



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**DEPOZICE MOLEKULÁRNÍCH MAGNETŮ NA „2D“
MATERIÁLY**

DEPOSITION OF MOLECULAR MAGNETS ON „2D“ MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ŠÁRKA VAVREČKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAKUB HRUBÝ

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Šárka Vavrečková**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Hrubý**
Akademický rok: 2019/20

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

Depozice molekulárních magnetů na „2D“ materiály

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem práce je příprava molekulárních magnetů na tzv. „2D“ materiálech (grafen, dichalkogenidy přechodných kovů) a studium jejich interakce pomocí terahertzového spektrometru fungujícího na principu elektronové spinové rezonance (THz–FraScan–ESR). Vzorky budou mít víceúrovňový charakter složený ze substrátu (zlato, křemík) vrstvy „2D“ materiálu a na ní deponovaných jednomolekulárních magnetů/kvantových bitů. Takto připravený vrstevnatý materiál bude posléze charakterizován z hlediska morfologie (SEM, AFM), elektrických a magnetických vlastností (ESR, XPS).

Cíle bakalářské práce:

Vypracování rešerše k tématu práce.
Depozice molekulárních magnetů.
Charakterizace připravených vzorků a diskuze výsledků.

Seznam doporučené literatury:

WEIL, J. a BOLTON, J. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. John Wiley & Sons, Inc. (John Wiley & Sons, 2007).
GATTESCHI, D., SESSOLI, R. a VILAIN, J. Molecular Nanomagnets. (Oxford University Press, 2007).
CIESIELSKI, A. a P. SAMORÍ, Supramolecular Approaches to Graphene: From Self-Assembly to Molecule-Assisted Liquid-Phase Exfoliation, Advanced Materials. 6030–6051, (2016).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá depozicí jednomolekulárních magnetů na 2D materiály a studiem jejich chování na površích. Teoretická část pojednává o jednomolekulárních magnetech, způsobech jejich depozice a vybraných 2D materiálech – grafenu a sulfidu molybdeničitém. Dále jsou popsány fyzikální principy zvolených charakterizačních metod (mikroskopie atomárních sil, Ramanova spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie a elektronová paramagnetická rezonance). V experimentální části byla provedena exfoliace grafitu a sulfidu molybdeničitého a následně depozice vybraného jednomolekulárního magnetu jak z roztoku tak pomocí termální sublimace. Výsledné vícevrstevnaté vzorky byly posléze charakterizovány pomocí zmíněných metod a na závěr byly diskutovány výsledky.

Abstract

This thesis deals with deposition of single-molecule magnets on 2D materials and studies their behavior on surfaces. Theoretical part contains information about properties of single-molecule magnets, deposition methods and also information about chosen 2D materials – graphene and molybdenum disulfide. Further, the physical principles of the selected characterization methods (atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and electron paramagnetic resonance) are described. In the experimental part graphene and molybdenum disulfide were exfoliated. Afterwards, depositions of single-molecule magnets from solution and by thermal sublimation were made. After that, samples were analyzed using the mentioned methods and results were discussed.

Klíčová slova

JMM, depozice, 2D materiály, magnetochemie

Keywords

SMM, deposition, 2D materials, magnetochemistry

VAVREČKOVÁ, Š. *Depozice molekulárních magnetů na „2D“ materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 36 s. Vedoucí práce Ing. Jakub Hrubý.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Depozice molekulárních magnetů na „2D“ materiály* vypracovala samostatně pod vedením Ing. Jakuba Hrubého a že veškerou použitou literaturu a ostatní informační zdroje uvádím v seznamu literatury.

Šárka Vavrečková

Ráda bych poděkovala Ing. Jakubovi Hrubému za odborné vedení, trpělivost a ochotu při konzultacích a vypracování bakalářské práce. Také děkuji Ing. Miroslavu Bartošovi, Ph.D. za pomoc s exfoliací, Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za podnětné rady ohledně chemických aspektů práce a Ing. Antonínu Sojkovi za uvedení do problematiky a spolupráci při měření pomocí EPR. Na závěr děkuji své rodině a blízkým za materiální a emocionální podporu během studia.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Šárka Vavrečková

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	2
1.1 Jednomolekulární magnety (JMM)	2
1.1.1 Depozice	3
1.2 2D materiály	5
1.2.1 Grafen	5
1.2.2 Metody výroby	6
1.2.3 Sulfid molybdeničitý MoS ₂	7
1.3 Metody charakterizace vzorků	8
1.3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	8
1.3.2 Ramanova spektroskopie	10
1.3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	11
1.3.4 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)	12
2 Experimentální část	14
2.1 Parametry měření	14
2.2 Postup přípravy 2D materiálů	15
2.3 Vybraný JMM	16
2.4 Depozice	18
2.4.1 Drop-cast metoda	18
2.4.2 Termální sublimace	22
Závěr	30
Literatura	35
Seznam zkratek	36

Úvod

Od objevení prvního jedmolekulárního magnetu (JMM), molekuly $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (zkráceně Mn_{12}), týmem R. Sessoli v 90. letech minulého století uplynuly tři desítky let a světlo světa spatřilo několik stovek dalších [1]. I přesto je jejich chování na površích málo probádanou oblastí. Tyto molekuly vykazují pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulového původu bez nutnosti vzájemné interakce a jsou dostatečně malé, aby vykazovaly kvantové jevy. Proto jsou jednomolekulární magnety velkým příslibem zvýšení kapacity úložiště dat či kvantového počítání [2].

JMM jsou koordinační sloučeniny skládající se z centrálního atomu, který je obklopen organickými ligandy. Ty obsahují funkční skupiny, které jsou příčinou van der Waalsových interakcí molekul se svým okolím, tudíž i s povrchem. Proto bylo sledováno chování molekul JMM na rozdílných 2D materiálech a substrátech. Důležitou roli hraje také přenos – jak JMM, tak i 2D materiálů. Během něj by mohlo dojít například k dekompozici molekul na nestabilní sloučeniny.

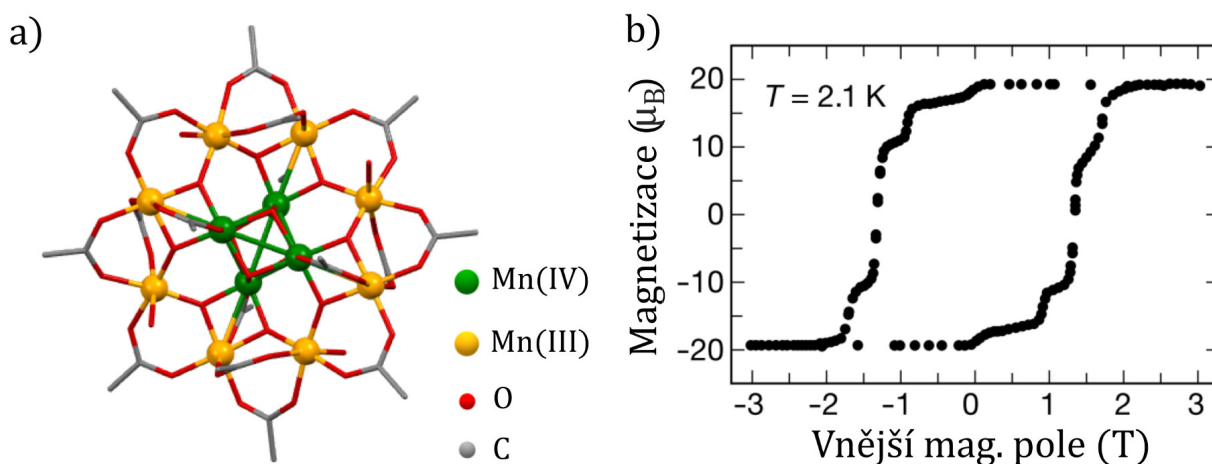
V první části je popsána podstata chování JMM, metody jejich přenosu na substrát a vybrané 2D materiály. Dále jsou vysvětleny fyzikální principy charakterizačních metod, jako je mikroskopie atomárních sil (AFM), Ramanova spektroskopie, fotoelektronová spektroskopie (XPS) a elektronová paramagnetická rezonance (EPR).

Experimentální část se věnuje přípravě vzorků sestávajících ze tří vrstev – substrátu (křemík, zlato), 2D materiálu (grafen a sulfid molybdeničitý) a vrstvy JMM. Přenos JMM byl proveden pomocí termální sublimace a depozicí z roztoku. Cílem bakalářské práce je provést úspěšnou depozici a následně připravené vzorky charakterizovat z hlediska morfologie (AFM), chemického složení (XPS, Ramanova spektroskopie) a magnetických vlastností (EPR).

1. Teoretická část

1.1. Jednomolekulární magnety (JMM)

Molekuly, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulárního původu při nízkých teplotách, se chovají jako nanoskopické magnety, a proto jsou označovány jako jednomolekulární magnety (zkr. JMM). Jde o koordinační sloučeniny přechodných kovů, případně lanthanoidů nebo aktinoidů. JMM se skládají z centrálních atomů (např. Co, Mn, Fe, Cu, Gd, Er, Tb, Dy), na které jsou navázány organické ligandy. Pokud molekula obsahuje jeden centrální atom, tak ji nazýváme jednoiontový magnet (JIM) [1]. Magnetické chování prvního jednomolekulárního magnetu $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (zkráceně Mn_{12}) bylo pozorováno v roce 1993 [3]. Jeho struktura a naměřená smyčka magnetické hystereze jsou na Obr. 1.1. JMM vykazují stejně jako makroskopické magnety velkou magnetickou anizotropii, což znamená, že míra magnetizace závisí na směru působení vnějšího magnetického pole. Nejlépe dochází k magnetizaci při působení vnějšího magnetického pole podél „snadné“ osy magnetizace (z angl. *easy axis*). Průběh magnetizace v závislosti na vnějším magnetickém poli zobrazuje hysterezní smyčka. Na ní můžeme vidět, že po dosažení maximální magnetizace zůstávají její hodnoty vysoké i při zmenšování působení vnějšího pole. K jejímu zrušení je třeba působení vnějšího pole s opačnou polaritou. Hysterezní smyčka rovněž vykazuje schodovité skoky, které jsou způsobeny kvantovým tunelováním magnetizace.



Obr. 1.1: a) Struktura prvního jednomolekulárního magnetu Mn_{12} . b) Hysterezní smyčka při teplotě 2,1 K. Převzato a upraveno z [4].

Jak už bylo zmíněno, JMM vykazují pomalou relaxaci magnetizace při teplotách nižších než je tzv. blokovací teplota (řádově desítky kelvinů). Například molekula Mn_{12} při teplotě 2 K vydrží zmagnetována až 2 roky [5]. Takovýto jev činí JMM zajímavými z hlediska ukládání dat. Jedna molekula, která by reprezentovala jeden bit, má v případě Mn_{12} velikost $17 \times 17 \text{ Å}^2$. To znamená hustotu pokrytí 35 Tbit/cm², což je přibližně 200× víc, než používají současné technologie (0,2 Tbit/cm²) [6]. JMM se rovněž dají využít v molekulární spintronice nebo díky kvantovému chování v kvantovém počítání jako kvantové bity tzv. qubity. Oproti klasickému bitu, který nabývá hodnot 0 a 1, qubit využívá superpozice těchto dvou stavů [2].

Magnetické chování

Magnetické chování JMM je řízeno anizotropickými parametry štěpení energetických hladin v nulovém magnetickém poli (ZFS – *Zero Field Splitting*) a je popsáno pomocí spinového Hamiltoniánu ve tvaru

$$\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (1.1)$$

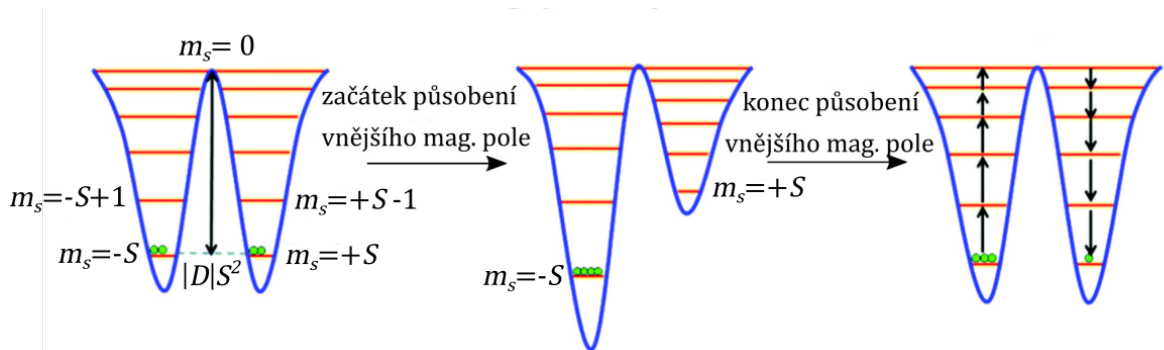
kde D je parametr axiální magnetické anizotropie, E parametr romboické magnetizace anizotropie, S celkové spinové kvantové číslo a $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ jsou projekce spinu do jednotlivých os kartézského souřadnicového systému. Podle hodnoty D rozlišujeme dva základní typy magnetické anizotropie: 1. $D < 0$ – magnetizace molekul je ve směru „snadné“ osy magnetizace, 2. $D > 0$ – magnetizace molekul je ve směru kolmém na „snadnou“ osu magnetizace. Charakteristické chování JMM je pozorováno při záporné hodnotě D . Proces magnetizace a relaxace je obvykle ilustrován pomocí dvojité potenciálové jámy s energetickou bariérou o velikosti

$$U_{\text{eff}} = |D|S^2 \quad (1.2)$$

pro molekuly s celočíselným celkovým spinem a

$$U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4) \quad (1.3)$$

pro molekuly s neceločíselným celkovým spinem. Dvojitá potenciálová jáma obsahuje $2S + 1$ hladin, které jsou charakterizovány spinovým kvantovým číslem m_s , kde platí $-S \leq m_s \leq S$. Postup magnetizace a relaxace je znázorněn na Obr. 1.2. K převrácení magnetizace tedy musí spin překonat energetickou bariéru U_{eff} postupnými přeskoky mezi hladinami [7].



Obr. 1.2: Schématické znázornění magnetizace a relaxace magnetizace JMM. Převzato a upraveno z [8].

1.1.1. Depozice

JMM jsou vyráběny chemickou syntézou ve formě krystalického prášku. K zjišťování jejich aplikačního potenciálu je nutné přenést je na substrát. Z hlediska průmyslového využití je praktické vyrábět vrstvy. Tenké magnetické filmy či monovrstvy JMM je možné tvořit několika způsoby. Ty nejběžnější jsou popsány v následujících odstavcích. V experimentální části byla použita aplikace kapky roztoku v inertní dusíkové atmosféře a termální sublimace ve vysokém vakuu.

1.1. JEDNOMOLEKULÁRNÍ MAGNETY (JMM)

„Mokrý“ chemie

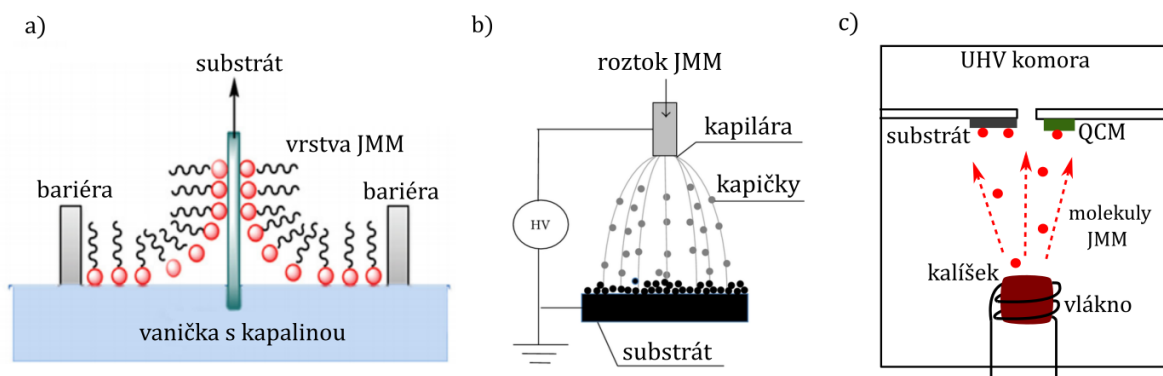
Základem přenesení pomocí tzv. „mokrý“ chemie je roztok komplexu a rozpouštědla, který se nanese na substrát, a poté se rozpouštědlo vypaří. Nanesení je možno provést několika způsoby – např. obyčejným kápnutím roztoku na vzorek (tzv. drop-cast metoda) [9], využitím spin-coateru nebo pomocí metody Langmuira–Blodgettové (LB) [10]. Princip je zobrazen na Obr. 1.3a. Do vaničky s kapalinou je na povrch nanесena vrstva roztoku molekul, vzorek určený k depozici je ponořen do kapaliny a pomocí držáku je kontrolovaně vynořován. Pomocí pohyblivých bariér se reguluje koncentrace molekul. Vrstva z povrchu hladiny se přenesе na povrch substrátu. S každým dalším ponořením a vynořením se nanáší další vrstva. Obdobou metody LB je metoda Langmuira-Schaefera (LS), kdy je ponořovaný vzorek orientován rovnoběžně s hladinou kapaliny [11, 12].

