

Laboratoř chemie a technologie materiálů pro elektroniku a nanomateriálů

Příprava a charakterizace uhlíkových
nanostruktur

vedoucí práce: doc. Ing. Nikola Slepíčková Kasálková, Ph.D.

Při pracovní činnosti a pobytu v laboratoři musí být respektovány tyto pokyny a zásady bezpečné laboratorní práce. Před začátkem laboratorní práce student svým podpisem potvrdí, že byl řádně poučen (ve smyslu BOZP a PPO) v rozsahu potřebném pro absolvování úlohy a před používáním přístrojů byl seznámen s jejich obsluhou.

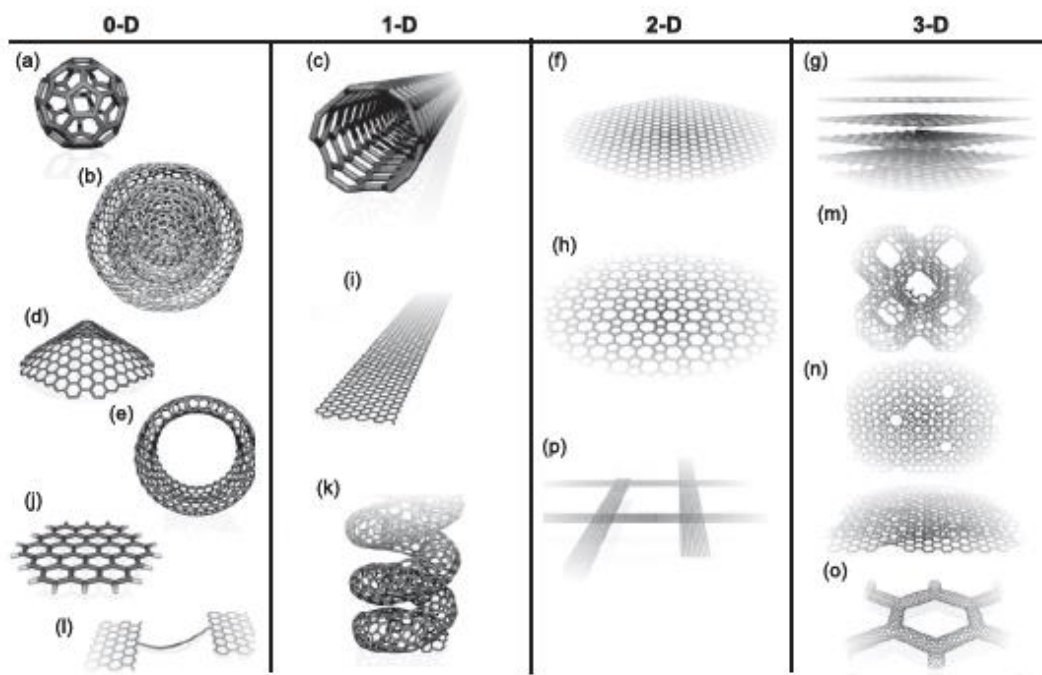
Pokyny pro práci v laboratoři

- 1) Do laboratoře musí student přijít včas a řádně připraven.
- 2) Student je povinen seznámit se s základními pokyny bezpečnosti práce v konkrétní laboratoři, Provozním řádem laboratoře, Laboratorním řádem a instrukcemi pro bezpečné zacházení s používanými přístroji. Tyto pokyny je povinen student dodržovat. Nedodržení pokynů či porušení zásad bezpečnosti práce může mít za následek vyloučení z laboratorního cvičení.
- 3) V laboratoři není povoleno kouřit, jíst, pít ani vnášet jakékoliv nápoje a potraviny.
- 4) Studenti jsou povinni se na každé praktické cvičení předem připravit – předem prostudovat pracovní návod dané úlohy, seznámit se s teoretickým základem dané úlohy a pracovním provedením úlohy.
- 5) Studenti se musí řídit písemnými a/nebo ústními pokyny vedoucího práce a smějí provádět pouze práce uvedené v návodu (příp. specifikované vedoucím práce) k dané úloze. Pokud jakákoliv instrukce nebo její část není dostatečně srozumitelná, je student povinen požádat vedoucího práce o vysvětlení.
- 6) Studenti nesmí samovolně měnit předepsaný postup práce, ani provádět práce, které nesouvisí se splněním dané úlohy. Taktéž je zakázáno používat přístroje v laboratoři bez předchozího svolení a instruktáže vedoucího práce.
- 7) Při práci v laboratoři musí být student vhodně oblečen a obut a musí používat ochranné pomůcky (pracovní plášť, další (jiné) pomůcky budou upřesněny vedoucím práce).
- 8) Pokud student zjistí nebo má podezření, že došlo k poškození vybavení laboratoře, oznámí to okamžitě vedoucímu práce. Dojde-li k úrazu, je nezbytné okamžitě poskytnout první pomoc. Každé poranění, poleptání, požití látky, stejně jako nevolnost, točení hlavy a podobné, je nutné neprodleně hlásit vedoucímu práce.
