidelnosti uspořádání vrstev vůči sobě. Síla spojující vrstvy je poměrně malá, proto se vrstvy mohou postupně odlupovat. Jedna z metod tvorby grafénu je opatrné ruční odlupování vrstvy HOPG např. pomocí lepicí pásky – tzv. exfoliace. V metrologii se HOPG používá jako standart a kalibrační vzorek [2]. Známá vzdálenost mezi atomy v jedné vrstvě poskytuje přesné atomární měřítko. Jedna vrstva HOPG obsahuje oblasti, které jsou lokálně atomárně hladké, beze zlomů a podobných artefaktů. V těchto místech můžeme brát vzorek jako konečnou grafénovou plochu. Vlastnosti HOPG jsou narušeny od neuspořádaného grafitu anizotropní [3]. Elektrická vodivost je mnohem vyšší po směru rovnoběžném s vrstvami. Ve směru kolmém na normálu povrchu je potenciálová bariéra, kterou musí elektrony překonat vyšší a vzorek vykazuje v toto směru vyšší vodivost.



**Obrázek 1**

Ukázka mřížkového uspořádání (A) grafitu; (B) grafénu; (C) a jednoho z fullerenuů [5]

### 3. SKENOVACÍ SONDOVÁ MIKROSKOPIE

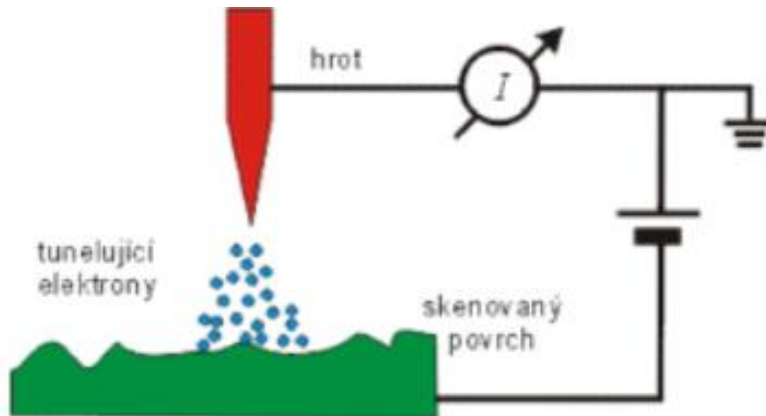
Metody měření povrchu s rozlišením na atomární úrovni pomocí SPM jsou založeny na zkoumání povrchu speciálně vybranou jehlou, jejíž špička může mít průměr až do jednoho atomu. Kvalita skenování závisí na nastavených parametrech měřicího přístroje (rychlosti rastru, velikosti kroku druhé osy (směr kolmý na směr rastru)) a okolních faktorech (šum, vibrace atd.). Při pečlivém rastru se pak dostáváme na úroveň atomů. Na rozdíl od SEM tyto metody nevyžadují vakuování, a přesto poskytují lepší rozlišení. S absencí potřeby vakuování se také snižují náklady na jednotlivá měření. U některých vzorků může být i tak žádoucí pomocí SEM povrch prozkoumat kvůli určení případných nerovností a nečistot na povrchu, které by mohli zařízení SPM poškodit. Skenování malé plochy trvá poměrně dlouho, ale povrch není vystaven ozařování (například u SEM elektronovým svazkem při dlouhodobém zaostřování obrazu a nastavování kontrastu může dojít k poškození vzorku).

S každým vzorkem skenu se může zvětšit měřítko, programové prostředí poskytuje různé možnosti zpracování obrazu – topografie je určována veličinami jako například velikost síly, velikost proudu, výška zkoumajícího aparátu a podobně, záleží na vybrané metodě. Výsledným výstupem je výšková matice. Konkrétní jas barvy je nastaven podle minima a maxima skenované výšky. Výškovou osu program nastavuje automaticky. Pokud se tedy na zkoumané části vzorku nachází nečistota nebo velký skok, počítač maximální výšce přiřadí barvu pro maximum a okolí, které má být zkoumáno má pak velice malý kontrast, často je potřeba měření provádět opakovaně s jinak nastavenou cílovou plochou, zvolenou tak aby neobsahovala nežádoucí výškovou anomálii. Pokud je potřeba mít změřenou celou oblast včetně výškové anomálie, detailní vyhodnocování vybraného povrchu je pak náročnější a často se ke sjednocení dat z více rastrů a zároveň kvalitnímu vyhodnocení dat využívá vykreslení v jiném univerzálnějším prostředí, jako například MATLAB, kde se pak matice dat získané rastry podle potřeby ořežou, sečtou a vykreslí. Výšková matice může být uložena jako textový soubor. Zpracování dat v prostředí jako např. MATLAB nám navíc umožňuje nastavit měřítko výšky vůči jeho kolmým osám 1:1 nebo v jakémkoli jiném námi zvoleném poměru – skenovací program toto měřítko nedodrží, protože ho nastavuje podle změřeného maxima a minima [6]. Navíc se u jiných metod než SPM (jako optických mikroskopů a SEM) setkáváme s difrakčním limitem. Vlnová délka fotonů (pro optický mikroskop) nebo vyzařovaných elektronů (u SEM) je mnohem větší než rozměry atomů na konci jehly SPM. SPM používá velmi úzké sondy, skenovací element je pak velmi malý.



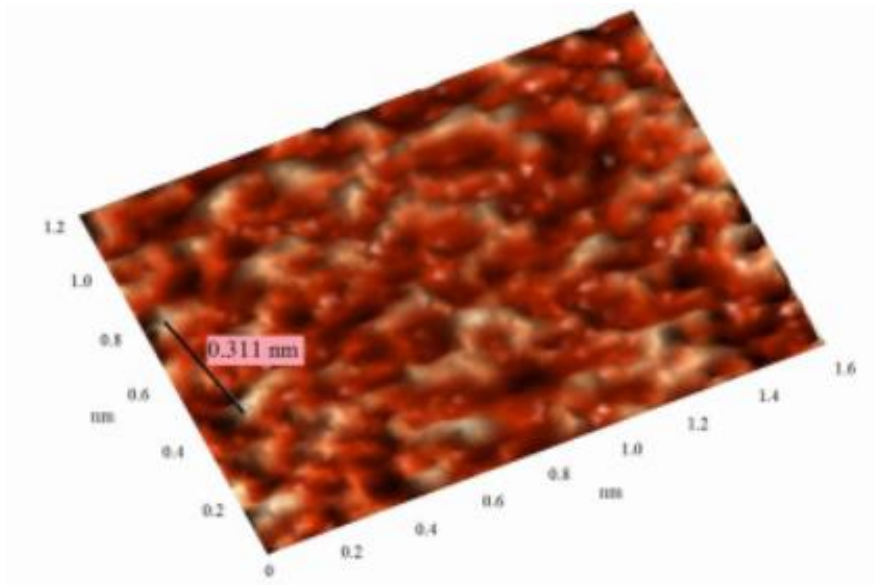
U STM je možnost zobrazení až k individuálnímu atomu. Kontakt jehly u SPM může být nepřerušovaný, přerušovaný nebo i čistě silový bez přímého kontaktu (nekontaktní metody). Přístroj reaguje na síly vznikající mezi povrchem a jehlou ještě dříve, než dojde k přímému kontaktu. Velikost síly není vždy přímo úměrná vzdálenosti od atomu. U STM se vyhodnocuje tunelový proud, jež skrz tunelovou bariéru proudí. Velikost tunelového proudu kopíruje uspořádání jednotlivých atomů nebo se udržuje, pokud možno konstantní, a přitom se přizpůsobuje výška kantileveru.

S použitým AFM zařízením je dodáván optický mikroskop, sloužící k předběžnému sledování povrchu a vyhledávání místa určeného pro sken a umístění rastrovací jehly k povrchu. Při výběru metody skenování je třeba zohlednit jaké komponenty mikroskopu a jaké kantilevery jsou k dispozici. V této práci je použito mikroskopu společnosti NTMDT [6]. AFM a SEM přinesly možnosti mnohem lepšího zkoumání solárních článků. Vývoj a aplikace nanotechnologie zde pak může dosahovat nových poznatků, jak solární články zlepšit a zefektivnit. Nejen SEM a AFM se navzájem doplňují a odhalují nové možnosti zkoumání povrchu [7]. Získaná data nám poskytují informace o rozložení světla na povrchu a zároveň o topografii povrchu. Obě metody jsou tudíž nutné k detailní charakterizaci povrchu abychom se jím mohli podobně zabývat [8].



**Obrázek 2**

Ukázka principu STM [9]



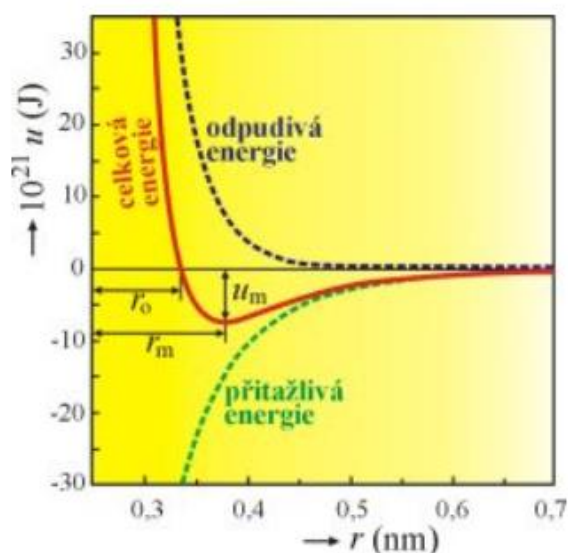
**Obrázek 3**

Ukázka snímku pořízeného pomocí STM [10]

## 4. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Nejširší skupina metod, AFM, je založená na zpracovávání sil, jakou povrch vyvíjí na špičku jehly mikroskopu. Zdvih jehly je pak snímán a podle metody zpracováván pomocí zesilovače. Podle zvolené metody přístroj může pracovat i s přitažlivou silou Van der Waalsovi křivky. Jehla se při nesprávném zacházení může rychle opotřebovat a způsobit menší přesnost rastru a přitažlivé síly působící na špičku již nejsou tak velké. Může dojít záznamu výškového vektoru s určitou chybou v důsledku znečištění, nebo místech s úzkou prasklinou. Hluboká nebo úzká prasklina je ukázkou místa, kde má metoda AFM technologické omezení. Může i dojít poškození zkoumaného jevu na povrchu vzorku. Měřená data jsou zprostředkována tenkým laserem mířeným na plátek, na jehož konci je malá jehla, od něhož se paprsek odráží na sledovaný osový kříž. Tento kříž předem ručně kalibrujeme pomocí závitů s velice jemným stoupáním a přístroj pak vyhodnocuje povrch podle odchylky laserového bodu od osového středu, nebo se zpětnovazební systém snaží udržovat laserový bod v tomto středu, záleží na tom, jaká metoda je použita.

Zpracovávání sil je pak vyhodnocováno podle tzv. Leonard-Jonesovi křivky. U SPM je využito repulzních sil elektronového oblaku atomu jako odpudivé síly (síla typu hmota na hmotu která se projevuje v makrosvětě pevných látek) a u některých módů přístroje přitažlivé síly L-J křivky. Přitažlivých sil dvou blízkých atomů existuje více druhů. V tomto případě se předpokládá především disperzní síla. Součet odpudivé a přitažlivé síly dává Leonard-Jonesův potenciál (viz obr. 4).



