



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM SELEKTIVNÍ HYDROGENACE POMOCÍ KPFM

STUDY OF SELECTIVE HYDROGENATION USING KPFM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

FILIP ZEMAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Filip Zeman**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

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:

Studium selektivní hydrogenace pomocí KPFM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Možnost kontrolovaně navázat a uvolnit vodík z povrchu materiálu je podstatou vodíkových palivových článků. Vzhledem k tomu, že vodík je schopen s vysokou účinností vázat energii na 1 kg hmotnosti, která je výrazně vyšší než u klasických Li-ion baterií, představuje vodík významného konkurenta v elektřinou poháněné letecké dopravě (např. drony). Tato práce bude studovat možnosti selektivní hydrogenace grafenu, vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG) a diamantu pomocí atomárního zdroje a lokální katodické hydrogenace (LCH) hrotem AFM. Účinnost hydrogenace bude ověřována pomocí Ramanovy spektroskopie, KPFM a případně měření transportní odezvy na funkčním zařízení.

Cíle bakalářské práce:

1. Proveďte rešerši uvedené problematiky.
2. Připravte vhodné substráty pro hydrogenaci ve tvaru dvoubodových grafenových polem řízených tranzistorů.
3. Proveďte selektivní hydrogenaci grafenu, HOPG a diamantu:
 - a. atomárním zdrojem přes PMMA masku připravenou elektronovou litografií
 - b. pomocí LCH (jen grafenu).
4. Testujte stabilitu a účinnost hydrogenace pomocí KPFM, Ramanovy spektroskopie a měření kontaktního úhlu.

Seznam doporučené literatury:

BALOG, R. et al., Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption, Nature Materials 9, 315-319 (2010), DOI: 10.1038/nmat2710.

ELIAS, D. C. et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane, Science 323, 610-613 (2009), DOI: 10.1126/science.1167130.

EREN, B. et al., Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate, Applied Physics Letters 102, 071602 (2013), DOI: 10.1063/1.4793197

SADEWASSER, S. and GLATZEL, T., Kelvin probe force microscopy: measuring and compensating electrostatic forces. Vol. 48. Springer Science & Business Media, 2011. DOI: 10.1007/978-3-6-2-22566-6.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá možnostmi selektivní hydrogenace grafenu a jejich analýzou. Teoretická část pojednává o vlastnostech uhlíkových materiálů a různých metodách hydrogenace. Dále důkladně popisuje rastrovací sondové mikroskopie AFM a KPFM. V poslední části teorie pojednává o vhodné metodě k analýze hydrogenovaného grafenu, a to Ramanově spektroskopii. V rešerši jsou zpracovány výsledky, které už byly pozorovány v rámci dřívějších výzkumů. V experimentální části jsou popsány dvě metody výroby hydrogenovaných vzorků grafenu, které jsou měřeny pomocí KPFM a Ramanovy spektroskopie. Na závěr jsou jejich výsledky porovnány.

Summary

The bachelor thesis deals with the possibilities of selective hydrogenation of graphene and their analysis. The theoretical part deals with the properties of carbon materials and different hydrogenation methods. Furthermore, it thoroughly describes the raster probe microscopy AFM and KPFM. The last part of the theory discusses a suitable method to analyse hydrogenated graphene, namely Raman spectroscopy. The results that have already been observed in previous research are discussed. In the experimental part, two methods for producing hydrogenated graphene samples are described, which are measured using KPFM and Raman spectroscopy. Finally, their results are compared.

Klíčová slova

hydrogenace, povrchový potenciál, KPFM, grafen, Ramanova spektroskopie

Keywords

hydrogenation, surface potential, KPFM, graphene, Raman spectroscopy

ZEMAN, F. *Studium selektivní hydrogenace pomocí KPFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 25 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Studium selektivní hydrogenace pomocí KPFM vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D. s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu literatury.

V Brně dne

Filip Zeman

Děkuji doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce.
Dále děkuji rodině za podporu ve studiu.

Filip Zeman

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 2 |
| 2 | Teoretická část | 3 |
| 2.1 | Grafen | 3 |
| 2.1.1 | Metody hydrogenace grafenu | 4 |
| 2.2 | Diamant | 5 |
| 2.3 | Mikroskopie atomárních sil (AFM) | 6 |
| 2.3.1 | Kontaktní mód mikroskopie atomárních sil | 7 |
| 2.3.2 | Bezkontaktní mód mikroskopie atomárních sil | 7 |
| 2.3.3 | Semikontaktní mód mikroskopie atomárních sil | 8 |
| 2.4 | Kelvinova sondová silová mikroskopie (KPFM) | 8 |
| 2.4.1 | Amplitudový mód KPFM | 10 |
| 2.4.2 | Frekvenční mód KPFM | 10 |
| 2.5 | Ramanova spektroskopie | 11 |
| 2.5.1 | Ramanova spektroskopie grafenu | 11 |
| 3 | Rešerše | 13 |
| 3.1 | Ramanova spektroskopie hydrogenovaného grafenu | 13 |
| 3.2 | Povrchový potenciál hydrogenovaného grafenu | 13 |
| 3.3 | Kontrast v KPFM | 13 |
| 3.4 | Lokální katodická hydrogenace | 14 |
| 4 | Experimentální část | 15 |
| 4.1 | Výroba vzorku grafenu | 15 |
| 4.2 | Kontrola kvality vzorku grafenu | 15 |
| 4.3 | Vytvoření masky pomocí PMMA | 16 |
| 4.3.1 | Hydrogenace iontovým zdrojem | 18 |
| 4.4 | Lokální katodická hydrogenace | 20 |
| 5 | Závěr | 22 |
| 6 | Seznam použitých zkratk | 25 |

1. Úvod

Už od výroby prvního počítače Alanem Turingem se lidé začali snažit přístroj zmenšovat, aby dosahoval snadno skladovatelné a přenosné velikosti. Vznikly tak chytré telefony, které může každý přenášet ve své kapse a to díky nanotechnologiím. Uvnitř telefonu se totiž nachází procesor skládající se z integrovaných čipů o velikosti do 100 nm.

Relativně novým nanotechnologickým materiálem je grafen. Tento materiál vykazuje velmi zajímavé vlastnosti; zejména se jedná o polovodič s nulovým zakázaným pásem. Je tedy poměrně dobrým vodičem elektronů. V elektronických logických obvodech jsou však potřebné polovodiče, u kterých je možné nastavovat zakázaný pás. Vhodnou metodou k otevření zakázaného pásu je hydrogenace. Zejména plně hydrogenovaný jednovrstvý grafen má pás zakázaných energií v rozsahu od polovodičů až po izolanty. [1] Navíc hydrogenovaný grafen je možné potenciálně používat k ukládání energie. Může tak nahradit dosud nejpoužívanější zdroj Li-iontových baterií. Tuto možnost podporuje i výzkum Elias et. al. [2], který provedl i takzvanou zpětnou hydrogenaci a umožnil tak vodík z grafenu zpětně odstranit.

Existuje mnoho metod hydrogenace a každá metoda ovlivňuje grafen trochu jinými parametry, čímž se zabývá tato práce. Cílem práce je tedy hledat vhodnou metodu hydrogenace grafenu k ukládání energie ve formě povrchového potenciálu. V této práci je provedena hydrogenace iontovým zdrojem a lokální katodická hydrogenace. Obě hydrogenace jsou provedeny na grafenu vyrobeném pomocí chemické depozice z plynné fáze (CVD). Povrchový potenciál je měřen na všech vzorcích pomocí Kelvinovy sondové silové mikroskopie (KPFM). Abychom ověřili, zda se jedná opravdu o hydrogenaci, analyzovali jsme vzorky také pomocí Ramanovy spektroskopie.

2. Teoretická část

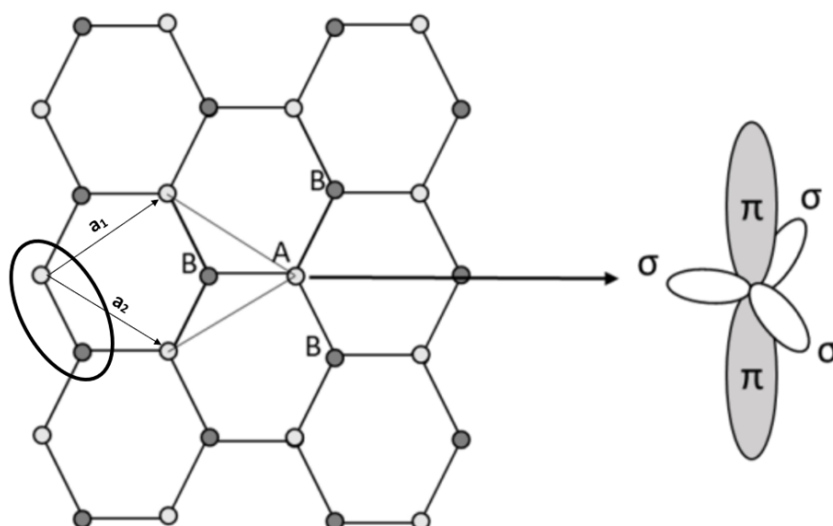
V teoretické části bakalářské práce jsou analyzovány vlastnosti uhlíkových materiálů, na kterých je potenciálně možné provádět hydrogenaci. Dále jsou rozebrány metody hydrogenace a analytické metody pro zpracování informací o hydrogenovaném vzorku.

2.1. Grafen

Grafen má dvoudimenzionální strukturu skládající se z atomů uhlíků. V této mřížce jsou nejbližší atomy od sebe vzdáleny 1,42 Å.[3] Základní buňka grafenu se skládá ze dvou atomů uhlíků. Posouváním této buňky pomocí dvou translačních vektorů a_1 a a_2 je vytvořena šestiuhelníková mřížka grafenu (obrázek 2.1). Každý atom má jeden s orbital a dva p orbitaly v rovině mřížky. Zbýlý třetí p orbital je kolmý k mřížce a vytváří valenční a vodivostní pásy, které tvoří π -elektronový systém. Grafen je ve vědecké oblasti známý svými originálními vlastnostmi a schopnosti manipulace s nimi. Mezi jeho přední vlastnosti patří pevnost, flexibilita, vysoká tepelná vodivost a vysoká pohyblivost nosičů náboje. Grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem. V elektronických aplikacích je třeba nastavitelnosti průchodu elektronů. Tento problém řeší možnost otevření zakázaného pásu energií.

Doposud bylo vytvořeno mnoho metod pro manipulaci se zakázaným pásem u grafenu.[1] Například se jedná o snížení rozměrů struktury, tedy řezání grafenu na pásy nebo malé čtverce, posouváním Fermiho meze pomocí napětí nebo rozbitím π -elektronového systému pomocí dopování, například dusíkem. Vhodnou metodou k otevření zakázaného pásu je také funkcionalizace. Funkcionalizace spočívá v navázání nových prvků na šestiúhelníkovou strukturu grafenu. Jedním z typů funkcionalizace je hydrogenace. Hydrogenací vznikne mezi grafenem a vodíkem kovalentní vazba, která vytvoří daný zakázaný pás.