- 9) Před opuštěním laboratoře a ukončením laboratorní práce jsou studenti povinni uvést svá pracovní místa do původního stavu.
- 10) Pozdní příchod bez předchozí domluvy, nekázeň, neznalost prováděné úlohy nebo nedodržování bezpečnostních předpisů, stejně tak jako nepřipravenost, může vést k vykázání studentů z laboratoře a zamezení absolvování laboratorní práce.

Uhlík

Uhlík je jedinečný prvek, který může vytvářet různé sloučeniny a struktury jak v makroskopickém, tak i nanoskopickém měřítku. Více než 95% známých chemických sloučenin může být klasifikováno jako sloučeniny na bázi uhlíku. Je to dáno tím, že uhlík disponuje čtyřmi valenčními elektrony (2 s a 2 p), které se podílejí na tvorbě vazby (jednoduché, dvojitě a trojitě). Navíc uhlík může reagovat za vzniku stabilních látek s více elektronegativními i elektropozitivními prvky. Výsledná rozmanitost uhlíkových sloučenin a nanostruktur je doprovázena širokou škálou chemických, fyzikálních a biologických vlastností. Díky tomu je uhlík jeden z nejrozšířenějších a nejvíce zkoumaných prvků v rámci materiálových věd.

Materiály na bázi uhlíku hrají zásadní roli v mnoha vědeckých a průmyslových odvětvích. Uhlík může existovat ve třech různých hybridizačních formách (sp, sp² a sp³), což umožňuje vytvoření mnoha různých amorfních a krystalických struktur, různých forem a rozměrů (obr. 1). Kromě toho, všestrannost uspořádání atomů C vede k vytvoření různých alotropů a fází a umožňuje tak uhlíkové materiály využívat téměř ve všech průmyslových odvětvích.



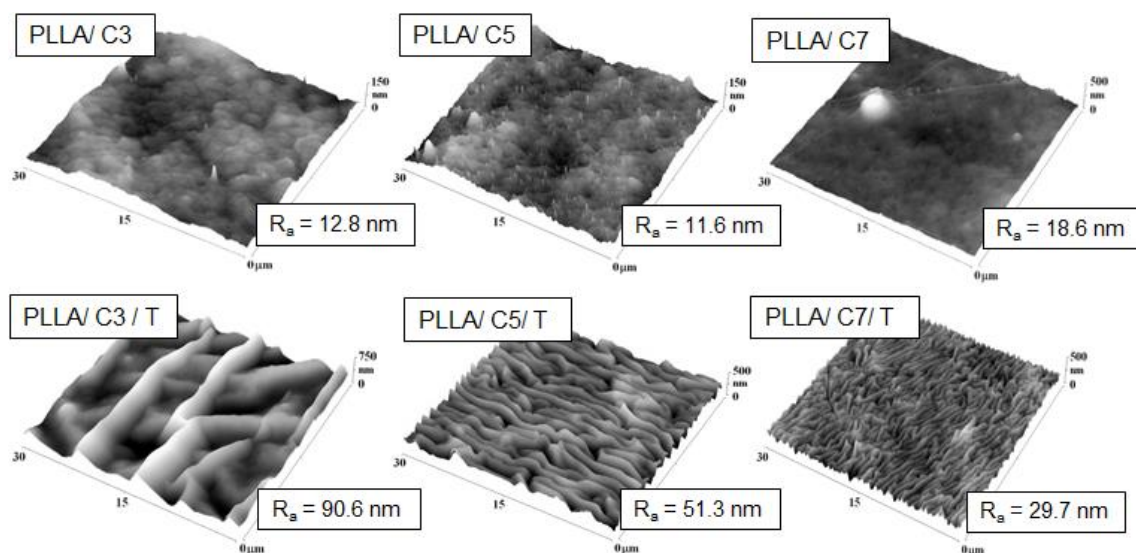
Obr. 1 Modely různých uhlíkových nanostruktur rozdělených podle dimensionality: (a) C₆₀ „Buckminsterfullerene“; (b) vnořené fulereny tzv. uhlíkové cibule; (c) tuba, trubice; (d) „nanorohy“; (e) „nanotoroid“; (f) grafénové povrchy; (g) grafénový krystal; (h) Haeckelite surface; (i) grafénové nanostuhy; (j) grafénové klastry; (k) šroubovicové tuby; (l) krátké uhlíkové řetězce; (m) 3D Schwarzite crystals; (n) uhlíková nanopěna; (o) 3D síť nanotub; (p) 2D síť nanostuh.

