



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Wydział Inżynierii Materiałowej  
i Fizyki Technicznej

Instytut Fizyki



# Wpływ adhezji, szybkości przesuwu oraz siły nacisku na tarcie suche nanopowłok niskotarciowych

---

Rozprawa doktorska

Marek WEISS

opracowana pod kierunkiem

dr. hab. Arkadiusza PTAKA, prof. PP

w

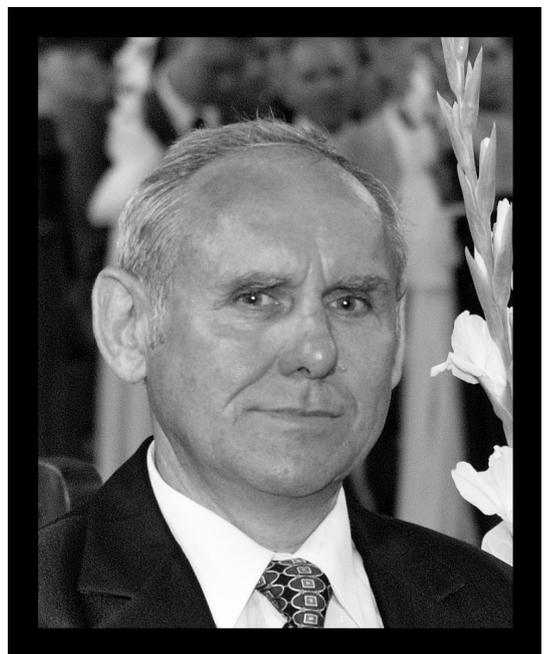
Zakładzie Fizyki Obliczeniowej i Nanomechaniki

przedstawiona

Radzie Dyscypliny „Inżynieria Materiałowa”  
Politechniki Poznańskiej

Poznań 2021





Niniejszą pracę poświęcam pamięci mojego taty, Ludwika Weissa

*Miłość niesie ze sobą wielkie szczęście,  
o wiele większe od bólu, który przynosi tęsknota.*

- Albert Einstein



Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi za wszelkie wsparcie, motywację oraz za cierpliwość i wiarę we mnie. Ponadto dziękuję Łukaszowi Majchrzyckiemu oraz Markowi Nowickiemu za wszelką okazaną pomoc i cenne rady.

Dziękuję rodzinie oraz przyjaciołom za nieustanną wiarę we mnie i ogromne wsparcie, przez te wszystkie lata, od 2012 roku poczynszy. Bez Was ta praca mogłaby nie tyle nie dojść do skutku, co nie miałaby sensu.

Dziękuję też wszystkim osobom, które swoim wkładem eksperymentalnym przyczyniły się do dogłębnego scharakteryzowania części z badanych materiałów.

Badania opisane w niniejszej rozprawie zostały zrealizowane dzięki środkom pieniężnym, pozyskanym z następujących źródeł:

- projektu Opus (Narodowe Centrum Nauki) nr 2020/37/B/ST8/02023: *Tarcie suche w nanoskali – zależność od prędkości poślizgu oraz siły nacisku*;
- subwencji badawczych Instytutu Fizyki Wydziału Fizyki Technicznej (do 31.12.2019), a obecnie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej;
- projektu UE POKL.04.01.01-00-049/13: *Rozwój kształcenia w zakresie nanotechnologii na Politechnice Poznańskiej w oparciu o współpracę z CNBM UAM i Università degli Studi di Trieste*.

*Najlepszy mikroskop nie przyczyni się do rozwoju nauki, gdy go się trzyma w szafie.*

- Ludwik Hirszfel'd

Napisanie niniejszej rozprawy wymagało m.in. zarejestrowania sygnałów tarcia, składających się na prawie 70 000 map. W tym celu sondy mikroskopu sił atomowych pokonały łącznie drogę około 70 metrów. Prócz tego zarejestrowano ponad 700 000 krzywych siły oraz skalibrowano i wykorzystano przynajmniej 100 mikrobelek zakończonych sondami.

## Streszczenie

W niniejszej pracy, mającej charakter eksperymentalny i interdyscyplinarny, przybliżono problemy związane z zagadnieniami nanoadhezji oraz nanotarcia w warunkach niskiej wilgotności względnej ( $< 4\%$ ). W pracy przeanalizowano wpływ szeregu parametrów na adhezję oraz tarcie nanopowłok niskotarciowych: szybkości separacji i przesuwu, siły nacisku, powierzchni kontaktu rzeczywistego, temperatury redukcji (w przypadku zredukowanego tlenku grafenu), a także tych, związanych z budową cząsteczek wykorzystanych do wytworzenia części nanopowłok. Szczególną uwagę przywiązano do analizy wpływu adhezji suchej na tarcie w nanoskali. Adhezję oraz tarcie scharakteryzowano dla wybranych materiałów, mających szansę w przyszłości znaleźć zastosowanie w roli powłok niskotarciowych, ograniczających tarcie i zużycie części ruchomych w technice. Poruszana w pracy tematyka związana z adhezją i tarcie integruje ze sobą wiele obszarów nauki, takich jak: fizyka, inżynieria materiałowa, chemia czy nanotechnologia.

W pracy, jako główne narzędzie pomiarowe, wykorzystano mikroskop sił atomowych (AFM), pracujący w trybach spektroskopii siły oraz mikroskopii sił poprzecznych. Pomiary AFM wykonano w atmosferze argonu, w komorze środowiskowej. Materiały, tworzące układy typu: nanopowłoka-tlenek krzemu (ostrze AFM niemodyfikowane) oraz nanopowłoka-nanopowłoka (ostrze AFM modyfikowane), wybrano ze względu na niski stan wiedzy o nich z zakresu nanotribologii. Łącznie, w pracy przebadano 42 unikalne układy podłoże-ostrze AFM. W rozprawie scharakteryzowano materiały, będące reprezentantami trzech rodzajów nanopowłok: nieuporządkowanych nanowarstw (cząsteczki fluorosilanów osadzone na powierzchni Si(100)), samoorganizujących się monowarstw (cząsteczki tioli osadzone na powierzchni Au(111)) oraz jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, osadzonych na powierzchni Si(111). Cząsteczki zastosowane w roli budulca nanopowłok różnią się: długością łącznika alkilowego, jego rodzajem (alkilowy bądź pierścieniowy) oraz rodzajem grupy funkcyjnej – o charakterze hydrofobowym lub hydrofilowym. Do wytworzenia nanopowłok wykorzystano trzy cząsteczki fluorosilanów różniących się długością łącznika alkilowego (3, 6 i 10 atomów węgla). W przypadku tioli, wykorzystano pięć różnych cząsteczek o długości łącznika alkilowego od 9 do 18 atomów węgla, jak i dwie cząsteczki o łańcuchu zbudowanym z dwóch pierścieni fenylowych. Ostrza AFM zmodyfikowano za pomocą cząsteczek fluorosilanów o długości łącznika 6 atomów węgla, a także za pomocą cząsteczek tioli o następujących długościach łącznika węglowego: 9, 10 oraz 18 atomów węgla.

W związku z możliwością zabrudzenia ostrza AFM, w wielu eksperymentach każdorazowo wykorzystywano nowe ostrza. W celu możliwie wiernego pomiaru wartości sił nacisku, adhezji oraz tarcia, precyzyjnie kalibrowano mikrobilki AFM – wyznaczone niepewności względne otrzymywanych współczynników kalibracyjnych nie przekraczały 3%. W celu kalibracji ugięcia normalnego jak i skręcenia sond pomiarowych posługiwano się komercyjnymi mikrobilkami referencyjnymi. Z kolei w celu możliwie precyzyjnego określenia promieni krzywizny ostrzy AFM, kontroli ich zużycia oraz stopnia zabrudzenia na skutek przeprowadzonych eksperymentów, obrazowano je za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej.



Wytworzone nanopowłoki scharakteryzowano, biorąc pod uwagę czynniki takie jak: topografia i jakość powierzchni, skład chemiczny oraz grubość. Charakteryzacji dokonano za pomocą szeregu technik uzupełniających: skaningowej mikroskopii tunelowej, mikroskopii optycznej, nanoindentacji, mikroanalizy rentgenowskiej, pomiaru kąta zwilżania i/lub energii powierzchniowej, elipsometrii, spektrometrii mas jonów wtórnych oraz pomiarów ramanowskiego rozpraszania światła.

W rozprawie położono nacisk na interpretację wyników oraz analizę porównawczą danych adhezji i tarcia, a także ilościową, dotyczącą zrywania wiązań adhezyjnych w obrębie nanokontaktu. W celu przedstawienia opisu ilościowego, posłużono się wybranymi modelami termicznie aktywowanej ucieczki ze studni potencjału: Bella-Evansa, Dudko-Hummera-Szabo, Friddle'a-Noya-De Yoreo oraz Prandtla-Tomlinsona. Ostatni z wymienionych modeli służy do analizy zależności siły tarcia od szybkości przesuwu. Pozostałe modele opisują zjawisko adhezji. Dzięki zastosowanym modelom określono wielkości opisujące wiązania adhezyjne: położenie i – w przypadku niektórych modeli – wysokość barier aktywacji, czasy życia wiązań adhezyjnych oraz inne parametry. Wyznaczone wielkości pozwoliły na ilościowe porównanie poszczególnych nanokontaktów. Model Friddle'a-Noya-De Yoreo umożliwił ponadto uwzględnienie procesu odtwarzania wiązań, prawdopodobnego w przypadku niewielkich szybkości obciążania. W rozprawie podjęto również próbę opisu zależności siły tarcia od szybkości przesuwu za pomocą modelu Dudko-Hummera-Szabo, dedykowanego adhezji, zakładając termicznie aktywowane kolektywne ścinanie oraz tworzenie nowych wiązań adhezyjnych wzdłuż kierunku poślizgu. Ponadto, pokazano **wyjątkowe znaczenie relacji szybkości przesuwu i siły nacisku w procesach tarcia suchego**, dokonując analizy złożonych zależności dynamicznych tarcia.

Dodatkowo, wyznaczono kinetyczne współczynniki tarcia dla wszystkich badanych układów. W przypadku nanopowłok fluorosilanów oraz tioli, oszacowano liczbę molekuł w nanokontakcie wykorzystując model Johnsona-Kendalla-Roberts'a. Wobec nanopowłok fluorosilanów, ze względu na znaczne grubości otrzymanych nanowarstw, do opisu nanokontaktu dodatkowo wykorzystano model Maugis-Dugdale'a, uproszczony przez Carpicka i jego współpracowników. Pokazano także szereg nadzwyczaj interesujących zjawisk, jak na przykład anomalny (ujemny) kinetyczny współczynnik tarcia, występowanie charakterystycznego minimum siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu i obciążenia, czy znaczenia procesu redukcji grup tlenowych w procesach tarcia. Podjęto także próbę wskazania konkretnych układów materiałów spośród zbadanych nanopowłok, stanowiących przyszłościową alternatywę dla tych obecnie stosowanych w mikro- i nanourządzeniach elektromechanicznych.

## Abstract

Marek Weiss

PhD dissertation

# The influence of adhesion, sliding velocity and loading force on dry friction in low-friction nanocoatings

This experimental and multidisciplinary thesis highlights problems related to nanoadhesion and nanofriction in low relative humidity conditions (< 4%). The influence of a number of parameters on adhesion and friction phenomena for selected low-friction nanocoatings such as: separation and sliding rate, loading force, true contact area, reduction temperature (reduced graphene oxide only), as well as these, related with the structure of molecules used as building blocks for a part of nanocoatings were analyzed. Particular attention has been paid in order to determine the influence of dry adhesion on nanoscale friction. The adhesion and friction were characterized for selected materials that may be used as low-friction coatings reducing friction and wear in movable parts in technology. The topic of this thesis, related to adhesion and friction, integrates many fields of science: physics, materials engineering, chemistry and nanotechnology.

The atomic force microscope (AFM) operated in the force spectroscopy and the lateral force microscopy modes was used in this work as a major measurement tool. The AFM measurements were done in environment chamber filled with argon. Samples in the configuration: nanocoating-silicon oxide (non-modified AFM tip) and nanocoating-nanocoating (modified AFM tip) were chosen due to a lack of basic knowledge about these systems in the field of nanotribology. 42 unique sample-AFM tip systems were characterized as representatives of three nanocoating types: unordered nanolayers (fluoroalkylsilane molecules deposited on Si(100) surface), self-assembled monolayers (thiol molecules deposited on Au(111) surface), and single-layer graphene oxide flakes deposited on Si(111) surface. The molecules used as building blocks for nanocoatings differ in a number of structural properties: the alkyl chain length, its type (alkyl or cyclic) and hydrophobic or hydrophilic functional group. Three fluoroalkylsilane molecules with different alkyl chain lengths (3, 6 and 10 carbon atoms) were used to prepare nanocoatings. For thiols, five different molecules with alkyl chain built of 9 to 18 carbon atoms, as well as two molecules with two phenyl rings in chain structure were used. The AFM tips were modified with fluoroalkylsilane molecule (6 carbon atoms in the chain structure), as well as with selected thiols (9, 10 and 18 carbon atoms in the chain structure).

In the majority of performed experiments each sample was scanned with a new AFM tip due to the possible contamination events. All the AFM cantilevers were carefully calibrated in order to allow precise determination of the loading, adhesion and friction force values. The total relative uncertainties of the calibration coefficients did not exceed 3%. The commercial reference cantilevers were used for the calibration purposes of the normal and lateral deflection of the cantilevers destined to nanotribological experiments. The scanning electron microscopy

was used to visualize the AFM tips to determine the tip radius and to control their wear and contamination.

The nanocoatings were characterized in terms of surface topography and its quality, chemical composition and thickness. Many additional techniques have been used for the characterization: scanning electron microscopy, optical microscopy, nanoindentation, Roentgen microanalysis, wetting angle and/or surface energy measurements, ellipsometry, secondary ion mass spectrometry, and Raman scattering.

Particular emphasis in the presented thesis was placed on data interpretation, the comparative analysis of the adhesion and friction data, as well as the quantitative analysis of the rupture of adhesion bonds within the nanocontact. The quantitative analysis was performed using a number of mathematical models describing the thermally activated escape from the potential well: Bell-Evans, Dudko-Hummer-Szabo, Friddle-Noy-De Yoreo and Prandtl-Tomlinson. The latter is subjected to the analysis of the friction force on sliding velocity dependence. The rest of the aforementioned models describe adhesion phenomena. On the basis of described mathematical models it was possible to determine a number of physical quantities which characterize adhesion bonds: the position and – in the case of some models – height of the activation barriers, their effective life times and others. The physical quantities found in this way enabled the quantitative comparison of the nanocontacts. In addition, the Friddle-Noy-De Yoreo model allowed taking into account the rebinding process, which is probable in case of relatively low loading rates. An attempt was made in order to use the Dudko-Hummer-Szabo model, which is dedicated to adhesion phenomena, to describe the dependence of friction force on sliding velocity. This was possible due to the assumption that the thermally activated collective shear and the creation of new adhesion bonds take place parallel to the sliding direction. Moreover, analyzing the dynamic friction dependencies **the significance of the ratio of the sliding velocity to the loading force in dry friction processes was shown.**

The kinetic coefficients of friction were determined for all tested systems. For the nanocoatings based on fluoroalkylsilanes and thiols also a number of molecules in the nanocontact was estimated. This was done using the Johnson-Kendall-Roberts model. In addition, due to the relatively large thicknesses of prepared nanolayers, the fluoroalkylsilane samples were subjected to an additional nanocontact analysis with the Maugis-Dugdale model, simplified by Carpick and others. In this work a number of extremely interesting phenomena, for instance: negative kinetic coefficient of friction, characteristic minimum of the friction force in function of the sliding velocity and loading force or the importance of the reduction process of oxygen groups in graphene oxide was also shown. An attempt was made to identify systems based on the tested nanocoatings which could be used in the future in micro- or nanoelectromechanical devices.

## Lista symboli

$a$	stała sieci krystalicznej, [m]
$a_m$	promień kontaktu ostrza AFM i próbki na podstawie modelu teoretycznego, [m]
$a_{DMT}$	promień kontaktu w modelu Derjaguina-Müllera-Toporova, [m]
$a_{DMT_0}$	promień kontaktu przy $F_n = 0$ w modelu Derjaguina-Müllera-Toporova, [m]
$a_H$	promień kontaktu w modelu Hertza, [m]
$a_{JKR}$	promień kontaktu w modelu Johnsona-Kendalla-Robertsza, [m]
$a_{JKR_0}$	promień kontaktu przy $F_n = 0$ w modelu Johnsona-Kendalla-Robertsza, [m]
$A, B$	odpowiednio sygnał poprzeczny pierwotny i powrotny, [V]
$A_c, A_{tz}$	odpowiednio całkowita i rzeczywista powierzchnia kontaktu, [m <sup>2</sup> ]
$A_D / A_{GApp}$	stosunek intensywności integralnych pików D i G w widmie Ramana, [-]
$A_H$	stała Hamakera, [J]
$A_m, A_{mol}$	powierzchnia kontaktu przypadająca na jedną cząsteczkę, [m <sup>2</sup> ]
$b$	liczba nierówności w kontakcie, [-]
$c$	parametr stały, opisujący kształt potencjału energetycznego, [-]
$C, C_1, C_2$	parametr stały, [-]
$C_a$	stała, związana z oddziaływaniami adhezyjnymi w kontakcie, [N]
$C_H$	stała potencjału oddziaływania atom-atom, [J]
$C_{vdWD}$	stała potencjału oddziaływania Debye'a (oddz. indukcyjne), [J·m <sup>6</sup> ]
$C_{vdWK}$	stała potencjału oddziaływania Keesoma (oddz. orientacyjne), [J·m <sup>6</sup> ]
$C_{vdWL}$	stała potencjału oddziaływania Londona (oddz. dyspersyjne) [J·m <sup>6</sup> ]
$d$	odległość ostrze AFM-próbka, [m]
$d_e$	moment dipolowy, [C·m]
$d_{min}$	minimalna fizyczna odległość między atomami obydwu powierzchni, [m]
$d_s$	długość linii skanowania, [m]
$D_Z$	przesunięcie skanera piezoelektrycznego, [m]
$D'_{inf}$	położenie pasma 2D' w widmie Ramana, [1/cm]
$e$	ładunek elementarny, $1,6021766208(98) \cdot 10^{-19}$ C
$E$	moduł Younga, [Pa]
$E_p, \Delta E_p$	potencjał energetyczny lub jego różnica, [J]
$E_{war}$	moduł Younga nanowarstwy, [Pa]
$f_0$	częstotliwość rezonansowa mikrobilki, [Hz]
$f'_0$	częstotliwość rezonansowa mikrobilki o zmienionej masie, [Hz]
$f_1$	częstotliwość skanowania, [linii/s]
$F$	siła (zewnątrzna lub normalna) [F]

$F_{adh}$	siła adhezji, [N]
$F_{chem}$	siły wiązań chemicznych, [N]
$F_{el}$	siły natury elektrostatycznej, [N]
$F_{eq}$	siła równowagowa, [N]
$F_{kap}$	siły natury kapilarnej, [N]
$F_{min}$	minimalna wartość siły tarcia, [N]
$F_n$	siła nacisku (normalna), [N]
$F_{poj}$	siła adhezji przypadająca na jedno wiązanie, [N]
$F_t$	całkowita siła tarcia, [N]
$F_{t0}$	siła tarcia, zmierzona w punkcie przecięcia z osią $y$ dla przybliżenia COS, [N]
$F_{ta}$	siła tarcia adhezyjnego, [N]
$F_{tb}$	siła tarcia związana z tworzeniem bruzd w materiale, [N]
$F_{tm}$	maksymalna siła tarcia w temperaturze 0 K, [N]
$F_{ts}$	siła tarcia dla zakresu względnie dużych szybkości przesuwu, [N]
$F_{tw}$	siła tarcia dla zakresu względnie małych szybkości przesuwu, [N]
$F_{vdW}$	siły typu van der Waalsa, [N]
$F_{vdWD}$	siły indukcyjne Debye'a, [N]
$F_{vdWK}$	siły orientacyjne Keesoma, [N]
$F_{vdWL}$	siły dyspersyjne Londona, [N]
$F_{\beta}$	siła fluktuacji termicznych, [N]
$G_{App}$	położenie pasma G w widmie Ramana, [1/cm]
$h$	stała Plancka, $6,626070040(81) \cdot 10^{-34}$ J·s
$h_f$	grubość powłoki smarnej, [m]
$H$	twardość materiału, [Pa]
$k$	stała sprężystości mikrobekki, [N/m]
$k_B$	stała Boltzmanna, $1,38064852(79) \cdot 10^{-23}$ J/K
$k_C$	stała elektrostatyczna w wyrażeniu na siłę Coulomba, $[N \cdot m^2/C^2]$
$k_{ef}$	efektywna stała sprężystości mikrobekki i nanopowłoki, [N/m]
$k_{nom}$	stała sprężystości mikrobekki podana przez producenta (nominalna), [N/m]
$k_{off}(F)$	szybkość dysocjacji pod wpływem działania siły zewnętrznej $F$ , [1/s]
$k_{off}^0$	szybkość dysocjacji bez udziału siły zewnętrznej $F$ , [1/s]
$k_r$	stała sprężystości mikrobekki referencyjnej, [N/m]
$k_{ref}$	stała sprężystości mikrobekki wyznaczana metodą referencyjną, [N/m]
$k_s$	stała sprężystości sprężyny, [N/m]
$k_{ter}$	stała sprężystości mikrobekki wyznaczana metodą szumu termicznego, [N/m]
$K$	zredukowany moduł Younga dla układu dwóch materiałów, [Pa]

$l$	długość mikrobjelki referencyjnej, [m]
$l_m$	długość mikrobjelki, [m]
$l_n$	odległość pomiędzy nierównościami, [m]
$l_{opt}$	długość mikrobjelki referencyjnej widoczna za pomocą m. optycznego, [m]
$l_x$	odległość od miejsca kontaktu do końca mikrobjelki referencyjnej, [m]
$L$	długość kontaktu tribologicznego (średnica kontaktu ostrze-próbka), [m]
$L_{mol}$	wyznaczona długość cząsteczki, [m]
$m / z$	stosunek masy jonu do masy atomowej, [-]
$m_p$	masa punktowa, [kg]
$m^*$	masa mikrobjelki, [kg]
$M$	masa dodatkowa względem mikrobjelki nieobciążonej, [kg]
$n$	liczba pomiarów, [-]
$N$	liczba wiązań w nanokontakcie, [-]
$N_{mol}$	liczba cząsteczek w nanokontakcie, [-]
$P$	parametr stosunku szybkości do obciążenia, [m·s/kg]
$p$	ciśnienie kontaktowe, [Pa]
$p_K$	ciśnienie pary nasyconej dla cieczy, [Pa]
$p_{K0}$	ciśnienie pary nasyconej dla płaskiej powierzchni cieczy, [Pa]
$q$	ładunek elektryczny o dowolnym znaku, [C]
$Q$	dobroć mikrobjelki, [-]
$r$	odległość między atomami, [m]
$R^2_{Adj.}$	współczynnik determinacji, [-]
$r_a$	chropowatość średnia arytmetyczna, [m]
$r_{ef}$	odległość efektywna między powierzchniami, [m]
$r_1$	poprzeczna szybkość obciążania wiązania adhezyjnego, [N/s]
$r_n$	szybkość obciążania wiązania adhezyjnego, [N/s]
$r_{rms}$	chropowatość średnia kwadratowa, [m]
$r_s$	promień krzywizny nierówności w kształcie półsfery, [m]
$r_0$	odległość między atomami dla minimum potencjału Lennarda-Jonesa, [m]
$r_{12}$	odległość między ładunkami elektrycznymi 1 i 2, [m]
$R$	promień krzywizny ostrza AFM, [m]
$R_G$	stała gazowa, 8,3144598(48) J/(mol·K)
$R_m$	promień krzywizny menisku, [m]
$R_s$	promień krzywizny sfery, [m]
$R_{SEM}$	promień krzywizny ostrza AFM zmierzony za pomocą techniki SEM, [m]
$S_1$	czułość skręcenia mikrobjelki, [V/m]
$S_{it}$	czułość skręcenia mikrobjelki w domenie czasu, [V/s]
$S_n$	czułość układu detekcji AFM, [m/V]

$t, t_k$	odpowiednio czas i czas krytyczny, [s]
$t_m$	grubość mikrobilki, [m]
$t_w$	czas życia wiązania adhezyjnego, [s]
$t_{wc}$	czas potrzebny na utworzenie się monowarstwy cieczy, [s]
$T$	temperatura bezwzględna, [K]
$T_{SB_{SEM}}$	położenie ostrza od końca mikrobilki zmierzone za pomocą techniki SEM, [m]
$U, U'$	potencjały oddziaływania (ogółem), [J]
$U_{LJ}$	potencjał Lennarda-Jonesa, [J]
$U_{LJo}$	składowa odpychająca w potencjale Lennarda-Jonesa, [J]
$U_{LJp}$	składowa przyciągająca w potencjale Lennarda-Jonesa, [J]
$U_p$	napięcie elektryczne, [V]
$U_{PT}$	wysokość bariery potencjału w modelu Prandtla-Tomlinsona, [ $k_B T$ ]
$U_{vdW}$	potencjał oddziaływania typu van der Waalsa, [J]
$U_{vdWD}$	potencjał oddziaływania Debye'a (oddz. indukcyjne), [J]
$U_{vdWK}$	potencjał oddziaływania Keesoma (oddz. orientacyjne), [J]
$U_{vdWL}$	potencjał oddziaływania Londona (oddz. dyspersyjne), [J]
$v, v_s$	szybkość separacji powierzchni, [m/s]
$v_l$	względna szybkość przesuwu powierzchni, [m/s]
$v_{lg}$	graniczna szybkość przesuwu powierzchni (zanik drgań ciemnych), [m/s]
$v_{lk}$	względna szybkość przesuwu podczas procesu kalibracji, [m/s]
$V_c$	objętość molowa cieczy, [ $m^3/mol$ ]
$V_{mol}$	wyznaczona objętość cząsteczki, [ $m^3$ ]
$w_m$	szerokość mikrobilki, [m]
$W_{adh}$	praca wykonana przez siły adhezji, [J]
$W_s$	wytrzymałość na ścinanie wiązań adhezyjnych, [Pa]
$W_t$	współczynnik skręcenia mikrobilki, [N/V]
$W_w$	wilgotność względna, [%]
$x$	odległość między cząsteczkami/atomami w wyróżnionym kierunku, [m]
$x_i$	punkt przegięcia funkcji, [m]
$x_m$	położenie masy punktowej, [m]
$x_\beta$	odległość między stanami związania i dysocjacji, [m]
$X, Y, Z$	kierunki przestrzenne w układzie kartezjańskim
$z_0$	odległość rozdzielająca obydwie powierzchnie w stanie równowagi, [m]
$\alpha$	produkt dopasowania za pomocą przybliżenia COS, zbliżony sensem do $\lambda$ , [-]
$\alpha_e$	polaryzowalność elektryczna cząsteczki, [ $(C \cdot m^2)/V$ ]
$\beta$	stała, związana z kształtem potencjału periodycznego, [-]
$\gamma$	stała Eulera-Mascheroniego, 0,577...

$\gamma_c$	napięcie powierzchniowe cieczy, [J/m <sup>2</sup> ]
$\Gamma_i$	urojony parametr funkcji hydrodynamicznej, [-]
$\delta_{DMT}$	głębokość deformacji w modelu Derjaguina-Müllera-Toporova, [m]
$\delta_H$	głębokość deformacji w modelu Hertza, [m]
$\delta_{JKR}$	głębokość deformacji w modelu Johnsona-Kendalla-Roberts'a, [m]
$\Delta d_n$	ugięcie normalne mikrobjelki, [m]
$\Delta d_p$	skręcenie mikrobjelki, [m]
$\Delta d_r$	ugięcie normalne układu mikrobielek badanej i referencyjnej, [m]
$\Delta d_s$	ugięcie mikrobjelki badanej na podłożu twardym, [m]
$\Delta G_\beta$	wysokość bariery potencjału bez udziału siły zewnętrznej, [ $k_B T$ ]
$\Delta G_{bu}$	różnica energii między stanem związanym a niezwiązanym, [ $k_B T$ ]
$\Delta p_m$	różnica ciśnień wewnątrz menisku i poza nim, [Pa]
$\varepsilon$	głębokość studni potencjału Lennarda-Jonesa, [J]
$\varepsilon_0$	przenikalność elektryczna próżni, [F/m]
$\varepsilon_r$	względna przenikalność elektryczna ośrodka, [-]
$\eta$	lepkość, [Pa·s]
$\eta_{ul}$	współczynnik tłumienia układu, [-]
$\theta$	kąt zawarty pomiędzy powierzchnią a cieczą, [°]
$\lambda$	parametr Maugis, [-]
$\mu$	współczynnik tarcia, [-]
$\mu_T$	parametr Tabora, [-]
$\nu$	współczynnik Poissona, [-]
$\nu_e$	częstotliwość jonizacji, [Hz]
$\pi$	liczba Pi, 3,141592...
$\rho$	gęstość ośrodka, [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_H$	ilość atomów w jednostce objętości, [-]
$\sigma$	odległość, dla której potencjał Lennarda-Jonesa jest równy 0, [m]
$\sigma_0$	głębokość studni potencjału w modelu oddziaływań Dugdale'a, [J]
$\tau$	moduł wytrzymałości na ścinanie kontaktu, [Pa]
$\langle Z_T^2 \rangle$	średnia kwadratowa amplituda pierwszego modu drgań mikrobjelki, [m <sup>2</sup> /Hz]



## Lista skrótowców

AB	składowa kwasowo-zasadowa SEP
AFM	mikroskopia sił atomowych (ang. <i>atomic force microscopy</i> )
A10-CH <sub>3</sub>	cząsteczka/monowarstwa 1-dekanetiolu
A12-CH <sub>3</sub>	cząsteczka/monowarstwa 1-dodekanetiolu
A15-CH <sub>3</sub>	cząsteczka/monowarstwa 1-pentadekanetiolu
A18-CH <sub>3</sub>	cząsteczka/monowarstwa 1-oktadekanetiolu
A9-OH	cząsteczka/monowarstwa 9-merkpto-1-nonanolu
BE	model Bella-Evansa
BF-CH <sub>3</sub>	cząsteczka/monowarstwa 4'-metylo-4-merkaptobifenyl
BF-OH	cząsteczka/monowarstwa 4'-hydroksy-4-merkaptobifenyl
CCD	rodzaj matrycy (ang. <i>charge-coupled device</i> )
COS	przybliżenie Carpicka-Ogletree-Salmerona
DFS	dynamiczna spektroskopia sił (ang. <i>dynamic force spectroscopy</i> )
DHS	model Dudko-Hummera-Szabo
DMT	model Derjaguina-Müllera-Toporova
DNA	kwas deoksyrybonukleinowy (ang. <i>deoxyribonucleic acid</i> )
EDS	mikroanaliza rentgenowska (ang. <i>energy dispersive spectroscopy</i> )
FDTS	cząsteczka/nanowarstwa 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrichlorosilanu
FHTS	cząsteczka/nanowarstwa nonafluoroheksylotrichlorosilanu
FNDY	model Friddlea-Noy'a-De Yoreo
FPTS	cząsteczka/nanowarstwa 3,3,3,-trifluoropropylotrichlorosilanu
FS	spektroskopia sił (ang. <i>force spectroscopy</i> )
GO	tlenek grafenu (ang. <i>graphene oxide</i> )
HOPG	wysoce zorientowany grafit pirolityczny (ang. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i> )
JKR	model Johnsona-Kendalla-Roberts'a
LFM	mikroskopia sił poprzecznych (ang. <i>lateral force microscopy</i> )
LWD	typ obiektywu o dużej odległości pracy (ang. <i>long working distance</i> )
LW	składowa dyspersyjna SEP
OM	mikroskopia optyczna (ang. <i>optical microscopy</i> )
PFDS	cząsteczka/monowarstwa 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietoksylanu
PID	regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (ang. <i>proportional-integral-derivative controller</i> )
PT	model Prandtla-Tomlinsona
rGO	zredukowany tlenek grafenu (ang. <i>reduced graphene oxide</i> )
SAM	monowarstwa samoorganizująca się (ang. <i>self-assembled monolayer</i> )
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i> )
SEP	swobodna energia powierzchniowa
SP	siła poprzeczna
SPM	skaningowa mikroskopia próbnikowa (ang. <i>scanning probe microscopy</i> )
STM	skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. <i>scanning tunneling microscopy</i> )
ToF-SIMS	spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu lotu (ang. <i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i> )
TSB	położenie ostrza względem końca mikrobilki (ang. <i>tip set back</i> )

## Od autora

Pomiary dotyczące adhezji oraz tarcia, związane z głównym nurtem niniejszej rozprawy, zostały przeprowadzone przez jej autora w Centrum Zaawansowanych Technologii przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Autor samodzielnie opracował i przeanalizował dane, wyciągając stosowne wnioski.

Ponadto, autor rozprawy osobiście wykonał następujące prace, wraz z opracowaniem wyników i ich analizą:

- określenie współczynników kalibracyjnych mikrobelek, wykorzystanych w pomiarach adhezji oraz tarcia;
- opracowanie sposobu kontroli oraz obniżania poziomu wilgotności w komorze pomiarowej;
- pomiary topograficzne oraz pomiary chropowatości powierzchni (mikroskopia sił atomowych; wszystkie nanopowłoki);
- pomiary topograficzne powierzchni (skaningowa mikroskopia tunelowa; monowarstwy tioli);
- pomiar grubości warstwy metodą nanolitografii (mikroskopia sił atomowych; monowarstwy tioli);
- obrazowanie płatków tlenu grafenu za pomocą mikroskopii optycznej;
- wizualizacja cząsteczek tioli oraz silanów.

Osoby trzecie miały następujący wkład eksperymentalny do niniejszej pracy (podkreślone fragmenty dotyczą eksperymentów, których analizy dokonał autor rozprawy):

- dr inż. Łukasz Majchrzycki – Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu – pomiary wykonane za pomocą metod skaningowej mikroskopii elektronowej; litografia za pomocą nanoindentera; modyfikacja części ostrzy mikrobelek za pomocą chromu i złota oraz ocena stanu modyfikacji za pomocą mikroskopu sił atomowych w trybie z pomiarem prądu;
- dr hab. Michał Cichomski oraz mgr Ewelina Borkowska – Katedra Technologii i Chemii Materiałów, Uniwersytet Łódzki – dotyczy nanowarstw silanów – pomiar kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej wobec cieczy polarnych i niepolarnych; pomiar współczynnika tarcia za pomocą testera T-23; pomiar grubości warstw metodą elipsometryczną; pomiar składu warstw metodą spektrometrii mas jonów wtórnych;
- mgr inż. Robert Skonieczny – Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej – pomiary i analiza ramanowskiego rozpraszania światła jednowarstwowych płatków tlenu grafenu;
- mgr inż. Łukasz Bartol – Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej – pomiary kąta zwilżania warstw płatków tlenu grafenu.

Modyfikacja odpowiednich podłoży oraz ostrzy mikroskopu sił atomowych, za pomocą trzech rodzajów nanopowłok, została przeprowadzona dzięki wysiłkom następujących osób:

- mgr inż. Łukasz Bartol, mgr inż. Bartosz Szczefanowicz (Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej) oraz autor niniejszej rozprawy – przygotowanie podłoży Au(111) oraz ich modyfikacja za pomocą monowarstw tioli;
- mgr inż. Bartosz Szczefanowicz oraz autor niniejszej rozprawy – modyfikacja ostrzy mikrobelek mikroskopu sił atomowych za pomocą monowarstw tioli;
- dr hab. Michał Cichomski oraz mgr Ewelina Borkowska – przygotowanie podłoży Si(100); modyfikacja podłoży oraz ostrzy mikrobelek mikroskopu sił atomowych za pomocą nanowarstw silanów;
- dr inż. Łukasz Majchrzycki – przygotowanie podłoży Si(111) oraz ich modyfikacja za pomocą płatków tlenku grafenu.

Płatki tlenku grafenu zostały wytworzone przez dr. inż. Łukasza Majchrzyckiego. Autor pragnie podziękować dr. inż. Hubertowi Gojżewskiemu, z wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, za udostępnienie zsyntezowanych cząsteczek tioli w postaci roztworu bądź proszku.

Ponadto, autor rozprawy pragnie złożyć szczególne podziękowanie promotorowi pracy – dr. hab. Arkadiuszowi Ptakowi, prof. PP – oraz dr. inż. Łukaszowi Majchrzyckiemu za nieocenione wsparcie merytoryczne.



## Spis treści

Streszczenie.....	iv
Abstract.....	vi
Lista symboli.....	viii
Lista skrótowców.....	xiii
Od autora.....	xiv
1 Wstęp.....	1
2 Zagadnienia wprowadzające.....	4
2.1 Zjawisko adhezji.....	4
2.1.1 Geneza zjawiska adhezji.....	4
2.1.2 Podstawowe rodzaje oddziaływań wpływających na siłę adhezji.....	5
2.1.3 Wpływ chropowatości na siłę adhezji.....	10
2.1.4 Mechanika kontaktu.....	11
2.1.5 Modele teoretyczne opisujące zrywanie wiązania adhezyjnego.....	17
2.2 Zjawisko tarcia.....	22
2.2.1 Podział i klasyfikacja zjawiska.....	24
2.2.2 Podstawowe modele teoretyczne tarcia suchego.....	25
2.2.3 Tarcie mokre – wpływ smarowania powierzchni trących.....	30
2.2.4 Wpływ zjawiska odtwarzania wiązań.....	32
2.2.5 Wyznaczenie liczby indywidualnych wiązań w kontakcie adhezyjnym.....	32
2.3 Wybrane powłoki do zastosowań w nanotechnologii.....	33
2.3.1 Monowarstwy podlegające procesom samoorganizacji (SAM).....	33
2.3.2 Nanowarstwy fluorosilanów.....	35
2.3.3 SAM tioli.....	36
2.3.4 Jednowarstwowe płatki tlenku grafenu (GO).....	39
3 Podstawowa technika pomiarowa – mikroskopia sił atomowych (AFM).....	41
3.1 Rys historyczny.....	41
3.2 Budowa mikroskopu.....	42
3.2.1 Ogólny schemat konstrukcji oraz działania.....	42
3.2.2 Sonda pomiarowa w formie mikrobjelki z ostrzem.....	44
3.2.3 Rodzaje układów detekcji ugięcia mikrobjelki.....	45
3.2.4 System skanowania.....	46
3.3 Tryby pracy mikroskopu.....	50

3.3.1	Podstawowe tryby pracy .....	50
3.3.2	Tryb spektroskopii siły.....	52
3.3.3	Tryb mikroskopii sił poprzecznych.....	55
3.4	Mikroskop i stanowisko pomiarowe AFM.....	59
3.5	Metodologia pomiarów sił adhezji i tarcia .....	61
3.5.1	Podstawowa procedura pomiarowa.....	61
3.5.2	Parametry techniczne pomiaru.....	62
3.5.3	Proces rejestracji krzywych siły i sygnału tarcia .....	63
3.5.4	Obliczanie wartości siły oraz rachunek błędu.....	64
3.5.5	Kontrola wilgotności.....	65
3.6	Kalibracja mikrobelek .....	66
3.6.1	Kalibracja ugięcia normalnego .....	66
3.6.2	Kalibracja skręcenia .....	70
3.6.3	Szybkość obciążania .....	73
3.7	Sposób opracowania danych wyjściowych z eksperymentu .....	73
4	Uzupełniające techniki pomiarowe.....	76
4.1	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	76
4.2	Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM).....	77
4.3	Obrazowanie AFM .....	78
4.4	Mikroskopia optyczna (OM) .....	79
4.5	Spektroskopia ramanowska .....	79
4.6	Pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej.....	79
4.7	Nanoindentacja.....	80
4.8	Elipsometria spektroskopowa.....	81
4.9	Spektroskopia mas jonów wtórnych.....	81
4.10	Mikrotribometria.....	82
5	Przygotowanie i charakteryzacja materiałów .....	83
5.1	Nanowarstwy fluorosilanów na powierzchni Si(100) .....	83
5.1.1	Przygotowanie powierzchni krzemu .....	84
5.1.2	Przygotowanie nanowarstw oraz modyfikacja ostrzy AFM .....	84
5.1.3	Obrazowanie AFM i SEM .....	86
5.1.4	Pomiary grubości warstwy .....	89
5.1.5	Pomiary składu chemicznego warstwy .....	93
5.1.6	Pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej .....	95

5.2	SAM tioli na powierzchni Au(111).....	96
5.2.1	Przygotowanie powierzchni złota .....	97
5.2.2	Przygotowanie nanowarstw oraz modyfikacja ostrzy AFM.....	98
5.2.3	Obrazowanie STM i AFM .....	99
5.2.4	Pomiary grubości warstwy metodą nanolitografii AFM .....	103
5.2.5	Pomiary kąta zwilżania .....	104
5.3	Jednowarstwowe płatki GO na powierzchni Si(111).....	105
5.3.1	Przygotowanie powierzchni krzemu oraz jednowarstwowych płatków GO .....	105
5.3.2	Obrazowanie OM i AFM .....	106
5.3.3	Analiza widm ramanowskich.....	112
5.3.4	Pomiary kąta zwilżania .....	114
5.4	Mikrobelki i ostrza AFM.....	116
5.4.1	Rodzaje zastosowanych sond.....	116
5.4.2	Zmierzone parametry .....	117
5.4.3	Przygotowanie ostrzy do modyfikacji za pomocą cząsteczek tioli.....	117
5.4.4	Procesy zużycia sond pomiarowych .....	120
6	Wyniki pomiarów tribologicznych i ich dyskusja .....	122
6.1	Krzywe siły, pętle tarcia oraz histogramy .....	122
6.1.1	Pomiary w trybie spektroskopii siły (FS) .....	122
6.1.2	Pomiary w trybie mikroskopii sił poprzecznych (LFM).....	125
6.2	Nanowarstwy fluorosilanów .....	127
6.2.1	Pomiary chropowatości powierzchni.....	128
6.2.2	Pomiary siły adhezji.....	129
6.2.3	Pomiary siły tarcia .....	133
6.2.4	Analiza wyników za pomocą modeli teoretycznych.....	147
6.2.5	Podsumowanie rozdziału .....	162
6.3	SAM tioli.....	163
6.3.1	Pomiary chropowatości powierzchni.....	164
6.3.2	Pomiary siły adhezji.....	165
6.3.3	Pomiary siły tarcia .....	170
6.3.4	Analiza wyników za pomocą modeli teoretycznych.....	180
6.3.5	Podsumowanie rozdziału .....	190
6.4	Jednowarstwowe płatki GO .....	191
6.4.1	Pomiary chropowatości powierzchni.....	191
6.4.2	Pomiary siły adhezji.....	192

6.4.3	Pomiary siły tarcia.....	196
6.4.4	Wpływ siły adhezji na siłę tarcia .....	203
6.4.5	Podsumowanie rozdziału .....	204
7	Podsumowanie i wnioski .....	205
	Tabela parametrów mikrobelek i ostrzy AFM.....	207
	Spis rysunków .....	212
	Spis tabel .....	221
	Bibliografia .....	223
	Dorobek autora.....	237



## 1 Wstęp

Motywacją do realizacji niniejszej pracy było pogłębienie stanu wiedzy podstawowej na temat adhezji i tarcia w nanoskali z uwagi na ich ogromną rolę w przyrodzie oraz życiu człowieka, a także określenie przydatności niektórych nowoczesnych materiałów funkcjonalnych do pełnienia funkcji nanopowłok ograniczających procesy tarcia i zużycia. Wiele procesów i zjawisk z zakresu tribologii różni się od siebie ze względu na wielkość kontaktu, również w przypadku rozpatrywania tych samych układów. Ponadto, badania w mniejszej skali mają charakter fundamentalny, umożliwiając wyjaśnienie zjawisk i procesów zachodzących w większych skalach. Tarcie zależy od czynników związanych z właściwościami powierzchni pozostających w kontakcie: strukturalnych, mechanicznych, kinetycznych, termodynamicznych, a także od wpływu adhezji. Wieloczynnikowość istotnie wpływa na prowadzenie badań nad tarcieniem, zwłaszcza w nanoskali. Wynalezienie mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscopy*, AFM) w latach 80. XX wieku, należącego do rodziny mikroskopów próbnikowych, zapoczątkowało gwałtowny rozwój nanonauki i nanotechnologii, w tym także nanotribologii. Mikroskop sił atomowych jest obecnie najlepszym i najbardziej zaawansowanym narzędziem, umożliwiającym badania nanoadhezji i nanotarcia. Ze względu na fakt, że tribologia jest nauką multidyscyplinarną oraz stosunkowo młodą, a jej odłam – nanotribologia – liczy zaledwie 20-30 lat, obecny stan wiedzy z zakresu procesów nanoadhezji, nanotarcia, procesów zużycia czy smarowania jest w wielu przypadkach niewystarczający.

W dobie rozwoju naukowo-technicznego, odkrywania nowych materiałów funkcjonalnych i powszechnej miniaturyzacji urządzeń, wiedza na temat nanoadhezji i nanotarcia oraz wpływu adhezji na procesy tarcia zyskuje na znaczeniu. Sztandarowym przykładem mogą być nano- i mikrouządzenia elektromechaniczne, obecne m.in. w postaci zminiaturyzowanego akcelerometru w standardowym telefonie komórkowym czy samochodowej poduszce bezpieczeństwa. Miniaturyzacja urządzeń ma wiele pozytywnych aspektów – poczynając od ograniczenia wymiarów fizycznych oraz mniejszego zużycia energii, a kończąc na niedostępnych wcześniej możliwościach technicznych, np. większej szybkości działania. W tak małych układach, zbudowanych przede wszystkim z krzemu, z uwagi na występujące tarcie, proces zużycia elementów mechanicznych decyduje o czasie ich przydatności oraz możliwościach technicznych. Stosowanie płynnych środków smarnych w celu ograniczenia procesu zużycia elementów ruchomych w nanoskali jest zadaniem trudnym ze względu na zwiększenie zabrudzenia powierzchni oraz wzrost znaczenia adhezji. Zmniejszenie sił tarcia i zużycia powierzchni poprzez ograniczenie wpływu adhezji suchej na tarcie jest możliwe dzięki zastosowaniu różnego rodzaju nanopowłok. Działanie to jest jednym z zadań takich dziedzin wiedzy jak: nanotechnologia i nanotribologia, a stanowi rozwiązanie przyszłościowe w dalszym rozwoju urządzeń tej klasy. Nanopokrycia, zbudowane z warstw cząsteczek (np. fluorosilanów czy tioli), ograniczające wpływ tarcia i chroniące strukturę podłoża przed zużyciem nie są pomysłem nowym. Z uwagi na brak dostatecznej wiedzy podstawowej z zakresu wpływu adhezji suchej na zależności dotyczące tarcia, w szczególności w przypadku zależności dynamicznych siły tarcia od szybkości przesuwu powierzchni trących względem siebie, badania podobne do tych opisanych w niniejszej pracy są potrzebne. W rozprawie zaproponowano również wykorzystanie w roli nanopowłoki ochronnej pojedynczych płatków tlenku grafenu i jego zredukowanych form.

Głównym celem niniejszej pracy, mającej charakter eksperymentalny i multidyscyplinarny, jest charakterystyka nanotribologiczna wybranych materiałów w postaci nanopowłok, a w szczególności określenie wpływu adhezji, szybkości przesuwu i siły nacisku na ich tarcie suche. Na potrzeby pracy przygotowano trzy typy nanopowłok (nanowarstwy fluorosilanów, monowarstwy tioli oraz pojedyncze płatki tlenku grafenu), modyfikujących właściwości adhezyjne i tarciove względem podłoża takich jak krzem czy złoto, różniące się morfologią, składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi. Testy i analizy przeprowadzono łącznie dla 42 układów, w których jedna bądź obydwie powierzchnie podłoża podlegały modyfikacji. Badań dokonano za pomocą mikroskopu sił atomowych, pracującego w atmosferze suchej (o wilgotności względnej poniżej 4%), w trybach kontaktowych spektroskopii siły oraz sił poprzecznych. W rozprawie szczegółowo opisano wpływ adhezji suchej, wynikającej z obecności oddziaływań van der Waalsa, oraz procesu odtwarzania wiązań adhezyjnych na tarcie. W tym celu przeprowadzono analizę zależności sił adhezji i tarcia od szybkości, odpowiednio: separacji i przesuwu, jak i ich wzajemnej korelacji. Do wymienionych zależności dopasowano modele teoretyczne termicznej aktywacji wiązania adhezyjnego, co umożliwiło ilościową charakterystykę wiązań adhezyjnych, także w przypadku procesów tarcia. Ponadto wykonano pomiary sił adhezji i tarcia od siły nacisku określając procesy, jakie zachodzą w obrębie nanokontaktów pod wpływem znacznego ciśnienia. Opisano wpływ budowy cząsteczek, tworzących dwuwymiarowe powłoki molekularne (fluorosilany, tiole), jak i temperatury redukcji (w przypadku płatków tlenku grafenu) na właściwości tribologiczne. Określono przydatność scharakteryzowanych nanopowłok do ich wykorzystania w roli powłok ograniczających wpływ sił adhezji suchej i tarcia w układach nano- i mikroelektromechanicznych. Dodatkowo zbadano inne właściwości nanopowłok, takie jak: topografia powierzchni, skład chemiczny czy grubość.

W ramach niniejszej rozprawy sformułowano następujące tezy:

- Adhezja sucha wpływa w sposób bezpośredni na procesy tarcia przy zachowaniu stosunkowo niewielkich sił nacisku, oddziałując jednocześnie na przebieg zależności sił tarcia od szybkości przesuwu.
- Proces odtwarzania wiązań występuje zarówno w przypadku adhezji suchej, jak i tarcia oraz powoduje powstanie *plateau* dla dostatecznie małych szybkości separacji lub przesuwu.

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z siedmiu rozdziałów, wliczając wstęp. Rozdział drugi rozprawy poświęcono przedstawieniu teoretycznych zagadnień wprowadzających do tematu adhezji i tarcia, w tym wybranych modeli teoretycznych z zakresu zrywania wiązań adhezyjnych, oraz mechaniki kontaktu. Część tego rozdziału poświęcono podstawowemu opisowi właściwości fizykochemicznych trzech typów nanopowłok, będących przedmiotem badań. Rozdział trzeci, zawierający część teoretyczną i praktyczną, stanowi kompleksowe omówienie zagadnień związanych z mikroskopią sił atomowych będącą główną metodą badawczą. W części teoretycznej przedstawiono zasadę działania mikroskopu oraz scharakteryzowano podstawowe tryby pracy. W części praktycznej omówiono stanowisko pomiarowe, przedstawiono metodologię pomiarów adhezji i tarcia w stosowanych trybach pracy, omówiono proces kalibracji ugięcia normalnego i skręcenia mikrobelki oraz przedstawiono proces opracowania danych. Rozdział czwarty poświęcono uzupełniającym technikom

pomiarowym, za pomocą których scharakteryzowano topografię, skład chemiczny i inne właściwości wytworzonych na potrzeby pracy nanopowłok. W rozdziale piątym omówiono sposób przygotowania nanopowłok oraz wyniki eksperymentalne, dotyczące charakterystyki uzupełniającej za pomocą technik pomiarowych opisanych wcześniej. Końcowy fragment tej części stanowi omówienie szczegółowej charakterystyki mikrobelek i ich ostrzy, wykorzystanych w pomiarach sił adhezji i tarcia. W rozdziale szóstym przedstawiono oraz przeanalizowano wyniki eksperymentalne związane z pomiarami sił adhezji i tarcia dla wszystkich typów nanopowłok. Następnie przeanalizowano dane będące wynikiem dopasowania modeli teoretycznych, opisujących wymuszone siłą i wspomagane termicznie zerwanie wiązania. W każdym podrozdziale przedstawiono wnioski wynikające z badań, dotyczące danego typu nanopowłoki. Dokonano również analizy przydatności wybranych materiałów w roli nanopowłok ochronnych do zastosowań w nano- i mikrourządzeniach elektromechanicznych. Rozdział siódmy zawiera końcowe wnioski o charakterze ogólnym, wynikające z całego zakresu pracy badawczej. Na końcu rozprawy załączono materiał w formie zestawienia parametrów mechanicznych mikrobelek i ostrzy AFM wykorzystanych w głównej części pracy oraz wykaz osiągnięć naukowych autora. Wszelkie załączniki dodano w formie cyfrowej na nośniku optycznym (płyta formatu CD-ROM) znajdującym się na końcu dokumentu. Odniesienia do załączników mają formę następującą: *numer rozdziału(nazwa pliku)*.

## 2 Zagadnienia wprowadzające

Niniejszy rozdział składa się z trzech części. Pierwszą i drugą z nich poświęcono na omówienie podstawowych aspektów teoretycznych związanych adhezją oraz tarcie. W ramach podrozdziałów omówiono także podstawowe modele mechaniki kontaktu oraz modele termicznej aktywacji wiązania, które wykorzystano w rozprawie na potrzeby analizy danych eksperymentalnych. W części trzeciej pokrótce scharakteryzowano wybrane rodzaje nanopowłok.

### 2.1 Zjawisko adhezji

Termin adhezja pochodzi z języka łacińskiego (*adhaesio* oznacza przyleganie) i opisuje zjawisko szepiania się powierzchni różnych materiałów ze sobą pod wpływem oddziaływań zachodzących między nimi. W przypadku kontaktu takich samych materiałów stosuje się termin kohezja. Adhezja może być traktowana jako stan minimum energetycznego występującego w momencie fizycznego kontaktu dwóch powierzchni ze sobą [1]. W celu zniszczenia takiego stanu, a tym samym doprowadzenia do separacji tych powierzchni, należy użyć siły o określonej wartości. Materiały kontaktujące się ze sobą mogą mieć postać ciał stałych bądź ciała stałego i cieczy. Adhezja jest jednym z fundamentalnych zjawisk zachodzących w przyrodzie. Ma ona wpływ także na inne zjawiska, jak np. tarcie. O adhezji mówi się wszędzie tam, gdzie nie dochodzi do trwałego połączenia natury chemicznej, poprzez wiązania kowalencyjne, między kontaktującymi się powierzchniami. Niemniej nawet w takim przypadku pojedyncze wiązania kowalencyjne mogą występować.

#### 2.1.1 Geneza zjawiska adhezji

Siły występujące między powierzchniami materiałów znajdujących się w kontakcie adhezyjnym można podzielić na cztery podstawowe rodzaje pod względem mechanizmu ich powstawania: van der Waalsa ( $F_{vdW}$ ), elektrostatyczne ( $F_{el}$ ), kapilarne ( $F_{kap}$ ) oraz wiązania chemicznych ( $F_{chem}$ ) [2]. Całkowita siła adhezji  $F_{adh}$  jest wypadkową tych oddziaływań:

$$F_{adh} = F_{vdW} + F_{el} + F_{kap} + F_{chem}. \quad (2.1)$$

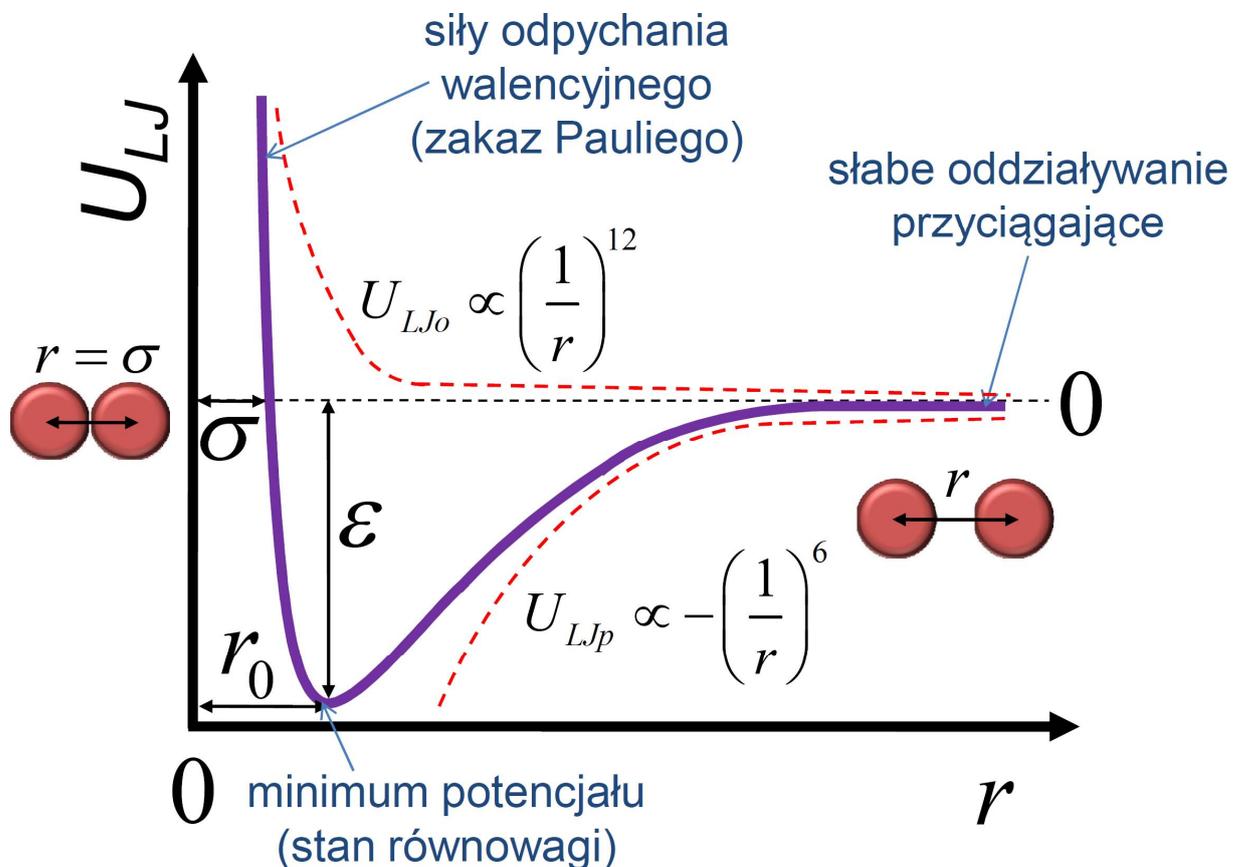
Na wartość  $F_{adh}$ , zależnie od układu materiałów w kontakcie, może wpływać więcej niż jeden czynnik, przy czym oddziaływania van der Waalsa obecne są zawsze. Z kolei oddziaływania kapilarne występują tylko w przypadku, gdy dostępna jest odpowiednia ilość cieczy w obrębie kontaktu. Jest ona niezbędna do uformowania się menisku powodującego znaczne zwiększenie adhezji. Siły związane z występowaniem wiązań chemicznych uwzględniają przede wszystkim obecność wiązań wodorowych. Możliwe jest pojawienie się sporadycznych wiązań kowalencyjnych oraz wiązań natury kwasowo-zasadowej. Wiązanie wodorowe występuje powszechnie w przyrodzie. Wobec tego omawiana składowa  $F_{chem}$  opisuje siłę oddziaływania głównie ze względu na obecność wiązań wodorowych. Na wartość  $F_{adh}$  wpływ może mieć chropowatość powierzchni będących w kontakcie adhezyjnym. Jej wzrost prowadzi zwykle do zmniejszenia rzeczywistej powierzchni kontaktu, od której zależy właśnie siła adhezji.

## 2.1.2 Podstawowe rodzaje oddziaływań wpływających na siłę adhezji

*Potencjał Lennarda-Jonesa*

W 1924 roku Jones zaproponował model potencjału przybliżającego oddziaływania występujące między parą niezjonizowanych atomów bądź cząsteczek [3]. Uwzględnia on dwie składowe – przyciągającą ( $U_{LJp}$ ) oraz odpychającą ( $U_{LJo}$ ) – składające się na potencjał wypadkowy o kształcie studni  $U_{LJ}$  (rysunek 2.1). Obecnie jest to jeden z najprostszych i najpowszechniej stosowanych modeli, który dość dobrze opisuje wspomniane oddziaływania w szczególności wobec atomów gazów szlachetnych. Neutralne atomy czy cząsteczki (czerwone kulki) znajdujące się we wzajemnej, bliskiej sobie odległości  $r$  podlegają stosunkowo słabym oddziaływaniom przyciągającym, nazwanym od nazwiska ich odkrywcy – van der Waalsa. Istnieje pewna charakterystyczna odległość  $r_0$  dla pewnego minimum potencjału  $U_{LJ}$  o głębokości  $\varepsilon$ , dla której  $r_0 \approx 1,2\sigma$  określa stan równowagi układu. Z kolei dla wzajemnej odległości  $r$  takiej, że  $r = \sigma$ , wypadkowy potencjał  $U_{LJ}$  równy jest zero. Chcąc dalej zmniejszać odległość ( $r < \sigma$ ), pojawiają się silne oddziaływania odpychające, m.in. elektrostatyczne, związane z obowiązywaniem zakazu Pauliego ze względu na wzajemne przykrywanie się chmur elektronowych orbitali atomowych lub molekularnych. Potencjał  $U_{LJ}$  można opisać za pomocą wyrażenia:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.2)$$



Rysunek 2.1. Zależność potencjału oddziaływania typu Lennarda-Jonesa od wzajemnej odległości między atomami.

*Siły van der Waalsa*

Wspomniane w poprzednim akapicie słabe oddziaływania przyciągające (o potencjale oddziaływania  $U_{Lp}$ ; rysunek 2.1), nazywane oddziaływaniami van der Waalsa, są odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi odległości  $r$  między atomami lub cząsteczkami [4]. Siły van der Waalsa związane z potencjałem oddziaływania ( $U_{vdw}$ ) wynikają z różnych składowych, m.in.: o naturze orientacyjnej, indukcyjnej oraz dyspersyjnej [2, 4]. Mają one w przyrodzie charakter uniwersalny i są obecne w każdym układzie ciał, gdy tylko odległość  $r$  między nimi jest dostatecznie mała. Ich natura ma charakter elektrostatyczny i związana jest z obecnością trwałych bądź indukowanych dipoli elektrycznych.

Dipol elektryczny to układ dwóch, równych co do wartości ładunków punktowych o przeciwnych znakach ( $+q$ ,  $-q$ ) znajdujących się w odległości  $r$  od siebie. Dipol elektryczny scharakteryzowany jest przez moment dipolowy  $d_e = qr$  będący wielkością wektorową. W ujęciu elementarnym, dipole elektryczne mogą stanowić układy atomów lub cząsteczek o charakterze trwałym bądź indukowanym. Trwały i różny od zera moment dipolowy jest spowodowany nierównomiernym rozłożeniem ładunku elektrycznego, zlokalizowanego w chmurach elektronowych oddziałujących atomów. Moment dipolowy cząsteczki lub fragmentu materii, na który składa się wiele atomów jest wypadkową wszystkich elementarnych dipoli elektrycznych. Dipol indukowany może powstać w zewnętrznym polu elektrycznym, np. w cząsteczce niepolarniej, nieposiadającej trwałego momentu dipolowego lub poprzez zbliżenie się takiej cząsteczki do trwałego dipola elektrycznego. Wówczas dochodzi do przesunięcia gęstości przestrzennej ładunku i w konsekwencji do polaryzacji cząsteczki. Zmiany orientacji dipoli względem siebie w realnych układach zachodzą bardzo szybko. Z tego powodu, zależnie od rozpatrywanego układu dipolowego, wyznacza się uśrednione potencjały oddziaływania zależne od średniego kąta wzajemnego ułożenia dipoli w danej chwili. Podobnie ma się sytuacja w kwestii chwilowego momentu dipolowego zależnego od rozkładu gęstości ładunku w atomie/cząsteczce w danej chwili.

Siły natury orientacyjnej dotyczą układu dipoli trwałych. Te stosunkowo silne oddziaływania opisał Keesom [5]. Potencjał oddziaływania  $U_{vdWK}$  jest równy [2]:

$$U_{vdWK} = -\frac{C_{vdWK}}{r^6} = -\frac{d_{e1}^2 d_{e2}^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T r^6}, \quad (2.3)$$

gdzie:  $C_{vdWK}$  oznacza stałą potencjału oddziaływania Keesoma,  $\epsilon_0$  i  $\epsilon_r$  są kolejno: przenikalnością elektryczną próżni oraz względną przenikalnością elektryczną ośrodka,  $k_B T$  jest iloczynem stałej Boltzmanna oraz temperatury bezwzględnej. Liczby w indeksach dolnych oznaczają kolejne dipole. Po zróżniczkowaniu powyższego wyrażenia uzyskuje się siłę oddziaływania dla układu dwóch dipoli trwałych:  $F_{vdWK} = -6C_{vdWK}r^{-7}$ .

Siły natury indukcyjnej dotyczą układu dipola trwałego oraz indukowanego. Oddziaływania te są słabsze od orientacyjnych i zostały opisane przez Debye'a [6]. Potencjał oddziaływania  $U_{vdWD}$  jest równy [2]:

$$U_{\text{vdWD}} = -\frac{C_{\text{vdWD}}}{r^6} = -\frac{d_e^2 \alpha_e}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6}, \quad (2.4)$$

gdzie:  $C_{\text{vdWD}}$  oznacza stałą potencjału oddziaływania Debye'a, natomiast  $\alpha_e$  jest polaryzowalnością elektryczną cząsteczki. Po zróżniczkowaniu powyższego wyrażenia uzyskuje się siłę oddziaływania dla układu dwóch dipoli:  $F_{\text{vdWD}} = -6C_{\text{vdWD}}r^{-7}$ .

Siły natury dyspersyjnej dotyczą układu dipoli indukowanych. Te najsłabsze oddziaływania spośród wymienionych zostały opisane przez Londona [7]. Siły Londona są najpowszechniej występującymi oddziaływaniami van der Waalsa w przyrodzie, ponieważ dipolem o naturze dyspersyjnej może stać się każdy niepolarny element materii. Ich pochodzenie można wyjaśnić na gruncie mechaniki kwantowej, która w odróżnieniu od klasycznej, zakłada różne od zera prawdopodobieństwo wystąpienia asymetrii ładunku w atomie czy cząsteczce bez trwałego momentu dipolowego. Taki dipol elementarny zmienia moment dipolowy w funkcji czasu ze względu na fluktuacje ładunku elektrycznego. Może on indukować chwilowy moment dipolowy w sąsiednim atomie/cząsteczce. Chwilowy moment dipolowy zależy od kształtu cząsteczki czy wielkości chmury elektronowej w atomie. Potencjał oddziaływania  $U_{\text{vdWL}}$  będzie równy [2]:

$$U_{\text{vdWL}} = -\frac{C_{\text{vdWL}}}{r^6} = -\frac{3\alpha_{e1}\alpha_{e2}}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_{e1}\nu_{e2}}{\nu_{e1} + \nu_{e2}}, \quad (2.5)$$

gdzie:  $C_{\text{vdWL}}$  oznacza stałą potencjału oddziaływania Londona,  $h$  jest stałą Plancka, natomiast iloczyn  $h\nu_e$  opisuje potencjał jonizacyjny dipola. Liczby w indeksach dolnych oznaczają kolejne dipole. Po zróżniczkowaniu powyższego wyrażenia uzyskuje się siłę oddziaływania dla układu dwóch dipoli indukowanych:  $F_{\text{vdWL}} = -6C_{\text{vdWL}}r^{-7}$ .

Całkowity potencjał oddziaływań van der Waalsa ( $U_{\text{vdW}}$ ) oraz siła z nim związana ( $F_{\text{vdW}}$ ) równe są sumie indywidualnych składowych (orientacyjnej, indukcyjnej oraz dyspersyjnej), odpowiednio [2]:

$$U_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{vdWK}} + C_{\text{vdWD}} + C_{\text{vdWL}}}{r^6} \quad \text{oraz} \quad F_{\text{vdW}} = -\frac{6(C_{\text{vdWK}} + C_{\text{vdWD}} + C_{\text{vdWL}})}{r^7}. \quad (2.6)$$

Powyżej opisano podstawowe oddziaływania w odniesieniu do dipoli. Należy jednak pamiętać, że w literaturze wyróżnia się ponadto oddziaływania polowe wyższych rzędów – kwadрупolowe i multipolowe – komplikujące w sposób znaczny przedstawione wyrażenia [4, 8].

W przypadku eksperymentu AFM, gdzie rozmiar kontaktu między próbką a ostrzem ma charakter nanoskopowy w porównaniu do pojedynczych układów cząsteczek czy atomów, możliwe jest oszacowanie całkowitej siły oddziaływań van der Waalsa, zależnie od geometrii kontaktu. Przykładowo, siła oddziaływania  $F_{\text{vdW}}$  dla układu płaskiej próbki i ostrza o promieniu krzywizny  $R$  będzie równa [2]:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H R}{6r^2}, \quad (2.7)$$

gdzie:  $A_H = \pi^2 C_H \rho_{H1} \rho_{H2}$  i jest stałą Hamakera wyrażoną w dżulach,  $C_H$  jest stałą potencjału oddziaływania atom-atom, natomiast  $\rho_{H1}$  oraz  $\rho_{H2}$  opisują ilość atomów w jednostce objętości obydwu materiałów będących w kontakcie. Stałą Hamakera można określić stosując wyrażenia teoretyczne bądź przeprowadzając eksperyment AFM w trybie spektroskopii siły [2].

### *Siły elektrostatyczne*

Siły natury elektrostatycznej mają charakter dalekozasięgowy. Oddziaływanie między dwoma fragmentami materii jest nadal obecne dla odległości o kilka rzędów wielkości większej niż w przypadku oddziaływań bliskozasięgowych van der Waalsa. Zależnie od materiału i jego otoczenia, może ono mieć charakter dominujący w zasięgu od 1 nm do 100 nm między ostrzem AFM a powierzchnią próbki [9]. Źródłem pola elektrycznego są ładunki elektryczne związane z budową materii na poziomie atomowym. Mają one charakter dyskretny, tj. ilość danego ładunku elektrycznego  $q$  (o danym znaku „+” bądź „-”) jest skwantowana. Stanowi ona wielokrotność ładunku elementarnego elektronu  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C. Siłę oddziaływania  $F_{el}$  między dwoma nieruchomymi ładunkami punktowymi  $q_1$  i  $q_2$  opisuje prawo sformułowane w 1785 roku przez Coulomba (w postaci wektorowej):

$$\vec{F}_{el} = k_C \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}}, \quad (2.8)$$

gdzie:  $r_{12}$  jest odległością między tymi ładunkami, a  $k_C = 1/4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ . Siła Coulomba jest siłą centralną – działa wzdłuż prostej łączącej ładunki. W przypadku braku medium między ładunkami, tj. w warunkach próżniowych (wtedy  $\epsilon_r = 1$ ), stała  $k_C$  jest w przybliżeniu równa  $9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$ .

W przypadku eksperymentu AFM istnieje możliwość precyzyjnego określenia siły oddziaływania elektrostatycznego, działającej na ostrze pomiarowe [9]. Można tego dokonać zarówno za pomocą metod analitycznych (np. metodą pojemnościową), jak i numerycznych (np. metodą elementów skończonych).

### *Siły kapilarne*

Siły kapilarne należą do oddziaływań względnie silnych, obecnych w kontaktach mokrych, tj. takich, w których znajduje się dostateczna ilość cieczy do utworzenia menisku w procesie kondensacji kapilarnej [2]. W kontaktach mokrych mają one charakter dominujący, znacznie przewyższający siły van der Waalsa oraz siły elektrostatyczne. W kontakcie adhezyjnym między ostrzem AFM a próbką do powstania menisku wodnego wystarczy cienki film wodny na powierzchni próbki, związany np. ze znaczną hydrofilowością powierzchni bądź dużą względną wilgotnością ośrodka (70% i większą). Całkowite zanurzenie kontaktu w cieczy usuwa wpływ sił kapilarnych – menisk nie powstaje. Siły kapilarne spowodowane obecnością menisku mają charakter sił przyciągających, silnie zależnych od odległości powierzchni, ich chropowatości oraz ich wzajemnej geometrii [2].

Proces kondensacji kapilarnej opisuje równanie Kelvina (rysunek 2.2):



$$R_G T \ln \frac{p_K}{p_{K0}} = \gamma_c V_c \left( \frac{1}{R_{m1}} + \frac{1}{R_{m2}} \right), \quad (2.9)$$

gdzie:  $R_G$  oznacza stałą gazową,  $p_K$  to ciśnienie pary nasyconej cieczy, natomiast  $p_{K0}$  jest ciśnieniem pary nasyconej dla płaskiej powierzchni cieczy,  $\gamma_c$  oznacza napięcie powierzchniowe cieczy,  $V_c$  to objętość molowa cieczy, promienie krzywizny  $R_{m1}$  oraz  $R_{m2}$  oznaczają promienie krzywizny menisku w dwóch prostopadłych względem siebie płaszczyznach. Różnicę ciśnień wewnątrz menisku i poza nim  $\Delta p_m$ , powodującą jego zakrzywienie dla stanu równowagi, opisuje równanie Younga-Laplace'a:

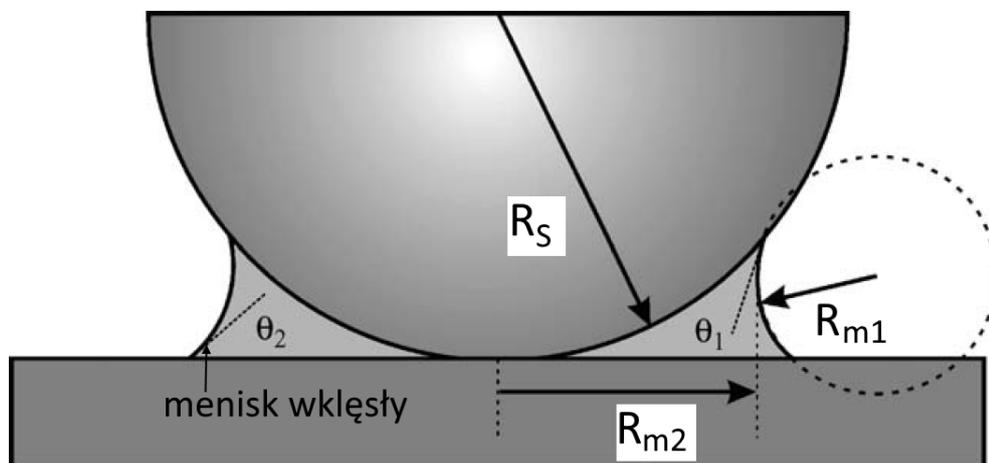
$$\Delta p_m = \gamma_c \left( \frac{1}{R_{m1}} + \frac{1}{R_{m2}} \right). \quad (2.10)$$

Kształt menisku zależy będzie od relacji promieni krzywizny względem siebie – może on być wypukły bądź wklęsły, owalny ( $R_{m1} \neq R_{m2}$ ) bądź sferyczny ( $R_{m1} = R_{m2}$ ). Można zaobserwować, że różnica ciśnień zależy wprost proporcjonalnie od napięcia powierzchniowego danej cieczy.

Siły kapilarne  $F_{\text{kap}}$  dla menisków o wielkości rzędu pojedynczych nm, powstałe między płaską powierzchnią a sferą o promieniu krzywizny  $R_s$ , można wyznaczyć z następującego równania [2, 10]:

$$F_{\text{kap}} = 2\pi R_s \gamma_c (\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad (2.11)$$

gdzie  $\theta_1$  oraz  $\theta_2$  oznaczają kąty zawarte pomiędzy obydwoma powierzchniami i cieczą.



Rysunek 2.2. Schemat wklęsłego menisku wodnego między sferą a płaską powierzchnią. Opracowano na podstawie [2].

Wartość  $F_{\text{kap}}$  maleje, gdy hydrofobowość powierzchni rośnie (zwilżalność powierzchni przez ciecz maleje) [2]. Powyższe równanie nie uwzględnia wprost zależności  $F_{\text{kap}}$  od wilgotności względnej. Innym problemem jest fakt, że w rzeczywistym kontakcie powstaje bardzo wiele mniejszych menisków w obrębie kontaktujących się fragmentów obydwu materiałów – duże znaczenie ma chropowatość powierzchni. Równanie opisujące zależność  $F_{\text{kap}}$  od czasu  $t$  oraz wilgotności względnej można zapisać w następującej postaci [2, 11]:

$$F_{\text{kap}}(t) \approx \gamma_c r_{\text{ef}} \frac{1}{\ln(W_w)} \ln\left(\frac{t}{t_{\text{wc}}}\right), \quad (2.12)$$

gdzie:  $r_{\text{ef}}$  oznacza efektywną odległość między powierzchniami (z uwzględnieniem ich kształtu),  $W_w$  jest wilgotnością względną ośrodka,  $t_{\text{wc}}$  jest stałą czasową oznaczającą czas potrzebny do utworzenia się monowarstwy cieczy między powierzchniami będącymi w kontakcie.

### Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe należy do słabych wiązań chemicznych. Atom wodoru związany elektrostatycznie poprzez swój elektron z atomem bardziej elektroujemnym (np. tlenem czy fluorem) staje się jednocześnie protonodorem dla elektronu innego atomu posiadającego wolną parę elektronową [12]. Ten rodzaj wiązań występuje w naturze powszechnie, a jego istnienie ma charakter fundamentalny dla organizmów żywych (np. budowa podwójnej helisy kwasu DNA). Odgrywa ono także rolę w procesach adhezyjnych, gdzie tworzą się mostki wodorowe między cząsteczkami obydwu powierzchni będących w kontakcie.

Wiązania wodorowe są silniejsze od oddziaływań van der Waalsa i podlegają podziałowi pod względem energetycznym. Przyjmuje się umownie, że granica między słabym a średnim wiązaniem wodorowym przebiega dla wartości energii 4 kcal/mol. Od energii rzędu 15 kcal/mol wiązanie ma charakter silny. Wiązania wodorowe rzadko przekraczają energię wiązania rzędu 40 kcal/mol [12].

#### 2.1.3 Wpływ chropowatości na siłę adhezji

Kontakty adhezyjne, dla których rzeczywista powierzchnia kontaktu jest zbliżona do powierzchni idealnego kontaktu wynikającego z geometrii układu, są bardzo rzadko spotykane. Powodem takiego stanu rzeczy jest chropowatość powierzchni na poziomie atomowym i w większej skali, np. nanometrycznej. Chropowatość sprawia, że w obrębie kontaktu adhezyjnego dwóch ciał znajdują się wolne przestrzenie; tylko najbardziej wysunięte fragmenty obydwu powierzchni stykają się ze sobą. Wzrost chropowatości przynajmniej jednej z powierzchni w obrębie kontaktu adhezyjnego powoduje zmniejszenie rzeczywistej powierzchni kontaktu (przy założeniu, że powierzchnie te nie są dostatecznie miękkie). W przypadku braku oddziaływań kapilarnych (adhezja sucha) oraz dostatecznie twardych powierzchni, mniejsza powierzchnia kontaktu prowadzi do zmniejszenia całkowitej wartości siły adhezji jaka występuje między nimi. Z kolei dla dostatecznie miękkich powierzchni, w których dochodzi do deformacji zależność ta może być przeciwna, tj. siła adhezji może rosnąć w funkcji rosnącej chropowatości. W takim przypadku deformacja przynajmniej jednej z powierzchni prowadzi do zwiększenia rzeczywistej powierzchni kontaktu [13].

Wpływ chropowatości na całkowitą wartość siły adhezji suchej można oszacować przy użyciu modeli teoretycznych. Przykładem bardzo prostego podejścia jest model opracowany przez Rumpfa, opisujący siłę adhezji występującą w układzie przybliżonym sferą o promieniu  $R_s$  i pojedynczą nierównością powierzchni o kształcie półsfery i promieniu  $r_s$ , gdzie ( $r_s < R_s$ ) [2, 14]:

$$F_{\text{adh}} = \frac{A_H R_s}{6d_{\text{min}}} \left( \frac{r_s}{r_s + R_s} + \frac{1}{(1 + r_s / d_{\text{min}})^2} \right). \quad (2.13)$$

W powyższym wzorze  $d_{\text{min}}$  oznacza minimalną odległość między atomami obydwu powierzchni (ograniczoną zakazem Pauliego). Człon w nawiasie związany jest z geometrią układu. Jego lewy składnik odpowiada za oddziaływania między sferą a nierównością, natomiast jego prawy składnik między sferą a płaską powierzchnią, na której znajduje się nierówność w formie półsfery. Sfera o promieniu  $R_s$  może stanowić model ostrza AFM. Praktyczne zastosowanie modelu Rumpfa jest trudne z tego względu, że chropowatości powierzchni nie opisuje się za pomocą średniego promienia nierówności powierzchni, a za pomocą parametrów takich jak chropowatość średnia ( $r_a$ ) i chropowatość średnia kwadratowa ( $r_{\text{rms}}$ ). Pierwszy z wymienionych parametrów oznacza średnie odchylenie profilu topograficznego powierzchni od linii średniej na danym odcinku. Drugi, podobny parametr, opisuje odchylenie średnie kwadratowe wspomnianego profilu topograficznego.

Model Rumpfa został rozwinięty przez Rabinovicha *et al.* w taki sposób, że parametr  $r_s$  zastąpiono chropowatością średnią kwadratową powierzchni  $r_{\text{rms}}$  [2, 15]:

$$F_{\text{adh}} = \frac{A_H R_s}{6d_{\text{min}}} \left( \frac{1}{1 + (R_s / 1,48r_{\text{rms}})} + \frac{1}{(1 + 1,48r_{\text{rms}} / d_{\text{min}})^2} \right). \quad (2.14)$$

Model ten całkiem dobrze opisuje rzeczywiste układy w geometrii ostrza AFM i badanej powierzchni o zadanej chropowatości. Ta sama grupa zaproponowała także inny, bardziej złożony i uniwersalny model, biorący pod uwagę  $r_{\text{rms}}$  [16].

Cooper *et al.* zaproponowali model zakładający nierówności rozłożone równomiernie na sferze (ostrzu AFM) bądź na płaskiej powierzchni próbki [2, 17]. W niniejszym modelu  $F_{\text{adh}}$  wyznacza się biorąc pod uwagę siłę adhezji dla pojedynczej nierówności (pojedynczego kontaktu adhezyjnego) zwielokrotnioną przez liczbę nierówności będących w kontakcie ze sferą, z uwzględnieniem siły oddziaływania pomiędzy tą sferą a powierzchnią próbki dla odległości  $r_s + d_{\text{min}}$ :

$$F_{\text{adh}} = \left[ 1 + \sum_{b=1}^{b < a_m / l_n} \frac{360}{\arccos(1 - 1/2b^2)} \right] \left[ \frac{A_H r_s^4}{6d_{\text{min}}^2 (d_{\text{min}} + r_s)^3} \left( 1 + \frac{2d_{\text{min}}}{r_s} \right) \right] + \frac{A_H R_s}{6(r_s + d_{\text{min}})^2}, \quad (2.15)$$

gdzie:  $b$  określa liczbę nierówności w kontakcie,  $a_m$  jest promieniem kontaktu liczonym na podstawie wybranego modelu teoretycznego (rozdział 2.1.4), natomiast  $l_n$  jest odległością pomiędzy nierównościami. Modele Rabinovicha oraz Coopera bardzo dobrze sprawdzają się do przewidywania sił adhezji w rzeczywistych układach z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych [2].

#### 2.1.4 Mechanika kontaktu

Mechanika kontaktu jest jednym z działów inżynierii mechanicznej. Opisuje ona procesy związane z deformacją ciał będących w kontakcie fizycznym na skutek m.in. działania siły

nacisku przyłożonej w kierunku normalnym do powierzchni i wytwarzającej pewne ciśnienie na złączu. Ciśnienie to może powodować deformację powierzchni materiałów znajdujących się w kontakcie zależnie od ich właściwości mechanicznych, takich jak moduł Younga czy twardość. Wspomniana deformacja ma istotny wpływ na rzeczywistą powierzchnię kontaktu, a co za tym idzie na adhezję i tarcie będące przedmiotem niniejszej rozprawy.

Obecnie istnieje szereg teorii charakteryzujących kontakty mechaniczne [2, 18]. Ich podstawowy podział rozróżnia opis teoretyczny bez oraz z uwzględnieniem adhezji. Pionierem w wyjaśnieniu mechaniki kontaktu bez uwzględniania adhezji był Hertz, który w roku 1882 m.in. rozwiązał problem dwóch elastycznych ciał o pewnym promieniu krzywizny [19]. Z czasem okazało się, że adhezja może odgrywać dużą rolę w określaniu promienia kontaktu, szczególnie w przypadku materiałów o względnie małej wartości modułu Younga (poniżej kilkudziesięciu GPa). Niecałe 100 lat po opublikowaniu teorii Hertza zaproponowano teorię kontaktu ciał elastycznych z uzupełnieniem wpływu adhezji, nazwaną JKR od nazwisk jej twórców: Johnsona, Kendalla i Robertsa [20]. Niedługo potem pojawił się model autorstwa Derjaguina, Müllera i Toporova, nazwany DMT, uwzględniający wpływ adhezji oraz dotyczący materiałów mniej elastycznych (o stosunkowo dużej wartości modułu Younga – kilkaset GPa lub większej) [21, 22]. W niniejszym rozdziale scharakteryzowano najpopularniejsze modele kontaktu mechanicznego: wymienione powyżej oraz teorię Maugis [23], opisującą obszar przejściowy znajdujący się pomiędzy przewidywaniami wynikającymi z modeli JKR i DMT.

### Model Hertza

Hertz w swoim modelu zakłada, że kontaktujące się materiały są jednorodne i izotropowe [19]. Jak wcześniej wspomniano model nie zakłada wpływu adhezji, co w konsekwencji oznacza, że może być on stosowany jedynie do opisu kontaktów suchych. Hertz rozpatrywał dwie elastyczne sfery o promieniu  $R$ . Jeśli  $R$  jednej ze sfer będzie nieskończony, będzie ona mieć postać powierzchni płaskiej (rysunek 2.3 a). W takim układzie siła nacisku  $F_n$  działająca prostopadle do złącza powoduje powstanie deformacji o głębokości  $\delta_H$ . Z  $\delta_H$  związany jest promień kontaktu  $a_H$  ( $\delta_H = a_H^2 / R$ ), który może być wyrażony przez następujące wielkości:

$$a_H = \sqrt[3]{\frac{RF_n}{K}}, \quad (2.16)$$

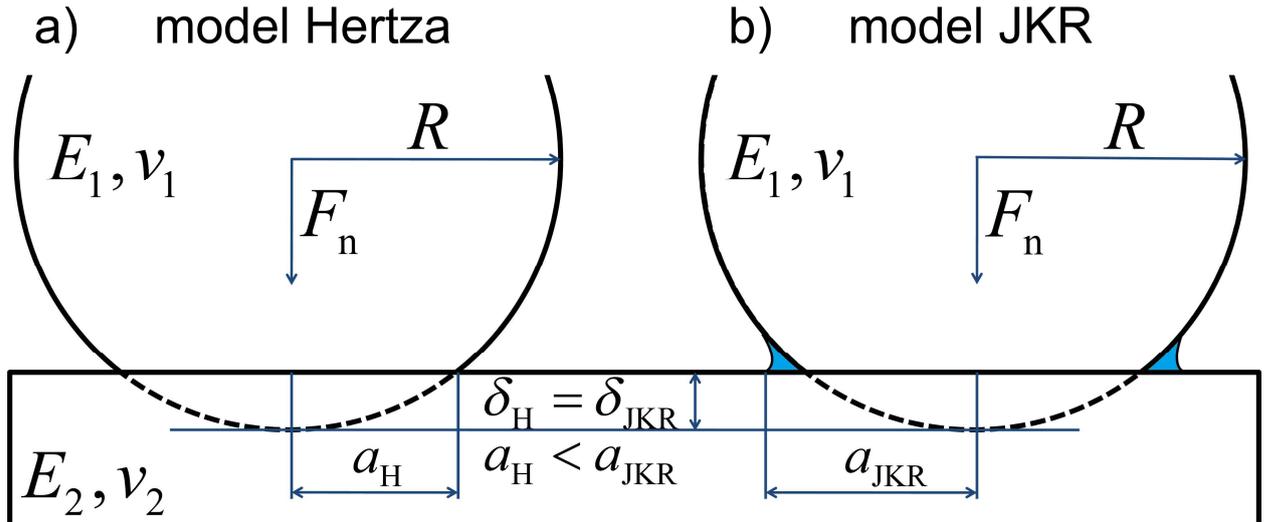
gdzie  $K$  jest zredukowanym modułem Younga dla układu dwóch materiałów będących w kontakcie fizycznym, oznaczonych indeksami dolnymi 1 i 2. Można go przedstawić w następującej postaci [2]:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right), \quad (2.17)$$

gdzie  $\nu$  jest bezwymiarowym współczynnikiem Poissona w przedziale wartości od 0 do 0,5 oznaczającym stosunek odkształcenia poprzecznego do podłużnego, będącego miarą sposobu w jaki materiał się odkształca.  $E$  jest natomiast modułem Younga określonego materiału. Po przekształceniach deformacja  $\delta_H$  będzie równa:

$$\delta_H = \left( \frac{F_n^2}{RK^2} \right)^{1/3}. \quad (2.18)$$

Analizując wzór (2.16) można zauważyć, że przy  $F_n = 0$  promień kontaktu  $a_H$  również jest równy 0, co w rzeczywistym układzie może być do spełnienia jedynie w warunkach suchych i to nie w każdym przypadku. Wpływ adhezji opisany przez twórców modelu JKR powoduje, że  $a_H \neq a_{JKR}$  (rysunek 2.3 b). Innymi słowy promień kontaktu jest zmodyfikowany w związku z obecnością sił adhezji między dwoma kontaktującymi się materiałami.



Rysunek 2.3. Model Hertza (a) oraz Johnsona-Kendalla-Robertsza (JKR; b) dla modelu kuli naciskającej na płaską powierzchnię.

#### Model Johnsona-Kendalla-Robertsza

Model JKR zakłada, że oddziaływania adhezyjne występują tylko w obrębie kontaktu powierzchni obydwu materiałów, tj. rozpatruje się tylko oddziaływania przyciągające bliskiego zasięgu [20]. Promień kontaktu  $a_{JKR}$  jest wyrażony z uwzględnieniem siły adhezji  $F_{adh}$  w następujący sposób [2]:

$$a_{JKR} = \sqrt[3]{\frac{R}{K} \left( F_n + 3\pi R W_{adh} + \sqrt{6\pi R W_{adh} F_n + (3\pi R W_{adh})^2} \right)}, \quad (2.19)$$

gdzie  $W_{adh}$  jest pracą wykonywaną przez siłę adhezji. Deformacja  $\delta_{JKR}$  będzie równa:

$$\delta_{JKR} = \frac{a_{JKR}^2}{R} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\pi W_{adh} a_{JKR}}{K}}. \quad (2.20)$$

Podane zależności odnoszą się do sytuacji, w której jedna z kontaktujących się powierzchni jest płaska, tj. jej  $R \rightarrow \infty$  (rysunek 2.3 b). Omawiana geometria ma zastosowanie w eksperymencie AFM, gdzie jedna z powierzchni jest w przybliżeniu płaska (podłoże/próbka), a druga, w postaci ostrza AFM, jest zakończona przybliżoną sferą o promieniu  $R$ . Ze względu na udział  $F_{adh}$  w kontakcie mechanicznym, przy  $F_n = 0$ , inaczej niż w modelu Hertza,  $a_{JKR} \neq 0$  i jest opisane promieniem kontaktu  $a_{JKR_0}$  przy zerowej sile nacisku:

$$a_{JKR_0} = \sqrt[3]{\frac{6\pi W_{adh} R^2}{K}}. \quad (2.21)$$

Nawet przy sile nacisku równej zero obiekty pozostają w kontakcie fizycznym. To z kolei prowadzi do tego, że możliwa jest ujemna siła nacisku, tj. skierowana przeciwnie do podłoża, przy której obydwie powierzchnie wciąż znajdują się w kontakcie [1]. Uwzględnienie oddziaływań adhezyjnych bliskiego zasięgu wpływa na fakt, że powierzchnia kontaktu wyliczona z modelu JKR będzie zawsze większa niż w przypadku modelu Hertza [24].

### Model Derjaguina-Müllera-Toporova

W modelu DMT również uwzględnia się oddziaływania adhezyjne [21, 22]. W odróżnieniu od modelu JKR, mają one charakter przyciągający dalekiego zasięgu, co sprawia, że dotyczą także obszaru poza strefą kontaktu. Można to zaobserwować na szkicach zależności ilorazu siły nacisku i jednostkowej powierzchni (ciśnienia) od odległości (rysunek 2.4). Pole powierzchni pod krzywą jest ekwiwalentem pracy  $W_{adh}$  wykonanej przez siłę adhezji. W przypadku modelu JKR zasięg wpływu oddziaływań bliskiego zasięgu jest dużo bardziej ograniczony. W modelu Hertza w ogóle nie uwzględnia się oddziaływań przyciągających. Odnosząc wspomniane modele do sytuacji rzeczywistej opisanej potencjałem typu Lennarda-Jonesa, najbardziej zbliżona do rzeczywistej jest teoria DMT [25]. Warto przy tym nadmienić, że zarówno JKR jak i DMT opisują utworzony kontakt w sposób przybliżony.

Promień kontaktu  $a_{DMT}$  jest wyrażony z uwzględnieniem siły adhezji  $F_{adh}$  w następujący sposób [2]:

$$a_{DMT} = \sqrt[3]{\frac{R}{K} (F_n + 2\pi R W_{adh})}. \quad (2.22)$$

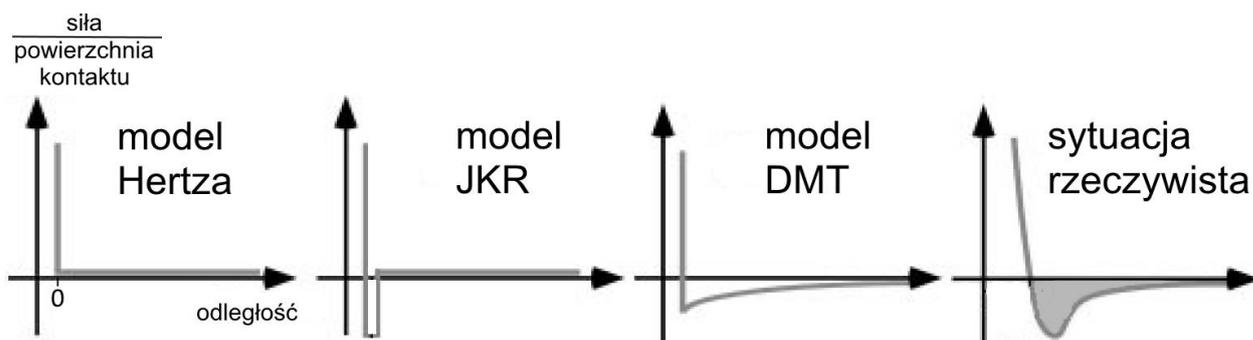
Siła adhezji związana z oddziaływaniami dalekiego zasięgu w modelu DMT dana jest wzorem  $F_{adh} = 2\pi R W_{adh}$ .

Promień kontaktu w momencie rozdzielenia obydwu powierzchni jest w modelu DMT równy zero. Deformacja  $\delta_{DMT}$  i promień kontaktu  $a_{DMT_0}$  przy zerowej sile nacisku będą równe, odpowiednio:

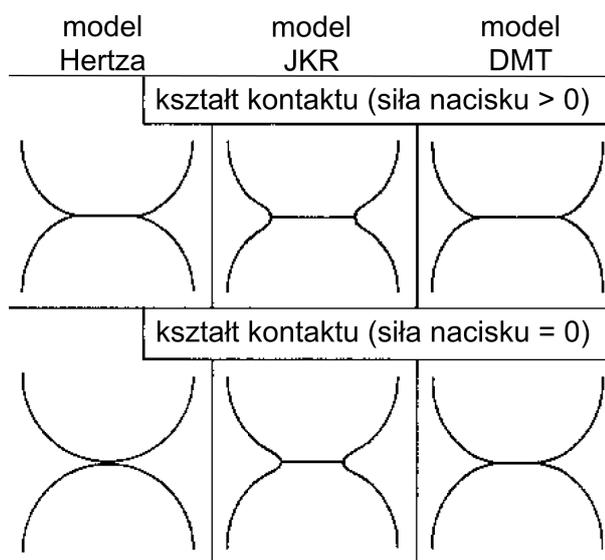
$$\delta_{DMT} = \frac{(F_n + 2\pi R W_{adh})^{2/3}}{\sqrt[3]{R K^2}}, \quad (2.23)$$

$$a_{DMT_0} = \sqrt[3]{\frac{4\pi W_{adh} R^2}{2K}}. \quad (2.24)$$

Różnicę między modelami Hertza, JKR i DMT można zwizualizować przedstawiając przybliżony kształt kontaktu w rzucie z boku (rysunek 2.5). Kształt kontaktu w modelu DMT, zbliżony do kształtu kontaktu wynikającego z teorii Hertza, jest odmienny od tego wynikającego z teorii JKR. Różnica jest związana z założeniem w modelu JKR, że oddziaływania adhezyjne możliwe są tylko w obrębie kontaktu.



Rysunek 2.4. Szkic zależności ilorazu siły nacisku i powierzchni kontaktu od odległości dla najpopularniejszych modeli kontaktowych: Hertza, JKR, DMT oraz sytuacji rzeczywistej. Opracowano na podstawie [26, 27].



Rysunek 2.5. Porównanie kształtu kontaktu dwóch jednakowych sfer dla najpopularniejszych modeli kontaktowych: Hertza, JKR oraz DMT. Opracowano na podstawie [24].

### Teoria Maugisa a przybliżenie Carpicka-Ogletree-Salmerona

Niezaprzeczalna popularność modeli JKR i DMT oraz odmienny sposób, w jaki obydwa modele traktowały udział oddziaływań adhezyjnych, spowodowała niecichnącą debatę w środowisku naukowym na temat zakresu ich stosowalności [28]. Już w 1977 roku Tabor postulował, że potraktowanie obydwu modeli – JKR i DMT – w roli modeli brzegowych, opisujących skrajne przypadki dla kontaktujących się ciał, może pozwolić na ich ujednoczenie w ramach jednego ciągłego modelu poprzez wprowadzenie bezwymiarowego parametru  $\mu_T$ , nazwanego później parametrem Tabora [28, 29]:

$$\mu_T = \sqrt[3]{\frac{16RW_{adh}^2}{9K^2z_0^3}}, \quad (2.25)$$

gdzie  $z_0$  oznacza odległość rozdzielającą obydwie powierzchnie będące w stanie równowagi. Parametr Tabora jest związany z deformacją elastyczną ciał w kontakcie tuż przed ich separacją.

W 1992 roku Maugis przedstawił pracę na temat stosowalności obszaru przejściowego znajdującego się pomiędzy zakresami stosowalności teorii JKR i DMT dla przypadku dwóch

sfer [23]. W swoich rozważaniach Maugis wykorzystał model oddziaływań studni prostokątnej Dugdale'a umożliwiający analityczne rozwiązanie problemu [30] (rysunek 2.6 a). Maugis zdefiniował parametr  $\lambda$ , podobny do  $\mu_T$  – (równanie 2.25), będący funkcją kilku zmiennych:

$$\lambda = 2\sigma_0^3 \sqrt{\frac{R}{\pi W_{adh} K^2}}, \quad (2.26)$$

gdzie  $\sigma_0$  jest głębokością studni potencjału w modelu oddziaływań Dugdale'a (rysunek 2.6 a). Parametr przyjmuje wartości od 0 do  $\infty$  i opisuje ciągłe przejście od przybliżenia DMT do JKR (przykład ilustruje czerwona krzywa; rysunek 2.6 b). Jak się później okazało, teoria Maugis była trudna w jej praktycznym zastosowaniu ze względu na złożony zapis matematyczny, np. w przypadku analizy danych pochodzących z eksperymentu AFM. W roku 1999 Carpick, Ogletree i Salmeron zaproponowali ogólne wyrażenie przybliżające teorię Maugis [26]. W niniejszej pracy nadano mu nazwę przybliżenia COS pochodzącą od nazwisk jego twórców. W praktyce przybliżenie COS dopasowuje się do danych AFM dla zależności powierzchni kontaktu  $A_c$  lub siły tarcia  $F_t$  od siły nacisku  $F_n$  [27, 31, 32]. W rozprawie zaproponowano wykorzystanie przybliżenia COS dla tej drugiej zależności:

$$\sqrt{F_t} = \sqrt{F_{t0}} \left( \frac{\alpha + \sqrt{1 - \frac{F_n}{F_{adh}}}}{1 + \alpha} \right)^{2/3}, \quad (2.27)$$

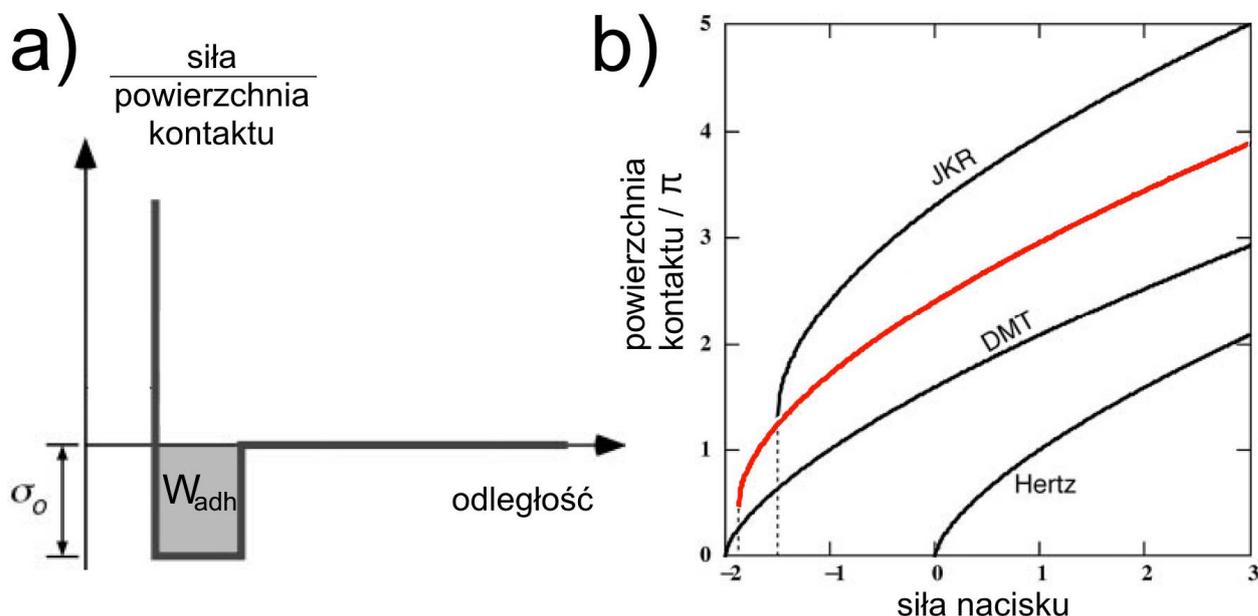
gdzie  $\alpha$  odczytuje się jako wynik dopasowania. Informuje on o obszarze przejściowym między modelami DMT i JKR (JKR:  $\alpha = 1$ , DMT:  $\alpha = 0$ ). Parametry  $F_{adh}$  oraz  $F_{t0}$  również odczytuje się z dopasowania. Ten drugi ( $F_{t0}$ ) określa punkt przecięcia zależności z osią  $y$ , podczas gdy  $F_{adh}$  oznacza wyliczoną z dopasowania wartość siły adhezji. Dopasowanie przybliżenia COS do zależności  $F_t(F_n)$  jest możliwe przy założeniu, że  $F_t$  jest wprost proporcjonalne do powierzchni kontaktu  $A_c$ :  $F_t = \tau \pi A_c^2$ , gdzie  $\tau$  oznacza moduł wytrzymałości na ścinanie kontaktu. W praktyce warunek może nie być spełniony w przypadku wielokrotnego kontaktu bądź oznak zużycia materiału i stanowi tylko przybliżenie do rzeczywistej sytuacji [33]. Przybliżenie COS umożliwia wyznaczenie szeregu parametrów opisujących kontakt mechaniczny:  $\alpha$  – informuje o tym samym co  $\lambda$ , stanowi jednak przybliżenie parametru zdefiniowanego przez Maugis (JKR:  $\lambda > 5$ , DMT:  $\lambda < 0,1$ );  $W_{adh}$  oraz  $\tau$ . Jak wspomniano, parametr  $\alpha$  określa się na podstawie dopasowania przybliżenia COS do danych eksperymentalnych. Z jego pomocą wyznacza się  $\lambda$ :  $\lambda = -0,924 \ln(1 - 1,02\alpha)$ . Ponadto można wykazać, że  $\lambda$  będzie zależał od  $\mu_T$  w następujący sposób:  $\lambda = 1,157\mu_T$ . Pracę adhezji można wyznaczyć z wyrażenia:

$$W_{adh} = \frac{F_{adh}}{\pi R \left( -\frac{7}{4} + \frac{1}{4} \left( \frac{4,04\lambda^{1,4} - 1}{4,04\lambda^{1,4} + 1} \right) \right)}, \quad (2.28)$$

gdzie  $R$  jest promieniem krzywizny ostrza AFM. Następnie, znając  $W_{adh}$ , można wyznaczyć  $\tau$ :



$$\tau = \frac{F_{t0}}{\pi\psi^2}, \text{ gdzie } \psi = \frac{1,54 + 0,279 \left( \frac{2,28\lambda^{1,3} - 1}{2,28\lambda^{1,3} + 1} \right)}{\sqrt[3]{\frac{K}{\pi W_{adh} R^2}}}. \quad (2.29)$$

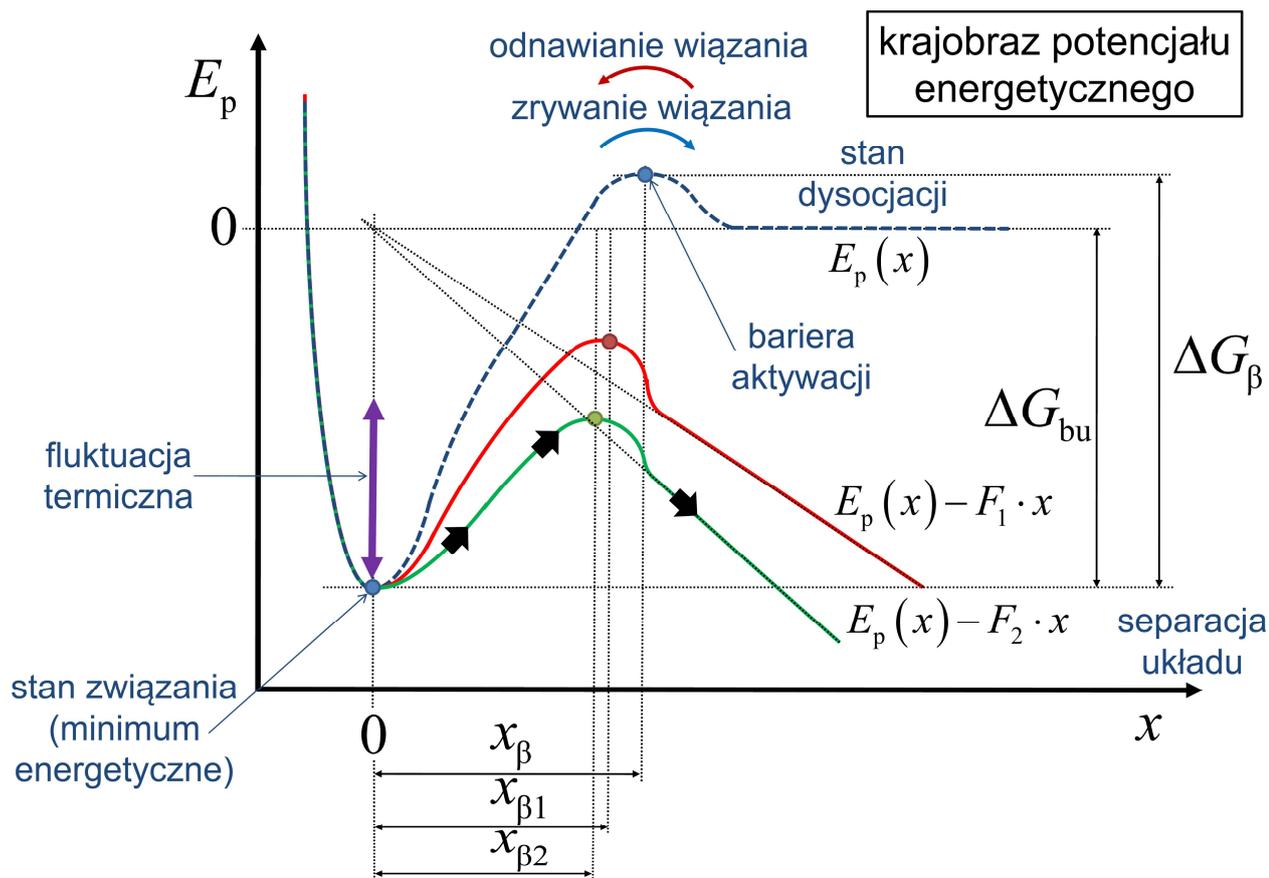


Rysunek 2.6. Szkic zależności ilorazu siły nacisku i powierzchni kontaktu od odległości dla modelu Dugdale'a, wykorzystanego w teorii Maugis (a) oraz charakter zależności powierzchni kontaktu od siły nacisku dla modeli: Hertza, JKR i DMT (b); czerwoną krzywą zaznaczono przykładową zależność dla obszaru przejściowego znajdującego się pomiędzy JKR a DMT. Opracowano na podstawie [26, 27].

### 2.1.5 Modele teoretyczne opisujące zrywanie wiązania adhezyjnego

Proces zerwania kontaktu adhezyjnego można opisać jako przejście przez energetyczną barierę aktywacji ze stanu związania znajdującego się w minimum energetycznym, do stanu dysocjacji (rysunek 2.7). Minimum energii dla danego układu w formie studni potencjału  $E_p(x)$ , np. dla dwóch oddziałujących cząsteczek, oznacza stan maksymalnej stabilności wiązania. Jego zerwanie (aktywacja) wymaga dostarczenia odpowiedniej energii z zewnątrz. Bodziec zewnętrzny może mieć postać siły zewnętrznej  $F$  dążącej do rozdzielenia układu. Siła zewnętrzna powoduje obniżenie się bariery potencjału (przejście od niebieskiej do czerwonej krzywej na rysunku). W przypadku, gdy  $F$  będzie dostatecznie duża, bariera o potencjale  $E_p(x)$  obniży się do wartości równej  $E_p(x) - F_2x$  ( $F_2 > F_1$ ; zielona krzywa). Jeśli dla takiego przypadku fluktuacja termiczna obecna w układzie (fioletowa strzałka) przewyższy barierę potencjału, dojdzie do zerwania wiązania i przejścia do stanu dysocjacji (czarne strzałki na zielonej krzywej). Zatem w modelach termicznej aktywacji, siła zewnętrzna odpowiedzialna jest za obniżenie bariery potencjału, podczas gdy to obecność drgań termicznych powoduje zerwanie wiązania. Istnieje też możliwość, że po pewnym czasie trwania stanu równowagi fluktuacje termiczne spowodują zerwanie wiązania bez udziału siły zewnętrznej. Przejście przez barierę potencjału jest też możliwe w kierunku przeciwnym – ze stanu dysocjacji do stanu związania. Zatem możliwy jest statystyczny proces odtwarzania się zerwanych wcześniej wiązań. Proces jest zależny m.in. od szybkości separacji danego kontaktu adhezyjnego i ma duży wpływ na zrywanie kontaktu, w szczególności, gdy składa się on z wielu pojedynczych wiązań. W niniejszej pracy został on szerzej opisany w rozdziale 2.2.4.

Proces zerwania wiązania można przedstawić za pomocą konkretnych parametrów:  $x_\beta$ , oznaczającego fizyczną odległość między stanami związania i barierą oraz  $\Delta G_\beta$ , będącego miarą wysokości bariery potencjału względem minimum energetycznego bez udziału siły zewnętrznej (rysunek 2.7). Wysokość bariery potencjału określa się w jednostkach energii – dżulach bądź częściej jako wielokrotność stałej Boltzmana i temperatury bezwzględnej ( $k_B T$ ). Ponadto można określić  $k_{\text{off}}^0$  (będący parametrem kinetycznym) oznaczającym szybkość dysocjacji termicznej bez udziału siły zewnętrznej. Jest on wyrażony przez  $s^{-1}$ , a jego odwrotność opisuje czas życia wiązania  $t_w$ .



Rysunek 2.7. Profil potencjału energetycznego dla wyróżnionego kierunku  $x$  składający się ze studni oraz bariery potencjału obniżanej pod wpływem działania siły zewnętrznej.

Na przestrzeni ostatnich 20 lat powstało kilka modeli teoretycznych opisujących zerwanie wiązania w odniesieniu do warunków panujących w eksperymencie wykorzystującym AFM, w tym np. prace Li [34, 35], opisujące wpływ odtwarzania wiązań na zależność siły adhezji od szybkości separacji czy Maitra [36], pozwalające na uwzględnienie sztywności mikrobjelki AFM. Swoją wyraźny wkład oprócz nich wnieśli także inni. W dalszej części niniejszego rozdziału opisano trzy podstawowe modele teoretyczne termicznej aktywacji wiązania adhezyjnego: Bella-Evansa, Dudko-Hummera-Szabo oraz Friddle'a-Noya-De Yoreo [37], które wykorzystano w niniejszej rozprawie na potrzeby opisu wiązań adhezyjnych wielokrotnych jak i pojedynczych w odniesieniu do badanych układów nanopowłok.

## Model Bella-Evansa

Jednym z najczęściej wykorzystywanych, a zarazem najprostszych modeli jest model Bella-Evansa (BE) [38, 39]. Evans wraz z Ritchie w założeniach modelu wykorzystali kinetykę zrywania wiązania adhezyjnego opracowaną przez Bella w 1978 roku [40]:

$$k_{\text{off}}(F) = k_{\text{off}}^0 \exp\left(\frac{F x_{\beta}}{k_B T}\right), \quad (2.30)$$

gdzie  $k_{\text{off}}(F)$  oznacza szybkość dysocjacji termicznej pod wpływem działania zewnętrznej siły  $F$ . W odniesieniu do eksperymentów związanych ze zrywaniem wiązań adhezyjnych z pomocą mikroskopu sił atomowych (tryb spektroskopii siły), siła zewnętrzna  $F$  zmienia się w czasie  $t$  według następującej zależności:

$$F(t) = r_n t, \quad (2.31)$$

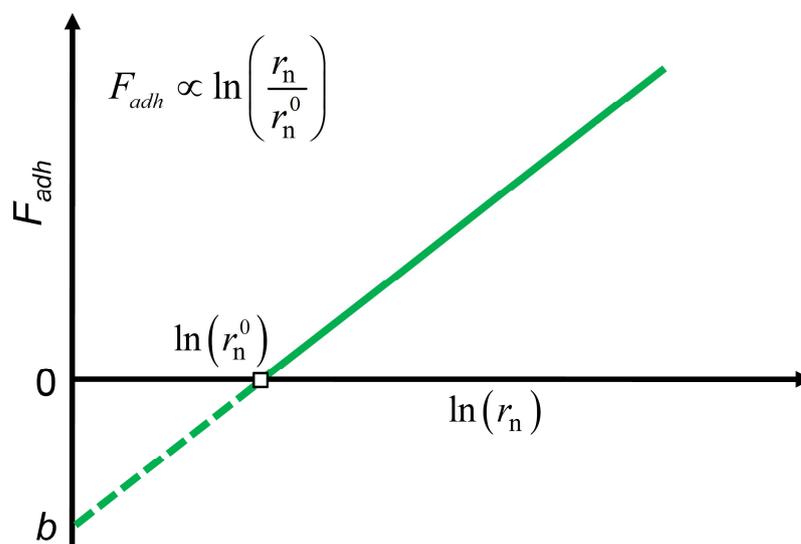
gdzie  $r_n$  oznacza szybkość obciążania wiązania adhezyjnego ( $r_n \equiv dF/dt$ ) i dla pojedynczego eksperymentu spektroskopii siły jest wartością stałą;  $r_n$  wyrażone jest w jednostkach N/s. Model BE przewiduje logarytmiczną zależność między średnią siłą adhezji  $F_{\text{adh}}$  a wartością  $r_n$ :

$$F_{\text{adh}} = F_{\beta} \ln\left(\frac{r_n}{F_{\beta} k_{\text{off}}^0}\right), \quad (2.32)$$

gdzie  $F_{\beta} = k_B T / x_{\beta}$  i oznacza siłę fluktuacji termicznych. Siła ta jest proporcjonalna do współczynnika nachylenia  $a$  prostej przedstawiającej omawianą zależność (rysunek 2.8). Równanie (2.32) umożliwia wyznaczenie następujących parametrów z zależności  $F_{\text{adh}}(\ln(r_n))$ :  $x_{\beta}$  oraz  $k_{\text{off}}^0$ , obliczane z następującego wyrażenia:

$$k_{\text{off}}^0 = \frac{r_n^0}{F_{\beta} t_w} = \frac{1}{t_w}. \quad (2.33)$$

Czas życia wiązania bez udziału siły zewnętrznej  $t_w$  jest odwrotnością parametru  $k_{\text{off}}^0$ .



Rysunek 2.8. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Bella-Evansa.

Zależność  $F_{adh}(\ln(r_n))$  w modelu BE można przedstawić za pomocą następującego równania:

$$F_{adh} = F_{\beta} \ln(r_n) - F_{\beta} \ln(r_n^0), \quad (2.34)$$

odpowiadającemu zależności liniowej  $y = ax - b$ , jak pokazano na powyższym rysunku. Model BE posiada szereg uproszczeń ograniczających jego użyteczność [41]. Jednym z nich jest fakt, że model ignoruje kształt profilu potencjału energetycznego, przez co wyznaczone parametry mają dalece przybliżony charakter. Inną sprawą jest fakt, że model ignoruje zjawisko odtwarzania wiązań, a cała informacja na temat oddziaływań zawarta jest w tylko jednym parametrze –  $x_{\beta}$ . Dodatkowo model BE nie pozwala na wyznaczenie wysokości bariery energetycznej aktywacji, będącej informacją szczególnie istotną w przypadku charakteryzacji wiązań adhezyjnych.

### Model Dudko-Hummera-Szabo

W kolejnym z opisywanych modeli – Dudko-Hummera-Szabo (DHS) [42] – wyeliminowano większość ograniczeń znanych z modelu BE. Jest to model historycznie późniejszy od BE, utworzony częściowo na podstawie rozważań zawartych w publikacjach autorów z roku 2003 [43, 44]. Jako podstawę modelu DHS wykorzystano teorię Kramersa [45] umożliwiającą wyznaczenie parametru kinetycznego  $k_{off}(F)$ :

$$k_{off}(F) = k_{off}^0 \frac{\int_{studnia} e^{\frac{E(x)-Fx}{k_B T}} dx \int_{bariera} e^{\frac{-E(x)+Fx}{k_B T}} dx}{\int_{studnia} e^{\frac{E(x)}{k_B T}} dx \int_{bariera} e^{\frac{-E(x)}{k_B T}} dx}. \quad (2.35)$$

Na podstawie powyższego wzoru autorzy modelu wyprowadzili następujące wyrażenie:

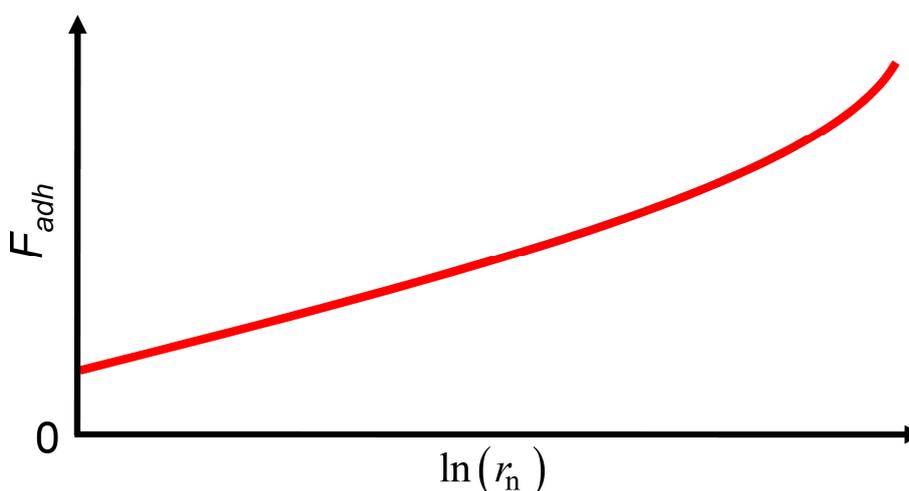
$$k_{off}(F) = k_{off}^0 \left(1 - \frac{cFx_{\beta}}{\Delta G_{\beta}}\right)^{\frac{1}{c-1}} \exp \left\{ \Delta G_{\beta} \left[ 1 - \left(1 - \frac{cFx_{\beta}}{\Delta G_{\beta}}\right)^{\frac{1}{c}} \right] \right\}, \quad (2.36)$$

gdzie  $c$  jest stałym parametrem uniwersalnym opisującym kształt profilu energetycznego o wartości 2/3 dla profilu o kształcie zbliżonym do kształtu profilu potencjału Lennarda-Jonesa (rysunek 2.1). Jak można zaobserwować, wzór (2.36) różni się zasadniczo od wyrażenia na  $k_{off}(F)$  dla modelu BE (2.30). Prócz parametru  $c$ , pojawia się także  $\Delta G_{\beta}$  oznaczający wysokość bariery energetycznej aktywacji w przypadku braku działania siły zewnętrznej  $F$ .

Model DHS przewiduje zależność między średnią wartością siły adhezji a szybkością obciążania, uwzględniając parametr  $c$  – (rysunek 2.9):

$$\langle F_{adh} \rangle \cong \frac{\Delta G_{\beta}}{cx_{\beta}} \left\{ 1 - \left[ \frac{k_B T}{\Delta G_{\beta}} \ln \frac{k_{off}^0 k_B T \exp \left( \frac{\Delta G_{\beta}}{k_B T} + \gamma \right)}{x_{\beta} r_n} \right]^c \right\}, \quad (2.37)$$

gdzie  $\gamma$  jest stałą Eulera-Mascheroniego wynoszącą w przybliżeniu 0,577 i uwzględnianą w równaniu w sytuacji, gdy wartość  $F_{adh}$  pochodzącą z eksperymentu opisuje rozkład normalny Gaussa. Warto zauważyć, że model DHS jest zgodny z modelem BE dla przypadku, gdy  $c = 1$  oraz  $\Delta G_\beta \gg Fx_\beta$ . Wówczas równanie (2.37) przyjmuje postać równania (2.32). Podsumowując, model DHS umożliwia wyznaczenie nie tylko parametru kinetycznego  $k_{off}^0$ , ale także  $x_\beta$  oraz  $\Delta G_\beta$ .



Rysunek 2.9. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Dudko-Hummera-Szabo.

#### Model Friddle'a-Noya-De Yoreo

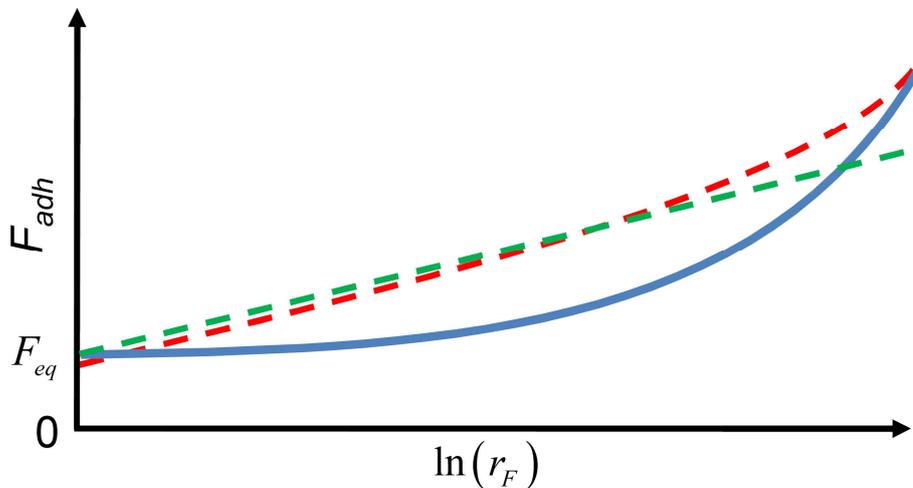
Modele BE i DHS nie uwzględniają wpływu procesu odtwarzania wiązań na przebieg zależności siły adhezji i szybkości obciążania. Friddle, Noy oraz De Yoreo przedstawili model (FNDY) [46, 47] uwzględniający wpływ procesu odtwarzania wiązań, bazując na teorii Bella [40] (równanie (2.30)). Ponadto model FNDY uwzględnia również wiązania adhezyjne wielokrotne, podczas gdy modele BE i DHS opisują teoretycznie jedynie wiązania pojedyncze. W modelu FNDY, obok parametrów  $k_{off}^0$  oraz  $x_\beta$ , wiązanie adhezyjne opisuje się za pomocą  $F_{eq}$  będącego parametrem oznaczającym siłę równowagową w momencie przejścia ze stanu o wysokim prawdopodobieństwie odtwarzania wiązań do stanu kinetycznego zrywania:

$$F_{eq} = \sqrt{2k_{ef}\Delta G_{bu}}, \quad (2.38)$$

gdzie:  $k_{ef}$  oznacza efektywną stałą sprężystości mikrobekki AFM oraz badanej nanopowłoki zbudowanej z cząsteczek (w przypadku niniejszej pracy),  $\Delta G_{bu}$  oznacza różnicę energii między stanem związanym a niezwiązanym. Ostatni z wymienionych parametrów ma wartość mniejszą od  $\Delta G_\beta$  w modelu DHS (rysunek 2.7). W praktyce stała sprężystości nanopowłoki jest względnie bardzo duża, zatem  $k_{ef}$  odnosi się do stałej sprężystości mikrobekki AFM, z której pomocą wykonano pomiar. Średnia siła adhezji jest równoważna wyrażeniu:

$$F_{adh} \cong F_{eq} + F_\beta \ln \left( 1 + e^{-\gamma} \frac{r_n}{F_\beta k_{off}(F_{eq})} \right). \quad (2.39)$$

W niniejszym modelu zależność siły adhezji od szybkości obciążania ma charakter  $F_{adh}(\ln(1+r_n))$  i ma wiele wspólnego z zależnością w modelu BE. Porównując charakter zależności w modelu FNDY (niebieska krzywa) z modelami BE i DHS (odpowiednio: zielona przerywana oraz czerwona przerywana krzywa), można zaobserwować wyraźne różnice między nimi (rysunek 2.10). W modelu FNDY siła adhezji prawie nie zmienia się w przypadku najmniejszych  $r_F$ , ale zmienia swój charakter w miarę wzrostu wspomnianego parametru. W modelu BE zależność jest liniowa od logarytmu  $r_F$  i dla dużych wartości  $r_F$  przewidywania tego modelu pokrywają się z modelem FNDY. Z kolei model DHS nie odzwierciedla wpływu procesu odtwarzania wiązań adhezyjnych w przypadku mniejszych  $r_F$ , tak jak dzieje się to w modelu FNDY.



Rysunek 2.10. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Friddle'a-Noya-De Yoreo. Do celów porównawczych dodano linie przerywane ukazujące zależności w modelach Bella-Evansa (zielony) oraz Dudko-Hummera-Szabo (czerwony).

## 2.2 Zjawisko tarcia

Tarcie związane z efektami prowadzącymi do ograniczenia ruchu wzajemnego ciał ujawnia się w procesie fizycznego, bezpośredniego i wzajemnego oddziaływania ciał na siebie. W prostym tłumaczeniu tarcie można wyrazić w postaci wektora siły o zwrocie przeciwnym do zwrotu siły związanej z ruchem względnym ciał, powodując opóźnienie tego ruchu. Zgodnie z zasadą zachowania energii, część energii kinetycznej utraconej z powodu opóźnienia ruchu przechodzi do innej postaci, np. ciepła czy energii deformacji oddziałujących powierzchni.

### Rys historyczny

Wykorzystanie tarcia przez ludzi ma wielkie znaczenie w odniesieniu do kształtu całej obecnej cywilizacji. Ludzkość zaczęła wykorzystywać tarcie do własnych celów już w prehistorii ponad 400 000 lat temu [48]. Ludzie pierwotni tworzyli proste ostrza kamienne powstałe w procesie ręcznego łupania i pocierania, np. krzemieni. Około 200 000 lat temu Neandertalczycy nauczyli się wykorzystywać tarcie do wytwarzania ognia. Bliżej ery nowożytnej, około 6 000 lat temu, w Mezopotamii wynaleziono koło znacząco ograniczające opory ruchu. Z podobnego wynalazku korzystali również Egipcjanie, stosując bale drewniane

do transportu bloków kamiennych. Równoległe z nimi do budowy piramid, Egipcjanie zaczęli wykorzystywać też piasek, błoto czy olej jako pierwsze środki smarne (około 5 000 lat temu).

Pierwsze regularne eksperymenty nad tarcieniem zapoczątkował Leonardo da Vinci w XV wieku [48]. W tamtym czasie nie było znane jeszcze pojęcie siły, wprowadzone około 200 lat później przez sir Isaaca Newtona. Badacz prowadził obserwacje połączonych ze sobą za pomocą liny bloków wykonanych z metalu i drewna. Analizował rozmaite konfiguracje oparte o konstrukcje: płaskie, z równią pochyłą, z nieruchomym bloczkiem lub bez. Z obserwacji wysnuwał wnioski natury jakościowej, takie jak obserwacja proporcjonalności tarcia do siły nacisku: „tarcie wywołuje dwukrotne zwiększenie oporu, gdy ciężar ulegnie powiększeniu dwa razy” [49]. Zwrócił również uwagę na niezależność siły tarcia od pola powierzchni między ciałami będącymi w kontakcie. Tym samym zauważył prawidłowości sformułowane w późniejszym okresie niezależnie przez Guillaume Amontonsa (w roku 1699). Amontons, w odróżnieniu od Leonarda da Vinci, prowadził opis ilościowy zjawiska. Dzięki obserwacjom eksperymentalnym sformułowano pierwsze dwa z trzech historycznych praw tarcia [49]:

- „Wartość siły tarcia jest proporcjonalna do wartości siły normalnej”;
- „Tarcie nie zależy od wielkości powierzchni stykających się ciał”.

W związku z tym, że powyższe prawa zostały przedstawione oficjalnie przez Amontonsa, początkowo nazwano je jego nazwiskiem. Po czasie odkryto zapisy Leonarda da Vinciego wskazujące na podobne wnioski. Stąd pierwsze dwa prawa tarcia nazywa się prawami da Vinciego-Amontonsa. Prawa Amontonsa modyfikowano kilkakrotnie już po jego śmierci, m.in. przez Belidora i Eulera. Inny znany badacz, Charles Augustin Coulomb, lata 1736-1806 poświęcił m.in. na badania tarcia [48]. Wkład Coulomba dotyczy następujących zagadnień: natury powierzchni materiałów będących w kontakcie, znaczenie powierzchni i czasu kontaktu oraz siły nacisku, a także wpływu warunków zewnętrznych na siłę tarcia, jak: temperatura, wilgotność, ciśnienie gazu. Coulomb zajmował się zarówno tarcieniem kinetycznym, jak i statycznym. Wyniki doświadczeń służyły mu do tworzenia równań matematycznych opisujących zidentyfikowane zależności. Przykładem może być wyrażenie pierwszego prawa tarcia (w tamtym czasie Amontonsa) w formie [49, 50]:

$$F_t = \mu F_n + C_a, \quad (2.40)$$

gdzie:  $F_t$  oznacza siłę tarcia,  $\mu$  to współczynnik proporcjonalności (tarcia),  $F_n$  oznacza siłę nacisku, a  $C_a$  jest związany z siłami adhezji występującymi między powierzchniami znajdującymi się w kontakcie. Ponadto Coulomb zauważył, że  $\mu$  jest prawie niezależny od siły nacisku, ale także od powierzchni kontaktu, chropowatości i szybkości przesuwu powierzchni trących względem siebie [48]. Na podstawie ostatniej obserwacji sformułowano trzecie prawo tarcia (Coulomba) [49]:

- „Tarcie kinetyczne nie zależy od prędkości ślizgania”.

Trzy podstawowe prawa tarcia, nazywane też historycznymi, są obarczone istotnymi wadami. Przykładem może być np. nieuwzględnienie sił adhezji lub też zjawisk związanych ze wzajemną deformacją powierzchni, jaka zachodzi w kontakcie pod wpływem określonego ciśnienia. Z tych względów prawa te nie zawsze poprawnie opisują rzeczywistość. Tym bardziej, gdy dotyczy ona

układów o zredukowanej skali, np. nanopowłok zbudowanych ze zorganizowanych w jednej warstwie cząsteczek.

### *Tribologia*

Współcześnie badanie tarcia wchodzi w skład nauki o nazwie tribologia. Termin wywodzi się z greki i oznacza „pocierać” – *tribos* [49]. Warto nadmienić, że z początku, tj. w drugiej połowie XX wieku, nauka o tarcu nosiła nazwę trybologia. Od terminu zaczęto odchodzić ze względu na jego etymologię. Nazwa wywoływała mylne skojarzenie z nauką o kołach zębatych (trybach). Prócz zagadnień związanych z tarcie, tribologia zajmuje się również procesami zużycia i smarowania oraz związanymi z nimi aspektami inżynieryjnymi. W przypadku badań procesów tarcia zachodzących w skali nanometrycznej, ze względu na ich specyfikę, upowszechniła się nazwa nanotribologia jako odłam tribologii. Nazwę nanotribologia po raz pierwszy wykorzystano w publikacji B. Bhushana w 1995 roku [51].

#### 2.2.1 Podział i klasyfikacja zjawiska

Tarcie, podobnie jak inne zjawiska, podlega podstawowej klasyfikacji [52]. Ze względu na lokalizację, tarcie może mieć charakter wewnętrzny lub zewnętrzny. W pierwszym przypadku zjawisko zachodzi wewnątrz ciała, w którym dochodzi do przesunięć grup atomów lub cząsteczek. W drugim przypadku tarcie zachodzi między oddzielnymi ciałami tego samego lub różnego rodzaju/stanu skupienia. Tarcie może mieć charakter statyczny bądź kinetyczny (dynamiczny). Tarcie statyczne zachodzi w przypadku braku ruchu. W przypadku rozpoczęcia i kontynuacji ruchu tarcie ma charakter kinetyczny. Ze względu na rodzaj ruchu, tarcie może zachodzić w procesie poruszania się: ślizgowym bądź tocznym. Ze względu na stan skupienia kontaktujących się powierzchni, w przypadku tarcia zewnętrznego rozróżnia się tarcie suche i mokre. W pierwszym ciecz nie pośredniczy w kontakcie między obiema powierzchniami. Zachodzące oddziaływania i wynikająca z nich siła tarcia ma charakter suchy. W drugim ciecz częściowo bądź całkowicie pośredniczy w procesie tarcia dwóch powierzchni. Częściowo, tj. część przestrzeni znajdującej się w strefie kontaktu, wypełnia ciecz mogąca tworzyć lokalny menisk. Całkowicie – bezpośredni kontakt obydwu elementów materii nie występuje; tarcie zachodzi przez pośredniczącą warstwę cieczy pełniącą rolę smaru. Można przedstawić jeszcze inną klasyfikację zjawiska tarcia, biorąc pod uwagę jego skalę [53].

#### *Tarcie a nanotarcie*

W roku 1734 Desaguliers pokazał, że po wypolerowaniu dwóch płaskich powierzchni metalu, a następnie ich zetknięciu ze sobą dochodzi do wzrostu siły tarcia między nimi [49]. Tą z pozoru prostą obserwację trudno było wyjaśnić, zakładając jedynie wpływ chropowatości obydwu materiałów. Równie ciekawą obserwację poczynił Hardy w pierwszej połowie XX wieku, pokrywając chropowatą powierzchnię szkła nanowarstwą kwasu tłuszczowego. Autor eksperymentu ocenił, że współczynnik tarcia kinetycznego zmalał około dziesięciokrotnie, mimo chropowatości szkła znacznie przewyższającej grubość naniesionej warstwy. Z początkiem XX wieku zauważono złożoność procesów i mechanizmów wpływających na tarcie. Zaczęto poszukiwać kolejnych hipotez, próbując wyjaśnić niejasne do tamtej pory obserwacje [52]. Ostatecznie pokazano, że siła adhezji powoduje szepianie się powierzchni trących, co wpływa



na rejestrowaną siłę tarcia statycznego i kinetycznego. Uznano rolę adhezji jako zjawiska mającego znaczący wpływ na proces tarcia.