Depozice elektrosprejem

Často se také používá depozice pomocí elektrospreje (ESD – *Electrospray Deposition*). Roztok JMM protéká kapilárou, na jejíž špičce je přivedeno vysoké napětí. Vlivem elektrického pole se kapalina formuje do kužele, ze kterého jsou emitovány kapky s velkým povrchovým nábojem. Vlivem odpařování se zvyšuje povrchová hustota náboje. Pokud dosáhne kritické hodnoty, dochází k tzv. Coulombické explozi, tj. rozdělení na menší kapičky. Proces se opakuje a vznikají čím dál menší kapičky, dokud nedopadnou na vzorek (schématicky na Obr. 1.3b) [13]. Tato metoda se používá pro molekuly, které vlivem vysokých teplot podléhají dekompozici, jelikož může probíhat i při pokojové teplotě [14].

Termální sublimace

Dalším způsobem depozice je termální sublimace s využitím efuzní cely. Princip je zobrazen na Obr. 1.3c. V komoře je za vysokého vakua pomocí žhaveného vlákna zahříván kalíšek, ve kterém je umístěn prášek JMM. Molekuly JMM sublimují, opouštějí kalíšek a dopadají na substrát umístěný v držáku vzorků. K určování tloušťky vrstvy během depozice slouží mikrováhy s křemenným krystalem (QCM – *Quartz Crystal Microbalance*), které měří změnu frekvence kmitání vlivem změny hmotnosti způsobené ulpíváním molekul. Teplota uvnitř komory se kontroluje pomocí termočlánku.



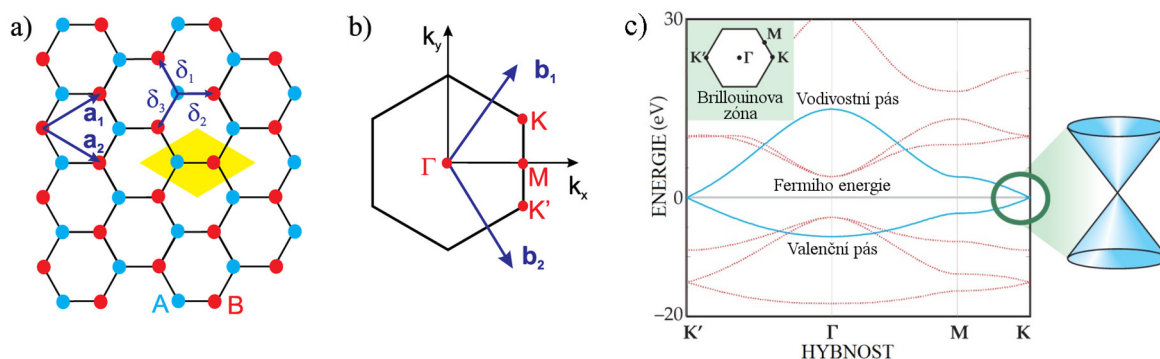
Obr. 1.3: a) Schéma LB metody. Upraveno z [11]. b) Schéma elektrosprejové depozice. Převzato a upraveno z [15]. c) Schéma komory pro termální sublimaci.

1.2. 2D materiály

Tyto materiály jsou charakterizovány omezením rozměru v jedné dimenzi na velikost v řádech nanometrů až jednotek atomů. Tento rozměr výrazně ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti, což činí 2D materiály velmi zajímavými z hlediska využití (elektronika, senzory). Od roku 2004, kdy byl poprvé experimentálně získán grafen, nastal velký rozvoj v oblasti zkoumání 2D materiálů a v současnosti mezi nejznámější patří: monovrstvy tvořené atomy jednoho prvku (např. grafen), dichalkogenidy přechodných kovů (MoS_2) či hexagonální nitrid boritý [16, 17].

1.2.1. Grafen

Grafen je jedna z alotropických forem uhlíku. Monovrstva grafenu je tvořena hexagonálně uspořádanými atomy uhlíku. První vzorky monovrstvy grafenu byly připraveny v roce 2004 týmem pod vedením K. Novoselova¹ a A. Geima¹ na univerzitě v Manchesteru [18]. Primitivní buňka je tvořena 2 atomy uhlíku, A a B, které jsou od sebe vzdáleny 1,42 Å. Každý z nich tvoří trojúhelníkovou 2D síť (viz Obr. 1.4a). První Brillouinova zóna (1. BZ) reciproké mřížky má tvar šestiúhelníku, jak je ukázáno na Obr. 1.4b. Středem Brillouinovy zóny je bod Γ a rohy šestiúhelníku body K a K'. Uhlíkové atomy mají 4 valenční elektrony, kde 3 z nich se podílejí na kovalentních σ vazbách s 3 nejbližšími atomy a zbývající 4. valenční elektron je ve volném 2p orbitálu. Ten by se podílel na slabé π vazbě kolmé k rovině σ vazeb, která může být orientována nad nebo pod tuto rovinu. Podle orientace se tyto elektrony rozlišují na valenční π nebo vodivostní π^* elektrony a tvoří energiové pásy. Jak vidno na Obr. 1.4c, valenční a vodivostní pásy se dotýkají v bodech K a K', které jsou také známy jako tzv. Diracovy body (ve 3D schématicky znázorněno jako tzv. Diracův kužel) [20].



Obr. 1.4: a) Mřížka grafenu, žlutě vyznačena primitivní buňka, modře translační vektory primitivní buňky. b) 1. BZ, její významné body a translační vektory reciproké mřížky. c) pásová struktura podél významných bodů 1. BZ a Diracův kužel. Převzato a upraveno z [19, 20].

Díky silným vazbám je grafen velmi pevný. Protože se v Diracově bodě střetává valenční s vodivostním pásem, je grafen považován za polovodič s nulovým zakázaným pásem. Z toho vyplývá vysoká pohyblivost nosičů náboje. Grafen také dokáže absorbovat záření všech frekvencí elektromagnetického spektra. Jedna vrstva pohlcuje

¹2010 Nobelova cena za fyziku „za objev grafenu“

1.2. 2D MATERIÁLY

2,3 % světla, takže se jeví jako průhledná [16]. Tyto vlastnosti (zejména šířka zakázaného pásu, která pokud je nulová, není vhodná pro některé aplikace – např. tranzistor) však mohou být ovlivňovány různými defekty krystalové struktury, vnějším elektromagnetickým polem, dotováním nebo počtem vrstev. K charakterizaci grafenu lze použít Ramanovu spektroskopii nebo mikroskop atomárních sil (AFM) [16, 22]. Transportní vlastnosti lze bezkontaktně měřit pomocí mikrovlnné absorpce pomocí vysokofrekvenční elektronové paramagnetické rezonance (HF-EPR) [21].

1.2.2. Metody výroby

V následujících odstavcích jsou představeny principy vybraných metod výroby grafenu. V experimentální části byl použit grafen vyrobený pomocí mechanické exfoliace a chemické depozice z plynné fáze.

Exfoliace

Tato metoda je založena na rozrušování slabých van der Waalsových interakcí mezi jednotlivými vrstvami krystalu. Exfoliace grafenu může být buď mechanická, nebo chemická. Metoda mechanické exfoliace, kterou použili při prvních exfoliacích i vědci z Manchesterské univerzity, spočívá v odlupování „vloček“ z krystalu grafitu pomocí lepicí pásky. Následně se lepicí páska s vločkami přiloží na substrát a díky van der Waalovým silám mezi poslední grafitovou vrstvou a substrátem na něm ulpí vrstva grafenu. Touto metodou lze připravit vysoce kvalitní vrstvy grafenu bez defektů, avšak pouze do velikosti stovek mikrometrů. S ohledem na časovou náročnost a malý výtěžek je nevhodná pro průmyslové využití [18].

Jednou z chemických exfoliací je exfoliace v kapalně fázi. Tato metoda se dá rozdělit na 3 kroky. V prvním kroku je grafit dispergován v rozpouštědle, kde dojde k narušení slabých van der Waalsových sil. Druhým krokem je odlupování, kdy jsou pomocí ultrazvuku získávány grafenové vločky. V posledním kroku probíhá čištění, při němž je získaný grafenový materiál pomocí centrifugy rozdělen na exfoliovaný a neexfoliovaný [23].

Chemická depozice z plynné fáze

Další hojně využívanou metodou je chemická depozice z plynné fáze (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Kovový substrát je vystaven prekurzorům (plyny obsahující uhlík, nejčastěji metan), které se za vysokých teplot (okolo 1000 °C) štěpí a adsorbují na substrát [25]. Tento proces probíhá v komoře, do které je kontrolovaně pumpován plyn a kde se udržuje stálá teplota. Kvalita závisí na správném nastavení toku plynu, teploty, tlaku, typu substrátu a času depozice. Grafen získaný touto metodou obvykle nemá tak dobré vlastnosti jako mechanicky exfoliovaný, navíc může být znečištěn při přenosu z kovového substrátu, je však možné touto metodou snadněji získat větší homogenní plochy, což je vhodné pro průmyslové využití.

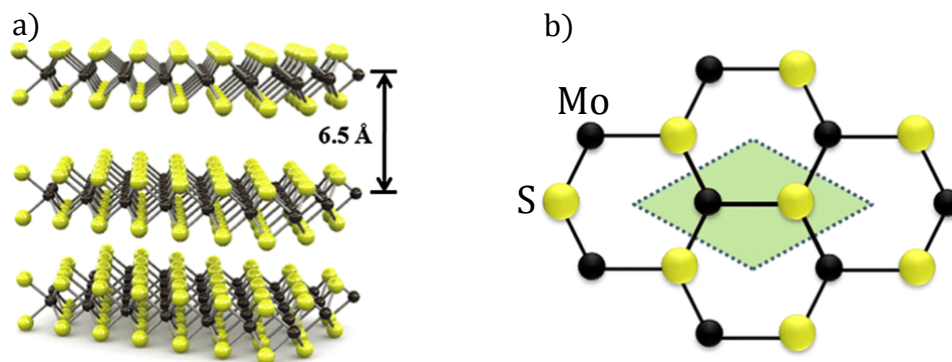
Epitaxní růst

Poslední z často využívaných metod je epitaxní růst. Epitaxe je proces, při kterém na povrchu substrátu vyrůstá tenká krystalická vrstva. Jako substrát se používá karbid

křemíku SiC a ten je žíhán na teplotu $1400\text{ }^{\circ}\text{C} - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy dochází k odpařování atomů křemíku a zbylé atomy uhlíku se formují do grafenové struktury. To celé probíhá v inertní argonové atmosféře [26]. Touto metodou vzniká kvalitní grafen, který již často nemusíme nijak přenášet, protože křemík se jako substrát grafenu používá relativně často. Příprava je však velmi nákladná (např. firma graphensic prodává $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ grafen za 1500 €), což je pro testování chování molekul pro naše účely nevhodné.

1.2.3. Sulfid molybdeničitý MoS_2

Dalším 2D materiálem, který byl použit v mé bakalářské práci, je sulfid molybdeničitý (MoS_2). Ten patří do skupiny dichalkogenidů přechodných kovů (TMDs – *Transition Metal Dichalcogenides*). 2D struktura MoS_2 je složená z Mo a S atomů, které tvoří S–Mo–S sendvič, kde je atom molybdenu provázán kovalentními vazbami s 6 atomy síry. Stejně jako grafen má primitivní buňka 2 atomy a mřížka hexagonální symetrii. Pro lepší představu je struktura MoS_2 zobrazena na Obr. 1.5.



Obr. 1.5: a) Jednotlivé vrstvy MoS_2 . b) Pohled na mřížku shora a vyznačená primitivní buňka. Převzato a upraveno z [27].

Oproti grafenu má monovrstva MoS_2 přímý zakázaný pás o velikosti 1,9 eV, což je velkým příslibem pro polovodičový průmysl. S rostoucím počtem vrstev se zakázaný pás mění na nepřímý. Díky slabým van der Waalovým silám mezi jednotlivými monovrstvami se hojně využívá jako suché mazivo [28]. Další zajímavé využití má v oblasti životního prostředí (čištění vody či pohlcování plynů) [29].

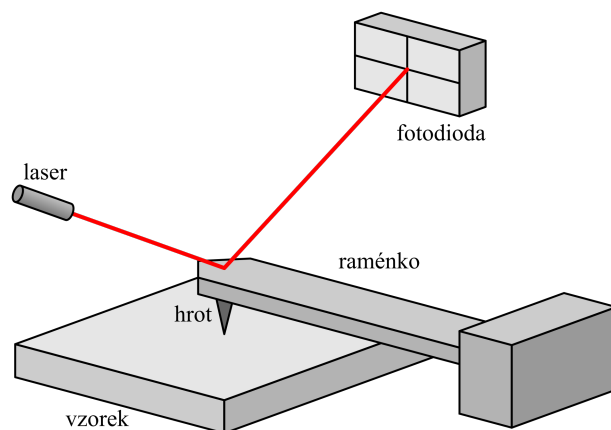
Mezi nejčastější způsoby přípravy patří mechanická exfoliace a chemická depozice z plynné fáze (CVD), kdy při růstu tvoří trojúhelníkové útvary. Princip je obdobný jako u grafenu (viz 1.2.2).

1.3. Metody charakterizace vzorků

Následující kapitola představuje fyzikální principy metod využitých pro charakterizaci tenkých vrstev JMM na 2D materiálech. Vzhledem k tloušťce připravených vrstev jsem využila mikroskopii atomárních sil (AFM) pro topografii, Ramanovu spektroskopii pro studium vibrací, rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS) pro prvkové zastoupení na povrchu a analýzu vazeb a elektronovou paramagnetickou rezonanci (EPR) pro magnetické vlastnosti.

1.3.1. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM – *Atomic force microscopy*) se využívá především ke zkoumání topografie vzorků. Poprvé byla realizována v roce 1986 vědci G. Binnigem², C.F. Quatem a Ch. Gerberem [30]. Princip této metody spočívá v mapování atomárních sil mezi atomy na povrchu vzorku a atomy ostrého hrotu. Ten je upevněn na pružném raménku, které je vychylováno právě v důsledku těchto interakcí. Ohyb raménka se detekuje pomocí laserového svazku, který svítí na špičku raménka a odráží se na citlivou fotodiodu. Ta je rozdělena do čtyř kvadrantů tak, že pokud je raménko v rovnovážné poloze, měřená intenzita dopadajícího laserového paprsku v jednotlivých kvadrantech je stejná. Pokud se raménko vychýlí, laserový paprsek se posune ze středu a intenzita měřená v jednotlivých kvadrantech se bude lišit.



Obr. 1.6: Schéma AFM.

V závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu převládají buď odpudivé, nebo přitažlivé interakce. Ty se často aproximují tzv. Lennard–Jonesovým potenciálem [31], který má tvar

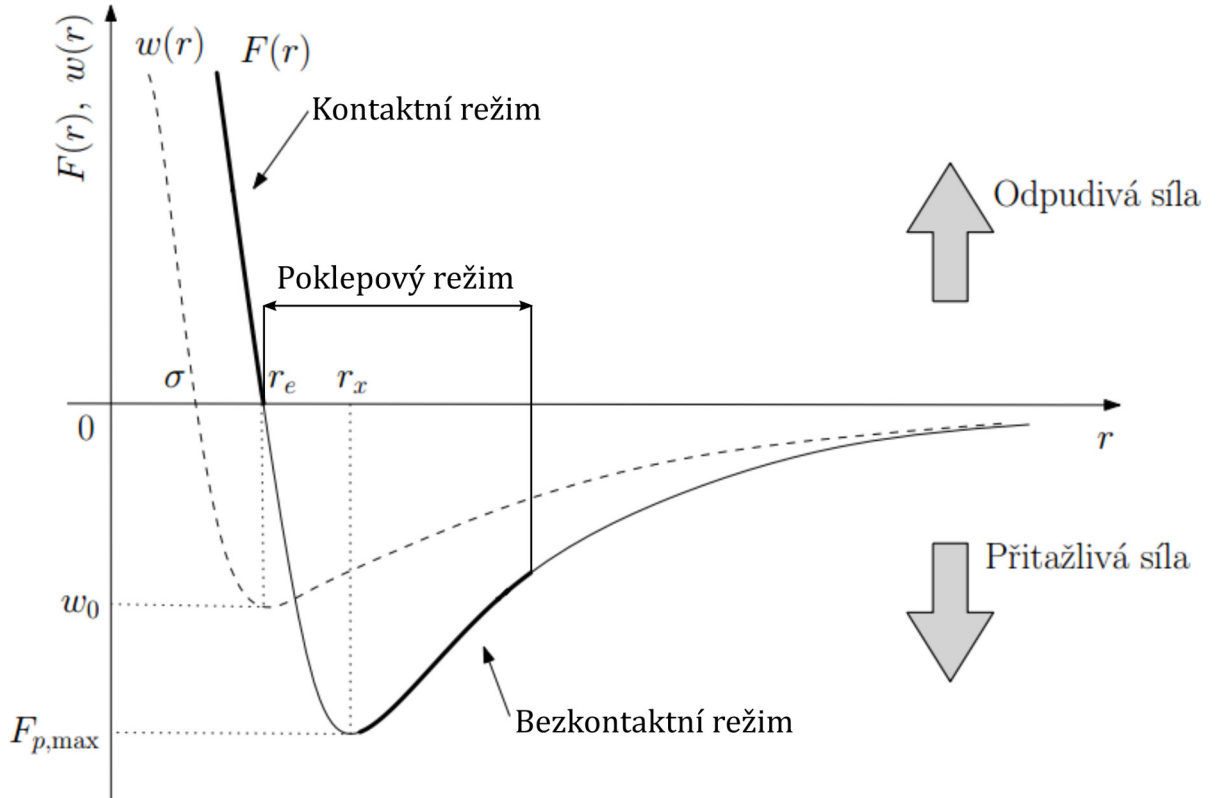
$$\omega(r) = 4\omega_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.4)$$

²1986 Nobelova cena za fyziku „za vynález řádkovacího tunelového mikroskopu“ (předchůdce AFM)

kde r je vzdálenost mezi atomy hrotu a povrchu, σ rovnovážná vzdálenost mezi atomy a ω_0 je minimální potenciální energie. Vztah pro působící sílu se získá pomocí záporně vzaté derivace potenciálu podle r jako

$$F(r) = -\frac{d\omega(r)}{dr} = 24\omega_0 \left[\left(\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} \right) - \left(\frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right]. \quad (1.5)$$

Odpudivé síly (důsledek Pauliho vylučovacího principu) jsou úměrné r^{-13} a přitažlivé (van der Waalsovy síly) jsou naopak úměrné r^{-7} . Na Obr. 1.7 je znázorněna závislost Lennard-Jonesova potenciálu $\omega(r)$ a síly $F(r)$ působící mezi atomy. Pro křivku síly platí, že nad osou je síla odpudivá a pod osou přitažlivá. Ve vzdálenosti r_e nastává minimum potenciálu a výsledné silové působení je nulové. Na obrázku jsou rovněž zakresleny režimy měření.



Obr. 1.7: Závislost Lennard–Jonesova potenciálu ω a síly F na vzdálenosti r dvou částic. Jsou zde vyobrazeny i oblasti působení jednotlivých režimů měření. Převzato a upraveno z [32].

Režimy měření

Právě podle vzdálenosti hrotu od povrchu a převládajících sil se AFM měření dělí na několik režimů [33].

- **Kontaktní režim** – hrot se pohybuje v těsné blízkosti povrchu a raménko ohýbá odpudivá síla. Měření v tomto režimu lze rozdělit na dva módy. Prvním z nich je mód konstantní výšky nad vzorkem, kdy se měří vychýlení raménka, druhým je naopak mód konstantního vychýlení raménka a měření výšky nad vzorkem. V tomto režimu může raménko poškodit vzorek, pokud má velkou tuhost.

1.3. METODY CHARAKTERIZACE VZORKŮ

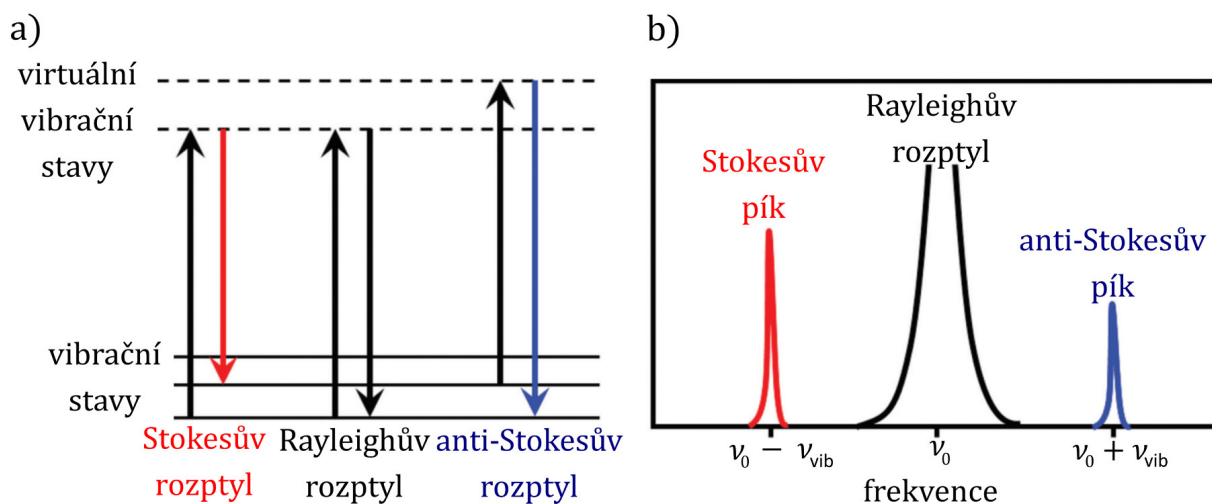
- **Bezkontaktní režim** – při tomto režimu je hrot dál od povrchu, kde na raménko působí přitažlivé síly. Protože jsou tyto síly velmi slabé, tak se raménko rozkmitává na rezonanční frekvenci. Když se přiblíží k povrchu, silové působení ovlivňuje rezonanční frekvenci a amplitudu kmitů. Sledováním těchto změn lze určit povrch vzorku. Zde sice nehrozí poškození vzorku, ale nevýhodou může být zhoršení rozlišení.
- **Pokleповý režim** – tento režim je hybridem dvou předchozích režimů. Spočívá v oscilaci hrotu a občasném dotyku vzorku. Snaží se kompenzovat poškození vzorku a rozlišení. Při experimentech v rámci této práce byl použit pokleповý režim.

1.3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metodou k určování složení a struktury látek. Jak už sám název napovídá, základem metody je Ramanův rozptyl (nepružný rozptyl světla). Ten je pojmenován po indickém fyzikovi Ch. V. Ramanovi³, jenž ho poprvé pozoroval se spolupracovníkem K. S. Krishnanem v roce 1928 [34]. Při dopadu laserového paprsku na vzorek může nastat pružný, nebo nepružný rozptyl fotonů. Mnohem častěji nastává rozptyl pružný, při němž dopadající foton předá energii elektronu, který se excituje na vyšší energiovou hladinu. Následně elektron relaxuje (deexcituje) na původní energiovou hladinu a dojde k vyzáření fotonu o stejné energii (stejně vlnové délce) jako dopadajícího fotonu. Tento rozptyl je znám jako Rayleighův rozptyl a v Ramanově spektru neposkytuje žádné analytické informace. K nepružnému rozptylu dochází tak, že elektron se taktéž excituje na vyšší energiovou hladinu, zde interaguje s fononem (kmitem mříže), deexcituje na jinou než původní energiovou hladinu, a vyzáří se foton s odlišnou vlnovou délkou než foton dopadlý. Pokud se elektron vrátí do vyšší energiové hladiny než původní, rozptýlený foton má nižší energii (delší vlnovou délku). Tomuto rozptylu se říká Stokesův rozptyl. Naopak při návratu elektronu na nižší hladinu má rozptýlený foton větší energii (kratší vlnovou délku) a rozptyl se nazývá anti-Stokesův rozptyl. Protože se elektron excituje na tzv. virtuální hladiny, které nejsou stabilní, k následné relaxaci dochází ihned a tento jev nezávisí na vlnové délce dopadajícího záření. Ze zákona zachování energie rozdíl energií dopadajícího a rozptýleného fotonu odpovídá vzniku nebo zániku fononu, což se projeví změnou vibračního stavu molekuly.

Ramanovo spektrum se tedy skládá ze symetricky umístěných píků vůči píku elastického rozptylu záření o frekvenci ν_0 (viz Obr. 1.8b) [35]. Oblast nižších frekvencí se označuje Stokesovou větví a oblast vyšších frekvencí anti-Stokesovou větví Ramanova spektra. V praxi se Ramanova spektra vykrešlují jako závislost Ramanova posuvu (rozdíl reciproké vlnové délky dopadajícího a rozptýleného záření) na intenzitě signálu a většinou se měří spektrum Stokesovy větve Ramanova spektra, jelikož má o něco vyšší intenzitu. Polohy těchto píků nám poskytují informace o druhu vázaných atomů v molekule, poněvadž každá látka má své charakteristické spektrum jako otisk prstu. Z intenzity lze vyčíst kvantitativní zastoupení složky ve vzorku [35]. Ramanova spektroskopie hraje také důležitou roli v charakterizaci grafenu. Pomocí ní lze určit například počet a orientaci vrstev, defekty nebo dopanty [37].

³1930 Nobelova cena za fyziku „za výsledky jeho práce při studiu rozptylu světla a za objev Ramanova jevu“



Obr. 1.8: a) Schématické znázornění jednotlivých rozptylů. b) Ramanovo spektrum. Převzato a upraveno z [36].

1.3.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), často také nazývána ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, je velmi používanou metodou k určení chemického složení na povrchu pevné látky. Podstatou této metody je fotoelektrický jev, jenž byl poprvé pozorován H. Hertzem již v roce 1887. Vysvětlení tohoto jevu pomocí kvantování energie elektromagnetického záření poskytl A. Einstein⁴ v roce 1905 [38]. Samotná metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století výzkumnou skupinou pod vedením K. Siegbahna⁵ na Uppsalské univerzitě [39].

XPS spočívá v ozařování vzorku rentgenovým svazkem, který proniká až do hloubky desítek nanometrů pod povrch v závislosti na nastavení přístroje. V této oblasti fotony interagují s atomy a způsobují emisi elektronů v důsledku fotoelektrického jevu. Emitované elektrony mají kinetickou energii

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s, \quad (1.6)$$

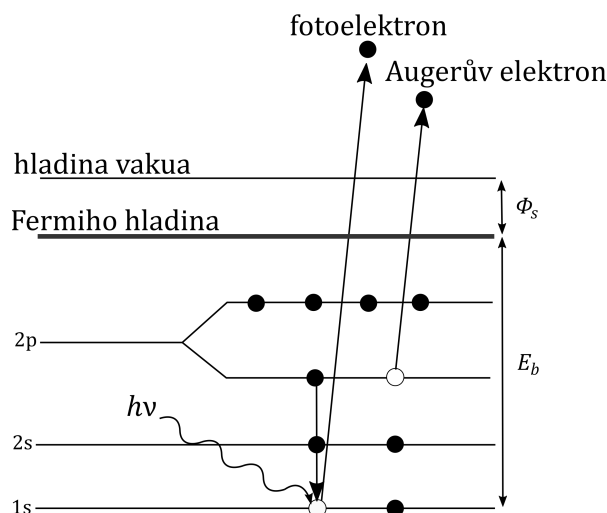
kde $h\nu$ je energie dopadajícího elektromagnetického záření (h je Planckova konstanta a ν frekvence), E_b vazebná energie elektronu vztažena k Fermiho hladině a ϕ_s výstupní práce, která vyjadřuje energii potřebnou k uvolnění elektronu z Fermiho hladiny na hladinu vakua. Průběh fotoelektrického jevu je ukázán na Obr. 1.9. Následně pomocí analyzátoru měříme rozdělení kinetické energie fotoelektronů. Ze znalosti kinetické energie jsme pak schopni získat hodnotu vazebné energie. Výsledkem je fotoelektronové spektrum obsahující fotoelektronové čáry (píky), z jejichž polohy, intenzity a tvaru lze získat informace o chemické povaze atomů [39].

Ve fotoelektronovém spektru se často objevují také tzv. Augerovy píky, které jsou důsledkem Augerova jevu (viz Obr. 1.9). Když je elektron při fotoelektrickém jevu vyražen z vnitřní hladiny, na jeho místo se přesune elektron z vyšší hladiny. Tím se uvolní energie, která může být vyzářena ve formě fotonu, nebo může být předána jinému elektronu a způsobit jeho uvolnění z atomu. Takto vyzářeným elektronům se říká Augerovy elektrony.

⁴1921 Nobelova cena za fyziku „za vysvětlení fotoelektrického jevu a za zásluhy o teoretickou fyziku“

⁵1981 Nobelova cena za fyziku „za příspěvek k rozvoji elektronové spektroskopie pro chemickou analýzu“

1.3. METODY CHARAKTERIZACE VZORKŮ



Obr. 1.9: Fotoelektrický a Augerův jev.

Tuto metodu lze využít k nedestruktivní analýze povrchu. Jelikož má každý prvek charakteristické hodnoty vazebné energie, poskytuje tato metoda informace o kvalitativním složení povrchu vzorku. Pomocí kvantitativní analýzy intenzit píků jsme dokonce schopni určit i koncentraci prvků. XPS rovněž dokáže odlišit různě vázané atomy téhož prvku, protože způsobují měřitelný posuv čar (tzv. chemický posuv).

1.3.4. Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Metoda elektronové paramagnetické rezonance (EPR – *Electron paramagnetic resonance*) je založena na absorpci elektromagnetického záření látkou obsahující alespoň jeden nepárový elektron. První EPR měření provedl ruský fyzik J. K. Zavojskij v roce 1944. K jejímu pochopení je důležité vysvětlit následující jevy.

Zeemanův jev

Pokud je systém vystaven vnějšímu nenulovému magnetickému poli B , tak se degenerované hladiny elektronu štěpí podle spinového kvantového čísla. Pro jednoduchost je na Obr. 1.10 zobrazen Zeemanův jev pro volný elektron. Tento elektron v dané hladině má potenciální energii

$$E = m_s g_e \mu_B B, \quad (1.7)$$

kde g_e je g -faktor volného elektronu a μ_B Bohrov magneton. Z rozdílu energií těchto hladin plyne rezonanční podmínka, která popisuje, jakou energii musí mít dopadající foton, aby proběhla excitace elektronu:

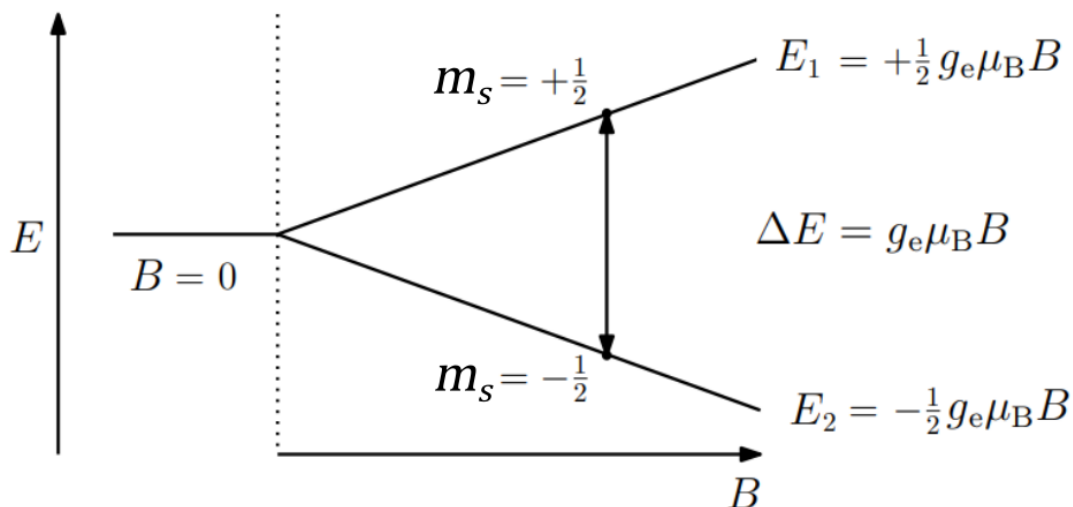
$$\Delta E = g_e \mu_B B = h\nu, \quad (1.8)$$

kde h je Planckova konstanta a ν představuje frekvenci fotonu.

Štěpení energiových hladin v nulovém magnetickém poli (ZFS)

Systém s n nepárovými elektrony má spin $S = n/2$ a $2S+1$ energiových hladin charakterizovaných spinovým kvantovým číslem m_s (viz také kapitola 1.1). Pokud nepůsobí na

systém vnější magnetické pole, jsou hladiny m_s a $-m_s$ degenerované. Jednotlivé hladiny lišící se hodnotou $|m_s|$ se štěpí, tedy mají mezi sebou energiové mezery.



Obr. 1.10: Znázornění Zeemanova jevu pro volný elektron. Převzato a upraveno z [40].