Obrázek 4

Leonard-Jonesův potenciál [11]

V grafu průměr označený jako  $r_0$  je pak průměr „hmotné“ části atomu, kde se začnou projevovat repulsní síly. Takto působící síly využíváme u kontaktních metod SPM, ale píše jen u metody konstantní výšky. Část křivky, kde je energie přitažlivá je velice vhodná pro použití metod, kde využíváme zpětné vazby tak abychom kompenzovali sílu působící na jehlu. Takováto křivka je u každého materiálu jiná a její vlastnosti můžeme využít pro spektroskopii. Velikost výsledného potenciálu je dána vztahem (1) [11].

$$u = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^n} \quad (1)$$

Výpočetní konstanty  $a$  a  $b$  jsou pak vyjádřeny vztahy (2) a (3)[11]

$$a = -4u_m \cdot r^6 \quad (2)$$

$$b = -4u_m \cdot r^6 \quad (3)$$

## 4.1 Kontaktní metody

Kontaktní metody patří k nejjednodušším, ale nejméně přesným. Tyto metody se taky dělí na různé skupiny podle způsobu a typu registrace signálu mezi hrotem a vzorkem.

Název kontaktní je kvůli principům metod – každá metoda se sice liší, ale základním principem je kompenzování síly, výšky, nebo jiné veličiny podle níž se měřené výsledky určují tak aby se vybraná konstantní reference jevila jako co nejvíce konstantní během měření. Každá metoda používá nějakou výchozí konstantní veličinu a pak proměnné, jimiž parametrizuje topografii povrchu. Ne všechna nastavení však slouží pouze ke sledování topografie. Tyto módy pak povrch předem nasnímají, aby měl systém přehled o tom, jak povrch vypadá a při druhém měření jehla automaticky přizpůsobuje svou pozici povrchu a zároveň mohla zkoumat i jinou vlastnost materiálu, jako například vodivost, magnetickou a elektrickou polarizaci, tuhost materiálu a podobně. Ne všechny metody však vyžadují předcházející rastr. Pokud tomu tak ovšem není, je potřeba počítat se sníženou přesností. Pokud předchozí rastr však neprovedeme a chceme lepší přesnost, lze například snížit rychlost rastrovacího kroku. Přístroj je vybaven dokumentací s návodem na kalibraci zpětné vazby přístroje aby vzorek nebyl zašuměný.

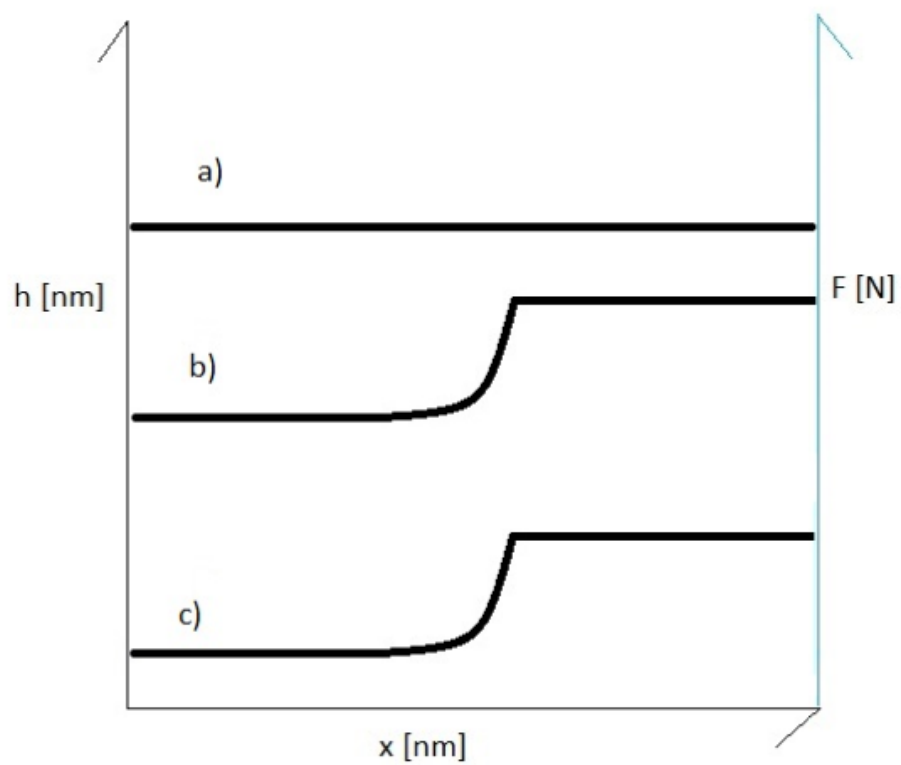
#### 4.1.1 Metoda konstantní výšky

Jedna z kontaktních metod je skenování v režimu tzv. konstantní výšky (Constant height mode). Aparát, na němž je jehla uchycena, je nastaven tak, aby při různých změnách povrchu neměnil svoji výšku v důsledku čehož se mění síla působící na kantilever, kterou se nesnažíme kompenzovat. Povrch je pak zaznamenán a vyhodnocen pomocí Hookova zákona, tedy vztahu (4) [12], kde  $\Delta Z$  je výchylka kantileveru a  $k$  je tuhost pomyslné pružiny kantileveru (viz obr. 2.4), kterou přístroj zaznamenává pomocí  $x/U$  převodníku a OZ se zpětnou vazbou nebo pomocí odchylky osového kříže od středu [12].

$$F = k \cdot \Delta Z \quad (4)$$

Nevýhodou této metody je rychlejší opotřebovávání jehly – opotřebuje se často v jednom směru, problém se tedy dá vyřešit změnou rastrovací osy, posudek pak závisí na lidském faktoru, rastr je potřeba sledovat a jehlu případně vyměnit, záleží na tom, jaké rozlišení je požadováno. Další nevýhodou může být menší přesnost, především v místech velmi úzkých prasklin nebo prudkých změn výšky, kde jehla za dobu, během níž přejíždí po artefaktu nemusí stihnout spadnout do dostatečné hloubky a detekovat tak její skutečnou hloubku (pokud prasklina není tak úzká nebo hluboká, že na její dno jehla vůbec nezapadne, pak jsou omezeny i složitější AFM módy). Špička jehly může být oproti sledovaným elementům poměrně tlustá, zhruba 10 nm, takže praskliny se budou jevit mělké nebo vůbec. Navíc při přejetí přes prasklinu může dojít k rázovému stříhu a tím k poškození až zničení jehly, pokud je prasklina dost široká na to, aby do ní jehla zapadla.

Pokud je jehla poškozená a její špička už nemá tak malou tloušťku, tento mód funguje pořád celkem spolehlivě na méně náročné aplikace. Při nastavení pomalejšího rastru lze dosáhnout dobrých výsledků i s opotřebovanou jehlou. Během vzestupu nebo poklesu při pomalejším rastrování ve směru rastru stíhá mechanické napětí vracet kantilever na povrch vzorečku. Obecně u této metody může nastat potíž v místech, kde je povrch rastru oproti svému okolí příliš vysoko. Kantilever dosáhne maximální mechanicky přípustné výchylky a povrch se na rastru zobrazí jako dokonale hladký. Při skenování tak velkého převýšení dochází k rychlému opotřebování jehly a hloubení rýhy do vzorku.



**Obrázek 5**

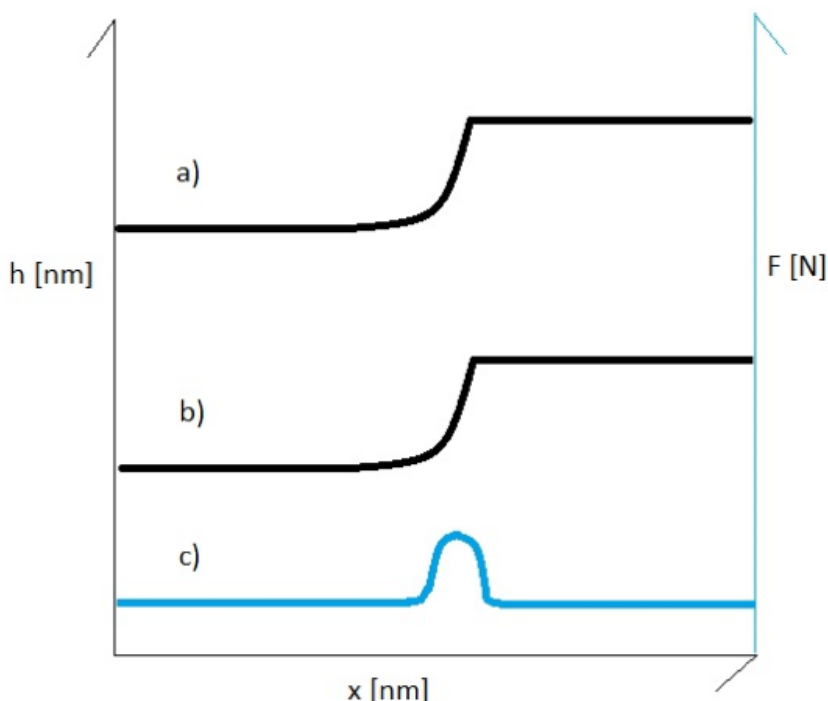
Ukázka metody konstantní výšky. (a) výšková pozice kantileveru; (b) povrch zkoumaného vzorku; (c) síla působící na kantilever

#### 4.1.2 Metoda konstantní síly

U této metody se rovněž využívá Hookova zákona, ale jinak. Zpětná vazba neustále upravuje výškovou polohu kantileveru tak aby se udržovalo referenční mechanické napětí na jehlu – hlava kopíruje tvar rastru. Zde je klíčové využití Van der Waalsových síl. V místech, kde povrch ve směru rastru klesá, je jehla přitahována nebo se udržuje stálé malé přepětí na jehle

Výhodou této metody je šetrnost vůči kantileveru. S ohledem na princip činnosti této metody může nastat zkreslení v místech s prudším sestupem ve směru rastru. Opět je pak potřeba volit pomalejší rastr v případě, že se takový artefakt objeví a je potřeba ho zaznamenat. Pokud je rychlost rastru příliš velká – místa s prudším sestupem se pak budou jevit jako méně strmá.

Naopak při prudším vzestupu nelze při větší rychlosti rastru vyloučit možnost poškození jehly. Pokud zpětnovazebný systém nestihne zareagovat v místě prudkého stoupání může dojít ke stříhu jehly a poškození vzorku v místě artefaktu. Dojde-li k příliš prudkému stříhu, je potřeba jehlu vyměnit bez ohledu na požadovanou přesnost. Přístroj lze přenastavit na metodu konstantní výšky, pokud jehla není příliš poškozena.