Grafenové vrstvy lze vyrábět různými metodami, které zahrnují mechanickou a tepelnou exfoliaci, chemickou redukci a epitaxní růst.[3]



Obrázek 2.1: Krystalová struktura grafenu. Převzato a upraveno z [4]

2.1. GRAFEN

Vysoce orientovaný pyrolitycký grafit (HOPG - Highly oriented pyrolytic graphite) se skládá z uspořádaných vrstev grafenu. Tyto vrstvy jsou navzájem propojeny pomocí π vazby orbitalů. Mezi vrstvami vznikají van der Waalsovy síly, které drží grafit pohromadě. Jako „grafit“ se nazývá takový materiál, který má alespoň 8 vrstev grafenu. „Vysoce orientovaný“ znamená, že jednotlivé vrstvy jsou navzájem natočeny pod malým úhlem, ideálně menším než 1 stupeň. HOPG může být vyroben chemickou depozicí (CVD) nebo grafitizací s tepelnou úpravou.

2.1.1. Metody hydrogenace grafenu

Hydrogenace je kvalitně teoreticky popsána metoda, která byla poprvé uskutečněna v roce 2009 chemickou syntézou. [2] Mezi syntetické metody hydrogenace patří hydrogenace plazmatem, tepelným krakováním, Birchovou redukcí a elektrolýzou.

Hydrogenace plazmatem probíhá aktivováním plynu vodíku, elektrickým výbojem nebo aplikováním pole elektromagnetických vln, čímž vzniká reaktivní plazma. Grafen po vystavení tomuto plazmatu přijímá vodíkové adatomy a vzniká hydrogenovaný grafen. Je-li použit čistý zdroj plynu vodíku, je možné zaručit přítomnost pouze atomů vodíku a uhlíku, nedochází ke znečištění jinými prvky. Výhodou hydrogenace plazmatem je snadná regulace množství hydrogenace povrchu pomocí nastavení energie elektromagnetické vlny, teploty plynu, složení nebo jinou konfigurací elektrického pole. S rostoucím množstvím hydrogenace se grafen začne leptat a deformuje se grafenová mřížka. [5]

Při hydrogenaci termálním krakováním se vzorek vkládá do teplé pece za vysokých teplot až 1400 °C a za vysokého tlaku. Pomocí teploty je možné nastavit přesný stupeň hydrogenace, avšak s maximálním nasycením vodíkem 25 %. Hydrogenovaný vzorek zůstává stejně jako u hydrogenace plazmatem chemicky čistý, skládající se pouze z uhlíku a vodíku. Za těchto vysokých teplot může nastat problém s poškozením bazální roviny, proto je při hydrogenaci tímto způsobem pec nutné přehřát na nižší teplotu 850 °C a plyn H_2 nechat proudit přes niklový katalyzátor disocijující na H.

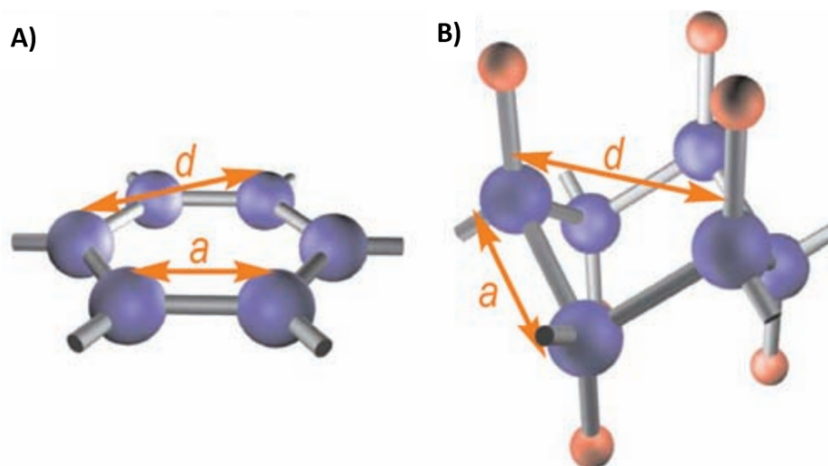
Birchova redukce představuje kapalnou chemickou metodu, u které za pomocí protonového donoru a elektronového akceptoru vzniká vodík na vzorku. Protonový donor je alkohol, například ethanol nebo methanol, a elektronový akceptor je alkalický kov, většinou se jedná o sodík nebo lithium. Birchova redukce se musí provádět za velmi nízkých teplot dosahujících až -33 °C, tudíž je aplikačně nepoužitelná.

Při hydrogenaci grafenu elektrolýzou se do roztoku elektrolytu vkládá grafen a prvek, který přitahuje elektrony, například platinová destička. Grafen se chová jako katoda a platina jako anoda. Jako elektrolyt je možné využít roztok kyseliny sírové ve vodě. Na tuto trojici se přivádí stejnosměrné napětí alespoň 1 V. Kationty H^+ vzniklé v elektrolytu disociací putují k záporně nabitě katodě, na které dochází k redukci a na povrchu grafenu vzniká vrstva vodíkových atomů.

Lokální katodická hydrogenace (LCH - local cathode hydrogenation) představuje originální metodu, jak lze grafen hydrogenovat za atmosférických podmínek tlaku a při pokojové teplotě. Je provedena přivedením kladného napětí na hrot AFM. Tímto napětím se vytvoří velmi silné krátkodosahové elektrické pole, které způsobí, že se z molekul vody vytvoří v atmosféře elektrickou disociací ionty H^+ a OH^- . Záporně nabitý grafen přitahuje kladné ionty vodíku H^+ a zbylá část OH^- vytváří malý povlak kyslíku na hrotu. V tomto případě grafen funguje jako katoda a hrot, který musí mít vodivou vrstvu, jako anoda. Metodou katodické hydrogenace je možné otevřít zakázaný pás i v jediné vrstvě

dvoudimenzionálního grafenu. Oproti jiným metodám hydrogenace není nutné na vzorek přivádět žádnou chemikálii ani ho leptat.

Radikály vodíku mají tendenci se vázat nad povrch grafenu a tvořit z prostorového uspořádání molekul grafenu sp^2 na sp^3 . Tím se zkrátí vazby mezi jednotlivými atomy.



Obrázek 2.2: A) hexagonální krystalová struktura grafenu, B) krystalová struktura hydrogenovaného grafenu. Modré kuličky představují uhlíkové atomy a červené kuličky atomy vodíku. Velikost a označuje vzdálenost dvou nejbližších atomů. Velikost d označuje mřížkovou konstantu. Převzato a upraveno z [2]

2.2. Diamant

Diamant se stejně jako grafen skládá z uhlíku. Liší se však jeho oktaedrickým krystalovým uspořádáním. Toto uspořádání má za následek změnu vlastností. Diamant se vyznačuje zejména svojí tvrdostí, optickou průhledností a je výborným izolátorem s velkým zakázaným pásem až 5,5 eV. Zároveň je možné připravit vodivý diamant. Už v roce 1956 fyzici Austin a Wolfe dopovali diamant borem. [6] Získali tak téměř vodivý diamant se zakázaným pásem 0,37 eV. Podobné výsledky byly zjištěny i při hydrogenaci velkoobjemového diamantu, který se tak stal elektricky vodivým. Na povrchu nevodivého diamantu bylo možné ukládat náboj, který je měřitelný pomocí KPFM v podobě potenciálu.

Existují různé typy nanodiamantu. Mezi nejlépe vyrobitelné a nejpoužívanější v oblasti vědy patří synteticky vytvořené detonované nanodiamanty a nanodiamanty vytvořené za vysokého tlaku a vysoké teploty. Detonované diamanty jsou vytvořeny spalováním uhlíku uloženého v vysokoenergetických výbušninách, přičemž vzniká tepelná nadzvuková vlna, která stlačuje atomy uhlíku. Vysokotlakové nanodiamanty jsou vytvořeny stlačováním mikronových struktur uhlíku. Tyto diamanty se liší svojí velikostí. Detonované jsou výrazně menší s velikostí okolo 5 nm, vysokotlakové diamanty mají okolo 15 nm.[6] Vysokotlakové diamanty se poznají podle velkého množství dusíkových nečistot. Výšku diamantu je výhodné měřit pomocí AFM.

Elektrické vlastnosti nanodiamantu lze určit ze zeta potenciálu. Zeta potenciál je potenciál působící na rozhraní mezi povrchovou vrstvou částice a okolní kapalinou. Zeta potenciál je úměrný pH. Hydrogenovaný diamant má velké pH, může dosahovat až hodnoty 12. Nanodiamanty jsou výrazně elektrostaticky nabitě od substrátu, na kterém jsou nanoseny. Bylo pozorováno, že rozdíl povrchového potenciálu mezi křemíkovým a zlatým

2.3. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)

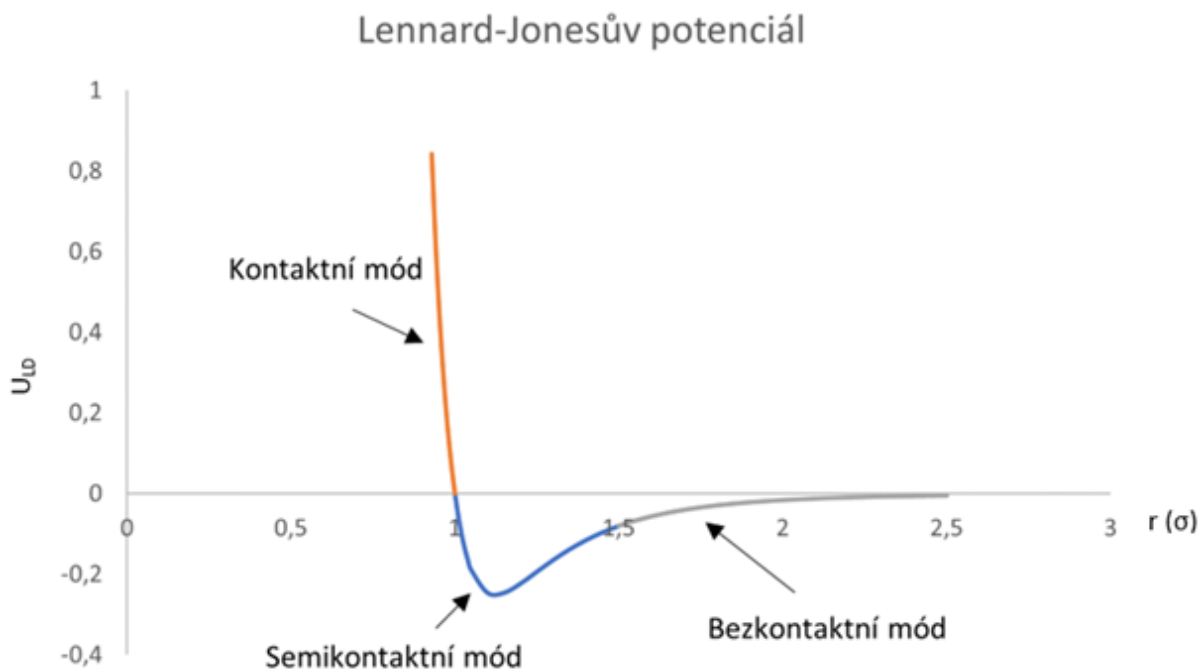
substrátem činí 0,4 eV.[6] Křemíkový substrát je vhodný k hydrogenaci z důvodu záporného pH křemíku, který je vyrovnán kladným pH hydrogenovaného diamantu. Naopak zlatý substrát je vhodný spíše k oxidaci diamantu.