Wartość siły adhezji, rejestrowana w danym układzie, zależy od powierzchni kontaktu rzeczywistego niezależnie od skali [54]. Zmniejszanie skali pociąga za sobą wzrost stosunku powierzchni do objętości [55]. Tnąc element materii na coraz to mniejsze fragmenty, tym samym przechodząc z makroskali do nanoskali, eliminuje się znaczenie objętości materii na rzecz jej powierzchni, biorąc pod uwagę jej właściwości fizykochemiczne. Wzrost znaczenia powierzchni w nanoskali powoduje, że wiele spośród znanych materiałów wykazuje odmienne właściwości fizykochemiczne w odniesieniu do makroskali [56]. Za przykład może posłużyć kolor roztworu koloidalnego nanocząstek złota obserwowany w świetle przechodzącym w zależności od ich średniej wielkości. Podobnie jak w powyższym przykładzie, zależne od skali są również właściwości tribologiczne wielu materiałów [57–59]. Za zmiany odpowiada wzrost znaczenia oddziaływań natury adhezyjnej odgrywających w nanoskali decydującą rolę w kontekście tarcia. Dobrym przykładem pokazującym znaczenie adhezji w nanoskali jest obniżanie tarcia w mikro- i nanoukładach elektromechanicznych za pomocą monowarstw samoorganizujących się cząsteczek lub innych nanopokryć suchych [60–63]. Zastosowanie tradycyjnego środka smarnego mokrego, ze względu na swoją lepkość oraz właściwości adhezyjne, spowodowałoby gwałtowny wzrost tarcia i unieruchomienie urządzenia. Środki smarne pomyślnie obniżają tarcie w układach ruchomych maszyn w większej skali, np. w silnikach samochodowych. Dzieje się tak, ponieważ w makroskali wpływ chropowatości kontaktujących się powierzchni na tarcie ma większe znaczenie niż wpływ adhezji.

W nanoskali znaczenie mają też inne efekty związane z tarcieniem suchym, jak np. efekt drgań ciernych opisany szerzej w dalszej części rozdziału, a przedstawiany w literaturze jako „stick-slip” [64]. W przypadku nanotarcia mokrego, istotne znaczenie mają oddziaływania natury kapilarnej związanej z kondensacją stosunkowo cienkiej warstwy wody pomiędzy fragmentami trących powierzchni [65]. W procesach tarcia istotne są ponadto warunki zewnętrzne, jak temperatura [66] czy wilgotność [67]. Nie mniej istotne są: właściwości fizykochemiczne powierzchni pozostających w ruchomym kontakcie, ciśnienie występujące w układzie, wzajemna szybkość przesuwu [68] czy obecność substancji płynnej pośredniczącej w procesie tarcia [50]. Wszystkie wyżej wymienione czynniki mogą mieć istotny wpływ na przebieg badanej zależności związanej z tarcieniem w nanoskali. Jak pokazano w niniejszej rozprawie, nawet stosunkowo mała zmiana któregośkolwiek z parametrów może powodować zmiany rejestrowanej siły tarcia. Dokładając do powyższego trudności natury technicznej związane z procesem pomiaru tarcia w nanoskali, można podsumować omawiane zagadnienie jako trudne. Podobnie natura tarcia jest trudna w opisie i złożona [69], jednakże jego fundamentalizm powoduje niesłabnący i ciągle rosnący wzrost zainteresowania badaczy.

### 2.2.2 Podstawowe modele teoretyczne tarcia suchego

Zagadnienia poruszone w rozprawie są związane z tarcieniem kinetycznym suchym pochodzenia adhezyjnego. Zgodnie z przedstawioną w rozdziale 2.2.1 klasyfikacją, badane zjawisko ma charakter ślizgowy zewnętrzny – procesy tarcia zachodzą pomiędzy kontaktującymi się powierzchniami będącymi we wzajemnym ruchu. W związku z podejmowaną tematyką, w niniejszym rozdziale przybliżono trzy podstawowe modele opisujące zjawisko:

Bowdena-Tabora, Prandtla-Tomlinsona oraz Frenkela-Kontorovej. Drugi z wymienionych modeli wykorzystano w pracy do analizy danych eksperymentalnych. Z tego względu opisano go szerzej od pozostałych.

### Model Bowdena-Tabora

Pod koniec lat trzydziestych XX wieku Bowden i Tabor zaproponowali model opisujący wpływ adhezji na tarcie [49, 52]. Założono, że adhezyjne siły spójności mają decydujące znaczenie. Wpływ chropowatości jako podstawowego mechanizmu tarcia ma natomiast charakter drugorzędny. W modelu zakłada się, że tarcie  $F_{ta}$  jest natury powierzchniowej i zależy od rzeczywistej, ustalonej wskutek procesów zużycia powierzchni kontaktu  $A_{rz}$  między trącymi powierzchniami:

$$F_{ta} = W_s A_{rz}, \quad (2.41)$$

gdzie  $W_s$  to wytrzymałość na ścinanie powstałych wiązań adhezyjnych, równa sile niezbędnej do ścięcia warstwy materiału na zdefiniowanej powierzchni. W modelu zakłada się, że wiązania natury adhezyjnej powstają samoistnie po dojściu fragmentów powierzchni do kontaktu fizycznego i mają decydujący wpływ na rejestrowaną siłę tarcia w rozpatrywanym układzie. Należy zauważyć, że zaraz po zetknięciu się fragmentów obu powierzchni, pierwotna powierzchnia kontaktu  $A_c$  jest dużo mniejsza od wspomnianej  $A_{rz}$ . Z początku mniejsza powierzchnia kontaktu powoduje występowanie ciśnienia  $p$  przy ustalonej sile nacisku  $F_n$ :  $p = F_n / A_c < A_{rz}$ . Siła tarcia powoduje stopniowe zużywanie się obu powierzchni polegające na powstawaniu odkształceń ich fragmentów i zależy od twardości  $H$  obydwu materiałów. Rosnący w ten sposób udział powierzchni  $A_c$  powoduje zmniejszanie się ciśnienia  $p$  w układzie do momentu, kiedy  $p$  zrówna się z  $H$ , gdzie ostatecznie  $A_c = A_{rz} = F_n / p = F_n / H$ . To z kolei prowadzi do modyfikacji wyrażenia (2.41) do postaci:

$$F_{ta} = W_s \frac{F_n}{H}, \quad (2.42)$$

gdzie współczynnik tarcia równy jest  $\mu = W_s / H$ .  $F_{ta}$  zależy proporcjonalnie od siły nacisku  $F_n$ , co jest zgodne z I historycznym modelem tarcia da Vinciego-Amontona. Mechanizmem konkurencyjnym do opisanego jest powstawanie bruzd w materiale o mniejszej twardości  $H$ . Składowa siły tarcia  $F_{tb}$  wynikająca z powyższego jest zależna od powierzchni przekroju poprzecznego bruzdy oraz średniego jednostkowego oporu wywołanego wyciskaniem materiału bruzdy [49, 50]. W takim przypadku całkowita siła tarcia opisanego niniejszym modelem wyniesie:

$$F_t = F_{ta} + F_{tb}. \quad (2.43)$$

### Model Prandtla-Tomlinsona

W roku 1928 Prandtl opublikował swoją pracę naukową na temat procesów deformacji elastycznych w kryształach, w której rozpatrywał proces drgań ciernych stanowiący jeden z mechanizmów wpływających na tarcie suche (tuż obok adhezji oraz wzajemnego wpływu chropowatości kontaktujących się powierzchni) [70–72]. Rok później Tomlinson przedstawił

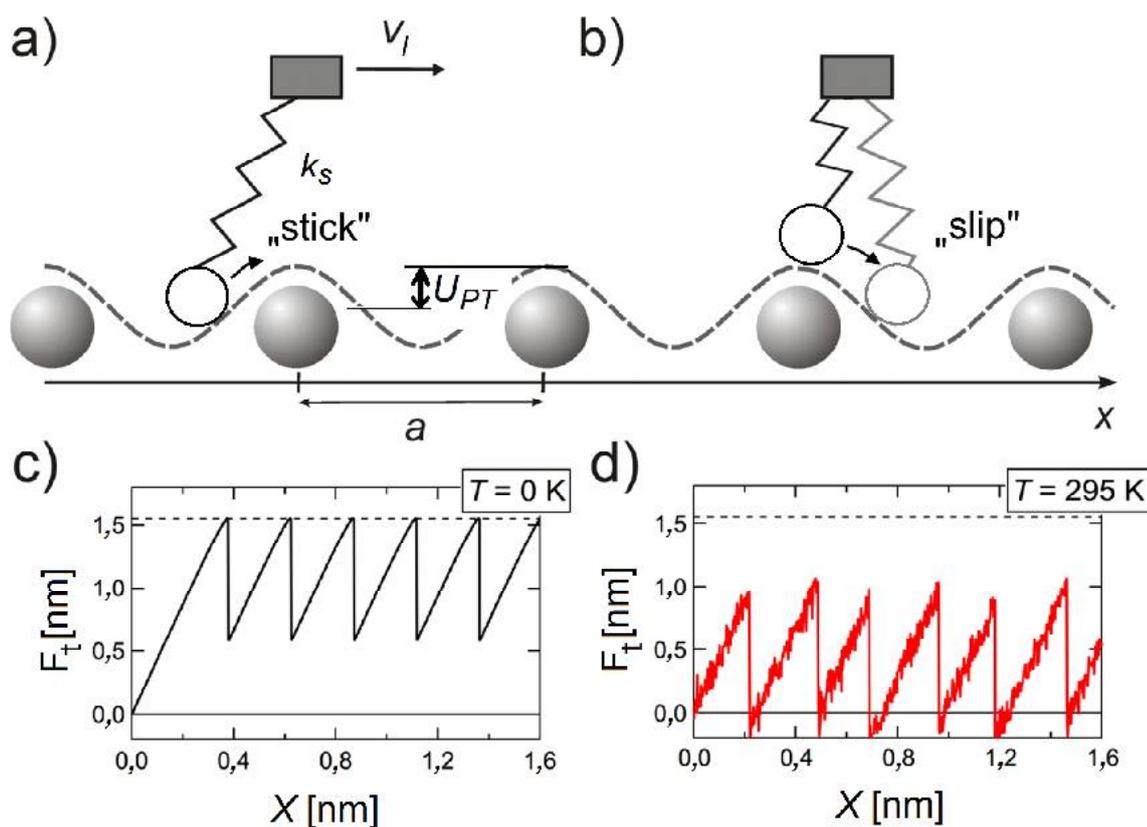
pracę związaną z innym efektem, opisującym wpływ adhezji na tarcie [73]. Mimo że Tomlinson nie przedstawił w swojej pracy założeń modelu opisującego efekt drgań ciernych, w literaturze został on trwale skojarzony z modelem Prandtla. Jednym z powodów takiego stanu rzeczy było to, że Prandtl swoją pracę opublikował w czasopiśmie niemieckojęzycznym, przez co zasięg pracy był stosunkowo niewielki. Z powodów historycznych w literaturze oraz w niniejszej pracy odnosi się do nazwy modelu, która pochodzi od nazwisk obydwu badaczy – model Prandtla-Tomlinsona (PT).

Zjawisko drgań ciernych znane jest szerzej jako efekt „stick-slip”. Efekt objawia się przy relatywnie niewielkich ciśnieniach kontaktowych i jest on zależny od szybkości przesuwu powierzchni trących względem siebie [74, 75]. Został on gruntownie potwierdzony przez wielu badaczy zarówno w nanoskali [76, 77], jak i w skali atomowej [78]. Zastosowanie modelu PT jest uniwersalne – niezależne od skali, a sam model opisuje nieliniowy charakter zjawiska drgań ciernych w funkcji szybkości przesuwu powierzchni będących w kontakcie [79]. Ponadto model jest elastyczny i umożliwia jego łatwe dostosowanie do opisu konkretnego układu, np. powierzchni płaskiej i ostrza przytwierdzonego do mikrobilki AFM. W modelu PT punktowa masa  $m_p$  przymocowana do sprężyny (lub mikrobilki AFM) o stałej sprężystości  $k_s$  porusza się w potencjale periodycznym o stałej sieci  $a$  wzdłuż wyróżnionego kierunku  $x$  z prędkością  $v_1$  (rysunek 2.11 a, b) [80]. Przemieszczenie sprężyny w kierunku  $x$  skutkuje ruchem wspomnianej masy polegającym na przekraczaniu kolejnych barier potencjału o amplitudzie (całkowitej wysokości) równej  $U_{PT}$ . Równanie ruchu dla takiego przypadku wygląda następująco [81]:

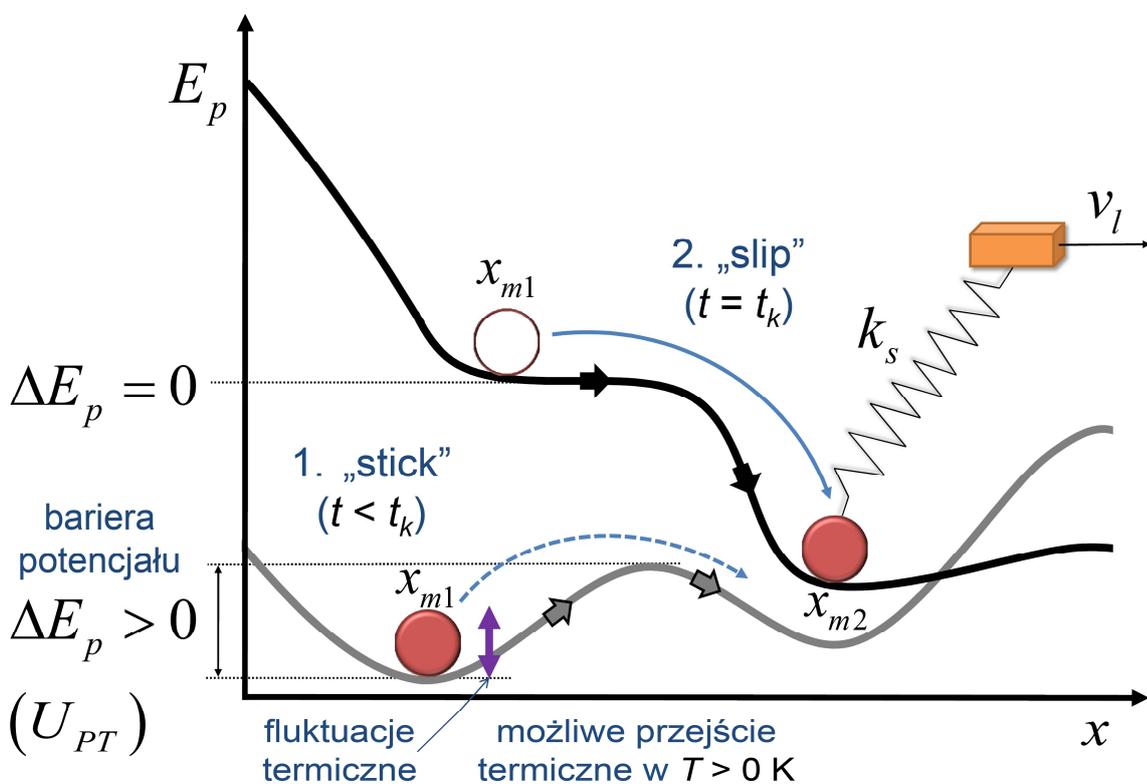
$$m_p \ddot{x} = k_s (v_1 t - x) - \eta_{il} \dot{x} - U_{PT} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right), \quad (2.44)$$

gdzie  $t$  oznacza czas, a  $\eta_{il}$  jest współczynnikiem tłumienia układu. W powyższym równaniu w przypadku dostatecznie miękkiej sprężyny człon  $k_s (v_1 t - x)$  jest stały i z definicji równy dla każdego  $k_s$ . W każdym cyklu siła zewnętrzna  $F$ , tożsama sile tarcia  $F_t$ , powoduje obniżenie wysokości bariery o energii  $U_{PT}$  do wartości umożliwiającej termiczną aktywację powstałego wiązania, tj. przejście przez maksimum do kolejnego minimum potencjału.

W modelu PT układ przechodzi ze stanu związanego (1) do stanu dysocjacji (2) dzięki sile zewnętrznej oraz fluktuacjom termicznym o energii  $k_B T$  (rysunek 2.12) [82]. Ruch masy punktowej w modelu PT można przedstawić w postaci zależności siły tarcia  $F_t$  od odległości  $x$ . Przybiera ona wygląd piłokształtny i obrazuje zachodzący proces drgań ciernych jako cykliczne zwiększanie się i zmniejszanie siły tarcia („stick-slip”; rysunek 2.11 c, d). Drgania cierne zachodzą dla przypadku dostatecznie miękkiej sprężyny, tj. gdy  $k_s < (2\pi U_{PT})/a$  oraz dla względnie małych szybkości przesuwu  $v_1$ . Model PT ponadto przewiduje, że sprężyna musi się napiąć do pewnego stopnia, by zapoczątkować ruch.



Rysunek 2.11. Model Prandtla-Tomlinsona: schematyczne przedstawienie procesu drgań ciernych (a, b), teoretyczna (c) oraz doświadczalna (d) zależność siły tarcia od odległości dla wyróżnionego kierunku  $x$  obrazująca zjawisko drgań ciernych. Opracowano na podstawie [80].



Rysunek 2.12. Profil potencjału energetycznego  $E_p$  dla wyróżnionego kierunku  $x$  w modelu Prandtla-Tomlinsona: stan stabilny, w którym masa znajduje się w minimum potencjału – „stick” (1) oraz moment przejścia masy przez lokalną barierę potencjału na skutek działania niezrównoważonej siły zewnętrznej  $F$  oraz fluktuacji termicznych – „slip” (2).

Innymi słowy siła wymuszająca musi być na tyle duża, by przewyciężyć siłę tarcia statycznego. Z modelu ponadto wynika, że siła tarcia kinetycznego może być mniejsza od siły tarcia statycznego.

Ogólne wyrażenie na siłę tarcia w modelu PT, wykorzystane w niniejszej pracy do analizy tarcia suchego dla relatywnie małych sił nacisku, wygląda następująco [81]:

$$F_t = \frac{3U_{PT}}{a} \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{U_{PT}} \right)^{2/3} \left| \ln \frac{v_1}{C} \right|^{2/3} \right], \quad (2.45)$$

gdzie  $C$  jest parametrem stałym wyznaczanym na podstawie dopasowania. Podobnie jak w przypadku modelu DHS dla siły adhezji, w modelu PT obowiązuje zależność siły tarcia od logarytmu naturalnego szybkości przesuwu do potęgi  $2/3$ . Model PT przewiduje zależność siły tarcia od temperatury:

$$F_t = C_1 - C_2 T^{2/3}, \quad (2.46)$$

gdzie  $C_1$  i  $C_2$  to stałe odpowiadające właściwym członom równania (2.45).

Siłę tarcia  $F_t$ , wynikającą z efektu drgań ciernych, można opisać następującym równaniem [83, 84]:

$$\frac{1}{\beta k_B T} (F_{tm} - F_t)^{3/2} + \frac{1}{2} \ln \left( 1 - \frac{F_t}{F_{tm}} \right) = \ln \frac{v_{lg}}{v_1}, \quad (2.47)$$

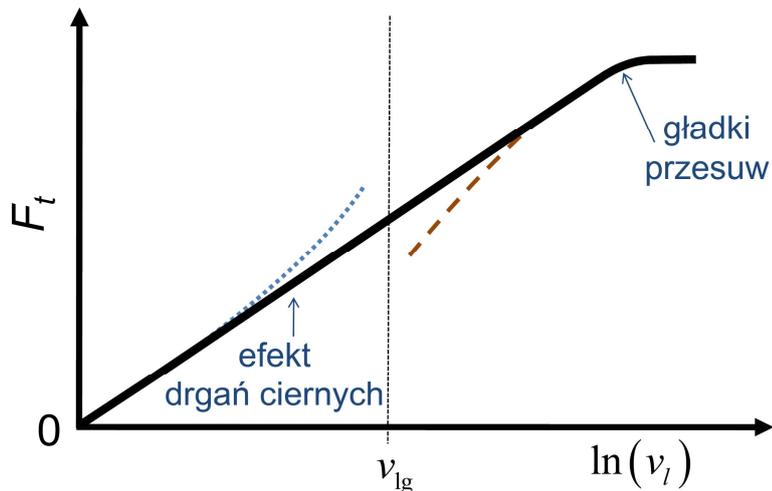
gdzie:  $\beta$  to stała związana z kształtem potencjału periodycznego, a  $F_{tm}$  oznacza maksymalną wartość siły tarcia w temperaturze 0 K. Prędkość graniczna  $v_{lg}$  to parametr opisujący prędkość  $v_1$ , dla której drgania cierne zanikają na rzecz gładkiego przesuwu [85]. Efektem dostatecznie dużej wartości  $v_1$  jest *plateau* zależności przewidzianej modelem PT – efekt drgań ciernych zanika (rysunek 2.13). Prędkość graniczną opisuje zależność [83, 84]:

$$v_{lg} = \frac{2f_0 \beta k_B T}{3k_{ef} \sqrt{F_{tm}}}, \quad (2.48)$$

gdzie  $f_0$  oznacza częstotliwość rezonansową (w przypadku eksperymentu AFM – mikrobilki z ostrzem), a  $k_{ef}$  przedstawia efektywną stałą sprężystości utworzonego nanokontaktu. Powyższe wyrażenie prowadzi do wyszczególnienia siły tarcia dla zakresu względnie małych ( $v_1 < v_{lg}$ ) oraz dużych prędkości przesuwu ( $v_1 > v_{lg}$ ), odpowiednio  $F_{tw}$  oraz  $F_{ts}$  [83, 86]:

$$F_{tw}(v_1) = F_{tm} - \left( \beta k_B T \ln \frac{v_{lg}}{v_1} \right)^{2/3}, \quad (2.49)$$

$$F_{ts}(v_1) = F_{tm} \left( 1 - \left( \frac{v_{lg}}{v_1} \right)^2 \right). \quad (2.50)$$



Rysunek 2.13. Szkic zależności siły tarcia od logarytmu naturalnego szybkości przesuwu w modelu Prandtla-Tomlinsona. Krzywe, składające się z kropek i kresk, pokazują przebieg zależności dla przybliżeń, odpowiednio: dla małych (równanie (2.49)) oraz dużych (równanie (2.50)) szybkości przesuwu [83].

### Model Frenkela-Kontorovej

Dziesięć lat po publikacji pracy Prandtla, w 1938 roku, Frenkel i Kontorova przedstawili swój model (FK) mający pierwotnie służyć opisowi dyslokacji w kryształach [87–89]. Model FK jest w wielu założeniach podobny do modelu PT, mimo iż powstawał niezależnie. Twórcy modelu FK nie wiedzieli nic o niemieckojęzycznej publikacji Prandtla z uwagi na jej niewielki zasięg. Model FK ze względu na swoją prostotę, uniwersalność i możliwość opisu wielu nieliniowych zjawisk fizycznych, szybko zyskał popularność i stał się jednym z najważniejszych w mechanice klasycznej.

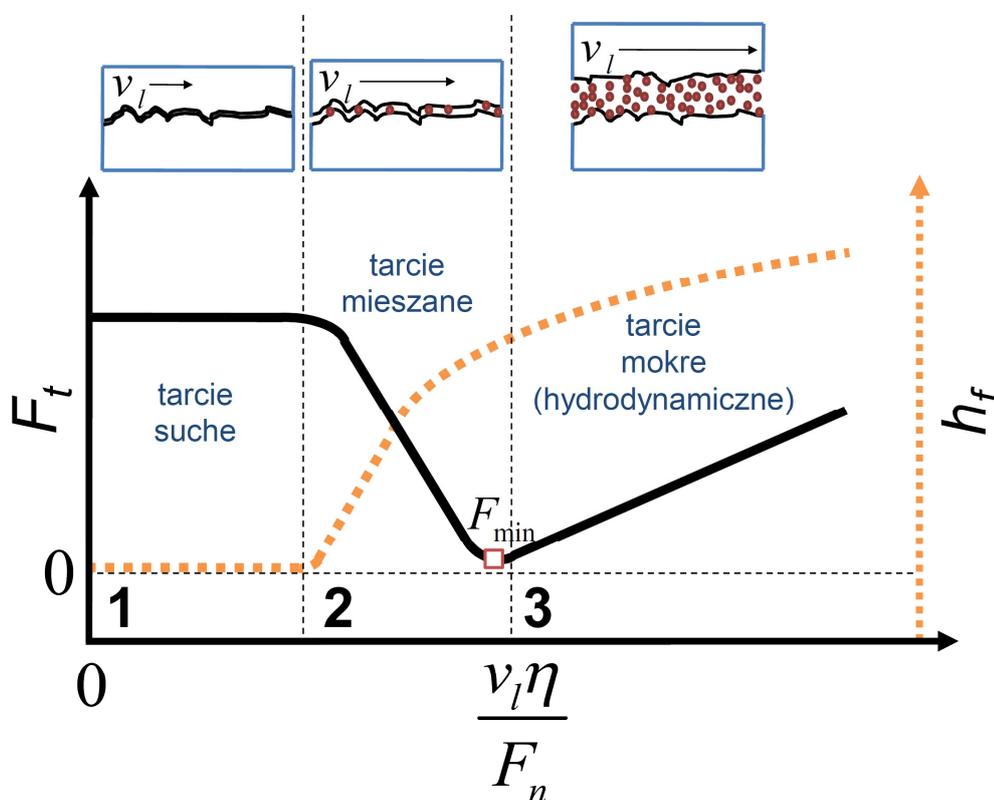
Kontrastując z modelem PT, jednowymiarowy model FK opisuje nie jedną, a szereg mas punktowych (atomów) połączonych wzajemnie szeregowo za pomocą sprężyn, oddziałujących z sinusoidalnym potencjałem periodycznym powierzchni. Takie podejście pozwala na symulowanie, np. dwóch różnych powierzchni składających się z atomów o różnych stałych sieciowych w kontakcie. Zakładając zmianę położenia jednej z powierzchni względem drugiej, model FK pozwala na symulację procesów tarcia kinetycznego.

### 2.2.3 Tarcie mokre – wpływ smarowania powierzchni trących

Wprowadzenie środka smarnego pomiędzy trące powierzchnie powoduje całkowitą zmianę zachowania układu w odniesieniu do jej suchego odpowiednika [90]. Pionierami w tej tematyce prowadzącymi niezależne i systematyczne badania na przełomie XIX i XX wieku byli: Thurston, Stribeck oraz Martens [91]. Pierwsi dwaj wymienieni badacze zajmowali się m.in. eksperymentami dotyczącymi tarcia w układach smarowanych powierzchni w funkcji szybkości przesuwu  $v_l$  dla różnych ciśnień kontaktowych (proporcjonalnych sile nacisku  $F_n$  jednej powierzchni na drugą). Martens prowadził doświadczenia w funkcji ciśnienia kontaktowego dla różnych szybkości przesuwu oraz lepkości  $\eta$  środków smarnych. Niezależnie od zmienianego parametru, otrzymali oni podobne zależności związane z występowaniem minimum siły tarcia lub współczynnika tarcia kinetycznego (rysunek 2.14). Mimo podobnego wkładu badaczy, w literaturze naukowej przyjął się termin „krzywa Stribeck” opisujący taki wygląd dowolnej z wspomnianych wyżej zależności [92, 93]. Ścisłej rzecz ujmując, klasyczna

krzywa Stribeck przedstawia zależność siły tarcia lub współczynnika tarcia od bezwymiarowego parametru  $v_l \eta / F_n$  wprowadzonego przez Gümbela na podstawie danych zgromadzonych przez Stribeck [91].

Dla wartości  $v_l$  bliskich zeru powstająca siła tarcia jest wyłącznie wynikiem bezpośredniego kontaktu obydwu powierzchni o pewnej chropowatości (grubość powłoki smarnej  $h_f = 0$ ). Rejestrowana siła tarcia ma charakter suchy (drżania cierne – „stick-slip”) i jest powodowana głównie przez deformację fragmentów powierzchni w bezpośrednim kontakcie (zakres 1; rysunek 2.14). Dla tego fragmentu krzywej nie rejestruje się zwykle wyraźnej zależności. Wspomniani we wcześniejszym akapicie eksperymetatorzy nie obserwowali występowania zakresu 1 krzywej odpowiadającego drżaniom ciernym, m.in. z uwagi na względnie duże wartości początkowe  $v_l$  [91, 92]. Dalsze zwiększanie  $v_l$  (zakres 2) prowadzi do punktu granicznego, za którym wartość siły tarcia zaczyna liniowo opadać, aż do pewnej wartości minimalnej oznaczonej  $F_{\min}$ . Zmianę  $F_t$  można wytłumaczyć względną zmianą wytrzymałości na ścinanie utworzonej warstwy smarnej [94]. Wzrost  $v_l$  powoduje zmniejszenie wspomnianej wytrzymałości na ścinanie, co w konsekwencji powoduje zmniejszenie rejestrowanej siły tarcia. Ten zakres krzywej opisuje procesy związane z tarcieniem mieszanym – częściowo suchym i mokrym. Smar tylko częściowo pośredniczy pomiędzy trącymi powierzchniami, a jego grubość jest względnie nieznaczna. Dalszy fragment zależności  $F_t$  od  $v_l$ , za punktem charakterystycznym  $F_{\min}$ , jest związany z liniowym wzrostem siły tarcia (zakres 3). Ta nagła zmiana spowodowana jest przede wszystkim utratą bezpośredniego kontaktu pomiędzy trącymi powierzchniami na rzecz pośredniczącej warstwy smarnej o pewnej grubości  $h_f$ . Takie tarcie o charakterze mokrym nosi nazwę hydrodynamicznego.



Rysunek 2.14. Szkic zależności siły tarcia od bezwymiarowego parametru Gümbela (linia ciągła) zależnego od lepkości smaru, szybkości przesuwu i siły nacisku – tzw. krzywa Stribeck. Linia przerywaną oznaczono zmianę grubości warstwy smarnej pośredniczącej w ruchu ciernym dwóch powierzchni.

Dalszy wzrost  $v_1$  poza rozpatrywany zakres, zależnie od  $F_n$ , może prowadzić do interesujących efektów, np. do częściowego uporządkowania krystalicznego warstwy smarnej blisko obydwu powierzchni, pozostawiając stan nieuporządkowany w centrum warstwy (stan centralnej lokalizacji) [50]. Krzywe Stribecka można obserwować niezależnie od skali, także w układach cząsteczkowych, co pokazują eksperymenty z tzw. szczotkami polimerowymi w roztworach wodnych [95]. Warto dodać, że zmiana dowolnej wielkości zawartej w parametrze Gumbela, a także zmiana  $h_f$ , może skutkować otrzymaniem krzywej podobnej do tej na rysunku 2.14.

#### 2.2.4 Wpływ zjawiska odtwarzania wiązań

Proces odtwarzania wiązań (ang. *rebinding*), pokrótce przedstawiony w rozdziale 2.1.5, może istotnie wpływać na przebieg zależności adhezji suchej, jak i powiązanego z nią tarcia od szybkości separacji/przesuwu [96, 97]. Z punktu widzenia procesu przejścia ze stanu związanego do stanu dysocjacji, zarówno w przypadku adhezji, jak i tarcia, dochodzi do procesu zerwania wielokrotnego wiązania adhezyjnego (np. pomiędzy powierzchnią badaną a ostrzem AFM). Jedyna różnica związana jest z geometrią procesu. W przypadku adhezji wiązania zrywane są w kierunku normalnym do powierzchni, a w przypadku tarcia – równoległe do niej. W momencie przesunięcia jednej powierzchni względem drugiej wszystkie wiązania adhezyjne ulegają zerwaniu, przy czym, zależnie od względnej szybkości przesuwu, część wiązań odtworzy się. Proces odtwarzania świeżo zerwanych wiązań jest najbardziej prawdopodobny dla szybkości bliskich zeru, przy czym prawdopodobieństwo maleje wraz ze wzrostem szybkości. Wpływ procesu powoduje, że siła adhezji nie zależy od szybkości separacji w zakresie małych wartości, co pokazują przykładowe dane literaturowe dla monowarstw tioli [98–101]. Efekt jest wyraźny dla mniejszych szybkości separacji, co powoduje, że w trakcie zrywania kontaktu grupa pojedynczych wiązań adhezyjnych zachowuje się jak jedno większe wiązanie [96]. To z kolei wpływa na wspomnianą zależność siły adhezji od szybkości obciążania wiązań:

$$F_{adh} = F_{\beta} \ln \left( N \frac{r_n}{F_{\beta} k_{off}^0} \right) + \frac{(N-1)\Delta G_{\beta}}{x_{\beta}}, \quad (2.51)$$

gdzie  $N$  oznacza liczbę wiązań w kontakcie. Jak można zauważyć,  $F_{adh}$  zależy od składnika równania niezależnego od  $r_n$ , a zależnego od  $N$ . W przypadku względnie dużych szybkości separacji, gdzie zjawisko odtwarzania wiązań jest mało prawdopodobne,  $F_{adh}$  istotnie zależy od  $r_n$ :

$$F_{adh} = NF_{\beta} \left[ \ln \left( \frac{r_n}{F_{\beta} k_{off}^0} \right) - \ln \left( \frac{F_{adh}}{F_{\beta}} \right) \right] = NF_{poj} - NF_{\beta} \ln \left( \frac{F_{adh}}{F_{\beta}} \right), \quad (2.52)$$

gdzie  $F_{poj}$  oznacza siłę adhezji pochodzącą od pojedynczego wiązania. Z równania wynika, że  $F_{adh}$  nie jest sumą  $F_{poj}$  i zależy również od innych czynników.

#### 2.2.5 Wyznaczenie liczby indywidualnych wiązań w kontakcie adhezyjnym

Informacja o liczbie pojedynczych kontaktów adhezyjnych  $N$  mających udział w procesie tworzenia całego nanokontaktu, pozwala na wykorzystanie modeli termicznej aktywacji (rozdział 2.1.5) w celu scharakteryzowania takiego pojedynczego oddziaływania utworzonego



przez cząsteczkę z inną cząsteczką lub powierzchnią. Takie podejście można wykorzystać w układach tworzących dobrze zorganizowane monowarstwy, np. tioli [102]. W celu określenia  $N$  należy, m.in. poznać powierzchnię  $A_m$  przypadającą na jedną cząsteczkę w warstwie. W przypadku cząsteczek tioli taką informację można uzyskać ze stosownego eksperymentu wykonanego za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego. Innym sposobem jest teoretyczne wyznaczenie jej na podstawie promienia van der Waalsa dla określonej cząsteczki. Poznanie powierzchni  $A_c$  całego nanokontaktu umożliwia obliczenie liczby indywidualnych wiązań adhezyjnych:  $N = A_c / A_m$ . Powierzchnię nanokontaktu wyznacza się wykorzystując wybrany model kontaktu mechanicznego (rozdział 2.1.4). W przypadku monowarstw tioli charakteryzujących się względnie małą wartością modułu Younga, dobrym wyborem jest model JKR uwzględniający oddziaływania adhezyjne w obrębie nanokontaktu [102]. Wyrażenie na promień nanokontaktu, uproszczone względem wyrażenia (2.19), wygląda następująco:

$$a_{\text{JKR}} = \sqrt[3]{\frac{RF_{\text{adh}}}{K}}, \quad (2.53)$$

gdzie  $R$  jest promieniem krzywizny ostrza AFM. Powierzchnię  $A_c$  wyznacza się z promienia okręgu, znając  $a_{\text{JKR}}$ . Zakłada się, że nanokontakt jest idealny, tj. jego rzut jest okręgiem, a fizyczny kontakt obu powierzchni występuje w obrębie całego wyznaczonego promienia  $a_{\text{JKR}}$ . Niepewność  $N$  wyznacza się metodą liczenia błędów złożonego, np. różniczki zupełnej.

### 2.3 Wybrane powłoki do zastosowań w nanotechnologii

W niniejszym rozdziale wprowadzono definicję monowarstwy samoorganizującej się (ang. *self-assembled monolayer*, SAM) oraz pokrótce scharakteryzowano właściwości nanopowłok badanych w rozprawie: nanowarstw fluorosilanów, SAM tioli oraz jednowarstwowych płatków tlenku grafenu. Cechą wspólną wymienionych nanopowłok jest ich dwuwymiarowość. Każdy ze wspomnianych nanomateriałów wykorzystanych w rozprawie jest reprezentantem innego typu nanopowłok. Cząsteczki fluorosilanów mogą tworzyć nanowarstwy o grubości przekraczającej kilkadziesiąt nm, podczas gdy cząsteczki tioli organizują się w uporządkowane monowarstwy. Jednowarstwowe płatki tlenku grafenu o grubości około 1 nm i mniejszej, zależnie od stopnia redukcji jego powierzchni, stanowią zupełnie odmienny typ nanopowłoki. W tym przypadku to tlenowe grupy funkcyjne decydują o wielu właściwościach nanomateriału. Każdy z wymienionych jest potencjalnym materiałem do zastosowań, np.: w roli powłok funkcjonalnych czy przeciwzuzyciowych [56].

#### 2.3.1 Monowarstwy podlegające procesom samoorganizacji (SAM)

Systematyczne badania nad procesem samoorganizacji molekularnej trwają nieprzerwanie od lat 80. XX wieku [103]. Pierwszym udokumentowanym przypadkiem wytworzenia tego typu warstwy było osadzenie nanowarstwy związku powierzchniowo czynnego (surfaktantu) na powierzchni metalu. Dokonał tego Zisman wraz z zespołem w 1946 roku. Mimo że wytworzenie tego typu warstwy było jednym z pierwszych w nanotechnologii, w tamtym czasie zainteresowanie dwuwymiarowymi nanopowłokami było bardzo małe. Wzrost

zainteresowania SAM nastąpił około 40 lat później. Obecnie znanych jest wiele rodzajów cząsteczek podlegających spontanicznemu uporządkowaniu na dobrze określonej powierzchni. W literaturze najczęściej opisywane są cząsteczki tioli alkilowych, a zaraz potem cząsteczki silanów o takim samym łączniku [104].

Proces samoorganizacji polega na utworzeniu się w sposób spontaniczny dobrze zdefiniowanej monowarstwy lub wielowarstwy zbudowanej z cząsteczek. Do zajścia procesu wymagane jest spełnienie określonych warunków. Pierwszym z nich jest dobranie podłoża i cząsteczek o grupie czołowej takiej, by ostatecznie mogła zajść reakcja chemiczna w procesie chemisorpcji [105]. Dzięki temu możliwe jest utworzenie się stabilnej warstwy. Przykładem mogą być wiązania kowalencyjne utworzone między atomami złota (powierzchnia) a atomami siarki (cząsteczki tioli). Cząsteczki nanosi się najczęściej z roztworu o określonym stężeniu molowym bądź z fazy gazowej. Proces samoorganizacji trwa od kilku minut do nawet kilkudziesięciu godzin zależnie od zastosowanych materiałów, temperatury procesu czy czystości powierzchni. Cząsteczka składająca się ze wspomnianej grupy czołowej, łącznika (np. alkilowego) oraz grupy funkcyjnej w pierwszej fazie procesu fizysorbuje do podłoża dzięki słabym oddziaływaniom van der Waalsa. Proces zachodzi w pierwszej kolejności w miejscach energetycznie uprzywilejowanych, np. przy granicy tarasu atomowego. W tej fazie procesu łączniki cząsteczek zaadsorbowanych w różnych miejscach najczęściej leżą na podłożu. W dalszej kolejności dochodzi do utworzenia trwałego wiązania chemicznego – cząsteczka chemisorbuje do powierzchni. Przyłączenie się drugiej cząsteczki w sąsiedztwie innej, już zaadsorbowanej, powoduje organizację łączników tych cząsteczek równoległe do siebie i pod pewnym nieznacznym kątem względem powierzchni. Organizacja łączników cząsteczek również jest spowodowana oddziaływaniami van der Waalsa występującymi między nimi. Z czasem kolejne cząsteczki przyłączają się w sąsiedztwach innych cząsteczek, tworząc dwuwymiarowe domeny o średnim stopniu uporządkowania. Wzrost warstwy na podłożu kończy się w momencie pokrycia wszystkich możliwych miejsc. Cząsteczki porządkują się, a następnie ustawiają się pod pewnym określonym kątem do podłoża [105]. Może też dojść do rotacji cząsteczki wzdłuż jej długiej osi o określony kąt. Ostateczny produkt reakcji fizycznych zachodzących w procesie samoorganizacji tworzy zorganizowaną monowarstwę, skierowaną grupami funkcyjnymi cząsteczek na zewnątrz. W niektórych przypadkach i w określonych warunkach wytwarzania, np. dla fluorosilanów, może dojść także do utworzenia się nieuporządkowanych wielowarstw.

Właściwości fizykochemiczne takiej warstwy zależą jednak nie tylko od grupy funkcyjnej, ale także od długości łącznika, jego rodzaju, kąta nachylenia cząsteczek względem podłoża, ilości defektów i zanieczyszczeń. W niniejszej rozprawie wykorzystano cząsteczki fluorosilanów oraz tioli z grupami funkcyjnymi o właściwościach hydrofilowych (grupa hydroksylowa –OH) oraz hydrofobowych (–CH<sub>3</sub> oraz –CF<sub>3</sub>). W przypadku tioli wykorzystano dwa rodzaje łączników – alkilowe różniące się długością oraz takie, które są zbudowane z podwójnych pierścieni fenyłowych.

### 2.3.2 Nanowarstwy fluorosilanów

Silany to szeroka grupa związków chemicznych, których cząsteczki zawierają w grupie czołowej atom czterowartościowy krzemu. Taka grupa czołowa nazywana jest silanową. Zależnie od jej podstawników, silany wykazują różnorodne właściwości fizykochemiczne i mogą wiązać się z różnymi powierzchniami. Dobrym przykładem mogą być halogenosilany, gdzie podstawnikami mogą być np. fluor lub chlor. Innym przykładem jest krzem terminowany czterema wodorami tworzący w ten sposób cząsteczkę najprostszego z silanów – monosilanu  $\text{SiH}_4$ . W przypadku atomu centralnego krzemu liczba podstawników wynosi zawsze cztery. Są one połączone z atomem centralnym za pomocą wiązań. W przypadku bardziej złożonych cząsteczek do grupy czołowej przyłączony jest łącznik alkilowy bądź aromatyczny zakończony grupą funkcyjną. Przyłączenie łącznika do grupy czołowej możliwe jest dzięki wiązaniu Si–C. Łączniki alkilowe, w których do każdego z atomów węgla są przyłączone po dwa atomy fluoru, tworzą cząsteczki fluoroalkilosilanów.

Wysoka reaktywność przedstawionych związków krzemooorganicznych umożliwia tworzenie monowarstw oraz wielowarstw na dużej grupie podłoża [106]. Przykładem podłoża podlegających modyfikacji silanami mogą być: kobalt [107], tytan [108], glin [109] lub miedź [110]. Wspomniane monowarstwy, z uwagi na ich interesujące właściwości nanomechaniczne (np. względnie duża wytrzymałość na ścieranie) podyktowane m.in. składem chemicznym grupy funkcyjnej i łącznika, mogą znaleźć zastosowanie przede wszystkim w nanotechnologii jako modyfikatory krzemu, obecnie powszechnie wykorzystywanego w technice i nauce [111]. Utworzenie się nanowarstw związków krzemooorganicznych na powierzchni krzemu wymaga obecności warstwy tlenkowej (grup hydroksylowych) oraz ewentualnie cząsteczek wody na jego powierzchni [112]. Cząsteczki fluorosilanów przyłączają się do podłoża poprzez utworzenie trwałych wiązań kowalencyjnych między atomami krzemu za pośrednictwem atomów tlenu (Si–O–Si). Dochodzi do hydrolizy atomów w obecności cząsteczek wody zgromadzonych na hydrofilowej powierzchni. W przypadku atomów chloru dochodzi do ich zastąpienia grupami –OH. Wynikiem reakcji jest powstanie ubocznego związku – chlorowodoru (HCl). Utworzenie się trwałych wiązań kowalencyjnych poprzedzone jest powstaniem wiązań wodorowych między grupami silanowymi a grupami hydroksylowymi związanymi z utlenionym podłożem. Ostatecznie produktem ubocznym reakcji jest woda, a wiązanie Si–O–Si powstaje zarówno między cząsteczkami a podłożem, jak i wzajemnie między sąsiadującymi cząsteczkami, sieciując powstałą warstwę [113].

Z uwagi na obecność trzech atomów reaktywnych w grupie czołowej, zależnie od parametrów procesu modyfikacji podłoża, może dochodzić do powstania uporządkowanej monowarstwy bądź nieuporządkowanej wielowarstwy (nanowarstwy). W przypadku monowarstwy fluorosilanu FDTS dzięki symulacjom dynamiki molekularnej można stwierdzić, że cząsteczki ułożone są łącznikiem niemal prostopadle do powierzchni podłoża, podczas gdy ich kąt ułożenia względem podłoża znacznie maleje w funkcji gęstości upakowania na powierzchni [114]. W przypadku gęstości upakowania mniejszej niż  $3,2$  cząsteczki/nm<sup>2</sup> warstwa staje się nieorganizowana pod względem kąta ułożenia (ponad 35°; może dochodzić do 50°). Jednakże dla gęstości upakowania równej  $3,8$  cząsteczki/nm<sup>2</sup>, kąt ułożenia wynosi już tylko około 10°, a warstwa podlega dalekozasięgowej organizacji. Wobec nieuporządkowanych i słabo usieciowionych nanowarstw, ich grubość może przekraczać kilkaset nm. Cząsteczki w takiej

nanowarstwie ułożone są w sposób chaotyczny, w przeważającej większości horyzontalnie względem podłoża. Na powierzchni takiej warstwy, zależnie od zastosowanej metody osadzania, tworzą się aglomeraty molekularne o różnej wielkości poprzecznej oraz wysokości [115]. Stanowią one element warstwy stosunkowo słabo związanej z jej pozostałą częścią, która jest silnie związana z podłożem [116].

Powierzchnie pokryte nanopowłokami utworzonymi z cząsteczek silanów wykazują dużą trwałość na zużycie. Nanowarstwy fluorosilanów należą do jednych z najbardziej stabilnych pod względem wpływu podwyższonej temperatury [117, 118], porównując np. z SAM tioli. Potrafią one zachować stabilność w temperaturach przekraczających kilkaset stopni Celsjusza. Przekroczenie pewnej temperatury progowej prowadzi do stopniowego procesu usuwania cząsteczek z warstwy. Jest on poprzedzony reorientacją ich nachylenia względem podłoża, jak i zmianą kątów obrotu względem osi łącznika. Proces związany jest najczęściej z dysocjacją wiązań Si–C oraz C–C, podczas gdy wiązanie Si–O–Si pozostaje stabilnie związane z podłożem [119]. Fluorosilany wykazują również nadzwyczajną odporność mechaniczną, nawet w podwyższonej temperaturze. Proces skanowania SAM alkilowych o grupie funkcyjnej –CF<sub>3</sub> w temperaturze 300°C w próżni oraz pod naciskiem 600 nN za pomocą ostrza AFM nie powoduje żadnych zmian strukturalnych w monowarstwie [120]. Ponadto silany tworzą nanopowłoki odporne na działanie wielu kwasów, zasad, także w podwyższonych temperaturach [121].

### 2.3.3 SAM tioli

Podstawowym budulcem cząsteczki tiolu jako organicznego związku siarki jest czołowa grupa tiolowa –SH, do której przyłączony jest łącznik (alkilowy, bifenyłowy lub inny). Łącznik zakończony jest określoną grupą funkcyjną. Grupa tiolowa jest analogiem grupy hydroksylowej obecnej w alkoholach, w której zamiast siarki występuje tlen (–OH). Atom siarki jest mniej elektroujemny (2,58 w skali Paulinga) od atomu tlenu (3,44 w skali Paulinga). To powoduje powstawanie słabiej spolaryzowanego wiązania wodorowego, a w konsekwencji odmienne właściwości tioli względem alkoholi. Tiole mają charakter kwasowy w odróżnieniu od cząsteczek z grupą hydroksylową, które mają odczyn bardziej zasadowy. Stan skupienia tioli zależy m.in. od długości i rodzaju łącznika. W temperaturze pokojowej tiole o krótszym łańcuchu alkilowym będą pod postacią cieczy w odróżnieniu od postaci proszku charakterystycznej dla cząsteczek o dłuższych łącznikach (15 atomów węgla i więcej). Tiole mają charakterystyczny silny zapach. Z tego względu dodawane są do pierwotnie bezwonnej benzyny czy gazu ziemnego celem ułatwienia ich późniejszej detekcji.

Grupa tiolowa tworzy spontanicznie trwałe wiązanie kowalencyjne, m.in. z atomami niereaktywnych metali szlachetnych z grupy miedziowców – złotem i srebrem [104]. Dzięki temu możliwy jest wzrost SAM tioli na wymienionych powierzchniach. Wiązanie Au–S należy do stabilnych – jego energia dysocjacji wynosi około 50 kcal/mol. Oddziaływania van der Waalsa zachodzące pomiędzy łącznikami sąsiednich cząsteczek w warstwie mają energię rzędu 1-2 kcal/mol w przeliczeniu na parę grup metylenowych [122]. To powoduje, że warstwa jest dobrze umocowana do podłoża, a cząsteczki mogą być dobrze zorientowane w obrębie nanowarstwy. Wzrost SAM tioli możliwy jest także na miedzi, platynie i innych podłożach. W przypadku złota wzrost dobrze zdefiniowanej monowarstwy tioli poprzedzony

jest wygrzewaniem podłoża w temperaturze nieprzekraczającej 1 000°C, które prowadzi do: zmniejszenia jego chropowatości w skali atomowej, uzyskania atomowo płaskich tarasów o rekonstrukcji (111) oraz spłaszczenia i zwiększenia rozmiaru poprzecznego ziaren przy powierzchni. Złoto samorzutnie nie utlenia się w temperaturach poniżej jego temperatury wrzenia, a ponadto nie reaguje z tlenem atmosferycznym, jak i z większością związków chemicznych, dzięki czemu pozostaje czyste przez długi czas. To pozwala na stabilny wzrost SAM i sprawia, że monowarstwa jest stabilna przez długi czas. Niemniej w 2014 roku dowiedziono, że w przypadku utlenionej powierzchni Au (np. poprzez działanie ultrafioletu, ozonu, plazmy tlenowej czy roztworu piranii), wiązanie Au–S może być bardziej stabilne niż w przypadku metalicznego podłoża Au [123]. Ta sama grupa badawcza zauważyła też, że pojedyncze adsorbaty cząsteczek tioli wykazują się bardziej stabilnym wiązaniem do podłoża Au niż gdyby tworzyły stabilną monowarstwę. Warstwę złota o grubości kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  można w prosty sposób wytworzyć na wielu innych podłożach (np. na szkle, miedzi czy krzemie) poprzez osadzenie próżniowe warstwy buforowej (najczęściej chromu) ułatwiającej dopasowanie stałej sieci złota do stałej sieci podłoża bazowego, a następnie osadzenie warstwy złota. Srebro i inne metale, w odróżnieniu od złota, ulegają procesom utleniania i m.in. przez to są podłożami trudniejszymi w wykorzystaniu.

SAM tioli z łącznikiem alkilowym najczęściej tworzą gęsto upakowaną strukturę heksagonalną  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  względem struktury podłoża Au(111) –  $22 \times \sqrt{3}$  [122]. W literaturze nosi ona nazwę fazy  $\alpha$ . Prócz tego możliwe jest występowanie mniej upakowanych faz:  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , zależnie od parametrów fizycznych procesu osadzania monowarstw [122, 124]. W przypadku fazy  $\alpha$  cząsteczki nachylone są pod kątem około  $30^\circ$  względem normalnej do podłoża. Ze względu na charakter zachodzących procesów samoorganizacji, SAM tioli tworzą rozległe domeny o różnej orientacji w obrębie tarasów atomowych podłoża Au, o powierzchni dochodzącej do kilkuset  $\text{nm}^2$  [125]. Orientacja domen ponadto wpływa na kąt ułożenia cząsteczek w warstwie względem podłoża. Wzrost temperatury zewnętrznej wpływa na topografię SAM tioli [126]. Nawet w nieznacznie podwyższonej temperaturze, dla SAM tioli alkilowych, domeny mają tendencję do powiększania się. Desorpcja cząsteczek z powierzchni nie jest jednak zauważalna. Wiązanie Au–S ulega dekompozycji dopiero w temperaturze około  $130^\circ\text{C}$ , pozostawiając czyste podłoże Au(111). Proces dekompozycji monowarstwy poprzedzony jest przejściem do fazy ciekłej po przekroczeniu charakterystycznej temperatury topnienia [127]. W przypadku SAM dekanetiolu przejście do fazy ciekłej zachodzi w temperaturze około  $72^\circ\text{C}$ . Powyżej tej temperatury dochodzi do powolnej desorpcji cząsteczek z powierzchni podłoża Au. Proces desorpcji powoduje, że z początku gęsto upakowana struktura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  zmienia się w przejściową  $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , by następnie utworzyć prostą strukturę paskową  $4 \times \sqrt{3}$  lub  $5 \times \sqrt{3}$  [128]. Ta ostatnia w przypadku dekanetiolu została zaobserwowana po wygrzewaniu próbki w temperaturze  $75^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza przez czas 10 godz.

Proces tworzenia się SAM tioli na powierzchni złota i srebra powoduje wrywanie atomów podłoża, tworząc charakterystyczne depresje o wielkości poprzecznej dochodzącej do kilku nm [129, 130]. Głębokość depresji jest najczęściej równoważna jednej ( $2,4 \text{ \AA}$ ) bądź dwóm ( $4,8 \text{ \AA}$ ) wysokościami tarasu Au(111). Kształt poprzeczny depresji jest zbliżony do okrągłego. Monowarstwa tworzy się zarówno między powstałymi depresjami, jak i wewnątrz nich. Depresje

występujące na powierzchni podłoża najczęściej wskazują na poprawnie wykonaną modyfikację i utworzenie ciągłej monowarstwy o gęstym upakowaniu strukturalnym. Hipotez na temat ich powstania jest kilka. Jedną z nich jest związana z dużą mobilnością atomów Au warstwy wierzchniej podłoża. Podobnie podczas powstawania SAM cząsteczki tioli również wykazują się dużą mobilnością, co może spowodować oddzielenie się związku Au-tiol od powierzchni po zajściu procesu chemisorpcji, tworząc w ten sposób powiększającą się depresję. Ostatecznie także depresje zostają pokryte monowarstwą bądź dochodzi do oderwania kolejnej monowarstwy Au w obrębie powstałej już depresji. Proces jest najbardziej prawdopodobny w okolicy granic domen, gdzie dochodzi do największych naprężeń w powstającej monowarstwie.

Dzięki symulacjom dynamiki molekularnej pokazano, że długość łącznika alkilowego ma wpływ na strukturę warstwy [131]. Dla liczby 7 atomów węgla w łączniku i mniejszej cząsteczki wykazują stosunkowo słabe uporządkowanie w monowarstwie. Dodatkowo możliwa jest dość swobodna rotacja cząsteczek względem osi łącznika. Wzrost uporządkowania warstwy oraz jej stabilności obserwowany jest od liczby 12 atomów węgla i większej. Łączniki cząsteczek oddziałują ze sobą tym mocniej, im są dłuższe. Ponadto zauważono, że własności warstw, takie jak kąt ułożenia cząsteczek względem podłoża czy temperatura przejścia fazowego, zależą od parzystości liczby atomów węgla w łączniku alkilowym cząsteczek tioli. Od długości łącznika alkilowego zależą własności mechaniczne monowarstwy [132]. Istnieje wyraźna zależność elastyczności monowarstwy (opisanej modułem Younga) od długości łącznika. Przykładowo dla tioli alkilowych o 5 atomach węgla w łączniku moduł Younga wynosi 0,15 GPa, podczas gdy dla tioli o 18 atomach węgla wynosi on już 1 GPa [132].

SAM tioli o łączniku fenylowym i bifenylowym, mimo podobnego wzrostu monowarstwy typu domenowego, wykazują inną topografię powierzchni niż w przypadku SAM tioli alkilowych [104, 122]. W ich przypadku zamiast powstawania charakterystycznych depresji dominuje wzrost wysp. Jednocześnie możliwe jest uzyskanie gęsto upakowanej struktury heksagonalnej  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ . Tego typu SAM są trudniejsze w przygotowaniu – proces samoorganizacji trwa znacznie dłużej niż w przypadku zastosowania tioli alkilowych (nawet kilkadziesiąt godzin). Dużym plusem jest jednak większa stabilność termiczna powstałych monowarstw [133]. Łączniki zbudowane z pierścieni fenylowych powodują, że monowarstwa jest sztywniejsza niż w przypadku tioli alkilowych. Na skutek oddziaływań van der Waalsa między łącznikami istnieje też podobna zależność stopnia uporządkowania monowarstwy od długości łącznika – im jest on dłuższy, tym większe uporządkowanie.

### 2.3.4 Jednowarstwowe płatki tlenku grafenu (GO)

Grafen to dwuwymiarowy nanokryształ o grubości pojedynczej warstwy atomowej utworzony z atomów węgla ułożonych w strukturę heksagonu, odznaczający się nadzwyczajnymi właściwościami fizykochemicznymi, np. bardzo wysoką przewodnością termiczną, elektryczną, ruchliwością ładunku czy wytrzymałością [134]. Jest on jedną z alotropowych odmian węgla. Wielowarstwa złożona z kryształów grafenu to dobrze poznany grafit. Odległość między płaszczyznami atomowymi w graficie wynosi 3,35 Å. Atomy w strukturze tego kryształu w płaszczyźnie połączone są wiązaniami kowalencyjnymi typu  $\sigma$  o hybrydyzacji  $sp^2$ . Odległości między sąsiednimi atomami węgla w płaszczyźnie wynoszą 1,42 Å. Teoretyczny opis budowy grafenu i jego możliwych właściwości pojawił się już w 1946 roku za sprawą Wallace'a. Dopiero w 2004 roku dwie grupy, niezależnie od siebie, przedstawiły pierwsze prace eksperymentalne dotyczące pojedynczych warstw atomowych grafitu – grafenu. Grupa Novoselova analizowała grafen uzyskany w procesie eksfoliacji [135], natomiast grupa Bergera do charakteryzacji wykorzystowała monowarstwę wytworzoną epitaksjalnie na podłożu SiC [136]. Za wkład w badania nad grafenem Geim oraz Novoselov zostali uhonorowani w 2010 roku Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki.

Pierwsze wzmianki dotyczące tlenku grafitu, dla którego tlenek grafenu (ang. *graphene oxide*, GO) jest dwuwymiarową pochodną, pojawiły się w literaturze już w 1840 (Schafhaeutl) i 1859 roku (Brodie). Mimo upływu czasu, GO jest wciąż materiałem słabo poznany pod względem struktury elektronowej i atomowej. Tlenek grafenu, jak sama nazwa wskazuje, to utleniona postać grafenu, w której nawet 50% masy może stanowić tlen związany w grupach funkcyjnych: hydroksylowych, epoksydowych, karbonylowych i karboksylowych [137]. Pierwsze dwa wymienione typy grup funkcyjnych zlokalizowane są przy powierzchni GO, zaś pozostałe terminują brzegi struktury GO. Obecność grup funkcyjnych na powierzchni GO wpływa na jego grubość wynoszącą około 1 nm dla pojedynczej warstwy. Ponadto obecność wspomnianych grup powoduje, że sieć o hybrydyzacji  $sp^2$  w GO staje się częściowo zdefektowana. Wiązania atomów węgla z grupami funkcyjnymi mają hybrydyzację  $sp^3$ . To z kolei pociąga za sobą zauważalnie gorsze parametry fizykochemiczne w porównaniu do niezdefektowanego grafenu, ale też grafitu [138]. Przykładem może być znaczne zmniejszenie się ruchliwości ładunku w GO, który, w odróżnieniu od grafenu i grafitu, ma właściwości izolacyjne. Ze względu na obecność grup tlenowych GO ma właściwości hydrofilowe, ponownie kontrastując z grafenem i grafitem. To z kolei umożliwia jego łatwe wymieszanie z rozpuszczalnikiem i późniejsze zastosowanie w wybranej aplikacji. Niemniej grupy funkcyjne nie pokrywają jednorodnie całej powierzchni GO, pozostawiając niepokryte, niezdefektowane obszary kryształu grafenowego. Możliwe, że część cząsteczek zawierających grupy tlenowe interkaluje pomiędzy warstwy grafitowe i adsorbuje do ich powierzchni bez kowalencyjnego wiązania się z atomami węgla. Mimo gorszych lub odmiennych parametrów fizykochemicznych względem grafenu, GO znajduje się w szerokim kręgu zainteresowania badaczy. Dzieje się tak m.in. ze względu na bardzo niskie koszty wytworzenia, nieporównywalnie niższe od kosztów wymaganych do zakupu aparatury na potrzeby wytwarzania wysokiej jakości grafenu. Ponadto ze względu na specyfikę składu chemicznego powierzchni GO, może on znaleźć zastosowanie w elektrochemii, np. w roli elektrod akumulatorów, baterii, czy w roli detektora gazów. Jego reaktywna powierzchnia umożliwia jego łatwą funkcjonalizację chemiczną i przyłączanie niemal dowolnych ligandów: kropek kwantowych, białek, enzymów czy łańcuchów DNA. Podobnie jak w przypadku grafenu,

wciąż poszukuje się nowych zastosowań dla GO, np. w nanotribologii jak w przypadku niniejszej pracy.

Współcześnie GO wytwarza się w procesie utleniania grafitu metodą zaproponowaną przez Hummersona i Offemana w 1958 roku, wykorzystującą bezwodny, stężony roztwór kwasu siarkowego, azotanu sodu i nadmanganianu potasu [137]. Z biegiem czasu przedstawiono liczne modyfikacje usprawniające działanie metody nazywanej obecnie metodą Hummersona. Całkowity proces utleniania powoduje powstanie tlenowych grup funkcyjnych pomiędzy warstwami węglowymi w strukturze grafitu. Dochodzi do nawet kilkukrotnego wzrostu odległości między płaszczyznami atomowymi. W konsekwencji kryształ utlenionego grafitu staje się łupliwy i możliwy do dyspersji w wodzie. Zastosowanie ultradźwięków powoduje rozłupanie tlenku grafitu do postaci zawiesiny wodnej wielowarstwowych oraz jednowarstwowych płatków GO. Wielkość poprzeczna uzyskanych płatków zależy od wielu czynników, np. od: czystości grafitu, zastosowanej metody utleniania czy mocy ultradźwięków i waha się od kilkuset nm do kilkuset  $\mu\text{m}$ . Stąd aplikacja GO na podłoże stałe, np. hydrofilowy krzem, jest prosta. Osadzanie płatków na większość podłoży powoduje jednak ich marszczenie się na powierzchni, co utrudnia analizę ich właściwości fizykochemicznych.

Zmianę właściwości fizykochemicznych GO w kierunku grafenu może wymusić dekompozycja i odłączenie grup funkcyjnych z jego powierzchni na drodze procesu redukcji [137]. Proces ten działający w sposób odwrotny do procesu utleniania umożliwia częściowe przywrócenie właściwości znanych z grafenu. Przykładowo zwilżalność powierzchni zredukowanego GO (rGO) przez wodę maleje, a przewodność elektryczna i ruchliwość ładunku ze względu na częściową naprawę sieci wiązań typu  $\text{sp}^2$  gwałtownie rośnie. Usunięcie hydroksylowych oraz epoksydowych grup funkcyjnych zlokalizowanych przy powierzchni GO wymaga dostarczenia mniejszych nakładów energii niż w przypadku pozostałych grup. To powoduje, że płatki rGO, zależnie od stopnia redukcji, mają mniejszą grubość od płatków GO dochodzącą ostatecznie do grubości kryształu grafenu. Podsumowując, proces redukcji GO prowadzi do wytworzenia zdefektowanego, ale taniego w produkcji grafenu na drodze chemicznej.

Obecnie znanych jest wiele metod redukcji GO. Najpopularniejsza ze względu na swoją prostotę jest metoda termiczna. Polega ona na dostarczeniu energii cieplnej z zewnątrz przez określony czas. Proces redukcji termicznej powoduje zmianę właściwości rGO względem GO już przy temperaturach nieznacznie przekraczających  $100^\circ\text{C}$  [139]. Jednakże celem usunięcia większości zaadsorbowanych grup funkcyjnych, stosuje się temperatury przekraczające  $1000^\circ\text{C}$ . W niniejszej pracy wykorzystano wyżej opisaną metodę w procesie stopniowej redukcji dla temperatur do wartości nieprzekraczającej  $170^\circ\text{C}$ . Inne metody redukcji związane są z zastosowaniem środków chemicznych (np. hydrazyny, kwasu siarkowego, witaminy C) czy intensywnego światła. Często stosuje się także redukcję wieloetapową polegającą na łączeniu wymienionych metod. Istnieją również metody selektywne, np. polegająca na redukcji określonych fragmentów płatka GO za pomocą podgrzewanego ostrza AFM [140].



### 3 Podstawowa technika pomiarowa – mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych stanowi podstawową technikę pomiarową wykorzystaną w niniejszej rozprawie. Należy ona do rodziny technik pomiarowych skaningowej mikroskopii próbnikowej (ang. *scanning probe microscopy*, SPM) wykorzystujących skanującą sondę w celu uzyskania informacji o topografii oraz wielu właściwościach powierzchniowych próbki [141–145].

#### 3.1 Rys historyczny

Pierwszym urządzeniem należącym do rodziny SPM był skaningowy mikroskop tunelowy (ang. *scanning tunneling microscopy*, STM) wynaleziony przez Binniga i Rohrera we wczesnych latach 80. XX wieku [146]. Środowisko naukowe szybko zauważyło i doceniło nowe możliwości urządzenia. W 1986 roku obydwaj naukowcy otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Szybko też zauważono ograniczenia fizyczne STM – ze względu na przepływ prądu tunelowego urządzenie mogło służyć jedynie do badań metali, półmetali oraz półprzewodników. Pierwsze urządzenie z rodziny SPM dało początek nowym rozwiązaniom wykorzystującym inne zjawiska fizyczne.

Niedługo po opublikowaniu pierwszej pracy na temat mikroskopu tunelowego, zespół naukowców kierowany przez Binniga stworzył mikroskop sił atomowych czerpiący część rozwiązań technicznych z konstrukcji STM [147]. AFM dzielił też wiele cech wspólnych z profilometrem wynalezionym w roku 1929 przez Schmalza [148]. Zasada działania AFM, w przeciwieństwie do STM, umożliwiała także obrazowanie powierzchni izolatorów. Pierwszy AFM pracował w trybie kontaktowym. W roli detektora ugięcia mikrobjelki pierwotnie służył STM. Wraz z upływem czasu przetestowano inne metody detekcji ugięcia mikrobjelki AFM, aż do upowszechnienia się metody optycznej – obecnie najpowszechniej wykorzystywanej. Prosty tryb kontaktowy, wykorzystujący oddziaływania odpychające między atomami ostrza (sondy pomiarowej) i podłoża, umożliwił badania topografii obiektów z rozdzielczością atomową [149, 150]. Pomiar stały się możliwe również w cieczy. AFM umożliwił zobrazowanie niemal każdego rodzaju próbek, poza próbkami biologicznymi. Ze względu na duże znaczenie sił poprzecznych występujących między ostrzem AFM a próbką tryb kontaktowy nie stanowił dobrego rozwiązania w przypadku delikatnych biomateriałów. Receptą okazały się prace nad kolejnymi, bardziej zaawansowanymi trybami dynamicznymi.

W roku 1987 zaimplementowano tzw. tryb bezkontaktowy [151]. Tryb ten działa w taki sposób, że mikrobjelka AFM oscyluje w niedalekiej odległości od powierzchni, znajdując się w zakresie oddziaływań przyciągających van der Waalsa. Kolejny, trzeci podstawowy tryb pracy – przerywanego kontaktu – został wprowadzony w roku 1993 [152]. Tryb przerywanego kontaktu jest obecnie najpowszechniej wykorzystywanym trybem pracy, jeśli chodzi o obrazowanie powierzchni materiałów. W obydwu przypadkach pomysły nie były jednak nowe. Tryb bezkontaktowy został wykorzystany w roku 1972 w urządzeniu służącym do pomiaru topografii metali w mikroskali, wykorzystując pole elektryczne emitowane przez zaostrzoną igłę [153]. Co więcej urządzenie miało wiele wspólnego ze współczesnym mikroskopem tunelowym. Wykorzystano w nim m.in.: efekt tunelowy do detekcji odległości między ostrzem

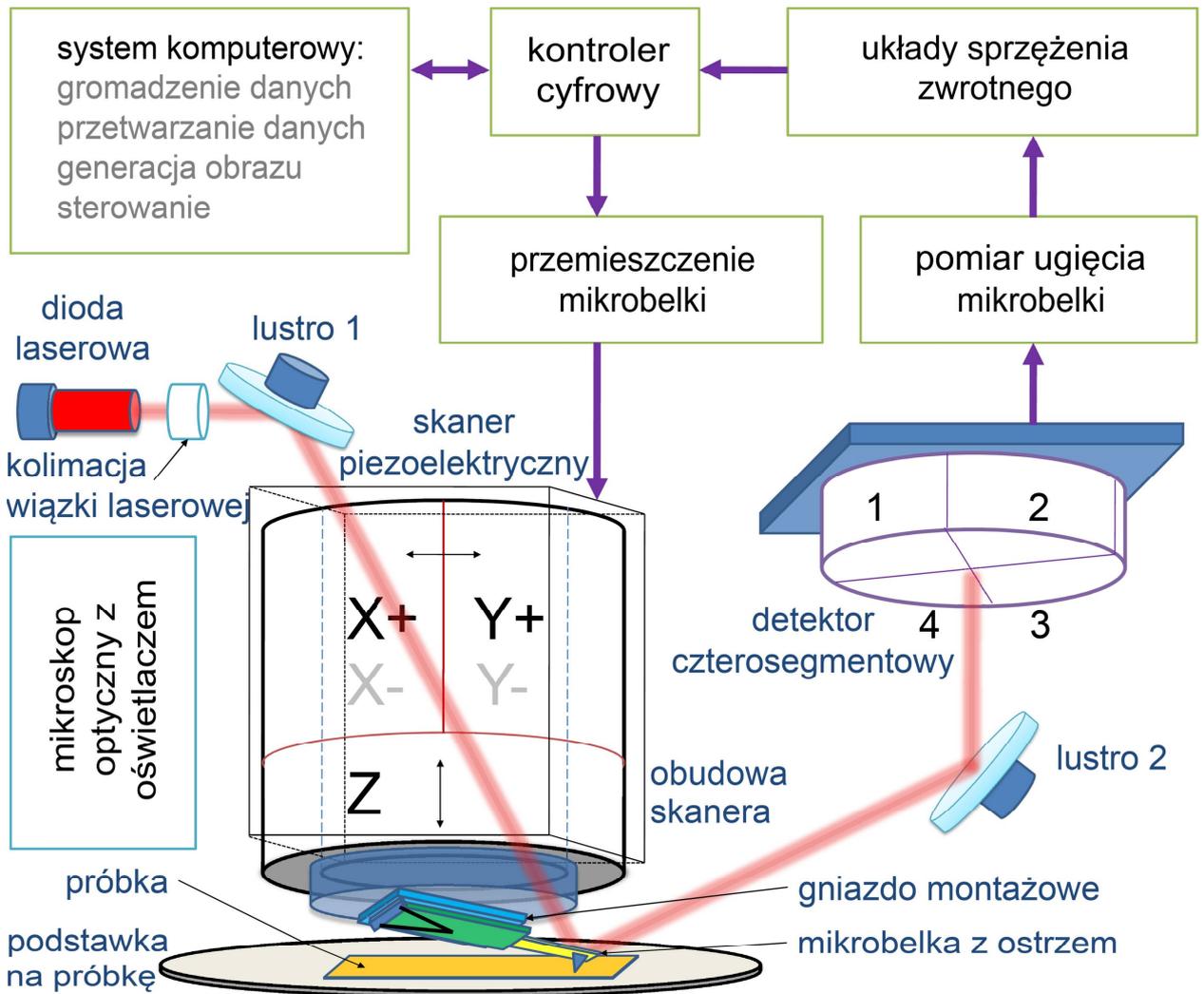
a próbką, ceramiki piezoelektryczne do pozycjonowania ostrza czy elektroniczne sprzężenie zwrotne w celu utrzymania stałej odległości ostrza od próbki. Tryb przerywanego kontaktu zaimplementował w profilometrze już w roku 1950 Becker, wskutek czego pozbył się efektu poprzecznego zahaczania ostrza o większe fragmenty badanego podłoża [154]. W międzyczasie nastąpił dynamiczny rozwój sond pomiarowych w postaci mikrobelek zakończonych ostrzami [155]. Począwszy od wczesnych lat 90. XX wieku, postępowała też komercjalizacja coraz to nowych systemów AFM. Równoległe z oczywistą propozycją zastosowania mikroskopu do badań powierzchni w nanoskali pojawiały się też inne pomysły. Za przykład może służyć próba wykorzystania całych matryc mikrobelek AFM w celu znacznego zwiększenia możliwości zapisu/odczytu informacji [156]. Wraz z upływem czasu technika AFM przestała służyć jedynie do obrazowania topografii powierzchni materiałów. Technika przerodziła się w zbiór potężnych narzędzi umożliwiających określenie wielu lokalnych właściwości powierzchni badanej próbki, np. przewodnościowych, pojemnościowych, magnetycznych i wielu innych.

## 3.2 Budowa mikroskopu

Mikroskop sił atomowych jest urządzeniem umożliwiającym pomiary topograficzne oraz wielu różnych właściwości powierzchni badanej próbki, manipulację, także litografię w skali pojedynczych nanometrów, a nawet w skali atomowej. Mikroskop ten jest urządzeniem uniwersalnym, pozwalającym badać powierzchnie prawie każdego materiału, w niemal dowolnym medium. AFM pozwala na obrazowanie powierzchni materiałów z atomową zdolnością rozdzielczą w przestrzeni rzeczywistej. Mikroskop, wykorzystując oddziaływania międzyatomowe, pozwala na ominięcie ograniczeń dyfrakcyjnych obecnych w standardowej mikroskopii optycznej.

### 3.2.1 Ogólny schemat konstrukcji oraz działania

AFM składa się z kilku podstawowych bloków funkcjonalnych umożliwiających skanowanie powierzchni próbki w celu rejestracji wybranych sygnałów (rysunek 3.1). Zasada działania AFM, w najprostszym ujęciu, polega na rejestracji sygnału ugięcia specjalnie przygotowanej mikrobełki zakończonej ostrzem. W ten sposób podczas procesu skanowania ugięcie mikrobełki przekłada się na zmiany topograficzne powierzchni. Skanowanie odbywa się za pomocą skanera piezoelektrycznego umożliwiającego zmiany położenia mikrobełki względem badanej próbki lub badanej próbki względem mikrobełki. Skaner wykonany najczęściej z ceramiki piezoelektrycznej umożliwia zmiany względnego położenia w przestrzeni kartezjańskiej (wszystkie trzy osie) z subangstremową precyzją przekraczającą 0,1 nm. W celu detekcji ugięcia w mikroskopie wykorzystuje się układ optyczny składający się ze źródła skolimowanego promieniowania laserowego, układu lusterek odbijających oraz detektora – najczęściej czterosegmentowego. Położenie lusterek koryguje się zwykle ręcznie w dwóch krokach tak, by wiązka laserowa odbiła się od końcówki mikrobełki (krok 1; lustro 1), by następnie dotrzeć do detektora czterosegmentowego (krok 2; lustro 2). Podczas skanowania sygnał ugięcia mikrobełki jest, zależnie od trybu pracy, rejestrowany od razu jako sygnał odwzorowujący topografię powierzchni lub trafia do układu sprzężenia zwrotnego.



Rysunek 3.1. Ogólny schemat konstrukcji mikroskopu sił atomowych z wyszczególnieniem podstawowych bloków funkcjonalnych.

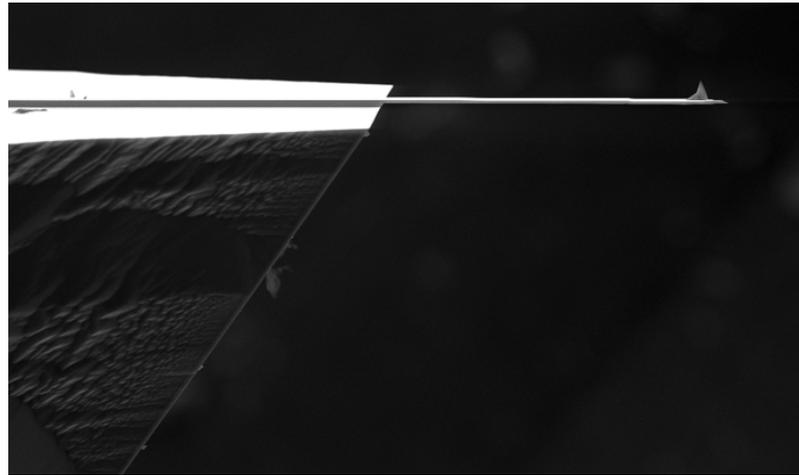
W drugim przypadku sterownik mikroskopu (kontroler cyfrowy) porównuje wartość ugięcia mikrobjelki z wartością zadaną, wyliczając sygnał błędu. Sygnał ten, po stosownym wzmacnieniu, służy do wysterowania skanera piezoelektrycznego w osi prostopadłej do próbki (Z) w taki sposób, by utrzymać stałą siłę oddziaływania między próbką a ostrzem (określone ugięcie mikrobjelki). Sygnał wydłużenia skanera w osi prostopadłej do próbki jest proporcjonalny do jej topografii. W takim przypadku topografia próbki odwzorowana jest za pomocą ostrza wywierającego na próbkę określony, stały nacisk. W celu efektywnego wysterowania części skanera odpowiedzialnej za ruch w osi Z mikroskopy wyposażone są w regulatory. Najczęściej stosowanym regulatorem jest regulator PID – składający się z członu proporcjonalnego (P), całkującego (I) oraz różniczkującego (D).

Mikroskopem steruje operator za pomocą systemu komputerowego. Odpowiada on za: sterowanie pracą mikroskopu, gromadzenie i przetwarzanie danych, a także generację obrazu. Pliki wyjściowe w stanie surowym zawierające tablice wartości wyrażone w określonych jednostkach są przetwarzane w celu skorygowania nieliniowości skanera piezoelektrycznego, usunięcia niedoskonałości i szumów czy wyciągnięcia pewnych informacji numerycznych. W celu ułatwienia procesu ustawiania wiązki lasera, wyboru miejsca skanowania czy podglądu procesu skanowania, wykorzystuje się sprzężony z AFM dedykowany mikroskop optyczny.

### 3.2.2 Sonda pomiarowa w formie mikrobilki z ostrzem

Sondy pomiarowe w postaci mikrobilki zakończonej zintegrowanym ostrzem wytwarzane są w zautomatyzowanych procesach litograficznych na skalę hurtową (rysunek 3.2). Najczęściej wykorzystywanym materiałem do ich budowy jest krzem i jego związki (np. azotek krzemu). Jednak w praktyce powierzchnia niczym niepokrytych sond pomiarowych utlenia się [157]. Krzem jest materiałem powszechnym, tanim i względnie wytrzymałym. Do wytwarzania całych matryc mikrobilek przytwierdzonych do specjalnych uchwytów o standardowej wielkości ( $1,6 \times 3,4$ ) mm<sup>2</sup>, wykorzystuje się wafle krzemowe otrzymywane np. metodą Czochralskiego. Wafle najczęściej trawi się chemicznie selektywnie z użyciem masek. Mniej hurtową, jednak bardzo precyzyjną metodą wytwarzania jest wykorzystanie sterowanej wiązki ciężkich jonów [158]. Różna liczba mikrobilek (od jednej do kilku) reprezentujących odmienne parametry mechaniczne może być przytwierdzona do obydwu stron pojedynczego uchwytu krzemowego. Przeciwną do ostrza powierzchnia mikrobilki jest często pokrywana warstwą odbiciową poprawiającą jakość sygnału rejestrowanego przez detektor. W roli materiału pokryciowego najczęściej służy względnie cienka, kilkumikrometrowa warstwa aluminium. Mikrobilki pokrywa się też innymi warstwami zależnie od zastosowań. Przykładem mogą być mikrobilki, których vibracje wzbudzane są z zewnątrz, elektromagnetycznie bądź mikrobilki dedykowane np. trybom magnetycznym czy przewodnościowym. Istnieją również sondy pomiarowe do trybów specjalnych, np. mikrobilki z wydrążonym ostrzem do spektroskopii Ramana wzmocnionej ostrzem AFM. Możliwością jest jednak więcej – większość typów ostrzy mikrobilek można chemicznie zmodyfikować. Można np. zwiększyć precyzję pomiaru poprzez zmniejszenie promienia krzywizny ostrza, modyfikując je za pomocą jedno- lub wielościennych nanorurek węglowych [159–161].

Mikrobilki wraz z ostrzami różnią się między sobą nie tylko materiałem, z którego je wykonano, ale także wieloma innymi parametrami, np. wymiarami geometrycznymi mikrobilek, kształtem i wysokością ostrza, umiejscowieniem ostrza w odniesieniu do geometrycznego końca mikrobilki czy promieniem krzywizny jego końcówki. Wymiary geometryczne oraz materiał wykonania określają normalną stałą sprężystości mikrobilki wyrażoną w N/m. Standardowe mikrobilki o długości nawet kilkuset mikrometrów charakteryzują się względnie niską stałą sprężystości (rzędu 1 N/m i mniej) i dedykowane są różnym wariacjom trybu kontaktowego. Kilkadziesiąt razy bardziej sztywne mikrobilki wykorzystuje się np. do badań w trybie przerywanego kontaktu, w cieczy lub w atmosferze gazu. Można je również wykorzystać w procesie litografii powierzchni próbki. W przypadku trybów dynamicznych określone wymiary mikrobilki przekładają się na inny istotny parametr – częstotliwość drgań rezonansowych, wyrażoną w Hz. W przypadku względnie małych oraz sztywnych mikrobilek mogą one dochodzić do kilkuset kiloherców i więcej. Ostrza mają zwykle wysokość od kilku do kilkunastu mikrometrów i znajdują się do kilkunastu mikrometrów od końca geometrycznego mikrobilki. Mogą one mieć różne kształty, np. stożkowe, piramidowe. Istnieją również mikrobilki bezostrzowe (np. kalibracyjne, o dobrze określonych parametrach mechanicznych), jak i mikrobilki z ostrzami specjalnymi w kształcie np. polistyrenowej sfery, pokrytej cienką warstwą złota o średnicy kilku mikrometrów, dedykowanych do indentacji komórek biologicznych. W przypadku standardowych ostrzy jednym z istotniejszych parametrów wpływających na jakość pomiaru jest promień jego krzywizny wynoszący od kilkudziesięciu do nawet około jednego nanometra.

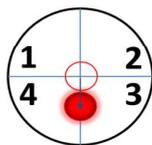


Rysunek 3.2. Standardowa mikrobjelka o długości około 450  $\mu\text{m}$  z ostrzem krzemowym przytwierdzona do uchwyty dedykowana do trybu kontaktowego. Obraz pochodzi ze skaningowego mikroskopu elektronowego.

### 3.2.3 Rodzaje układów detekcji ugięcia mikrobjelki

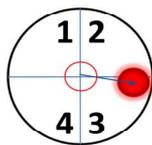
Praktycznie każdy obecnie produkowany system AFM posiada prosty oraz skuteczny optyczny układ kontroli ugięcia mikrobjelki działający na zasadzie dźwigni laserowej (rysunek 3.3). Uwzględniając odległość mikrobjelki od detektora oraz jej własną długość, uzyskuje się tzw. wzmacnienie geometryczne pozwalające mierzyć zmiany położenia (ugięcia) z dokładnością poniżej dziesiątych części nanometra. Nowoczesne mikroskopy wyposażane są w fotodetektory czterosegmentowe umożliwiające jednoczesną detekcję ugięcia normalnego  $\Delta d_n$  (mikrobjelka wygina się normalnie a ostrze wędruje w kierunku góra-dół), jak i poprzecznego  $\Delta d_p$  (mikrobjelka skręca się na boki a ostrze wędruje w kierunku prawo-lewo). W obydwu przypadkach obliczane są różnice odpowiednich sum ćwiartek sygnału.

#### Ugięcie normalne mikrobjelki ( $\Delta d_n$ )

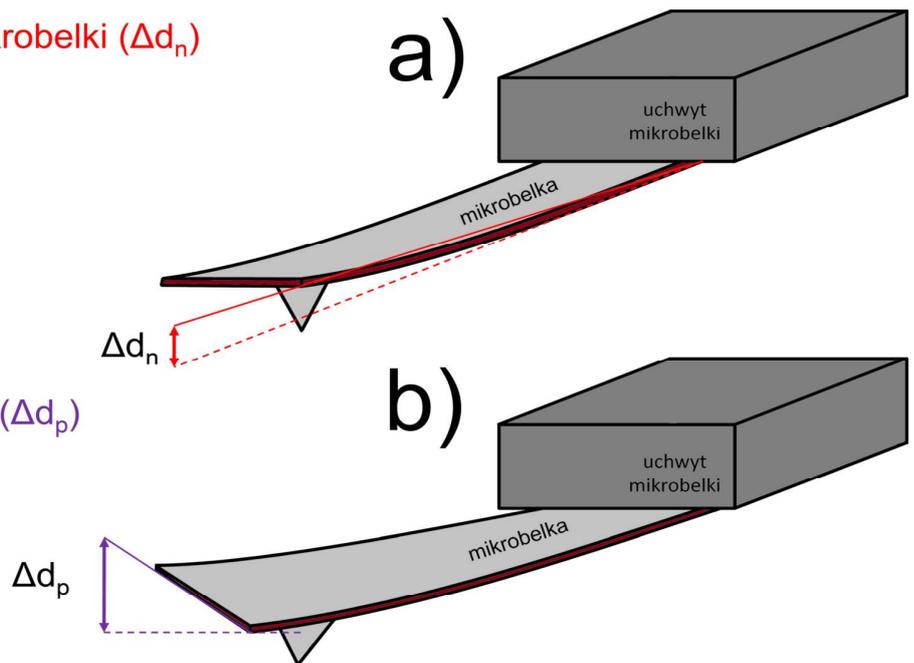


sygnał na detektorze  
 $(1+2)-(4+3)$

#### Skręcenie mikrobjelki ( $\Delta d_p$ )

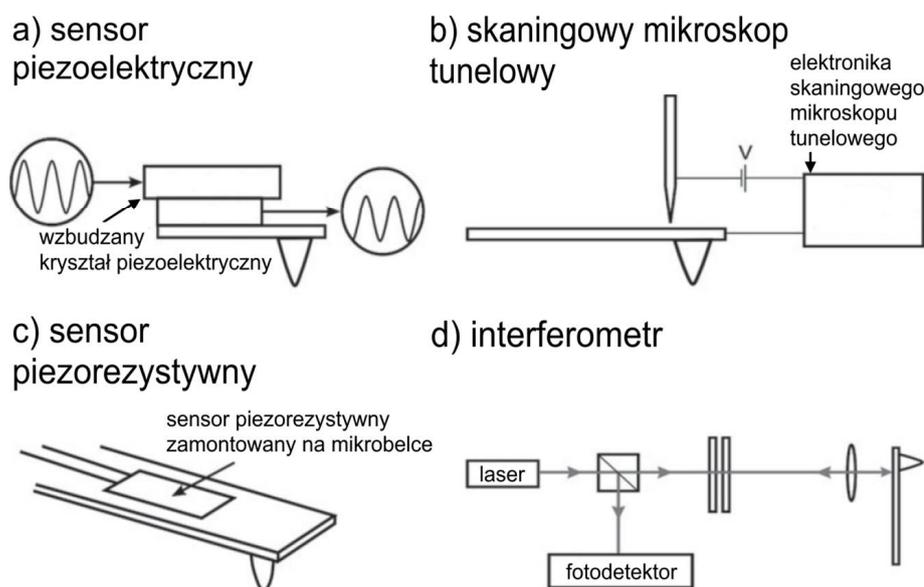


sygnał na detektorze  
 $(1+4)-(2+3)$



Rysunek 3.3. Sposób rejestracji sygnału ugięcia normalnego (a) oraz skręcenia (b) mikrobjelki przez detektor czterosegmentowy.

W przeszłości eksperymentowano z wieloma innymi sposobami detekcji ugięcia mikrobekki, począwszy od zastosowania samodzielnego urządzenia STM w roli detektora (rysunek 3.4) [142]. Prócz tego pracowano również nad sensorami piezoelektrycznymi. Miały one jednak poważne wady – począwszy od znacznych kosztów produkcji pojedynczej mikrobekki piezoelektrycznej w porównaniu do jej krzemowej wersji, po potrzebę skomplikowanej kalibracji każdej z nich. Inną metodą detekcji, rozwijaną po dziś dzień, są stosunkowo tanie sensory piezorezystywne [162, 163]. Nowoczesne sensory umożliwiają detekcję zarówno ugięcia normalnego jak i skręcenia mikrobekki. Testowano również bardzo precyzyjne rozwiązania oparte o interferometr optyczny [164]. Tą metodą mierzono przesunięcie fazowe między dwiema, prostopadle spolaryzowanymi wiązkami światła odbitymi od mikrobekki. Niestety ewentualna niewielka zmiana mocy wiązki laserowej, długości fali bądź skręcenie mikrobekki utrudniały jakikolwiek pomiar siły oddziaływania. Na wspomnienie zasługuje również metoda oparta o sensor pojemnościowy płaski lub w kształcie ostrza zintegrowany z końcem mikrobekki pokrytej warstwą metalu [165]. To rozwiązanie umożliwia pomiar ugięcia normalnego i skręcenia. Mimo tak wielu działających metod, prostota w połączeniu z dużą precyzją oraz względnie niskim kosztem rozwiązania z dźwignią laserową sprawiły, że stała się najpowszechniej stosowanym systemem (rysunek 3.1).

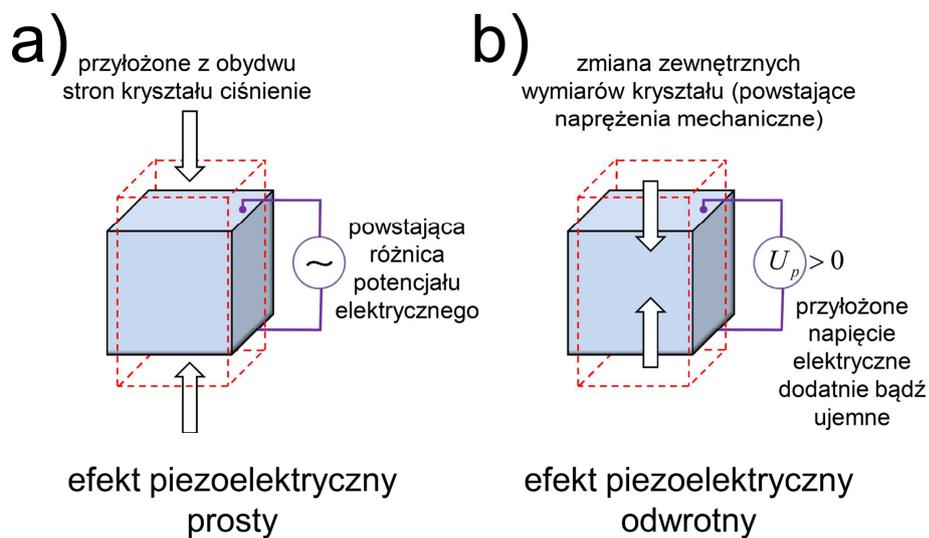


Rysunek 3.4. Niestandardowe systemy detekcji ugięcia mikrobekki wykorzystujące: sensor piezoelektryczny (a), STM (b), sensor piezorezystywny (c) oraz interferometr (d). Opracowano na podstawie [142].

### 3.2.4 System skanowania

Mikroskopy ze skanującą sondą zmieniają jej położenie dzięki zastosowaniu skanerów. Wyróżnić można dwa podstawowe typy skanerów: cewkowe elektromagnetyczne (rzadziej stosowane) oraz powszechnie wykorzystywane skanery piezoelektryczne. Pierwsza rodzina skanerów wykorzystuje siłę elektrodynamiczną powstałą dzięki przepływowi prądu przez zwoje drutu w kształcie cewki. Skanery te ze względu na swoje ograniczenia w stosunku do skanerów piezoelektrycznych nie stanowią obecnie popularnego rozwiązania. W przypadku skanerów piezoelektrycznych wykorzystuje się efekt piezoelektryczny odwrotny (rysunek 3.5 b) [142]. Polega on na proporcjonalnej zmianie zewnętrznych wymiarów kryształu pod wpływem pola elektrycznego występującego w jego wnętrzu dzięki napięciu przyłożonemu do przeciwnych

ścian kryształu. Piezokryształy charakteryzuje brak symetrii komórki elementarnej powstałej dzięki wiązaniom jonowym. Pojawienie się pola elektrycznego powoduje względną zmianę położenia jonów i makroskopową zmianę wymiarów całego kryształu w danej osi. Każdy z kryształów zawartych w polikryształe piezoceramicznym posiada swój moment dipolowy. Kierunek zmian geometrycznych kształtu (ściskanie, rozciąganie) zależy od polaryzacji przyłożonego napięcia. Przykładem materiałów mających zastosowanie w roli skanerów mogą być materiały amorficzne lub krystaliczne, np. naturalny kwarc lub najczęściej, polikrystaliczne syntetyczne ceramiki (np. tytanian ołowiowo-cyrkonowy). Istnieje też zjawisko odwrotne do stosowanego w skanerach nazwane efektem piezoelektrycznym prostym (rysunek 3.5 a). Obydwa efekty wykorzystuje się powszechnie jako podstawa działania wielu urządzeń (przetworniki elektroakustyczne, wagi i inne urządzenia pomiarowe, filtry, transformatory, rezonatory i wiele innych).



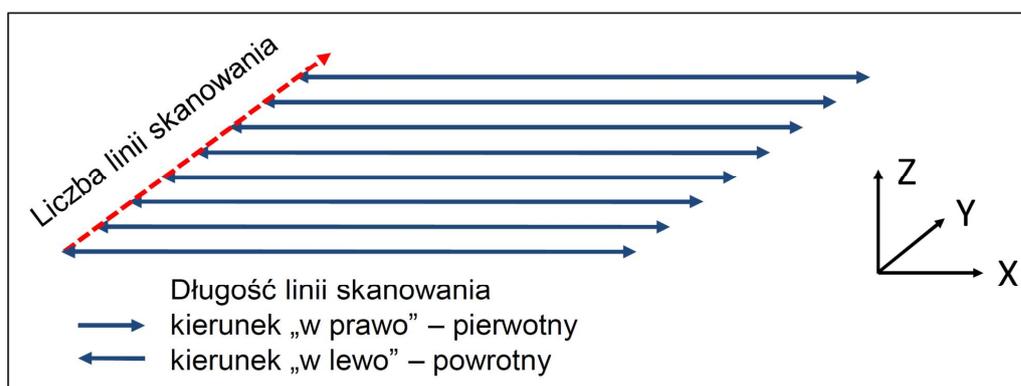
Rysunek 3.5. Ilustracja efektu piezoelektrycznego prostego (a) oraz odwrotnego (b).

Wysterowanie nowoczesnego skanera o dużym polu powierzchni skanowania, np.  $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ , wymaga przyłożenia napięć rzędu kilkuset woltów. W standardowych konstrukcjach skanerów opartych o trzy sześciennie kryształy złączone ze sobą specjalnym klejem (tzw. statyw) potrzeba około 1 V w celu wywołania względnej zmiany położenia danego końca kryształu o 0,1 nm [142]. Inne stosowane obecnie rozwiązania techniczne budowy skanerów AFM polegają np. na zastosowaniu wielu mniejszych piezoelementów (np. kilkudziesięciu) połączonych w całość. Takie rozwiązanie (tzw. stos) powoduje poprawę charakterystyki skanera, umożliwia stosowanie niższych napięć polaryzacji kryształu oraz poprawia jego wytrzymałość mechaniczną na uderzenia (piezoceramiki są materiałami kruchymi). Jeszcze innym podejściem do tematu konstrukcji skanerów jest, zaproponowany w 1986 roku, skaner rurkowy [166]. Skaner rurkowy w formie pojedynczego kryształu został wynaleziony dość dawno, na potrzeby STM. Mimo upływu czasu jest on szeroko stosowany w wielu obecnie produkowanych systemach AFM. Jego podstawowe zalety względem skanerów typu statyw związane są z minimalizacją dryfu termicznego i efektu sprzężenia ruchów. Niestety rozwiązanie ma też wady. Wyginanie się tuby na boki przy większej powierzchni skanowania generuje odkształcenia po bokach odwzorowywanego obrazu. Mogą one być jednak z powodzeniem skompensowane poprzez późniejsze przetwarzanie zgromadzonych danych. Duże koszty skanerów w porównaniu do kosztu systemu AFM skłaniają ku rozwiązaniom

tańszym. Przykładem może być próba wykorzystania tanich przetworników elektroakustycznych [167]. W artykule naukowcy udowodnili, że możliwe jest zbudowanie działającego skanera o przyzwoitych parametrach za ułamek ceny rozwiązania komercyjnego. Tym samym zaproponowano kolejny typ skanera – skaner podporowy – wykorzystujący osobne elementy piezoelektryczne rozdzielone odpowiedniej długości materiałem, stanowiąc podpórę dla elementu skanującego w innej osi.

Mikroskop skanuje powierzchnię próbki za pomocą sondy, sterując ruchem sondy bądź próbki (zależnie od rozwiązania zaimplementowanego w systemie AFM). Skanowanie za pomocą sondy umożliwia wykorzystanie dowolnych próbek, których wymiary na to pozwalają. Uchwyt mikrobekki jest przytwierdzony do końca skanera. Jest on lekki, co za tym idzie, nie zmienia on charakterystyk rezonansowych skanera. W drugim przypadku podczas skanowania za pomocą próbki skaner znajduje się pod próbką. Szereg elementów mechanicznych o znacznej masie jest przytwierdzona do skanera: zwykle stalowy uchwyt na próbkę, magnes, obudowa anty-zabrudzeniowa, gumowa uszczelka, oraz sama próbka. Elementy te powodują zmiany charakterystyki mechanicznej skanera, zwykle pogarszając jego parametry względem konfiguracji ze skanującą sondą. W urządzeniach rodziny SPM wykorzystuje się metodę skanowania rastrowego (rysunek 3.6). Polega ona na skanowaniu w jednym kierunku o danym zwrocie (kierunek pierwotny), a następnie powrocie po tej samej drodze, lecz w kierunku o zwrocie przeciwnym (kierunek powrotny). Następnie dochodzi do przesunięcia w kierunku prostopadłym o wybraną wartość i procedura jest powtarzana do momentu osiągnięcia limitu linii skanowania. Oś skanowania pierwotnego i powrotnego nazywa się szybką, zaś oś prostopadła do niej – wolną. Nazewnictwo wzięto stąd, że skanowanie jednej linii zajmuje odpowiednio mniej czasu. Istnieje też możliwość konfiguracji systemu skanowania w taki sposób, by powrót następował inną drogą, np. kolejną linią skanowania. Parametry skanowania (kierunek, szybkość, długość linii, liczba punktów pomiarowych na linii oraz liczba linii i inne) ustala się w zależności od potrzeb oraz od właściwości mechanicznych badanego podłoża. Zwykle uzyskuje się dwa obrazy danej właściwości powierzchni – jeden związany z kierunkiem pierwotnym, drugi z kierunkiem powrotnym. Zwykle jeden z obrazów umożliwia kontrolę procesu skanowania. Ewentualne odstępstwa kształtu obydwu sygnałów, informują użytkownika systemu AFM o jakości ostrza mikrobekki oraz próbki. W praktyce dryf termiczny oraz zjawisko histerezy charakterystyki skanera powodują przesunięcie się jednego obrazu względem drugiego.

### Idea skanowania rastrowego



Rysunek 3.6. Idea skanowania rastrowego powierzchni próbki.



Innymi słowy, szczególnie w przypadku względnie dużych obszarów skanowania, drogi pierwotna i powrotna nie pokrywają się w pełni. Rozwiązaniem problemu jest zastosowanie systemu sprzężenia zwrotnego dla skanera – zwykle w jednej osi  $X$  lub  $Y$  bądź w obydwu osiach. W skanerach wyposażonych w tzw. system zamknięty montuje się czujniki pojemnościowe umożliwiające precyzyjną kontrolę położenia skanera. Taki system AFM potrafi kompensować dryf termiczny w czasie rzeczywistym. Skanery nieposiadające tego rozwiązania nazywane są skanerami z otwartą pętlą.

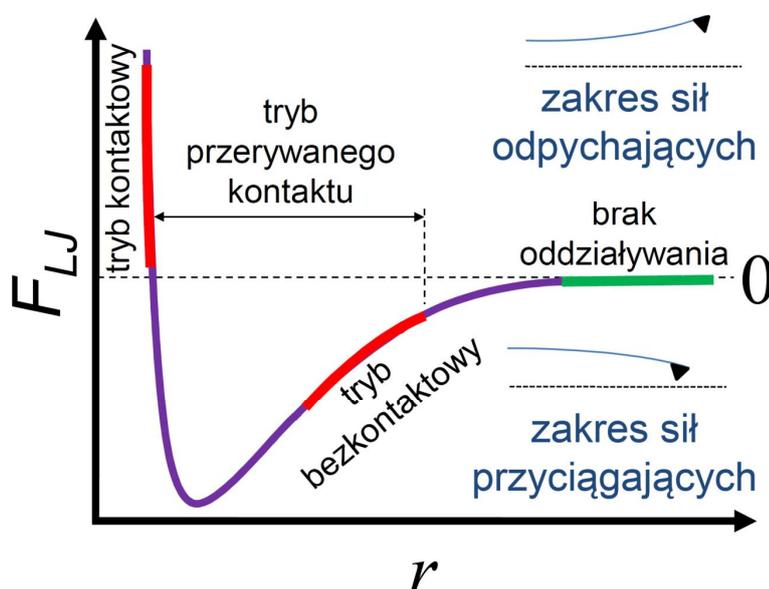
Skanery piezoelektryczne charakteryzuje szereg efektów utrudniających ich praktyczne wykorzystanie [141]. Jak wcześniej wspomniano zależność zmiany wybranego wymiaru geometrycznego od przyłożonego napięcia ma charakter liniowy. W praktyce istnieją odstępstwa od proporcjonalności. Są one związane m.in. ze zjawiskiem nieliniowości samoistnej. Odstępstwa od liniowości mogą mieć wartość od kilku do kilkunastu procent zależnie od zastosowanego materiału oraz typu konstrukcji skanera. W takim przypadku odległość punktów pomiarowych może odbiegać od periodyczności. Rozwiązaniem tego problemu jest wykonywanie co pewien okres czasu kalibracji przesunięć skanera we wszystkich trzech osiach. Innym zjawiskiem jest występowanie histerezy w przypadku ceramiki. Histereza skanera objawia się tym, że zmiana wymiaru geometrycznego w funkcji zwiększania/zmniejszania napięcia polaryzującego nie zachodzi po tej samej drodze. Tylko długość początkowa oraz końcowa mają takie same wartości. Histereza skanera piezoelektrycznego wynosi zwykle kilka do kilkunastu procent. Tak w poprzednim przykładzie efekt można skompensować dla jednego z sygnałów (pierwotnego lub powrotnego) poprzez wykonanie stosownej procedury kalibracyjnej. Prócz wspomnianych efektów występuje również tzw. pełzanie. Napięcie przyłożone do przeciwległych ścian kryształu indukuje jego nagłą reakcję (poniżej 1 ms), by następnie wywołać reakcję zachodzącą w tym samym kierunku, jednak dużo wolniejszą od pierwotnej (nawet do 100 s). Efekt może się uwidocznić podczas pracy mikroskopu jako pełzanie obrazu po zmniejszeniu obszaru skanowania. Zmniejszenie obszaru skanowanego pociąga za sobą konieczność nagłej zmiany napięć polaryzacji skanera. Efekt jest nietrwały, ale może powodować problemy z wizualizacją wybranych szczegółów próbki. Ponadto w skanerach piezoelektrycznych dochodzi do zjawiska sprzęgania ruchów. Zjawisko polega na tym, że zmiany wydłużenia jednej osi skanowania mają wpływ na wydłużenie pozostałych osi. Jest ono silnie związane z konstrukcją skanera. Zjawisko wpływa na zdolność obrazowania mikroskopu w sposób charakterystyczny. Rozwiązaniem problemu jest późniejsza korekcja obrazu poprzez jego spłaszczenie, stosując odpowiednie oprogramowanie. Skanery piezoelektryczne mogą się starzeć. Brak polaryzacji skanera może skutkować wyraźną zmianą jego charakterystyki co pewien okres czasu. Skanery najczęściej budowane są z ceramiki polikrystalicznej. Każdy z elementarnych kryształów posiada swój moment dipolowy. Częste używanie skanera powoduje, że znaczna część dipoli elektrycznych układa się wzdłuż jego określonej osi. Rzadko wykorzystywane urządzenie powoduje odwrócenie tej zależności. Rozwiązaniem problemu jest możliwe częste użytkowanie mikroskopu oraz regularne wykonywanie kalibracji skanera. Skanery piezoelektryczne obarczone są wieloma wadami wpływającymi na proces skanowania. Sam skaner piezoelektryczny jest jednak najlepszym, znanym nam urządzeniem służącym do zmiany położenia z rozdzielczością atomową. Większość problemów, np. pełzanie, histereza czy wibracje nie stanowi wyzwania, ponieważ wciąż trwają nad nimi prace, których celem jest zmniejszenie ich wpływu [168, 169].

### 3.3 Tryby pracy mikroskopu

Nowoczesne mikroskopy sił atomowych udostępniają podstawowe oraz zaawansowane tryby i techniki pracy. Duży wybór trybów pracy spowodował, że AFM stał się uniwersalnym oraz elastycznym narzędziem pomiarowym do zastosowań w mikro- i nanoskali [141].

#### 3.3.1 Podstawowe tryby pracy

Można wyróżnić trzy podstawowe tryby pracy mikroskopu polegające na rastrowym skanowaniu powierzchni próbki w określony sposób: kontaktowy, przerywanego kontaktu oraz bezkontaktowy (rysunek 3.7). Wspomniane tryby wykorzystuje się, poza zbieraniem informacji na temat topografii powierzchni próbki, także do gromadzenia danych na temat różnych właściwości fizycznych powierzchni. Te ostatnie tworzą zbiór trybów zaawansowanych.



Rysunek 3.7. Podstawowe tryby pracy AFM i ich zasięg, zaznaczone kolorem czerwonym na krzywej oddziaływania (siła  $F_{LJ}$ -odległość  $r$ ) typu Lennarda-Jonesa.

#### Tryb kontaktowy

Tryb kontaktowy, historycznie pierwszy, związany jest z wykorzystaniem oddziaływań odpychających występujących między ostrzem a próbką. Pomiar siły oddziaływania odbywa się poprzez ugięcie skalibrowanej mikrobekki. Większy sygnał ugięcia oznacza większą siłę normalną wywieraną przez końcówkę ostrza na fragment próbki. Odpowiednio mała wartość stałej sprężystości mikrobekki (zwykle mniej niż 1 N/m) będąca mniejsza od stałej sprężystości badanego materiału powoduje, że atomy nie są usuwane ze swoich pozycji. W tym przypadku możliwe jest odwzorowanie ich pozycji, co składa się na pełny obraz topograficzny próbki. Atomy ostrza i próbki mogą zbliżyć się do siebie nie bardziej jak do momentu wystąpienia wyraźnego oddziaływania odpychającego między ich chmurami elektronowymi (rysunek 3.7). Dalsze zbliżanie (zwiększanie nacisku normalnego) spowoduje usunięcie atomu z jego pierwotnego położenia. Taki stan pracy mikroskopu jest możliwy, wykorzystując mikrobekki o dużej sztywności (kilkadziesiąt N/m). Mikroskop w takiej konfiguracji wykonuje proces litografii bądź manipulacji trwale usuwając bądź przesuując wybrane fragmenty materiału. Podczas obrazowania powierzchni, urządzenie zbiera dane o: przemieszczeniu skanera

piezoelektrycznego w osi  $Z$  (topografia), ugięciu mikrobjelki, siłach poprzecznych (AFM z detektorem czterosegmentowym) – powodujących skręcenie mikrobjelki.

### *Tryb przerywanego kontaktu*

Tryb przerywanego kontaktu jest stosowany w dowolnym medium (ciecz, gaz) w pomiarach topograficznych powierzchni dowolnych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem próbek delikatnych. Podczas skanowania ostrze „opukuje” powierzchnię próbki dzięki mikrobjelce wzbudzonej do drgań o określonej częstotliwości bliskiej jej częstotliwości rezonansowej. Do skanowania wykorzystuje się mikrobjelki względnie sztywne (do kilkudziesięciu N/m) o częstotliwości rezonansowej od kilkudziesięciu do kilkuset kHz. Mikrobjelka może być wzbudzana na dwa sposoby – mechanicznie za pomocą dodatkowego kryształu piezoelektrycznego umieszczonego w uchwycie mikrobjelki bądź za sprawą cewki elektromagnetycznej. W tym drugim, rzadziej występującym przypadku, mikrobjelka pokryta jest materiałem ferromagnetycznym. Oddziaływanie pola magnetycznego wytwarzanego przez cewkę z polem magnetycznym mikrobjelki umożliwia jej delikatne wzbudzenie. Podczas ruchu periodycznego mikrobjelka z ostrzem znajdują się naprzemiennie w zakresie oddziaływania sił przyciągających (dalej od próbki) i odpychających (kontakt z atomami próbki; rysunek 3.7). W trakcie pojedynczego aktu kontaktu ostrza z próbką trwającego zwykle milionowe części sekundy dochodzi do dyssypacji pewnej porcji energii kinetycznej. W rezultacie zmienia się amplituda drgań, jak i dochodzi do zmiany fazy sygnału. Różnica w fazie między sygnałem wzbudzającym a sygnałem drgań mikrobjelki mierzona jest przez wzmacniacz fazoczuły. W chwili kontaktu ostrza z próbką nacisk jest nieznaczny. Jest on regulowany przez zmiany położenia skanera piezoelektrycznego w osi  $Z$  sterowanego przez układ sprzężenia zwrotnego mikroskopu na podstawie danych wejściowych. Dzięki dynamicznej pracy mikrobjelki tryb przerywanego kontaktu charakteryzuje się niewielkim wpływem sił poprzecznych na skanowany obszar. Dodatkowo sygnał zmiany fazy daje informację na temat lokalnych zmian adhezji i właściwości lepko-sprężystych materiału. To pozwala na rozróżnienie materiałów znajdujących się na badanej powierzchni. Informacja o zmianie fazy ma jednak jedynie charakter jakościowy. Typowe sygnały, jakie zbiera maszyna w trybie przerywanego kontaktu, to: topograficzny, amplitudy drgań mikrobjelki oraz zmiany fazy sygnału amplitudy.

### *Tryb bezkontaktowy*

Tryb bezkontaktowy jest zaliczany do zbioru zaawansowanych trybów dynamicznych [170]. Stanowi on jednak podstawowe rozwiązanie w przypadku droższych systemów AFM. Mikrobjelka pobudzana jest do drgań o niewielkiej amplitudzie w porównaniu do trybu przerywanego kontaktu. Ostrze oscyluje w odległości od kilku do kilkudziesięciu Å w zasięgu oddziaływań przyciągających, nie dotykając jednak powierzchni badanej próbki (rysunek 3.7). Częstotliwość wzbudzonych oscylacji mikrobjelki jest bliska jej częstotliwości rezonansowej (rzędu kilkuset kHz). Oddziaływania występujące między ostrzem a podłożem są rzędu pojedynczych pN. Są one przynajmniej trzy rzędy wielkości mniejsze niż w przypadku trybu kontaktowego. Mikrobjelka wzbudzona mechanicznie, najczęściej za pomocą rezonatora, zmienia częstotliwość oraz amplitudę drgań na skutek występowania gradientu sił, głównie typu van der Waalsa. Układ sprzężenia zwrotnego systemu AFM utrzymuje stałą średnią odległość ostrza od próbki. Tryb bezkontaktowy pracuje najlepiej w próżni.

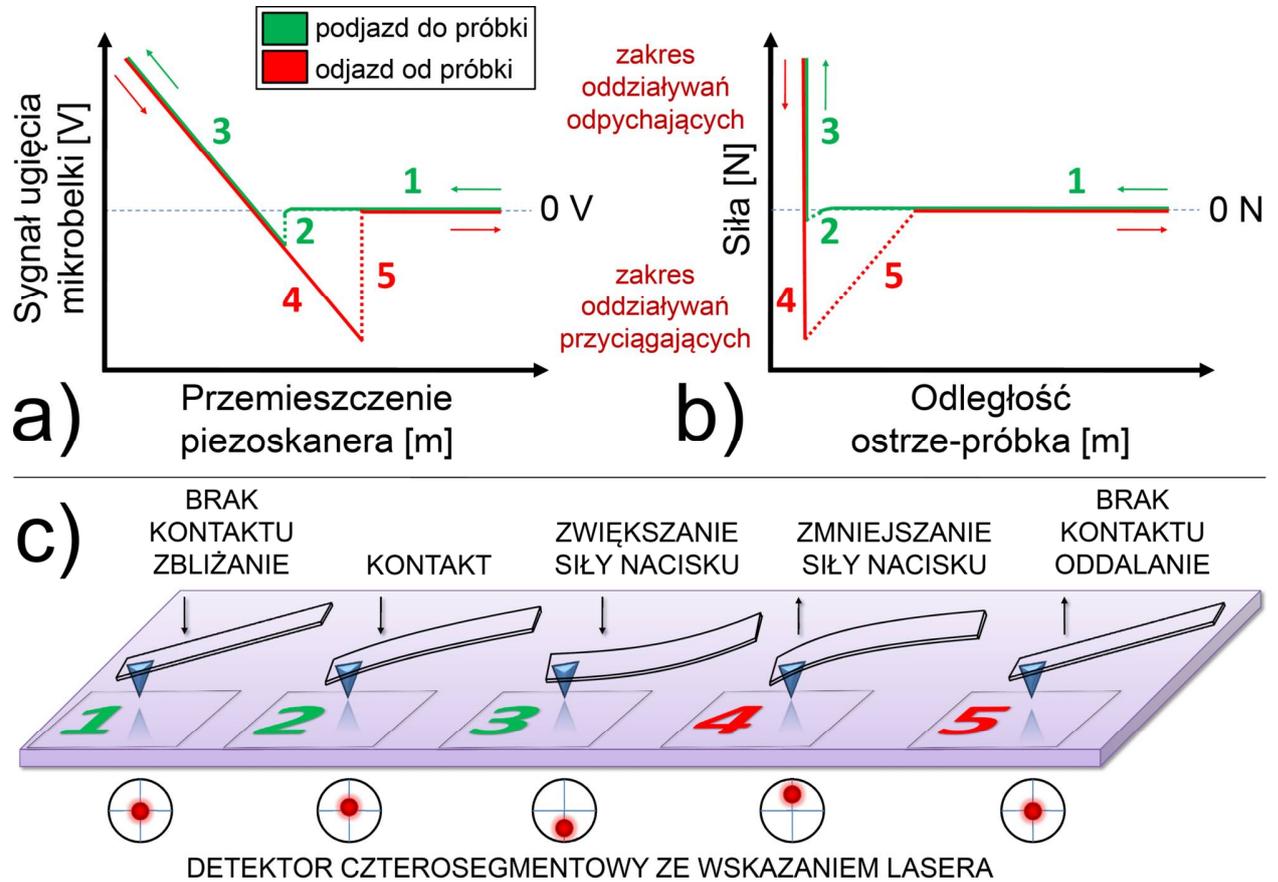
### 3.3.2 Tryb spektroskopii siły

Tryb spektroskopii siły (ang. *force spectroscopy*, FS), należący do rodziny zaawansowanych trybów kontaktowych, umożliwia ilościową charakteryzację oddziaływań występujących między końcówką ostrza a badanym fragmentem próbki [2, 171, 172]. Dzięki trybowi FS możliwe jest określenie wielu informacji, jak np.: modułu Younga, sztywności, plastyczności, procesów relaksacji mechanicznej czy indentacji, oddziaływań przyciągających, pracy i siły adhezji. Pomiar ostatniego parametru z wymienionych pozwala na niemal kompleksową analizę oddziaływań zachodzących między badanym fragmentem próbki a ostrzem AFM z rozdzielczością dochodzącą do pojedynczych pN. Tryb FS tym samym daje ogromny wachlarz możliwości badawczych. Za przykład mogą służyć pomiary w funkcji zmian temperatury umożliwiające uzyskanie informacji na temat termodynamiki badanych układów [173–175]. Innym przykładem jest charakteryzacja oddziaływań specyficznych typu białko-ligand dla pojedynczej pary molekuł [176–180]. W mikroskali przeprowadza się pomiary z wykorzystaniem żywych komórek biologicznych [181, 182]. Pozwalają one np. na wykrycie różnic w sztywności błony komórkowej komórek zdrowych i nowotworowych nawet w przypadku wczesnego stadium choroby [183, 184]. W przypadku niniejszej rozprawy pomiary w trybie FS wykorzystano między innymi do analizy znaczenia wpływu adhezji suchej na tarcie.

#### *Krzywa siły i jej opis*

Krzywą siły nazywa się zależność sygnału ugięcia mikrobilki od przemieszczenia skanera piezoelektrycznego (rysunek 3.8 a, c). Tryb FS wykorzystuje podstawową zasadę działania AFM opartą o detekcję oddziaływań przyciągających i odpychających. Krzywa siły składa się z dwóch części związanych z: podjazdem ostrza do próbki w osi prostopadłej do badanej powierzchni (kolor zielony) oraz z odjazdem (kolor czerwony). W fazie początkowej (1) mikrobilka z ostrzem znajduje się na tyle daleko od powierzchni, że gradient sił nie występuje bądź jest tak mały, że nie jest w stanie doprowadzić do mierzalnego ugięcia mikrobilki (tzw. linia bazowa). Podczas procesu podjazdu dochodzi do momentu, w którym gradient sił przyciągających zaczyna być znaczący w stosunku do stałej sprężystości mikrobilki. Wtedy mikrobilka zaczyna się delikatnie uginać. W pewnym momencie, odpowiednio blisko powierzchni próbki, dochodzi do gwałtownego doskoku ostrza do powierzchni ze względu na znaczne przewyższenie gradientu sił przyciągających (2). Od tego momentu atomy ostrza znajdują się w kontakcie z atomami próbki – dominują oddziaływania odpychające między chmurami elektronowymi atomów. W tym momencie nacisk ostrza na powierzchnię jest na tyle mały, że nie powoduje jej deformacji (atomy nie są usuwane ze swoich pierwotnych położeń). W miarę kontynuowania ruchu skanera piezoelektrycznego w kierunku do próbki siła normalna jak i ciśnienie kontaktowe rosną liniowo – mikrobilka ugina się (3). Zwiększanie siły normalnej wywieranej ostrzem na próbkę kontynuuje się do określonego momentu. Ostrze znajdujące się w fizycznym kontakcie z próbką, nie jest w stanie dalej się przemieścić mimo ciągłego zwiększania siły nacisku (dotyczy próbki sztywnej). Inaczej jest w przypadku próbek delikatnych, np. komórek biologicznych lub niektórych polimerów potrafiących się odkształcić (dochodzi do procesu indentacji powierzchni przez ostrze) [185]. Następnie skaner piezoelektryczny rozpoczyna ruch w przeciwnym kierunku (4). Proces rozdzielenia układu ostrze-próbka nie zachodzi już w taki sam sposób. Po dotarciu do linii bazowej (brak ugięcia) mikrobilka zaczyna wywierać siłę normalną skierowaną przeciwnie do powierzchni próbki

(mikrobelka ugina się w przeciwnym kierunku). Do rozdzielania układu dochodzi w momencie, gdy siła adhezji staje się mniejsza od siły sprężystości mikrobelki (5). Mikrobelka wraca do pierwotnego położenia. Ugięcie mikrobelki poniżej linii bazowej daje tym samym informację o sile adhezji.



Rysunek 3.8. Krzywa siły przed (a) oraz po (b) procesie kalibracji AFM wraz z ilustracją procesu jej powstawania (c). Cyfry od 1-5 (c) odpowiadają konkretnym zakresom rejestrowanej krzywej siły (a, b).

### Kalibracja skanera i układu detektora

Kalibracja skanera i układu detektora umożliwia przeliczenie wartości odłożonych na osi rzędnych oraz odciętych krzywej siły. Przeliczenie osi rzędnych jest niezbędne w celu określenia siły normalnej ( $F$ ) wyrażonej w niutonach. Przeliczenie osi odciętych jest opcjonalne w większości przypadków. Pozwala ono jednak na przekształcenie przemieszczenia skanera piezoelektrycznego na odległość ostrze-próbka. W celu kalibracji siły normalnej niezbędna jest znajomość stałej sprężystości mikrobelki ( $k$ ) wyrażonej w N/m. Dodatkowo należy określić parametr czułości układu detekcyjnego ( $S_n$ ) wyrażany najczęściej w m/V. Dokonuje się tego, wykonując serię pomiarową krzywych siły na podłożu sztywnym i czystym, np. Si czy Au(111). W takim przypadku dojdzie jedynie do ugięcia mikrobelki, zaniedbując wpływ elastyczności podłoża. Z krzywych kalibracyjnych wyznacza się współczynnik nachylenia prostą metodą regresji liniowej, dla liniowej części krzywej siły związanej z podjazdem do próbki (rysunek 3.8; zakres 3).

Znając napięcie wyjściowe detektora czterosegmentowego wyrażone w V, odpowiadające ugięciu normalnemu mikrobelki ( $\Delta d_n$ ) można wyznaczyć  $F$ :

$$F = kS_n \Delta d_n \quad (3.1)$$

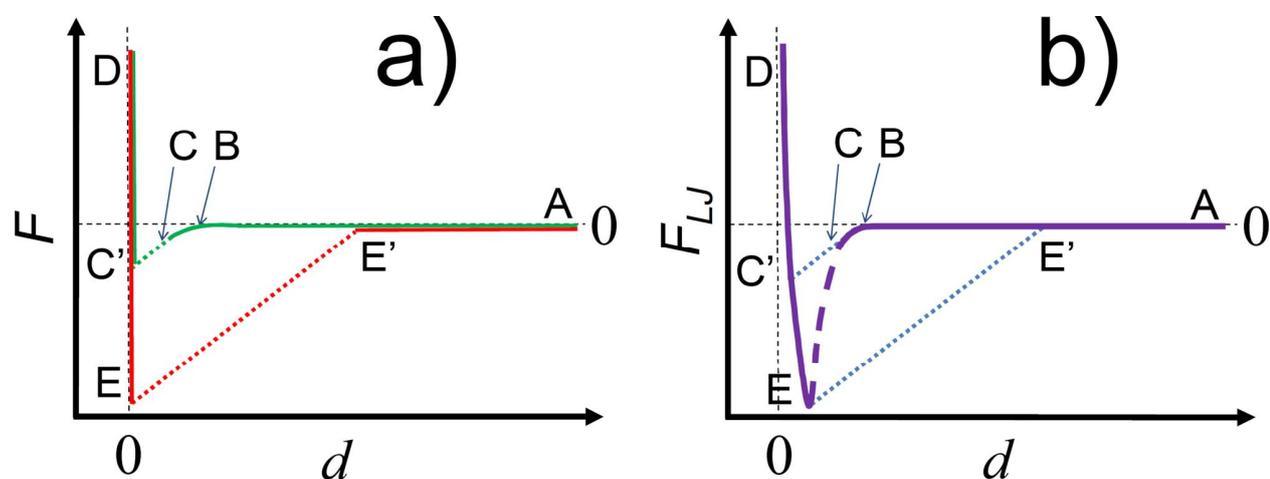
W celu kalibracji osi odciętych, a tym samym wyznaczenia odległości ostrze-próbka ( $d$ ) wyrażonej w metrach, oblicza się:

$$d = D_z - S_n \Delta d_n, \quad (3.2)$$

gdzie  $D_z$  to przemieszczenie skanera piezoelektrycznego wyrażone w metrach.

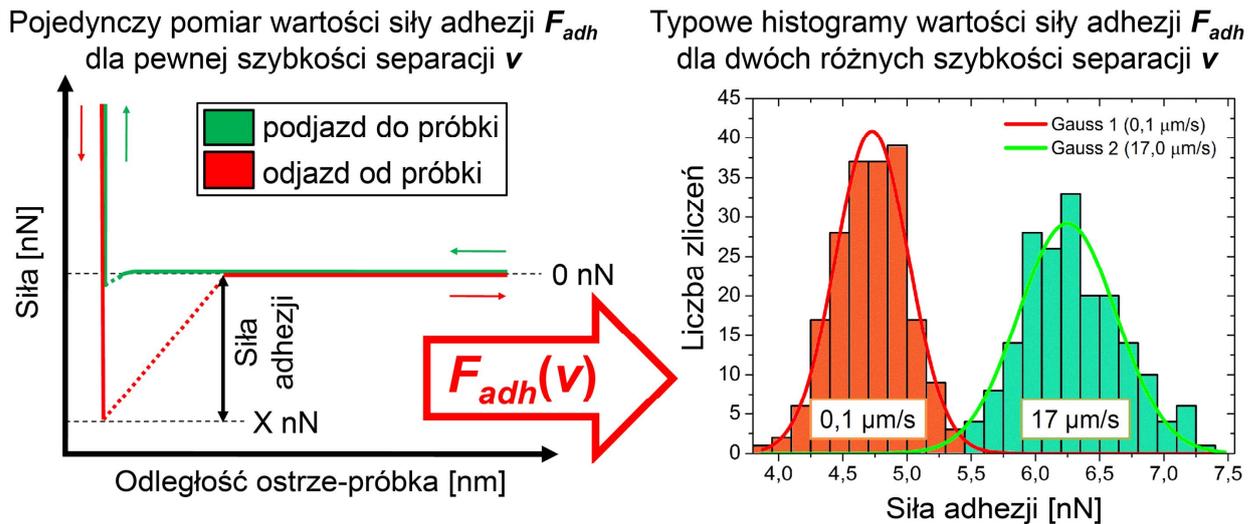
### Dynamiczna spektroskopia siły

Analiza krzywej siły nie jest w stanie udzielić wszystkich informacji na temat oddziaływań zachodzących w badanym układzie (fragmenty C oraz E; rysunek 3.9). W szczególności tyczy się to szerokości oraz wysokości barier aktywacji i kształtu krajobrazu energetycznego rozciągającego się w kierunku działania siły zewnętrznej (zgodnie z geometrią eksperymentu).



Rysunek 3.9. Krzywa siły  $F(d)$  z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi (A-E) (a) oraz te same punkty oznaczone na krzywej oddziaływania (siła  $F_{LJ}$ -odległość  $r$ ) typu Lennarda-Jonesa (b). Linia przerywaną na panelu (b) oznaczono fragment na temat którego standardowa spektroskopia siły nie jest w stanie udzielić informacji. Linie kropkowane to tzw. „skok do próbki” i „skok od próbki”.

W eksperymencie FS wymuszone pokonanie bariery aktywacji pozwala przejść ze stanu związanego do stanu dysocjacji. Dochodzi do tego za każdym razem podczas rejestrowania pojedynczej krzywej siły. Rejestrowanie uśrednionej wartości siły adhezji pochodzącej z wielu krzywych siły w funkcji szybkości separacji układu pozwala na określenie brakujących informacji o oddziaływaniach i jest nazywane dynamiczną spektroskopią siły (ang. *dynamic force spectroscopy*, DFS; rysunek 3.10). Zatem dzięki DFS możliwe jest ilościowe scharakteryzowanie nawet pojedynczych wiązań adhezyjnych. Jakościowe wyjaśnienie tego zjawiska jest związane z fluktuacjami termicznymi oraz działającą siłą zewnętrzną potrafiącymi doprowadzić stan związany do stanu dysocjacji. Przy względnie niewielkiej szybkości separacji układu fluktuacje termiczne mają statystycznie dostatecznie dużo czasu, by zerwać wiązanie o obniżonej barierze aktywacji w związku z działaniem siły zewnętrznej. Zarejestrowana siła będzie jednak niewielka. W drugim przypadku, gdy szybkości separacji układu są znaczne, czasu na zerwanie wiązania jest mniej. Stąd niezbędna jest większa wartość siły zewnętrznej umożliwiająca obniżenie bariery potencjału w taki sposób, by proces dysocjacji wiązania mógł zajść. Określenie parametrów wiązania adhezyjnego jest możliwe, stosując odpowiednie modele teoretyczne jak wspomniano w rozdziale drugim: BE, DHS, FNDY i inne.



Rysunek 3.10. Idea dynamicznej spektroskopii siły – uśrednione wartości siły adhezji w funkcji szybkości separacji próbki i ostrza. Typowe histogramy pokazują wyraźne różnice w wartościach średnich rozkładów Gaussa dla różnych szybkości separacji.

### 3.3.3 Tryb mikroskopii sił poprzecznych

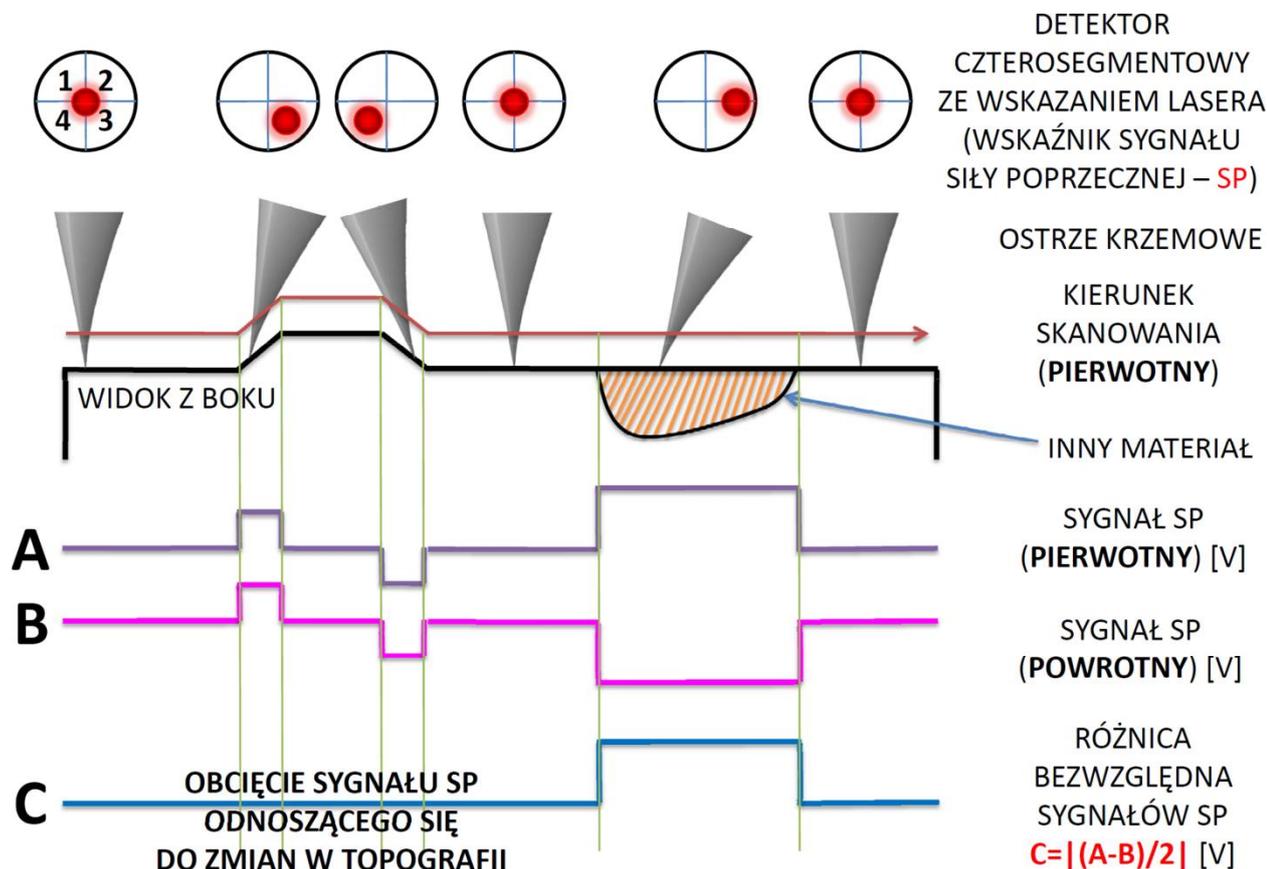
Tryb mikroskopii sił poprzecznych (ang. *lateral force microscopy*, LFM) należy do grupy zaawansowanych trybów kontaktowych [141–145]. Do uzyskania informacji o tarceniu w trybie LFM wykorzystuje się sygnał skręcenia mikrobilki (rysunek 3.3 b) [186–189]. Tryb LFM stanowi obecnie najlepszą metodę pomiarową umożliwiającą określanie sygnałów tarcia w nanoskali. Sygnały pochodzące od tarcia rejestrowane są, podobnie jak w przypadku standardowych trybów obrazowania topografii powierzchni, w formie macierzy. Przekształca się je w mapy sygnałów a następnie przelicza zgodnie z zadanymi algorytmami. Ze względu na znaczną liczbę danych oraz trudności związane z poprawnym przeprowadzaniem eksperymentu LFM, technika ta należy do bardzo czasochłonnnych i trudnych.

Niezależnie jednak od stopnia trudności analiza uzyskanych danych umożliwia określenie wielu parametrów nanotribologicznych, jak na przykład kinetyczny współczynnik tarcia czy stopień zużycia badanego materiału. Możliwe są też bardziej zaawansowane metody analizy sygnału tarcia, np. w funkcji szybkości przesuwu jak pokazano w niniejszej rozprawie.

#### *Idea pomiaru sił tarcia*

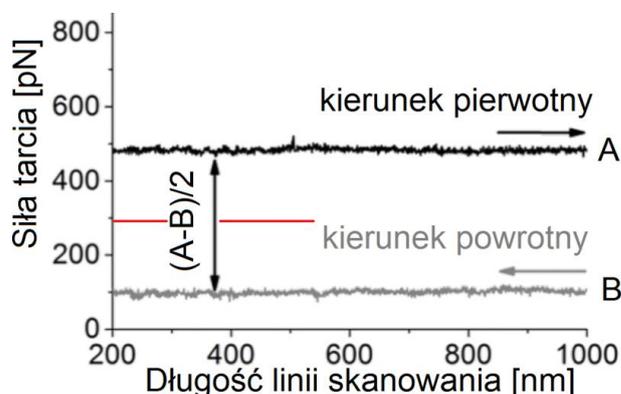
Atomy ostrza oraz podłoża doprowadzone do fizycznego kontaktu z kontrolowaną siłą nacisku (siłą normalną) tworzą nanokontakt. Przesuwanie ostrza po powierzchni badanej próbki powoduje poprzeczne zrywanie wiązań adhezyjnych, co skutkuje powstawaniem sił poprzecznych powodujących mierzalne skręcenie mikrobilki (rysunek 3.11). Podczas procesu skanowania ostrze może natrafić na obszar charakteryzujący się odmiennymi od pozostałych fragmentów powierzchni parametrami mechanicznymi, np. sztywnością czy adhezją. W takim przypadku dojdzie do zmiany wartości rejestrowanego sygnału siły poprzecznej (SP) wyrażonej w voltach. Taki sygnał rejestrowany jest dla danego kierunku skanowania na odcinku zajmowanym przez odmienny materiał. Jednakże w rzeczywistym eksperymencie ostrze natrafia na różne zmiany w topografii powierzchni próbki. W takim przypadku dioda czterosegmentowa rejestruje zarówno ugięcie normalne mikrobilki, jak i jej skręcenie, pochodzące od zmiany topograficznej. Całkowity sygnał SP rejestrowany dla danego odcinka zostaje

zafałszowany [190, 191]. Obcięcie sygnału SP pochodzącego od topografii jest możliwe, wykonując skanowanie po tej samej drodze, a w przeciwnym kierunku. W idealnym przypadku, gdy drogi skanowania pierwotna i powrotna idealnie nakładają się, sygnały pochodzące od zmian topograficznych mają taki sam charakter. Bezwzględna różnica sygnałów SP pierwotnego i powrotnego powoduje usunięcie wpływu topografii powierzchni. Jednocześnie rzeczywiste sygnały pochodzące od tarcia ulegają podwojeniu. Stąd uwzględnia się połowę sygnału wyjściowego dla danej drogi skanowania.