Uhlíkové vrstvy a nanovrstvy

S uhlíkem se lze setkat dennodenně a to nejen ve své přirozené formě (př. grafit nebo diamant), ale také ve formě nanočástic nebo vrstev či nanovrstev. Obecně lze říci, že za tenký film je považována vrstva o tloušťce pod jeden μm . Dalším možným způsobem definice vrstev je předpoklad, že u vrstev („tlustých vrstev“, ne nanovrstev) odpovídají povrchové vlastnosti dané vrstvy „bulkovým“ vlastnostem materiálu.

Velmi jednoduchým a efektivním způsobem přípravy uhlíkových vrstev je metoda „odpařování“ nebo také „vypařování“ uhlíku ze zdroje grafitu (např. uhlíkového vlákna). Tato metoda může být použita k přípravě velmi tenkých vrstev tak i vrstev vyšších tlouštěk (řádově stovky nm). Výhodou této metody je velmi krátká doba depozice, během které nedochází ke kontaminaci výsledných vrstev. Důležitými parametry ovlivňující kvalitu, tloušťku, homogenitu a stabilitu vrstev jsou rychlost depozice a vzdálenost substrátu od zdroje uhlíku. Možné aplikace vrstev připravených depozicí závisí na jejich parametrech a vlastnostech, zejména na jejich tloušťce a mechanických vlastnostech. Ty jsou zásadní a definují, zda budou vrstvy užitečné např. v elektronice nebo tkáňovém inženýrství.

Jednou z možností úpravy uhlíkových vrstev je jejich nanostrukturování. Toho lze dosáhnout několika různými metodami. Jednou z nejjednodušších metod tvorby pravidelné vlnkovité struktury je zahřátí uhlíkové vrstvy (nanesené na polymerním substrátu) na teplotu blízkou teplotě skleného přechodu substrátu. Vznik vlnek lze pozorovat u tenkých dvojvrstev s různými fyzikálními vlastnostmi. K tvorbě vlnek dochází v případě, že napětí v materiálu překročí kritickou mez, což lze vyvolat např. zahříváním, botnáním nebo mechanickým namáháním. Tento jev se nazývá vrásnivá nestabilita. K překročení kritického napětí pro vrásnění nastává typicky ve dvou případech: 1) při ochlazování dvouvrstvé struktury tvořené tenkou vrstvou na měkkém poddajném substrátu nebo 2) při zahřívání tenké dvojvrstvé struktury tvořené kovem (uhlíkem) deponovaným na sklovitém polymeru (obr. 2).



Obr. 2 AFM skeny systému PLLA/C: nahoře bez tepelného namáhání, dole po tepelném namáhání. Uhlík nanesen ze vzdálenosti 3, 5 nebo 7 cm. Hodnota R_a odpovídá průměrné hodnotě povrchové drsnosti.