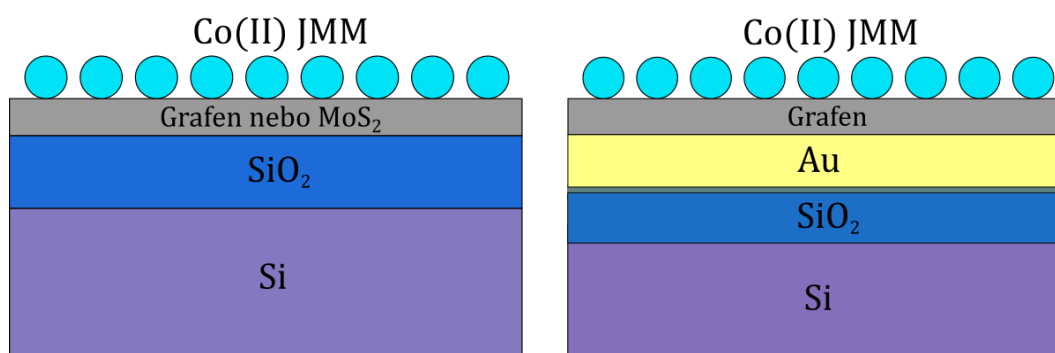
Princip

Při měření EPR se vzorek ozařuje elektromagnetickým vlněním o konstantní frekvenci (často mikrovlny) a mění se velikost působícího magnetického pole. Při určité hodnotě B se splní rezonanční podmínka, foton se absorbuje a nastane přechod elektronu do vyšší energiové hladiny, přičemž se řídí výběrovými pravidly: $\Delta m_s = \pm 1$ a $\Delta m_s = 0$. Nejvíce se uplatňují přechody mezi Zeemanovsky rozštěpenými hladinami. Informace o látce pak poskytuje g -faktor (orientace látky v magnetickém poli). V měření se pak zaznamenává derivace absorpční čáry. Poloha, šířka či profil poskytují informace o měřeném systému (druh paramagnetické částice, spin...) [41].

2. Experimentální část

Jedním z výzkumných směrů skupiny MOTES CEITEC a jejích partnerů je nová generace bolometrů založených na grafenu nebo MoS_2 [42, 43]. Bolometr je zařízení, které pracuje na principu měření změny odporu s měnící se teplotou na čipu bolometru, která je způsobena absorpcí záření. Na takovém bolometru by se dalo uskutečnit mnohem citlivější EPR měření JMM, kdy by se samotné JMM nacházely přímo na bolometrickém čipu. Proto se v experimentální části zaměřuji na vhodný přenos a chování JMM na těchto materiálech.

V rámci praktické části byl studován vybraný kobaltnatý JMM na 2D materiálech (grafen, sulfid molybdeničitý). Finální vzorky mají vícevrstevnatou strukturu (schématicky ukázáno na Obr. 2.1), která se skládá ze substrátu, 2D materiálu a vrstvy JMM. V této práci byly použity 3 různé substráty: křemík, měď a zlato. Postup výroby je popsán na následujících stranách.



Obr. 2.1: Schémata finálních vzorků.

2.1. Parametry měření

K charakterizaci vzorků byly použity metody, jejichž princip je vysvětlen v kapitole 1.3. Veškerá měření proběhla na CEITEC Nano.

AFM

AFM bylo naměřeno na přístroji ICON-SPM a byl použit pokleповý mód. Získaná data byla zpracována v programu Gwyddion.

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla naměřena pomocí konfokálního Ramanova mikroskopu WITec Alpha300 R+. Ve všech měřeních byl použit laser o vlnové délce 532 nm s výkonem 1 mW.

XPS

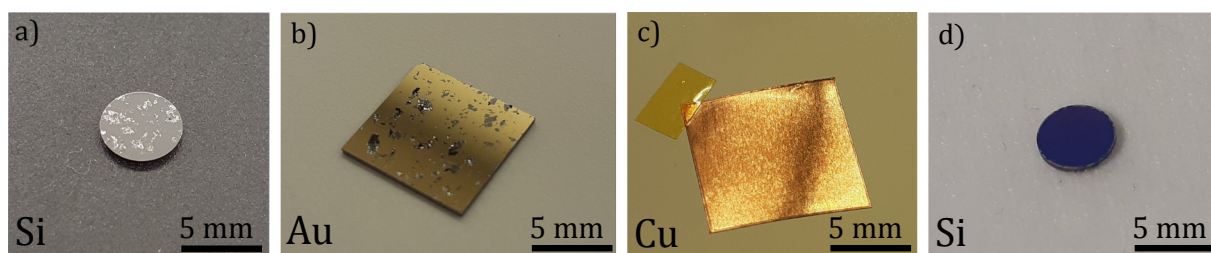
XPS měření proběhla na přístroji Kratos Axis Supra při pokojové teplotě v UHV. Byl použit monochromatický zdroj $\text{Al K}\alpha$ 1486.6 eV (15 mA, 15 kV), hemisférický analyzátor a neutralizace náboje. Všechny píky byly zkorigovány podle píku uhlíku

284,8 eV. Pozadí bylo odečteno užitím Shirleyho metody [44] a jednotlivé složky píků byly nafitovány standardní dekonvoluční metodou s použitím smíšeného Gaussovského (G) a Lorentzovského (L) tvaru čáry (G = 70 % a L = 30 %). K analýze byl použit program CasaXPS 2.3.18.

2.2. Postup přípravy 2D materiálů

Pomocí mechanické exfoliace grafitu byly připraveny vzorky zlata a křemíku s grafenovými vločkami. Několik grafitových zrn bylo nanášeno na pásku. Následně se páska několikrát přilepovala a odlepovala. K přenesení z pásky na substrát byl použit tzv. gel-film (Gel-Pak, USA), který se přiložil na pásku s vločkami, nechal několik desítek minut ležet a poté byl odlepen a přiložen na substrát. Po několika minutách byl odloupen a na substrátu zůstaly přichyceny grafitové vrstvy. Rychlost odtrhávání pásky i gel-filmu výrazně ovlivňuje kvantitu i kvalitu vrstev. U pásky čím rychleji, tím více vloček. U gel-filmu je tomu naopak. Substráty křemíku a zlata po exfoliaci jsou na Obr. 2.2a, b. Pomocí optického mikroskopu byly nalezeny co možná nejtenčí vločky, které byly dále charakterizovány.

Kromě exfoliovaného grafenu byl dále jako substrát použit komerčně dostupný CVD grafen (Graphenea, Španělsko) zakoupený na dvou různých substrátech – křemík a měděná folie a exfoliovaný MoS₂.



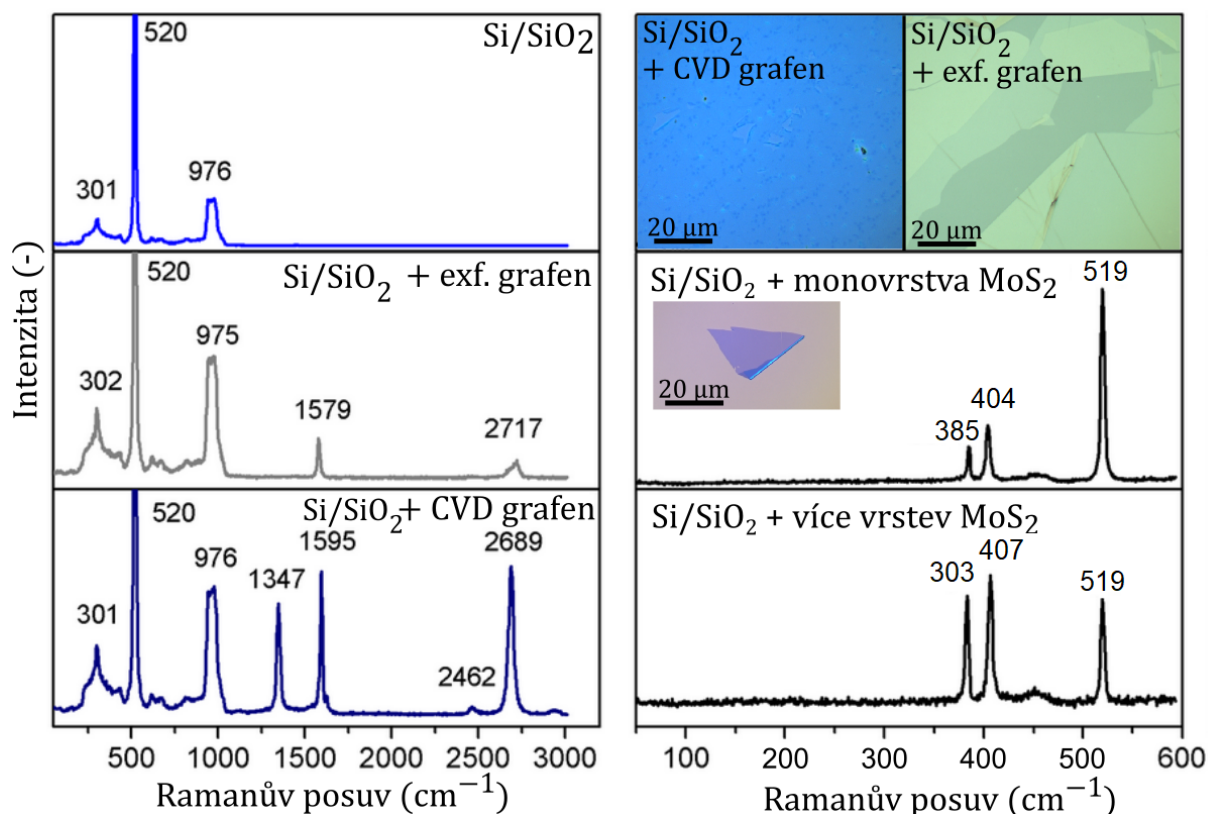
Obr. 2.2: Připravené substráty s grafenem. a) a b) exfoliovaný grafen na různých substrátech, c) a d) grafen připravený pomocí CVD.

Použité 2D materiály byly charakterizovány pomocí Ramanova mikroskopu. Z naměřených Ramanových spekter u použitých 2D materiálů (Obr. 2.3) jsme mohli určit, zda se jedná opravdu o monovrstvu nebo jestli se v nich vyskytují defekty.

Jako substrát byl použit křemík s tenkou vrstvou oxidu křemičitého (SiO₂). Spektrum křemíku má silný pík na 520 cm⁻¹ a dva středně silné píky na 301 cm⁻¹ a 946–976 cm⁻¹ [48]. Exfoliovaný grafen má silný G pík 1579 cm⁻¹. 2D pík na 2717 cm⁻¹ je slabší. Jeho velikost a tvar vypovídá o tom, že se nejedná o monovrstvu, nýbrž několikavrstvý grafen (tedy spíše grafit) [49]. Oproti tomu Ramanovo spektrum grafenu vyrobeného pomocí CVD se vyznačuje třemi silnými píky: 1347 cm⁻¹ (D pík), 1595 cm⁻¹ (G pík) a 2689 cm⁻¹ (2D pík), slabým D' píkem 1627 cm⁻¹ a D+D' píkem 2462 cm⁻¹. Přítomnost silného G píku a slabého D' píku vypovídá o tom, že se v CVD grafenu vyskytují defekty [49].

Oproti exfoliovanému grafenu se podařilo nalézt monovrstvu MoS₂. Srovnání monovrstvy a několika vrstev je na Obr. 2.3 Ve spektru je silný pík 519 cm⁻¹ patřící křemíku a dva silné píky MoS₂. Jejich poloha a vzájemná vzdálenost určuje počet vrstev [27]. V prvním případě jsou píky 385 cm⁻¹ a 404 cm⁻¹ vzdáleny 19 cm⁻¹, v druhém případě je vzdálenost mezi píky větší (24 cm⁻¹).

2.3. VYBRANÝ JMM



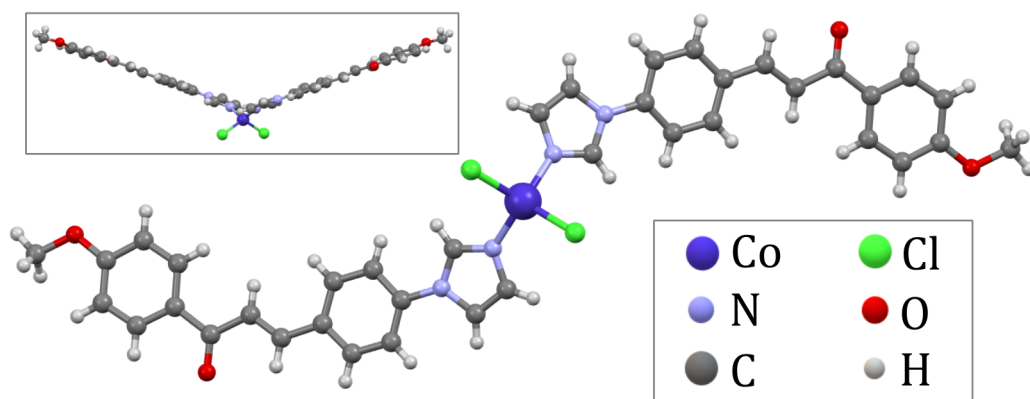
Obr. 2.3: Ramanova spektra exfoliovaného grafenu, grafenu připraveného pomocí CVD, monovrstvy MoS₂ a více vrstev MoS₂. Vpravo nahoře pohled z optického mikroskopu.

2.3. Vybraný JMM

V rámci spolupráce naší skupiny (MOTES CEITEC) s doc. Ing. Radovanem Herchelem, Ph.D. z UPOL jsem se zabývala studiem kobaltnatého JMM, jehož struktura je znázorněna na Obr. 2.4, dále v textu označovaného zkráceně Co(II). Sumární vzorec této molekuly je C₃₈H₃₂Cl₂CoN₄O₄ a její molární hmotnost 738,520 g/mol. Centrální atom kobaltu má oxidační číslo II a valenční orbital má elektronovou konfiguraci 3d⁷. Má tedy 3 nepárové elektrony, a tudíž celkové spinové kvantové číslo $S = 3/2$. Nasyntetizován byl ve formě modrého prášku. Samotná syntéza proběhla obdobně jako v již publikované práci spolupracovníků z Univerzity Palackého v Olomouci [45]. V rámci této spolupráce byl nasyntetizován i tento JMM, konkrétně Bc. Lukášem Masarykem (Mgr. 2020). Jedná se o nový typ JMM, který není komerčně dostupný.

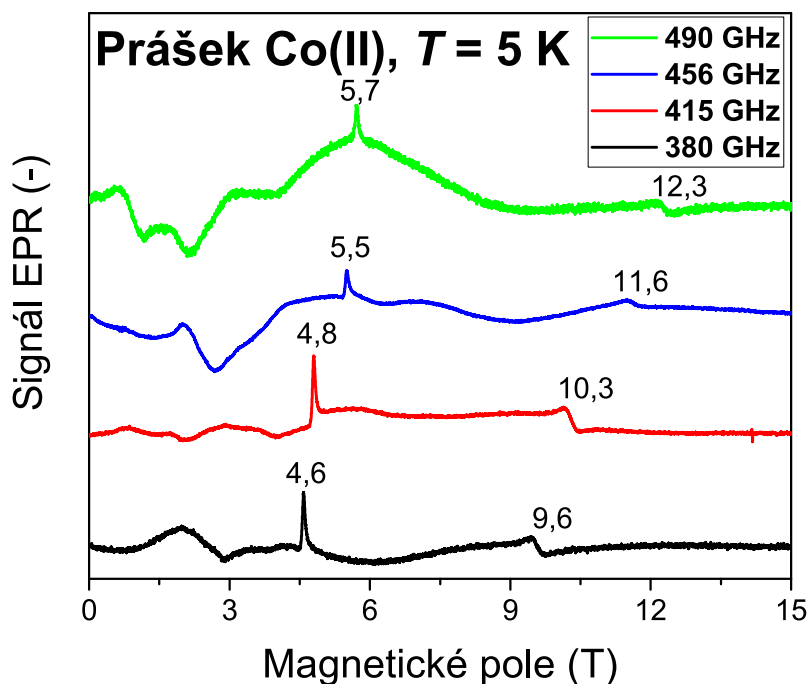
V tomto odstavci je stručně popsána chemická syntéza JMM Co(II). Nejdříve byl připraven ligand (2E)-3-(4-(1H-imidazol-1-yl)fenyl)-1-(4-metoxyfenyl)prop-2-en-1-on (HA3) následujícím postupem. 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehyd (1 mmol; 0,172 g) a derivát acetofenonu (1 mmol) byly rozpuštěny v metanolu (5 mL). Do roztoku byl po kapkách po dobu 30 až 40 minut za stálého míchání při pokojové teplotě přidáván metanolickeý roztok hydroxidu sodného (40%; 1,2 mL). Vzniklá sraženina byla odfiltrována za sníženého tlaku na fritě a promyta studenou směsí metanolu a vody (1:10). Nakonec byl produkt rekrystalizován z metanolu a ponechán přes noc v desikátoru ve vakuu. Následně byla smícháním ligandu a kobaltnaté soli připravena koordinační sloučenina. Roztok CoCl₂ · 6H₂O (0,5 mmol; 0,119 g) v 5 mL metanolu byl

zahřát na 50 °C a poté byl přidán ekvivalent 2 molů ligandu (2 mmol; 0,400 g). Roztok se nechal zchladnout a poté byl 2 hodiny míchán při pokojové teplotě. Modrá sraženina byla odfiltrována a promyta vodou ($2 \times 0,5$ mL) a Et₂O (2×1 mL). Výsledný produkt byl sušen přes noc v desikátoru ve vakuu [46].