Rysunek 3.11. Idea pomiaru sygnału siły poprzecznej (SP) pochodzącego od tarcia metodą mikroskopii sił poprzecznych.

Sygnały SP zarejestrowane w obydwu kierunkach skanowania tworzą tzw. pętlę sygnału tarcia (rysunek 3.12) [191–193].



Rysunek 3.12. Rzeczywisty sygnał pochodzący od tarcia w formie wycinka pętli zarejestrowany dla kierunku pierwotnego i powrotnego. Czerwoną linią oznaczono rzeczywistą siłę tarcia. Opracowano na podstawie [192].



*Kalibracja skanera i układu detektora*

Kalibracja w przypadku sygnału skręcenia mikrobilki polega na obliczeniu siły tarcia ( $F_t$ ), wyrażonej w N, poprzez zastosowanie wcześniej wyznaczonego współczynnika skręcenia ( $W_t$ ), wyrażonego w N/V (rozdział 3.6.2):

$$F_t = W_t \Delta d_p, \quad (3.3)$$

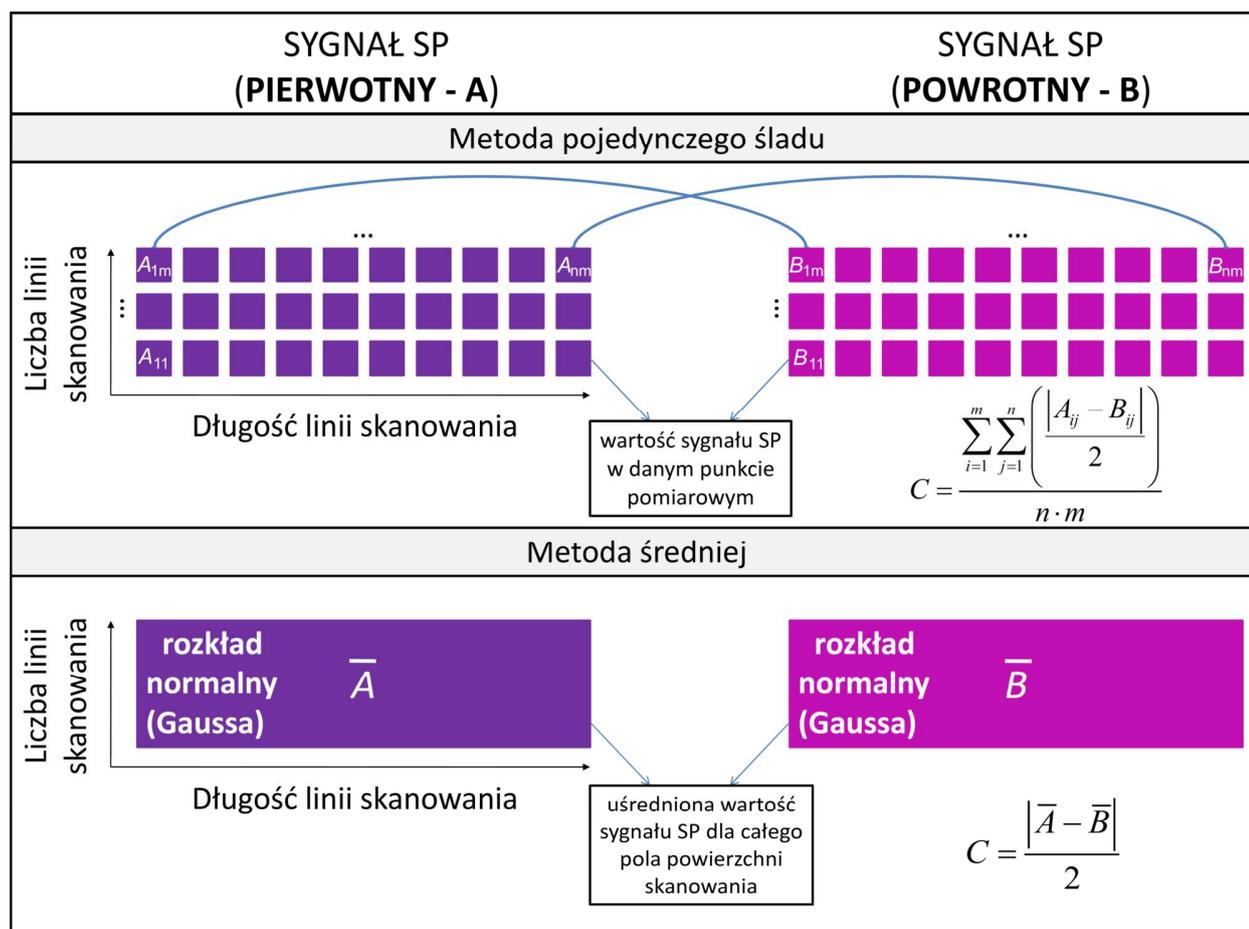
gdzie  $\Delta d_p$  to sygnał skręcenia mikrobilki, wyrażony w V.

*Zjawiska niepożądane i ich kompensacja*

W sytuacji rzeczywistej ze względu na dryf termiczny czy podstawowe wady skanerów piezoelektrycznych sygnały pierwotny oraz powrotny nie są rejestrowane idealnie dla tej samej drogi. To powoduje problemy z całkowitym pozyciem się wpływu topografii. Problemy te można w większości przypadków usunąć, stosując np. tzw. *overscan*. Termin oznacza określone wydłużenie wolnej/szybkiej drogi skanowania po obydwu jej stronach nieuwzględniane w wyniku końcowym. Ogranicza ono wpływ dwóch podstawowych efektów: pełzania skanera oraz inercji. Skaner piezoelektryczny, rozpoczynając nową linię skanowania, gwałtownie przyspiesza do zadanej szybkości przesuwu, by następnie większość drogi poruszać się ruchem zbliżonym do jednostajnego. Przy końcu linii skaner ma za zadanie całkowicie wyhamować i wrócić teoretycznie po tej samej drodze. Proces ten powtarza się cyklicznie dla kolejnych linii wzdłuż wolnej osi skanowania. Obcięcie danych, dla których występują gwałtowne przyspieszenia, pomaga w utrzymaniu średniej szybkości przesuwu bliskiej jej zadanej wartości. Dodatkowo eliminuje się efekty związane z wpływem przyspieszenia skanera na skręcenie mikrobilki – szczególnie wyraźne dla ostatnich kilku procent drogi skanowania, dla znacznych wartości szybkości przesuwu.

Zjawisko histerezy jest szczególnie uciążliwe w przypadku skanerów piezoelektrycznych z otwartą pętlą sprzężenia zwrotnego. Różnice dla danej drogi skanowania są tym większe, im jest ona dłuższa. Nie ma możliwości kompensacji zjawiska w trakcie wykonywania pomiaru. Można jednak zmniejszyć wpływ histerezy poprzez uśrednianie danych dla obu kierunków skanowania (rysunek 3.13). Na potrzeby niniejszej rozprawy wykorzystano dwa matematycznie równoważne, podstawowe podejścia do przetwarzania danych o sygnale SP – tzw. metoda pojedynczego śladu i metoda średniej. Pierwsza polega na obliczaniu, a następnie na uśrednianiu połowy bezwzględnej różnicy sygnałów SP dla każdej pary odpowiadających sobie punktów –  $A_{ij}$  oraz  $B_{ij}$ . Druga metoda – średniej – polega na uśrednieniu całej mapy punktów osobno dla każdego z sygnałów  $A$  oraz  $B$ . Histogramy każdego z sygnałów mają najczęściej postać krzywej Gaussa. Kolejnym krokiem jest obliczenie bezwzględnej różnicy uśrednionych sygnałów SP. W praktyce dla próbek jednorodnych o niezróżnicowanej topografii powierzchni obydwie metody dają bardzo zbliżone wyniki. Dane o sile tarcia prezentowane w niniejszej pracy opracowano na podstawie metody średniej.

Istnieje szereg zjawisk niepożądanych związanych z wpływem normalnej siły nacisku. Zmiana jej wartości powoduje różnice w rejestrowanym sygnale SP. W przypadku znacznych wartości szybkości skanowania (np. 400  $\mu\text{m/s}$  i więcej), na skutek doznawanego przyspieszenia, koniec mikrobilki skręca się oraz wygina w kierunku normalnym do powierzchni.



Rysunek 3.13. Dwa podstawowe rodzaje algorytmów przetwarzania sygnału siły poprzecznej (SP) – metoda pojedynczego śladu oraz metoda średniej.

Zwiększenie odległości końca mikrobjelki z ostrzem od skanowanej powierzchni dla początkowych i końcowych fragmentów linii skanowania powoduje zauważalne zmniejszenie wartości siły nacisku. To zjawisko jest niezauważalne dla małych i umiarkowanych wartości szybkości skanowania (do około 150-200  $\mu\text{m/s}$ ; w zależności od parametrów mechanicznych mikrobjelki). W przypadku, gdy podczas skanowania spełnione są warunki: niewielka siła normalna, znaczna szybkość przesuwu oraz względnie niska stała sprężystości mikrobjelki przy jej znacznej długości, możliwe jest wyginanie się jej końca na skutek oporu ośrodka. Ruch mikrobjelki spowoduje powstanie siły nośnej skierowanej od próbki pionowo w górę. Znaczenie ma również wpływ zróżnicowanej topografii przy niewielkiej sile normalnej oraz znacznej szybkości skanowania. W takim przypadku ostrze może częściowo odrywać się od skanowanej powierzchni. Niechciana separacja ma charakter chwilowy i zachodzi w kierunku skanowania za większymi obiektami zlokalizowanymi na powierzchni. Można jej uniknąć, odnajdując odpowiednio płaskie miejsca skanowania bądź zwiększając siłę nacisku normalnego. Mniej znaczącym efektem jest relaksacja mechaniczna mikrobjelki w kierunku normalnym do powierzchni pod wpływem różnych współczynników rozszerzalności cieplnej krzemu i aluminium, którego warstwa pokrywa grzbiet mikrobjelki. Można zmniejszyć jej wpływ poprzez stabilizację temperatury. Inny efekt powodujący niekontrolowane ugięcie normalne mikrobjelki związany jest z jej relaksacją mechaniczną na skutek osadzania warstw molekularnych (silanów i tioli). Efekt ten jest trudny do wyeliminowania. Mikrobjelki podczas ich przechowywania, a także podczas procesu modyfikacji, zwrócone są ostrzem do góry.

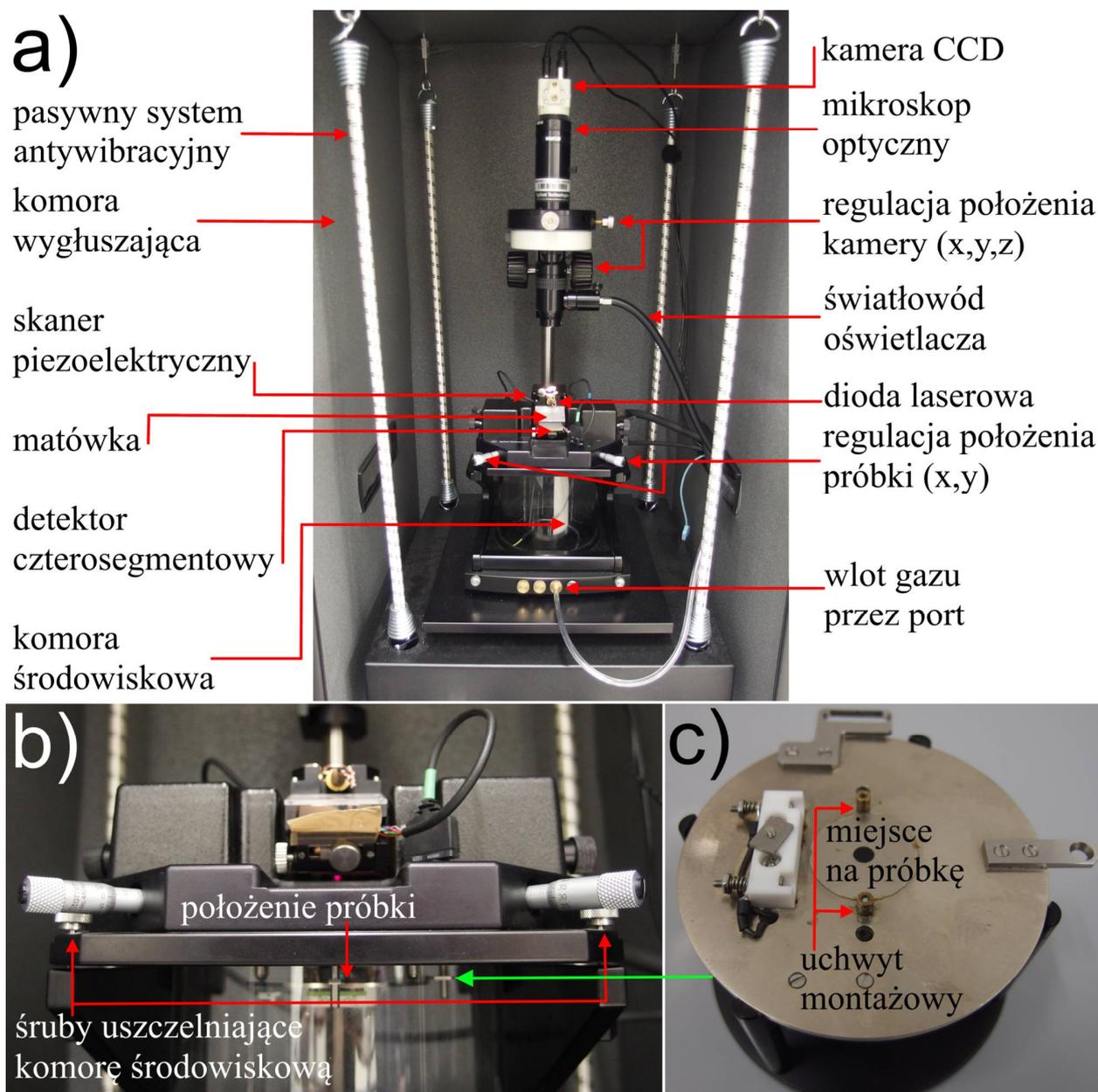
Modyfikacja powoduje powstawanie naprężeń i w konsekwencji ugięcie się mikrobełki. W geometrii mikroskopu mikrobełka jest odwracana ostrzem do dołu. Odwrócenie geometrii powoduje jej relaksację mechaniczną w przeciwnym kierunku – do próbki. Efekt jest nietrwały, jednak w zależności od użytego modyfikatora chemicznego relaksacja trwa od kilku godzin do nawet kilku dni. Wartość siły nacisku zmienia się początkowo z szybkością nawet kilku nN/s. Tak duża, niekontrolowana zmiana siły nacisku całkowicie uniemożliwia ilościowy pomiar SP. W przypadku długo relaksujących mikrobełek z problemem można sobie poradzić unikając mniejszych szybkości skanowania, bądź skanując tylko niewielką liczbą linii na mapę.

Przykładem innych trudności jest postępowe zużywanie się/zabrudzanie końcówek ostrzy w trakcie procesu skanowania. Ostrza z czasem ulegają zużyciu, mimo że wykonane z wytrzymałego materiału, jakim jest krzem i jego związki. Ostrza tępią się, ulegają zabrudzeniu, w najgorszym przypadku kruszą się. Częściowym rozwiązaniem problemu jest częste stosowanie nowych ostrzy, zmniejszenie liczby przebiegów skanowania dla danej sondy, zmniejszenie siły nacisku oraz kontrola stanu ostrza przed, w trakcie i po zakończeniu danego eksperymentu najczęściej za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej. W wielu przypadkach jednak jedynym rozwiązaniem jest wielokrotne powtórzenie pomiarów i weryfikacja wyników. To z kolei sprawia, że nawet z pozoru prosty eksperyment staje się bardzo czasochłonny.

### 3.4 Mikroskop i stanowisko pomiarowe AFM

Mikroskop sił atomowych Agilent 5500 firmy Keysight wykorzystano w roli podstawowego urządzenia pomiarowego (rysunek 3.14). Za jego pomocą wykonano wszystkie pomiary dotyczące adhezji i tarcia, a także większość pomiarów uzupełniających AFM, z STM włącznie. Agilent 5500 charakteryzuje się możliwością pracy w wielu zaawansowanych trybach oraz niskim poziomem szumów w zależności od wykorzystania jednego z dwóch dostępnych skanerów piezoelektrycznych: małego lub dużego [194]. Do pomiarów wykorzystywano obydwa skanery. Skaner mały o maksymalnej długości linii skanowania  $9\ \mu\text{m}$  w osiach  $X$ ,  $Y$  oraz  $2\ \mu\text{m}$  w osi  $Z$ , charakteryzuje się szumami odpowiednio: poniżej  $1\ \text{\AA}$  oraz  $0,2\ \text{\AA}$ . Skaner duży o maksymalnej długości linii skanowania  $90\ \mu\text{m}$  w osiach  $X$ ,  $Y$  oraz  $7\ \mu\text{m}$  w osi  $Z$ , charakteryzuje się szumami odpowiednio: poniżej  $5\ \text{\AA}$  oraz  $0,3\ \text{\AA}$ . Dużym atutem systemu Agilent 5500 jest intuicyjne i stabilnie pracujące oprogramowanie umożliwiające zaawansowane sterowanie procesem skanowania w trybach FS i LFM.

Głowicę mikroskopu umieszczono na aluminiowym stelażu spoczywającym na ciężkiej płycie stalowej zawieszonyj na giętkich linach zakończonych sprężynami (rysunek 3.14 a). Zastosowane rozwiązanie stanowi pasywny system antywibracyjny tłumiący drgania o szerokim zakresie częstotliwości. Dodatkowo w celu wygłuszenia przestrzeni wokół głowicy AFM cały system zamknięto w stalowej komorze wytłumionej pianką izolacyjną o dużej gęstości. Opisane rozwiązania mają za zadanie izolować głowicę AFM od wibracji przenoszonych przez ciała stałe i gazy. W celu umożliwienia przeprowadzenia eksperymentów w kontrolowanej atmosferze przestrzeń na próbkę znajdującą się pod głowicą ze skanerem piezoelektrycznym osłonięto szklanym, szczelnym kloszem zwanym komorą środowiskową. Aluminiowy stelaż komory wyposażono w uszczelki, śruby montażowe oraz porty umożliwiające doprowadzenie dowolnego gazu za pomocą przewodu wykonanego z giętkiego tworzywa sztucznego.



Rysunek 3.14. Stanowisko pomiarowe: mikroskop sił atomowych Agilent 5500 firmy Keysight z wyszczególnieniem podstawowych elementów funkcjonalnych (a), zbliżenie na wnętrze komory środowiskowej (b) oraz płyta z uchwytem montażowym na próbkę (c).

Na statywie ponad głowicą zamontowano: mikroskop optyczny z kamerą cyfrową, manipulatorem oraz doprowadzeniem światłowodu oświetlacza. W głowicy mikroskopu zamontowano: część elektroniki wraz z diodą laserową, detektorem czterosegmentowym, skanerem piezoelektrycznym (wymienialnym) oraz matówką wykonaną z półprzezroczystego szkła. Ostatni z wymienionych elementów pełni rolę pomocniczą w ustalaniu położenia wiązki laserowej. Położenie wiązki laserowej na mikrobelle oraz detektorze regulowane jest za pomocą zestawu mechanicznych śrub. Próbka montowana jest na stalowej płytce posiadającej magnetyczny oraz mechaniczny uchwyt montażowy. Płytkę jest przytwierdzana za pomocą uchwytów magnetycznych do śrub drobnozwojnych sprzężonych z silnikami elektrycznymi bezpośrednio pod głowicą (rysunek 3.14 b, c). Silniki elektryczne sterują procesem zmiany odległości ostrza mikrobelle od powierzchni próbki za pośrednictwem oprogramowania. W opisywanej konstrukcji mikroskopu próbka zamontowana jest na stałe. Wstępnej zmiany

położenia ostrza względem próbki dokonuje się za pomocą dwóch śrub mikrometrycznych przytwierdzonych do korpusu skanera piezoelektrycznego. Poza stalową komorą mikroskopu umieszczono sterowniki elektroniczne, zasilacze oraz komputer z monitorem.

### 3.5 Metodologia pomiarów sił adhezji i tarcia

Pomiary AFM sił adhezji i tarcia wykonano w trybach FS oraz LFM. Realne ryzyko zabrudzenia ostrzy AFM oraz ich zużycie w trakcie pomiaru, a także znaczna liczba próbek do zbadania w kilku różnych wariantach pomiarowych sprawiły, że niezbędne było opracowanie złożonej procedury pomiarowej. Warto tu jednak zaznaczyć, że w przypadku niektórych uzupełniających eksperymentów związanych z pomiarem siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu stosowano odstępstwa od poniższego protokołu, np. wykonywano pomiar dla wszystkich serii tylko jednym ostrzem AFM lub stosowano inne od wymienionych siły nacisku.

#### 3.5.1 Podstawowa procedura pomiarowa

Każda poddana pomiarom próbka została scharakteryzowana za pomocą nowego, niezmodyfikowanego lub zmodyfikowanego niedługo przed pomiarem ostrza. Takie podejście, choć wymagające użycia bardzo wielu mikrobelek (ponad 150, wliczając sondy uszkodzone), pozwoliło istotnie zmniejszyć prawdopodobieństwo zanieczyszczenia ostrzy AFM. W trakcie pomiarów materiał ostrza wielokrotnie poddawany był wpływowi dużych ciśnień (rzędu GPa) oraz znacznych sił bocznych wynikających z obecnego przyspieszenia. Częsta zmiana sond minimalizowała możliwość ukruszenia się ostrza w trakcie pomiaru ze względu na zmęczenie materiału. Zmiana mikrobelek z ostrzem wymagała jednak każdorazowego sprawdzenia promienia krzywizny ostrza przed pomiarami bądź w czasie ich trwania oraz po ich zakończeniu ze względu na ewentualne zużycie. Do tego celu wykorzystywano skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscopy*, SEM).

Celem zmniejszenia stopnia zużycia bądź zanieczyszczenia ostrza wszelkie pomiary FS ze względu na ich punktowy charakter wykonywano przed pomiarami LFM. W pierwszej kolejności wykonywano pomiary zależności siły adhezji od szybkości separacji (zakres od 0,1  $\mu\text{m/s}$  do 17  $\mu\text{m/s}$ ) oraz od siły nacisku (zakres od 1 nN do 100 nN). Wybór zakresu dla pierwszej zależności podyktowany był możliwościami technicznymi wykorzystanych skanerów, zaś dla drugiej – maksymalną siłą nacisku niepowodującą wyraźnego zużycia ostrza krzemowego w trybie FS. W drugiej kolejności wykonywano pomiary zależności siły tarcia od szybkości przesuwu oraz od siły nacisku (zakres taki sam jak w przypadku FS). W przypadku zależności siły tarcia od szybkości przesuwu zakres był podyktowany nie tylko możliwościami technicznymi skanerów piezoelektrycznych. Zależał on także od wybranego do pomiarów skanera – małego bądź dużego. Górny zakres szybkości przesuwu, jaki udało się osiągnąć dla skanera małego to 200  $\mu\text{m/s}$ . Skaner duży umożliwił skanowanie powierzchni próbki z szybkością do 600  $\mu\text{m/s}$ . Dolne zakresy szybkości skanowania były zwykle takie same – 0,1  $\mu\text{m/s}$ . Wybór skanera zależał od topografii powierzchni próbki oraz od jej chropowatości, jednak pozostawał taki sam dla wszystkich układów próbka-ostrze danej nanopowłoki.

Zależności sił adhezji i tarcia od szybkości separacji/przesuwu wykonano dla przybliżonej stałej wartości siły nacisku, nie większej niż 4 nN. Zależność siły adhezji od siły nacisku

wykonano dla stałej wartości szybkości separacji –  $1 \mu\text{m/s}$  – znajdującej się w okolicy środka zakresu szybkości możliwych do osiągnięcia. Nieco inaczej postępowano w przypadku zależności siły tarcia od siły nacisku. Pomiary wykonano dla dwóch szybkości przesuwu:  $1 \mu\text{m/s}$  oraz/lub  $20 \mu\text{m/s}$  celem wykazania ewentualnej zależności współczynnika tarcia kinetycznego od tego parametru.

Sposób gromadzenia danych – po kolei bądź pseudolosowo – zależał od typu sprawdzanej zależności. Dane dla zależności od siły nacisku gromadzono krok po kroku, stopniowo zwiększając bądź zmniejszając nacisk zależnie od potrzeb. Takie podejście umożliwiało wychwycenie ewentualnych zmian rzeczywistej powierzchni nanokontaktów związanych np. z zabrudzeniem ostrza. W miarę wzrostu ciśnienia w nanokontakcie prawdopodobieństwo takiego zdarzenia rośnie. Dane dla zależności od szybkości separacji/przesuwu gromadzono pseudolosowo. Pomiary przeprowadzono przy nieznacznej sile nacisku, zatem prawdopodobieństwo zabrudzenia ostrza lub jego szybkiego zużycia było stosunkowo małe. Niemniej jednak dobieranie parametru szybkości w sposób pseudolosowy niwelowało ewentualny wpływ zmiany powierzchni rzeczywistej na badaną zależność.

Pomiary, zwłaszcza dotyczące sił tarcia, realizowano na fragmentach powierzchni próbki pozbawionych większych wysp – o wielkości kilku nm i większych – czy nieznanego pochodzenia zanieczyszczeń. Właściwe miejsca pomiarowe dobierano na podstawie wcześniejszego obrazowania za pomocą AFM oraz mikroskopu optycznego.

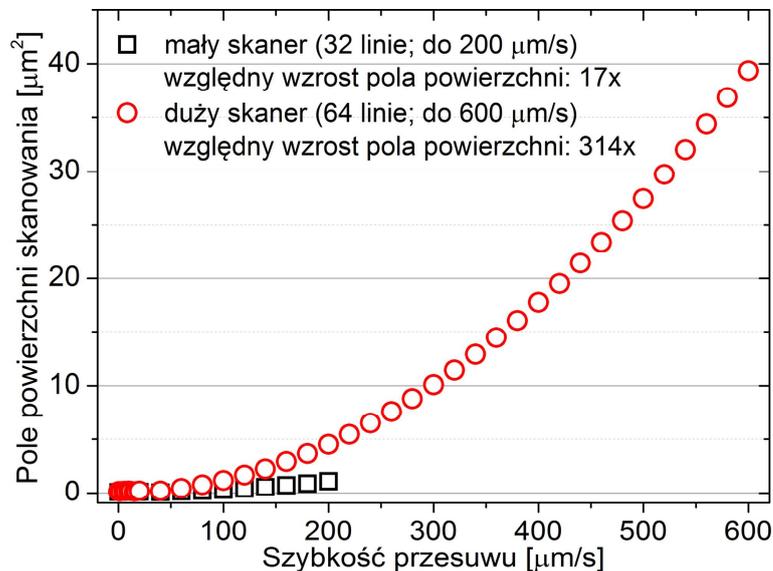
### 3.5.2 Parametry techniczne pomiaru

Zarówno w przypadku pomiaru sił adhezji w trybie FS oraz pomiaru sił tarcia w trybie LFM, jeden punkt pomiarowy na dowolnym wykresie odpowiada wartości średniej złożonej z wielu osobnych pomiarów wykonanych każdorazowo w czterech różnych obszarach próbki. Każdy z obszarów wybrano w taki sposób, by w skali próbki był znacznie oddalony od pozostałych. W ujęciu całościowym zależności sił adhezji i tarcia od siły nacisku dla każdego układu próbka-ostrze składały się z 43 wartości średnich siły. Zależności siły adhezji od szybkości separacji wyznaczano dla 12 wartości średnich siły, a dla zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla 22 i 41 wartości zależnie od maksymalnej szybkości przesuwu. W ostatnim wymienionym przypadku punkty pomiarowe rozłożono tak, by odłożone na skali logarytmicznej pokrywały równomiernie badany zakres.

W trybie FS dla każdego z czterech obszarów próbki o rozmiarach  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$  bądź  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  wykonywano po 64 lub 256 krzywych siły w taki sposób, że miejsca pomiarowe tworzyły na płaszczyźnie siatkę punktów oddalonych o równe odległości od siebie. Wartość czułości  $S_n$  była sprawdzana i aktualizowana przed każdą nową serią pomiarową. W trybie LFM, dla każdego z czterech obszarów próbki wykonano mapy sygnału tarcia o wielkości od  $(512 \times 32)$  pikseli do  $(512 \times 128)$  pikseli dla obu kierunków skanowania. Dla każdej zapisywanej mapy stosowano parametr *overscan* o wartości 10% długości linii skanowania. Fizyczny rozmiar badanego („mapowanego”) obszaru zależał od zadanej szybkości przesuwu ( $v$ ). Wyznaczano ją, dobierając długość linii skanowania ( $d_s$ ) wyrażoną w metrach do maksymalnej możliwej do uzyskania częstotliwości skanowania ( $f$ ) wyrażonej w liniach/s:

$$v_1 = 2f_1 d_s. \quad (3.4)$$

Wyznaczone wartości  $f_1$  oraz  $d_s$  są zależne od rodzaju skanera oraz od jego kalibracji. Stosowną kalibrację obydwu skanerów wykonano jednorazowo przed rozpoczęciem pomiarów. Wyżej wymienione parametry zestawiono w tabelach w dodatku 3.5.2/A (mały oraz duży skaner). Częstotliwość progowa pracy skanera piezoelektrycznego ograniczana programowo stanowiła sprzętowe „wąskie gardło” systemu. Zwiększanie parametru  $d_s$  pozwoliło obejść to ograniczenie. Skutkami takiego działania była jednak zmiana wielkości fizycznej mapy w funkcji szybkości przesuwu (rysunek 3.15). Biorąc pod uwagę maksymalne  $v_b$ , pole powierzchni skanowania wzrastało 17 i aż 314 razy odpowiednio dla skanera małego i dużego. Przy założeniu, że badany wycinek próbki jest izotropowy, wpływ zmiany powierzchni skanowania na uzyskane wyniki nie ma większego znaczenia. Zmiana parametru  $d_s$  powoduje jednak wzrost prawdopodobieństwa zanieczyszczenia ostrza bądź znalezienia się na obszarze pokrytym elementami próbki o większych rozmiarach topograficznych.



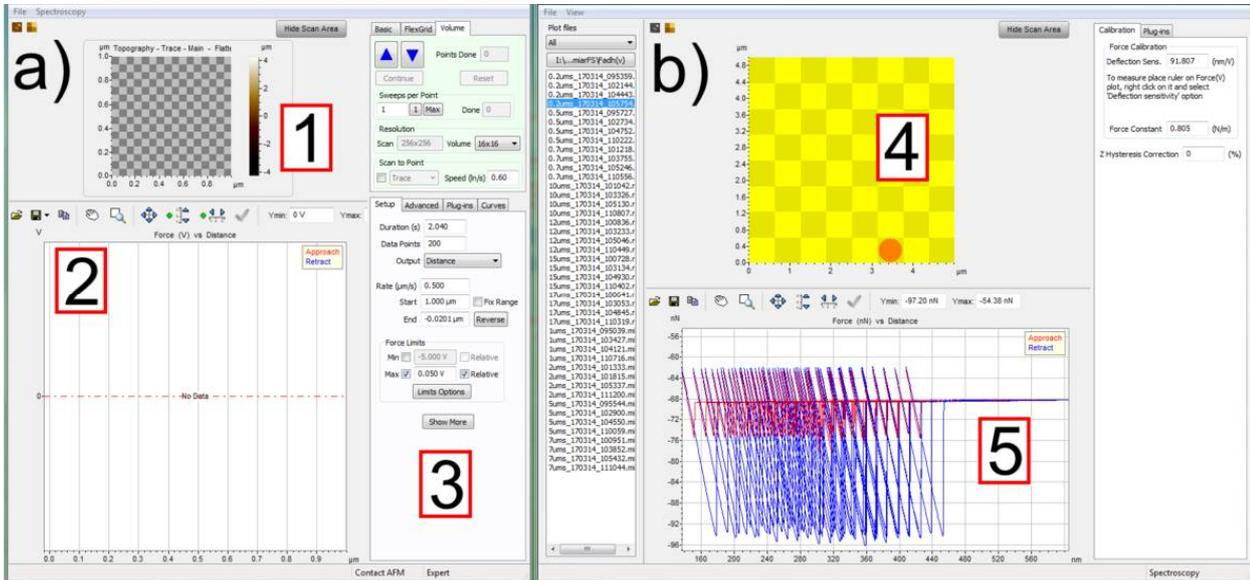
Rysunek 3.15. Pole powierzchni skanowania od szybkości przesuwu dla małego oraz dużego skanera piezoelektrycznego.

### 3.5.3 Proces rejestracji krzywych siły i sygnału tarcia

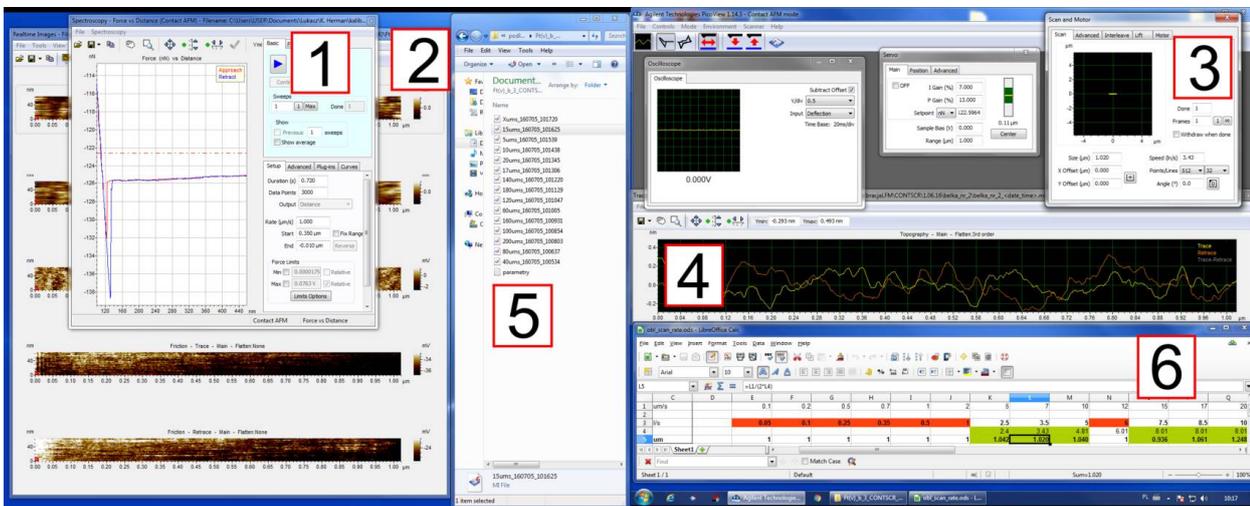
Proces rejestracji krzywych siły polegał na kontroli parametrów skanowania FS i pracy głowicy AFM za pomocą oprogramowania komputerowego mikroskopu (rysunek 3.16). Oprogramowanie umożliwiło m.in.: sterowanie położeniem głowicy względem próbki, doбором siatki punktów skanowania (liczba punktów i kształt siatki), kontrolę długości drogi separacji (w osi  $Z$ ) oraz związanej z nią szybkości separacji ( $v$ ), wprowadzenie parametrów kalibracyjnych  $S_n$  i  $k$ , precyzyjną kontrolę siły nacisku ( $F_n$ ) względem linii bazowej, jak i kontrolę jakości uzyskanych krzywych siły.

Pomiar sygnału tarcia polegał na kontroli parametrów procesu skanowania LFM, podobnie jak w przypadku FS, za pomocą dołączonego oprogramowania (rysunek 3.17). Poza możliwościami wymienionymi powyżej oprogramowanie umożliwiło m.in.: wprowadzenie określonych parametrów  $f_1$  oraz  $d_s$  dla obliczonej wartości  $v_1$ . Wyświetlane mapy topograficzne oraz mapy sygnału SP i pętle skanowania umożliwiały bieżącą kontrolę procesu. Tryb LFM pracujący bez udziału pętli sprzężenia zwrotnego umożliwiał manualną kontrolę siły nacisku

przed i po każdym pomiarze. W celu ustawienia zadanej wartości  $F_n$  wykonywano pojedynczą krzywą siły na chwilę przed pomiarem LFM. Następnie ustawiano określony nacisk w jednostkach siły względem linii bazowej. Po właściwym pomiarze ponownie sprawdzano ewentualną zmianę  $F_n$ . Jeśli zmiana była większa niż 0,2 nN, pomiar powtarzano.



Rysunek 3.16. Okna kontrolne dla trybu spektroskopii siły pochodzące z programu o nazwie *PicoView* służącego m.in. do kontroli pracy głowicy mikroskopu Agilent 5500. Znaczenie numeracji: 1 – projektowana siatka punktów pomiarowych; 2 – okno podglądu aktualnej krzywej siły; 3 – panel sterujący procesem pracy skanera (a); 4, 5 – okno podglądu gotowych map (b).



Rysunek 3.17. Okna kontrolne dla trybu sił poprzecznych pochodzące z programu o nazwie *PicoView* służącego m.in. do kontroli pracy głowicy mikroskopu Agilent 5500. Znaczenie numeracji: 1 – okno spektroskopii siły służące do ustawiania siły nacisku względem linii bazowej; 2 – okno map topograficznych, sygnału błędu oraz map sygnału tarcia (dwie mapy u dołu); 3 – okno sterowania procesem skanowania; 4 – okno podglądu sygnałów siły poprzecznej (kierunek pierwotny i powrotny) w funkcji długości linii skanowania; 5 – lista zapisanych plików; 6 – zestaw parametrów wprowadzanych w oknie 3 w celu uzyskania zadanej szybkości skanowania.

### 3.5.4 Obliczanie wartości siły oraz rachunek błędu

W znakomitej większości pomiarów w trybie FS badane krzywe wykazywały tylko jedno minimum adhezyjne. Zmierzone wartości sił adhezji pochodzące ze skalibrowanych wcześniej



krzywych siły uśredniano dla każdego z czterech obszarów pomiarowych dla próbki. Następnie, jeśli była taka konieczność, dzięki analizie mapy siły adhezji odrzucano dane pochodzące z obszarów zabrudzonych bądź niepokrytych nanowarstwą. Zaakceptowane dane ostatecznie uśredniano i wyliczono niepewność jako pojedyncze odchylenie standardowe od wartości średniej.

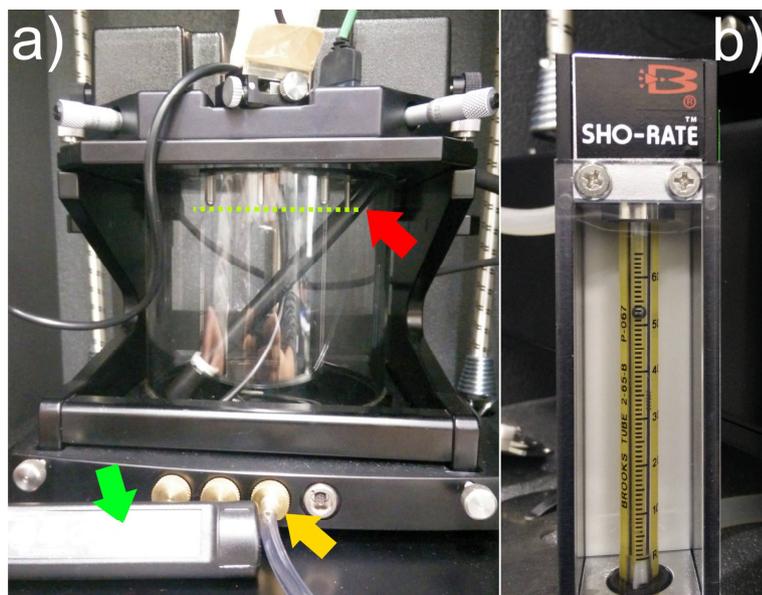
Pojedyncze mapy sygnału tarcia pozyskane w trybie LFM składające się z dziesiątek tysięcy liczb przetwarzano, wykorzystując algorytm „średniej” opisany w rozdziale 3.3.3. Analizowano mapy sygnału tarcia oraz ich histogramy w poszukiwaniu obszarów zabrudzonych bądź niepokrytych nanowarstwą. Wątpliwe dane odrzucano z analizy. Wartości najbardziej prawdopodobne sygnału tarcia pochodzące z rozkładów Gaussa uśredniano dla zaakceptowanych miejsc pomiarowych w obrębie próbki. Niepewność wyliczono jako pojedyncze odchylenie standardowe od wartości średniej. Ostatecznie wyliczony sygnał poprzeczny kalibrowano w jednostkach siły, wykorzystując wcześniej wyznaczone współczynniki.

Siła nacisku podczas dowolnego pomiaru w obydwu trybach pracy: FS i LFM była kontrolowana z pomocą oprogramowania z dokładnością oszacowaną na  $\Delta F_n = \pm 200$  pN. Na niepewność pomiaru siły normalnej i poprzecznej miały również wpływ cząstkowe parametry kalibracyjne: czułość detektora ( $S_n$ ), referencyjna stała sprężystości ( $k_{ref}$ ) i referencyjny współczynnik skręcenia ( $W_t$ ). Jednakże ze względu na zastosowane precyzyjne metody kalibracyjne niepewności względne uzyskanych parametrów były stosunkowo małe (< 3%; rozdział 3.6). Nie miały one większego wpływu na wyznaczane wartości siły.

### 3.5.5 Kontrola wilgotności

Wszystkie pomiary sił adhezji i tarcia wykonano w wilgotności względnej ( $W_w$ ) bliskiej 0% celem pozbycia się wpływu oddziaływań kapilarnych. Do obniżania wilgotności wykorzystano gaz argon o czystości 99,99% doprowadzany za pomocą elastycznego węża do portu gazowego zamontowanego w metalowej ścianie stelaża komory (rysunek 3.18 a). Gaz doprowadzano z butli pod stałym ciśnieniem mierzonym pośrednio za pomocą miernika przepływowego dla gazu Sho-rate 1350G z tubą 2-65-B (Brooks Instrument, Hatfield, USA; rysunek 3.18 b). Szybkość przepływu gazu mierzono w celu ustalenia powtarzalnych warunków pomiarowych. Obserwowano wskazania kulki pomiarowej wznoszącej się podczas zadanego przepływu o pewnej sile. Przepływ gazu był na tyle silny, by wypłukać zalegające powietrze i na tyle słaby, by nie uszkodzić mikrobjelki oraz próbki (maks. 0,5 l/min). Komorę środowiskową płukano za każdym razem przez 40 min, rozpoczynając dzień pomiarowy oraz przez 10 min w przerwach między sesjami pomiarowymi. Pomiary rozpoczynano z opóźnieniem po około 10 min od zakończenia płukania, ze względu na czas potrzebny do ustalenia się warunków temperaturowych wewnątrz komory. Temperatura wnętrza komory podczas pomiarów wynosiła  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Proces ciągłego płukania w trakcie wykonywania pomiarów nie był możliwy ze względu na lokalne zmiany ciśnienia i temperatury generujące wyraźne wibracje i w konsekwencji dodatkowe uginanie się mikrobjelki. W trakcie procesu płukania powietrze było usuwane przez górną część obudowy w okolicy skanera piezoelektrycznego. Po procesie płukania komora była natychmiast uszczelniana na czas pomiaru.

W celu okresowej kontroli poziomu wilgotności stosowano skalibrowany higrometr PWT-102 (Elmetron, Zabrze, Polska) umieszczany na wysokości próbki wewnątrz komory (rysunek 3.18 a). Według danych producenta przyrząd umożliwia odczyt parametru  $W_w$  z dokładnością  $\pm 0,1\%$  do wartości bliskiej 0%. Na podstawie wielu pomiarów testowych ustalono, że: po 2 min od rozpoczęcia płukania  $W_w$  wynosi około 10%, po 30 min – 5%, po 40 min – niecałe 3%. Ustalono również, że szczelność komory środowiskowej pozwala na zachowanie stabilnych warunków wilgotnościowych przez około 2,5 godz. Na podstawie pomiarów empirycznych czas płukania komory ustalono na 40 minut.



Rysunek 3.18. Komora środowiskowa wraz z: zaznaczonym miejscem położenia próbki (linia przerywana), miejscem położenia czujnika wilgotności (strzałka czerwona), panelem cyfrowym do odczytu wilgotności (strzałka zielona) oraz węzłem doprowadzającym gaz do portu zamontowanego w stelażu komory (a). Miernik przepływu dla gazów podczas procesu płukania komory (b).

### 3.6 Kalibracja mikrobelek

Proces kalibracji mikrobełki z ostrzem mającej zastosowanie w dowolnych pomiarach nanomechanicznych jest tak samo istotny jak właściwy pomiar przeprowadzony z jej pomocą. Bez znajomości odpowiednich współczynników kalibracji nie jest możliwe przeliczenie wartości sygnału ugięcia mikrobełki na odpowiadający mu sygnał wyrażony w jednostkach siły (rozdziały 3.3.2 i 3.3.3). Bez znajomości wartości siły normalnej bądź poprzecznej dowolne pomiary prowadzone w trybach FS czy LFM są w zasadzie pozbawione sensu fizycznego. Znane są dziesiątki metod kalibracyjnych [195, 196]. Różnią się one nie tylko trudnością zastosowania i czasochłonnością, ale także całkowitą niepewnością względną. Ostatni parametr w zależności od zastosowanej metody może wynieść od kilkudziesięciu procent do kilku procent wartości zmierzonej.

#### 3.6.1 Kalibracja ugięcia normalnego

Producenci mikrobelek najczęściej określają ich normalną stałą sprężystości ( $k$ ) metodą teoretyczną bazującą na obliczeniach uwzględniających zmierzone wcześniej wymiary belki

oraz moduł Younga ( $E$ ) materiału, z którego ją wykonano [2]. Wartość  $k$  dla mikrobjelki prostokątnej można wyznaczyć z prostej zależności:

$$k = \frac{E w_m t_m^3}{4 l_m^3}, \quad (3.5)$$

gdzie:  $w_m$ ,  $t_m$ ,  $l_m$  opisują wymiary geometryczne mikrobjelki w kolejności odpowiednio: szerokość, grubość i długość. Metoda ta jest prosta i szybka w użyciu, jednak jej niepewność względna sięga kilkudziesięciu procent. Inną znaną metodę o lepszej precyzji bazującą na pomiarze częstotliwości rezonansowej ( $f_0$ ) mikrobjelki oraz jej dobroci ( $Q$ ) w danym medium zaproponował Sader *et al.* [197, 198]. Znając dodatkowo szerokość i grubość mikrobjelki prostokątnej, można wyznaczyć  $k$ :

$$k = 0,1906 \rho w_m^2 l_m Q \Gamma_i R_k f_0^2, \quad (3.6)$$

gdzie:  $\rho$  oznacza gęstość ośrodka, w którym znajduje się mikrobjelka,  $\Gamma_i$  oznacza tzw. urojony parametr funkcji hydrodynamicznej, a  $R_k$  dane jest wzorem biorącym pod uwagę lepkość ośrodka  $\eta$ :

$$R_k = \frac{\rho f_0 t_m^2}{4 \eta}. \quad (3.7)$$

Inną stosunkowo często wykorzystywaną metodą kalibracji jest metoda dodatkowej masy [2, 199]. Polega ona na pomiarze  $f_0$  mikrobjelki obciążonej dodatkową masą ( $M$ ) względem mikrobjelki nieobciążonej:

$$k = \frac{4 \pi^2 M}{1/f_0'^2 - 1/f_0^2}, \quad (3.8)$$

gdzie  $f_0$  i  $f_0'$  mogą zostać wyrażone wzorami:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad \text{oraz} \quad f_0' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^* + M}}. \quad (3.9)$$

Jak można zauważyć parametr  $f_0'$  oznacza częstotliwość rezonansową mikrobjelki o masie  $m^*$  z dołączoną dodatkową masą  $M$ . Masę  $M$  może stanowić mikrosfera wykonana z dowolnego materiału o znanej gęstości bądź kropla gęstej cieczy o znanej objętości. Wartość masy dodatkowej wyznacza się najczęściej z obliczeń, znając jej wymiary oraz gęstość.

Innymi metodami wyznaczania parametru normalnej stałej sprężystości, wartymi szerszego omówienia, zastosowanymi w niniejszej pracy są: metoda szumu termicznego [200] oraz metoda referencyjna [201].

#### Metoda szumu termicznego

Metoda szumu termicznego bazuje na wyznaczeniu wartości średniej kwadratowej amplitudy  $\langle Z_T^2 \rangle$  pierwszego modu drgań swobodnych mikrobjelki wzbudzanych termicznie [2, 200, 202] (rysunek 3.19 a). Pomiar wartości stałej sprężystości mikrobjelki ( $k_{\text{ter}}$ ) wykonany za pomocą tej metody należy do prostych czynności i trwa do kilku minut. Z tego względu metoda szumu termicznego implementowana jest w większości urządzeń AFM. Niepewność względna

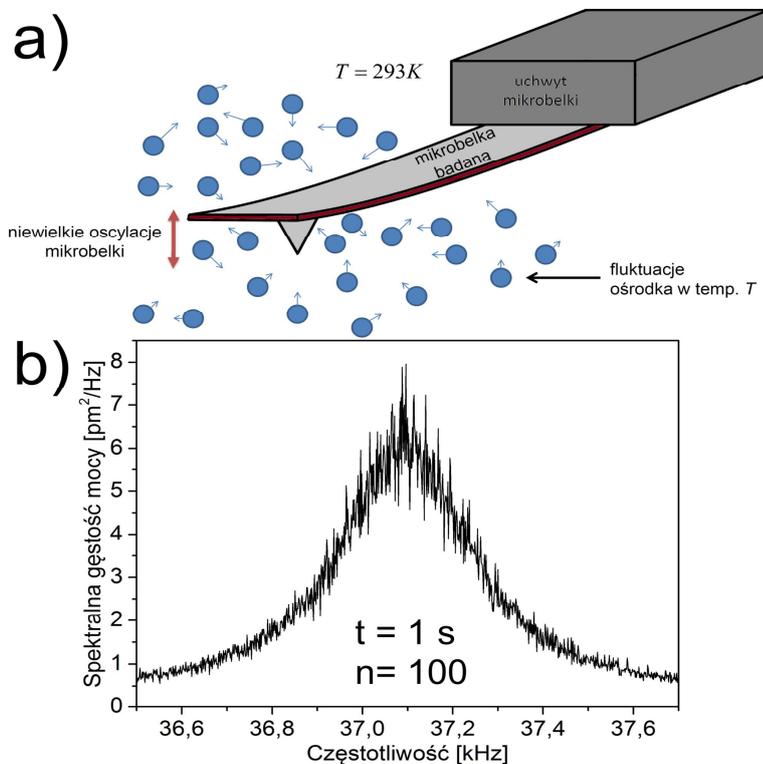
tej metody jest szacowana na kilkanaście procent [203]. W uproszczeniu mikrobekę traktuje się jak klasyczny oscylator harmoniczny. W takim przypadku  $k_{\text{ter}}$  wynosi:

$$k_{\text{ter}} = \frac{k_B T}{\langle Z_T^2 \rangle}, \quad (3.10)$$

gdzie:  $k_B$  to stała Boltzmanna, a  $T$  to temperatura bezwzględna. Parametr  $\langle Z_T^2 \rangle$  wyznacza się, całkując obszar pod krzywą zależności spektralnej gęstości mocy od częstotliwości dla pierwszego modu drgań mikrobekki (rysunek 3.19 b). W praktyce przed wykonaniem pomiaru należy wyznaczyć czułość detektora ( $S_n$ ), wykonując krzywe siły na dostatecznie twardym podłożu.

W realnych obliczeniach stosuje się szereg współczynników korekcyjnych zależnych od wielu czynników, np. kształtu mikrobekki. Inną sprawą jest fakt, że w praktyce mikrobekki o swobodnym końcu nie zachowują się dokładnie jak oscylatory harmoniczne [2, 202, 204]. Mikrobekki mają wiele modów drgań. Uwzględniając powyższy fakt, w celu wyznaczania  $k_{\text{ter}}$ , należy przemnożyć jego wartość przez odpowiedni współczynnik korekcyjny. Dla mikrobekki prostokątnej będzie on wynosić 0,971. Jednakże na wartość  $k_{\text{ter}}$  wpływ mają też inne czynniki, jak np. laserowa metoda detekcji ugięcia mikrobekki. Po uwzględnieniu wszystkich istotnych korekcji współczynnik będzie równy 0,817 [2]. W przypadku, w którym mikrobekka prostokątna zamontowana jest pod kątem  $\alpha$  względem poziomu, równanie ostatecznie przybiera postać:

$$k_{\text{ter}} = \frac{0,817 k_B T \cos^2 \alpha}{\langle Z_T^2 \rangle}. \quad (3.11)$$



Rysunek 3.19. Schematyczne przedstawienie zasady działania metody szumu termicznego służącej do określania normalnej stałej sprężystości mikrobekki (a) oraz przykładowa wynikowa zależność spektralnej gęstości mocy od częstotliwości drgań własnych (b). Oznaczenia na rysunku:  $T$  – temperatura bezwzględna,  $t$  – czas akwizycji pojedynczego pomiaru,  $n$  – liczba pomiarów.

W niniejszej pracy, ze względu na szybkość i łatwość stosowania metody szumu termicznego, wykorzystano ją w roli metody pomocniczej obok głównej metody referencyjnej.

### Metoda referencyjna

W celu pomiaru wartości stałej sprężystości mikrobekki badanej ( $k_{\text{ref}}$ ) metodą referencyjną, wykorzystuje się precyzyjnie skalibrowaną mikrobekkę referencyjną o znanym  $k_r$  [201, 205] (rysunek 3.20). Parametr  $k_r$  mikrobekki wzorcowej kalibruje się najczęściej za pomocą wibrometru laserowego wykorzystującego efekt Dopplera [202]. Taka dedykowana mikrobekka, np. CLFC-NOBO firmy Bruker AFM Probes nie ma ostrza na jej końcu, a kalibracji  $k_r$  dokonuje producent. Dobór mikrobekki referencyjnej zależy od podanej przez producenta nominalnej stałej sprężystości ( $k_{\text{nom}}$ ) mikrobekki badanej. Wartość  $k_r$  mikrobekki referencyjnej musi być mniejsza lub porównywalna z  $k_{\text{nom}}$  tak, by ugięcie mikrobekki referencyjnej było wyraźne. Metoda jest wymagająca czasowo i wymaga dodatkowo skalibrowanego mikroskopu optycznego oraz SEM. Jest ona dość uciążliwa w przypadku kalibracji większej liczby mikrobelek. Niemniej w tej metodzie niepewności względne parametru  $k_{\text{ref}}$  wynoszą nawet poniżej 2% i stanowią jedne z najniższych możliwych do uzyskania.

Najpierw ustawia się ostrze mikrobekki badanej blisko końca mikrobekki referencyjnej w taki sposób, że mikrobekka badana znajduje się w jednej osi nad drugą mikrobekką (rysunek 3.20 a, c). Następnie wykonuje się kilkadziesiąt pomiarów w trybie FS w określonym punkcie, z których wyznacza się ugięcie ( $\Delta d_r$ ). Kolejnym krokiem jest pomiar uśrednionej wartości ugięcia ( $\Delta d_s$ ) na podłożu twardym. Ze względu na wyraźny wpływ oddziaływań elektrostatycznych na ugięcie mikrobekki w niniejszej pracy zastosowano elektrycznie uziemione podłoże Au(111). Pomiary obydwu czułości wykonywano zawsze dla nowej mikrobekki przed właściwymi pomiarami. W przypadku ostrzy mikrobelek modyfikowanych przed modyfikacją i/lub po niej (w celu sprawdzenia wpływu modyfikatora). Mając obydwie czułości oraz  $k_r$ , można wyznaczyć  $k_{\text{ref}}$ :

$$k_{\text{ref}} = k_r \left( \frac{\Delta d_s}{\Delta d_r} - 1 \right). \quad (3.12)$$

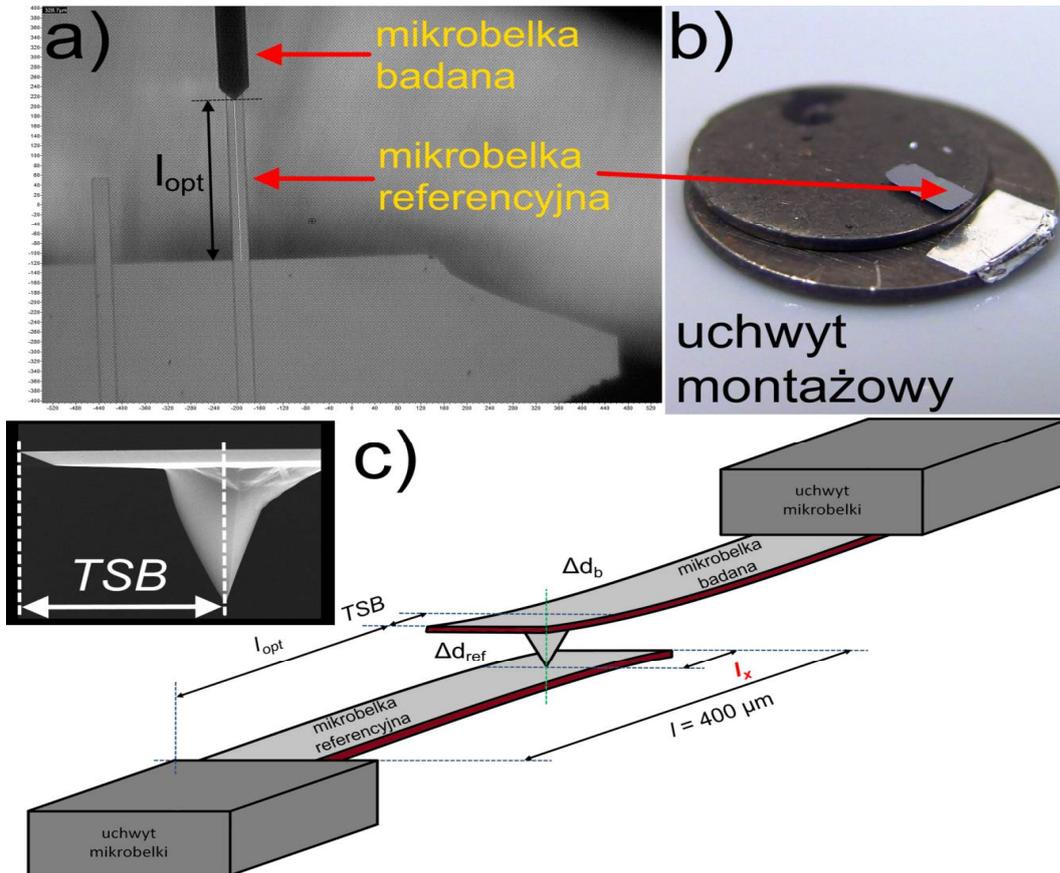
W rzeczywistym eksperymencie nie ma możliwości ustawienia ostrza badanej mikrobekki precyzyjnie na końcu mikrobekki referencyjnej i wykonanie pomiarów  $\Delta d_r$ . W takim przypadku  $k_r$  będzie różny od podanego przez producenta, gdyż ten wyznaczany jest dla mikrobekki referencyjnej o długości  $l$ , a nie  $l-l_x$  (rysunek 3.20 c). Parametr  $l_x$  jest odległością od miejsca kontaktu ostrza mikrobekki badanej z mikrobekką referencyjną do jej końca. Konieczne jest wprowadzenie czynnika korekcyjnego dla  $k_r$  [205]. Na obrazie z mikroskopu optycznego nie widać miejsca, gdzie mikrobekka referencyjna ma swój koniec. Można jednak za jego pomocą określić długość ( $l_{\text{opt}}$ ) widzianej z góry mikrobekki referencyjnej. Dodatkowo za pomocą SEM należy wyznaczyć parametr TSB (ang. *tip set back*) określający odległość położenia końcówki ostrza od końca mikrobekki badanej w płaszczyźnie. Te czynności pozwalają na określenie  $l_x$ :

$$l_x = l - (l_{\text{opt}} + \text{TSB}), \quad (3.13)$$

a w konsekwencji na wyznaczenie skorygowanej wartości  $k_{\text{ref}}$ :

$$k_{\text{ref}} = k_r \left( \frac{\Delta d_s}{\Delta d_r} - 1 \right) \left( \frac{l}{l - l_x} \right)^3 \quad (3.14)$$

Niepewność  $\Delta k_{\text{ref}}$  obliczano dla błędu złożonego za pomocą metody różniczki zupełnej w arkuszu kalkulacyjnym. Obliczana niepewność względna nigdy nie przekroczyła 3,5%. Obraz z mikroskopu optycznego kalibrowano w oparciu o znaną długość ( $l$ ) mikrobjelki referencyjnej. Wartości  $k_{\text{ref}}$  wykorzystano w pracy do kalibracji ugięcia normalnego. Najważniejsze parametry charakteryzujące mikrobjelki badane zestawiono w tabeli zbiorczej na końcu niniejszej pracy.



Rysunek 3.20. Widok z góry (m. optyczny) układu mikrobjelek: badanej i referencyjnej podczas pomiaru (a) oraz zdjęcie ręcznie wykonanego uchwyty montażowego do celów pomiarowych (b). Schematyczne przedstawienie zasady działania metody referencyjnej służącej do określania normalnej stałej sprężystości mikrobjelki (c). Oznaczenia na rysunku:  $l_{\text{opt}}$  – długość mikrobjelki referencyjnej niezakrytej przez mikrobjelkę badaną,  $l$  – całkowita długość mikrobjelki referencyjnej,  $l_x$  – odległość od miejsca kontaktu ostrza mikrobjelki badanej z mikrobjelką referencyjną do jej końca,  $TSB$  – parametr określający odległość położenia końcówki ostrza od końca mikrobjelki w płaszczyźnie (ang. *tip set back*),  $\Delta d_b$  – ugięcie mikrobjelki badanej,  $\Delta d_{\text{ref}}$  – ugięcie mikrobjelki referencyjnej. Wstawka: obraz SEM końca mikrobjelki z jej ostrzem.

### 3.6.2 Kalibracja skręcenia

Podstawowe parametry mikrobjelek są podawane przez ich producentów, a parametry dotyczące skręcenia mikrobjelek już nie. Dzieje się tak nawet w przypadku mikrobjelek dedykowanych do trybu LFM. Podobnie jak w przypadku kalibracji normalnej ugięcia powstały liczne metody dla skręcenia mikrobjelki [206, 207]. Metody te, o różnym stopniu trudności, wymagają odpowiedniego zaplecza eksperymentalnego. Przykładem może być metoda „młotka” (ang. *hammerhead method*), w której do końcowej części mikrobjelki badanej mocuje się inną belkę [208, 209]. Mikrobjelki połączone są wzajemnie prostopadłe. Dodatkowe powierzchnie

boczne ułatwiają pomiar skręcenia. Niestety metoda ta jest inwazyjna, więc zmienia parametry mechaniczne mikrobekki badanej z powodu względnie znacznej masy dodatkowej belki. Ze względu na to powstawały modyfikacje tej metody. Przykładem może być nieinwazyjna metoda wykorzystująca pojedyncze włókno szklane zakończone mikrosferą o znanej średnicy [210]. Włókno szklane o zaniedbywalnie małej masie względem sfery naciskane jest bokiem mikrobekki badanej. W metodzie zakłada się, że ugięcie własne włókna jest zaniedbywalnie małe. Mierzone są normalne sygnały ugięcia, jak i skręcenia mikrobekki badanej. Dużą popularność zyskała metoda „klina” (ang. *wedge method*) [211–214]. W pierwotnej wersji metody do mierzenia skręcenia mikrobekki wykorzystywano powierzchnie pochylone pod pewnym znanym kątem. Takie powierzchnie o różnych kierunkach krystalograficznych są charakterystyczne np. dla kryształu SrTiO<sub>3</sub>. Wykorzystywano tylko najdłuższe pochylnie (do kilkudziesięciu nm). Z czasem zmodyfikowano metodę na rzecz stosowania m.in. komercyjnie dostępnych siatek kalibracyjnych (o dobrze określonej, powtarzalnej topografii powierzchni). Powstały także metody kalibracji skręcenia bazujące na wcześniej znanych metodach kalibracji ugięcia normalnego – wspomnianej już metody opracowanej przez Sadera oraz metody dodatkowej masy [215, 216]. Do grona najbardziej wyrafinowanych metod kalibracji należy metoda wykorzystująca mikroukłady elektromechaniczne [217]. Część ze wspomnianych wyżej metod dotyczy jedynie mikrobekek prostokątnych. Mikrobekki trójkątne, z racji ich budowy, są mało podatne na siły działające w kierunku poprzecznym.

W niniejszej pracy zastosowano metodę referencyjną [192].

### *Metoda referencyjna*

W metodzie referencyjnej służącej wyznaczaniu współczynnika skręcenia ( $W_t$ ) stosuje się te same mikrobekki referencyjne jak w przypadku kalibracji ugięcia normalnego. Jediną istotną różnicą jest fakt, że mikrobekka referencyjna ustawiona jest prostopadle względem mikrobekki badanej (rysunek 3.21). Mikrobekka badana zahacza końcem ostrza o swobodny koniec mikrobekki referencyjnej podczas procesu skanowania (panele a i c). Z tego powodu mikrobekka referencyjna wygina się wyraźnie w kierunku normalnym względem swojego położenia. Mikrobekka badana ulega natomiast skręceniu. Wartość skręcenia rejestrowana jest przez fotodetektor w funkcji przemieszczenia w kierunku pierwotnym i powrotnym (rysunek 3.21 a). Wyznaczenie czułości skręcenia mikrobekki ( $S_t$ ) jako współczynnika nachylenia prostej dla liniowych części wykresu oraz uwzględnienie  $k_r$  prowadzi do wyznaczenia współczynnika  $W_t$  wyrażonego w N/V:

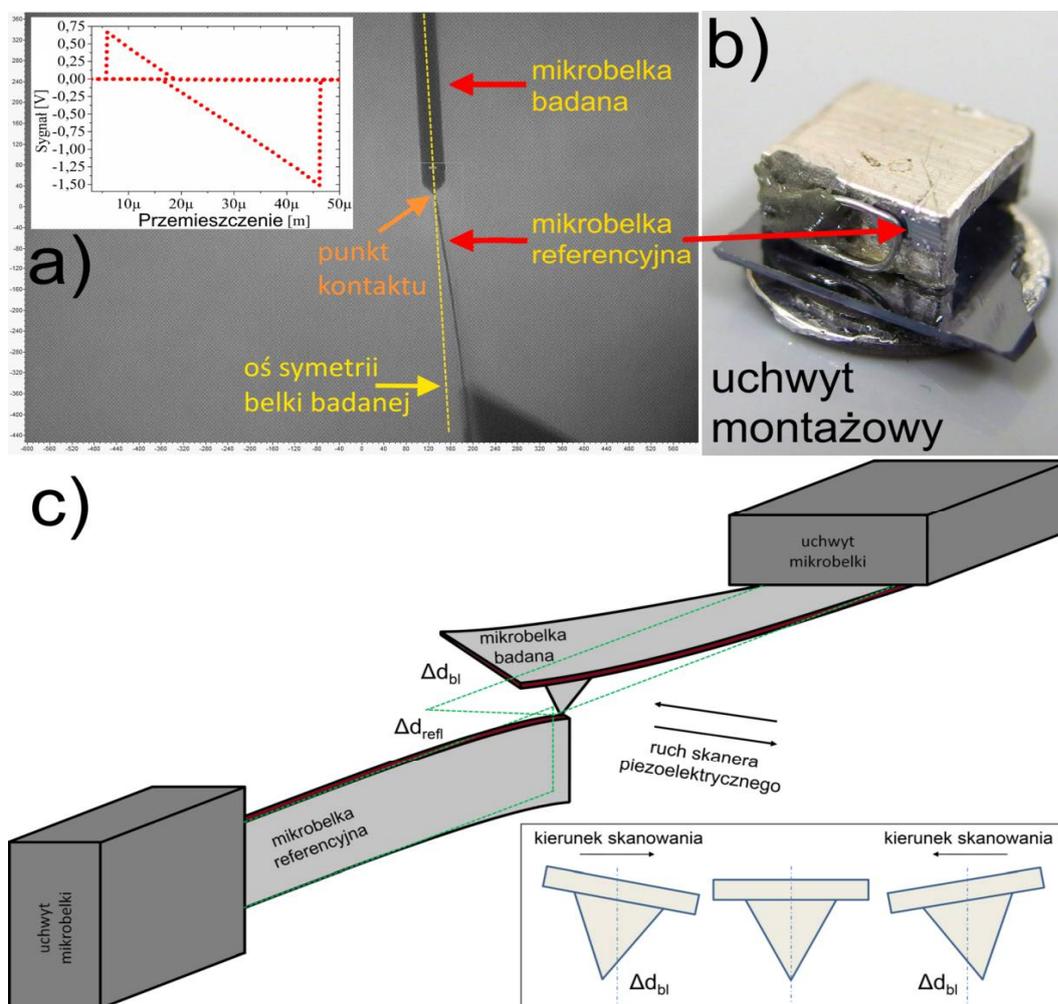
$$W_t = \frac{k_r}{S_t}. \quad (3.15)$$

Czułość  $S_t$  określa się jako wartość średnią dla co najmniej kilkudziesięciu uzyskanych krzywych. Niepewność ( $\Delta W_t$ ) wyznaczana jako odchylenie standardowe od wartości średniej wynosi dla tej metody około 3%. Nie ma potrzeby wprowadzania współczynnika korekcyjnego jak jest w przypadku metody referencyjnej dla ugięcia normalnego, ponieważ możliwe jest ustawienie ostrza mikrobekki badanej przy końcu mikrobekki referencyjnej z dokładnością sięgającą  $\pm 10$  nm. Dokonuje się tego, rejestrując pojedyncze linie skanowania i przesuwając skaner w kierunku końca mikrobekki referencyjnej, aż do momentu utraty sygnału skręcenia.

Podobnie ustala się położenie końcówki ostrza. Dla wprawionego operatora proces pomiarowy dla jednej mikrobekki badanej trwa nie dłużej niż 40 min. Opisana metoda wymaga bardzo dobrego opanowania pracy ze skanerem piezoelektrycznym.

Problemy związane z tą metodą dotyczą głównie niedokładności ustawienia kąta obrotu mikrobekki referencyjnej względem mikrobekki badanej. Na potrzeby metody zaprojektowano i wykonano kilka uchwytów pomiarowych, z czego tylko jeden spełnił oczekiwania dotyczące niepewności wartości kąta, która wynosiła  $\pm 1^\circ$  (rysunek 3.21 b). Wiele problemów sprawiały także mikrobekki modyfikowane chemicznie. Metoda ma charakter inwazyjny – na skutek procesu pomiarowego ostrze jest bezpowrotnie niszczone. Z tego powodu kalibrację wykonywano po zakończeniu wszystkich wartościowych pomiarów. Istnieje metoda podobna do wykorzystywanej w niniejszej pracy [218]. Jest ona jednak mniej dokładna – w roli mikrobekki referencyjnej wykorzystuje się standardową mikrobekkę piezorezystywną.

Zestawienie wszystkich wyników parametru  $W_t$  pokazano w tabeli zbiorczej umieszczonej na końcu niniejszej pracy.



Rysunek 3.21. Widok z góry (m. optyczny) układu mikrobekki: badanej i referencyjnej podczas pomiaru (a) oraz zdjęcie ręcznie wykonanego uchwytu montażowego do celów pomiarowych (b). Schematyczne przedstawienie zasady działania metody referencyjnej służącej do określania poprzecznego współczynnika kalibracyjnego (c). Oznaczenia na rysunku:  $\Delta d_{bl}$  – skręcenie mikrobekki badanej,  $\Delta d_{refl}$  – ugięcie normalne mikrobekki referencyjnej. Wstawka: zależność sygnału poprzecznego od długości przemieszczenia.

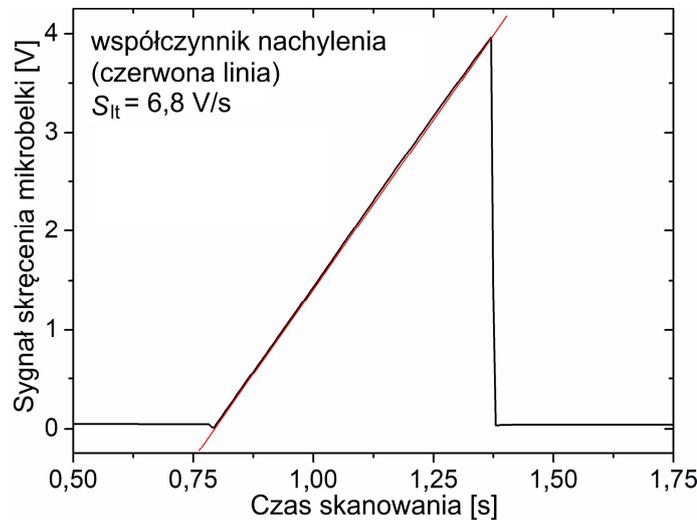


### 3.6.3 Szybkość obciążania

Zastosowanie niektórych modeli teoretycznych do danych doświadczalnych wymaga przeliczenia szybkości separacji ( $v_s$ ; w przypadku trybu FS) i szybkości przesuwu ( $v_l$ ; w przypadku trybu LFM) na wartości szybkości obciążania odpowiednio  $r_n$  i  $r_l$ . Te ostatnie wyrażone są w jednostkach N/s i oznaczają szybkość, z jaką obciążane jest dane wiązanie adhezyjne w kierunku normalnym i poprzecznym. W przypadku pomiaru adhezji niespecyficznej związanej z powierzchnią nanokontaktów  $r_s$  wyznacza się poprzez uwzględnienie stałej sprężystości mikrobjelki  $k_{ref}$ :

$$r_n = v_s k_{ref}. \quad (3.16)$$

Znalezienie  $r_l$  wymaga znajomości krzywych kalibracyjnych sygnału skręcenia mikrobjelki w funkcji czasu skanowania. Następnie wyznacza się współczynnik nachylenia uzyskanej zależności  $S_{lt}$ , wyrażony w V/s (rysunek 3.22).



Rysunek 3.22. Typowa zależność liniowa sygnału skręcenia mikrobjelki od czasu.

Wartość wyznaczonego współczynnika jest charakterystyczna dla konkretnej szybkości przesuwu podczas procesu kalibracji ( $v_{lk}$ ). Przyjmuje się założenie, że w eksperymencie LFM  $r_l$  zmienia się liniowo z szybkością przesuwu ( $v_l$ ). Biorąc to pod uwagę, oblicza się  $r_l$  dla danego  $v_l$ :

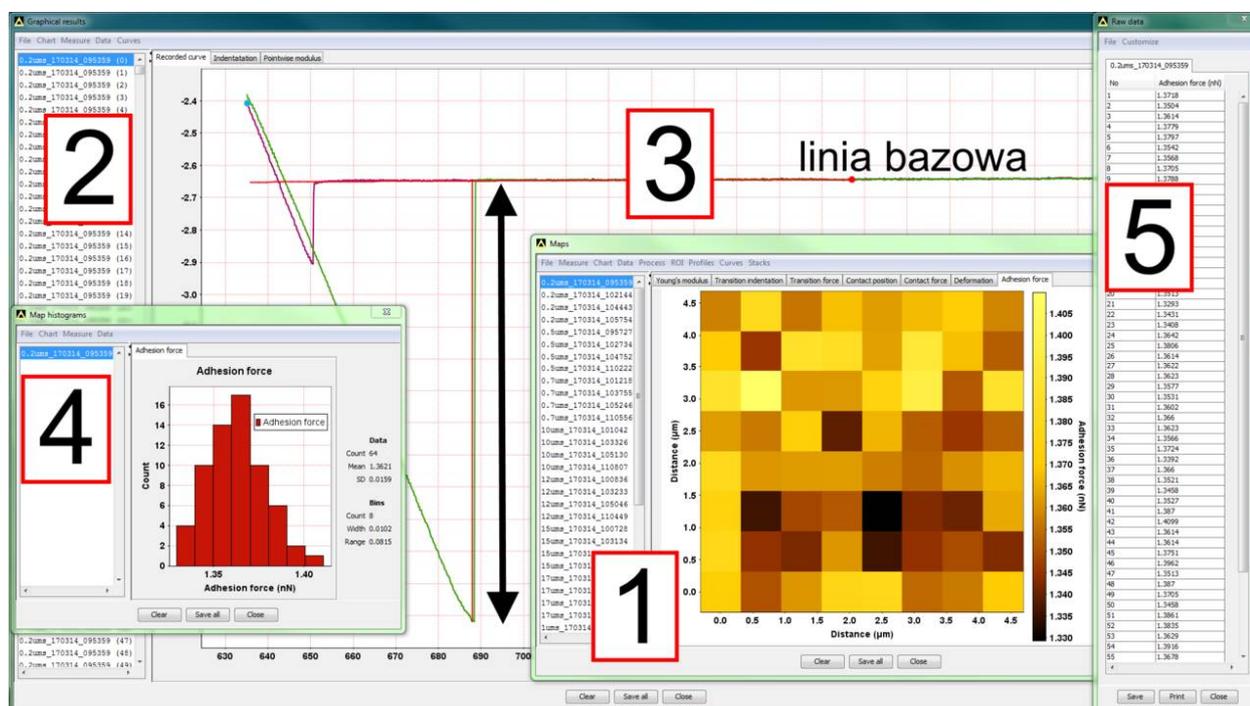
$$r_l = \frac{v_l}{v_{lk}} S_{lt} W_t. \quad (3.17)$$

### 3.7 Sposób opracowania danych wyjściowych z eksperymentu

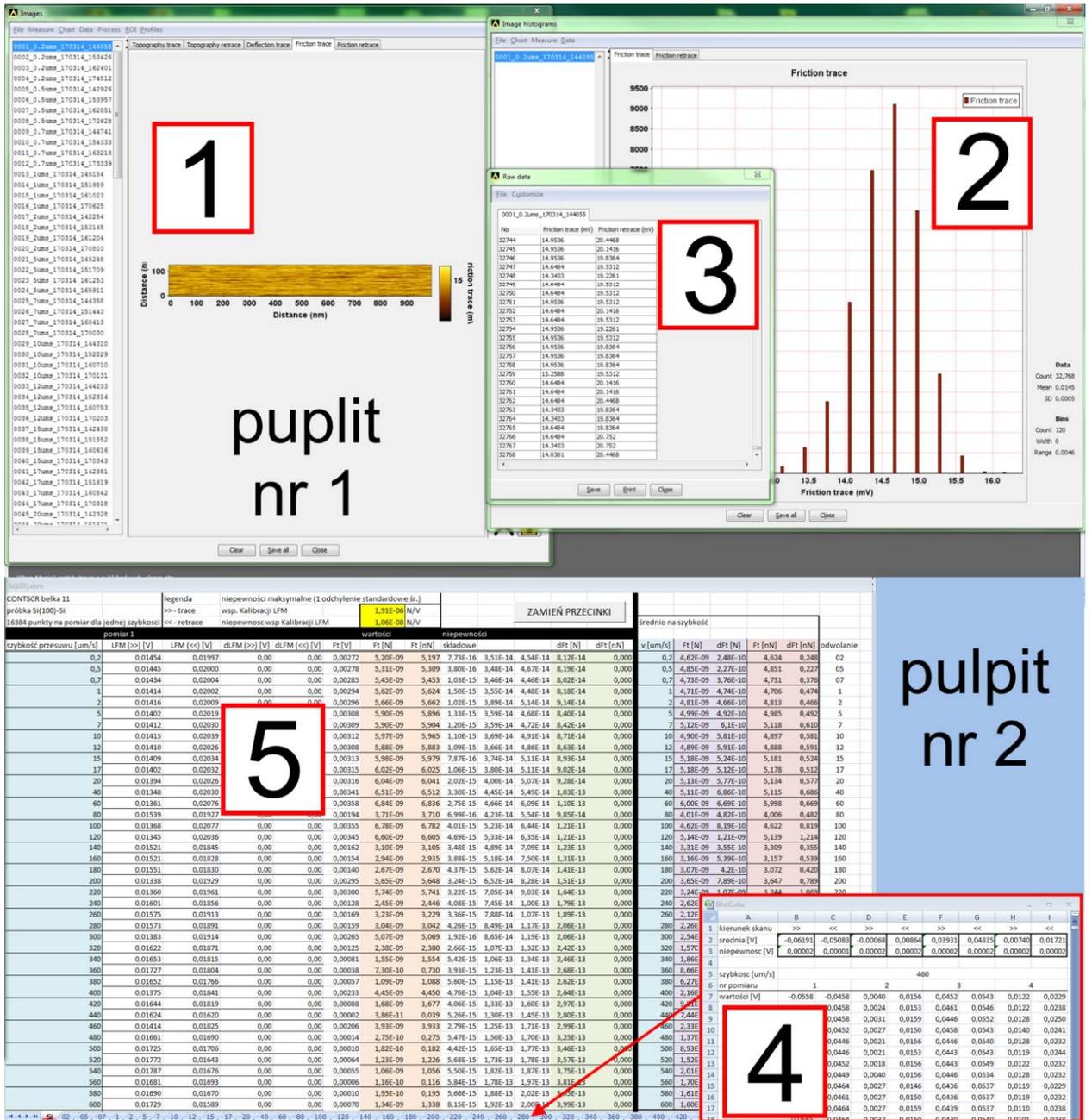
Na potrzeby przetwarzania i analizy pomiarów siły adhezji wykorzystano oprogramowanie *AtomicJ* autorstwa Hermanowicza [219] (rysunek 3.23). Program jest dedykowany do obliczeń nanomechanicznych. Zauważono jednak, że za jego pomocą możliwe jest zdekodowanie plików binarnych FS, wprowadzenie wcześniej wyznaczonych parametrów kalibracyjnych dotyczących wartości  $F_n$ , a także wyznaczenie wartości  $F_n$  względem linii bazowej (tj. siły adhezji; 3 – czarna strzałka). Program umożliwił podstawową analizę statystyczną, podgląd map siły adhezji

oraz eksport uśrednionych danych do pliku formatu tekstowego. W praktyce uśrednione wartości siły adhezji w obrębie danej mapy kopiowano do zbiorczego arkusza kalkulacyjnego. Następnie przeprowadzano analizę danych i podstawowe operacje statystyczne. Ostatecznie każdorazowo eksportowano przetworzone dane do programu *OriginLab*. Wspomniane oprogramowanie posłużyło m.in. do: tworzenia wykresów, analiz statystycznych, dopasowań funkcją liniową i dopasowań stworzonych na podstawie istniejących modeli teoretycznych.

W przypadku pomiarów dotyczących siły tarcia w początkowej fazie również wykorzystywano program *AtomicJ* (rysunek 3.24 a). Posłużył on do dekodowania plików binarnych zawierających dwa rodzaje map: topograficznych i tarcia. Ponadto program umożliwiał podgląd histogramów dla sygnałów pierwotnego i powrotnego oraz podgląd map. Surowe dane sygnału tarcia dla obydwu kierunków skanowania eksportowano do zbiorczego arkusza kalkulacyjnego w sposób półautomatyczny (rysunek 3.24 b). Znaczna ilość danych wymagała napisania skryptów wykonujących większość pracy dotyczącej kopiowania danych do arkusza kalkulacyjnego. Do tego celu wykorzystano program *AutoHotkey* służący do automatyzacji zadań. Skrypty emulowały ruch wirtualną myszą oraz wciśnięcia poszczególnych przycisków oraz ich kombinacji na klawiaturze. Różne rodzaje skryptów zależnie od formatu kopiowanych danych przenosiły je w czasie rzeczywistym między programami tak, jakby proces ten wykonywał operator. Przeniesienie danych dotyczących pojedynczej zależności zajmowało do kilku godzin. Dane umieszczone w arkuszu w zakładkach roboczych były przetwarzane w celu wyliczenia sygnału średniego i przeliczenia go na wartości odpowiadające sile tarcia oraz jej niepewności. Końcowe dane kopiowano do programu *OriginLab*, gdzie wykonywano pozostałe operacje z wizualizacją wyników włącznie.



Rysunek 3.23. Okno programu *AtomicJ* [219] w trakcie procesu przetwarzania przykładowych danych siły adhezji. Znaczenie numeracji: 1 – okno podglądu map siły adhezji w formie graficznej; 2 – okno główne umożliwiające podgląd jednej bądź wielu zarejestrowanych krzywych siły; 3 – typowa krzywa siły z zaznaczoną linią bazową oraz linią, z której oprogramowanie wyznacza siłę adhezji; 4 – podgląd danych statystycznych na temat wybranej mapy; 5 – skalibrowane wartości siły adhezji przygotowane do zapisu do pliku zbiorczego.



Rysunek 3.24. Przykładowe okna pokazujące sposób przetwarzania danych o sygnale tarcia. Okno programu *AtomicJ* [219] w trakcie procesu przetwarzania danych sygnału tarcia (pulpit nr 1). Przykładowe okno arkusza kalkulacyjnego przystosowanego do przetwarzania danych o sygnale tarcia zdekodowanych wcześniej przez program *AtomicJ* (pulpit nr 2). Znaczenie numeracji: 1 – okno podglądu map sygnału tarcia w formie graficznej; 2 – podgląd danych statystycznych na temat wybranej mapy; 3 – okno zawierające wartości sygnału tarcia dla kierunków pierwotnego i powrotnego przygotowane do przeniesienia do arkusza kalkulacyjnego; 4 – podgląd pojedynczej zakładki roboczej arkusza kalkulacyjnego, do której przenoszono, i w którym wstępnie przetwarzano surowe dane sygnału tarcia; 5 – okno głównej zakładki przykładowego arkusza kalkulacyjnego, gdzie obliczono ostateczne wartości siły tarcia i ich niepewności.

Ponadto do przetwarzania danych o sile tarcia wykorzystano oprogramowanie napisane pod opieką autora niniejszej rozprawy, w ramach pracy magisterskiej dyplomanta Marcina Perza [220]. Oprogramowanie umożliwiło w pełni automatyczne przetwarzanie i kalibrowanie danych. Czas przetwarzania danych dla pojedynczej zależności został skrócony z rzędu godzin do minut. Szacuje się, że około 1/6 wyników dotyczących siły tarcia została przetworzona za pomocą tego oprogramowania.

## 4 Uzupełniające techniki pomiarowe

W ramach niniejszej pracy poza podstawowymi pomiarami sił adhezji i tarcia za pomocą AFM położono nacisk na uzupełniającą charakteryzację powierzchni otrzymanych nanopowłok. Do osiągnięcia tego celu wykorzystano różnego rodzaju techniki pomiarowe. W niniejszym rozdziale zwięźle omówiono najważniejsze z nich. Przedstawiono także najważniejsze parametry pomiarowe. Do większości z opisanych eksperymentów przygotowano osobne zestawy próbek testowych.

### 4.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowy mikroskop elektronowy umożliwia obserwację badanej powierzchni w przestrzeni rzeczywistej za pomocą precyzyjnie sterowanej wiązki elektronów [221]. Zasada działania SEM polega na oddziaływaniu elektronów z materią próbki poprzez wykorzystanie właściwości korpuskularnych cząstek. Dzięki analizie sygnałów pochodzących z detektorów elektronów i promieniowania elektromagnetycznego możliwa jest obserwacja powierzchni próbki z rozdzielczością dochodzącą do ułamków nanometra.

Elektrony emitowane są z działa, np. dzięki zjawisku termoemisji poprzez podgrzanie włókna wolframowego. Nim dotrą one do próbki, są przyspieszane w polu elektrycznym, a tor powstałej wiązki elektronowej jest zakrzywiany w polu magnetycznym przez układ soczewek elektromagnetycznych. Wiązka elektronowa jest po drodze formowana za pomocą zestawu kolimatorów. By zapewnić stabilne warunki pracy i ograniczyć rozproszenie elektronów na elektronach atomów ośrodka, cała aparatura zamknięta jest w komorze próżniowej, w której panuje odpowiednio obniżone ciśnienie.

Obraz powierzchni powstaje poprzez skanowanie jej za pomocą wiązki elektronów, a następnie analizę rejestrowanych sygnałów generowanych w wyniku oddziaływania elektronów wiązki z atomami próbki. Wiązka elektronów może przejść przez próbkę lub zostać od niej odbita. Elektrony pierwotne mogą ulec sprężystemu odbiciu i opuścić materiał niemal bez utraty energii. Są to wysokoenergetyczne elektrony wstecznie rozproszone. Wiązka pierwotna powoduje też generowanie niskoenergetycznych elektronów wtórnych i Augera z atomów materiału oraz wzbudzenie atomów i emisję wysokoenergetycznego, charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego (X). Mikroskop pozwala na analizę składu pierwiastkowego blisko powierzchni próbki za pomocą trybu mikroanalizy rentgenowskiej (ang. *energy dispersive spectroscopy*, EDS). Inną odpowiedzią materiału jest katodoluminescencja. Najczęściej do obrazowania powierzchni wykorzystuje się niskoenergetyczne elektrony wtórne.

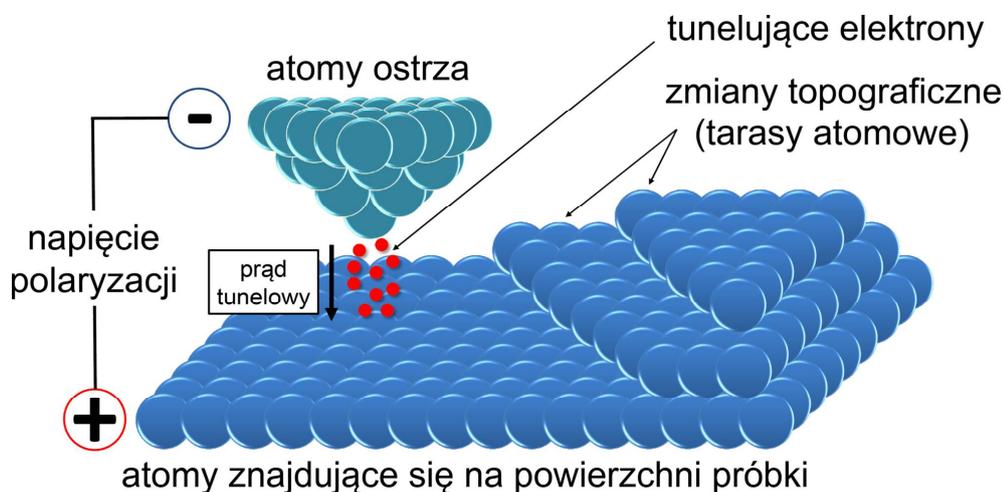
W niniejszej pracy SEM wykorzystano przede wszystkim do analizy zużycia i zabrudzenia ostrzy AFM oraz odczytu promieni krzywizny ich końców, a także niektórych wymiarów dotyczących mikrobelek, np. położenia ostrza czy długości. Obrazowanie SEM wykorzystano także wobec nanowarstw fluorosilanów. W tym celu korzystano z mikroskopów Quanta 250 FEG oraz wysokorozdzielczego Helios Nanolab 660 (FEI, USA). Do obrazowania mikrobelek i ich ostrzy wykorzystano napięcia przyspieszające w zakresie 25-30 kV. Obraz powiększono od 5 000 do 300 000 razy (do wizualizacji ostrza). W przypadku obrazowania próbek napięcia

przyspieszające nie przekraczały 5 kV. Ciśnienie w komorze próżniowej utrzymywano na stałym poziomie – od  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Pa do  $1,4 \cdot 10^{-3}$  Pa. Analizę EDS składu chemicznego wykonano za pomocą analizatora Octane Elite EDS (EDAX, AMETEK Inc., USA). Pierwszym celem analizy było potwierdzenie modyfikacji ostrzy mikrobelk za pomocą nanowarstw Cr/Au na potrzeby ich późniejszego pokrycia za pomocą monowarstwy tioli. Drugim – identyfikacja składu chemicznego nanowarstw fluorosilanów. Obrazy powierzchni przetwarzano za pomocą oprogramowania *Gwyddion* [222]. W przypadku analizy mikrobelk i ich ostrzy wykorzystano program *ImageJ* [223, 224].

## 4.2 Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)

Skaningowy mikroskop tunelowy umożliwia obserwację badanej powierzchni w przestrzeni rzeczywistej dzięki wykorzystaniu kwantowego zjawiska tunelowania elektronów przez barierę potencjału [146, 225] (rysunek 4.1). Do generacji obrazu powierzchni wykorzystano wykładniczą zależność prądu tunelowego (rzędu nA) od odległości próbka-ostrze (rzędu Å). Za pomocą mikroskopu obserwuje się nie tylko topografię powierzchni próbki, ale również lokalną gęstość przypowierzchniowych stanów elektronowych (przede wszystkim dla powierzchni atomowo płaskich). W STM uzyskuje się atomową zdolność rozdzielczą we wszystkich kierunkach skanowania względem próbki. Mikroskop może pracować w próżni w atmosferze gazu bądź w cieczy (elektrochemiczny STM).

W procesie skanowania w roli sondy wykorzystuje się trawione bądź cięte ostrza wykonane z metalu. Ostrze jest spolaryzowane elektrycznie względem próbki, a kierunek polaryzacji wyznacza kierunek tunelowania elektronów (z ostrza do próbki bądź w kierunku przeciwnym). Mikroskop tunelowy, podobnie jak AFM, wyposażony jest w skaner piezoelektryczny służący do skanowania rastrowego. STM pracuje w dwóch podstawowych trybach – stałej wysokości i stałego prądu. Pierwszy tryb nie wykorzystuje pętli sprzężenia zwrotnego. Analizie podlega jedynie sygnał pochodzący od zmian prądu tunelowego związanego ze zmianami topograficznymi powierzchni oraz gęstości stanów elektronowych. W drugim wymienionym trybie wykorzystuje się pętlę sprzężenia zwrotnego utrzymującą zadaną wartość prądu tunelowego. Urządzenie steruje położeniem skanera w osi Z. Ten sygnał wykorzystywany jest do generowania obrazu.



Rysunek 4.1. Idea działania skaningowego mikroskopu tunelowego.

W niniejszej pracy STM wykorzystano do obrazowania monowarstw tioli pokrywających podłoże Au(111). W tym celu wykorzystano omówiony w rozdziale 3.4 system SPM Agilent 5500 pracujący z małym skanerem w trybie STM w atmosferze powietrza. Powierzchnie obrazowano w trybie stałego prądu o wartości zależnie od próbki od 30 pA do 1,5 nA. Napięcie polaryzacji wymuszało tunelowanie elektronów z ostrza do próbki i wynosiło odpowiednio: od 0,1 V do 2 V. Skanowano powierzchnie o rozmiarach od  $(10 \times 10) \text{ nm}^2$  do  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ , z rozdzielczością od 512 do 1024 punktów na linię. Dane przetwarzano za pomocą oprogramowania *Gwyddion* [222].

### 4.3 Obrazowanie AFM

W niniejszej pracy AFM (omówiony szczegółowo w rozdziale 3.4) wykorzystano także do obrazowania topografii powierzchni oraz do określania wartości chropowatości wszystkich trzech rodzajów wytworzonych nanopowłok. Ponadto w przypadku monowarstw tioli i nanowarstw fluorosilanów AFM wykorzystano do usunięcia warstwy molekularnej w celu zbadania jej grubości. Dodatkowo w przypadku nanowarstw fluorosilanów technika posłużyła do obserwacji fragmentów materiału usuniętego przy użyciu nanoindentera (rozdział 4.7).

Pomiary topograficzne niezależnie od rodzaju nanopowłoki wykonywano w atmosferze powietrza w temperaturze  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  oraz wilgotności względnej około 40%. Do obrazowania wykorzystywano tryb przerywanego kontaktu i dedykowane mikrobekki krzemowe PPP-NCLR (Nanosensors (NanoWorld AG), Neuchatel, Szwajcaria) o stałej sprężystości około 48 N/m. Jedną mikrobekkę wykorzystywano tylko raz dla konkretnej próbki. Skanowano powierzchnie o rozmiarach od  $(0,5 \times 0,5) \mu\text{m}^2$  do  $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$  z rozdzielczością od 512 do 2048 punktów na linię. Szybkości skanowania były zależne od rozmiaru mapy – wynosiły od 0,1 ln/s do 0,9 ln/s. Stosowano też parametr *overscan* dla obydwu kierunków skanowania (osie *XY*) o wartości 10%.

Analizę chropowatości powierzchni próbek wykonano na podstawie opisanych już pomiarów topograficznych. Parametry chropowatości średniej lub chropowatości średniej kwadratowej określano dla około 25 miejsc na próbce, każdego o powierzchni  $1 \mu\text{m}^2$ . Następnie dane uśredniano i wyznaczano niepewność jako odchylenie standardowe od wartości średniej.

Usuwanie nanowarstwy (litografię) cząsteczek wykonano względnie sztywnymi mikrobekkami PPP-NCLR. Najpierw skanowano powierzchnię w trybie przerywanego kontaktu w celu odnalezienia odpowiedniego miejsca na próbce. Następnie przechodzono do trybu kontaktowego i skanowano powierzchnie: od  $4 \mu\text{m}^2$  do  $15 \mu\text{m}^2$ , ze znaczną siłą nacisku rzędu kilkunastu  $\mu\text{N}$  (w przypadku cząsteczek tioli) oraz kilkuset  $\mu\text{N}$  (w przypadku cząsteczek fluorosilanów). Kolejnym etapem była nieznaczna separacja ostrza od próbki i zmiana trybu pracy na przerywany kontakt w celu zobrazowania zmienionych miejsc.

Nanowarstwy fluorosilanów usunięte z powierzchni krzemu za pomocą nanoindentera obrazowano w trybie przerywanego kontaktu mikrobekkami krzemowymi PPP-ZEIHR (Nanosensors (NanoWorld AG), Neuchatel, Szwajcaria). Powierzchnię próbki skanowano z rozdzielczością 2048 punktów na linię. W przypadku wszystkich zgromadzonych wyników dane przetwarzano za pomocą oprogramowania *Gwyddion* [222].

#### 4.4 Mikroskopia optyczna (OM)

Technikę mikroskopii optycznej [226] wykorzystano do selekcji i analizy jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, oraz do analizy fragmentów usuniętego materiału nanowarstw fluorosilanów za pomocą nanoindentera (rozdział 4.7). W tym celu użyto mikroskop optyczny BX51 firmy Olympus (Tokio, Japonia). Za jego pomocą odnajdywano płatki tlenku grafenu oraz dokonywano wstępnej oceny ich grubości, wykorzystując zjawisko interferencji na cienkich błonach [227]. Technika OM pozwoliła także na wybór miejsca późniejszego skanowania za pomocą AFM. W praktyce wykorzystywano powiększenia od 100 do 800 razy zależnie od zastosowanego obiektywu i potrzeb.

#### 4.5 Spektroskopia ramanowska

Technika ramanowskiego rozpraszania światła polega na pomiarze nieelastycznego rozpraszania fotonów na badanym materiale [228]. Światło rozpraszane na badanym materiale ma inną częstotliwość niż światło padające. Analiza intensywności powstałych pików promieniowania w funkcji długości fali pozwala na badanie widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek wchodzących w skład testowanej próbki. Co za tym idzie możliwe jest uzyskanie informacji na temat budowy cząsteczek i wiązań międzyatomowych, które je tworzą. W widmie Ramana obserwuje się pasmo Rayleigha oraz dwa inne rodzaje pasm – jedno o mniejszej energii (pasmo stokesowskie), oraz drugie o większej energii (pasmo antystokesowskie). Molekuły wracające na ten sam poziom energetyczny po procesie oddziaływania z promieniowaniem tworzą pasmo Rayleigha o niezmienionej energii. Pozostałe dwa pasma są produktem związanym z niesprężystym oddziaływaniem promieniowania z materią.

W niniejszej pracy spektroskopię ramanowskiego rozpraszania światła zastosowano w celu charakteryzacji jednowarstwowych płatków tlenku grafenu w funkcji temperatury ich redukcji. Posłużono się ramanowskim spektrometrem konfokalnym inVia firmy Renishaw (Wotton-under-Edge, Wielka Brytania). Zastosowano laser argonowy o długości fali 514,5 nm (2,41 eV). Widma Ramana badano w szerokim zakresie spektralnym, od  $100\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Prócz pojedynczych widm utworzono także mapy o wielkości  $(20 \times 20)\ \mu\text{m}^2$ , prezentujące określone pasma dla wąskiego zakresu spektralnego, od  $1060\text{ cm}^{-1}$  do  $1920\text{ cm}^{-1}$  z wartością centralną ustawioną na  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Podczas wszystkich pomiarów korzystano z obiektywu typu LWD (ang. *long working distance*) o powiększeniu 50 razy i aperturze numerycznej 0,85. Taki system optyczny ogniskował wiązkę lasera na powierzchni próbki w punkcie o średnicy  $1\ \mu\text{m}$ . Pomiaru temperatury były możliwe dzięki zastosowaniu głowicy grzewczej THMS600 sprzężonej z kontrolerem temperatury TMS 94 (Linkam Scientific Instruments, Tadworth, Wielka Brytania). Pomiaru w funkcji temperatury prowadzono w zakresie od około  $25^\circ\text{C}$  do  $160^\circ\text{C}$  z dokładnością  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

#### 4.6 Pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej

Technika pomiaru kąta zwilżania pozwala na określenie podstawowych parametrów powierzchniowych takich jak: zwilżalność powierzchni czy jej energia powierzchniowa [229]. Kąt zwilżania to kąt utworzony między styczną do badanego podłoża (ciało stałe/gaz) a styczną

do granicy (ciecz/gaz) kropli. Stopień zwilżalności powierzchni daje informację o stopniu jej hydrofilowości. Podłoża słabo zwilżane przez ciecz polarną nazywane są hydrofobowymi, a dobrze zwilżane – hydrofilowymi. Kąt zwilżania większy niż  $90^\circ$  oznacza, że badana powierzchnia ma własności hydrofobowe. Nierównowaga układu sił działających na atomy w obszarze międzyfazowym w porównaniu do układu sił dla atomów znajdujących się w głębi materiału powoduje występowanie energii powierzchniowej wyrażonej w  $\text{J/m}^2$ . Jest ona równa pracy niezbędnej do wytworzenia jednostki powierzchni podczas separacji dwóch faz znajdujących się w stanie równowagi. Innymi słowy swobodna energia powierzchniowa opisuje stan równowagi atomów, znajdujących się na granicy dwóch faz.

W niniejszej pracy pomiar kąta zwilżania przeprowadzono dla wszystkich typów nanopowłok. Do wyznaczenia wspomnianych parametrów wykorzystano metodę siedzącej kropli. Na badane podłoże nakrapiano każdorazowo do kilkudziesięciu kropli cieczy o średnicy około 1-2 mm odpowiadających objętości  $(1,5 \pm 0,5) \mu\text{l}$  (w przypadku nanopowłok tioli oraz tlenku grafenu) za pomocą mikrostrzykawki. W przypadku nanowarstw fluorosilanów objętość kropli wynosiła  $(5,0 \pm 0,5) \mu\text{l}$ . Krople rejestrowano za pomocą kamery cyfrowej, a zdjęcia zapisywano natychmiast po utworzeniu się kropli. Pomiary wykonywano w warunkach wilgotności względnej około 50% oraz w temperaturze  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

Wszystkie pomiary dla nanowarstw fluorosilanów (pomiar kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej) wykonano na osobnym urządzeniu DSA25 (Kruss, Niemcy) podobnie jak opisano w [230]. Próbki poddano pomiarom trzy doby po ich wytworzeniu, analizując wyniki dla trzech cieczy: polarnych – ultra-czysta woda i gliceryna – oraz niepolarnego diiodometanu. Wyniki przetwarzano za pomocą specjalistycznego oprogramowania *Advance* dołączonego do goniometru. Obliczenia dla swobodnej energii powierzchniowej wykonano na podstawie metody van Oss-Chaudhury-Good [231]. W przypadku pozostałych dwóch typów nanowarstw wykorzystano ręcznie skonstruowany układ pomiarowy opisany w pracy magisterskiej Łukasza Bartoła [232]. Wyniki analizowano za pomocą programu *ImageJ* [223, 224], korzystając z wtyczki *Drop Shape Analysis* [233, 234] służącej do analizy kształtu kropli oraz wyznaczania kątów zwilżania. Wartości wszystkich wielkości wyznaczano jako średnie, natomiast niepewności jako odchylenie standardowe od wartości średniej.

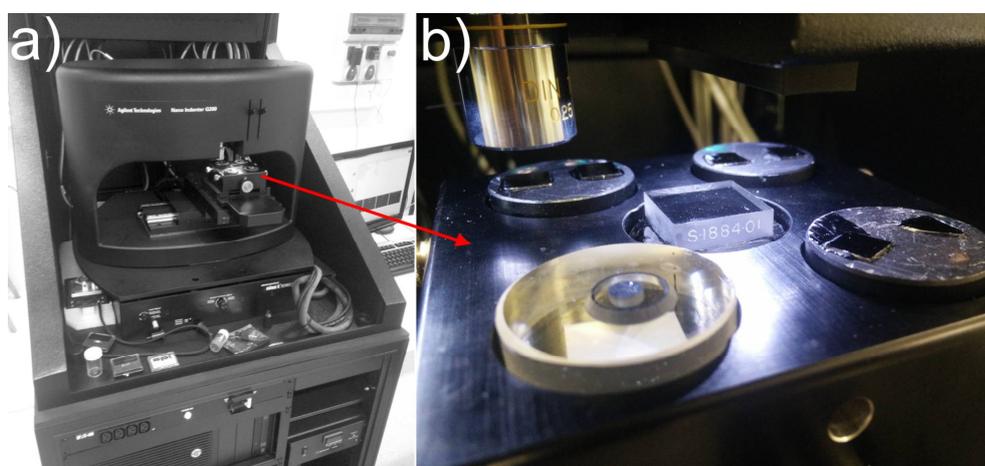
### 4.7 Nanoindentacja

Nanoindenter to urządzenie służące do badania parametrów nanomechanicznych próbek takich jak twardość oraz moduł Younga [185, 235]. Pozwala ono na wykonywanie ciągłych testów w funkcji głębokości w materiale względem powierzchni, a także na tworzenie rys za pomocą węgelnika diamentowego o dobrze zdefiniowanej geometrii. Tego typu urządzenia pozwalają ponadto na pomiar siły poprzecznej działającej na węgelnik czy na prosty pomiar topografii powierzchni próbki w trybie profilometru. Pomiar przemieszczenia węgelnika mierzony jest precyzyjnie metodą pojemnościową, a jego przemieszczenie realizowane jest za pomocą precyzyjnych silników krokowych jak i skanerów piezoelektrycznych.

W niniejszej pracy sprawdzono grubość nanopowłoki fluorosilanów wraz z grubością utlenionej powłoki krzemu (rysunek 4.2 a) za pomocą nanoindentera G200 (U9820A; Keysight



Technologies, USA). Pomiar wykonano metodą tworzenia rys o określonej głębokości i długości. Wykorzystano węgelnik diamentowy XP typu *Berkovich* o rozmiarze ostrza około 20 nm. Kształt węgelnika umożliwiał osiągnięcie głębokości indentacji do 2  $\mu\text{m}$ . Próbki zamocowano w urządzeniu na stalowych walcach pomiarowych, stosując nieparujący klej cyjanoakrylowy w postaci żelu (rysunek 4.2 b). Pomiary wykonywano w warunkach wilgotności względnej około 50% oraz w temperaturze  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Dla każdej z próbek wykonano po 20 równoległych rys o długości 110  $\mu\text{m}$  oddalonych od siebie wzajemnie o 120  $\mu\text{m}$ . Parametry minimalnej oraz maksymalnej siły nacisku ustalono odpowiednio na 100 nN oraz 40 mN. Węgelnik diamentowy wgłębiał się w materiał z szybkością 1  $\mu\text{m/s}$  w zależności od długości rysy. Następnie wyznaczano profile topograficzne uzyskanych żłobień, skanując je wzdłuż i w poprzek rys z szybkością 10  $\mu\text{m/s}$  przy stałej sile nacisku 1,5  $\mu\text{N}$ . Dane profilometryczne zapisywano co 10 nm poprzecznego przemieszczenia węgelnika.



Rysunek 4.2. Nanoindenter G200 (a) oraz widok na stalowe walce z zamontowanymi próbkami (b).

#### 4.8 Elipsometria spektroskopowa

Elipsometria spektroskopowa to nieinwazyjna technika pomiarowa służąca określaniu właściwości optycznych badanego materiału bądź chropowatości czy grubości warstw, z których się on składa [236]. Metoda wykorzystuje zmiany polaryzacji fali świetlnej przechodzącej bądź odbitej przez materiał badany. Pomiar współczynników odbicia oraz innych parametrów wykorzystuje się do obliczenia stosownych wielkości. Na potrzeby pracy wykonano pomiary właściwości optycznych nanowarstw fluorosilanów dla zmiennego kąta padania promieniowania światła spolaryzowanego, stosując elipsometr firmy J.A. Woollam (USA). Pomiary właściwości optycznych wykonano w zakresie spektralnym od 260 nm do 1,3  $\mu\text{m}$ , dla kątów padania promieniowania od  $65^\circ$  do  $75^\circ$  względem próbki. Uzyskane parametry optyczne ostatecznie przeliczono w taki sposób, by wyznaczyć grubość nanowarstwy. Przykładowy sposób obliczania szerzej opisano w [237].

#### 4.9 Spektroskopia mas jonów wtórnych

Technikę spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu lotu (ang. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) wykorzystuje się do charakteryzacji składu chemicznego badanej powierzchni [237–240]. Pierwotna wiązka ciężkich jonów, np. gazów

szlachetnych czy zjonizowanych molekuł pada na powierzchnię próbki. Energia kinetyczna jonów wiązki pierwotnej, w praktyce do 25 keV, przekazywana jest atomom próbki poprzez kolizje. To powoduje dalszą kaskadę kolizji atomów próbki w głąb materiału. Część energii kinetycznej dociera z powrotem do atomów, klastrów atomów lub molekuł zlokalizowanych przy powierzchni próbki. W wielu przypadkach energia kinetyczna jest wystarczająca, by przezwyciężyć pracę wyjścia z materiału i dodatkowo zjonizować atom bądź cząsteczkę. Mimo tego tylko nieznaczna część obiektów wybitych staje się jonom dodatnim bądź ujemnym. Szacuje się, że 95% wybitych z próbki obiektów pochodzi z jej pierwszych dwóch warstw atomowych.

Jony wybite z badanej powierzchni przyspiesza się w polu elektrycznym w celu ujednoczenia ich energii kinetycznych. W analizie ToF wykorzystuje się fakt, że przy tej samej energii różne jony będą mieć różne masy, a co za tym idzie rozkład prędkości. Lżejsze jony docierają do detektora szybciej niż jony cięższe. Pomiar czasu przelotu pozwala na wyznaczenie masy jonu. Podobnie jak w przypadku SEM, opisywana technika wymaga warunków próżniowych. Na podstawie sygnału z detektora i wyznaczonych mas tworzony jest wykres zależności liczby zliczeń od stosunku masy jonu do masy atomowej ( $m/z$ ) określanej na podstawie ładunku jonu.

W niniejszej pracy za pomocą systemu ToF-SIMS IV (IoN-ToF GmbH, Muenster, Niemcy) sprawdzono skład chemiczny wszystkich nanowarstw składających się z fluorosilanów. Spektrometr został wyposażony w działo jonów  $\text{Bi}_3^+$  oraz analizator ToF wysokiej czułości. W przypadku każdej z próbek dane zbierano dla wycinka powierzchni o wielkości około  $100 \mu\text{m}^2$ .

### 4.10 Mikrotribometria

Mikrotribometr to urządzenie służące do przeprowadzania testów zużyciowych oraz określania podstawowych parametrów tribologicznych badanych powierzchni w mikroskali takich jak kinetyczny współczynnik tarcia [241]. Na potrzeby pracy wykorzystano urządzenie T-23 (ITEE Radom, Polska) pozwalające ustalać siłę nacisku w zakresie od 1 mN do 1 N. W celu analizy parametrów tribologicznych urządzenie wykonuje ruchy posuwisto-zwrotne, sterując położeniem przeciwpróbki względem badanego podłoża [237].

Testy za pomocą mikrotribometru posłużyły do określenia kinetycznego współczynnika tarcia w mikroskali dla nanowarstw cząsteczek fluorosilanów. W roli przeciwpróbki wykorzystano kulę o średnicy 5 mm wykonaną z azotku krzemu o chropowatości średniej 5,5 nm. Przeciwpróbka sześciokrotnie pokonywała drogę o długości około 5 mm i o szybkości przesuwu około 25 mm/min dla zakresu sił nacisku od 30 mN do 80 mN z rozdzielczością 10 mN. Pomiary wykonywano kilkakrotnie w warunkach wilgotności względnej około 50% oraz w temperaturze  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

## 5 Przygotowanie i charakteryzacja materiałów

W niniejszym rozdziale przedstawiono proces przygotowania oraz późniejszej charakteryzacji wszystkich typów nanopowłok omawianych w ramach tej rozprawy. W końcowej części rozdziału omówiono parametry wykorzystanych mikrobelki i ich ostrzy AFM. Przedstawiono też proces przygotowania ostrzy do modyfikacji oraz omówiono procesy ich zużycia podczas pomiarów tribologicznych.

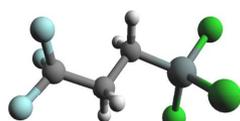
### 5.1 Nanowarstwy fluorosilanów na powierzchni Si(100)

Na potrzeby niniejszej pracy wykorzystano trzy hydrofobowe związki chemiczne fluorosilanów różniące się długością łańcucha alkilowego (od 3 do 10 atomów węgla; tabela 5.1; rysunek 5.1). W celu ułatwienia analizy danych zawartych w pracy przyporządkowano im skróty techniczne – FPTS, FHTS, FDTS – stosowane również w literaturze [242–244].

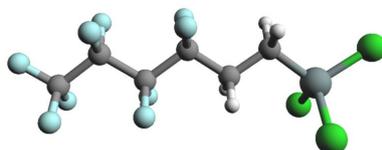
Tabela 5.1. Zestawienie związków chemicznych fluorosilanów różniących się długością łańcucha alkilowego.

Lp.	Skrót stosowany w pracy	Wzór sumaryczny związku	Nazwa chemiczna związku	Źródło (firma)
1	<b>FPTS</b>	$C_3F_3H_4SiCl_3$	3,3,3,-trifluoropropylotrichlorosilan	ABCR GmbH
2	<b>FHTS</b>	$C_6F_9H_4SiCl_3$	Nonafluoroheksylotrichlorosilan	
3	<b>FDTS</b>	$C_{10}F_{17}H_4SiCl_3$	1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrichlorosilan	

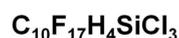
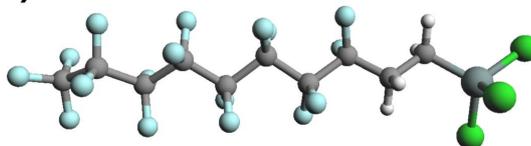
#### a) FPTS



#### b) FHTS



#### c) FDTS



Rysunek 5.1. Wizualizacje cząsteczek fluorosilanów wykonane w programie *ArgusLab* po optymalizacji z wykorzystaniem metody *PM3 in vacuo*.

Dla każdego ze związków chemicznych utworzono dwa rodzaje nanowarstw – cienkie (do kilkunastu nm grubości) i grube (do kilkudziesięciu nm grubości) – zgodnie z opisem podanym w podrozdziale 5.1.2.

### 5.1.1 Przygotowanie powierzchni krzemu

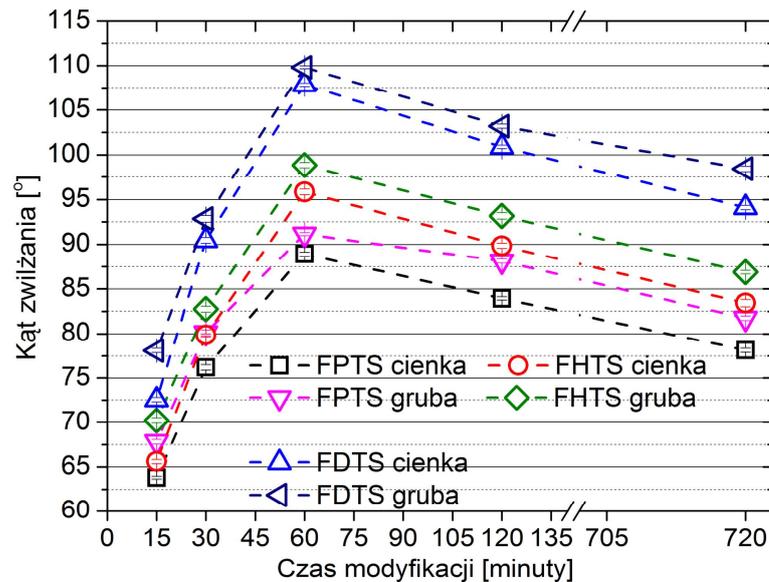
W roli podłoża wykorzystano wafel krzemowy o orientacji krystalograficznej (100) (Cemat Silicon S.A., Warszawa, Polska), pocięty na jednakowe części o wielkości około  $(5 \times 5)$  mm<sup>2</sup>. Każdy z kawałków oczyszczano za pomocą kąpieli ultradźwiękowej w dwóch rozpuszczalnikach: alkoholu bezwodnym, a następnie w wodzie dejonizowanej. Proces trwał każdorazowo 10 min. Kolejnym istotnym krokiem była chemiczna aktywacja powierzchni krzemu polegająca na usunięciu zabrudzeń organicznych oraz nadbudowaniu warstwy tlenków krzemu za pomocą plazmy niskotemperaturowej [245]. Do tego celu wykorzystano reaktor plazmowy Zepto (Diener Electronic Plasma-Surface-Technology GmbH&Co. KG, Ebhausen, Niemcy) pracujący każdorazowo przez 15 min z mocą 100 W i przy częstotliwości 40 Hz. Działanie plazmy niskotemperaturowej powodowało tworzenie się grup hydroksylowych, ułatwiając tym samym proces późniejszej modyfikacji powierzchni za pomocą cząsteczek fluorosilanów poprzez utworzenie się wiązań kowalencyjnych [246].

### 5.1.2 Przygotowanie nanowarstw oraz modyfikacja ostrzy AFM

Oczyszczone podłoża krzemowe umieszczano w reaktorze wykorzystującym proces osadzania z fazy gazowej [247]. W pierwszej fazie procesu wszystkie podłoża wygrzewano pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 40°C przez 30 min. Następnie w celu uzyskania dwóch rodzajów warstw różniących się grubością zastosowano różne ciśnienia robocze par gazów przy stałej temperaturze 20°C. Warstwy cienkie wytwarzano przy obniżonym ciśnieniu par czynnika modyfikującego rzędu  $10^{-3}$  Pa, natomiast warstwy grube w ciśnieniu normalnym (równym ciśnieniu atmosferycznemu).

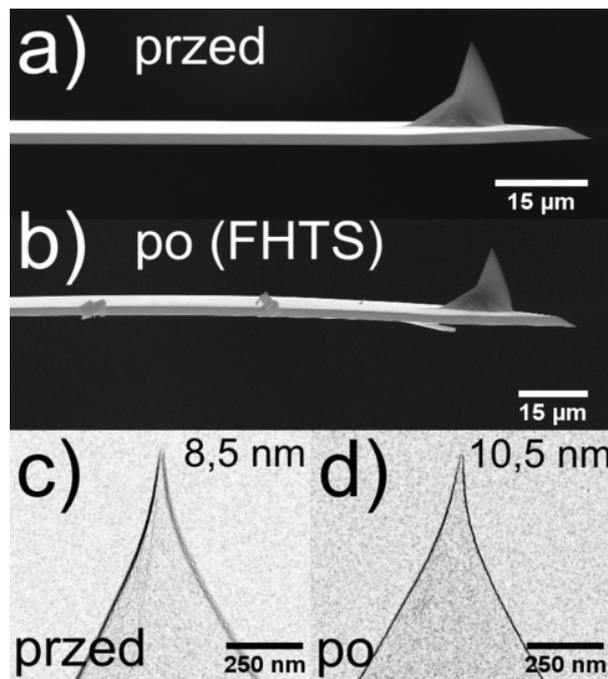
Czas modyfikacji wspólny dla wszystkich nanopowłok ustalono na 60 min zgodnie z wcześniej przeprowadzonym procesem optymalizacji metodą pomiaru kąta zwilżania dla ultra-czystej wody (rysunek 5.2). Na wykresie można zaobserwować charakterystyczne maksimum kąta zwilżania wspólne dla wszystkich utworzonych nanopowłok. Dla 60 min czasu trwania reakcji wszystkie powierzchnie wykazują pożądane własności hydrofobowe (maksymalne wartości kątów zwilżania od około 90° do 110°). Poniżej tego czasu warstwa molekularna może mieć charakter nieciągły. Na odczyt kąta zwilżania mogą mieć wpływ fragmenty odsłoniętego hydrofilowego podłoża krzemowego. Powyżej tego charakterystycznego czasu wpływ na zmianę zwilżalności powierzchni ma prawdopodobnie jej zmieniająca się grubość i chropowatość.

Po procesie modyfikacji w celu usunięcia słabo zaadsorbowanych lub niezwiązanych cząsteczek każdą z próbek umieszczano na pewien czas w strumieniu gazu argonu. Następnie próbki wygrzewano w 40°C przez 12 godz., po czym umieszczano je w eksykatorze podciśnieniowym.



Rysunek 5.2. Optimalizacja czasu trwania modyfikacji metodą pomiaru kąta zwilżenia dla ultra-czystej wody. Przerywana linia ma charakter pomocniczy.

Modyfikacje ostrzy krzemowych AFM pokrytych natywną warstwą tlenków krzemu ( $\text{SiO}_x$ ) przeprowadzano dla wybranego związku FHTS (rysunek 5.3). Wykorzystywano procedurę jak w przypadku podłoży krzemowych – dla ciśnienia normalnego par, jednak z pominięciem oczyszczania w płuzce ultradźwiękowej i oczyszczania plazmowego. Zastosowanie tych metod oczyszczania mogłoby spowodować mechaniczne uszkodzenie delikatnej mikrobekki z ostrzem. Procesowi modyfikacji poddawano tylko fabrycznie nowe mikrobekki. Jak można zaobserwować modyfikacji za pomocą FHTS podlega cała mikrobekka z jej uchwytem i ostrzem włącznie (rysunek 5.3 b, d). Proces modyfikacji powoduje nieznaczną deformację geometrii belki. Jak sprawdzono, nie ma on jednak mierzalnego wpływu na wartość jej stałej sprężystości.

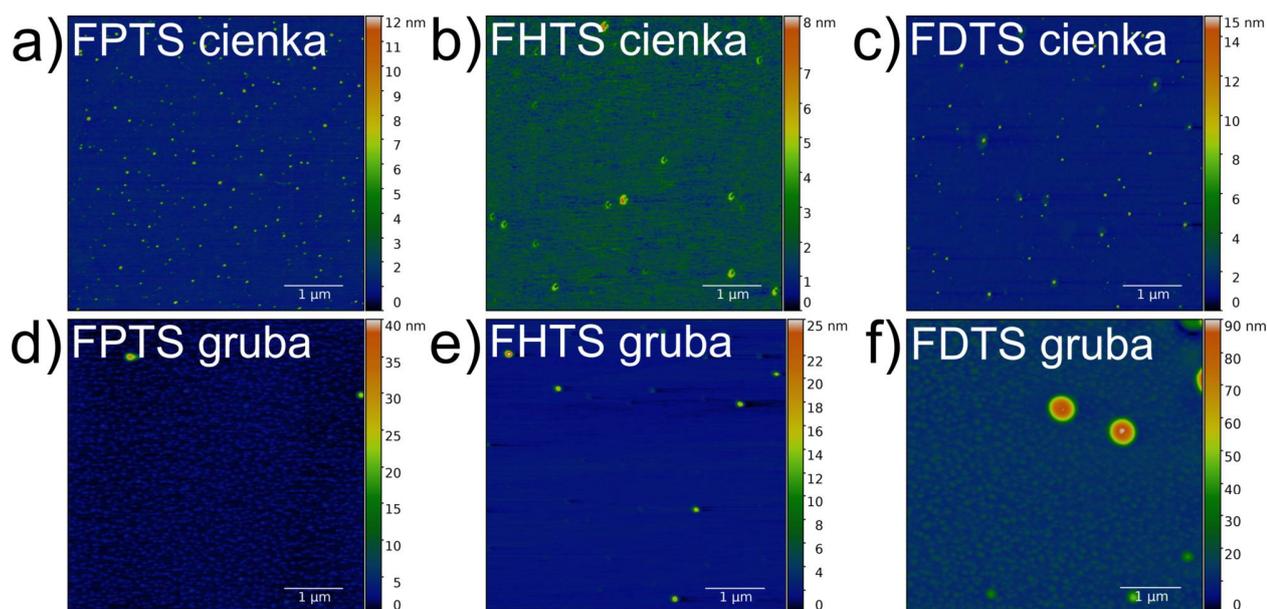


Rysunek 5.3. Obrazy SEM mikrobekki testowej z ostrzem AFM: przed modyfikacją (a), po modyfikacji cząsteczkami FHTS (b) wraz z powiększeniami ostrza przed (c) i po modyfikacji (d). Dla paneli (c, d), podano krzywiznę ostrza w nm. Skala na obrazach: 15  $\mu\text{m}$  (a, b), 250 nm (c, d).

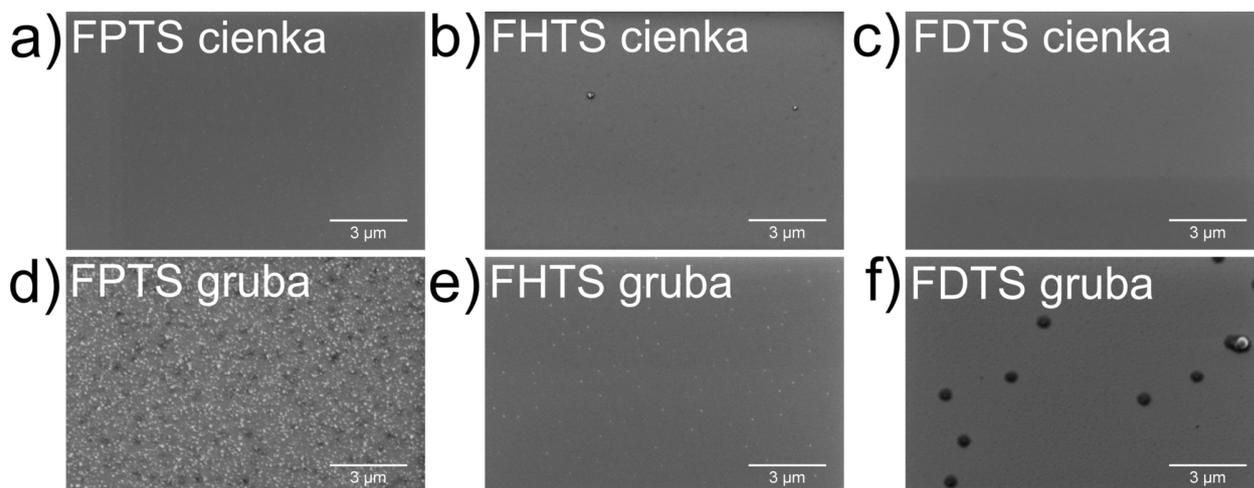
Obraz SEM końca ostrza przed i po modyfikacji jest wyraźnie inny (rysunek 5.3 c, d). Promień krzywizny ostrza po modyfikacji za pomocą FHTS wzrasta średnio o 1 nm. Po optymalizacji geometrii molekuly FHTS w programie *ArgusLab* (rysunek 5.1; metoda PM3 *in vacuo*) jej długość oszacowano na 1,1 nm. Na podstawie tej obserwacji można stwierdzić, że w procesie modyfikacji na ostrzu powstaje monowarstwa zbudowana z cząsteczek FHTS.

### 5.1.3 Obrazowanie AFM i SEM

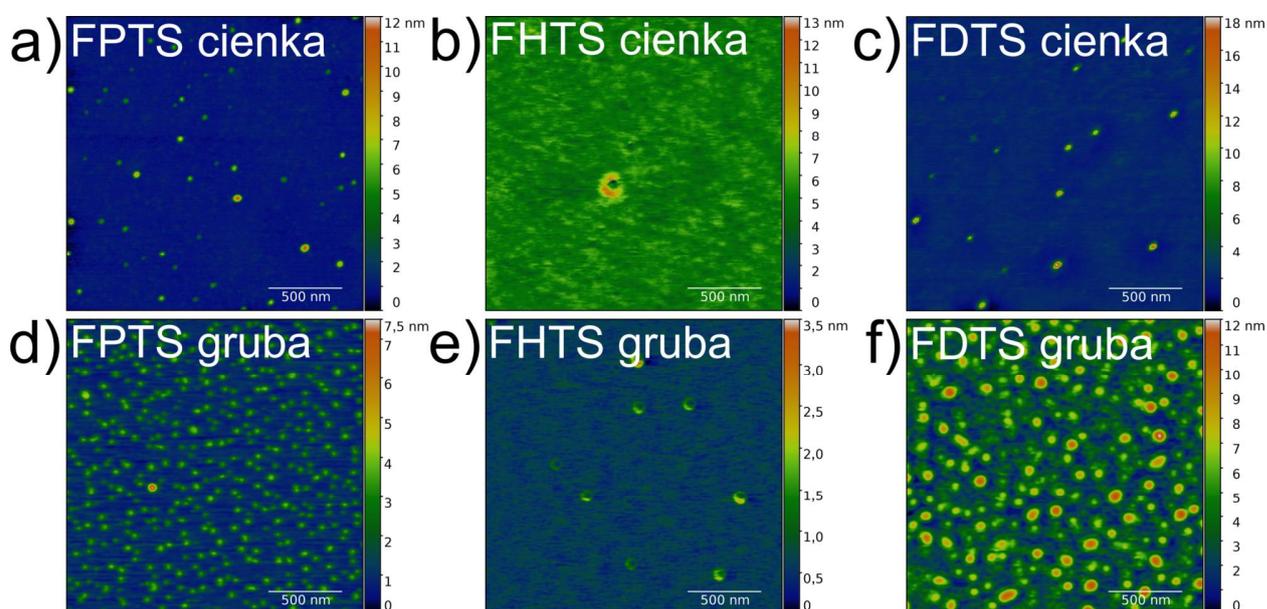
Obrazowanie topografii próbek techniką AFM potwierdziło obecność znacznej liczby odseparowanych od siebie wysp cząsteczek fluorosilanów na powierzchni próbek (rysunek 5.4). Obrazy o podobnej topografii powierzchni, jednak nieco mniej wyraźne, pokazano także za pomocą techniki SEM (rysunek 5.5). Okrągłe, ale spłaszczone obiekty uformowały się na powierzchni Si(100)/SiO<sub>x</sub> spontanicznie w procesie osadzania cząsteczek z fazy gazowej. Zauważono, że proces ich powstawania jest niezależny od ciśnienia roboczego par w komorze reakcyjnej. Powstają zarówno w przypadku osadzania cienkiej, jak i grubej warstwy molekularnej. Co więcej wyspy powstają niezależnie od składu chemicznego budowanej warstwy [248] i niezależnie od rodzaju podłoża – np. bardziej chropowatego niż krzem tytanu [243]. Liczba i wielkość wysp jest zawsze większa dla warstwy grubej (rysunek 5.4 d-f), w porównaniu z warstwą cienką (rysunek 5.4 a-c) i jest ona zależna od ciśnienia roboczego w komorze reakcyjnej. W przypadku warstwy cienkiej występuje tylko jeden rozkład wielkości wysp o średnicy około 50 nm. Średnica nie jest zależna od wielkości pojedynczej cząsteczki, a liczba obiektów jest największa dla nanowarstwy FPTS. W przypadku warstwy grubej, występują dwa wyraźnie rozdzielone rozkłady wielkości wysp – mniejsze o średnicy od 50 nm do 100 nm i większe o średnicy od 300 nm do 600 nm. Tutaj średnica wszystkich obiektów zależy od rozmiaru pojedynczej cząsteczki – jest najmniejsza dla grubych nanowarstw FPTS, a największa dla FHTS. Obiektów większych jest też znacznie mniej niż mniejszych. Mniejsze wyspy pokazano w powiększeniu na obrazach AFM (rysunek 5.6) oraz SEM (rysunek 5.7).



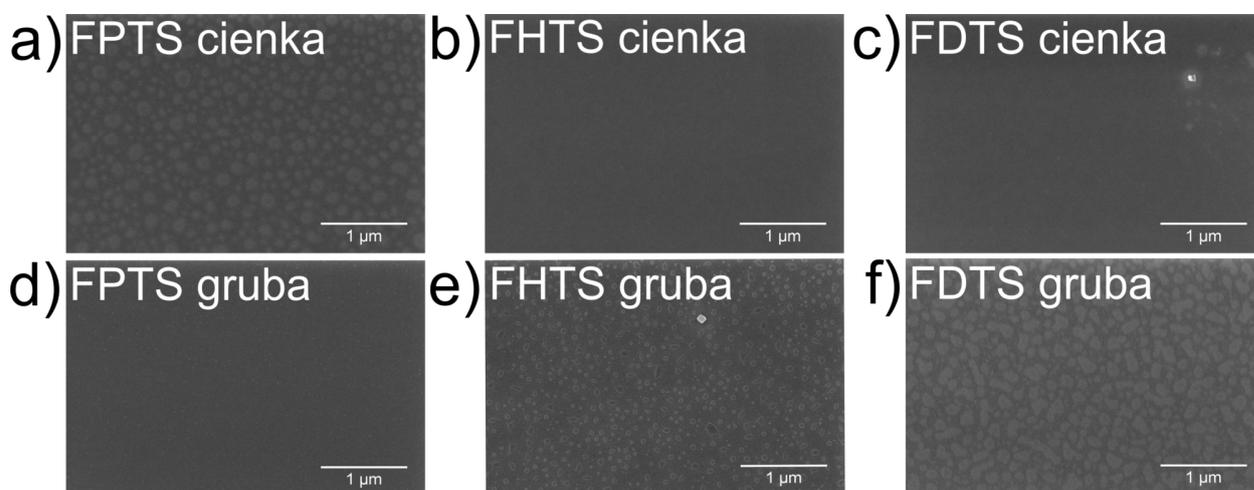
Rysunek 5.4. Obrazy topograficzne AFM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące większe i mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 1 μm.



Rysunek 5.5. Obrazy SEM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące większe i mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 3 μm.



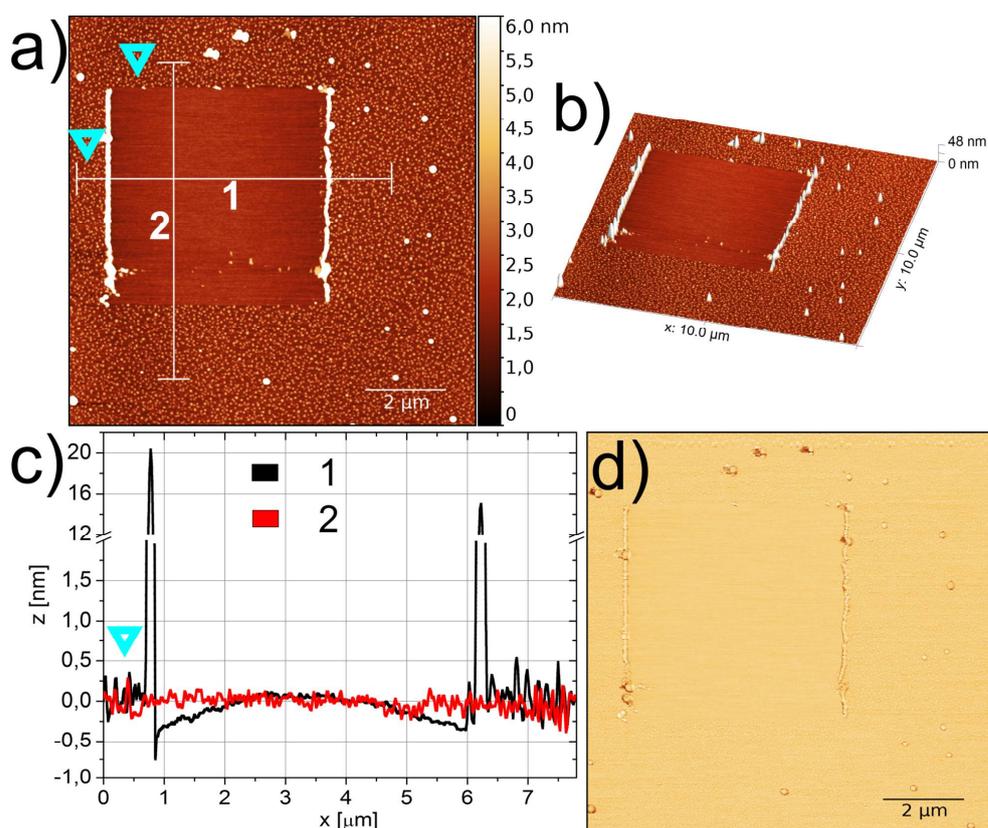
Rysunek 5.6. Obrazy topograficzne AFM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 500 nm.