**Obrázek 6**

Ukázka metody konstantní síly. (a) výšková pozice kantileveru; (b) povrch zkoumaného vzorku; (c) síla působící na kantilever

### 4.1.3 Laterální (boční) síly

Tyto síly využíváme při zkoumání mechanických vlastností povrchu, projevujících se jako adheze. Zde je potřeba při každém kroku osy rastru provést měření v obou směrech kvůli výškovým změnám povrchu. Dojde-li ke stoupání povrchu, na jehlu pak působí větší boční síla a povrch by se pak mohl zdát více adhezní, přestože tomu tak není. Proto se provede rastr znovu v opačném směru a v místě kde teď naopak dochází k poklesu působí boční síly ve stejném směru. Pro každý takový krok se proto síly v jednom i druhém směru odečtou a v místě schodu se pak síly způsobené převýšením vykompenzují – informace o adhezi nebude zkreslená. V místech, kde se adheze nebo hrubost mění, působí na jehlu stejně změněná síla v jednom i druhém směru a po odečtení a váhování (dělením  $N/2$  při  $N$  rastroch na jednu a druhou stranu). Pak se projevená silová odchylka vůči okolí považuje za informaci o adhezním povrchu. Aby tato metoda správně fungovala, je vhodné použít principu metody konstantní výšky – takové měření nám pak zároveň zaznamená i změny povrchu – proto zde rozlišujeme síly laterální a vertikální, neboť pomocí vertikální síly nastavuje zpětnovazební systém výšku aparátu a síly způsobené větším nebo menším přesahem se pak kompenzují a nepůsobují tak jiný stříh jehly, tím jinou laterální sílu a následně i zkreslení výsledků. Proto je třeba volit pomalejší rastr, aby systém stíhal bezpečně reagovat.



## 4.2 Polo-kontaktní metody

Polo-kontaktní a nekontaktní metody využívají přitažlivých vlivů Van der Waalových sil. Systém si vyhledá vhodnou výšku, rozkmit a frekvenci kmitání kantileveru o ohledem na to, jak je kantilever k povrchu přitahován.

Výhodou polo-kontaktních metod je, že při správném zacházení s přístrojem z principu činnosti nedochází k tak rychlému opotřebení jehly.

### 4.2.1 Metoda přerušovaného kontaktu

Tato metoda je podobná metodě konstantní síly. Hlavní rozdíl je však v tom, že aparát s jehlou osciluje na určité frekvenci o určité amplitudě. Při přibližování aparátu k povrchu se amplituda postupně mění, dokud neklesne na požadovanou velikost – tato hodnota je pro přístroj vztažná – během oscilace a rastrování se udržuje konstantní. Odpudivé síly zajišťují, že jehla nepřekročí jistou hranici směrem dolů (do struktury povrchu), špička kmitá v takové vzdálenosti, aby byla přitažlivá síla co největší a zároveň co nejdále od atomu.

Přitažlivé síly ovlivňují především fázi kmitání – oproti původnímu signálu jsou zkoumány prodlevy, ale amplituda se nemění, nicméně zpoždění fáze používáme u jiných měřicích metod, ne však pro zkoumání topografie povrchu, ale například na zkoumání přilnavosti a distribuce jednotlivých materiálů na povrchu. Lze tak získat přibližný přehled o materiálech na povrchu. Fázové zpoždění může zobrazit místa odchylek vlastností povrchu. Zaznamená tak místa s jinou adhezí nebo materiálem a kontrole ve vícero bodech poskytuje informaci o lokální materiálové anomálii.

U této metody se topografie vyšetřuje tak, že se aparát pohybuje ve směru rastru, přičemž jehla osciluje a zpětná vazba upravuje výšku aparátu tak, aby amplituda kmitání jehly zůstala přitahována konstantní silou.

Zde je opět důležité nastavení přístroje. Je třeba brát v úvahu, že rychlost reakce zpětné vazby je omezená, proto je třeba volit rychlost rastrovacího kroku s ohledem na požadovanou přesnost a stav používané jehly. Krok příliš rychlý by zde mohl dokonce jehlu poškodit v místě prudšího stoupání, ale obecně je to u polo-kontaktních metod, v případě správného zacházení s přístrojem, méně pravděpodobné.

U polo-kontaktních a nekontaktních metod se obtížněji odstraňuje vliv šumu ze zpětné vazby a často je potřeba zpomalit rychlost rastru, aby byla informace věrohodná.

Existuje možnost nastavení udržovat konstantní výšku, přičemž se bude měnit amplituda oscilace jehly, pak se metoda bude podobat kontaktní metodě konstantní výšky. Aparát jehly by během rastru zůstával ve stejné výšce, přičemž se

vyhodnocuje zkoumá velikost modulu amplitudy rozkmitu jehly, kde menší amplituda odpovídá vyššímu místu na zkoumaném povrchu, protože je dolní špičková hodnota omezena působením odpudivé síly povrchu. Záznam o topografii se díky oscilaci jehly rovněž zkvalitní v důsledku opakovaných změn pozice jehly, která v tomto módu může dopadnout na povrch s prudší změnou výšky. U kontaktní metody by došlo ke krátkému stříhu jehly v místě prudkého stoupání a zaoblení hrany v důsledku využívání zpětné vazby v místě prudkého klesání.

#### 4.2.2 Metoda přerušovaného kontaktu se záznamem chyby

Tato metoda je rozšířením módu přerušovaného kontaktu (bez záznamu chyby). Z principu činnosti se nastavuje polo-kontaktní režim s konstantní amplitudou oscilace. Zásadní rozdíl zde nastává především v místech se strmější změnou ať už v místě stoupání nebo klesání. Zpětnovazebný systém se snaží udržovat modul amplitudy oscilace konstantní, jehla tak kopíruje strukturu povrchu v rastrové lince. U metody bez záznamu chyby je zde však omezení rychlostí zpětné vazby a místa s prudší změnou se mohou zdát mnohem zaoblenější. Volí se pak volit kompromis mezi kvalitou rastru a rychlostí rastrovacího kroku. Záznam chyby nám tuto nutnost částečně kompenzuje.

Při kompenzaci amplitudového modulu výškou aparátu je zde vždy nějaké omezení zpětnou vazbou a při sledování modulu oscilace se v místech změny výšky povrchu bude od vztažné konstanty lišit. I kdyby byla zpětná vazba ideální a stíhala výšku kompenzovat výšku aparátu dostatečně rychle na to, aby byl modul opravdu dokonale konstantní, stále zde máme mechanická omezení aparátu. V místě stoupání zde bude v modulu zvětšení a místě poklesu zmenšení, protože systém nestihne vykompenzovat výšku aparátu tak aby modul měl výchozí hodnotu. Než dojde k reakci zpětné vazby, modul amplitudy je krátkodobě větší v místě stoupání a menší v místě klesání. Například v případě schodovitého výskoku povrchu ve smyslu rastru se v oscilogramu objeví zubový tvar, který exponenciálně klesá, zdánlivě podobný tvaru jako například u časového průběhu vybíjení kondenzátoru v sérii s odporem. Strmost a doba trvání takového zubu závisí především na rychlosti zpětné vazby, která nás ovšem z principu metody tolik neomezuje.

Chybu pak zaznamenáváme samostatně jako odchylku modulu od modulu výchozího a tuto odchylku pak odečítáme od zaznamenané křivky původní topografie. Záznam amplitudová odchylky kompenzuje nedokonalosti informace způsobené rychlostí zpětné vazby. Nově vzniklá křivka je velice přesně zaznamenaná topografie, tato metoda je proto velice přesná a vhodná i náročnější požadavky měření. Tato metoda dobře zaznamenává i praskliny. Navíc je zde poměrně malé riziko poškození jehly v místech prudkého stoupání i při rychlejším rastrovacím kroku, protože jehla neustále osciluje a ke stříhu tak snadno nedorazí.

## 5. XPS

XPS spektroskopie ke zkoumání vzorku používá rentgenového záření. Tato metoda snímá fotoelektrony emitované po ozáření zkoumaného vzorku. Každý materiál má specifickou výstupní práci a specifickou vazebnou energii kovalentních vazeb které mohou tvořit s dalšími atomy. Podle velikosti vazebné energie lze empiricky určit, jedná-li se o jednoduchou nebo dvojnou kovalentní vazbu, případně jejich kombinace mezi více než dvěma atomy.

Fotoelektrony, jež jsou produktem ozařování rentgenem jsou zvláště důležité pro měření. Ve vzduchu dochází k různým jevům jako jsou absorpce, předávání energie v důsledku „tření“ částice o potenciál atomu, Comptonův jev a podobně – ve vzduchu se nachází spousta různých prvků a sloučenin o různých vazbách a uspořádání částic. Z toho důvodu je potřeba zajistit, aby rentgenové fotony při cestě ke vzorku nemohly interagovat s částicemi okolního vzduchu, které by pak celé měření zkreslily. Každý XPS spektrometr je tudíž opatřen vývěvou a vakuuje se na úroveň vakua  $10^{-9}$  Torr. Tyto částice by totiž způsobily energetický rozdíl rentgenového fotonu a následně uvolněného fotoelektronu který vstupuje do detektoru. Vazebná energie a výstupní práce zkoumaného vzorku se rovněž určuje z rozdílu emitovaných rentgenových fotonů a fotoelektronů vstupujících do detektoru – podle vzorce (5). Vzhledem k tomuto principu činnosti je potřeba aby rentgenové záření směřující ke vzorku prošlo monochromatickým filtrem.

Existují i XPS spektroskopy, které nevyužívají monochromatického rentgenového záření. Výpočet a určování složení a vazeb zkoumaného povrchu je pak mnohem složitější.

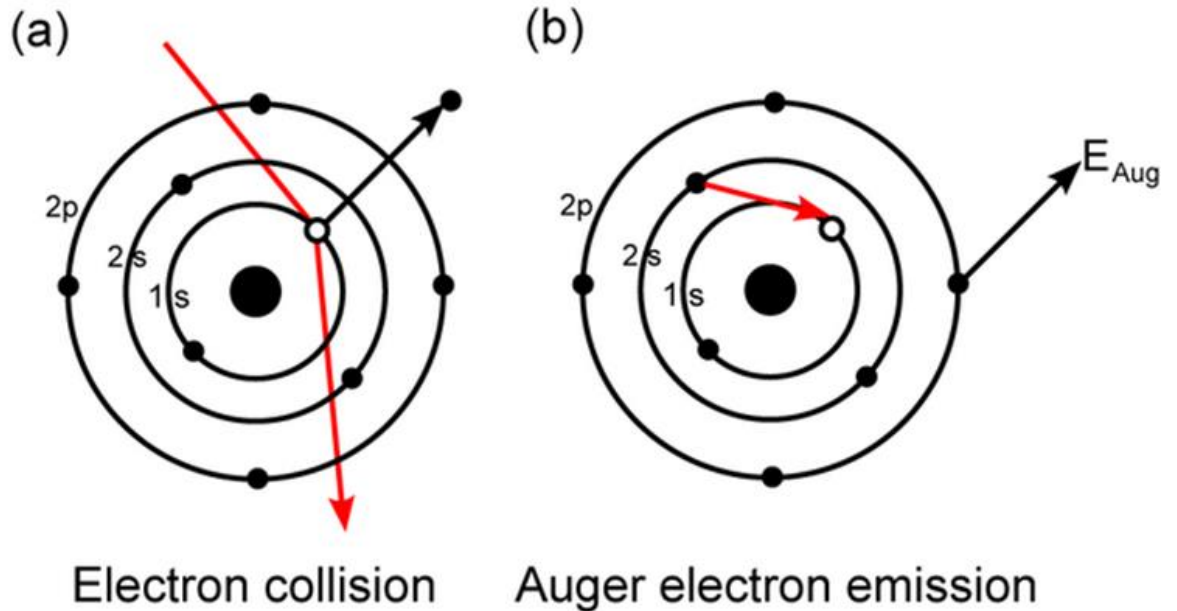
Poté, co rentgenový foton dopadne na vzorek, interaguje s elektronem tvořící vazbu dvou atomů. Dojde k excitaci do vyššího stavu a opuštění potenciálové jámy, překonání výstupní práce a fotoelektron opustí vzorek a míří k detektoru. Je-li potřeba dále identifikovat specifickou látku, fotoelektron může projít rychlostním filtrem jímž může být spektrometr vybaven. Rozdíl energií rentgenového fotonu a emitovaného fotoelektronu je pak hledaná vazebná energie a výstupní práce zkoumané látky.

$$E_b = hf - (E_k + \phi) \quad (5) [13]$$

Kde  $h$  je Planckova konstanta,  $E_b$  vazebná energie zkoumané látky,  $E_k$  kinetická energie uvolněného fotoelektronu a  $\phi$  výstupní práce zkoumaného vzorku a  $f$  kmitočet rentgenového záření.