2.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM - atomic force microscopy) je metoda, která je založena na měření sil mezi hrotem a vzorkem. Lze předpokládat, že mezi hrotem a vzorkem je podobná silová interakce jako mezi dvěma atomy. Tato interakce je popsána Lennard-Jonesovým potenciálem jako funkce závislosti potenciálu na vzdálenosti dvou neutrálních atomů:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

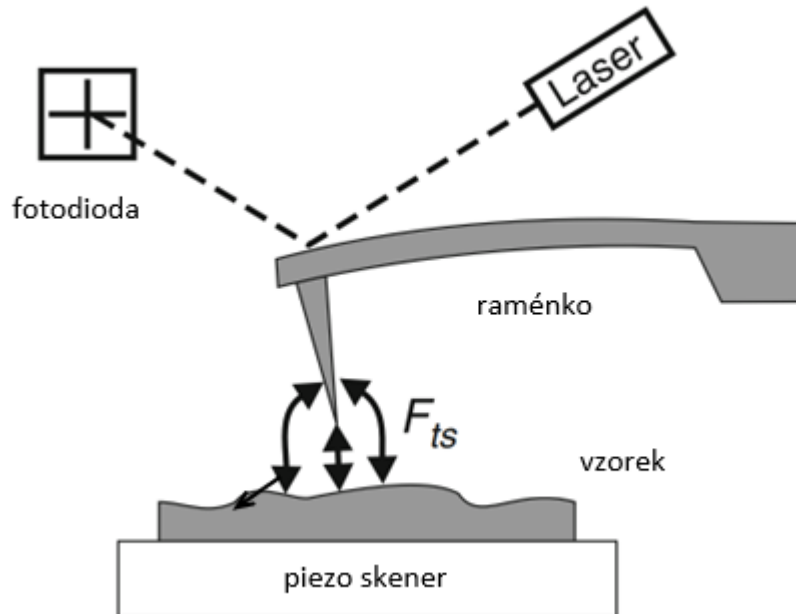
ϵ je konstanta značící hloubku potenciálové jámy, σ je konstanta vzdálenosti, ve které je potenciální energie nulová a r je vzdálenost dvou atomů. Potenciál je popsán dvěma částmi. Jsou-li atomy velmi blízko sobě, tak se navzájem odpuzují na základě Pauliho vylučovacího principu a potenciál je kladný. Na střední vzdálenost se atomy přitahují. Přitažlivá část je tvořena krátkodosahujícími van der Waalsovými silami. V odpudivé oblasti se měří kontaktní mód, v přitažlivé oblasti se měří bezkontaktní mód a na rozhraní se měří semikontaktní mód (obrázek 2.3).



Obrázek 2.3: Lennard-Jonesův potenciál aplikovaný v AFM

Při měření se obvykle používají hroty o vrcholovém poloměru v rozmezí 2 až 50 nm. [7] Vzdálenost hrotu a vzorku je měřena pomocí laseru, který se odráží od horní strany konce raménka, na kterém je upevněn hrot (obrázek 2.4). Po odrazu laser dopadá na fotodiodu zaznamenávající intenzitu laseru. V závislosti na ohybu raménka se mění vychýlení dopadu laseru na fotodiodu. Pomocí AFM se měří topografie neboli povrch vzorků. Existují tři

typy měření AFM, a to měření kontaktním módem, semikontaktním a bezkontaktním módem.



Obrázek 2.4: Princip AFM. Převzato a upraveno z [8]

2.3.1. Kontaktní mód mikroskopie atomárních sil

V kontaktním módu se hrot téměř dotýká povrchu. Odpudivé síly z Lennard-Jonesova potenciálu jsou vyrovnávány elastickými silami způsobenými ohybem raménka. Při měření se používají raménka s malou tuhostí k z důvodu zvýšení citlivosti působících odpudivých sil. V kontaktním módu platí pro elastické síly působící na raménko Hookův zákon

$$F = k\Delta z. \quad (2.2)$$

Kontaktní mód má dva režimy. První je režim konstantní síly, přičemž raménko je stále stejně ohnuté a působí zde konstantní elastické síly. Odpudivé síly jsou vyrovnávány pomocí systému zpětné vazby, který posouvá piezo skenerem celý vzorek nahoru a dolů. Odpudivé síly a elastické jsou si rovny.

Ve druhém režimu konstantní vzdálenosti se hrot pohybuje v konstantí výšce nad vzorkem. V závislosti na topografii se mění velikost sil působících na raménko, které se podle toho ohýbá. Výsledné data jsou pak zaznamenány změnou na fotodiodě. Systém zpětné vazby zůstává vypnutý. Nevýhodou kontaktního módu je opotřebování vzorku a hrotu z důvodu jejich vzájemné interakce.

2.3.2. Bezkontaktní mód mikroskopie atomárních sil

Síla působící mezi hrotem a povrchem v bezkontaktním módu se dá vyjádřit jako záporný gradient z potenciálu.

$$F = -\frac{dU}{dr} \quad (2.3)$$

2.4. KELVINOVA SONDOVÁ SILOVÁ MIKROSKOPIE (KPFM)

Z grafu (obrázek 2.3) je vidět, že potenciál v bezkontaktním módu má menší směrnici než v kontaktním. V bezkontaktním módu působí na raménko menší síly než v kontaktním módu. Silová závislost by pouhým vychýlením raménka měla slabý signál, tudíž je pozorována pomocí amplitudy nebo frekvence kmitů raménka. Jelikož se pracuje ve vysokých frekvencích, je nutná vyšší tuhost raménka oproti kontaktnímu módu. Frekvence kmitů je nastavena přivedením střídavého proudu na piezo element, který mechanicky rozkmitá raménko na rezonanční frekvenci. Amplituda kmitů dosahuje hodnot 5 až 10 nm.[7] V rámci obou měření je nutné nastavit počáteční budící frekvenci o něco menší než rezonanční frekvence raménka, aby nedocházelo k zbytečnému zatěžování raménka.

V amplitudovém módu změna vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem vede ke změně síly působící na raménko, což má za následek posun rezonanční frekvence. Amplituda se tudíž oscilací při pevné řídicí frekvenci mění. Naroste-li vzdálenost mezi vzorkem a hrotem, zmenší se síla působící na raménko a klesne amplituda kmitů, která je zaznamenána napětím do počítače. Tato metoda se používá za běžných atmosférických podmínek.

Ve frekvenčním módu je pomocí automatického přívodu napětí nastavena konstantní amplituda kmitů a měří se posun rezonanční frekvence při změně vzdálenosti mezi vzorkem a hrotem. Zmenší-li se vzdálenost mezi hrotem a vzorkem, zvětší se gradient síly působící na raménko, které začne kmitat s větší frekvencí. Frekvenční mód je citlivější, protože vzdálenost závisí na gradientu síly. S frekvenčním módem je možné měřit pouze ve vakuových podmínkách.

2.3.3. Semikontaktní mód mikroskopie atomárních sil

Semikontaktní mód je kombinací kontaktního a bezkontaktního módu. Raménko je stejně jako u bezkontaktního módu nastaveno na konstantní budící frekvenci. Amplituda kmitů je však vyšší, dosahuje hodnot 10 až 100 nm.[7] Rozdíl oproti bezkontaktnímu módu je, že pokud se nachází raménko v minimumu amplitudy kmitů, dotkne se hrot vzorku.

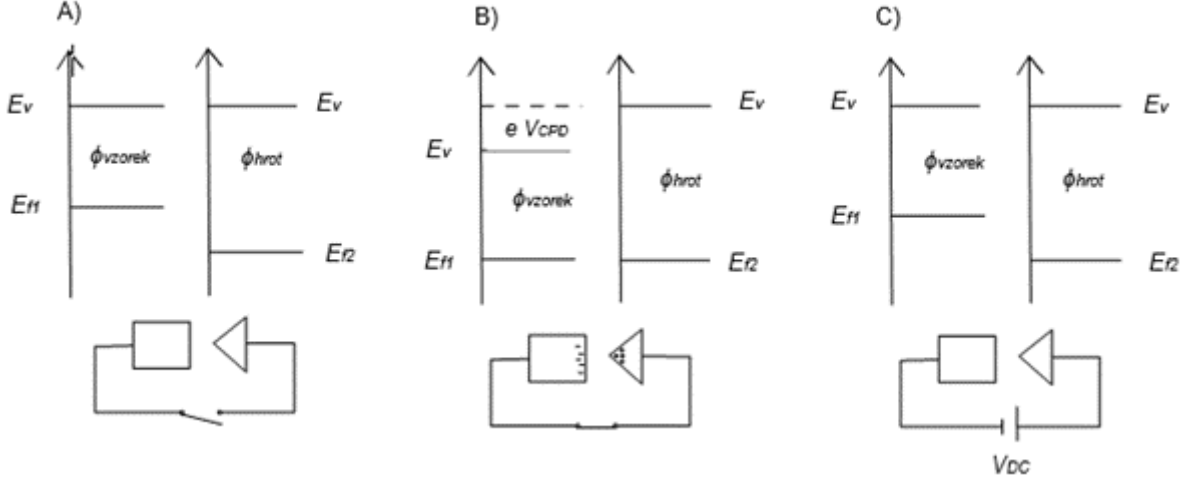
2.4. Kelvinova sondová silová mikroskopie (KPFM)

Kelvinova sondová silová mikroskopie (KPFM - Kelvin probe force microscopy) je metoda, která využívá mikroskopické měření atomárních sil a studuje rozložení elektrického potenciálu na povrchu vzorku. Principem je měření potenciálu mezi vzorkem a hrotem, na který je možné přivést napětí.

Původní makroskopickou metodu měření kontaktního potenciálu vymyslel Lord Kelvin v roce 1898[8], kdy měřil potenciál mezi dvěma kovovými pláty. Pláty rozvibroval a kontroloval napětí tak, aby nevznikal žádný indukovaný proud na plátech. Tento přístup nelze použít v mikroměřítku, u kterých není možné přesně kontrolovat nulovou hodnotu indukovaného proudu.

Na základě tohoto experimentu byla vymyšlena metoda KPFM, která spočívá v přivedení kontrolovaného stejnosměrného napětí V_{DC} na vzorek nebo hrot tak, že rozdíl elektrostatických sil mezi vzorkem a hrotem je roven nule. Hrot má odlišnou výstupní práci od vzorku (obrázek 2.5 A). Spojíme-li hrot a vzorek do jednoho obvodu, tak se přesunou elektrony z materiálu s vyšší Fermiho hladinou do materiálu s nižší Fermiho hladinou (obrázek 2.5 B). Fermiho hladiny se srovnají a vznikne potenciálový rozdíl mezi hrotem a vzorkem odpovídající kontaktnímu rozdílu potenciálů (CPD - contact potencial

difference) V_{CPD} . Tento potenciálový rozdíl je vyrovnán přiloženým stejnosměrným napětím V_{DC} (obrázek 2.5 C). KPFM se měří v semikontaktním módu, kdy raménko kmitá s budicí frekvencí ω' . V semikontaktním módu mezi hrotem a vzorkem není konstantní vzdálenost a je nutné aplikovat i střídavé napětí V_{AC} . Jelikož měření probíhá v semikontaktním módu, může se stát, že na vyvýšeném místě se hrot dotkne povrchu vzorku, čímž proteče proud skrz vzorek a vznikají tak rozmazané linie v měření.