Rysunek 5.7. Obrazy SEM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 1 μm.

W eksperymentach prowadzonych w trybach FS i LFM pomijano miejsca występowania wysp o największych rozmiarach. Jednakże ze względu na charakter uzyskanych próbek nie było możliwości, by w prosty sposób pominąć mniejsze wyspy. W praktyce wysokość wysp nie przekraczała kilku-kilkunastu nm (rysunek 5.6). Tym samym topografia powierzchni przygotowanych próbek nie generowała istotnych problemów w pomiarach tribologicznych.

Na potrzeby pomiarów tribologicznych sprawdzono trwałość utworzonej nanowarstwy metodą nanolitografii AFM (rysunek 5.8). Zdarcie wierzchniego fragmentu nanowarstwy składającego się z wysp wymagało użycia bardzo dużej wartości siły – około 1 mN (rysunek 5.8 a, b). Pierwsze zauważalne zmiany morfologiczne powierzchni odnotowano dla siły nacisku około 10  $\mu$ N. Wartość tej siły nacisku jest dwa rzędy wielkości większa niż maksymalna stosowana wartość w eksperymencie FS czy LFM (100 nN). Przekroje poprzeczne 1 i 2 wykonane w dwóch płaszczyznach skanowania wskazują na usunięcie wysp stosunkowo słabo związanych z właściwą nanopowłoką (rysunek 5.8 c). Nie obserwuje się żadnej zmiany w obrazie sygnału fazowego (rysunek 5.8 d). Obraz jest jednorodny, co oznacza, że po usunięciu wierzchniej warstwy adsorbatów odsłonięto ten sam materiał w postaci dobrze związanej i ciągłej nanowarstwy.



Rysunek 5.8. Obraz topograficzny AFM grubej nanowarstwy FPTS po procesie litografii (a) wraz z odpowiadającą mu wizualizacją pseudo-3D (b), przekrojami poprzecznymi 1 i 2 (c) oznaczonymi na (a) oraz obrazem sygnału fazowego (d). Skala na obrazach: 2  $\mu$ m (a, d).

W dalszej części rozdziału udowodniono w inny sposób, że grubość osadzonej nanowarstwy nie ogranicza się jedynie do wysp. Cała powierzchnia krzemu pokryta jest ciągłą nanowarstwą o pewnej grubości, na której znajdują się wspomniane wyspy. W procesie osadzania cząsteczek fluorosilanów na powierzchni tlenku krzemu grupy Si—OH łączą się z grupami silanowymi Si—Cl, tworząc sieć trwałych wiązań kowalencyjnych Si—O—Si [237, 246]. Co więcej te same

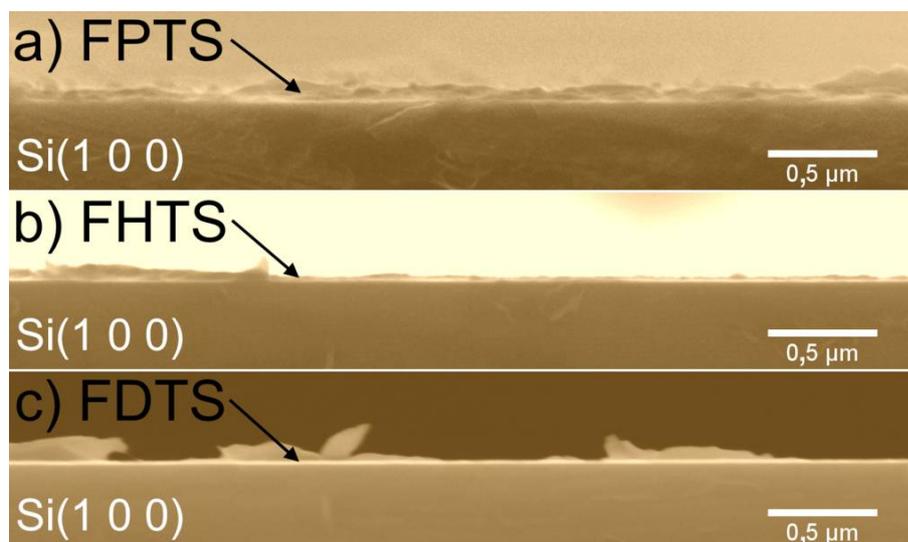


wiązania kowalencyjne tworzą się między cząsteczkami fluorosilanów poprzez hydrolizę wiązania Si–Cl. Cząsteczki tworzą wytrzymałą i ciągłą, choć słabo zorganizowaną pod względem molekularnym nanopowłokę.

#### 5.1.4 Pomiary grubości warstwy

##### *Metoda analizy przełomu poprzecznego za pomocą SEM*

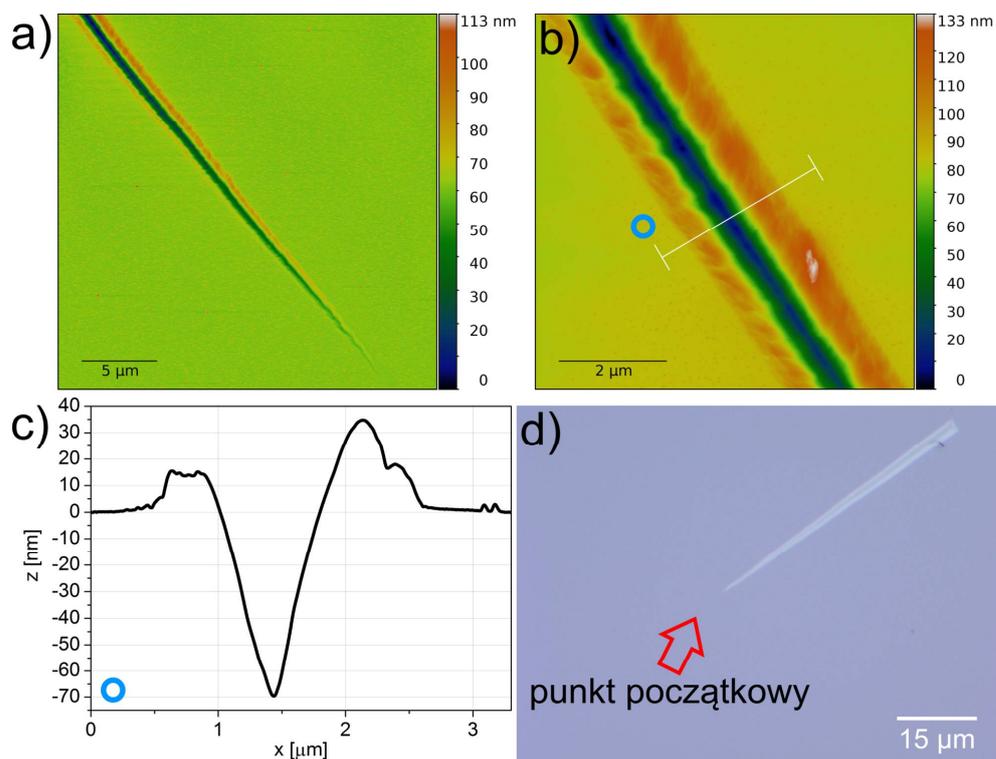
Obrazowanie przełomu poprzecznego próbek za pomocą SEM pozwoliło oszacować grubość nanowarstw (rysunek 5.9). Podłoża krzemowe z naniesioną nanopowłoką łamano w temperaturze 20°C, wykonując wcześniej nacięcia skalpelem na ich spodniej stronie. Eksperyment przeprowadzono dla wszystkich nanowarstw. W przypadku grubych nanopowłok, których obrazy pokazano poniżej, średnia grubość warstwy wyniosła około 40-60 nm niezależnie od jej składu chemicznego. Można zauważyć, że nanowarstwy są ciągłe. Największe różnice w grubości zaobserwowano dla FDTTS. Widoczne są także nieregularnego kształtu odłamki powstałe w procesie łamania próbki. W przypadku cienkich nanowarstw ich grubość była na tyle mała, że jej odczytanie sprawiało wyraźne problemy – oszacowano ją na poniżej 20 nm. Należy zaznaczyć, że w przypadku opisywanej metody szacowania grubości warstwy nie obserwuje się pośredniej warstwy tlenków krzemu. Nie można jej odróżnić od podłoża krzemowego. Analizy dokonano, badając różnice w kontraście uzyskanych obrazów oraz bazując na wiedzy, że naniesiona nanowarstwa cząsteczek jest warstwą wierzchnią.



**Rysunek 5.9.** Obrazy SEM przełomów poprzecznych grubych nanowarstw fluorosilanów na podłożu Si(100)/SiO<sub>x</sub>. U dołu każdego panelu widać podłoże krzemowe. Skala na obrazach: 0,5 μm.

##### *Litografia za pomocą nanoindentera*

Dodatkową metodą analizy grubości warstwy, jaką się posłużono, była litografia za pomocą węgelnika diamentowego nanoindentera (rysunek 5.10). Nanoindenter w odróżnieniu od AFM pozwolił na zerwanie całej grubości osadzonej nanowarstwy, a nie tylko jej wierzchniej części. Utworzone rysy w materiale dochodziły do głębokości 70 nm i większej (rysunek 5.10 c). Usunięty materiał osadzał się po bokach tworzonych rys (rysunek 5.10 a-c). Obraz z mikroskopu optycznego prezentuje jedną z 20 rys wykonanych dla każdej z próbek z zaznaczonym punktem początkowym (rysunek 5.10 d).



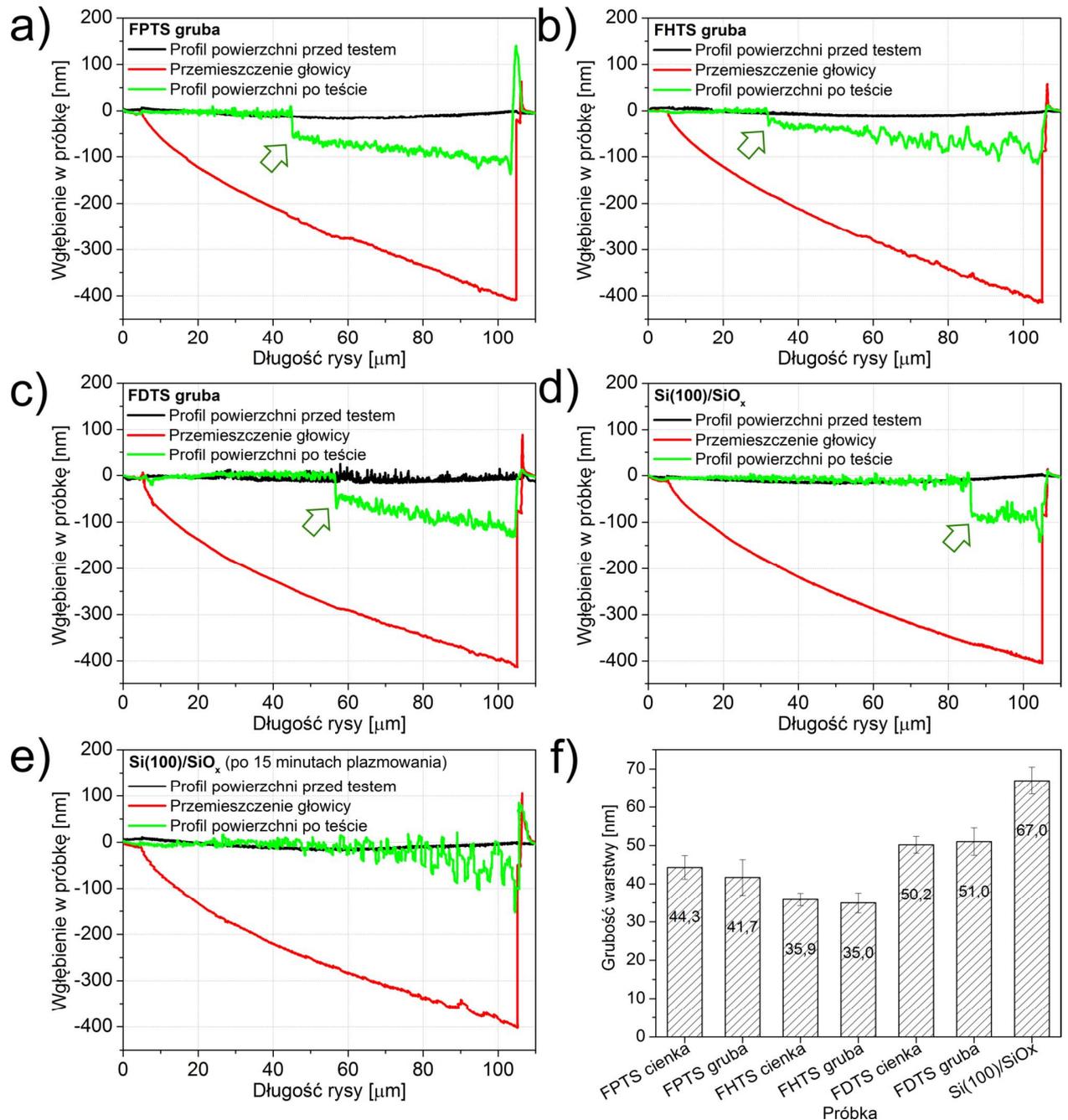
**Rysunek 5.10.** Obrazy topograficzne AFM grubej nanowarstwy FPTS ukazujące wycinek rysy wykonanej wgłębniakiem nanoindentera (a, b) wraz z przekrojem poprzecznym (c) oznaczonym na (b) i obrazem całej rysy uchwyconym mikroskopem optycznym (d). Skala na obrazach: 5  $\mu\text{m}$  (a), 2  $\mu\text{m}$  (b), 15  $\mu\text{m}$  (d).

Po utworzeniu wszystkich rys dla danej próbki urządzenie wykonało ich profile topograficzne wzdłuż żłobienia utworzonego przez wgłębniak za pomocą wbudowanego profilometru (rysunek 5.11 a-e). Przykładowe zależności wgłębienia w próbkę od długości rysy przedstawiono z pominięciem prezentacji wyników dla cienkich nanowarstw ze względu na podobieństwo wyników do ich grubszych odpowiedników. Na każdym z wykresów pokazano profil topograficzny powierzchni przed testem (czarny), profil wykonany po utworzeniu rysy (zielony) oraz całkowite przemieszczenie się głowicy (czerwony). Ostatni z profili (czerwony) prezentuje przemieszczenie głowicy do wartości około 400 nm, podczas gdy maksymalna głębokość rysy rzadko przekracza 100 nm. Podczas pomiaru dochodziło do równomiernej kompresji warstwy kleju wykorzystanego do umocowania próbek. Stąd tak duże wartości przemieszczenia głowicy. Profile topograficzne wykonane przed testem są stosunkowo płaskie i wolne od większych wysp. Wyjątkiem jest próbka FDTs, na której profilu wyraźnie widoczne są liczne agregaty cząsteczkowe (rysunek 5.11 c), potwierdzając tym samym dane uzyskane z AFM (rysunek 5.4 f).

Profile topograficzne wykonane po utworzeniu rysy pokazują punkt charakterystyczny w postaci nagłego uskoku o głębokości do kilkudziesięciu nm (zaznaczenie strzałką; rysunek 5.11 a-d). Za tym charakterystycznym punktem z początku niezmienny profil topograficzny zaczyna się pogłębiać i staje się coraz bardziej poszarpany. Miejsce oznaczone strzałką występuje dla pewnej krytycznej siły nacisku o wartości najwyższej dla FDTs (około 28 mN), a najniższej dla FHTS (około 18 mN). Krytyczna siła nacisku charakterystyczna dla danego materiału powoduje nagłe zerwanie struktury nanowarstwy i usunięcie jej z powierzchni. Najprawdopodobniej bezpośrednio z nanowarstwą fluorosilanów usuwana jest część warstwy tlenku krzemu. Natywny tlenek krzemu przejawia podobne zachowanie jak nanowarstwy molekularne przy znacznie większej sile nacisku około 36 mN (rysunek 5.11 d). Odmienne

od natywnego tlenku krzemu zachowuje się tlenek krzemu nadbudowany w procesie plazmowania podłoża (rysunek 5.11 e). Profil topograficzny w 1/3 długości rysy staje się wyraźnie poszarpany i występuje bez cech charakterystycznych dla pozostałych próbek. Materiał usuwany jest z powierzchni wyraźnie szybciej niż w przypadku natywnego tlenku (od siły nacisku około 10 mN).

Na wykresie słupkowym zaprezentowano grubość warstwy usuniętą w momencie przyłożenia obciążenia krytycznego (rysunek 5.11 f).



Rysunek 5.11. Przykładowe dane profilometryczne typowych rys wykonanych dla: grubych nanowarstw fluorosilanów na podłożu Si(100)/SiO<sub>x</sub> (a-c), podłoża Si(100) z natywną warstwą tlenkową SiO<sub>x</sub> (d), podłoża Si(100)/SiO<sub>x</sub> z dodatkową warstwą tlenkową nadbudowaną w procesie plazmowania (e) oraz wykres słupkowy grubości usuniętej nanowarstwy w zależności od rodzaju próbki (f). Strzałki na panelach (a-d) pokazują punkty charakterystyczne dla momentu usunięcia pewnej grubości nanowarstwy z powierzchni.

Grubość waha się od około 35 nm dla FHTS do około 50 nm dla FDTS. Zmierzona wartość grubości dla próbki Si(100)/SiO<sub>x</sub> to 67 nm. Wartość grubości natywnego tlenku krzemu może wynieść do kilku nm [249]. Analiza wszystkich wyników pokazała, że w momencie osiągnięcia krytycznej siły nacisku mogło dojść do zderzenia wierzchniej warstwy wraz z dodatkową warstwą tlenku krzemu nadbudowanego w procesie plazmowania. W przypadku zmierzonych próbek najprawdopodobniej uszkodzeniu uległa także warstwa krzemu. Wyniki dla grubych nanowarstw zgadzają się z danymi uzyskanymi z pomiarów za pomocą SEM. W przypadku cienkich nanowarstw porównanie otrzymanych wyników z wynikami SEM nie było możliwe z uwagi na brak dostatecznej ilości danych.

### *Elipsometria spektroskopowa*

W związku z trudnościami związanymi z określeniem grubości cienkich nanowarstw, wykonano dodatkowe pomiary i obliczenia za pomocą techniki elipsometrii spektroskopowej (tabela 5.2). Uzyskano wyniki odmienne od tych wyznaczonych za pomocą techniki SEM i nanoindentera. Zauważono, że grubości nanowarstw cienkich są mniejsze (około dziesięciokrotnie) od nanowarstw grubych. Przyczynami różnic względem wyników pochodzących z pozostałych metod mogą być: lokalne niejednorodności grubości nałożonych warstw (rysunek 5.9), wpływ występowania wysp (rysunek 5.4), duże rozpraszanie światła padającego oraz słaba jego transmitancja przez chropowatą nanowarstwę, a także chaotyczne ułożenie cząsteczek w nanowarstwie. W obliczeniach grubości na podstawie parametrów spektroskopowych uwzględnia się także długość cząsteczki wyznaczoną wzdłuż jej łańcucha alkilowego. Grubość warstwy wyznacza się, zakładając, że nanowarstwa jest uporządkowana. W przypadku chaotycznie ułożonych cząsteczek w nanowarstwie ten czynnik miałby największy wpływ na zaniżenie obliczonych wartości. Wpływ niejednorodności nanowarstw można też zauważyć, analizując uzyskane grubości. Przykładowo w przypadku grubych nanowarstw wynik dla FPTS (17 nm) jest wyraźnie wyższy niż w przypadku dłuższej cząsteczki FHTS (12 nm).

Z drugiej jednak strony trudność w odróżnieniu tlenku od nanowarstwy w przypadku techniki SEM oraz możliwość indentacji warstwy tlenkowej wraz z warstwą fluorosilanów za pomocą nanoindentera powoduje, że precyzyjne określenie grubości uzyskanych nanowarstw jest zadaniem trudnym. Jednakże większość z uzyskanych wyników pozwala jakościowo stwierdzić, że nanowarstwy grube mają około kilkudziesięciu nm grubości, a cienkie do kilkunastu nm. Jak pokazano w dalszej części pracy, różne grubości nanowarstw mogą prowadzić do ich odmiennych właściwości nanotribologicznych.

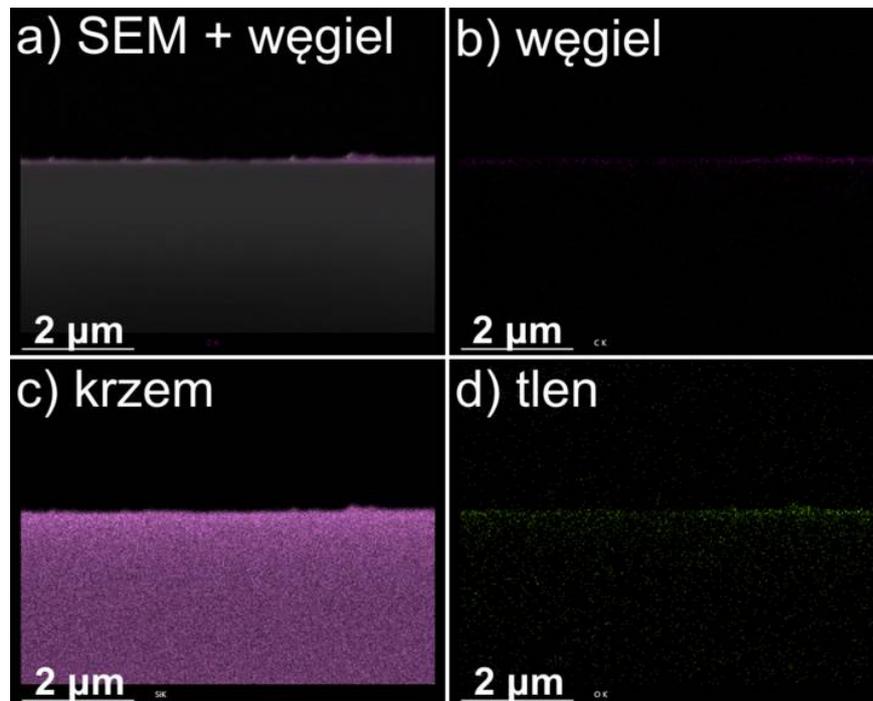
**Tabela 5.2. Zestawienie wyników obliczeń grubości nanowarstw fluorosilanów uzyskanych metodą elipsometrii spektroskopowej.**

Grubość [nm]	FPTS	FHTS	FDTS
Nanowarstwa cienka	1,20 ± 0,04	1,99 ± 0,05	1,88 ± 0,03
Nanowarstwa gruba	17,28 ± 0,07	11,80 ± 0,04	15,60 ± 0,05

## 5.1.5 Pomiary składu chemicznego warstwy

*SEM w trybie mikroanalizy rentgenowskiej*

W niniejszych pomiarach wykorzystano próbki przygotowane na potrzeby analizy przełamów poprzecznych za pomocą SEM (rysunek 5.9). Analizę składu chemicznego nanowarstw za pomocą detektora EDS sprzężonego z aparaturą SEM przeprowadzono dla trzech podstawowych pierwiastków: węgla, krzemu oraz tlenu (rysunek 5.12). Występowanie węgla będącego podstawowym składnikiem badanych nanowarstw zbudowanych ze związków krzemooorganicznych (tabela 5.1) potwierdzono w wierzchniej części próbki testowej (kolor fioletowy; rysunek 5.12 a, b). Sygnał dla krzemu, na którym naniesiono nanowarstwę, dobrze pokrywa się z obrazem SEM (rysunek 5.12 a, c). Warstwa przypowierzchniowa składająca się z tlenków krzemu została zauważona dzięki sygnałowi EDS pochodzącemu od atomów tlenu (kolor zielony; rysunek 5.12 d). Największe występowanie atomów tlenu znajduje się między warstwą zawierającą krzem a warstwą zawierającą węgiel. Dzięki zastosowanej technice jakościowo potwierdzono występowanie zarówno nanowarstwy tlenkowej, jak i nanowarstwy fluorosilanów.



Rysunek 5.12. Mapy sygnału charakterystycznego dla określonych pierwiastków pochodzące z detektora EDS: węgiel (a, b), krzem (c), tlen (d) dla grubej nanowarstwy FDTS.

*Spektroskopia mas jonów wtórnych*

Celem uzupełnienia analizy składu pierwiastkowego otrzymanych nanowarstw zastosowano technikę ToF-SIMS. Dzięki niej możliwe było określenie zawartości jonów dodatnich i ujemnych w badanym sygnale pochodzącym od próbki (tabela 5.3). Pierwszą z uzyskanych informacji było potwierdzenie modyfikacji powierzchni krzemu związkami krzemooorganicznymi zawierającymi w swojej strukturze atom fluoru. Następujące jony fragmentaryczne zawierające atomy fluoru zostały zaobserwowane tylko w przypadku modyfikowanych podłoży krzemowych:  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CF}_2^-$ ,  $\text{CF}_3^-$ . W przypadku podłoża niemodyfikowanego

(Si(100)/SiO<sub>x</sub>) obserwowano jedynie jony fragmentaryczne krzemowe i tlenkowe: Si<sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, SiOH<sup>+</sup>, SiO<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Ze względu na to, że nanowarstwy osadzano na tlenku krzemu, fragmentaryczne jony tlenkowe zaobserwowano także na podłożach modyfikowanych.

Zauważono, że porównując liczbę jonów fragmentarycznych fluoru dla cienkich i grubych nanowarstw, notowano prawie dwa razy więcej zliczeń dla powłok grubych. Te ostatnie mają bardziej rozbudowaną topografię powierzchni ze względu na występowanie większych wysp (rozdział 5.1.3). Zastosowana technika pozwala zebrać sygnał dla wierzchnich warstw atomowych próbki (jedna, dwie warstwy atomowe), stąd wniosek, że poziom sygnału będzie zależał przede wszystkim od zróżnicowania topograficznego badanej powierzchni, a dopiero w następnej kolejności od jej grubości. Analizując wyniki dla tych samych warstw, np. grubych, można ponadto zauważyć, że liczba zliczanych jonów fragmentarycznych fluoru zależy dodatnio od długości cząsteczki – najmniej zliczeń dla FPTs, a najwięcej dla FDTS.

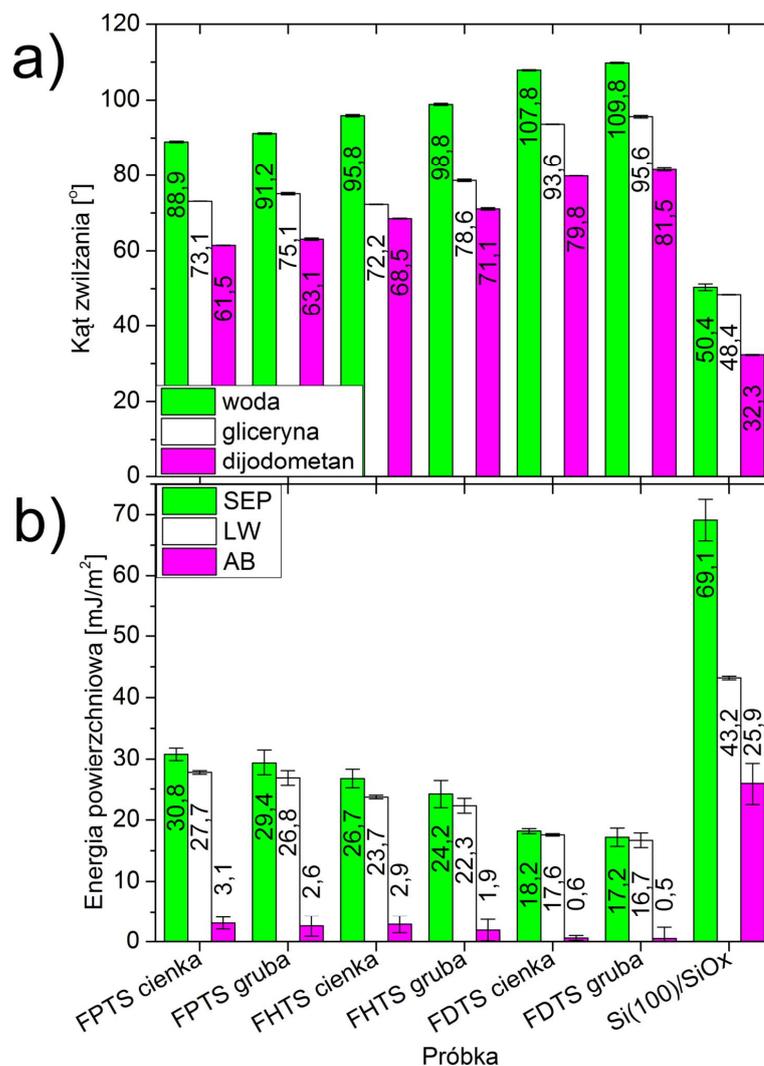
Analiza zliczeń jonów fragmentarycznych umożliwia także określenie, czy reakcja chemiczna (utworzenie wiązań Si—O—Si) między warstwą tlenkową a osadzaną warstwą cząsteczek rzeczywiście zaszła. Mniejsza liczba zliczeń jonów fragmentarycznych takich jak: SiO<sup>+</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> czy OH<sup>-</sup> dla podłoży modyfikowanych informuje o reakcji chemicznej, jaka zaszła między grupami chemicznymi powierzchniowymi (Si—OH) a grupami chemicznymi modyfikatora (Si—Cl). Ponadto większa liczba jonów Si<sub>2</sub>O<sup>+</sup> i Si<sub>2</sub>O<sup>-</sup> dla podłoży modyfikowanych świadczy o reakcji chemicznej hydrolizy zachodzącej pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami fluorosilanów. Reakcja powoduje sieciowanie cząsteczek w obrębie nanowarstwy poprzez utworzenie wiązań Si—O—Si między nimi [237].

**Tabela 5.3. Zestawienie liczby zliczeń detektora ToF jonów fragmentarycznych dodatnich i ujemnych dla Si/SiO<sub>x</sub> oraz nanowarstw fluorosilanów.**

Jony dodatnie	Si(100)/SiO <sub>x</sub>	FPTS cienka	FPTS gruba	FHTS cienka	FHTS gruba	FDTS cienka	FDTS gruba
CF <sup>+</sup>	0	306 251	652 312	623 201	854 321	856 601	1 395 215
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0	221 321	524 321	735 482	1 203 651	995 147	1 562 523
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0	30 221	825 321	54 132	655 321	73 855	125 931
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0	172 321	320 521	231 341	589 341	352 421	623 125
Si <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7 522	221	19 224	4 431	16 421	8 321	12 824
SiOH <sup>+</sup>	290 421	154 321	5 321	45 321	342 521	12 321	25 321
Si <sup>+</sup>	559 060	403 211	323 521	505 431	595 431	589 021	654 328
SiO <sup>+</sup>	6 525	3 521	4 231	3 451	4 325	2 523	4 524
Jony ujemne	Si(100)/SiO <sub>x</sub>	FPTS cienka	FPTS gruba	FHTS cienka	FHTS gruba	FDTS cienka	FDTS gruba
F <sup>-</sup>	0	1 403 181	2 364 531	1 654 215	2 954 311	2 058 824	3 525 628
CF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	5 431	8 321	8 321	103 421	9 351	15 421
CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	12 321	603 421	15 621	393 134	18 232	329 425
OH <sup>-</sup>	855 321	321 231	425 131	256 321	453 381	92 341	250 321
SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	315 293	35 431	148 432	26 321	1 524	21 253	248
Si <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	150	4 532	3 589	4 358	2 311	5 589	3 321

## 5.1.6 Pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej

Analiza kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej posłużyła do potwierdzenia modyfikacji powierzchni krzemu w skali makroskopowej (rysunek 5.13). Większość dotychczas omówionych technik (prócz SEM) umożliwiała charakteryzację próbek tylko w mikro- i nanoskali. Jak można zaobserwować, kąt zwilżania dla cieczy polarnych (woda, gliceryna) oraz niepolarnych (dijodometan) zmienia się zależnie od grubości nanowarstwy i jej składu chemicznego. Najmniejsze kąty zwilżania obserwuje się dla najkrótszych molekuł tworzących nanowarstwę (FPTS), pośrednie dla FHTS, a największe dla FDTS. Można stwierdzić, że nanowarstwy FDTS są najbardziej hydrofobowe. Porównując warstwy cienkie i grube danego typu, widać, że warstwy grube są słabiej zwilżane przez ciecze. Efekt ten jest też dobrze widoczny na wykresie związanym z optymalizacją czasu osadzania się warstwy (rysunek 5.2). Powodem jest większa chropowatość powierzchni nanowarstw grubych [242] spowodowana między innymi obecnością większych wysp cząsteczkowych (rozdział 5.1.3). W przypadku podłoża niemodyfikowanego (Si(100)/SiO<sub>x</sub>) jego powierzchnia jest dobrze zwilżana przez ciecze polarne (około 50°) jak i niepolarne (32°). Wysoki stopień hydrofobowości powierzchni modyfikowanych potwierdza poprawne osadzenie warstw fluorosilanów na podłożu.



Rysunek 5.13. Kąty zwilżania dla trzech rozpuszczalników (a) oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP; b) wyznaczone i obliczone dla nanowarstw fluorosilanów i tlenku krzemu. Oznaczenia (składowe SEP): LW – składowa dyspersyjna, AB – składowa kwasowo-zasadowa.

Analiza swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i jej składowych pokazuje, że ich wartości zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie do wartości kątów zwilżania – dla najkrótszych molekuł tworzących nanowarstwę (FPTS) jej wartość jest największa, pośrednia dla FHTS, a najmniejsza dla FDTS. Wartość SEP dla podłoża niemodyfikowanego jest ponad dwukrotnie większa niż dla podłoża modyfikowanego o najwyższej wartości SEP (FPTS). Wspomniane różnice obydwu mierzonych wielkości mają podobny charakter także w przypadku innych typów podłoży, np. tytanu [243].

## 5.2 SAM tioli na powierzchni Au(111)

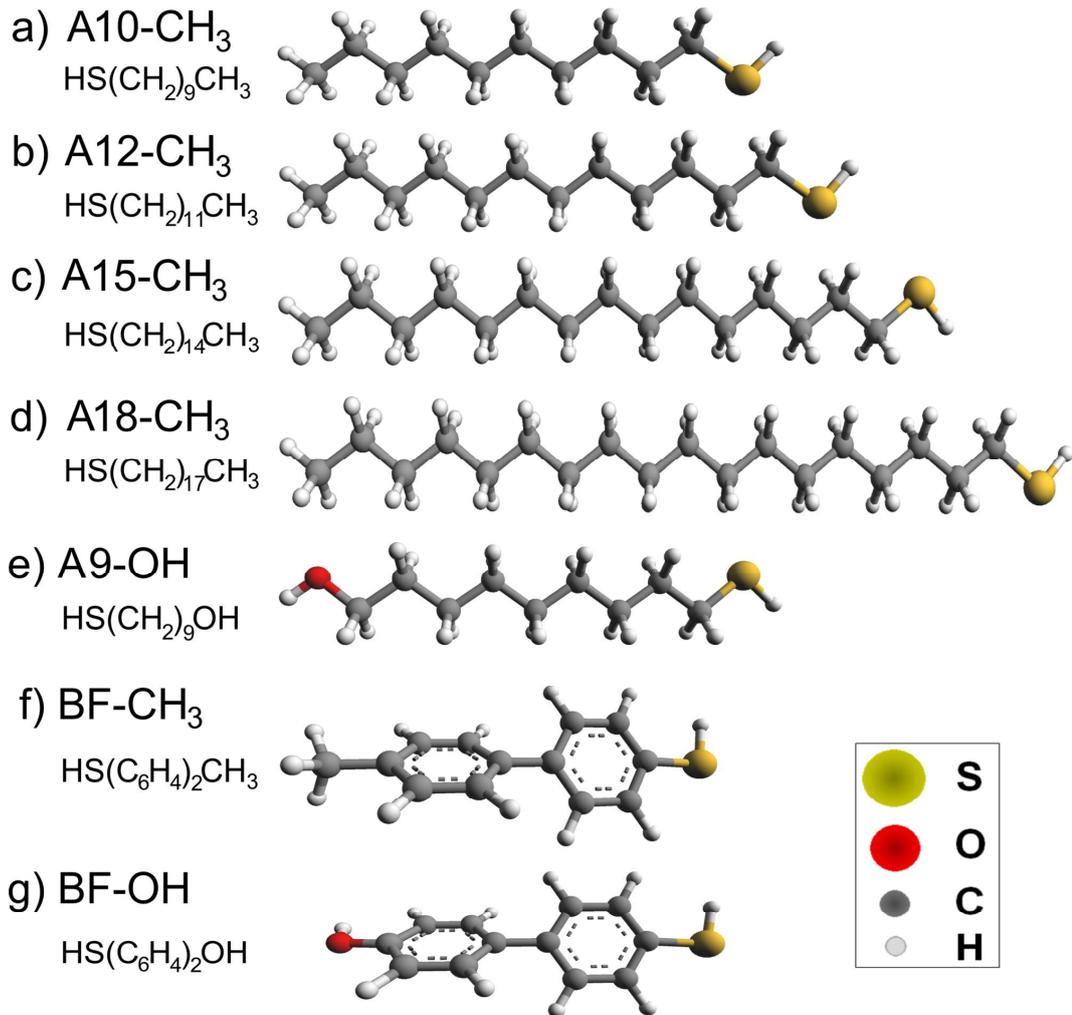
Na potrzeby niniejszej pracy poza cząsteczkami fluorosilanów (rozdział 5.1) wykorzystano siedem związków chemicznych tioli różniących się następującymi cechami: długością łącznika alkilowego (od 9 do 18 atomów węgla), rodzajem łącznika (alkilowy lub pierścieniowy) oraz grupą końcową – hydrofilową –OH lub hydrofobową –CH<sub>3</sub> (tabela 5.4; rysunek 5.14). Wszystkie przedstawione związki chemiczne tioli pozyskano dzięki uprzejmości dr. inż. Huberta Gojżewskiego. Ich szczegółowa charakterystyka została opisana w pracy [250]. Przewiduje się, że wszystkie trzy cechy cząsteczek tioli budujących monowarstwę na powierzchni Au(111) będą mieć wyraźny wpływ na aspekty tribologiczne uzyskanych nanopowłok. Łączniki pierścieniowe cząsteczek zbudowane z dwóch pierścieni fenyłowych tworzą sztywniejsze monowarstwy niż cząsteczki z łącznikami alkilowymi [251]. Cząsteczki z grupą końcową –OH powinny istotnie modyfikować właściwości adhezyjne monowarstwy za sprawą ich dużej zwilżalności przez wodę. Długość łańcucha alkilowego będzie mieć wpływ między innymi na sztywność cząsteczki.

W celu ułatwienia analizy danych zawartych w pracy cząsteczkom tioli przyporządkowano skróty techniczne (tabela 5.4), np. A9-OH lub BF-OH. W prosty sposób dają one czytelnikowi informacje o: długości łącznika alkilowego (całkowita liczba atomów węgla, np. 9), rodzaju łącznika (np. A – łącznik alkilowy; BF – związek zbudowany z pierścieni bifenyłowych), jak i rodzaju grupy końcowej (np. hydroksylova –OH; metylova –CH<sub>3</sub>).

**Tabela 5.4. Zestawienie związków chemicznych tioli różniących się: długością łącznika alkilowego, rodzajem łącznika oraz grupą końcową.**

Lp.	Skrót stosowany w pracy	Wzór sumaryczny związku	Nazwa chemiczna związku	Źródło (firma/synteza)
1	<b>A10-CH<sub>3</sub></b>	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	1-dekanetiol	Fluka
2	<b>A12-CH<sub>3</sub></b>	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	1-dodekanetiol	Sigma-Aldrich
3	<b>A15-CH<sub>3</sub></b>	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	1-pentadekanetiol	
4	<b>A18-CH<sub>3</sub></b>	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	1-oktadekanetiol	Fluka
5	<b>A9-OH</b>	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	9-merkapt-1-nonanol	Sigma-Aldrich
6	<b>BF-CH<sub>3</sub></b>	HS(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4'-metylo-4-merkaptobifenyl	synteza opisana w [250]
7	<b>BF-OH</b>	HS(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OH	4'-hydroksy-4-merkaptobifenyl	

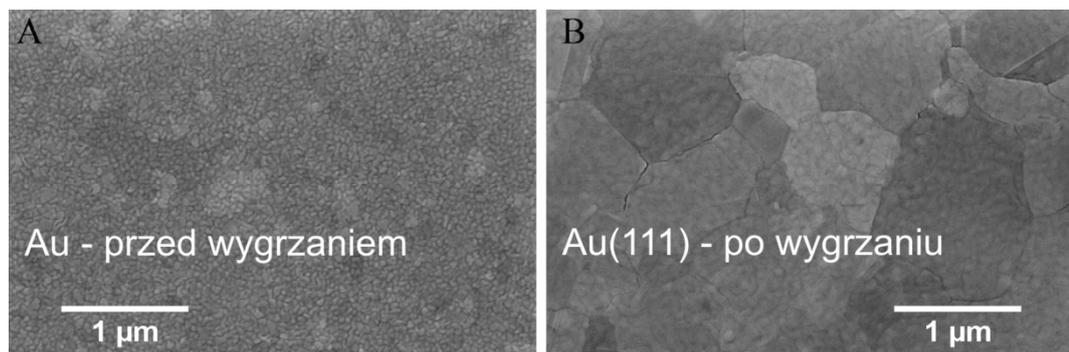




Rysunek 5.14. Wizualizacje cząsteczek tioli (a-g) w programie *ArgusLab* wykonane metodą półempiryczną PM3 *in vacuo*.

### 5.2.1 Przygotowanie powierzchni złota

W roli podłoży wykorzystano komercyjnie dostępne szkiełka o wielkości (11 × 11) mm<sup>2</sup> z naparowanymi warstwami chromu i złota (Arrandee metal GmbH + Co. KG, Westfalen, Niemcy). W celu uzyskania pożądanej orientacji krystalograficznej powierzchni – Au(111) – każde z podłoży wygrzewano w płomieniu palnika w temperaturze około 900°C przez czas około 30 s (rysunek 5.15) [252]. Po procesie wygrzewania podłoża gwałtownie ochładzano poprzez kontakt spodniej części szkiełka z materiałem o bardzo dobrej przewodności cieplnej.

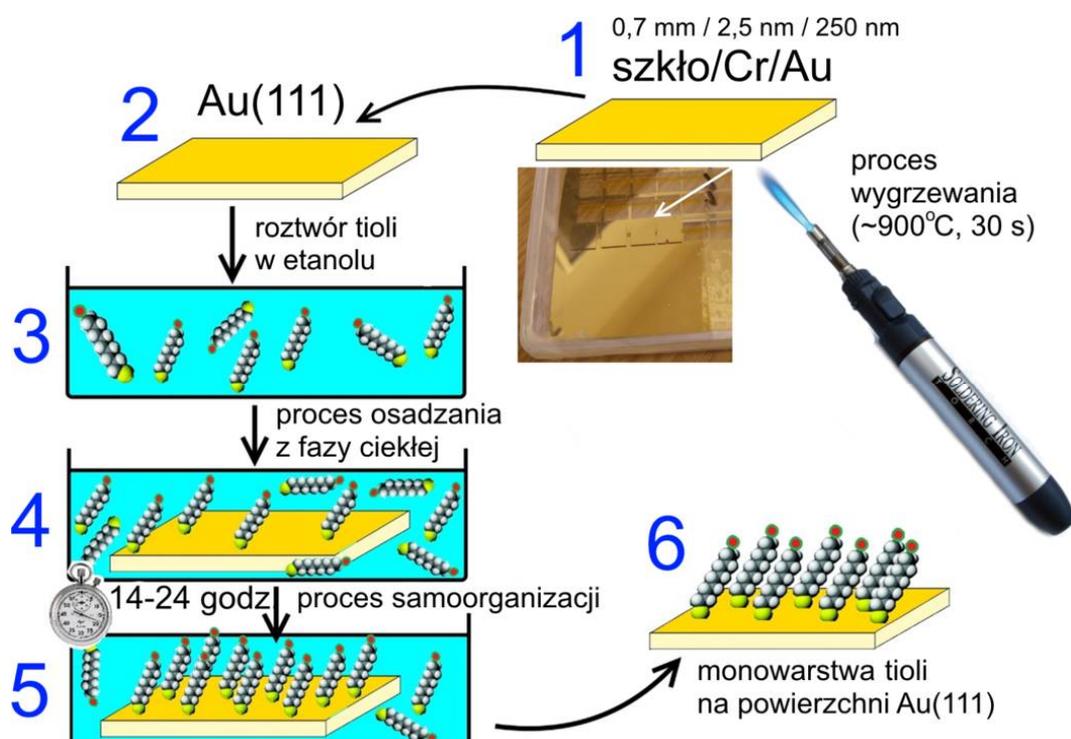


Rysunek 5.15. Obraz SEM powierzchni złota przed procesem wygrzewania (A) oraz struktura złota o rekonstrukcji powierzchni (111) uzyskana po procesie wygrzewania (B) [252].

Temperaturę procesu kontrolowano za pomocą pirometru. Uzyskane efekty każdorazowo sprawdzano z pomocą technik SEM i AFM. Efektem procesu wygrzewania i gwałtownego wychładzania jest zmiana mikroskopowej struktury powierzchni złota oraz utworzenie się tarasów atomowych o szerokości nawet 100 nm [253]. Przygotowanie dobrze zdefiniowanej powierzchni Au(111) umożliwiło osadzenie się dobrze zorganizowanej monowarstwy tioli. Ponadto ułatwiło późniejsze pomiary nanotribologiczne. Wygrzane podłoża oczyszczano poprzez płukanie w 96% etanolu, a następnie osuszano w strumieniu azotu. Podłoża przygotowane do modyfikacji przechowywano w eksykatorze pod obniżonym ciśnieniem.

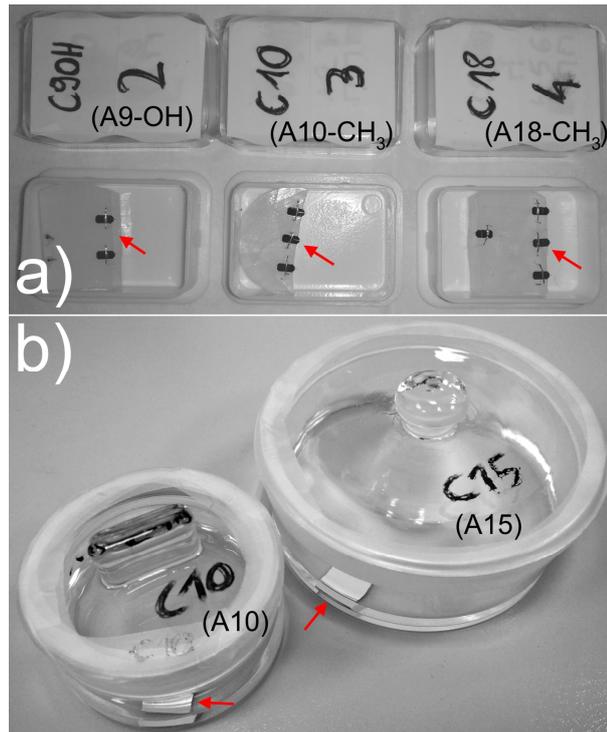
### 5.2.2 Przygotowanie nanowarstw oraz modyfikacja ostrzy AFM

Monowarstwy tioli osadzano z roztworu tioli w etanolu wysokiej czystości o stężeniu 1 mM według schematu (rysunek 5.16) [232]. Dokładny opis takiego procesu modyfikacji został zawarty w publikacjach [254, 255] oraz w rozprawie doktorskiej Gojżewskiego [250]. Wygrzane i oczyszczone podłoża Au(111) umieszczano w objętości 12 ml roztworu o zadanym stężeniu (rysunek 5.17 b) na czas od 14 godz. do 24 godz. w temperaturze około 4°C. Czas trwania procesu samoorganizacji monowarstw był najdłuższy dla tioli bifenylowych. Po procesie modyfikacji w celu usunięcia słabo zaadsorbowanych cząsteczek każdorazowo przeprowadzano proces płukania zmodyfikowanych powierzchni. Polegał on na zanurzeniu przygotowanych próbek kolejno w pięciu pojemnikach wypełnionych etanolem każdorazowo na czas 120 s. Celem uniknięcia zanieczyszczenia próbek pojemniki wraz z etanolem stosowano jednorazowo. Następnie osuszano powierzchnię próbki w delikatnym strumieniu azotu przez czas około 4 min. Przygotowane próbki umieszczano w eksykatorze pod obniżonym ciśnieniem i przechowywano w zaciemnionym pomieszczeniu.



Rysunek 5.16. Schemat procesu modyfikacji powierzchni Au(111): 1, 2 – proces wygrzewania podłoża celem uzyskania rekonstrukcji (111); 3 – przygotowanie roztworu tioli w etanolu; 4 – proces osadzania cząsteczek z fazy ciekłej na powierzchni złota; 5, 6 – utworzona monowarstwa tioli po procesie samoorganizacji w przygotowanym roztworze. Opracowano na podstawie [232].

Modyfikację fabrycznie nowych mikrobelek AFM wraz z ich ostrzami przeprowadzano po uprzednim pokryciu ich nanowarstwami chromu i złota. Ten proces szczegółowo omówiono i scharakteryzowano w podrozdziale 5.4.3. Etap modyfikacji powierzchni ostrza z mikrobełką za pomocą monowarstwy tioli przeprowadzono w ten sam sposób jak dla podłoża Au z wyłączeniem procesów czyszczenia i wygrzewania. Dzięki temu zmniejszono szanse na przypadkowe zniszczenie mikrobelek. Modyfikacja ostrzy AFM wymagała wytworzenia specjalnych uchwytów mających za zadanie utrzymać w miejscu zanurzoną w kąpeli mikrobełkę (rysunek 5.17 a). Pojemniki na ciecz wraz z uchwytami wykonano odpowiednio z tworzyw sztucznych i stali nierdzewnej odpornych na działanie większości rozpuszczalników.

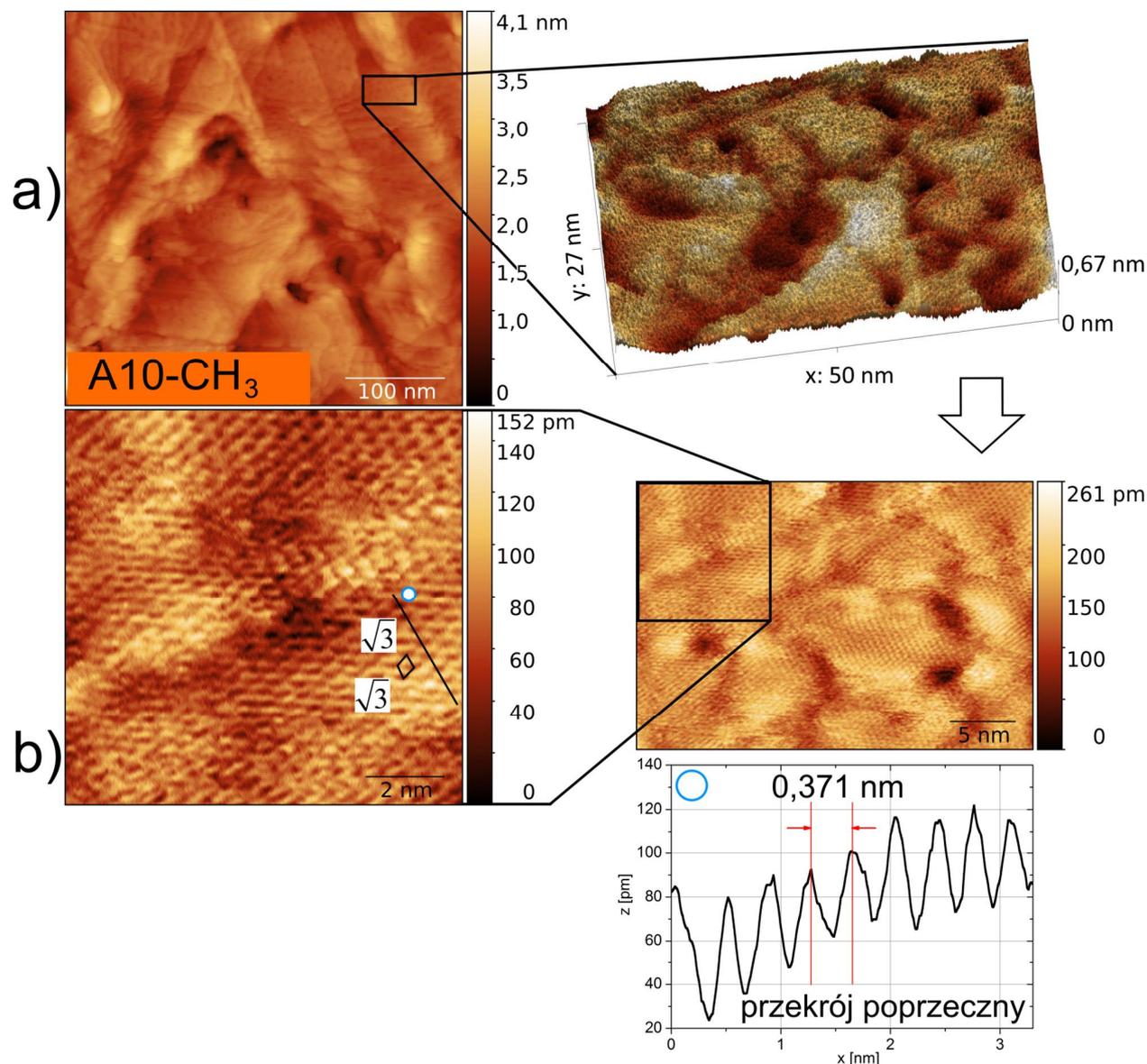


Rysunek 5.17. Przygotowanie do modyfikacji przykładowych ostrzy AFM pokrytych warstwą Cr i Au (a) oraz podłoża Au(111). Pojemniki wykonane z tworzywa sztucznego odpornego chemicznie z ręcznie wykonanymi uchwytami na mikrobełki (a). Pojemniki szklane wypełnione roztworem etanolu z cząsteczkami tioli zabezpieczone folią wykonaną z parafiny. Czerwone strzałki wskazują zamontowane uchwyty mikrobelek (a) oraz podłoża Au (b).

### 5.2.3 Obrazowanie STM i AFM

Obrazowanie STM miało na celu m.in. potwierdzenie otrzymania ciągłych monowarstw na powierzchni Au(111). Rysunek 5.18 (a) przedstawia topografię powierzchni próbki A10-CH<sub>3</sub> z widocznymi licznymi tarasami atomowymi złota o szerokości dochodzącej do 100 nm. Wycinek badanego obszaru (czarna prostokątna ramka) przedstawia fragment powierzchni w obrębie tarasu atomowego w rzucie pseudo-3D. Można na nim dobrze zauważyć obecność charakterystycznych depresji będących pośrednim potwierdzeniem poprawnie przeprowadzonej modyfikacji [129]. Depresje mają charakterystyczną głębokość około 0,24 nm odpowiadającą wysokości monoatomowego tarasu Au(111). Poprzeczna wielkość depresji nie przekracza 7 nm. Ich kształt jest zbliżony do okrągłego. Zaadsorbowane cząsteczki tworzą ciągłą monowarstwę na całej obserwowanej powierzchni próbki także w obrębie depresji [250]. Dalsze powiększanie obrazu pozwoliło na uchwycenie powierzchni A10-CH<sub>3</sub> z atomową zdolnością rozdzielczą

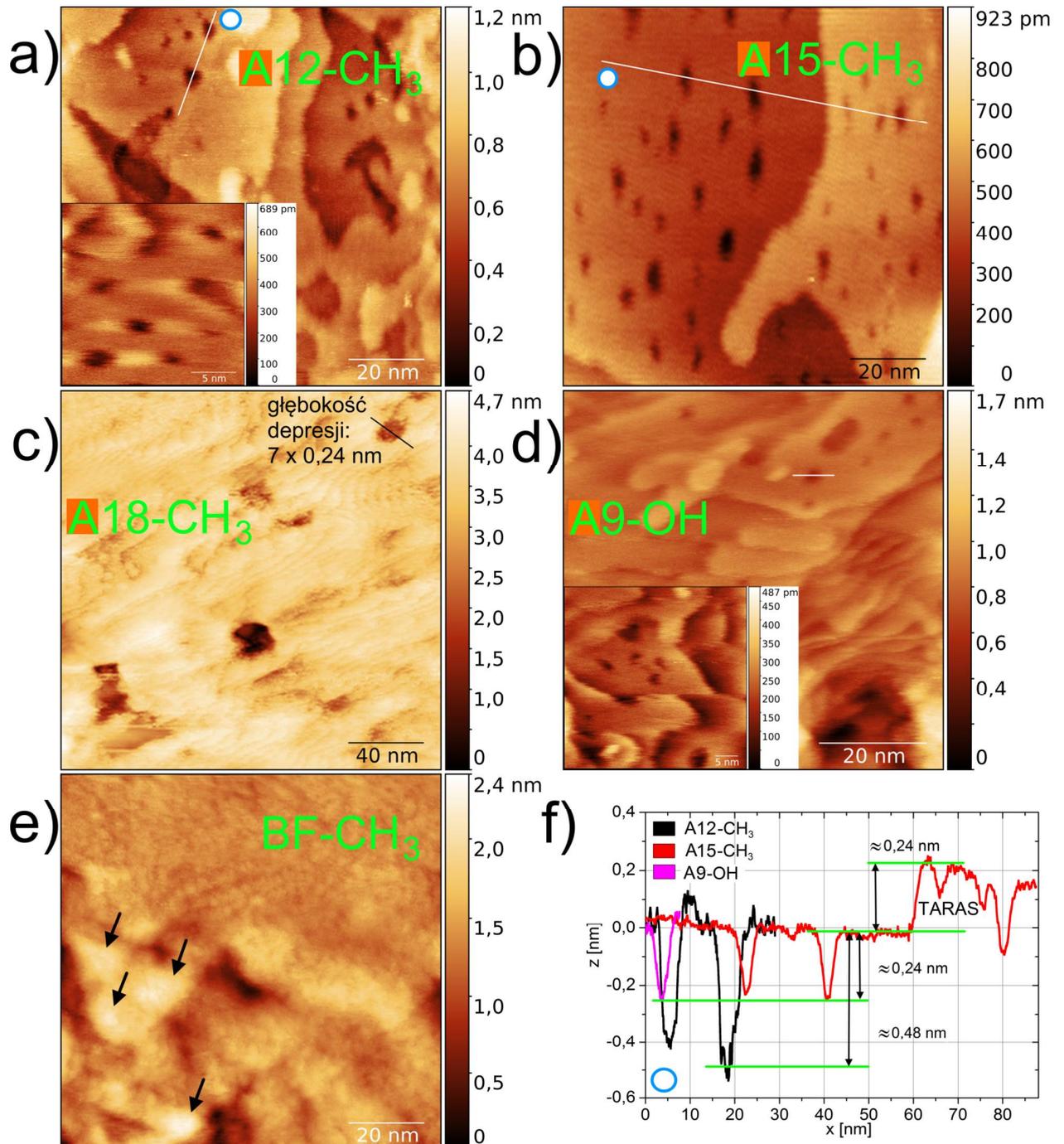
(rysunek 5.18 b). Średnia odległość międzyatomowa z próby 50 pomiarów wyniosła  $(0,37 \pm 0,01)$  nm. Dla uzyskanych monowarstw przeważa dobrze upakowana struktura uporządkowana  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  względem podłoża Au(111) z niewielkimi „wyspami” zbudowanymi z fazy nieuporządkowanej. Ze względu na właściwości izolacyjne monowarstwy tioli elektrony tunelują wzdłuż łącznika cząsteczkowego do atomów siarki przy powierzchni Au(111) [129].



**Rysunek 5.18.** Obraz topograficzny STM monowarstwy utworzonej z cząsteczek A10-CH<sub>3</sub> wraz z prezentacją pseudo-3D fragmentu powierzchni (a) oraz obraz struktury powierzchni z rozdzielczością atomową (b). Przekrój poprzeczny wzdłuż wyróżnionego kierunku z podaną stałą sieci atomowej w postaci wartości średniej z 50 indywidualnych pomiarów (b). Skala na obrazach: 100 nm (a) oraz 2 nm (lewy b) i 5 nm (prawy b).

Dla pozostałych monowarstw uzyskanie atomowej zdolności rozdzielczej nie było możliwe (rysunek 5.19 a-e). Było to spowodowane przede wszystkim wpływem długości łącznika cząsteczki mającego własności izolacyjne. Obrazy dla dłuższych cząsteczek niż A10-CH<sub>3</sub> były z tego względu bardziej zaszumione. Przy optymalnych parametrach skanowania ostrze STM penetruje strukturę monowarstwy zbudowaną ze względnie długich łączników, by efektywnie

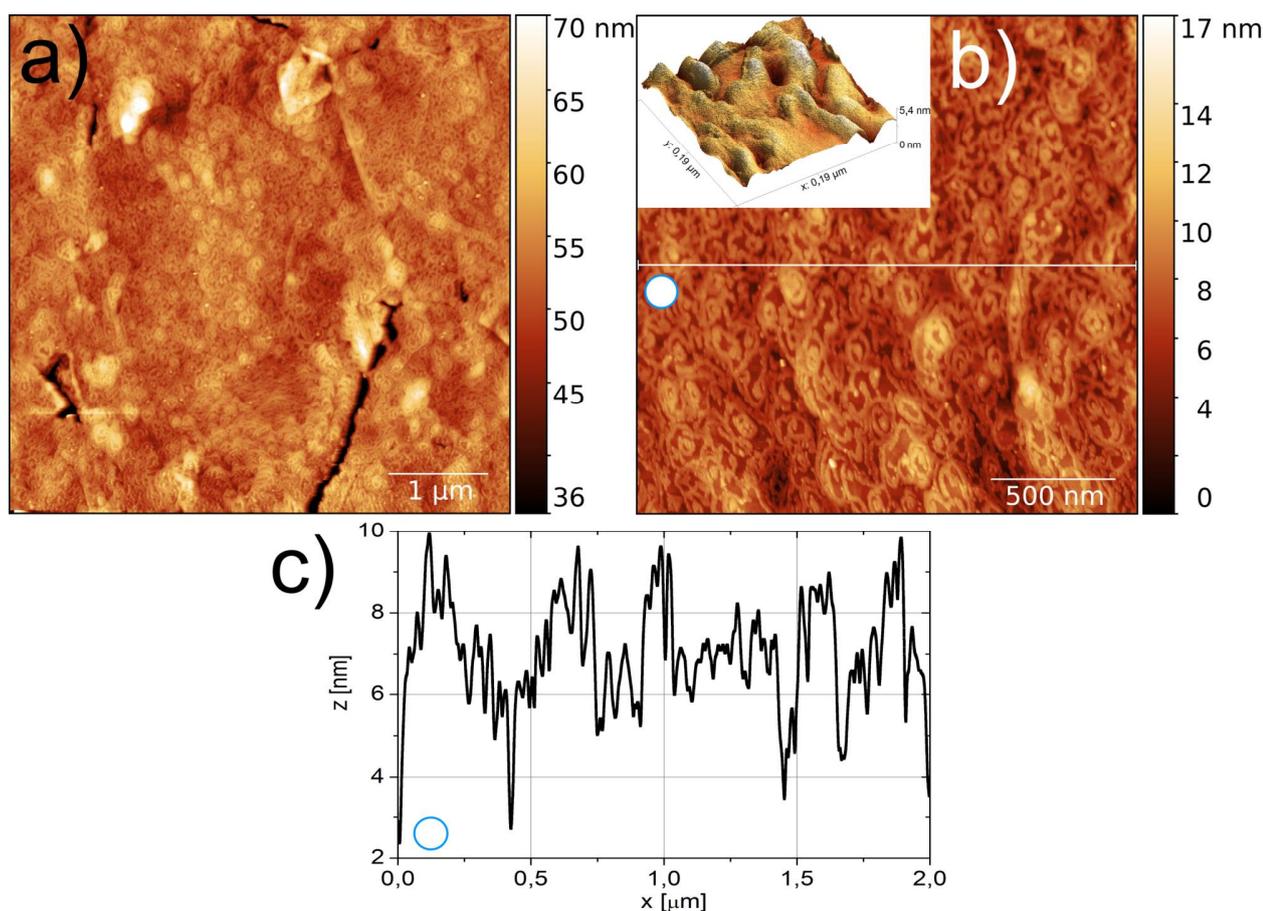
tunelować elektrony do atomów siarki [256]. Rozkład depresji oraz ich liczba na jednostkę powierzchni jest podobna dla monowarstw tioli alkilowych o liczbie atomów węgla od 9 do 15. Głębokość depresji dla większości monowarstw z łącznikiem alkilowym jest równa jednej wysokości tarasu atomowego złota. W przypadku monowarstwy A12-CH<sub>3</sub> przeważająca większość depresji ma głębokość równą w przybliżeniu dwóm tarasom atomowym złota (około 0,48 nm – rysunek 5.19 f). Najgłębsze depresje od kilku do kilkunastu wysokości tarasu atomowego złota rejestrowano dla monowarstwy A18-CH<sub>3</sub> (rysunek 5.19 c).



Rysunek 5.19. Obrazy topograficzne STM monowarstw utworzonych z tioli (a-e) wraz z powiększeniem fragmentu powierzchni (a, d) oraz przekroje poprzeczne (f) pokazane dla (a, b, d). Skala na obrazach: 20 nm (a, b, d, e), 40 nm (c) oraz 5 nm (wstawki na a, d).

W przypadku monowarstw tioli bifenylowych zaobserwowano odmienną topografię powierzchni (rysunek 5.19 e – przykład dla BF-CH<sub>3</sub>). Tutaj brak jest charakterystycznych depresji, co może świadczyć o odmiennym procesie samoorganizacji monowarstw tioli z łańcuchem bifenylowym [250]. Widoczne są charakterystyczne wyspy (oznaczone czarnymi strzałkami) o wysokości około 0,24 nm. Uzyskane wyniki są zbliżone do tych uzyskanych przez Gojżewskiego [250] i świadczą o poprawnej modyfikacji powierzchni Au(111).

Znakomita większość prac naukowych dotyczących charakteryzacji powierzchni monowarstw tioli zawiera obrazowanie techniką STM [257]. W niniejszej pracy podjęto próbę zobrazowania zmodyfikowanych powierzchni także za pomocą techniki AFM (rysunek 5.20). Rysunek prezentuje dane topograficzne dla przykładowej powierzchni A15-CH<sub>3</sub>. Dane topograficzne AFM dla pozostałych monowarstw zamieszczono w dodatkach 5.2.3/A-E. Monowarstwy A15-CH<sub>3</sub> tworzą ciągłe, jednak nieregularnie uporządkowane struktury o charakterystycznej topografii (rysunek 5.20 b). Trudno jest ocenić, czy lokalne zagłębienia w strukturze monowarstwy (rysunek 5.20 c) są spowodowane brakiem, czy też różnym kątem ułożenia cząsteczek względem podłoża. W przypadku techniki STM sygnał odpowiadający topografii związany jest z położeniem atomów siarki wchodzących w skład cząsteczek. Obraz AFM w trybie przerywanego kontaktu przedstawia topografię monowarstwy uwzględniającą położenie grup końcowych cząsteczek.

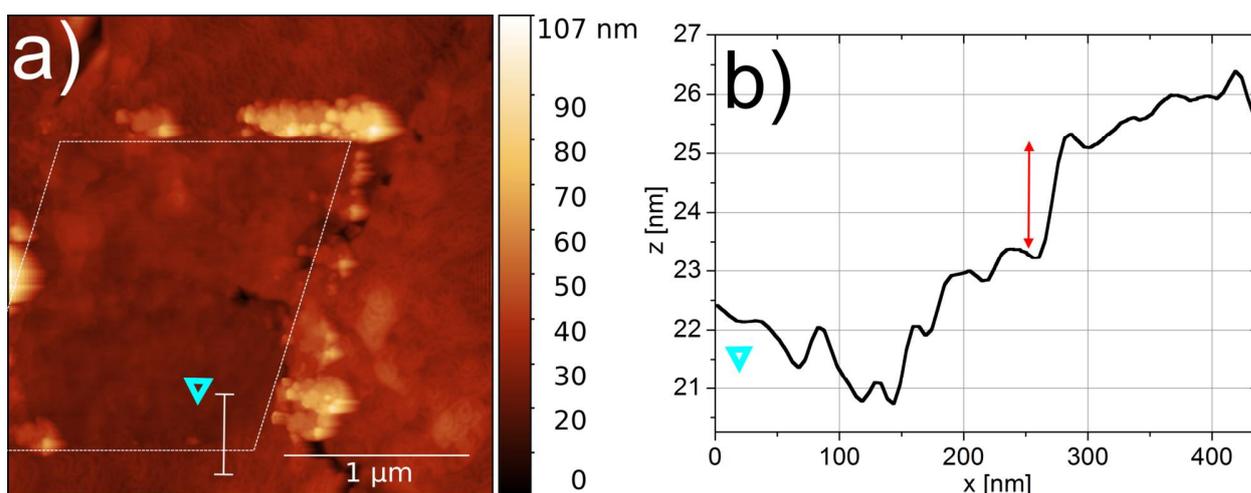


Rysunek 5.20. Obrazy topograficzne AFM monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH<sub>3</sub> (a, b) wraz z prezentacją pseudo-3D powierzchni (b) oraz przekrój poprzeczny (c) pokazany na (b).

Obrazy topograficzne dla pozostałych monowarstw pokazane w dodatkach 5.2.3/A-E mają podobną do siebie topografię powierzchni w postaci odseparowanych o niewielkie odległości wysp. Podobne obrazy uzyskano dla ditioli z łącznikami alkilowym oraz bifenylowym w innej pracy [258]. Wskazano w niej, że fragmentacja warstw jest charakterystyczna dla zastosowanej metody ich osadzania – z fazy ciekłej. Pokazano też, że osadzanie warstwy za pomocą ostrza AFM metodą nanostrukturyzacji pozwala na uzyskanie lepszych rezultatów kosztem niewielkiej powierzchni warstwy. Obrazy AFM zbadanych powierzchni pokazują pofragmentowaną strukturę monowarstw. Biorąc pod uwagę obrazy AFM można wywnioskować, że najlepiej pokryte próbki to A10-CH<sub>3</sub> i A15-CH<sub>3</sub>. Eksperymenty STM i AFM wykonywano wielokrotnie, czym potwierdzono powtarzalność topografii wytworzonych monowarstw.

#### 5.2.4 Pomiary grubości warstwy metodą nanolitografii AFM

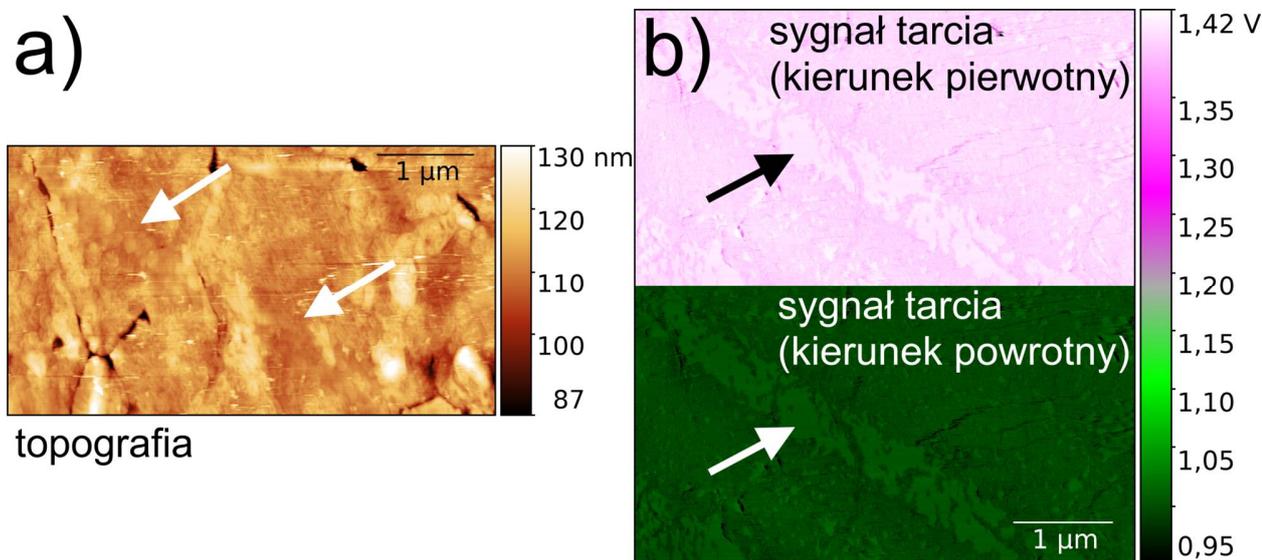
By dodatkowo potwierdzić obecność monowarstwy na powierzchni Au(111), podjęto próbę usunięcia fragmentu warstwy molekularnej. Na przykładowym obrazie topograficznym uzyskanym dla A15-CH<sub>3</sub> widać zmieniony fragment powierzchni wraz z nagromadzonym materiałem (biała, przerywana linia; rysunek 5.21 a). Różnice w topografii powierzchni są najlepiej widoczne dla dolnej części obrazka. Z przekrojów topograficznych wyznaczono przybliżoną wysokość monowarstwy (czerwona strzałka; rysunek 5.21 b). W przypadku A15-CH<sub>3</sub> dla próby 13 pomiarów wysokość monowarstwy wyniosła  $(1,54 \pm 0,10)$  nm. Dla porównania wartość teoretyczna długości cząsteczki wyznaczona za pomocą programu *ArgusLab* wynosi 1,92 nm. Grubość porównano także dla monowarstwy A18-CH<sub>3</sub> i uzyskano  $(2,21 \pm 0,14)$  nm wobec wartości teoretycznej wynoszącej 2,29 nm. Stosunkowo niewielkie różnice w grubości monowarstwy wynikają przede wszystkim z wpływu kąta ułożenia cząsteczek względem podłoża. Nie bez znaczenia jest też wpływ lokalnej topografii powierzchni utrudniający precyzyjne określenie grubości z danego pomiaru.



Rysunek 5.21. Obraz topograficzny AFM po procesie litografii monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH<sub>3</sub> (a) wraz przekrojem poprzecznym (b) zaznaczonym na (a).

Potwierdzenie modyfikacji powierzchni uzyskano też, analizując zdefektowane fragmenty monowarstwy bądź po prostu fragmenty niezmodyfikowanego podłoża. Dla przykładu pokazano obraz topograficzny monowarstwy A15-CH<sub>3</sub> wraz z mapami sygnału tarcia dla obydwu kierunków skanowania (rysunek 5.22). Na wszystkich obrazach zaznaczono strzałkami fragment niezmodyfikowanej powierzchni w postaci podłużnego śladu przechodzącego po przekątnej.

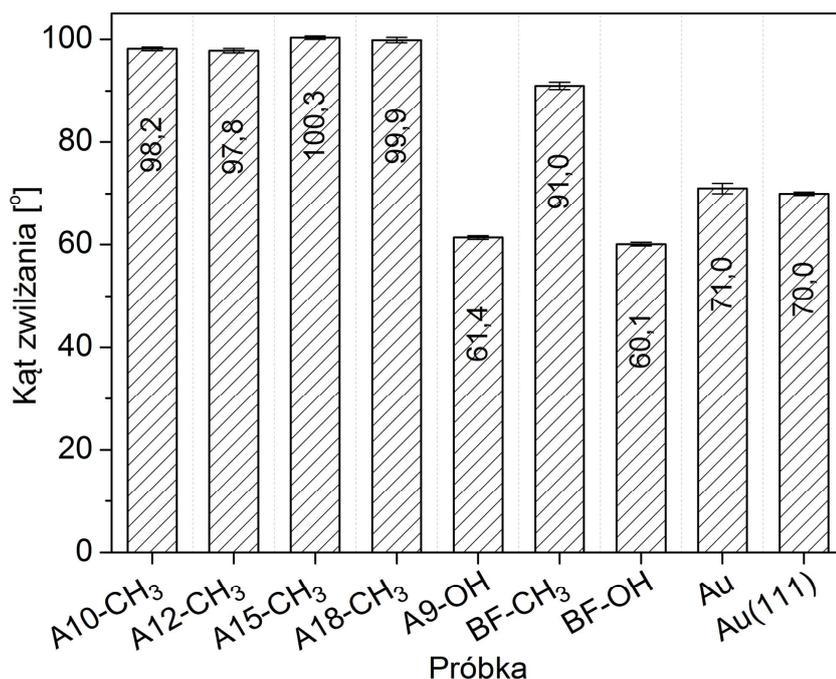
Brak modyfikacji można stwierdzić, analizując topografię powierzchni śladu. Dla oznaczonego fragmentu można zaobserwować jednorodne, podwyższone wartości sygnału tarcia dla obydwu kierunków skanowania. Na pokrytej monowarstwą części powierzchni wartość sygnału tarcia jest wyraźnie mniejsza i cechuje się dużą jednorodnością bez większych defektów, co dobrze świadczy o przeprowadzonej modyfikacji Au(111). Powierzchnie o podobnym charakterze odnajdywano także dla pozostałych próbek.



Rysunek 5.22. Obraz topograficzny AFM (a) oraz mapa sygnału tarcia (b) zdefektowanej monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH<sub>3</sub>.

### 5.2.5 Pomiary kąta zwilżania

Modyfikację podłoży Au(111) za pomocą cząsteczek tioli ostatecznie potwierdzono dzięki przeprowadzeniu analizy zwilżalności powierzchni przez ultra-czystą wodę (rysunek 5.23) [232].



Rysunek 5.23. Kąt zwilżania dla ultra-czystej wody na powierzchni monowarstw tioli oraz niemodyfikowanych podłoży Au. Opracowano na podstawie [232].



Kąt zwilżania przekroczył umowną granicę hydrofobowości ( $90^\circ$ ) w przypadku wszystkich monowarstw zbudowanych z cząsteczek o grupie końcowej  $-\text{CH}_3$  i był największy dla tioli alkilowych. W porównaniu do cząsteczek fluorosilanów dorównuje im gruba nanowarstwa FHTS ( $98,8^\circ$ ) oraz znacznie lepsza cienka i gruba FDTS (odpowiednio  $107,8^\circ$  i  $109,8^\circ$ ; rysunek 5.13 a). W odróżnieniu od fluorosilanów dla tioli nie zaobserwowano wyraźnej zależności stopnia hydrofobowości od długości cząsteczki. Dla monowarstw zbudowanych z cząsteczek o grupie końcowej  $-\text{OH}$  wartości kątów zwilżania są najmniejsze i wynoszą około  $60^\circ$ . Są one mniejsze o około  $10^\circ$  od niemodyfikowanej powierzchni Au (niewygrzanej) oraz Au(111). Zgodnie z przewidywaniami hydrofilowa grupa końcowa ( $-\text{OH}$ ) sprzyja gromadzeniu się cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  przy powierzchni, czego efektem jest obserwacja lepszej zwilżalności takich nanopowłok. Niezależnie od wyniku analizy topografii za pomocą AFM niniejsza obserwacja potwierdza dobrą jakość uzyskanych monowarstw. Ponadto bardzo zbliżone wyniki dla kąta zwilżania zostały uzyskane przez Gojżewskiego w jego rozprawie doktorskiej [250].

### 5.3 Jednowarstwowe płatki GO na powierzchni Si(111)

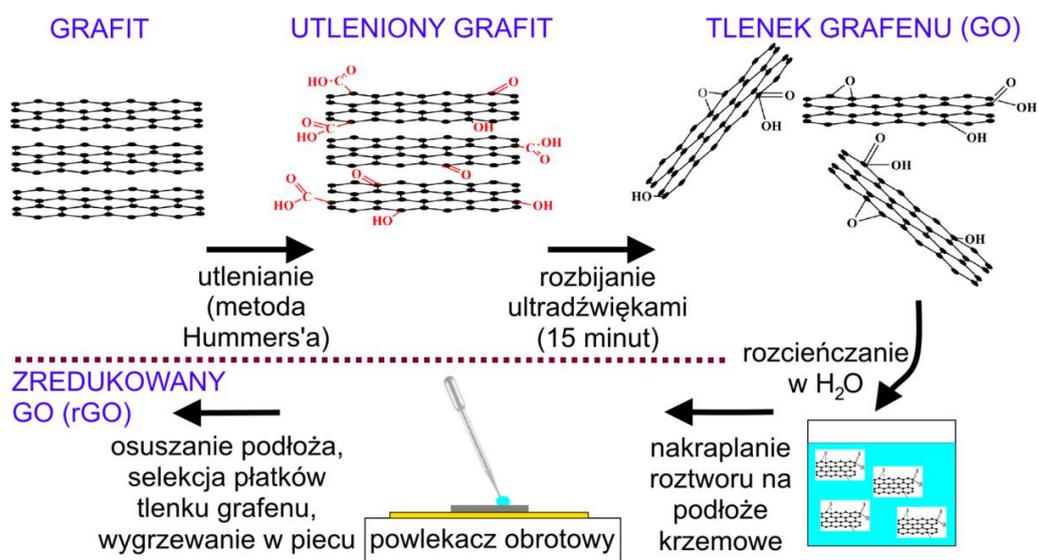
Poza nanowarstwami zbudowanymi z cząsteczek podlegających procesom samoorganizacji w niniejszym rozdziale scharakteryzowano także odmienny rodzaj materiału, mogący tworzyć odporne na zużycie nanopowłoki – tlenek grafenu.

#### 5.3.1 Przygotowanie powierzchni krzemu oraz jednowarstwowych płatków GO

W roli podłoża wykorzystano krzem typu *n* z domieszką fosforu o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) (ITME, Warszawa, Polska). Powierzchnie oczyszczano za pomocą kąpieli ultradźwiękowej w płuczce Sonorex RK 52 H (Bandelin, Berlin, Niemcy) w dwóch rozpuszczalnikach: alkoholu bezwodnym, a następnie w wodzie dejonizowanej. Proces trwał każdorazowo 10 min.

Tlenek grafenu wytworzono dzięki uprzejmości dr. inż. Łukasza Majchrzyckiego. Do jego produkcji wykorzystano metodę chemiczną Hummers'a pozwalającą na uzyskanie utlenionego grafitu [259-261] (rysunek 5.24). Półprodukt został następnie poddany działaniu ultradźwięków i procesowi eksfoliacji celem rozbicia bloków grafitowych na utlenione monowarstwy i wielowarstwy grafenowe [139]. Tak przygotowaną zawiesinę wodną tlenku grafenu o koncentracji 4 mg/ml dodatkowo rozcieńczano w proporcji 50  $\mu\text{l}$  na 1 ml ultra-czystej wody. Następnie nakrapiano ją za pomocą pipety na wcześniej oczyszczone i zwilżone etanolem podłożu krzemowe umieszczone na powlekanym obrotowym. Zwilżanie podłoża etanolem umożliwiło bardziej równomierne rozprowadzenie zawiesiny na jego powierzchni. Uzyskane próbki osuszano w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  w specjalnym pojemniku.

W celu zmiany właściwości powierzchni tlenku grafenu przygotowane próbki redukowano metodą termiczną w temperaturze maksymalnej  $160^\circ\text{C}$  w piecu laboratoryjnym UF 55 z kontrolą wilgotności (Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach, Niemcy) każdorazowo przez czas 60 min. Wszelkie pomiary tak przygotowanych próbek poza pomiarami ramanowskiego rozpraszania światła, przeprowadzano w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  niedługo po procesie wygrzewania.

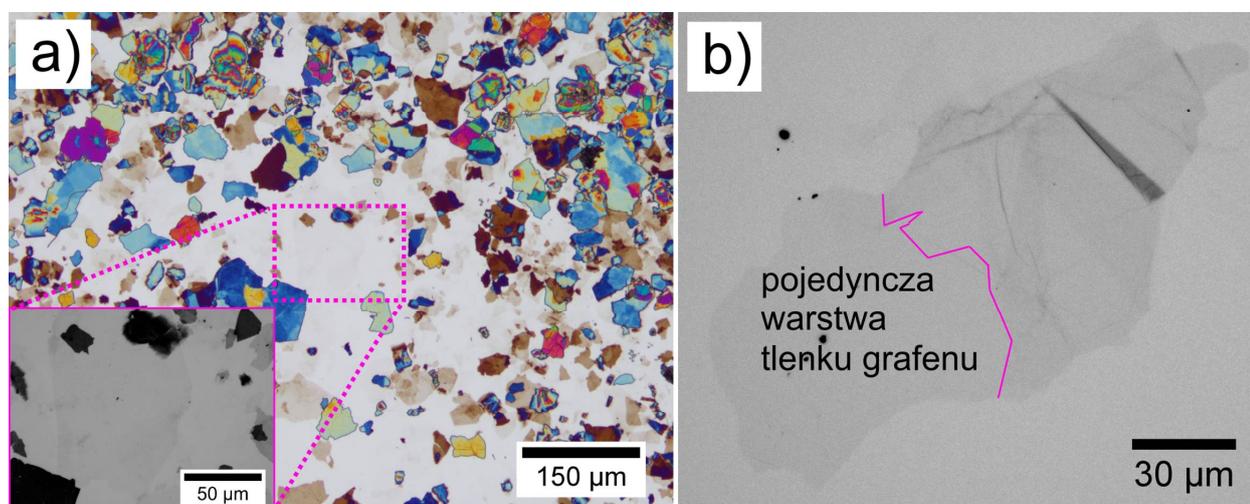


Rysunek 5.24. Schemat procesu wytwarzania tlenku grafenu oraz jego osadzania na podłożu Si(111). Opracowano na podstawie [261].

### 5.3.2 Obrazowanie OM i AFM

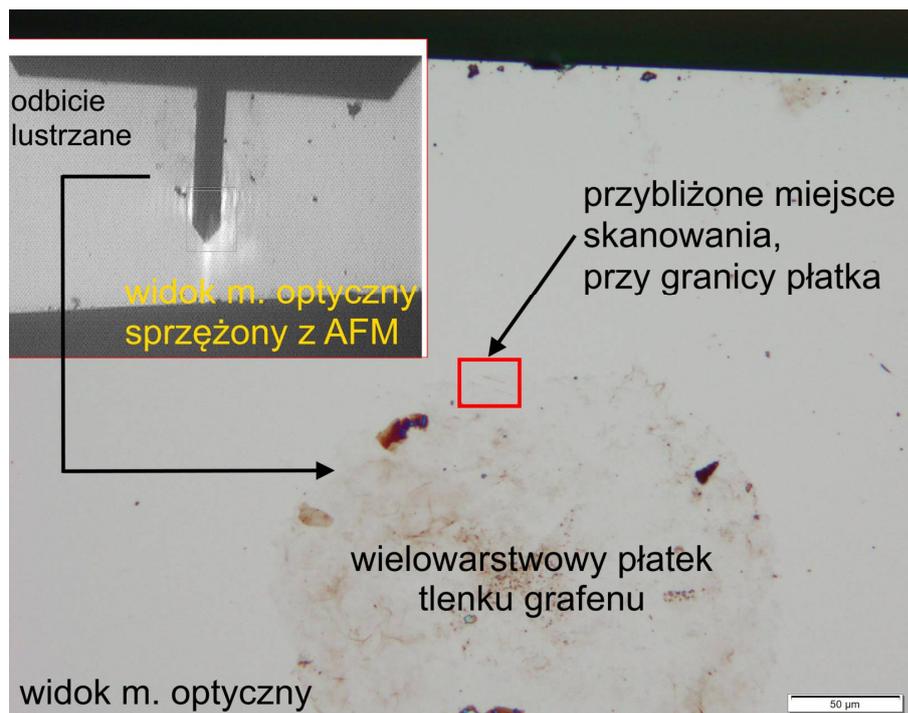
#### Selekcja płatków

Przewarzącą większość płatków tlenku grafenu nałożonych na podłożu krzemowe stanowią płatki wielowarstwowe o niewielkim rozmiarze poprzecznym rzędu kilkunastu  $\mu\text{m}$ . Do wstępnej selekcji płatków GO wykorzystano mikroskop optyczny z oświetleniem górnym i bocznym (rysunek 5.25 a). Za jego pomocą obserwowano płatki GO odbijające promieniowanie o określonej długości fali zależnej od ich całkowitej grubości [227]. Za pomocą dodatkowej analizy AFM oceniono, że najcieńsze płatki ze względu na dużą transmitancję światła w zakresie widzialnym [262] są niemal pozbawione koloru, przez co są słabo widoczne na powierzchni (rysunek 5.25 b). Grubość takiego pojedynczego płatka tlenku grafenu zmierzona za pomocą AFM wynosi około 1 nm względem podłoża i zgadza się z wynikami uzyskanymi przez Majchrzyckiego [139]. Grubość grafenu bez warstwy tlenkowej to około 1/3 tej wartości. Odpowiada ona odległości monowarstwy złożonej z atomów węgla i wynosi 0,335 nm [263].



Rysunek 5.25. Pierwszy etap procesu selekcji płatków tlenku grafenu nałożonych na podłożu krzemowe, wykorzystując mikroskop optyczny (a) oraz typowe zdjęcie wielkopowierzchniowego płatka tlenku grafenu, o wymiarze poprzecznym przekraczającym 150  $\mu\text{m}$ , składającego się z jednej i więcej warstw (b).

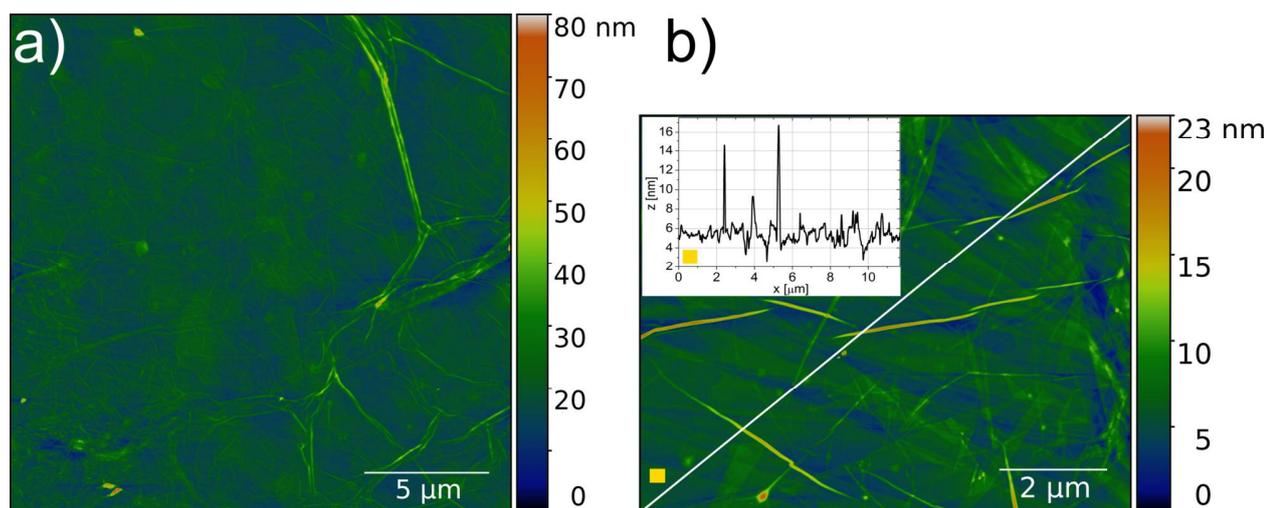
Wyselekcjonowane pojedyncze płatki GO o wielkości poprzecznej przekraczającej  $50\ \mu\text{m}$  wykorzystano do przeprowadzenia wszystkich opisanych w dalszej części rozdziału pomiarów. Pomiary z wykorzystaniem AFM wymagały precyzyjnej kontroli miejsca skanowania w obrębie określonego płatka GO (rysunek 5.26). Do tego celu wykorzystywano wcześniej uzyskane zdjęcia powierzchni oraz mikroskop optyczny sprzężony z AFM. W przypadku słabo widocznych płatków ostrze AFM ustawiano względem wyraźnych i charakterystycznych defektów. Ostateczne potwierdzenie obecności ciągłej monowarstwy GO uzyskiwano, obserwując charakterystyczną topografię jego powierzchni, składającą się ze struktur w formie „zmarszczek” [264].



Rysunek 5.26. Obraz płatka tlenku grafenu uchwycony mikroskopem optycznym w trakcie pierwszego etapu selekcji oraz widok tego samego miejsca odnalezionego z pomocą mikroskopu optycznego sprzężonego z AFM. Skala na większym obrazie:  $50\ \mu\text{m}$ .

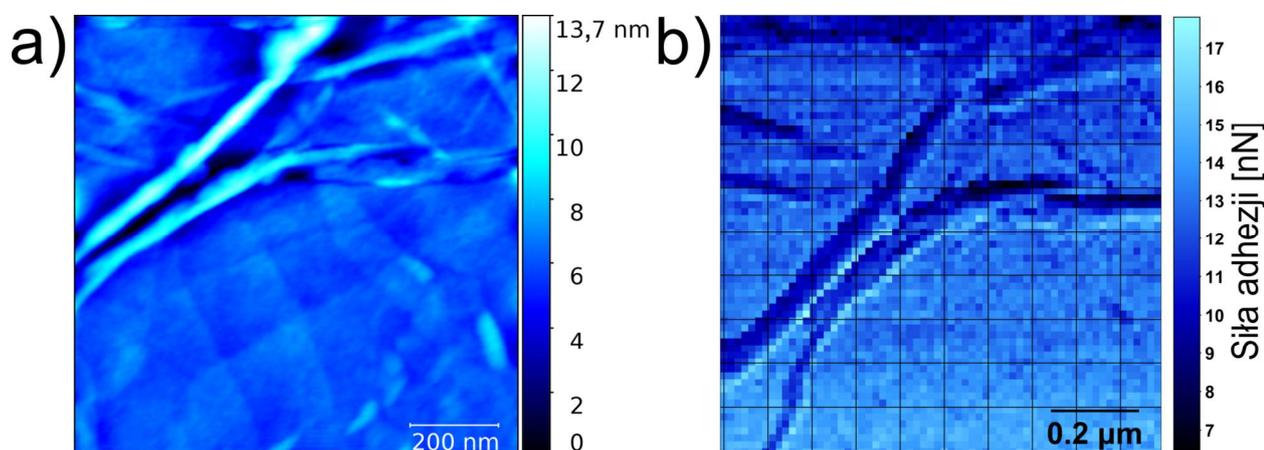
#### Analiza AFM „zmarszczek”

Wobec osadzonych na podłożu płatków GO potwierdzono obecność charakterystycznych struktur w formie „zmarszczek” o szerokości i wysokości dochodzącej do nawet kilkudziesięciu nm (rysunek 5.27). Zaobserwowane struktury tworzą się spontanicznie m.in. w procesie przenoszenia na podłoże stałe w przypadku cienkich warstw węglowych, takich jak grafen czy tlenek grafenu [264]. Jednowarstwowe płatki GO są materiałem bardzo elastycznym. Podczas osadzania z roztworu dochodzi do wyginania i marszczenia się płatka. Płatek GO osadzony na powierzchni krzemu zachowuje swój kształt. Empirycznie sprawdzono, że ze względu na znaczną powierzchnię kontaktu między podłożem a płatkiem GO usunięcie lub modyfikacja „zmarszczek” bądź przesunięcie całego płatka za pomocą sondy AFM nie jest możliwe. Dla typowego płatka GO znajdującego się na podłożu większość jego powierzchni pokrywają nierównomiernie rozłożone „zmarszczki” o nieznaczej wysokości nieprzekraczającej  $2\ \text{nm}$  (lewy górny róg; rysunek 5.27 a). Topografia powierzchni płatków GO uzyskanych w ramach niniejszej pracy jest podobna do innych wyników zaprezentowanych w literaturze [139, 265].



Rysunek 5.27. Obrazy topograficzne AFM pojedynczego płatka tlenku grafenu z charakterystycznymi strukturami o wyglądzie „zmarszczek” (a, b) wraz z przekrojem poprzecznym zaznaczonym na (b).

Struktury o wyglądzie „zmarszczek” i wysokości większej niż kilka nm mogą mieć znaczny wpływ na jakość danych uzyskiwanych w pomiarach siły adhezji oraz tarcia (rysunek 5.28). W przypadku pomiaru siły adhezji jej wartość zależna od rzeczywistej powierzchni kontaktu ostrze-próbka może być inna dla obszaru zajmowanego przez omawiane struktury (rysunek 5.28 b). Mniejsze wartości siły adhezji dla „zmarszczek” GO są spowodowane zmniejszeniem powierzchni kontaktu rzeczywistego [266]. Podobnie wpływ tak wysokich obiektów może mieć znaczenie w przypadku pomiarów dotyczących siły tarcia. Z tego względu pomiary sił adhezji i tarcia wykonywano tylko na wyselekcjonowanych powierzchniach o relatywnie niewielkiej liczbie oraz wielkości „zmarszczek”.



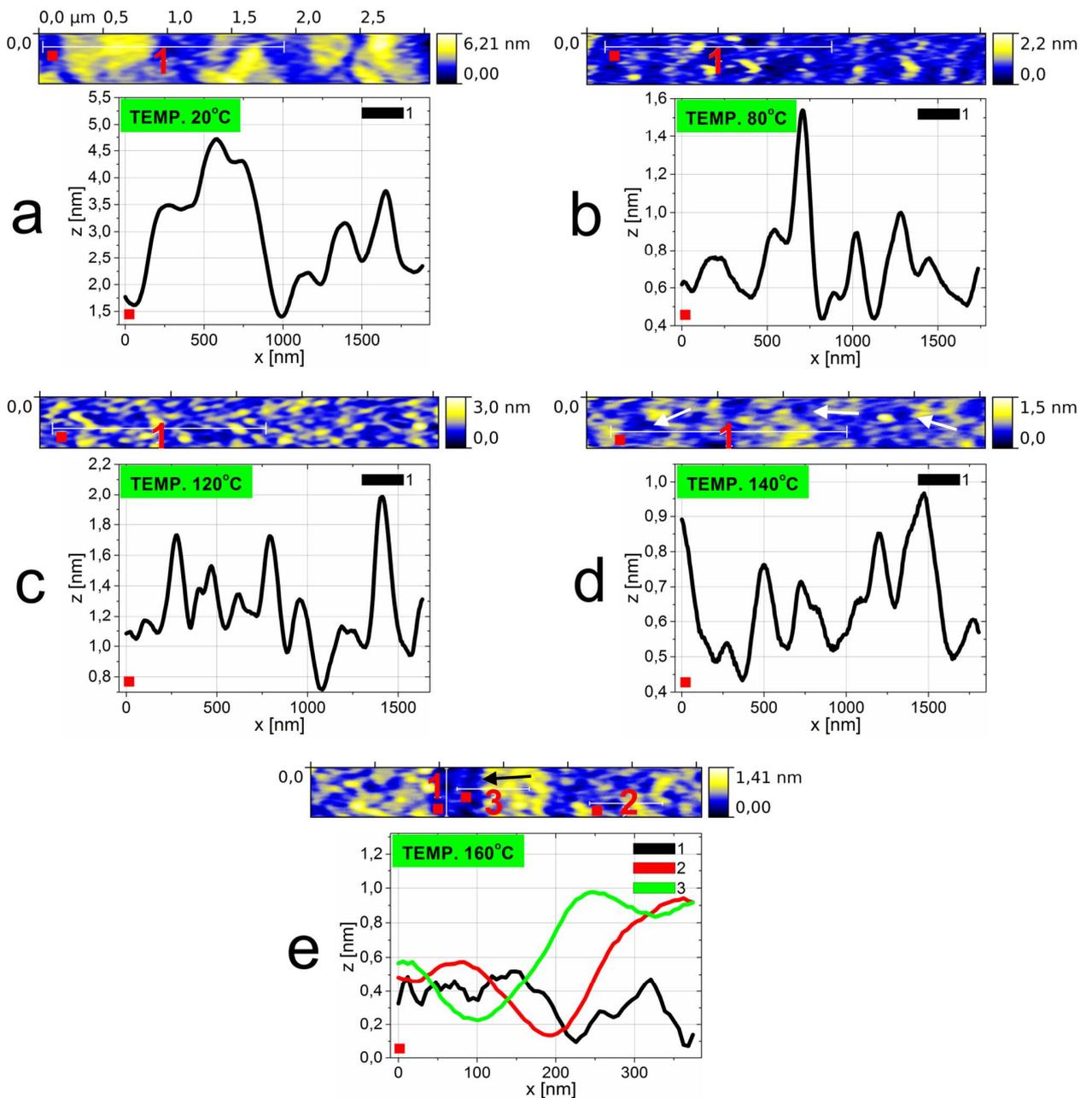
Rysunek 5.28. Obraz topograficzny AFM fragmentu pojedynczego płatka tlenku grafenu (a) wraz z odpowiadającą mu mapą wartości siły adhezji (b).

#### *Wpływ temperatury redukcji na topografię powierzchni*

Termiczna redukcja tlenku grafenu jest jedną z bardziej popularnych i prostych metod prowadzących do dekompozycji tlenowych grup funkcyjnych [139, 267, 268]. Pokazano, że już w niewielkiej temperaturze nieprzekraczającej 100°C możliwe jest usunięcie większości zaadsorbowanych grup hydroksylowych i epoksydowych [139]. Karbonylowe i karboksylowe grupy funkcyjne wymagają wyższych energii prowadzących do ich dekompozycji [269]. W odróżnieniu od GO jego zredukowana forma (rGO) wykazuje odmienne własności

fizykochemiczne. Na skutek odłączenia grup tlenowych poprawia się ruchliwość ładunku i jego koncentracja. To z kolei powoduje zmiany w wyglądzie optycznym rGO. Hydrofilowy GO przekształca się w hydrofobowy rGO. Znacznie zmniejsza się też grubość rGO w stosunku do GO. Ponadto drastycznie zmienia się przewodność elektryczna, która rośnie w funkcji stopnia redukcji [139]. Proces redukcji GO może mieć też znaczenie w przypadku właściwości tribologicznych jego powierzchni.

Zmiany morfologiczne powierzchni związane z odłączaniem i dekompozycją grup funkcyjnych w zależności od temperatury, są dobrze widoczne na obrazach topograficznych AFM (rysunek 5.29).

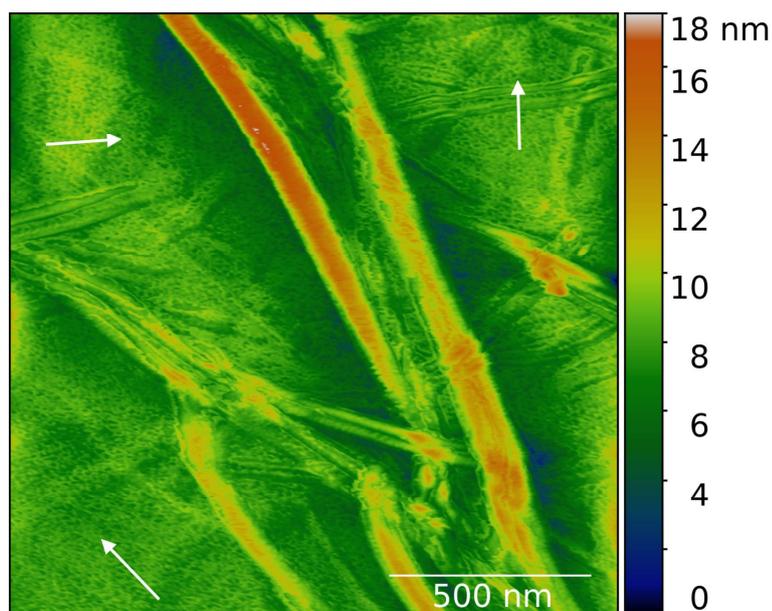


Rysunek 5.29. Obrazy topograficzne AFM wraz z przekrojami poprzecznymi dla pojedynczego płatk tlenku grafenu w funkcji temperatury redukcji (a-e). Wyniki pokazano dla wybranych temperatur redukcji w zakresie od 20°C do 160°C dla w przybliżeniu tego samego miejsca na próbce. Powstałe depresje wskazano strzałką na panelach d oraz e.

Można zaobserwować, że względna różnica wysokości dla tego samego płatka GO i w przybliżeniu dla tego samego miejsca skanowania zmienia się w funkcji temperatury. Płatek testowy wygrzewano w coraz to wyższych temperaturach każdorazowo przez czas 60 min. Różnica wysokości dla temperatury 20°C wynosi nawet 6,2 nm, podczas gdy dla temperatury 160°C już tylko 1,4 nm. Jak pokazał Majchrzycki w swojej rozprawie doktorskiej wyraźne zmiany bezwzględnej wysokości płatków GO zachodzą poniżej temperatury około 80°C [139]. Przeprowadzony eksperyment potwierdza te obserwacje, biorąc pod uwagę względną różnicę wysokości w obrębie płatka. Żółte, wyraźne plamy o wielkości poprzecznej dochodzącej do 1 μm przedstawiają wyższe miejsca na powierzchni płatka GO (rysunek 5.29 a). Miejsca te można powiązać z obecnością tlenowych grup funkcyjnych. Grubość GO nie jest jednorodna. Dla innych miejsc na próbce odnajdywano też mniej wyraźne różnice, bardziej zbliżone do wartości teoretycznych, np. 1,2 nm dla 20°C i 0,6 nm dla 160°C. Wskazane niejednorodności morfologiczne są widoczne lokalnie w obrębie płatka jak pokazano na załączonych przekrojach poprzecznych (rysunek 5.29 a, b). Bezwzględna grubość płatka GO poddanego procesom redukcji będzie zawsze mniejsza od niezredukowanego GO [139]. Niniejsze obserwacje wskazują na to, że proces częściowej redukcji grup tlenowych zachodzi już w temperaturze około 100°C. Na podstawie znacznej liczby wykonanych pomiarów stwierdzono, że w przypadku temperatur z zakresu 30-70°C, topografia powierzchni zmienia się nieznacznie. Z tego względu w dalszych analizach pominięto zakres temperatur między 20°C a 80°C.

#### *Analiza AFM depresji w strukturze zredukowanego GO*

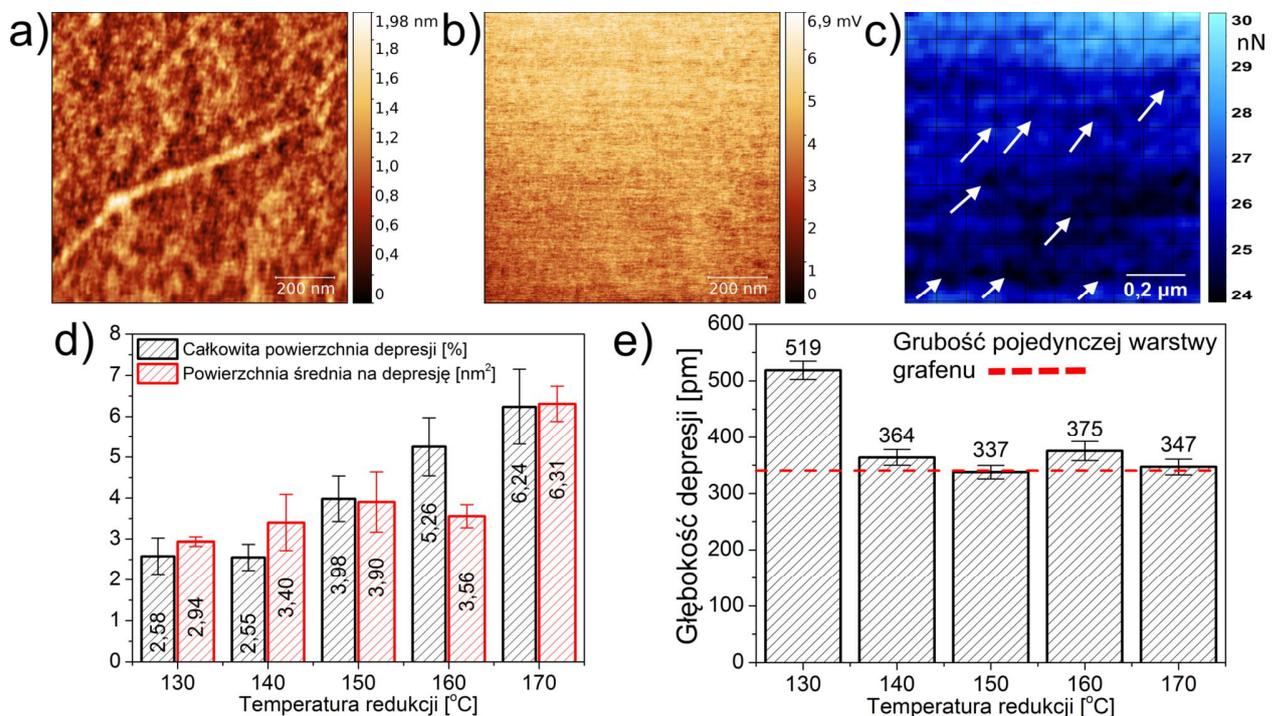
Proces redukcji termicznej skutkujący odłączeniem się i dekompozycją grup tlenowych powoduje odsłonięcie charakterystycznych defektów w strukturze krystalicznej grafenu (rysunek 5.30). Mają one postać licznych depresji widocznych na obrazie topograficznym jako ciemniejsze kropki. Ich szerokość zawiera się w przedziale od 2 nm do 10 nm. Z uwagi na skalę obrazu topograficznego (500 nm) są słabo widoczne (strzałki). Można je zaobserwować także na panelu d oraz na środkowej części panelu e (rysunek 5.29).



**Rysunek 5.30.** Obraz topograficzny AFM ukazujący liczne depresje powstałe w strukturze zredukowanego tlenku grafenu w temperaturze 160°C. Strzałkami wskazano miejsca ze znaczną liczbą defektów w postaci depresji.

Podobne defekty, jednak o mniejszej wielkości poprzecznej, widoczne w postaci ubytków atomowych w strukturze krystalicznej grafenu zaobserwowano dla niezredukowanych próbek GO za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego [270].

Na skutek procesu redukcji możliwe jest powiększanie się obecnych w strukturze grafenu defektów początkowo występujących w postaci wakansów [139, 271]. Jednym z możliwych mechanizmów jest usuwanie atomów węgla leżących przy granicy defektu razem z grupami funkcyjnymi na skutek dostarczonej z zewnątrz energii w postaci ciepła. Warto nadmienić, że usunięcie atomu węgla z niezdefektowanej struktury kryształu grafenu, biorąc pod uwagę zakres energii wykorzystanej na potrzeby redukcji GO, jest procesem bardzo mało prawdopodobnym. Duża liczba defektów powstaje już podczas procesu utleniania grafitu [139]. Proces redukcji powoduje dalsze pogarszanie się jakości kryształu grafenu i powiększanie się defektów. Widoczne depresje są obserwowane od temperatury 130°C (rysunek 5.31). Nie zauważono wyraźnego wpływu powstałych struktur na wartość sygnału tarcia, jednak zaobserwowano zmiany wartości siły adhezji (rysunek 5.31 b, c). W obrębie depresji wartość siły adhezji jest wyraźnie mniejsza od średniej (23 nN a 27 nN; zaznaczono strzałkami na panelu c). Depresje mogą odsłaniać warstwę tlenkową podłoża krzemowego – stąd różnica w sygnale. Średnia procentowa wielkość powierzchni przypadająca na depresje względem całej badanej powierzchni oraz powierzchnia średnia dla pojedynczej depresji rosną liniowo w funkcji temperatury redukcji (rysunek 5.31 d). Większa energia dostarczona w postaci ciepła powoduje powstawanie większych depresji. Dla temperatury redukcji 170°C powierzchnia średnia depresji wzrasta ponad dwukrotnie względem 130°C (z 2,9 nm<sup>2</sup> do 6,3 nm<sup>2</sup>).



Rysunek 5.31. Obraz topograficzny AFM fragmentu pojedynczego płatka zredukowanego tlenku grafenu w temperaturze 130°C (a) wraz z odpowiadającymi mu: mapą sygnału tarcia (b) oraz mapą siły adhezji (c). Strzałkami oznaczono wybrane depresje widoczne na mapie adhezji (c). Wykresy słupkowe przedstawiają: wielkości powierzchni zajmowanej przez depresje w stosunku do całej badanej powierzchni oraz średnią powierzchnię przypadającą na depresję w funkcji temperatury redukcji (d), średnią głębokość depresji w funkcji temperatury redukcji (e). Skala na obrazach: 200 nm (a-c).

Analizując głębokość powstałych depresji można zauważyć, że jest ona w przybliżeniu równa wartości teoretycznej grubości pojedynczej warstwy grafenu (przerywana linia; rysunek 5.31 e). Głębokość odczytana dla temperatury 130°C wynosząca 519 pm może być zawyżona ze względu na większe prawdopodobieństwo obecności tlenowych grup funkcyjnych. Niniejsza obserwacja potwierdza, że widoczne depresje związane są z ubytkami w strukturze krystalicznej odsłoniętego przez usunięte grupy funkcyjne grafenu. Dodatkowo na podstawie mapowania wartości siły adhezji (rysunek 5.31 c) można stwierdzić, że depresje faktycznie odsłaniają inny rodzaj materiału – wierzchnią warstwę tlenkową podłoża krzemowego – a badane płatki GO są faktycznie jednowarstwowe.

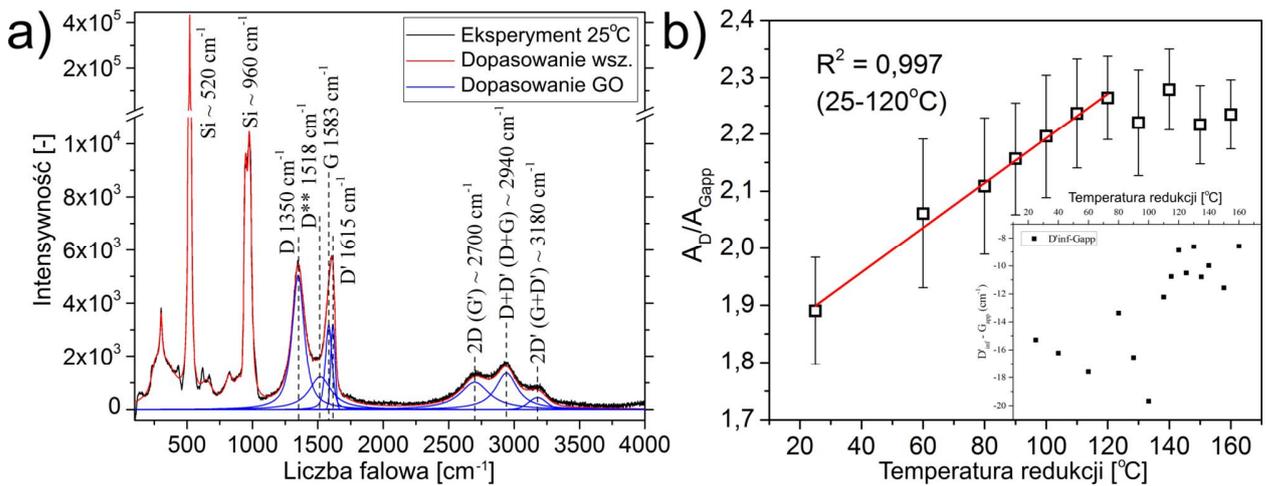
### 5.3.3 Analiza widm ramanowskich

Technika ramanowskiego rozpraszania światła umożliwia pozyskanie szeregu istotnych informacji m.in. o nanomateriałach węglowych, takich jak grafen czy tlenek grafenu [272, 273]. Typowe widmo Ramana dla pojedynczej warstwy GO składające się z pasm podstawowych D, G i 2D jest zbliżone do widma grafenu [274]. Poza pasmami charakterystycznymi dla GO obserwuje się także pasma D<sup>\*\*</sup>, D', D+D' oraz 2D' (rysunek 5.32 a). Położenie pasm D oraz G jest charakterystyczne dla GO i wynosi odpowiednio: 1350 cm<sup>-1</sup> oraz 1583 cm<sup>-1</sup>. Część pasm nie jest widoczna bezpośrednio, a ich analiza możliwa jest po wcześniejszym rozłożeniu widma na składowe (niebieska linia). Pasma D' usytuowane w bardzo niedalekiej odległości od pasma G wpływa na jego poszerzenie oraz przesunięcie w kierunku wyższych długości fali. Wypadkowe położenie pasma G na potrzeby dalszej analizy oznaczono G<sub>app</sub>. Pasma D<sup>\*\*</sup> ma związek z drganiami C–H uwodornionych atomów węgla w strukturze grafenu oraz z drganiami fononowymi, typowymi dla węglowych materiałów niskowymiarowych [275–277]. Druga grupa pasm znajdująca się w zakresie liczb falowych 2500–3500 cm<sup>-1</sup> składa się z charakterystycznego pasma 2D (2700 cm<sup>-1</sup>) oraz dwóch dalszych pasm drugiego rzędu oznaczanych w literaturze w dwojaki sposób – D+D' lub D+G oraz 2D' lub G+D' [278, 279]. Obecność wyżej wymienionych pasm jednoznacznie wskazuje na tlenek grafenu. W widmie Ramana w zakresie poniżej 1100 cm<sup>-1</sup> zidentyfikowano również dwa pasma o względnie dużej intensywności charakterystyczne dla krzemu (tu w roli podłoża).

Stosunek intensywności integralnej pasm D i G ( $A_D/A_{G_{app}}$ ) jest miarą nieuporządkowania i wzrostu liczby defektów w kryształach grafenu i GO [279]. Im większa wartość wspomnianego parametru, tym większa liczba defektów strukturalnych sieci krystalicznej. W przypadku procesu redukcji GO wartość stosunku  $A_D/A_{G_{app}}$  rośnie liniowo w funkcji temperatury do około 120°C, gdzie następuje *plateau* (rysunek 5.32 b). Występowanie *plateau* można przypisać procesom powiększania się istniejących już defektów strukturalnych na skutek rosnącej temperatury redukcji. Liczba defektów nie ulega wyraźnym zmianom. Za pomocą AFM dla tego samego zakresu temperatur zaobserwowano proces powstawania i powiększania się defektów w formie depresji w strukturze zredukowanego GO (rysunek 5.31).

Powołując się na literaturę [280], możliwe jest określenie stopnia redukcji GO, rejestrując różnicę połowy energii pasma 2D' ( $D'_{inf}$ ) i pasma G ( $G_{app}$ ) (wstawka; rysunek 5.32 b). Wartości mniejsze od 0 oznaczają obecność tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni (GO) zaś wzrost wartości współczynnika w funkcji temperatury (od -20 do -8) oznacza rosnący stopień redukcji GO.

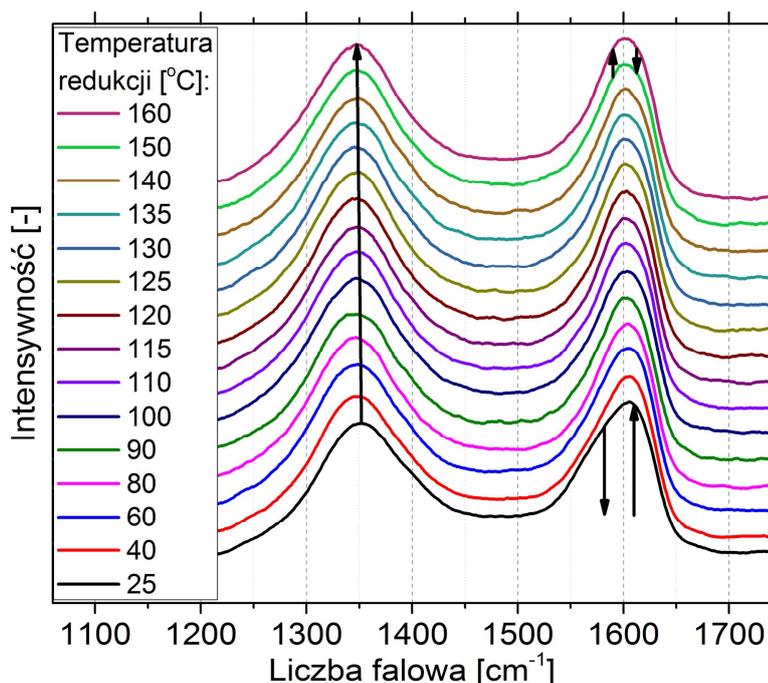




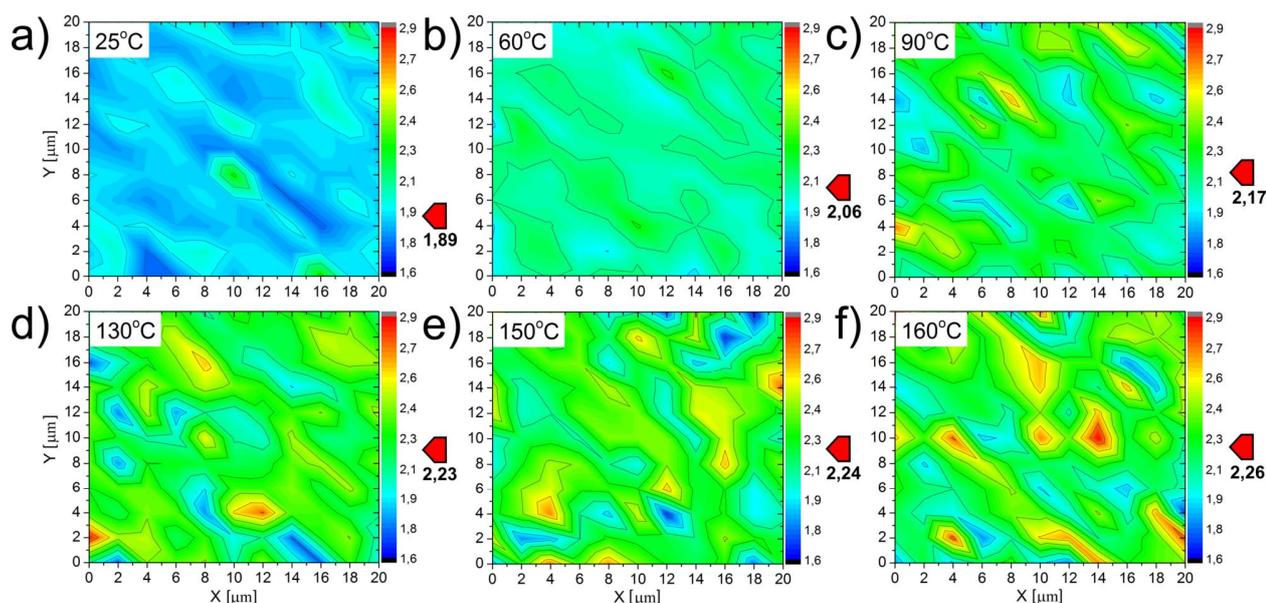
Rysunek 5.32. Widmo Ramana dla pojedynczego płatką tlenku grafenu zarejestrowane dla zakresu spektralnego od  $100\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  wraz z zaznaczeniem występowania najważniejszych pasm charakterystycznych dla badanego materiału (a) oraz zależność ilorazu intensywności integralnych pasm D ( $A_D$ ) i G ( $A_{Gapp}$ ) od temperatury redukcji *in situ* w zakresie od  $25^\circ\text{C}$  do  $160^\circ\text{C}$  (b). Wstawka na panelu (b) przedstawia zależność różnicy połowy energii pasma  $2D'$  ( $D'_{inf}$ ) i pasma G ( $G_{app}$ ) od temperatury redukcji.

Wartości powyżej 0 oznaczałyby całkowicie zredukowany GO, a wartości powyżej 25 wskazywałyby na czysty kryształ grafenu. Całkowita redukcja termiczna GO wymagałaby wykorzystania temperatur redukcji znacznie wykraczających poza zakres wykorzystany na potrzeby niniejszej rozprawy. Powyższe obserwacje stanowią potwierdzenie zachodzącego procesu redukcji w funkcji temperatury oraz ekspansji defektów strukturalnych w kryształach grafenu.

Przyglądając się bliżej pasmom D oraz G można zauważyć ewolucję ich kształtu w funkcji temperatury redukcji (rysunek 5.33). Wygląd obu pasm dla GO i jego zredukowanej formy jest bardzo zbliżony do obserwowanego przez innych badaczy [281]. Widoczna jest ewolucja pasma G ( $G_{app}$ ) w funkcji temperatury redukcji ze względu na wspomniane już przesunięcie blisko położonego pasma  $D'$  (czarne strzałki). Intensywność pasma D rośnie, podczas gdy dla pasma  $G_{app}$  nieznacznie maleje. To z kolei powoduje wzrost stosunku intensywności integralnych  $A_D/A_{Gapp}$ . Stosunek ten pokazano na mapach dla wybranego wycinka powierzchni próbki, dla wybranych temperatur redukcji (rysunek 5.34). Jak można zaobserwować, średnia wartość parametru wskazana czerwoną strzałką z boku każdej mapy rośnie w funkcji temperatury od 1,89 ( $25^\circ\text{C}$ ) do 2,26 ( $160^\circ\text{C}$ ) i jest spójna z pozostałymi danymi (rysunek 5.32 b). Mapy konturowe dla umiarkowanej temperatury redukcji mają jednorodny charakter (rysunek 5.34 a, b). Kolejne panele prezentują mapy z tworzącymi się odseparowanymi obszarami o coraz wyższej wartości stosunku  $A_D/A_{Gapp}$  (rysunek 5.34 c-f). Obszary odznaczające się wartościami w okolicy 2,9 (kolor czerwony) wskazują na lokalne zagęszczenia defektów w strukturze zredukowanego GO. Różnica wartości stosunku  $A_D/A_{Gapp}$  w obrębie mapy dla temperatury  $160^\circ\text{C}$  wynosi nawet 1,6 i wskazuje na duże zdefektowanie powierzchni zredukowanego GO.



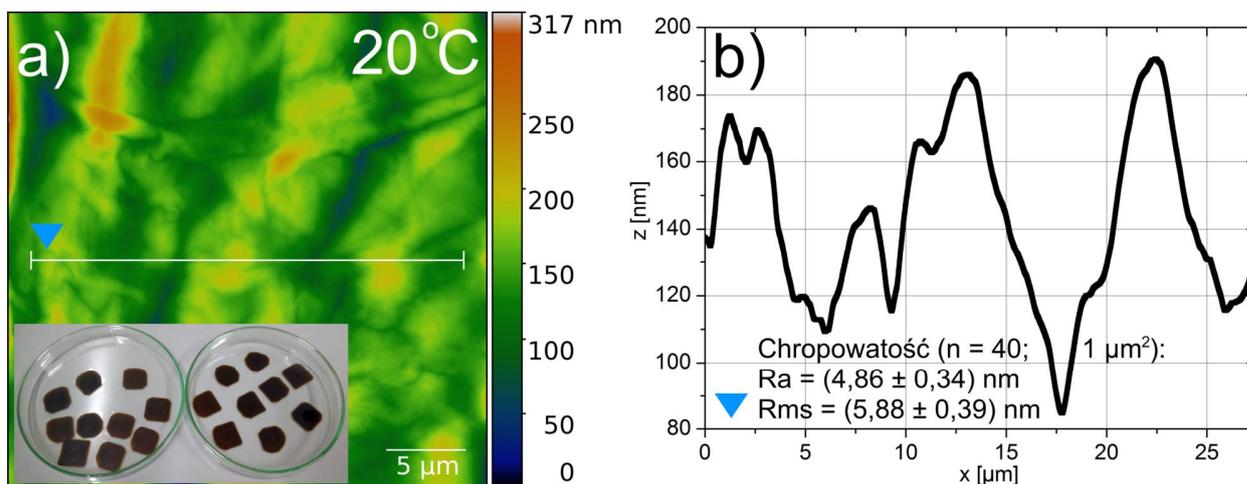
Rysunek 5.33. Widmo Ramana dla pojedynczego płatką tlenku grafenu zarejestrowane dla zakresu spektralnego od  $1050\text{ cm}^{-1}$  do  $1750\text{ cm}^{-1}$  i dla temperatur redukcji *in situ* w zakresie od  $25^\circ\text{C}$  do  $160^\circ\text{C}$ . Strzałki pokazują ewolucję pasm w funkcji temperatury.



Rysunek 5.34. Mapy stosunku intensywności integralnych pasm D oraz G informujące o stopniu zdefektowania powierzchni tlenku grafenu w funkcji temperatury redukcji *in situ* w zakresie od  $25^\circ\text{C}$  do  $160^\circ\text{C}$  (a-f). Każda z map o wielkości  $(20 \times 20)\ \mu\text{m}^2$ . Z boku każdej mapy pokazano wartość średnią parametru.

### 5.3.4 Pomiary kąta zwilżania

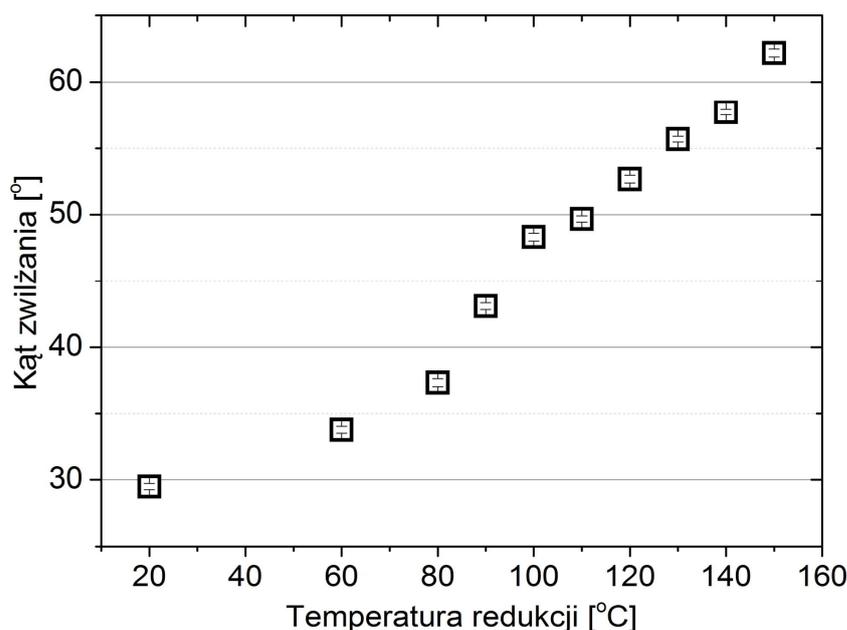
Pomiar wartości kąta zwilżania przeprowadzono dla specjalnie przygotowanych próbek składających się z warstwy GO o szacowanej grubości kilkunastu  $\mu\text{m}$  osadzonej na szkiełku mikroskopowym (rysunek 5.35 a). Warstwę GO przygotowano w taki sposób, by pokrywała całą powierzchnię próbki. Chropowatość  $r_a$  tak uzyskanej warstwy nie przekraczała  $6\text{ nm}$  i była porównywalna dla wszystkich przygotowanych próbek (rysunek 5.35 b).



Rysunek 5.35. Obraz topograficzny AFM wielowarstwy tlenku grafenu (a) osadzonej na szkiełku mikroskopowym (wstawka na panelu a) wraz z przykładowym przekrojem poprzecznym (b) oznaczonym na (a).

Każdą z próbek wygrzewano tylko raz w zadanej temperaturze, przez czas 60 min. Pomiar rozpoczynano każdorazowo 30 min po wyjęciu próbki z pieca.

Wartość kąta zwilżania dla ultra-czystej wody w funkcji temperatury redukcji pokazuje, że niezredukowany GO jest materiałem silnie hydrofilowym (rysunek 5.36). Jego wartość dla GO ze względu na silnie utlenioną powierzchnię nie przekracza 30°. Powyższy wynik doświadczalny jest zgodny z danymi literaturowymi dla monowarstwy GO [282]. Analizowana zależność ma charakter liniowy. Wartość kąta zwilżania rośnie w funkcji temperatury i przekracza 60° dla temperatury 150°C. Wyraźny wzrost mierzonych wartości dowodzi, że proces redukcji zachodzi. W przypadku czystego grafenu osadzonego na szkle wartość kąta zwilżania zależy od liczby warstw grafenu i wynosi: 48,1° dla monowarstwy i aż 94,2° dla 6-9 monowarstw [283]. Powierzchnie próbek GO są najlepiej zwilżalne przez wodę spośród wszystkich branych pod uwagę w rozprawie nanopowłok.



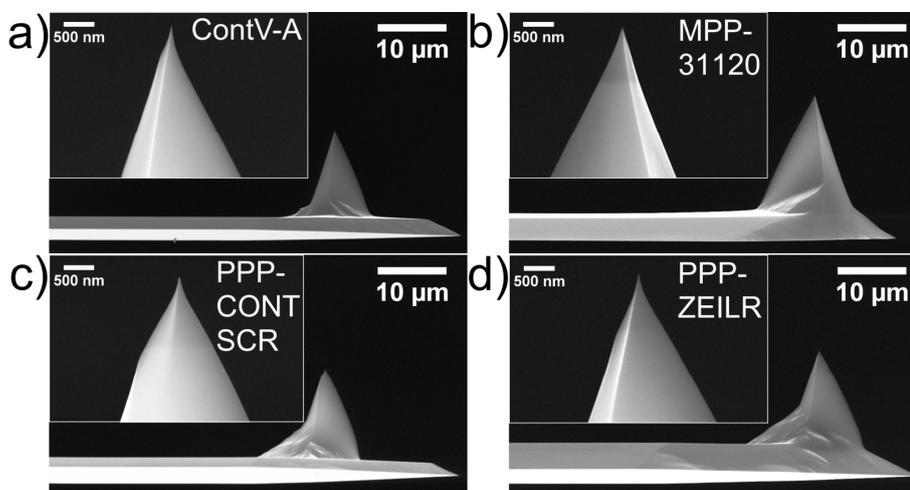
Rysunek 5.36. Zależność kąta zwilżania dla ultra-czystej wody od temperatury redukcji *ex situ* w zakresie od 20°C do 150°C.

## 5.4 Mikrobелki i ostrza AFM

Do przeprowadzenia kluczowych eksperymentów związanych z pomiarami sił adhezji oraz tarcia w ramach niniejszej pracy wykorzystano starannie wyselekcjonowane pod względem parametrów mechanicznych mikrobелki krzemowe. Podstawowe informacje na temat mikrobelek oraz ostrzy stosowanych w technice AFM zamieszczono w rozdziale 3.2.2. W niniejszym rozdziale natomiast pokrótce scharakteryzowano parametry wykorzystanych mikrobelek oraz ostrzy. Przedstawiono także proces powlekania sond w procesie metalizacji próżniowej, charakteryzację tak uzyskanych powłok metalicznych oraz przybliżono procesy zużycia mechanicznego, towarzyszące pomiarom sił adhezji i pomiarom nanotribologicznym.

### 5.4.1 Rodzaje zastosowanych sond

W pomiarach sił adhezji i tarcia wykorzystano dużą liczbę sond krzemowych następujących producentów: Bruker AFM Probes (Camarillo, USA) – ContV-A i MPP-31120 oraz Nanosensors (Neuchatel, Szwajcaria) – PPP-CONTSCR i PPP-ZEILR (rysunek 5.37). By ułatwić proces kalibracji, korzystano jedynie z mikrobelek prostokątnych z ostrzami umieszczonymi blisko ich końca ( $< 21 \mu\text{m}$ ). Każda wykorzystana mikrobелka jest na stronie przeciwnej do ostrza fabrycznie pokryta warstwą refleksyjną aluminium o grubości około 40 nm, dobrze odbijającą wiązkę lasera. Częstotliwość rezonansowa mikrobelek zawiera się w przedziale od 13 kHz do 27 kHz. Długość mikrobelek PPP-CONTSCR wynosi około 225  $\mu\text{m}$ , podczas gdy pozostałe są około dwa razy dłuższe (450  $\mu\text{m}$ ) przy podobnych wymiarach grubości i szerokości (typowo od kilku do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ ). Obydwaj producenci dedykują wymienione mikrobелki do trybów kontaktowych, w tym FS oraz LFM, ze względu na względnie małe wartości normalnych stałych sprężystości. Eksperymentalnie sprawdzono, że wykorzystane mikrobелki o normalnej stałej sprężystości w przedziale 0,2-2,5 N/m, dobrze spełniają swoje zadanie w obydwu wymienionych trybach pracy. Także w przypadku modyfikacji ich powierzchni warstwą materiału molekularnego i/lub metalu. Stosunkowo dobry poziom czułości mikrobелki w kierunku normalnym (typowo powyżej 100 nm/V w przypadku zastosowanych mikrobelek) pociąga za sobą mniejszą, jednak wciąż dobrą czułość poprzeczną (ze względu na wymiary poprzeczne mikrobелki).