Obr. 2.4: Struktura vybraného kobaltnatého JMM. Vlevo nahoře pohled z jiného úhlu.

K ověření magnetických vlastností byl prášek Co(II) změřen pomocí HF-EPR. Spektra EPR byla změřena na nově postaveném spektrometru vysokofrekvenční EPR v CEITEC Nano v Brně. Nasyntetizovaný prášek o hmotnosti 12,2 mg byl stlačen do formy peletky a vložen do kryostatu. Vzorek byl měřen při teplotě 5 K pro čtyři různé frekvence 380 GHz, 415 GHz, 456 GHz a 490 GHz. Výskyt absorpčních píků ve spektrech na Obr. 2.5 dokazuje, že se jedná o paramagnetické částice. Podobná měření byla vykonána na prvním JMM Mn₁₂ v článku [47].

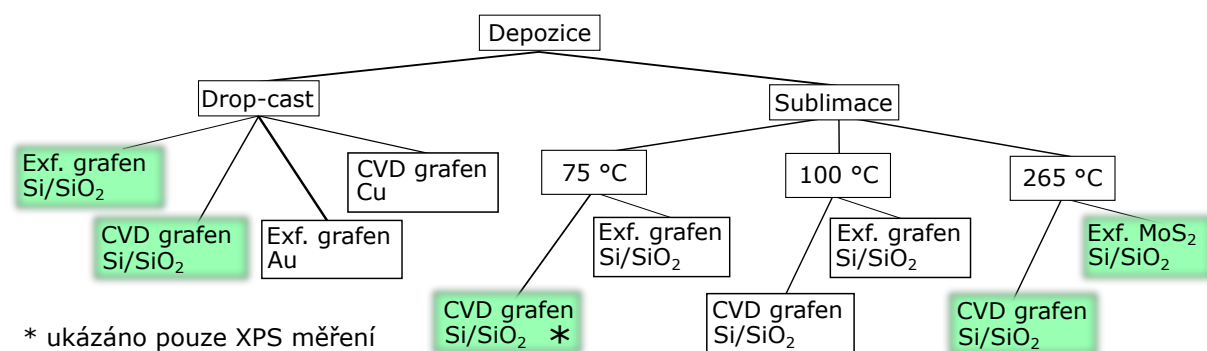


Obr. 2.5: Spektrum EPR prášku Co(II).

2.4. Depozice

Ze způsobů depozic zmíněných v teoretické části (1.1.1) byly zvoleny následující dva přístupy. V prvním případě byla provedena tzv. drop-cast metoda, která patří k depozicím pomocí „mokré“ chemie. Výhody této metody jsou rychlost, finanční dostupnost, průběh při pokojové teplotě (nehrozí dekompozice vlivem vysokých teplot) a možnost pokrývání větších ploch, jelikož jsme limitováni pouze velikostí rukavicového boxu. Nevýhodou může být nemožnost přesně kontrolovat tloušťku vrstvy. Jako druhý způsob depozice byla vybrána termální sublimace. Oproti drop-cast metodě jsme schopni monitorovat rychlost růstu, a lze tak dosáhnout konkrétní tloušťky, kterou požadujeme. Tato metoda je však náročnější na přístrojové vybavení a čas.

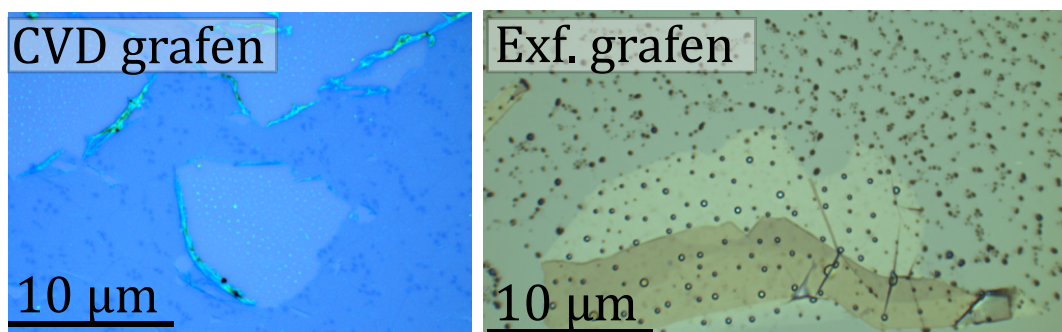
V průběhu experimentů byla ze substrátů vyloučena měď z důvodu slabého XPS signálu. Jelikož se jedná o zcela nový, dříve nepublikovaný JMM, bylo provedeno více měření, než by mohla v rozumném rozsahu pojmut tato bakalářská práce. Proto je na Obr. 2.6 vyobrazeno schéma vykonaných měření a v práci jsou konkrétně zpracována pouze některá.



Obr. 2.6: Schéma všech připravených vzorků, které byly charakterizovány AFM, Ramanovou spektroskopií a XPS. Zeleně vyznačené vzorky jsou prezentovány v této práci.

2.4.1. Drop-cast metoda

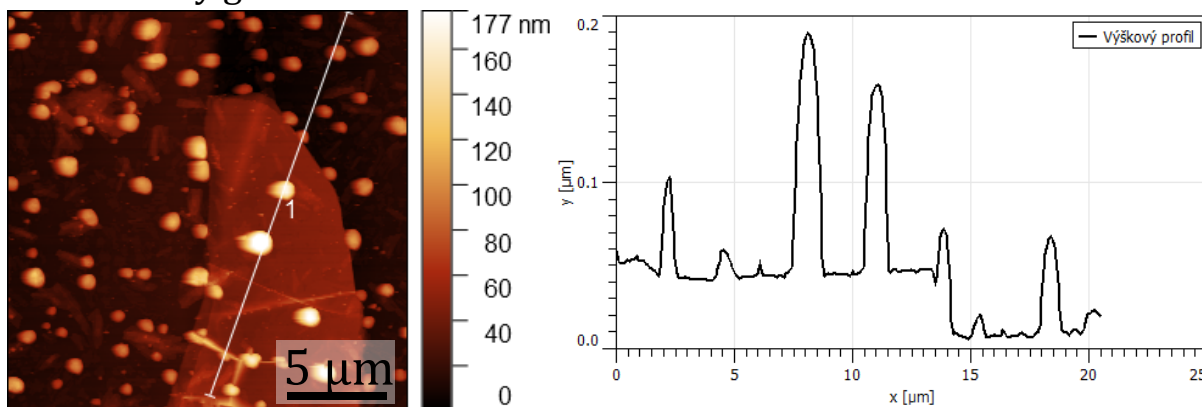
Nejprve byl připraven smícháním prášku Co(II) a dichlormetanu CH_2Cl_2 (98%, Penta, Česká republika) roztok o molární koncentraci 100 μM . Do rukavicového boxu byly umístěny vzorky, pipeta i roztok a poté byl napuštěn suchým dusíkem, čímž bylo dosaženo inertního prostředí. Pomocí pipety se na substráty kápl 10 μL tohoto roztoku. Dichlormetan se vypařil a na povrchu zůstaly molekuly JMM.



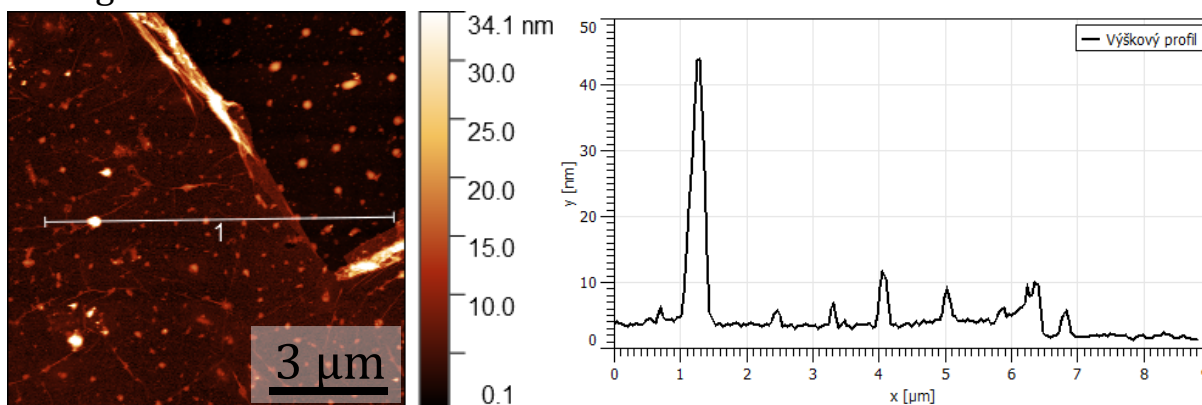
Obr. 2.7: Pohled optickým mikroskopem na povrch vzorků po drop-castu.

Jak vidno ze snímků z optického mikroskopu Obr. 2.7 a AFM měření na Obr. 2.8 molekuly se na povrchu formovaly do malých kuliček. Celý povrch vzorků nebyl pokryt homogenně. U některých byla hustota pokrytí větší na okrajích, což se označuje jako jev „kávového kroužku“ [51]. Kuličky se rovněž více vyskytovaly u defektů, nečistot a rozhraní. Z výškových profilů u AFM měření na Obr. 2.8 šlo vyčíst, že na exfoliovaném grafenu vznikaly až 200 nm vysoké kuličky, mimo něj o něco menší. U CVD grafenu byl vzorek celkově pokryt mnohem méně a objevovaly se kuličky vysoké do 50 nm.

Exfoliovaný grafen

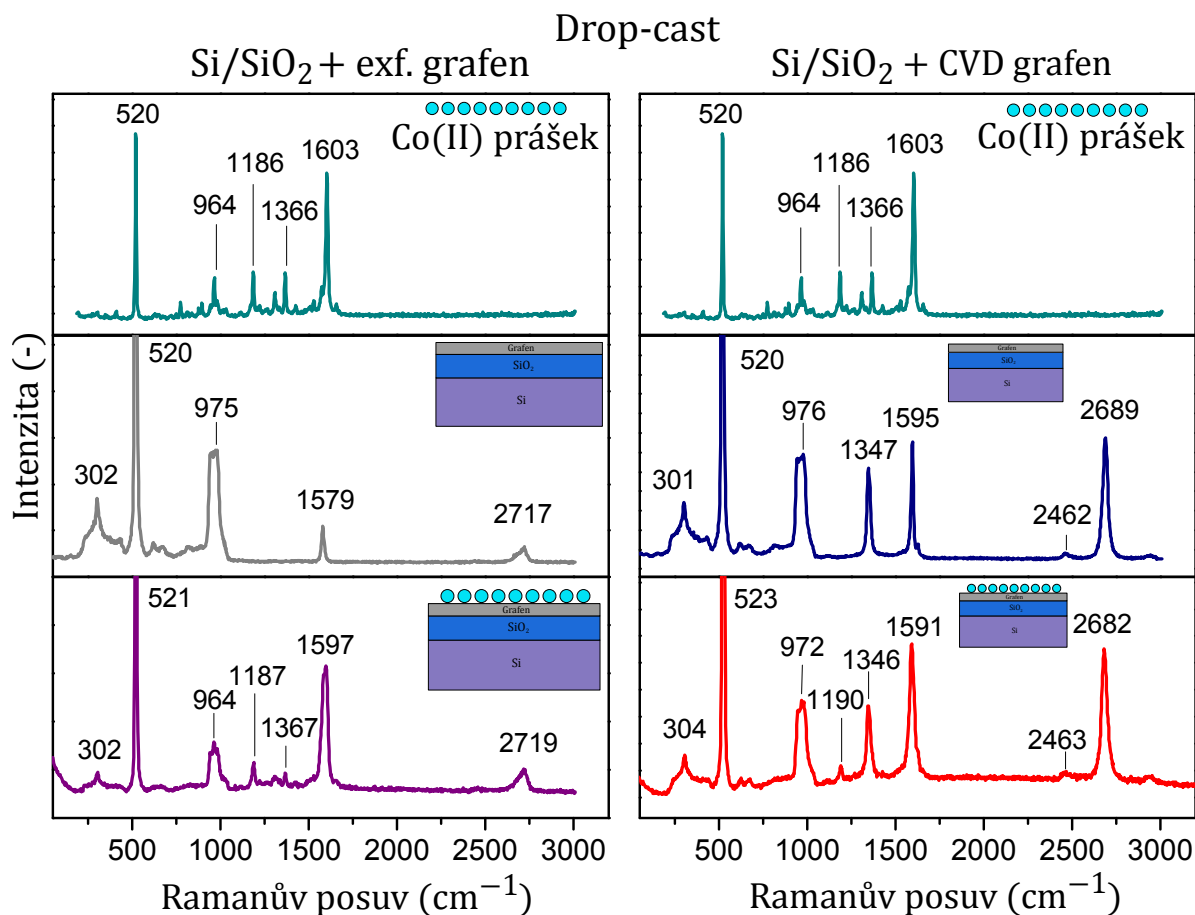


CVD grafen



Obr. 2.8: AFM snímky vzorků po drop-castu. Vpravo jsou výškové profily měřené podél bílých úsečků.

Z hlediska chemického složení byla porovnána na Obr. 2.9 Ramanova spektra prášku JMM Co(II) před drop-castem, substrátů s grafenem a celých vzorků po drop-castu. Spektra jsou podrobněji popsána v Tabulce 2.1 hodnotami Ramanova posuvu jednotlivých píků od nejmenšího Ramanova posuvu po největší. Ve spektrech se vyskytují píky substrátu (Si/SiO₂) a grafenu, které byly popsány již dříve v podkapitole 2.2. Po drop-castu je signál grafenu mnohem intenzivnější, než signál molekul Co(II), proto lze detekovat pouze několik významnějších píků molekul Co(II), které nejsou „překryty“ píky grafenu (např. nejsilnější pík prášku Co(II) má hodnotu Ramanova posuvu (1603 cm⁻¹) blízko G píku grafenu (1595 cm⁻¹), v konečném spektru tak není detekován).



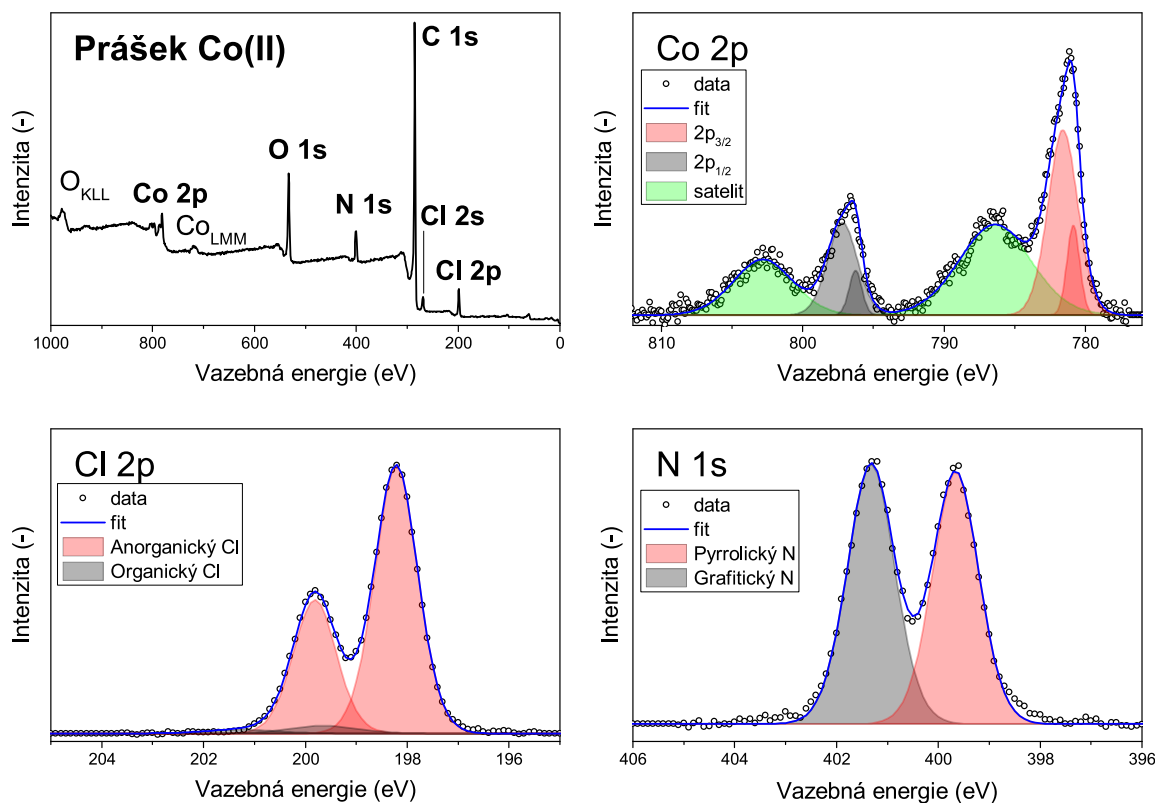
Obr. 2.9: Ramanova spektra pro drop-cast, vlevo Co(II) na exfoliovaném grafenu, vpravo na CVD grafenu. U silných a středně silných píků jsou vyznačeny jejich hodnoty Ramanova posuvu.