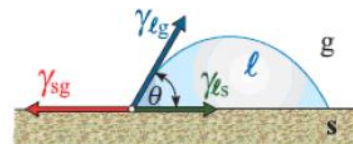
Kontaktní úhel

Stav látek může být popsán základním zařazením mezi pevné, kapalné, plynné skupenství a plazma. Povrch látek je interakční oblast pro „komunikaci“ látky s okolním prostředím. Povrch lze charakterizovat volnou povrchovou energií. Polarita povrchu látek je příčinou vzniku již zmiňované povrchové energie, kterou vyjadřujeme pomocí povrchového napětí. Čím vyšší je hodnota povrchového napětí, tím je pevný povrch polárnější. Problematika polárnosti látek se řeší například u lepení některých plastů. Špatně se lepí nepolární materiály jako jsou polymery (PE, PP, ABS silikon, PTFE). Aby je bylo možné lepit, je nutné před lepením jejich povrch upravit tak, aby se stal polárnější a aby se na něm vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny. Další vlastnost, již lze charakterizovat povrch pevných látek, je smáčivost. Je to schopnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Čím je hodnota kontaktního úhlu nižší, tím je smáčení povrchu tuhé látky danou kapalinou lepší.

Povrchovou energii a smáčivost povrchu lze stanovit pomocí měření kontaktních úhlů. Měření kontaktního úhlu je v průmyslu velmi využívaná technika pro svoji finanční nenáročnost a poměrně velkou rychlost. Tato metoda je citlivá na chemickou stavbu svrchní vrstvy molekul.

Kontaktní úhel (KU, θ) smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností třífázového rozhraní pevná látka / kapalina / plyn. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě dotyku kapky s rozhraním. Úhel smáčení (tvar kapky) závisí na mezipovrchových energiích 3 koexistujících fázových rozhraní (obr. 3) - mezi tuhou a kapalnou fází (γ_{sl}),

- mezi tuhou a plynou fází (γ_{sg}),
- mezi kapalnou a plynou fází (γ_{lg}).

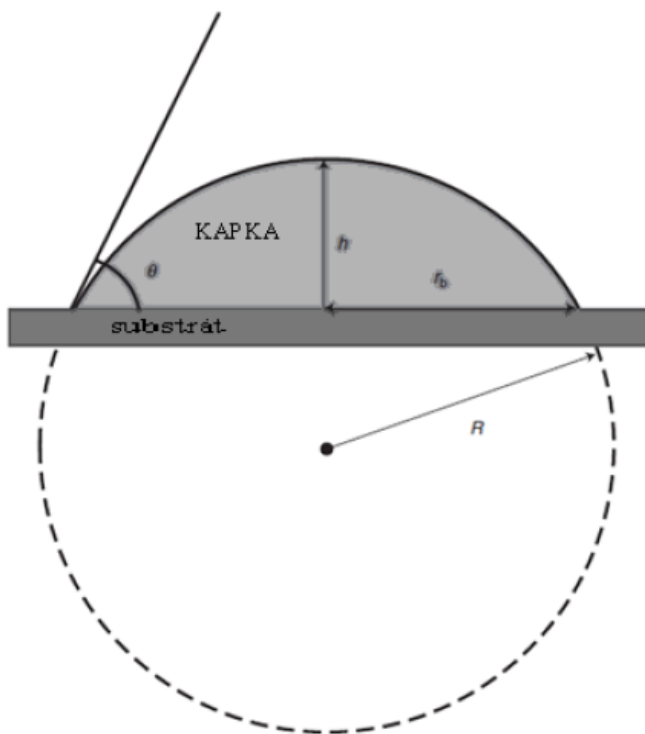


Obr. 3 Mezifázová rozhraní

Pokud na povrch pevné látky umístíme kapku kapaliny mohou nastat dva případy: - je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina ($\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$), kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy. Jestliže však platí $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kapka zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar charakterizovaný kontaktním úhlem.