Rysunek 5.37. Obrazy SEM czterech typów mikrobelek wraz z ich ostrzami AFM (wstawki) zastosowanych w niniejszej pracy do pomiaru sił adhezji oraz tarcia (a-d).

Dla wszystkich mikrobelk wysokość ostrza mieści się w przedziale 10-15  $\mu\text{m}$ . Ostrza mają kształt stożka i nominalny promień krzywizny deklarowany przez producenta około 10 nm lub mniejszy. W praktyce tylko niewielki procent fabrycznie nowych ostrzy spełniało ostatni z wymienionych parametrów. Większość nowych ostrzy charakteryzowała się promieniem krzywizny około dwa razy większym od deklarowanego.

Do potrzeb kalibracji metodami referencyjnymi wykorzystano dwie skalibrowane interferometrycznie przez producenta mikrobelki wzorcowe bezostrzowe CLFC-NOBO C (Bruker AFM Probes, Camarillo, USA), o długości 400  $\mu\text{m}$  i o stałych sprężystości  $k_{r1} = 0,112 \text{ N/m}$  oraz  $k_{r2} = 0,111 \text{ N/m}$ .

#### 5.4.2 Zmierzone parametry

Ze względu na specyfikę niniejszej rozprawy precyzyjnie określono szereg parametrów mikro- i nanomechanicznych wobec wykorzystanych mikrobelk oraz ich ostrzy. Precyzja z jaką je wyznaczono miała decydujący wpływ na niepewności całkowite odczytywanych z eksperymentu wartości sił: nacisku, adhezji i tarcia. Parametry podane przez producenta, takie jak stała sprężystości mikrobelki czy promień krzywizny ostrza ze względu na ich znaczną niepewność (nawet  $> 100\%$ ) bądź podawany szeroki przedział wartości, potraktowano jedynie informacyjnie. Dla niemal każdej sondy wykorzystanej do pomiarów w trybie FS bądź LFM wyznaczono z eksperymentu komplet następujących parametrów:

- $k_{\text{ter}}$  [N/m] – normalna stała sprężystości wyznaczana metodą fluktuacji termicznych;
- $k_{\text{ref}}$  [N/m] – normalna stała sprężystości wyznaczana metodą referencyjną;
- $TSB_{\text{SEM}}$  [m] – odległość ostrza od końca mikrobelki;
- $S_n$  [m/V] – parametr czułości;
- $W_t$  [N/V] – współczynnik skręcenia wyznaczany metodą referencyjną;
- $R_{\text{SEM}}$  [m] – promień krzywizny ostrza AFM.

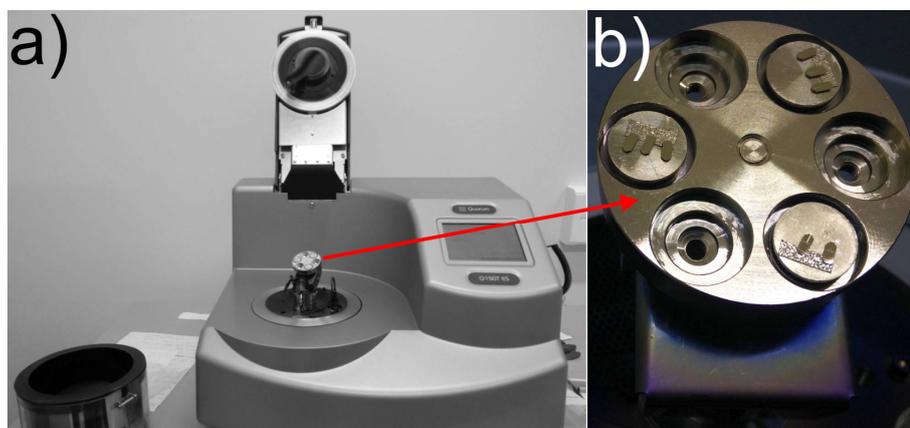
Metody wyznaczania:  $k_{\text{ter}}$ ,  $k_{\text{ref}}$ ,  $TSB_{\text{SEM}}$  oraz  $S_n$  zostały opisane szczegółowo w rozdziale 3.6.1., natomiast metodę wyznaczania  $W_t$  opisano w rozdziale 3.6.2. Parametry z indeksem „SEM” wyznaczono z pomocą tej techniki. Wszystkie wyżej wymienione parametry poza  $R_{\text{SEM}}$ , wykorzystano ostatecznie do kalibracji mikroskopu w trybie FS i LFM (rozdziały 3.3.2 oraz 3.3.3). Tabela zbiorcza zawierająca wszystkie wyznaczone wartości wraz z niepewnościami dla każdej z mikrobelk została załączona na końcu niniejszej pracy.

#### 5.4.3 Przygotowanie ostrzy do modyfikacji za pomocą cząsteczek tioli

Najprostszą metodą umożliwiającą utworzenie trwałych wiązań chemicznych między cząsteczkami tioli a ostrzem AFM jest pokrycie jego powierzchni warstwą złota [250]. Jest to również najlepsza metoda, biorąc pod uwagę potrzebę wykorzystania ostrzy zmodyfikowanych za pomocą cząsteczek tioli do wymagających pomiarów nanomechanicznych.

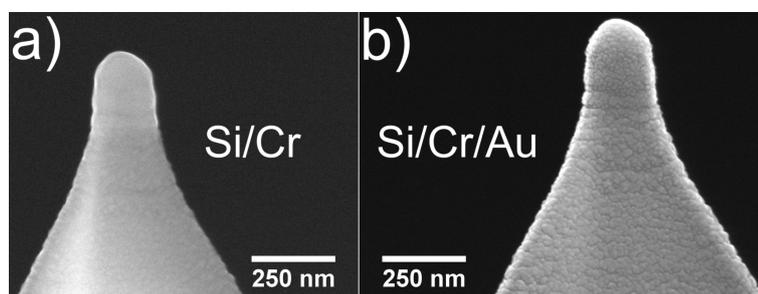
Proces metalizacji próżniowej wykonano w napyłarce Q150T ES (Quorum Technologies Ltd, Laughton, Wielka Brytania) z osadzaniem kontrolowanym za pomocą wagi kwarcowej (rysunek 5.38 a). W celu uzyskania jednorodnej grubości nanowarstw wykorzystano talerz wykonujący jednoczesny ruch obrotowy i precesyjny w trakcie procesu osadzania (rysunek 5.38 b).

Uchwyty mikrobelk mocowano za pomocą specjalnego kleju. Przed procesem osadzania każdorazowo czyszczono źródło a następnie komorę płukano argonem. Proces przeprowadzano w warunkach próżni o ciśnieniu około  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa.



Rysunek 5.38. Napylarka próżniowa z talerzem obrotowym (a) z przymocowanymi klejem uchwyty mikrobelk AFM (b) po procesie napyłania nanowarstw chromu i złota.

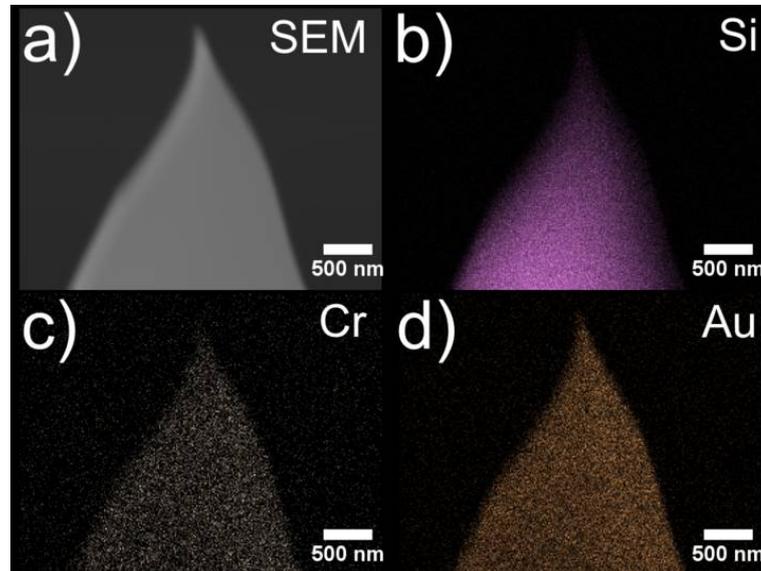
Przed osadzeniem złota na sondy napylono warstwę buforową chromu o grubości 10 nm mającą za zadanie zniwelować naprężenia powstałe przez niedopasowanie stałych sieciowych krzemu i złota (rysunek 5.39 a). Na warstwę chromu osadzono warstwę złota o grubości 20 nm. Obraz SEM pokazuje charakterystyczną, grudkowatą topografię powierzchni złota na ostrzu AFM (rysunek 5.39 b).



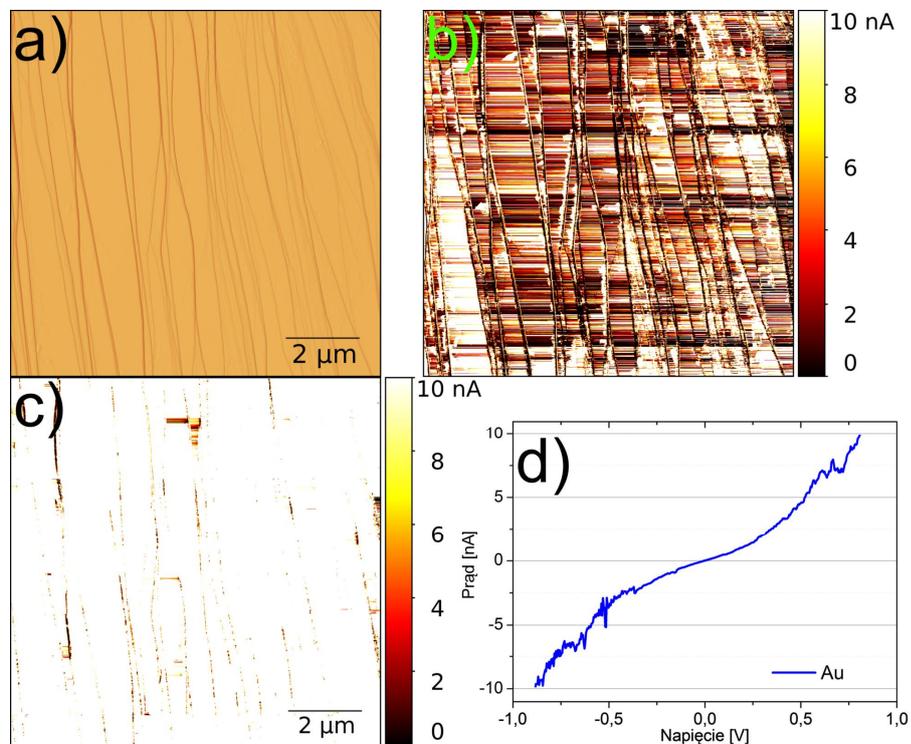
Rysunek 5.39. Obraz SEM ostrza AFM z napyłonymi warstwami chromu (a) oraz chromu i złota (b).

Grubości obydwu powłok metalicznych dobrano eksperymentalnie. Pomiary promienia krzywizny tak przygotowanych ostrzy pokazały, że w większości przypadków promień wzrastał o około 15 nm, a zatem mniej niż wynika z pomiarów za pomocą wagi kwarcowej sprzężonej z napylarką. Rozpylony materiał mógł być osadzany nierównomiernie w okolicy ostrzy. Z tego względu wykonano dodatkowe testy, sprawdzające jakość uzyskanej nanopowłoki. Rysunek 5.40 przedstawia obraz SEM ostrza z napyłonymi warstwami chromu i złota oraz mapy sygnału charakterystycznego EDS odpowiadającego obecności określonych pierwiastków. Zebrane mapy dla pierwiastków: krzemu, chromu i złota bardzo dobrze pokrywają się z obrazem SEM, co świadczy o poprawnie przeprowadzonej modyfikacji. Mimo dużej jednorodności badanych sygnałów, ze względu na ograniczoną rozdzielczość analiza EDS nie dała pełnej informacji na temat końcówki ostrza. Modyfikację końcówki potwierdzono w eksperymencie AFM w trybie przewodnościowym (rysunek 5.41). W procesie metalizacji pokryciu ulega cała powierzchnia belki i jej uchwyty od strony ostrza (rysunek 5.38 b). Fakt ten wykorzystano do sprawdzenia przewodności elektrycznej między podłożami przewodzącymi: HOPG i złotem

a samym ostrzem. Ze względu na własności izolacyjne krzemu ostrze niemetalizowane nie zamknie obwodu elektrycznego i prąd nie popłynie. Dla ostrza metalizowanego i HOPG obserwuje się mapy prądowe o natężeniu dochodzącym do 10 nA w zależności od kierunku przepływu prądu (rysunek 5.41 b, c). W przypadku przepływu prądu w kierunku od ostrza do podłoża mapa prądowa jest jednorodna. Praktycznie w każdym miejscu próbki przepływa prąd o maksymalnym do zmierzenia natężeniu 10 nA.



Rysunek 5.40. Obraz SEM ostrza AFM z napyłonymi warstwami chromu i złota (a) oraz mapy sygnału charakterystycznego dla określonych pierwiastków pochodzące z detektora EDS: krzem (b), chrom (c), złoto (d).



Rysunek 5.41. Obraz AFM amplitudy drgań mikrobekki (a) oraz odpowiadające mu obrazy w trybie przewodnościowym dla obydwu kierunków płynącego prądu (b – od podłoża do ostrza, c – od ostrza do podłoża) dla ostrza AFM z osadzoną warstwą chromu i złota oraz podłoża wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego (ang. *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG). Panel (d) przedstawia typową zależność prądu od napięcia dla powierzchni złota.

Typowe zależności natężenia płynącego prądu od napięcia dla złota także wskazują na bardzo dobrą przewodność elektryczną, co potwierdza poprawną modyfikację ostrzy AFM (rysunek 5.41 d).

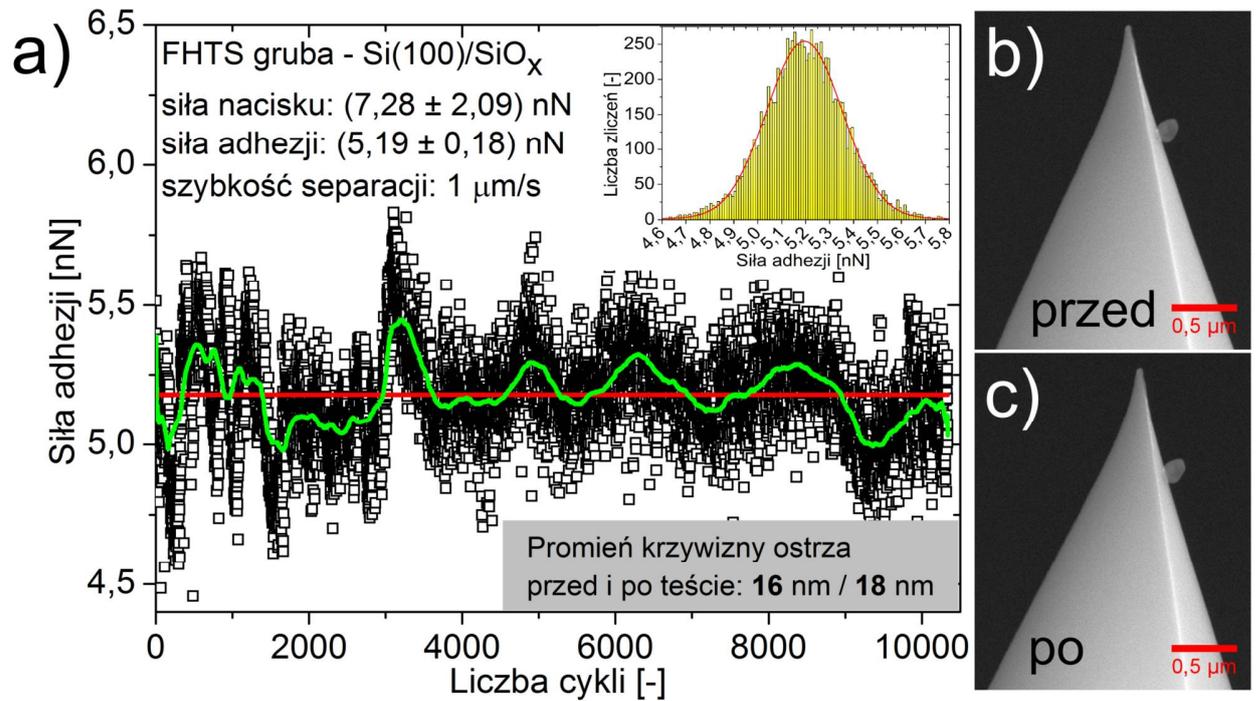
### 5.4.4 Procesy zużycia sond pomiarowych

Zużywanie się ostrzy pomiarowych AFM jest normalnym procesem zachodzącym w trakcie skanowania [284]. W trybie kontaktowym AFM zużycie polega najczęściej na sukcesywnym usuwaniu materiału ostrza pod wpływem wywieranej na próbkę siły nacisku. Ta z kolei powoduje wzrost wpływu tarcia kinetycznego i degradację ostrza. Szybkość zużycia ostrzy AFM zależy również od: materiałów ostrza i próbki, chropowatości powierzchni próbki, a także od szybkości przesuwu. W przypadku ostrzy krzemowych w pierwszej kolejności degradacji ulega warstwa tlenkowa, następnie warstwa amorficzna krzemu, na końcu warstwa krystaliczna [285]. Znaczne zużycie ostrzy jest powiązane ze znacznymi wartościami siły nacisku na próbkę rzędu co najmniej kilkudziesięciu nN. Niemniej przy odpowiednio długiej drodze skanowania (np. 750 m) nawet przy nieznacznym nacisku rzędu 5 nN można zaobserwować pewne zużycie ostrza [286]. W przypadku gwałtownych zmian siły nacisku na próbkę ostrze krzemowe może ukruszyć się.

Zużycie ostrza prowadzące do zwiększenia promienia jego krzywizny powoduje wzrost rzeczywistej powierzchni kontaktu z powierzchnią. To z kolei powoduje wzrost wartości siły adhezji, co może mieć wpływ na procesy tarcia kinetycznego. W przypadku ostrzy modyfikowanych za pomocą cząsteczek fluorosilanów i tioli zużycie ostrza w pierwszej kolejności może doprowadzić do degradacji monowarstwy. W związku z tym przed przystąpieniem do właściwych pomiarów sił adhezji i tarcia przeprowadzono szereg eksperymentów testowych mających za zadanie określenie rzeczywistego zużycia ostrzy w każdym z eksperymentów. Okazało się, że w przypadku pomiarów siły adhezji w jednym punkcie przeprowadzanych z niewielką siłą nacisku (prawie dwukrotnie większą niż w przypadku eksperymentu) zużycia prawie nie zauważa się (rysunek 5.42 a). Liczba cykli pomiarowych trzykrotnie przewyższa liczbę krzywych siły wykonaną w ramach pojedynczej zależności siły adhezji od szybkości separacji. Linia trendu (zielona) oscyluje wokół wartości średniej (czerwona). Histogram dla wszystkich wartości siły adhezji ma kształt krzywej Gaussa. W trakcie pomiaru wartość siły adhezji zmienia się o  $< 1,3$  nN. Może to być skutek lokalnej zmiany miejsca na próbce spowodowanej dryfem termicznym skanera. Wykonanie serii testowej zajęło ponad 1,5 godz. Obrazy SEM wykonane przed i po teście nie wykazują wyraźnego zużycia (rysunek 5.42 b, c). Dopiero analiza promieni krzywizny pokazuje, że ten powiększył się o 2 nm jednak bez wyraźnego wpływu na wartość rejestrowanej siły adhezji.

Podobnie jak dla powyższego przykładu nie rejestrowano zużycia ostrzy w przypadku niewielkich sił nacisku (około 4 nN i mniej) dla pomiarów siły tarcia od szybkości przesuwu. Przy tak małej sile nacisku szybkość przesuwu miała marginalny wpływ na zużycie mechaniczne ostrza. Łączna długość drogi skanowania przypadająca na jeden punkt pomiarowy dla największej wartości szybkości przesuwu wynosiła mniej niż 2,5 mm. Ten parametr również nie miał wpływu na widoczne zużycie.





Rysunek 5.42. Zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych dla typowego ostrza krzemowego (a) wraz z obrazami SEM ostrza przed (b) i po zakończeniu wszystkich pomiarów (c). Czerwona linia wskazuje wartość średnią siły adhezji. Zielona linia jest linią trendu pokazującą przebieg zależności. Wstawka na (a) pokazuje zależność liczby zliczeń od wartości siły adhezji. Skala na obrazach:  $0,5 \mu\text{m}$  (b, c).

Największe względne zużycie sond pomiarowych rejestrowano dla pomiarów siły adhezji i tarcia od siły nacisku (dla wartości bliskich  $100 \text{ nN}$ ), a także dla niektórych długotrwałych serii pomiarowych wykonywanych jednym ostrzem dla zależności siły tarcia od szybkości przesuwu i siły nacisku o wartości przynajmniej kilkunastu  $\text{nN}$ . Między innymi z tego względu punkty pomiarowe zagęszczano dla mniejszych wartości siły nacisku ( $< 20 \text{ nN}$ ), a promienie krzywizny ostrzy poddawano częstym kontrolom za pomocą obrazowania techniką SEM (4.1). Szczegółowy opis procedur skanowania przygotowanych w celu ograniczenia zużycia ostrzy opisano w rozdziale 3.5.1. Wyjątkiem, jeśli chodzi o zużycie pod wpływem siły nacisku, są ostrza metalizowane nanowarstwami chromu i złota (rozdział 5.4.3). Dla wspomnianych ostrzy nie zarejestrowano zużycia.

## 6 Wyniki pomiarów tribologicznych i ich dyskusja

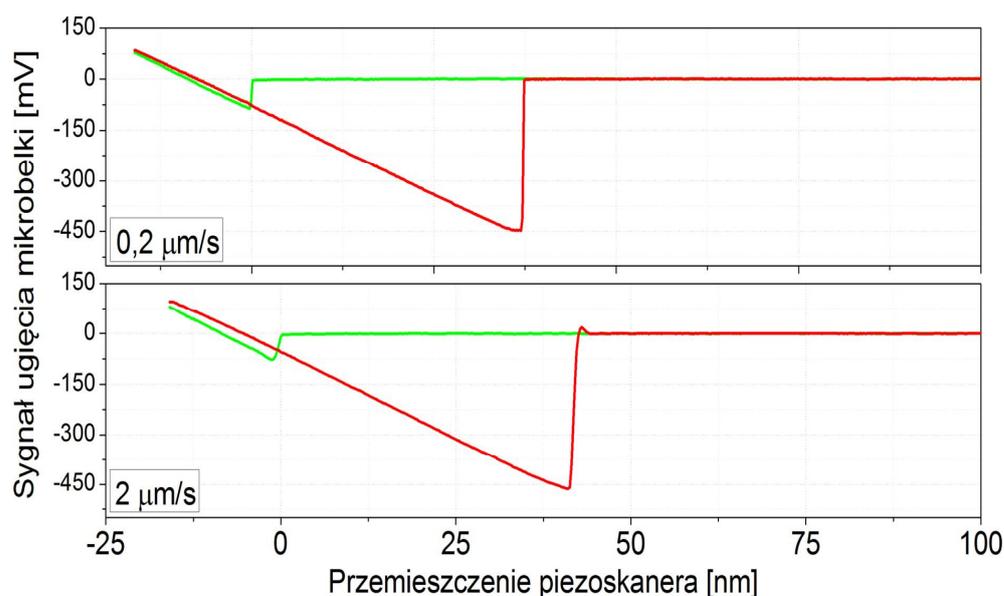
W niniejszym rozdziale przedstawiono i omówiono najważniejsze wyniki eksperymentalne związane z przeprowadzonymi pomiarami sił adhezji oraz tarcia za pomocą techniki AFM dla przedstawionych w pracy trzech typów nanopowłok. Wszystkie niepewności wartości zmierzonych przedstawione w postaci słupków błędów na wykresach obliczono na podstawie odchylenia standardowego od wartości średniej. Szczegółowe informacje na temat metodologii wykonanych pomiarów można znaleźć w rozdziale 3.5.

### 6.1 Krzywe siły, pętle tarcia oraz histogramy

Wyniki przedstawione w rozdziałach 6.2-6.4 powstały na podstawie analiz setek tysięcy pojedynczych krzywych siły oraz dziesiątek tysięcy map tarcia. W podrozdziale przedstawiono typowe dane pomiarowe z eksperymentów FS oraz LFM charakterystyczne dla badanych próbek.

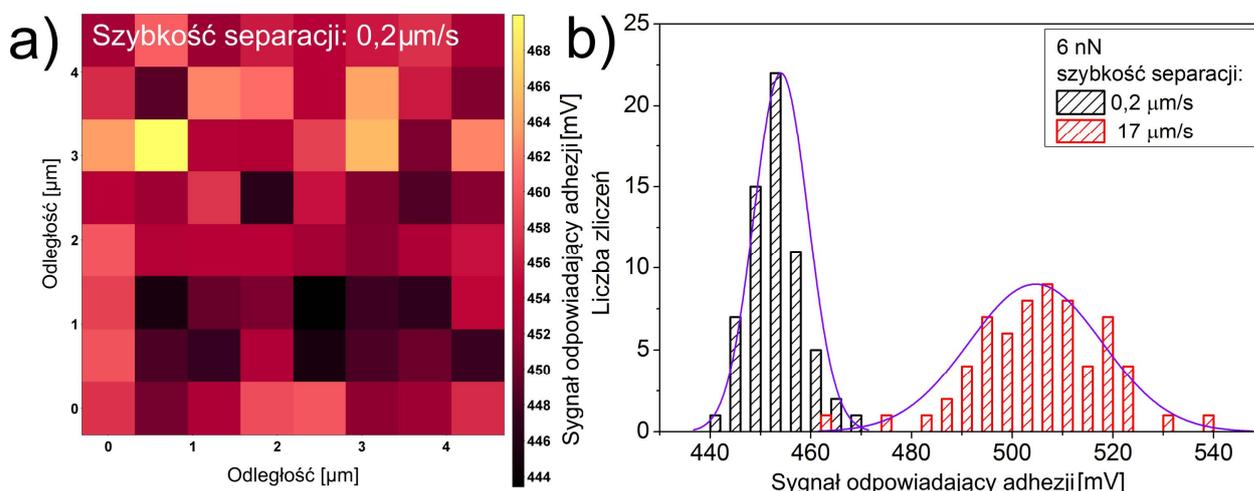
#### 6.1.1 Pomiary w trybie spektroskopii siły (FS)

Typowe krzywe siły zarejestrowane w trybie FS dla szybkości separacji  $0,2 \mu\text{m/s}$  oraz  $2 \mu\text{m/s}$  dla układu podłoże Si(111) – ostrze AFM Si ukazują wyraźne i pojedyncze minimum adhezyjne wraz z poziomą, niezaszumioną linią bazową (rysunek 6.1). Zwiększenie szybkości separacji powoduje nie tylko zwiększenie ujemnej wartości sygnału ugięcia mikrobekki (dla podanego przykładu zmiana o  $10 \text{ mV}$  z wartości  $-445 \text{ mV}$  do  $-455 \text{ mV}$ ) spowodowanego wpływem adhezji suchej w fazie odejścia ostrza od próbki, ale także wyraźną zmianę kształtu krzywej tuż po procesie separacji. Efekt ten nie wpływa na wynik eksperymentu i jest związany z wadami piezoskanera, takimi jak np. zjawisko histerezy.



Rysunek 6.1. Przykład typowej krzywej siły w postaci zależności sygnału ugięcia mikrobekki od przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych szybkości separacji i stałej siły nacisku.

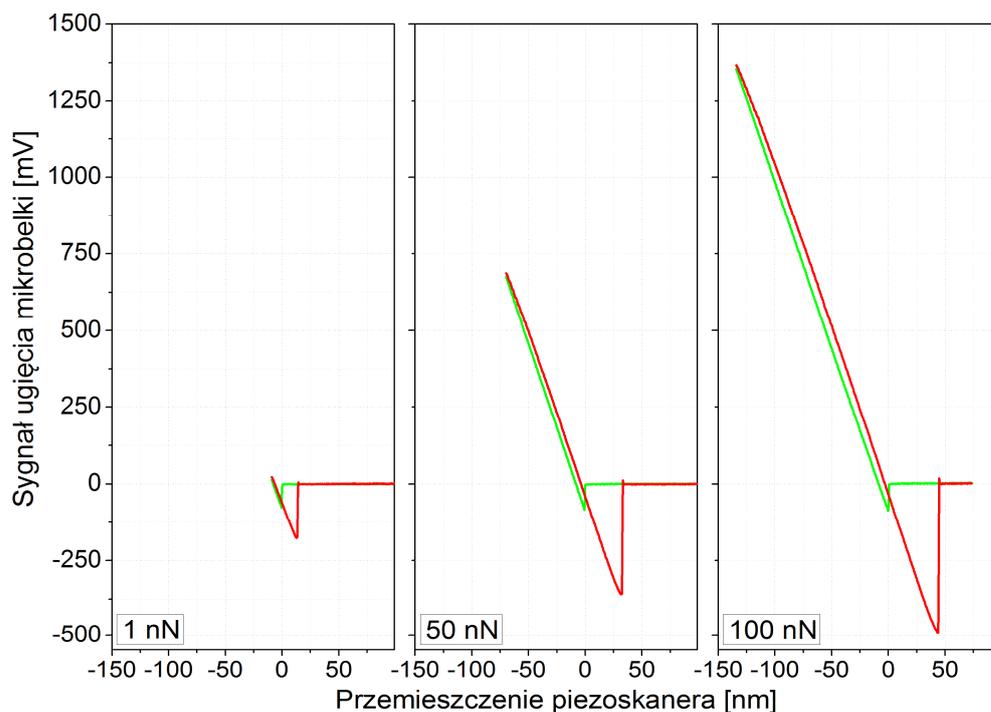
Mapy sygnału adhezji dla stałej wartości siły nacisku oraz wybranych miejsc na powierzchni próbek są jednorodne i obarczone względnie wąskim rozrzutem wyników (rysunek 6.2 a). Dla map o wielkości fizycznej  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  i mniejszych składających się z 64 wartości sygnału adhezji liczba punktów o wartościach skrajnych znacznie odbiegających od średniej nie występuje. Ich ewentualna obecność może być związana głównie z ukształtowaniem topograficznym powierzchni, jak i możliwym występowaniem zabrudzeń o innym składzie chemicznym niż materiału nanopowłoki. Inną możliwością rejestrowania wadliwych map adhezji jest zabrudzenie ostrza podczas procesu skanowania. Zwykle powoduje to zwiększenie powierzchni rzeczywistej kontaktu między ostrzem a próbką i w konsekwencji skokową zmianę wartości sygnału adhezji, przez co zmiana jest łatwa do zauważenia. Histogramy powstałe z uzyskanych map prezentują rozkład statystyczny Gaussa (rysunek 6.2 b). Położenie wartości najbardziej prawdopodobnej (równej wartości średniej dla rozkładu Gaussa) jest uzależnione od szybkości separacji (dla podanego przykładu zmiana z wartości 454 mV do 506 mV). Zwiększenie szybkości separacji od  $0,2 \mu\text{m/s}$  do  $17 \mu\text{m/s}$  wpływa także na wyraźne, ponad dwukrotne zwiększenie rozrzutu wyników wokół wartości średniej, zachowując przy tym ich symetryczny rozkład.



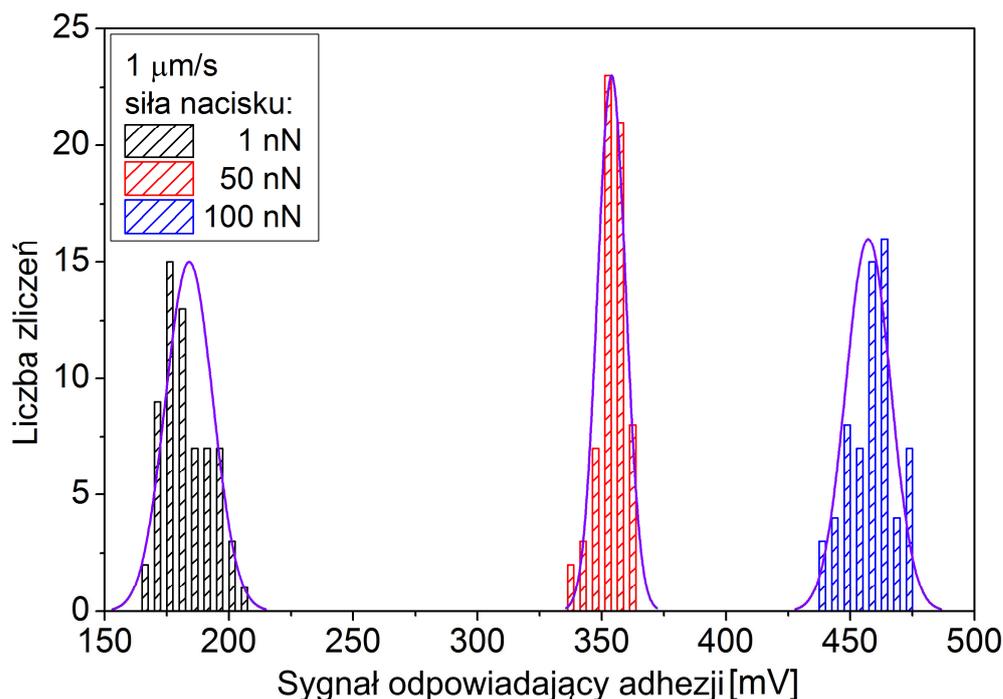
**Rysunek 6.2.** Przykład typowej mapy sygnału adhezji o wielkości  $8 \times 8$  pikseli (a) oraz histogramy dla dwóch różnych szybkości separacji i stałej siły nacisku 6 nN wraz z dopasowaniem krzywej Gaussa (b).

Zmiana siły nacisku dla rejestrowanych krzywych siły w zakresie od 1 nN do 100 nN przy zachowaniu stałej szybkości separacji nie powoduje zmiany ich kształtu poza ewentualnym zwiększeniem sygnału adhezji (rysunek 6.3). Owy wzrost wartości (dla podanego przykładu zmiana z wartości  $-200 \text{ mV}$  do  $-500 \text{ mV}$ ) zwykle związany jest z deformacją nanopowłoki ze względu na wzrost ciśnienia kontaktowego, co powoduje zwiększenie powierzchni rzeczywistej kontaktu między ostrzem a próbką. Efekt rejestrowano przede wszystkim dla nanopowłok zbudowanych z cząsteczek podlegających procesom samoorganizacji.

Histogramy sygnału adhezji wykazują rozkład Gaussa niezależnie od zadanej siły nacisku (rysunek 6.4). Nie ma jednoznacznej zależności między wartością średnią sygnału adhezji a siłą nacisku (dla podanego przykładu zmiana z wartości  $185 \text{ mV}$  do  $455 \text{ mV}$ ). Inaczej niż w przypadku zmiany parametru szybkości separacji przy zmianie siły nacisku nie obserwuje się poszerzenia rozkładu statystycznego dla danej próby.



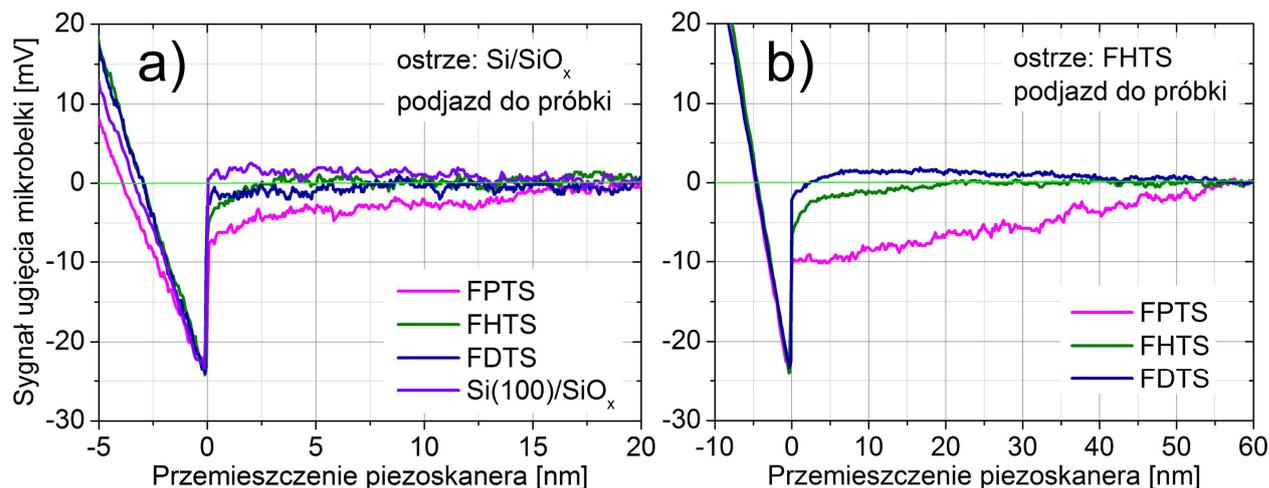
Rysunek 6.3. Przykład typowej krzywej siły w postaci zależności sygnału ugięcia mikrobjelki od przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych sił nacisku i stałej szybkości separacji  $1 \mu\text{m/s}$ .



Rysunek 6.4. Przykład typowego histogramu sygnału adhezji dla trzech różnych sił nacisku i stałej szybkości separacji  $1 \mu\text{m/s}$  wraz z dopasowaniem krzywej Gaussa.

Podczas przeprowadzania pomiarów dla nanopowłok fluorosilanów zauważono wyraźne różnice we fragmentach krzywych siły rejestrowanych podczas podjazdu w bliskiej odległości ostrza AFM od próbki (rysunek 6.5). Pokazane zależności są charakterystyczne tylko dla wspomnianego typu nanopowłok niezależnie od ich rodzaju (cienkie, grube). W przypadku ostrzy niemodyfikowanych (panel a), mikrobjelka zaczyna ugiąć się w odległości ostrza od powierzchni równej około 20 nm (FPTS). Dla nanopowłok FHTS mikrobjelka ugina się przy znacznie bliższej odległości – około 2,5 nm. Dla FDTs efekt jest mało wyraźny.

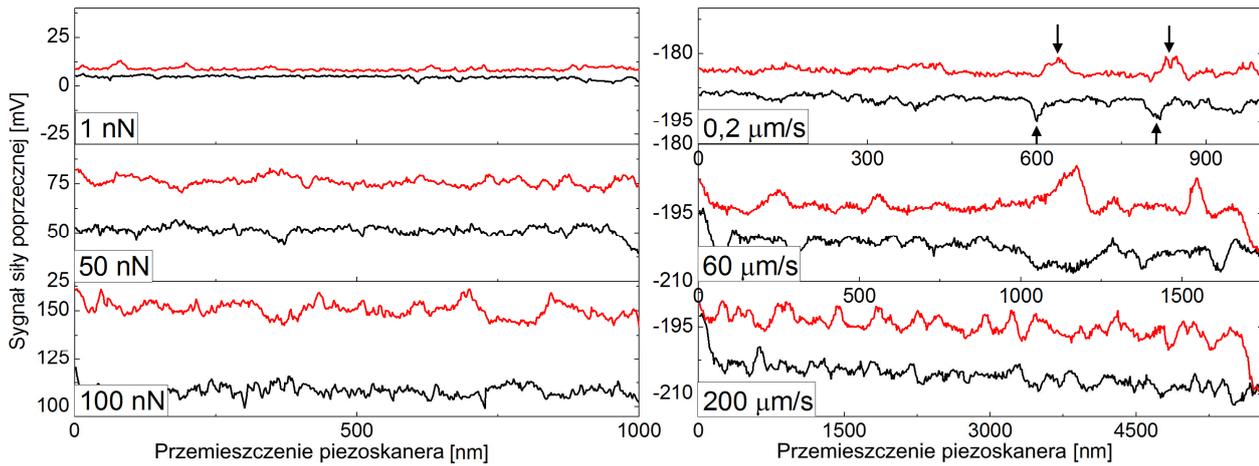
Rejestrowany jest jedynie charakterystyczny doskok do próbki. Modyfikacja ostrza za pomocą FHTS wzmacnia efekt – stopniowe uginanie się mikrobilki występuje już w odległości ostrza od powierzchni równej około: 60 nm (FPTS), 20 nm (FHTS) i poniżej 5 nm w przypadku FDTS (panel b). Zarejestrowane oddziaływanie o charakterze przyciągającym ma najprawdopodobniej podłoże elektrostatyczne. Pomiary dla hydrofobowych nanopowłok fluorosilanów wykonywano w obniżonej wilgotności względnej, co utrudniało odpływ ładunku elektrostatycznego z badanych powierzchni będących izolatorami.



Rysunek 6.5. Przykład typowej zależności sygnału ugięcia mikrobilki od przemieszczenia piezoskanera zarejestrowane podczas podjazdu do próbki dla grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niezmodyfikowanych (a) i zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM.

### 6.1.2 Pomiary w trybie mikroskopii sił poprzecznych (LFM)

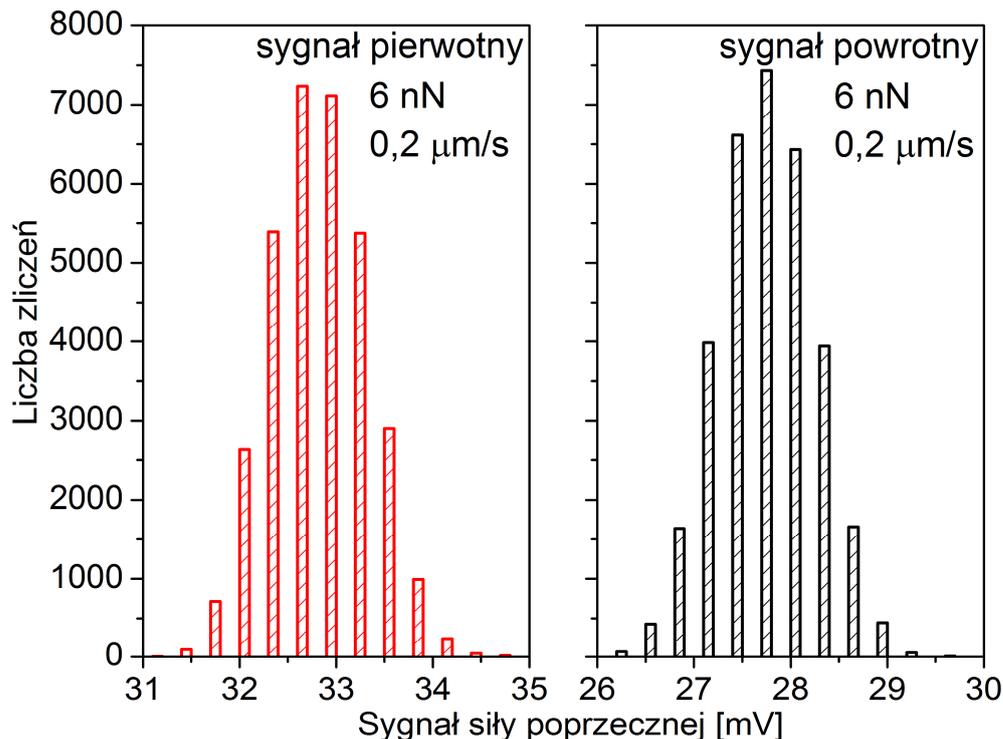
Pojedyncze pomiary sygnału siły poprzecznej w funkcji przemieszczenia piezoskanera przeprowadzone w trybie LFM dla obydwu kierunków (pierwotnego i powrotnego) tworzą charakterystyczne pętle tarcia niezależnie od siły nacisku czy szybkości przesuwu (rysunek 6.6). Omawiany przykład podano dla układu składającego się z grubej nanopowłoki fluorosilanu FDTS i ostrza Si. Przykłady dla innych nanopowłok znajdują się w dodatkach 6.1.2/A-B. Zwiększenie siły nacisku czy szybkości przesuwu powoduje zwykle wzrost średniej wartości między linią sygnału pierwotnego i powrotnego. Dla podanego przykładu sygnał siły poprzecznej zmienia się od 5 mV do 50 mV dla największej siły nacisku (lewa kolumna) oraz od 5 mV do 15 mV dla największej zmiany szybkości przesuwu (prawa kolumna). Względne zmiany sygnału są zwykle dużo większe w przypadku, gdy zmianie ulega parametr siły nacisku przy stałej szybkości przesuwu niż w przypadku odwrotnym. Lokalne zmiany sygnału w postaci charakterystycznych, nieregularnych szarpnięć spowodowane są wpływem zmian topograficznych analizowanej powierzchni. Sygnały siły poprzecznej mogą być przesunięte względem siebie – dla obydwu kierunków skanowania dane mogą zostać zebrane dla nieco innego miejsca na próbce (wybrane punkty charakterystyczne oznaczono strzałkami na rysunku). Wpływ na to zachowanie ma przede wszystkim zmiana szybkości przesuwu, a samo przesunięcie może wynieść nawet 200 nm. Procentowa zmiana położenia jest jednak niewielka i wynosi maksymalnie 1% dla dużego skanera piezoelektrycznego. Omawiane procentowe różnice są największe dla najmniejszych szybkości przesuwu (długości linii skanowania rzędu 1  $\mu\text{m}$ ). Dla szybkości maksymalnej uzyskanej w eksperymencie, tj. 600  $\mu\text{m/s}$ , względne różnice w położeniu sygnałów są nawet 100 razy mniejsze.



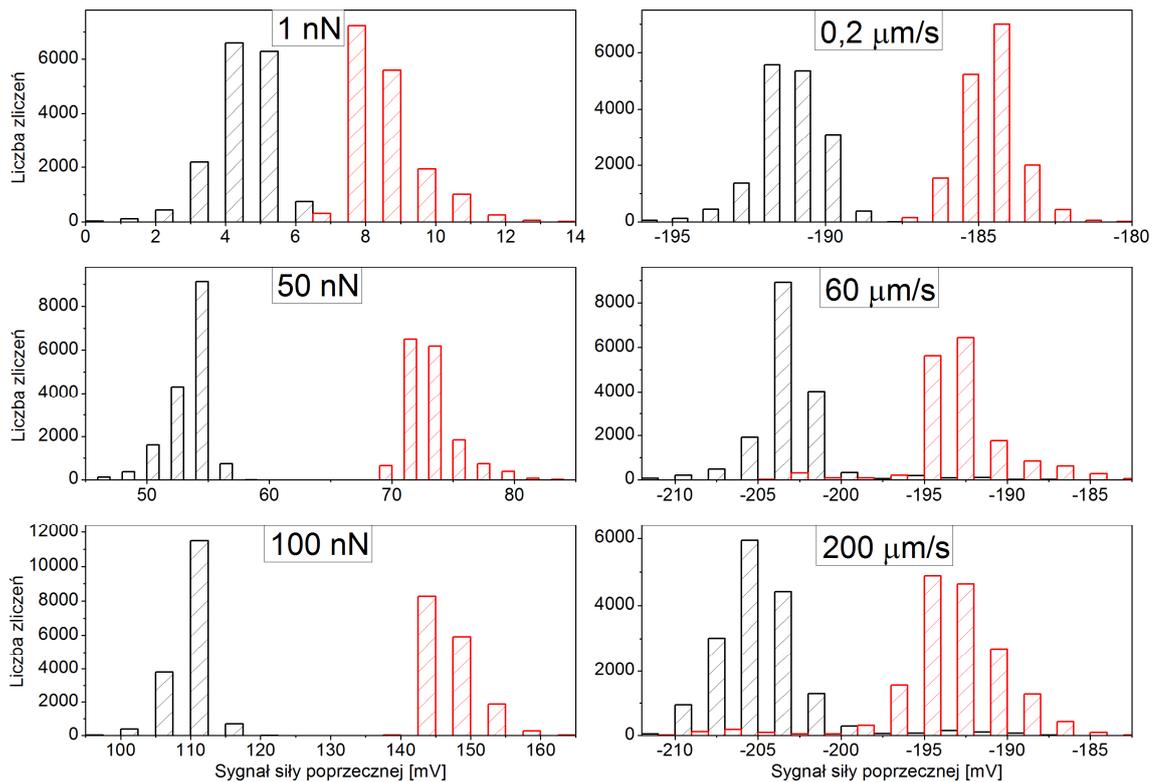
Rysunek 6.6. Przykład typowego sygnału siły poprzecznej w funkcji przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych sił nacisku (lewa kolumna) oraz trzech różnych szybkości przesuwu (prawa kolumna). Strzałkami oznaczono wybrane punkty charakterystyczne sygnału odpowiadające zmianom topograficznym.

Histogramy sygnału siły poprzecznej dla obydwu kierunków skanowania są symetryczne i zgodnie z rozkładem Gaussa przede wszystkim dla najmniejszych szybkości, np. 0,2 μm/s (rysunek 6.7). Dla podanego przykładu wartości średnie wynoszą 32,7 mV (sygnał pierwotny) oraz 27,7 mV (sygnał powrotny), a zatem sygnał odpowiadający tarcia wynosi  $(32,7-27,7)/2=2,5$  mV. Zmiany wartości siły nacisku w zakresie od 1 nN do 100 nN nie powodują większego wpływu na kształt histogramów (rysunek 6.8; lewa kolumna).

Obecność fałszywego sygnału związanego z topografią widoczna jest na histogramach w postaci słupków o względnie małej liczbie zliczeń i układzie symetrycznym względem danego kierunku skanowania (rysunek 6.8; prawa kolumna). Część fałszywych danych automatycznie obcinano poprzez zastosowanie funkcji *overscan* obecnej w oprogramowaniu mikroskopu (rozdział 3.3.3).



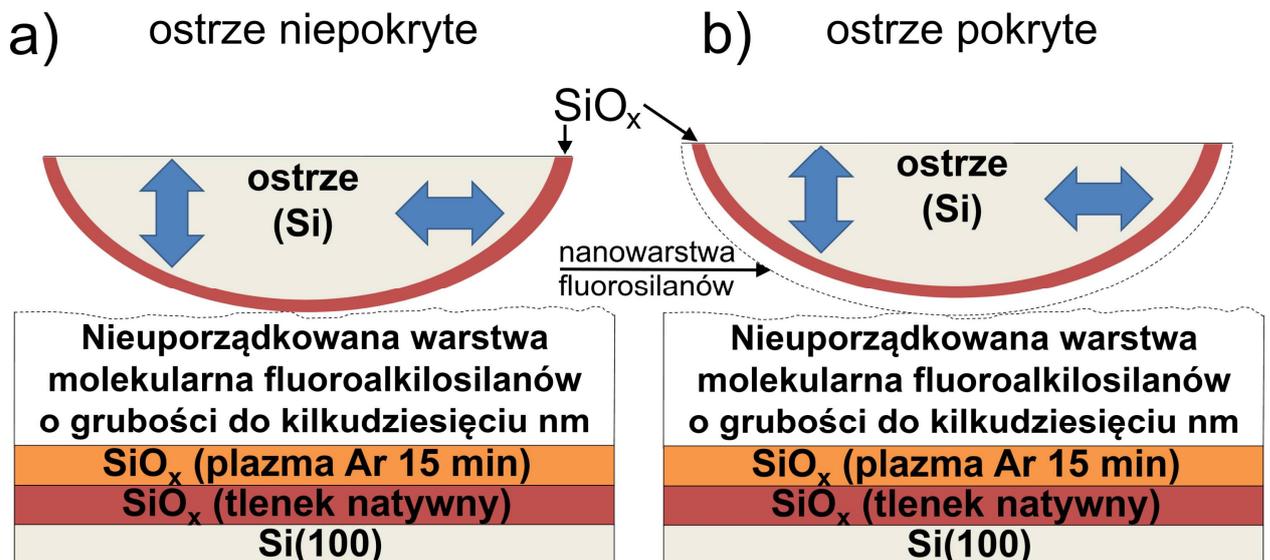
Rysunek 6.7. Przykład typowego histogramu sygnału siły poprzecznej dla obydwu kierunków skanowania.



Rysunek 6.8. Przykład typowego histogramu sygnału siły poprzecznej dla obydwu kierunków skanowania oraz trzech różnych sił nacisku (lewa kolumna) i trzech różnych szybkości przesuwu (prawa kolumna).

## 6.2 Nanowarstwy fluorosilanów

W niniejszym rozdziale przedstawiono opracowane wyniki eksperymentalne AFM dotyczące adhezji i tarcia dla nanopowłok utworzonych na powierzchni krzemu przez nanowarstwy fluorosilanów. Pomiar AFM wykonano dla dwóch podstawowych konfiguracji eksperymentalnych: pokryte podłoże – niepokryte ostrze AFM (rysunek 6.9 a) oraz pokryte podłoże – pokryte ostrze AFM za pomocą związku FHTS (rysunek 6.9 b). Dodatkowo wykonano pomiary dla próbki referencyjnej – Si/SiO<sub>x</sub>.

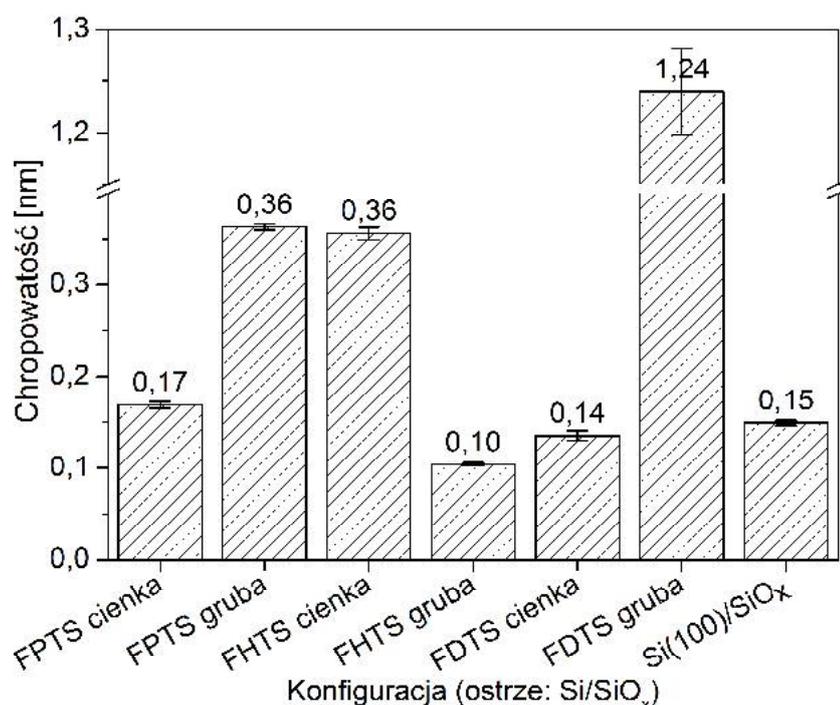


Rysunek 6.9. Schemat układu próbka-ostrze AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego (a) oraz pokrytego (b) nanowarstwą FHTS.

## 6.2.1 Pomiary chropowatości powierzchni

Chropowatość powierzchni odgrywa dużą rolę w procesach adhezji i tarcia zarówno mokrego, jak i suchego [287]. Zmiana chropowatości prowadzi do zmiany rzeczywistej powierzchni kontaktu między ciałami, a co za tym idzie do zmiany wartości siły adhezji – szczególnie suchej. Zgodnie z adhezyjną teorią tarcia zmiany te mają z kolei wpływ na rejestrowaną siłę tarcia. Spośród zbadanych próbek nie zaobserwowano jednoznacznego związku między typem nanopowłoki (cienka lub gruba) a wartością chropowatości  $r_a$  (rysunek 6.10). Procesy wytwarzania wspomnianych nanopowłok są bardzo podobne (rozdział 5.1.2). Stąd wyjaśnienia należałoby się doszukiwać gdzie indziej. Pokazano, że wartości  $r_a$  są zbliżone do siebie (prócz grubej nanopowłoki FDTs) i charakteryzują się wartościami podobnymi jak dla próbki referencyjnej – Si(100)/SiO<sub>x</sub> ( $r_a = 0,15$  nm). Spośród wszystkich próbek najniższą wartość  $r_a$  prezentuje gruba FHTs (0,10 nm). Zdecydowanie największą wartością  $r_a$ , ponad dwanaście razy większą niż dla grubej FHTs, charakteryzuje się gruba FDTs (1,24 nm) – obie wytworzono w tym samym procesie technologicznym.

Jak pokazano w rozdziale 5.1.3 osadzanie modyfikatora z fazy gazowej powoduje powstawanie na powierzchni utworzonej nanopowłoki małych oraz dużych obiektów w formie wysp. Duże obiekty (o średnicach od 300 nm do 600 nm) rozłożone są nierównomiernie i występują stosunkowo rzadko. Średnica małych wysp dla cienkich nanopowłok jest w przybliżeniu podobna i wynosi około 50 nm. Małe wyspy, w odróżnieniu od dużych, dominują na powierzchni nanopowłok. W przypadku próbki FHTs, ich liczba na jednostkę powierzchni jest około 3 razy większa dla nanopowłoki cienkiej niż dla grubej. Dla pozostałych dwóch nanopowłok zależność jest odwrotna – liczba na jednostkę powierzchni małych wysp jest mniejsza dla nanopowłok cienkich (FPTS: osiem razy; FDTs: czterdzieści osiem razy).



Rysunek 6.10. Chropowatość (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego.



Liczebność małych wysp na powierzchni utworzonych nanopowłok dobrze koreluje z uzyskanymi wartościami  $r_a$ . Ich liczba dodatnio wpływa na wartość chropowatości powierzchni. Wartość  $r_a$  dla grubej nanopowłoki FDTS odstaje od pozostałych ze względu na stosunkowo największe zagęszczenie małych wysp. Zatem to mniejsze wyspy, powstałe w procesie osadzania nanopowłok wpływają na wartości chropowatości.

## 6.2.2 Pomiary siły adhezji

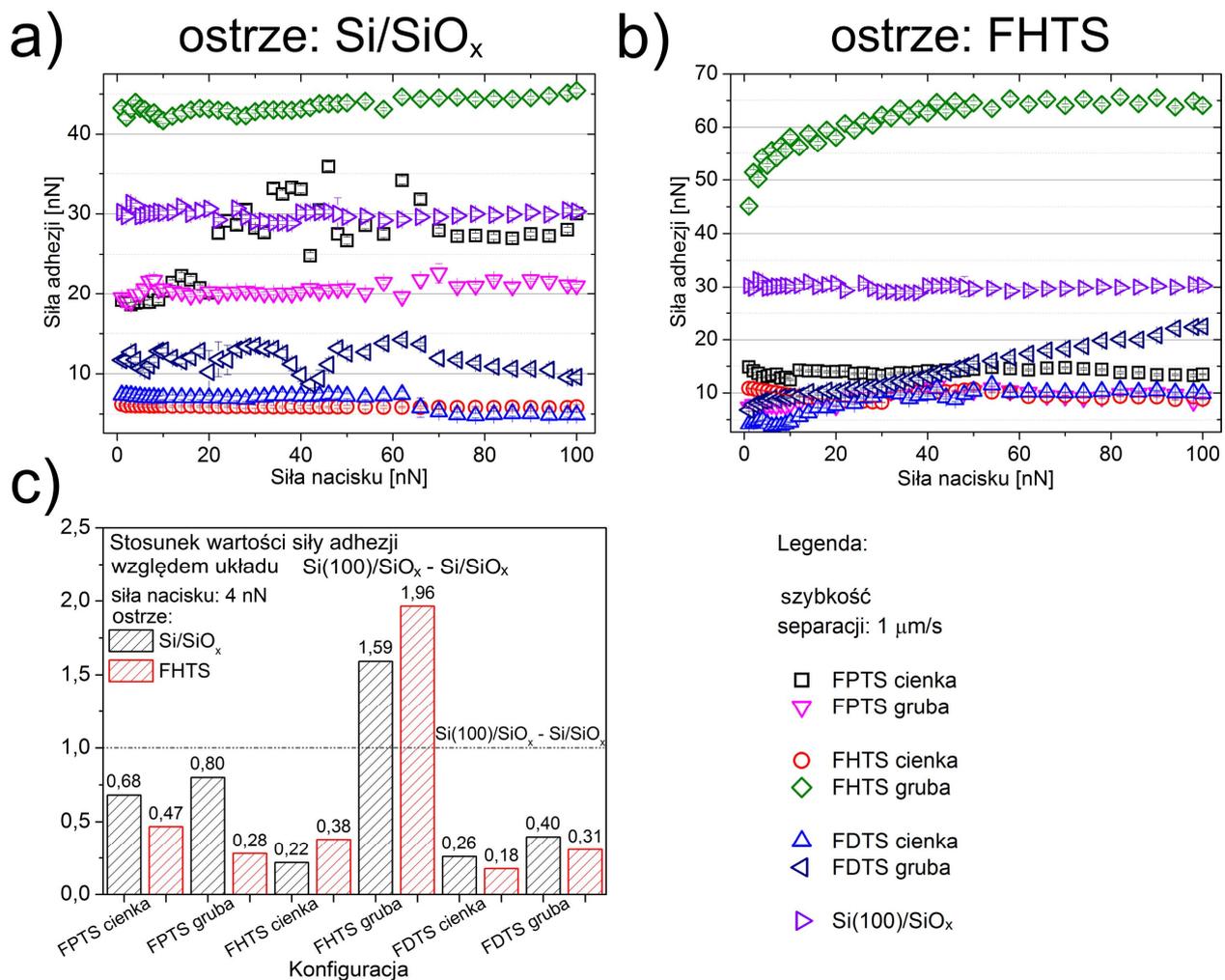
### *Wpływ siły nacisku*

Siła adhezji dla poszczególnych nanopowłok fluorosilanów nieznacznie zależy od siły nacisku (rysunek 6.11 a, b). Efekt wzrostu wartości siły adhezji jest szczególnie wyraźny dla układów, w których modyfikacji poddano obydwie powierzchnie. Wzrost siły nacisku powoduje wzrost ciśnienia w danym nanokontakcie, co może prowadzić do deformacji lub nawet usunięcia cząsteczek zlokalizowanych przy powierzchni. Wzrost wartości siły adhezji spowodowany jest zwiększeniem rzeczywistej powierzchni kontaktu w momencie zmiany geometrii ułożenia cząsteczek, na które działa niezrównoważona siła. Jak zauważono wcześniej (rozdział 5.1.3) cząsteczki fluorosilanów na płaskim podłożu krzemowym mogą być rozłożone w sposób chaotyczny, nieuporządkowany. Bardzo prawdopodobne, że kąt nachylenia długich osi cząsteczek do podłoża jest w takim przypadku bliski zeru. To z kolei sprawia, że utworzona nanopowłoka nie jest podatna na wpływ znacznego ciśnienia. Pokazano, że cząsteczki FHTS na zmodyfikowanym ostrzu AFM tworzą cienką nanowarstwę o grubości około dwóch monowarstw (rozdział 5.1.2). W tym przypadku wpływ znacznego ciśnienia kontaktowego może spowodować deformację geometrii ułożenia cząsteczek, np. poprzez zmianę ich kąta nachylenia bądź ich wygięcie (efekt bardziej prawdopodobny dla cząsteczek o dłuższych łącznikach alkilowych). W efekcie obserwuje się wyraźniejsze zależności siły adhezji od siły nacisku dla ostrzy zmodyfikowanych za pomocą FHTS (panele b oraz a).

Siła adhezji dla układu cienkiej nanopowłoki FPTS i ostrza niemodyfikowanego stosunkowo mocno zmienia się w funkcji siły nacisku (rysunek 6.11 a). Jej wartość wzrasta do około 150% dla wartości 40 nN siły nacisku względem wartości z przedziału 1-4 nN. Wartość siły adhezji stabilizuje się dla nacisku powyżej 70 nN. Przebieg zależności może świadczyć o zmianie ułożenia cząsteczek o najkrótszym łączniku w warstwie oraz degradacji takiej nanopowłoki już przy stosunkowo niewielkiej sile nacisku. *Plateau* dla największych wartości siły nacisku nie oznacza jednak całkowitego usunięcia nanopowłoki z powierzchni krzemu, co sprawdzono w osobnym eksperymencie AFM. Zmianom ułożenia cząsteczek ulegają jedynie warstwy przypowierzchniowe. Co ciekawe, tak wyraźny efekt nie występuje dla konfiguracji z ostrzem po przeprowadzonej modyfikacji – zależność dla cienkiej nanopowłoki FPTS jest stabilna w całym zakresie (rysunek 6.11 b). Podobny, jednak już nie tak duży wzrost siły adhezji (do około 130%) wykazuje próbka gruba FHTS dla ostrza modyfikowanego. Zdecydowanie największy względny wzrost siły adhezji (do około 400%) zanotowano dla próbki grubej FDTS i ostrza modyfikowanego. Tak duży wzrost może być spowodowany mechanizmem uginania się łączników cząsteczek FDTS będących najdłuższymi spośród badanych fluorosilanów. Wzrost ciśnienia kontaktowego może prowadzić do znacznego zwiększenia rzeczywistej powierzchni kontaktu i siły adhezji. Wyniki dla próbki cienkiej FDTS wykazują z kolei *plateau* powyżej wartości 25 nN siły nacisku, a siła adhezji wzrasta do około 200% w rozpatrywanym zakresie.

Różnice te pokazują, że mimo podobnego sposobu powstawania cienkie i grube nanopowłoki mogą znacznie różnić się od siebie, choćby ze względu na ułożenie cząsteczek w nanowarstwie czy wielkość wysp powstałych na ich powierzchni. Efektem jest reakcja siły adhezji na zmianę siły nacisku. Jak można zauważyć siła adhezji dla układu referencyjnego ( $\text{Si}(100)/\text{SiO}_x - \text{Si}/\text{SiO}_x$ ) nie zmienia się w badanym zakresie.

Każda z zależności została wykonana z wykorzystaniem różnych ostrzy krzemowych prezentujących jednak zbliżony promień krzywizny. To umożliwiło bezpośrednie porównanie wartości siły adhezji względem układu referencyjnego dla siły nacisku o wartości 4 nN (rysunek 6.11 c). Siłę nacisku wybrano nieprzypadkowo – dla tej wartości wykonano pomiary adhezji i część pomiarów tarcia w funkcji szybkości separacji/przesuwu opisane w dalszej części pracy. Podstawowym wnioskiem wynikającym z analizowanego wykresu słupkowego jest to, że układy z nanopowłokami FPTS i FDTS (niezależnie od stanu modyfikacji ostrza czy grubości nanopowłoki) obniżają siłę adhezji (od 80% do 20%) w stosunku do układu referencyjnego (pozioma linia przerywana). Wyjątek stanowią grube nanopowłoki FHTS, dla których siła adhezji wzrasta do 159% i 196% odpowiednio dla ostrza niemodyfikowanego i modyfikowanego za pomocą FHTS względem układu referencyjnego.



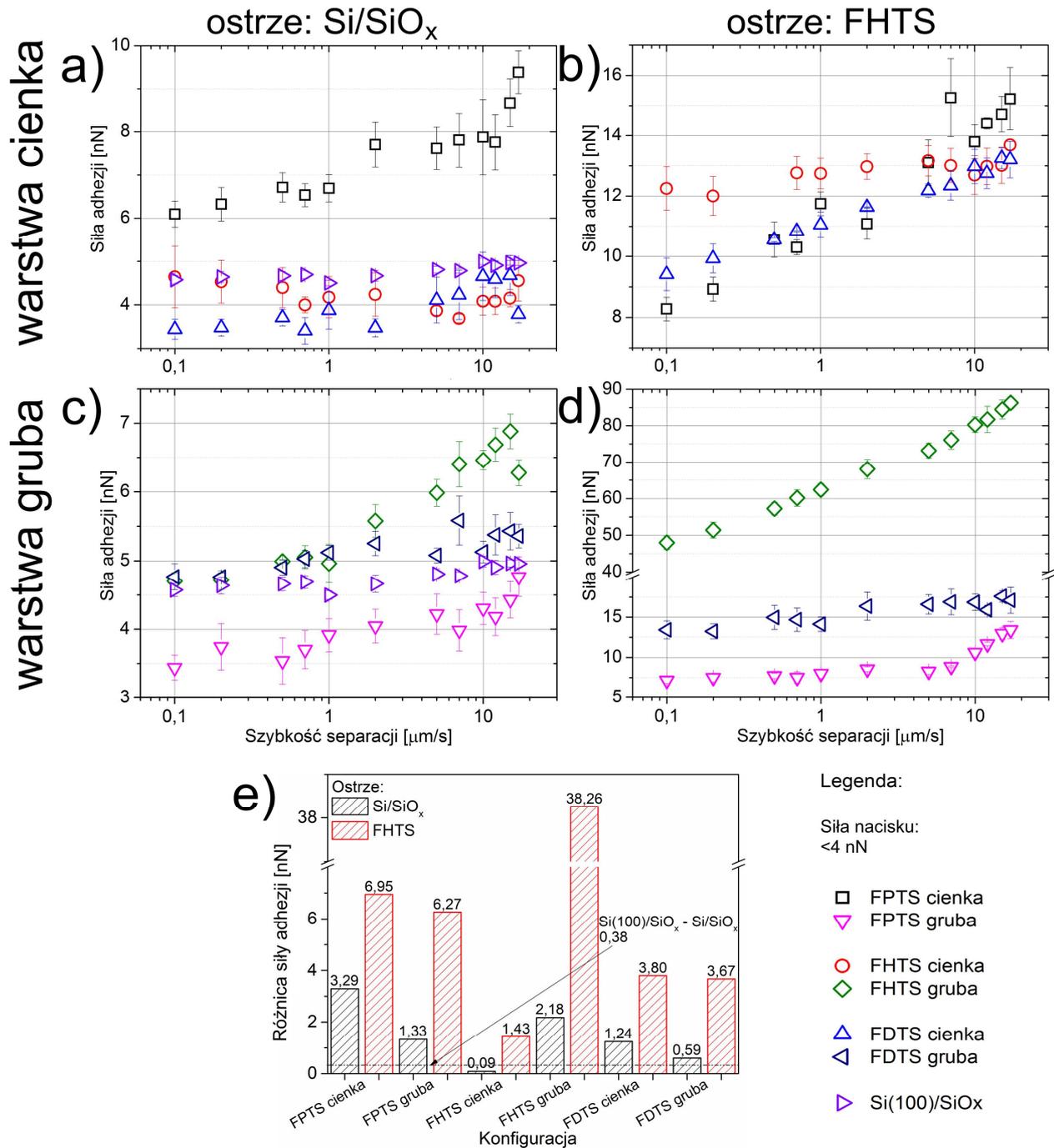
Rysunek 6.11. Zależności siły adhezji od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i niemodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM. Panel (c) przedstawia stosunek wartości siły adhezji względem układu niemodyfikowanego dla stałej wartości siły nacisku < 4 nN.

Z kolei nanopowłoki cienkie FHTS zachowują się przeciwnie do ich grubych odpowiedników. Poza nimi dla FPTS adhezja jest największa (68% i 80% wartości próbki referencyjnej), a dla FDTS najmniejsza (26% i 40% wartości próbki referencyjnej) odpowiednio dla cienkiej i grubej nanopowłoki. W przypadku próbek FPTS i FDTS bez względu na ich grubość obserwuje się nieznacznie lepszą zdolność do ograniczania wpływu adhezji suchej dla ostrza modyfikowanego za pomocą FHTS. Podsumowując, modyfikacja obydwu powierzchni doprowadzonych do kontaktu w ogólności daje także zadowalający efekt pod względem ograniczenia sił adhezji. Niemniej jest on przeciwny w przypadku próbek FHTS. Jak można zauważyć nanopowłoki FHTS zachowują się odmiennie od pozostałych mimo iż cząsteczki, z których się składają, różnią się jedynie długością łącznika alkilowego. Powód ich odmiennych charakterystyk może mieć częściowo źródło w chropowatości powierzchni. Niemniej ten ostatni parametr nie różni się znacząco dla FHTS i pozostałych nanopowłok – rysunek 6.10.

### *Wpływ szybkości separacji*

W przypadku zależności siły adhezji od szybkości separacji dla większości zbadanych układów można zaobserwować ich rosnący przebieg (rysunek 6.12 a-d). Ze względu na zachowanie czytelności wykresów podzielono je pod względem modyfikacji ostrzy oraz typu nanopowłoki (cienka, gruba). Podobne zabiegi przeprowadzono dla wielu innych wyników zaprezentowanych w dalszej części rozdziału. Ze względu na niewielki zakres szybkości separacji prawie wszystkie z prezentowanych zależności mają charakter jednozakresowy. Oznacza to, że w danym zakresie szybkości nie dochodzi do nagłej zmiany wartości mierzonej siły, a nachylenie zależności jest w przybliżeniu stałe. Tylko w przypadku próbki cienkiej i grubej FPTS widoczna jest wyraźna zmiana kąta nachylenia zależności (jest ona dwuzakresowa) dla ostrza niemodyfikowanego i modyfikowanego, dla wartości szybkości separacji około 10  $\mu\text{m/s}$ . Podobny dwuzakresowy charakter zależności był obserwowany przez innych eksperymentatorów dla nanopowłok FDTS i ostrza krzemowego [288, 289] oraz dla monowarstw zbudowanych z 1-dekanetolu oraz 1-dodekanetolu i ostrza wykonanego z azotku krzemu [102, 175, 250]. Zwykle był on jednak widoczny dla zakresu szybkości separacji większego o kilka rzędów wartości dostępnego dzięki modyfikacjom technicznym aparatury AFM. Występowanie zależności dwuzakresowych może sugerować obecność dwóch barier potencjału (wewnętrznej i zewnętrznej) różniących się wysokością (energią aktywacji). Jednak w przypadku dominujących oddziaływań van der Waalsa i adhezji suchej po przyłożeniu siły zewnętrznej występuje tylko jedna bariera, a zmiana nachylenia zależności jest związana z kooperatywnym zrywaniem pojedynczych, równoległych wiązań adhezyjnych zachowujących się w pierwszym zakresie (mniejsze szybkości separacji) jak pojedyncze makro-wiązanie. Na tym etapie bardzo prawdopodobny jest proces odtwarzania poszczególnych wiązań adhezyjnych (rozdział 2.2.4). Dla drugiego zakresu dostępnego przy dostatecznie szybkiej separacji powierzchni wiązania zachowują się inaczej – w sposób niekooperatywny, tj. zrywane są niezależnie od siebie. Proces odtwarzania wiązań jest dużo mniej prawdopodobny, co ma swoje odzwierciedlenie w wyraźnej zależności siły adhezji od szybkości przesuwu w drugim zakresie. Przy dostatecznie małej wartości szybkości separacji zerwane wiązanie adhezyjne ma statystycznie większe szanse na odnowienie się. Gdy takich wiązań w nanokontakcie jest więcej, ma to swoje odzwierciedlenie w bardzo słabej zależności siły adhezji od szybkości separacji. Wykres słupkowy (panel e) dla różnicy między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji pokazuje, że zależność wzrostowa występuje między

badanymi próbkami a ostrzem modyfikowanym za pomocą FHTS (rysunek 6.12 e). W przypadku grubej nanopowłoki FHTS wykazującej odmienne zachowanie także w przypadku zależności siły adhezji od siły nacisku (rysunek 6.11 b) różnica jest największa, tj. zależność rośnie prawie osiemnastokrotnie w układzie z ostrzem modyfikowanym względem układu z ostrzem niemodyfikowanym. Dla cienkiej nanopowłoki FHTS wzrost ten jest około szesnastokrotny. W przypadku pozostałych nanopowłok wynosi on nie więcej niż sześć razy. Efekt odtwarzania wiązań adhezyjnych jest mniej prawdopodobny dla układów, w których zmodyfikowano obydwie powierzchnie (większa różnica siły adhezji – panel e).



Rysunek 6.12. Zależności siły adhezji od szybkości separacji (a-d) dla cienkich (a, b) i grubych (c, d) nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i niemodyfikowanych (a, c) oraz zmodyfikowanych (b, d) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM. Panel (e) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie szybkości separacji. Siła nacisku wynosi < 4 nN.

Może to być związane z różnicami w oddziaływaniach występujących między hydrofobową grupą funkcyjną  $-CF_3$  a hydrofilowym tlenkiem krzemu i dwoma grupami  $-CF_3$  w przypadku ostrza zmodyfikowanego.

### 6.2.3 Pomiary siły tarcia

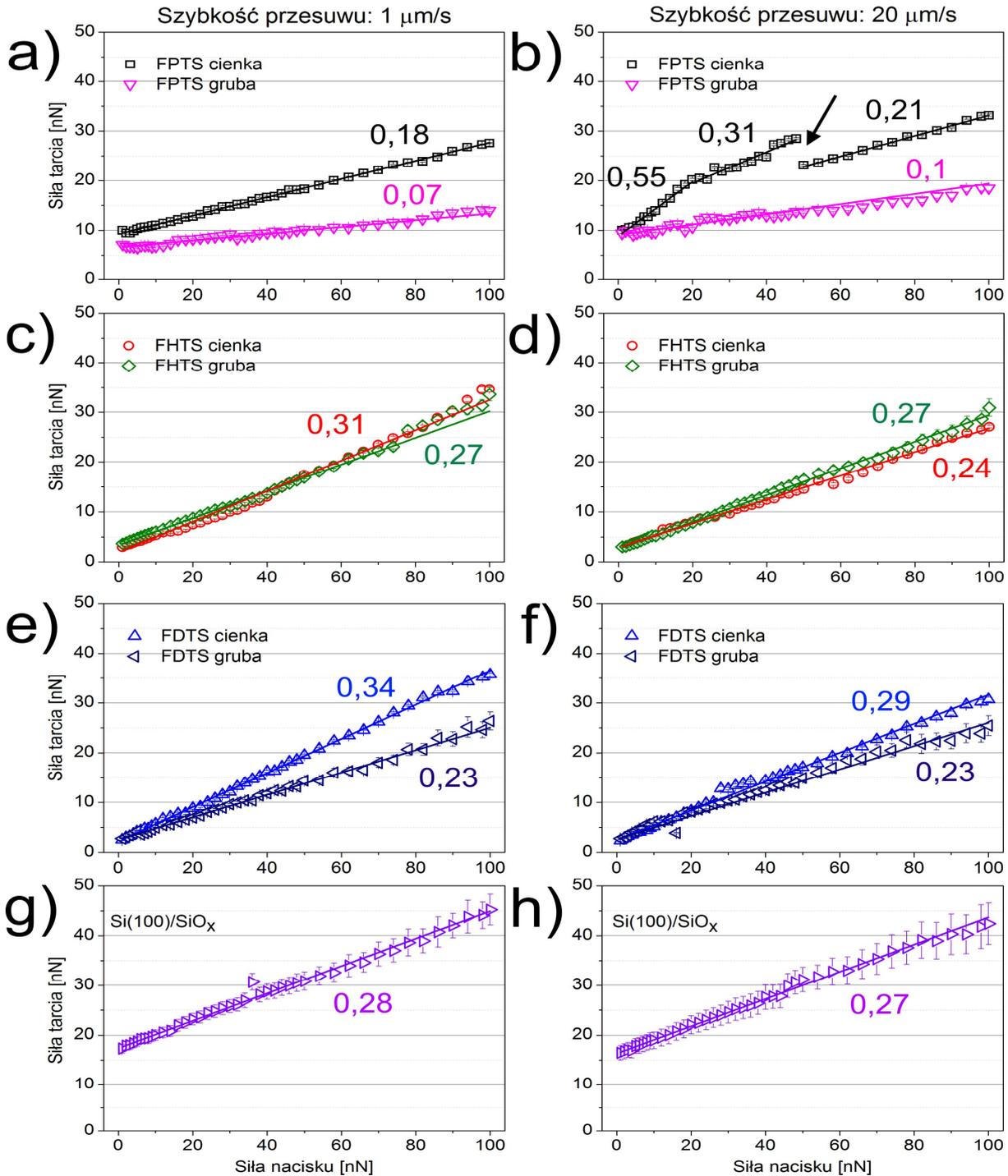
#### *Wpływ siły nacisku*

Zależności siły tarcia od siły nacisku między nanopowłokami fluorosilanów, czystym krzemem a ostrzem niemodyfikowanym wykonano dla dwóch szybkości przesuwu –  $1 \mu\text{m/s}$  oraz  $20 \mu\text{m/s}$  (rysunek 6.13). Pomiary wykonane dla ostrzy o promieniu krzywizny rzędu  $40 \text{ nm}$  pokazały charakterystyczny, liniowy wzrost zależności w zakresie  $1\text{-}100 \text{ nN}$ . Liniowość zależności podyktowana jest brakiem deformacji plastycznej badanej powierzchni bądź ostrza AFM dla zakresu ciśnień kontaktowych zależnych od powierzchni kontaktu rzeczywistego oraz siły nacisku. Nie zauważono wyraźnego wpływu szybkości przesuwu na wartości współczynników tarcia kinetycznego. W przypadku cienkiej nanopowłoki FPTS dla szybkości  $20 \mu\text{m/s}$  zaobserwowano zależność trójzakresową charakteryzującą się trzema różnymi współczynnikami tarcia kinetycznego (liczby na wykresach) zależnie od zakresu siły nacisku. Dla wartości siły nacisku około  $50 \text{ nN}$  doszło do skokowego zmniejszenia się wartości siły tarcia, co jest charakterystyczne dla nagłego zmniejszenia się powierzchni rzeczywistej kontaktu związanego najczęściej z oderwaniem się zabrudzenia od ostrza bądź jego ukruszeniem. Analiza stanu ostrza za pomocą SEM pokazała, że przyczyna była związana z zabrudzeniem zebrany z powierzchni podczas procesu skanowania.

Wartości współczynników tarcia kinetycznego są względnie duże w porównaniu do danych literaturowych [246]. Modyfikacja podłoży za pomocą nanopowłok fluorosilanów FHTS i FDTS nie powoduje wyraźnego spadku wartości współczynnika względem odnośnika krzemowego (0,28) – mają one wartości porównywalne w rozpatrywanym zakresie siły nacisku. Najmniejsze wartości zaobserwowano dla cienkiej (0,18) oraz grubej (0,07) nanopowłoki FPTS, która ogranicza współczynnik tarcia czterokrotnie względem niemodyfikowanego krzemu. Zauważono również, że współczynnik jest najmniejszy dla grubych nanopowłok. W dodatkowym eksperymencie z wykorzystaniem pojedynczego ostrza niemodyfikowanego o promieniu krzywizny czterokrotnie mniejszym ( $10 \text{ nm}$ ) dla szybkości  $1 \mu\text{m/s}$  pokazano, że współczynnik tarcia kinetycznego jest związany z rzeczywistą powierzchnią kontaktu, a więc z ciśnieniem kontaktowym (dodatek 6.2.3/A oraz B). Za wyjątkiem FPTS uzyskano około dwukrotnie mniejsze wartości współczynników (np. 0,27 a 0,12 dla  $\text{Si/SiO}_x$ ). Jednocześnie potwierdzono, że modyfikacja podłoży za pomocą fluorosilanów nie powoduje istotnych zmian wartości współczynnika tarcia kinetycznego względem krzemu – np. 0,12 (FDTS cienka) czy 0,14 (FHTS cienka) a 0,12 ( $\text{Si/SiO}_x$ ). Pokazano też, że dla wytworzonych nanopowłok histereza zależności siły tarcia od siły nacisku dla rosnącego i malejącego nacisku prawie nie występuje. Oznacza to, że nie dochodzi do modyfikacji powierzchni nanopowłok w rozpatrywanym zakresie sił nacisku. Zmniejszenie się wartości współczynnika tarcia kinetycznego dla ostrza o mniejszym promieniu krzywizny jest charakterystyczne wobec zmniejszania skali eksperymentu ze względu na zmieniające się wraz ze skalą parametry mechaniczne powierzchni oraz zmianę rzeczywistej powierzchni kontaktu [290]. Jak zauważa Bhushan i Kulkarni drugie historyczne prawo tarcia (rozdział 2.2) nie musi być spełnione dla mikro- i nanoskali tak jak dzieje się to w makroskali.

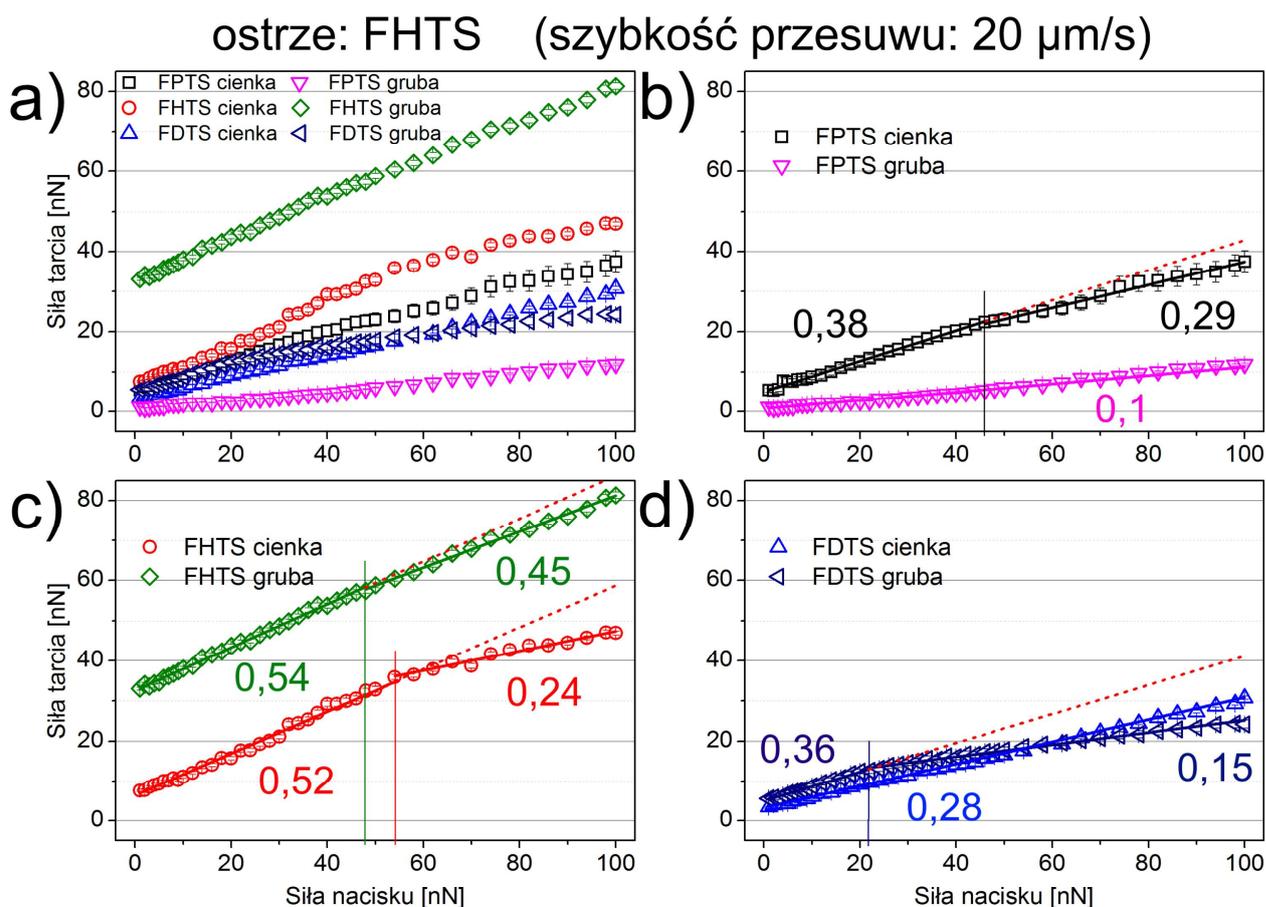
Autorzy wspomnianej publikacji uzyskali różne wartości współczynników tarcia kinetycznego dla wybranych podłoży zależnie od rzeczywistej powierzchni kontaktu (skali eksperymentu) oraz zakresu sił nacisku (wpływ deformacji pod wpływem ciśnienia kontaktowego). Opisany efekt jest najprawdopodobniej głównym powodem, wobec którego dla tych samych układów uzyskano inne wyniki niż dostępne w literaturze dla ostrza o podobnym składzie chemicznym –  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (FDTS: 0,010-0,014; FPTTS: 0,028-0,030) [246].

ostrze:  $\text{Si}/\text{SiO}_x$



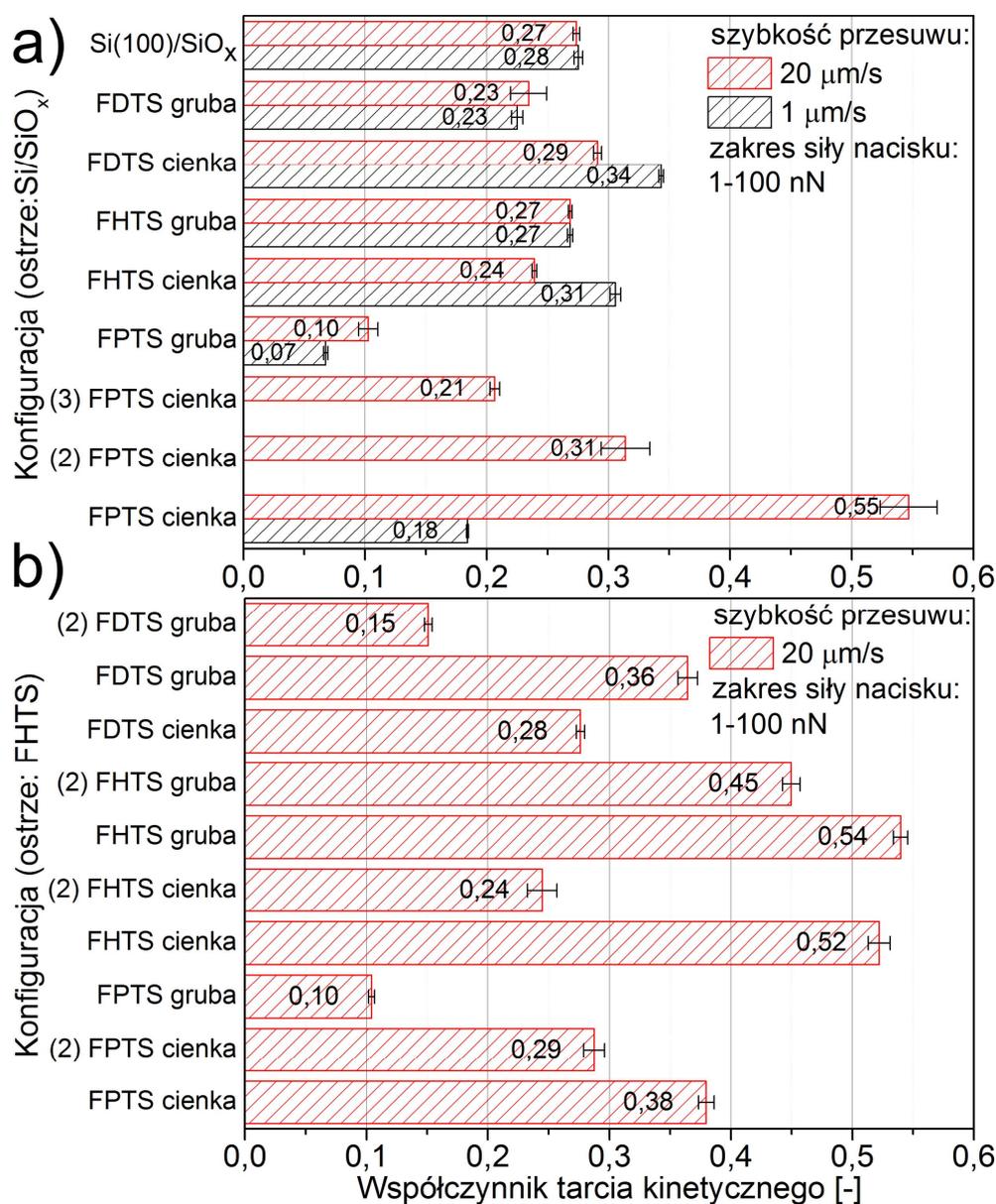
Rysunek 6.13. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów (a-f) oraz czystego podłoża krzemu (g, h) i niezmodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu – 1 μm/s (lewa kolumna) oraz 20 μm/s (prawa kolumna). Strzałka na panelu (b) wskazuje na oderwanie zabrudzenia od ostrza AFM.

Podobnie jak dla ostrza niemodyfikowanego wykonano pomiary zależności siły tarcia od siły nacisku między nanopowłokami fluorosilanów a ostrzem zmodyfikowanym za pomocą FHTS (rysunek 6.14). W tym przypadku ze względu na problemy związane ze stabilnością mechaniczną zmodyfikowanych mikrobelk (rozdział 5.1.2) oraz celem zapewnienia stałej w czasie siły nacisku pomiary wykonano tylko dla szybkości przesuwu  $20 \mu\text{m/s}$ . Zestawienie wszystkich zależności pokazuje odmienne zachowanie się grubej nanopowłoki FHTS (rysunek 6.14 a). Dla tej próbki rejestruje się w ogólności największe wartości siły tarcia jak i adhezji (rysunek 6.11 b oraz rysunek 6.12 d). Analogicznie najmniejsze wartości sił tarcia i adhezji rejestruje się dla grubej nanopowłoki FPTS. Wartości współczynników tarcia kinetycznego dla ostrzy modyfikowanych są generalnie większe niż dla ostrzy niemodyfikowanych w przypadku względnie małych wartości sił nacisku (rysunek 6.13 oraz rysunek 6.14 b-d). Zestawienie wszystkich współczynników tarcia kinetycznego przedstawiono w dalszej części podrozdziału (rysunek 6.15). W przypadku ostrzy modyfikowanych za pomocą FHTS uwagę zwracają zależności dwuzakresowe wyraźnie widoczne dla próbek: cienkiej FPTS i FHTS oraz grubej FHTS i FDTS (rysunek 6.14 b-d). Miejsce zmiany zakresu oznaczono liniami ciągłymi pionowymi, natomiast ekstrapolowany przebieg zależności bez zmiany współczynników tarcia oznaczono liniami przerywanymi. Analizując położenie pionowych linii odpowiadających charakterystycznej wartości siły nacisku, można zauważyć, że dla FDTS jej wartość jest najmniejsza i wynosi około  $22 \text{ nN}$ .



**Rysunek 6.14.** Zależności siły tarcia od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów i ostrzy AFM zmodyfikowanych cząsteczkami FHTS dla szybkości przesuwu  $20 \mu\text{m/s}$ . Panel (a) przedstawia zestawienie zależności pokazanych na pozostałych panelach.

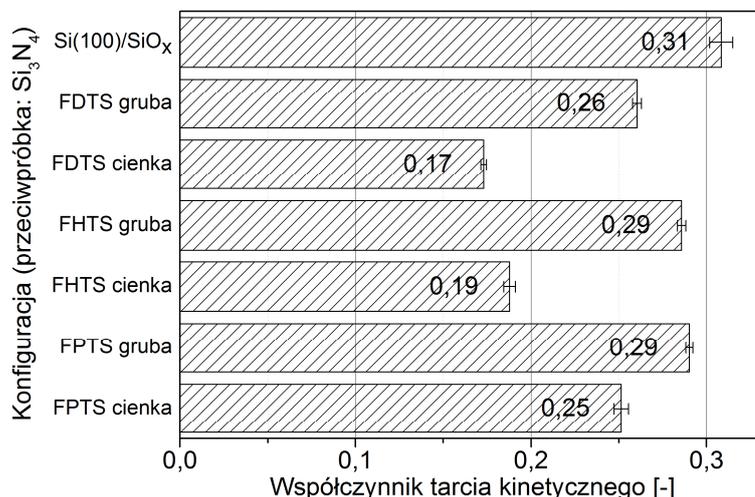
Dla FHTS wynosi z kolei od 48 nN do 54 nN (odpowiednio cienka i gruba nanopowłoka) i podobnie dla FPTs – 46 nN. Skokowa zmiana współczynnika tarcia może być związana z deformacją nanowarstwy FHTS obecnej na ostrzu AFM. Podobnych zmian dla ostrzy niemodyfikowanych nie obserwuje się. Zwiększenie siły nacisku do pewnej charakterystycznej wartości może powodować proces degradacji nanowarstwy. Niewykluczone, że część cząsteczek FHTS znajdujących się na ostrzu AFM usuwana jest z jego powierzchni (tlenku krzemu) pod wpływem ciśnienia kontaktowego. Proces może być wspomagany znaczną chropowatością powierzchni niektórych nanopowłok. Analiza współczynników tarcia kinetycznego względem zakresów wartości sił nacisku pokazuje, że mają one wartości zawsze mniejsze (dla cenniej FHTS i grubej FHTS nawet ponad dwukrotnie) dla zakresu drugiego. Zwykle, gdy dochodzi do deformacji plastycznej powierzchni próbek krystalicznych będących w kontakcie, zależność jest przeciwna – współczynnik tarcia kinetycznego gwałtownie rośnie [290].



Rysunek 6.15. Współczynniki tarcia kinetycznego dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego zależnie od zadanej szybkości przesuwu (1 μm/s i/lub 20 μm/s): ostrza AFM niemodyfikowane (a) oraz zmodyfikowane cząsteczkami FHTS (b). Współczynniki tarcia kinetycznego zależne od zakresu siły nacisku oznaczono dla odróżnienia cyfrą w nawiasie okrągłym.



Współczynniki tarcia kinetycznego otrzymane za pomocą mikrotribometru T23 i przeciwróbki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o promieniu 2,5 mm prezentują zbliżone wartości do tych uzyskanych za pomocą ostrzy AFM o promieniu 40 nm – np. dla grubej nanopowłoki FDTs odpowiednio 0,26 i 0,28 (rysunek 6.15, rysunek 6.16). O ile w nanoskali zaobserwować można pewną zmianę współczynnika tarcia kinetycznego w zależności od zakresu siły nacisku, o tyle nie obserwuje się tego efektu w makroskali. To pokazuje, że w odpowiednio małej skali zmiana ułożenia cząsteczek może wyraźnie wpływać na kształt badanej zależności.



Rysunek 6.16. Współczynniki tarcia kinetycznego dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i przeciwróbki wykonanej z materiału  $\text{Si}_3\text{N}_4$  uzyskane mikrotribometrem (rozdział 4.10).

#### Wpływ szybkości przesuwu

W przypadku zależności siły tarcia od szybkości przesuwu, w celu dogłębnego zrozumienia zachodzących mechanizmów tarcia, zaproponowano i wykonano cztery kolejne eksperymenty:

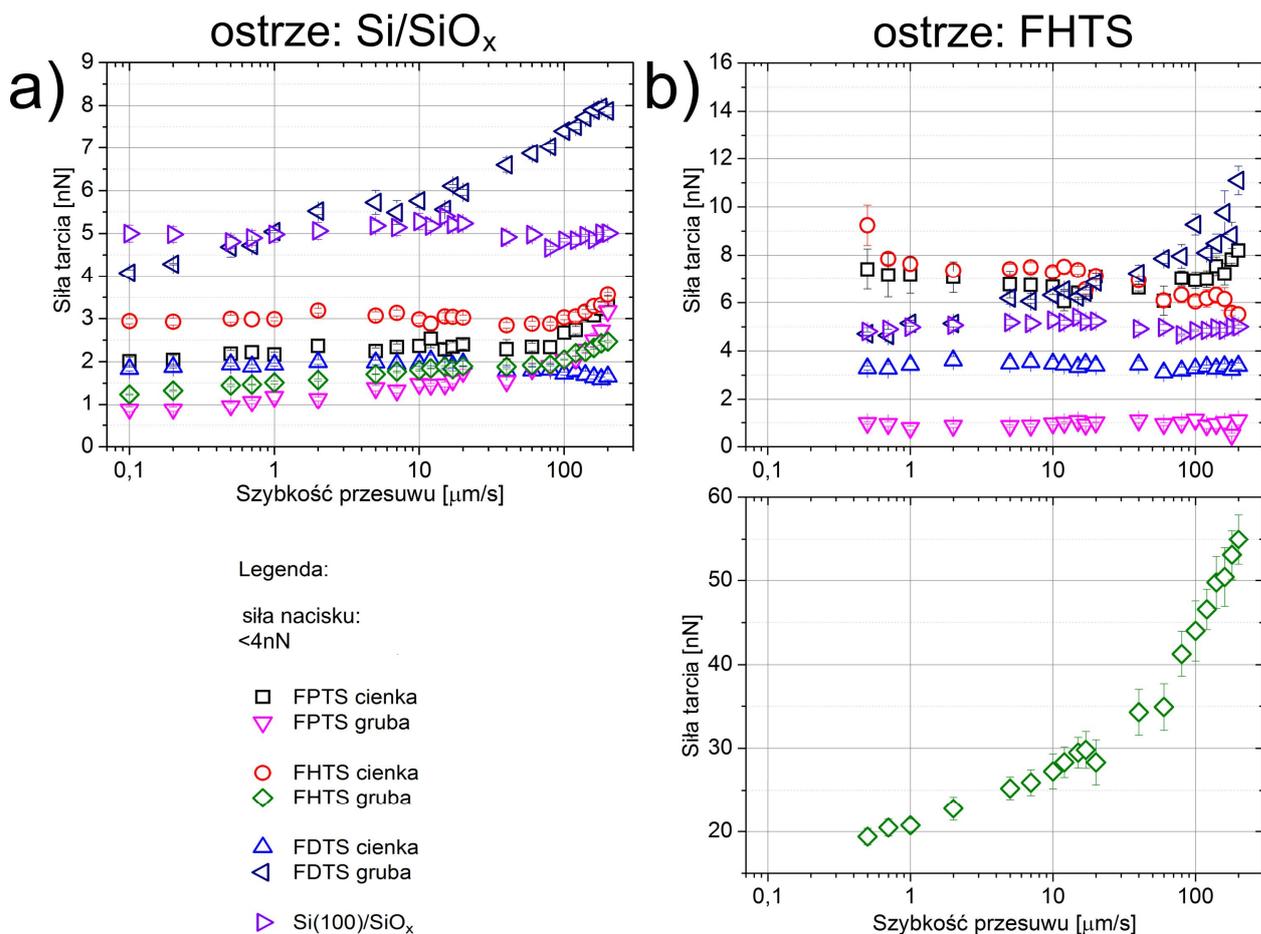
- pierwszy (rysunek 6.17; rysunek 6.18) – dla wszystkich próbek oraz różnych ostrzy niemodyfikowanych i modyfikowanych, w zakresie od  $0,1 \mu\text{m/s}$  (ostrze niemodyfikowane) lub  $0,5 \mu\text{m/s}$  (ostrze modyfikowane) do  $200 \mu\text{m/s}$ , dla stałej siły nacisku około 4 nN;
- drugi (rysunek 6.19) – dla wszystkich próbek oraz jednego ostrza niemodyfikowanego, w zakresie od  $0,1 \mu\text{m/s}$  do  $600 \mu\text{m/s}$ , dla stałej siły nacisku około 4 nN;
- trzeci (rysunek 6.20) – dla próbki grubej FPTS oraz jednego ostrza niemodyfikowanego, w zakresie od  $1 \mu\text{m/s}$  do  $600 \mu\text{m/s}$ , dla różnych sił nacisku w zakresie 0-32 nN;
- czwarty (rysunek 6.21) – sprawdzający zależności uzyskane w eksperymencie trzecim, dla próbki grubej FPTS oraz jednego ostrza niemodyfikowanego, w zakresie od  $10 \mu\text{m/s}$  do  $600 \mu\text{m/s}$ , dla różnych sił nacisku w zakresie 1-16 nN.

Ekspertymenty trzeci i czwarty opisano wraz ze stosowną interpretacją w publikacji: „Nanoscale dry friction: Dependence on load and sliding velocity”, *Tribology International*, 162, 2021, 107133-1-107133-9; odpowiednio, jako eksperymenty 1 (pokazany w głównej części pracy) oraz 2 (pokazany w jej suplemencie) [291]. Dane uzyskane w ramach czterech wspomnianych eksperymentów zostały opisane w niniejszym rozdziale w kolejności chronologicznej.

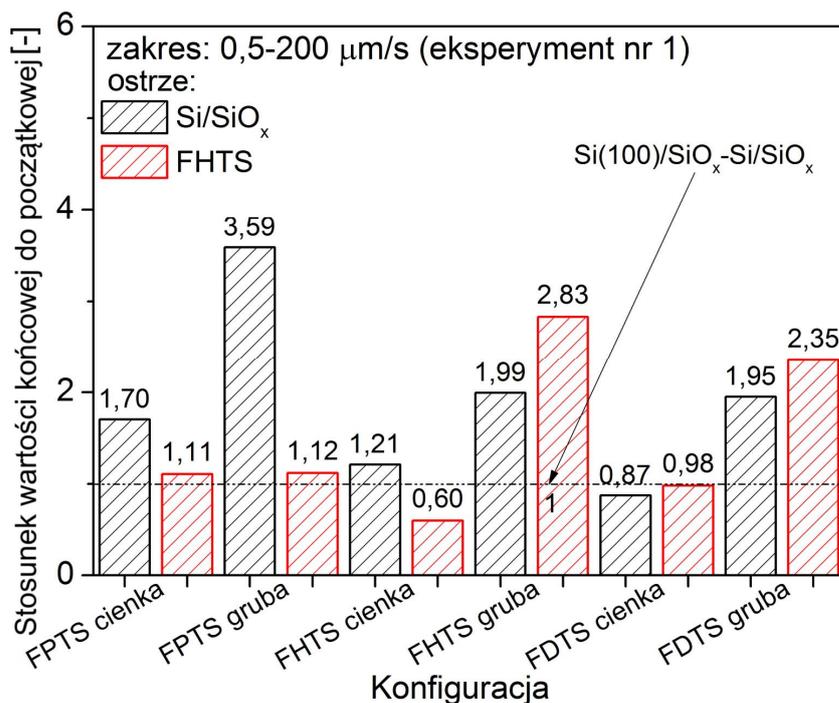
Jedną z tez stawianych w niniejszej rozprawie jest istotny wpływ adhezji w procesie tarcia suchego. W pewnych warunkach, np. obciążenia bliskiego zeru, procesy tarcia można traktować jak kolektywne zrywanie starych i jednocześnie tworzenie się nowych wiązań adhezyjnych w kierunku równoległym do wektora prędkości powierzchni będących w kontakcie i we względnym ruchu. W takim wypadku można mówić o tarcu adhezyjnym, gdzie główną rolę odgrywają oddziaływania van der Waalsa. Należy jednak pamiętać, że w procesie tarcia suchego mogą dominować także inne efekty, np. drgań ciernych („stick-slip”) czy tarcia ślizgowego. Jak pokazano w dalszej części niniejszego rozdziału, dyskutując wyniki eksperymentów trzeciego i czwartego, dominacja konkretnego mechanizmu uzależniona jest od czynników takich jak siła nacisku i względna szybkość przesuwu. Zatem tarcie adhezyjne będzie mechanizmem dominującym tylko w pewnym zakresie szybkości i siły nacisku.

W przypadku eksperymentu pierwszego, w którym wykonano pomiary tarcia suchego dla wszystkich konfiguracji powierzchni, dla stałej siły nacisku 4 nN i dla ograniczonego górnego zakresu szybkości przesuwu (200  $\mu\text{m/s}$ ), zaobserwowano pewne podobieństwa do danych siły adhezji w funkcji szybkości separacji (rysunek 6.12 a-d). Dla większości nanopowłok zaobserwowano nieznaczny wzrost siły tarcia w badanym zakresie (rysunek 6.17). Z kolei wspomniane podobieństwa w przebiegu obu rodzajów zależności są następujące – z początku obserwuje się brak zależności, a następnie jej logarytmiczny wzrost. Zależności dwuzakresowe można zaobserwować dla wszystkich powierzchni zmodyfikowanych poza próbką cienką FDTS (rysunek 6.17 a). Ponadto wzrost wartości siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu jest widoczny niezależnie od stanu modyfikacji ostrza (rysunek 6.17 b). To świadczy, że modyfikacja drugiej z powierzchni trących najprawdopodobniej nie powoduje zmiany mechanizmu tarcia – mimo zastąpienia powierzchni hydrofilowej (tlenek krzemu) powierzchnią hydrofobową (FHTS). Cechą wspólną uzyskanych wyników jest stałość siły tarcia w zakresie najmniejszych szybkości przesuwu (dla większości danych do 1  $\mu\text{m/s}$  lub czasem do 10  $\mu\text{m/s}$  i więcej). Wiązanie adhezyjne ma statystycznie największą szansę na odtworzenie, gdy względna szybkość przesuwu powierzchni będących w kontakcie jest najmniejsza. Wtedy statystycznie jest wystarczająco dużo czasu wymaganego do odtworzenia wiązania. Wzrost prawdopodobieństwa tego procesu powoduje wypłaszczenie zależności, zarówno w pomiarach dynamicznych siły adhezji jak i tarcia. Ogólne podobieństwo zależności dynamicznych siły adhezji (rysunek 6.12) oraz tarcia (rysunek 6.17), mimo różnych zakresów pomiarowych, może świadczyć o wpływie zjawiska adhezji na tarcie suche dla stosunkowo małych wartości siły nacisku, praktycznie niezależnie od zbadanego układu. Niemniej należy pamiętać, że logarytmiczny wzrost zależności dynamicznej tarcia przewidziany modelem Prandtla-Tomlinsona (np. powierzchnie FPTS, FHTS powyżej 100  $\mu\text{m/s}$ ; panel a) może świadczyć o zmianie dominującego mechanizmu tarcia przy odpowiednio szybkim przesuwie i zależnie od zadanej siły nacisku na rzecz drgań ciernych. Na pojawiające się wątpliwości i pytania postanowiono spróbować odpowiedzieć po przeprowadzeniu kolejnych prac eksperymentalnych w zakresie dynamicznych zależności tarcia.

Przedstawione na wykresach dane można porównać ze sobą, mimo różnych zastosowanych mikrobelk, także poprzez analizę stosunku wartości końcowej do początkowej siły tarcia – dla skrajnych wartości szybkości przesuwu. To pozwoliło m. in. zaobserwować, że w przypadku podłoża Si/SiO<sub>x</sub> tarcie nie zależy od szybkości przesuwu (przynajmniej w rozpatrywanym zakresie), inaczej niż dla pozostałych układów nanopowłok (rysunek 6.18).



Rysunek 6.17. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemu i niezmodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200  $\mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi <math><4\text{ nN}</math>. Dane dla próbki grubej FHTS z uwagi na różny od pozostałych zakres wartości siły tarcia, pokazano na osobnym wykresie (b dolny).



Rysunek 6.18. Stosunek wartości końcowej do początkowej siły tarcia w zakresie szybkości przesuwu od 0,5  $\mu\text{m/s}$  do 200  $\mu\text{m/s}$  dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów – eksperyment pierwszy.

W przypadku wspomnianych powierzchni niemodyfikowanych mogłoby to świadczyć o zmianie charakteru tarcia z suchego na mokre. W omawianym układzie obie powierzchnie są hydrofilowe, a więc procesy kondensacji kapilarnej są możliwe nawet przy bardzo obniżonej wilgotności względnej. Niemniej gdyby do tego doszło, zarejestrowana wartość siły adhezji znacznie odbiegałaby, tj. byłaby wyraźnie większa, od wartości zarejestrowanych dla innych układów z przynajmniej jedną powierzchnią zmodyfikowaną (rysunek 6.11 a). Jest bardzo prawdopodobne, że za stałość siły tarcia od szybkości przesuwu dla omawianego układu jest odpowiedzialny proces odtwarzania wiązań adhezyjnych. Inną obserwacją jest ta, że w przypadku powierzchni zmodyfikowanych fluorosilanami zależności są bardziej wyraźne dla grubych nanopowłok niż dla ich cieńszych odpowiedników, co może być związane z ułożeniem cząsteczek przy powierzchni, a więc i jej chropowatością.

W eksperymencie pierwszym pomiarów dokonywano różnymi mikrobekkami. Postanowiono dodatkowo sprawdzić powtarzalność uzyskiwanych wyników niezależnie od zastosowanej mikrobekki na przykładzie cienkiej nanopowłoki FDTS i ostrza niemodyfikowanego (dodatek 6.2.3/C). Ten układ charakteryzował się odmiennym przebiegiem zależności siły tarcia od szybkości przesuwu niż pozostałe (rysunek 6.17 a). Uzyskano dobrą zgodność przebiegu zależności dla pomiaru powtórzonego inną mikrobekką, jednak inne wartości siły tarcia z uwagi na to, że zastosowane ostrza AFM różnią się promieniem krzywizny. Zastosowanie jednego ostrza dla wszystkich układów pomiarowych umożliwiłoby bezpośrednie porównywanie uzyskanych danych między sobą, zwiększając jednak prawdopodobieństwo jego zużycia.

Celem sprawdzenia dalszego przebiegu zależności powyżej  $200 \mu\text{m/s}$ , w ramach eksperymentu drugiego wykonano pomiary za pomocą dużego skanera piezoelektrycznego (rozdział 3.5.2) dla technicznie maksymalnej możliwej do uzyskania szybkości przesuwu  $600 \mu\text{m/s}$  (rysunek 6.19 a-d). Pomiary wykonano przy stałej sile nacisku  $4 \text{ nN}$  jak w poprzednim eksperymencie. Kolejnym wprowadzonym ulepszeniem było to, że wszystkie pomiary wykonano za pomocą tylko jednego ostrza niemodyfikowanego, którego ewentualne zużycie poddano dodatkowej kontroli.

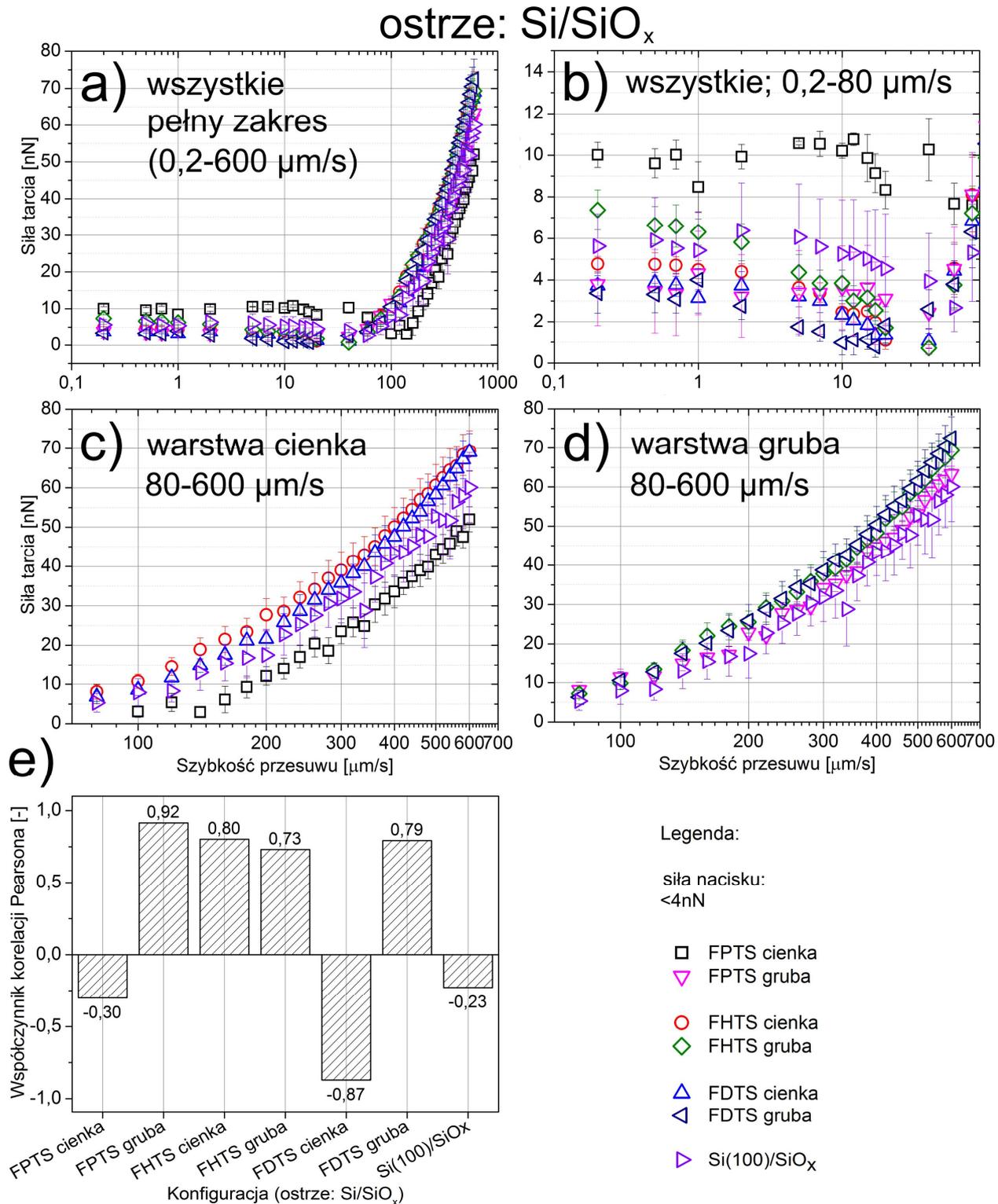
Wszystkie zaprezentowane zależności, w tym także dla powierzchni tlenku krzemu, wykazują *plateau* do szybkości  $1 \mu\text{m/s}$  lub  $10 \mu\text{m/s}$  w przypadku cienkiej nanopowłoki FPTS (rysunek 6.19 b), co jest w pełni zgodne z eksperymentem pierwszym. Jak już wspomniano, jego występowanie związane jest z prawdopodobnym w tym zakresie szybkości odtwarzaniem się wiązań adhezyjnych. Dla szybkości przesuwu w zakresie  $10\text{-}60 \mu\text{m/s}$ , a zatem w środkowych fragmentach wykresów można zaobserwować charakterystyczne minimum siły tarcia (w przypadku próbki cienkiej FPTS w okolicy  $100 \mu\text{m/s}$ ). Ten trend jest również, choć słabo, widoczny na danych z eksperymentu pierwszego, np. dla powłok cienkich i ostrza niemodyfikowanego lub powierzchni bez pokrycia nanopowłoką. W miarę zwiększania szybkości przesuwu od około  $80 \mu\text{m/s}$  do wartości maksymalnej obserwuje się gwałtowny wzrost wartości siły tarcia (rysunek 6.19 c oraz d). Obserwowany logarytmiczny przebieg zależności jest zgodny z przewidywaniami modelu Prandtla-Tomlinsona (rozdział 2.2.2), a także z innymi pracami doświadczalnymi [292, 293]. Minimum poprzedzające ten wzrost może jednak wskazywać na obecność innego mechanizmu tarcia niż drgań ciernych w zakresie względnie dużych szybkości przesuwu. W analizowanym zakresie szybkości nie dochodzi do *plateau* przewidywanego przez wspomniany model teoretyczny, charakterystyczne dla pewnej

granicznej szybkości przesuwu [84]. Prócz *plateau* w literaturze opisywano także inne, odmienne zachowania zależności dynamicznej tarcia dla względnie dużej szybkości przesuwu [294, 295]. Celem potwierdzenia powtarzalności wyników między obydwoma eksperymentami – pierwszym oraz drugim, wyznaczono współczynniki korelacji Pearsona dla siły tarcia we wspólnym zakresie szybkości przesuwu – od 0,5  $\mu\text{m/s}$  do 200  $\mu\text{m/s}$  (rysunek 6.19 e). Dodatkowo wartości współczynników zbliżające się do jedności występują dla większości nanopowłok i potwierdzają ogólną zgodność zależności eksperymentalnych, a ich ujemne wartości są spowodowane brakiem wyraźnych zależności dla niektórych próbek (jak w eksp. 1).

Pomimo pewnych różnic związanych z położeniem minimów tarcia, przebieg zarejestrowanych zależności, w tym dla powierzchni niezmodyfikowanych fluorosilanami, jest podobny: *plateau*, opadanie, minimum, wzrost (rysunek 6.19 a). To może świadczyć o obecności mechanizmów tarcia niezależnych lub częściowo niezależnych od składu chemicznego powierzchni będących w kontakcie czy ułożenia cząsteczek warstwy przy powierzchni. Różnorodny kształt otrzymanych zależności wskazuje na udział kilku mechanizmów tarcia dominujących w zależności od zadanej szybkości przesuwu (eksperyment przeprowadzono dla stałej wartości siły nacisku). Początkowe hipotezy dotyczące obserwowanego przebiegu zależności, szczególnie związane z obecnością minimum tarcia, były związane z możliwą dyssypacją energii, zależną od szybkości przesuwu. Coraz szybsze pocieranie jednej powierzchni o drugą może spowodować lokalny wzrost temperatury w obrębie nanokontaktu. Wytworzona energia cieplna może wpłynąć na zmianę ułożenia cząsteczek zlokalizowanych przy powierzchni nanopowłoki lub też doprowadzić do całkowitej zmiany fazy ze stałej do ciekłej [48]. Proces ten miałby charakter chwilowy i lokalny, tj. występowałby tylko w miejscu nanokontaktu i przez krótki czas, zależny od szybkości przesuwu. Analogiczne procesy znane są w skali makroskopowej. Przykładem może być jazda łyżwą po powierzchni lodu przy stałej sile nacisku. Ciepło wydzielane w wyniku tarcia powoduje stopienie się cienkiej warstwy lodu będącej w kontakcie z płożą łyżwy. To z kolei powoduje zmianę charakterystyk tarciovych wspomnianego układu. Mimo rozpatrywania procesów tarcia suchego, możliwe, że dla znacznie podwyższonych szybkości przesuwu mogłoby dojść do pojawienia się materiału z powierzchni w fazie ciekłej, pełniącego rolę smaru między trącymi powierzchniami. W takim przypadku zależności mogłyby przypominać krzywe Striebecka rejestrowane w przypadku tarcia mokrego [95, 296, 297] (rozdział 2.2.3). Niemniej na podstawie wielu powtórzonych pomiarów dla tych samych miejsc na próbce dowiedziono brak jakiegokolwiek zużycia nanopowłok przy założonych parametrach pomiaru. Krzywe o podobnym wyglądzie, z wyraźnie zaznaczonym minimum siły tarcia, uzyskiwano także dla innych nanopowłok zbudowanych z cząsteczek o hydrofobowych grupach funkcyjnych [298]. Jednym z możliwych mechanizmów, podawanych przez autorów tej publikacji, jest reorientacja cząsteczek uporządkowanych w nanowarstwie.

Podsumowując powyższą dyskusję, dwa pierwsze eksperymenty nie przyniosły wyjaśnienia obserwowanego skomplikowanego przebiegu zależności siły tarcia od szybkości przesuwu, a z uwagi na brak jakiegokolwiek zużycia badanych powierzchni uznano stawiane wcześniej hipotezy za bardzo mało prawdopodobne i niekompletne. Z tego względu opracowano i wykonano eksperymenty trzeci (rysunek 6.20) oraz czwarty (rysunek 6.21), przy czym ostatni pełnił rolę sprawdzającą [291]. Eksperymenty zaprojektowano w taki sposób by sprawdzić nie tylko wpływ szybkości przesuwu, ale także siły nacisku, której wartość może determinować dominację konkretnego mechanizmu tarcia, np. tarcie natury adhezyjnej (wartości bliskie zeru

i ujemny nacisk) lub drgania cierne (znaczny nacisk ostrza na próbkę). Do testów wybrano próbkę grubą FPTS i dwie mikrobelki, po jednej na każdy eksperyment. Wybór próbki był podyktowany jej względnie regularną powierzchnią i małą liczbą wysp.

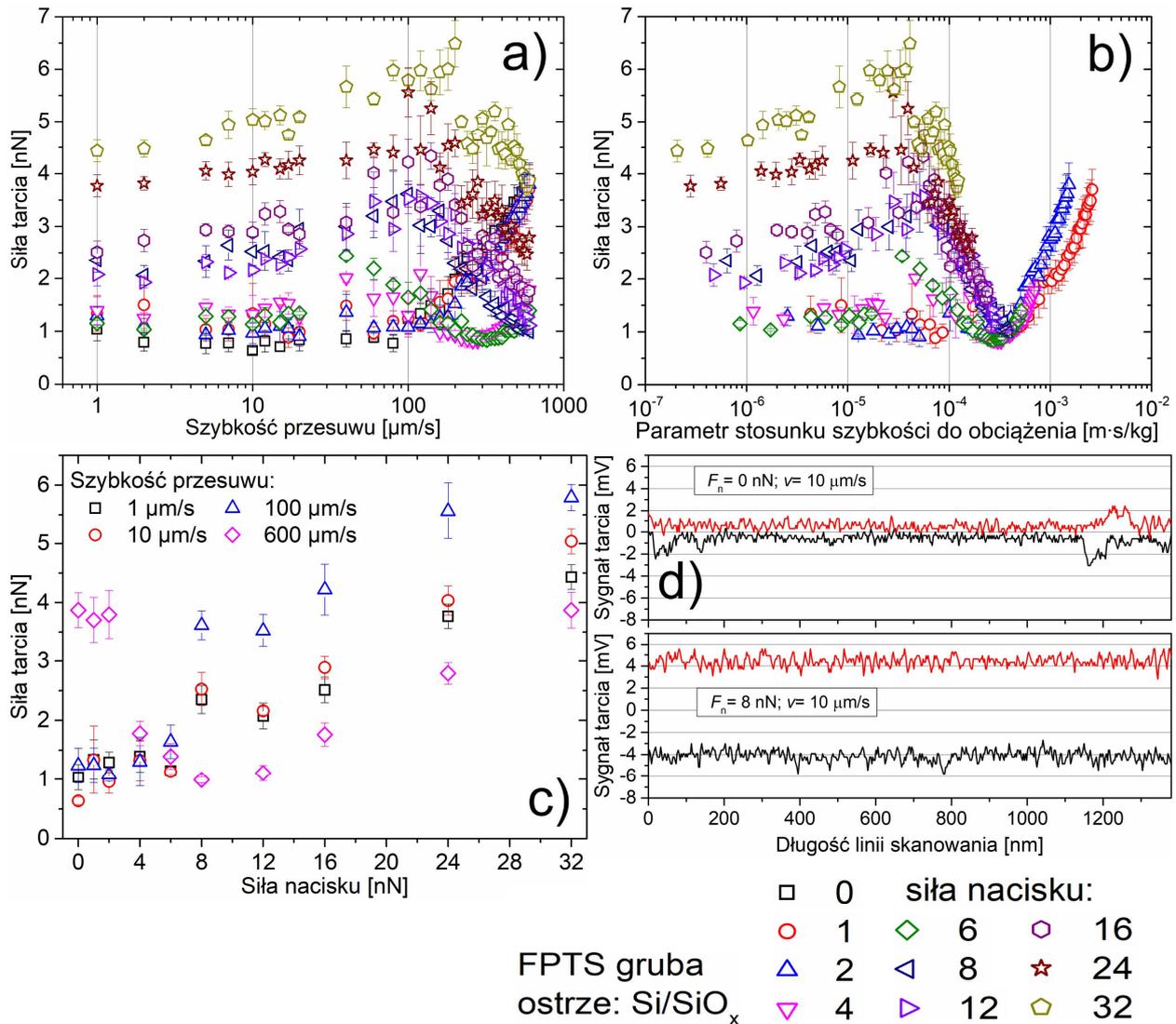


**Rysunek 6.19.** Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a-d) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów, czystego podłoża krzemowego i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment drugi (szybkość przesuwu do 600 μm/s i jedno ostrze). Siła nacisku wynosi <4 nN. Panel (e) przedstawia współczynniki korelacji Pearsona obliczone dla zależności tarcia z eksperymentów pierwszego (rysunek 6.17) i drugiego dla wspólnego zakresu szybkości przesuwu od 0,5 μm/s do 200 μm/s. Ujemna korelacja występuje w przypadku próbek, dla których nie zaobserwowano wyraźnych zależności.

Rysunek 6.20 przedstawia wyniki dla eksperymentu trzeciego dla zakresu sił nacisku 0-32 nN. Na panelu (a) pokazano wykres siły tarcia od szybkości przesuwu. Przebieg zależności zmienia się wyraźnie w funkcji siły nacisku. Dla najmniejszych wartości nacisku (0-2 nN), szczególnie dla najmniejszych i największych szybkości, wygląda podobnie do wcześniej zarejestrowanych danych w eksperymencie drugim dla siły nacisku 4 nN (rysunek 6.19 a). Co więcej, w eksperymencie czwartym będącym powtórzeniem eksperymentu trzeciego z wykorzystaniem innej mikrobilki, bardzo podobny przebieg zależności potwierdzono dla sił nacisku w zakresie 1-3 nN (rysunek 6.21 a). Względna zmiana wartości siły adhezji mierzonej pomiędzy kolejnymi seriami pomiarów dla obu eksperymentów (nr 3 oraz 4) wskazuje na brak zużycia sond pomiarowych (dodatek 6.2.3/D). Dla najmniejszych szybkości przesuwu do 10  $\mu\text{m/s}$  (eksp. 3) oraz 20  $\mu\text{m/s}$  (eksp. 4) wartość siły tarcia rośnie w sposób liniowy w funkcji siły nacisku, co jest zgodne z pierwszym prawem Amontonsa (rozdział 2.2). Dla tego najwolniejszego zakresu obserwuje się też brak zależności siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu niezależnie od obciążenia. Z kolei dla sił nacisku bliskich zeru obserwuje się stałość siły tarcia w znacznie szerszym zakresie szybkości przesuwu, a w odniesieniu do stosunkowo dużych obciążeń można zaobserwować logarytmiczny wzrost siły tarcia (powyżej szybkości 10 i 20  $\mu\text{m/s}$  dla odpowiednio eksp. 3 i 4). Od szybkości około 100  $\mu\text{m/s}$  dochodzi do nagłej zmiany przebiegu zależności – tarcie zaczyna wyraźnie rosnąć lub maleć, zależnie od siły nacisku. Te obserwacje dobrze ilustruje zależność siły tarcia od siły nacisku dla wybranych szybkości przesuwu (1, 10, 100 oraz 600  $\mu\text{m/s}$ ; rysunek 6.20 c). Minima tarcia dla kolejnych nacisków występują dla różnych szybkości przesuwu, co utrudnia analizę oraz interpretację uzyskanych wyników. Rozwiązaniem tego problemu okazało się przeliczenie osi szybkości przesuwu na parametr  $P$ , określający stosunek szybkości ( $v_1$ ) do obciążenia ( $F_n$ ) [291]:

$$P = \frac{v_1 L}{F_n}, \quad (6.1)$$

gdzie  $L$  jest długością kontaktu tribologicznego zdefiniowanego jako średnica w założeniu okrągłej powierzchni kontaktu rzeczywistego, utworzonej pomiędzy sferyczną końcówką ostrza a próbkowaną powierzchnią. Parametr  $L$  obliczono jako podwojoną wartość promienia kontaktu wyznaczanego z wykorzystaniem modelu JKR opisującego mechanikę kontaktu (rozdział 2.1.4). Obliczony parametr  $L$  zmieniał się stosunkowo nieznacznie w funkcji siły nacisku toteż miał marginalny wpływ na wartość  $P$ . Stąd ten ostatni parametr opisuje się w pracy często jako stosunek szybkości do obciążenia. Przeliczone zależności siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu na zależności siły tarcia w funkcji parametru  $P$  pokazują tylko jeden charakterystyczny punkt, w którym występuje minimum siły tarcia (eksp. 3 – rysunek 6.20 b oraz eksp. 4 – rysunek 6.21 b). Zaobserwowano, że minima tarcia dla obu eksperymentów znajdują się w podobnym zakresie wartości parametru  $P$ . Nieznaczne różnice wynikają z zastosowania mikrobelek o różniących się parametrach nanomechanicznych, w szczególności stałą sprężystości, a także promieniem krzywizny ostrza (eksp. 3 – 14,7 nm oraz eksp. 4 – 8,2 nm) decydującym w kwestii wyznaczania powierzchni kontaktu ostrze-próbka. W szczególności różnica wartości stałych sprężystości może powodować przesunięcie zakresu występowania określonych mechanizmów tarcia, np. drgań ciernych [291]. Uzyskane poprzez zastosowanie wzoru (6.1) wykresy pokazują wyjątkowe znaczenie relacji szybkości przesuwu i siły nacisku w odniesieniu do zjawiska tarcia niezależnie od jego mechanizmu oraz złożoności.

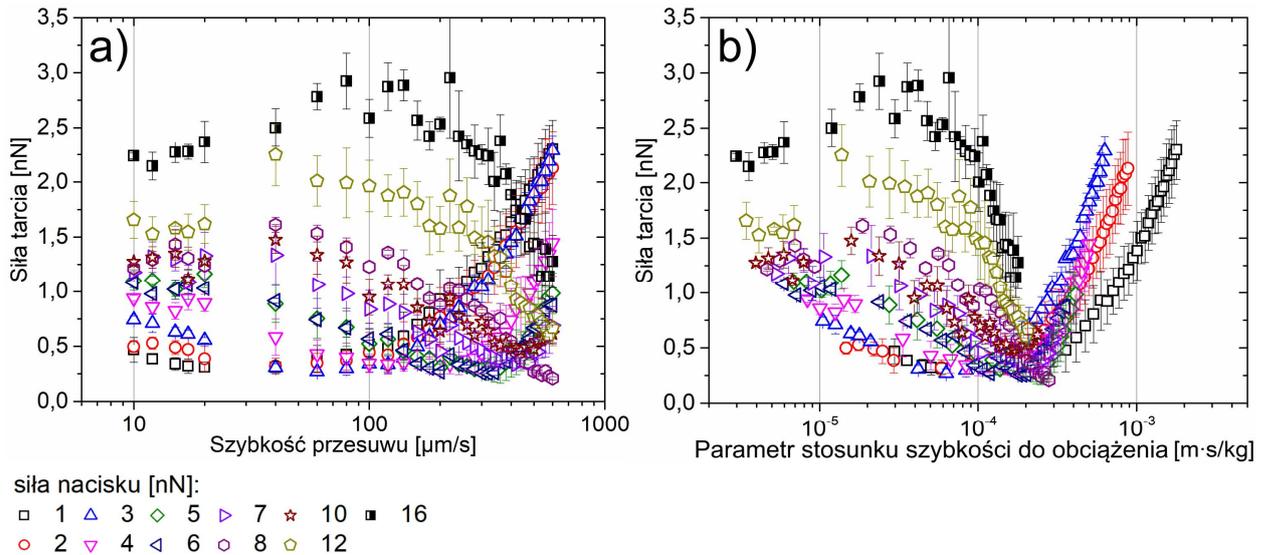


Rysunek 6.20. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla różnych sił nacisku – od 0 nN do 32 nN (a) oraz te same dane pokazane w funkcji parametru  $P$  stosunku szybkości do obciążenia (b), dla grubej nanopowłoki FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment trzeci (szybkość przesuwu do 600 μm/s i jedno ostrze). Panel (c) przedstawia zależność siły tarcia od siły nacisku dla czterech wybranych szybkości przesuwu, z kolei panel (d) przedstawia typowe pętle tarcia dla stałej szybkości przesuwu 10 μm/s i sił nacisku 0 nN (wykres górny) oraz 8 nN (wykres dolny) [291].