Obrázek 2.5: Princip měření KPFM: A) Hrot a vzorek odděleny. B) Hrot a vzorek v kontaktu. C) Vodivostní energetické hladiny jsou vyrovnány pomocí napětí.

KPFM umožňuje zjistit obecnou výstupní práci vzorku z CPD. Výstupní práce je minimální termodynamická energie nutná k odstranění elektronu z pevné látky. CPD lze vyjádřit jako rozdíl výstupních prací vzorku a hrotu

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{vzorku} - \Phi_{hrotu}}{e}. \quad (2.4)$$

V rovnici figuruje e jako elementární náboj. Pro možnost určení výstupní práce vzorku, je nutné znát výstupní práci hrotu a měřit ve vakuových podmínkách. Hrot i vzorek musí být vodivý. Vzorek je nutné uzemnit.

Výsledné elektrostatické síly lze vyjádřit pomocí předešlých potenciálů takto:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{DC} - V_{CPD} + V_{AC} \sin(\omega t)]^2 \quad (2.5)$$

Jsou-li umocněny druhé mocniny potenciálů, lze rozdělit výsledné síly do tří částí, z kterých vychází tři různé rastrovací sondové mikroskopie.

$$F_{z(\omega=0)} = -\left[\frac{1}{2} (V_{DC} - V_{CPD})^2 + \frac{1}{4} V_{AC}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.6)$$

$$F_{z(\omega=\omega')} = -[(V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega' t)] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.7)$$

$$F_{z(\omega=2\omega')} = \left[\frac{1}{4} V_{AC}^2 \cos(2\omega' t) \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.8)$$

Je-li aplikována pouze konstantní část střídavého napětí V_{AC} , tedy bez amplitudy (rovnice 2.6), je možné měřit derivaci kapacity $\frac{\partial C}{\partial z}$ v každém bodě vzorku. Tato metoda se

2.4. KELVINOVA SONDOVÁ SILOVÁ MIKROSKOPIE (KPFM)

nazývá skenovací kapacitní mikroskopie (SCM - Scanning capacitance microscopy) a slouží k měření lokálních dielektrických vlastností podpovrchových vrstev vzorků. [7]

Při měření metodou KPFM střídavé napětí V_{AC} má stejnou fázi jako rezonanční kmitý hrotu ωt (rovnice 2.7). Stejněměrné napětí V_{DC} kompenzuje povrchový potenciál odpovídající V_{CPD} . KPFM je jedinou ze tří metod, u které je zanedbatelná část s derivací kapacity $\frac{\partial C}{\partial z}$. Nemusíme tedy znát dielektrické vlastnosti vzorku.

Je-li aplikováno střídavé napětí V_{AC} s fází $2\omega' t$ (rovnice 2.8) mezi hrotem a vzorkem působí pouze síly ze střídavého napětí V_{AC} , tyto síly odpovídají dalekodosahovým elektrostatickým silám. Tato metoda měření se nazývá mikroskopie elektrostatických sil (EFM - Electrostatic force microscopy).

Stejně jako u AFM lze KPFM měřit dvěma módy. Módem amplitudy a módem frekvence.

2.4.1. Amplitudový mód KPFM

V amplitudovém módu je při konstantní budící frekvenci raménka měřena amplituda, která je přímo úměrná elektrostatické síle. Střídavé napětí je nastavené na kompenzaci amplitudových kmitů. Pokud má střídavé napětí stejnou frekvenci jako u kmitů raménka, nazývá se tento mód rezonančně zesílený. Rezonančně zesílený mód poskytuje vyšší citlivost na elektrostatickou sílu, a proto umožňuje použít menší amplitudu kmitů střídavého napětí. Hledáním minimálního signálu na fotodiodě pomocí stejnosměrného napětí V_{DC} při skenování povrchu získáme obrázek CPD v závislosti na poloze vzorku.

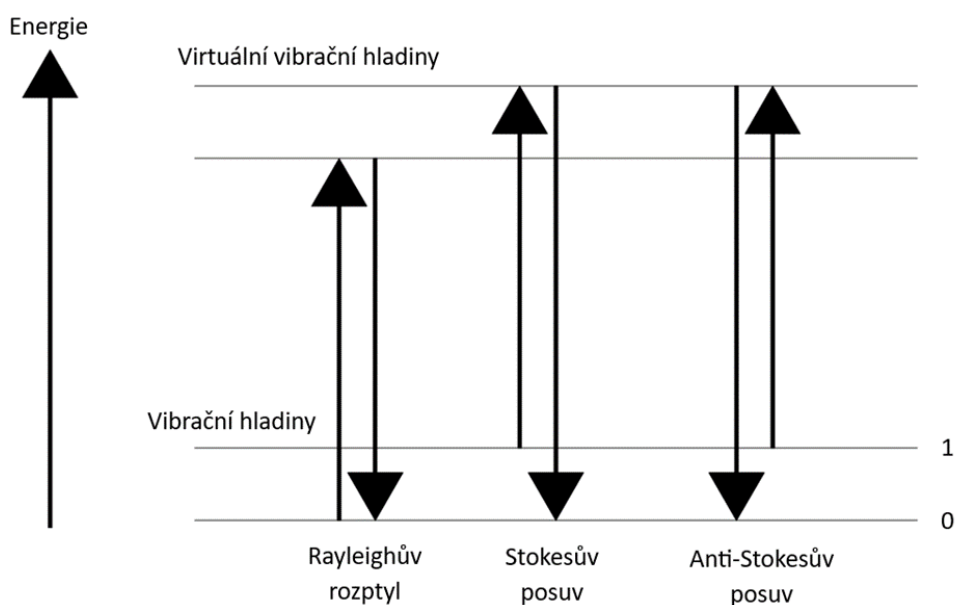
Amplitudový mód KPFM má dvě výhody. První výhodou je, že dokáže měřit zároveň topografii a CPD použitím technologie dvouprůchodového systému. Při prvním skenu je změřena topografie povrchu. Druhý sken probíhá s hrotem zvedlým o desítky nanometrů, čímž se změní elektrostatické síly působící na hrot. Druhou výhodou je použití nízkého střídavého napětí, které ovlivňuje topografii povrchu menším konstantním elektrostatickým pozadím. Je nutné si však dávat pozor na analýzu dat, která je ovlivněna mnoha faktory. Během měření dochází mezi hrotem a vzorkem ve vodorovné rovině k posunům, které jsou způsobeny piezoelektrickým creepem nebo tepelným driftem. A proto není známa ani přesná vzdálenost mezi hrotem a vzorkem a topografický profil neodpovídá topografii přímo pod hrotem, ale je posunut. Vzdálenost v důsledku pozvednutého hrotu ve druhém skenu má za následek nižší rozlišení snímku KPFM. Měření topografie podléhá i dalším elektrostatickým silám působícím na kuželovou část hrotu a spodní část raménka, což má za následek nesprávné určení topografie z lokálních rozdílů CPD.

2.4.2. Frekvenční mód KPFM

Ve frekvenčním módu za konstantního stejnosměrného napětí hledáme minimální signál na fotodiodě nastavováním střídavého napětí. Minimum frekvenčního posunu je úměrné gradientu elektrostatické síly. Výhodou frekvenčního módu je vyšší citlivost měření a větší prostorové rozlišení. Prostorové rozlišení je vzdálenosti mezi nezávislými měřeními. Citlivost popisuje nejmenší absolutní velikost změny, kterou lze měřením zjistit. Tyto vlastnosti zajišťují lepší podmínky pro porovnávání teoretických modelů s měřeními. Nevýhodou frekvenčního módu je nutnost měřit ve vakuových podmínkách.

2.5. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je rychlá a nedestruktivní metoda měření sloužící k určení molekulárních vazeb a struktury pevné látky pomocí interakce mezi fotonem a fononem. Princip měření spočívá v ozáření vzorku monochromatickým laserovým svazkem. Každá molekula má vibrační energii odpovídající určité vlnové délce (obrázek 2.6). Je-li frekvence odpovídající laserovému svazku a energii molekuly stejná, molekula přejde do vyšší vibrační virtuální energiové hladiny. Vzhledem k tomu, že molekula chce mít co nejmenší energii, vyzáří po krátké chvíli foton buď o stejné nebo o rozdílné vlnové frekvenci. Je-li frekvence stejná, jedná se o elastický rozptyl fotonu a jev se nazývá Rayleighův rozptyl. Pokud je frekvence fotonu zvýšena, jedná se o Stokesův rozptyl. Rozdíl mezi vlnovou délkou fotonu dopadajícího a zpětně vyzářeného při Stokesově rozptylu se nazývá Ramanův posuv. Fotony jsou zachycovány fotosensorem a jejich intenzita je zaznamenávána v závislosti na Ramanově posuvu. Píkům o velkých intenzitách pak odpovídají vlnové délky jednotlivých vazeb molekul. Mohou to však být například i deformace krystalové struktury pevné látky.



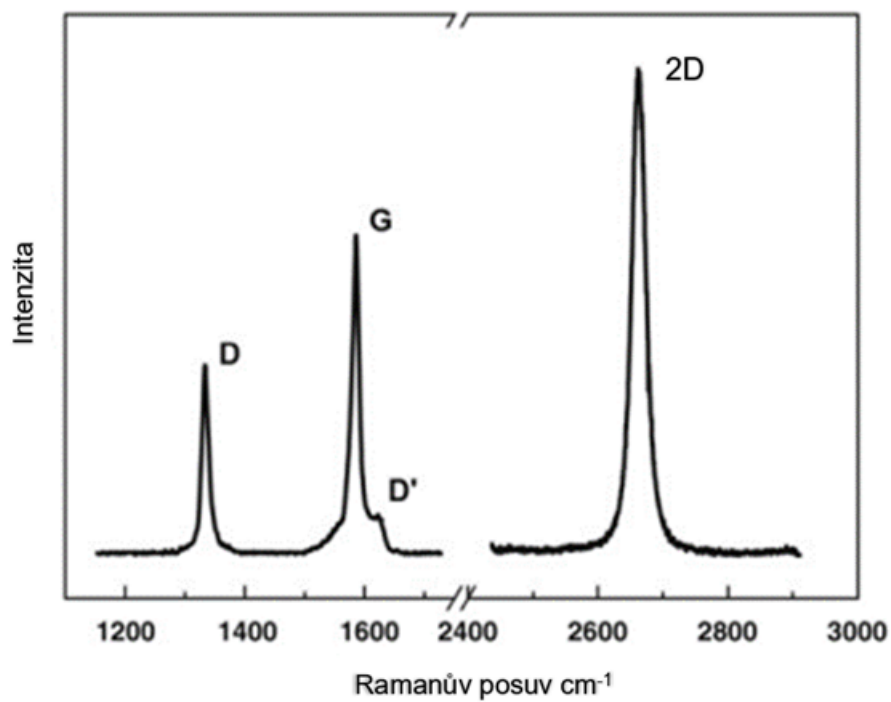
Obrázek 2.6: Princip Ramanovy spektroskopie

2.5.1. Ramanova spektroskopie grafenu

Pro analýzu hydrogenovaného grafenu Ramanovou spektroskopií jsou důležitá uhlíková spektra, ve kterých jsou obsažena v D a G píky (obrázek 2.7). Tyto píky odpovídají vlnové délce Ramanova posuvu 1350 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . D pík představuje pásmo poruch v krystalové struktuře grafenu. Pásmo G odpovídá uhlíkovým C-C vazbám v translační rovině grafenu. Z pohledu pevné látky lze tento pík objasnit jako frekvenci fononu ve středu Γ první Brillouinovy zóny. Pík 2D pak představuje tzv. Stokes-Stokes rezonanci, při které se vibrační energie molekuly zvýší až do třetí energiové hladiny a vyzáří foton odpovídající dvojnásobné energii D píku. Pík 2D lze také chápat jako dva fonony o frekvenci na kraji první Brillouinovy zóny v bodě K . Pík D' je obvykle méně intenzivní než pík D a může poskytnout informace o stupni neuspořádanosti a přítomnosti defektů v mřížce grafenu.