Rentgenový elektron s určitou pravděpodobností předá elektronu v atomovém obalu energii, který je na nízké energetické hladině (blíže u jádra), v důsledku čehož elektron přeskóčí na vyšší energetickou hladinu, následkem čehož vzniká

energetická nestabilita. Z vrstvy, do níž byl elektron vyražen spadne jeden z elektronů opět do původní nižší hladiny, aby kompenzoval vzniklou vakanci v elektronovém obalu. Při tomto zpětném přechodu na nižší hladinu je emitován elektron s vlnovou délkou odpovídající rozdílu energií těchto stavů. Tento elektron se nazývá Augerův elektron.



**Obrázek 7**

Model augerova efektu. (a) rentgenový foton vyráží elektron z nižší hladiny atomového obalu a vytváří vakanci; (b) elektron z vyšší hladiny obsazuje vakanci v nižší hladině [14]

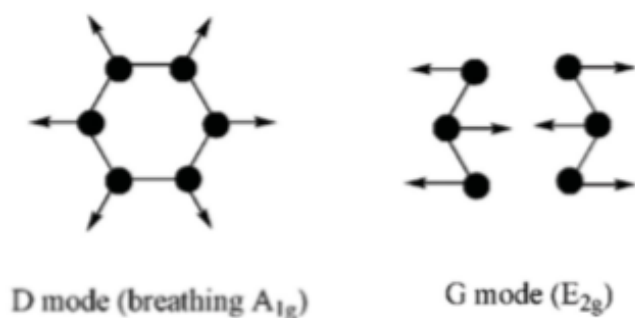
## 6. RAMAN

Raman spektroskopie využívá tzv. ramanovského posuvu. Monochromatické záření dopadající na zkoumaný vzorek interaguje s molekulovými vibracemi. Tyto vibrace nazýváme fonony. Molekuly různých materiálů kmitají v různých směrech a díky tomu můžeme specifikovat například míru poškození vzorku, druh poškození, znečištění vzorku jiným prvkem a podobně. Z tohoto důvodu je pro zkoumání pomocí Raman obzvláště zajímavé HOPG. Jeho fonony jsou velice typické právě z toho důvodu, že atomární mřížka může nabývat formy vysoce uspořádaných vrstev. Bylo vyhotoveno několik grafů za účelem obecného pozorování fononů typických pro HOPG a jejich popisu.

Pro čistý vzorek HOPG je typická špička o hodnotě  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Tato hodnota odpovídá vibraci molekul, která je typická pro kmit molekul v celistvé atomární vrstvě – atomy nemají tolik volnosti se vzdalovat.

Na okrajích nebo v místě artefaktu mají atomy možnost kmitat do stran směrem od atomové mřížky. Fonon typický pro takový kmit se nachází na hodnotě  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Lze pozorovat, že při hlubším vrtu nebo větším opotřebení či méně kvalitnějším použitím vzorku HOPG je poměr mezi G/D fonony větší než u nepoškozeného vzorku. Tento fonon je projevem obecného poškození vzorku.

Další typický fonon se nachází na energii  $2720\text{ cm}^{-1}$ , tento fonon se nazývá 2D a je projevem tloušťky zkoumané vrstvy. V případě grafénu je poměr 2D/G přesahuje hodnotu 2. Tento poměr je nepřímo úměrný tloušťce vzorku HOPG.



**Obrázek 8**

Ukázka fononů D a G [16]

## 7. FIB

Mikroskopie a zpracování FIB spočívá v ozařování vzorku ionty galia. Energie svazku je dostatečně vysoká na to, aby povrch mohl být svazkem leptán nebo jinak upravován. Vzhledem k vysoké hybnosti je ovšem pozorování velmi destruktivní, a proto je přístroj FIB sdružený s přístrojem SEM. Požadované obrazce se naprogramovaly a přístroj pomocí záření zpracoval povrch podle našich požadavků. Svazek FIB může být různě nastavován a tok definován hodnotou proudu toku a velikostí urychlovacího napětí.

## 8. ZPRACOVÁNÍ VZORKU HOPG POMOCÍ FIB

V rámci této bakalářské práce bylo provedeno experimentální zpracování vzorku HOPG pomocí FIB a vliv zpracování na výsledné ramanovské spektrum.

Pro tento experiment byl volen vzorek HOPG kvality ZYA. Tento vzorek byl opět před měřením očištěn exfoliačně. K experimentu byl použit přístroj Helios NanoLab 660. Tento přístroj disponuje sjednocenou funkcí FIB a SEM.

Místo na povrchu k zobrazení a zpracování se pozoruje pomocí SEM. Přístroj FIB slouží ke zpracování zkoumaného vzorku. V tomto případě jsou použity iony galia. Galium se snadno odpařuje z vlákna a je snadným zdrojem iontového záření. Krátkodobé ozáření vzorku pomocí svazku FIB na velké ploše může způsobit mezi-vrstvovou ionizaci a lokální ohřev. Následkem toho může dojít k dočasným nebo i trvalým puchýřovým deformacím.

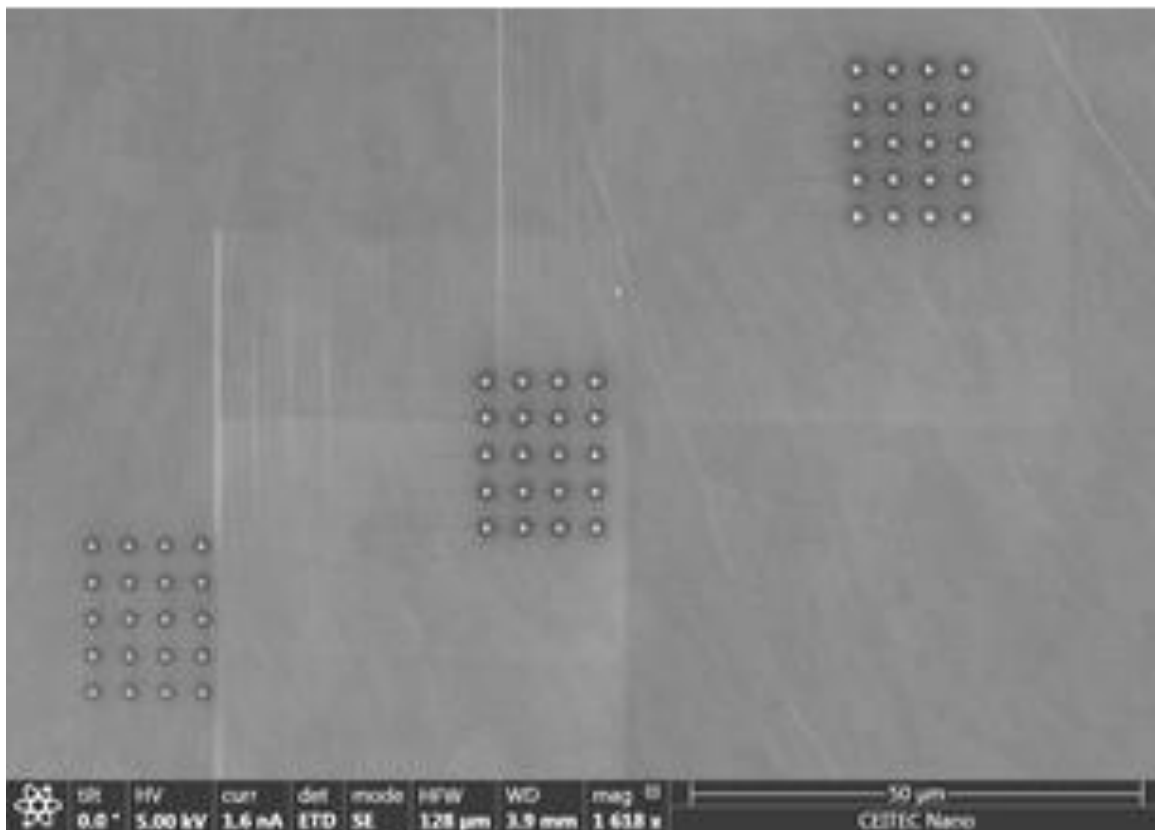
Vytvořilo se několik kruhů o průměru 50  $\mu\text{m}$  jako orientační bod pro snazší nalezení jemnějších zásahů.

Dále byly vytvořeny série teček o malém průměru (obr. v). Každá série byla leptána zářením o stejné energii. Lišila se doba expozice, kterou si program podle požadavku vypočítá sám. Parametrem, který uživatel zadává místo doby ozáření je požadovaná hloubka vrtu a plocha vyleptávaného obrazce.

Sérii teček s malým průměrem přístroj vyleptal velmi rychle – v řádu jednotek sekund. V případě orientačních kruhů o průměru 50  $\mu\text{m}$  trval řez jednoho kruhu vyleptávaného zářením o stejné energií jako energie použitá na malé tečky dosahovala řádu několik desítek sekund.

Výpočet je pouze přibližný a pro nízkou hodnotu dávky toku energie poměrně nepřesný. Jeden z kruhů o průměru 50  $\mu\text{m}$  měl nízkou požadovanou hloubku vrtu (5  $\mu\text{m}$ ). Malý tok energie na velké ploše o krátkém čase nevydal dostatek energie na to, aby narušil všechny atomární vazby a provedl řez. Místo k řezu vznikl trvalý

puchýřovitý artefakt vlivem částečného narušení mřížky a lokální tepelné roztažnosti.