Mezi nejčastější metodu stanovení kontaktních úhlů patří technika stanovení na přisedlé kapce (obr. 5). Hodnotu KU můžeme v případě, že jsme schopni změřit poloměr r_0 i výšku h kapky, určit z následujícího vztahu:

$$\frac{r_b^2 h}{V} \equiv \frac{3(1 + \cos \Theta)}{\pi(2 + \cos \Theta)}.$$



Obr. 5 Analýza profilu kapky

Využití stanovení kontaktního úhlu resp. smáčivosti

Měření kontaktních úhlů poskytuje lepší porozumění interakcím mezi pevnou látkou a kapalinou, či mezi nemísitelnými kapalinami. V automobilovém, stavebním průmyslu a dalších odvětvích nachází uplatnění při stanovení adheze mezi různými kompozitními strukturami (sklo-kov, kůže-tkanina, dřevo-papír). Určení kontaktního úhlu smáčení je velmi důležité pro barvy a nátěry. Impulzem pro nové metody připravování je docílení dlouhotrvající adheze mezi nátěrem a podkladem. Medicínský, farmaceutický a kosmetický průmysl ve svých laboratořích rovněž užívá měření kontaktního úhlu pro výzkum a kontrolu kvality. Biokompatibilita je důležitou otázkou v medicínské a stomatologické sféře. Povrchově upravené biomateriály jsou použity v disponibilních kontaktních čočkách, katetrech, stomatologických protézách a implantátech. V kosmetice se měření kontaktního úhlu využívá ve vztahu k účinnosti šamponů, čisticích prostředků, opalovacích a tělových krémů. Za účelem zlepšení absorpce a zajištění ochrany proti vlhkosti (u produktů jako jsou např. dětské pleny) bylo měření kontaktního úhlu také využito. Povrchové napětí pesticidů a hnojiv přímo ovlivňuje jejich rozšiřování, rozprostření na listy rostlin či v půdě,

Cíl práce:

Cílem práce je příprava a následná charakterizace uhlíkových vrstev a struktur připravených na polymerním substrátu.

Úkol:

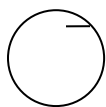
Metodou napařování připravte na polymerních substrátech z PLLA uhlíkové vrstvy (depoziční vzdálenost 3, 5 a 7 cm). Tyto vrstvy charakterizujte stanovením kontaktních úhlů. Zjistěte, zda parametry povrchu (tloušťka vrstvy, výška struktur, drsnost povrchu, velikost a vzdálenost lamel) ovlivňují hodnotu kontaktního úhlu. Stanovte, zda se hodnota kontaktního úhlu mění s časem – zda vzorky „stárnou“. Výsledky porovnejte s údaji v literatuře.

Postup:

- 1) Připravte si vzorky PLLA (16 ks).
- 2) Na vzorky deponujte uhlíkovou vrstvu. K depozici uhlíku použijte uhlíkové vlákno. Depoziční vzdálenost uhlíku nastavte na 3, 5 nebo 7 cm. Z každé depoziční vzdálenosti deponujte uhlík na 4 vzorky.
- 3) 2 vzorky z každého typu tepelně namáhejte po dobu 1 h při 60°C.
- 4) Za použití destilované vody stanovte hodnoty kontaktních úhlů pro původní (tepelně nenamáhané) i tepelně namáhané vzorky „bez“ i „s“ uhlíkovou vrstvou.
- 5) Stanovte kontaktní úhel vzorků „ihned“ po depozici uhlíkové vrstvy a po „stárnutí“ (1 týden od depozice vrstvy/tepelného namáhání).

Příprava vzorků:

Z PLLA folie vysekejte výsečnickem vzorky o průměru 30 mm. Nástřihem (viz obr.) v horní části si vzorky označte.



Depozice uhlíkové vrstvy:

- 1) Pust'te inertní plyn - argon
- 2) Nastavte stoleček do vhodné polohy podle hodnoty depoziční vzdálenosti.
- 3) Na stoleček umístěte kruhovou podložku (výška 2 cm).
- 4) Vzorek umístěte do středu podložky.
- 5) Do napařovací hlavy umístěte uhlíkové vlákno.
- 6) Přepínač č. 3 přepněte do režimu evap.
- 7) Zapněte přístroj (tlačítko 16). Pracovní komoru nechte vyčerpat na tlak 2 Pa.
- 8) Poté odplyněte vlákno - tlačítkem "up" nastavte proud na hodnotu ca 1,5 A. Po dosažení hodnoty 1,5 A vyčkejte přibližně 3 s a poté stiskněte tlačítko „down“ a hodnotu proudu snižte na 0 A.
- 9) Deponujte uhlíkovou vrstvu - stiskněte a držte "flash". Po přepálení vlákna se depozice ukončí.
- 10) Vypněte přístroj a počkejte na zavzdušnění komory.
- 11) Vzorek uložte do plastové petriho misky.