2.5. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Zejména pík D' je citlivý na narušení symetrie v mřížce, která může vyvolat lokální napětí a neuspořádanost. [9]



Obrázek 2.7: Ramanovo spektrum jednovrstvého grafenu za použití laseru s excitační energií 2,43 eV. Převzato z článku [9]

3. Rešerše

V této kapitole se nachází shrnutí dosud známých informací o výsledcích měření hydrogenovaného grafenu.

3.1. Ramanova spektroskopie hydrogenovaného grafenu

Ramanovo spektrum hydrogenovaného grafenu závisí na typu hydrogenace grafenu. Například grafen, který je hydrogenovaný pomocí lokální katodické hydrogenace, vykazuje nárůst intenzity píku D' na hodnotě 1620 cm^{-1} , což poukazuje na tvorbu defektů ve vzorku. [10] D pík v Ramanově posuvu s hodnotou 1350 cm^{-1} po hydrogenaci znatelně naroste. Zvětší se až čtyřikrát v důsledku porušení C-C translační symetrie. Malý pík okolo 1116 cm^{-1} dokazuje správnou hydrogenaci. Po hydrogenaci se G pík rozšířil a posunul do vyšších hodnot 1607 cm^{-1} a jeho velikost se zachovala. Můžeme tedy z poměru intenzit D ku G píku určovat množství hydrogenace. Po hydrogenaci plazmatem byl D pík pozorován na podobné vlnové délce jako u lokální katodické hydrogenace Ramanova spektra s poměrem intenzit $\frac{I(D)}{I(G)} = 3$. [11]

V posledních letech se zkoušejí nové metody hydrogenace například metoda hydrogenace za vysokého tlaku o velikosti až 20 GPa, během které je často porušovaná struktura grafenové vrstvy. [12] Za vysokého tlaku byl naměřen velký poměr píku značícího hydrogenovanou část $\frac{I(D)}{I(G)} = 7$. Je jisté, že tak velká hydrogenace nemohla nastat v porovnání s ostatními metodami hydrogenace. Zvýšení intenzity D píku pak odpovídá nárůstu defektů elektronových orbitalů sp^3 nebo vzniku vakancí v krystalové struktuře grafenu. Ramanova spektroskopie tedy není sama o sobě dokonalou metodou pro určování kvality hydrogenace. Proto je dobré měřit i povrchový potenciál hydrogenované části.

3.2. Povrchový potenciál hydrogenovaného grafenu

Měření povrchového potenciálu pomocí KPFM hydrogenovaného grafenu bylo provedeno Baranem Erenem et al. [13]. Hydrogenace byla provedena pomocí plazmatické mikrolitografie. Měření proběhlo v atmosférických podmínkách okolního prostředí, v uzavřené komoře. Relativní vlhkost vzduchu dosahovala vlhkosti okolo 33 %. Ve svém výzkumu naměřil B. Eren výstupní práci jednovrstvého grafenu na křemíkovém substrátu o hodnotě 3,9 eV. Pomocí KPFM bylo zjištěno, že u hydrogenované části grafenu poklesne výstupní práce o $60 \pm 20\text{ meV}$.

3.3. Kontrast v KPFM

Kontrast v KPFM je ovlivňován mnoha faktory a má výrazný vliv na výsledky měření. Jedním z těchto faktorů je stínění povrchového potenciálu vodní vrstvou. Pevné látky mohou být hydrofilní nebo hydrofóbní. Hydrofilní látky přitahují molekuly vody, zatímco hydrofóbní je odpuzují. Hiroyuki Sugimura provedl měření, v rámci kterého byla na vzorek křemíku nanášena vrstva oxidu. Na pn přechodu mezi místy, kde se nachází vrstva oxidu a kde se nenachází byla kontrolována hydrofóbnost pomocí žíhání. [14] Při žíhání za vysokých teplot reaguje voda s kyslíkem za vzniku dvou molekul hydroxyly OH. Na

3.4. LOKÁLNÍ KATODICKÁ HYDROGENACE

žíhaném vzorku, tedy hydrofóbním, byl pozorován nárůst v kontrastu obrazu. Byly tedy pozorovány ostré hranice mezi přechodem p a n. Zároveň při tomto měření také potvrdili závislost kontrastu na relativní vlhkosti vzduchu. Při relativní vlhkosti 0,6 % byl pozorován nárůst kontrastu. Problém s měřením povrchového potenciálu může nastat u tzv. bludné kapacity. Rozdíl potenciálů se neměření pouze z kapacitní vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, ale může být ovlivněn bludnou kapacitní vzdáleností mezi vzorkem a raménkem, a vzorkem a kuželovou částí hrotu. Proto je nutné k měření potenciálu zvolit hrot s malým poloměrem křivosti. Další možností, jak zabránit této bludné kapacitě, je snížení vzdálenosti hrotu od povrchu. Zvýšením lokální kapacity mezi špičkou hrotu a nanočásticí se snižuje vliv bludných kapacity a zlepšuje se tak kvalita kontrastu. [8]

3.4. Lokální katodická hydrogenace

LCH byla provedena roku 2011 Ik-Su Byunem a dalšími. [10] Pozorovali závislost hydrogenace na napětí, rychlosti litografie a relativní vlhkosti. Se zvyšujícím napětím rostla šířka hydrogenované části. Doporučená hodnota napětí je 5 až 10 V. Při napětí, které bylo nižší než 5 V, nebyla hydrogenace pozorována a při napětí vyšším než 10 V se zbytečně poškozoval vzorek. S rostoucí rychlostí pohybu hrotu po vzorku v řádu mikrometrů za sekundu se zmenšovala oblast hydrogenace. Nejlepší korekcí pro ovlivňování oblasti hydrogenace je relativní vlhkost. Je-li relativní vlhkost zmenšena, je zmenšena i oblast hydrogenace vzorku z důvodu snadnějšího přenosu náboje, který se nezachytává na molekulách vody. Zachary Swart ve své diplomové práci podrobně prostudoval lokální anodickou oxidaci HOPG. [4] Při této metodě lokálně oxidoval HOPG a měřil různé závislosti na napětí, rychlosti nanolitografie a síle mezi hrotem a vzorkem. Pozoroval různé obrazce jako kopečky, kopečky s trhlinou uprostřed a příkopy zasahující hluboko do vzorku. S vyšším napětím vznikaly větší trhliny, které přecházely až v příkopy. Vyšší rychlost skenování hrotem zmenšovala trhliny. Vyšší síla zvětšovala trhliny.

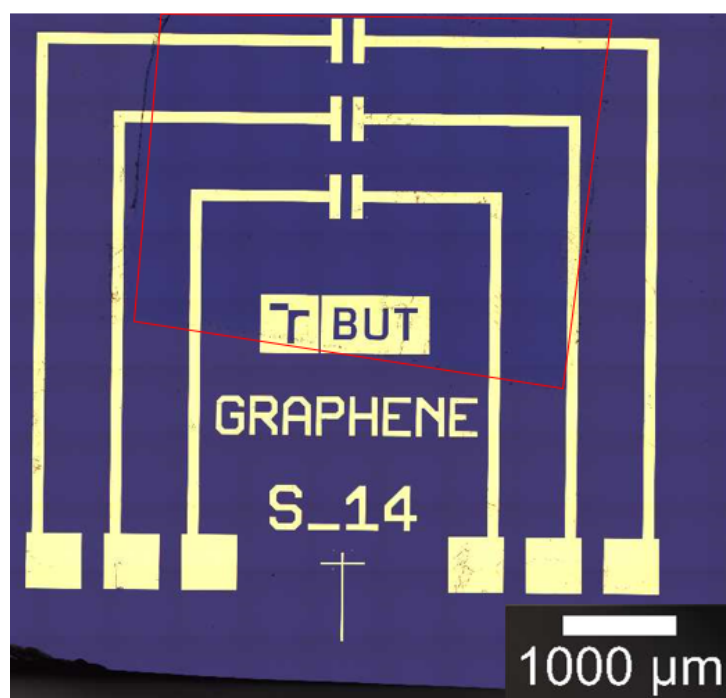
Aby při lokální katodické hydrogenaci nevznikaly příkopy, ale kopečky, které je možné označit za hydrogenaci, je nutné měřit nízkou přitlačnou silou s raménkem o malé tuhosti.

4. Experimentální část

Cílem experimentální části je porovnání hydrogenace grafenu různými metodami, tj. hydrogenace iontovým zdrojem a lokální katodickou hydrogenací. Hydrogenované vzorky jsou analyzovány pomocí KPFM a Ramanovy spektroskopie.

4.1. Výroba vzorku grafenu

V experimentální části byly použity vzorky jednovrstvého grafenu naneseného na křemíkovém substrátu. Vzorky byly vytvořeny pomocí metody chemické depozice z plynné fáze (CVD - chemical vapour deposition).



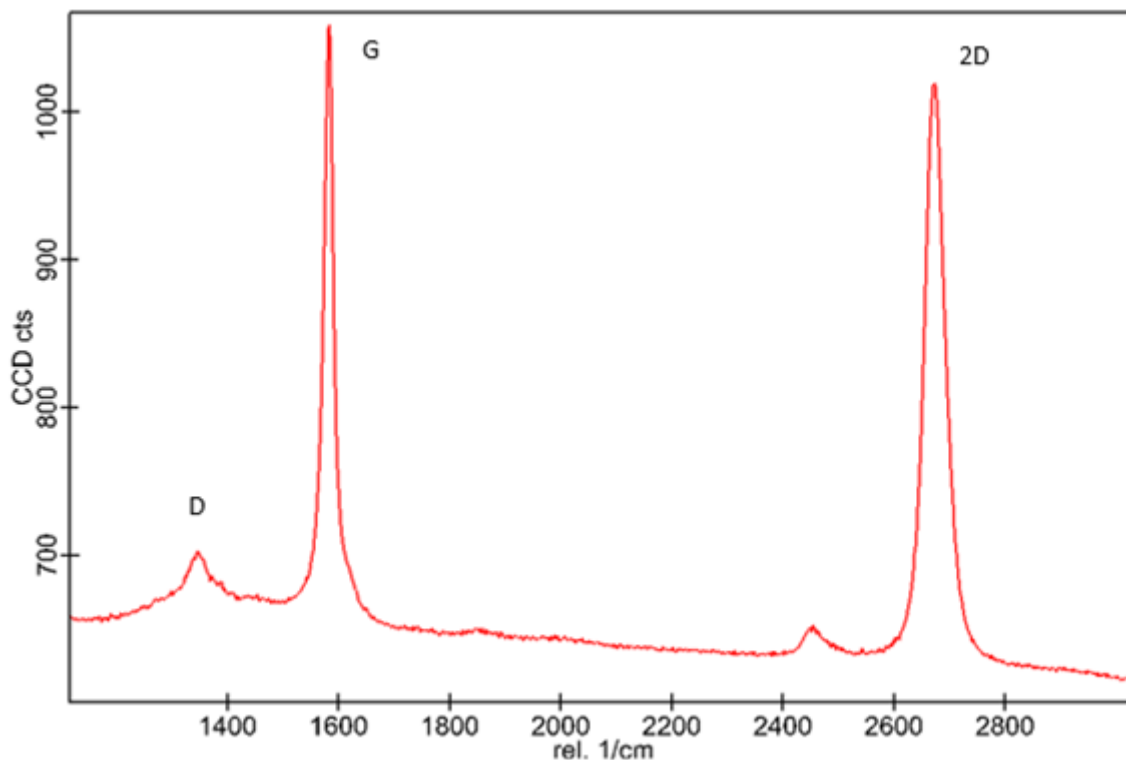
Obrázek 4.1: Zlaté elektrody připravené optickou litografií. Ve zvýrazněné oblasti je nanesený CVD grafen.