**Obrázek 9**

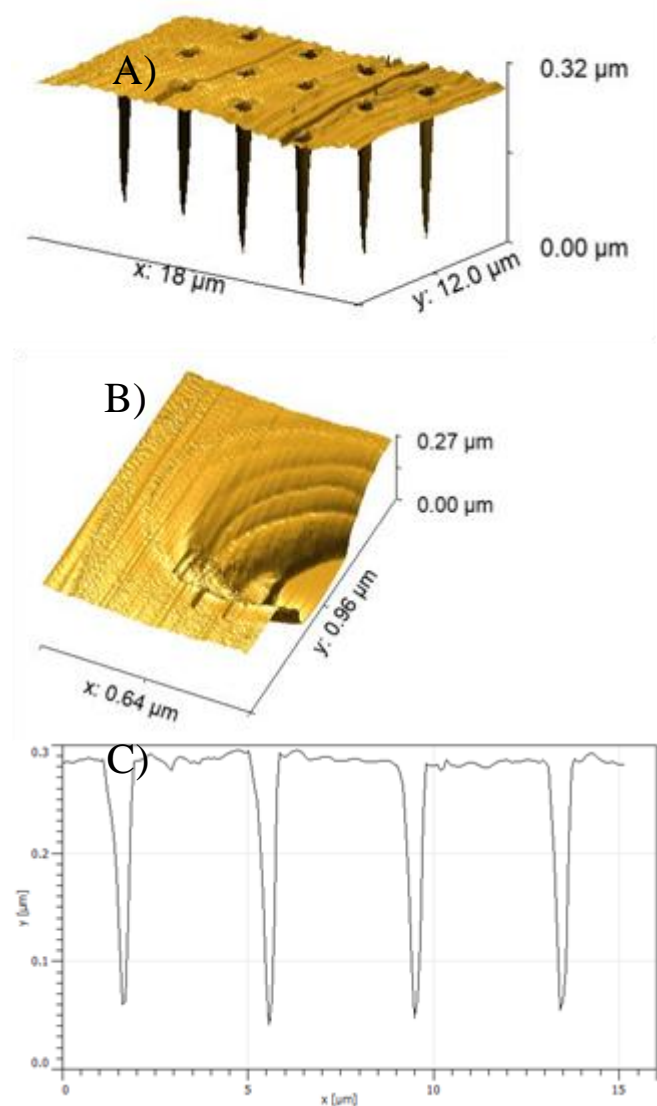
SEM snímek tří sérií teček o průměru 0,5 µm a hloubkách 200 nm (vlevo); 400 nm (uprostřed); a 600 nm (vpravo)

## 8.1 AFM vytvořené série

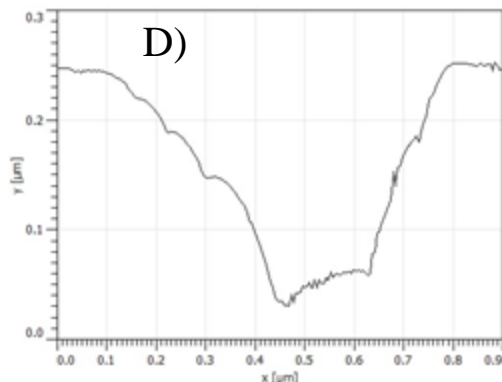
Pomocí AFM byly zhotoveny podrobnější snímky zpracovávaného vzorku. Pro co nejlepší výsledek skenu na tomto rozměru byl zvolen pomalý krok – 0,2 řádku za sekundu. Rastr se skládá z 255-ti řádků.

Rychlejší krok rastru nebyl vhodný, neboť se projevoval silný šum. Po zpomalení kroku byla topografie povrchu mnohem rovnější.

Kvůli předpokládaným rychlým změnám výšky vzorku v místech řezu se pro měření volí metoda přerušovaného kontaktu.







**Obrázek 10**

AFM snímky zhotovené série o hloubce 200  $\mu\text{m}$  (A) 3D zobrazení celé série; (B) 3D zobrazení jedné dírky; (C) 2D průřez jednou řadou dírek; (D) 2D průřez jednou dírkou

Celková velikost výškové osy, jež program nastavil na 0,32  $\mu\text{m}$ , je vysvětlena přítomností určité drsnosti a nerovnosti snímku povrchu před aplikací filtru druhého řádu.

Lze pozorovat, že hodnota 0,5 $\mu\text{m}$  se nahází zhruba uprostřed vrtu, který má jinak charakter kráterové studny. FIB již ztrácí svou přesnost při náročnějších požadavcích, nicméně je na tak malých rozměrech velice precizní. Vylepšení řezu o malých rozměrech a zhotovené velmi krátkou dávkou je ve fázi vývoje. Programovým nastavením ozařovacího cyklu by se mohlo dosáhnout lepších výsledků. V tomto případě je širší řez u povrchu, neboť právě tam byl vystaven záření nejdéle.

### 8.1.1 Raman spektroskopie vzorku

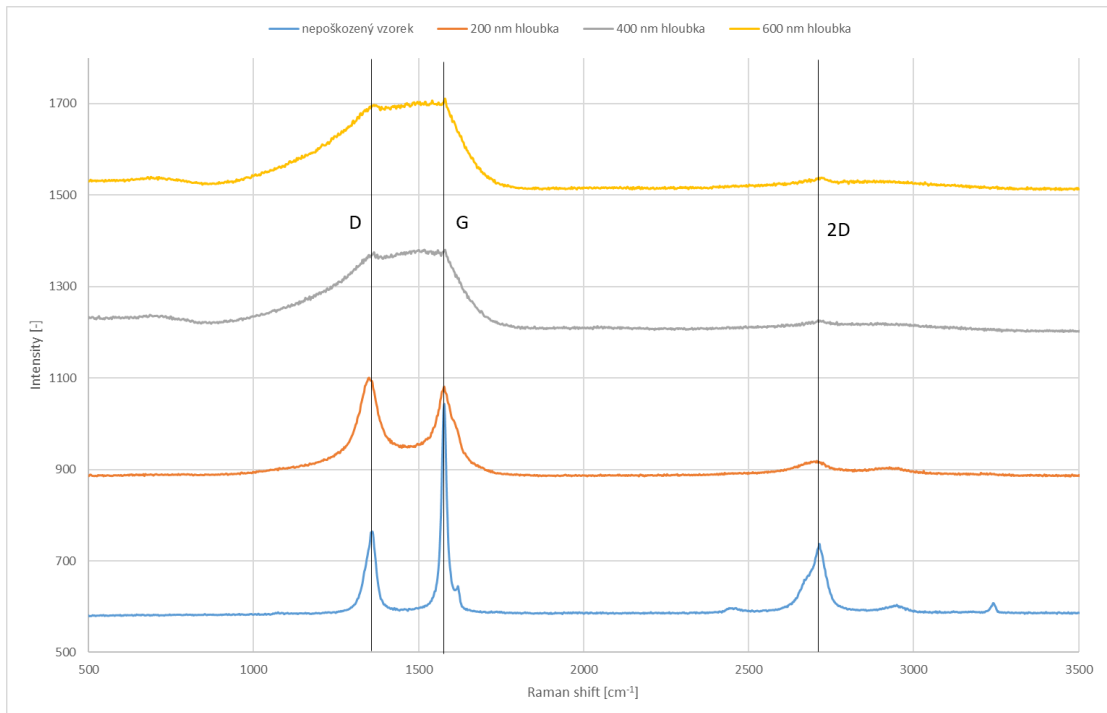
Raman měření bylo prováděno na přístroji WITec confocal Raman imaging system alpha300R.

Lze vidět, že už při prvním vrtu se poměr špiček G a D velmi změnil. D/G dokonce překračuje hodnotu jedna. To je projevem silného poškození povrchu a neuspořádanosti mřížky. Je známo, že fonon D náleží poškození vzorku ve vazbách. Poměr D/G může být i jistou mírou kvality vzorku. Nižší hodnota znamená kvalitnější vzorek.

Poměr 2D/G jež je vyjádřením počtu neodloupnutých vrstev na vzorku. U grafénu tento poměr může dosáhnout až hodnoty 2. V tomto případě by to silný pokles znamenal zvýšení počtu vrstev. K ničemu takovému ovšem nedošlo a absence tohoto fononu může být vysvětlena mírou neuspořádanosti atomární mřížky ve vrtu nebo lokálním uvolněním napětí v atomární mřížce v způsobené chybějícím

materiálem. Atomární destička typická pro HOPG je v místě řezu pružnější a kmit o energii odpovídající 2D fononu se neprojeví.

Naopak v pásmu mezi špičkami fononů D a G lze pozorovat silný vzrůst modulu u všech energií v tomto intervalu. Tato energetická propust může náležet různým fononům jež se nacházejí v tomto pásmu. Tvar artefaktu ve stěně vrtu může ovlivnit jaká energie bude náležet takto vzniklému fononu. Hodnoty energií v tomto pásmu mohou odpovídat jednotlivým superpozicím nebo neznámým fononům náležící různým tvarům poškození ve vzorku.



**Obrázek 11**

Vliv hloubky vrtů v povrchu na RAMAN spektrum

## 8.2 Závěr k dodatečnému pokusu

Lze pozorovat, že zpracování povrchu pomocí FIB je poměrně precizní i při vyšších hustotách energií a kratších expozicích. Ovšem nic není dokonalé. V tomto případě dochází působením tepla a energie delší dobu na povrch k nerovnoměrnému vypalování sloupce na povrchu, kde je výrazně širší. V nejnižším dosaženém místě na AFM se vyskytuje mnohem menší rozměr, než byl zadán. Tato nerovnoměrnost a je způsobená teplotním a energetickým šokem. Jedná se o velkou dávku na malou plochu. Pro dosažení uspokojivějšího výsledku lze experimentovat s opatrnějším dávkováním fokusovaných ve správném pořadí na správná místa tak aby se vzorek rovnoměrně opotřebovával a nepřehříval se [14].

Jakým způsobem konkrétně vzniká intenzita v pásmu mezi fonony D a G je úkol k podrobnějšímu vyšetřování nad rámec této bakalářské práce. Poněkud méně obvyklý v experimentech je zde viděný pokles fononu 2D, jež může být vysvětlen ztrátou mechanických potenciálových jam a atomy pak mohou tvořit fonony v pásmu mezi D a G fonony.

## 9. LEPTÁNÍ HOPG ARGONOVOU PLASMOU A JEHO ANALÝZA A CHARAKTERIZACE

Součástí zadání této práce je zhodnocení vlivu ozařování argonovou plasmou Ar500+ na vlastnosti povrchu HOPG. V této kapitole je provedena analýza vlivu fyzického leptání plasmou o energiích 5 keV a 10 keV. Povrchové změny budou vyhodnocovány pomocí vybraných metod. Požaduje se porovnání vlivu na strukturu povrchu a na chemické vazby na povrchu HOPG. Dále i zobrazení topografie povrchu pomocí SEM a AFM.

Vliv leptání zářením Ar500+ byl zkoumán pomocí metod SEM, AFM, Raman a XPS. Označení Ar500+ znamená tok shluků složených z 500 atomů argonu s kladnou ionizací.

Každá z těchto metod disponuje jiným principem činnosti a díky využití všech metod je analýza vlivu leptání komplexnější.

### 9.1 Průběh experimentu

Před začátkem experimentu byly dva vzorky HOPG očištěny exfoliačně. Tím se dosáhlo chemického očištění v místech, kde se materiál oddělil. Předpokládá se, že ihned po exfoliaci dochází ke vzdušnému znečištění nově exponované vrstvy. U obou vzorků bylo zobrazeno XPS spektrum ještě před zahájením leptání povrchu zářením Ar500+. Byla nastavená krátká pauza po zobrazení XPS spektra a počátkem leptání povrchu. Při ozáření vzorku rentgenovým zářením dochází k různým procesům na povrchu. Dohází ke vzniku Augerových elektronů. Krátká pauza je nastavená proto, aby povrch nebyl leptán dříve, než se tyto procesy ustálí. Po prvním XPS snímku nepoleptaného vzorku následuje první dávka záření. Ozařování trvá 60 sekund a poté je opět nastavena krátká pauza pro ustálení procesů na povrchu které vznikají tentokrát v důsledku bombardování povrchu těžkými částicemi. Po této pracovní pauze následuje další pořízení XPS dat, jež je opět následováno další pracovní pauzou před zahájením další dávky ozařování. Takto byl vzorek ozářen pěti dávkami záření Ar500+ a snímek XPS spektra byl pořízen po každém ozáření povrchu. Opět byly dodrženy pracovní pauzy. Pauza 5 sekund byla zvolena empiricky.