Po ukončení modifikace – depozice uhlíkových vrstev zavřete tlakovou lahev argonu, uklid'te pomůcky pro napařování i prostor, kde jste pracovali.

Tepelné namáhání vzorků (T):

- 1) Pro tepelné namáhání umístěte vzorky do skleněných petriho misek.
- 2) Na dobu 1 h vložte vzorky (v zakryté petriho misce) do předem vyhřáté sušárny.
- 3) Tepelně namáhaný vzorek nechte vychladnout na vzduchu a poté stanovte kontaktní úhel.

Měření kontaktního úhlu:

Měření provádějte na goniometru See Systém firmy Advex Instruments. Spust'te program See Systeme. V záložce "camera" vyplňte název vzorku. Na vzorek naneste automatickou pipetou (Brand typu Tranferpette® electronic) kapku kapaliny o objemu 8 μ l. Pomocí šroubů zaostřete na kapku a poté ji zmáčknutím "capture" vyfoťte. Měření následně 9x opakujte. Měření nikdy neprovádějte na místě, kde již byla kapka kápnuta. Po získání 10 obrázků kapek vyhodnoťte kontaktní úhly. V pravém sloupci je uveden seznam všech vyfocených kapek, kliknutím na příslušný název obrázek zobrazíte. Vyhodnocení probíhá trojbodovou metodou, ke

kteřé je nutno označit 3 body na kapce – body dotyku kapky a substrátu a poté nejvyšší místo na kapce. Po označení těchto 3 míst program automaticky vypočítá hodnotu kontaktního úhlu.

Všechna data je nutné ukládat – po vyhodnocení první kapky je nutno zmáčknout "new liquid" (dojde k vytvoření tabulky). Uložení vyhodnoceného obrázku a hodnoty kontaktního úhlu se provádí stiskem "add" a "save". Po vyhodnocení v záložce "calculation", v horní části tabulky vyberte z nabídky měřicí kapalinu, kterou jste použili.

POZOR – při změně kapaliny popř. vzorku (jiná modifikace, jiný polymer) je nutné vytvořit novou tabulku (stisk „new liquid“).

Pokud během tepelného namáhání dojde ke stočení či překroucení vzorků, nalepte ho před měřením kontaktního úhlu oboustrannou páskou na podložní sklo.

Tloušťka vrstvy deponovaná ze vzdálenosti 3 cm je přibližně 18 nm, ze vzdálenosti 5 cm 8 nm a ze vzdálenosti 7 cm 4 nm.

Po ukončení měření použité pomůcky i pracovní prostor ukliděte.

Laboratorní protokol:

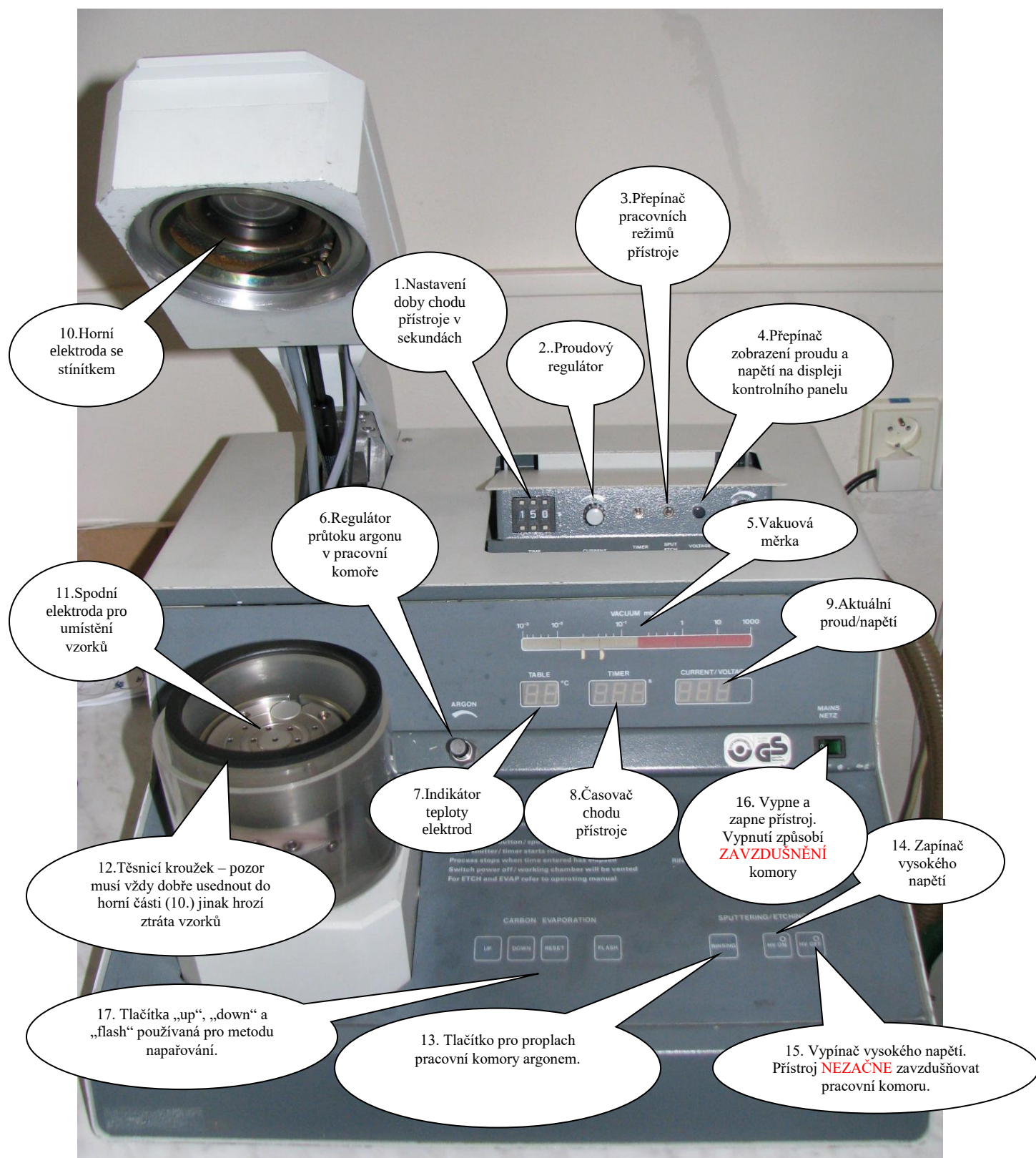
Získané výsledky zpracujte (uveďte naměřené hodnoty, průměrné hodnoty, odchylky) a komentujte v laboratorním protokolu. Stanovte a okomentujte vliv tloušťky deponované vrstvy a tepelného namáhání na hodnotu kontaktního úhlu. Pokuste se vysvětlit proč dochází ke vzniku lamelární struktury (co je příčinou jejího vzniku).

Protokol bude obsahovat: jméno studenta (studentů), datum, název práce, úvod (co a proč se měří), experimentální část (stručně), výsledky, diskuzi a závěr. Text uvedený v protokolu nesmí být pouhým přepisem návodu k laboratorní práci. Pokud je použita odborná literatura, musí být v textu správně citována. Protokol může odevzdat každý student zvlášť sám za sebe nebo může být odevzdán za celou skupinu.

V rámci celkového hodnocení laboratorní práce bude hodnocen nejen protokol, ale bude přihlédnuto také k samostatné přípravě na laboratorní práci, k zapojení jednotlivých členů týmu do řešení a provádění laboratorní práce.

Protokol doneste osobně vedoucímu práce nebo zašlete na email nikola.kasalkova@vscht.cz.

Stolní naprašovačka Sputter Coater SCD 050



Obr. 1 - zdroj: Návod pro laboratoře – prof. Ing. Jakub Siegel, Ph.D.