4.2. Kontrola kvality vzorku grafenu

Před hydrogenací na grafenu byla provedena kontrola čistoty metodou Ramanovy spektroskopie na zařízení WITec Alfa 300R. Jako zdroj světla byl použit lineárně polarizovaný laser o excitační vlnové délce 532 nm. Výkon laseru byl konstantní a jeho velikost byla 20 mW. Laserový svazek byl fokusován objektivem Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic se stonásobným zvětšením a numerickou aperturou $NA = 0,9$. Kontrola vzorku byla provedena z důvodu ověření, zda se D pík nenachází už v samotném grafenu a není porušena symetrie mřížky. Měření bylo provedeno v místě mezi elektrodami, ve kterém byla dále prováděna hydrogenace.

V grafu je možné vidět výrazný G pík v hodnotách 1577 cm^{-1} a $G' 2661\text{ cm}^{-1}$. D pík okolo hodnoty 1350 cm^{-1} je zanedbatelný, tudíž má grafen kvalitní krystalovou

4.3. VYTVOŘENÍ MASKY POMOCÍ PMMA



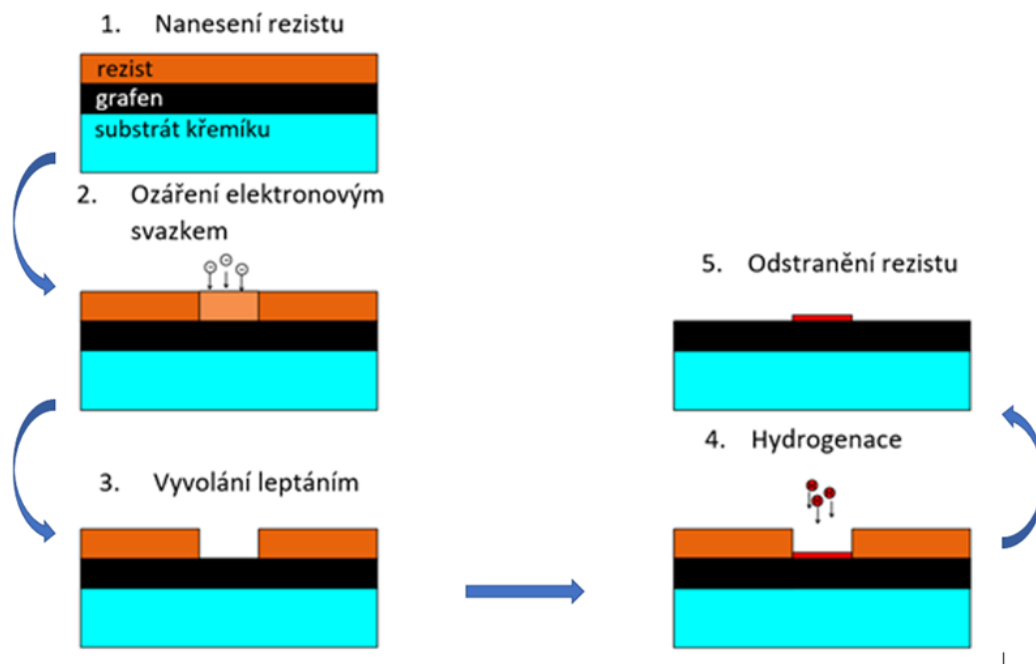
Obrázek 4.2: Ramanovo spektrum grafenu před hydrogenací

strukturu. Stejně tak se nenachází v grafu pík D'. U ideálního jednovrstvého grafenu by měla být intenzita 2D píku srovnatelná dvojnásobná než intenzita G píku. Pokles 2D píku byl pravděpodobně způsoben vlivem dopování atomů prvků obsažených v atmosféře vázaných na povrch grafenu.

4.3. Vytvoření masky pomocí PMMA

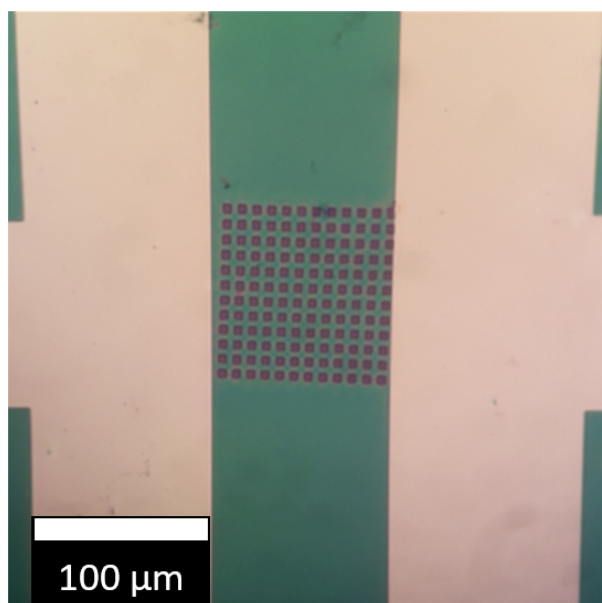
Hydrogenace iontovým zdrojem byla provedena pomocí kroků uvedených na obrázku 4.3. V prvních třech krocích byla provedena elektronová litografie. Elektronová litografie umožňuje vytvářet laterálně oddělené struktury do tenkých vrstev materiálu.

Grafen se před nanášením vrstvy zahřívá, aby se zvýšila jeho přilnavost a podpořilo se rovnoměrné rozložení vrstvy na substrátu. Vzorek byl zahříván na plotně o teplotě 150° po dobu 30 minut. Poté byla na vzorek nanášena vrstva rezistu PMMA (polymethylmethakrylát) za vysokých otáček (obrázek 4.3 1. krok). Rychlost otáček byla nastavena na 500 otáček za s⁻¹ po dobu 5 sekund a poté byla zrychlena na 4000 otáček za s⁻¹. Tato metoda se nazývá spin-coating a vytváří jednotnou tenkou vrstvu o tloušťce závislé na rychlosti otáčení. Byla nanášena první vrstva AR-P 639.03 o tloušťce 80 nm. Poté byl vzorek opět 3 minuty zahříván. Stejným způsobem byla nanášena druhá vrstva PMMA AR-P 679.04 o tloušťce 270 nm. Tyto dvě vrstvy byly pak ozářeny dávkou elektronů odpovídající tloušťce vzorku, v tomto případě 350 μC/cm². Přístroj Vega umožňuje ozářit čtvercové části do rezistu (obrázek 4.3 2. krok). Byla tak vytvořena čtvercová symetrická síť o rozměrech jednotlivých čtverců 4 x 4 μm² a počtu 12 x 12 čtverců (obrázek 4.4). Proud elektronů ozářující vzorek byl naměřen o velikosti 110 pA. Litografie byla provedena v pracovní vzdálenosti objektivu od vzorku 4,9 nm. Urychlovací napětí elektronů



Obrázek 4.3: Postup hydrogenace iontovým zdrojem

bylo nastaveno na 30 kV. Doba zastavení proudu elektronů mezi jednotlivými čtvercovými strukturami byla 1 ms. Vzorek byl vyvolán namáčením ve vývojce po dobu 3 minut (obrázek 4.3 3. krok). Vývojka je roztok chemických sloučenin, který rozpustí rezist osvětlený elektrony, čímž dokončí vznik čtvercových struktur a umožní lepší zviditelnění obrazu pod optickým mikroskopem. Byla použita vývojka typu AR 600-56, která slouží k vyvolání PMMA rezistu za pokojových teplot.[15]



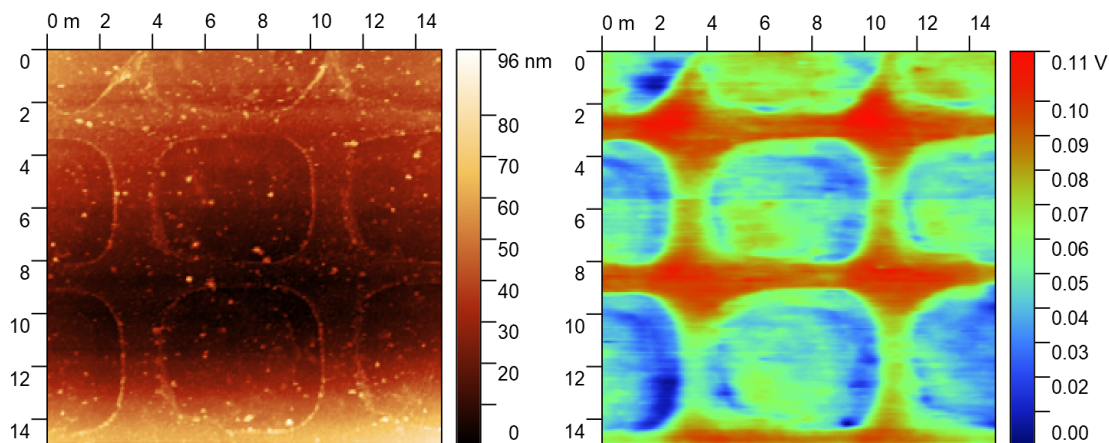
Obrázek 4.4: Čtvercové struktury vytvořené elektronovou litografií do vrstvy PMMA

4.3. VYTVOŘENÍ MASKY POMOCÍ PMMA

4.3.1. Hydrogenace iontovým zdrojem

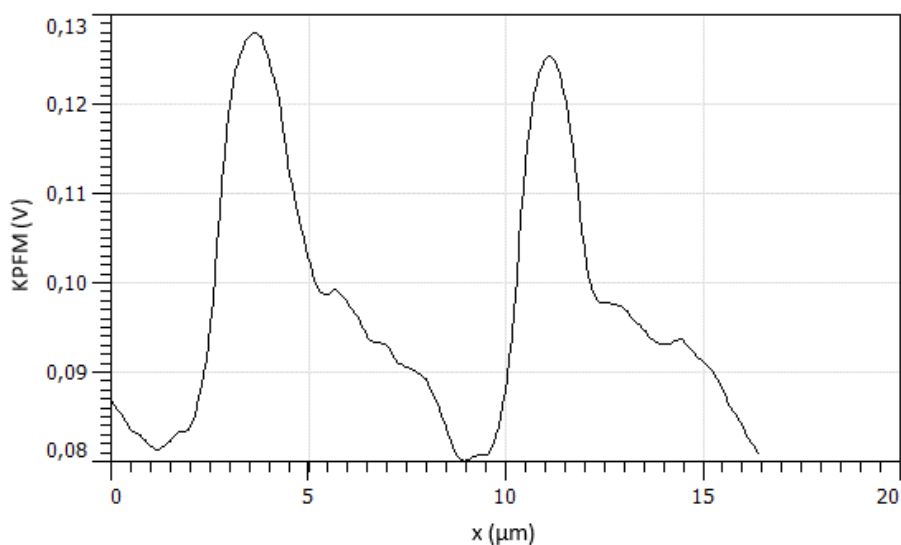
Hydrogenace iontovým zdrojem (obrázek 4.3 4. krok) byla provedena doc. Ing. Jindřichem Machem, Ph.D.. Energie iontů byla nastavena na 50 eV. Hustota proudu dopadajícího na vzorek byla 1000 iontů na cm^2 . Depozice hydrogenace ionty trvala 1 hodinu.