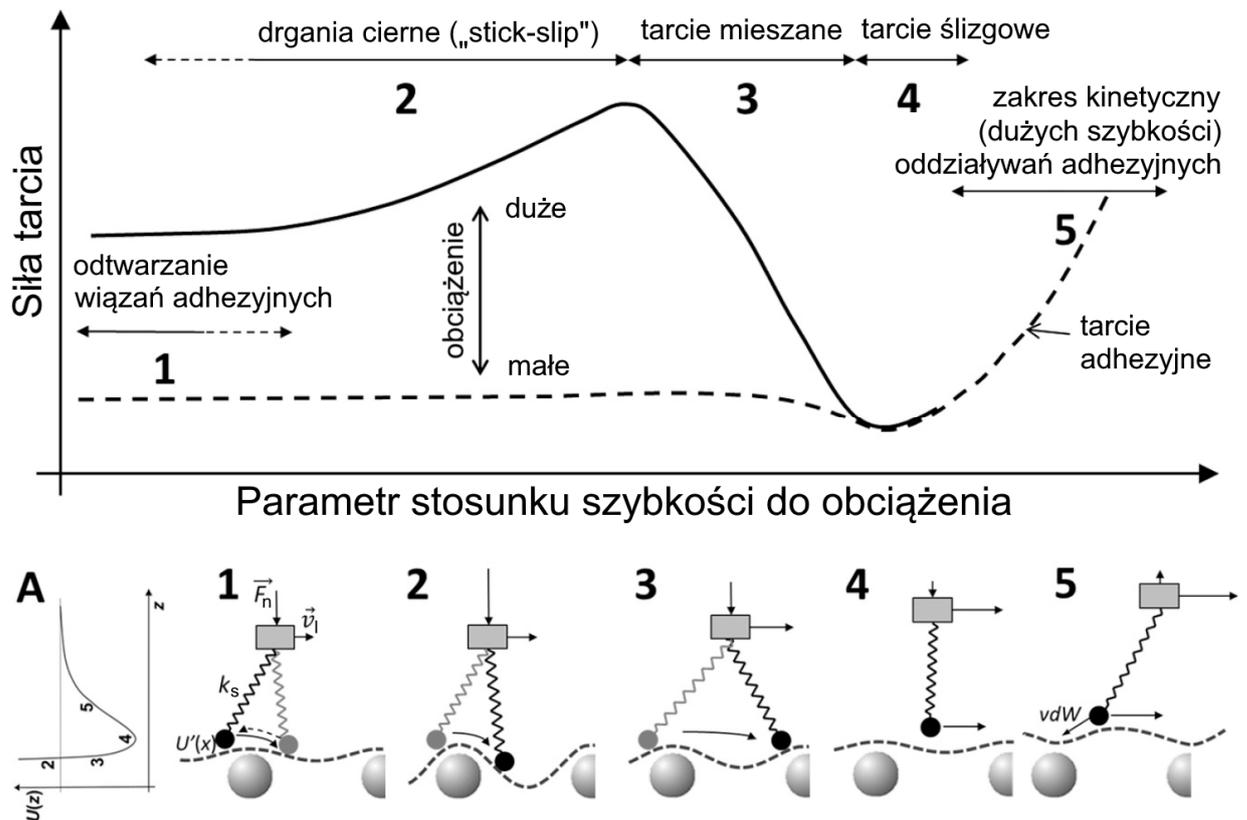
W celu ułatwienia opisu przebiegu otrzymanej zależności tarcia od parametru  $P$ , zaproponowano jego schematyczną reprezentację. Rysunek 6.22 podzielono na schemat główny zależności dla wariantu małego (linia przerywana) i dużego (linia ciągła) obciążenia oraz pięć mniejszych schematów (numery 1-5), wyjaśniających kolejne mechanizmy tarcia zachodzące w badanym układzie w relacji do potencjału oddziaływania pomiędzy atomami ostrza i próbki.

Schematy (1-5) obrazują oddziaływanie atomów powierzchni ostrza i próbki FPTS przy założeniu obecności przestrzennie zmiennego (w przypadku modelowym – periodycznego) potencjału powierzchni, w którego zasięgu porusza się ostrze AFM z szybkością  $v_l$ , wywierające siłę nacisku  $F_n$  poprzez sprężynę (mikrobelkę) o stałej sprężystości  $k_s$  (oznaczenia podano tylko na schemacie 1).  $U(r)$  opisuje krajobraz energetyczny dla różnych położeń ostrza nad próbka:  $x$  to współrzędna wzdłuż profilu powierzchni próbki, a  $z$  to współrzędna wzdłuż osi ostrze-próbka.





Rysunek 6.21. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla różnych sił nacisku – od 1 nN do 16 nN (a) oraz te same dane pokazane w funkcji parametru  $P$  stosunku szybkości do obciążenia (b), dla grubej nanopowłoki FPTs i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment czwarty, sprawdzający (szybkość przesuwu do 600  $\mu\text{m/s}$  i jedno ostrze) [291].



Rysunek 6.22. Schemat obrazujący zależność siły tarcia od parametru  $P$  stosunku szybkości do obciążenia w eksperymentach trzecim (rysunek 6.20) i czwartym (rysunek 6.21), dla stosunkowo dużych (linia ciągła) oraz bliskich zero (linia przerywana) sił nacisku. Panel (A) przedstawia potencjał oddziaływania Lennarda-Jonesa między ostrzem a próbką. Na panelach (1-5) pokazano wizualizacje kolejnych dominujących mechanizmów tarcia, oznaczonych tymi samymi cyframi na górnym schemacie, zależnie od wartości siły nacisku lub szybkości przesuwu (uwikłanych w parametrze  $P$ ) [291].

Przerywaną linią oznaczono potencjał  $U'(x)$  określający linię równowagi pomiędzy siłą nacisku ostrza, a oddziaływaniem ostrze-próbka (w zależności od relacji szybkości przesuwu i siły nacisku). Na dodatkowym panelu (A) pokazano położenia kolejnych punktów równowagowych w sytuacjach (2-5) na zależności  $U(z)$  przedstawiającej model potencjału Lennarda-Jonesa (rozdział 2.1.2). Sytuacje przedstawione na panelu (2) i następnych opisują odpowiednio wpływ obciążenia: dużego (2), niedużego (3), bliskiego zeru (4) oraz ujemnego (5). Obciążenie wywierane na próbkę przez ostrze mikrobilki podczas procesu skanowania powoduje zmianę kształtu linii potencjału  $U'(x)$  – jak schematycznie pokazano na panelach (2-5) – im siła nacisku jest mniejsza tym płytsze są studnie potencjału. W przypadku znacznych obciążeń (2, 3) oddziaływanie ostrze-próbka ma głównie charakter odpychający, który dla mniejszych i ujemnych obciążeń (4, 5) stopniowo przechodzi w przyciągający.

Schemat (1) opisuje sytuację, w której zachodzi stosunkowo duże prawdopodobieństwo odtworzenia wiązań adhezyjnych dla mniejszych szybkości, z tym, że zakres szybkości zwiększa się ze zmniejszaniem obciążenia (pozioma linia przerywana na schemacie głównym). Proces odtwarzania wiązań jest powodem, dla którego nie obserwuje się zmian siły tarcia w zależności od szybkości. Zatem dalsze zmniejszanie szybkości przesuwu nie powoduje zmniejszenia siły tarcia do wartości bliższych zeru. Proces ten (ang. *rebinding*) przedstawia się jako powtórny przeskok przez barierę potencjału w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu (strzałka z linią przerywaną na panelu 1). Zakres pierwszy zależności siły tarcia od parametru  $P$  występuje do wartości około  $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}/\text{kg}$  (rysunek 6.20 b oraz rysunek 6.21 b).

W zakresie drugim (schemat 2) parametru  $P$  od 5 do  $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}/\text{kg}$  siła tarcia rośnie w sposób logarytmiczny dla względnie dużych sił nacisku (linia ciągła), podczas gdy dla małych sił nacisku jest stała (linia przerywana). Wzrost wartości siły tarcia można wyjaśnić bardzo prawdopodobnym w tym zakresie parametru  $P$  mechanizmem drgań ciernych („stick-slip”). Jak można zauważyć poprzez analizę kształtu krzywej, mechanizm ten ma największy wkład do procesu tarcia suchego dla stosunkowo małych szybkości przesuwu i dużych sił nacisku. Z kolei dla obciążeń bliskich zeru swoją obecność manifestuje wciąż prawdopodobny proces odtwarzania wiązań adhezyjnych oraz gładki przesuw (bez znacznej utraty energii podczas ruchu), co jest powiązane z tarcie adhezyjnym. Różnice między tarcie natury adhezyjnej i drgań ciernych bardzo dobrze widać na pętłach sygnału tarcia pokazanych dla szybkości przesuwu  $10 \mu\text{m}/\text{s}$  oraz sił nacisku odpowiednio  $0 \text{ nN}$  i  $8 \text{ nN}$  (eksp. 3; rysunek 6.20 d). Amplituda sygnału tarcia niezależnie od kierunku skanowania jest przynajmniej dwa razy mniejsza dla nacisku  $0 \text{ nN}$  w odniesieniu do umiarkowanego nacisku  $8 \text{ nN}$  dla tej samej szybkości. Dla nacisku bliskiego zeru można wręcz zaobserwować kwantyzację sygnału w związku z ograniczeniami sprzętowymi przetworników analogowo-cyfrowych sterownika mikroskopu. Gładki przesuw, a w konsekwencji względnie mała dyssypacja energii podczas ruchu i brak zależności siły tarcia od parametru  $P$  w rozpatrywanym zakresie świadczy o tarcie adhezyjnym, jako najbardziej prawdopodobnym mechanizmie dla najmniejszych sił nacisku, którego granica na rzecz efektu drgań ciernych przebiega w okolicach nacisku  $8\text{-}12 \text{ nN}$  [291]. Sygnał pętli tarcia dla siły nacisku  $8 \text{ nN}$  ma większą amplitudę i jest wyraźnie poszarpany. Nie przypomina on jednak regularnego sygnału piłokształtnego charakterystycznego dla efektu drgań ciernych obserwowanego najczęściej w skali atomowej (rysunek 2.11 c oraz d). Powodem jest stosunkowo duża skala eksperymentu – w kontakcie ciernym znajduje się jednocześnie wiele atomów ostrza i próbki.

Na schemacie (3), dla zakresu parametru  $P$  od 50 do 300  $\mu\text{m}\cdot\text{s}/\text{kg}$ , obserwuje się gwałtowne zmniejszenie wartości siły tarcia. Najbardziej gwałtowna zmiana jest widoczna dla największych zarejestrowanych sił nacisku, będących w zakresie 16-32 nN (eksp. 3) oraz 12-16 nN (eksp. 4), z uwagi na większe wartości siły tarcia w zakresie drugim. Silne oddziaływania odpychające między badanymi powierzchniami w analizowanym zakresie parametru  $P$  szczególnie dla dużych obciążeń, a w konsekwencji znaczne ciśnienia kontaktowe powodują reorganizację przypowierzchniowych cząsteczek FPTS. Im szybszy przesuw względny powierzchni w kontakcie tym krótszy jest czas umożliwiający zajście procesu reorganizacji molekularnej. W konsekwencji mniejsze jest rozproszenie energii, co powoduje zmniejszenie wartości siły tarcia. Innymi słowy, w miarę zwiększania szybkości skanowania w tym zakresie obserwuje się stopniową redukcję procesów związanych z dyssypacją energii. W tym miejscu warto dodać, że dla większych obciążeń niż analizowane ( $> 32$  nN), tarcie zaczyna powodować wysokie zużycie materiału, a zatem mechanizm „stick-slip” ustępuje na rzecz tarcia plastycznego – wtedy nie obserwuje się nagłego spadku siły tarcia. Procesy tarcia w zakresie trzecim mają zatem charakter mieszany – proces drgań ciernych (znaczna dyssypacja energii) stopniowo zanika na rzecz gładkiego przesuwu w procesie tarcia ślizgowego (względnie mała dyssypacja energii). W okolicy 300  $\mu\text{m}\cdot\text{s}/\text{kg}$  wartości parametru  $P$ , proces drgań ciernych zanika na rzecz tarcia ślizgowego – w zakresie czwartym pojawia się minimum wartości siły tarcia (eksp. 3 – rysunek 6.20 b, eksp. 4 – rysunek 6.21 b oraz rysunek 6.22 3 i 4).

Za minimum tarcia (zakres czwarty) dla wartości parametru  $P$  powyżej 400  $\mu\text{m}\cdot\text{s}/\text{kg}$  wydzielono kolejny zakres – piąty – gdzie dochodzi do gwałtownego wzrostu siły tarcia przy siłach nacisku poniżej 6 nN. Osiągnięcie wystarczająco dużych wartości  $P$  nie było możliwe dla większych obciążeń z uwagi na ograniczenia sprzętowe mikroskopu związane z maksymalną osiągalną szybkością skanowania (600  $\mu\text{m}/\text{s}$ ). Wzrost siły tarcia w tym zakresie można wyjaśnić, traktując poprzeczne zrywanie wiązania adhezyjnego jako proces aktywowany termicznie. Im większa szybkość przesuwu, tym mniej pozostaje czasu na termicznie aktywowane zerwanie wiązań typu van der Waalsa (głównie oddziaływań Debye’a), co w konsekwencji powoduje zwiększenie wartości siły zerwania w procesie tarcia adhezyjnego (rozdział 2.1.5 – opis w odniesieniu do zjawiska adhezji). W zakresie piątym zależności siły tarcia od parametru  $P$  procesem dominującym jest tarcie natury adhezyjnej (schemat 5).

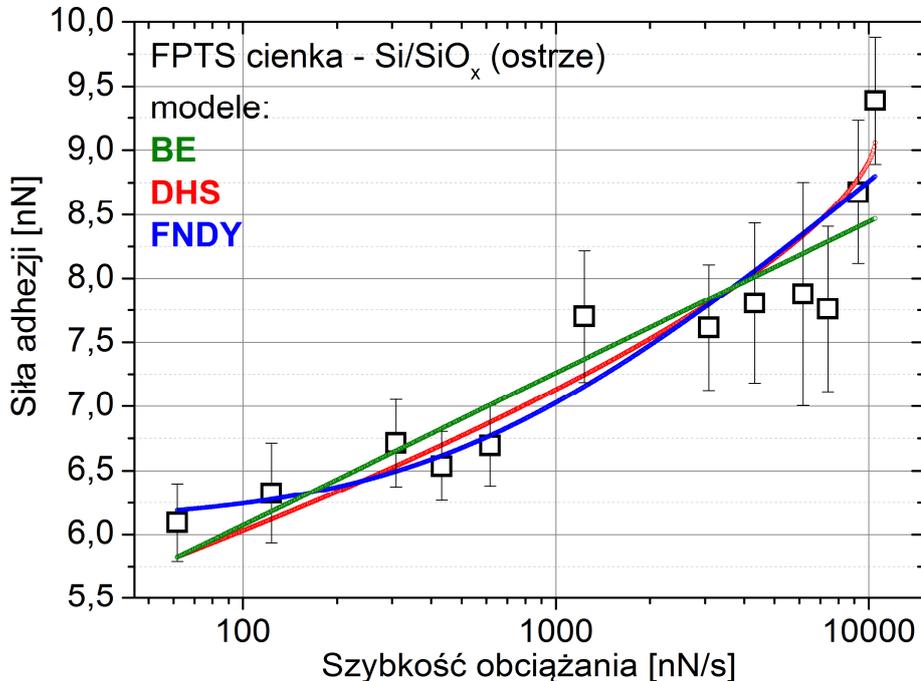
#### 6.2.4 Analiza wyników za pomocą modeli teoretycznych

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki pochodzące z dopasowań wybranych modeli termicznej aktywacji (rozdziały 2.1.5 oraz 2.2.2) do danych eksperymentalnych. Podrozdział podzielono na dwie podstawowe części związane ze zjawiskami adhezji oraz tarcia.

##### *Zjawisko adhezji*

Rysunek 6.23 przedstawia dopasowania modeli BE, DHS i FNDY (linie ciągłe) do przykładowej zależności siły adhezji od szybkości obciążania dla cienkiej nanopowłoki FPTS i ostrza niemodyfikowanego. Wszystkie pozostałe dopasowania dla układów nanopowłok fluorosilanów i podłoża Si/SiO<sub>x</sub> oraz ostrzy niemodyfikowanych i modyfikowanych za pomocą FHTS zawarto w dodatkach odpowiednio: 6.2.4/A i B. Na potrzeby wykonania dopasowań przeliczono szybkości separacji na szybkości obciążania wyrażone w nN/s (rozdział 3.3.2). Model BE przewiduje zależność liniową siły adhezji od logarytmu szybkości obciążania (zielona

krzywa). W modelu DHS siła adhezji zależy od logarytmu szybkości obciążania do potęgi  $2/3$ , stąd wyraźna krzywizna dopasowania (czerwona krzywa) i zwykle wyższe współczynniki determinacji  $R^2_{Adj}$ . Z kolei model FNDY dobrze opisuje dane, dla których widoczne jest występowanie procesu odtwarzania wiązań. Stąd początek dopasowania jest zwykle płaski, jednak jego dalszy przebieg zmienia się w sposób nieliniowy (niebieska krzywa).



Rysunek 6.23. Przykładowa zależność siły adhezji od szybkości obciążania wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych: BE (kolor zielony), DHS (kolor czerwony) i FNDY (kolor niebieski) dla cienkiej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niemodyfikowanego ostrza AFM.

Dzięki dopasowaniom wykonanym za pomocą modeli teoretycznych BE i DHS wyznaczono parametry opisujące wielokrotne wiązanie adhezyjne powstałe w obrębie nanokontaktów (tabela 6.1). Parametry dopasowania określono tylko dla wyraźnych zależności siły adhezji od szybkości obciążania. Słaba, mało wyraźna zależność zwykle uniemożliwia dopasowanie określonego modelu bądź parametry dopasowania obarczone są kilkusetprocentowymi niepewnościami względnymi. Modeli nie udało się dopasować do danych dla próbek: cienkiej FHTS (BE i DHS) i grubej FDTS (DHS) dla ostrza niemodyfikowanego oraz cienkiej FHTS (DHS) dla ostrza modyfikowanego. Ze względu na stosunkowo niewielki zakres szybkości separacji dane dopasowano bez dzielenia na mniejsze zakresy. Wyjątkiem jest gruba nanopowłoka FPTS prezentująca bardzo wyraźną dwuzakresową ( $0,1-2 \mu\text{m/s}$  oraz  $5-17 \mu\text{m/s}$ ). Owe zakresy oznaczono w tabeli 6.1 w nawiasach odpowiednio jako pierwszy i drugi. Współczynniki determinacji  $R^2_{Adj}$  opisujące jakość dopasowania do danych (maksymalnie 1) osiągają stosunkowo duże wartości i wynoszą najczęściej powyżej 0,800 aż do wartości 0,999. Najgorszy parametr dopasowania zanotowano dla próbki cienkiej FDTS – odpowiednio 0,531 i 0,561 dla modeli BE i DHS. Jest to spowodowane stosunkowo dużym rozrzutem punktów pomiarowych oraz względnie słabą zależnością w rozpatrywanym zakresie (zmiana tylko o około 1 nN). Porównując dopasowania obu modeli, można zauważyć, że w zasadzie współczynniki determinacji osiągają większe wartości dla modelu DHS niż BE szczególnie dla ostrza niemodyfikowanego.

Parametr  $x_\beta$  opisujący odległość między stanem związanym a stanem dysocjacji prezentuje zawsze nieco mniejsze wartości dla modelu BE niż dla DHS. Mimo że wartości te są zwykle tego samego rzędu, wyniki dla DHS obarczone są mniejszą niepewnością, a sam model DHS lepiej dopasowuje się do danych eksperymentalnych. Wartości  $x_\beta$  dla modelu DHS zawierają się w przedziale od 1,1 pm do 55,5 pm. Niezależnie od zastosowanego modelu widać, że ogółem  $x_\beta$  jest większe dla grubych nanopowłok, np. dla cienkiej i grubej nanopowłoki FPTS i ostrza niemodyfikowanego mamy odpowiednio: 7,9 pm i 20,9 pm (BE) oraz 16,6 pm i 55,5 pm (DHS).

**Tabela 6.1. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modeli teoretycznych BE i DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Konfig. (ostrze: Si/SiO <sub>x</sub> )	$r_n$ [nN/s]; $v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$k_{\text{off}}^0$ [s <sup>-1</sup> ] (BE)	$k_{\text{off}}^0$ [s <sup>-1</sup> ] (DHS)	$x_\beta$ [pm] (BE)	$x_\beta$ [pm] (DHS)	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T] (DHS)	$R^2_{\text{Adj}}$ (BE)	$R^2_{\text{Adj}}$ (DHS)
FPTS cienka	62–10 489 0,1–17	0,002 ± 0,003	6·10 <sup>-7</sup> ± 3·10 <sup>-7</sup>	7,9 ± 1,1	16,6 ± 0,1	25 ± 1	0,837	0,887
FPTS gruba	27–4 522 0,1–17	3·10 <sup>-6</sup> ± 8·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-14</sup> ± 4·10 <sup>-14</sup>	21 ± 3	55,5 ± 0,1	41,5 ± 1,7	0,851	0,870
FHTS gruba	25–3 735 0,1–15	0,004 ± 0,004	8·10 <sup>-7</sup> ± 2·10 <sup>-7</sup>	10 ± 1	20,8 ± 0,1	23,4 ± 0,6	0,922	0,947
FDTS cienka	67–9 990 0,1–15	1·10 <sup>-5</sup> ± 6·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-9</sup> ± 2·10 <sup>-9</sup>	21 ± 6	41,2 ± 0,1	31,2 ± 2,5	0,531	0,561
FDTS gruba	38–6 409 0,1–17	3·10 <sup>-15</sup> ± 2·10 <sup>-14</sup>	-	33,5 ± 5,2	-	-	0,786	-
Si(100) /SiO <sub>x</sub>	22–3 689 0,1–17	1·10 <sup>-18</sup> ± 2·10 <sup>-17</sup>	2·10 <sup>-31</sup>	42 ± 8	90 ± 5	87,9 ± 6,2	0,721	0,736
Konfig. (ostrze: FHTS)	$r_n$ [nN/s]; $v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$k_{\text{off}}^0$ [s <sup>-1</sup> ] (BE)	$k_{\text{off}}^0$ [s <sup>-1</sup> ] (DHS)	$x_\beta$ [pm] (BE)	$x_\beta$ [pm] (DHS)	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T] (DHS)	$R^2_{\text{Adj}}$ (BE)	$R^2_{\text{Adj}}$ (DHS)
FPTS cienka	87–14 739 0,1–17	0,145 ± 0,062	0,01 ± 0,03	3,1 ± 0,2	5 ± 2	16,1 ± 2,4	0,971	0,972
FPTS gruba (1)	86–1 708 0,1–2	3·10 <sup>-5</sup> ± 8·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-17</sup> ± 8·10 <sup>-17</sup>	9,0 ± 1,4	33,4 ± 0,1	47 ± 3	0,948	0,897
FPTS gruba (2)	4 270–14 518 5–17	195 ± 19	81 ± 30	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,5	3,7 ± 0,4	0,962	0,954
FHTS cienka	83–14 110 0,1–17	8·10 <sup>-16</sup> ± 6·10 <sup>-15</sup>	-	13,6 ± 2,6	-	-	0,739	-
FHTS gruba	91–15 487 0,1–17	0,025 ± 0,006	3·10 <sup>-4</sup> ± 2·10 <sup>-4</sup>	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	16,2 ± 0,4	0,998	0,989
FDTS cienka	80–13 651 0,1–17	5·10 <sup>-4</sup> ± 7·10 <sup>-5</sup>	2,7·10 <sup>-5</sup>	5,3 ± 0,1	7,1 ± 0,1	30,9 ± 1,4	0,999	0,999
FDTS gruba	80–13 651 0,1–17	5·10 <sup>-6</sup> ± 2·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-18</sup> ± 8·10 <sup>-18</sup>	6 ± 1	17,9 ± 0,1	50,5 ± 3,3	0,772	0,795

Wartości  $x_\beta$  podane w tabeli 6.1 dla obydwu modeli wyznaczono w oparciu o założenie zrywania pojedynczego wiązania adhezyjnego. W praktyce dla całego nanokontakt składającego się z wielu równoległych wiązań adhezyjnych rzeczywista wartość  $x_\beta$  jest o wiele większa. Jej wyznaczenie wiąże się z pomnożeniem  $x_\beta$  prezentowanego w tabeli przez całkowitą liczbę pojedynczych wiązań adhezyjnych tworzących jedno makrowiązanie.

Porównanie wyników  $x_\beta$  z dostępną literaturą dla modelu BE i nanopowłok FDTS oraz ostrza krzemowego pokazuje, że wyniki uzyskane w niniejszej pracy są o rząd wielkości większe – 21,6 pm dla warstwy cienkiej oraz 33,5 pm dla grubej kontra 3,1 pm dla warstwy FDTS o nieznannej grubości uzyskane przez Ptaka *et al.* [289]. Mimo że zakresy szybkości obciążania

dla obydwu eksperymentów częściowo pokrywają się – w cytowanej pracy zakres pierwszy obejmuje wartości szybkości obciążania od  $2 \cdot 10^0$  nN/s do  $5 \cdot 10^6$  nN/s, a w niniejszej pracy szybkość obciążania dla FDTS nie przekracza  $1 \cdot 10^4$  nN/s – różnice mogą wynikać przede wszystkim z innej liczby wiązań adhezyjnych w nanokontakcie (6.2.4/C – szacowana liczba kontaktów adhezyjnych dla badanych układów fluorosilanów), a także z różnej wilgotności względnej mogącej wpłynąć na rodzaj oddziaływań. Niemniej małe wartości  $x_\beta$  wskazują na dominację oddziaływań van der Waalsa. Możliwe że swój udział mają tu zarówno oddziaływania między dipolami trwałymi, jak i oddziaływania dyspersyjne. W przypadku ostrza modyfikowanego wartości  $x_\beta$  są z kolei o rząd mniejsze (np. 5,3 pm dla FDTS niezależnie od grubości), a zatem osiągają podobne wartości do uzyskanych przez Ptaka dla nanopowłoki FDTS i ostrza krzemowego. Mniejsze wartości  $x_\beta$  dla ostrzy modyfikowanych za pomocą FHTS świadczą o obecności słabszych oddziaływań typu van der Waalsa najprawdopodobniej o charakterze dyspersyjnym (Londona) lub mniejszej ich liczby [289]. Wartości  $x_\beta$  dla układu referencyjnego (Si/SiO<sub>x</sub>) są największe z prezentowanych (89,5 pm dla DHS). Jest tak prawdopodobnie ze względu na silniejsze oddziaływania związane z hydrofilowością niemodyfikowanych powierzchni krzemu (rysunek 5.13). Mimo obniżonej wilgotności kondensacja monowarstwy wody jest możliwa dla hydrofilowych powierzchni tlenku krzemu.

Biorąc pod uwagę parametr  $k_{\text{off}}^0$ , którego odwrotność oznacza średni czas życia wiązania pod nieobecność siły zewnętrznej, widać, że jego wartość jest względnie mała (np. dla cienkiej nanopowłoki FDTS i ostrza niemodyfikowanego  $1 \cdot 10^{-5}$  1/s oraz  $2 \cdot 10^{-9}$  1/s, odpowiednio dla modelu BE i DHS). Wartości te dotyczą trwałości całego nanokontaktu i odpowiadają około 28 godzinom i 15,9 lat. Różnice między wynikami dla obydwu modeli są bardzo duże. Znaczenie może mieć fakt, że wartości  $k_{\text{off}}^0$  spośród parametrów dopasowania charakteryzują się największymi niepewnościami względnymi, a tym samym najmniejszą wiarygodnością. Można zauważyć, że wartości  $k_{\text{off}}^0$  są zawsze mniejsze dla modelu DHS, a średni czas życia wiązania jest bardzo długi. Jest to charakterystyczne dla warunków, w których występuje duże prawdopodobieństwo procesu odtwarzania wiązań adhezyjnych. Jest ono znamienne dla wszystkich prezentowanych zależności o jednolitym charakterze. Czas życia wiązania dla układu referencyjnego jest najdłuższy, co jednocześnie oznacza wiązanie najstabilniejsze spośród wszystkich wziętych do porównania. Jest to kolejna obserwacja wskazująca na możliwość występowania oddziaływań kapilarnych dla tlenku krzemu mimo obniżonej wilgotności. Powierzchnia hydrofilowa sprzyjająca kondensacji wody na powierzchni w porach materiału może powodować też zwiększenie rzeczywistej powierzchni kontaktu, a w konsekwencji wzrost liczby wiązań van der Waalsa.

W przypadku układu grubej nanopowłoki FPTS i ostrza modyfikowanego, dla którego wyraźna jest zależność dwuzakresowa, wartości wyżej opisanych parametrów silnie zależą od zakresu, co jest zgodne z danymi literaturowymi [288, 289]. Dla zakresu pierwszego z uwagi na proces odtwarzania wiązań  $k_{\text{off}}^0$  jest bardzo mały, a więc czas życia wiązania bardzo długi. W drugim zakresie szybkości obciążania sytuacja jest przeciwna, a wiązanie dużo mniej stabilne w związku z możliwością przekroczenia utworzonej bariery potencjału. W konsekwencji po przyłożeniu siły dla zakresu drugiego wiązanie rozciągnie się o mniejszą wartość, nim dojdzie do jego zerwania (mniejsza wartość  $x_\beta$ ). Wyniki dla obydwu modeli: BE i DHS potwierdzają opisane wyżej obserwacje eksperymentalne. Analizując energię bariery aktywacji

wiązania (wysokość bariery; parametr  $\Delta G_\beta$ ) dla powyższego przykładu, widać, że jest ona zgodnie z oczekiwaniami wyraźnie niższa w przypadku zakresu drugiego ( $3,7 k_B T$  kontra  $46,5 k_B T$ ). Głównym powodem może być mniejsze prawdopodobieństwo odtwarzania wiązań w zakresie względnie dużych szybkości obciążania. Należy jednak pamiętać, że model DHS nie przewiduje występowania zjawiska odtwarzania wiązań i stąd może występować tak duża różnica. Na podstawie analizy danych dla nanopowłok FPTS i ostrza niemodyfikowanego oraz nanopowłok FPTS, FDTS i ostrza modyfikowanego można stwierdzić, że energia aktywacji jest nawet prawie dwukrotnie wyższa dla powłok grubych. Wartość parametru  $\Delta G_\beta$  dla cienkiej nanopowłoki FDTS i ostrza niemodyfikowanego wynosi  $31,2 k_B T$  i jest zgodna z danymi literaturowymi dla modelu BE –  $34 k_B T$  [289]. Warto uzupełnić, że model BE nie umożliwia bezpośredniego wyznaczenia  $\Delta G_\beta$ , a jedynie wyznaczenie różnicy energii między dwiema barierami aktywacji. Energia aktywacji jest najwyższa dla układu niemodyfikowanego ( $Si/SiO_x$ ) i wynosi  $87,9 k_B T$ . Ta nieprzypadkowo największa wartość może być związana z hydrofilowością tego układu. Z kolei wartości  $\Delta G_\beta$  dla nanopowłok (układy hydrofobowe) są mniejsze i wynoszą najczęściej do kilkudziesięciu wielokrotności  $k_B T$  dla temperatury  $20^\circ C$ .

Parametry dopasowania dotyczące modelu FNDY omówiono na przykładzie danych eksperymentalnych dla ostrza niemodyfikowanego (tabela 6.2). W przypadku tego modelu, jednym z parametrów wejściowych jest liczba wiązań utworzona przez cząsteczki wchodzące w interakcję z ostrzem o określonym promieniu krzywizny. Zakłada się tu, że jedno wiązanie przypada na jedną cząsteczkę. Ich liczbę ( $N_{mol}$ ) można oszacować na podstawie znajomości całkowitej powierzchni nanokontaktu oraz powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę [102]. Powierzchnię przypadającą na cząsteczkę oszacowano dzięki znajomości promieni van der Waalsa oraz dodatkowych założeń opisanych w dodatku 6.2.4/C. Do oszacowania powierzchni całego nanokontaktu wykorzystano model kontaktu adhezyjno-mechanicznego JKR (rozdział 2.1.4). Na podstawie nielicznych danych literaturowych opisujących inne, choć podobne pod względem chemicznym układy założono, że wartość modułu Younga nanopowłoki  $E_{war}$  może wynosić  $5 GPa$  lub więcej [299, 300]. Cząsteczki fluorosilanów są połączone wiązaniami chemicznymi, przez co tworzą zsięciowaną i stosunkowo sztywną nanowarstwę. Wartości mniejsze, np. bliższe  $1 GPa$  są z kolei charakterystyczne dla innego typu nanopowłok (np. SAM tioli), charakteryzujących się tym, że ich cząsteczki oddziałują między sobą tylko poprzez oddziaływania van der Waalsa. Eksperymentalne określenie  $E_{war}$  dla nanopowłok fluorosilanów, na potrzeby tej pracy, nie było niestety możliwe.

Obliczona liczba wiązań adhezyjnych w nanokontakcie wynosi od kilkudziesięciu do nieco powyżej stu (tabela 6.2). Na podstawie  $R_{Adj}^2$  można powiedzieć, że model FNDY umożliwia lepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych niż modele BE i DHS (tabela 6.1) w związku z uwzględnieniem zjawiska odtwarzania wiązań. Siła równowagowa  $F_{eq}$ , która charakteryzuje moment przejścia ze stanu bliskiego równowagi do stanu kinetycznego wynosi od  $3,5 nN$  do  $6,1 nN$ . Parametr  $k_{off}$  przyjmuje bardzo duże wartości liczone w dziesiątkach tysięcy  $1/s$ . Oznacza to stosunkowo krótki czas życia pojedynczego wiązania wchodzącego w skład nanokontaktu – np. od  $140 \mu s$  dla grubej FPTS do około  $7 \mu s$  dla cienkiej FDTS. Zerwanie jednego wiązania nie oznacza zerwania całego nanokontaktu, a jedynie nieznaczne jego osłabienie, biorąc pod uwagę szacowaną liczbę cząsteczek biorących w nim udział. Stąd wartości czasu życia dla całych nanokontaktów wynikające z modeli BE i DHS są znacznie

dłuższe. Wartości energii mające nieco inny sens niż w przypadku modeli BE i DHS (rozdział 2.1.5), w przeliczeniu na jedno wiązanie wynoszą nie więcej niż  $2,3 k_B T$ . Stosunkowo małe wartości wskazują na oddziaływania van der Waalsa, a co za tym idzie na obecność adhezji suchej. Parametr  $x_\beta$  przyjmuje wartości o trzy rzędy wielkości większe niż w przypadku modeli BE i DHS, ponieważ w przeciwieństwie do tych modeli FNDY uwzględnia liczbę pojedynczych wiązań adhezyjnych w nanokontakcie. Gdyby przeliczyć wyniki  $x_\beta$  z tabeli 6.1 dla całego nanokontaktu, uwzględniając wyznaczoną wartość  $N_{mol}$ , uzyskane wartości dla wszystkich trzech modeli byłyby porównywalne. Przykładowo dla cienkiej nanowarstwy FPTS parametr  $x_\beta$  wynosi 0,6 nm dla modelu FNDY, podczas gdy dla modeli BE i DHS (uwzględniając  $N_{mol} = 125$ ) wynosi odpowiednio 1,0 nm i 2,1 nm.

**Tabela 6.2. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego FNDY do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Dodatkowo podano oszacowaną liczbę cząsteczek w kontakcie; błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Konfig. (ostrze: Si/SiO <sub>x</sub> )	$r_n$ [nN/s]; $v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$F_{eq}$ [nN]	$N_{mol}$ [-]	$k_{off}(F_{eq})$ [s <sup>-1</sup> ]	$x_\beta$ [nm]	$\Delta G_{bu}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$
FPTS cienka	62– 10 489 0,1–17	6,1 ± 0,2	125	43 000 ± 33 000	0,6 ± 0,2	0,48 ± 0,04	0,889
FPTS gruba	27– 4 522 0,1–17	3,3 ± 0,3	79	7 100 ± 14 000	1,4 ± 0,4	0,84 ± 0,13	0,841
FHTS gruba	25– 3 735 0,1–15	4,6 ± 0,1	68	9 900 ± 3 000	0,39 ± 0,04	2,3 ± 0,1	0,990
FDTS cienka	67– 9 990 0,1–15	3,5 ± 0,1	38	144 400 ± 96 000	0,03 ± 0,16	1,6 ± 0,1	0,792

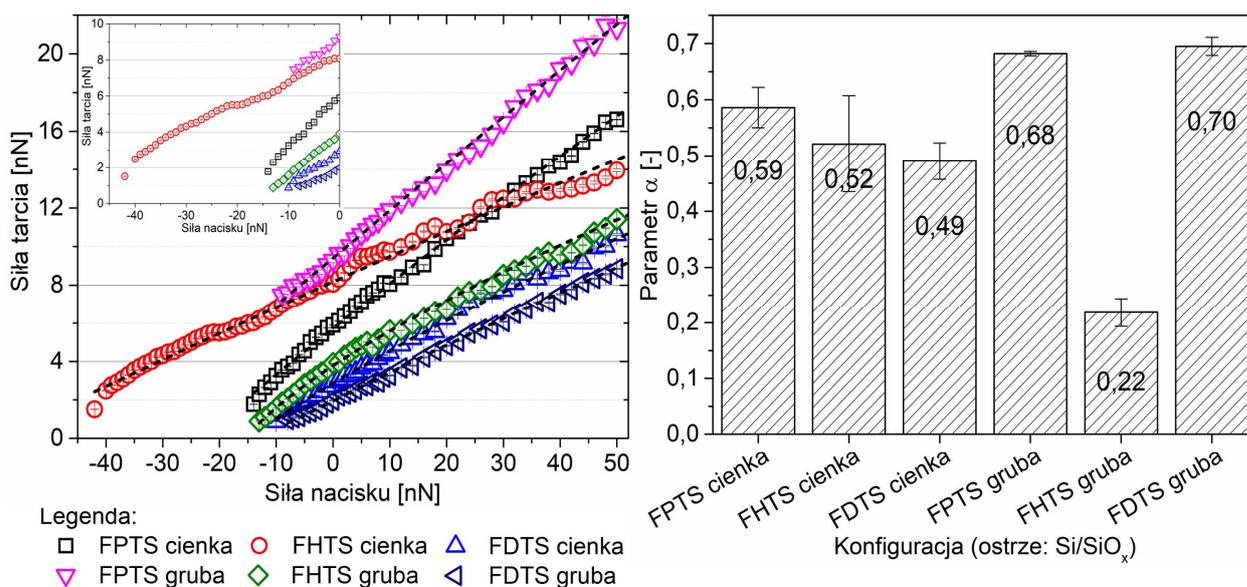
### Zjawisko tarcia

Z uwagi na nieuporządkowanie molekularne oraz znaczne grubości nanopowłok fluorosilanów zastosowano przybliżenie COS modelu Maugis do zależności siły tarcia od siły nacisku. Zastosowana metodologia pozwoliła na określenie zakresu stosowalności modeli kontaktu mechanicznego (JKR, DMT) dla tych nanopowłok oraz dodatkowo pewnych parametrów nanomechanicznych.

Rysunek 6.24 przedstawia dopasowania za pomocą przybliżenia COS modelu Maugis (linie przerywane) dla nanopowłok fluorosilanów i ostrza niemodyfikowanego (lewy panel) wraz z wykresem słupkowym parametru  $\alpha$  (prawy panel). W celu zastosowania wymienionego modelu (rozdział 2.1.5) wykonano osobny eksperyment, w którym wyznaczono zależności siły tarcia od siły nacisku w zakresie od 50 nN do ujemnych wartości siły nacisku. Stabilne skanowanie próbki dla ujemnego nacisku (podczas odciażania) jest możliwe przy zachowaniu stosunkowo małej wartości szybkości przesuwu (tu 1  $\mu\text{m/s}$ ). W takim przypadku ostrze pozostaje w kontakcie z powierzchnią próbki dzięki oddziaływaniom adhezyjnym do momentu przekroczenia krytycznej siły odciażania stanowiącej ujemną siłę nacisku. Podobne nieliczne

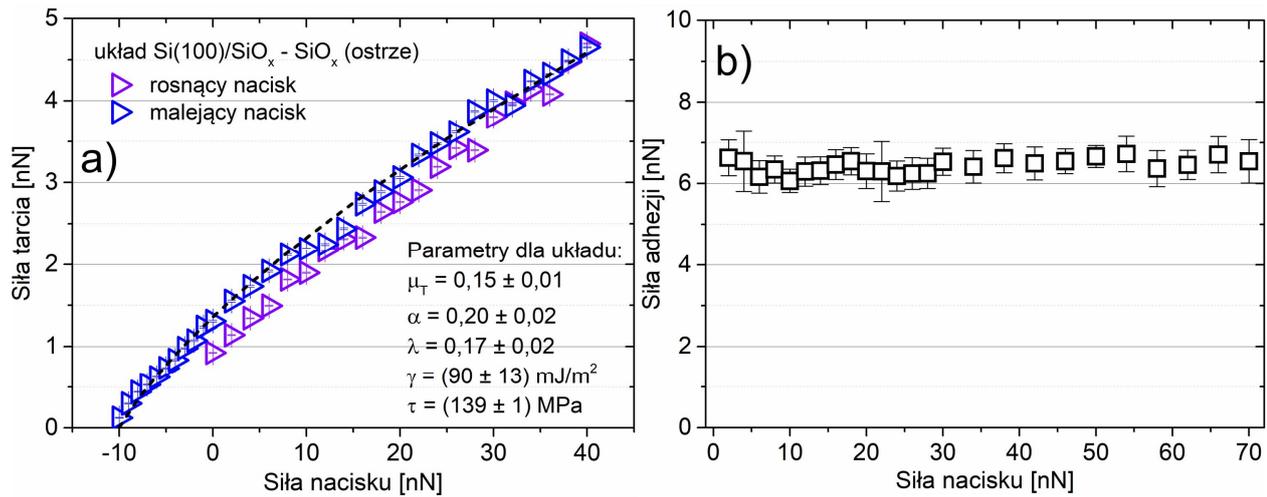


eksperymenty wykonywali także inni badacze, uzyskując zbliżone wyniki parametru  $\alpha$  dla nanopowłok silanów [301]. Z wykresu wynika, że zrywanie nanokontaktów utworzonych dla nanopowłok zachodzi w okolicy 10 nN siły odciążania. Z tego schematu wyłamuje się cienka powłoka FHTS, dla której zarejestrowano największe wartości sił adhezji. Wyznaczony parametr  $\alpha$  maleje dla cienkich nanopowłok – od 0,59 dla FPTS do 0,49 dla FDTS. W przypadku nanopowłok grubych jest on stosunkowo duży (prawie 0,70) za wyjątkiem grubej FHTS (0,22). Dla wartości parametru bliskich jedności najwierniejsze wyniki osiąga się korzystając z modelu kontaktu adhezyjno-mechanicznego JKR, który używa się do materiałów miękkich. W przypadku  $\alpha$  bliskiego zera zastosowanie ma model DMT, używany do materiałów stosunkowo twardych. Wynik dla grubej nanopowłoki FHTS (0,22) wyłamuje się ze schematu. Wartość parametru może świadczyć o większej sztywności tej nanopowłoki względem pozostałych. Odmienna sztywność może częściowo wyjaśniać zachowanie się wcześniej zaprezentowanych zależności dla sił adhezji i tarcia (rysunek 6.12 oraz rysunek 6.17). W przypadku pozostałych grubych nanopowłok wydaje się, że wartości parametru są rozsądne, biorąc pod uwagę, że im grubsza warstwa, tym jest ona bardziej elastyczna (mniejszy jest wpływ znacznie sztywniejszego podłoża tlenku krzemu). Wartości parametru  $\alpha$  dla nanopowłok cienkich nie przyjmują skrajnych wartości przewidzianych za pomocą modelu teoretycznego.



**Rysunek 6.24.** Zależności siły tarcia od siły nacisku wraz z dopasowanym przybliżeniem COS modelu Maugisa (linie przerywane, malejący nacisk) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niezmodyfikowanego ostrza AFM wraz z obliczonym parametrem  $\alpha$ . Wstawka graficzna przedstawia przybliżenie zależności tylko dla ujemnych wartości siły nacisku (zakres adhezji) i bez dopasowań.

Celem sprawdzenia faktycznego wpływu nałożonej nanopowłoki na uzyskane wartości parametru  $\alpha$ , wykonano dodatkowy eksperyment dla czystego podłoża krzemowego oraz jak w poprzednim przypadku niezmodyfikowanego ostrza (rysunek 6.25 a). Porównując wszystkie uzyskane wartości parametru  $\alpha$  układ teoretycznie sztywniejszy, dla którego żadna powierzchnia nie została pokryta nanopowłoką, osiąga najmniejszy wynik (0,20). Uzyskana wartość jest zgodna z przewidywaniami i zbliżona do uzyskanej dla grubej nanopowłoki FHTS. Ponadto jest ona większa od zera, co może być związane z obecnością warstwy tlenków krzemu o mniejszej sztywności mechanicznej od krzemu amorficznego i krystalicznego na obu kontaktujących się powierzchniach.



Rysunek 6.25. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla obciążania i odciążania układu wraz z dopasowanym przybliżeniem COS modelu Maugis (linia przerywana, malejący nacisk) dla czystego podłoża krzemowego oraz niezmodyfikowanego ostrza AFM wraz z obliczonymi parametrami układu (a). Zależność siły adhezji od siły nacisku (b) dla ostrza AFM wykorzystanego do uzyskania zależności siły tarcia od siły nacisku (a).

Uzyskany wynik świadczy, że prawie wszystkie nanopowłoki fluorosilanami dla przynajmniej jednej z powierzchni trących zmniejszają sztywność układu tych powierzchni. By rozważyć ewentualny wpływ zużycia lub zabrudzenia ostrza, równoległe z pomiarami sił tarcia przeprowadzono eksperyment, w którym mierzono siłę adhezji w funkcji siły nacisku (rysunek 6.25 b). Stała wartość siły adhezji oznacza brak zmian powierzchni kontaktowej rzeczywistej i potwierdza brak zużycia lub zabrudzenia ostrza w zakresie sił nacisku większym (do 70 nN) niż przeprowadzone eksperymenty tarcia.

Tabela 6.3 przedstawia parametry uzyskane z dopasowań wraz z eksperymentalnie zmierzoną wartością siły adhezji oraz parametrami  $\alpha$  i obliczonymi na tej podstawie  $\lambda$  oraz  $\mu_T$ . Ostatni z wymienionych jest parametrem Tabora. Wszystkie wyznaczone wielkości mieszczą się w rozsądnych granicach i są porównywalne z danymi literaturowymi [301]. Wyznaczenie parametrów dla przybliżenia COS modelu Maugis pozwoliło na określenie wartości pracy adhezji  $W_{adh}$  oraz modułu wytrzymałości na ścinanie  $\tau$  (tabela 6.4). Parametr  $K$  jest zredukowanym modułem sztywności dla nanokontaktu obliczonym z uwzględnieniem sztywności obydwu powierzchni doprowadzonych do wzajemnego kontaktu. Wyliczona praca adhezji między dwoma ciałami stałymi wynosi od  $38 \text{ mJ/m}^2$  do  $209 \text{ mJ/m}^2$ . Moduł wytrzymałości na ścinanie nanokontaktu dla nanopowłok cienkich i grubych wynosi od 8,6 MPa do 31,6 MPa dla  $K = 7,4 \text{ GPa}$ . Jednakże najmniejsze wartości  $\tau$  zanotowano dla nanopowłok FDTS (zarówno cieniżej jak i grubej), zatem o cząsteczkach z najdłuższymi łącznikami. Wydaje się, że ich długość może mieć wpływ na wartość  $\tau$ . Im dłuższy łącznik cząsteczki, tym łatwiej zerwać utworzony przy ich pomocy nanokontakt. Parametr ten jest wyraźnie większy w przypadku układu dla podłoża Si/SiO<sub>x</sub>, a jego wartość wynosi 139 MPa. Zastosowanie wspomnianego modelu nie pozwala na charakteryzację kinetyki badanego układu w odniesieniu do tarcia.

Innym modelem pozwalającym na scharakteryzowanie tarcia w zależności od względnej szybkości przesuwu powierzchni jest model PT (rozdział 2.2.2). Obecnie w literaturze ten model wykorzystuje się przede wszystkim do analiz wyników pochodzących z symulacji komputerowych [302].

Tabela 6.3. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań przybliżenia COS modelu Maugis do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego wyrażających zależność siły tarcia od siły nacisku. Dodatkowo podano wartość siły adhezji pochodzącą z eksperymentu; niepewności obliczono na podstawie dopasowań lub zgodnie z opisem pod tabelą.

Konfiguracja (ostrze: Si/SiO <sub>x</sub> )	$F_{adh}$ [nN] (dopasowanie)	$F_{adh}$ [nN]* (eksperyment)	$F_{t0}$ [nN]	$\alpha$ [-]	$\lambda$ [-]	$\mu_T$ [-]	$R^2_{Adj}$
FPTS cienka	39 ± 4	15,9 ± 0,1	5,7 ± 0,1	0,59 ± 0,04	0,43 ± 0,03	0,37 ± 0,02	0,996
FPTS gruba	80,4 ± 10,1	21,5 ± 0,5	9,4 ± 0,1	0,68 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,994
FHTS cienka	86 ± 14	30,7 ± 0,1	8,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,39 ± 0,06	0,34 ± 0,05	0,980
FHTS gruba	16,5 ± 0,4	12,7 ± 0,2	3,8 ± 0,1	0,22 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,997
FDTS cienka	21,1 ± 1,4	21,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1	0,49 ± 0,04	0,38 ± 0,03	0,32 ± 0,02	0,995
FDTS gruba	29,0 ± 2,3	12,1 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,70 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,999
Si(100) /SiO <sub>x</sub>	14 ± 1	10,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,20 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,999

\* niepewność obliczona jako odchylenie standardowe od wartości średniej (n = 640, zakres siły nacisku 1-10 nN)

Tabela 6.4. Zestawienie parametrów obliczonych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego. Niepewności obliczono jako błąd złożony.

Konfiguracja (ostrze: Si/SiO <sub>x</sub> )	$W_{adh}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$K$ [GPa]	$\tau$ [MPa]
FPTS cienka	95 ± 14	7,37 ± 0,23	21,6 ± 0,1
FPTS gruba	200 ± 34		21,0 ± 0,1
FHTS cienka	209 ± 45		18,7 ± 0,1
FHTS gruba	38 ± 3		31,6 ± 0,1
FDTS cienka	51 ± 6		16,9 ± 0,1
FDTS gruba	73 ± 9		8,6 ± 0,1
Si(100)/SiO <sub>x</sub>	90 ± 13	52 ± 3	139 ± 1

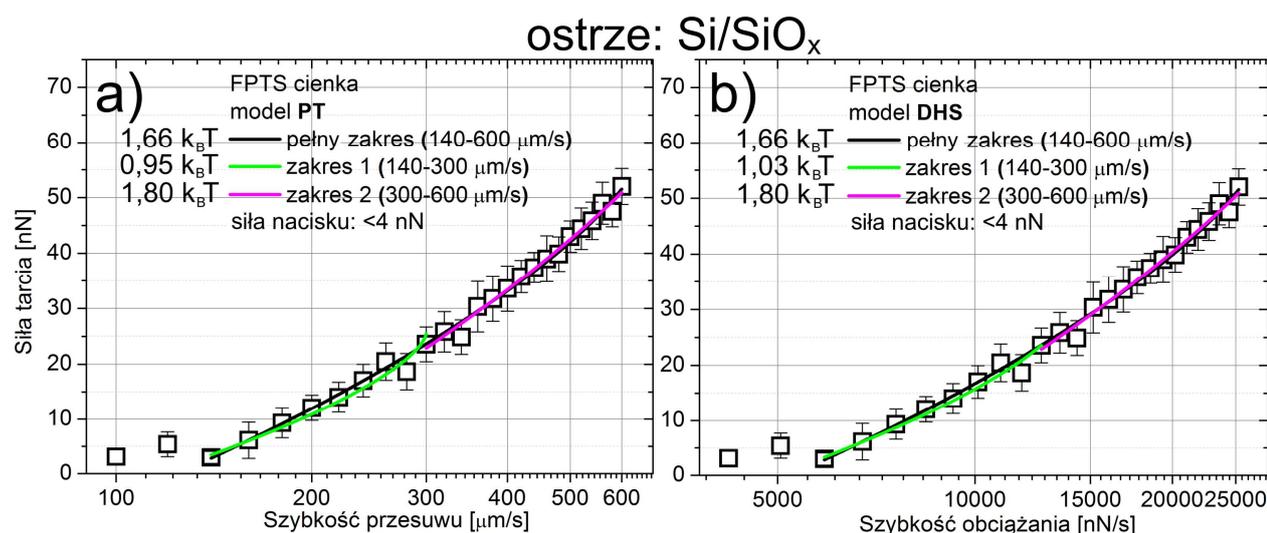
Jednakże uniwersalność modelu PT pozwala także na zastosowanie do wyników eksperymentalnych. Model ten zakłada występowanie mechanizmu drgań ciernych między suchymi, trącymi powierzchniami. Rysunek 6.26 przedstawia dopasowania modelu PT dla trzech wybranych zakresów szybkości (linie ciągłe o określonym kolorze) do przykładowych zależności dla grubych nanopowłok FHTS (panel a) i FDTS (panel b) oraz ostrza zmodyfikowanego za pomocą FHTS dla siły nacisku około 4 nN. Stopniowy wzrost zależności siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu w eksperymencie pierwszym dla różnego od zera obciążenia jest zgodny z przedstawioną wcześniej interpretacją dla eksperymentu trzeciego (rysunek 6.20 a) oraz czwartego (rysunek 6.21 a) dla zbliżonego zakresu szybkości. Z tego względu, z powodu bardzo prawdopodobnego procesu drgań ciernych, do opisu wyników zastosowano model PT. Z uwagi na prawdopodobny proces odtwarzania wiązań dla najmniejszych szybkości, zaproponowano umowny podział dopasowań na trzy zakresy (1, 2 oraz pełny). Zaprezentowane dane dotyczą pierwszego z czterech eksperymentów wykonanych dla tej zależności (do szybkości przesuwu 200 μm/s; rysunek 6.17). Wszystkie pozostałe dopasowania dla układów nanopowłok fluorosilanów oraz ostrzy niemodyfikowanych (eksperyment pierwszy) zawarto w dodatku 6.2.4/D. Tabela 6.5 przedstawia parametry dopasowania dla danych z eksperymentu pierwszego.



są podobne do siebie i wynoszą od kilku do kilkudziesięciu wielokrotności  $k_B T$ . Podobnie jak w przypadku danych dla adhezji i modeli DHS oraz FNDY (próbka gruba FPTS kontra ostrze modyfikowane; tabela 6.1 oraz tabela 6.2), tak i tutaj, w przypadku drugiego zakresu (większych szybkości przesuwu/separacji), wysokość bariery energetycznej jest mniejsza niż dla zakresu pierwszego. Wyjątek stanowi cienka nanopowłoka FHTS, której zależność jest słabo widoczna – wzrasta o nieco ponad 0,5 nN w rozpatrywanym zakresie szybkości przesuwu. W tym przypadku wartości  $R^2_{Adj}$  są tym mniejsze, im szerszy jest zakres dopasowania. Dla całego zakresu wspomnianej zależności wynosi ona 240  $k_B T$  z niepewnością przekraczającą 50%, przez co znacznie odbiega od pozostałych wyników. Siła tarcia zaczyna wzrastać dla tego przykładu dopiero od około 80  $\mu\text{m/s}$  – dla tego zakresu (2) współczynnik determinacji wynosi już 0,978. Wartość odczytana z dopasowania jest rozsądna i porównywalna z pozostałymi wynikami –  $(11,7 \pm 1,8) k_B T$ . Model PT nie przewiduje braku zależności tarcia dla najmniejszych szybkości przesuwu, co jest spowodowane zjawiskiem odtwarzania wiązań. W dopasowaniu objawia się to wyraźnie zawyżonymi wartościami parametru energetycznego i jego względnie dużymi niepewnościami.

W przypadku danych pochodzących z eksperymentu drugiego dla logarytmicznego wzrostu wartości siły tarcia od około 100 do 600  $\mu\text{m/s}$  (za minimum tarcia) oraz stałej siły nacisku 4 nN (rysunek 6.19) początkowo zastosowano model PT – dopasowania oraz dane zaprezentowano odpowiednio w dodatkach 6.2.4/E oraz F. Po ustaleniu ostatecznej interpretacji zależności dzięki przeprowadzeniu kolejnych dwóch eksperymentów – trzeciego (rysunek 6.20) oraz czwartego (rysunek 6.21) – zaproponowano zastosowanie modelu DHS z uwagi na dominację tarcia adhezyjnego w zakresie względnie szybkiego przesuwu (za minimum tarcia). W tym celu przeliczono szybkość przesuwu na poprzeczną szybkość obciążania wykorzystując specjalny współczynnik kalibracyjny (dodatek 6.2.4/G), co umożliwiło zastosowanie modelu DHS dedykowanego procesom adhezyjnym do analizy danych dla tarcia adhezyjnego (proces konwersji opisano w rozdziale 3.6.3). Następnie dokonano porównania wartości parametrów energetycznych pochodzących z modelu DHS z parametrami dopasowania modelu PT dla wybranych zakresów szybkości przesuwu i eksperymentu drugiego. Dopasowania oraz dane dla modelu DHS w eksperymencie drugim dla tego samego zakresu szybkości, co w przypadku modelu PT zaprezentowano odpowiednio w dodatkach 6.2.4/H oraz I.

Modele termicznej aktywacji, PT – dla tarcia oraz DHS – dla adhezji, mimo iż dedykowane różnym procesom, są matematycznie bardzo podobne. Zastosowanie metodologii polegającej na potraktowaniu procesu tarcia jako procesu adhezyjnego w którym dochodzi do poprzecznego zerwania wiązania pozwoliło na uzyskanie niemal identycznych jak w modelu PT wyników parametrów energetycznych oraz współczynników determinacji dla dopasowań (rysunek 6.27 oraz dodatki E, F oraz H, I). Warto tu jednak zaznaczyć, że mimo ogromnych podobieństw interpretacja parametru energetycznego, jakim jest wysokość bariery potencjału będzie nieznacznie różnić się w przypadku modeli PT i DHS [291]. Model PT opisuje procesy drgań ciernych jako przejście ponad barierą potencjału, gdy w układzie dominują oddziaływania odpychające. W modelu DHS separacja układu osiągnięta jest przez przejście z dna studni potencjału przez barierę i dominują tu oddziaływania przyciągające, np. van der Waalsa. Zastosowanie modelu DHS do tarcia ponadto umożliwia wyznaczenie parametru  $x_\beta$ , niemożliwego do wyznaczenia za pomocą modelu PT. Jego sens fizyczny jest w przypadku tarcia związany ze ścinaniem wiązania.



**Rysunek 6.27.** Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla cienkiej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment drugi (szybkość przesuwu do 600 μm/s). Siła nacisku wynosi < 4 nN.

Jak już wspomniano rysunek 6.27 przedstawia przykładowe dopasowania modelami PT (a) i DHS (b) dla cienkiej nanopowłoki FPTS i eksperymentu drugiego. W obydwu przypadkach nie widać wyraźnych różnic – obydwa modele dopasowują się do danych w bardzo zbliżony sposób. Wartości parametrów energetycznych dla obydwu modeli są w granicy błędu takie same.

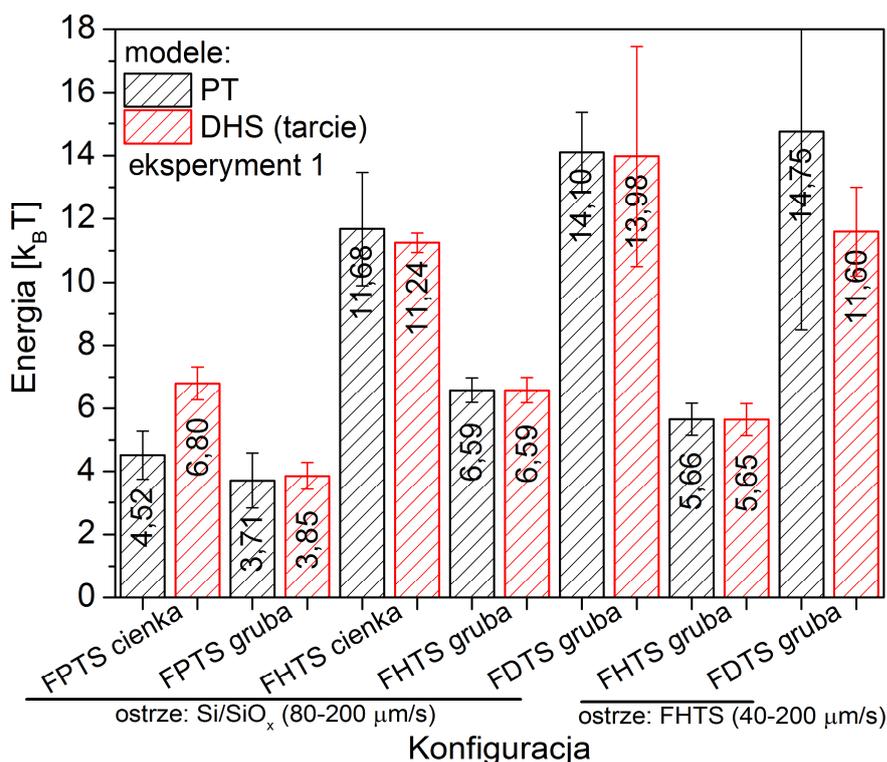
Z uwagi na podobieństwo omawianych modeli postanowiono zastosować model DHS do bardziej zróżnicowanych danych uzyskanych w eksperymencie pierwszym niezależnie od zastosowanej interpretacji. Wyznaczone z modelu DHS wartości  $\Delta G_{\beta}$  zestawiono dla wszystkich nanopowłok, dla których możliwe było wykonanie dopasowania (eksperyment pierwszy; tabela 6.6).

**Tabela 6.6.** Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Niepewności obliczono na podstawie dopasowań – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 μm/s).

Konfiguracja (ostrze: Si/SiO <sub>x</sub> )	Nr zakresu	$v_1$ [μm/s]	$x_{\beta}$ [pm]	$\Delta G_{\beta}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$
FPTS cienka	pełny	0,1–200	78,6 ± 0,2	38 ± 2	0,726
	1	10–200	31,9 ± 0,1	16,6 ± 1,4	0,687
	2	80–200	12,3 ± 0,1	6,8 ± 0,6	0,911
FPTS gruba	pełny	0,1–200	33,2 ± 0,1	13,1 ± 0,7	0,915
	1	10–200	21,5 ± 0,1	9,3 ± 0,6	0,855
	2	80–200	8,0 ± 0,1	3,9 ± 0,5	0,852
FHTS cienka	pełny	0,1–200	-	-	-
	1	10–200	72,8 ± 0,3	40,3 ± 4,3	0,470
	2	80–200	19,4 ± 0,1	11,2 ± 0,4	0,977
FHTS gruba	pełny	0,1–200	65,9 ± 0,1	25,4 ± 0,6	0,958
	1	10–200	66,7 ± 0,1	25,8 ± 1,2	0,817
	2	80–200	12,9 ± 3,4	6,6 ± 0,5	0,995
FDTS gruba	pełny	0,1–200	17,6 ± 0,1	22,8 ± 0,4	0,979
	1	10–200	9 ± 5	14,9 ± 1,7	0,956
	2	80–200	6,1 ± 0,5	14,0 ± 3,5	0,925

Konfiguracja (ostrze: FHTS)	Nr zakresu	$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [ $k_B T$ ]	$R^2_{Adj}$
FHTS gruba	pełny	0,5–200	$1,2 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,5$	0,922
	1	0,5–40	$2,7 \pm 0,1$	$15,4 \pm 0,5$	0,989
	2	40–200	$0,6 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,6$	0,969
FDTS gruba	pełny	0,5–200	$11,2 \pm 0,1$	$17,1 \pm 0,7$	0,941
	1	0,5–40	$10,1 \pm 0,7$	$19,3 \pm 4,2$	0,946
	2	40–200	$7,2 \pm 0,1$	$11,6 \pm 1,5$	0,400

Wartości  $x_\beta$  są porównywalne z wynikami dla adhezji (tabela 6.1) i wynoszą do kilkudziesięciu pm zależnie od zakresu szybkości obciążania. Przykładowo dla grubej nanopowłoki FPTS i ostrza niemodyfikowanego wynoszą 55,5 pm (zakres 0,1-17  $\mu\text{m/s}$ ) i 33,2 pm (zakres 0,1-200  $\mu\text{m/s}$ ) odpowiednio dla adhezji i tarcia. Powodem różnic jest przede wszystkim poszerzony zakres szybkości przesuwu w przypadku wartości podanej dla tarcia. Parametry energetyczne nieznacznie różnią się od siebie, pozostając jednak w granicy błędu bardzo zbliżone dla obu modeli (rysunek 6.28). W każdym przypadku model DHS posiadający więcej zmiennych niż PT jest modelem znacznie trudniejszym do poprawnego dopasowania. Dopasowania dla modelu DHS do danych z eksperymentu pierwszego znajdują się w dodatkach 6.2.4/J oraz K.

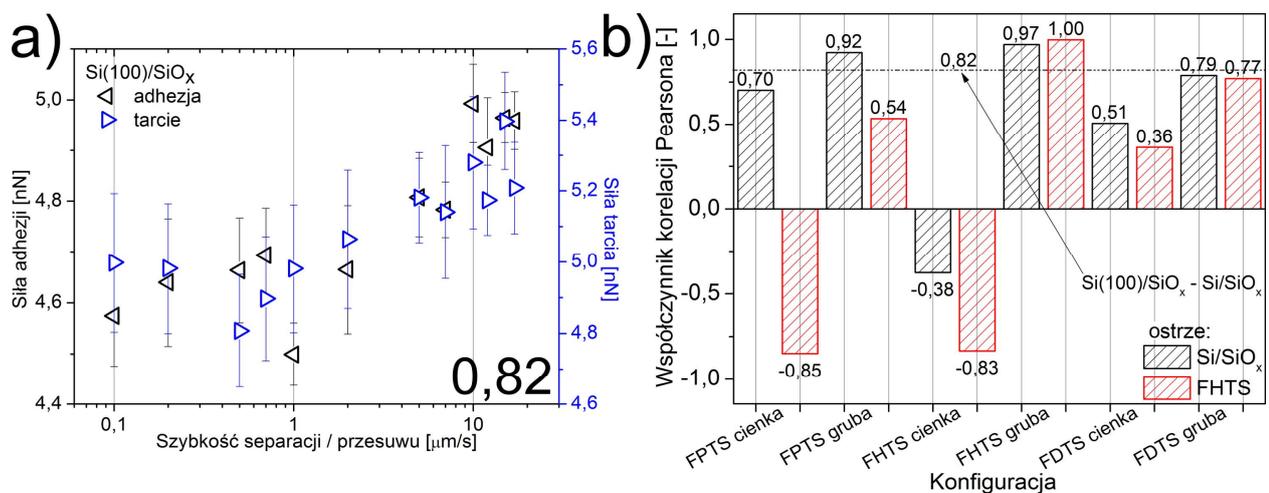


Rysunek 6.28. Porównanie wartości energii wyrażonych jako wielokrotności  $k_B T$  wyznaczonych na podstawie dopasowań modelami PT oraz DHS dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów dla zakresu „2” względnie dużych szybkości przesuwu/obciążania – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200  $\mu\text{m/s}$ ).

Dla względnie małych wartości szybkości separacji/przesuwu wpływ adhezji suchej na tarcie może zostać wykazany poprzez zastosowanie analizy korelacyjnej, tj. porównanie kształtu uzyskanych przebiegów sił adhezji i tarcia dla takich samych zakresów pomiarowych szybkości (0,1-17  $\mu\text{m/s}$ ; rysunek 6.29 a). Taką analizę wykonano dla eksperymentu pierwszego, dla którego gromadzono także dane o sile adhezji metodą dynamicznej spektroskopii siły. Dla przypomnienia, w tym eksperymencie stosowano po jednej mikrobełce do danej pary

powierzchni do pomiaru sił adhezji oraz tarcia. Na podstawie porównania wyznaczono współczynniki korelacji Pearsona jako parametry liczbowe informujące o jakości odwzorowania kształtu przebiegu obu zależności (rysunek 6.29 b). Wartości współczynników korelacji w większości przypadków przekraczają 0,7 co świadczy o co najmniej dobrym odwzorowaniu. Jak zauważono wcześniej przy okazji jakościowego omówienia wyników dla eksperymentów trzeciego i czwartego w rozdziale 6.2.3, zakres bardzo małych szybkości (zwykle do kilkunastu  $\mu\text{m/s}$ ) jest zdominowany przez proces odtwarzania wiązań adhezyjnych. Powoduje to wypłaszczenie zależności od strony małych szybkości. Efekt ten jest bardzo dobrze widoczny, gdy porówna się zależności dynamiczne dla adhezji i tarcia (rysunek 6.29 a). Następnie dochodzi do wzrostu sił w miarę zwiększania szybkości separacji/przesuwu przewidywanego przez modele termicznej aktywacji DHS (adhezja) czy PT (tarcie). Limit techniczny nakładany ze strony skanera na maksymalną szybkość separacji uniemożliwia sprawdzenie korelacji danych dla większych szybkości. Niemniej uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wpływ oddziaływań natury adhezyjnej w procesach tarcia dla stosunkowo małych szybkości przesuwu.

Wyniki korelacji dla ostrza modyfikowanego za pomocą FHTS wykazują większe wahania wartości współczynnika. Wartości ujemne (np. dla cienkiej FPTS i FHTS oraz ostrza zmodyfikowanego) oznaczają przeciwieństwo tych zależności względem siebie – gdy jedna z zależności rośnie (adhezja), druga maleje (tarcie). Jak zauważono w rozdziale wcześniejszym, takie zachowanie może być związane z dominacją innego procesu tarcia (np. mieszanego) w tym zakresie szybkości i siły nacisku dla sondy pomiarowej o konkretnych parametrach technicznych (stała sprężystości belki, promień krzywizny ostrza). Niebagatelne znaczenie może mieć także struktura chemiczna utworzonego nanokontakt – tu ujemne współczynniki otrzymano dla obu powierzchni pokrytych cząsteczkami o podobnej długości (3 oraz 6 atomów węgla w łączniku alkilowym). Z kolei najlepszą korelację uzyskano dla grubej nanopowłoki FHTS niezależnie od stanu modyfikacji ostrza (1,00 oraz 0,97), a także w przypadku powierzchni grubej FPTS (0,92) czy niemodyfikowanego podłoża tlenku krzemu (0,82). Wszystkie pozostałe wyniki związane z korelacją siły adhezji i tarcia podobne do zaprezentowanych (rysunek 6.29 a) umieszczono w dodatkach 6.2.4/L i M.

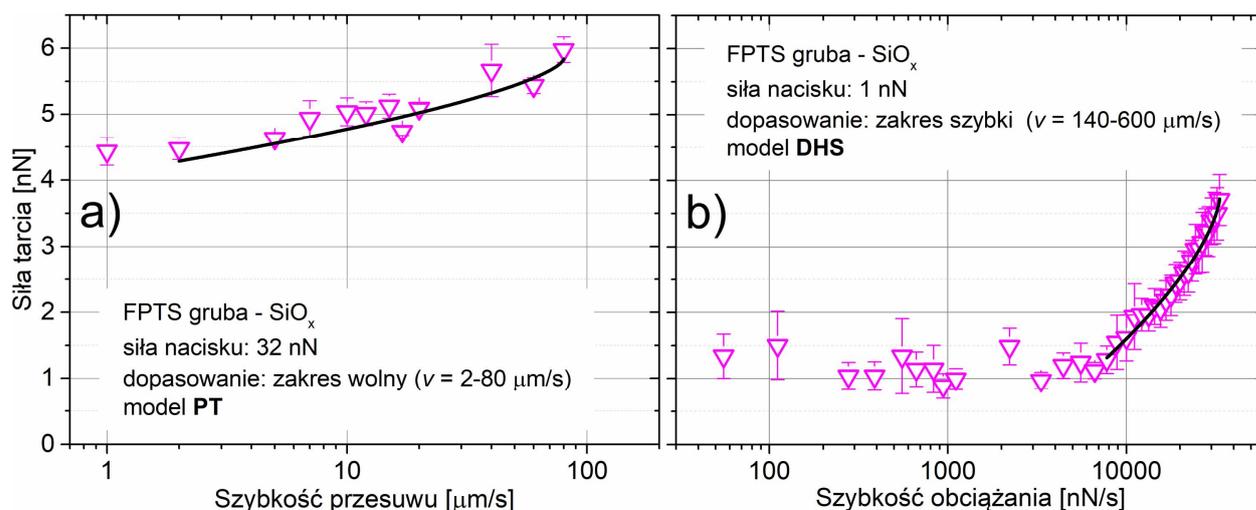


**Rysunek 6.29.** Przykładowe zależności sił adhezji/tarcia od szybkości separacji/przesuwu (a) dla czystego podłoża krzemu i niemodyfikowanego ostrza AFM wraz z wyznaczonymi współczynnikami korelacji Pearsona (b) dla układów cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niemodyfikowanych i modyfikowanych cząsteczkami FHTS ostrzy AFM.



Na koniec niniejszego podrozdziału pokrótce przedstawiono wyniki związane z dopasowaniami za pomocą modeli PT oraz DHS do dynamicznych zależności tarcia dla eksperymentów trzeciego (rysunek 6.20 a) oraz czwartego (rysunek 6.21 a), opisanych także w pracy [291]. Jak zauważono już wcześniej, mimo swojego podobieństwa zastosowane modele zostały zaprojektowane na potrzeby analizy różnych zjawisk fizycznych. Stąd, mimo że wyniki uzyskiwane dla obu modeli są w granicy błędu takie same, w eksperymentach trzecim i czwartym zastosowano je dla różnych zakresów pomiarowych stosownie do interpretacji – w przypadku modelu PT do zakresu drugiego, a w przypadku modelu DHS do zakresu piątego (rysunek 6.22.2 oraz 5). Dla przypomnienia, w zakresie drugim dla stosunkowo dużych obciążeń dominuje mechanizm drgań ciernych (oddziaływanie odpychające ostrze-próbka; „stick-slip”), natomiast w zakresie piątym dla stosunkowo małych obciążeń dominuje tarcie adhezyjne (oddziaływanie przyciągające). Rysunek 6.30 przedstawia typowe dopasowania modelami PT (a) oraz DHS (b) do wybranych danych eksperymentu trzeciego. Z kolei typowe dopasowania w eksperymencie czwartym pokazano w dodatku 6.2.4/N.

Model PT zastosowano z pominięciem najmniejszych szybkości dla największych wartości sił nacisku (32 nN oraz 16 nN) odpowiednio w eksperymentach trzecim (rysunek 6.30 a) i czwartym (dodatek 6.2.4/N a). Uzyskano w ten sposób wartości  $U_{PT}$  równe odpowiednio  $(27,5 \pm 7,5) k_B T$  oraz  $(13,2 \pm 2,1) k_B T$ . Względnie duża niepewność otrzymanych z dopasowania wartości wynika ze stosunkowo dużego rozrzutu punktów pomiarowych w analizowanym zakresie. Jak zauważono w pracy [291], wartości te są w granicy błędu zgodne z prostym szacunkiem na energię sprężystości mikrobekki w kierunku normalnym, drgającej z amplitudą porównywalną do średniej wysokości nierówności powierzchni próbki ( $0,5k\Delta d_n^2$ ) i wynoszą odpowiednio  $28 k_B T$  oraz  $15 k_B T$ . W przedstawionym wzorze  $k$  to stała sprężystości mikrobekki, a  $\Delta d_n$  określono jako podwojoną wartość średniej arytmetycznej chropowatości powierzchni grubej nanopowłoki FPTS (około 0,7 nm). Uzyskana zgodność świadczy o dominacji oddziaływań odpychających między nierównościami powierzchni w zakresie drugim dla dużych obciążeń (rysunek 6.22.2) i o obecności dominującego mechanizmu drgań ciernych.



Rysunek 6.30. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla wybranych zakresów pomiarowych, dla grubej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment trzeci (szybkość przesuwu do  $600 \mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi 32 nN (a) oraz 1 nN (b). [291].

W przypadku zakresu piątego (rysunek 6.22.5) dominują oddziaływania przyciągające, a co za tym idzie tarcie natury adhezyjnej. Model DHS dopasowano do logarytmicznego wzrostu zależności w zakresie piątym dla obciążeń bliskich zeru w eksperymentach trzecim (rysunek 6.30 b) i czwartym (dodatek 6.2.4/N b). Wyniki dopasowań zawarto w dodatku 6.2.4/O. Dla obciążeń nie większych niż 3 nN wartości parametru energetycznego  $\Delta G_{\beta}$  wahają się w granicach 2-3  $k_B T$ . Uzyskane wartości charakteryzują pojedyncze wiązanie adhezyjne dla oddziaływań van der Waalsa, w szczególności Debye'a [291]. Są one także zgodne z wynikami uzyskanymi dla podobnego zakresu pomiarowego i zbliżonej wartości siły nacisku (4 nN) w eksperymencie drugim (dodatek 6.2.4/I) – około 2  $k_B T$  niezależnie od zastosowanej nanopowłoki. Świadczy to o dominacji oddziaływań dipolowych związanych z polarnością grup funkcyjnych C–CF<sub>3</sub> niezależnie od zastosowanej nanopowłoki fluorosilanu (długości cząsteczki; cienkiej czy grubej warstwy). Wartości  $\Delta G_{\beta}$  w eksperymentach trzecim i czwartym zgodnie maleją w miarę zwiększania obciążenia, co jest związane ze zwiększoną powierzchnią kontaktu rzeczywistego i pojawiającymi się oddziaływaniami odpychającymi między nierównościami obu powierzchni [291].

### 6.2.5 Podsumowanie rozdziału

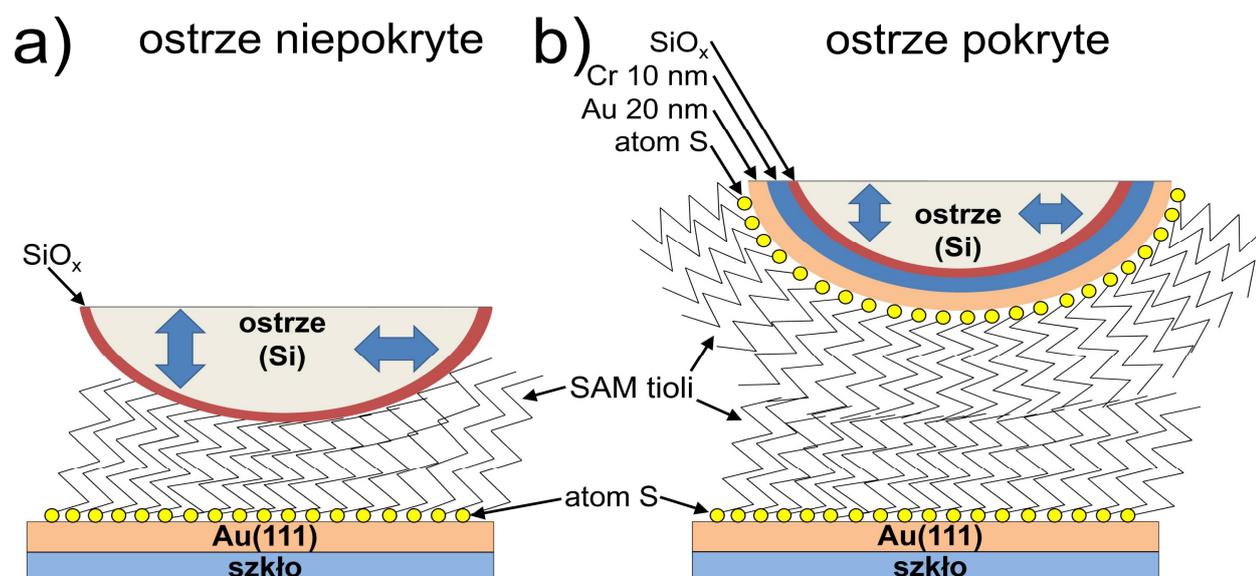
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz interpretacji ich wyników dla nanopowłok fluorosilanów, można przedstawić najważniejsze wnioski w ujęciu jakościowym.

- Modyfikacja jednej bądź obu powierzchni krzemu powoduje zmniejszenie sił adhezji oraz tarcia względem układu krzem-krzem, przez co omawiane nanopowłoki mogą znaleźć wiele praktycznych zastosowań, szczególnie w nano- i mikroukładach ruchomych, gdzie redukcja tarcia i zużycia powierzchni ma największe znaczenie.
- Siła adhezji w małym stopniu zależy od siły nacisku, co związane jest ze względnie dużą odpornością nanopowłoki na odkształcenie plastyczne pod wpływem znacznego ciśnienia kontaktowego, natomiast na podstawie licznie przeprowadzonych eksperymentów tarciovych wykazano odporność mechaniczną nanopowłok fluorosilanów przynajmniej do ciśnień kontaktowych rzędu 1 GPa.
- Dzięki dogłębnej analizie zależności dynamicznej tarcia od szybkości przesuwu zidentyfikowano dominujące mechanizmy tarcia (drżania cierne, tarcie mieszane, ślizgowe i adhezyjne) oraz przyporządkowano je określonym zakresom pomiarowym, a wyniki opublikowano w renomowanym czasopiśmie naukowym [291].
- Scharakteryzowano udział zjawiska odtwarzania wiązań adhezyjnych w procesie tarcia, najbardziej prawdopodobnego dla najmniejszych szybkości separacji/przesuwu.
- Wprowadzono także parametr  $P$ , wiążący ze sobą szybkość przesuwu oraz siłę nacisku i pokazujący znaczenie tych wielkości oraz związek między nimi w procesach tarcia suchego.
- Udowodniono, że mechanizm tarcia suchego adhezyjnego dominuje dla obciążeń bliskich zeru oraz dla większych obciążeń w przypadku stosunkowo dużych szybkości przesuwu.
- Pokazano, że mechanizm drgań ciernych („stick-slip”) dominuje dla większych obciążeń i umiarkowanych szybkości przesuwu, a w miarę zwiększania szybkości przechodzi stopniowo w tarcie ślizgowe.

- Występowanie minimum tarcia związane jest z całkowitym zanikiem drgań ciernych na rzecz tarcia ślizgowego, tj. tarcia bez dyssypacji energii, a jego położenie jest w przybliżeniu stałe w funkcji parametru  $P$ .
- Na podstawie analizy korelacyjnej pokazano, że zależności siły tarcia od szybkości przesuwu wykazują duże podobieństwo do zależności dla adhezji, co również pokazuje wpływ adhezji suchej w procesach tarcia.
- Pomyślnie zastosowano model DHS dedykowany zjawisku adhezji do zależności siły tarcia od szybkości przesuwu, przeliczonej na poprzeczną szybkość obciążania, dzięki potraktowaniu procesu tarcia jako termicznie aktywowanego ścinania (poprzecznego zrywania) wiązań adhezyjnych.
- Parametry energetyczne wyznaczone z modelu DHS dla tarcia są w granicy błędu takie same jak parametry określone modelem PT, co pokazuje nie tylko podobieństwo tych modeli, ale także potwierdza słuszność założenia, że tarcie może być potraktowane jako proces ścinania wiązania adhezyjnego oraz pokazuje znaczenie adhezji w procesie tarcia.
- Zastosowanie modelu DHS dla tarcia umożliwia wyznaczenie parametru  $x_{\beta}$ , którego nie da się wyznaczyć z pomocą modelu PT.
- Uzyskane parametry dopasowania dla modeli termicznej aktywacji dla zjawiska adhezji, jak i tarcia adhezyjnego, wskazują na oddziaływania typu van der Waalsa (Debye'a) niezależnie od nanopowłoki, co jest związane z polarnością grup funkcyjnych C–CF<sub>3</sub>.
- Częściowo spełnione jest tylko pierwsze z trzech historycznych praw tarcia („wartość siły tarcia jest proporcjonalna do wartości siły normalnej” – jest to prawdziwe, jednak tylko w określonych zakresach obciążenia, w których dominuje tylko jeden mechanizm tarcia).
- Eksperymenty przeprowadzone przy stałej szybkości przesuwu do obciążenia 100 nN dla ostrza modyfikowanego wykazują zwykle dwie zależności, zależnie od zakresu obciążenia, tym samym mogą zostać wyznaczone dwa współczynniki tarcia. Jest to związane z mechaniczną modyfikacją warstwy osadzonej na ostrzu pod wpływem ciśnienia kontaktowego.

### 6.3 SAM tioli

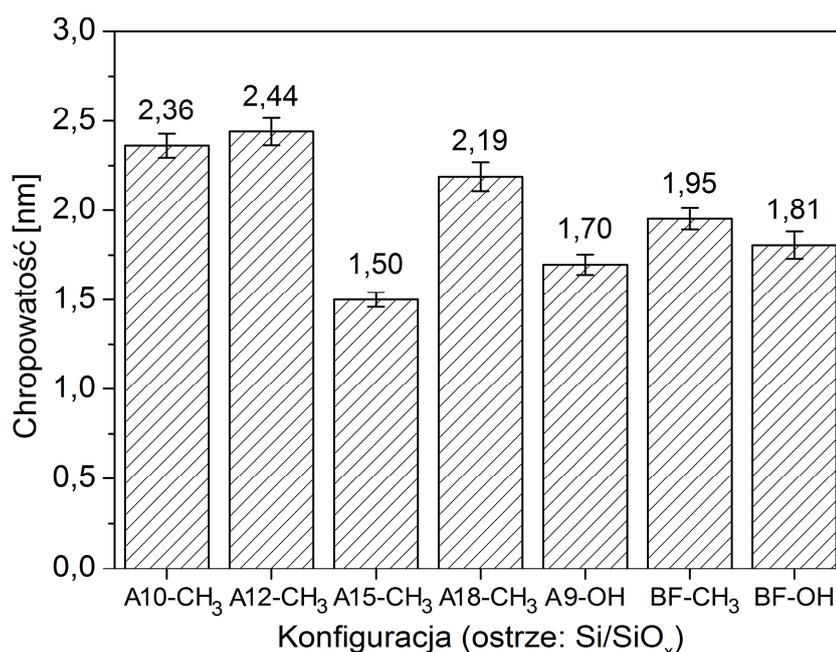
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki eksperymentalne AFM dotyczące adhezji i tarcia dla nanopowłok utworzonych na powierzchni złota przez SAM tioli. Pomiary AFM wykonano dla dwóch podstawowych konfiguracji eksperymentalnych: pokryte podłoże – niepokryte ostrze AFM (rysunek 6.31 a) oraz pokryte podłoże – pokryte ostrze AFM (rysunek 6.31 b). Ostrza AFM modyfikowano za pomocą trzech związków: A10-CH<sub>3</sub>, A18-CH<sub>3</sub> oraz A9-OH. Powyższe zestawienie uzupełniono o pomiary dla odnośników: niepokrytego podłoża złotego i ostrzy AFM – krzemowego oraz pokrytego nanowarstwą złota.



Rysunek 6.31. Schemat układu próbka-ostre AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego (a) oraz pokrytego (b) nanowarstwami chromu i złota oraz wybraną monowarstwą tioli.

### 6.3.1 Pomiary chropowatości powierzchni

Chropowatość powierzchni ( $r_a$ ) podłoża Au(111) z monowarstwami przekracza 1 nm i dochodzi do wartości 2,44 nm dla A12-CH<sub>3</sub> (rysunek 6.32). Nie zaobserwowano wyraźnej zależności parametru od długości łącznika alkilowego ani jego rodzaju (alkilowy, bifenyłowy). Uzyskane wartości dla próbek z monowarstwami tioli są kilkukrotnie większe (maksymalnie nawet 24 razy) niż w przypadku próbek z nanowarstwami fluorosilanów (rysunek 6.10). Monowarstwa cząsteczek odwzorowuje kształt powierzchni, na której się znajduje. W związku z tym przyczyną znacznych wartości zmierzonej wielkości fizycznej jest chropowata struktura powierzchni Au(111) mimo przeprowadzonego procesu wygrzewania (rysunek 5.15 b). Pomiary chropowatości dla powierzchni złota potwierdziły tę obserwację.



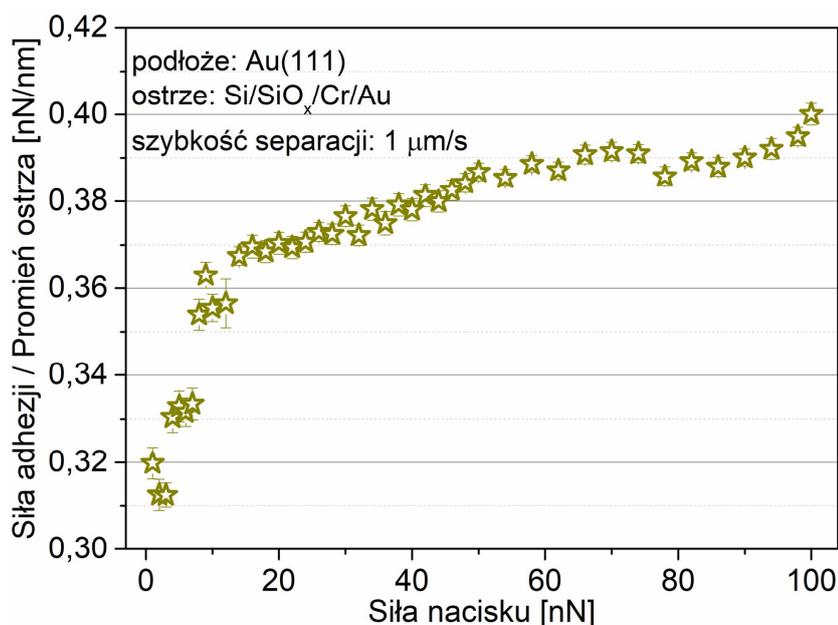
Rysunek 6.32. Chropowatość (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) dla monowarstw tioli na podłożu Au(111).

Pomimo obecności tarasów atomowych złota o znacznej szerokości (powyżej 100 nm) w skali dochodzącej do pojedynczych mikrometrów powierzchnia wydaje się być zdefektowana szczególnie w okolicy granic ziaren (rysunek 5.18 a). Zmniejszenie obszarów, z jakich pobierano dane na temat chropowatości powierzchni, nie powoduje obniżenia wartości  $r_a$  ze względu na znaczną liczbę obserwowanych defektów. Z tego względu właściwe pomiary tribologiczne były utrudnione. Odszukanie fragmentu powierzchni zdatnego do przeprowadzenia pomiaru było wyraźnie trudniejsze niż w przypadku nanopowłok fluorosilanów. Podsumowując, ze względu na niewielką grubość nanopowłok nieprzekraczającą 2 nm oraz znaczną liczbę defektów podłoża Au(111) uzyskane dane na temat chropowatości nie odzwierciedlają jej rzeczywistej wartości dla monowarstw ułożonych na atomowo płaskich tarasach złota o szerokości dochodzącej do nawet 100 nm.

### 6.3.2 Pomiary siły adhezji

#### *Wpływ siły nacisku*

Zależność znormalizowanej promieniem ostrza wartości siły adhezji od siły nacisku dla podłoża Au(111) i ostrza pokrytego nanowarstwą złota jest podzielona na trzy wyraźne zakresy (rysunek 6.33). Dla każdego zakresu można zaobserwować inne nachylenie, a punkty przegięcia widoczne są przy około 10 nN i 50 nN siły nacisku, po czym następuje *plateau*. Wzrost adhezji może być spowodowany nieznaczną deformacją plastyczną amorficznej warstwy wierzchniej naparowanej nanowarstwy złota będącej bardziej podatną na odkształcenia niż jej krystaliczna postać, która jest zlokalizowana dalej od powierzchni. Porównując układ złoto-złoto z układem krzem-krzem (rysunek 6.11 a, b), można stwierdzić, że ostrze pokryte nanowarstwą złota pozwala zmniejszyć siły adhezji nawet o 50% względem ostrza krzemowego, mimo że obydwa układy mają charakter hydrofilowy. Ponadto w przypadku układu krzem-krzem siła adhezji nie jest zależna od siły nacisku w badanym zakresie. Wspomniane obniżenie siły adhezji (układ złoto-złoto a układ krzem-krzem) może być spowodowane większą łatwością w usuwaniu ładunków elektrostatycznych z powierzchni ostrza oraz mikrobilki pokrytej za pomocą nanowarstwy metalicznej. Większa zdolność do usuwania ładunku z powierzchni powoduje zmniejszenie lub pozbycie się oddziaływań elektrostatycznych o charakterze przyciągającym i wpływa na zmniejszenie całkowitej wartości siły adhezji. Ze względu na obniżoną wilgotność względną podczas pomiarów wielokrotnie obserwowano obecność oddziaływań elektrostatycznych dalekiego zasięgu szczególnie w przypadku niemodyfikowanych ostrzy i mikrobelek krzemowych.



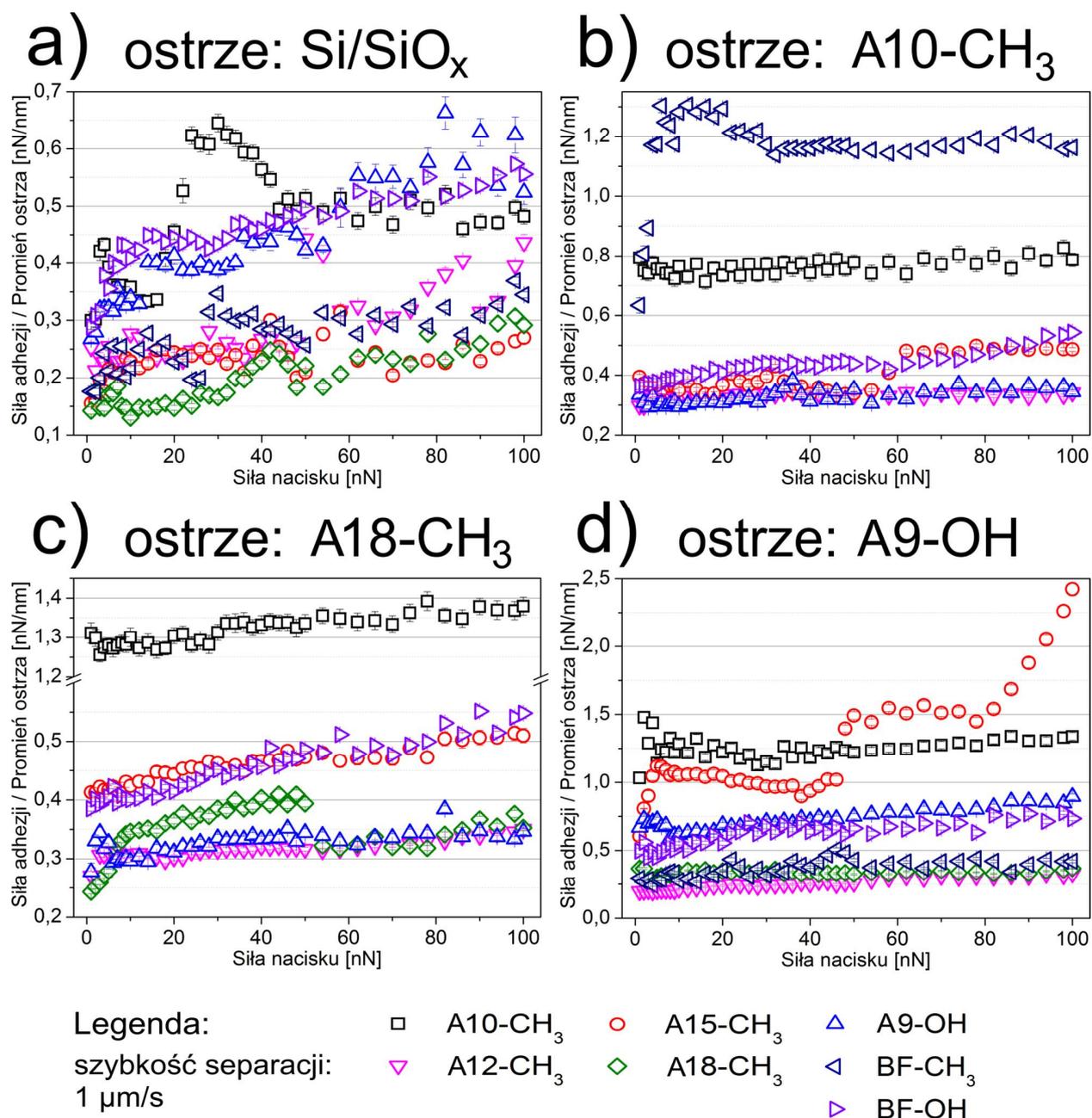
Rysunek 6.33. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla czystego podłoża Au(111) i pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM.

Rysunek 6.34 przedstawia omawiane zależności dla wszystkich nanopowłok tioli oraz ostrzy niemodyfikowanych (panel a), jak i modyfikowanych (panele b-d). Prawie wszystkie układy nanopowłok wykazują tendencję wzrostową znormalizowanej siły adhezji w funkcji siły nacisku. Podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.11 a, b) efekt związany jest ze zwiększeniem się powierzchni kontaktu rzeczywistego, na której wartość wpływa ciśnienie kontaktowe powodujące zmianę kąta ułożenia cząsteczek oraz uginanie się ich łączników. Można zaobserwować, że zależności wykazują nieco większy wzrost znormalizowanej wartości siły adhezji w rozpatrywanym zakresie siły nacisku dla ostrzy zmodyfikowanych. Modyfikacja obydwu powierzchni doprowadzonych do kontaktu prowadzi do uginania się lub zmiany kąta nachylenia nawet dwukrotnie większej łącznej liczby cząsteczek niż w przypadku tylko jednej zmodyfikowanej powierzchni. To prowadzi do zmniejszenia znaczenia chropowatości podłoża i zwiększenia rzeczywistej powierzchni kontaktu.

Reakcja monowarstw na zmianę nacisku w większości przypadków ma charakter łagodny i postępowy. Obserwacja jest zgodna z badaniami przeprowadzonymi przez Gojżewskiego dla tioli alkilowych o podobnych długościach łączników [250]. Co więcej Gojżewski pokazuje, że niektóre SAM tioli (szczególnie te o krótszych łącznikach) zachowują się stabilnie nawet dla sił nacisku o wartości 400 nN. W przypadku kilku układów (np. A10-CH<sub>3</sub> – Si/SiO<sub>x</sub>, BF-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub>) dochodzi do gwałtownej zmiany wartości znormalizowanej siły adhezji dla stosunkowo niewielkich wartości sił nacisku (do 20 nN), po czym zależność stabilizuje się i osiąga *plateau*. Może to oznaczać osiągnięcie maksymalnej możliwej powierzchni kontaktu dla określonego promienia krzywizny ostrza, co może być związane z nieodwracalnym zniszczeniem jednej bądź obydwu monowarstw. Przytoczone przykłady dotyczą układów gdzie jedna z powierzchni przynajmniej teoretycznie jest znacznie bardziej sztywna od drugiej. Przykładowo w przypadku układu BF-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub> łącznik bifenyłowy cząsteczki sprawia, że jest ona sztywniejsza od jej alkilowego odpowiednika mimo ich podobnej długości [250]. Niemniej w przypadku ostrza niemodyfikowanego omawiany przebieg zależności występuje rzadko mimo teoretycznie dużej różnicy w sztywności SAM tioli i tlenku krzemu. Nieco bardziej

złożona zależność o charakterze wielostopniowym występuje dla układu A15-CH<sub>3</sub> – A9-OH. W tym przypadku zanotowano także największy wzrost wartości znormalizowanej siły adhezji w badanym zakresie – o około 2 nN/nm. Przebieg zależności z dwoma *plateau* jest unikalny i trudny do wytłumaczenia. Może tu dochodzić do naprzemiennej reorganizacji cząsteczek na obydwu powierzchniach powodujących nietrwałą stabilizację układu.

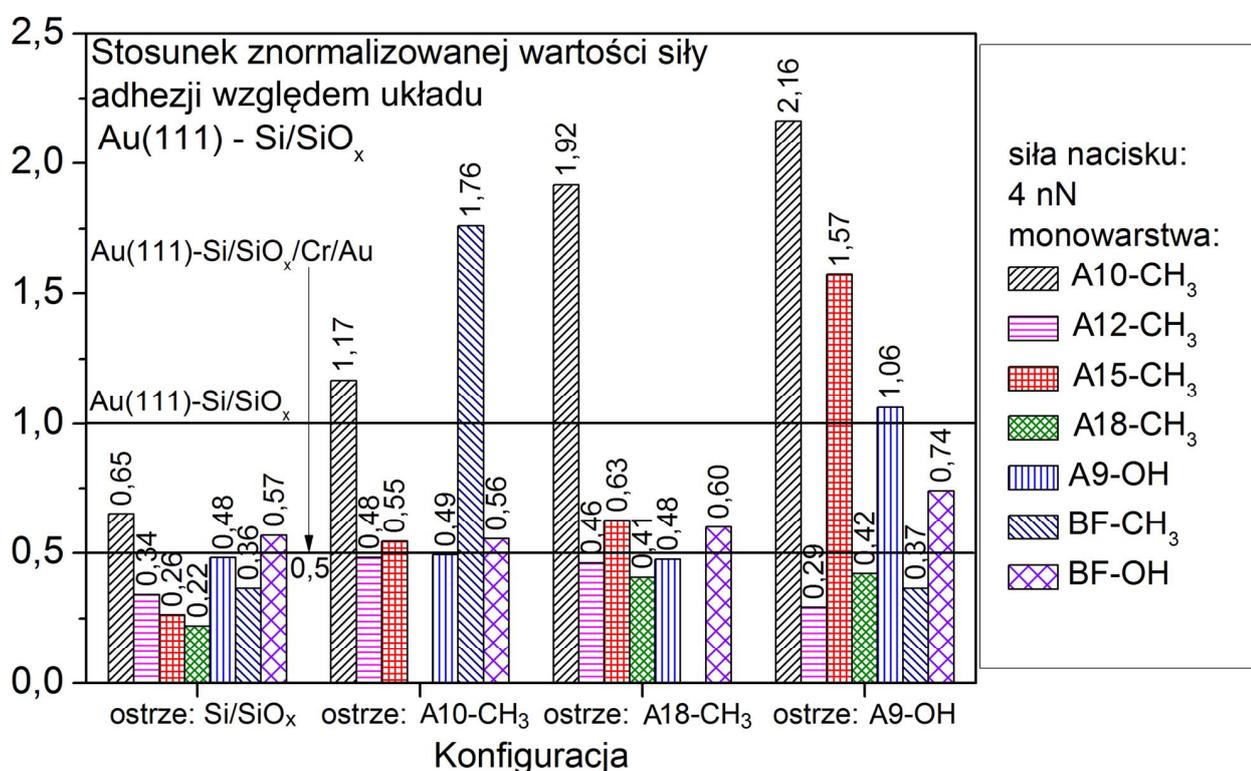
Biorąc pod uwagę porównanie wartości znormalizowanej siły adhezji można stwierdzić, że dla stosunkowo niewielkich wartości sił nacisku (do 10 nN) w każdym przypadku nanopowłoka utworzona z A10-CH<sub>3</sub> najmniej ogranicza wpływ zjawiska. Przeciwnie zachowuje się nanopowłoka A12-CH<sub>3</sub> różniąca się tylko długością łącznika alkilowego o dwa atomy węgla.



Rysunek 6.34. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla nanopowłok tiolu i niemodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH<sub>3</sub> (b), A18-CH<sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Szybkość separacji wynosi 1 μm/s. Dla układu A10-CH<sub>3</sub> - A10-CH<sub>3</sub> (a) można zaobserwować charakterystyczny wzrost i następujące po nim zmniejszenie się znormalizowanej siły adhezji odpowiadające okresowemu zabrudzeniu ostrza.

Podobnie do poprzednio wymienionej zachowuje się także nanopowłoka A18-CH<sub>3</sub>, podczas gdy A15-CH<sub>3</sub> przeciętnie wpływa na obniżenie siły adhezji. Opisanie obserwacje są słuszne dla ostrzy niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych. Wydaje się, że modyfikacja drugiej powierzchni nie wpływa znacząco na omawiane zależności. Podsumowując nie zaobserwowano wyraźnej korelacji między długością łącznika cząsteczki tworzącej nanopowłokę, a zdolnością do obniżenia siły adhezji suchej w układzie.

Wyznaczony stosunek wartości znormalizowanej siły adhezji dla badanego układu względem układu niemodyfikowanego (Au(111) – Si/SiO<sub>x</sub>) pokazuje, że zdecydowana większość układów jedno- i dwuskładnikowych powoduje względne ograniczenie adhezji suchej (rysunek 6.35). Podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów analizę przeprowadzono dla siły nacisku 4 nN. Nanopowłoka A10-CH<sub>3</sub> zwiększa siłę adhezji nawet ponad dwukrotnie z wyjątkiem ostrza niemodyfikowanego. Pokrycie ostrza za pomocą nanowarstwy złota powoduje zmniejszenie znaczenia adhezji w podobnym stopniu, co w przypadku modyfikacji jednej bądź obu powierzchni za pomocą SAM tioli. Wśród zbadanych istnieją jednak układy SAM tioli i ostrza niemodyfikowanego (krzemowego), które jeszcze bardziej ograniczają wpływ adhezji. Najmniejsze wartości uzyskano dla nanopowłok odpowiednio: A18-CH<sub>3</sub> (22%), A15-CH<sub>3</sub> (26%) oraz A12-CH<sub>3</sub> (34%). Wydaje się, że w tym przypadku długość łącznika alkilowego ma znaczenie i im jest on dłuższy, tym bardziej ograniczony jest wpływ adhezji. Najmniejsze wartości uzyskane dla SAM tioli są porównywalne do wartości uzyskanych dla niektórych nanopowłok fluorosilanów, w szczególności FDTS (rysunek 6.11 c). W obydwu przypadkach dla najdłuższych cząsteczek tworzących nanopowłokę uzyskano najniższe wartości. W przypadku SAM tioli modyfikacja drugiej powierzchni (ostrza AFM) nie powoduje wyraźnego zmniejszenia wpływu adhezji, a często wręcz jego zwiększenie.

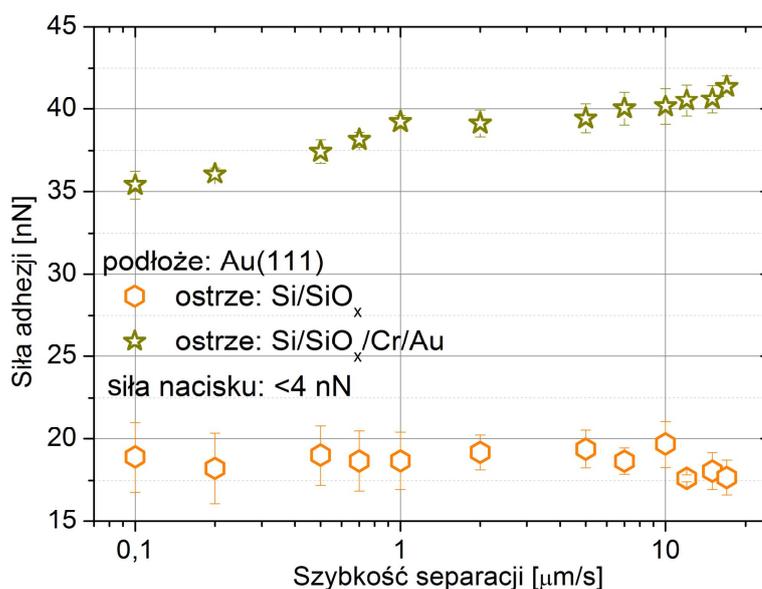


Rysunek 6.35. Stosunek wartości siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM dla nanopowłok tioli względem układu niemodyfikowanego przy stałej wartości siły nacisku 4 nN.

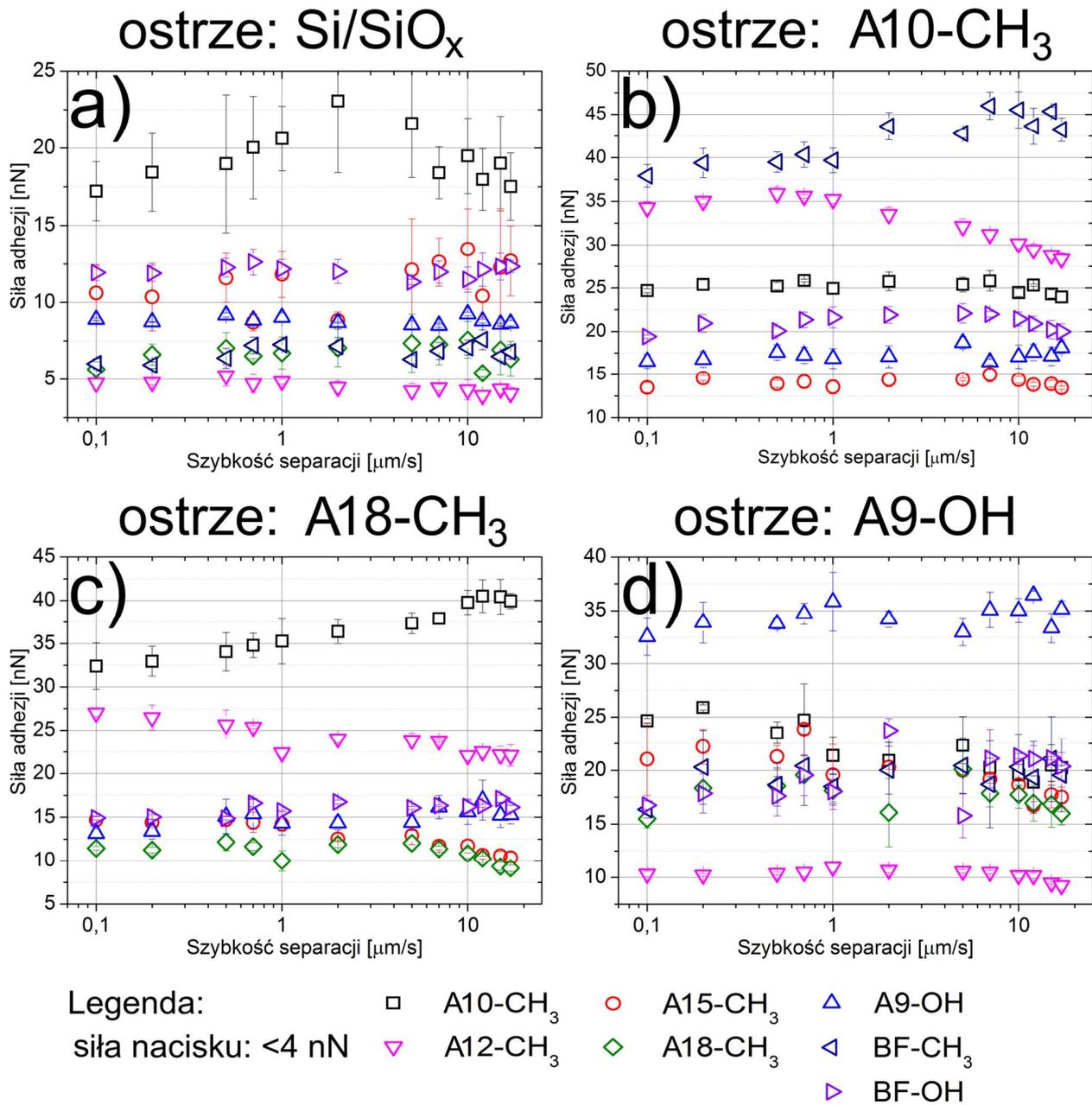


## Wpływ szybkości separacji

Rysunek 6.36 przedstawia zależności siły adhezji od szybkości separacji dla układów powierzchni złota oraz ostrzy krzemowego i pokrytego nanowarstwą złota. W przypadku ostrza krzemowego nie obserwuje się wyraźnej zależności. Podobne wyniki uzyskano dla układu krzem-krzem (rysunek 6.12 a). Układ, w którym obydwie powierzchnie są pokryte nanowarstwami złota wykazuje wyraźną jednozakresową zależność o charakterze wzrostowym. Modyfikacja jednej bądź obydwu powierzchni za pomocą SAM tioli nie wpływa w sposób wyraźny na kształt rejestrowanych zależności (rysunek 6.37). W większości przypadków można zaobserwować *plateau* (np. A10-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub>), nieznaczne zmniejszenie wartości siły adhezji (np. A12-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub>) bądź rzadziej jej wzrost (np. BF-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub>). W porównaniu do nanopowłok fluorosilanów zależności siły adhezji od szybkości separacji dla tioli zdają się wskazywać na znacznie większy wpływ zjawiska odtwarzania wiązań w rozpatrywanym zakresie. Jednym ze źródeł tych różnic może być znaczenie rodzaju grupy funkcyjnej w tworzeniu wiązania adhezyjnego – dla cząsteczek fluorosilanów (–CF<sub>3</sub>), dla cząsteczek tioli (–CH<sub>3</sub> bądź –OH). Bardzo interesujące jest zaobserwowane zmniejszanie się siły adhezji w funkcji szybkości separacji widoczne dla niektórych układów (np. A12-CH<sub>3</sub> – A18-CH<sub>3</sub>). Porównanie różnic między wartościami maksymalną i minimalną siły adhezji pokazuje, że dla opadających zależności wartości są większe dla układów ze zmodyfikowanym ostrzem. Gojżewski w swoich badaniach zaobserwował podobne zależności dla układu SAM tioli alkilowych (sześć atomów węgla w łączniku) oraz ostrza wykonanego z azotku krzemu, niezależnie od poziomu wilgotności względnej (od 0% do 80%) [250]. Wyniki uzyskane dla szerszego o kilka rzędów wielkości zakresu szybkości separacji pokazują, że przebieg zależności zmienia w końcu swój charakter na rosnący. Jest to zgodne z przewidywaniami wynikającymi z modeli termicznej aktywacji wiązania adhezyjnego (rozdział 2.1.5). Ich charakter może mieć swoje odzwierciedlenie w stosunkowo małej wartości siły nacisku (4 nN), dla której wykonano pomiary oraz w stosunkowo małej sztywności tioli alkilowych (0,5-4 GPa [303]). Dla ostrzy niemodyfikowanych podobne zależności praktycznie nie były rejestrowane.



Rysunek 6.36. Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN.



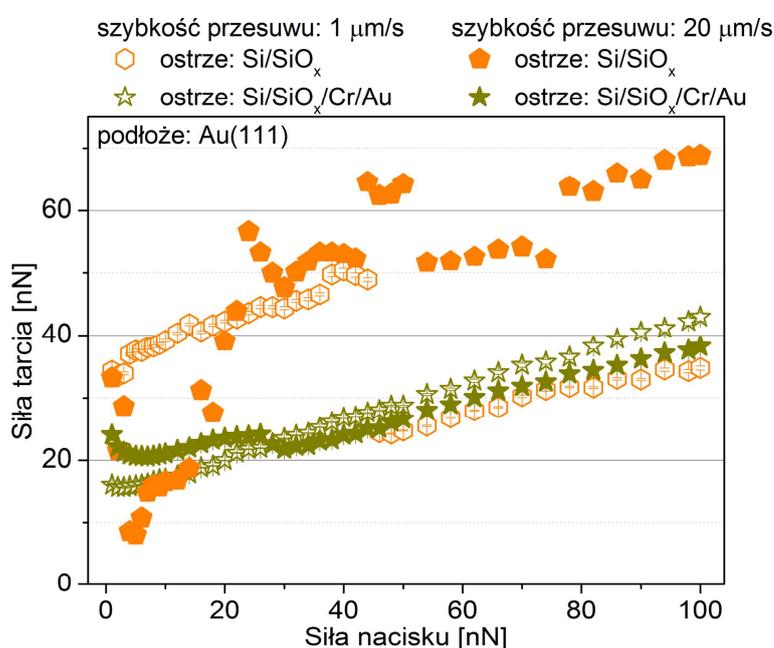
Rysunek 6.37. Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych (a) oraz modyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH<sub>3</sub> (b), A18-CH<sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Siła nacisku wynosi < 4 nN.

### 6.3.3 Pomiary siły tarcia

#### Wpływ siły nacisku

Rysunek 6.38 przedstawia zależności siły tarcia od siły nacisku dla układów powierzchni złota oraz ostrzy krzemowego i pokrytego nanowarstwą złota. Wszystkie pomiary dla podobnych zależności wykonano dla dwóch szybkości przesuwu: 1 μm/s oraz 20 μm/s. Podczas gdy układ z ostrzem pokrytym nanowarstwą złota zachowuje się podobnie, niezależnie od szybkości przesuwu, dla układu z ostrzem krzemowym widoczne są wyraźne różnice. Dla szybkości 1 μm/s obserwuje się zależność o jednym współczynniku tarcia kinetycznego (0,34). Progowe zmniejszenie się wartości siły tarcia dla siły nacisku około 40 nN przy zachowaniu jednorodnego nachylenia zależności, związane jest z ukruszeniem się fragmentu ostrza bądź odzepieniem zalegającego materiału z powierzchni pod wpływem

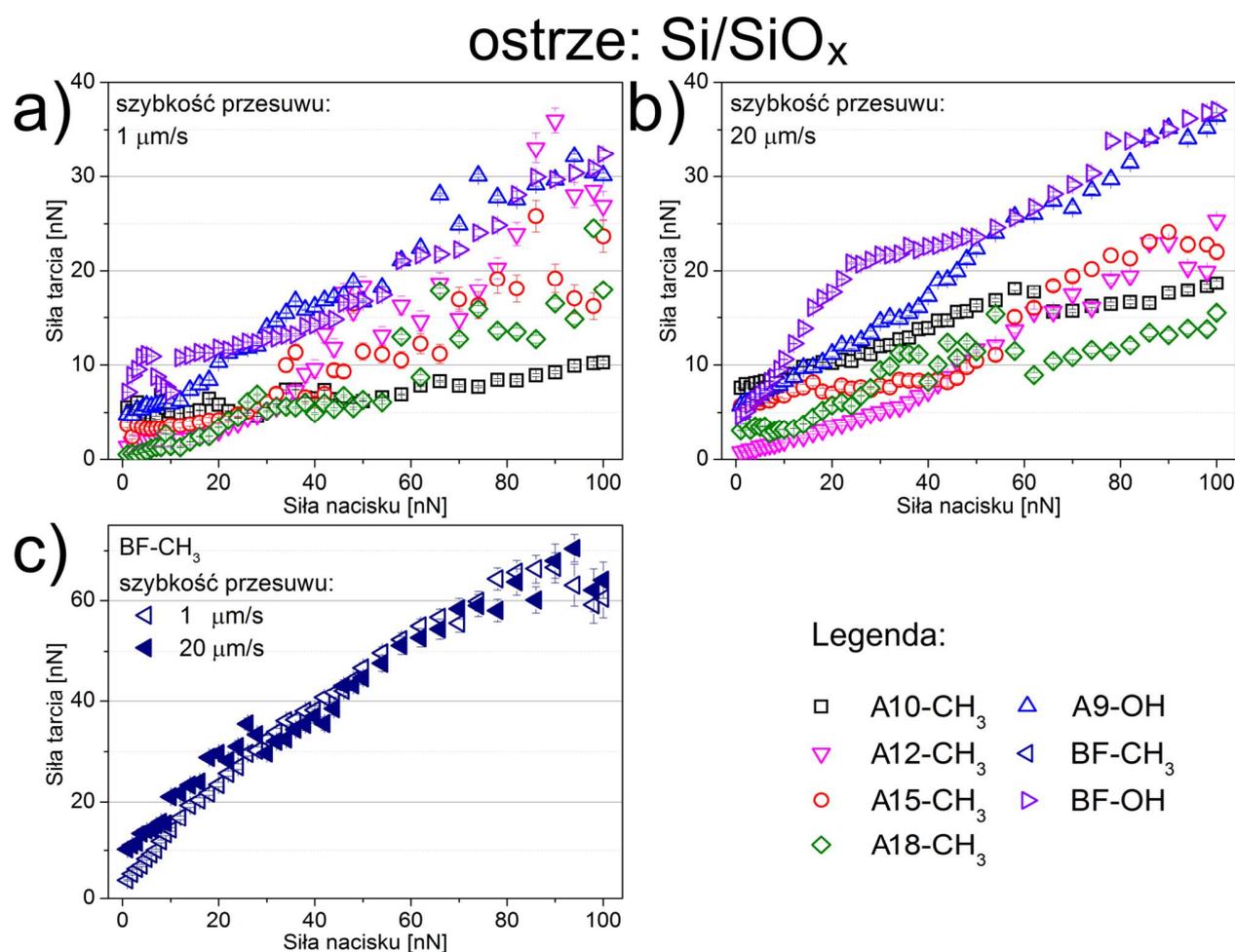
rosnącej siły nacisku. Wcześniej pokazano, że współczynnik tarcia dla układu referencyjnego krzem-krzem wynosi 0,28 ( $1 \mu\text{m/s}$ ) oraz 0,27 ( $20 \mu\text{m/s}$ ), a zatem ma mniejszą wartość niż dla układu złoto-krzem i nie zależy od szybkości przesuwu w rozpatrywanym zakresie (rysunek 6.13 g, h). Pokrycie jednej z powierzchni nanowarstwą złota powoduje powstanie wyraźnej, dwuzakresowej zależności dla szybkości przesuwu  $20 \mu\text{m/s}$ . Do wartości siły nacisku około 25 nN współczynnik tarcia wynosi 1,45. Duże nachylenie zależności w przypadku tarcia ma związek z siłami adhezji, której wartości również gwałtownie rosną w podobnym zakresie siły nacisku (rysunek 6.33). W przypadku zależności dla siły tarcia i szybkości przesuwu  $20 \mu\text{m/s}$  nie dochodzi do żadnej skokowej zmiany wartości. Jest to sugestia, że zmiana współczynnika tarcia nie jest związana ze zmianą powierzchni kontaktu, a spowodowana jest innym mechanizmem związanym z adhezją suchą. Zmniejszenie wartości współczynnika poniżej 0,4 dla drugiego zakresu zależności może być powiązane ze zmniejszeniem znaczenia adhezji na rzecz efektu drgań ciernych, charakterystycznego dla większych sił nacisku (rozdział 2.2.2).



Rysunek 6.38. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM, dla dwóch szybkości przesuwu:  $1 \mu\text{m/s}$  oraz  $20 \mu\text{m/s}$ .

W przypadku SAM tioli i ostrza niemodyfikowanego ( $\text{Si/SiO}_x$ ) podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.13 a-f) nie obserwuje się wyraźnej reakcji na zmianę szybkości przesuwu (rysunek 6.39). Można jednak zaobserwować inne interesujące efekty. Dla szybkości  $1 \mu\text{m/s}$  obserwuje się coraz większy rozrzut wyników w funkcji siły nacisku, zaczynając od pewnej progowej wartości. Efekt jest charakterystyczny tylko dla SAM tioli alkilowych, zaczynając od A12- $\text{CH}_3$  i dla kolejnych dwóch cząsteczek o dłuższych łącznikach. Wyraźny rozrzut wyników związany jest z uginaniem się łączników najdłuższych cząsteczek tworzących nanopowłokę pod wpływem siły nacisku. Im dłuższy łącznik cząsteczki tym jest ona bardziej podatna na wyginanie się. Efekt jest wyraźny powyżej siły nacisku 25 nN. Zwiększenie siły nacisku do 100 nN dla wspomnianych nanopowłok nie powoduje ich trwałego zniszczenia, a jedynie sprężyste odkształcenie. Cząsteczki w warstwie mogą ugiąć się zależnie od siły nacisku oraz kierunku skanowania, rezultatem czego jest większy rozrzut wartości siły tarcia niż w przypadku sztywniejszych nanopowłok. Cząsteczki o krótszym łączniku alkilowym (A9-OH, A10- $\text{CH}_3$ ) oraz te o stosunkowo sztywnym łączniku bifenylowym nie wykazują

podobnego zachowania. Co więcej efekt nie jest widoczny dla szybkości 20  $\mu\text{m/s}$ . Przy mniejszej szybkości przesuwu istnieje większa szansa na deformację łączników grupy cząsteczek, poddanej określonemu ciśnieniu kontaktowemu ze względu na dłuższy czas trwania obciążenia. Efekt nie jest też widoczny dla fluorosilanów ze względu na inną budowę i znaczną grubość utworzonych nanopowłok. Innym efektem widocznym szczególnie dla szybkości przesuwu 20  $\mu\text{m/s}$  jest różna wartość współczynnika tarcia kinetycznego zależna od zakresu szybkości przesuwu. Podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów i ostrza AFM modyfikowanego za pomocą FHTS (rysunek 6.14) współczynnik tarcia kinetycznego maleje ze wzrostem siły nacisku, co może być związane z cząsteczkową budową nanopowłok oraz możliwością ich sprężystej deformacji pod wpływem naprężeń ściskających. Co ciekawe efekt jest wyraźny przede wszystkim dla nanowarstw utworzonych ze sztywniejszych cząsteczek (krótszych tioli alkilowych A9-OH, A10-CH<sub>3</sub> oraz bifenylowych).

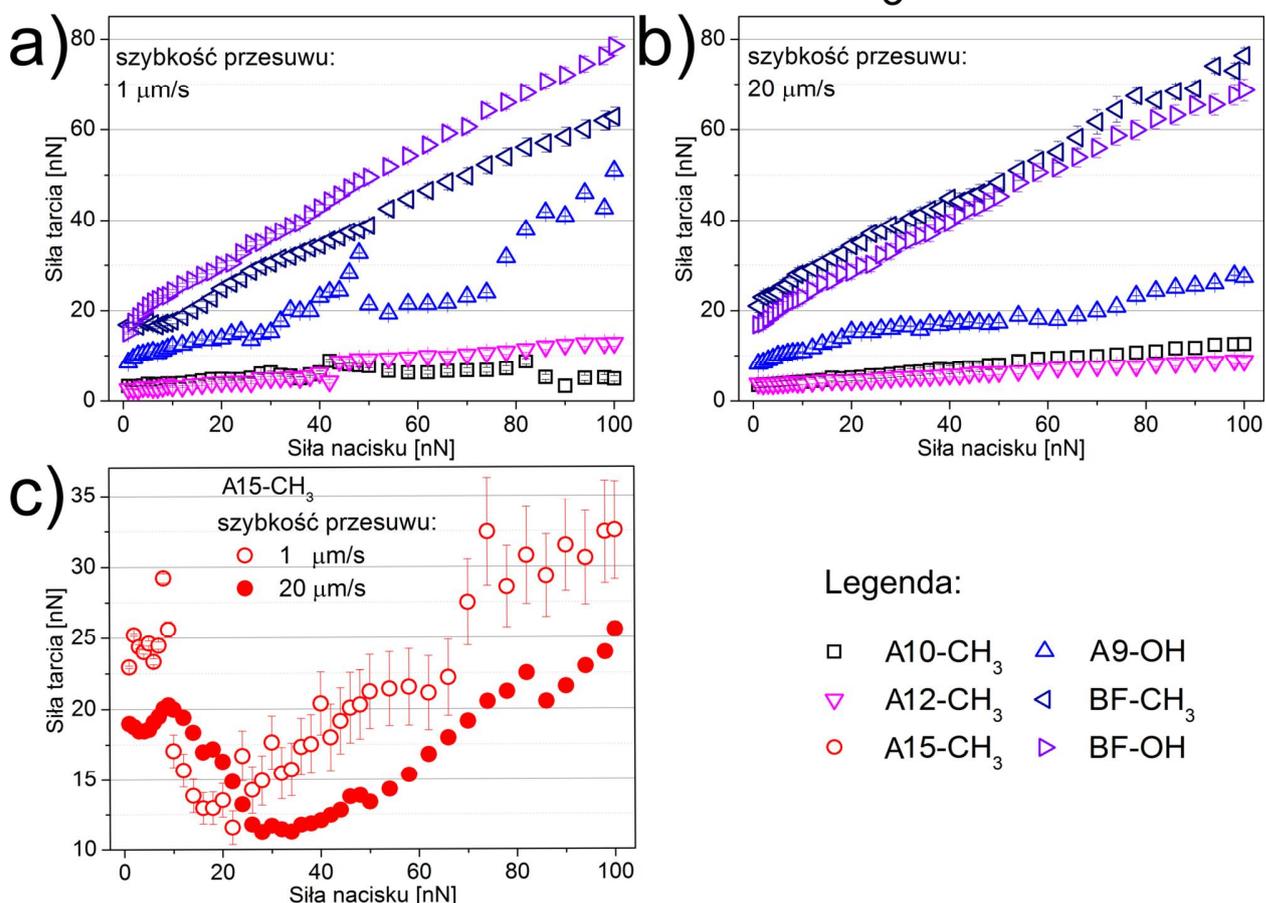


**Rysunek 6.39.** Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1  $\mu\text{m/s}$  (a, c) oraz 20  $\mu\text{m/s}$  (b, c).

Podobnie jak w przypadku ostrzy niemodyfikowanych siła tarcia dla układów SAM tioli i ostrzy modyfikowanych przyjmuje podobne wartości dla obydwu szybkości przesuwu (rysunek 6.40-rysunek 6.42). Dla ostrzy modyfikowanych za pomocą tioli o grupie funkcyjnej -CH<sub>3</sub> widać, że siła tarcia ma największe wartości dla nanopowłok zbudowanych ze względnie sztywnych cząsteczek tioli bifenylowych oraz A9-OH. Mimo pomiarów przeprowadzonych w atmosferze ograniczonej wilgotności obecność grupy -OH może powodować adsorpcję cienkiej warstwy wody na powierzchni jednej z nanowarstw i wspomagać powstawanie

oddziaływań kapilarnych powodujących wzrost sił adhezji i zarazem tarcia. Dla układów z ostrzem modyfikowanym za pomocą A9-OH widać, że stosunkowo sztywna nanopowłoka BF-CH<sub>3</sub> najgorzej radzi sobie z redukowaniem siły tarcia. Układy, które niezależnie od szybkości przesuwu w największym stopniu ograniczają siłę tarcia kinetycznego to: A18-CH<sub>3</sub> – Si/SiO<sub>x</sub>, A10-CH<sub>3</sub> i A12-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub>, A15-CH<sub>3</sub> i A18-CH<sub>3</sub> – A18-CH<sub>3</sub> oraz A18-CH<sub>3</sub> – A9-OH. Pierwszy i ostatni z przytoczonych przykładów pokazuje, że nanopowłoka zbudowana ze stosunkowo długich cząsteczek A18-CH<sub>3</sub> ogranicza siłę tarcia najbardziej w przypadku kontaktu z powierzchniami hydrofilowymi. Istotną rolę może odgrywać tu stosunkowo duża elastyczność łączników tych długich cząsteczek mogąca utrudnić powstawanie trwałych menisków wodnych. Ponadto pokazano, że w przypadku tioli o hydrofobowej grupie funkcyjnej –CH<sub>3</sub> najlepsze rezultaty uzyskuje się dla układów nanopowłok, dla których obydwie powierzchnie doprowadzone do kontaktu zostały pokryte za pomocą tych samych SAM.

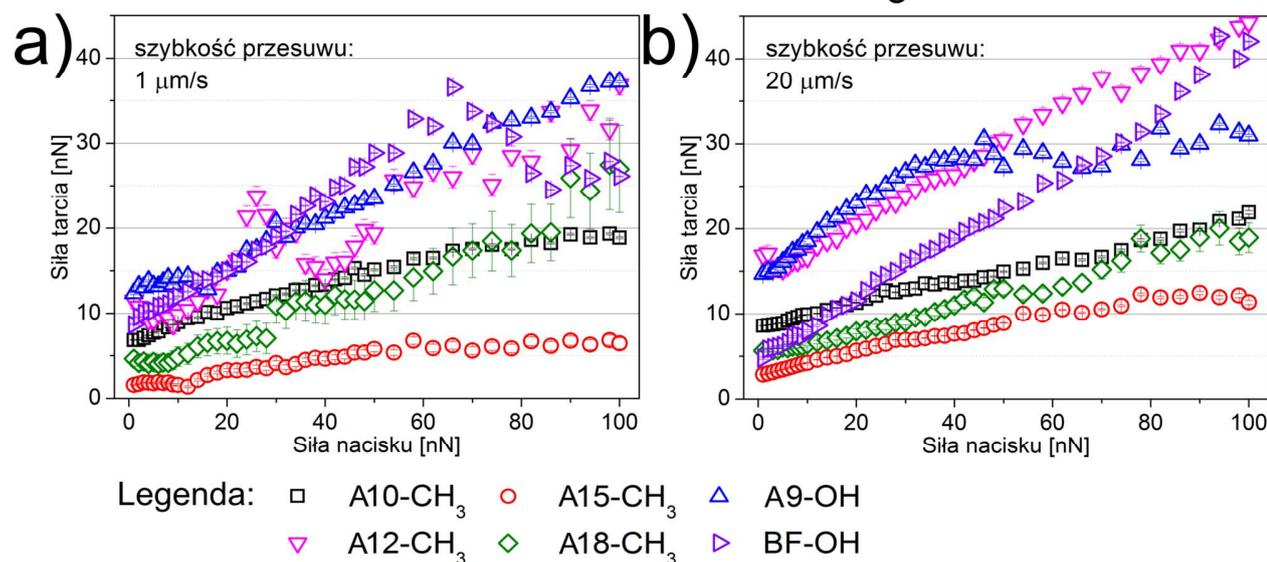
### ostrze: A10-CH<sub>3</sub>



**Rysunek 6.40.** Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i zmodyfikowanych cząsteczkami A10-CH<sub>3</sub> ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1  $\mu\text{m/s}$  (a, c) oraz 20  $\mu\text{m/s}$  (b, c).

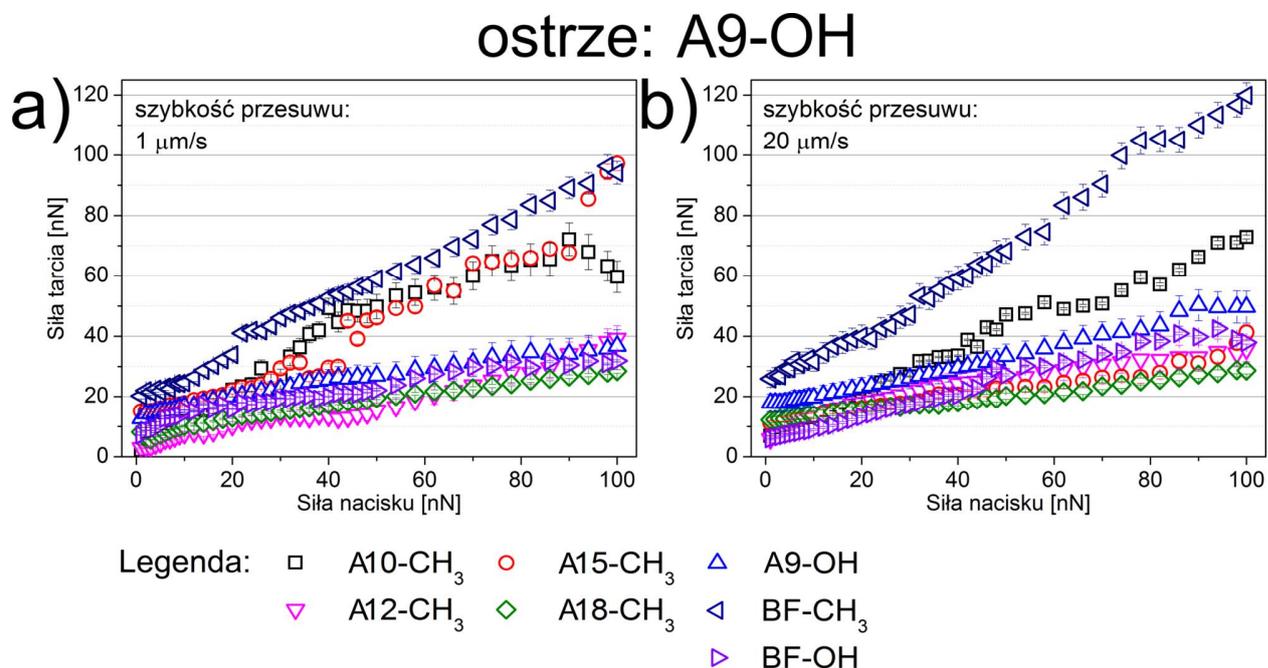
Na osobną uwagę zasługuje zależność zarejestrowana dla układu A15-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub> (rysunek 6.40 c). Inaczej niż w większości przypadków dla stosunkowo małego zakresu sił nacisku (poniżej wartości 25 nN) siła tarcia wyraźnie maleje. Efekt jest widoczny dla obydwu pokazanych szybkości przesuwu. Został on zarejestrowany dla rosnącej siły nacisku, jednak efektu nie zbadano dla nacisku malejącego. Wykonując wielokrotne pomiary na tych samych fragmentach próbki pokazano, że efekt nie jest związany z permanentną modyfikacją właściwości fizycznych nanopowłok pod wpływem procesu skanowania i jest powtarzalny.