Ramanův spektroskop nevyžaduje hluboké vakuum, jako přístroj XPS. Pracujeme s laserovým světlem o vlnové délce 533 nm. Proto je pro prozkoumání Ramanovského spektra potřeba vzorek vyjmout. Vzorek, který byl do té doby ve vakuu je potřeba vystavit atmosférickým prvkům. Opětovné vystavení vzorku vzduchu způsobí změnu nejen Ramanovského spektra, ale i spektra XPS. Tvrzení, že XPS vzorku, které bylo pořízeno po ozařování, ale devakuací a otevřením

komory náleží stejnému vzorku jako Raman spektrum, které se bude pořizovat na jiném pracovišti je chybné. Atmosféra má na leptaný vzorek znatelný vliv. Celý postup byl totožně zopakován pro ozáření 5 keV a 10 keV. Vzorek byl následně po leptání vyšetřován pomocí Raman a nakonec pomocí SEM a AFM.

## 9.2 Raman spektroskopie vzorku

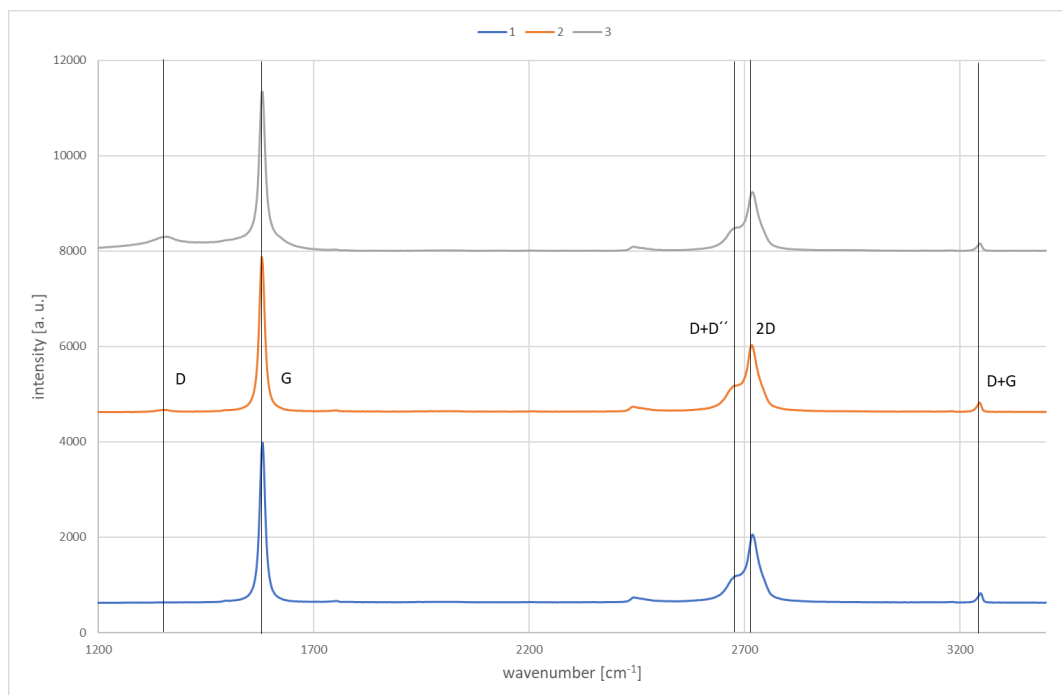
Ramanovské spektrum původního neozářeného vzorku vykazuje určitý poměr špiček 2D a G. Špička D je zde velice malá, prakticky nepozorovatelná. HOPG-A je velice kvalitní a menší hustota povrchových artefaktů je příčinou nízké intenzity této špičky. Je známo, že poměr těchto dvou špiček je vyjádřením počtu vrstev bez oddělení. Po ozáření Ar500+ o energii 5 keV po dobu 300 sekund se projevuje destruktivní účinek záření. D špička zvyšuje na intenzitě. AFM vzorku ukazuje výskyt kráterových artefaktů způsobených iontovým shlukem. Další růst četnosti jamkových artefaktů a intenzity D fononu lze pozorovat o ozáření totožným druhem plasmy o energii 10 keV. Poměr 2D/G zůstává stejný, což znamená, že se žádná vrstva neoddělila. Argonové shluky jsou příliš velké na to aby mohli mít penetrační účinek a ovlivnit soudržnost vazby mezi vrstvami – místo toho se tvoří pouze povrchové poškození vzorku.

Míra výskytu D fononu v závislosti na ozáření je naznačena tabulkou

**Tabulka 1**

Poměr D/G fononů v závislosti na energii záření

energie záření [keV]	poměr D/G
0	0,0141
5	0,0277
10	0,0893



**Obrázek 12**

Ramanovské spektrum (1) neozařeného vzorku HOPG; (2) vzorku ozařovaného 5keV; (3) vzorku ozařovaného 10 keV

### 9.3 Charakterizace pomocí XPS

Další změny jsou pozorovány pomocí XPS. Vzorek před XPS je vyhodnocován pomocí tabulky. XPS vzorku před leptáním vykazuje určitý poměrný výskyt kyslíkových vazeb na povrchu vzorku. Pomocí tabulky lze určit, že se vyskytuje dvojná kovalentní vazba mezi atomem kyslíku a atomem uhlíku. Vazba C=O má nepatrně nižší vazebnou energii než vazba C-O.

**Tabulka 2**

Energie základních vazeb kyslíku [15]

Strukturní vzorec	vazebná energie [eV]
C=O	531,5 - 532
C-O	~533

**Tabulka 3**

Energie základních vazeb uhlíku [15]

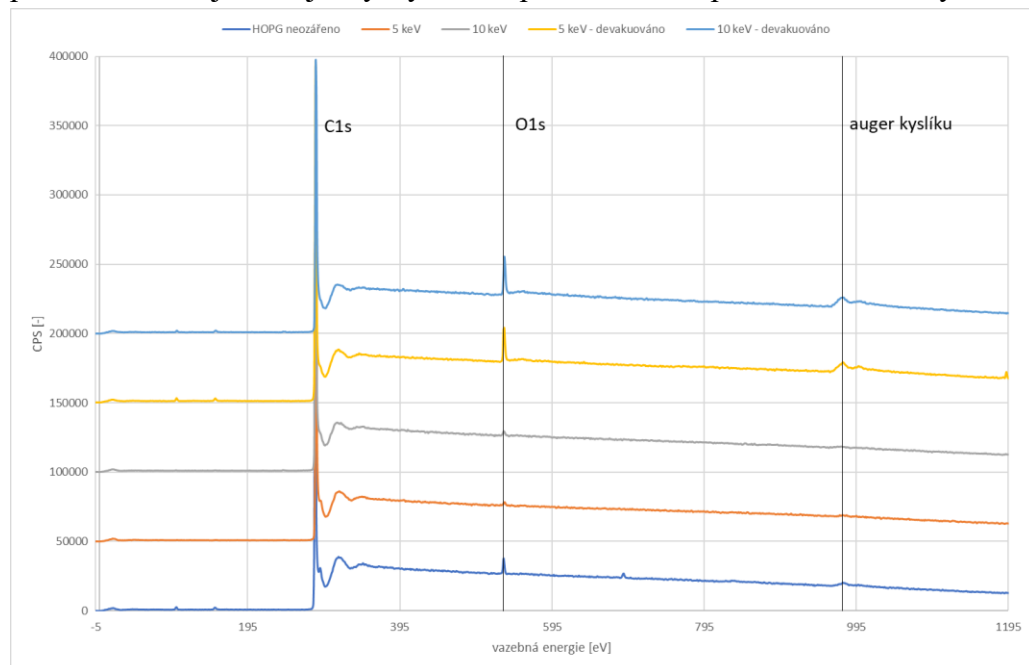
Strukturní vzorec	vazebná energie [eV]
C-C	284,8
C-O-C	~286
O-C=O	~288,5

Po leptání kyslíková špička ve spektru XPS prakticky zaniká. Uhlíková špička se zúžila a její střední hodnota se posunula směrem k hodnotě 284,4 eV, jež je hodnota vazby C-C. Zanikly tak vazby C-O-C. Tato vazba je Vzorek je na povrchu chemicky čistší.

Po zaplnění komory vzduchem a opětovnému vystavení vzorku vlivům atmosférických prvků je pořízen další snímek XPS spektra.

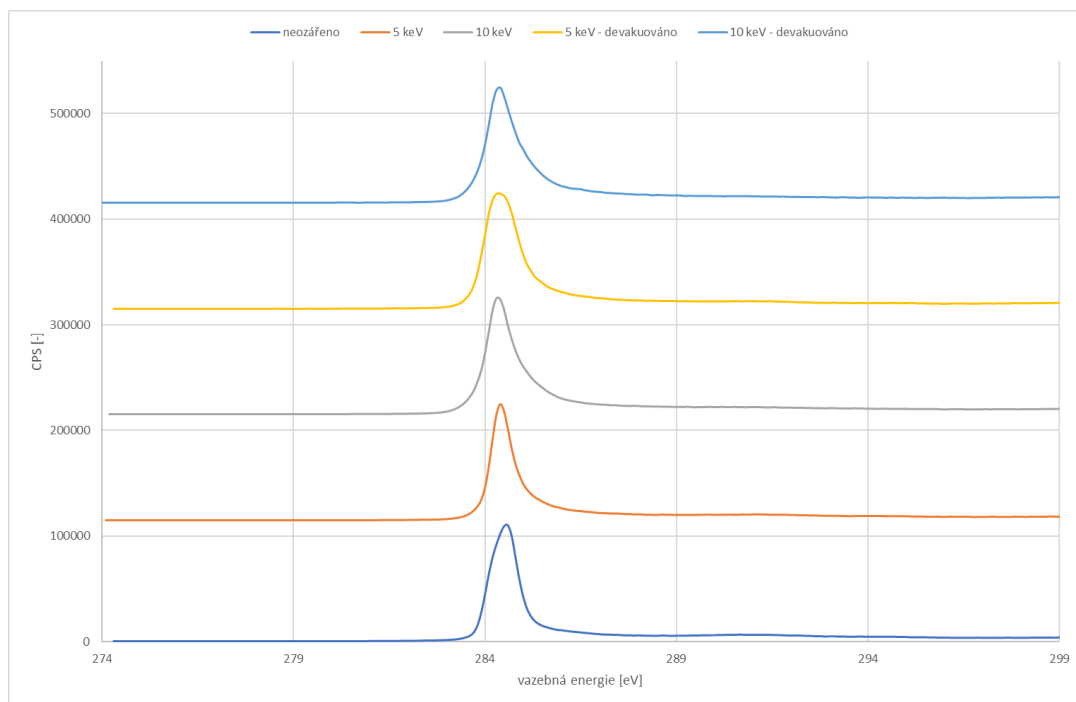
Lze pozorovat, že kyslíková špička výrazně narostla. Její poměrná hodnota je nyní dokonce vyšší, než byla u původního vzorku. Zároveň lze vidět malý pozorovatelný nárůst výskytu kvant o hodnotě 970 eV. Toto kvantum je Augerův elektron. V tomto případě se jedná o auger kyslíku. Četnost výskytu tohoto kvanta je přímo úměrná intenzitě kyslíkové špičky, slabý auger kyslíku lze pozorovat u neleptaného vzorku. Kvůli tomuto efektu se mezi XPS snímkem a leptáním nastavuje zvolená pauza pěti sekund.