Hydrogenace ionty byla nejprve analyzována pomocí KPFM. K měření byl použit vodivý diamantový hrot DCP-20, s poloměrem hrotu 50 nm, rezonanční frekvencí raménka 350 kHz a tuhostí hrotu 50 Nm^{-1} .



Obrázek 4.5: Hydrogenace ionty měřena pomocí KPFM. V levém obrázku se nachází topografie povrchu a v pravém povrchový potenciál.

Výsledek hydrogenace ionty změřený metodou KPFM (obrázek 4.5). Na obrázcích jsou zaoblené hydrogenované struktury, které odpovídají velikosti $5 \times 5 \mu\text{m}$. Toto zaoblení bylo způsobeno pravděpodobně použitím velkého proudu nebo nedostatečně kvalitním zaostřením na povrch při litografii. To, že struktury leží blízko u sebe a nejsou vzdáleny $4 \mu\text{m}$, lze vysvětlit použitím příliš vysoké na dávky na tloušťku rezistu. Svazek elektronů byl příliš široký. V topografii je možné pozorovat pokles 10 nm v hydrogenovaných oblastech. Tento pokles byl pravděpodobně způsoben dlouhou dobou odstraňování rezistu pomocí acetonu v pátém kroku (obrázek 4.3 5. krok). Doba odstraňování rezistu trvala jednu hodinu.

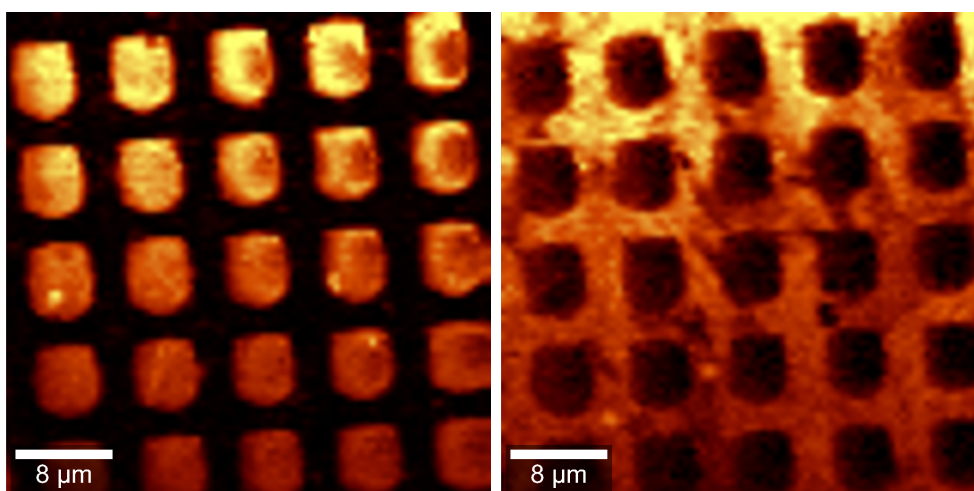


Obrázek 4.6: Řez povrchového potenciálu hydrogenace ionty

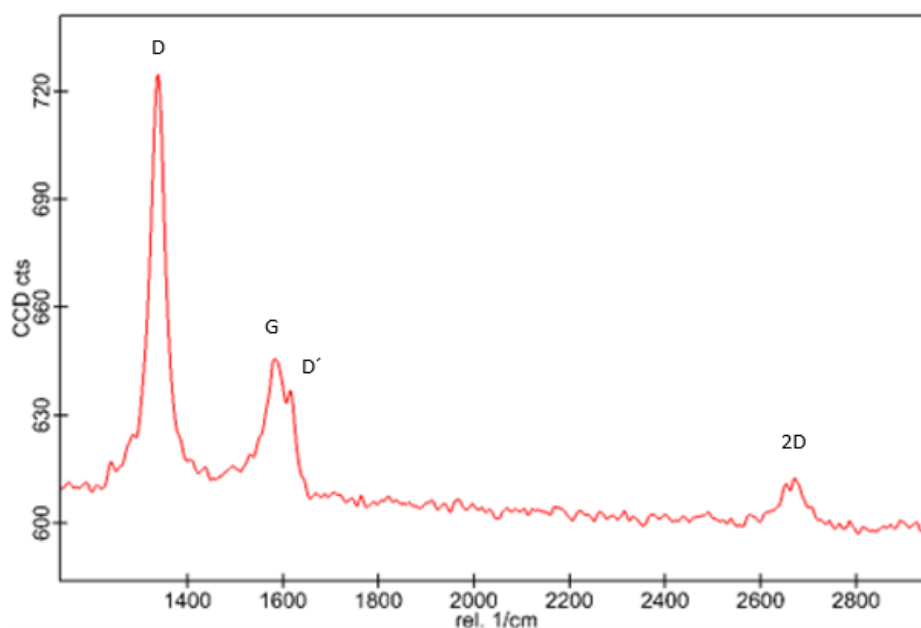
Výsledný průměrný povrchový potenciál hydrogenované oblasti byl určen z grafu řezu (obrázek 4.6) jako (-34 ± 7) mV. Maximální hodnota dosahuje až -110 mV. Hydrogenace ionty je velice nerovnoměrně rozložena.

Ramanova spektroskopie byla prováděna se stejnými parametry jako u kontroly kvality vzorku. V Ramanově mapě (obrázek 4.7) lze pozorovat prostorové rozložení D a 2D píků. V hydrogenovaných oblastech byl pozorován nárůst D píku a pokles 2D píku.

V Ramanově spektroskopii je možné pozorovat nárůst D píku v hydrogenovaných oblastech (obrázek 4.8). V hydrogenovaných oblastech je možné vidět nově vytvořený výrazný pík D', který odpovídá narušení symetrie grafenu. Pokles 2D píku naznačuje výraznou změnu v atomové struktuře. Spektrum v nehydrogenovaných oblastech zůstalo totožné jako u čistého grafenu. Masky PMMA byla tedy dostačující.



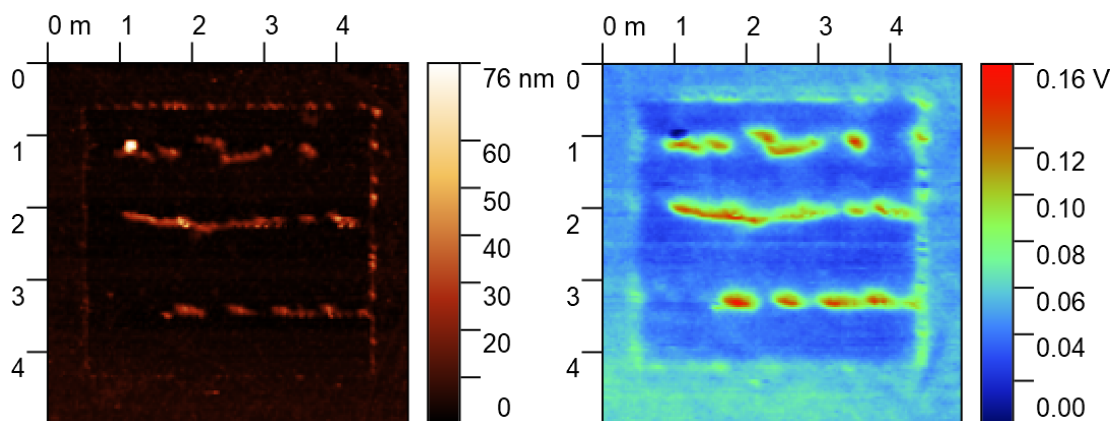
Obrázek 4.7: Ramanova spektroskopie hydrogenace ionty. V levé části se nachází mapa D píku v závislosti na poloze. V pravé části se nachází mapa 2D píku v závislosti na poloze. Světlá barva značí velkou hodnotu intenzity.



Obrázek 4.8: Ramanovo spektrum hydrogenace ionty.

4.4. Lokální katodická hydrogenace

LCH byla prováděna na přístroji NT-MDT. Jako vzorek byl použit grafen vyrobený metodou CVD a nakontaktovaný zlatými kontakty. LCH byla měřena v blízkosti zlatých kontaktů z důvodu snadné lokalizace hydrogenované části při následné analýze pomocí Ramanovy spektroskopie. V tomto místě měl grafen nejvyšší čistotu, nečistoty dosahovaly maximální výšky 10 nm. K měření byl použit bezkontaktní, pozlacený, vodivý hrot AN-NSG10/Au/50 s malým poloměrem křivosti do 35 nm. Použitý hrot měl hodnotu tuhosti 11 Nm^{-1} . Rezonanční frekvence hrotu byla nastavena na 250 kHz. Nevýhodou použití tohoto hrotu bylo rychlé opotřebování, protože se nejednalo o kontaktní hrot. Výhodou však byla možnost měření metodou KPFM ihned po hydrogenaci. Další výhodou tohoto hrotu byl jeho malý poloměr, který slouží ke zlepšení kontrastu v KPFM.