Malejąca wartość siły tarcia w funkcji rosnącej siły nacisku powoduje, że z matematycznego punktu widzenia współczynnik tarcia kinetycznego ma wartość ujemną. W przypadku rozpatrywanego układu można powiedzieć, że przy niewielkim nacisku można zaobserwować ujemny współczynnik tarcia kinetycznego. Takie zachowanie się układów jest niezwykle rzadkie. W 2012 roku Deng *et al.* przedstawił pracę w *Nature Materials* opisującą ujemny współczynnik tarcia kinetycznego między ostrzem AFM a powierzchnią chemicznie zmodyfikowanego grafitu [304]. Dla takiego układu zaobserwowano efekt histerezy polegający na początkowym wzroście siły tarcia w funkcji siły nacisku, dając w rezultacie normalny współczynnik tarcia, a następnie dalszym wzroście siły tarcia w funkcji malejącej siły nacisku, dając w rezultacie ujemny współczynnik tarcia (dla odciążania układu). Jak później zauważył Thormann podobny efekt histerezy dla zależności siły tarcia od siły nacisku został zaobserwowany także w układach polimerowych bardzo różniących się od układu grafit-krzem [305]. W przedstawionych w publikacji przykładach dochodzi do zmiany właściwości fizycznych układu wywołanych ciśnieniem kontaktowym. Efekt zjawiska histerezy tłumaczy się silniejszymi oddziaływaniami adhezyjnymi między materiałem nanopowłoki a ostrzem niż pomiędzy nanopowłoką a podłożem. W przypadku pomiarów zaobserwowanych dla nanopowłok tioli mechanizm musi być jednak inny. Efekt obserwuje się przy zwiększaniu nacisku, nie przy jego zmniejszaniu. Dochodzi do sprężystej kompresji obydwu warstw. Przykład A15-CH<sub>3</sub> – A10-CH<sub>3</sub> nie jest odosobniony; dla tioli zaobserwowano podobny efekt także w przypadku innych konfiguracji: A9-OH – A10-CH<sub>3</sub>, A12-CH<sub>3</sub> – A18-CH<sub>3</sub> czy A9-OH – A18-CH<sub>3</sub>. Efekt zachodzi dla małych wartości siły nacisku. Wzajemnie uginające się pod wpływem siły nacisku łączniki cząsteczek mogą wchodzić we wzajemny kontakt. Być może oddziaływania pomiędzy łącznikami mają inny charakter od oddziaływań pomiędzy grupami funkcyjnymi, co może prowadzić do zmniejszenia siły tarcia w pewnym zakresie siły nacisku. Maćkowiak zaobserwował podobne zjawisko w układzie modelowym mikroszczeliny wypełnionej kulkami (modelowymi cząsteczkami), symulując układ metodą dynamiki molekularnej [50]. Autor zaproponował ogólne wyjaśnienie opierające się na zmianach strukturalnych pod wpływem zmian ciśnienia kontaktowego i wzajemnej szybkości przesuwu.

ostrze: A18-CH<sub>3</sub>

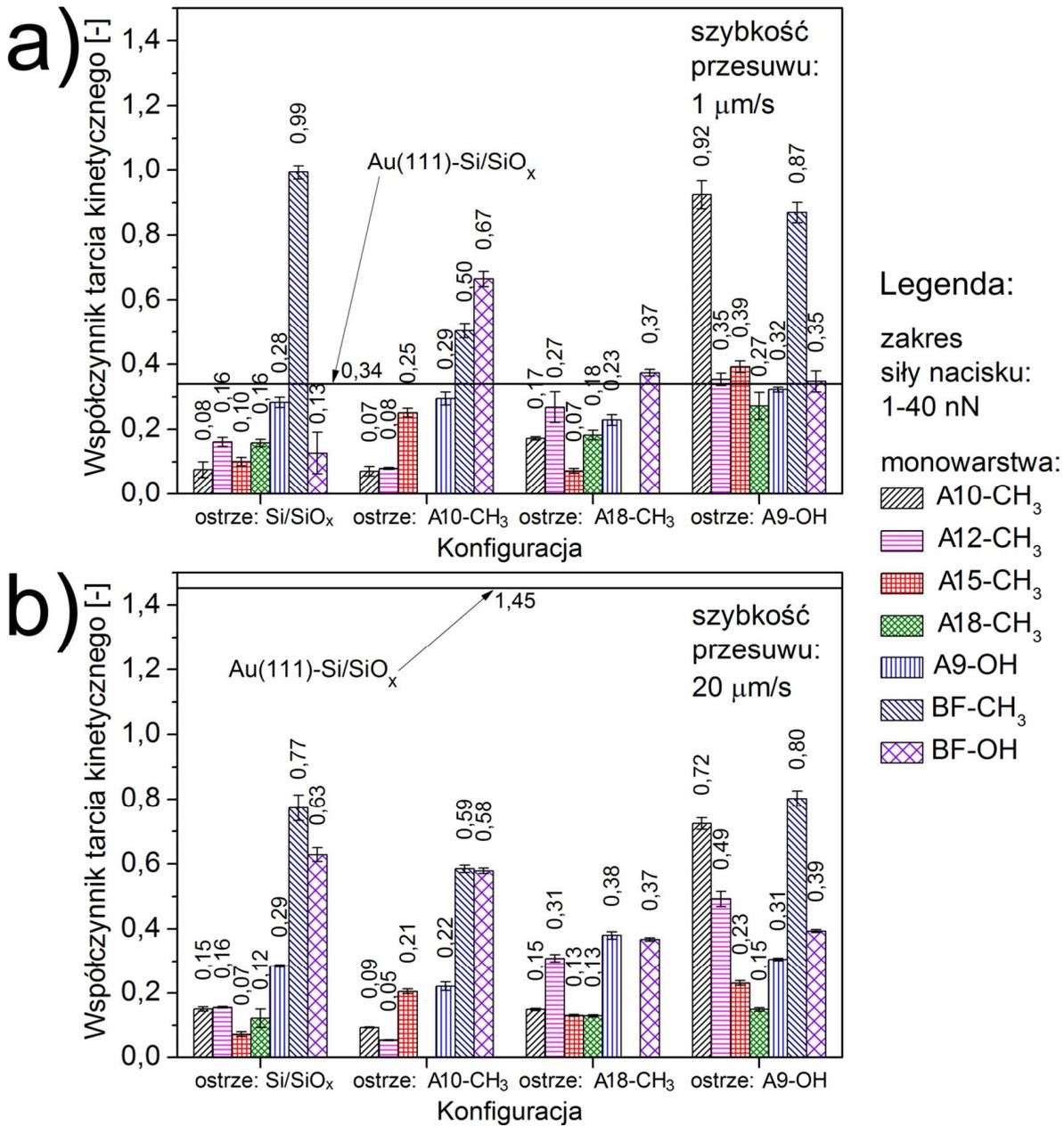
Rysunek 6.41. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i modyfikowanych cząsteczkami A18-CH<sub>3</sub> ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 μm/s (a) oraz 20 μm/s (b).

Istotną różnicą w eksperymencie z kulkami jest jednak fakt, że nie były one przytwierdzone do podłoża jak jest w przypadku cząsteczek tworzących SAM. Obserwacja zjawiska tylko dla pewnych układów o konkretnej budowie fizykochemicznej sugeruje duże znaczenie właściwości mechanicznych SAM tioli.



**Rysunek 6.42.** Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i z modyfikowanymi cząsteczkami A9-OH ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1  $\mu\text{m/s}$  (a) oraz 20  $\mu\text{m/s}$  (b).

Współczynniki tarcia kinetycznego wyznaczone dla zakresu od 1 nN do 40 nN przyjmują podobne wartości dla dwóch przykładowych szybkości przesuwu (rysunek 6.43). Modyfikacja powierzchni złota dowolnym ze związków pozwala na uzyskanie współczynników o wartości znacznie niższej niż 1,45 (złoto-krzem; 20  $\mu\text{m/s}$ ). Jednocześnie modyfikacja przynajmniej jednej z powierzchni za pomocą związków BF-CH<sub>3</sub>, BF-OH lub A9-OH powoduje względnie duży wzrost współczynnika tarcia (do wartości w zakresie 0,6-1,0). Jak zauważono wcześniej, sztywniejsze cząsteczki oraz te z hydrofilowymi grupami funkcyjnymi nie są dobrymi kandydatami do roli nanopowłok ograniczających procesy adhezji i tarcia. Widać to w szczególności dla ostrza zmodyfikowanego za pomocą A9-OH i szybkości 1  $\mu\text{m/s}$  – współczynniki tarcia dochodzą do wartości zarejestrowanej dla hydrofilowego układu złoto-krzem (0,34) lub ją znacznie przekraczają. Z kolei modyfikacja przynajmniej jednej z powierzchni za pomocą SAM tioli alkilowych z hydrofobową grupą funkcyjną powoduje ograniczenie wartości współczynników tarcia znacznie poniżej wartości 0,34. Pod tym względem pięć spośród zbadanych układów uzyskuje wartości równe bądź mniejsze niż 0,1. Modyfikacja dwóch powierzchni za pomocą SAM tioli alkilowych nie powoduje obniżenia współczynników, a wręcz przeciwnie – w większości przypadków przyjmują one wartości większe w porównaniu do układu z ostrzem niemodyfikowanym (np. dla A12-CH<sub>3</sub> i 1  $\mu\text{m/s}$ : 0,16 kontra 0,08; 0,27 i 0,35). Porównując wyniki współczynników tarcia między nanopowłokami fluorosilanów (rysunek 6.15) i tioli z hydrofobową grupą funkcyjną (rysunek 6.43) dla podobnego promienia krzywizny ostrza można stwierdzić, że te ostatnie prezentują wartości nawet dwukrotnie mniejsze. Niemniej cząsteczki tioli w porównaniu do fluorosilanów tworzą elastyczne nanopowłoki, które są mniej podatne na deformację.



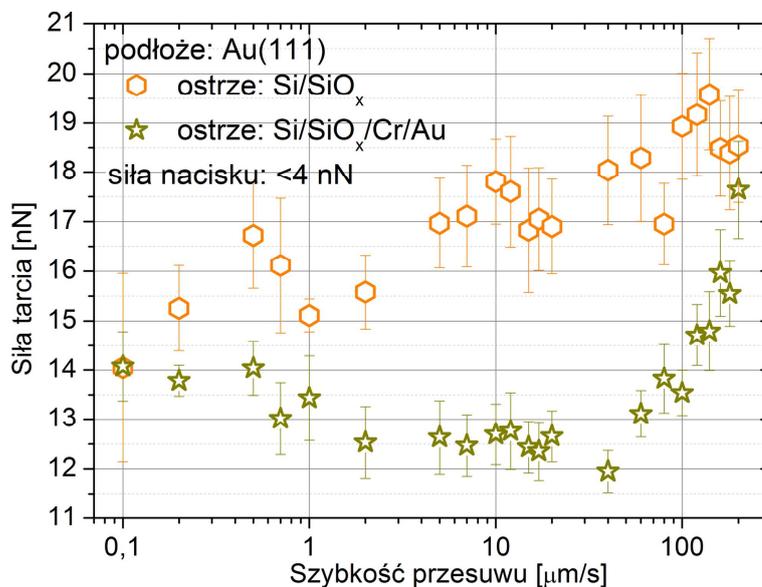
Rysunek 6.43. Współczynniki tarcia kinetycznego dla nanopowłok tioli dla dwóch szybkości przesuwu: 1  $\mu\text{m/s}$  (a) oraz 20  $\mu\text{m/s}$  (b).

*Wpływ szybkości przesuwu*

Rysunek 6.44 przedstawia zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla układów powierzchni złota oraz ostrzy krzemowego i pokrytego nanowarstwą złota. Układ z ostrzem krzemowym prezentuje liniową zależność od logarytmu szybkości przesuwu przewidywaną przez model PT (rysunek 2.13). Z kolei wyniki dla układu krzem-krzem zarejestrowane dla takiego samego zakresu szybkości przesuwu pokazują brak wyraźnej zależności (rysunek 6.17 a). Pokrycie ostrza nanowarstwą złota powoduje wyraźną zmianę charakteru zależności podobną do opisywanej dla układu fluorosilanów i krzemu – z wyraźnie zaznaczonym minimum, a następnie logarytmicznym wzrostem siły tarcia (eksperymenty od 2 do 4; rysunki 6.19-22). Siła tarcia maleje, a następnie rośnie od około 60  $\mu\text{m/s}$ . Widać, że obydwa układy zachowują się w odmienny sposób mimo zachowania takich samych parametrów pomiaru: wilgotności, temperatury, siły nacisku czy zakresu szybkości przesuwu. Jediną wyraźną różnicę stanowi,



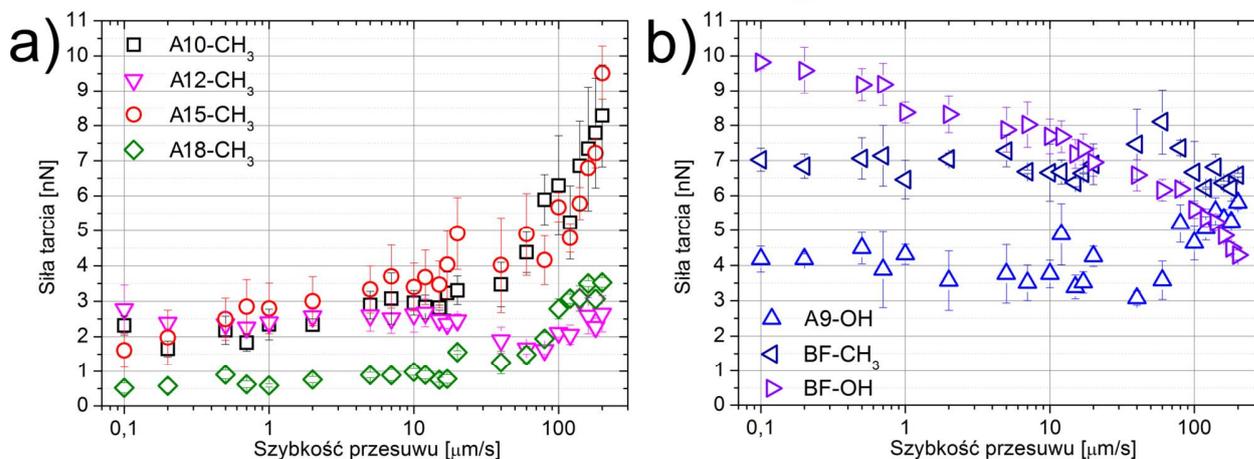
jak wcześniej wspomniano, promień krzywizny ostrza. Mimo względnie dużej różnicy w powierzchni kontaktu początkowe i końcowe wartości sił tarcia dla obydwu zależności są podobne. Różnice w kształcie obu zależności mogą świadczyć o różnych mechanizmach tarcia, tutaj spowodowanych różnicami w chropowatości czy budowie chemicznej powierzchni obydwu układów. Tlenek krzemu jest izolatorem, podczas gdy złoto dobrym przewodnikiem ładunku. Różnica w zachowaniu się układów może być związana z oddziaływaniami elektrostatycznymi.



Rysunek 6.44. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN.

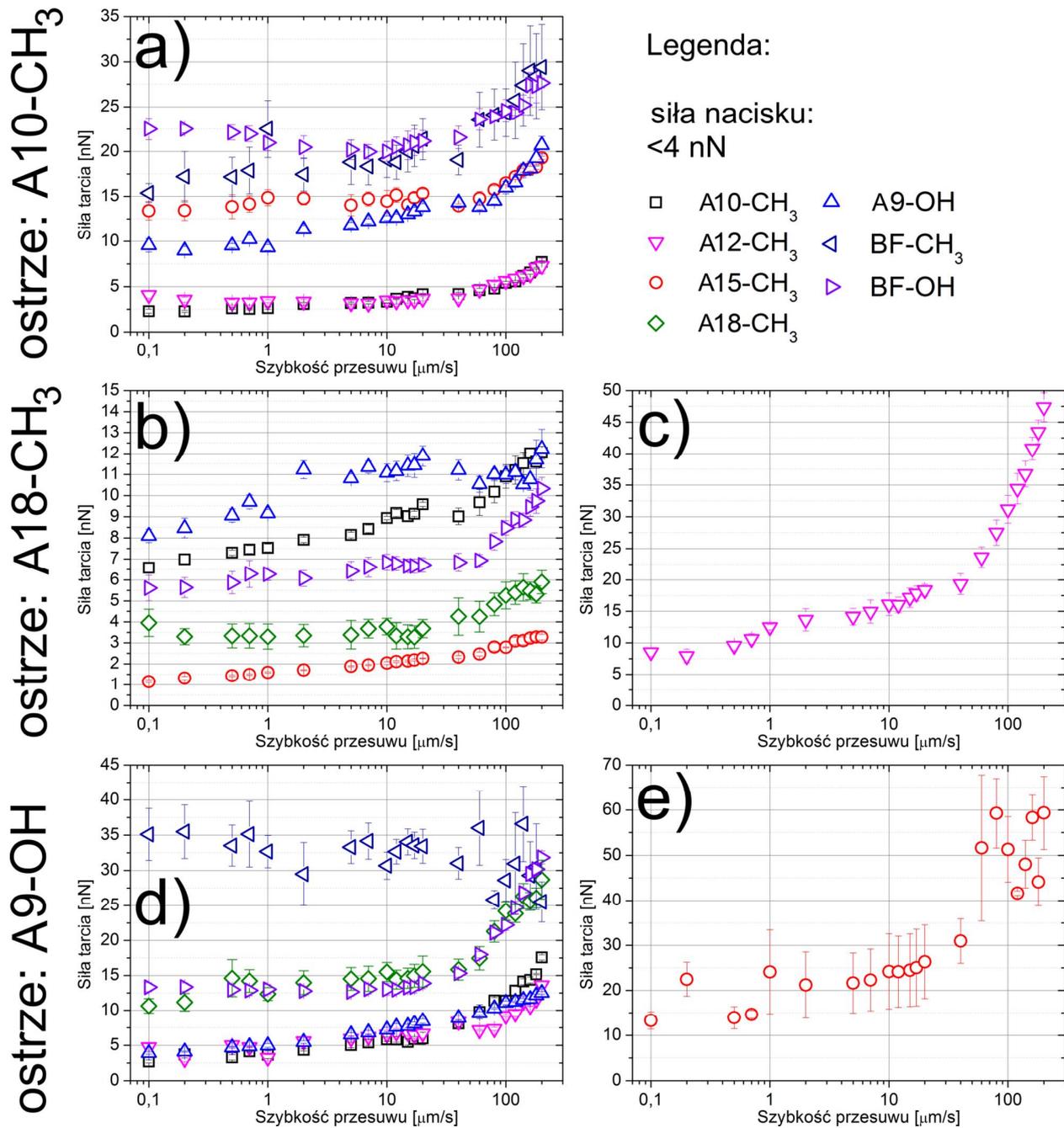
Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla zdecydowanej większości układów nanopowłok tioli wykazują tendencję rosnącą i dwuzakresowy charakter z dobrze zaznaczonym *plateau* dla szybkości przesuwu z zakresu od 0,1  $\mu\text{m/s}$  do nawet 60  $\mu\text{m/s}$  (rysunek 6.45 oraz rysunek 6.46). W porównaniu do nanopowłok fluorosilanów tu w zasadzie nie obserwuje się charakterystycznego minimum siły tarcia (eksperymenty od 2 do 4; rysunki 6.19-22).

ostrze: Si/SiO<sub>x</sub>



Siła nacisku: < 4 nN

Rysunek 6.45. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych ostrzy AFM (a, b). Siła nacisku wynosi < 4 nN.



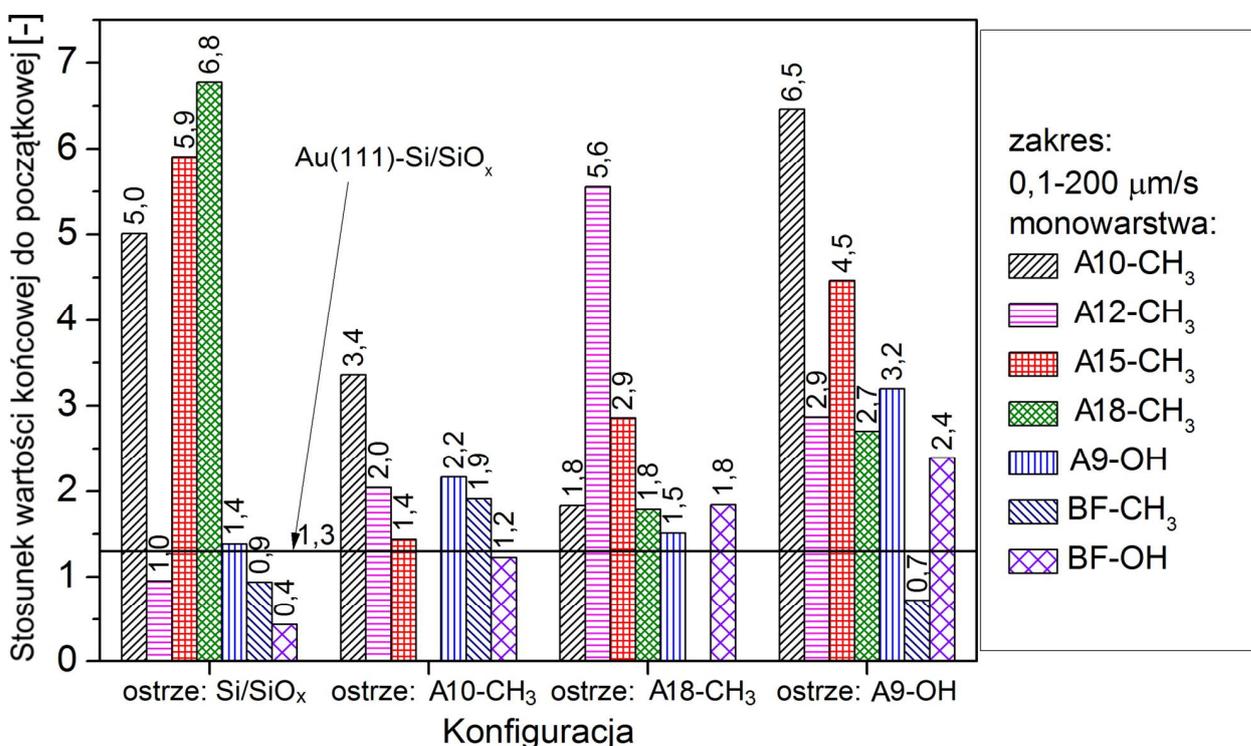
Rysunek 6.46. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłok tioli i zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH<sub>3</sub> (a), A18-CH<sub>3</sub> (b, c) oraz A9-OH (d, e). Siła nacisku wynosi <math>< 4 \text{ nN}</math>.

Niemniej, dla układów A12-CH<sub>3</sub> oraz A9-OH i ostrza niezmodyfikowanego można zaobserwować płytkie minimum w okolicy szybkości 80 μm/s, a następnie logarytmiczny wzrost zależności. Dane dla SAM tioli zgromadzone tylko do szybkości 200 μm/s i dla stałej siły nacisku około 4 nN, tak jak w przypadku eksperymentu pierwszego dla fluorosilanów (rysunek 6.17) co niestety utrudnia interpretację. Niemniej większość prezentowanych zależności tarcia od szybkości przesuwu dla SAM tioli (dla siły nacisku 4 nN) wygląda bardzo podobnie jak dla fluorosilanów i nacisków bliskich zeru (3 nN i mniej; eksperymenty trzeci oraz czwarty; rysunki 6.20 i 6.21) [291]. Ta wyraźna dwuzakresowa zależność – początkowe *plateau* od strony małych szybkości, a następnie wyraźny logarytmiczny wzrost (przerywana linia; rysunek 6.22) – wskazuje na dominację tarcia adhezyjnego z bardzo widocznym procesem odtwarzania wiązań (rozdział 2.2.4) najbardziej wyraźnym w zakresie stosunkowo małych

szybkości, do około 10-20  $\mu\text{m/s}$ . Powyższy przykład obrazuje pewną uniwersalność procesów fizycznych związanych z tarcieniem niezależnie od składu chemicznego nanopowłoki. Bardzo duże znaczenie ma jednak fakt, że zarówno fluorosilany jak i tiole tworzą nanopowłoki hydrofobowe, co wspiera procesy tarcia suchego. Jest bardzo możliwe, że zwiększając siłę nacisku w układach tioli niezależnie od stopnia modyfikacji (jedna lub dwie powierzchnie) kształt omawianych zależności zbliżyłby się do charakterystycznej zależności pięcioletowej z minimum tarcia (linia ciągła; rysunek 6.22), podobnie jak w przypadku np. układu A12-CH<sub>3</sub> i tlenku krzemu (rysunek 6.45 a).

Porównując zebrane dane dla siły tarcia z danymi uzyskanymi przez Gojzewskiego dla siły adhezji i tych samych układów SAM tioli w szerokim zakresie szybkości separacji można stwierdzić ich bardzo dobrą zgodność [250]. Zarówno w przypadku siły adhezji jak i siły tarcia obserwuje się dwa wspomniane już zakresy: *plateau*, bądź nieznaczny wzrost zależności oraz fragment o wyraźnym charakterze wzrostowym. Ta obserwacja stanowi kolejne potwierdzenie postawionej w pracy tezy, że adhezja sucha w sposób znaczny wpływa na procesy tarcia kinetycznego przy stosunkowo małych wartościach siły nacisku. Zjawisko odtwarzania wiązań adhezyjnych z kolei wpływa na charakter zależności zarówno adhezji, jak i tarcia.

Analiza stosunku wartości końcowej do początkowej siły tarcia w rozpatrywanym zakresie szybkości wskazuje najniższe wartości dla nanopowłok tioli bifenylowych oraz A9-OH (rysunek 6.47). Wzrost siły tarcia nieprzekraczający 320%, najczęściej jednak wynoszący poniżej 200% wartości początkowej jest porównywalny do danych zarejestrowanych dla nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.18). Siła tarcia wzrasta w przypadku nanopowłok tioli alkilowych do nawet 680% wartości początkowej (dla A18-CH<sub>3</sub> oraz ostrza niemodyfikowanego).



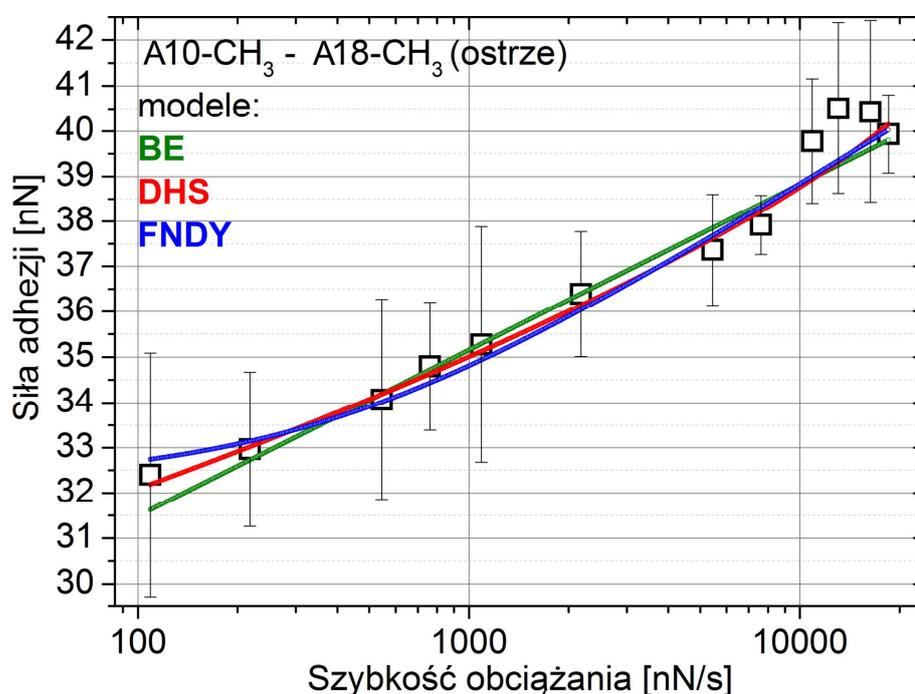
Rysunek 6.47. Stosunek wartości końcowej do początkowej siły tarcia w zakresie szybkości przesuwu od 0,1  $\mu\text{m/s}$  do 200  $\mu\text{m/s}$  dla nanopowłok tioli.

## 6.3.4 Analiza wyników za pomocą modeli teoretycznych

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki pochodzące z dopasowań wybranych modeli termicznej aktywacji (rozdziały 2.1.5 oraz 2.2.2) do danych eksperymentalnych. Podobnie jak w przypadku podrozdziału 6.2.4, niniejszy podzielono na podstawowe części związane z adhezją oraz tarcieniem.

*Zjawisko adhezji*

Rysunek 6.48 przedstawia dopasowania modeli BE, DHS i FNDY (linie ciągłe) do przykładowej zależności siły adhezji od szybkości obciążania dla układu A10-CH<sub>3</sub> – A18-CH<sub>3</sub>. Przedstawione dopasowania dla zależności jednozakresowej są kształtem zbliżone do tych pokazanych dla nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.23). Wszystkie pozostałe dopasowania dla układu krzem-złoto oraz nanopowłok tioli zawarto w dodatkach 6.3.4/A i B.



Rysunek 6.48. Przykładowa zależność siły adhezji od szybkości obciążania wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych: BE (kolor zielony), DHS (kolor czerwony) i FNDY (kolor niebieski) dla nanopowłoki A10-CH<sub>3</sub> i zmodyfikowanego cząsteczkami A18-CH<sub>3</sub> ostrza AFM.

Dla zdecydowanej większości układów w rozpatrywanym zakresie szybkości obciążania wartość siły adhezji jest w zakresie niepewności pomiarowej stała (rysunek 6.37). Taka sytuacja nie jest przewidywana przez wspomniane modele adhezyjne. Ze względu na bardzo słabą zależność adhezji od szybkości separacji udało się zebrać parametry dopasowania tylko dla dwóch układów (dla modelu DHS) oraz łącznie dla ośmiu układów (dla modelu BE) – tabela 6.7. Poza dwoma przypadkami, współczynniki  $R^2_{Adj}$  przekraczają wartość 0,7. Uzyskane wartości  $\Delta G_\beta$  są porównywalne do tych uzyskanych dla niektórych układów nanopowłok fluorosilanów, np. (FDTS gruba – FHTS:  $\Delta G_\beta = 50,5 k_B T$ ). Układ, gdzie jedna z nanopowłok zbudowana jest z BF-CH<sub>3</sub>, wykazuje o około 20% większą energię aktywacji w porównaniu do układu z SAM tioli alkilowych o podobnej długości oraz tej samej grupie funkcyjnej. Z kolei wartości  $x_\beta$  dla SAM tioli są ogólnie ujmując podobne do tych dla nanopowłok fluorosilanów i ostrza modyfikowanego za pomocą FHTS (tabela 6.1 i tabela 6.7). Może to świadczyć

o hydrofobowej naturze utworzonych nanokontaktów oraz obecności oddziaływań adhezyjnych typu van der Waalsa. Gojżewski zauważa, że występowanie wiązań wodorowych jest charakterystyczne dla wartości  $x_\beta$  w zakresie od 50 pm do 200 pm [250]. Wartości zawarte w tabeli 6.7 znajdują się znacznie poniżej tego zakresu i są zbliżone dla wszystkich układów w tym dla układu krzem-złoto. Wartości parametru  $k_{\text{off}}^0$ , podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów, wskazują na bardzo długi czas życia wiązania nieobciążonego (nawet miliony lat). Wyniki pokazują, że nanopowłoki tioli tworzą mimo wszystko trwalsze wiązania niż fluorosilany, biorąc pod uwagę ten parametr (nawet kilkanaście rzędów wielkości różnicy). Wyniki dla parametru  $k_{\text{off}}^0$  uzyskane przez Gojżewskiego dla wybranych SAM tioli (w przypadku interpretacji polegającej na obecności dwóch barier potencjału i modelu BE) i ostrza niemodyfikowanego dla pierwszego zakresu szybkości obciążania pokazują wartości mniejsze nawet o kilkadziesiąt rzędów wielkości – np. dla A10-CH<sub>3</sub>  $5 \cdot 10^{-64}$  1/s [250]. W przypadku drugiego zakresu zarejestrowanego dla tego układu Gojżewski pokazuje wynik na poziomie  $5 \cdot 10^3$  1/s odpowiadający ułomkom milisekund czasu życia wiązania. Zwykle, jak już wcześniej wspomniano, wartości  $k_{\text{off}}^0$  uzyskane z modeli termicznej aktywacji obarczone są dużym błędem, a przez to są mało realistyczne. Podsumowując całość, uzyskane w niniejszej pracy wyniki dla nanopowłok tioli wskazują na duże prawdopodobieństwo odtwarzania się świeżo zerwanych wiązań w rozpatrywanym zakresie stosunkowo małych szybkości obciążania podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów.

**Tabela 6.7. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modeli teoretycznych BE i DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli oraz czystego podłoża Au(111) wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Monowarstwa / Podłoże	Ostrze	$r_n$ [nN/s]; $v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$k_{\text{off}}^0$ [ $\text{s}^{-1}$ ] (BE)	$k_{\text{off}}^0$ [ $\text{s}^{-1}$ ] (DHS)	$x_\beta$ [pm] (BE)	$x_\beta$ [pm] (DHS)	$\Delta G_\beta$ [ $\text{k}_B\text{T}$ ] (DHS)	$R^2_{\text{Adj}}$ (BE)	$R^2_{\text{Adj}}$ (DHS)
BF-CH <sub>3</sub>	A10-CH <sub>3</sub>	75–12 716 0,1–17	$6 \cdot 10^{-10} \pm 2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-21} \pm 8 \cdot 10^{-20}$	$2,7 \pm 0,4$	$7,2 \pm 4,1$	$58 \pm 26$	0,859	0,851
A10-CH <sub>3</sub>	A18-CH <sub>3</sub>	109–18 513 0,1–17	$2 \cdot 10^{-7} \pm 3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-18} \pm 5 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \pm 0,2$	$7 \pm 1$	$50 \pm 6$	0,942	0,955
A9-OH		240–40 681 0,1–17	$1 \cdot 10^{-10} \pm 7 \cdot 10^{-10}$		$8,9 \pm 1,6$			0,736	
BF-OH		252–42 789 0,1–17	$3 \cdot 10^{-17} \pm 3 \cdot 10^{-16}$		$12,1 \pm 2,5$			0,669	
A9-OH		74–12 648 0,1–17	$3 \cdot 10^{-22} \pm 6 \cdot 10^{-21}$		$6,7 \pm 2,0$			0,486	
BF-CH <sub>3</sub>		59–9 962 0,1–17	$1 \cdot 10^{-7} \pm 4 \cdot 10^{-7}$		$5 \pm 1$			0,736	
BF-OH		213–36 125 0,1–17	$5 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-6}$		$4,7 \pm 0,7$			0,807	
Au(111)		Si/SiO <sub>x</sub> /Cr/Au	100–17 034 0,1–17	$3 \cdot 10^{-13} \pm 1 \cdot 10^{-12}$		$3,8 \pm 0,4$			0,889

Wyniki dla modelu FNDY dopasowanego z sukcesem do czterech układów nanopowłok określono w przeliczeniu na liczbę wiązań adhezyjnych w nanokontakcie (tabela 6.8). Obliczono, że ich liczba, biorąc pod uwagę wszystkie układy w większości przypadków wynosi od około 1000 do 1500 (dodatek 6.3.4/C), a więc wielokrotnie więcej niż w przypadku nanopowłok fluorosilanów (dodatek 6.2.4/C). Powodem różnic jest m.in. znacznie lepsza organizacja SAM tioli, niż chaotycznie ułożonych fluorosilanów tworzących nanopowłokę. Mimo dużych różnic w szacowanej liczbie tworzonych wiązań adhezyjnych parametry

dopasowania modelu ( $k_{\text{off}}(F_{\text{eq}})$ ,  $x_{\beta}$  oraz  $\Delta G_{\text{bu}}$ ) dla tioli są porównywalne do tych dla nanopowłok fluorosilanów (tabela 6.2). Jedyłą wyraźną różnicę zanotowano dla wartości siły równowagowej  $F_{\text{eq}}$  określonej dla momentu przejścia z zakresu stacjonarnego do kinetycznego, wynoszącej nawet dziesięciokrotnie więcej w przypadku tioli – od 12,9 nN do 37,4 nN (tabela 6.8). Parametr  $x_{\beta}$  w szczególności dla nanopowłok z grupą hydroksylową wydaje się mieć nierealne wartości (np. 12,1 nm dla układu A9-OH – A9-OH; nawet 1000 razy więcej niż w przypadku wartości typowych dla oddziaływań van der Waalsa). Rozciągnięcie pojedynczego wiązania do wartości rzędu nm jest możliwe w przypadku pojedynczych oddziaływań specyficznych typu receptor ligand (np. w biologicznych układach białkowych) [306], nie zaś w przypadku analizowanych tu oddziaływań niespecyficznych. Parametry  $k_{\text{off}}(F_{\text{eq}})$  oraz  $\Delta G_{\text{bu}}$  wskazują odpowiednio na bardzo krótki czas życia wiązania i oddziaływania niespecyficzne typu van der Waalsa.

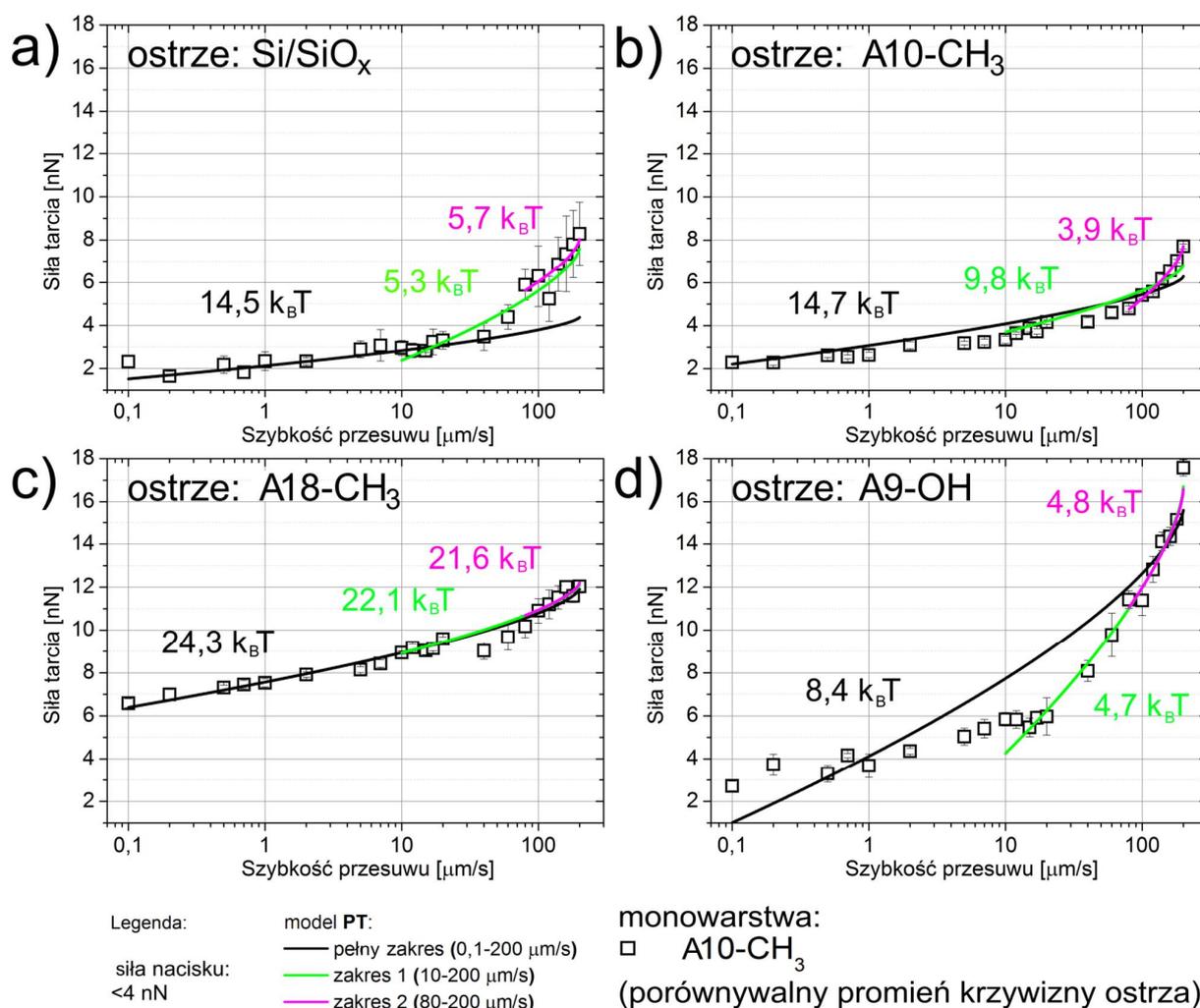
**Tabela 6.8. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego FNDY do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Monowarstwa	Ostrze	$r_n$ [nN/s]; $v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$F_{\text{eq}}$ [nN]	$k_{\text{off}}(F_{\text{eq}})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$x_{\beta}$ [nm]	$\Delta G_{\text{bu}}$ [ $k_B T$ ]	$R^2_{\text{Adj}}$
BF-CH <sub>3</sub>	A10-CH <sub>3</sub>	75–12 716 0,1–17	37 ± 2	101 450 ± 178 811	4,9 ± 1,4	0,051 ± 0,006	0,853
A10-CH <sub>3</sub>	A18-CH <sub>3</sub>	109–18 513 0,1–17	32 ± 1	166 300 ± 141 033	3,1 ± 0,6	0,049 ± 0,003	0,949
A9-OH		240–40 681 0,1–17	12,9 ± 0,8	424 267 ± 1 144 180	10 ± 5	0,004 ± 0,001	0,796
A9-OH	A9-OH	74–12 648 0,1–17	32 ± 13	32 340 ± 742 468	12 ± 7	0,05 ± 0,04	0,429

### Zjawisko tarcia

Jak pokazano w przypadku nanopowłok fluorosilanów, modele DHS (dla tarcia) oraz PT w bardzo zbliżony sposób opisują zależności dynamiczne tarcia suchego. Z tego powodu, mimo iż ten ostatni opisuje aspekty tarcia suchego w odniesieniu do procesu drgań ciernych, a bardziej prawdopodobnym procesem tarcia dla nacisku bliskiego zeru (tu około 4 nN) jest tarcie natury adhezyjnej postanowiono zastosować obydwie modele i porównać uzyskane wyniki. Należy mieć jednak na uwadze, że mimo dominującego tarcia adhezyjnego mechanizm drgań ciernych może mieć znaczenie. Rysunek 6.49 przedstawia dopasowania modelu PT dla trzech wybranych zakresów szybkości (linie ciągłe o określonym kolorze) do przykładowych zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłoki A10-CH<sub>3</sub> oraz wszystkich czterech typów ostrzy zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanych. Wszystkie pozostałe dopasowania dla układów SAM tioli oraz ostrzy niemodyfikowanych i modyfikowanych zawarto w dodatkach 6.3.4/D-G. Dla każdej z zależności widać związek między jej nachyleniem w danym zakresie szybkości przesuwu i parametrem energetycznym  $U_{\text{PT}}$ . Na przykładzie wyraźnej dwuzakresowej zależności (panele a oraz d), np. względem ostrza pokrytego A9-OH, można pokazać, że wykonanie pojedynczego dopasowania w całym badanym zakresie (linia czarna) nie pozwala na przeprowadzenie poprawnej analizy danych dopasowania. Funkcja matematyczna opisana w modelu PT nie jest w stanie odpowiednio dopasować się do zarejestrowanej zależności. Jak już wspomniano przy okazji omawiania wyników dla nanopowłok fluorosilanów, jest to spowodowane faktem, że model PT nie uwzględnia procesu odtwarzania wiązań. W ogólności jednak zauważono, że model PT względnie dobrze dopasowuje się do zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłok tioli w zakresie do 200  $\mu\text{m/s}$  (panele b oraz c).

Parametr  $U_{PT}$  wyznaczono dla czystego ostrza krzemowego i pokrytego nanowarstwą złota (tabela 6.9) oraz dla wszystkich układów SAM tioli (tabela 6.10). W pierwszym przypadku mimo braku danych dla dwóch zakresów pomiarowych można stwierdzić, że wartości  $U_{PT}$  dla układu złoto-złoto ( $25 k_B T$ ) są wyraźnie mniejsze niż w przypadku układu krzem-złoto ( $65 k_B T$ ) dla zbliżonych zakresów i wsp. determinacji ( $R^2_{Adj}$ ). Może to być spowodowane wpływem stosunkowo silnych oddziaływań kapilarnych, gdyż badane powierzchnie niepokryte cząsteczkami są silnie hydrofilowe. W przypadku nanopowłok tioli dopasowanie modelu PT było możliwe dla większości układów. Współczynniki determinacji w większości przypadków przekraczają wartość 0,8, co świadczy o dobrym i bardzo dobrym dopasowaniu. Wartości  $U_{PT}$  wynoszą od kilku do najczęściej kilkunastu wielokrotności  $k_B T$  i są bardzo zbliżone do tych przedstawionych dla nanopowłok fluorosilanów w eksperymencie pierwszym (tabela 6.5), niezależnie od rodzaju tiolowej grupy funkcyjnej (o charakterze hydrofilowym bądź hydrofobowym). Wykazano także brak korelacji zestawiając ze sobą otrzymane wartości  $U_{PT}$  z długością łącznika alkilowego cząsteczek tioli. Podobieństwo parametrów uzyskanych dla tioli i fluorosilanów po raz kolejny świadczy o zbliżonym charakterze oddziaływań dla obydwu rodzajów nanopowłok. Można wysnuć ogólny wniosek, że dla opisywanych nanokontaktów wyznaczone wartości  $U_{PT}$  są charakterystyczne dla tarcia suchego i oddziaływań van der Waalsa.



Rysunek 6.49. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu wraz z dopasowaniem modelu teoretycznego PT dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla nanopowłoki A10-CH<sub>3</sub> i niemodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH<sub>3</sub> (b), A18-CH<sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Siła nacisku wynosi < 4 nN.

**Tabela 6.9. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego PT do danych doświadczalnych dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

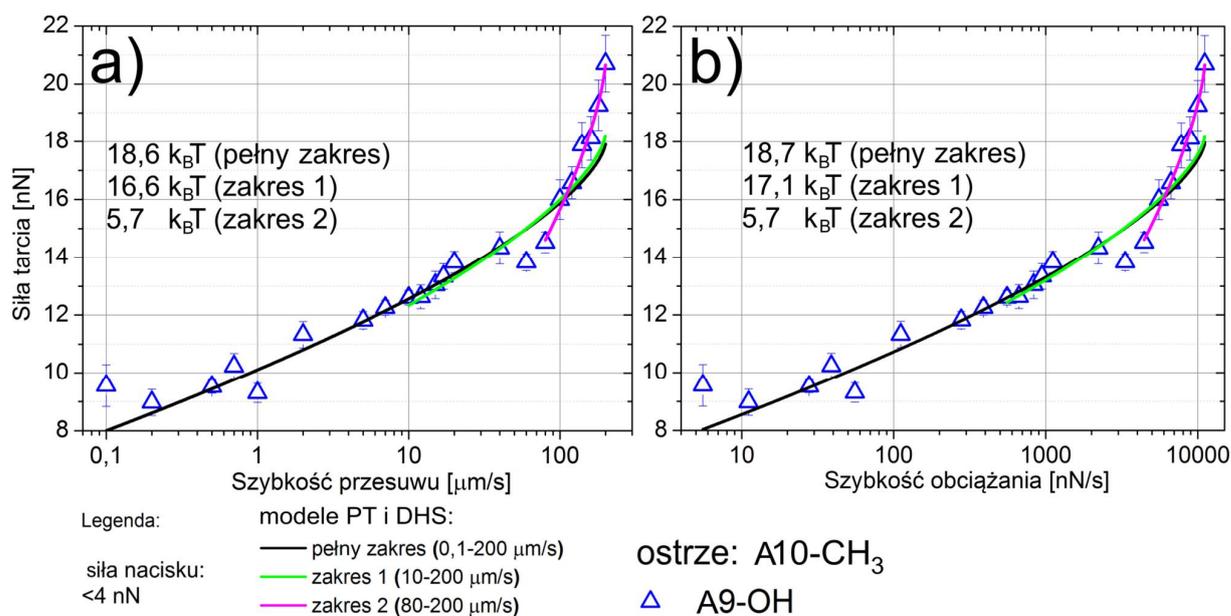
Podłoże (↓)/Ostrze (→)	Nr zakresu	$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Si/SiO <sub>x</sub>		Si/SiO <sub>x</sub> /Cr/Au	
			$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$	$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$
Au(111)	pełny	0,1–200	65 ± 10	0,788	-	
	1	10–200	109 ± 139	0,304	25,2 ± 7,3	0,659
	2	80–200	-	-	9,3 ± 3,3	0,792

**Tabela 6.10. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego PT do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli wyrażających zależność siły tarcia od szybkości przesuwu. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Monowarstwa (↓)/Ostrze (→)	Nr zakresu	$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Si/SiO <sub>x</sub>		A10-CH <sub>3</sub>		A18-CH <sub>3</sub>		A9-OH	
			$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$	$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$	$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$	$U_{PT}$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{Adj}$
A10-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	14,5 ± 2,6	0,567	14,7 ± 2,1	0,839	24,3 ± 1,4	0,964	8,4 ± 0,5	0,952
	1	10–200	5,3 ± 0,4	0,882	9,8 ± 1,4	0,906	22,1 ± 3,3	0,930	4,7 ± 0,3	0,979
	2	80–200	6 ± 6	0,507	3,9 ± 0,3	0,990	22 ± 10	0,623	5 ± 1	0,905
A12-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	-		-		9,9 ± 0,7	0,847	11,9 ± 1,1	0,904
	1	10–200			7,4 ± 0,5	0,947	5,2 ± 0,4	0,945	6 ± 1	0,855
	2	80–200			5,8 ± 0,6	0,969	3,2 ± 0,2	0,997	4 ± 1	0,878
A15-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	10,6 ± 1,2	0,858	-		14,6 ± 0,3	0,994	10,5 ± 0,6	0,957
	1	10–200	5,6 ± 1,1	0,702	16,3 ± 2,3	0,886	13,8 ± 1,1	0,979	7,1 ± 2,3	0,523
	2	80–200	5 ± 5	0,494	11 ± 4	0,952	10,7 ± 2,1	0,863	-	
A18-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	6,9 ± 0,6	0,779	-		20 ± 3	0,796	14,7 ± 1,4	0,863
	1	10–200	5 ± 1	0,903			10,3 ± 1,5	0,905	8 ± 1	0,914
	2	80–200	-				-		10 ± 4	0,728
A9-OH	pełny	0,1–200	-		18,6 ± 1,4	0,920	-		12,4 ± 0,3	0,997
	1	10–200			16,6 ± 4,1	0,774			10,8 ± 0,8	0,985
	2	80–200			10 ± 8	0,272			5,7 ± 0,5	0,985
BF-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	-		30 ± 5	0,747	-		-	
	1	10–200			14,8 ± 3,1	0,745				
	2	80–200			8 ± 4	0,896				
BF-OH	pełny	0,1–200	-		-		25 ± 4	0,785	-	
	1	10–200			21 ± 3	0,931	13,2 ± 2,1	0,823	5,7 ± 0,5	0,935
	2	80–200			16 ± 8	0,852	8 ± 2	0,936	3,9 ± 0,4	0,981



W dalszej części podrozdziału posłużono się podobną metodologią, jaką zaproponowano w przypadku nanopowłok fluorosilanów, tj. porównano ze sobą wyniki dla modeli PT oraz DHS dla tarcia (rozdział 6.2.4). Podobnie jak poprzednio, by móc wykorzystać model DHS do analizy danych o sile tarcia, przeliczono szybkości przesuwu na szybkości obciążania wykorzystując odpowiednie współczynniki kalibracyjne (dodatek 6.3.4/H). Rysunek 6.50 przedstawia typowe dopasowania za pomocą modeli PT (a) i DHS (b) dla przykładowego układu A10-CH<sub>3</sub> – A9-OH. Tak jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów nie stwierdzono tu wyraźnych różnic w jakości wykonanych dopasowań za pomocą obydwu modeli niezależnie od zakresu szybkości przesuwu/obciążania (np. wartości  $R^2_{Adj}$  dla całego zakresu: 0,949 dla DHS oraz 0,952 dla PT). Warto jednak zwrócić uwagę, że oba modele nie radzą sobie najlepiej z dopasowaniem dla zakresu poniżej 10  $\mu\text{m/s}$  z uwagi na wypłaszczenie zależności przez dominujące procesy odtwarzania wiązań adhezyjnych. Jak wcześniej wspomniano modele te nie uwzględniają wspomnianego efektu. Uwzględnienie pełnego zakresu (czarna linia) powoduje, że funkcja matematyczna nie jest w stanie poprawnie dopasować się do danych dla większych szybkości (zakres 2), przez co uzyskuje się około trzykrotnie zawyżone, nieprawdziwe wartości parametrów energetycznych. Wszystkie pozostałe dopasowania modelem DHS po przeliczeniu szybkości przesuwu na szybkość obciążania przedstawiono w dodatkach 6.3.4/I-L.



**Rysunek 6.50.** Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla nanopowłoki A9-OH i zmodyfikowanego cząsteczkami A10-CH<sub>3</sub> ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN.

Parametry dopasowania dla modelu DHS i tarcia dla monowarstw tioli (tabele 6.11 – 6.13) pokazują wyniki tego samego rzędu, co te rejestrowane dla nanopowłok fluorosilanów (tabela 6.6). Wartości  $x_\beta$  są nawet trzykrotnie mniejsze w porównaniu do nanopowłok fluorosilanów oraz ostrza niepokrytego i dochodzą do pojedynczych pikometrów. Biorąc pod uwagę parametr  $\Delta G_\beta$  można także stwierdzić, że jego wartości są zbliżone do wartości dla nanopowłok fluorosilanów. W przypadku układów tioli nieczęsto przekraczają one 20 k<sub>B</sub>T dla całego zakresu pomiarowego. Jak jednak wspomniano powyżej, uwzględnienie wyniku dla całego zakresu pomiarowego, także dla małych szybkości, może narazić na błędy interpretacyjne z uwagi na zawyżone wartości parametrów energetycznych.

**Tabela 6.11. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Podłoże (↓)/Ostrze (→)	Nr zakresu	$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Si/SiO <sub>x</sub>			$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Si/SiO <sub>x</sub> /Cr/Au		
			$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{\text{Adj}}$		$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{\text{Adj}}$
Au(111)	pełny	0,1–200	24,4 ± 0,7	75,5 ± 3,6	0,766	0,1–200	-		
	1	10–200	26 ± 70	85 ± 47	0,298	10–200	7,3 ± 0,1	19,3 ± 1,2	0,614
	2	80–200	-			80–200	4,0 ± 0,1	11 ± 1	0,767

**Tabela 6.12. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli (ostrze AFM niemodyfikowane oraz modyfikowane cząsteczkami A10-CH<sub>3</sub>) wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Monowarstwa (↓)/Ostrze (→)	Nr zakresu	$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Si/SiO <sub>x</sub>			$v_1$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	A10-CH <sub>3</sub>		
			$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{\text{Adj}}$		$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [k <sub>B</sub> T]	$R^2_{\text{Adj}}$
A10-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	18,8 ± 0,1	14 ± 3	0,551	0,1–200	13,4 ± 0,1	14 ± 1	0,856
	1	10–200	3,8 ± 0,1	5,0 ± 0,5	0,871	10–200	6,4 ± 0,1	7,6 ± 0,4	0,943
	2	80–200	5,6 ± 1,1	4,2 ± 0,1	0,508	80–200	3,0 ± 0,1	3,8 ± 0,2	0,989
A12-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	-			0,1–200	-		
	1	10–200	-			10–200	6,2 ± 0,1	7,2 ± 0,4	0,946
	2	80–200	-			80–200	4,7 ± 0,3	5,7 ± 0,4	0,967
A15-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	9,7 ± 0,1	11 ± 1	0,853	0,1–200	-		
	1	10–200	5,0 ± 0,1	6 ± 1	0,714	10–200	4,9 ± 0,1	15,4 ± 0,8	0,873
	2	80–200	4,5 ± 0,1	5,6 ± 1,7	0,448	80–200	3,4 ± 0,5	11 ± 2	0,952
A18-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	12,6 ± 0,1	7 ± 1	0,765	0,1–200	-		
	1	10–200	6,3 ± 2,1	4 ± 1	0,903	10–200	-		
	2	80–200	-			80–200	-		
A9-OH	pełny	0,1–200	-			0,1–200	6,4 ± 0,1	18,7 ± 0,7	0,920
	1	10–200	-			10–200	5,8 ± 0,1	17,1 ± 1,1	0,775
	2	80–200	13,7 ± 0,1	13 ± 2	0,364	80–200	1,7 ± 0,1	5,7 ± 0,2	0,985
BF-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	-			0,1–200	7,2 ± 0,1	30 ± 2	0,746
	1	10–200	-			10–200	2,9 ± 0,1	14 ± 1	0,740
	2	80–200	-			80–200	1,4 ± 1,2	7,8 ± 3,5	0,896
BF-OH	pełny	0,1–200	-			0,1–200	-		

	1	10–200		10–200	4,1 ± 0,1	18,5 ± 0,8	0,916
	2	80–200		80–200	3,4 ± 0,1	15,4 ± 1,4	0,848

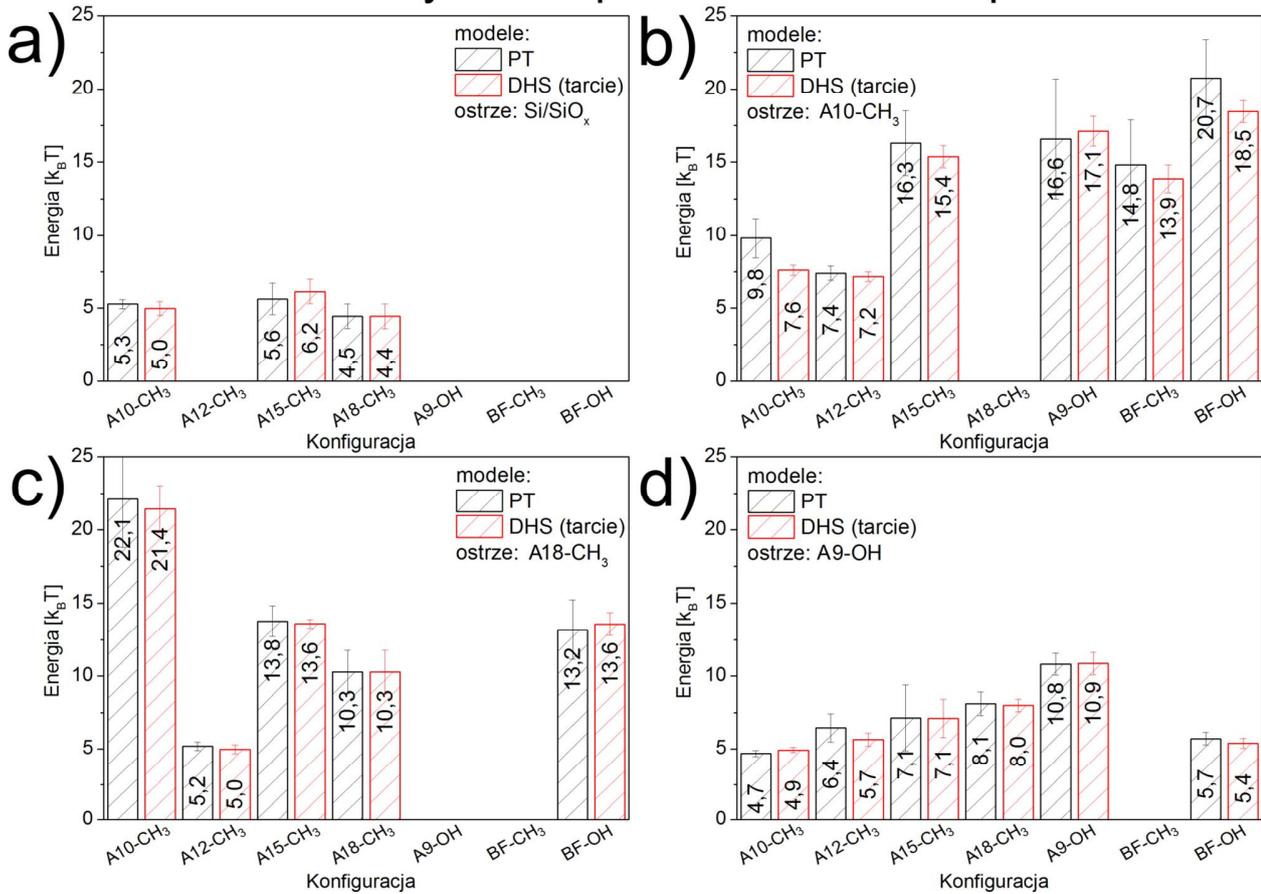
**Tabela 6.13. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli (ostrze AFM modyfikowane cząsteczkami A18-CH<sub>3</sub> oraz A9-OH) wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.**

Monowarstwa (↓)/Ostrze (→)	Nr zakresu	$v_l$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	A18-CH <sub>3</sub>			$v_l$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	A9-OH		
			$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [ $k_B T$ ]	$R^2_{Adj}$		$x_\beta$ [pm]	$\Delta G_\beta$ [ $k_B T$ ]	$R^2_{Adj}$
A10-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	12,9 ± 0,1	25,1 ± 0,5	0,962	0,1–200	3,1 ± 0,1	8,1 ± 0,5	0,949
	1	10–200	10,7 ± 0,8	21,4 ± 1,7	0,930	10–200	1,8 ± 0,1	4,9 ± 0,2	0,986
	2	80–200	-			80–200	1,5 ± 0,1	4,1 ± 0,4	0,875
A12-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	1,7 ± 0,1	10 ± 1	0,843	0,1–200	6,3 ± 0,1	11,7 ± 0,8	0,897
	1	10–200	0,7 ± 0,1	5,0 ± 0,3	0,942	10–200	2,9 ± 0,1	5,7 ± 0,5	0,843
	2	80–200	0,4 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,997	80–200	2,5 ± 0,1	5,1 ± 0,5	0,863
A15-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	26,8 ± 0,1	14,2 ± 0,3	0,993	0,1–200	1,3 ± 0,1	10,2 ± 0,7	0,957
	1	10–200	25,5 ± 0,1	13,6 ± 0,3	0,978	10–200	0,9 ± 0,1	7,1 ± 1,4	0,523
	2	80–200	20 ± 1	11,1 ± 1,3	0,826	80–200	-		
A18-CH <sub>3</sub>	pełny	0,1–200	23,8 ± 0,1	21,3 ± 1,3	0,789	0,1–200	3,6 ± 0,1	15 ± 1	0,853
	1	10–200	10 ± 4	10,3 ± 1,6	0,905	10–200	1,7 ± 0,1	8,0 ± 0,5	0,914
	2	80–200	-			80–200	2,2 ± 0,1	10,2 ± 0,8	0,727
A9-OH	pełny	0,1–200	-			0,1–200	6,1 ± 0,1	12,1 ± 0,5	0,975
	1	10–200	-			10–200	5,0 ± 0,8	10,9 ± 0,8	0,985
	2	80–200	-			80–200	7,3 ± 0,1	14,7 ± 0,6	0,938
BF-OH	pełny	0,1–200	16,8 ± 0,1	25,1 ± 1,4	0,781	0,1–200	-		
	1	10–200	8,5 ± 0,1	13,6 ± 0,8	0,826	10–200	1,0 ± 0,1	5,4 ± 0,4	0,930
	2	80–200	5,4 ± 0,1	9,1 ± 0,5	0,931	80–200	0,6 ± 0,2	3,9 ± 0,4	0,981

Dla ułatwienia analizy zebranych danych, przygotowano zestawienie porównawcze w formie graficznej dla wszystkich wartości parametrów energetycznych z przedstawionych wyżej tabel 6.12 i 6.13 dla modeli PT i DHS (rysunek 6.51). Pominięto tu wpływ najmniejszych szybkości (do 10  $\mu\text{m/s}$ ), dla których proces odtwarzania wiązań jest bardzo prawdopodobny. Wspomniane parametry dla obydwu modeli są w granicy błędu bardzo podobne bądź nawet takie same, podobnie jak w przypadku wyników uzyskanych dla nanopowłok fluorosilanów. Porównując

dane pod względem stanu modyfikacji ostrza, najmniejsze, ale też najbardziej stabilne wartości  $\Delta G_{\beta}$  niezależnie od przeciwpróbki uzyskano dla ostrza niemodyfikowanego ( $< 6 \text{ k}_B\text{T}$ ) i modyfikowanego za pomocą A9-OH ( $< 11 \text{ k}_B\text{T}$ ), największe zaś dla ostrza zmodyfikowanego za pomocą A10-CH<sub>3</sub> ( $< 21 \text{ k}_B\text{T}$ ) oraz A18-CH<sub>3</sub> ( $< 23 \text{ k}_B\text{T}$ ) – odpowiednio panele b oraz c. Podstawową różnicą między tymi dwoma grupami układów jest odpowiednio ich hydrofilowy bądź hydrofobowy charakter. Wydaje się jednak, że w tym przypadku stopień hydrofobowości odgrywa rolę drugorzędną. Znaczny rozrzut wartości dla ostatnich dwóch wspomnianych ostrzy (od kilku do nawet 22 k<sub>B</sub>T) można powiązać z mniejszą sztywnością tych cząsteczek alkilowych umieszczonych na ostrzu w porównaniu z ostrzem niemodyfikowanym (panel a) lub pokrytym względnie sztywnymi (krótszymi) cząsteczkami A9-OH (panel d). Łatwiejsze uginanie się i skręcanie dłuższych łańcuchów alkilowych w trakcie procesu tarcia przy pewnym obciążeniu powoduje straty energetyczne, przez co większa część energii zamieniana jest na ciepło. To powoduje bezpośredni wzrost wartości parametrów energetycznych w porównaniu do ostrza niepokrytego. Wydaje się, że modyfikacja drugiej powierzchni pary trącej (ostrza) w przypadku SAM tioli, inaczej niż w przypadku nanopowłok fluorosilanów, w sposób wyraźny wpływa na proces tarcia. Niebagatelne znaczenie może tu mieć wysoki stopień uporządkowania SAM tioli zarówno na powierzchni jak i na ostrzu. Nie zaobserwowano żadnych innych korelacji, np. względem długości łańcucha alkilowego choć takie wrażenie (w granicy błędu pomiarowego) może sprawiać wynik analizy danych dla konfiguracji z ostrzem A9-OH (panel d).

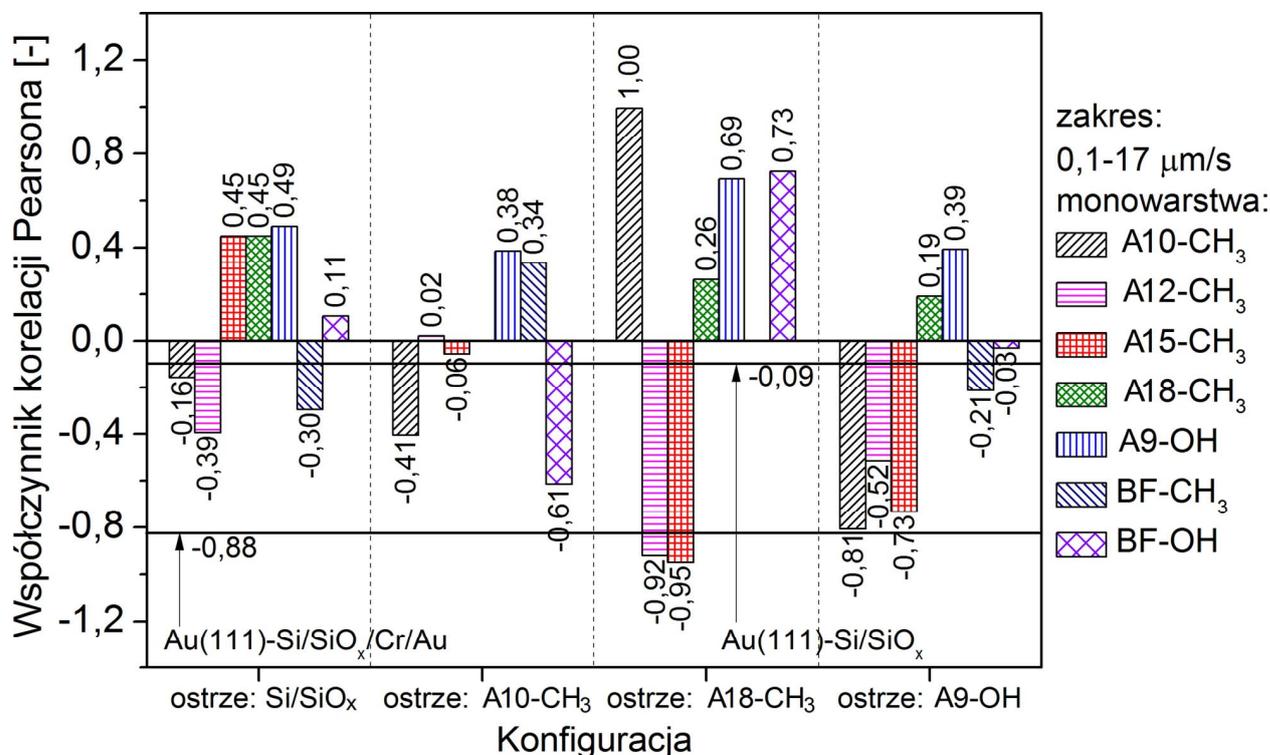
zakres szybkości przesuwu: 10-200  $\mu\text{m/s}$



Rysunek 6.51. Porównanie graficzne wartości energii wyrażonych jako wielokrotności  $k_B T$ , wyznaczonych na podstawie dopasowań modelami PT oraz DHS dla nanopowłok tioli dla zakresu pierwszej szybkości przesuwu/obciążania – niemodyfikowane (a) jak i modyfikowane ostrza AFM: A10-CH<sub>3</sub> (b), A18-CH<sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d).

Podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.29 b), dla zakresu szybkości separacji/przesuwu 0,1-17  $\mu\text{m/s}$  i SAM tioli wykonano analizę korelacyjną (rysunek 6.52). Wyznaczone współczynniki Pearsona dla większości układów wskazują na słabą lub brak korelacji zależności sił adhezji i tarcia, inaczej niż w przypadku nanopowłok fluorosilanów. Zaledwie trzy układy (ostrze A18-CH<sub>3</sub>) wykazują współczynnik powyżej wartości 0,69. Duża liczba wskaźników ujemnych jest związana z odmiennym zachowaniem się siły adhezji, której wartość nie jest stała, a nieznacznie maleje wraz z rosnącą szybkością separacji (rysunek 6.37). Dla tych samych układów zależności siły tarcia od szybkości są stałe bądź nieznacznie rosną. Analiza danych wykazała dla ostrza krzemowego oraz pokrytego nanowarstwą złota odpowiednio brak korelacji oraz ujemną korelację. Z kolei wcześniej pokazane wyniki dla układu krzem-krzem przedstawiają dodatnią korelację w badanym zakresie (0,82; rysunek 6.29). Wszystkie zależności związane z korelacją wyników umieszczono w dodatkach 6.3.4/Ł-P.

Uzyskane w tym ostatnim porównaniu wyniki trudno interpretować, jednak wszystkie pozostałe przeprowadzone analizy i wyraźne podobieństwo bardzo wielu uzyskanych wyników dla SAM tioli i nanopowłok fluorosilanów dowodzi stwierdzenia, że tarcie suche przy odpowiednio małej sile nacisku ma pochodzenie adhezyjne także w przypadku analizowanych monowarstw. Wpływ adhezji na tarcie jest dominujący niezależnie od: hydrofobowości nanopowłoki, jej parametrów mechanicznych, topografii jej powierzchni, chropowatości czy innych parametrów układu, gdy spełnione są pewne podstawowe warunki: odpowiednio mała wartość wilgotności względnej otoczenia oraz stosunkowo małe bądź ujemne obciążenie, także w przypadku największych szybkości przesuwu, jak pokazano w przypadku fluorosilanów (rysunek 6.22 zakres piąty).



Rysunek 6.52. Współczynniki korelacji Pearsona dla zależności siły adhezji i tarcia od szybkości separacji/przesuwu (uzyskane w jednakowym zakresie) dla nanopowłok tioli.

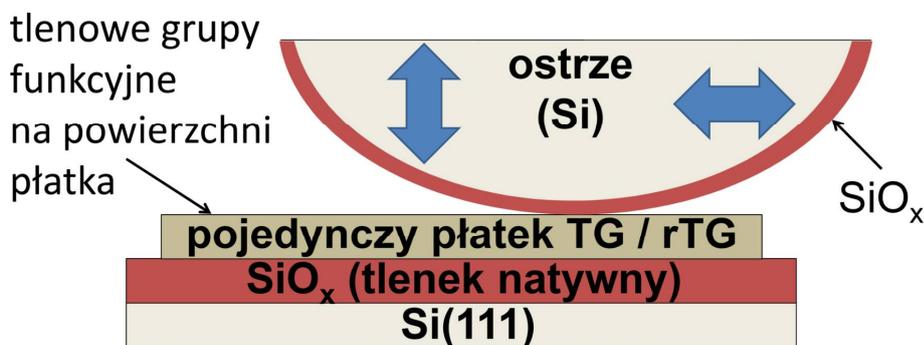
### 6.3.5 Podsumowanie rozdziału

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz interpretacji ich wyników dla nanopowłok tioli, można przedstawić najważniejsze wnioski w ujęciu jakościowym.

- Modyfikacja jednej bądź obu powierzchni złota za pomocą SAM tioli powoduje zmniejszenie sił adhezji oraz tarcia względem układu referencyjnego (krzem-złoto).
- Zależności dynamiczne siły tarcia od szybkości przesuwu dla względnie małego obciążenia (4 nN), niezależnie od składu chemicznego powłok, wykazują bardzo wyraźne podobieństwo do charakterystyk zarejestrowanych dla fluorosilanów. To dowodzi, że tarcie adhezyjne odgrywa decydującą rolę przy odpowiednio małym obciążeniu i wilgotności względnej, niezależnie od wielu innych parametrów charakteryzujących układ, jak np.: szybkość przesuwu, skład chemiczny i chropowatość powierzchni, sztywność, stopień uporządkowania cząsteczek i ich hydrofobowość.
- Proces odtwarzania wiązań jest dobrze widoczny z uwagi na występowanie *plateau* siły tarcia nawet do szybkości przekraczających 60  $\mu\text{m/s}$ , niezależnie od parametrów charakteryzujących układ wymienionych w punkcie wcześniejszym.
- Dla zdecydowanej większości zbadanych układów tioli i dla szybkości przesuwu powyżej 100  $\mu\text{m/s}$  obserwuje się wyraźny logarytmiczny wzrost siły tarcia, a w dwóch przypadkach układów tarciovych widoczne jest także minimum tarcia, podobnie jak w przypadku układów fluorosilanów. Jest to zgodne z obserwowanym minimum siły tarcia w funkcji parametru  $P$  dla nanowarstw fluorosilanów.
- Parametry dopasowania modelami termicznej aktywacji wskazują na suchy charakter tarcia i dominację oddziaływań typu van der Waalsa.
- Pomyślnie zastosowanie modelu DHS, dedykowanego zrywaniu wiązań adhezyjnych, do zależności siły tarcia od poprzecznej szybkości obciążania i uzyskanie parametrów energetycznych porównywalnych z tymi dla układów fluorosilanów potwierdza wpływ adhezji suchej na tarcie w warunkach ograniczonej wilgotności względnej oraz przy małym obciążeniu (4 nN).
- Siła adhezji zależy od siły nacisku, co związane jest z tendencją do odkształcania się cząsteczek tworzących warstwę pod wpływem nawet nieznacznego ciśnienia kontaktowego (znacząco niższa sztywność warstwy niż w przypadku nanowarstw fluorosilanów).
- Siła adhezji nie zależy od szybkości separacji, co związane jest z bardzo prawdopodobnym zjawiskiem odtwarzania świeżo zerwanych wiązań adhezyjnych w rozpatrywanym zakresie pomiarowym (0,1-17  $\mu\text{m/s}$ ).
- Dla niektórych układów i stosunkowo wąskich zakresów siły nacisku zaobserwowano anomalny (ujemny) współczynnik tarcia kinetycznego (podczas zwiększania siły nacisku).
- Podobnie jak w przypadku nanopowłok fluorosilanów, częściowo spełnione jest tylko pierwsze z trzech historycznych praw tarcia („wartość siły tarcia jest proporcjonalna do wartości siły normalnej” – jest ono prawdziwe, jednak tylko w określonych zakresach obciążenia).

## 6.4 Jednowarstwowe płatki GO

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów AFM dotyczące adhezji i tarcia dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu (GO) na powierzchni krzemu. GO został wcześniej zredukowany w temperaturach z zakresu 20-150°C. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (20°C), w konfiguracji pokryte podłoże – niepokryte ostrze AFM (rysunek 6.53).

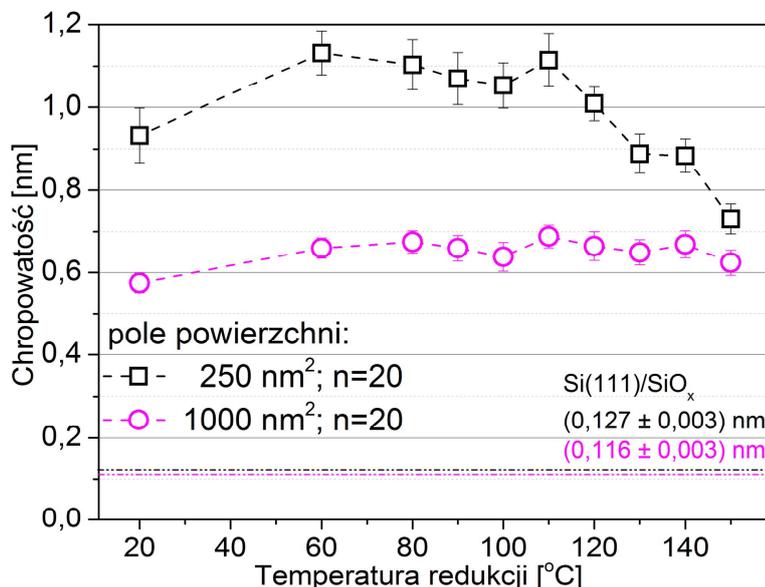


Rysunek 6.53. Schemat układu próbka-ostrze AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego. Płatek grafenowy pokrywają tlenowe grupy funkcyjne: hydroksylowe, epoksydowe, karbonylowe i karboksylowe.

### 6.4.1 Pomiary chropowatości powierzchni

Chropowatość powierzchni ( $r_a$ ) GO zmienia się nieznacznie w funkcji temperatury redukcji (rysunek 6.54). Pomiary wykonano dla różnych zestawów próbek i dwóch wielkości pola powierzchni skanowania – 250 nm<sup>2</sup> oraz 1000 nm<sup>2</sup>. W obydwu przypadkach  $r_a$  rośnie do 60°C, następnie osiąga *plateau* w zakresie od 60°C do 110°C, po czym nieznacznie maleje – współczynnik korelacji Pearsona wynosi 0,93. Wzrost  $r_a$  w zakresie temperatur między 20°C i 60°C związany jest z rozpoczęciem procesu redukcji polegającym na usuwaniu wierzchnich, słabiej związanych tlenowych grup funkcyjnych (rozdział 5.3.2). Proces, który z początku zachodzi dość gwałtownie (stosunkowo duża liczba grup funkcyjnych ulega odłączeniu), powoduje powstawanie lokalnych nierówności i zagłębień przy powierzchni płatka, co wpływa na wzrost chropowatości (rysunek 5.29). Zmiany zachodzące od temperatury redukcji 60°C są mniej gwałtowne, a wartość chropowatości przestaje się zmieniać, co jest szczególnie widoczne w większej skali (1000 nm<sup>2</sup>). Następnie dla temperatury redukcji powyżej 110°C wartość  $r_a$  zmniejsza się. W przypadku większego pola skanowania efekt jest widoczny, choć jest znacznie mniej wyraźny niż dla drugiego przypadku. Wpływ temperatury redukcji na  $r_a$  może być wytłumaczony przez stopniowe odsłonięcie zdefektowanego grafenu (zawierającego depresje w strukturze kryształu), którego chropowatość jest znacznie mniejsza niż dla warstwy tlenkowej (dla czystego, niezdefektowanego grafenu  $r_a$  jest na poziomie nawet 25 pm [307]). Wpływ powstałych w procesie utleniania depresji sprawia, że nie jest możliwe osiągnięcie chropowatości o porównywalnie małej wartości jak w przypadku niezdefektowanego grafenu, otrzymywanego innymi metodami. Wartości  $r_a$  dla GO i jego częściowo zredukowanej formy są od pięciu do siedmiu i pół razy większe niż w przypadku powierzchni Si/SiO<sub>x</sub> (linie poziome; rysunek 6.54). Te z kolei dla Si(111) są nieznacznie mniejsze od wartości uzyskanych wcześniej dla Si(100) (150 pm; rysunek 6.10). Uzyskane wartości  $r_a$  dla pojedynczych płatków

GO (temp. 20°C; wartości między 0,5 nm a 1 nm) są porównywalne z danymi literaturowymi (0,792 nm) [308]. Jak pokazano, tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni płatków są odpowiedzialne nie tylko za ich stosunkowo dużą całkowitą grubość (powyżej 1 nm, nawet trzykrotnie więcej niż w przypadku grafenu; rozdział 2.3.4) ale także za znaczną chropowatość powierzchni.



Rysunek 6.54. Zależność chropowatości (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) od temperatury redukcji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu na podłożu Si(111).

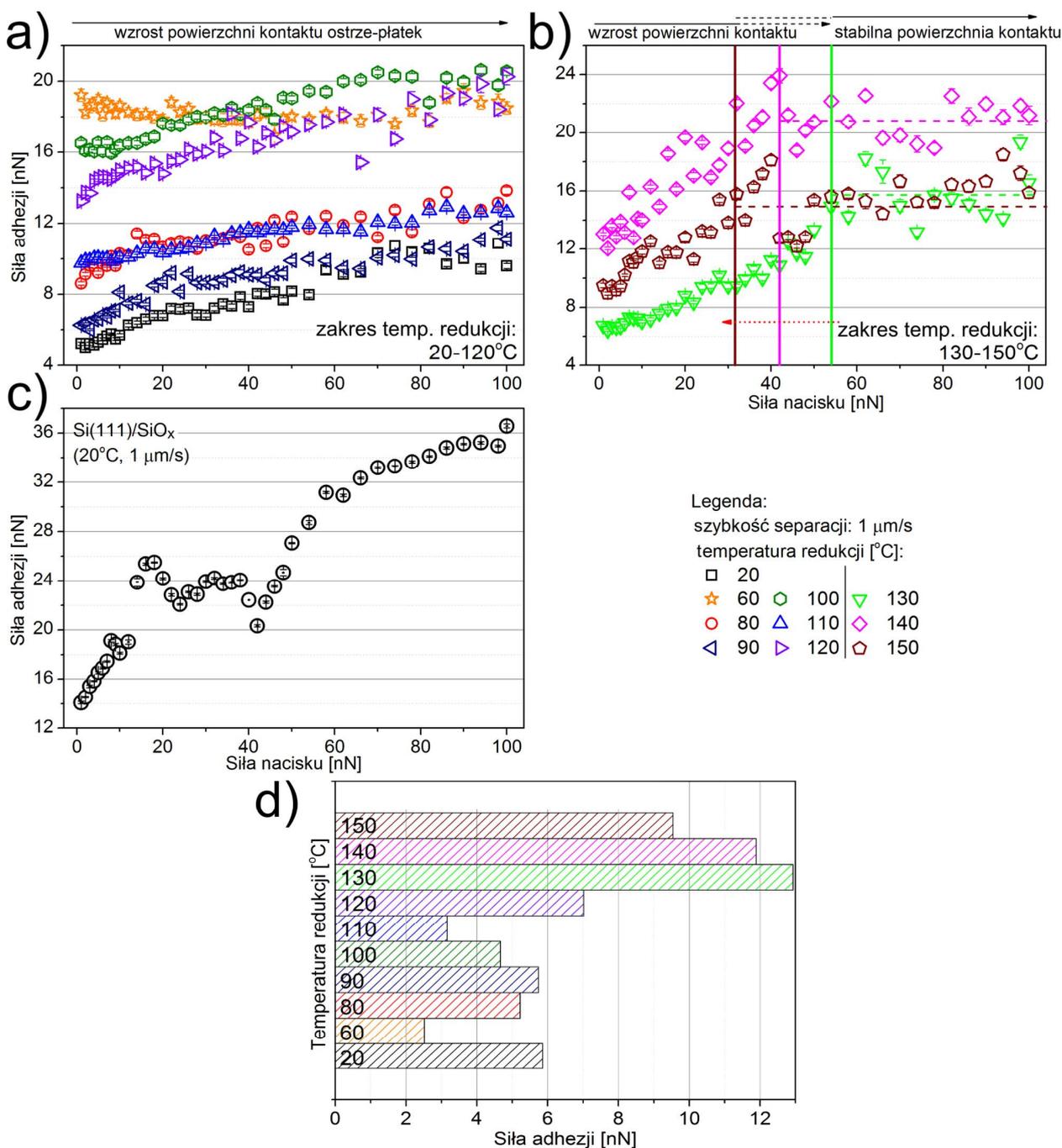
#### 6.4.2 Pomiary siły adhezji

##### Wpływ siły nacisku

Zależności siły adhezji od siły nacisku dla zakresu temperatur redukcji 20-120°C charakteryzują się nieznacznym wzrostem spowodowanym zmianą powierzchni kontaktu rzeczywistego między podłożem a ostrzem (rysunek 6.55 a). Podobne zależności zarejestrowano dla układu referencyjnego z powierzchnią Si(111) (rysunek 6.55 c). Tu również widać jak duży związek z powierzchnią kontaktu ma adhezja niespecyficzna. Różnica między GO a pozostałymi nanopowłokami polega na tym, że w przypadku GO kompresji czy reorganizacji nie ulegają cząsteczki, a znacznie mniejsze od nich tlenowe grupy funkcyjne pokrywające kryształ grafenu warstwowo i w nieuporządkowany sposób. Analiza względnego wzrostu wartości siły adhezji w funkcji temperatury redukcji pokazuje, że najgwałtowniejsze, nawet dwukrotnie większe zmiany zachodzą dla temperatur od wartości 130°C (rysunek 6.55 d). Zmiany związane z odłączaniem się czy też dekompozycją grup funkcyjnych są charakterystyczne dla podanej wartości temperatury i dotyczą wielu własności funkcjonalnych zredukowanej postaci GO (np. zmiany charakteru przewodnictwa elektrycznego wywołane częściową rekonstrukcją sieci wiązań typu sp<sup>2</sup> [139]).

Dla temperatur 130°C i większych obserwuje się bardzo wyraźne *plateau* (rysunek 6.55 b). Jego początek przesuwają się w stronę mniejszych wartości sił nacisku (pionowe linie pomiędzy 60 nN a 30 nN) w funkcji rosnącej temperatury redukcji. Proces redukcji GO w tak wysokich temperaturach prowadzi do usunięcia znaczącej ilości grup funkcyjnych z powierzchni, odsłaniając fragmenty kryształu grafenu.



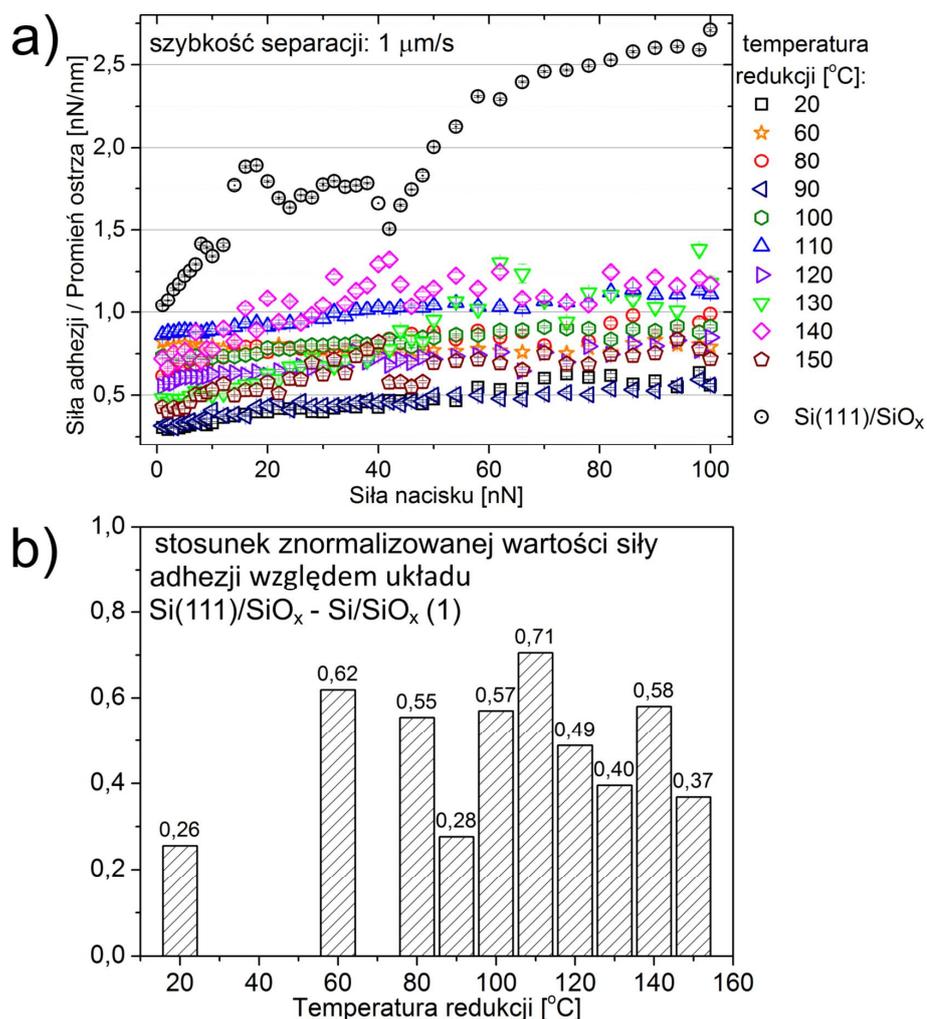


Rysunek 6.55. Zależności siły adhezji od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu (a, b), czystego podłoża krzemu (c) i niezmodyfikowanych ostrzy AFM. Panel (d) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie sił nacisku. Szybkość separacji wynosi 1 μm/s.

Znaczny ubytek grup funkcyjnych sprawia, że pod wpływem wzrostu ciśnienia powierzchnia kontaktu stabilizuje się – występuje *plateau* zależności siły adhezji od siły nacisku. Kolejne procesy redukcji w coraz to wyższych temperaturach powodują, że coraz mniejsza ilość grup tlenowych na powierzchni kryształu ulega procesowi kompresji, przez co *plateau* osiągnęte jest szybciej, tj. dla mniejszych sił nacisku. Prosta zależność siły adhezji od siły nacisku odzwierciedla zmiany, jakie zachodzą w badanym układzie pod wpływem procesu redukcji.

Zależności znormalizowanej siły adhezji (siły adhezji podzielonej przez promień krzywizny ostrza) od siły nacisku pokazują, że niezależnie od stopnia redukcji GO, a co za tym idzie

od stopnia jego hydrofilowości, siła adhezji względem układu krzem-krzem zmniejsza się (rysunek 6.56).



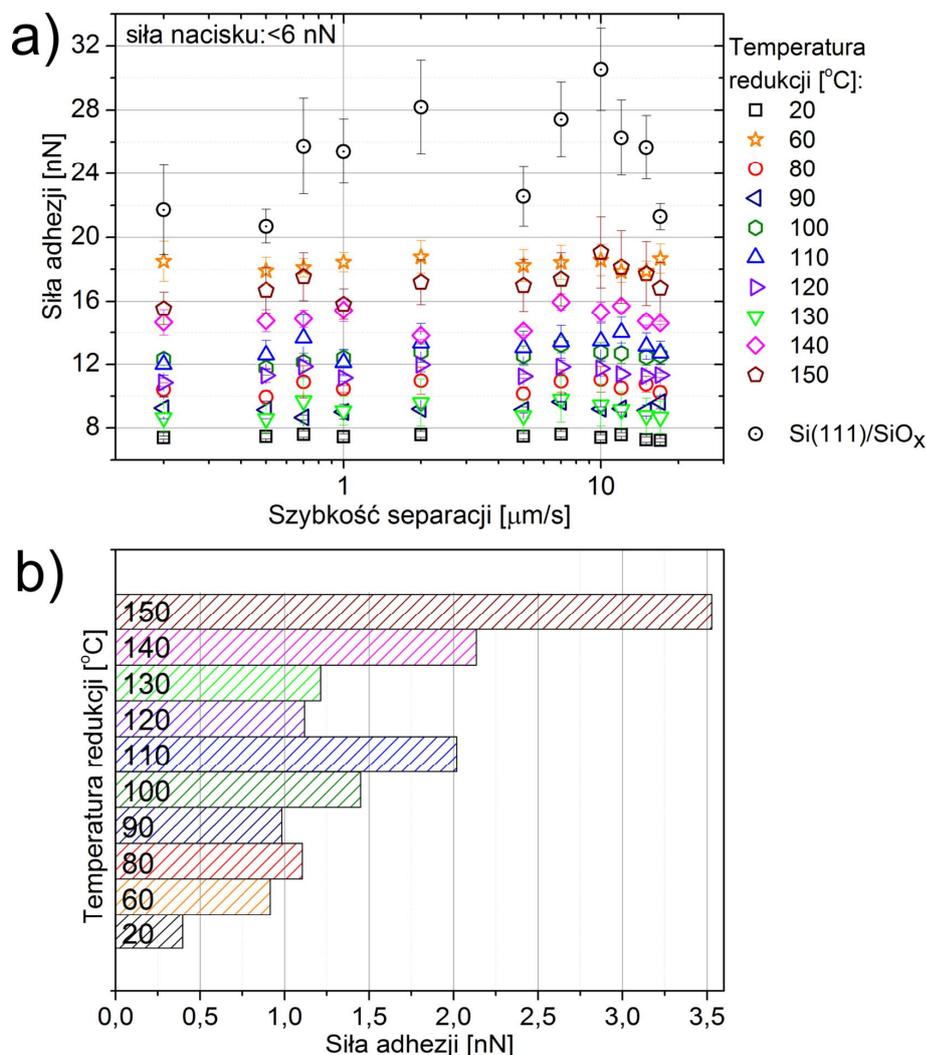
**Rysunek 6.56. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzem i niezmodyfikowanych ostrzy AFM (a). Szybkość separacji wynosi  $1 \mu\text{m/s}$ . Panel (b) przedstawia stosunek wartości siły adhezji względem układu niezmodyfikowanego w funkcji temperatury redukcji dla stałej wartości siły nacisku  $6 \text{ nN}$ .**

Siła adhezji w nanokontakcie dla niezredukowanego i najbardziej hydrofilowego GO jest nawet pięciokrotnie mniejsza niż dla układu krzem-krzem. Dla dowolnego stopnia redukcji (czyt. dowolnej temperatury powyżej  $20^{\circ}\text{C}$ ) siła adhezji wynosi od 28% do 71% wartości dla krzemu bez wyraźnej korelacji do temperatury redukcji. Zmiany dotyczące adhezji względem krzemu są dobrze skorelowane z chropowatością powierzchni GO (rysunek 6.54). Mimo zajścia procesu redukcji GO jest powierzchnią o dużym stopniu hydrofilowości (największy kąt zwilżania  $62^{\circ}$  dla temperatury  $150^{\circ}\text{C}$ ), podobnie jak powierzchnia ostrza krzemowego. Możliwym mechanizmem odpowiedzialnym za względny, jednak nieznaczny wzrost adhezji może być częściowa kondensacja wody w przestrzeni powstałej przez termiczne odłączenie grup funkcyjnych znajdujących się pomiędzy powierzchniami będącymi w kontakcie. Mimo warunków ograniczonej wilgotności, udziału tego procesu nie można wykluczyć ze względu na stopień hydrofilowości GO. Niemniej, porównanie sił adhezji dla płatków GO z danymi dla nanopowłok fluorosilanów względem powierzchni krzemu (rysunek 6.11 c) pokazuje, że zredukowane płatki GO ograniczają wpływ adhezji w podobnym stopniu,

co nanopowłoki fluorosilanów (za wyjątkiem FHTS). Gdyby procesy adhezji mokrej odgrywały tu decydującą rolę, jej wartości byłyby nawet kilkukrotnie większe (biorąc pod uwagę promień krzywizny stosowanych ostrzy AFM).

#### Wpływ szybkości separacji

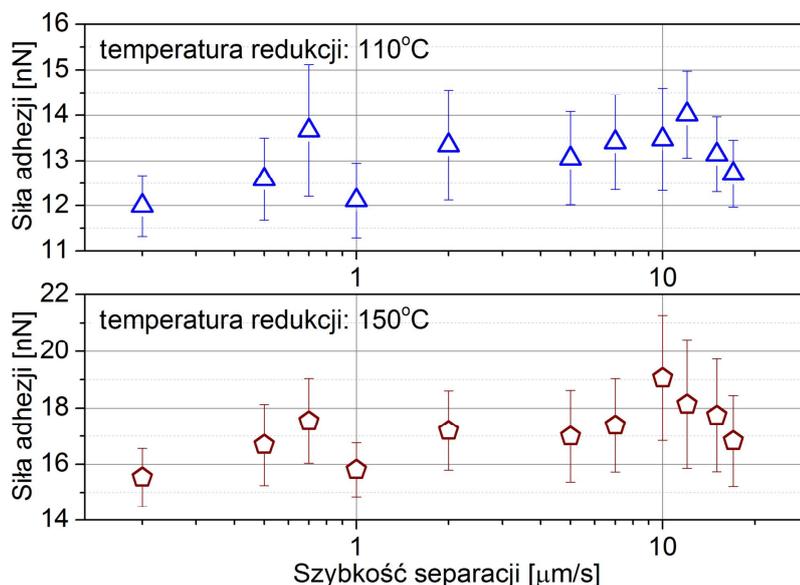
Wzrost szybkości separacji w zakresie 0,1-17  $\mu\text{m/s}$  nie powoduje wyraźnej zmiany siły adhezji (rysunek 6.57).



**Rysunek 6.57.** Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzemu i niezmodyfikowanych ostrzy AFM (a). Panel (b) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie szybkości separacji. Siła nacisku wynosi <math>< 6 \text{ nN}</math>.

Analogicznie słabe zależności zarejestrowano dla niektórych układów nanopowłok tioli (rysunek 6.37). Mechanizm odpowiedzialny za *plateau* w tym zakresie szybkości separacji jest związany z odtwarzaniem się wiązań adhezyjnych (rozdział 2.2.4). Analizując skrajne wartości siły adhezji można stwierdzić, że ich różnica zmienia się od 0,4 nN do 3,5 nN dla temperatur redukcji z zakresu 20 $^{\circ}\text{C}$ -150 $^{\circ}\text{C}$  i nieznacznie rośnie w funkcji temperatury redukcji (rysunek 6.57 b). Można zaobserwować, że wyniki dla GO i jego zredukowanej formy są mniej rozproszone, a ich niepewności są mniejsze niż dla układu krzem-krzem. Układy GO-krzem charakteryzują się dużą stabilnością siły adhezji przy stałej sile nacisku

w funkcji szybkości separacji. Siła adhezji jest stała w granicy błędu pomiarowego niezależnie od stopnia redukcji w rozpatrywanym zakresie temperatur (rysunek 6.58).



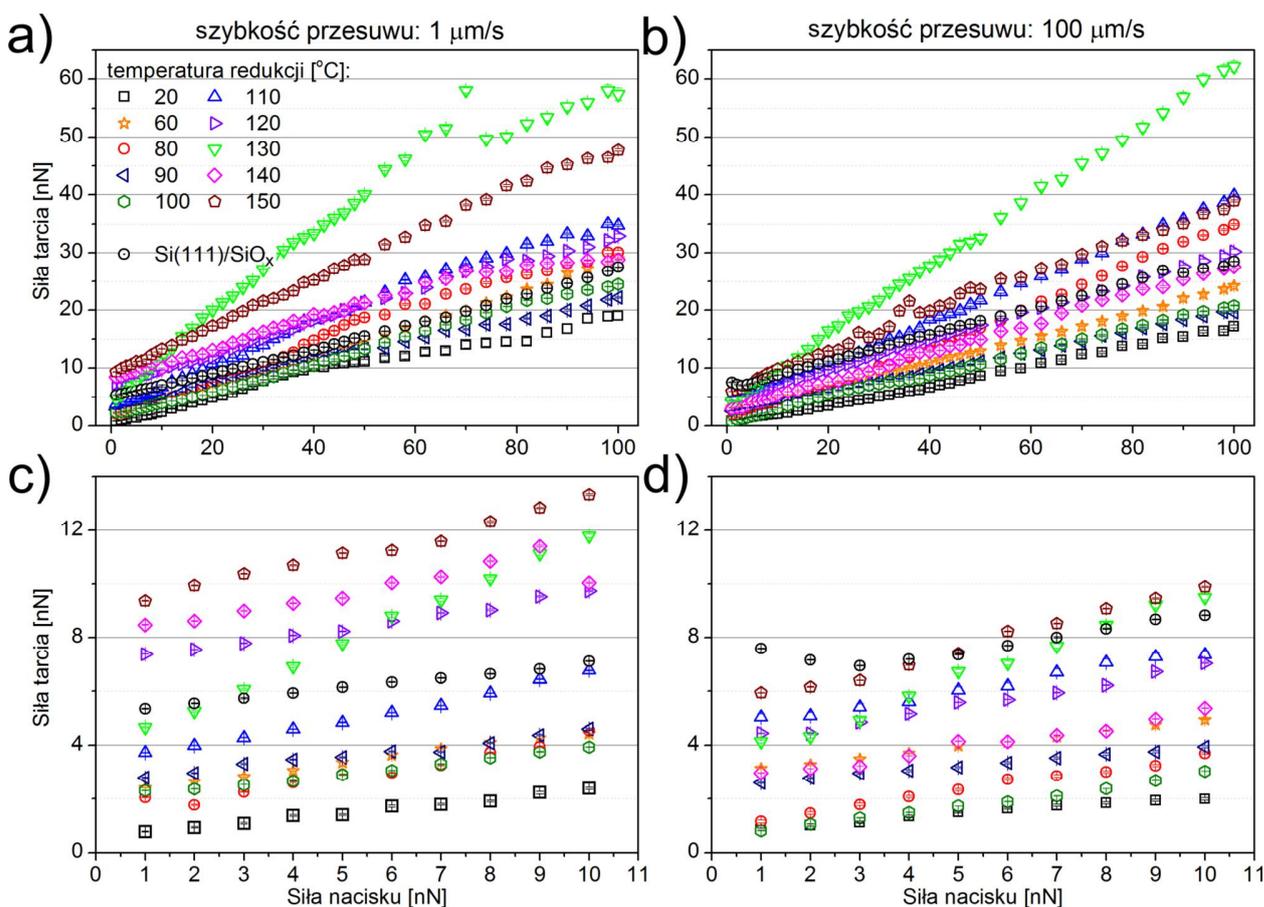
Rysunek 6.58. Wybrane zależności siły adhezji od szybkości separacji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, niezmodyfikowanych ostrzy AFM i dwóch różnych temperatur redukcji. Siła nacisku wynosi  $< 6$  nN.

### 6.4.3 Pomiary siły tarcia

#### *Wpływ siły nacisku*

Zależności siły tarcia od siły nacisku dla GO mają liniowy, rosnący i jednozakresowy charakter dla obu szybkości przesuwu ( $1 \mu\text{m/s}$  oraz  $100 \mu\text{m/s}$ ) i są niezależne od temperatury redukcji (rysunek 6.59 a, b). W przypadku GO i jego zredukowanych form z uwagi na obecność tlenowych grup funkcyjnych nie obserwuje się zjawiska anizotropii tarcia w zależności od kierunku skanowania [309]. Odmienna zależność zarejestrowana dla temperatury redukcji  $130^\circ\text{C}$  i obu szybkości przesuwu jest najprawdopodobniej spowodowana zabrudzeniem końcówki ostrza w trakcie procesu skanowania. Dla szybkości  $1 \mu\text{m/s}$  i siły nacisku  $70$  nN można zaobserwować charakterystyczną, skokową zmianę wartości siły tarcia spowodowaną oddzieleniem się fragmentu zabrudzenia. Z tego względu zmierzony współczynnik nachylenia prostej dla tej zależności (dopasowań nie pokazano, by nie zmniejszyć czytelności wykresów) nie odzwierciedla współczynnika tarcia kinetycznego. Analiza wartości siły tarcia dla zakresu sił nacisku od  $1$  nN do  $10$  nN pokazuje, że zależy ona od stopnia redukcji GO i rośnie wraz z temperaturą redukcji (rysunek 6.59 c, d). Jest to szczególnie wyraźne dla szybkości przesuwu  $1 \mu\text{m/s}$ . Mniejsza hydrofilowość powierzchni dla zredukowanego GO (rysunek 5.36) nie wyjaśnia rosnącej wartości siły tarcia. Zależność może być powiązana z lokalnymi zmianami chropowatości z uwagi na odłączanie się tlenowych grup funkcyjnych.

Współczynnik tarcia kinetycznego zmierzony dla zakresu  $1$ - $100$  nN nie zależy od szybkości przesuwu (sprawdzono dla  $1 \mu\text{m/s}$  oraz  $100 \mu\text{m/s}$ ), jednak zależy od temperatury redukcji, w jakiej wcześniej wygrzano próbkę GO (rysunek 6.60). Współczynnik korelacji Pearsona dla pokazanych wyników i dwóch różnych szybkości przesuwu wynosi  $0,98$ . W analizie pominięto wspomniane w poprzednim akapicie wyniki dla temperatury redukcji  $130^\circ\text{C}$ .

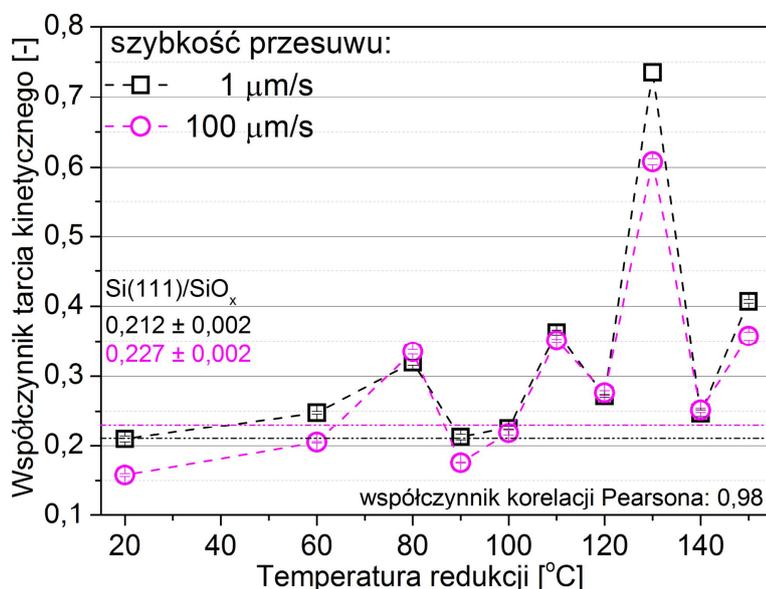


Rysunek 6.59. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzemu i niezmodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu:  $1 \mu\text{m/s}$  (a, c) oraz  $100 \mu\text{m/s}$  (b, d).

Wartości współczynników tarcia dla GO zmieniają się od około 0,15 do 0,4 podczas gdy dla układu referencyjnego (krzem-krzem) wynoszą one około 0,22 (linie poziome; rysunek 6.60). Redukcja jednowarstwowych płatków GO w wyższych temperaturach wpływa negatywnie na jego właściwości tarciove (wartość siły tarcia, współczynnik tarcia), biorąc pod uwagę jego potencjalne zastosowanie w roli nanopowłoki ograniczającej procesy tarcia. Niemniej wartości współczynnika dla niezredukowanej formy GO są korzystne i podobne jak w przypadku wyników uzyskanych dla SAM tioli alkilowych (rysunek 6.43).

Dla omawianej zależności siły tarcia od siły nacisku wykonano drugi eksperyment (uzupełniający) mający na celu sprawdzenie reakcji współczynnika tarcia na wielokrotne wygrzewanie danego płatka GO w coraz wyższych temperaturach (dodatki 6.4.3/A i B). Pomiary przeprowadzono dla próbek GO redukowanych do temperatury maksymalnej  $170^\circ\text{C}$ , każdorazowo wygrzewając próbkę przez czas jednej godziny. Na potrzeby standardowego eksperymentu (pierwszego), wygrzewano kolejne jednowarstwowe płatki GO jednorazowo w zadanej temperaturze. Wyniki pokazują, że współczynnik tarcia zmienia się w takim samym zakresie (od około 0,15 do 0,4) niezależnie od przyjętego sposobu wygrzewania. Niemniej przebieg zależności współczynnika tarcia od temperatury redukcji jest inny. Liczba cykli wygrzewania dodatkowo wpływa na stopień redukcji powierzchni GO. Dla wyników pokazanych w dodatku sprawdzono stopień korelacji współczynnika tarcia i parametru chropowatości ( $r_a$ ) (dodatek 6.4.3/C). Mimo stosunkowo małej wartości współczynnika Pearsona (0,3) widać,

że obydwie zależności zmieniają się w sposób bardzo zbliżony. Wynik pokazuje, że to faktycznie zmiana chropowatości powierzchni wywołana odłączaniem się tlenowych grup funkcyjnych odpowiada za zmianę współczynnika tarcia kinetycznego. W związku z tym, biorąc także pod uwagę wyniki dla siły adhezji można stwierdzić, że w układach GO, mimo ich hydrofilowości, w atmosferze o ograniczonej wilgotności względnej zachodzą procesy tarcia suchego.

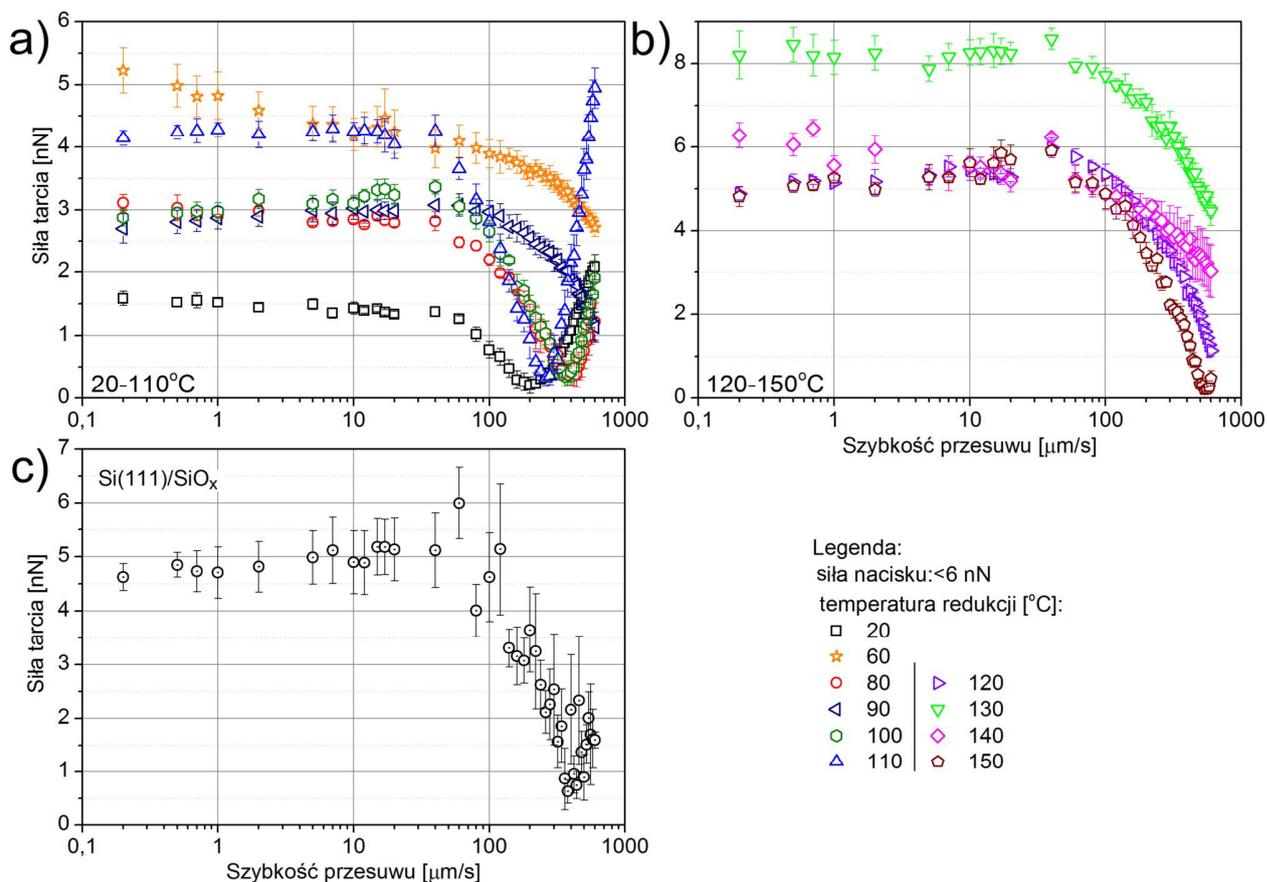


Rysunek 6.60. Zależność współczynnika tarcia kinetycznego od temperatury redukcji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu na podłożu Si(111). Liniami poziomymi oznaczono wartości współczynnika dla czystego podłoża krzemowego.

#### Wpływ szybkości przesuwu

Rysunek 6.61 przedstawia zależności siły tarcia od szybkości przesuwu do wartości 600 μm/s. Przebiegi zależności dla jednowarstwowych płatków GO i krzemu oraz układu referencyjnego (krzem-krzem) są zbliżone wyglądem do zarejestrowanych w eksperymencie trzecim (rysunek 6.20) i czwartym (rysunek 6.21) dla fluorosilanów. Dla niektórych temperatur redukcji obserwuje się wyraźnie zaznaczone minimum. Dla innych z kolei minimum tarcia nie zostaje osiągnięte z uwagi na ograniczoną maksymalną wartość szybkości przesuwu skanera. Dane w tym eksperymencie uzyskano dla różnych stanów powierzchni próbki (zależnie od stopnia jej redukcji) i dla stałej siły nacisku 6 nN – podobnie jak w przypadku układów SAM tioli. To wyklucza wykonanie analizy nanotribologicznej w funkcji parametru  $P$  (rysunek 6.22).

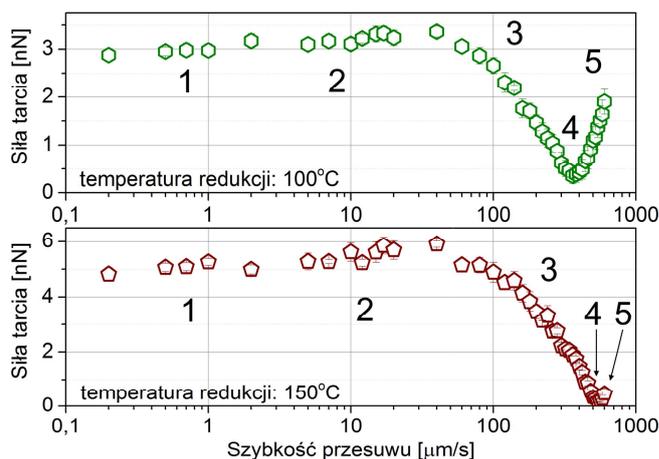
Można zaobserwować znacznie bardziej wyraźne opadanie zależności niż w przypadku fluorosilanów – siła tarcia zmienia się o setki procent względem minimum dla umiarkowanego obciążenia 6 nN. Jest bardzo prawdopodobne, że redukcja grup funkcyjnych za pomocą wywieranego ciśnienia kontaktowego w procesie tarcia może wzmacniać ten efekt. Obserwowany przebieg zależności jest podobny do krzywych Stribeck dla tarcia mokrego. Kształt krzywej Stribeck zależy m.in. od ilości środka smarnego między powierzchniami doprowadzanymi do kontaktu [95, 296, 297] (rozdział 2.2.3). Niemniej na podstawie wcześniejszych analiz, w szczególności stosunkowo małych wartości siły adhezji, zakłada się dominację procesów tarcia suchego, podobnie jak w przypadku pozostałych nanopowłok, jednak w obecności materiału smarnego w postaci swobodnych tlenowych grup funkcyjnych.



Rysunek 6.61. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu (a, b), czystego podłoża krzemowego (c) i niezmodyfikowanych ostrzy AFM. Siła nacisku wynosi  $< 6$  nN.

Jak pokazano w przypadku zależności siły adhezji od siły nacisku (rysunek 6.55), grupy funkcyjne odłączają się od powierzchni pod wpływem temperatury w procesie redukcji, co zmienia charakter zależności. GO może zostać doprowadzony do formy częściowo zredukowanej także pod wpływem siły nacisku a możliwe też, że pod wpływem znacznych wartości szybkości przesuwu (np. kilkuset  $\mu\text{m/s}$ ). Wzrost szybkości przesuwu powodować będzie wzrost liczby odrywanych grup funkcyjnych, a w konsekwencji zwiększenie znaczenia nanosmaru w procesie tarcia. Dodatkowo lokalny wzrost temperatury w obrębie nanokontaktów spowodowany przez względny ruch powierzchni może promować procesy desorpcji (redukcji GO) podczas procesu skanowania.

Podobnie jak w przypadku eksperymentu trzeciego i czwartego przeprowadzonego dla nanopowłok fluorosilanów (rysunek 6.20 - rysunek 6.22), także dla GO wyraźnie obserwuje się udział różnych procesów tarcia suchego, które kształtują przebieg zależności tarcia od szybkości przesuwu (rysunek 6.62). Na rysunku cyframi zaznaczono kolejno zachodzące procesy tarcia dla powierzchni GO zredukowanej w dwóch różnych temperaturach, zależnie od szybkości przesuwu i stałej, umiarkowanej siły nacisku: 1 – odtwarzanie wiązań adhezyjnych, 2 – drgania cienne, 3 – tarcie mieszane, 4 – tarcie ślizgowe oraz 5 – tarcie adhezyjne. Jak można zauważyć, sposób analizy danych opisany w publikacji [291] ma szerokie zastosowanie i może być pomocny w interpretacji wyników dla całkiem różnych układów – począwszy od nieuporządkowanych nanopowłok utworzonych z cząsteczek, poprzez monowarstwy SAM, skończywszy na ciągłych powierzchniach tlenku grafenu i jego zredukowanych form.

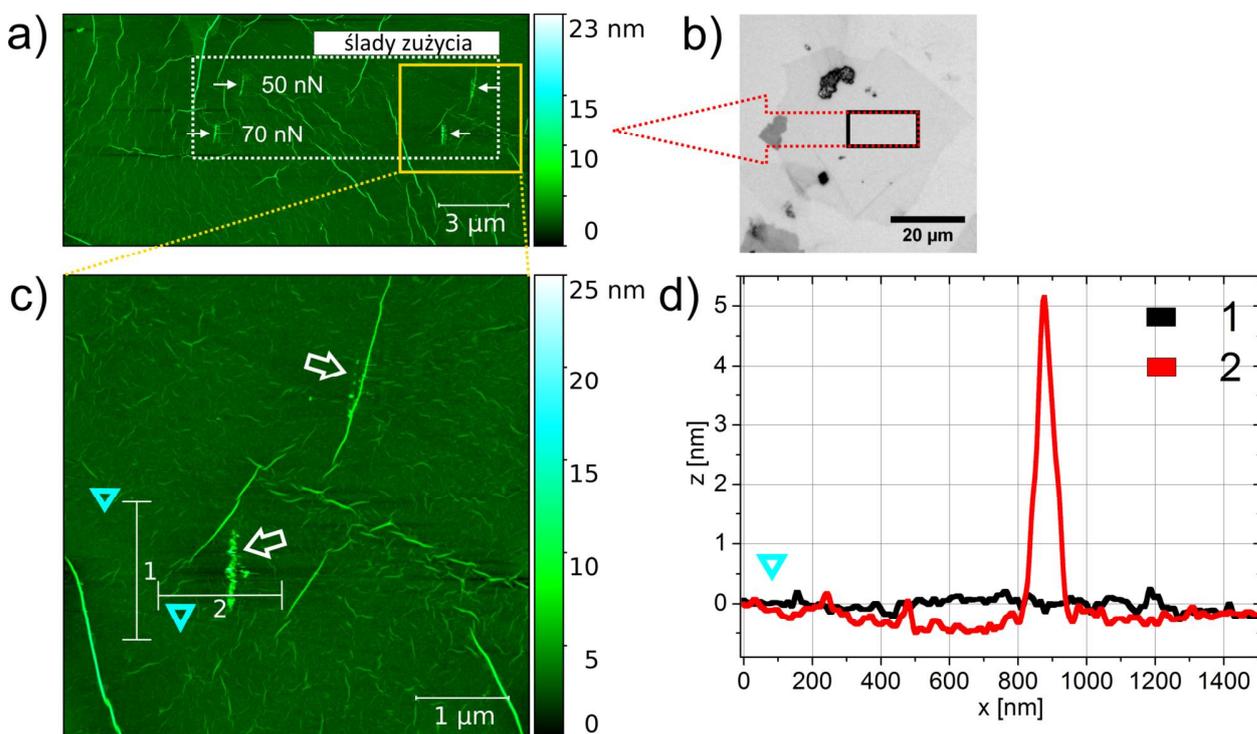


**Rysunek 6.62.** Wybrane zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu i niezmodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch temperatur redukcji. Znaczenie liczb: 1 – odtwarzanie wiązań adhezyjnych, 2 – drgania cierne, 3 – tarcie mieszane, 4 – tarcie ślizgowe oraz 5 – tarcie adhezyjne. Siła nacisku wynosi  $< 6$  nN.

### Test zużyciowy

Jednym z ostatnich elementów analizy nanotribologicznej było wykonanie testów zużycia częściowo zredukowanej powierzchni GO. Motywacją do ich przeprowadzenia było przede wszystkim poparcie hipotezy o redukowaniu powierzchni GO podczas procesu skanowania pod wpływem znacznych wartości szybkości przesuwu i siły nacisku. Pomiar przeprowadzono dla różnych wartości siły nacisku. Jednocześnie postanowiono sprawdzić, jak zmienia się siła tarcia w funkcji liczby cykli skanowania dla minimum tarcia. Wykazanie stabilnej wartości siły tarcia dla jego najmniejszej możliwej wartości (dla określonej szybkości przesuwu) mogłoby mieć znaczenie aplikacyjne w mikro- i nanoukładach elektromechanicznych. Rysunek 6.63 przedstawia efekty wywołane procesem skanowania powierzchni płatka GO zredukowanego w temperaturze  $110^{\circ}\text{C}$ . W eksperymencie każdorazowo wykonywano 500 cykli skanowania dla wybranej siły nacisku z zakresu 1 nN-70 nN i dla stałej szybkości przesuwu  $260\ \mu\text{m/s}$  odpowiadającej minimum siły tarcia dla wskazanej temperatury redukcji (rysunek 6.61 a). Panele (a) oraz (c) przedstawiają obrazy topograficzne AFM fragmentu próbki, dla którego wykonano testy zużycia pod wpływem siły nacisku 50 nN oraz 70 nN (zaznaczenie linią przerywaną; panel a). Panel (b) przedstawia obraz pojedynczego płatka GO uzyskany za pomocą mikroskopu optycznego, dla którego wykonano test. Poza zmarszczkami typowymi dla GO osadzonego na podłożu (rozdział 5.3), na obrazach topograficznych AFM widoczne są także charakterystyczne obszary, w których gromadził się materiał ścierany z powierzchni za pomocą ostrza (strzałki; panel c). Znajdują się one po obydwu bokach powierzchni, dla których przeprowadzono proces skanowania. Ślady dla testu z siłą nacisku 70 nN mają wysokość przekraczającą 5 nm (panel d). Z kolei profil topograficzny wykonany w poprzek skanowanej powierzchni nie pokazuje wyraźnego zużycia – ostrze nie niszczy struktury płatka GO. Widać to także po zmarszczkach pozostających bez zmian po procesie skanowania (panele a oraz c). Podobne ślady zauważono także dla pozostałych fragmentów powierzchni, które skanowano z mniejszą siłą nacisku, aż do wartości 20 nN. Dla mniejszych wartości siły nacisku ciśnienie wywierane przez ostrze na próbkę było zbyt małe, by zaobserwować wyraźne ślady po procesie skanowania wynikające z procesu redukcji mechanicznej GO. Nie oznacza to jednak, że do procesu redukcji pod wpływem siły nacisku i szybkości przesuwu nie dochodzi w ogóle bądź nie doszłoby, gdyby liczba cykli skanowania była większa.



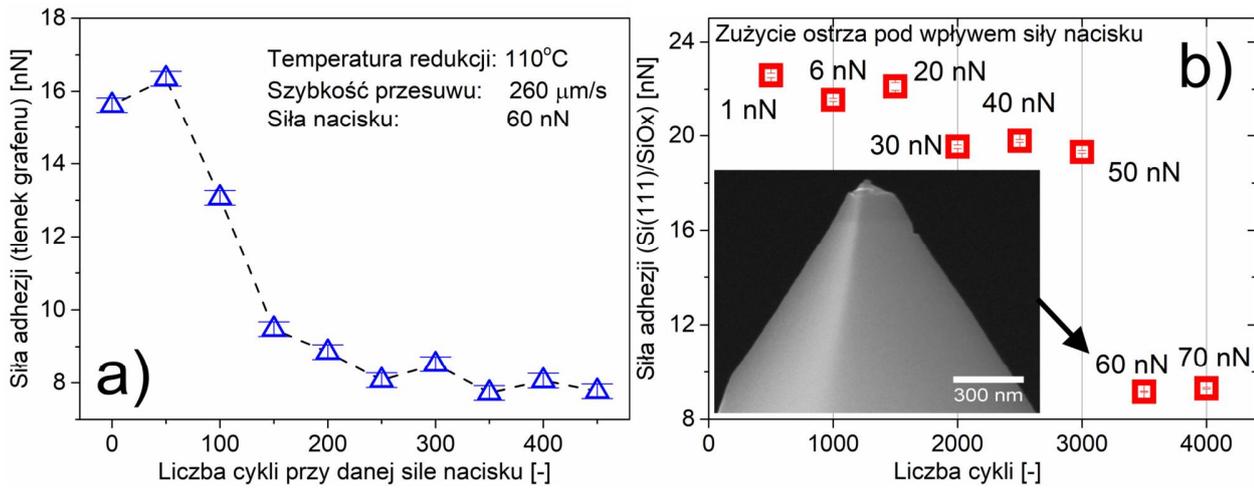


Rysunek 6.63. Obrazy topograficzne AFM fragmentu powierzchni płátka zredukowanego tlenku grafenu (a, c) z zaznaczonymi za pomocą strzałek śladami zużycia (zgromadzony materiał) po przeprowadzonym teście wraz z obrazem optycznym płátka (b) oraz topograficznymi przekrojami poprzecznymi (d) oznaczonymi na panelu (c).

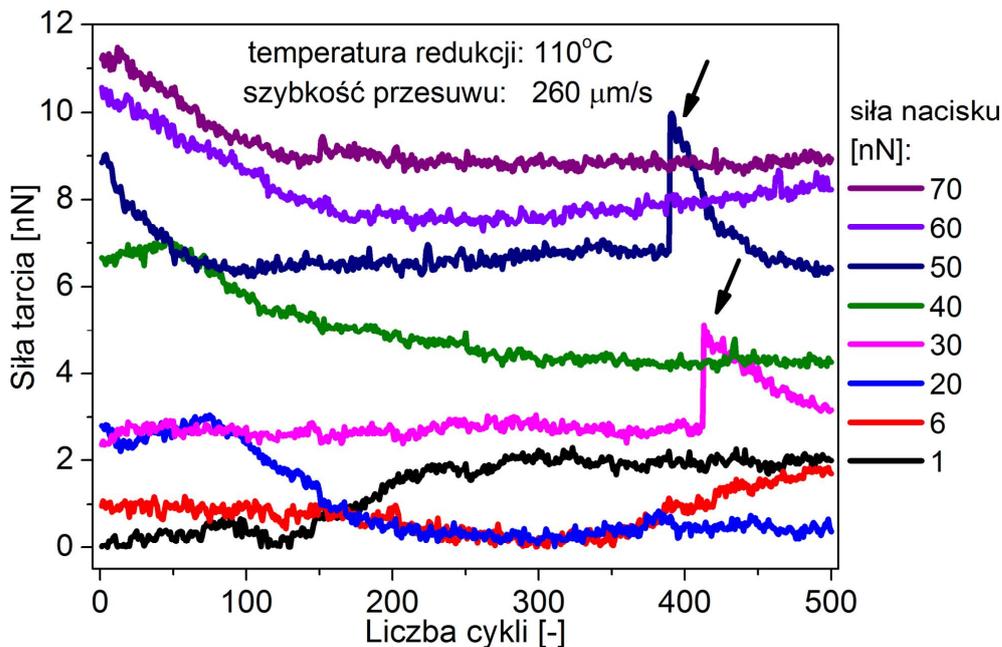
Urobek (zgromadzony materiał podczas skanowania) przynajmniej w części powinien składać się z tlenowych grup funkcyjnych zerwanych z powierzchni płátka. Pozostałą jego część stanowi materiał ostrza krzemowego, który także podlega zużyciu (rysunek 6.64). Precyzyjne określenie składu chemicznego śladów było niemożliwe za pomocą dostępnej bazy pomiarowej (technika EDS nie pozwala na analizę tak małych struktur). Przykładowa zależność siły adhezji od liczby cykli dla siły nacisku 60 nN, dla której dane zbierano co 50 cykli ze środka skanowanego obszaru, maleje gwałtownie między 50 a 150 cyklem skanowania (panel a). Zmniejszenie wartości siły adhezji z około 16 nN do 9 nN związane jest z ukruszeniem się fragmentu ostrza pod wpływem znacznego ciśnienia kontaktowego (wstawka na panelu b). To spowodowało zmniejszenie rzeczywistej powierzchni kontaktu (obraz SEM), co wpłynęło na zmniejszenie wartości siły adhezji. Dalsza znacznie łagodniejsza zmiana siły adhezji, z około 9 nN do 8 nN, jest powiązana ze stopniowym ścieraniem materiału ostrza.

Panel b przedstawia zależność siły adhezji od całkowitej liczby cykli zarejestrowanych w eksperymencie dla próbki referencyjnej (czystego krzemu). Widać, że podczas procesu skanowania doszło do gwałtownej zmiany wartości siły adhezji (mierzonej na podłożu krzemu co 500 cykli pomiarowych dla tarcia i kolejnych sił nacisku). Zmiana, widoczna także na panelu a, w okolicy 3600 cyklu pracy związana jest ze wspomnianym ukruszeniem się ostrza pod wpływem znacznej siły nacisku (60 nN). Niemniej ten sam panel (b) ilustruje, że zużycie ostrza do sił nacisku o wartości 20 nN włącznie nie występuje (do liczby 1500 cykli skanowania).

Rysunek 6.65 przedstawia charakterystyki siły tarcia w funkcji liczby cykli skanowania w zależności od zadanej siły nacisku dla szybkości przesuwu, przy której występuje minimum siły tarcia (rysunek 6.62).



Rysunek 6.64. Zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych między jednowarstwowym płatkem zredukowanego tlenku grafenu a niezmodyfikowanym ostrzem AFM dla wybranej siły nacisku, temperatury redukcji i szybkości przesuwu (a) oraz zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych w eksperymencie dla wartości sił nacisku w zakresie od 1 nN do 70 nN (b; 500 cykli pomiarowych dla jednej wartości siły nacisku). Wstawka (panel b) przedstawia obraz SEM ostrza AFM po ukruszeniu się dla siły nacisku 60 nN.



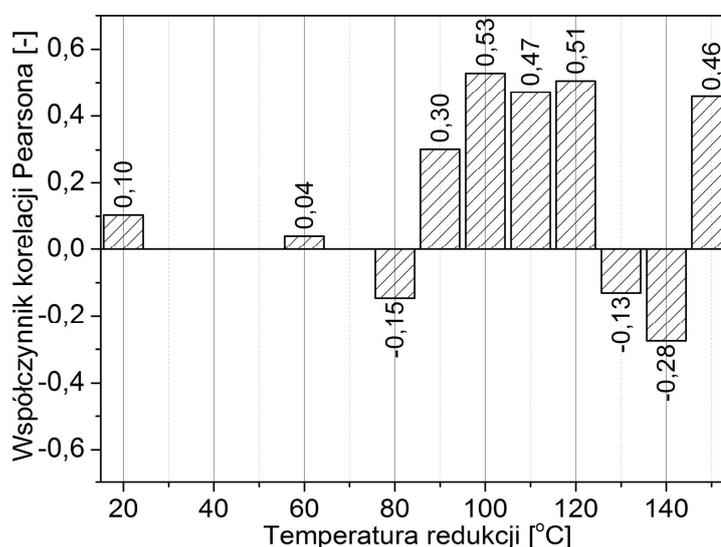
Rysunek 6.65. Zależności siły tarcia od liczby cykli pomiarowych dla jednowarstwowych plątków zredukowanego tlenku grafenu i niezmodyfikowanego ostrza AFM, wybranej temperatury redukcji i szybkości przesuwu. Strzałkami oznaczono momenty, w których doszło do zabrudzenia się ostrza.

Zgodnie z przewidywaniami oraz wcześniej przedstawionymi wynikami (rysunek 6.59 c, d), średnie wartości siły tarcia rosną w funkcji siły nacisku. Dla sił nacisku 1 nN oraz 6 nN rejestrowana siła tarcia nie przekracza 2 nN. Jak pokazują pomiary adhezyjne (rysunek 6.64) oraz wszystkie wcześniejsze pomiary niezależnie od badanej nanopowłoki, zużycie ostrza przy tak małych wartościach siły nacisku jest znikome lub nie występuje, niezależnie od zadanej szybkości przesuwu. Łagodny wzrost zależności nie wskazuje też na zabrudzenie ostrza, które zarejestrowano dla sił nacisku 30 nN oraz 50 nN w postaci charakterystycznych skoków wartości siły tarcia, w okolicy 400 cyklu skanowania (strzałki; rysunek 6.65). Dla wartości siły

nacisku powyżej 30 nN siła tarcia z początku maleje, a następnie osiąga *plateau*. Takie zachowanie przy założeniu nieznacznego zużycia ostrza może być spowodowane wpływem ciśnienia kontaktowego na utworzoną nanowarstwę smaru pomiędzy ostrzem a powierzchnią częściowo zredukowanego GO. Zebrane dane pokazują, że proces odłączania się grup funkcyjnych od powierzchni płatków GO może zachodzić przy znacznych szybkościach przesuwu (tu 260  $\mu\text{m/s}$ ) i niewielkiej sile nacisku (6 nN i mniej). W omawianym eksperymencie zużyciu podlega także ostrze krzemowe. Można stwierdzić, że charakterystyczna wartość siły tarcia rejestrowana dla minimum zależności tarcia w funkcji szybkości przesuwu jest stabilna w funkcji liczby cykli skanowania mimo zauważalnych procesów zużycia zarówno powierzchni badanej, jak i ostrza. Niemniej należy pamiętać, że zmiana siły nacisku powoduje, iż wspomiane minimum zależności przesunie się nieznacznie, tj. będzie występować dla nieco innej szybkości przesuwu. Podsumowując, wzajemny przesuw powierzchni z odpowiednią szybkością pozwala na ograniczenie siły tarcia nawet do wartości bliskich 0 nN. Dominującym procesem tarcia suchego jest tu tarcie ślizgowe, charakteryzujące się minimalną dyssypacją energii. Pomijalnie małe zużycie powierzchni trących dla sił nacisku rzędu kilku nN dobrze rokuje, biorąc pod uwagę potencjalne aplikacje dla tego efektu. Jego zastosowanie może być możliwe w układach o względnie małych wielkościach fizycznych części ruchomych, np. nanotrybów czy innych ruchomych części odpowiedzialnych za superszybkie pozycjonowanie (np. mikroluster).

#### 6.4.4 Wpływ siły adhezji na siłę tarcia

Wpływ adhezji na siłę tarcia jest częściowo widoczny w układach z ostrzem Si/SiO<sub>x</sub> oraz termicznie zredukowaną postacią GO (rysunek 6.66).



Rysunek 6.66. Współczynniki korelacji Pearsona dla zależności siły adhezji i tarcia od wspólnego zakresu szybkości separacji/przesuwu, dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu w zależności od temperatury redukcji.

Na podstawie korelacji siły adhezji i tarcia we wspólnym zakresie szybkości separacji/przesuwu (dodatki 6.4.4/A oraz B) oraz współczynników Pearsona można stwierdzić, że zarówno adhezja, jak i tarcie dla zredukowanej formy GO są ze sobą w pewien sposób powiązane, a współczynniki Pearsona w ogólności przekraczają wartości 0,4 dla bardziej hydrofobowych powierzchni GO (rysunek 5.36).

### 6.4.5 Podsumowanie rozdziału

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz interpretacji ich wyników dla nanopowłok jednowarstwowych płatków GO można przedstawić najważniejsze wnioski w ujęciu jakościowym.

- Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i obserwacji stwierdzono dominację procesów tarcia suchego, podobnie jak w przypadku hydrofobowych nanopowłok fluorosilanów i tioli.
- Ponadto, kształt przebiegu zależności siły tarcia od szybkości przesuwu jest bardzo zbliżony do wyników uzyskanych dla fluorosilanów (eksp. 3 oraz 4). Ta obserwacja pozwoliła zidentyfikować kolejne mechanizmy tarcia widoczne w układach zbudowanych z GO i pokazała uniwersalność procesów tribologicznych, zachodzących w podobny sposób nawet w mocno różniących się od siebie pod względem budowy układach.
- Pokazano, że proces redukcji grup funkcyjnych dla GO odgrywa kluczowe znaczenie w różnych procesach nanotribologicznych.
- Tlenowe grupy funkcyjne odłączane od powierzchni GO pod wpływem procesu tarcia mogą współtworzyć nanosmar między trącymi powierzchniami, co może mieć swoje odzwierciedlenie w zależnościach siły tarcia od szybkości przesuwu.
- Proces redukcji tlenowych grup funkcyjnych pod wpływem siły nacisku i znacznych szybkości przesuwu potwierdzono w teście zużyciowym.
- Chropowatość powierzchni GO, siła tarcia oraz współczynnik tarcia kinetycznego zależą od stopnia jego redukcji i są najniższe dla jego niezredukowanej postaci.
- Siła adhezji wyraźnie zależy od siły nacisku, co związane jest ze skłonnością do reorganizacji tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni pod wpływem znacznego ciśnienia kontaktowego, przez co dochodzi do zwiększenia powierzchni rzeczywistej utworzonego nanokontaktów.
- Siła adhezji nie zależy od szybkości separacji, co związane jest z bardzo prawdopodobnym zjawiskiem odtwarzania świeżo zerwanych wiązań adhezyjnych w rozpatrywanym zakresie pomiarowym (0,1-17  $\mu\text{m/s}$ ).
- Układ GO-krzem charakteryzuje się mniejszą siłą adhezji niż układ krzem-krzem, niezależnie od stopnia redukcji GO.
- Minimalna osiągnięta wartość siły tarcia obserwowana dla charakterystycznej szybkości i siły nacisku wykazuje stabilność nawet w trakcie długotrwałego procesu skanowania. Dominującym procesem tarcia suchego jest tu tarcie ślizgowe, charakteryzujące się minimalną dyssypacją energii. Efekt związany z występowaniem minimum siły tarcia może znaleźć potencjalne zastosowanie aplikacyjne w nanoinżynierii.
- W ogólności spełnione jest tylko pierwsze z trzech historycznych praw tarcia („wartość siły tarcia jest proporcjonalna do wartości siły normalnej”).

## 7 Podsumowanie i wnioski

W rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące adhezji i tarcia w układach nanopowłok o różnej budowie fizykochemicznej znajdujących się w warunkach obniżonej wilgotności względnej. Analiza uzyskanych danych posłużyła m.in. do weryfikacji tez stawianych w pracy: wpływu adhezji suchej na tarcie kinetyczne w warunkach obniżonej wilgotności i stosunkowo małych wartości siły nacisku oraz procesów odtwarzania wiązań adhezyjnych wpływających na przebieg zależności dynamicznych dotyczących adhezji oraz tarcia.

Rozprawa składa się z kilku podstawowych części: i) opisu szeregu zagadnień o charakterze teoretycznym (adhezji i tarcia oraz informacji na temat wybranych nanopowłok), ii) stosunkowo szerokim omówieniem zagadnień związanych z podstawową techniką badawczą – mikroskopią sił atomowych, iii) charakteryzacji wybranych nanopowłok za pomocą szeregu wybranych technik uzupełniających oraz iv) właściwych wyników dotyczących pomiarów sił adhezji i tarcia, jak i innych parametrów tribologicznych. Osobną treść stanowią dodatki do pracy zapisane na dołączonym nośniku cyfrowym. W pracy szczególną uwagę przywiązano do jak najdokładniejszego pomiaru sił adhezji i tarcia. W tym celu zastosowano unikalną metodologię pomiarową w połączeniu z bardzo precyzyjnymi, referencyjnymi metodami kalibracyjnymi sygnałów ugięcia normalnego i skręcenia mikrobelk.

Niniejsza rozprawa rzuca nowe światło na tarcie kinetyczne suche oraz jego związek z adhezją suchą nanopowłok niskotarciowych. Znacznym osiągnięciem jest interpretacja złożonych zależności dynamicznych tarcia dla hydrofobowych nanopowłok fluorosilanów w funkcji zaproponowanego parametru  $P$ , wiążącego szybkość przesuwu oraz siłę nacisku, ukazującego uniwersalny związek między tymi wielkościami. Na tej podstawie wyjaśniono znaczenie oraz pokazano zakres obowiązywania różnych mechanizmów tarcia suchego, takich jak: tarcie adhezyjne (a w tym procesy odtwarzania wiązań adhezyjnych), drgania cierne („stick-slip”), tarcie mieszane oraz ślizgowe. Wyniki tej części pracy opublikowano w renomowanym, specjalistycznym czasopiśmie naukowym *Tribology International*. Ponadto, wykazano uniwersalność procesów tarcia suchego zachodzących niezależnie od fizycznej budowy nanopowłok – powyższą interpretację wyników z powodzeniem zastosowano także dla pozostałych nanowarstw opisywanych w pracy. Innym ważnym osiągnięciem w świetle niniejszej rozprawy było pomyślne zastosowanie modelu Dudko-Hummera-Szabo dedykowanego adhezji do analizy tarcia poprzez potraktowanie tego procesu, jako termicznie aktywowanego kolektywnego ścinania oraz tworzenia nowych wiązań adhezyjnych wzdłuż kierunku poślizgu. W pracy pokazano także bardzo dobrą zgodność osiągniętych parametrów energetycznych z wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem uniwersalnego modelu Prandtla-Tomlinsona dedykowanego procesom tarcia suchego.

Uzyskane w pracy wyniki nie tylko stanowią potwierdzenie dla obecności procesów tarcia adhezyjnego w warunkach obniżonej wilgotności względnej oraz stosunkowo małych obciążeń, zarówno dla małych, średnich, jak i stosunkowo dużych szybkości przesuwu, ale także umożliwiają lepszą charakteryzację procesów tarcia związanych z poprzecznym zrywaniem wiązań adhezyjnych, względem innych modeli teoretycznych. W niniejszej pracy po raz

pierwszy zastosowano modele termicznej aktywacji wiązania adhezyjnego do analizy porównawczej tak wielu nanoukładów. Pokazano też, że proces odtwarzania świeżo zerwanych wiązań adhezyjnych w sposób znaczący wpływa na przebieg zależności dynamicznych tarcia, szczególnie dla stosunkowo małych szybkości przesuwu, co nie jest przewidywane przez modele termicznej aktywacji Prandtla-Tomlinsona czy Dudko-Hummera-Szabo. Ponadto, po raz pierwszy dokonano tak obszernej analizy zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla niezbadanych wcześniej układów. Zweryfikowano stosowalność podstawowych, historycznych praw tarcia da Vinciego-Amontonsa i Coulomba w rozpatrywanych nanoukładach – w zasadzie (z pewnymi wyjątkami) tylko pierwsze z nich mówiące o proporcjonalności siły tarcia do siły nacisku jest ogólnie spełnione. Uzyskane zależności dla siły adhezji i tarcia wskazały na wiele interesujących efektów, jak na przykład anomalny (ujemny) współczynnik tarcia kinetycznego czy obecność minimum siły tarcia dla zależności od szybkości przesuwu. Pokazano, że modyfikacja przynajmniej jednej powierzchni trącej za pomocą stosownych nanopowłok powoduje względną poprawę charakterystyk tarcia, tj. obniżenie wpływu oddziaływań prowadzących do dyssypacji energii kinetycznej. Przy czym modyfikacja tylko jednej z powierzchni trących daje zwykle lepsze efekty niż modyfikacja obu.

Przeprowadzone badania i ich analiza w sposób znaczny powiększają stan aktualnej wiedzy podstawowej z zakresu nanotribologii na temat adhezji i tarcia w układach wybranych nanopowłok zbudowanych z warstw fluorosilanów i samoorganizujących się monowarstw tioli oraz jednowarstwowych płatków tlenku grafenu.

Przedstawione w pracy wyniki wskazują, że zarówno nanopowłoki fluorosilanów i tioli o hydrofobowych grupach funkcyjnych, jak i hydrofilowe powierzchnie zredukowanego tlenku grafenu mają szansę szerokiego zastosowania w roli nanopowłok ochronnych ograniczających wpływ adhezji i tarcia oraz ich pochodnej – postępującego zużycia elementów ruchomych w mikro- i nanoskali. Ponadto, mogą się one przyczynić do opracowania nowych nanomateriałów funkcjonalnych, pozwalających nie tylko na bierną redukcję tarcia, ale także na jego aktywną kontrolę.

## Tabela parametrów mikrobelki i ostrzy AFM

Dodatek I. Tabela zawierająca zestawienie obliczonych bądź bezpośrednio zmierzonych parametrów technicznych mikrobelki oraz ich ostrzy wraz z ich przyporządkowaniem do konkretnej konfiguracji pomiarowej próbka-ostrze.

Lp.	Konfiguracja		Mikrobelka	$k_{nom}$ [N/m] 1	$R_{nom}$ [nm] 1	$k_{ter}$ [N/m] 2	$k_{ref}$ [N/m] 3	$S_n$ [nm/V] 4	$W_t$ [μN/V] 5	$TSB_{SEM}$ [μm] 6	$R_{SEM}$ [nm] 7			
	Próbka (nazwa skrótowa)	Ostrze												
Nanowarstwy fluorosilanów (rozdział 6.2)														
1	Si(100)/SiO <sub>x</sub>	Si/SiO <sub>x</sub>	Bruker ContV-A	0,1 – 0,4	10	0,135	0,22 ± 0,01	113	0,989 ± 0,003	17,7	46			
2	FPTS gruba					0,154	0,266 ± 0,011	122	1,115 ± 0,002	17,8	37			
3	FHTS gruba					0,190	0,249 ± 0,007	114	0,914 ± 0,001	18,8	41			
4						0,240	bd.	107	1,212 ± 0,014	18,9	18			
5	FDTS gruba					0,278	0,38 ± 0,01	122	1,420 ± 0,003	18,8	44			
6						0,176	0,259 ± 0,007	112	bd.	nom.	bd.			
7						0,279	bd.	bd.	1,53 ± 0,02	18,4	10			
8	FPTS cienka	Si/SiO <sub>x</sub>	Bruker MPP-31120	0,45 – 1,8	<12	0,512	0,617 ± 0,014	113	2,252 ± 0,017	nom.	bd.			
9	FHTS cienka					0,544	0,688 ± 0,016	120	2,241 ± 0,012					
10						Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87	<10	0,595	0,823 ± 0,021	64	1,348 ± 0,004	19,4	16
11	FDTS cienka					Bruker MPP-31120	0,45 – 1,8	<12	0,529	0,666 ± 0,015	108	1,944 ± 0,011	nom.	bd.
12						Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87	<10	0,660	0,934 ± 0,021	bd.	1,172 ± 0,012		
13						0,603	0,813 ± 0,020		60	1,694 ± 0,014	19,1	16		
14	wszystkie (model COS)	Budget Sensors ContAl-G	0,07 – 0,4	<10	bd.	0,242 ± 0,006	166	1,86 ± 0,017	18,9	75				
15a	wszystkie (eksp. 2)	Nanosensors PPP-ZEILR	0,6 – 3,9	<10		1,91 ± 0,05	190	11,27 ± 0,09	14,2	10				
15b	FPTS gruba odpowiednio	Nanosensors PPP-	0,01 –			0,46 ±	97	0,65 ±	nom.	15				

Tabela parametrów mikrobelki i ostrzy AFM

15c	(eksp. 3 oraz eksp. 4)		CONTSCR	1,87		0,03		0,01		
						0,25 ± 0,01	101	0,32 ± 0,01	nom.	8
16	FPTS gruba	FHTS	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87	<10	0,586		0,753 ± 0,001	nom.	bd.
17	FHTS gruba					0,640		1,88 ± 0,01		
18	FDTS gruba					0,552		1,091 ± 0,005		
19	FPTS cienka					0,626		1,946 ± 0,007		
20	FHTS cienka					0,603		1,704 ± 0,002		
21	FDTS cienka					0,552		1,091 ± 0,005		
SAM tioli (rozdział 6.3)										
22	Au(111)	Si/SiO <sub>x</sub>	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87	<10	0,567		1,239 ± 0,003	19,1	24
23	A10-CH <sub>3</sub>					0,557		1,397 ± 0,004	19,5	38
24	A12-CH <sub>3</sub>					0,487		1,284 ± 0,005	19,7	13
25	A15-CH <sub>3</sub>					0,546		1,095 ± 0,004	19,6	40
26	A18-CH <sub>3</sub>					0,557		1,224 ± 0,003	19,3	25
27	A9-OH					0,555		1,226 ± 0,002	19,2	18
28	BF-CH <sub>3</sub>					bd.		1,747 ± 0,003	19,3	20
29	BF-OH							1,746 ± 0,004	19,8	27
30	Au(111)	Au				1,040		1,844 ± 0,020	19,9	89
31	A10-CH <sub>3</sub>	A10-CH <sub>3</sub>	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87	<10	1,129		2,16 ± 0,01	19,2	30
32	A12-CH <sub>3</sub>					bd.		15,73 ± 0,03	14,6	109
33	A15-CH <sub>3</sub>					0,781		1,354 ± 0,005	19,4	35
34	A9-OH					bd.		14,653 ±	14,8	49



Tabela parametrów mikroelek i ostrzy AFM

				3,9			0,071		0,054				
35	BF-CH <sub>3</sub>	Nanosensors PPP- CONTSCR		0,01 – 1,87			0,748 ± 0,018	86	2,207 ± 0,005	19,0	38		
36	BF-OH						0,795 ± 0,023	153	1,64 ± 0,01	18,9	41		
37	A10-CH <sub>3</sub>	A18-CH <sub>3</sub>	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87			0,945	1,089 ± 0,033	87	1,92 ± 0,01	20,0	27	
38	A12-CH <sub>3</sub>						bd.	2,328 ± 0,063	132	32,73 ± 0,36	14,2	94	
39	A15-CH <sub>3</sub>						0,858	0,90 ± 0,02	78	1,428 ± 0,006	18,9	32	
40	A18-CH <sub>3</sub>						0,769	0,908 ± 0,021	91	0,962 ± 0,005	19,1	37	
41	A9-OH	Nanosensors PPP- ZEILR		0,6 – 3,9			2,393 ± 0,073	138	17,473 ± 0,044	14,7	56		
42	BF-OH						2,517 ± 0,067	126	12,543 ± 0,014	14,7	40		
43	A10-CH <sub>3</sub>	A9-OH	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87			bd.	0,840 ± 0,022	81	bd.	19,6	36	
44								0,826 ± 0,026	bd.	1,401 ± 0,002	19,4	15	
45	A12-CH <sub>3</sub>							0,724 ± 0,017	100	1,763 ± 0,004	18,7	37	
46	A15-CH <sub>3</sub>							0,783 ± 0,021	88	1,580 ± 0,006	19,5	35	
47	A18-CH <sub>3</sub>							0,81 ± 0,02	128	1,815 ± 0,004	19,1	37	
48	A9-OH							0,74 ± 0,02	102	1,202 ± 0,003	18,5	40	
49	BF-CH <sub>3</sub>							0,586 ± 0,014	199	1,82 ± 0,01	19,3	48	
50	BF-OH							2,125 ± 0,053	144	11,192 ± 0,015	14,1	39	
Jednowarstwowe płatki GO (rozdział 6.4)													
51	Si(111)/SiO <sub>x</sub>	Si/SiO <sub>x</sub>	Nanosensors PPP- CONTSCR	0,01 – 1,87		<10		0,531	0,83 ± 0,03	92	1,912 ± 0,011	19,4	13
52	20°C							0,286	0,414 ± 0,011	91	0,574 ± 0,001	19,7	19
53	60°C							0,310	0,306 ± 0,008	86	0,631 ± 0,001	19,6	23
54	80°C							0,274	0,480 ±	85	1,109 ±	19,7	14

Tabela parametrów mikrobelki i ostrzy AFM

						0,013		0,011		
55	90°C					0,368 ± 0,02	83	0,918 ± 0,002	20,2	20
56	100°C					0,612 ± 0,02	85	1,241 ± 0,004	20,1	23
57	110°C					0,354 ± 0,02	107	1,431 ± 0,006	19,9	10
58						bd. ± 0,03	89	2,142 ± 0,016	20,7	14
59	120°C					0,298 ± 0,013	85	1,089 ± 0,001	19,1	32
60	130°C					0,314 ± 0,01	83	1,085 ± 0,006	19,1	16
61	140°C					0,383 ± 0,017	84	0,586 ± 0,001	19,1	151
62	150°C					0,375 ± 0,011	97	0,811 ± 0,001	18,7	23
63	20, 60, 120°C					bd.	bd.	0,875 ± 0,021	nom.	bd.
64	80, 90, 100°C				0,98 ± 0,03			2,194 ± 0,005		
65	110, 130, 140, 150°C				1,043 ± 0,024			1,987 ± 0,005		
66	160, 170°C				1,01 ± 0,03			2,447 ± 0,007		

Legenda dla tabeli:

(<sup>1</sup>) Wartość nominalna, odpowiednio stałej sprężystości i promienia krzywizny ostrza, podana przez producenta.

(<sup>2</sup>) Stała sprężystości wyznaczana metodą fluktuacji termicznych: czas akwizycji jednego widma  $t = 1$  s;  $n = 100$ ; niepewność oszacowana  $< 50\%$ .

(<sup>3</sup>) Stała sprężystości wyznaczana metodą referencyjną: niepewność obliczona jako błąd złożony (niepewność metody  $< 3,5\%$ ). Wartość  $k_{ref}$  wykorzystano w obliczeniach.

(<sup>4</sup>) Parametr czułości: niepewność  $< 2\%$ , obliczona jako odchylenie standardowe od wartości średniej ( $n = 50$ ).

(<sup>5</sup>) Współczynnik skręcenia wyznaczany metodą referencyjną: niepewność obliczona jako odchylenie standardowe od wartości średniej ( $n = 50$ ).

(<sup>6</sup>) Parametr TSB: niepewność oszacowana na  $\pm 100$  nm; oprogramowanie: *Gwyddion 2.49*.

(<sup>7</sup>) Promień krzywizny ostrza wyznaczony za pomocą SEM: niepewność oszacowana na  $\pm 3$  nm; oprogramowanie: *ImageJ 1.50b*.

*Informacje uzupełniające dla tabeli*

Skrótowce: nom. – wartość nominalna; bd. – brak danych;

Stałe sprężystości mikrobelek referencyjnych (Bruker CLFC-NOBO;  $l = 400 \mu\text{m}$ ) wykorzystanych do wyznaczenia parametrów  $k_{\text{ref}}$  oraz  $W_t$  i  $S_{\text{lt}}$  wynosiły odpowiednio:  $k_{r1} = 0,112 \text{ N/m}$  oraz  $k_{r2} = 0,111 \text{ N/m}$ .

Wspomniany na końcu parametr  $S_{\text{lt}}$  (czułość skrócenia mikrobeleki w domenie czasu) podano w indywidualnych tabelach w dodatkach do pracy, w formie załączników cyfrowych: 6.2.4/G oraz 6.3.4/H, odpowiednio dla nanopowłok fluorosilanów i SAM tioli.

Liczba porządkowa w tabeli pisana czcionką pogrubioną oznacza mikrobelekę wykorzystaną w pomiarach podstawowych. Pozostałe numery oznaczają mikrobeleki wykorzystane w pomiarach uzupełniających. Tabela nie zawiera danych o mikrobelekach zniszczonych bądź pochodzących z nieudanych pomiarów oraz mikrobelekach przeznaczonych do pomiarów innych niż adhezji lub tarcia (np. topograficznych).

W przypadku jednowarstwowych płatków GO, jako nazwę próbki podano wartość temperatury redukcji dla Si(111)/GO.

## Spis rysunków

Rysunek 2.1. Zależność potencjału oddziaływania typu Lennarda-Jonesa od wzajemnej odległości między atomami. .....	5
Rysunek 2.2. Schemat wklęsłego menisku wodnego między sferą a płaską powierzchnią. Opracowano na podstawie [2]. .....	9
Rysunek 2.3. Model Hertza (a) oraz Johnsona-Kendalla-Roberts (JKR; b) dla modelu kuli naciskającej na płaską powierzchnię. .....	13
Rysunek 2.4. Szkic zależności ilorazu siły nacisku i powierzchni kontaktu od odległości dla najpopularniejszych modeli kontaktowych: Hertza, JKR, DMT oraz sytuacji rzeczywistej. Opracowano na podstawie [26, 27]. .....	15
Rysunek 2.5. Porównanie kształtu kontaktu dwóch jednakowych sfer dla najpopularniejszych modeli kontaktowych: Hertza, JKR oraz DMT. Opracowano na podstawie [24]. .....	15
Rysunek 2.6. Szkic zależności ilorazu siły nacisku i powierzchni kontaktu od odległości dla modelu Dugdale'a, wykorzystanego w teorii Maugis (a) oraz charakter zależności powierzchni kontaktu od siły nacisku dla modeli: Hertza, JKR i DMT (b); czerwoną krzywą zaznaczono przykładową zależność dla obszaru przejściowego znajdującego się pomiędzy JKR a DMT. Opracowano na podstawie [26, 27]. .....	17
Rysunek 2.7. Profil potencjału energetycznego dla wyróżnionego kierunku $x$ składający się ze studni oraz bariery potencjału obniżanej pod wpływem działania siły zewnętrznej. .....	18
Rysunek 2.8. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Bella-Evansa. .....	19
Rysunek 2.9. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Dudko-Hummera-Szabo. .....	21
Rysunek 2.10. Szkic zależności siły adhezji od logarytmu naturalnego szybkości obciążania w modelu Friddle'a-Noya-De Yoreo. Do celów porównawczych dodano linie przerywane ukazujące zależności w modelach Bella-Evansa (zielony) oraz Dudko-Hummera-Szabo (czerwony). .....	22
Rysunek 2.11. Model Prandtla-Tomlinsona: schematyczne przedstawienie procesu drgań ciernych (a, b), teoretyczna (c) oraz doświadczalna (d) zależność siły tarcia od odległości dla wyróżnionego kierunku $x$ obrazująca zjawisko drgań ciernych. Opracowano na podstawie [80]. .....	28
Rysunek 2.12. Profil potencjału energetycznego $E_p$ dla wyróżnionego kierunku $x$ w modelu Prandtla-Tomlinsona: stan stabilny, w którym masa znajduje się w minimum potencjału – „stick” (1) oraz moment przejścia masy przez lokalną barierę potencjału na skutek działania niezrównoważonej siły zewnętrznej $F$ oraz fluktuacji termicznych – „slip” (2). .....	28
Rysunek 2.13. Szkic zależności siły tarcia od logarytmu naturalnego szybkości przesuwu w modelu Prandtla-Tomlinsona. Krzywe, składające się z kropek i kresek, pokazują przebieg zależności dla przybliżeń, odpowiednio: dla małych (równanie (2.49)) oraz dużych (równanie (2.50)) szybkości przesuwu [83]. .....	30
Rysunek 2.14. Szkic zależności siły tarcia od bezwymiarowego parametru Gumbela (linia ciągła) zależnego od lepkości smaru, szybkości przesuwu i siły nacisku – tzw. krzywa Stribeck. Linia przerywaną oznaczono zmianę grubości warstwy smarnej pośredniczącej w ruchu ciernym dwóch powierzchni. .....	31
Rysunek 3.1. Ogólny schemat konstrukcji mikroskopu sił atomowych z wyszczególnieniem podstawowych bloków funkcjonalnych. .....	43
Rysunek 3.2. Standardowa mikrobeltka o długości około 450 $\mu\text{m}$ z ostrzem krzemowym przytwierdzona do uchwyty dedykowanej do trybu kontaktowego. Obraz pochodzi ze skaningowego mikroskopu elektronowego. .....	45
Rysunek 3.3. Sposób rejestracji sygnału ugięcia normalnego (a) oraz skręcenia (b) mikrobeltki przez detektor czterosegmentowy. .....	45
Rysunek 3.4. Niestandardowe systemy detekcji ugięcia mikrobeltki wykorzystujące: sensor piezoelektryczny (a), STM (b), sensor piezorezystywny (c) oraz interferometr (d). Opracowano na podstawie [142]. .....	46

Rysunek 3.5. Ilustracja efektu piezoelektrycznego prostego (a) oraz odwrotnego (b).....	47
Rysunek 3.6. Idea skanowania rastrowego powierzchni próbki.....	48
Rysunek 3.7. Podstawowe tryby pracy AFM i ich zasięg, zaznaczone kolorem czerwonym na krzywej oddziaływania (siła $F_{LJ}$ -odległość $r$ ) typu Lennarda-Jonesa.....	50
Rysunek 3.8. Krzywa siły przed (a) oraz po (b) procesie kalibracji AFM wraz z ilustracją procesu jej powstawania (c). Cyfry od 1-5 (c) odpowiadają konkretnym zakresom rejestrowanej krzywej siły (a, b).....	53
Rysunek 3.9. Krzywa siły $F(d)$ z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi (A-E) (a) oraz te same punkty oznaczone na krzywej oddziaływania (siła $F_{LJ}$ -odległość $r$ ) typu Lennarda-Jonesa (b). Linia przerywaną na panelu (b) oznaczono fragment na temat którego standardowa spektroskopia siły nie jest w stanie udzielić informacji. Linie kropkowane to tzw. „skok do próbki” i „skok od próbki”.....	54
Rysunek 3.10. Idea dynamicznej spektroskopii siły – uśrednione wartości siły adhezji w funkcji szybkości separacji próbki i ostrza. Typowe histogramy pokazują wyraźne różnice w wartościach średnich rozkładów Gaussa dla różnych szybkości separacji.....	55
Rysunek 3.11. Idea pomiaru sygnału siły poprzecznej (SP) pochodzącego od tarcia metodą mikroskopii sił poprzecznych.....	56
Rysunek 3.12. Rzeczywisty sygnał pochodzący od tarcia w formie wycinka pętli zarejestrowany dla kierunku pierwotnego i powrotnego. Czerwoną linią oznaczono rzeczywistą siłę tarcia. Opracowano na podstawie [192].....	56
Rysunek 3.13. Dwa podstawowe rodzaje algorytmów przetwarzania sygnału siły poprzecznej (SP) – metoda pojedynczego śladu oraz metoda średniej.....	58
Rysunek 3.14. Stanowisko pomiarowe: mikroskop sił atomowych Agilent 5500 firmy Keysight z wyszczególnieniem podstawowych elementów funkcjonalnych (a), zbliżenie na wnętrze komory środowiskowej (b) oraz płyta z uchwytem montażowym na próbkę (c).....	60
Rysunek 3.15. Pole powierzchni skanowania od szybkości przesuwu dla małego oraz dużego skanera piezoelektrycznego.....	63
Rysunek 3.16. Okna kontrolne dla trybu spektroskopii siły pochodzące z programu o nazwie <i>PicoView</i> służącego m.in. do kontroli pracy głowicy mikroskopu Agilent 5500. Znaczenie numeracji: 1 – projektowana siatka punktów pomiarowych; 2 – okno podglądu aktualnej krzywej siły; 3 – panel sterujący procesem pracy skanera (a); 4, 5 – okno podglądu gotowych map (b).....	64
Rysunek 3.17. Okna kontrolne dla trybu sił poprzecznych pochodzące z programu o nazwie <i>PicoView</i> służącego m.in. do kontroli pracy głowicy mikroskopu Agilent 5500. Znaczenie numeracji: 1 – okno spektroskopii siły służące do ustawiania siły nacisku względem linii bazowej; 2 – okno map topograficznych, sygnału błędu oraz map sygnału tarcia (dwie mapy u dołu); 3 – okno sterowania procesem skanowania; 4 – okno podglądu sygnałów siły poprzecznej (kierunek pierwotny i powrotny) w funkcji długości linii skanowania; 5 – lista zapisanych plików; 6 – zestaw parametrów wprowadzanych w oknie 3 w celu uzyskania zadanej szybkości skanowania.....	64
Rysunek 3.18. Komora środowiskowa wraz z: zaznaczonym miejscem położenia próbki (linia przerywana), miejscem położenia czujnika wilgotności (strzałka czerwona), panelem cyfrowym do odczytu wilgotności (strzałka zielona) oraz węzłem doprowadzającym gaz do portu zamontowanego w stelażu komory (a). Miernik przepływowy dla gazów podczas procesu płukania komory (b).....	66
Rysunek 3.19. Schematyczne przedstawienie zasady działania metody szumu termicznego służącej do określania normalnej stałej sprężystości mikrobekki (a) oraz przykładowa wynikowa zależność spektralnej gęstości mocy od częstotliwości drgań własnych (b). Oznaczenia na rysunku: $T$ – temperatura bezwzględna, $t$ – czas akwizycji pojedynczego pomiaru, $n$ – liczba pomiarów.....	68
Rysunek 3.20. Widok z góry (m. optyczny) układu mikrobek: badanej i referencyjnej podczas pomiaru (a) oraz zdjęcie ręcznie wykonanego uchwytu montażowego do celów pomiarowych (b). Schematyczne przedstawienie zasady działania metody referencyjnej służącej do określania normalnej stałej sprężystości mikrobekki (c). Oznaczenia na rysunku: $l_{opt}$ – długość mikrobekki referencyjnej niezakrytej przez mikrobekkę badaną, $l$ – całkowita długość mikrobekki referencyjnej, $l_x$ – odległość od miejsca kontaktu ostrza mikrobekki badanej z mikrobekką	

referencyjną do jej końca, $TSB$ – parametr określający odległość położenia końcówki ostrza od końca mikrobjelki w płaszczyźnie (ang. <i>tip set back</i> ), $\Delta d_b$ – ugięcie mikrobjelki badanej, $\Delta d_{ref}$ – ugięcie mikrobjelki referencyjnej. Wstawka: obraz SEM końca mikrobjelki z jej ostrzem. ....	70
Rysunek 3.21. Widok z góry (m. optyczny) układu mikrobelek: badanej i referencyjnej podczas pomiaru (a) oraz zdjęcie ręcznie wykonanego uchwytu montażowego do celów pomiarowych (b). Schematyczne przedstawienie zasady działania metody referencyjnej służącej do określania poprzecznego współczynnika kalibracyjnego (c). Oznaczenia na rysunku: $\Delta d_{b1}$ – skręcenie mikrobjelki badanej, $\Delta d_{ref1}$ – ugięcie normalne mikrobjelki referencyjnej. Wstawka: zależność sygnału poprzecznego od długości przemieszczenia. ....	72
Rysunek 3.22. Typowa zależność liniowa sygnału skręcenia mikrobjelki od czasu. ....	73
Rysunek 3.23. Okno programu <i>AtomicJ</i> [219] w trakcie procesu przetwarzania przykładowych danych siły adhezji. Znaczenie numeracji: 1 – okno podglądu map siły adhezji w formie graficznej; 2 – okno główne umożliwiające podgląd jednej bądź wielu zarejestrowanych krzywych siły; 3 – typowa krzywa siły z zaznaczoną linią bazową oraz linią, z której oprogramowanie wyznacza siłę adhezji; 4 – podgląd danych statystycznych na temat wybranej mapy; 5 – skalibrowane wartości siły adhezji przygotowane do zapisu do pliku zbiorczego. ....	74
Rysunek 3.24. Przykładowe okna pokazujące sposób przetwarzania danych o sygnale tarcia. Okno programu <i>AtomicJ</i> [219] w trakcie procesu przetwarzania danych sygnału tarcia (pulpit nr 1). Przykładowe okno arkusza kalkulacyjnego przystosowanego do przetwarzania danych o sygnale tarcia zdekodowanych wcześniej przez program <i>AtomicJ</i> (pulpit nr 2). Znaczenie numeracji: 1 – okno podglądu map sygnału tarcia w formie graficznej; 2 – podgląd danych statystycznych na temat wybranej mapy; 3 – okno zawierające wartości sygnału tarcia dla kierunków pierwotnego i powrotnego przygotowane do przeniesienia do arkusza kalkulacyjnego; 4 – podgląd pojedynczej zakładki roboczej arkusza kalkulacyjnego, do której przenoszono, i w którym wstępnie przetwarzano surowe dane sygnału tarcia; 5 – okno głównej zakładki przykładowego arkusza kalkulacyjnego, gdzie obliczono ostateczne wartości siły tarcia i ich niepewności. ....	75
Rysunek 4.1. Idea działania skaningowego mikroskopu tunelowego. ....	77
Rysunek 4.2. Nanoindenter G200 (a) oraz widok na stalowe walce z zamontowanymi próbkami (b). ....	81
Rysunek 5.1. Wizualizacje cząsteczek fluorosilanów wykonane w programie <i>ArgusLab</i> po optymalizacji z wykorzystaniem metody PM3 <i>in vacuo</i> . ....	83
Rysunek 5.2. Optymalizacja czasu trwania modyfikacji metodą pomiaru kąta zwilżania dla ultra-czystej wody. Przerzywana linia ma charakter pomocniczy. ....	85
Rysunek 5.3. Obrazy SEM mikrobjelki testowej z ostrzem AFM: przed modyfikacją (a), po modyfikacji cząsteczkami FHTS (b) wraz z powiększeniami ostrza przed (c) i po modyfikacji (d). Dla paneli (c, d), podano krzywiznę ostrza w nm. Skala na obrazach: 15 $\mu\text{m}$ (a, b), 250 nm (c, d). ....	85
Rysunek 5.4. Obrazy topograficzne AFM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące większe i mniejsze wypsy. Skala na obrazach: 1 $\mu\text{m}$ . ....	86
Rysunek 5.5. Obrazy SEM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące większe i mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 3 $\mu\text{m}$ . ....	87
Rysunek 5.6. Obrazy topograficzne AFM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 500 nm. ....	87
Rysunek 5.7. Obrazy SEM nanowarstw fluorosilanów – cienkiej (a-c) oraz grubej (d-f) – ukazujące mniejsze wyspy. Skala na obrazach: 1 $\mu\text{m}$ . ....	87
Rysunek 5.8. Obraz topograficzny AFM grubej nanowarstwy FPTS po procesie litografii (a) wraz z odpowiadającą mu wizualizacją pseudo-3D (b), przekrojami poprzecznymi 1 i 2 (c) oznaczonymi na (a) oraz obrazem sygnału fazowego (d). Skala na obrazach: 2 $\mu\text{m}$ (a, d). ....	88
Rysunek 5.9. Obrazy SEM przełomów poprzecznych grubych nanowarstw fluorosilanów na podłożu Si(100)/SiO <sub>x</sub> . U dołu każdego panelu widać podłoże krzemowe. Skala na obrazach: 0,5 $\mu\text{m}$ . ....	89

Rysunek 5.10. Obrazy topograficzne AFM grubej nanowarstwy FPTS ukazujące wycinek rysy wykonanej wglębniakiem nanoindentera (a, b) wraz z przekrojem poprzecznym (c) oznaczonym na (b) i obrazem całej rysy uchwyconym mikroskopem optycznym (d). Skala na obrazach: 5 $\mu\text{m}$ (a), 2 $\mu\text{m}$ (b), 15 $\mu\text{m}$ (d). .....	90
Rysunek 5.11. Przykładowe dane profilometryczne typowych rys wykonanych dla: grubych nanowarstw fluorosilanów na podłożu Si(100)/SiO <sub>x</sub> (a-c), podłoża Si(100) z natywną warstwą tlenkową SiO <sub>x</sub> (d), podłoża Si(100)/SiO <sub>x</sub> z dodatkową warstwą tlenkową nadbudowaną w procesie plazmowania (e) oraz wykres słupkowy grubości usuniętej nanowarstwy w zależności od rodzaju próbki (f). Strzałki na panelach (a-d) pokazują punkty charakterystyczne dla momentu usunięcia pewnej grubości nanowarstwy z powierzchni. ....	91
Rysunek 5.12. Mapy sygnału charakterystycznego dla określonych pierwiastków pochodzące z detektora EDS: węgiel (a, b), krzem (c), tlen (d) dla grubej nanowarstwy FPTS. ....	93
Rysunek 5.13. Kąty zwilżania dla trzech rozpuszczalników (a) oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP; b) wyznaczone i obliczone dla nanowarstw fluorosilanów i tlenku krzemu. Oznaczenia (składowe SEP): LW – składowa dyspersyjna, AB – składowa kwasowo-zasadowa.....	95
Rysunek 5.14. Wizualizacje cząsteczek tioli (a-g) w programie <i>ArgusLab</i> wykonane metodą półempiryczną PM3 <i>in vacuo</i> . ....	97
Rysunek 5.15. Obraz SEM powierzchni złota przed procesem wygrzewania (A) oraz struktura złota o rekonstrukcji powierzchni (111) uzyskana po procesie wygrzewania (B) [252]. ....	97
Rysunek 5.16. Schemat procesu modyfikacji powierzchni Au(111): 1, 2 – proces wygrzewania podłoża celem uzyskania rekonstrukcji (111); 3 – przygotowanie roztworu tioli w etanolu; 4 – proces osadzania cząsteczek z fazy ciekłej na powierzchni złota; 5, 6 – utworzona monowarstwa tioli po procesie samoorganizacji w przygotowanym roztworze. Opracowano na podstawie [232]. ....	98
Rysunek 5.17. Przygotowanie do modyfikacji przykładowych ostrzy AFM pokrytych warstwą Cr i Au (a) oraz podłoża Au(111). Pojemniki wykonane z tworzywa sztucznego odporne chemicznie z ręcznie wykonanymi uchwytami na mikrobeleki (a). Pojemniki szklane wypełnione roztworem etanolu z cząsteczkami tioli zabezpieczone folią wykonaną z parafiny. Czerwone strzałki wskazują zamontowane uchwyty mikrobelek (a) oraz podłoża Au (b). ....	99
Rysunek 5.18. Obraz topograficzny STM monowarstwy utworzonej z cząsteczek A10-CH <sub>3</sub> wraz z prezentacją pseudo-3D fragmentu powierzchni (a) oraz obraz struktury powierzchni z rozdzielczością atomową (b). Przekrój poprzeczny wzdłuż wyróżnionego kierunku z podaną stałą sieci atomowej w postaci wartości średniej z 50 indywidualnych pomiarów (b). Skala na obrazach: 100 nm (a) oraz 2 nm (lewy b) i 5 nm (prawy b). ....	100
Rysunek 5.19. Obrazy topograficzne STM monowarstw utworzonych z tioli (a-e) wraz z powiększeniem fragmentu powierzchni (a, d) oraz przekroje poprzeczne (f) pokazane dla (a, b, d). Skala na obrazach: 20 nm (a, b, d, e), 40 nm (c) oraz 5 nm (wstawki na a, d). ....	101
Rysunek 5.20. Obrazy topograficzne AFM monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH <sub>3</sub> (a, b) wraz z prezentacją pseudo-3D powierzchni (b) oraz przekrój poprzeczny (c) pokazany na (b). ....	102
Rysunek 5.21. Obraz topograficzny AFM po procesie litografii monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH <sub>3</sub> (a) wraz z przekrojem poprzecznym (b) zaznaczonym na (a). ....	103
Rysunek 5.22. Obraz topograficzny AFM (a) oraz mapa sygnału tarcia (b) zdefektowanej monowarstwy utworzonej z cząsteczek A15-CH <sub>3</sub> . ....	104
Rysunek 5.23. Kąt zwilżania dla ultra-czystej wody na powierzchni monowarstw tioli oraz niemodyfikowanych podłoża Au. Opracowano na podstawie [232]. ....	104
Rysunek 5.24. Schemat procesu wytwarzania tlenku grafenu oraz jego osadzania na podłożu Si(111). Opracowano na podstawie [261]. ....	106
Rysunek 5.25. Pierwszy etap procesu selekcji płatków tlenku grafenu nałożonych na podłoża krzemowe, wykorzystując mikroskop optyczny (a) oraz typowe zdjęcie wielkopowierzchniowego płatka tlenku grafenu, o wymiarze poprzecznym przekraczającym 150 $\mu\text{m}$ , składającego się z jednej i więcej warstw (b). ....	106

Rysunek 5.26. Obraz płátka tlenku grafenu uchwycony mikroskopem optycznym w trakcie pierwszego etapu selekcji oraz widok tego samego miejsca odnalezonego z pomocą mikroskopu optycznego sprzężonego z AFM. Skala na większym obrazie: 50 $\mu\text{m}$ .	107
Rysunek 5.27. Obrazy topograficzne AFM pojedynczego płátka tlenku grafenu z charakterystycznymi strukturami o wyglądzie „zmarszczek” (a, b) wraz z przekrojem poprzecznym zaznaczonym na (b).	108
Rysunek 5.28. Obraz topograficzny AFM fragmentu pojedynczego płátka tlenku grafenu (a) wraz z odpowiadającą mu mapą wartości siły adhezji (b).	108
Rysunek 5.29. Obrazy topograficzne AFM wraz z przekrojami poprzecznymi dla pojedynczego płátka tlenku grafenu w funkcji temperatury redukcji (a-e). Wyniki pokazano dla wybranych temperatur redukcji w zakresie od 20°C do 160°C dla w przybliżeniu tego samego miejsca na próbce. Powstałe depresje wskazano strzałką na panelach d oraz e.	109
Rysunek 5.30. Obraz topograficzny AFM ukazujący liczne depresje powstałe w strukturze zredukowanego tlenku grafenu w temperaturze 160°C. Strzałkami wskazano miejsca ze znaczną liczbą defektów w postaci depresji.	110
Rysunek 5.31. Obraz topograficzny AFM fragmentu pojedynczego płátka zredukowanego tlenku grafenu w temperaturze 130°C (a) wraz z odpowiadającymi mu: mapą sygnału tarcia (b) oraz mapą siły adhezji (c). Strzałkami oznaczono wybrane depresje widoczne na mapie adhezji (c). Wykresy słupkowe przedstawiają: wielkości powierzchni zajmowanej przez depresje w stosunku do całej badanej powierzchni oraz średnią powierzchnię przypadającą na depresję w funkcji temperatury redukcji (d), średnią głębokość depresji w funkcji temperatury redukcji (e). Skala na obrazach: 200 nm (a-c).	111
Rysunek 5.32. Widmo Ramana dla pojedynczego płátka tlenku grafenu zarejestrowane dla zakresu spektralnego od 100 $\text{cm}^{-1}$ do 4000 $\text{cm}^{-1}$ wraz z zaznaczeniem występowania najważniejszych pasm charakterystycznych dla badanego materiału (a) oraz zależność ilorazu intensywności integralnych pasm D ( $A_D$ ) i G ( $A_{\text{Gapp}}$ ) od temperatury redukcji <i>in situ</i> w zakresie od 25°C do 160°C (b). Wstawka na panelu (b) przedstawia zależność różnicy połowy energii pasma 2D' ( $D'_{\text{inf}}$ ) i pasma G (Gapp) od temperatury redukcji.	113
Rysunek 5.33. Widmo Ramana dla pojedynczego płátka tlenku grafenu zarejestrowane dla zakresu spektralnego od 1050 $\text{cm}^{-1}$ do 1750 $\text{cm}^{-1}$ i dla temperatur redukcji <i>in situ</i> w zakresie od 25°C do 160°C. Strzałki pokazują ewolucję pasm w funkcji temperatury.	114
Rysunek 5.34. Mapy stosunku intensywności integralnych pasm D oraz G informujące o stopniu zdefektowania powierzchni tlenku grafenu w funkcji temperatury redukcji <i>in situ</i> w zakresie od 25°C do 160°C (a-f). Każda z map o wielkości (20 × 20) $\mu\text{m}^2$ . Z boku każdej mapy pokazano wartość średnią parametru.	114
Rysunek 5.35. Obraz topograficzny AFM wielowarstwy tlenku grafenu (a) osadzonej na szkiełku mikroskopowym (wstawka na panelu a) wraz z przykładowym przekrojem poprzecznym (b) oznaczonym na (a).	115
Rysunek 5.36. Zależność kąta zwilżania dla ultra-czystej wody od temperatury redukcji <i>ex situ</i> w zakresie od 20°C do 150°C.	115
Rysunek 5.37. Obrazy SEM czterech typów mikrobelki wraz z ich ostrzami AFM (wstawki) zastosowanych w niniejszej pracy do pomiaru sił adhezji oraz tarcia (a-d).	116
Rysunek 5.38. Napyłarka próżniowa z talerzem obrotowym (a) z przymocowanymi klejem uchwytami mikrobelki AFM (b) po procesie napyłania nanowarstw chromu i złota.	118
Rysunek 5.39. Obraz SEM ostrza AFM z napyłonymi warstwami chromu (a) oraz chromu i złota (b).	118
Rysunek 5.40. Obraz SEM ostrza AFM z napyłonymi warstwami chromu i złota (a) oraz mapy sygnału charakterystycznego dla określonych pierwiastków pochodzące z detektora EDS: krzem (b), chrom (c), złoto (d).	119
Rysunek 5.41. Obraz AFM amplitudy drgań mikrobelki (a) oraz odpowiadające mu obrazy w trybie przewodnościowym dla obydwu kierunków płynącego prądu (b – od podłoża do ostrza, c – od ostrza do podłoża) dla ostrza AFM z osadzoną warstwą chromu i złota oraz podłoża wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego (ang. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i> , HOPG). Panel (d) przedstawia typową zależność prądu od napięcia dla powierzchni złota.	119



Rysunek 5.42. Zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych dla typowego ostrza krzemowego (a) wraz z obrazami SEM ostrza przed (b) i po zakończeniu wszystkich pomiarów (c). Czerwona linia wskazuje wartość średnią siły adhezji. Zielona linia jest linią trendu pokazującą przebieg zależności. Wstawka na (a) pokazuje zależność liczby zliczeń od wartości siły adhezji. Skala na obrazach: 0,5 $\mu\text{m}$ (b, c).....	121
Rysunek 6.1. Przykład typowej krzywej siły w postaci zależności sygnału ugięcia mikrobekki od przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych szybkości separacji i stałej siły nacisku.....	122
Rysunek 6.2. Przykład typowej mapy sygnału adhezji o wielkości $8 \times 8$ pikseli (a) oraz histogramy dla dwóch różnych szybkości separacji i stałej siły nacisku 6 nN wraz z dopasowaniem krzywej Gaussa (b).....	123
Rysunek 6.3. Przykład typowej krzywej siły w postaci zależności sygnału ugięcia mikrobekki od przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych sił nacisku i stałej szybkości separacji 1 $\mu\text{m/s}$ .....	124
Rysunek 6.4. Przykład typowego histogramu sygnału adhezji dla trzech różnych sił nacisku i stałej szybkości separacji 1 $\mu\text{m/s}$ wraz z dopasowaniem krzywej Gaussa. ....	124
Rysunek 6.5. Przykład typowej zależności sygnału ugięcia mikrobekki od przemieszczenia piezoskanera zarejestrowane podczas podjazdu do próbki dla grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niezmodyfikowanych (a) i zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM.....	125
Rysunek 6.6. Przykład typowego sygnału siły poprzecznej w funkcji przemieszczenia piezoskanera dla trzech różnych sił nacisku (lewa kolumna) oraz trzech różnych szybkości przesuwu (prawa kolumna). Strzałkami oznaczono wybrane punkty charakterystyczne sygnału odpowiadające zmianom topograficznym. ....	126
Rysunek 6.7. Przykład typowego histogramu sygnału siły poprzecznej dla obydwu kierunków skanowania. ....	126
Rysunek 6.8. Przykład typowego histogramu sygnału siły poprzecznej dla obydwu kierunków skanowania oraz trzech różnych sił nacisku (lewa kolumna) i trzech różnych szybkości przesuwu (prawa kolumna). ....	127
Rysunek 6.9. Schemat układu próbka-ostrze AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego (a) oraz pokrytego (b) nanowarstwą FHTS.....	127
Rysunek 6.10. Chropowatość (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego. ....	128
Rysunek 6.11. Zależności siły adhezji od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i niezmodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM. Panel (c) przedstawia stosunek wartości siły adhezji względem układu niezmodyfikowanego dla stałej wartości siły nacisku $< 4$ nN. ....	130
Rysunek 6.12. Zależności siły adhezji od szybkości separacji (a-d) dla cienkich (a, b) i grubych (c, d) nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i niezmodyfikowanych (a, c) oraz zmodyfikowanych (b, d) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM. Panel (e) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie szybkości separacji. Siła nacisku wynosi $< 4$ nN. ....	132
Rysunek 6.13. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów (a-f) oraz czystego podłoża krzemu (g, h) i niezmodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu – 1 $\mu\text{m/s}$ (lewa kolumna) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (prawa kolumna). Strzałka na panelu (b) wskazuje na oderwanie zabrudzenia od ostrza AFM. ....	134
Rysunek 6.14. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów i ostrzy AFM zmodyfikowanych cząsteczkami FHTS dla szybkości przesuwu 20 $\mu\text{m/s}$ . Panel (a) przedstawia zestawienie zależności pokazanych na pozostałych panelach. ....	135
Rysunek 6.15. Współczynniki tarcia kinetycznego dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego zależnie od zadanej szybkości przesuwu (1 $\mu\text{m/s}$ i/lub 20 $\mu\text{m/s}$ ): ostrza AFM niezmodyfikowane (a) oraz zmodyfikowane cząsteczkami FHTS (b). Współczynniki tarcia kinetycznego zależne od zakresu siły nacisku oznaczono dla odróżnienia cyfrą w nawiasie okrągłym. ....	136
Rysunek 6.16. Współczynniki tarcia kinetycznego dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego i przeciwpółki wykonanej z materiału $\text{Si}_3\text{N}_4$ uzyskane mikrotribometrem (rozdział 4.10). ....	137

Rysunek 6.17. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemu i niezmodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych (b) cząsteczkami FHTS ostrzy AFM – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 $\mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi $< 4$ nN. Dane dla próbki grubej FHTS z uwagi na różny od pozostałych zakres wartości siły tarcia, pokazano na osobnym wykresie (b dolny). ....	139
Rysunek 6.18. Stosunek wartości końcowej do początkowej siły tarcia w zakresie szybkości przesuwu od 0,5 $\mu\text{m/s}$ do 200 $\mu\text{m/s}$ dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów – eksperyment pierwszy. ....	139
Rysunek 6.19. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a-d) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów, czystego podłoża krzemowego i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment drugi (szybkość przesuwu do 600 $\mu\text{m/s}$ i jedno ostrze). Siła nacisku wynosi $< 4$ nN. Panel (e) przedstawia współczynniki korelacji Pearsona obliczone dla zależności tarcia z eksperymentów pierwszego (rysunek 6.17) i drugiego dla wspólnego zakresu szybkości przesuwu od 0,5 $\mu\text{m/s}$ do 200 $\mu\text{m/s}$ . Ujemna korelacja występuje w przypadku próbek, dla których nie zaobserwowano wyraźnych zależności. ....	142
Rysunek 6.20. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla różnych sił nacisku – od 0 nN do 32 nN (a) oraz te same dane pokazane w funkcji parametru $P$ stosunku szybkości do obciążenia (b), dla grubej nanopowłoki FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment trzeci (szybkość przesuwu do 600 $\mu\text{m/s}$ i jedno ostrze). Panel (c) przedstawia zależność siły tarcia od siły nacisku dla czterech wybranych szybkości przesuwu, z kolei panel (d) przedstawia typowe pętle tarcia dla stałej szybkości przesuwu 10 $\mu\text{m/s}$ i sił nacisku 0 nN (wykres górny) oraz 8 nN (wykres dolny) [291]. ....	144
Rysunek 6.21. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla różnych sił nacisku – od 1 nN do 16 nN (a) oraz te same dane pokazane w funkcji parametru $P$ stosunku szybkości do obciążenia (b), dla grubej nanopowłoki FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment czwarty, sprawdzający (szybkość przesuwu do 600 $\mu\text{m/s}$ i jedno ostrze) [291]. ....	145
Rysunek 6.22. Schemat obrazujący zależność siły tarcia od parametru $P$ stosunku szybkości do obciążenia w eksperymentach trzecim (rysunek 6.20) i czwartym (rysunek 6.21), dla stosunkowo dużych (linia ciągła) oraz bliskich zeru (linia przerywana) sił nacisku. Panel (A) przedstawia potencjał oddziaływania Lennarda-Jonesa między ostrzem a próbką. Na panelach (1-5) pokazano wizualizacje kolejnych dominujących mechanizmów tarcia, oznaczonych tymi samymi cyframi na górnym schemacie, zależnie od wartości siły nacisku lub szybkości przesuwu (uwikłanych w parametrze $P$ ) [291]. ....	145
Rysunek 6.23. Przykładowa zależność siły adhezji od szybkości obciążania wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych: BE (kolor zielony), DHS (kolor czerwony) i FNDY (kolor niebieski) dla cienkiej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM. ....	148
Rysunek 6.24. Zależności siły tarcia od siły nacisku wraz z dopasowanym przybliżeniem COS modelu Maugis (linie przerywane, malejący nacisk) dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niezmodyfikowanego ostrza AFM wraz z obliczonym parametrem $\alpha$ . Wstawka graficzna przedstawia przybliżenie zależności tylko dla ujemnych wartości siły nacisku (zakres adhezyjny) i bez dopasowań. ....	153
Rysunek 6.25. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla obciążania i odciążania układu wraz z dopasowanym przybliżeniem COS modelu Maugis (linia przerywana, malejący nacisk) dla czystego podłoża krzemowego oraz niezmodyfikowanego ostrza AFM wraz z obliczonymi parametrami układu (a). Zależność siły adhezji od siły nacisku (b) dla ostrza AFM wykorzystanego do uzyskania zależności siły tarcia od siły nacisku (a). ....	154
Rysunek 6.26. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu wraz z dopasowaniem modelu teoretycznego PT dla trzech wybranych zakresów pomiarowych, dla grubych nanopowłok fluorosilanu FHTS (a) oraz FDTS (b) i zmodyfikowanych cząsteczkami FHTS ostrzy AFM – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 $\mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi $< 4$ nN. ....	156
Rysunek 6.27. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla cienkiej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niezmodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment drugi (szybkość przesuwu do 600 $\mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi $< 4$ nN. ....	158

Rysunek 6.28. Porównanie wartości energii wyrażonych jako wielokrotności $k_B T$ wyznaczonych na podstawie dopasowań modelami PT oraz DHS dla cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów dla zakresu „2” względnie dużych szybkości przesuwu/obciążania – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 $\mu\text{m/s}$ ). .....	159
Rysunek 6.29. Przykładowe zależności sił adhezji/tarcia od szybkości separacji/przesuwu (a) dla czystego podłoża krzemu i niemodyfikowanego ostrza AFM wraz z wyznaczonymi współczynnikami korelacji Pearsona (b) dla układów cienkich i grubych nanopowłok fluorosilanów oraz niemodyfikowanych i modyfikowanych cząsteczkami FHTS ostrzy AFM. ....	160
Rysunek 6.30. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla wybranych zakresów pomiarowych, dla grubej nanopowłoki fluorosilanu FPTS i niemodyfikowanego ostrza AFM – eksperyment trzeci (szybkość przesuwu do 600 $\mu\text{m/s}$ ). Siła nacisku wynosi 32 nN (a) oraz 1 nN (b). [291].....	161
Rysunek 6.31. Schemat układu próbka-ostrze AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego (a) oraz pokrytego (b) nanowarstwami chromu i złota oraz wybraną monowarstwą tioli.....	164
Rysunek 6.32. Chropowatość (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) dla monowarstw tioli na podłożu Au(111). .....	164
Rysunek 6.33. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla czystego podłoża Au(111) i pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM.....	166
Rysunek 6.34. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH <sub>3</sub> (b), A18-CH <sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Szybkość separacji wynosi 1 $\mu\text{m/s}$ . Dla układu A10-CH <sub>3</sub> - A10-CH <sub>3</sub> (a) można zaobserwować charakterystyczny wzrost i następujące po nim zmniejszenie się znormalizowanej siły adhezji odpowiadające okresowemu zabrudzeniu ostrza. ....	167
Rysunek 6.35. Stosunek wartości siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM dla nanopowłok tioli względem układu niemodyfikowanego przy stałej wartości siły nacisku 4 nN. ....	168
Rysunek 6.36. Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN.....	169
Rysunek 6.37. Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych (a) oraz modyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH <sub>3</sub> (b), A18-CH <sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Siła nacisku wynosi < 4 nN. ....	170
Rysunek 6.38. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM, dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ oraz 20 $\mu\text{m/s}$ . ....	171
Rysunek 6.39. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a, c) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (b, c). .....	172
Rysunek 6.40. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i zmodyfikowanych cząsteczkami A10-CH <sub>3</sub> ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a, c) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (b, c).....	173
Rysunek 6.41. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i modyfikowanych cząsteczkami A18-CH <sub>3</sub> ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (b). ....	174
Rysunek 6.42. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla nanopowłok tioli i zmodyfikowanych cząsteczkami A9-OH ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (b). ....	175
Rysunek 6.43. Współczynniki tarcia kinetycznego dla nanopowłok tioli dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a) oraz 20 $\mu\text{m/s}$ (b).....	176
Rysunek 6.44. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN.....	177
Rysunek 6.45. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłok tioli i niemodyfikowanych ostrzy AFM (a, b). Siła nacisku wynosi < 4 nN. ....	177
Rysunek 6.46. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla nanopowłok tioli i zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH <sub>3</sub> (a), A18-CH <sub>3</sub> (b, c) oraz A9-OH (d, e). Siła nacisku wynosi < 4 nN. ....	178

Rysunek 6.47. Stosunek wartości końcowej do początkowej siły tarcia w zakresie szybkości przesuwu od 0,1 $\mu\text{m/s}$ do 200 $\mu\text{m/s}$ dla nanopowłok tioli. ....	179
Rysunek 6.48. Przykładowa zależność siły adhezji od szybkości obciążania wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych: BE (kolor zielony), DHS (kolor czerwony) i FNDY (kolor niebieski) dla nanopowłoki A10-CH <sub>3</sub> i zmodyfikowanego cząsteczkami A18-CH <sub>3</sub> ostrza AFM. ....	180
Rysunek 6.49. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu wraz z dopasowaniem modelu teoretycznego PT dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla nanopowłoki A10-CH <sub>3</sub> i niemodyfikowanych (a) oraz zmodyfikowanych ostrzy AFM: A10-CH <sub>3</sub> (b), A18-CH <sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). Siła nacisku wynosi < 4 nN. ....	183
Rysunek 6.50. Przykładowe zależności siły tarcia od szybkości przesuwu (a) oraz od szybkości obciążania (b) wraz z dopasowaniem modeli teoretycznych PT (a) oraz DHS (b) dla trzech wybranych zakresów pomiarowych dla nanopowłoki A9-OH i zmodyfikowanego cząsteczkami A10-CH <sub>3</sub> ostrza AFM. Siła nacisku wynosi < 4 nN. ....	185
Rysunek 6.51. Porównanie graficzne wartości energii wyrażonych jako wielokrotności $k_B T$ , wyznaczonych na podstawie dopasowań modelami PT oraz DHS dla nanopowłok tioli dla zakresu pierwszego szybkości przesuwu/obciążania – niemodyfikowane (a) jak i modyfikowane ostrza AFM: A10-CH <sub>3</sub> (b), A18-CH <sub>3</sub> (c) oraz A9-OH (d). ....	188
Rysunek 6.52. Współczynniki korelacji Pearsona dla zależności siły adhezji i tarcia od szybkości separacji/przesuwu (uzyskane w jednakowym zakresie) dla nanopowłok tioli. ....	189
Rysunek 6.53. Schemat układu próbka-ostrze AFM (nie w skali) dla ostrza niepokrytego. Płatek grafenowy pokrywają tlenowe grupy funkcyjne: hydroksylowe, epoksydowe, karbonylowe i karboksylowe. ....	191
Rysunek 6.54. Zależność chropowatości (średnie arytmetyczne odchylenie od profilu) od temperatury redukcji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu na podłożu Si(111). ....	192
Rysunek 6.55. Zależności siły adhezji od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu (a, b), czystego podłoża krzemu (c) i niemodyfikowanych ostrzy AFM. Panel (d) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie sił nacisku. Szybkość separacji wynosi 1 $\mu\text{m/s}$ . 193	
Rysunek 6.56. Zależności siły adhezji znormalizowanej przez promień krzywizny ostrza AFM od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzemu i niemodyfikowanych ostrzy AFM (a). Szybkość separacji wynosi 1 $\mu\text{m/s}$ . Panel (b) przedstawia stosunek wartości siły adhezji względem układu niemodyfikowanego w funkcji temperatury redukcji dla stałej wartości siły nacisku 6 nN. ....	194
Rysunek 6.57. Zależności siły adhezji od szybkości separacji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzemu i niemodyfikowanych ostrzy AFM (a). Panel (b) przedstawia różnice między wartością maksymalną a minimalną siły adhezji w rozpatrywanym zakresie szybkości separacji. Siła nacisku wynosi < 6 nN. ....	195
Rysunek 6.58. Wybrane zależności siły adhezji od szybkości separacji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, niemodyfikowanych ostrzy AFM i dwóch różnych temperatur redukcji. Siła nacisku wynosi < 6 nN. ...	196
Rysunek 6.59. Zależności siły tarcia od siły nacisku dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, czystego podłoża krzemu i niemodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch szybkości przesuwu: 1 $\mu\text{m/s}$ (a, c) oraz 100 $\mu\text{m/s}$ (b, d). ....	197
Rysunek 6.60. Zależność współczynnika tarcia kinetycznego od temperatury redukcji dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu na podłożu Si(111). Liniami poziomymi oznaczono wartości współczynnika dla czystego podłoża krzemowego. ....	198
Rysunek 6.61. Zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu (a, b), czystego podłoża krzemowego (c) i niemodyfikowanych ostrzy AFM. Siła nacisku wynosi < 6 nN. ....	199
Rysunek 6.62. Wybrane zależności siły tarcia od szybkości przesuwu dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu i niemodyfikowanych ostrzy AFM dla dwóch temperatur redukcji. Znaczenie liczb: 1 – odtwarzanie wiązań adhezyjnych, 2 – drgania cienne, 3 – tarcie mieszane, 4 – tarcie ślizgowe oraz 5 – tarcie adhezyjne. Siła nacisku wynosi < 6 nN. ....	200

Rysunek 6.63. Obrazy topograficzne AFM fragmentu powierzchni płátka zredukowanego tlenku grafenu (a, c) z zaznaczonymi za pomocą strzałek śladami zużycia (zgrupowany materiał) po przeprowadzonym teście wraz z obrazem optycznym płátka (b) oraz topograficznymi przekrojami poprzecznymi (d) oznaczonymi na panelu (c).	201
Rysunek 6.64. Zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych między jednowarstwowym płátkiem zredukowanego tlenku grafenu a niezmodyfikowanym ostrzem AFM dla wybranej siły nacisku, temperatury redukcji i szybkości przesuwu (a) oraz zależność siły adhezji od liczby cykli pomiarowych w eksperymencie dla wartości sił nacisku w zakresie od 1 nN do 70 nN (b; 500 cykli pomiarowych dla jednej wartości siły nacisku). Wstawka (panel b) przedstawia obraz SEM ostrza AFM po ukruszeniu się dla siły nacisku 60 nN.	202
Rysunek 6.65. Zależności siły tarcia od liczby cykli pomiarowych dla jednowarstwowego płátka zredukowanego tlenku grafenu i niezmodyfikowanego ostrza AFM, wybranej temperatury redukcji i szybkości przesuwu. Strzałkami oznaczono momenty, w których doszło do zabrudzenia się ostrza.	202
Rysunek 6.66. Współczynniki korelacji Pearsona dla zależności siły adhezji i tarcia od wspólnego zakresu szybkości separacji/przesuwu, dla jednowarstwowego płátka tlenku grafenu w zależności od temperatury redukcji.	203

## Spis tabel

Tabela 5.1. Zestawienie związków chemicznych fluorosilanów różniących się długością łańcucha alkilowego.	83
Tabela 5.2. Zestawienie wyników obliczeń grubości nanowarstw fluorosilanów uzyskanych metodą elipsometrii spektroskopowej.	92
Tabela 5.3. Zestawienie liczby zliczeń detektora ToF jonów fragmentarycznych dodatnich i ujemnych dla Si/SiO <sub>x</sub> oraz nanowarstw fluorosilanów.	94
Tabela 5.4. Zestawienie związków chemicznych tioli różniących się: długością łącznika alkilowego, rodzajem łącznika oraz grupą końcową.	96
Tabela 6.1. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modeli teoretycznych BE i DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.	149
Tabela 6.2. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego FNDY do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Dodatkowo podano oszacowaną liczbę cząsteczek w kontakcie; błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.	152
Tabela 6.3. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań przybliżenia COS modelu Maugis do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego wyrażających zależność siły tarcia od siły nacisku. Dodatkowo podano wartość siły adhezji pochodzącą z eksperymentu; niepewności obliczono na podstawie dopasowań lub zgodnie z opisem pod tabelą.	155
Tabela 6.4. Zestawienie parametrów obliczonych dla nanopowłok fluorosilanów oraz czystego podłoża krzemowego. Niepewności obliczono jako błąd złożony.	155
Tabela 6.5. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego PT do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów wyrażających zależność siły tarcia od szybkości przesuwu. Niepewności obliczono na podstawie dopasowań – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 μm/s).	156
Tabela 6.6. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok fluorosilanów wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Niepewności obliczono na podstawie dopasowań – eksperyment pierwszy (szybkość przesuwu do 200 μm/s).	158
Tabela 6.7. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modeli teoretycznych BE i DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli oraz czystego podłoża Au(111) wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań.	181

Tabela 6.8. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego FNDY do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli wyrażających zależność siły adhezji od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 182

Tabela 6.9. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego PT do danych doświadczalnych dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 184

Tabela 6.10. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego PT do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli wyrażających zależność siły tarcia od szybkości przesuwu. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 184

Tabela 6.11. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla czystego podłoża Au(111) i niepokrytego oraz pokrytego nanowarstwami Cr/Au ostrza AFM. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 186

Tabela 6.12. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli (ostrze AFM niemodyfikowane oraz modyfikowane cząsteczkami A10-CH<sub>3</sub>) wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 186

Tabela 6.13. Zestawienie wyników uzyskanych z dopasowań modelu teoretycznego DHS do danych doświadczalnych dla nanopowłok tioli (ostrze AFM modyfikowane cząsteczkami A18-CH<sub>3</sub> oraz A9-OH) wyrażających zależność siły tarcia od szybkości obciążania. Błędy pomiarowe określają niepewność dopasowań. .... 187

**Bibliografia**

- [1] M. Scherge, S. Gorb, *Biological micro- and nanotribology: Nature's solutions*, Springer, Berlin; London, (2001).
- [2] H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*, *Surf. Sci. Rep.* **59**, (2005) 1.
- [3] J. E. Jones, *On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas*, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* **106**, (1924) 463.
- [4] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2nd ed., Academic Press, Londyn, (1992).
- [5] W. H. Keesom, *Die berechnung der molekularen quadrupol-momente aus der zustandsgleichung*, *Phys. Z.* **23**, (1922).
- [6] P. Debye, *Van der Waals cohesion forces*, *Phys. Z.* **21**, (1920) 178.
- [7] F. London, *The general theory of molecular forces*, *Trans. Faraday Soc.* **33**, (1937) 8b.
- [8] H. Margenau, *The role of quadrupole forces in van der Waals attractions*, *Phys. Rev.* **38**, (1931) 747.
- [9] K. Sajewicz, *Oddziaływanie elektrostatyczne ostrza z powierzchnią w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Jagielloński, (2012).
- [10] W. J. O'Brien, J. J. Hermann, *The strength of liquid bridges between dissimilar materials*, *J. Adhes.* **5**, (1973) 91.
- [11] L. Bocquet, J. L. Barrat, *Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2726.
- [12] S. J. Grabowski, *Hydrogen bonding: New insights*, 3rd ed., Springer, Dordrecht, (2006).
- [13] H. C. Kim, T. P. Russell, *Contact of elastic solids with rough surfaces*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **39**, (2001) 1848.
- [14] H. Rumpf, *Particle technology*, 1st ed., Springer Science & Business Media, Londyn, (2012).
- [15] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, B. M. Moudgil, *Adhesion between nanoscale rough surfaces - part I*, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, (2000) 10.
- [16] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, B. M. Moudgil, *Adhesion between nanoscale rough surfaces - part II*, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, (2000) 17.
- [17] K. Cooper, N. Ohler, A. Gupta, S. Beaudoin, *Analysis of contact interactions between a rough deformable colloid and a smooth substrate*, *J. Colloid Interface Sci.* **222**, (2000) 63.
- [18] K. L. Johnson, *Contact mechanics*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- [19] H. R. Hertz, *Miscellaneous papers: On contact between elastic bodies (tłumaczenie: język angielski)*, 1st ed., MacMillan and CO., LTD., New York, NY, (1896).
- [20] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.*, (1971) 301.
- [21] B. V. Derjaguin, V. M. Müller, Yu. P. Toporov, *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*, *J. Colloid Interface Sci.* **53**, (1975) 314.
- [22] V. M. Müller, V. S. Yushchenko, B. V. Derjaguin, *On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane*, *J. Colloid Interface Sci.* **77**, (1980) 91.
- [23] D. Maugis, *Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model*, *J. Colloid Interface Sci.* **150**, (1992) 243.
- [24] R. G. Horn, J. N. Israelachvili, F. Pribac, *Measurement of the deformation and adhesion of solids in contact*, *J. Colloid Interface Sci.* **115**, (1987) 480.
- [25] U. D. Schwarz, *A generalized analytical model for the elastic deformation of an adhesive contact between a sphere and a flat surface*, *Proc. World Tribol. Congr. III*, (2005) 2.

- [26] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements*, *J. Colloid Interface Sci.* **211**, (1999) 395.
- [27] D. S. Grierson, E. E. Flater, R. W. Carpick, *Accounting for the JKR–DMT transition in adhesion and friction measurements with atomic force microscopy*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **19**, (2005) 291.
- [28] J. A. Greenwood, *Adhesion of elastic spheres*, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* **453**, (1997) 1277.
- [29] D. Tabor, *Surface forces and surface interactions*, *Plenary Invit. Lect.*, (1977) 3.
- [30] D. S. Dugdale, *Yielding of steel sheets containing slits*, *J. Mech. Phys. Solids* **8**, (1960) 100.
- [31] R. W. Carpick, E. E. Flater, K. Sridharan, *Effect of surface chemistry and structure on nano-scale adhesion and friction*, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **90**, (2004) 197.
- [32] E. E. Flater, J. R. VanLangendon, E. H. Wilson, K. Sriharan, R. W. Carpick, *Frictional and adhesive properties of diamond-like carbon/silicon nitride nanocontacts*, *Proc Soc. Exp. Mech. Annu. ConfMilwaukee WI* **42**, (2002).
- [33] O. Piétrement, M. Troyon, *General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load*, *J. Colloid Interface Sci.* **226**, (2000) 166.
- [34] D. Li, B. Ji, *Predicted rupture force of a single molecular bond becomes rate independent at ultralow loading rates*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, (2014).
- [35] D. Li, B. Ji, *Crucial roles of bond rebinding in rupture behaviors of single molecular bond at ultralow loading rates*, *Int. J. Appl. Mech.* **07**, (2015) 1550015.
- [36] A. Maitra, G. Arya, *Model accounting for the effects of pulling-device stiffness in the analyses of single-molecule force measurements*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).
- [37] F. T. Hane, S. J. Attwood, Z. Leonenko, *Comparison of three competing dynamic force spectroscopy models to study binding forces of amyloid- $\beta$  (1–42)*, *Soft Matter* **10**, (2014) 1924.
- [38] E. Evans, K. Ritchie, *Dynamic strength of molecular adhesion bonds*, *Biophys. J.* **72**, (1997) 1541.
- [39] E. Evans, *Introductory lecture: energy landscapes of biomolecular adhesion and receptor anchoring at interfaces explored with dynamic force spectroscopy*, *Faraday Discuss.* **111**, (1999) 1.
- [40] G. Bell, *Models for the specific adhesion of cells to cells*, *Science* **200**, (1978) 618.
- [41] S. Getfert, M. Evstigneev, P. Reimann, *Single-molecule force spectroscopy: Practical limitations beyond Bell's model*, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **388**, (2009) 1120.
- [42] O. Dudko, G. Hummer, A. Szabo, *Intrinsic rates and activation free energies from single-molecule pulling experiments*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).
- [43] O. K. Dudko, A. E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh, *Beyond the conventional description of dynamic force spectroscopy of adhesion bonds*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, (2003) 11378.
- [44] G. Hummer, A. Szabo, *Kinetics from nonequilibrium single-molecule pulling experiments*, *Biophys. J.* **85**, (2003) 5.
- [45] H. A. Kramers, *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*, *Physica* **7**, (1940) 284.
- [46] R. W. Friddle, *Unified model of dynamic forced barrier crossing in single molecules*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008).
- [47] R. W. Friddle, A. Noy, J. J. De Yoreo, *Interpreting the widespread nonlinear force spectra of intermolecular bonds*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, (2012) 8.
- [48] B. N. J. Persson, *Sliding friction: Physical principles and applications*, 2nd ed., Springer, New York, NY, (2000).
- [49] P. Borys, *Skąd się bierze tarcie*, *Foton* **106**, (2009) 23.
- [50] S. Maćkowiak, *Własności tribologiczne układów czasteczek w geometrii szczeliny w warunkach kontrolowanego ciśnienia badane metoda Dynamiki Molekularnej*, rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, (2016).



- [51] B. Bhushan, J. N. Israelachvili, U. Landman, *Nanotribology: Friction, wear and lubrication at the atomic scale*, *Nature* **374**, (1995) 607.
- [52] S. Płaza, L. Margielewski, G. Celichowski, *Wstęp do tribologii i tribochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, (2005).
- [53] Y. Mo, K. T. Turner, I. Szlufarska, *Friction laws at the nanoscale*, *Nature* **457**, (2009) 1116.
- [54] B. Bhushan, *Adhesion and stiction: mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction*, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **21**, (2003) 2262.
- [55] J. Wang, H. L. Duan, Z. P. Huang, B. L. Karihaloo, *A scaling law for properties of nanostructured materials*, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **462**, (2006) 1355.
- [56] G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, J. J. Moore, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*, CRC press, (2008).
- [57] B. Bhushan, *Tribology on the macroscale to nanoscale of microelectromechanical system materials: a review*, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **215**, (2001) 1.
- [58] H. Xu, J. Al-Ghalith, T. Dumitrică, *Smooth sliding and superlubricity in the nanofriction of collapsed carbon nanotubes*, *Carbon* **134**, (2018) 531.
- [59] N. S. Tambe, B. Bhushan, *Scale dependence of micro/nano-friction and adhesion of MEMS/NEMS materials, coatings and lubricants*, *Nanotechnology* **15**, (2004) 1561.
- [60] K. K. Lee, N. G. Cha, J. S. Kim, J. G. Park, H. J. Shin, *Chemical, optical and tribological characterization of perfluoropolymer films as an anti-stiction layer in micro-mirror arrays*, *Thin Solid Films* **377–378**, (2000) 727.
- [61] Z. Yapu, *Stiction and anti-stiction in MEMS and NEMS*, *Acta Mech. Sin.* **19**, (2003) 1.
- [62] B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices*, *Microelectron. Eng.* **84**, (2007) 387.
- [63] H. Liu, B. Bhushan, *Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM*, *Ultramicroscopy* **97**, (2003) 321.
- [64] A. D. Craciun, J. L. Gallani, M. V. Rastei, *Stochastic stick–slip nanoscale friction on oxide surfaces*, *Nanotechnology* **27**, (2016) 055402.
- [65] N. S. Tambe, B. Bhushan, *A new atomic force microscopy based technique for studying nanoscale friction at high sliding velocities*, *J. Phys. Appl. Phys.* **38**, (2005) 764.
- [66] I. Barel, M. Urbakh, L. Jansen, A. Schirmeisen, *Multibond dynamics of nanoscale friction: the role of temperature*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).
- [67] A. A. Feiler, J. Stiernstedt, K. Theander, P. Jenkins, M. W. Rutland, *Effect of capillary condensation on friction force and adhesion*, *Langmuir* **23**, (2007) 517.
- [68] R. Prioli, A. M. F. Rivas, F. L. Freire Jr., A. O. Caride, *Influence of velocity in nanoscale friction processes*, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **76**, (2003) 565.
- [69] M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, J. N. Israelachvili, *The nonlinear nature of friction*, *Nature* **430**, (2004) 525.
- [70] L. Prandtl, *A conceptual model to the kinetic theory of solid bodies*, *Z Angew Math Mech* **8**, (1928) 85.
- [71] V. L. Popov, *Contact Mechanics and Friction*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2010).
- [72] V. L. Popov, J. A. T. Gray, *Prandtl-Tomlinson model: A simple model which made history: The history of theoretical, material and computational mechanics*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2014).
- [73] G. A. Tomlinson, *CVI. A molecular theory of friction*, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **7**, (1929) 905.
- [74] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, E. Meyer, H. J. Güntherodt, *Velocity dependence of atomic friction*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000) 1172.
- [75] Q. Li, Y. Dong, D. Perez, A. Martini, R. W. Carpick, *Speed dependence of atomic stick-slip friction in optimally matched experiments and molecular dynamics simulations*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, (2011).

- [76] O. Y. Fajardo, J. J. Mazo, *Surface defects and temperature on atomic friction*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, (2011) 355008.
- [77] X. Z. Liu, Z. Ye, Y. Dong, P. Egberts, R. W. Carpick, A. Martini, *Dynamics of atomic stick-slip friction examined with atomic force microscopy and atomistic simulations at overlapping speeds*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, (2015).
- [78] R. Pawlak, W. Ouyang, A. E. Filippov, L. Kalikhman-Razvozov, S. Kawai, T. Glatzel, E. Gnecco, A. Baratoff, Q. Zheng, *Single-molecule tribology: force microscopy manipulation of a porphyrin derivative on a copper surface*, *ACS Nano* **10**, (2016) 713.
- [79] M. H. Müser, *Velocity dependence of kinetic friction in the Prandtl-Tomlinson model*, *Phys. Rev. B* **84**, (2011).
- [80] U. D. Schwarz, H. Hölscher, *Exploring and explaining friction with the Prandtl–Tomlinson model*, *ACS Nano* **10**, (2016) 38.
- [81] V. L. Popov, J. A. T. Gray, *Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies*, *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. Z. Für Angew. Math. Mech.* **92**, (2012) 683.
- [82] E. Gnecco, R. Roth, A. Baratoff, *Analytical expressions for the kinetic friction in the Prandtl-Tomlinson model*, *Phys. Rev. B* **86**, (2012).
- [83] H. Hölscher, A. Schirmeisen, U. D. Schwarz, *Principles of atomic friction: from sticking atoms to superlubric sliding*, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **366**, (2008) 1383.
- [84] E. Riedo, E. Gnecco, R. Bennewitz, E. Meyer, H. Brune, *Interaction potential and hopping dynamics governing sliding friction*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003).
- [85] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, E. Meyer, *Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: entering a new regime of ultralow friction*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004).
- [86] T. Gyalog, E. Gnecco, E. Meyer, *Stick-slip motion on the atomic scale: Fundamentals of friction and wear*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2007).
- [87] Y. I. Frenkel, T. Kontorova, *The model of dislocation in solid body*, *Zh Eksp Teor Fiz* **8**.
- [88] O. M. Braun, Y. S. Kivshar, *Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model*, *Phys. Rep.* **306**, (1998) 1.
- [89] O. M. Braun, Y. S. Kivshar, *The Frenkel-Kontorova model: Concepts, methods, and applications*, Springer Science & Business Media, (2013).
- [90] M. Kalin, I. Velkavrh, *Non-conventional inverse-Stribeck-curve behaviour and other characteristics of DLC coatings in all lubrication regimes*, *Wear* **297**, (2013) 911.
- [91] M. Woydt, R. Wäsche, *The history of the Stribeck curve and ball bearing steels: The role of Adolf Martens*, *Wear* **268**, (2010) 1542.
- [92] B. Jacobson, *The Stribeck memorial lecture*, *Tribol. Int.* **36**, (2003) 781.
- [93] J. H. Choo, R. P. Glovnea, A. K. Forrest, H. A. Spikes, *A low friction bearing based on liquid slip at the wall*, *J. Tribol.* **129**, (2007) 611.
- [94] B. Armstrong-Hélouvy, P. Dupont, C. Canudas, *A survey of models, analysis tools and compensation methods for the control of machines with friction*, *Automatica* **30**, (1994) 1083.
- [95] P. C. Nalam, *Polymer brushes in aqueous solvent mixtures: impact of polymer conformation on tribological properties*, *rozprawa doktorska*, ETH Zurich, (2012).
- [96] E. Evans, *Probing the relation between force—lifetime—and chemistry in single molecular bonds*, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **30**, (2001) 105.
- [97] P. M. Williams, *Analytical descriptions of dynamic force spectroscopy: behaviour of multiple connections*, *Anal. Chim. Acta* **479**, (2003) 107.
- [98] A. Ptak, M. Kappl, S. Moreno-Flores, H. Gojzewski, H. J. Butt, *Quantitative characterization of nanoadhesion by dynamic force spectroscopy*, *Langmuir* **25**, (2009) 256.

- [99] A. Ptak, H. Gojzewski, M. Kappl, H. J. Butt, *Quantitative analysis of the interaction between an atomic force microscopy tip and a hydrophobic monolayer*, *J. Phys. Chem. C* **114**, (2010) 21572.
- [100] H. Gojzewski, M. Kappl, A. Ptak, H. J. Butt, *Effect of humidity on nanoscale adhesion on self-assembled thiol monolayers studied by dynamic force spectroscopy*, *Langmuir* **26**, (2010) 1837.
- [101] A. Ptak, H. Gojzewski, M. Kappl, H. J. Butt, *Influence of humidity on the nanoadhesion between a hydrophobic and a hydrophilic surface*, *Chem. Phys. Lett.* **503**, (2011) 66.
- [102] H. Gojzewski, M. Kappl, A. Ptak, *Effect of the chain length and temperature on the adhesive properties of alkanethiol self-assembled monolayers*, *Langmuir* **33**, (2017) 11862.
- [103] A. Ulman, *Formation and structure of self-assembled monolayers*, *Chem. Rev.* **96**, (1996) 1533.
- [104] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, *Chem. Rev.* **105**, (2005) 1103.
- [105] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, *Prog. Surf. Sci.* **65**, (2000) 151.
- [106] H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, O. Takai, *Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface*, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **34**, (2002) 550.
- [107] M. Cichomski, W. Szmaja, *MFM and AFM study of thin cobalt films modified by fluorosilane*, *Appl. Phys. A* **102**, (2011) 339.
- [108] M. Cichomski, K. Kośła, W. Pawlak, W. Kozłowski, W. Szmaja, *Stability and tribological investigations of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroalkyltrichlorosilane on titania surface*, *Tribol. Int.* **77**, (2014) 1.
- [109] M. Cichomski, K. Kośła, W. Kozłowski, W. Szmaja, J. Balcerski, J. Rogowski, J. Grobelny, *Investigation of the structure of fluoroalkylsilanes deposited on alumina surface*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, (2012) 9849.
- [110] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, *Inhibition of copper corrosion by silane coatings*, *Corrosion science* **46**, (2004) 2853.
- [111] B. Bhushan, D. Hansford, K. K. Lee, *Surface modification of silicon and polydimethylsiloxane surfaces with vapor-phase-deposited ultrathin fluorosilane films for biomedical nanodevices*, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **24**, (2006) 1197.
- [112] J. E. Black, C. R. Iacovella, P. T. Cummings, C. McCabe, *Molecular dynamics study of alkylsilane monolayers on realistic amorphous silica surfaces*, *Langmuir* **31**, (2015) 3086.
- [113] C. P. Tripp, M. L. Hair, *An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica*, *Langmuir* **8**, (1992) 1120.
- [114] O. M. Roscioni, L. Muccioli, A. Mityashin, J. Cornil, C. Zannoni, *Structural characterization of alkylsilane and fluoroalkylsilane self-assembled monolayers on SiO<sub>2</sub> by molecular dynamics simulations*, *J. Phys. Chem. C* **120**, (2016) 14652.
- [115] J. H. Song, M. Sakai, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima, A. Nakajima, *Dynamic hydrophobicity of water droplets on the line-patterned hydrophobic surfaces*, *Surf. Sci.* **600**, (2006) 2711.
- [116] D. Schondelmaier, S. Cramm, R. Klingeler, J. Morenzin, Ch. Zilkens, W. Eberhardt, *Orientation and self-assembly of hydrophobic fluoroalkylsilanes*, *Langmuir* **18**, (2002) 6242.
- [117] D. Devaprakasam, S. Sampath, S. K. Biswas, *Thermal stability of perfluoroalkyl silane self-assembled on a polycrystalline aluminum surface*, *Langmuir* **20**, (2004) 1329.
- [118] A. Chandekar, S. K. Sengupta, J. E. Whitten, *Thermal stability of thiol and silane monolayers: A comparative study*, *Appl. Surf. Sci.* **256**, (2010) 2742.

- [119] S. A. Kulkarni, S. A. Mirji, A. B. Mandale, K. P. Vijayamohanan, *Thermal stability of self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayers on planar and curved silica surfaces*, *Thin Solid Films* **496**, (2006) 420.
- [120] K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, *Frictional properties of organosilane self-assembled monolayer in vacuum*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, (2001) 4344.
- [121] M. J. Stevens, *Thoughts on the structure of alkylsilane monolayers*, *Langmuir* **15**, (1999) 2773.
- [122] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system*, *Chem. Soc. Rev.* **39**, (2010) 1805.
- [123] Y. Xue, X. Li, H. Li, W. Zhang, *Quantifying thiol–gold interactions towards the efficient strength control*, *Nat. Commun.* **5**, (2014).
- [124] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Golden interfaces: the surface of self-assembled monolayers*, *Adv. Mater.* **8**, (1996) 719.
- [125] C. Schoenenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *Domain structure of self-assembled alkanethiol monolayers on gold*, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 3259.
- [126] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, Ch. Gerber, *Thermal stability of self-assembled monolayers*, *Langmuir* **10**, (1994) 4103.
- [127] Y. Qian, G. Yang, J. Yu, T. A. Jung, G. Liu, *Structures of annealed decanethiol self-assembled monolayers on Au(111): an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy study*, *Langmuir* **19**, (2003) 6056.
- [128] X. Xiao, B. Wang, C. Zhang, Z. Yang, M. M. T. Loy, *Thermal annealing effect of alkanethiol monolayers on Au(1 1 1) in air*, *Surf. Sci.* **472**, (2001) 41.
- [129] C. Schoenenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink, *What are the “holes” in self-assembled monolayers of alkanethiols on gold?*, *Langmuir* **10**, (1994) 611.
- [130] J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonberger, L. G. J. Fokkink, *Formation of holes in alkanethiol monolayers on gold*, *J. Phys. Chem.* **98**, (1994) 6826.
- [131] L. Ramin, A. Jabbarzadeh, *Odd–even effects on the structure, stability, and phase transition of alkanethiol self-assembled monolayers*, *Langmuir* **27**, (2011) 9748.
- [132] F. W. DelRio, C. Jaye, D. A. Fischer, R. F. Cook, *Elastic and adhesive properties of alkanethiol self-assembled monolayers on gold*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009) 131909.
- [133] T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Structure and growth of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl monolayers on Au(111): a surface diffraction study*, *Surf. Sci.* **458**, (2000) 34.
- [134] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*, *Adv. Mater.* **22**, (2010) 3906.
- [135] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science* **306**, (2004) 666.
- [136] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*, *J. Phys. Chem. B* **108**, (2004) 19912.
- [137] S. Pei, H. M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*, *Carbon* **50**, (2012) 3210.
- [138] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications*, *Chem. Rev.* **112**, (2012) 6027.
- [139] Ł. Majchrzycki, *Badanie wpływu metody redukcji tlenku grafenu na jego właściwości użytkowe*, rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, (2016).
- [140] Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S. Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuenta, Z. Dai, S. R. Marder, et al., *Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics*, *Science* **328**, (2010) 1373.

- [141] R. Howland, L. Benatar, *A practical guide to scanning probe microscopy*, 1st ed., ThermoMicroscopes, (2000).
- [142] P. J. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford University Press, Oxford; New York, (2010).
- [143] B. Bhushan, Ed., *Scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2010).
- [144] B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka, Eds., *Applied scanning probe methods*, Springer, Berlin; New York, (2004).
- [145] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning probe microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2004).
- [146] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, *Surf. Sci.* **126**, (1983) 236.
- [147] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic force microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, (1986) 930.
- [148] G. Schmalz, *Über glätte und ebenheit als physikalisches und physiologisches problem.*, *Z Vereines Dtsch. Ingenieure*, (1929) 1461.
- [149] D. Rugar, P. Hansma, *Atomic force microscopy*, *Phys. Today* **43**, (1990) 23.
- [150] F. J. Giessibl, *Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy*, *Science* **267**, (1995) 68.
- [151] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, *J. Appl. Phys.* **61**, (1987) 4723.
- [152] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, *Surf. Sci. Lett.* **290**, (1993) 688.
- [153] R. Young, J. Ward, F. Scire, *The topografiner: an instrument for measuring surface microtopography*, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, (1972) 999.
- [154] *Patent U.S.*, 27288222.
- [155] A. Boisen, O. Hansen, S. Bouwstra, *AFM probes with directly fabricated tips*, *J. Micromechanics Microengineering* **6**, (1996) 58.
- [156] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, M. I. Lutwyche, H. E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, *The "Millipede"—more than thousand tips for future AFM storage*, *IBM J. Res. Dev.* **44**, (2000) 323.
- [157] T. D. B. Jacobs, J. A. Lefever, R. W. Carpick, *Measurement of the length and strength of adhesive interactions in a nanoscale silicon-diamond interface*, *Adv. Mater. Interfaces* **2**, (2015) 1400547.
- [158] O. A. Ageev, A. S. Kolomiitsev, A. V. Bykov, V. A. Smirnov, I. N. Kots, *Fabrication of advanced probes for atomic force microscopy using focused ion beam*, *Microelectron. Reliab.* **55**, (2015) 2131.
- [159] J. H. Hafner, C. L. Cheung, T. H. Oosterkamp, C. M. Lieber, *High-yield assembly of individual single-walled carbon nanotube tips for scanning probe microscopies*, *J. Phys. Chem. B* **105**, (2001) 743.
- [160] Q. Ye, A. M. Cassell, H. Liu, K. J. Chao, J. Han, M. Meyyappan, *Large-scale fabrication of carbon nanotube probe tips for atomic force microscopy: Critical dimension imaging applications*, *Nano Lett.* **4**, (2004) 1301.
- [161] J. Tang, G. Yang, Q. Zhang, A. Parhat, B. Maynor, J. Liu, L. C. Qin, O. Zhou, *Rapid and reproducible fabrication of carbon nanotube AFM probes by dielectrophoresis*, *Nano Lett.* **5**, (2005) 11.
- [162] T. C. Duc, J. F. Creemer, P. M. Sarro, *Piezoresistive cantilever beam for force sensing in two dimensions*, *IEEE Sens. J.* **7**, (2007) 96.
- [163] S. C. Minne, S. R. Manalis, C. F. Quate, *Parallel atomic force microscopy using cantilevers with integrated piezoresistive sensors and integrated piezoelectric actuators*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, (1995) 3918.
- [164] C. Schönenberger, S. F. Alvarado, *A differential interferometer for force microscopy*, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, (1989) 3131.

- [165] G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne, C. M. Mate, *Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor*, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, (1990) 2296.
- [166] G. Binnig, D. P. E. Smith, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, (1986) 1688.
- [167] W. M. Wang, K. Y. Huang, H. F. Huang, I. S. Hwang, E. T. Hwu, *Low-voltage and high-performance buzzer-scanner based streamlined atomic force microscope system*, *Nanotechnology* **24**, (2013) 455503.
- [168] B. Mokaberi, A. A. Requicha, *Compensation of scanner creep and hysteresis for AFM nanomanipulation*, *IEEE Trans. Autom. Sci. Eng.* **5**, (2008) 197.
- [169] D. Croft, G. Shedd, S. Devasia, *Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: Atomic force microscopy application*, *Proc. 2000 Am. Control Conf. ACC IEEE Cat No00CH36334*, IEEE, Chicago, IL, USA, (2000).
- [170] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer, Eds., *Noncontact atomic force microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2002).
- [171] B. Cappella, G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*, *Surf. Sci. Rep.* **34**, (1999) 1.
- [172] F. L. Leite, P. S. P. Herrmann, *Application of atomic force spectroscopy (AFS) to studies of adhesion phenomena: a review*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **19**, (2005) 365.
- [173] A. Noy, S. Zepeda, C. A. Orme, Y. Yeh, J. J. De Yoreo, *Entropic barriers in nanoscale adhesion studied by variable temperature chemical force microscopy*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, (2003) 1356.
- [174] T. Lai, R. Chen, P. Huang, *Temperature dependence of microscale adhesion force between solid surfaces using an AFM*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **29**, (2015) 133.
- [175] H. Gojzewski, M. Kappl, H. J. Butt, A. Ptak, *Influence of temperature on the nanoadhesion of a methyl-terminated thiol monolayer: A new insight with high-rate dynamic force spectroscopy*, *Langmuir* **32**, (2016) 4500.
- [176] A. Noy, *Force spectroscopy 101: How to design, perform, and analyze an AFM-based single molecule force spectroscopy experiment*, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **15**, (2011) 710.
- [177] F. Rico, L. Gonzalez, I. Casuso, M. Puig-Vidal, S. Scheuring, *High-speed force spectroscopy unfolds titin at the velocity of molecular dynamics simulations*, *Science* **342**, (2013) 741.
- [178] X. Zhang, X. Shi, L. Xu, J. Yuan, X. Fang, *Atomic force microscopy study of the effect of HER 2 antibody on EGF mediated ErbB ligand–receptor interaction*, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **9**, (2013) 627.
- [179] A. M. Whited, P. S.-H. Park, *Atomic force microscopy: A multifaceted tool to study membrane proteins and their interactions with ligands*, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.* **1838**, (2014) 56.
- [180] A. Fuhrmann, R. Ros, *Single-molecule force spectroscopy: A method for quantitative analysis of ligand–receptor interactions*, *Nanomed.* **5**, (2010) 657.
- [181] J. Helenius, C. P. Heisenberg, H. E. Gaub, D. J. Muller, *Single-cell force spectroscopy*, *J. Cell Sci.* **121**, (2008) 1785.
- [182] T. G. Kuznetsova, M. N. Starodubtseva, N. I. Yegorenkov, S. A. Chizhik, R. I. Zhdanov, *Atomic force microscopy probing of cell elasticity*, *Micron* **38**, (2007) 824.
- [183] S. E. Cross, Y. S. Jin, J. Tondre, R. Wong, J. Rao, J. K. Gimzewski, *AFM-based analysis of human metastatic cancer cells*, *Nanotechnology* **19**, (2008) 384003.
- [184] R. Omidvar, M. Tafazzoli-shadpour, M. A. Shokrgozar, M. Rostami, *Atomic force microscope-based single cell force spectroscopy of breast cancer cell lines: An approach for evaluating cellular invasion*, *J. Biomech.* **47**, (2014) 3373.
- [185] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New York, NY, (2004).
- [186] J. A. Ruan, B. Bhushan, *Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part 1—general principles and new measurement techniques*, *J. Tribol.* **116**, (1993) 378.

- [187] R. W. Carpick, M. Salmeron, *Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy*, *Chem. Rev.* **97**, (1997) 1163.
- [188] *Nanotribology and nanomechanics*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2008).
- [189] B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics*, *Wear* **259**, (2005) 1507.
- [190] J. L. Bosse, *High speed atomic force microscopy techniques for the efficient study of nanotribology*, rozprawa magisterska, University of Connecticut, (2012).
- [191] R. W. Carpick, *The study of contact, adhesion and friction at the atomic scale by atomic force microscopy*, rozprawa doktorska, University of California, (1997).
- [192] A. J. Kulik, M. Lekka, K. Lee, G. Pyka-Fościk, W. Nowak, *Probing fibronectin-antibody interactions using AFM force spectroscopy and lateral force microscopy*, *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, (2015) 1164.
- [193] P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Friction between van der Waals solids during lattice directed sliding*, *Nano Lett.* **17**, (2017) 4116.
- [194] *Prospekt informacyjny 5500 AFM (5989-6405EN)*, Keysight Technologies, (2017).
- [195] N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, E. J. Thoreson, C. J. Roberts, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, *Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers*, *Nanotechnology* **14**, (2003) 1.
- [196] R. Lévy, M. Maaloum, *Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: Thermal fluctuations and other methods*, *Nanotechnology* **13**, (2002) 33.
- [197] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, L. R. White, *Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers*, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, (1995) 3789.
- [198] J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, (1999) 3967.
- [199] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P. K. Hansma, *A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy*, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, (1993) 403.
- [200] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Calibration of atomic-force microscope tips*, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, (1993) 1868.
- [201] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, S. Okuma, *A method for determining the spring constant of cantilevers for atomic force microscopy*, *Meas. Sci. Technol.* **7**, (1996) 179.
- [202] B. Ohler, *Cantilever spring constant calibration using laser Doppler vibrometry*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007) 063701.
- [203] G. A. Matei, E. J. Thoreson, J. R. Pratt, D. B. Newell, N. A. Burnham, *Precision and accuracy of thermal calibration of atomic force microscopy cantilevers*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006) 083703.
- [204] H. J. Butt, M. Jaschke, *Calculation of thermal noise in atomic force microscopy*, *Nanotechnology* **6**, (1995) 1.
- [205] B. Ohler, *Practical advice on determination of cantilever spring constants*, Bruker application note, (2009).
- [206] H. Wang, *Lateral force calibration in atomic force microscopy: Minireview*, *Sci. Adv. Mater.* **9**, (2017) 56.
- [207] T. Pettersson, N. Nordgren, M. W. Rutland, A. Feiler, *Comparison of different methods to calibrate torsional spring constant and photodetector for atomic force microscopy friction measurements in air and liquid*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007) 093702.
- [208] M. G. Reitsma, *Lateral force microscope calibration using a modified atomic force microscope cantilever*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007) 106102.
- [209] S. S. Barkley, Z. Deng, R. S. Gates, M. G. Reitsma, R. J. Cannara, *Quantitative comparison of two independent lateral force calibration techniques for the atomic force microscope*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, (2012) 023707.
- [210] A. Feiler, P. Attard, I. Larson, *Calibration of the torsional spring constant and the lateral photodiode response of frictional force microscopes*, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, (2000) 2746.

- [211] D. F. Ogletree, R. W. Carpick, M. Salmeron, *Calibration of frictional forces in atomic force microscopy*, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, (1996) 3298.
- [212] M. Varenberg, I. Etsion, G. Halperin, *An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy*, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, (2003) 3362.
- [213] E. Tocha, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Quantitative nanotribology by AFM: A novel universal calibration platform*, *Langmuir* **22**, (2006) 2340.
- [214] D. B. Asay, S. H. Kim, *Direct force balance method for atomic force microscopy lateral force calibration*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006) 043903.
- [215] C. P. Green, H. Lioe, J. P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney, J. E. Sader, *Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, (2004) 1988.
- [216] R. J. Cannara, M. Eglin, R. W. Carpick, *Lateral force calibration in atomic force microscopy: A new lateral force calibration method and general guidelines for optimization*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006) 053701.
- [217] C. Dziekoński, W. Dera, D. M. Jarzabek, *Method for lateral force calibration in atomic force microscope using MEMS microforce sensor*, *Ultramicroscopy* **182**, (2017) 1.
- [218] M. Ishikawa, M. Ichikawa, K. Miura, *Direct measurement of lateral force using dual cantilevers*, *Sensors* **12**, (2012) 3200.
- [219] P. Hermanowicz, M. Sarna, K. Burda, H. Gabryś, *AtomicJ: An open source software for analysis of force curves*, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, (2014) 063703.
- [220] M. Perz, *Automatyczna analiza danych z mikroskopu sił atomowych dotyczących pomiaru siły tarcia*, rozprawa magisterska, Politechnika Poznańska, (2018).
- [221] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, (2017).
- [222] D. Nečas, P. Klapetek, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, *Open Phys.* **10**, (2012).
- [223] M. D. Abramoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Image processing with ImageJ*, *Biophotonics Int.* **11**, (2004) 36.
- [224] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*, *Nat. Methods* **9**, (2012) 671.
- [225] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **50**, (1983) 1998.
- [226] R. H. Webb, *Confocal optical microscopy*, *Rep. Prog. Phys.* **59**, (1996) 427.
- [227] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, Z. X. Shen, *Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy*, *Nano Lett.* **7**, (2007) 2758.
- [228] R. S. Das, Y. K. Agrawal, *Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications*, *Vib. Spectrosc.* **57**, (2011) 163.
- [229] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen, *Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide*, *Thin Solid Films* **515**, (2006) 1433.
- [230] E. Bystrzycka, M. Prowizor, I. Piwoński, A. Kisielewska, D. Batory, A. Jędrzejczak, M. Dudek, W. Kozłowski, M. Cichomski, *The effect of fluoroalkylsilanes on tribological properties and wettability of Si-DLC coatings*, *Mater. Res. Express* **5**, (2018) 036411.
- [231] C. J. van Oss, *Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **16**, (2002) 669.
- [232] Ł. Bartoł, *Struktura powierzchniowa samoorganizujących się monowarstw tioli na podłożu Au(111)*, rozprawa magisterska, Politechnika Poznańska, (2017).
- [233] A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, *A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles*, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **286**, (2006) 92.



- [234] A. F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Sage, T. Blu, M. Unser, *Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops*, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **364**, (2010) 72.
- [235] X. Li, B. Bhushan, *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*, *Mater. Charact.* **48**, (2002) 11.
- [236] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*, John Wiley & Sons, Japonia, (2007).
- [237] K. Kośła, *Wytwarzanie oraz charakterystyka mikro-i nanotribologiczna jedno-i dwuskładnikowych powłok krzemoorganicznych*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Łódzki, (2014).
- [238] J. C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*, 2nd ed., im publications, (2013).
- [239] J. C. Vickerman, *ToF-SIMS—an overview. ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*, (2001) 1.
- [240] A. Benninghoven, *Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994) 1023.
- [241] *Mikrotribometr*; [www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/index\\_pliki/ikrotribometr.htm](http://www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/index_pliki/ikrotribometr.htm); [dostęp: 25.12.2018].
- [242] M. Cichomski, K. Kośła, J. Grobelny, W. Kozłowski, P. J. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Szmaja, J. Balcerski, *Nano- and microtribological characterization of silanes deposited on cobalt substrate*, *J. Alloys Compd.* **507**, (2010) 273.
- [243] M. Cichomski, *Tribological investigations of perfluoroalkylsilanes monolayers deposited on titanium surface*, *Mater. Chem. Phys.* **136**, (2012) 498.
- [244] K. Kośła, J. Grobelny, M. Cichomski, *Preparation and frictional investigation of the two-components silanes deposited on alumina surface*, *Appl. Surf. Sci.* **314**, (2014) 500.
- [245] B. Stegemann, K. M. Gad, P. Balamou, D. Sixtensson, D. Vössing, M. Kasemann, H. Angermann, *Ultra-thin silicon oxide layers on crystalline silicon wafers: Comparison of advanced oxidation techniques with respect to chemically abrupt SiO<sub>2</sub>/Si interfaces with low defect densities*, *Appl. Surf. Sci.* **395**, (2017) 78.
- [246] M. Cichomski, J. Grobelny, G. Celichowski, *Preparation and tribological tests of thin fluoroorganic films*, *Appl. Surf. Sci.* **254**, (2008) 4273.
- [247] I. Piwoński, A. Ilik, *Vapor phase modification of sol-gel derived titania (TiO<sub>2</sub>) surfaces*, *Appl. Surf. Sci.* **253**, (2006) 2835.
- [248] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, P. Hoffmann, *AFM study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in MEMS/NEMS*, *Ultramicroscopy* **105**, (2005) 176.
- [249] T. W. Sigmon, W. K. Chu, E. Lugujo, J. W. Mayer, *Stoichiometry of thin silicon oxide layers on silicon*, *Appl. Phys. Lett.* **24**, (1974) 105.
- [250] H. Gojzewski, *Adhezja monowarstw tioli badana metodą dynamicznej spektroskopii sił*, rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, (2011).
- [251] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G. Liu, *Self-assembled rigid monolayers of 4'-substituted-4-mercaptobiphenyls on gold and silver surfaces*, *Langmuir* **17**, (2001) 95.
- [252] B. Szczefanowicz, *Określenie zależności siły adhezji od szybkości obciążania oraz siły tarcia kinetycznego od szybkości przesuwu pomiędzy powierzchniami: złoto-krzem i monowarstwa tioli-krzem*, praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Poznańska, (2017).
- [253] K. Uosaki, Y. Shen, T. Kondo, *Preparation of a highly ordered Au (111) phase on a polycrystalline gold substrate by vacuum deposition and its characterization by XRD, GISXRD, STM/AFM, and electrochemical measurements*, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 14117.
- [254] D. Graham, S. Dingman, *A step-by-step guide for solution based self-assembly*, *Mater. Matters* **1**, (2006) 18.

- [255] Technical Bulletin AL-266, *Preparing self-assembled monolayers (SAMs) a step-by-step guide for solution-based self-assembly*, Sigma-Aldrich, (2010).
- [256] W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner, *Self-assembly of n-alkanethiolate monolayers on silver nanostructures: Determination of the apparent thickness of the monolayer by scanning tunneling microscopy*, *J. Phys. Chem.* **98**, (1994) 11751.
- [257] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system*, *Chem. Soc. Rev.* **39**, (2010) 1805.
- [258] J. Liang, L. G. Rosa, G. Scoles, *Nanostructuring, imaging and molecular manipulation of dithiol monolayers on Au(111) surfaces by atomic force microscopy*, *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007) 17275.
- [259] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, (1958) 1339.
- [260] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, *An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*, *Carbon* **64**, (2013) 225.
- [261] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide, *The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems*, *Lubricants* **2**, (2014) 137.
- [262] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*, *Nat. Chem.* **2**, (2010) 1015.
- [263] H. Jussila, H. Yang, N. Granqvist, Z. Sun, *Surface plasmon resonance for characterization of large-area atomic-layer graphene film*, *Optica* **3**, (2016) 151.
- [264] X. Shen, X. Lin, N. Yousefi, J. Jia, J. K. Kim, *Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers*, *Carbon* **66**, (2014) 84.
- [265] H. M. Nilsson, L. de Knoop, J. Cumings, E. Olsson, *Localized resistance measurements of wrinkled reduced graphene oxide using in-situ transmission electron microscopy*, *Carbon* **113**, (2017) 340.
- [266] A. Rota, E. Serpini, G. C. Gazzadi, S. Valeri, *AFM-based tribological study of nanopatterned surfaces: The influence of contact area instabilities*, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, (2016) 134008.
- [267] S. Pei, H. M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*, *Carbon* **50**, (2012) 3210.
- [268] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design*, *J. Phys. Chem. C* **114**, (2010) 832.
- [269] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*, *Nat. Chem.* **2**, (2010) 581.
- [270] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, *Atomic and electronic structure of graphene-oxide*, *Nano Lett.* **9**, (2009) 1058.
- [271] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, *Atomic structure of reduced graphene oxide*, *Nano Lett.* **10**, (2010) 1144.
- [272] M. Weiss, M. Walkowiak, K. Wasiński, P. Półrolniczak, B. Kokocińska, W. Strupiński, *Comparative morphological analysis of graphene on copper substrate obtained by CVD from a liquid precursor*, *Acta Phys. Pol. A* **131**, (2017) 1497.
- [273] S. S. Nanda, M. J. Kim, K. S. Yeom, S. S. A. An, H. Ju, D. K. Yi, *Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives*, *TrAC Trends Anal. Chem.* **80**, (2016) 125.
- [274] K. Vijayarangamuthu, S. Ahn, H. Seo, S. H. Yoon, C.-M. Park, K. J. Jeon, *Temporospatial control of graphene wettability*, *Adv. Mater.* **28**, (2016) 661.

- [275] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, *A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene*, *AIP Adv.* **2**, (2012) 032183.
- [276] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 3738.
- [277] N. B. Colthup, H. D. Lawrence, S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, (1990).
- [278] C. Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C. H. Tsai, L. J. Li, *Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers*, *Chem. Mater.* **21**, (2009) 5674.
- [279] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, *Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies*, *Nano Lett.* **11**, (2011) 3190.
- [280] A. A. K. King, B. R. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, T. L. Church, A. T. Harris, J. M. Razal, A. I. Minett, *A new Raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives*, *Sci. Rep.* **6**, (2016).
- [281] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, *Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method*, *Mater. Chem. Phys.* **153**, (2015) 209.
- [282] N. Wei, C. Lv, Z. Xu, *Wetting of graphene oxide: A molecular dynamics study*, *Langmuir* **30**, (2014) 3572.
- [283] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P. M. Ajayan, N. A. Koratkar, *Wetting transparency of graphene*, *Nat. Mater.* **11**, (2012) 217.
- [284] A. Khurshudov, K. Kato, *Wear of the atomic force microscope tip under light load, studied by atomic force microscopy*, *Ultramicroscopy* **60**, (1995) 11.
- [285] K. H. Chung, Y. H. Lee, D. E. Kim, *Characteristics of fracture during the approach process and wear mechanism of a silicon AFM tip*, *Ultramicroscopy* **102**, (2005) 161.
- [286] B. Gotsmann, M. A. Lantz, *Atomistic wear in a single asperity sliding contact*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008) 125501.
- [287] Y. Sang, M. Dubé, M. Grant, *Dependence of friction on roughness, velocity, and temperature*, *Phys. Rev. E* **77**, (2008).
- [288] A. Ptak, M. Makowski, M. Niemier, M. Cichomski, H. Gojzewski, R. Czajka, *Characterization of silane nanoadhesion by means of dynamic force spectroscopy*, *Publ. Konf.*, (2009).
- [289] A. Ptak, M. Makowski, M. Cichomski, *Characterization of nanoscale adhesion between a fluoroalkyl silane monolayer and a silicon AFM tip. Complex character of the interaction potential*, *Chem. Phys. Lett.* **489**, (2010) 54.
- [290] B. Bhushan, A. V. Kulkarni, *Effect of normal load on microscale friction measurements*, *Thin Solid Films* **278**, (1996) 49.
- [291] M. Weiss, Ł. Majchrzycki, E. Bystrzycka, M. Cichomski, A. Ptak, *Nanoscale dry friction: Dependence on load and sliding velocity*, *Tribol. Int.* **162**, (2021) 1.
- [292] B. J. Briscoe, D. Tabor, *Shear properties of thin polymeric films*, *J. Adhes.* **9**, (1978) 145.
- [293] T. Bouhacina, J. P. Aime, S. Gauthier, D. Michel, V. Heroguez, *Tribological behavior of a polymer grafted on silanized silica probed with a nanotip*, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 7694.
- [294] C. Drummond, J. N. Israelachvili, P. Richetti, *Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water*, *Phys. Rev. E* **67**, (2003).
- [295] B. J. Briscoe, D. C. B. Evans, *The shear properties of Langmuir-Blodgett layers*, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* **380**, (1982) 389.
- [296] H. Zhang, T. Yoshimi, K. Fukuzawa, S. Itoh, *Is the trend of Stribeck curves followed by nano-lubrication with molecularly thin liquid lubricant films?*, *Tribol. Int.* **119**, (2018) 82.

- [297] R. M. Bielecki, M. Crobu, N. D. Spencer, *Polymer-brush lubrication in oil: sliding beyond the stribeck curve*, *Tribol. Lett.* **49**, (2013) 263.
- [298] E. W. van der Vegte, A. Subbotin, G. Hadziioannou, P. R. Ashton, J. A. Preece, *Nanotribological properties of unsymmetrical n-dialkyl sulfide monolayers on gold: Effect of chain length on adhesion, friction, and imaging*, *Langmuir* **16**, (2000) 3249.
- [299] V. V. Tsukruk, V. N. Bliznyuk, J. Hazel, D. Visser, M. P. Everson, *Organic molecular films under shear forces: Fluid and solid langmuir monolayers*, *Langmuir* **12**, (1996) 4840.
- [300] H. Shulha, X. Zhai, V. V. Tsukruk, *Molecular stiffness of individual hyperbranched macromolecules at solid surfaces*, *Macromolecules* **36**, (2003) 2825.
- [301] E. E. Flater, W. R. Ashurst, R. W. Carpick, *Nanotribology of octadecyltrichlorosilane monolayers and silicon: Self-mated versus unmated interfaces and local packing density effects*, *Langmuir* **23**, (2007) 9242.
- [302] A. Vanossi, D. Dietzel, A. Schirmeisen, E. Meyer, R. Pawlak, T. Glatzel, M. Kisiel, S. Kawai, N. Manini, *Recent highlights in nanoscale and mesoscale friction*, *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, (2018) 1995.
- [303] L. Ramin, A. Jabbarzadeh, *Effect of compression on self-assembled monolayers: A molecular dynamics study*, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **20**, (2012) 085010.
- [304] Z. Deng, A. Smolyanitsky, Q. Li, X. Q. Feng, R. J. Cannara, *Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale*, *Nat. Mater.* **11**, (2012) 1032.
- [305] E. Thormann, *Negative friction coefficients*, *Nat. Mater.* **12**, (2013) 468.
- [306] K. Herman, M. Lekka, A. Ptak, *Unbinding kinetics of syndecans by single-molecule force spectroscopy*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, (2018) 1509.
- [307] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, T. F. Heinz, *Ultraflat graphene*, *Nature* **462**, (2009) 339.
- [308] A. Allahbakhsh, F. Sharif, S. Mazinani, *The influence of oxygen-containing functional groups on the surface behavior and roughness characteristics of graphene oxide*, *NANO Brief Rep. Rev.* **8**, (2013) 1350045.
- [309] C. M. Almeida, R. Prioli, B. Fragneaud, L. G. Caçado, R. Paupitz, D. S. Galvão, M. De Cicco, M. G. Menezes, C. A. Achete, *Giant and tunable anisotropy of nanoscale friction in graphene*, *Sci. Rep.* **6**, (2016).

## Dorobek autora

Spis publikacji [liczba publikacji (lista JCR): 12 w tym 1 ściśle związana z tematyką rozprawy doktorskiej; cytowań łącznie: 65; indeks *h*: 5 (10.2021)]

- rok      Publikacje naukowe (wskaźnik cytowań *Impact Factor*)
- 2021      *Praca w temacie rozprawy doktorskiej: M. Weiss, Ł. Majchrzycki, E. Borkowska, M. Cichomski, A. Ptak, *Nanoscale dry friction: Dependence on load and sliding velocity*; Tribology International, 162, 107133-1-107133-9, DOI: 10.1016/j.triboint.2021.107.133; IF: **4,872**; MEiN: **200***
- 2021      *Ż. Polańska, Z. Pietralik-Molińska, D. Wojciechowska, A. Moliński, M. Weiss, A. Skrzypczak, M. Kozak, *The Process of Binding and Releasing of Genetic Material from Lipoplexes Based on Trimeric Surfactants and Phospholipids*; International Journal of Molecular Sciences, **22** (14), 7744, DOI: 10.3390/ijms22147744; IF: **5,923**; MEiN: **140***
- 2020      *K. Dopierała, M. Krajewska, M. Weiss, *Physicochemical characterization of oleanolic acid-human serum albumin complexes for pharmaceutical and biosensing applications*; Langmuir, **36** (13), 3611-3623, DOI:10.1021/acs.langmuir.0c00087; cytowań: **4**; IF: **3,882**; MEiN: **100***
- 2019      *L. Puzzi, D. Borin, P. Gurha, R. Lombardi, V. Martinelli, M. Weiss, L. Andolfi, M. Lazzarino, L. Mestroni, A. J. Marian, O. Sbaizero, *Knock down of Plakophilin 2 dysregulates adhesion pathway through upregulation of miR200b and alters the mechanical properties in cardiac cells*; Cells, **8**, 1639, DOI:10.3390/cells8121639; cytowań: **10**; IF: **4,366**; MEiN: **140***
- 2019      *M. Skrzypiec, M. Weiss, K. Dopierała, K. Prochaska, *Langmuir-Blodgett films of membrane lipid in the presence of hybrid silsesquioxane, a promising component of biomaterials*; Materials Science & Engineering C, **105**, 110090, DOI: 10.1016/j.msec.2019.110090; cytowań: **2**; IF: **5,880**; MEiN: **140***
- 2019      *K. Herman, M. Weiss, M. Lekka, A. Ptak, *How complex is the concanavalin A-carboxypeptidase Y interaction?*; ACS Chemical Biology, **14** (7), 1611-1618, DOI: 10.1021/acscchembio.9b00337; cytowań: **2**; IF: **4,434**; MEiN: **100***
- 2019      *A. Kondratowicz, M. Weiss, W. Juzwa, Ł. Majchrzycki, G. Lewandowicz, *Characteristics of liposomes derived from egg yolk*; Open Chemistry, **17**, 1-16, DOI: 10.1515/chem-2019-0070; cytowań: **7**; IF: **1,216**; MEiN: **70***
- 2019      *M. Krajewska, K. Dopierała, M. Weiss, K. Prochaska, *Temperature, pH, and molecular packing effects on the penetration of oleic acid monolayer by  $\alpha$ -Lactalbumin*; Langmuir, **35** (8), 3183-3193, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b04153; cytowań: **6**; IF: **3,557**; MEiN: **100***
- 2018      *K. Kucharczyk, M. Weiss, K. Jastrzębska, M. Łuczak, A. Ptak, M. Kozak, A. Mackiewicz, H. Dams-Kozłowska, *Bioengineering the spider silk sequence to modify its affinity for drugs*; International Journal of Nanomedicine, **13**, 4247-4261, DOI: 10.2147/IJN.S168081; cytowań: **12**; IF: **4,471**; MEiN: **35***

2017 **M. Weiss**<sup>\*</sup>, M. Walkowiak, K. Wasiński, P. Półrolniczak, B. Kokocińska, W. Strupiński, *Comparative morphological analysis of graphene on copper substrate obtained by CVD from a liquid precursor*; Acta Physica Polonica A, **131**, 1497-1506, DOI: 10.12693/APhysPolA.131.1497

<sup>\*</sup> autor korespondencyjny; cytowań: **3**; IF: **0,857**; MEiN: **15**

2017 A. Bryła, W. Juzwa, **M. Weiss**, G. Lewandowicz, *Lipid nanoparticles assessment by flow cytometry*; International Journal of Pharmaceutics, **520**, 149-157, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.01.047; cytowań: **2**; IF: **3,862**; MEiN: **40**

2015 Z. Pietralik, Ż. Kołodziejska, **M. Weiss**, M. Kozak, *Gemini surfactants based on bis-imidazolium alkoxy derivatives as effective agents for delivery of nucleic acids: a structural and spectroscopic study*; PLOS One, **10** (12), e0144373, DOI: 10.1371/journal.pone.0144373; cytowań: **17**; IF: **3,057**; MEiN: **40**

#### Publikacje dydaktyczne

2011 A. Buczek, K. Łapsa, **M. Weiss**, *Proste eksperymenty z ultradźwiękami*; Fizyka w Szkole, **3**, 2011, 14-18

2009 *Od prostego eksperymentu do współczesnej nauki i techniki*, A. Buczek – praca zbiorowa; I Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Zainteresowania badawcze młodzieży akademickiej, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Bezpieczeństwa, Poznań, ISBN 978-83-61304-11-1, 9-16

#### **Udział w grantach badawczych**

Grant NCN Opus tematycznie związany z tematyką rozprawy doktorskiej: *Tarcie suche w nanoskali – zależność od prędkości poślizgu oraz siły nacisku* nr 2020/37/B/ST8/02023; kierownik projektu: dr hab. A. Ptak, prof. PP; wykonawca (przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów związanych z pomiarami tarcia w nanoskali): mgr inż. **M. Weiss**

#### **Dydaktyka** (nie uwzględniono regularnej pracy dydaktycznej)

2013 – 2021 bezpośredni opiekun **pięciu** prac dyplomowych inżynierskich oraz **pięciu** prac dyplomowych magisterskich

#### **Staż** (dwa po trzy miesiące każdy)

1.3.2015 – 31.5.2015 Triest, Włochy; Uniwersytet w Trieście; tematyka pracy badawczej: *AFM FS nanomechanical study of living cardiac cells*; wynik prac: publikacja naukowa (Cells, 2019)

1.7.2014 – 30.9.2014 Poznań, Polska; Instytut Metali Nieżelaznych – Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniwo; tematyka pracy badawczej: *Growth of large CVD graphene domains on Cu metal substrate*; wynik prac: publikacja naukowa (Acta Physica Polonica A, 2017)

**Nagrody:** Laureat I nagrody w konkursie na najlepszy referat wygłoszony podczas Doktoranckiego Sympozjum Nanotechnologii NanoMat w Łodzi; tytuł: *Tribologia cienkich warstw w nanoskali*

## Spis doniesień konferencyjnych

- Doniesienia konferencyjne (razem: **44**; w temacie rozprawy: **11**)  
osobiste: **26**, a w tym – ustne: **16**, w języku angielskim: **18**  
(podkreślenie oznacza autora prezentującego pracę; kolorem niebieskim wyróżniono doniesienia w temacie rozprawy doktorskiej)
- NanoTech Poland 2021 (edycja zdalna)**
- 44 09/06/21 – 11/06/21 Poznań / Polska; forma ustna; międzynarodowa  
M. Weiss, M. Wojtecki, Ł. Majchrzycki, A. Ptak, *Load-dependent nanofriction hysteresis on graphene oxide surfaces*
- SPS'19 – 8<sup>th</sup> International Conference on Scanning Probe Spectroscopy**
- 43 17/06/19 – 20/06/19 Hamburg / Niemcy; forma: ustna; międzynarodowa  
M. Weiss, Ł. Majchrzycki, B. Szczefanowicz, E. Borkowska, M. Cichomski, A. Ptak, *Dry nanoadhesion in self-assembled molecular systems studied by means of force spectroscopy*
- NanoTech Poland 2019 & Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region**
- 42 05/06/19 – 08/06/19 Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
A. Ptak, M. Weiss, M. Cichomski, *Dry nanofriction: adhesion contribution and velocity dependence*
- X Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM**
- 41 28/11/18 – 02/12/18 Zakopane / Polska; forma: ustna; krajowa  
M. Weiss, Ł. Majchrzycki, B. Szczefanowicz, A. Ptak, *Adhezja i tarcie w samoorganizujących się monowarstwach molekuł tioli*
- II Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat**
- 40 21/06/18 – 22/06/18 Łódź / Polska; forma: ustna; krajowa  
M. Weiss, B. Szczefanowicz, Ł. Majchrzycki, E. Bystrzycka, M. Cichomski, A. Ptak, *Tarcie kinetyczne w układach zmodyfikowanych diamentopodobnych powłok węglowych i krzemu*
- NanoTech Poland 2018 & 1<sup>st</sup> Symposium on Polydopamine**
- 39 06/06/18 – 09/06/18 Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
A. Ptak, J. Dąbrowski, K. Herman, M. Weiss, *Exploring single biomolecular interactions with dynamic force spectroscopy*
- NanoTech Poland 2018 & 1<sup>st</sup> Symposium on Polydopamine**
- 38 06/06/18 – 09/06/18 Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
B. Szczefanowicz, M. Weiss, Ł. Majchrzycki, A. Ptak, *Kinetic friction between diamond like coating and silicon at the nanoscale*
- 13<sup>th</sup> Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials**
- 37 15/11/17 – 16/11/17 Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
M. Weiss, Ł. Majchrzycki, B. Szczefanowicz, A. Ptak, *Nanoscale friction of thiol-Si and thiol-thiol interfaces*

- VIII Krajowa Konferencja Nanotechnologii**
- 36 20/06/17 – Łódź / Polska; forma: plakat; krajowa  
23/06/17 M. Weiss, Ł. Majchrzycki, A. Ptak,  
*Wpływ procesu redukcji tlenku grafenu na jego właściwości tribologiczne*
- Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat**
- 35 19/06/17 – Łódź / Polska; forma: ustna; krajowa  
20/06/17 M. Weiss, Ł. Majchrzycki, B. Szczefanowicz, E. Bystrzycka, M. Cichomski,  
A. Ptak, *Tribologia cienkich warstw w nanoskali*
- NanoTech Poland International Conference & Exhibition**
- 34 01/06/17 – Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
03/06/17 M. Weiss, Ł. Majchrzycki, A. Ptak,  
*Nanoscale adhesion and friction in reduced graphene oxide*
- NanoTech Poland International Conference & Exhibition**
- 33 01/06/17 – Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
03/06/17 A. Ptak, M. Weiss, S. Maćkowiak,  
*Nanotribology. Friction force versus sliding velocity*
- NanoTech Poland International Conference & Exhibition**
- 32 01/06/17 – Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
03/06/17 K. Kucharczyk, K. Kazmierska, M. Weiss, A. Ptak, A. Mackiewicz, H. Dams-  
Kozłowska, *Bioengineering of silk protein enables to control the property of  
silk spheres for drug delivery*
- IX Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii  
bliskich oddziaływań STM/AFM**
- 31 30/11/16 – Zakopane / Polska; forma: ustna; krajowa  
04/12/16 M. Weiss, Ł. Majchrzycki, E. Bystrzycka, M. Cichomski, A. Ptak,  
*Adhezja i tarcie w samoorganizujących się warstwach fluorosilanów*
- 10<sup>th</sup> International Congress of Societas Humboldtiana Polonorum**
- 30 30/06/16 – Łódź / Polska; forma: ustna oraz plakat; międzynarodowa  
02/07/16 M. Weiss, K. Kucharczyk, H. Dams-Kozłowska, A. Mackiewicz, A. Ptak,  
*Characterization of bioengineered spider silk spheres for biomedical  
applications*
- NanoTech Poland International Conference & Exhibition**
- 29 22/06/16 – Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
25/06/16 K. Herman, Ł. Majchrzycki, M. Weiss, M. Lekka, A. Ptak, *Force spectroscopy  
measurements of concanavalin A – carboxypeptidase Y specific interactions*
- NanoTech Poland International Conference & Exhibition**
- 28 22/06/16 – Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
25/06/16 A. Ptak, K. Herman, M. Weiss, Ł. Majchrzycki, M. Lekka, *Force spectroscopy  
studies on protein-ligand interactions: models and interpretations*
- 13<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in  
Natural Science (ISSRNS)**
- 27 13/06/16 – Ustroń / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
18/06/16 Ż. Kołodziejka, Z. Pietralik, M. Weiss, M. Kozak, *Complexes based on*



*trigemini surfactants and natural lipids as new effective carriers for gene therapy*

#### 24<sup>th</sup> Annual World Forum on Advanced Materials – POLYCHAR

- 26 09/05/16 –  
13/05/16 Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
M. Weiss, Ł. Majchrzycki, E. Bystrzycka, M. Cichomski, A. Ptak,  
*Tribological characterization of nanoscale adhesion and friction phenomena between fluoroalkylsilanes and a silicon AFM tip*

#### 611. WE Heraeus – Seminar on Mechanisms of Tribology

- 25 29/03/16 –  
01/04/16 Bad Honnef / Niemcy; forma: plakat; międzynarodowa  
M. Weiss, Ł. Majchrzycki, E. Bystrzycka, M. Cichomski, A. Ptak,  
*AFM quantitative characterization of nanoscale friction and adhesion between fluoroalkylsilanes and silicon*

#### 11<sup>th</sup> Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials

- 24 18/11/15 –  
19/11/15 Cottbus / Niemcy; forma: plakat; międzynarodowa  
M. Weiss, A. Nowicka, K. Kędzierski, Z. Okulus, *The influence of carbon nanotubes on the properties of acrylate polymer-based nanocomposites*

#### American Heart Association: Scientific Sessions 2015

- 23 07/11/15 –  
11/11/15 Orlando, FL / USA; forma: ustna; międzynarodowa  
L. Puzzi, V. Martinelli, M. Weiss, P. Gurha, A. J. Marian,  
O. Sbaizero, *Altered biomechanical properties of PKP2-deficient H1-1 cardiac cells*

#### XIII<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy: From Molecules to Molecular Materials, Biological Molecular Systems and Nanostructures

- 22 09/09/15 –  
13/09/15 Wrocław / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
A. Nowicka, K. Kędzierski, M. Weiss, M. Szybowicz, M. Drozdowski,  
*Characterization of acrylate / carbon nanotubes composites*

#### XLIII Zjazd Fizyków Polskich

- 21 06/09/15 –  
11/09/15 Kielce / Polska; forma: plakat; krajowa  
K. Kędzierski, A. Nowicka, M. Weiss, *Charakteryzacja kompozytów na bazie metakrylanów zawierających wielościenne nanorurki węglowe*

#### XLIII Zjazd Fizyków Polskich

- 20 06/09/15 –  
11/09/15 Kielce / Polska; forma: ustna; krajowa  
A. Ptak, M. Weiss, J. Dąbrowski, K. Herman, M. Lekka, *Analiza oddziaływań białko-ligand z zastosowaniem różnych modeli termicznie aktywowanego zerwania*

#### 3<sup>rd</sup> workshop on surface structures: electron diffraction for quantitative surface structure determination (ICSOS)

- 19 19/07/15 –  
26/07/15 Łódź / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
M. Weiss, K. Wasiński, P. Półrolniczak, M. Walkowiak, W. Strupiński,  
*Different approaches to large-area graphene sheets production on copper catalyst by chemical vapour deposition*

#### VII Krajowa Konferencja Nanotechnologii

- 18 25/06/15 –  
27/06/15 Poznań / Polska; forma: plakat; krajowa

**M. Weiss**, K. Herman, Ł. Majchrzycki, M. Lekka, A. Ptak, *Study of specific protein-ligand interactions by means of single-molecule dynamic force spectroscopy and the models of thermally activated unbinding*

#### Scanning Probe Spectroscopy 2015

- 17 21/06/15 –  
24/06/15 Poznań / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
**M. Weiss**, K. Herman, Ł. Majchrzycki, M. Lekka, A. Ptak, *Dynamic force spectroscopy characterization of the single specific protein-ligand interactions*

#### Scanning Probe Spectroscopy 2015

- 16 21/06/15 –  
24/06/15 Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**L. Puzzi**, V. Martinelli, **M. Weiss**, L. Mestroni, O. Sbaizero, *Biomechanical properties of mouse atrial cardiomyocytes as a tissue model for cardiac diseases therapy*

#### Scanning Probe Spectroscopy 2015

- 15 21/06/15 –  
24/06/15 Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**K. Herman**, **M. Weiss**, Ł. Majchrzycki, M. Lekka, A. Ptak, *Quantitative characterization of the concanavalin A – carboxypeptidase Y specific interactions*

#### Symposium Młodych Naukowców Wydziału Fizyki

- 14 20/05/15 Warszawa / Polska; forma: ustna; krajowa  
**K. Herman**, **M. Weiss**, Ł. Majchrzycki, M. Lekka, A. Ptak, *Badanie oddziaływań specyficznych konkanawalina A – karboksypeptydaza Y metodą dynamicznej spektroskopii sił*

#### Biomolecules and Nanostructures 5

- 13 13/05/15 –  
17/05/15 Jaroszewice k. Wadowic / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**M. Weiss**, K. Herman, M. Lekka, A. Ptak, *Quantitative characterization of protein-ligand interactions by means of dynamic force spectroscopy*

#### VIII Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM

- 12 03/12/14 –  
07/12/14 Zakopane / Polska; forma: plakat; krajowa  
**K. Herman**, E. Kubiś, **M. Weiss**, A. Ptak, M. Lekka, *Badanie oddziaływań typu białko-ligand metodą dynamicznej spektroskopii sił*

#### VIII Seminarium: Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM

- 11 03/12/14 –  
07/12/14 Zakopane / Polska; forma: ustna; krajowa  
**M. Weiss**, K. Herman, M. Lekka, A. Ptak, *Analiza oddziaływań typu białko-ligand – porównanie modeli Bella-Evansa i Dudko-Hummera-Szabo*

#### 10<sup>th</sup> Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials

- 10 13/11/14 –  
14/11/14 Wrocław / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
**K. Herman**, **M. Weiss**, M. Lekka, A. Ptak, *Specific interactions between concanavalin A and carboxypeptidase Y by dynamic force spectroscopy*

#### 10<sup>th</sup> Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials

- 9 13/11/14 –  
14/11/14 Wrocław / Polska; forma: ustna; międzynarodowa  
**M. Weiss**, K. Wasiński, P. Półrolniczak, M. Kościński, M. Walkowiak, *Graphene domains growth from ethanol on copper substrate by ambient*

*pressure chemical vapor deposition*

#### **4<sup>th</sup> National Conference on Nano- and Micromechanics**

- 8      08/07/14 –  
10/07/14      Wrocław / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**M. Weiss**, Ż. Kołodziejska, A. Ptak, K. Kucharczyk, H. Dams-Kozłowska,  
*Temperature and time-dependent structural stability of engineered spider silk  
spheres measured by atomic force microscopy*

#### **12<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS)**

- 7      15/06/14 –  
20/06/14      Warszawa / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
Ż. Kołodziejska, Z. Pietralik, **M. Weiss**, M. Kozak,  
*Gemini surfactant as effective agents for delivery of nucleic acids*

#### **IV Sympozjum CNBM UAM**

##### ***Nanomaterials and their application to Biology and Medicine***

- 6      15/06/14 –  
18/06/14      Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**M. Weiss**, K. Kucharczyk, Ż. Kołodziejska, H. Dams-Kozłowska, A. Ptak,  
*Structural changes of engineered spider silk spheres studied by means of  
atomic force microscopy*

#### **42 Zjazd Fizyków Polskich**

- 5      08/09/13 –  
13/09/13      Poznań / Polska; forma: ustna; krajowa  
**M. Weiss**, H. Dams-Kozłowska, A. Mackiewicz, A. Ptak, *Badania sfer  
białkowych wykonanych z inżynierowanego jedwabiu pajęczego za pomocą  
mikroskopu sił atomowych*

#### **Workshop: Application of Scanning Probe Microscopy (SPM) in Life Sciences, Soft Matter and Nanofabrication**

- 4      26/08/13 –  
30/08/13      Aalborg / Dania; forma: ustna; międzynarodowa  
**M. Weiss**, H. Dams-Kozłowska, A. Ptak, *Determination of dimensions of  
engineered spider silk spheres by atomic force microscopy*

#### **VI Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO13**

- 3      09/07/13 –  
12/07/13      Szczecin / Polska; forma: plakat; krajowa  
**M. Weiss**, H. Dams-Kozłowska, A. Ptak, *Determination of dimensions of  
engineered spider silk spheres by atomic force microscopy*

#### **XIII Spotkanie Ogólnopolskiego Klubu Demonstratorów Fizyki**

- 2      19/06/13 –  
21/06/13      Poznań / Polska; forma: ustna; krajowa  
**M. Weiss**, *Kontrolowana lewitacja magnetyczna w praktyce*

#### **III Sympozjum CNBM UAM**

##### ***Nanomaterials and their application to Biology and Medicine***

- 1      16/06/13 –  
19/06/13      Poznań / Polska; forma: plakat; międzynarodowa  
**M. Weiss**, H. Dams-Kozłowska, A. Ptak, *Nanoscale characterization of the  
mechanical properties of engineered spider silk spheres by atomic force  
microscopy*