Intenzita kyslíkové špičky vůči uhlíkové je v případě ozáření 10 keV i 5keV energií podobná. Vyšší energie má v tomto případě poměrně malý vliv na četnost narušení povrchu. Projevem těchto defektů je především výskyt atomů s oddělenou vazbou C-C. Následkem narušením vazby vzniká volný valenční elektron a díky tomu po znečištění vzorku vzduchem vzniká vazba C-O. Toto tvrzení je podpořeno tabulkovou hodnotou []. Kyslíková špička vzniklá po leptání a znečištění vzorku vzduchem je oproti špičce původního neupraveného vzorku posunutá směrem k vyšší energii. Kvantum o energii 533 eV náleží vazbě C-O. Po ozáření tedy povrchu obsahuje častější výskyt C-O oproti C=O než původní neozařený vzorek.



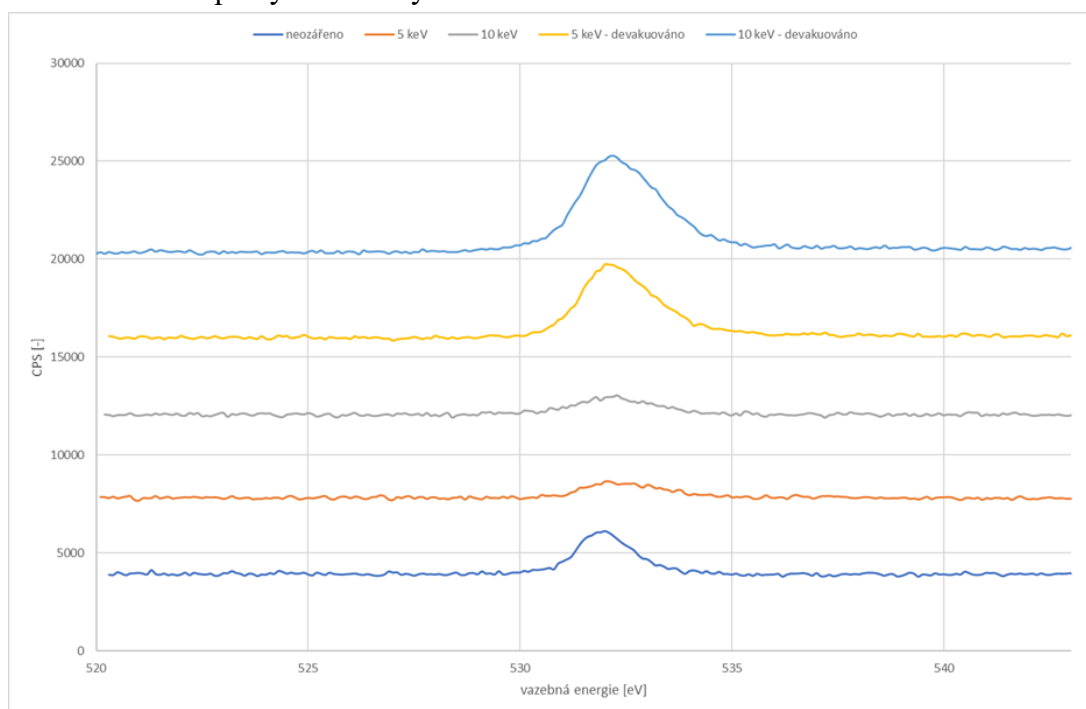
**Obrázek 13**

XPS spektrum zkoumaných vzorků



**Obrázek 14**

Uhlíkové XPS špičky zkoumaných vzorků



**Obrázek 15**

Kyslíkové XPS špičky ozařovaných vzorků

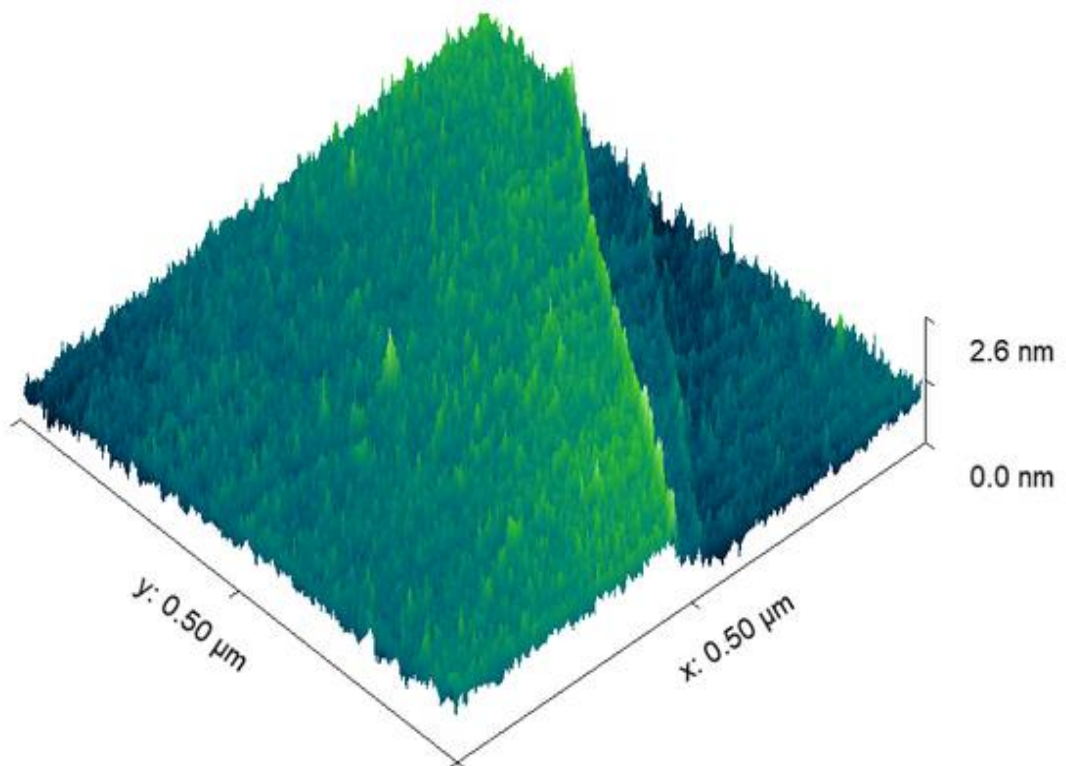


Velikost energie argonového záření má v tomto případě vliv především na morfologické vlastnosti povrchu. Vznikají lokální artefakty s vyšší hustotou a hodnota energie má vliv na hloubku a četnost těchto artefaktů.

#### 9.4 Charakterizace pomocí SEM a AFM

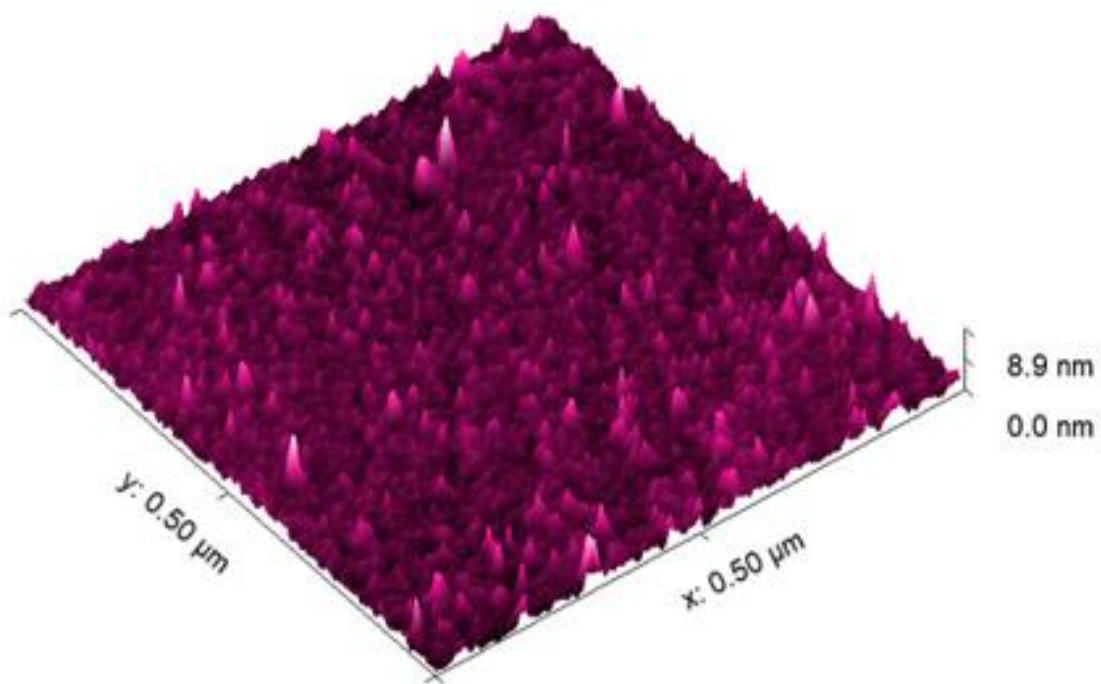
Povrch ozářený vyšší energií má vyšší drsnost a zrnitost. Iontové shluky lépe způsobují defekty a oddělují svrchní vrstvy vzorku a nezasahují pod povrch. Artefakty rovněž nedodržují šestiúhelníkový vzor atomární mřížky – iontové shluky spíše zarážejí vrstvu blíž k vrstvě a poškození je tak více makroskopického rázu. Toto vypovídá o anizotropním charakteru fyzického leptání. Na AFM pozorujeme i určitou míru mizení původních defektů na povrchu vzorku v případě ozáření vyšší energií. To je projevem destruktivních účinků ionizovaných atomů argonu. Větší energie ovlivní vzorek natolik, že skoky mezi vrstvami a lokální změny prostředí povrchu vzorku (jako drsnost a vlnitost) mizí a hrubá zrnitost se na celém vzorku vyskytuje přibližně stejnou lokální mírou na celém povrchu.

V případě SEM pozorujeme 2D obraz povrchu, který je podobný topografii AFM (při použití průměrovacích filtrů).