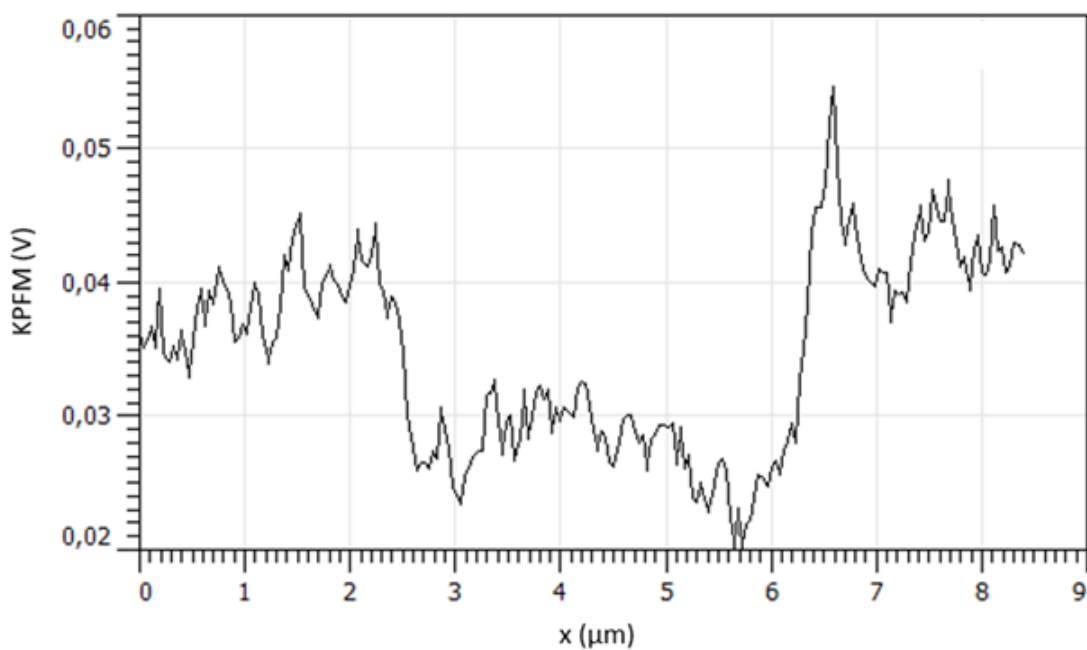
Obrázek 4.9: LCH měřené KPFM. V levé části se nachází topografie z prvního skenu KPFM a v pravé části se nachází mapa povrchového potenciálu.

LCH byla provedena v kontaktním módu s setpointem nastaveným na minimální přítlačnou sílu. Na hrot bylo přivedeno kladné napětí +8 V. Skenovací rychlostí $2 \mu\text{m/s}$ byla vytvořena hydrogenovaná oblast o rozměrech $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. LCH byla provedena za běžné atmosférické vlhkosti vzduchu, a to 37 %. KPFM bylo měřeno v bezkontaktním módu se setpointem nastaveným na hodnotu 6 nA. Skenovací rychlost byla nastavena na $3 \mu\text{m/s}$.

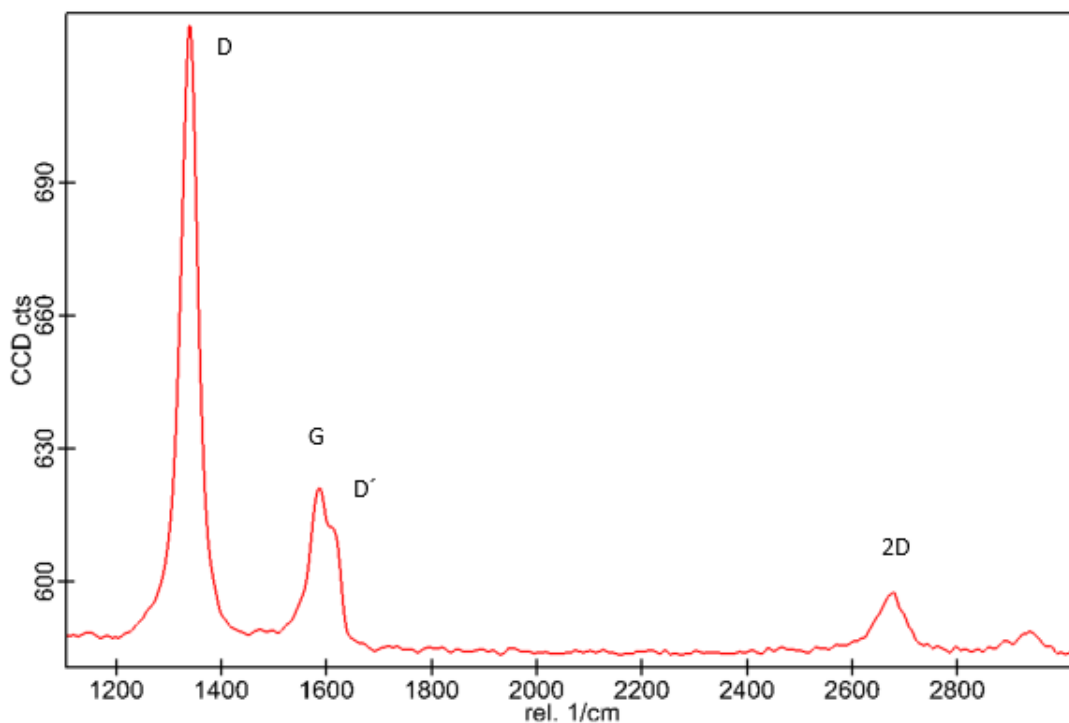
V topografii můžeme pozorovat téměř neměnnou výšku v hydrogenované oblasti (obrázek 4.9). Uprostřed jsou vidět tři topografické artefakty. Tyto artefakty zůstaly nabitě.

Z řezu povrchového potenciálu LCH (obrázek 4.10) byl určen potenciál hydrogenované části jako $(-13,6 \pm 0,3) \text{ mV}$ oproti nehydrogenované oblasti.

Ramanova spektroskopie byla prováděna se stejnými parametry jako u kontroly kvality vzorku. V Ramanově spektroskopii je možné pozorovat nárůst D píku v hydrogenované oblasti (obrázek 4.11). Stejně jako u hydrogenace ionty je možné vidět nově vytvořený výrazný pík D' , který odpovídá narušení symetrie grafenu. Pokles 2D píku naznačuje výraznou změnu v atomové struktuře.



Obrázek 4.10: Řez povrchového potenciálu. Změřená oblast odpovídá LCH, zvýrazněná oblast neovlivněnému grafenu.



Obrázek 4.11: Ramanova mapa D píku v oblasti LCH

5. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo hledat vhodnou metodu hydrogenace grafenu umožňující otevřít pás zakázaných energií grafenu. V této práci byla provedena hydrogenace iontovým zdrojem a lokální katodická hydrogenace. Hydrogenace byla měřena pomocí Ramanovy spektroskopie a KPFM.

V teoretické části byly popsány vlastnosti uhlíkových materiálů. Byly vysvětleny principy měření přístroji AFM, KPFM a Ramanovou spektroskopií. V rešerši byly popsány dosud provedené experimenty, na které navazuje výzkum této práce.

V experimentální části je popsán experiment. Pomocí elektronové litografie bylo vytvořeno pole čtvercových struktur o velikosti jednotlivých čtverců $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Pole obsahovalo 12×12 čtvercových struktur. Pomocí iontového zdroje byly hydrogenovány tyto struktury ionty o energii 50 eV. Hydrogenované oblasti byly analyzovány pomocí KPFM a Ramanovy spektroskopie. V KPFM byl pozorován záporný povrchový potenciál o průměrné velikosti (-34 ± 7) mV. Hydrogenace ionty byla však velice nerovnoměrně rozložená a maximální hodnota dosahovala až -110 mV. V Ramanově spektroskopii byl pozorován výrazný nárůst D píku a pokles 2D píku. Nárůst D píku odpovídá množství hydrogenace, ale zároveň i defektů v mřížce. Pokles 2D píku odpovídá změnám v atomové struktuře. Vznik nového píku D' odpovídá narušení symetrie v mřížce grafenu.

Lokální katodická hydrogenace (LCH) byla prováděna přivedením kladného napětí na hrot o velikosti $+8$ V. Byla tak hydrogenovaná oblast o velikosti $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Tato oblast byla analyzována pomocí KPFM a Ramanovy spektroskopie. V KPFM byl pozorován záporný potenciál o velikosti $(-13,6 \pm 0,3)$ mV. V Ramanově spektroskopii bylo pozorováno téměř stejné spektrum jako u hydrogenace ionty.

Při LCH byl změřen menší povrchový potenciál ve srovnání s hydrogenací ionty, ale tento potenciál byl rovnoměrně rozložen. Lokální katodickou hydrogenací a hydrogenací ionty nelze porovnat pomocí Ramanovy spektroskopie, protože mají téměř totožné spektra. Abychom byli schopni rozlišit metodu hydrogenace je nutné provést měření i pomocí KPFM.

Byla provedena i hydrogenace atomárním zdrojem, ale nebyla pozorována žádná jednoznačně určitelná změna. Čtvercové struktury neměly jednotnou intenzitu D píku v Ramanově spektroskopii. Pravděpodobně tedy nedošlo k hydrogenaci.

Literatura

- [1] Yuhuan Fei, Siyuan Fang, Yun Hang Hu: Synthesis, properties and potential applications of hydrogenated graphene, *Chemical Engineering Journal*, 1 October 2020, Vol. 397, 125408, DOI: 10.1016/j.cej.2020.125408
- [2] D. C. ELIAS, et al.: Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science*, 30 January 2009, Vol 323, Issue 5914, pp. 610-613, DOI: 10.1126/science.1167130
- [3] Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin: Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, Volume 48, Issue 8, July 2010, DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.058
- [4] Zachary Swart: *Local oxidation Nanolithography of Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, 2020, Thesis. 41, <<https://digitalcommons.latech.edu/theses/41>>
- [5] Keith E. Whitener: Hydrogenated graphene: A user's guide, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36, 05G401 (2018); DOI: 10.1116/1.5034433
- [6] Jean-Charles Arnault: *Nanodiamonds Advanced Material Analysis, Properties and Application*, 2017, DOI: 10.1016/C2015-0-01721-X
- [7] V. L. Mironov: Fundamentals of scanning probe microscopy, *Russian Academy science*, 2004
- [8] SADEWASSER, S. and GLATZEL, T.: *Kelvin probe force microscopy: measuring and compensating electrostatic forces*. Vol. 48. Springer Science & Business Media, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-22566-6.
- [9] Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S.: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473, 51-87 (2009). DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [10] Ik-Su Byun, et al.: Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation, *ACS NANO*, 2011, Vol. 5, 6417-6424, DOI: 10.1021/nm201601m
- [11] Elias, D.C., Nair, R.R., Mohiuddin, T.M.G., et al.: Control of graphene's properties by reversible hydrogenation. *Science*, 323, 610-613 (2009). DOI: 10.1126/science.1167130
- [12] Teerachote Pakornchote, et al.: Raman spectroscopy on hydrogenated graphene under high pressure, *Carbon* 156, 2020, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.077
- [13] EREN, B. et al., Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate, *Applied Physics Letters* 102, 071602 (2013), DOI: 10.1063/1.4793197
- [14] Hiroyuki Sugimura, Yuzuru Ishida, Kazuyuki Hayashi, et al.: Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1459, (2002), DOI: 10.1063/1.1455145

LITERATURA

[15] Allresist, Home, Retrieved from <<https://www.allresist.com>>

6. Seznam použitých zkratek

| | |
|------|---|
| KPFM | Kelvin probe force microscopy Kelvinova sondová silová mikroskopie |
| AFM | Atomic force microscopy Mikroskopie atomárních sil |
| CPD | Contact potential difference Kontaktní rozdíl potenciálů |
| CVD | Chemical vapour deposition Chemická depozice z plynné fáze |
| PMMA | Polymethyl methacrylate Polymethylmethakrylát |
| LCH | Local cathode hydrogenation Lokální katodická hydrogenace |
| SCM | Scanning capacitance microscopy Skenovací kapacitní mikroskopie |
| EFM | Electrostatic force microscopy Mikroskope elektrostatických sil |