Tabulka 2.1: Srovnání Ramanových posuvů (v cm⁻¹) jednotlivých píků spekter po drop-castu. Intenzita píků je označena písmeny (silný – s, středně silný – m, slabý – w).

Prášek Co(II)	Exf. grafen	Co(II)+ exf.g.	CVD grafen	Co(II) + CVD
	302m	302w	301m	304w
409w		411w		
	431w		430w	435w
520s	520s	521s	520s	523s
637w	618w		618w	628w
	672w		669w	674w
774m, 811w				
877w, 895w				
964m	946–977m	944–980m	946–976m	946–976m
984w				
1029w				
1116w		1115w		1112w
1186m		1187m		1190w
1220w, 1264w				

Prášek Co(II)	Exf. grafen	Co(II)+ exf.g.	CVD grafen	Co(II) + CVD
1308m		1311w		
1366m		1367w	1347m	1346m
1425w		1423w		
1529w		1531w		
1577m	1579m			
1603s		1597s	1595m	1591m
			1626w	
1656w		1654w		
			2462w	2463w
	2717m	2719m	2689m	2682m
			2939w	2950w

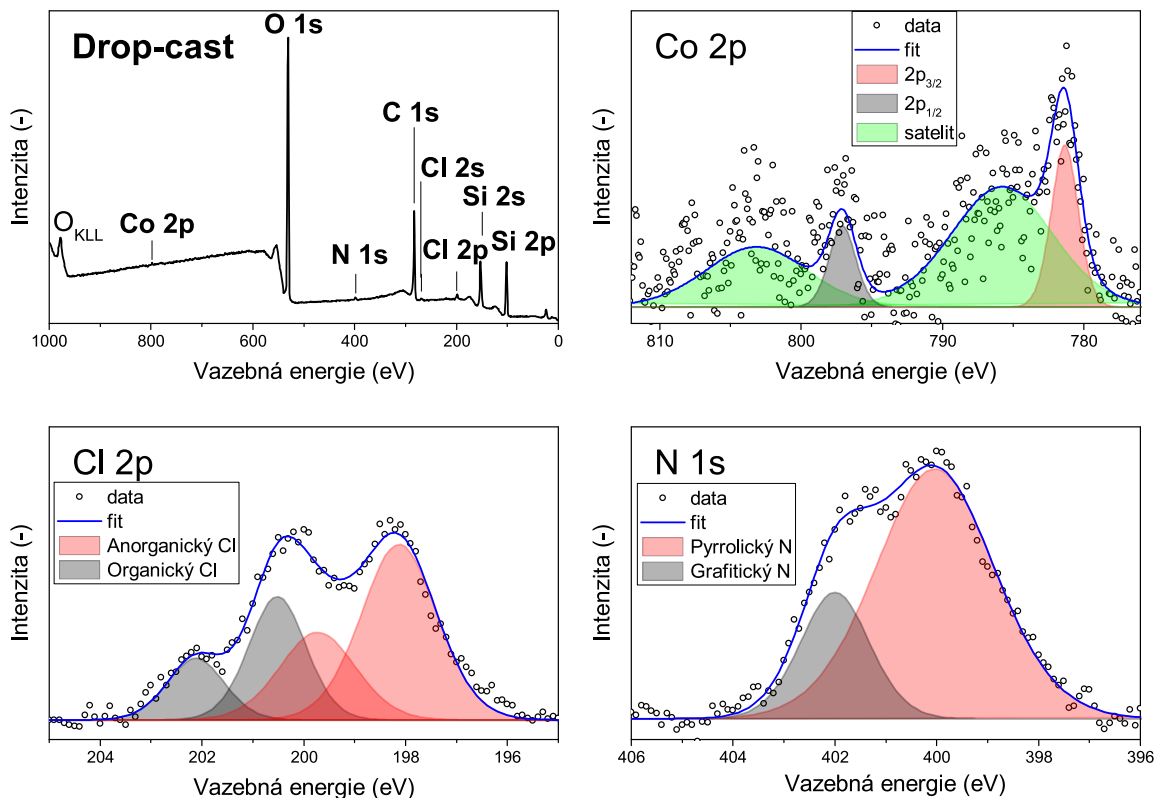
K pozorování změny chemického složení byla naměřena spektra XPS vzorků samotného prášku a po drop-castu na CVD grafen na Obr. 2.10. Ve spektru prášku Co(II) se nachází fotoelektronové píky křemíku Si 2s a Si 2p (substrát), uhlíku C 1s, dusíku N 1s, chloru Cl 2s a Cl 2p, kobaltu Co 2p, kyslíku O 1s a Augerův pík O_{KLL}. Detailnější spektra vybraných píků obsahují jednotlivé složky náležící konkrétním vazbám. U N 1s jsou složkami grafitický dusík (N vázan s 3 atomy C) a pyrrolický dusík (N vázan s 2 atomy C a 1 atomem H/Co) [52]. U píků fotoelektronů emitovaných z energetických hladin p, d, f vzniká vlivem spin-orbitálních interakcí rozštěpení [39]. U Cl 2p se objevují organická (Cl–C, Cl–H) a anorganická složka (Cl–Co) [53]. Co 2p je složen ze 2 komponent a satelitu. Satelity u kobaltu napovídají o vysokospinové elektronové konfiguraci atomu Co se spin-orbitální interakcí měřenou mezi Co 2p_{3/2} a Co 2p_{1/2} o velikosti 15,6 eV [54].



Obr. 2.10: Spektra XPS pro samotný prášek Co(II).

2.4. DEPOZICE

Ve spektru po drop-castu na Obr. 2.11 se poměry složek píků změnily. U Cl 2p se zvětšil podíl organické složky (u některých molekul mohlo dojít k roztržení vazby Co–C a navázání se na jiné atomy). U N 1s převažuje pyrrolický dusík (roztržení vazby C–N v ligandu). Co 2p signál byl poněkud slabý (povrch není hustě pokryt a na 1 molekulu JMM připadá pouze 1 atom Co, kdežto ostatních atomů obsahuje více).

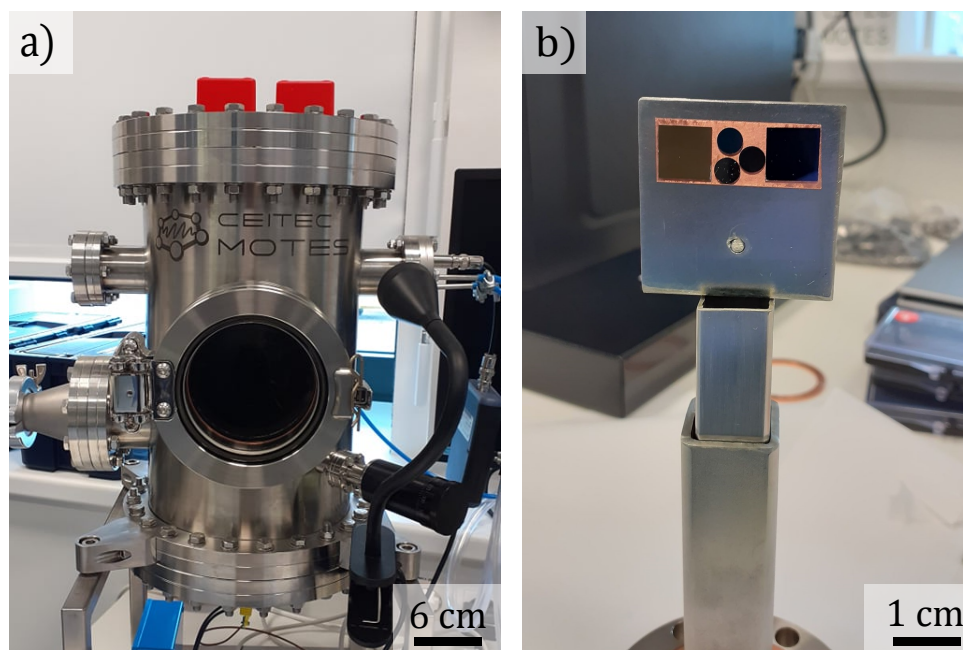


Obr. 2.11: Spektra XPS pro vzorek po drop-castu k Co(II).

2.4.2. Termální sublimace

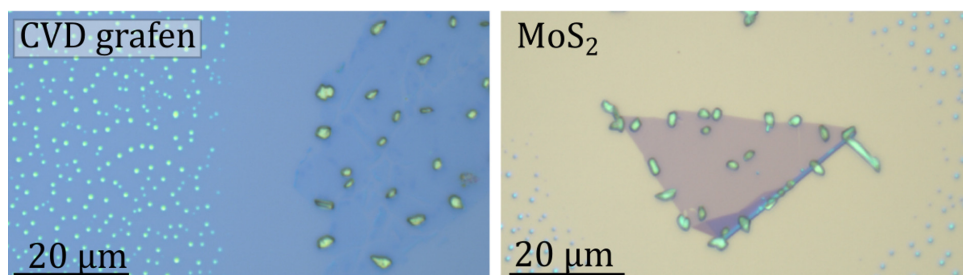
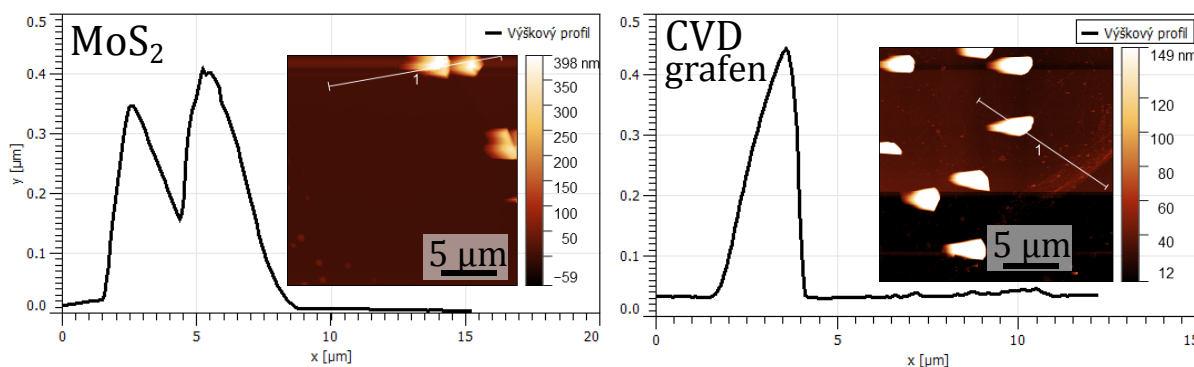
Princip termální sublimace byl uveden v teoretické části 1.1.1. Termální sublimace JMM probíhala ve speciálně navržené sublimační komoře (Activair, Česká republika), jejíž fotografie je na Obr. 2.12a, ve vysokém vakuu (10^{-7} mbar). Toho bylo docíleno čerpáním membránovou vývěvou a poté turbomolekulární pumpou. Po dosažení požadovaného tlaku se začal zahřívat pomocí wolframového vlákna kalíšek s práškem JMM. Při určité teplotě začínaly molekuly JMM sublimovat. Na povrchu substrátu vznikala vrstva molekul a její tloušťka byla sledována pomocí mikrováhy s křemenným krystalem (QCM). Bylo třeba dávat pozor na teplotu, protože při vyšších teplotách mohlo docházet k dekompozici. Byly provedeny 3 depozice při různých teplotách (75 °C, 100 °C, 265 °C), jelikož na základě provedených termogravimetrických analýz (TGA – technika, při které se sleduje hmotnost vzorku v závislosti na teplotě) spolupracovníků z UPOL nebyl pozorován hmotnostní úbytek do 300 °C.

Na porovnání do této práce s drop-cast metodou byla vybrána depozice při 265 °C, která probíhala 24 hodin a byla ukončena, když QCM ukazoval hodnotu 6 nm. Tato depozice byla provedena na CVD grafen a na exfoliovaný MoS₂ na Si/SiO₂.

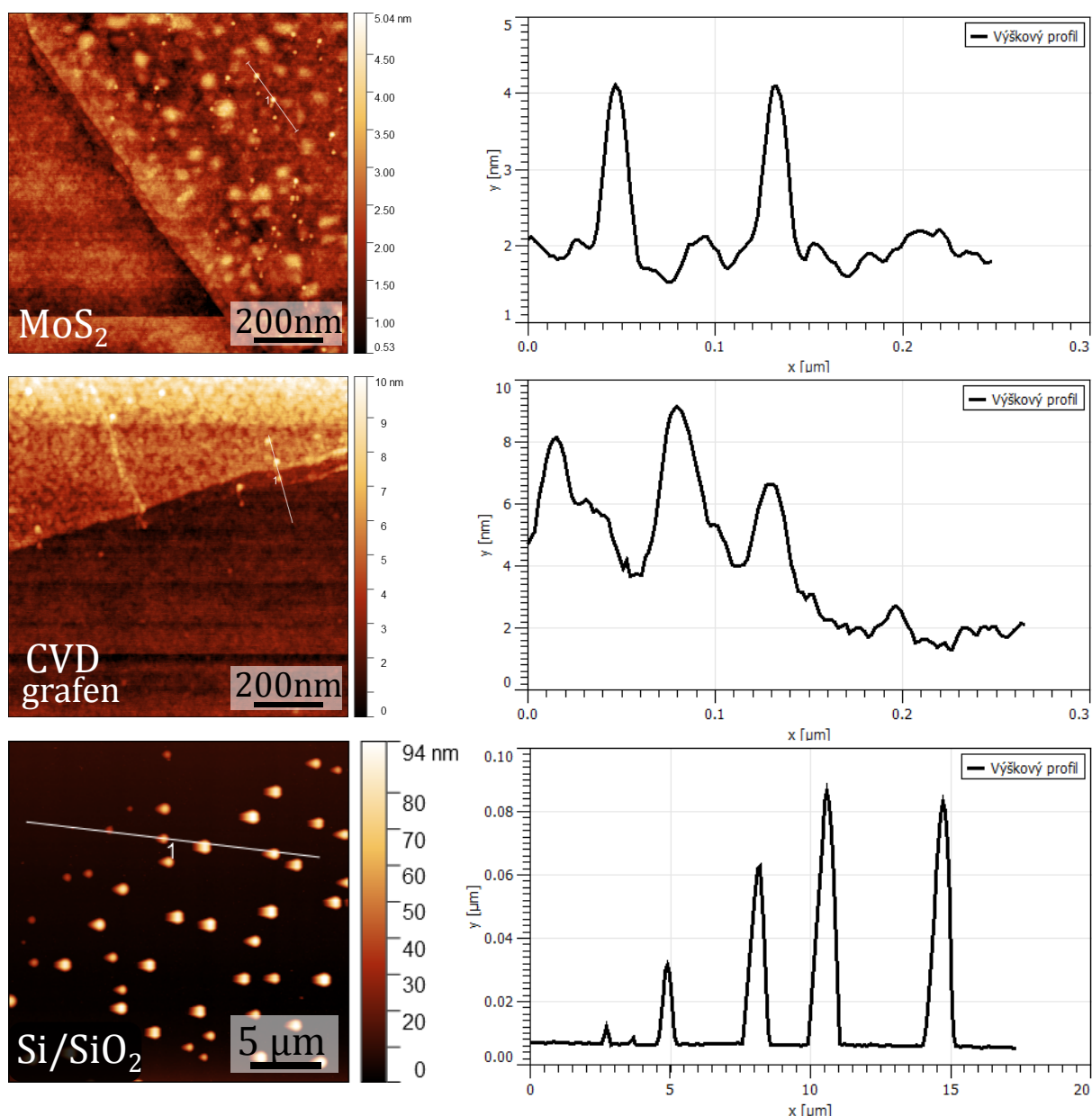


Obr. 2.12: a) vakuová komora, b) držák se vzorky.

Snímky (Obr. 2.13) z optického mikroskopu ukazují, jak vypadají finální vzorky po sublimaci. Na grafenu i MoS₂ a jejich hranicích se tvoří velké krystaly, jejichž výška byla při AFM měření na Obr. 2.14 stanovena na 300–500 nm. Kromě nich se vyskytují i několik nanometrů vysoké kuličky (Obr. 2.15). Na místech bez 2D materiálu se vyskytují do 100 nm vysoké kuličky nebo větší krystaly na nečistotách a hranicích zrn.

Obr. 2.13: Vzorky po sublimaci při 265 °C. Vlevo Co(II) na rozhraní CVD grafenu, vpravo na exfoliovaná „vločka“ MoS₂.Obr. 2.14: Topografie vzorků po sublimaci při 265 °C. Vlevo: Co(II) na rozhraní „vločky“ MoS₂, vpravo rozhraní CVD grafenu.