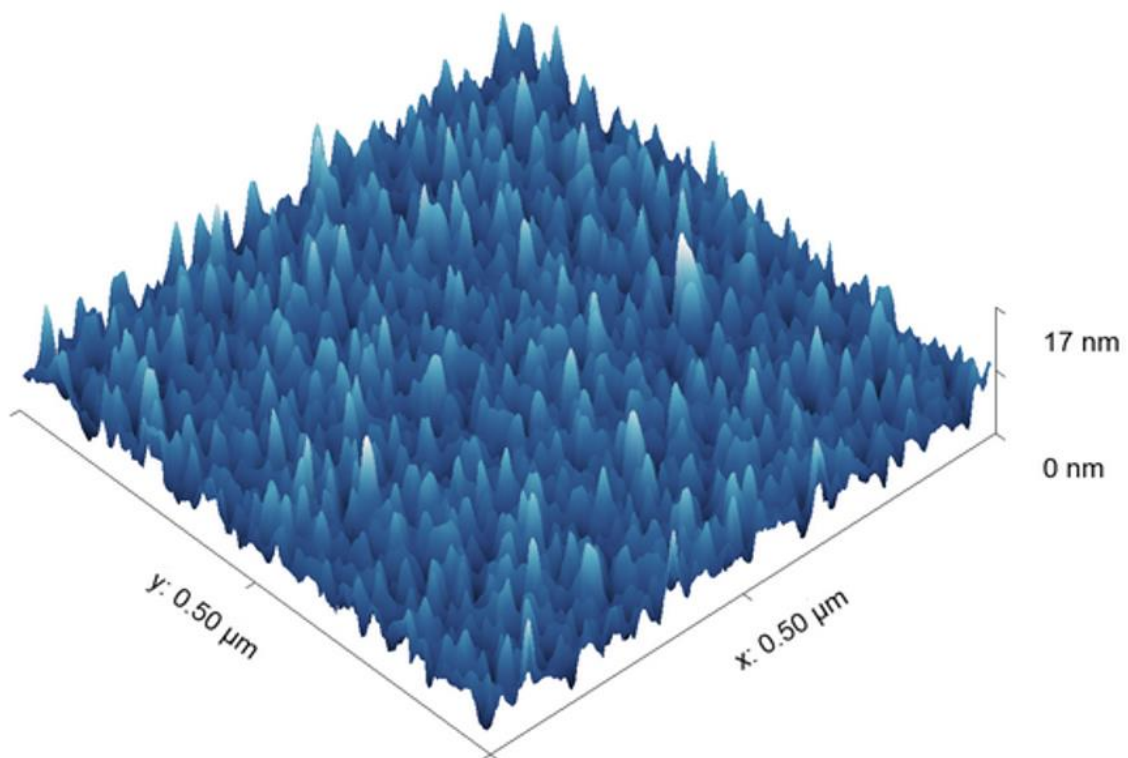


**Obrázek 16**

AFM neozářeného vzorku

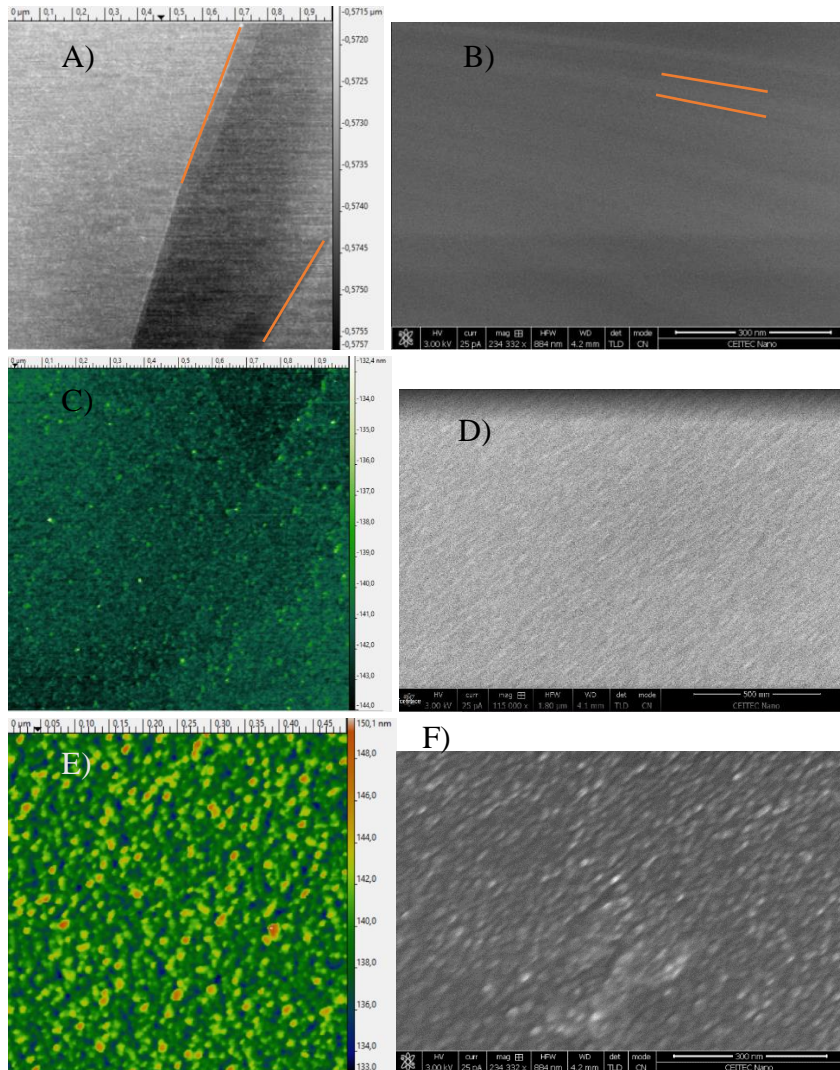


**Obrázek 17**  
AFM vzorku leptaného 5 keV



**Obrázek 18**  
AFM vzorku leptaného 10 keV

Pro lepší patrnost vlivu záření na mezi-vrstvový přechod a lepší srovnání se snímkem SEM je vliv AFM ukázán shora s aplikovaným filtrem druhého řádu



**Obrázek 19**

Zobrazení horizontálního snímku o rozměru 500 x 500 nm (A-B) AFM a SEM neozářeného vzorku; (C-D) AFM a SEM vzorku ozařovaného 5keV; (E-F) AFM a SEM vzorku ozařovaného 10 keV

## 10. ZÁVĚR

V této práci bylo prováděno měření vzorku HOPG několika druhy mikroskopie a spektroskopie. Ke kompletnímu posouzení vlivu záření se používá vícero druhů. Každá metoda má jiný princip činnosti a každá z metod ukáže jiný artefakt. Mikroskopie SEM a AFM odhalují změny povrchu vzorku. AFM dokáže dále odhadnout i adhezi povrchu pomocí laterálních sil. Dále bylo pomocí Raman spektrometru vyšetřeno množství artefaktů ve struktuře vzorku. Pomocí Raman spektrometru lze spatřit poměrnou intenzitu jednotlivých fononů. S rostoucí D intenzitou roste míra poškození materiálu ve vzorku. Pomocí tohoto fononu se dá rovněž určit i kvalita vzorku před zpracováním. Nižší D špička je projevem čistší a neporušenější struktury povrchu. Špička 2D zůstala neměnná. To znamená, že vlivem záření nedošlo loupání svrchních vrstev, které by spektroskop mohl zaznamenat jako samostatný vzorek o určité tloušťce. Nakonec došlo k vyhodnocení pomocí XPS spektroskopie. XPS spektroskopie v tomto případě odhalí nejenom chemické složení povrchu vzorku, ale i způsob, jakým je vizí prvek na zkoumaný vzorek navázán. Pomocí převodní tabulky lze pak snadno určit, že i malá energie záření vzoreček chemicky velmi dobře očistí. Po znečištění vzorku vzduchem se na zkoumaný vzorek opět naváže kyslík. Jeho četnost po zpracování je ještě vyšší než před fyzickým čištěním. To je projevem vzniku vakancí a velkého množství narušených atomárních vazeb vzniklých po bombardování povrchu. Na výsledné chemické složení povrchu nemá velikost energie záření vliv. V obou případech se kyslíková četnost zvýšila stejným dílem a vyskytuje se častější výskyt i jednoduché kovalentní vazby mezi atomem kyslíku a uhlíku. Velikost energie, kterou ozařujeme vzorek má vliv pouze na vlnitost a drsnost zpracovaného povrchu. Projevem toho je i vyšší intenzita ramanovské D špičky.

# Literatura

- [1] REN, Z., LAN, Y., WANG, Y. W. *Aligned Carbon Nanotubes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, DOI: 10.1007/978-3-642-30490-3\_1
- [2] WILSON, P., WRIGHT, T. *STM surface studies of HOPG and Gold in air*. [online]. Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London, WC1E 6BT, 2010 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z [www.ucl.ac.uk/~zcape84/pdf/stm.pdf](http://www.ucl.ac.uk/~zcape84/pdf/stm.pdf)
- [3] Portál <http://www.wikiwand.com> [online]. [cit. 2016-12-12]. Dostupné z <http://www.wikiwand.com/cs/Uhlík>
- [4] GRAVES, N. F., MOORE, A. W., STRONG, S. L. *Structure, Properties and Applications of Highly Oriented Graphene* [online] Carbon Products Division, Parma Technical Center, Cleveland, Ohio 44101, [cit. 2016-12-13]. Dostupné z [www.americacarbonsociety.org/sites](http://www.americacarbonsociety.org/sites)
- [5] Structure of Graphite. In: [https://researchgate.net/figure/Structure-of-graphite\\_fig24\\_283081307](https://researchgate.net/figure/Structure-of-graphite_fig24_283081307).
- [6] Portál [www.ntmdt.com](http://www.ntmdt.com) [online]. 2014 [cit. 2016-12-12]. Dostupné z: [www.ntmdt.com/page/resources](http://www.ntmdt.com/page/resources)
- [7] DUBES, A., PARROT-LOPEZ, H., ABDELWAHED, W., DEGOBERT, G., FESSI, H., SHAHGALDIAN, P., COLEMAN, A. W. *Advances in Scanning Force Microscopy for Dimensional Metrology*, 2003, s. 279-282., DOI: 10.1109/QoMEX.2013.6603210.
- [8] Abou-Ras, DIETRICH, J., KAVALAKKATT, J., NICHTERWITZ, M., SCHMIDT, S. S., KOCH, C. T., CABALLERO, KLAER, R. J., RISSOM, T. *Analysis of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin-film solar cells by means of electron microscopy* *D. Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2011, s. 1452–1462
- [9] Portál <http://www.aldebaran.cz> [online]. 2015 [cit. 2016-12-13] Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/ls/LS06/2005\\_13\\_soubory/STM1.gif](http://www.aldebaran.cz/ls/LS06/2005_13_soubory/STM1.gif)
- [10] SOBOLA, D. *Nedestruktivní lokální diagnostika optoelektronických součástek* Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav fyziky, 2015. 108s., Disertační práce. Vedoucí práce: prof. RNDr. Pavel Tománek, CSc.
- [11] Portál [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/hesla/lennard-jonesuv\\_potencial.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/lennard-jonesuv_potencial.html) [online]. [2016-12-13].
- [12] MIRONOV, V. L., *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* [online]. The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures. Nizhniy Novgorod, 2004, [cit. 2016-12-12].
- [13] TRUSOVAS, R., NIAURA, G., RCIUKAITIS, G., BARKAUSKAS, J., *Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its Applications*

- [14] WANG, Z., GUI, L., HAN, D., XU, Z., HAN, L. & XU, S., *Measurement and Evaluation of Local Surface Temperature Induced by Irradiation of Nanoscaled or Microscaled Electron Beams*, Nanoscale Research Letters, volume 14, Article number: 31 (2019)
- [15] Tabulka vazebných energií. Na: <https://xpssimplified.com/elements>