2.4. DEPOZICE

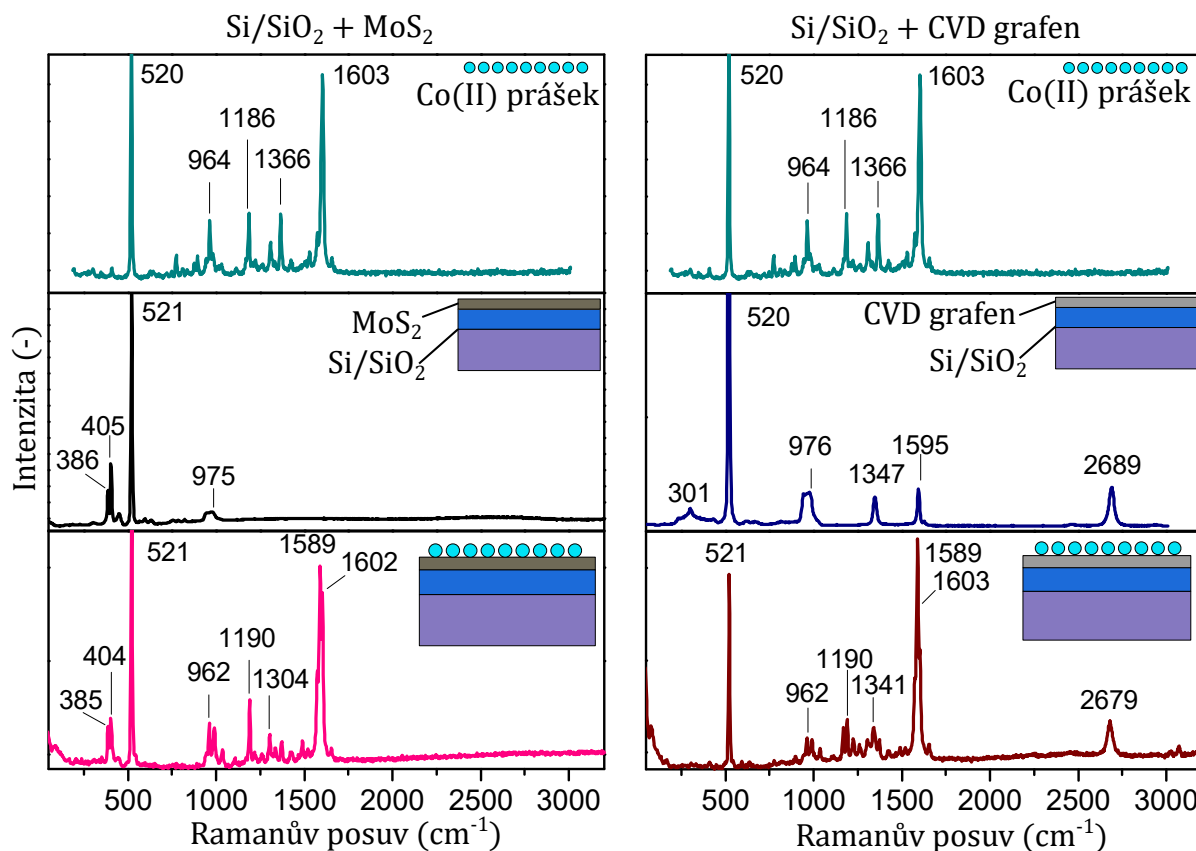


Obr. 2.15: Detail vzorků po sublimaci při 265 °C. Nahoře: Co(II) na rozhraní „vločky“ MoS₂, uprostřed: rozhraní CVD grafenu a dole oblast bez CVD grafenu.

Na Obr. 2.16 je porovnání Ramanových spekter prášku JMM Co(II) před sublimací, substrátů s grafenem a MoS₂ a finálních vzorků po sublimaci. Spektra jsou podrobněji popsána v Tabulce 2.2 hodnotami Ramanova posuvu jednotlivých píků od nejmenšího Ramanova posuvu po největší. Ve spektrech se vyskytují píky substrátu (Si/SiO₂) a grafenu popř. MoS₂, které byly popsány již dříve v podkapitole 2.2. Díky měření na větším krystalu není signál deponovaných molekul zastíněn signálem grafenu. U MoS₂ tento problém úplně odpadá, neboť nemá žádné píky v oblasti nad 975 cm⁻¹. Ve finálních spektrech jsou detekovány s odchylkou 10 cm⁻¹ téměř všechny píky zjištěné na prášku Co(II). Objevilo se i několik nových píků (1168m, 1336w, 1489m, 1589s). Výrazná změna nastala u píku 1603s, který byl intenzitou překonán píkem 1589s. Tento pík ve spektru prášku Co(II) zaznamenán vůbec nebyl. Je možné, že byl slabší a

překrýval se s píkem 1603s, nebo že se jedná o posunutý a zesílený původní pík 1577m. Proto nelze s určitostí tvrdit, že nedošlo k výraznější změně chemického složení.

Sublimace



Obr. 2.16: Ramanova spektra pro sublimaci při 265 °C. Vlevo Co(II) na exfoliovaném MoS₂, vpravo na CVD grafenu.

Tabulka 2.2: Srovnání Ramanových posuvů píků spekter po sublimaci při 265 °C (v cm⁻¹). Intenzita píků je označena písmeny (silný – s, středně silný – m, slabý – w).

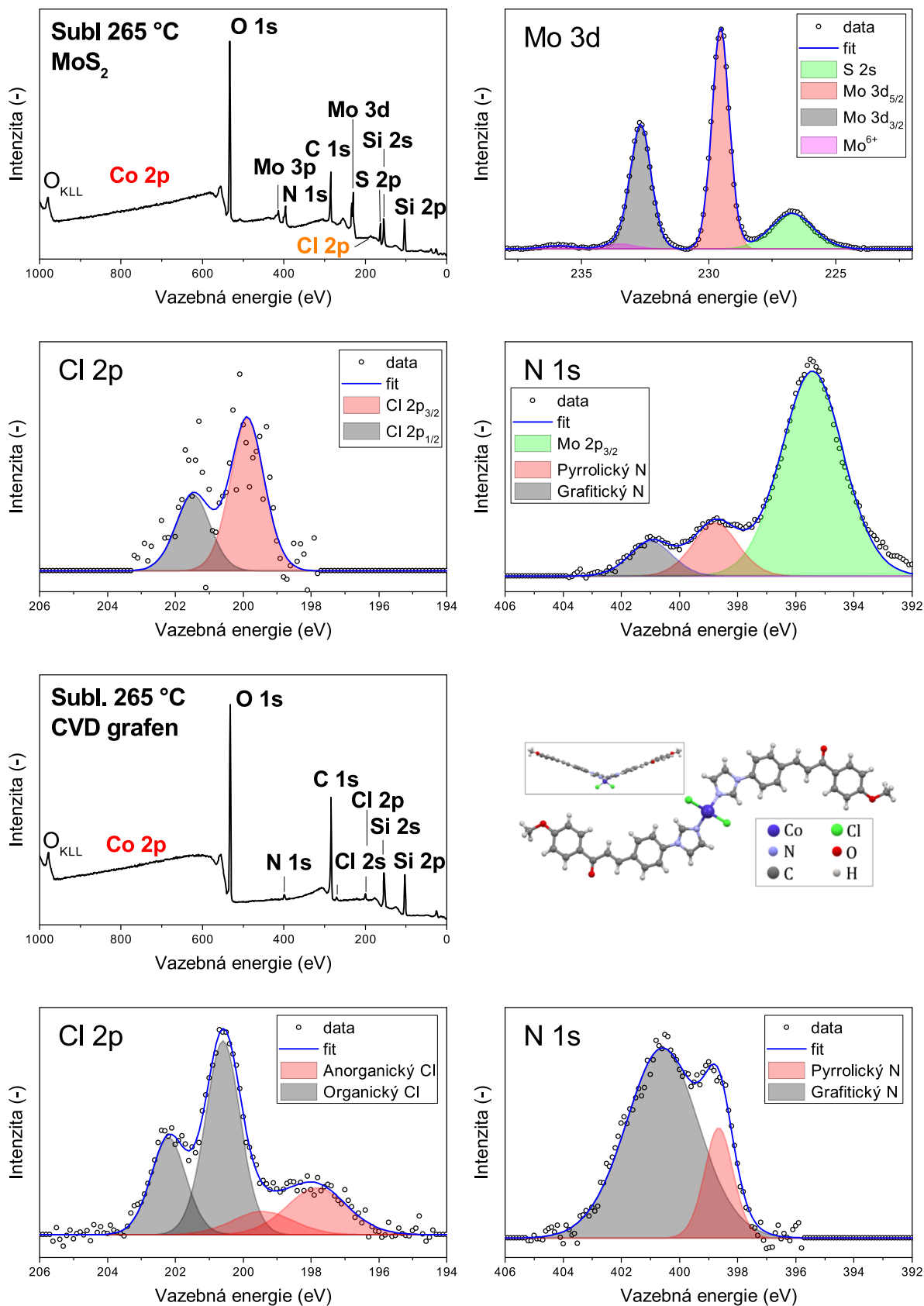
Prášek Co(II)	MoS ₂	Co(II) + MoS ₂	CVD grafen	Co(II) + CVD g.
	304w	302w	301m	
	386m	387m		
	405m	404m		
409w			430w	
	449w	446w		
520s	521s	521s	520s	521s
	595w			594w
637w	630w		618w	637w
	672w		669w	
	755w			
774m	784w			777w
811w	821w		821w	
877w, 895w				897w

2.4. DEPOZICE

Prášek Co(II)	MoS ₂	Co(II) + MoS ₂	CVD grafen	Co(II) + CVD g.
945–976w	946–975m	962m	946–976m	946–976m
984w		989m		989m
1029w		1035w		1036w
1116w		1106w		1107w
				1168m
1186m		1190m		1190m
1220w		1218w		1224m
1264w		1261w		1261w
1308m		1304w		1306w
		1336w	1347m	1341m
1366m		1372m		1370w
1425w		1425w		1424w
		1489m		1489w
1529w		1519w		1519w
1577m				
		1589s	1595m	1589s
1603s		1602s		1603s
			1626w	
1656w		1653w		1654w
			2462w	2463w
			2689m	2679m
			2939w	2950w
				3022w
				3070w

K porovnání chemického složení vzorků po sublimaci Co(II) při 265 °C na MoS₂ a CVD grafen byla naměřena spektra XPS na Obr. 2.17. Ve spektru MoS₂ se nachází fotoelektronové píky křemíku Si 2s a Si 2p, molybdenu Mo 3p a Mo 3d, síry S 2p, uhlíku C 1s, dusíku N 1s, kyslíku O 1s, chloru Cl 2p a Augerův pík O_{KLL}. Pík kobaltu nebyl detekován (červeně je vyznačena předpokládaná poloha). Detailnější spektra vybraných píků obsahují jednotlivé složky náležící konkrétním vazbám. Signál Cl 2p byl hodně slabý, nejde tak rozlišit mezi komponentami organického a anorganického chloru. U molybdenu se kromě 3d píků objevují slabé píky Mo⁶⁺, který značí, že došlo k částečné oxidaci Mo [55] a pík síry S 2s. U dusíku N 1s jsou složkami grafitický dusík a pyrrolický dusík a vyskytuje se pík Mo 2p_{3/2} [52].

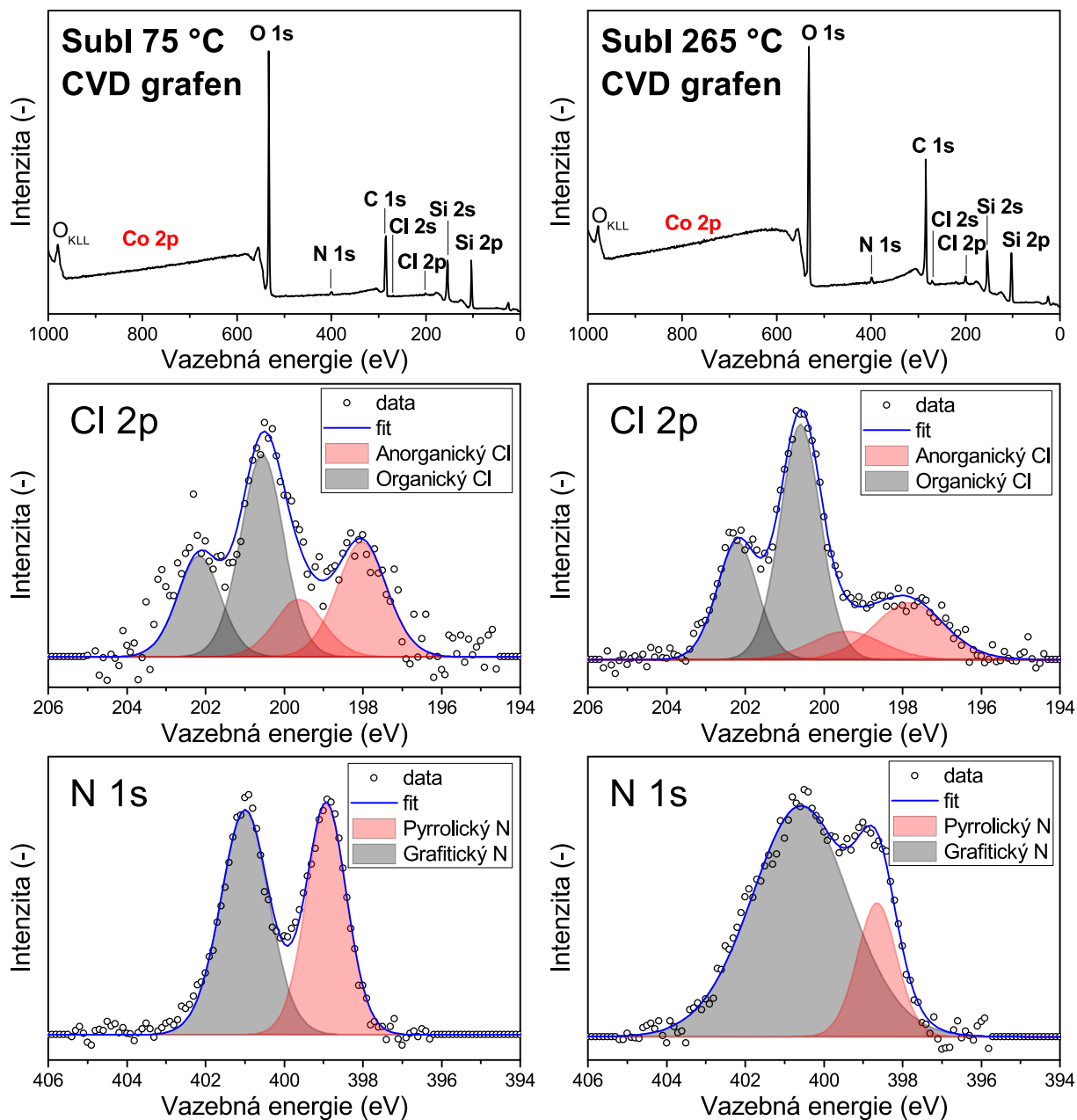
U CVD grafenu se vyskytují fotoelektronové píky křemíku Si 2s a Si 2p, uhlíku C 1s, dusíku N 1s, kyslíku O 1s, chloru Cl 2p a Augerův pík O_{KLL}. Pík kobaltu opět nebyl detekován (červeně). U Cl 2p se objevují organická a anorganická složka. U dusíku N 1s je opět grafitická a pyrrolická složka. Oproti vzorku s MoS₂ je zde grafitická složka mnohem silnější (rozštěpení N–Co vazby a navázání na grafen). Píky kobaltu sice nebyly detekovány, ale to může být způsobeno neschopností detekce malého množství (i chlor je detekován slabý, a to je ho v molekule 2× více).



Obr. 2.17: Spektra XPS po sublimaci při 265 °C. Nahoře na exfoliovaném MoS₂, dole na CVD grafenu.

2.4. DEPOZICE

Kromě sublimace při 265 °C byly provedeny další 2 sublimace při nižších teplotách (75 °C a 100 °C). Ramanova spektra ani AFM měření se nijak zásadně nelišila. Ve spektrech XPS se na Obr. 2.18 lišil pík dusíku N 1s. U sublimace při 265 °C je intenzivnější grafitická složka dusíku, zatímco u sublimace při 75 °C jsou intenzity stejné jako u prášku. To může znamenat, že při nižší teplotě nedošlo k roztrhání N-Co vazeb. U obou ale dochází k nárůstu organického chloru oproti prášku (zánik vazby Cl-Co).



Obr. 2.18: Spektra XPS po sublimaci při 265 °C a 75 °C na CVD grafen.

Závěr

Cílem této práce bylo provést depozici molekul JMM na 2D materiály a vzniklý povrch charakterizovat z hlediska morfologie, chemických a magnetických vlastností.

V teoretické části byla nastíněna problematika JMM a jejich depozice. Dále byly z řad 2D materiálů představeny grafen, MoS_2 a způsoby jejich výroby, které byly využity v experimentální části. Také byly vysvětleny fyzikální principy použitých charakterizačních metod (AFM, Ramanovy spektroskopie, XPS a EPR).

V experimentální části proběhla příprava třívrstevných vzorků sestávajících z Si/SiO_2 nebo Au , grafenu nebo MoS_2 a molekul JMM. Grafen a MoS_2 byly získány mechanickou exfoliací a pro porovnání byl použit také zakoupený CVD grafen. Před samotnou depozicí byly tyto materiály proměřeny Ramanovou spektroskopií, kdy bylo zjištěno, že CVD grafen obsahuje více defektů a že se podařilo exfoliovat monovrstvu MoS_2 . K depozici byl vybrán nový, komerčně nedostupný kobaltnatý JMM, který byl vyroben partnerskou výzkumnou skupinou na UPOL. Chemická struktura tohoto JMM je tvořena jedním centrálním atomem kobaltu, na který jsou monodentátně navázány dva stejné ligandy a dva atomy chloru. Magnetický charakter molekul byl ověřen EPR měřeními a také šel vyzorovat ve spektru XPS. Depozice proběhla dvěma způsoby. Prvním z nich byla depozice pomocí drop-cast metody, která patří do okruhu „mokré“ chemie, a druhým byla termální sublimace.

Na povrchu vzorků připravených drop-cast metodou v inertní dusíkové atmosféře se tvořily velké kuličky, které měly tendenci více se vyskytovat na rozhraních a na nečistotách. Z AFM měření bylo možné odhadnout výšku kuliček. Na exfoliovaném grafenu se tvořily kuličky do velikosti 200 nm. Mimo grafen byly o něco menší. Na CVD grafenu byly kuličky mnohem menší (desítky nanometrů) a povrch byl pokryt mnohem méně. To mohlo být způsobeno nestálou aplikací kapky, protože i mimo grafen byly kuličky menší než u ostatních vzorků. V Ramanových spektrech se píky molekul překrývaly se signálem z grafenu a byly detekovány pouze silnější píky, které nesplývaly Ramanovým posuvem s píky grafenu. Ze spekter XPS před a po depozici bylo vidět, že se u části molekul od kobaltu odštěpil chlor a také že v některých případech pravděpodobně došlo k roztržení vazby C-N v ligandu. Pík kobaltu je také přítomen. Lze tedy předpokládat, že se některé molekuly přenesly bez poškození.

Jelikož z TGA měření spolupracovníků na UPOL plynula termální stabilita molekuly do 300 °C, byla provedena také depozice termální sublimací, a to při teplotách 75 °C, 100 °C a 265 °C. Na povrchu grafenu a MoS_2 vznikaly až 500 nm vysoké krystaly, které se více objevovaly na defektech a hranicích zrn. Krom velkých krystalů se vyskytují malé, do desítek nanometrů vysoké kuličky. Mimo 2D materiál byly kuličky vysoké do 100 nm a na nečistotách se nacházely velké krystaly. Povrch byl pokryt s mnohem větší koncentrací, než u metody drop-cast. V Ramanových spektrech byly zjištěny některé odlišné píky, které by mohly naznačovat změnu chemického složení během procesu. Ze spekter XPS bylo stejně jako u drop-castu vidět odštěpení atomu chloru. Také ze spekter při vyšší teplotě vyplývalo odtržení ligandu od atomu kobaltu u části molekul. Píky kobaltu nebyly detekovány, nicméně jeho přítomnost na povrchu nelze vyloučit. I píky chloru byly slabé (v molekule Co(II) připadají 2 atomy chloru na 1 atom kobaltu), tudíž mohly být píky kobaltu tak slabé, že by bylo třeba mnohadenní měření jednoho píku, které vzhledem k množství připravených vzorků bude pokračovat mimo rámec této bakalářské práce.

2.4. DEPOZICE

Ve spektrech XPS prášku po sublimaci byl zvýšený obsah kobaltu a chloru, je tedy možné, že nedocházelo k sublimaci celé molekuly, ale jen části organického ligandu.

Metoda drop-cast se tedy zatím jeví jako vhodnější pro depozici této molekuly, jelikož nedochází k tvorbě větších krystalů na 2D materiálech. Díky monodentátní vazbě ligandu je otázkou, jak stabilní je molekula během termální sublimace a zda je vhodná k měření na bolometrech. Modifikací ligandů na vícedentátní či přidáním chelatačního činidla, které pomáhá navázání ligandu na kov by šlo tyto vlastnosti ovlivnit. Proto je dalším plánem provést sublimace chemicky modifikovaných molekul Co(II) a detailněji se zaměřit na EPR měření deponovaných vzorků.

Literatura

- [1] FROST, J. M. *et al.* The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: Towards materials from molecules? *Chemical Science* [online]. Royal Society of Chemistry, 2016, roč. 7, č. 4, s. 2470-2491. ISSN 20416539. DOI: 10.1039/c5sc03224e.
- [2] GAITA-ARIÑO, A. *et al.* Molecular spins for quantum computation. *Nature Chemistry* [online]. Springer US, 2019, roč. 11, č. 4, s. 301-309. ISSN 17554349. DOI: 10.1038/s41557-019-0232-y.
- [3] SESSOLI, R. *et al.* Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* [online]. 1993, roč. 365, č. 6442, s. 141-143. ISSN 00280836. DOI: 10.1038/365141a0.
- [4] CHRISTOU, G. *et al.* Single-Molecule Magnets. *MRS Bulletin* [online]. 2000, roč. 25, č. 11, s. 66-71. DOI: 10.1557/mrs2000.226.
- [5] CANESCHI, A., D. GATTESCHI a F. TOTTI. Molecular magnets and surfaces: A promising marriage. A DFT insight. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. Elsevier B.V., 2015, roč. 289-290, č. 1, s. 357-378. ISSN 00108545. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.11.016.
- [6] Flash Memory Areal Densities Exceed Those of Hard Drives. *Forbes* [online]. 2016, Dostupné z: <https://www.forbes.com/sites/tomcoughlin/2016/02/03/flash-memory-areal-densities-exceed-those-of-hard-drives/29d771027c72>
- [7] GATTESCHI, D. *et al.* EPR of molecular nanomagnets. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2006, roč. 250, č. 11-12, s. 1514-1529. ISSN 00108545. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.006.
- [8] GOSWAMI, S. *et al.* Nanoscopic molecular magnets. *Inorganic Chemistry Frontiers* [online]. *Royal Society of Chemistry*, 2015, roč. 2, č. 8, s. 687-712. ISSN 20521553. DOI: 10.1039/c5qi00059a.
- [9] MANNINI, M. *et al.* X-ray magnetic circular dichroism picks out single-molecule magnets suitable for nanodevices. *Advanced Materials* [online]. 2009, roč. 21, č. 2, s. 167-171. ISSN 09359648. DOI: 10.1002/adma.200801883.
- [10] ROZBOŘIL, J. *et al.* Magneto-optical investigations of molecular nanomagnet monolayers. *Dalton Transactions* [online]. 2016, roč. 45, č. 18, s. 7555-7558. ISSN 14779234. DOI: 10.1039/c6dt00839a.
- [11] DE OLIVEIRA, R. F., A. DE BARROS a M. FERREIRA. Nanostructured films: Langmuir-Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques. *Nanostructures* [online]. Elsevier Inc., 2017. ISBN 9780323497831. DOI: 10.1016/B978-0-323-49782-4.00004-8.
- [12] HRUBÝ, J. *et al.* A graphene-based hybrid material with quantum bits prepared by the double Langmuir-Schaefer method. *RSC Advances* [online]. 2019, roč. 9, č. 42, s. 24066-24073. ISSN 20462069. DOI: 10.1039/c9ra04537f.

- [13] SWARBRICK, J. C., J. B. TAYLOR a J. N. O'SHEA. Electrospray deposition in vacuum. *Applied Surface Science* [online]. 2006, roč. 252, č. 15, s. 5622-5626. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.025.
- [14] CORNIA, A. *et al.* Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, roč. 40, č. 6, s. 3076-3091. ISSN 03060012. DOI: 10.1039/c0cs00187b.
- [15] AHMADI, S. *et al.* The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy* [online]. 2014, roč. 2014. ISSN 1110662X. DOI: 10.1155/2014/198734.
- [16] MAS-BALLESTÉ, R. *et al.* 2D materials: To graphene and beyond. *Nanoscale* [online]. 2011, roč. 3, č. 1, s. 20-30. ISSN 20403364. DOI: 10.1039/c0nr00323a.
- [17] AKINWANDE, D. *et al.* A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters* [online]. Elsevier Ltd, 2017, roč. 13, s. 42-77. ISSN 23524316. DOI: 10.1016/j.eml.2017.01.008.
- [18] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field in atomically thin carbon films. *Science* [online]. 2004, roč. 306, č. 5696, s. 666-669. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [19] MILOVANOVIC, S. P. a F. M. PEETERS. Strained graphene structures: From valleytronics to pressure sensing. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology* [online]. 2018, č. 12, s. 3-17. ISSN 18746489. DOI: 10.1007/978-94-024-1304-5₁.
- [20] GEIM, A. K. a A. H. MACDONALD. Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today* [online]. 2007, roč. 60, č. 8, s. 35-41. ISSN 00319228. DOI: 10.1063/1.2774096.
- [21] BLOOS, D. *et al.* Contactless millimeter wave method for quality assessment of large area graphene. *2D Materials* [online]. 2019, roč. 6, č. 3. DOI: 10.1088/2053-1583/ab1d7e. ISSN 2053-1583.
- [22] FERRARI, A. C. a D. M. BASKO. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* [online]. Nature Publishing Group, 2013, roč. 8, č. 4, s. 235-246. ISSN 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- [23] HERNANDEZ, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* [online]. 2008, roč. 3, č. 9, s. 563-568. ISSN 17483387. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
- [24] ZHANG, Y. *et al.* Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano Today* [online]. 2010, roč. 5, č. 1, s. 15-20. ISSN 17480132. DOI: 10.1016/j.nantod.2009.12.009.
- [25] LOSURDO, M. *et al.* Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, roč. 13, č. 46, s. 20836-20843. ISSN 14639076. DOI: 10.1039/c1cp22347j.

- [26] REAL, M. A. *et al.* Graphene Epitaxial growth on SiC(0001) for resistance standards. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* [online]. 2013, roč. 62, č. 6, s. 1454-1460. ISSN 00189456. DOI: 10.1109/TIM.2012.2225962.
- [27] XU, M. *et al.* Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2013, roč. 113, č. 5, s. 3766-3798. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr300263a.
- [28] HE, Z. a W. QUE. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today* [online]. Elsevier Ltd, 2016, roč. 3, s. 23-56. ISSN 23529407. DOI: 10.1016/j.apmt.2016.02.001.
- [29] ZHANG, X. *et al.* Transition Metal Dichalcogenides for the Application of Pollution Reduction: A Review. *Nanomaterials* [online]. 2020, roč. 10, č. 6. ISSN 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10061012.
- [30] BINNIG, G., C. F. QUATE, a CH. GERBER. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 1986, roč.56, s. 930–933. DOI:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [31] ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and surface forces*. 2nd ed. London: Academic Press, 1992. ISBN 0-12-375181-0.
- [32] TURČAN, I. *Mikroskopie magnetických sil v proměnném magnetickém poli* [online]. 2014. ISBN 9780874216561. DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [33] KUBÍNEK, R., M. VUJTEK a R. HOLUBOVÁ. *Mikroskopie atomárních sil*. Univerzita Palackého v Olomouci [online]. 2009, s. 1-8. Dostupné z: <http://atmi-lab.upol.cz/texty/mfi.pdf>
- [34] RAMAN, C. V. a K. S. KRISHNAN. A new type of secondary radiation. *Nature* [online]. 1928, roč. 121, č. 3048, s. 501-502. ISSN 00280836. DOI: 10.1038/121501c0.
- [35] SMITH, E. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2nd Ed. ISBN 978-1-119-44055-0.
- [36] KIM, Y. I. *et al.* Endoscopic imaging using surface-enhanced Raman scattering. *European Journal of Nanomedicine* [online]. 2017, roč. 9, č. 3-4, s. 91-104. ISSN 1662596X. DOI: 10.1515/ejnm-2017-0005.
- [37] FERRARI, A. C. a D. M. BASKO. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* [online]. *Nature Publishing Group*, 2013, roč. 8, č. 4, s. 235-246. ISSN 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- [38] KLASSEN, S. *et al.* Portrayal of the History of the Photoelectric Effect in Laboratory Instructions. *Science and Education* [online]. 2012, roč. 21, č. 5, s. 729-743. ISSN 09267220. DOI: 10.1007/s11191-011-9360-5.
- [39] MOULDER, J. F. *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. 1st ed. Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 978-0964812413.

- [40] HRUBÝ, J. *Preparation and Characterization of Graphene Based Hybrid Materials*. Brno, 2017. 91 p. [Master's thesis.] Brno University of Technology. Faculty of Mechanical Engineering. Supervised by Ing. Petr NEUGEBAUER, Ph.D.
- [41] WEIL, J. A. a J. R. BOLTON. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2007. ISBN 9780471754961.
- [42] ST MARIE, L. *et al.* Nanostructured graphene for nanoscale electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Journal of Physics: Materials* [online]. 2020, roč. 3, č. 1. ISSN 2515-7639 DOI: 10.1088/2515-7639/ab6af8.
- [43] EL FATIMY A., *et al.* Epitaxial graphene quantum dots for high-performance terahertz bolometers. *Nature Nanotechnology* [online]. 2016, roč. 11, č. 4, s. 335-338. ISSN 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2015.303.
- [44] SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* [online]. 1972, roč. 5, č. 12, s. 4709-4714 ISSN 0556-2805. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [45] MASARYK, L. *et al.* Halogen Bonding in New Dichloride-Cobalt(II) Complex with Iodo Substituted Chalcone Ligands. *Crystals* [online]. 2020, roč. 10, č. 5. ISSN 2073-4352. DOI: 10.3390/cryst10050354.
- [46] MASARYK, L. *Koordinační sloučeniny vybraných kovů s ligandy na bázi imidazolu a s potenciální inhibiční aktivitou enzymu aromatázy*. [Diplomová práce.] Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. 2020, 74 s. Vedoucí práce Ing. Ivan Nemec, Ph.D.
- [47] ST MARIE, L. *et al.* Nanostructured graphene for nanoscale electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Journal of Physics: Materials* [online]. 2020, roč. 3, č. 1. ISSN 2515-7639. DOI: 10.1088/2515-7639/ab6af8.
- [48] MANKAD, V. *et al.* Low-frequency Raman scattering from Si/Ge nanocrystals in different matrixes caused by acoustic phonon quantization. *Journal of Applied Physics* [online]. 2012, roč. 112, č. 5. ISSN 0021-8979. DOI: 10.1063/1.4747933.
- [49] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* [online]. 2007, roč. 143, č. 1, s. 47-57. ISSN 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [50] LEWANDOWSKA, R. *Number of layers of MoS2 determined using Raman Spectroscopy*. HORIBA Scientific, 231 rue de Lille, 2014. Dostupné z: <https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/RA54.pdf>
- [51] LARSON, R. G. Twenty years of drying droplets. *Nature* [online]. 2017, roč. 550, č. 7677, s. 466-467. ISSN 0028-0836. DOI: 10.1038/550466a.

- [52] AKULA, S. *et al.* Simultaneous Co-Doping of Nitrogen and Fluorine into MWCNTs: An In-Situ Conversion to Graphene Like Sheets and Its Electro-Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2017, roč. 164, č. 6, s. 568-576. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0501706jes.
- [53] FIEDLER, R. a R. HERZSCHUH. An XPS investigation of the effects of heat treatment on the chlorine surface chemistry of some lignites. *Fuel* [online]. 1993, roč. 72, č. 11, s. 1501-1505. ISSN 00162361. DOI: 10.1016/0016-2361(93)90007-O.
- [54] PONETI, G. *et al.* Magnetic and Spectroscopic Investigation of Thermally and Optically Driven Valence Tautomerism in Thioether-Bridged Dinuclear Cobalt–Dioxolene Complexes. *Inorganic Chemistry* [online]. 2013, roč. 52, č. 20, s. 11798-11805 [online]. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic4011949.
- [55] HOU, M *et al.* Multiscale porous molybdenum phosphide of honeycomb structure for highly efficient hydrogen evolution. *Nanoscale* [online]. 2018, roč. 10, č. 30, s. 14594-14599. ISSN 2040-3364. DOI: 10.1039/C8NR04246B.

Seznam použitých zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
CVD	chemická depozice z plynné fáze
ESD	elektrosprejová depozice
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
QCM	mikrováhy s křemenným krystalem
JIM	jednoiontový magnet
JMM	jednomolekulární magnet
LB	metoda Langmuira-Blodgettové
LS	metoda Langmuira-Schaefera
TGA	termogravimetrická analýza
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie