



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**STUDIUM TENKÝCH VRSTEV MOLEKULÁRNÍCH  
NANOMAGNETŮ PŘIPRAVENÝCH METODOU  
LANGMUIRA-BLODGETTOVÉ A NÁVRH ÚPRAVY  
LANGMUIROVY VANIČKY**

STUDY OF THIN FILMS OF MOLECULAR NANO-MAGNETS PREPARED BY LANGMUIR-BLODGETT  
TECHNIQUE AND DRAFTING OF AN ADAPTED LANGMUIR TROUGH

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jan Vaverka**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Mgr. Jiří Novák, Ph.D.**

**BRNO 2017**



# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Jan Vaverka</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Mgr. Jiří Novák, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2016/17

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 diplomové práce:

## **Studium tenkých vrstev molekulárních nanomagnetů připravených metodou Langmuira-Blodgettové a návrh úpravy Langmuirovy vaničky**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Metoda Langmuira-Blodgettové (LB) umožňuje depozici vysoce uspořádaných molekulárních vrstev s kontrolou tloušťky na úrovni nanometrů. LB metoda je například používána k přípravě chemických senzorů a jiných součástí na bázi molekulární elektroniky, či ke studiu molekulárních interakcí v dvoudimenzionálních systémech a studiu reakcí různých molekul s buněčnou membránou, čímž náleží vskutku k multioborovým technikám na rozhraní materiálových věd, technologie přípravy součástí, fyziky povrchů, biofyziky a chemie. Jedním ze současných použití LB metody je depozice tenkých vrstev molekulárních nanomagnetů. Tyto jsou jednak důležité pro fundamentální výzkum magnetizmu jednotlivých molekul, jednak mají potenciální využití ve spintronice a realizaci kvantového počítače.

K depozici LB technikou slouží aparatura sestávající z hydrofobní mělké nádoby, takzvané Langmuirovy vaničky, motorizovaných kompresních bariér, jež se pohybují po povrchu vaničky a dále z motorizovaného závěsu pro kontrolované vertikální zanořování a vynořování substrátu. Při depozici je vanička naplněna vodní subfází, na jejíž povrch je nanášeno definované množství ve vodě nerozpustných molekul, které vytvoří na hladině subfáze monovrstvu. Ta je poté stlačována bariérami až po dosažení požadované povrchové hustoty molekul. Poté jsou molekuly přenášeny po monovrstvách z hladiny subfáze na vertikálně zavěšený substrát cyklickým pohybem substrátu přes rozhraní kapalina/molekulární vrstva/vzduch.

**Cíle diplomové práce:**

Cílem diplomové práce je vytvořit návrh upravené verze stávající Langmuirovy vaničky, která by umožnila snazší depozici uspořádaných molekulárních multivrstev o větší tloušťce, tj. s větší plošnou hustotou spinů nanomagnetů. Dále bude pro zvolený typ molekulárního nanomagnetu studován vliv depozičních parametrů (typicky povrchového napětí) na strukturu a morfologii multivrstvy. Strukturální vlastnosti vrstev budou studovány pomocí RTG difrakce a mikroskopie atomových sil.

**Seznam literatury:**

Petty, M. C., Langmuir-Blodgett films – an introduction, Cambridge University Press, New York, 1996

Talham, D. R., Chem. Rev., 104, 5479–5501 (2004)

Vavřoda, V., Polcarová, M. a Lukáč, P., Základy strukturní analýzy, Karolinum, Praha, 1992

Als-Nielsen, J. and McMorrow, D., Elements of Modern X-ray Physics, John Wiley & Sons Ltd, 2nd Ed., 2011

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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



## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá studiem depozice molekulárních nanomagnetů metodou Langmuira-Blodgettové. Práce popisuje vliv depozičních parametrů na strukturu nanášené molekulární vrstvy doubledecker-ftalocyaninu dysprosia. Připravené molekulární vrstvy jsou analyzovány prostřednictvím rentgenové reflektivity a mikroskopie atomárních sil. Dále je popsán návrh konstrukčních změn aparatury KSV Minimicro, sloužící k depozici metodou Langmuira-Blodgettové. Cílem návrhu je Langmuirova vanička s většími rozměry oproti současnému stavu, jenž by umožňovala nanášení řádově stovek molekulárních vrstev.

## **Summary**

This diploma thesis focuses on studies of deposition of molecular nanomagnets via Langmuir-Blodgett method. The thesis describes the influence of deposition parameters on structure of deposited molecular layer of doubledecker dysprosium phthalocyanine. The prepared molecular layers are analysed by x-ray reflectivity and atomic force microscopy. Moreover, the proposal of structural changes of KSV Minimicro instrument, used for Langmuir-Blodgett deposition, is described. The intended result is Langmuir trough of bigger dimensions than the recent one, which would enable to distribute molecular layers numbering about magnitude of hundreds.

## **Klíčová slova**

Metoda Langmuira-Blodgettové, depoziční aparatura, doubledecker-ftalocyaninu dysprosia, tenké vrstvy, morfologie rentgenová reflektivita, mikroskopie atomárních sil.

## **Keywords**

Langmuir-Blodgett method, deposition instrument, doubledecker dysprosium phthalocyanine, thin layers, morphology, x-ray reflectivity, atomic force microscopy.

VAVERKA, J. *Studium tenkých vrstev molekulárních nanomagnetů připravených metodou Langmuira-Blodgettové a návrh úpravy Langmuirovy vaničky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 47 s. Vedoucí Mgr. Jiří Novák, Ph.D.



Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jiřího Nováka Ph.D. a všechny podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Bc. Jan Vaverka



V první řadě patří můj dík Mgr. Jiřímu Novákovi, Ph.D., vedoucímu diplomové práce, za jeho odborné vedení, trpělivost, cenné rady, postřehy a připomínky. Kromě vedoucího diplomové práce bych chtěl poděkovat Ing. Michalovi Horkému a Ing. Zbyňku Dostálovi, Ph.D. za jejich cenné připomínky k diplomové práci. Dále bych chtěl poděkovat prof. Jorisovi van Slagerenovi, pod jehož vedením jsem pracoval v rámci studijního programu ERASMUS+ na Univerzitě ve Stuttgartu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu v průběhu celého studia.

Bc. Jan Vaverka



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Experimentální metody</b>	<b>5</b>
2.1	Depozice metodou Langmuira-Blodgettové . . . . .	5
2.2	Rentgenová reflektivita . . . . .	9
2.3	Mikroskopie atomárních sil . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Studium vlivu depozičních parametrů na strukturu a morfologii multi- vrstvy</b>	<b>15</b>
3.1	Doubledecker-ftalocyaninu dysprosia . . . . .	15
3.2	Vliv depozičních parametrů na ulpívání DyPc <sub>2</sub> na substrátu . . . . .	16
3.3	Metody sloužící ke stanovení tloušťky nanesené LB vrstvy . . . . .	17
3.4	Stanovení nejlepších podmínek pro nanášení LB vrstev . . . . .	18
3.5	Nanášení více LB vrstev za stálých depozičních parametrů . . . . .	21
3.6	Další vlastnosti LB vrstev zkoumané rentgenovou reflektivitou . . . . .	24
3.6.1	Klínovitost nanesené vrstvy . . . . .	24
3.6.2	Stabilita vzorku v čase v pinzetovém vakuu . . . . .	27
3.6.3	Vliv stáří roztoku . . . . .	28
3.7	Analýza topografie LB vrstev mikroskopii atomárních sil . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Návrh úpravy aparatury na přípravu LB vrstev</b>	<b>35</b>
4.1	Stávající podoba aparatury . . . . .	35
4.2	Navrhované změny aparatury . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>43</b>

# *OBSAH*



# Kapitola 1

## Úvod

Metoda Langmuira-Blodgettové (dále LB metoda) se řadí k nejstarším technikám na přípravu molekulárních vrstev. Technika byla představena americkým fyzikem a chemikem Irvingem Langmuirem (1881 - 1957)<sup>1</sup> v roce 1920 [1] a se značným přispěním Katerine Blodgettové (1898 - 1979)<sup>2</sup> byla vyvíjena v dalších letech [2, 3]. K významnému rozvoji metody došlo v 60. a 70. letech na základě práce švýcarského chemika Hanse Kuhna (1919 - 2012), jehož tým se zabýval výzkumem syntéz molekul do podoby organizovaných systémů [4], v rámci něhož byla vyvinuta mimo jiné řada nových prototypů zařízení na výrobu molekulárních vrstev LB metodou<sup>3</sup>.

V současné době mají LB vrstvy multidisciplinární využití, a to jak v základním, tak i v aplikovaném výzkumu. Nejčastěji nachází využití v chemii a biochemii, resp. v medicíně. LB vrstvy lze využít například jako biologické membrány [5]. LB vrstva 3-hexylthiofenu může sloužit jako glukózový biosenzor, který zachycuje glukózový oxid a přenáší jej do substrátu [6]. LB metoda může být využita k výrobě mezoporézních materiálů<sup>4</sup>, které mají využití kupříkladu v integrovaných obvodech nebo v laserové optice [7]. LB vrstvy mohou nalézt velké využití i jako dvoudimenzionální struktury v polovodičovém průmyslu [8]. V neposlední řadě je LB metoda využívána k nanášení molekulárních nanomagnetů na bázi ftalocyaninů.

Ftalocyaniny jsou symetrické koordinační sloučeniny, které vytváří komplexy s většínou prvků v periodické tabulce. Mají široké využití - přibližně 25 % všech organických barviv jsou deriváty ftalocyaninů [9]. Využívají se především jako barviva textilu nebo v tiskařském průmyslu. Dále mají ftalocyaniny využití v molekulární elektronice jako donor v organických polovodičových součástkách [10], v chemii jako katalyzátor pro redukční procesy nebo jako barvivo pro kompaktní disky.

Z hlediska základního výzkumu jsou ftalocyaniny zajímavé tím, že v některých případech vykazují molekulární nanomagnetismus. Tato vlastnost představuje potenciál pro široké využití v praxi. V budoucnu by molekulární nanomagnety mohly být využívány k ukládání dat, kdy nositelem zápisu by byla magnetizace molekuly [11], dále by mohly být využity k magnetickému chlazení [12] nebo jako nositelé bitů v kvantových počítačích [13].

---

<sup>1</sup>Držitel Nobelovy ceny za chemii v roce 1932.

<sup>2</sup>První žena, která získala doktorát z fyziky na Univerzitě v Cambridge.

<sup>3</sup>V literatuře se někde LB vrstvy také nazývají LBK vrstvy (Langmuir-Blodgett-Kuhn layers) nebo LBMK vrstvy (Langmuir-Blodgett-Möbius-Kuhn vrstvy).

<sup>4</sup>Materiály obsahující póry o velikosti v řádu jednotek až desítek nanometrů.

# Cíle diplomové práce

Diplomová práce se zabývá studiem využití LB techniky k vytváření molekulárních vrstev na bázi ftalocyaninů. Práce vzniká v rámci dlouhodobé kooperace s Institutem fyzikální chemie na Univerzitě ve Stuttgartu, kde se tým pod vedením profesora Jorise van Slagerena zabývá mimo jiné syntézou nanomagnetů na bázi LnPc<sub>2</sub> a studiem jejich magnetických vlastností pomocí elektronové paramagnetické rezonance a magnetického cirkulárního dichroismu [14, 15, 16].

Cíle diplomové práce jsou:

- Studium vlivu depozičních parametrů (především povrchového napětí a rychlosti nanášení) na strukturu a morfologii LB vrstev tvořeného sloučeninou doubledecker-ftalocyaninu dysprosia (DyPc<sub>2</sub> - sumární vzorec C<sub>64</sub>H<sub>32</sub>DyN<sub>16</sub>) pomocí rentgenové reflektivity (dále XRR) a mikroskopie atomových sil (dále AFM).
- Návrh konstrukčních úprav apratury na vytváření LB vrstev s ohledem na snahu umožnit snazší nanášení většího množství molekulárních vrstev (v řádu desítek až stovek).

# Kapitola 2

## Experimentální metody

### 2.1. Depozice metodou Langmuira-Blodgettové

Metoda Langmuira-Blodgettové (dále LB metoda) spočívá v řízeném vertikálním pohybu substrátu, na nějž chceme nanášet monovrstvu rovnoměrně rozprostřenou na horizontálním povrchu kapalně subfáze. K nanášení dochází opakovaným zanořováním a vynořováním substrátu do subfáze, přičemž se při přechodu substrátu přes rozhraní subfáze-monovrstva-vzduch ulpívá monovrstva na substrátu. Substrát je v průběhu depozice ve vertikální konfiguraci, respektive je povrch, na nějž monovrstvu nanášíme, je kolmý na povrch subfáze. Obdobou LB metody je metoda, kdy je substrát v horizontální konfiguraci, tedy nedojde ke styku substrátu s hladinou, na níž je monovrstva rozprostřena, ale pouze ke styku celé plochy substrátu s monovrstvou. Tato metoda se nazývá Langmuirova-Schaeferova a je popsána například zde [17]. Touto metodou se ale v diplomové práci dále nezabývám.

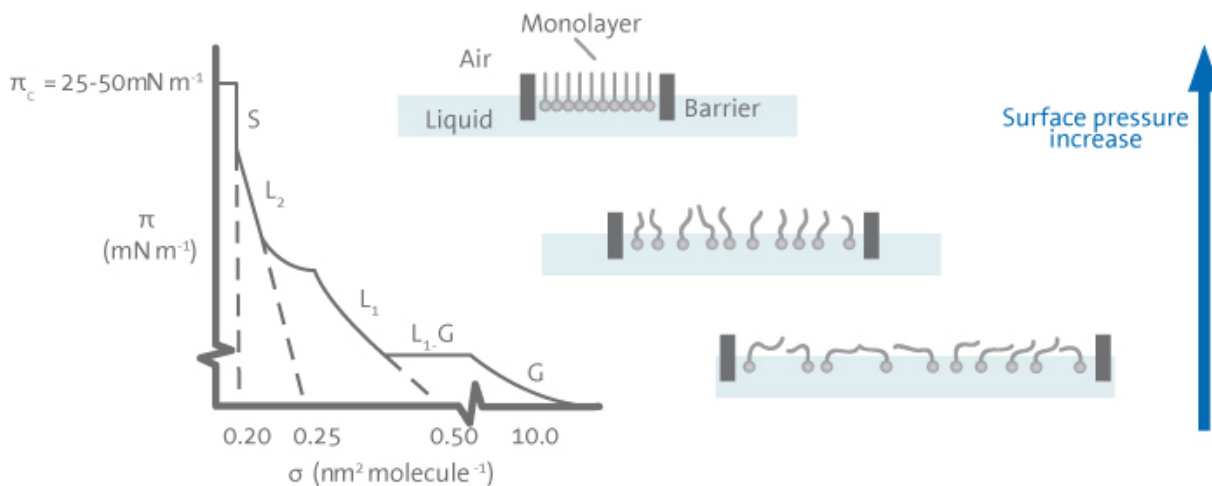
Deponovaný materiál se nanáší na hladinu subfáze ve formě roztoku - rozpuštěný v chloroformu nebo v jiném organickém rozpouštědle s malou rozpustností ve vodě a vysokým tlakem syté páry<sup>1</sup>. Celý proces depozice začíná přípravou, kdy je deponovaná sloučenina rozprostřena na hladinu kapalně subfáze, kterou je ve většině případů destilovaná nebo deionizovaná voda. K tomu se využívá mikrostříkaček, které dokáží s velkou přesností dávkovat tekutinu v objemech v řádu mikrolitrů. Po odpaření rozpouštědla jsou molekuly sloučeniny neuspořádané, resp. jsou v takzvaném plynném skupenství. K tomu, aby mohla depozice začít, je potřeba molekuly uspořádat do pevného skupenství. Celý proces je ilustrativně znázorněn na obrázku 2.1.

Uspořádání molekul je zajištěno kompresí molekul pomocí pohyblivých bariér. Tento proces je kontrolován průběžným měřením povrchového tlaku v monovrstvě. Stlačení bariér vede k nárůstu povrchové tlaku a přeuspořádání molekul monovrstvy do tzv. tekutého skupenství. Pevného skupenství, kdy všechny molekuly monovrstvy jsou orientovány jednotně, je dosaženo dalším stlačováním bariér až do stavu, kdy je povrchový tlak v rozmezí přibližně 20 až 50 mN/m, v závislosti na nanášené sloučenině. Další stlačování bariér už není žádoucí. Vedlo by totiž ke zborcení monovrstvy.

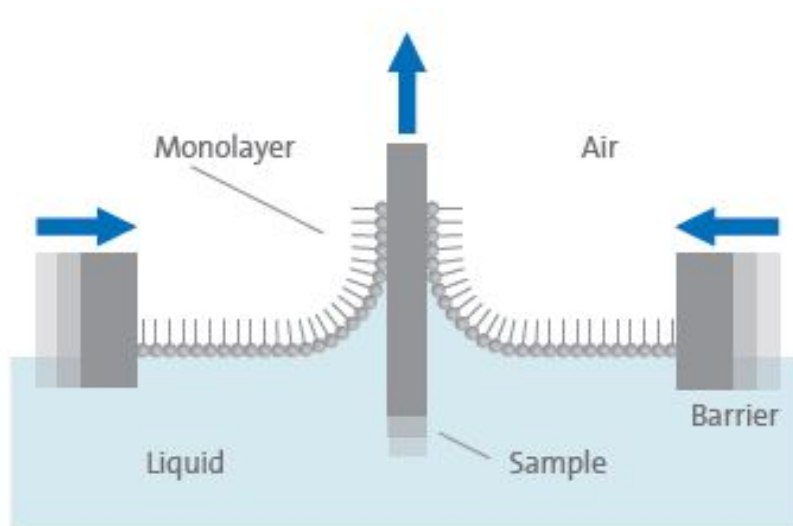
Samotná depozice začíná v momentě, kdy je povrchový tlak v monovrstvě ustálen na předem zadané hodnotě. Nanášení první vrstvy na substrát je ilustrativně znázorněno na obrázku 2.2. Vertikální pohyb substrátu vede k ulpívání monovrstvy. Aby byl zachován stálý povrchový tlak, je potřeba úbytek molekul monovrstvy kompenzovat pohybem bariér. Rychlost vertikálního pohybu substrátu je v řádu desetin až desítek milimetrů za minutu.

<sup>1</sup>Sytá pára je pára, která je v rovnováze s kapalinou v uzavřené nádobě.

## 2.1. DEPOZICE METODOU LANGMUIRA-BLODGETTOVÉ



Obrázek 2.1: Schematické znázornění závislosti plochy na jednu molekulu  $\sigma$  na povrchovém tlaku  $\Pi$ . Stlačování bariér vede k nárůstu povrchového tlaku v monovrstvě, během něhož se mění skupenství monovrstvy. Látka rozptýlená na hladině je zpočátku v plynném skupenství (G). Stlačování bariér vede k postupnému dosažení kapalného skupenství (L) a pevného skupenství (S), kdy molekuly monovrstvy mají jednotnou orientaci. Převzato z [18].



Obrázek 2.2: Monovrstva, rovnoměrně rozptýlená na hladině, ulpívá na substrátu zanořeném pod hladinou při pohybu vzhůru. Snížení povrchového tlaku způsobené úbytkem molekul monovrstvy je kompenzováno pohybem bariér. Převzato z [18].

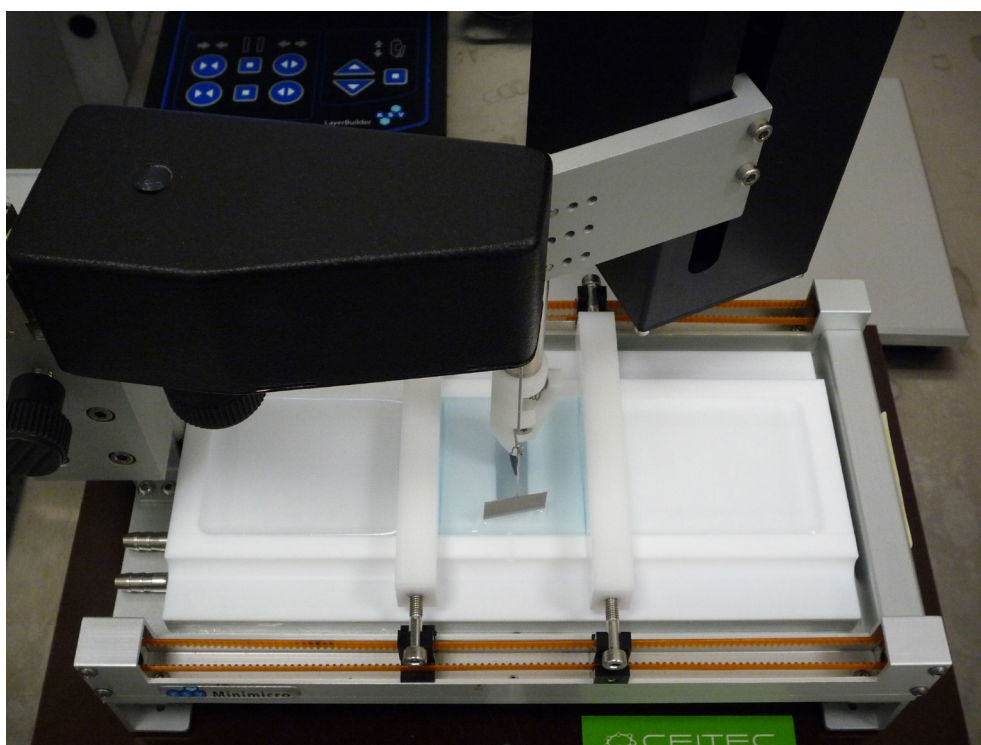
Substrát je obvykle na počátku depozice zanořen pod hladinu, následuje nanášení monovrstvy na hladinu a poté může začít depozice pohybem substrátu vzhůru. Nanášení první vrstvy nemusí nutně začínat pohybem vzhůru. Tak je tomu v případě, kdy je cílem nanést lichý počet vrstev. Nanášíme-li sudý počet vrstev, je první vrstva na substrát nanášena pohybem dolů. Depozice v obou případech končí vynořením substrátu z kapalinou.

Na obrázku 2.3 můžeme vidět aparaturu na výrobu LB vrstev KSV Minimicro od firmy Biolin Scientific, umístěnou v čistých prostorách třídy 10 000 na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně, kde byla realizována experimentální část této diplomové práce. Ve vaničce se nachází deionizovaná voda, na jejíž hladině je rozptýlena nanášená sloučenina. Vanička je vyrobena z teflonu, který je hydrofobní, inertní a odolným vůči

organickým rozpouštědly. Naopak bariéry jsou vyrobeny z hydrofilního Delrinu®<sup>2</sup>, kterého využíváme proto, abychom spolehlivě předešli podtékání monovrstvy pod bariérami.

Teflonová vanička je pevně a nerozebíratelně spojena s duralovou deskou, ve které je vyřezán labyrint pro průtok kapaliny z termostatu. Touto cestou lze regulovat teplotu nanášené vrstvy přibližně v rozmezí 0 °C až 60 °C. Užitečná plocha vaničky má půdorys 50 mm x 200 mm, což je hlavním limitujícím faktorem pro počet nanesených vrstev při jedné depozici. Bariéry lze k sobě přiblížit na minimální vzdálenost přibližně 50 mm. Tato vzdálenost je pevně nastavena tak, aby se předešlo kolizi bariér se substrátem, na který deponujeme.

Pohyb bariér a substrátu je řízen automaticky skrze naprogramovanou řídicí jednotku. Měření povrchového tlaku zajišťuje měrka z platinového plechu, která může být také nahrazena měrkou z filtračního papíru. Jednotlivé části aparatury budou dále podrobněji popsány v kapitole 4.

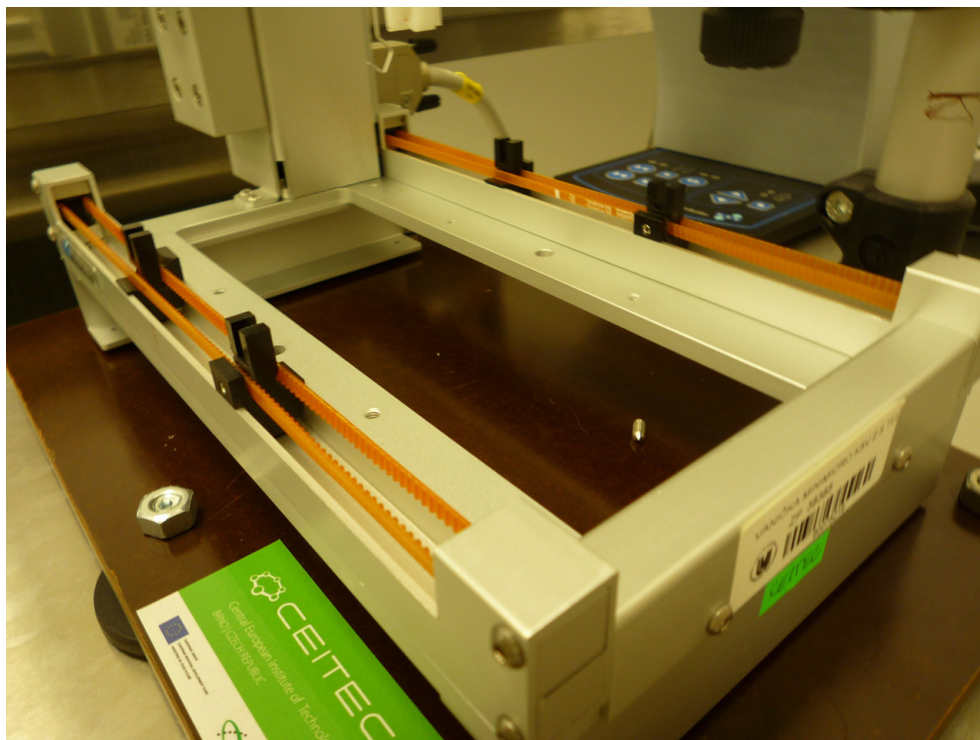


Obrázek 2.3: Aparatura na přípravu LB vrstev KSV Minimicro od firmy Biolin Scientific umístěná na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Nanášená látka je rozprostřena ve formě monovrstvy na vodní hladině. Vertikální pohyb substrátu zajišťuje motorizované rameno. Měření povrchového tlaku zajišťuje závěsná měrka z platinového plechu. Půdorys aparatury je 250 mm x 150 mm.

Pro úspěšnost depozice je důležité, aby okraje vaničky byly vodorovné. Toho lze docílit justací sestavy, k níž slouží tři šrouby zapuštěné do gumových podložek (viz obrázek 2.4). Šrouby jsou pevně spojeny s deskou, na které je aparatura položena a celá sestava se pak nachází na antivibračním stole s pneumatickým tlumením.

<sup>2</sup>Delrin je komerční jméno pro sloučeninu polyacetal homopolymer.

## 2.1. DEPOZICE METODOU LANGMUIRA-BLODGETTOVÉ



Obrázek 2.4: Bližší pohled na mechanismus posunu bariér Langmuirovy vaničky a na její uložení na desce justovatelné šrouby zapuštěnými do gumových podložek.

LB metodou lze teoreticky nanášet jednotky až stovky vrstev. Počet vrstev nanesených na substrát je úměrný množství nanášené sloučeniny na vodní subfázi, resp. na velikosti vaničky, a na velikost plochy substrátu, na kterou je sloučenina nanášena. Aparatura KSV Minimicro umožňuje nanášet jednotky až desítky vrstev. Jedním z cílů této diplomové práce, popsaným blíže v kapitole 4, je navrhnout změnu designu aparatury tak, aby bylo možné nanášet na substráty stovky vrstev.

Sloučeniny, které lze LB metodou na substrát nanášet, jsou na uhlíkové, resp. uhlovodíkové bázi. Mohou to být polymerní sloučeniny, fosfolipidy, peptidy, proteiny, fulereny apod. [20]. Jako nejvhodnější se jeví molekuly, které se skládají z hydrofilní a hydrofobní části, tzv. amfifilní molekuly. Jako substráty se nejčastěji používají křemíkové monokrystaly v podobě waferu nebo různé typy skel. Volba substrátu závisí především na volbě metody následné diagnostiky vzorku a na schopnosti nanášené sloučeniny na substrátu uplívát. V rámci výzkumu na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně jsou sloučeniny deponovány na křemenné sklo [21] (substrát lze proměřit na MCD<sup>3</sup>) nebo na křemíkové wafery.

V této diplomové práci se věnuji nanášení molekulárního nanomagnetu doubledeckeru-ftalocyaninu dysprosia - DyPc<sub>2</sub> (C<sub>64</sub>H<sub>32</sub>DyN<sub>16</sub>), který je rozpuštěn v chloroformu v koncentraci 1,78 μg/mol. Doubledecker-ftalocyaninu dysprosia nanáším na substráty o velikosti 10 mm x 20 mm, které jsou nařezány diamantovou řezačkou z křemíkových waferů. Wafery jsou z čistého křemíku s orientací (111). Všechny vzorky jsou dlouhodobě uchovávány v pinzetovém vakuu, ve kterém je tlak přibližně 20 kPa.

<sup>3</sup>Magnetický cirkulární dichroismus.

## 2.2. Rentgenová reflektivita

Rentgenová reflektivita (zkráceně rtg reflektivita nebo XRR) je experimentální metodou sloužící k diagnostice struktury tenkých vrstev. Podstatou je interakce rentgenového záření se vzorkem po dopadu pod malými úhly (v řádu desetin až desítek stupňů).

Úhel dopadu je na rozdíl od světelné optiky měřen od povrchového rozhraní měřeného vzorku. Je-li větší než kritický úhel<sup>4</sup>, záření dopadající na vzorek se z části odrazí od rozhraní vzduch-vzorek (dle zákona odrazu) a z části proniká do vzorku. Při malém úhlu dopadu je hloubka průniku rentgenového záření malá, maximálně v řádu stovek nanometrů. Rentgenové záření pronikající vzorkem se dále odrazí na rozhraní vrstva-substrát a toto odražené záření poté interferuje se zářením odraženým od povrchu.

Důsledkem těchto interferencí jsou tzv. Kiessigovy oscilace, které se objevují nad kritickým úhlem. Kiessigovy oscilace jsou nositelem informace o tloušťce tenké vrstvy a jedná se o jednu z nejpřesnějších metod k jejímu stanovení [19]. Tloušťka vrstvy se určuje lokalizací maxim, resp. minim, Kiessigových oscilací. Ke stanovení tloušťky vrstvy slouží vztah:

$$\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{n\lambda}{2t}, \quad (2.1)$$

kde  $t$  nabývá významu tloušťky tenké vrstvy,  $\theta$  je úhel dopadu,  $n$  je řád interference a  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření. Vztah (2.1) není obecným vztahem pro rentgenovou reflexi. Jde o zjednodušení obecnějšího vztahu, který zohledňuje index lomu prostředí. Pro většinu materiálů se ale index lomu pro vlnové délky využívané pro XRR liší od jedné v řádu  $10^{-6}$  [20]. Proto je vliv zobecnění vztahem (2.1) u měření uvedených v této diplomové práci pod nejistotou samotného měření.

Výraz  $\left(\frac{2\theta}{2}\right)$  ve vztahu (2.1) využívám v tomto textu proto, že rozptylový úhel  $2\theta$  je výstupem z měření, jež jsou realizovaná v rámci řešení diplomové práce (více v kapitole 3). Výraz pro minima intenzity interference je obdobný:

$$\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2t}. \quad (2.2)$$

V rámci řešení této diplomové práce využívám výrazu pro minima. To je dáno tím, že minima jsou v závislosti reflektivity na úhlu dopadu lépe definována.

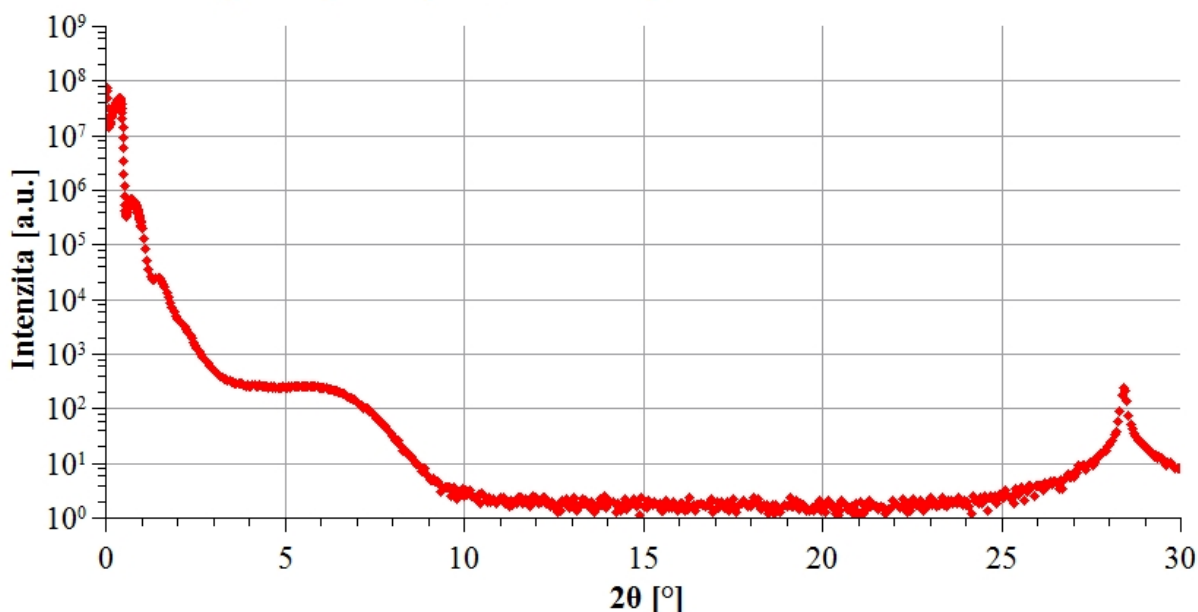
Vliv na amplitudu modulace Kiessigových oscilací má především hladkost povrchu zkoumané vrstvy a hladkost rozhraní vrstva-substrát. Kvalitativně lze tedy z amplitudy Kiessigových oscilací srovnávat kvalitu, resp. drsnost tenké vrstvy.

Příklad výstupu z měření rtg reflektivity je uveden na obrázku 2.5. Jedná se o dílčí měření v rámci řešení diplomové práce. Pro úhly v rozmezí přibližně  $0,5^\circ$  a  $3^\circ$  můžeme vidět Kiessigovy oscilace. Dále pro úhel  $28,4^\circ$  můžeme vidět Braggův pík křemíku (111). Braggův pík pro DyPc<sub>2</sub> je, podobně jako v případě všech měření v rámci této diplomové práce, centrováný přibližně okolo  $5,8^\circ$  a je rozšířený v důsledku malé vertikální velikosti krystalu [22]. O fyzikálních vlastnostech DyPc<sub>2</sub> dále pojednáno v podkapitole 3.1.

<sup>4</sup>Kritický úhel je úhel, při němž dochází na rozhraní pouze k totálnímu odrazu. Kritický úhel je pro všechny materiály v řádu desetin stupně.



### Závislost intenzity odraženého rentgenového záření na úhlu dopadu pro DyPc<sub>2</sub> nanosený na křemíkovém substrátu



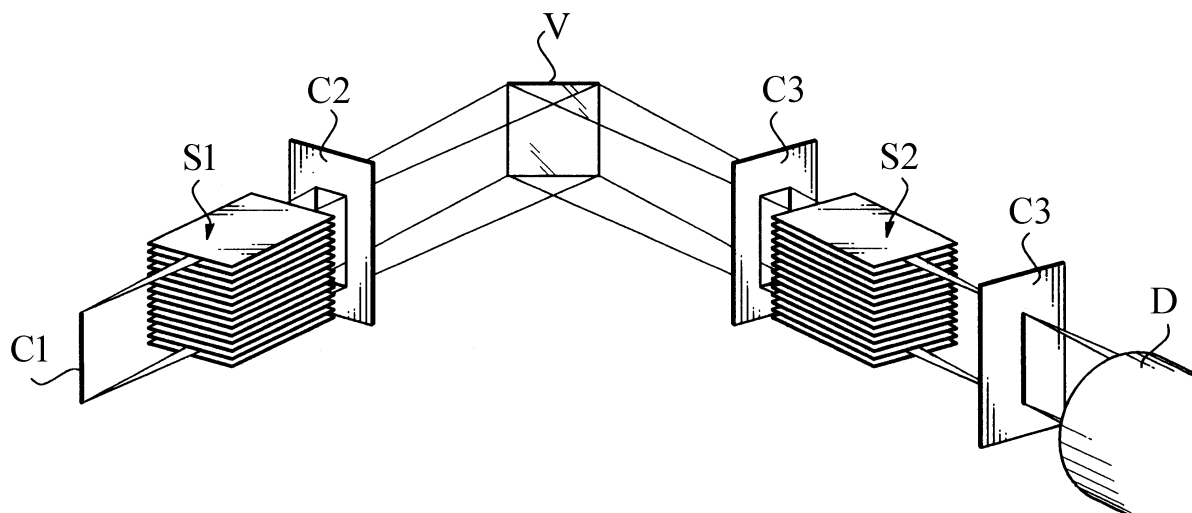
Obrázek 2.5: Výstup z dílčího měření rtg reflektivity prováděného v rámci řešení diplomové práce. Jedná se doubledecker-ftalocyaninu dysprosia nanosený na křemík (111) LB metodou patnácti záběry. Pro úhly v rozmezí přibližně 0,5° a 3° můžeme vidět Kiessigovy oscilace. Dále pro úhel 28,4° můžeme vidět Braggův pík křemíku (111).

Kromě přímého měření rentgenové reflektivity využívám difraktometru k dalším dvěma typům měření:

- Offset scan, jehož cílem je odhalit přednostní orientaci krystalických vrstev v nanosené vrstvě. Měření probíhá tak, že detektor svírá s rovinou vzorku úhel, který je o 0,2° menší než úhel, který s rovinou vzorku svírá zdroj rtg. Offset scanu využívám k odečtení pozadí od měření rtg reflektivity. Všechny výstupy z měření popsané v kapitole 3 už zohledňují tuto operaci. Tyto výstupy jsou uváděny jako XRR analýzy jednotlivých vzorků.
- Rocking scan, který slouží ke kvantifikování nahodilosti orientace molekul ve vrstvě. Z výstupů z tohoto měření lze kvantifikovat mozaicitu vzorku. Z těchto měření nejsou v rámci řešení diplomové práce vyvozovány závěry, proto nejsou v diplomové práci uvedeny.

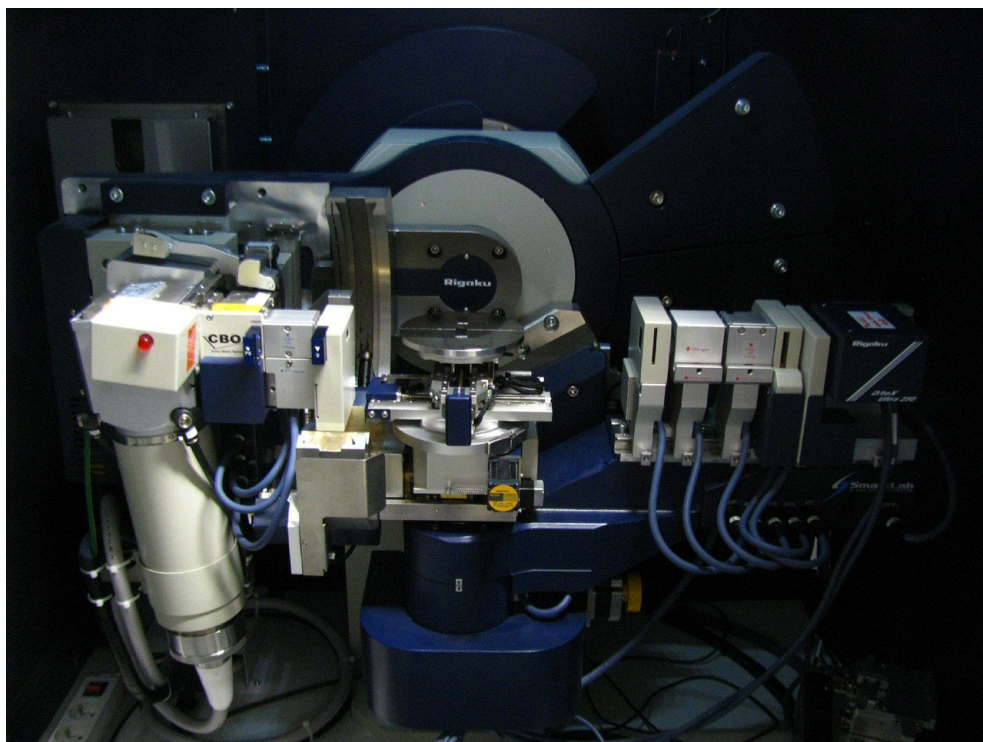
Na obrázku 2.6 je k vidění schematické znázornění konfigurace difraktometru. Rtg záření z rentgenky prochází úzkou clonou (C1), která má v našem případě šířku 0,2 mm a omezuje podélnou velikost stopy svazku na vzorku. Záření dále prochází přes Sollerovu clonu (S1), která má v případě měření popsaných v této diplomové práci šířku 5° a slouží k omezení úhlové divergence svazku. Dalším prvkem je clona, která omezuje příčnou velikost stopy svazku na vzorku (C2). Po odrazu od vzorku (V) prochází odražené záření obdobným systémem clon - clonou omezující rozptýlené záření (C3), detektorovou Sollerovou clonou (S2) a fokusační clonou (C4). Rtg záření je detekováno v detektoru na bázi scintilátoru (D).





Obrázek 2.6: Schematické znázornění konfigurace difraktometru. C1 - clona omezující podélnou velikost svazku, S1 - zdrojová Sollerova clona, C2 - clona omezující příčnou velikost svazku, V - vzorek, C3 - clona omezující rozptýlené záření, S2 - detektorová Sollerova clona, C4 - fokusační clona, D - detektor. Převzato a upraveno z [23].

Měření provádím na difraktometru Rigaku SmartLab 3 kW umístěném na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Pro měření využívám vlnové délky  $1,5418 \text{ \AA}$ , která je vlnovou délkou  $\text{CuK}\alpha$ . Konfigurace difraktometru je k vidění na obrázku 2.7.



Obrázek 2.7: Difraktometr Rigaku Smartlab, na kterém probíhá měření v rámci této diplomové práce, umístěný na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně.

## 2.3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM<sup>5</sup>) je jedním z druhů rastrovací sondové mikroskopie (SPM<sup>6</sup>). Společným prvkem těchto technik je, že využívají ostrého hrotu, jehož křivost se pohybuje v řádu jednotek až desítek nanometrů. Pro měření se využívá interakčního působení hrotu s povrchem vzorku. Hlavní výhodou těchto technik je především vysoké rozlišení, jehož limit je tak dán především mechanickou stabilitou měřicího systému a kvalitou zpracování signálu [24].

Metoda AFM patří k nejpoužívanějším metodám SPM. Jejím principem je detekce změny atomárních sil mezi hrotem a zkoumaným vzorkem. Působící síly jsou dvojího druhu - přitažlivé a odpudivé. Přitažlivou složku síly tvoří Van der Waalova síla, jejíž dosah je přibližně do vzdálenosti v řádu desítek nanometrů a její síla je úměrná  $1/R^7$ , kde  $R$  je vzdálenost mezi hrotem a povrchem. Odpudivá složka síly je způsobena Pauliho vylučovacím principem, jinými slovy při přiblížení dvou atomů dojde k překrytí elektronových obalů a v důsledku toho jsou elektrony nuceny přejít na hladiny s vyšší energií. To vyvolává odpudivou sílu, která je úměrná  $1/R^{13}$ . Tyto síly působí mezi jakýmkoli dvěma atomy a jejich součet je dán vztahem:

$$F = 24 \omega_0 \left( \frac{2\sigma^{12}}{R^{13}} - \frac{\sigma^6}{R^7} \right), \quad (2.3)$$

Potenciál odpovídající interakční síle je nazýván Lennard-Jonesův potenciál a interakční síla je dána jeho záporně vzatou derivací podle  $R$ . Parametr  $\omega_0$  je nejmenší hodnota potenciální energie soustavy a parametr  $\sigma$  vyjadřuje vzdálenost mezi atomy. Závislost ze vztahu pro silové působení  $F(R)$ , viz 2.3, a Lennard-Jonesova potenciálu  $U(R)$  je vykreslena na obrázku 2.8.

V závislosti na podmínkách a materiálních vlastnostech vzorku a hrotu se dále mohou projevit kapilární, magnetické a elektrické síly. Tyto síly jsou blíže popsány například v [25].

Vztah (2.3) popisuje interakci mezi dvěma atomy, resp. dvěma molekulami. U skutečného hrotu ale nemůžeme mluvit o špičce hrotu s velikostí jednoho atomu. Výsledná síla je tedy dána silovým působením mezi všemi atomy, které se na interakci podílejí. Dle výpočtů významně přispívají k silové interakci čtyři vrstvy atomů v hrotu a povrchu zkoumaného vzorku [26].

Podle převažující výsledné síly, působící mezi hrotem a vzorkem, hovoříme o třech základních typech zobrazovacího módu:

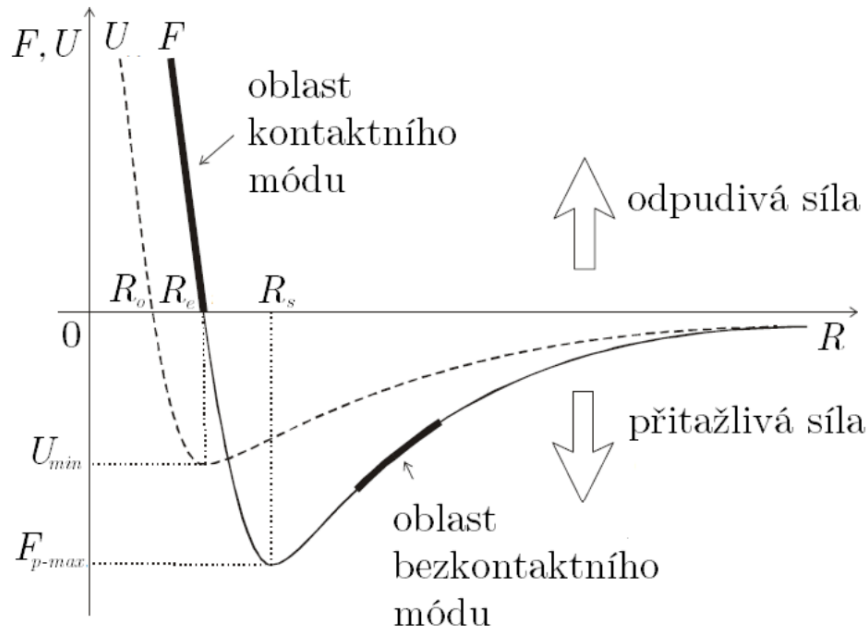
- kontaktní mód
- bezkontaktní mód
- semikontaktní mód

V případě kontaktního módu je hrot přiveden do takové vzdálenosti od vzorku, že odpudivé síly způsobí prohnutí raménka, na kterém je hrot umístěn. Prohnutí raménka nám dává přímou informaci o struktuře povrchu. V tomto módu dochází ke stálému kontaktu mezi hrotem a povrchem vzorku. Hlavní nevýhodou tohoto módu je riziko poškození vzorku, resp. hrotu. Z tohoto důvodu se hodí spíše pro hladší vzorky z tvrdých a nepřilnavých materiálů.

---

<sup>5</sup>AFM - Atomic Force Microscopy

<sup>6</sup>SPM - Scanning Probe Microscopy



Obrázek 2.8: Závislost Lennard-Jonesova potenciálu  $U$  a interakční síly  $F$  (interakční síla je rovna záporně vzatému gradientu Lennard-Jonesova potenciálu) na vzdálenosti  $R$ . V oblasti převažující odpudivé síly se nachází oblast, ve které se využívá kontaktního módu, v oblasti s převažující přitažlivou silou se využívá bezkontaktního módu. Semikontaktního módu se využívá v oblasti zasahující do oblasti kontaktního i bezkontaktního módu. Převzato z [25].

V bezkontaktním módu je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem v řádu jednotek nanometrů [27]. Dominantní silou je přitažlivá síla, která má velikost v řádu  $10^{-12}$  N [24]. Z důvodu nižší citlivosti na interakci mezi hrotem a vzorkem, je raménko rozkmitáno na rezonanční frekvenci raménka. Rozkmitání je realizováno pomocí piezoelementu, na nějž je přivedeno sinusové střídavé napětí. Interakce s povrchem vyvolává pokles amplitudy kmitů raménka a změnu rezonanční frekvence raménka. V průběhu rastrování systém udržuje přednastavenou frekvenci kmitů raménka, ve frekvenčním módu, nebo přednastavenou amplitudu kmitů, v případě amplitudového módu [27].

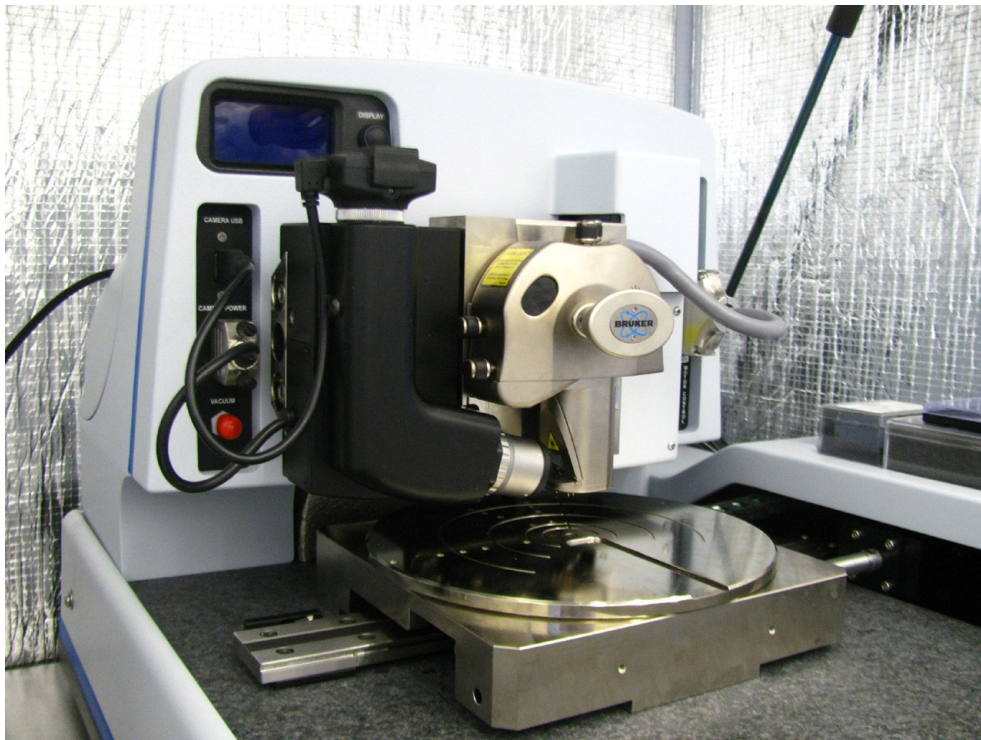
Nevýhodou tohoto módu může být zkreslení dat vlivem kondenzace vodních par mezi hrotem a povrchem vzorku. Výhodou je naopak zamezení poškození vzorku, resp. hrotu v důsledku jejich vzájemného kontaktu.

Kombinací kontaktního a bezkontaktního módu je semikontaktní mód, též nazývaný poklepový mód. Podobně jako v bezkontaktním módu osciluje raménko nad povrchem vzorku s amplitudou v řádu jednotek až stovek nanometrů. V amplitudě kmitu se dostane hrot až do oblasti odpudivé síly, což způsobí změnu frekvence kmitů. Hlavní výhodou semikontaktního módu je jeho univerzálnost, kdy umožňuje například přenos náboje na povrch vzorku. Dále může semikontaktní mód využívat jiné frekvence kmitů než je rezonanční frekvence raménka, což umožňuje analyzování povrchu vzorku v průběhu celé periody kmitu, tzv. peak force tapping, viz [28]. Výhoda oproti kontaktnímu módu je stejná jako v případě bezkontaktního módu - nevznikají třecí síly, které by mohly vést k poškození vzorku.

### 2.3. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Výstupem z měření na AFM je obraz topografie vzorku, případně jeho materiálové vlastnosti (elektrické, mechanické). Dále je možné AFM využít k vytváření nanometrových struktur mechanickým působením hrotu na vzorek, případně jej lze využít k lokální anodické oxidaci, kdy je na hrot přivedeno napětí, které lokálně vyvolává oxidaci povrchu (blíže popsáno například zde [25, 29]).

V rámci řešení této diplomové práce jsem prováděl měření na zařízení Dimension Icon® od firmy Bruker (viz obrázek 2.9) umístěném ve výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano v Středoevropském technologickém institutu (CEITEC). Měření provádím v módu Scanasynt, který využívá právě módu peak force tapping, jenž spočívá v technologii automatizované optimalizace obrazu při využití semikontaktního módu [28].



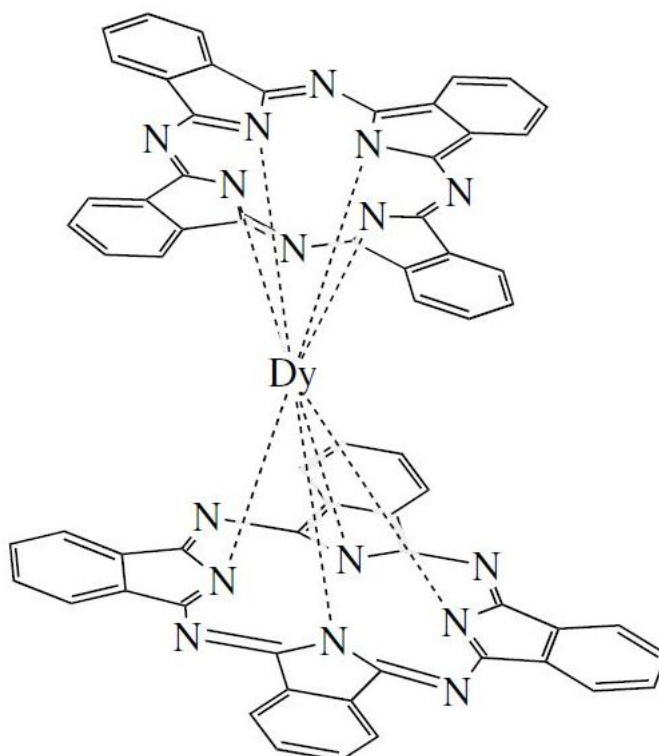
Obrázek 2.9: Zařízení Dimension Icon® od firmy Bruker sloužící k analýze vzorku mikroskopií atomárních sil, umístěné ve výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano ve Středoevropském technologickém institutu (CEITEC).

## Kapitola 3

# Studium vlivu depozičních parametrů na strukturu a morfologii multivrstvy

### 3.1. Doubledecker-ftalocyaninu dysprosia

Doubledecker-ftalocyaninu dysprosia (dále  $\text{DyPc}_2$ ) je sloučenina se sumárním vzorcem  $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{DyN}_{16}$ . Jedná se o dvě molekuly ftalocyaninu ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$ ) propojené atomem dysprosia (viz obrázek 3.1).

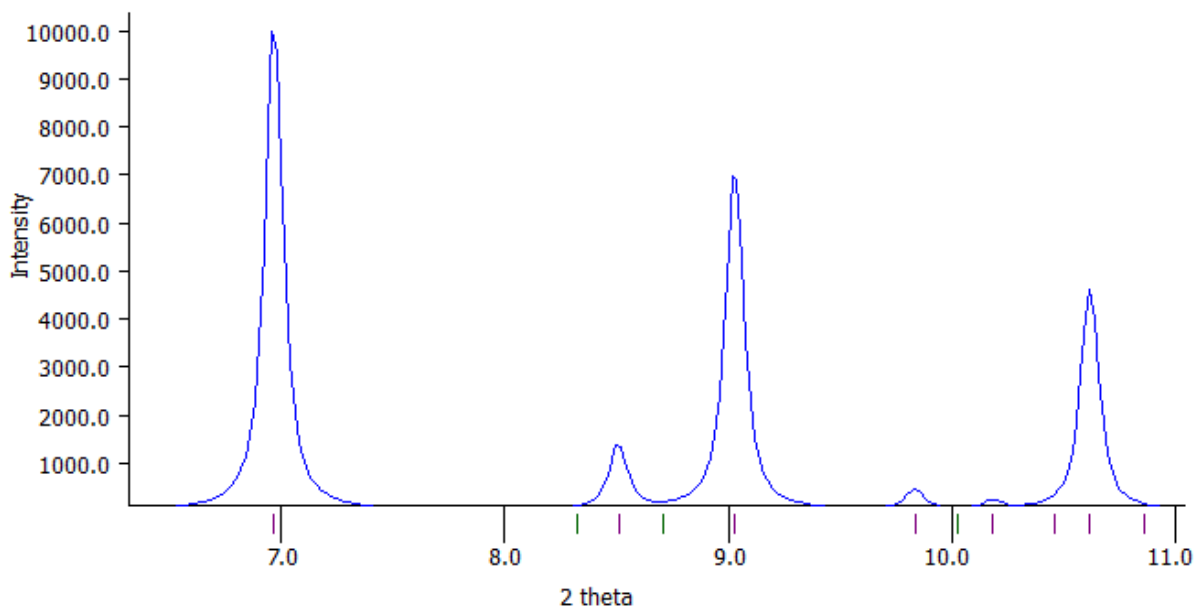


Obrázek 3.1: Schematické znázornění sloučeniny  $\text{DyPc}_2$  se sumární vzorcem  $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{DyN}_{16}$ . Jedná se o dvě molekuly ftalocyaninu spojené atomem dysprosia. Převzato z [30].

### 3.2. VLIV DEPOZIČNÍCH PARAMETRŮ NA ULPÍVÁNÍ DYPC<sub>2</sub> NA SUBSTRÁTU

DyPc<sub>2</sub> tvoří v krystalické formě primitivní ortorombickou mřížku<sup>1</sup> s primitivními vektory  $a = 8,81 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,61 \text{ \AA}$  a  $c = 50,71 \text{ \AA}$ . Velikost molekuly podél plochy ftalocyaninu<sup>2</sup> je přibližně  $15 \text{ \AA}$ , zatímco vzdálenost mezi molekulami ftalocyaninu je přibližně  $3 \text{ \AA}$ .

Na obrázku 3.2 můžeme vidět část práškového spektra DyPc<sub>2</sub> vygenerovaného na základě struktury molekuly programem Mercury 3.8. V této části spektra se nachází tři nejdominantnější Braggovy píky.



Obrázek 3.2: Část práškového spektra sloučeniny DyPc<sub>2</sub>. Spektru dominují 3 Braggovy píky a to pro indexy (004), (012) a (102). Převzato z programu Mercury 3.8.

Nejvýraznější Braggův pík je pro úhel  $6,98^\circ$  a to pro indexy (004). Druhý výrazný pík je pro  $9,02^\circ$  (012) a třetí pro  $10,62^\circ$  (102).

Z měření, která jsem prováděl v rámci této diplomové práce, můžeme obvykle identifikovat jen jeden Braggův pík, a to přibližně pro hodnotu  $5,8^\circ$  (viz obrázek 2.5 nebo výstupy popsané níže). Dochází k tomu patrně v důsledku vzniku tenkovrstevné fáze, jenž má odlišné mřížkové konstanty [22]. Tento pík je znatelně rozšířený v důsledku malé vertikální velikosti krystalu a nemá vždy stejnou lokalizaci.

O dalším uplatnění ftalocyaninů v molekulárním magnetismu a obecně širokém spektru odvětví je pojednáno v kapitole 1, tedy v úvodu, resp. v publikacích, které jsou v úvodu citovány.

## 3.2. Vliv depozičních parametrů na ulpívání DyPc<sub>2</sub> na substrátu

Jedním z primárních cílů této diplomové práce je nalézt co nejlepší depoziční parametry a s jejich využitím nanášet co nejvíce vrstev DyPc<sub>2</sub> LB metodou na substrát z monokrystalického křemíku.

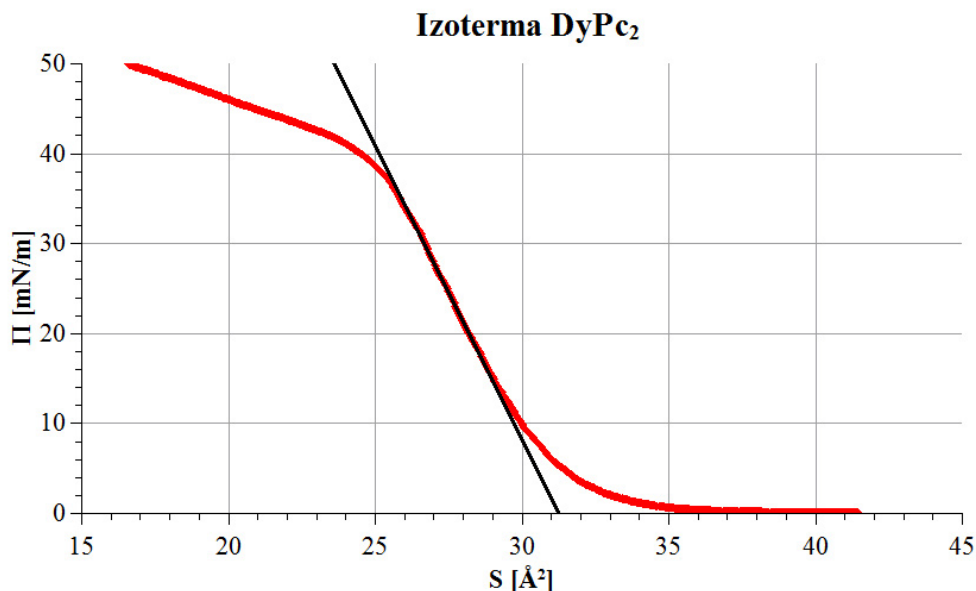
<sup>1</sup> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

<sup>2</sup>Atomy v molekule ftalocyaninu se nenachází v jedné rovině. Nicméně budeme-li molekulu považovat za rovinnou, nepřesnost způsobená tímto předpokladem bude pro účely této diplomové práce zanedbatelná.



Základní parametry, které mají vliv na strukturu a kvalitu nanesené vrstvy, jsou: počet záběrů (vertikálních pohybů substrátu, během nichž dochází k ulpívání monovrstvy rozprostřené na kapalně subfázi), povrchový tlak v monovrstvě DyPc<sub>2</sub> rozprostřené na hladině kapalně subfáze a rychlost nanášení monovrstvy na substrát.

Pro přibližné vymezení povrchového tlaku vhodného pro depozici DyPc<sub>2</sub> LB metodou je nejprve potřeba proměřit závislost plochy na jednu molekulu na povrchovém tlaku ve vrstvě, tzv. izotermu vrstvy. Naměřená závislost je k vidění na obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Izoterma DyPc<sub>2</sub>. Ukazuje závislost plochy na jednu molekulu  $S$  na povrchovém tlaku  $\Pi$ . Úsečka je lineárním proložením izotermy v oblasti pevné fáze za účelem určení efektivní plochy na jednu molekulu.

Povrchový tlak vhodný pro depozici lze přibližně stanovit kvalitativní analýzou závislosti. Nachází se v rozmezí, kde se závislost povrchového tlaku na ploše na jednu molekulu mění lineárně, jinými slovy v rozmezí, kdy se látka nachází v pevném skupenství. Proložením této části závislosti přímkou jsem dospěl k závěru, že depozici budu realizovat pro povrchové tlaky 20, 25, 30 a 35 mN/m.

### 3.3. Metody sloužící ke stanovení tloušťky nanesené LB vrstvy

Pro stanovení tloušťky nanesené vrstvy využívám dvou metod. Předně jde o XRR analýzu, přesněji řečeno lokalizaci Kiessigových oscilací, které vznikají interferencí záření odraženého od rozhraní vrstva-vzduch a rozhraní substrát-vrstva. Metoda je blíže popsána v podkapitole 2.2. Součástí vyhodnocení není jen nalezení Kiessigových oscilací, ale i čistě kvalitativní hodnocení průběhu závislosti. Jinými slovy jsou-li Kiessigovy oscilace výrazné, lze usuzovat, že kvalita depozice je vysoká a povrch nanesené vrstvy je hladší než v případě, že jsou Kiessigovy oscilace potlačeny. Velikost plochy, na kterou rtg záření dopadá, je určena především velikostí štěrbin, přes kterou rtg prochází před dopadem na vzorek. Šířka štěrbin je pro většinu měření v této diplomové práci 5 mm (v případě, že tomu tak není, je to v textu zmíněno) a je úměrná úhlu dopadu záření na vzorek.

### 3.4. STANOVENÍ NEJLEPŠÍCH PODMÍNEK PRO NANÁŠENÍ LB VRSTEV

Druhou metodou je analýza dat, která jsou pořízena v průběhu depozice softwarem řídicí jednotky KSV Minimicro. Podstatou je porovnávání posunu bariér, k němuž dochází ve snaze udržovat konstantní povrchový tlak v monovrstvě, s vertikálním posunem substrátu. Výstupem z tohoto měření je bezrozměrný parametr - přenosový poměr, který vyjadřuje poměr mezi plochou substrátu, na kterou byla vrstva nanášena, a zmenšením plochy mezi bariérami, které je nutné k udržení konstantního povrchového tlaku. Přenosový poměr je zaznamenán pro jeden každý záběr. Sumou těchto přenosových poměrů je parametr celkový transfer (dále jen transfer).

## 3.4. Stanovení nejlepších podmínek pro nanášení LB vrstev

Pro stanovení nejlepších podmínek pro nanášení LB metodou jsem vytvořil postup, kdy k depozici docházelo za různých povrchových tlaků a různých depozičních rychlostí, avšak s pevně stanoveným počtem záběrů. Cílem bylo nalézt tu nejlepší kombinaci povrchového tlaku a rychlosti nanášení tak, aby vznikaly kvalitativně co nejlepší vrstvy DyPc<sub>2</sub>.

Substrát byl ve všech případech zanořován přibližně 12 mm pod hladinu subfáze. Tato hodnota byla stanovena tak, aby bylo možné proměřovat vzorek rtg reflektivitou na více místech, čímž lze diagnostikovat klínovitost nanášené vrstvy (viz podkapitola 3.6.1). Bylo potřeba zohlednit to, že celková délka depozice je omezená úbytkem subfáze v důsledku spontánního vypařování. Bohužel není v současné době v našich možnostech bránit výparu subfáze, jenž vede k riziku kolapsu depozice. Ten nastane, ztratí-li měřka povrchového tlaku kontakt se subfází (což způsobí pokles naměřeného povrchového tlaku o desítky mN/m) nebo pokud úbytek subfáze bude natolik velký, že dojde ke kapilární depresi a molekuly nanášené látky se začnou stékat z jinak vodorovné plochy subfáze. Řešením by mohlo být zkrácení délky depozice zmenšením plochy substrátu zanořovaného do subfáze. To by ale vedlo k omezení možností diagnostiky vzorku (viz výše).

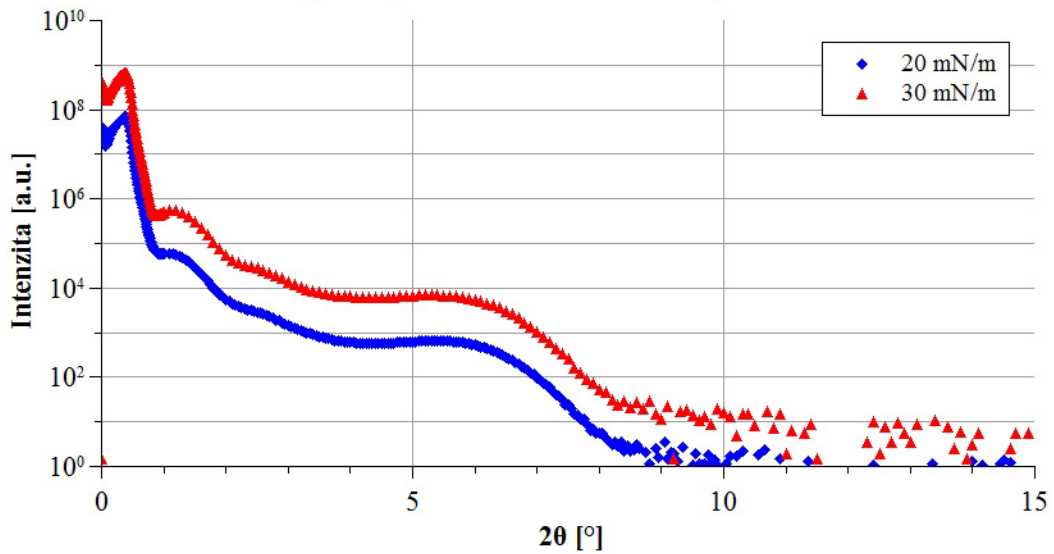
Kombinací tří různých rychlostí nanášení (0,1 mm/min, 0,5 mm/min a 1 mm/min) a čtyř povrchových tlaků (20 mN/m, 25 mN/m, 30 mN/m a 35 mN/m) došlo k depozici DyPc<sub>2</sub> pěti záběry pro osm různých konfigurací. V dalším textu je prezentován vždy jen jeden vzorek nadeponovaný s definovanými parametry depozice. Více vzorků nevznikalo z důvodu velké časové náročnosti experimentů a poměrně nízké úspěšnosti depozice, která se pohybuje pod padesáti procenty. Nízká úspěšnost je způsobena více vlivy, mezi nimi například nedokonalou čistotou experimentu, resp. prachovými částicemi, chybami softwaru nebo náhodnými jevy. Jde například o otřesy, jejichž příčinu nelze spolehlivě eliminovat.

Nejdříve jsem realizoval depozice, kdy rychlost vytahování substrátu byla 0,1 mm/min. Na první pohled zjevnou nevýhodou takto pomalé rychlosti je celková doba trvání depozice, která je v tomto případě 12,5 hodiny. Grafy závislosti reflektivity na úhlu dopadu jsou k vidění na obrázku 3.4.

Byť XRR analýza ukazuje, že jde kvalitativně o velmi dobré výsledky, transfer je v případě obou vzorků několikanásobně vyšší, než v případě zbývajících vzorků (viz tabulka 3.1). To lze přičíst právě skutečnosti, že během takto dlouhé depozice má výpar subfáze velký vliv na měření povrchového tlaku. Závěr z této části diagnostiky vzorků nanášených rychlostí 0,1 mm/min je ten, že touto cestou lze nanášet kvalitní LB vrstvy DyPc<sub>2</sub>, nicméně riziko kolapsu depozice z výše popsaných důvodů je velké. Ze stejného důvodu se tento postup nehodí pro nanášení více než pěti záběry.



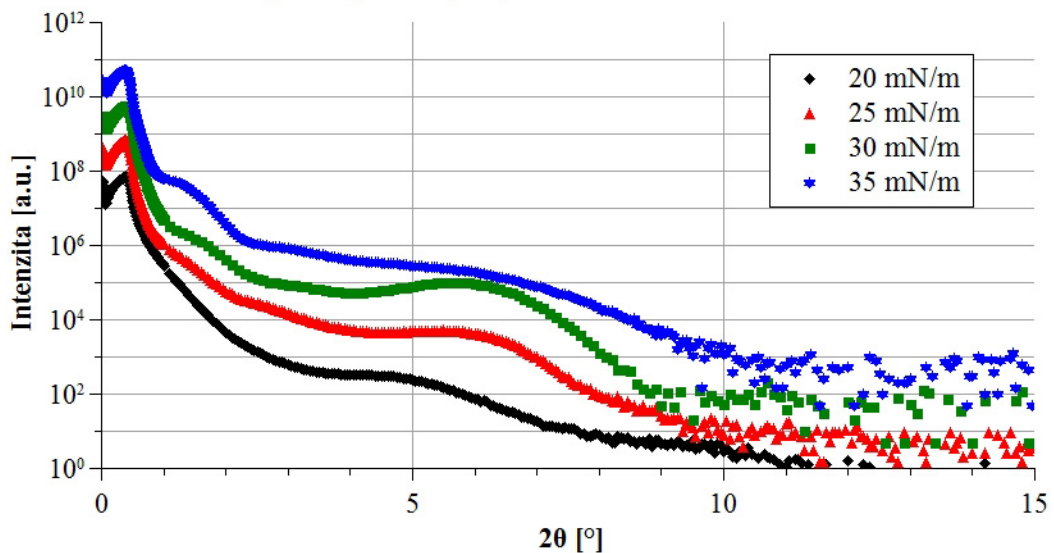
**Závislost intenzity odraženého rentgenového záření na úhlu dopadu pro 20 a 30 mN/m a 0,1 mm/min**



Obrázek 3.4: XRR analýza LB vrstev deponovaných pěti záběry, rychlostí 0,1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m a 30 mN/m.

Následovala realizace čtyř experimentů s depoziční rychlostí 1 mm/min. Srovnání XRR analýz těchto čtyř vzorků je na obrázcích 3.5.

**Závislost intenzity odraženého rentgenového záření na úhlu dopadu pro 20, 25, 30 a 35 mN/m a 1 mm/min**

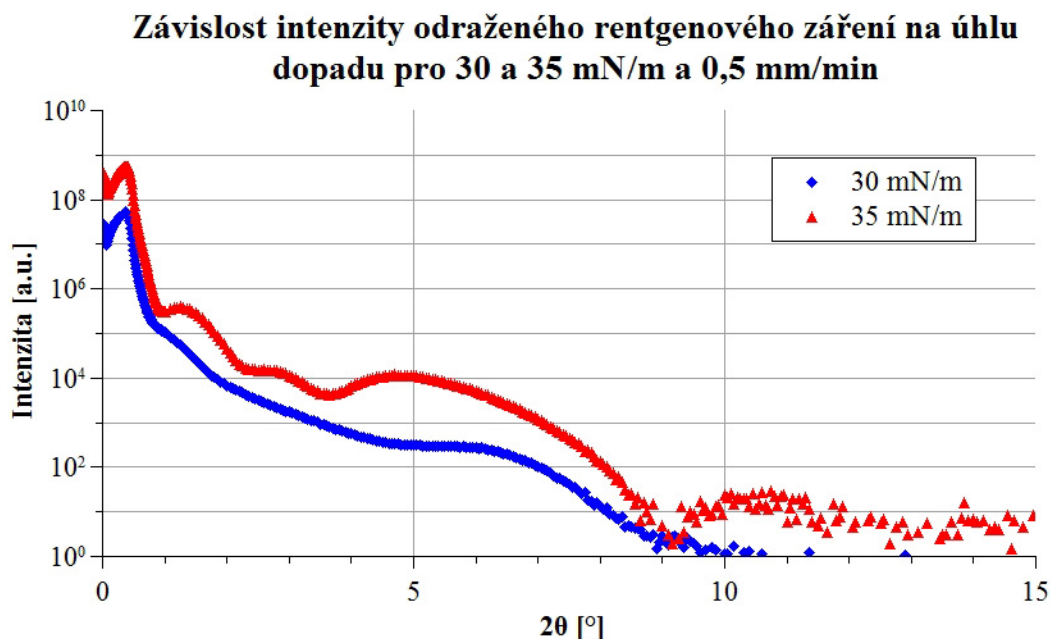


Obrázek 3.5: XRR analýza LB vrstev deponovaných pěti záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m 25 mN/m, 30 mN/m a 35 mN/m.

### 3.4. STANOVENÍ NEJLEPŠÍCH PODMÍNEK PRO NANÁŠENÍ LB VRSTEV

V záznamu pro 30 mN/m je nejlépe prokreslen Braggův pík a Kiessigovy oscilace. V případě závislosti pro 20 mN/m se téměř neobjevují Kiessigovy oscilace, oproti tomu pro 35 mN/m dochází k potlačení Braggova píku, avšak Kiessigovy oscilace jsou tu nejvýraznější. Celková délka trvání depozice v těchto čtyřech případech byla 75 minut. Ze srovnání experimentů s depoziční rychlostí 1 mm/min plyne, že se jako nejvhodnější konfigurace jeví ta s povrchovým tlakem 30 mN/m.

Skutečnost, že XRR analýza pro pomalou depozici naznačuje dobrou kvalitu multivrstvy mě vedla k tomu, že jsem realizoval dvě depozice s depoziční rychlostí 0,5 mm/min a to pro 30 mN/m a 35 mN/m. Srovnání XRR analýzy těchto dvou vzorků je na obrázku 3.6.



Obrázek 3.6: XRR analýza LB vrstev deponovaných pěti záběry, rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m a 35 mN/m.

Záznam XRR analýzy pro depozici s povrchovým tlakem 35 mN/m vykazuje rozšíření a posunutí Braggova píku. To lze vysvětlit borcením monovrstvy rozprostřené na subfázi v důsledku příliš vysokého povrchového tlaku. XRR analýza pro 30 mN/m a 0,5 mm/min sice neukazuje tak výrazné Kiessigovy oscilace, nicméně tloušťka vyčtená z této závislosti je největší ze všech vzorků vytvořených pěti záběry (viz tabulka 3.1).

Příznivé výsledky pro všechny vzorky deponované při povrchovém tlaku 30 mN/m mě vedly k tomu, že jsem jako nejvhodnější podmínky pro depozici DyPc<sub>2</sub> LB metodou na monokrystalický křemík zvolil rychlost přenosu 0,5 mm/min za situace, kdy povrchový tlak v monovrstvě je 30 mN/m.

V tabulce 3.1 jsou shrnuty celkové transfery a tloušťky vrstev určené z XRR analýzy pro vzorky připravené pěti záběry. Jako výsledná hodnota tloušťky vrstvy je brán průměr mezi hodnotami odpovídajícími poloze prvního a druhého minima Kiessigových oscilací u jednotlivých měření. Nejistota tloušťky je pak určena zákonem šíření nejistot, kdy nejistota polohy je určena rozdílem polohou prvního, resp. druhého minima a průměrnou, resp. výslednou hodnotou tloušťky.

Počet záběrů	$\Pi$ [mN/m]	$v$ [mm/min]	$t$ [nm]	Transfer
5	20	0,1	$7,49 \pm 0,34$	10,75
	20	1	$7,68 \pm 0,36$	2,07
	25	1	$7,43 \pm 0,34$	2,75
	30	0,1	$7,43 \pm 0,34$	7,81
	30	0,5	$9,49 \pm 0,55$	5,16
	30	1	$7,36 \pm 0,33$	6,15
	35	0,5	$6,18 \pm 0,23$	5,19
	35	1	$6,27 \pm 0,24$	5,25

Tabulka 3.1: Tloušťka vrstev a transfer pro vzorky připravené pěti záběry při různých povrchových tlacích a různých rychlostech přenosu.

Pro experiment s nanášením rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m byly Kiessigovy oscilace nejhůře rozlišitelné. To bylo jedním z důvodů, proč byl vzorek následně vybrán pro měření rtg reflektivity na více místech s větším prostorovým rozlišením. Toto měření je blíže popsáno v podkapitole 3.6.1.

### 3.5. Nanášení více LB vrstev za stálých depozičních parametrů

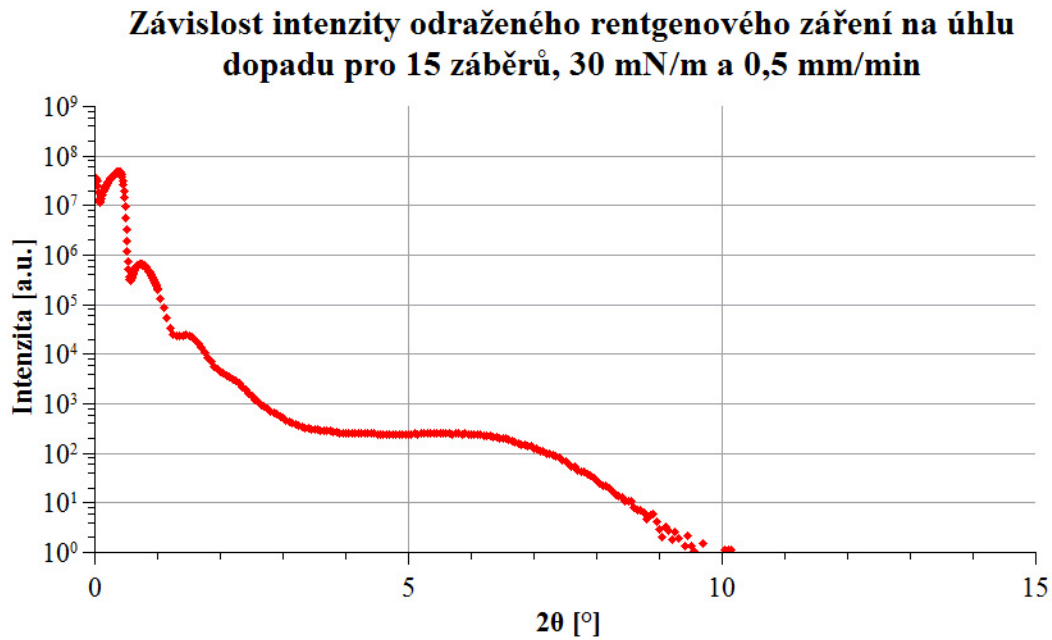
Po experimentálním stanovení optimálních parametrů pro depozici DyPc<sub>2</sub> LB metodou na monokrystalický křemík následovaly experimenty s nanášením sedmi a více vrstev a to rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m.

Nejzdařilejším případem je vzorek, na který bylo DyPc<sub>2</sub> nanášeno 15 záběry, jehož rtg reflektivita byla již ukázána na obrázku 2.5 v podkapitole 2.2. XRR analýza tohoto vzorku je k vidění na obrázku 3.7.

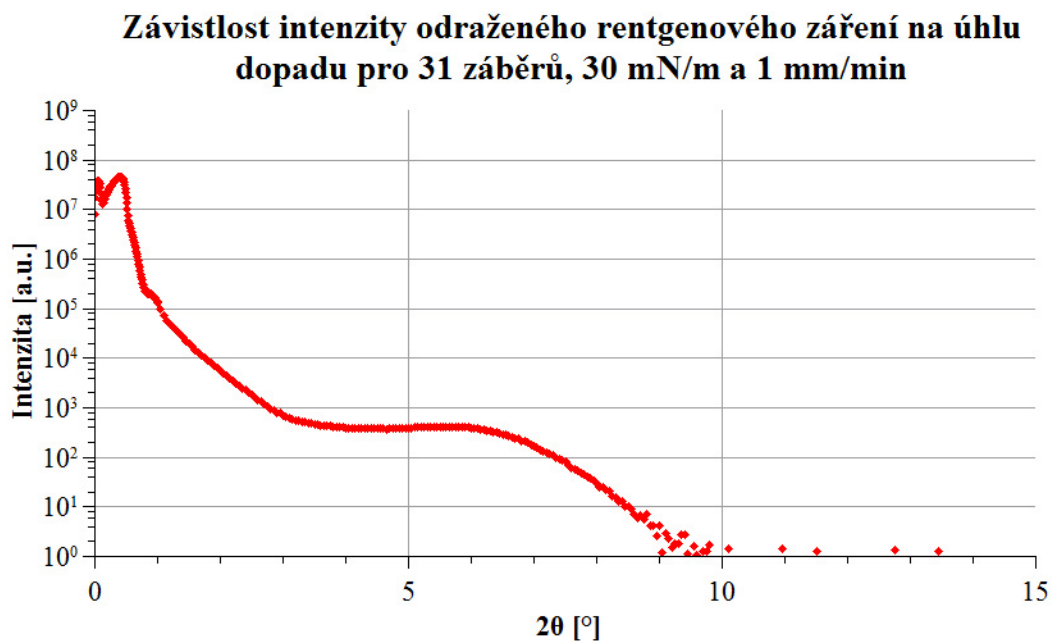
Čím více vrstev nanášíme, tím se stává povrch nanesené látky hrubším. To vede k potlačení Kiessigových oscilací, které není způsobeno ani tak nevhodnými parametry depozice nebo její kvalitou, ale kumulativním nárůstem povrchových nehomogenit a následným zdrsňováním povrchu. Na obrázku 3.8 můžeme vidět XRR analýzu pro vzorek připravený 31 záběry.

Kombinace blízkosti minim Kiessigových oscilací s drsností povrchu nanesené vrstvy způsobuje, že minima jsou na hranici rozlišitelnosti. Navíc z časových důvodů bylo nanášení 31 záběry prováděno rychlostí 1 mm/min, protože v případě rychlosti 0,5 mm/min by depozice trvala 15,5 hodiny a patrně by nebyla dokončena kvůli odparu subfáze.

### 3.5. NANÁŠENÍ VÍCE LB VRSTEV ZA STÁLÝCH DEPOZIČNÍCH PARAMETRŮ



Obrázek 3.7: XRR analýza LB vrstev deponovaných patnácti záběry, rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m.



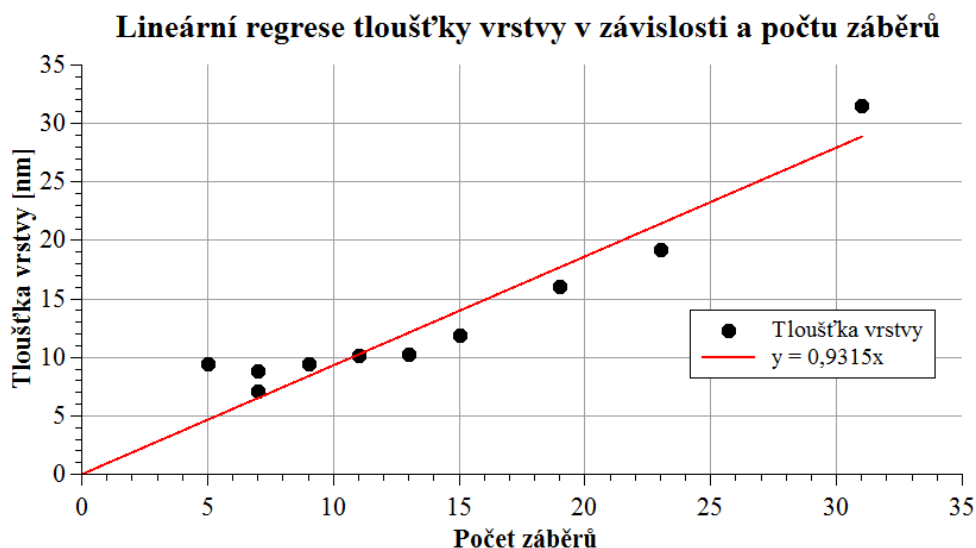
Obrázek 3.8: XRR analýza LB vrstev deponovaných třiceti jedna záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m.

V tabulce 3.2 můžeme vidět celkové transfery a tloušťky vrstev získané XRR analýzou vzorků. Vzorek připravovaný sedmi záběry, byl vyhotoven dvakrát (poprvé v květnu 2016, podruhé v prosinci 2016). K tomuto rozhodnutí mě vedly mimo jiné nepříznivé výsledky z AFM měření, popsané v podkapitole 3.7). Tato problematika je dále zpracována v podkapitole 3.6.3.

Počet záběrů	$\Pi$ [mN/m]	$v$ [mm/min]	$t$ [nm]	Transfer
7	30	0,5	$7,12 \pm 0,31$	7,95
	30	0,5	$8,84 \pm 0,48$	4,23
9	30	0,5	$9,49 \pm 0,55$	5,34
11	30	0,5	$10,15 \pm 0,63$	9,64
13	30	0,5	$10,27 \pm 0,64$	11,57
15	30	0,5	$11,94 \pm 0,87$	11,68
19	30	0,5	$16,06 \pm 0,86$	27,11
23	30	0,5	$19,21 \pm 1,18$	19,54
31	30	1	$31,55 \pm 3,19$	13,47

Tabulka 3.2: Tloušťka vrstev a transfer pro vzorky připravené sedmi až třiceti jedna záběry při stanovených povrchových tlacích a rychlostech přenosu. V prvním řádku jsou údaje odpovídající měření vzorku připraveného 16. 5. 2016, v druhém řádku jde o vzorek připravený 2. 12. 2016. Důvody k opakování experimentu jsou diskutovány v podkapitolách 3.6.3 a 3.7.

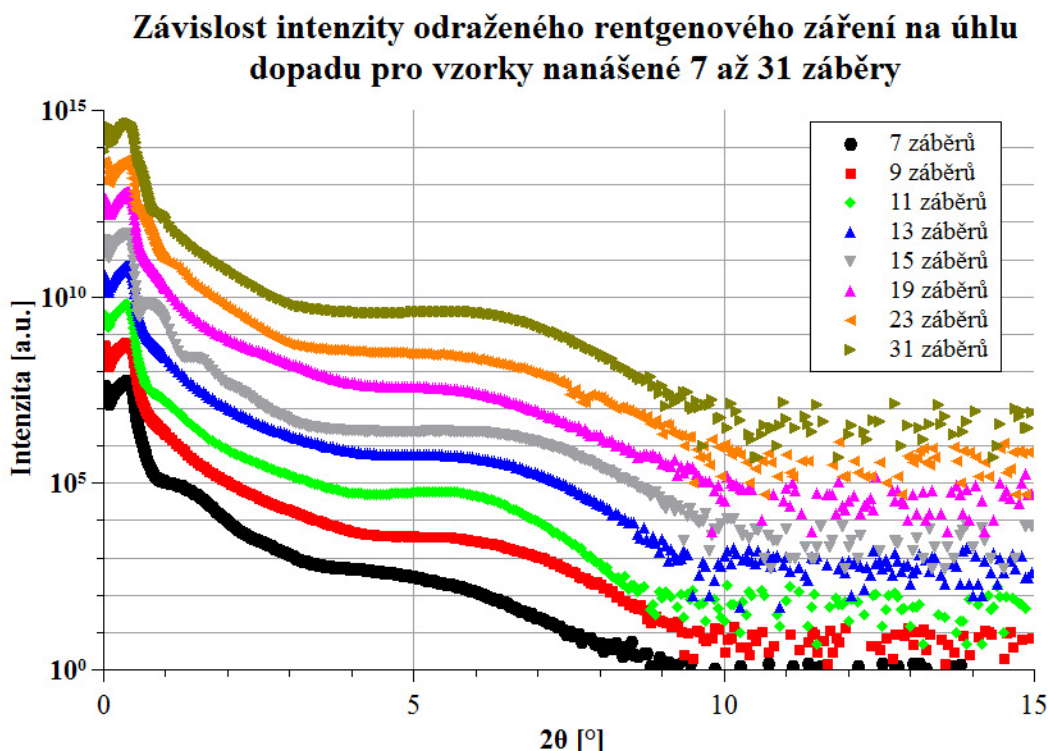
Data obsažená v tabulce nám umožňují statisticky dopočítat efektivní tloušťku vrstvy při depozici za stanovených podmínek. Na obrázku 3.9 je lineární regrese vypočítaná ze všech depozic realizovaných rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m. Dále je do výpočtu zahrnuta depozice 31 záběrů, realizovaná rychlostí 1 mm/min.



Obrázek 3.9: Lineární regrese tloušťky nanosené vrstvy v závislosti na počtu záběrů pro depozici rychlosti 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m

Z regresní analýzy závislosti naměřené tloušťky na počtu záběrů vyplývá, že efektivní tloušťka nanosené vrstvy je 9,315 Å, což odpovídá zhruba třem pětinám velikosti molekuly DyPc<sub>2</sub>. Z toho lze usuzovat, že na pět záběrů připadají v průměru přibližně tři nanosené vrstvy DyPc<sub>2</sub> při vertikální orientaci molekuly ftalocyaninu.

Na obrázku 3.10 jsou k vidění data z XRR analýzy LB vrstev deponovaných sedmi až třiceti jedna záběry. V případě depozice sedmi záběrů je zde vykreslena jen závislost pro vzorek připravený 2. 12. 2016.



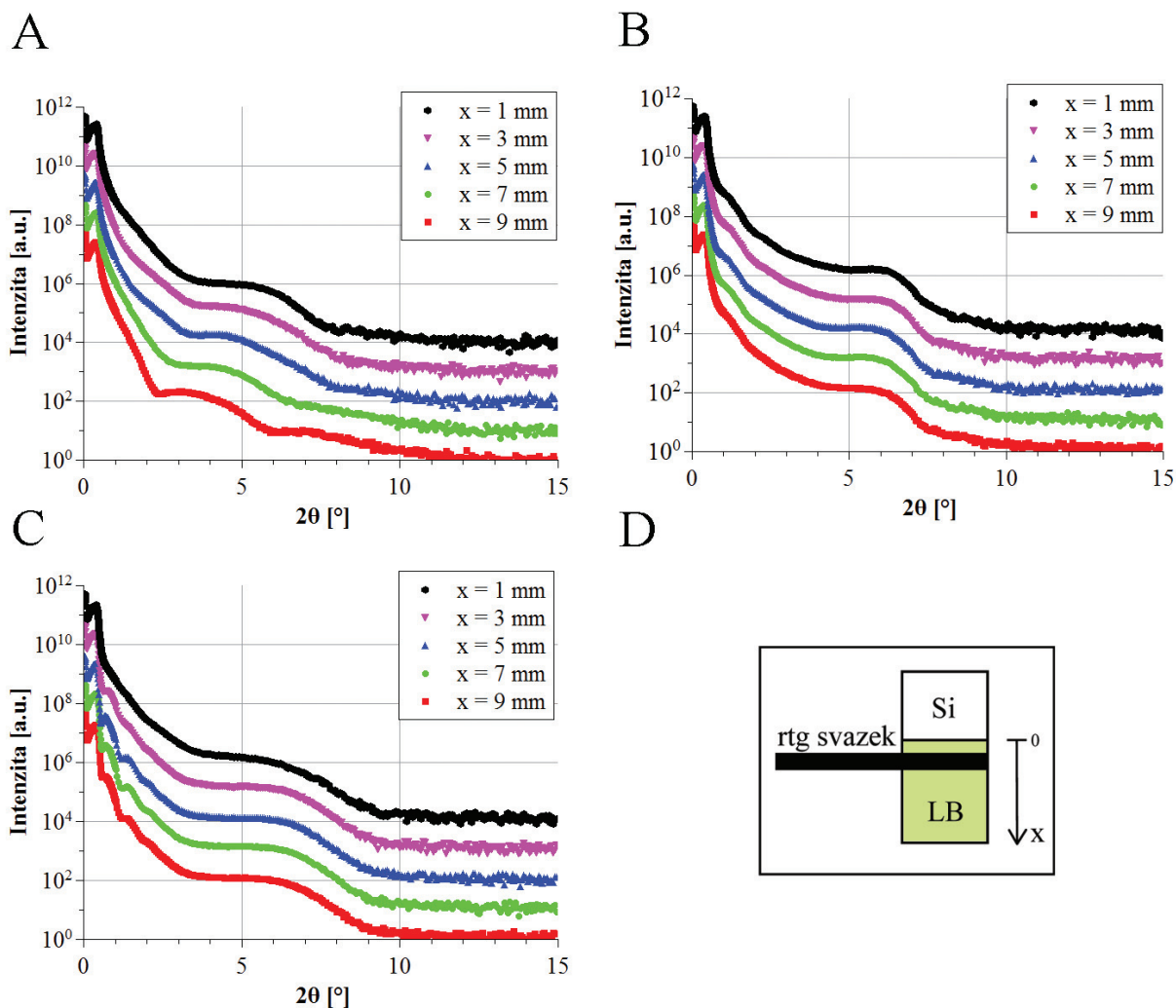
Obrázek 3.10: XRR analýza LB vrstev deponovaných sedmi až třiceti jedna záběry. S rostoucím počtem záběrů dochází k potlačení Kiessigových oscilací v důsledku kumulace povrchových nehomogenit na substrátě.

## 3.6. Další vlastnosti LB vrstev zkoumané rentgenovou reflektivitou

### 3.6.1. Klínovitost nanesené vrstvy

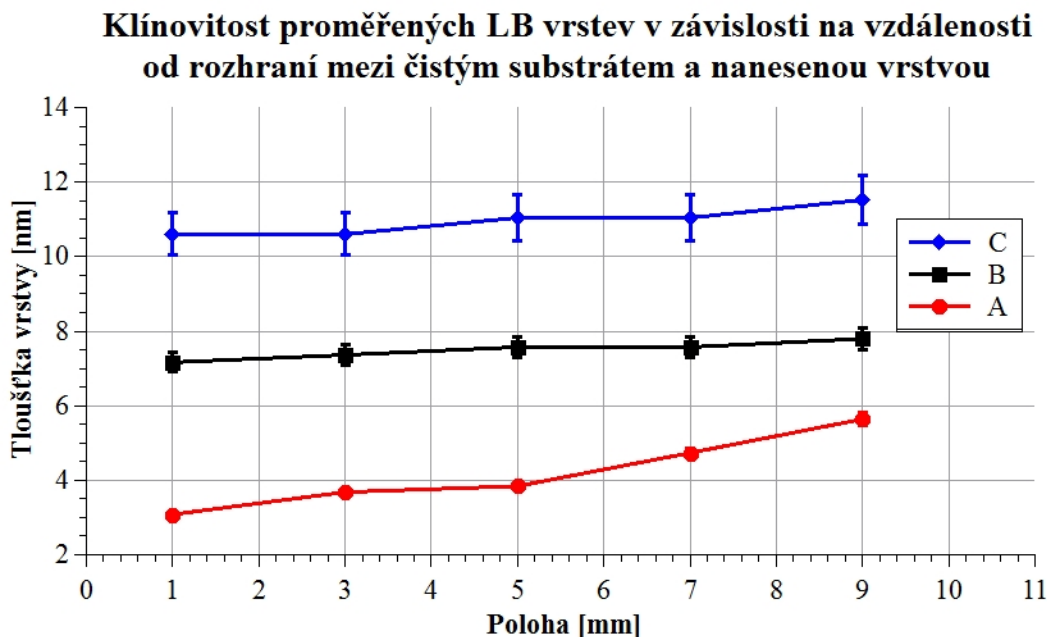
Špatná rozlišitelnost Kiessigových oscilací u vzorku s vrstvou nanesenou pěti záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m mě vedla k rozhodnutí zaměřit se na opětovné proměření tohoto vzorku. Pro tento vzorek jsem provedl navíc 5 měření rtg reflektivity, mezi nimiž se vzorek vždy posunul o dva milimetry ve směru kolmém k rovině dopadu rtg svazku. V případě tohoto měření jsem využil štěrbinu o šířce dvou milimetrů, čímž bylo dosaženo většího laterálního rozlišení. Pro účely tohoto měření jsem definoval souřadnici  $x$  jako polohu vzorku ve směru kolmém na rovinu dopadu svazku tak, že souřadnice  $x = 0$  odpovídá dopadu svazku na rozhraní mezi plochou, na kterou bylo deponováno a čistým substrátem, resp. osa  $x$  je orientována podél směru pohybu substrátu v průběhu depozice. Měření pak byla provedena pro souřadnice  $x = \{1,3,5,7,9\}$  mm, kdy s rostoucí souřadnicí  $x$  se dopadající svazek přibližuje hraně substrátu. Pro srovnání jsem toto měření realizoval i pro dva další vzorky (5 záběrů, 30 mN/m a 1 mm/min, resp.

15 záběrů, 30 mN/m a 0,5 mm/min), které naopak vykazovaly nejvýraznější Kiessigovy oscilace. Výstupy z těchto měření můžeme vidět na obrázku 3.11.



Obrázek 3.11: 5 měření rtg reflektivity LB vrstev mezi nimiž se vzorek posunul o 2 mm tedy podél pohybu substrátu při depozici. A - vzorek s vrstvou nanášenou pěti záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m, B - vzorek s vrstvou nanášenou pěti záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m, C - vzorek s vrstvou nanášenou patnácti záběry, rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m. D - ilustrace k objasnění změny polohy vzorku vzhledem k rtg svazku v průběhu měření.

V případě vzorku A jsou Kiessigovy oscilace opět velmi těžko rozeznatelné. Nicméně z posunu poloh minim je patrné, že vrstva vykazuje značnou klínovitost. V případě vzorku B a C je klínovitost vrstvy ve srovnání se vzorkem A minimální a posun minim Kiessigových oscilací se pohybuje v blízkosti intervalu nejistoty měření. Míra klínovitosti je vyjádřena na obrázku 3.12.



Obrázek 3.12: Závislost tloušťky nanesené vrstvy na vzdálenosti od rozhraní mezi plochou, na kterou bylo nanášeno, a čistým substrátem. Graf ukazuje, že v případě vzorku A nanesená vrstva vykazuje značnou klínovitost, naopak v případě vzorků B a C se rozdíl v tloušťce nanesené vrstvy pohybuje okolo intervalu neurčitosti.

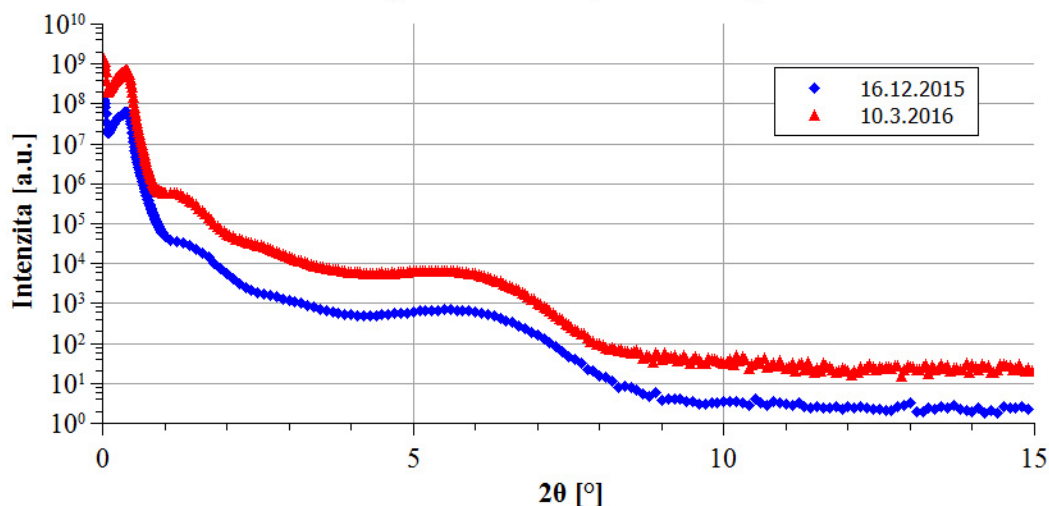
Na základě těchto měření lze uzavřít, že klínovitost patrně není obecnou vlastností LB vrstev DyPc<sub>2</sub> navzdory tomu, že v případě vzorku A byla zjištěna nezpochybnitelná klínovitost vrstvy. Klínovitost vzorku A nelze spolehlivě objasnit. Může být u tohoto vzorku vyvolána nízkým povrchovým tlakem v monovrstvě nebo taktéž negativními vnějšími vlivy, které jsou popsány v podkapitole 3.4, působícími v průběhu depozice.



### 3.6.2. Stabilita vzorku v čase v pinzetovém vakuu

Všechny proměřované vzorky byly a jsou skladovány v pinzetovém vakuu, ve kterém je tlak 20 kPa. Tento způsob skladování má zabránit jejich spontánní degradaci nebo ji alespoň zpomalit. Abych tuto tezi ověřil, vybral jsem jeden ze vzorků, který vykazuje silné Kiessigovy oscilace a proměřil jej opakovaně. Srovnání těchto měření je k vidění na obrázku 3.13.

**Srovnání dvou měření téhož vzorku, skladovaného v pinzetovém vakuu, v rozmezí 12 týdnů (20 mN/m a 0,1 mm/min)**



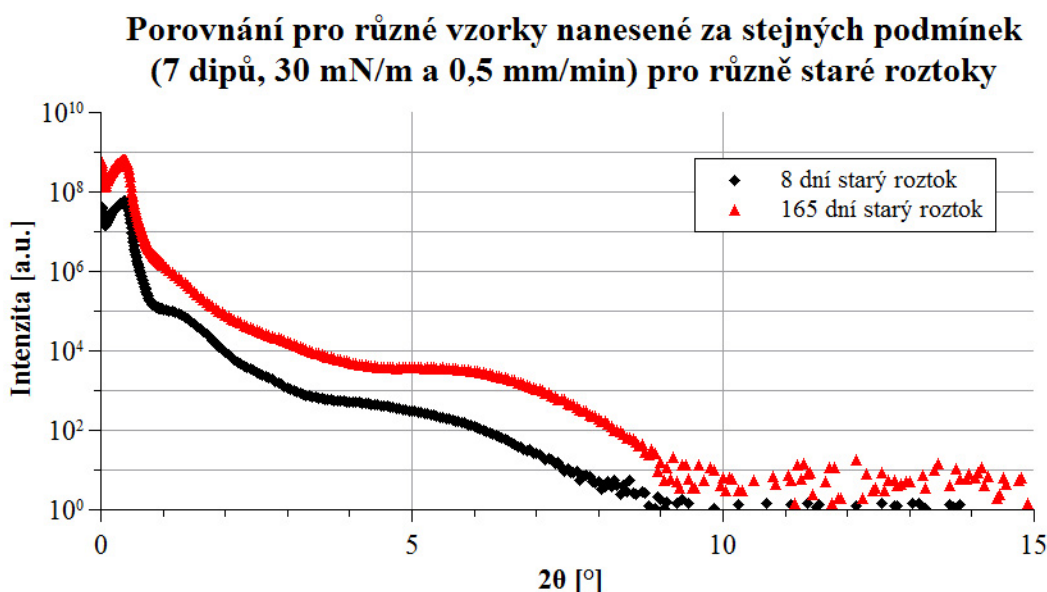
Obrázek 3.13: Srovnání dvou XRR analýz LB vrstev na vzorku deponovaném pěti záběry, rychlostí 0,1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m, kdy měření od sebe dělí 12 týdnů. Ze srovnání lze vyvozovat, že v definovaném období nemá skladování vzorků vliv na jejich degradaci.

Ze srovnání vzorků lze usuzovat, že degradace je při uskladnění v pinzetovém vakuu v období od prosince 2015 zanedbatelná. K úplnému překryvu záznamů XRR nedochází patrně proto, že měření neprobíhala na úplně totožných místech vzorku.

### 3.6.3. Vliv stáří roztoku

V průběhu zpracování měření obsažených v podkapitole 3.7 jsem dospěl k závěru, že stáří roztoku chloroformu s DyPc<sub>2</sub> by mohlo mít zásadní vliv na kvalitu nanosené vrstvy. K této úvaze vedlo zjištění, že vzorky vzniklé s odstupem desítek týdnů po přípravě roztoku vykazují při XRR analýze potlačení Kiessigových oscilací.

Tyto důvody mě vedly k tomu, že jsem opakovale deponoval vzorek nanosený sedmi záběry (rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m), který vznikl v době, kdy stáří roztoku bylo 165 dní (datum přípravy roztoku - 3. 12. 2015). Na obrázku 3.14 můžeme vidět srovnání XRR analýz vzorku, který byl připraven použitím roztoku, jehož stáří bylo 165 dní se vzorkem, který byl vytvořen použitím roztoku, jehož stáří bylo 8 dní (datum přípravy roztoku - 24. 11. 2016).



Obrázek 3.14: Srovnání XRR analýzy LB vrstev na dvou vzorcích deponovaných sedmi záběry, rychlostí 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m. V případě vzorku připraveného 16. 5. 2016 bylo stáří roztoku 165 dní, zatímco v případě vzorku připraveného 2. 12. 2016 bylo stáří roztoku 8 dní. Z měření je patrné, že stáří roztoku má nepříznivý vliv na kvalitu nanosené vrstvy.

Výsledky XRR analýzy naznačují, že stáří roztoku by mohlo mít nepříznivý vliv na kvalitu nanosené vrstvy, což se pravděpodobně sekundárně projevilo i zvýšením parametru transfer. Tato problematika je ještě dále rozebrána v podkapitole 3.7. Tento vliv se mohl projevit i u vzorku nanoseného 19 záběry, jehož XRR analýza je k vidění na obrázku 3.10.

### 3.7. Analýza topografie LB vrstev mikroskopií atomárních sil

Druhou diagnostickou metodou, kterou jsem využíval k analýze vzorků, je mikroskopie atomárních sil (AFM). Tato metoda je blíže popsána v podkapitole 2.3. Cílem měření bylo kvantifikovat topografii nanosených LB vrstev a porovnat ji s kvalitativní analýzou XRR měření.

Měření probíhalo vždy na třech místech vzorku, a to s rozlišením 1 x 1 mikron, 5 x 5 mikronů a 20 x 20 mikronů. Z těchto měření zde uvádím jen jednu sadu měření pro každý vzorek.

Naměřená data jsem zpracoval v programu Gwyddion 2.47. Součástí zpracování byly celkem tři úkony:

- vyrovnaní dat odečtením střední roviny.
- srovnání řádků odečtením mediánu střední výšky jednotlivých profilů.
- opravení horizontálních šrámů (řádkových defektů), vzniklých při skenování.

Tyto operace jsou podrobněji popsány v [31].

Na obrázcích 3.15 až 3.20 ukazují výsledky AFM měření pro 12 vzorků vybraných dle stejného klíče jako v podkapitolách 3.4 a 3.5. Pro měření s rozlišením 5 x 5 mikronů jsem dále vyhodnocoval parametr RMS<sup>3</sup> pro výškový profil vzorku.

Tabulka 3.3 porovnává hodnoty RMS pro vzorky nadeponované pěti záběry, zatímco obrázky 3.15 až 3.17 ukazují výstupy z AFM měření těchto vzorků.

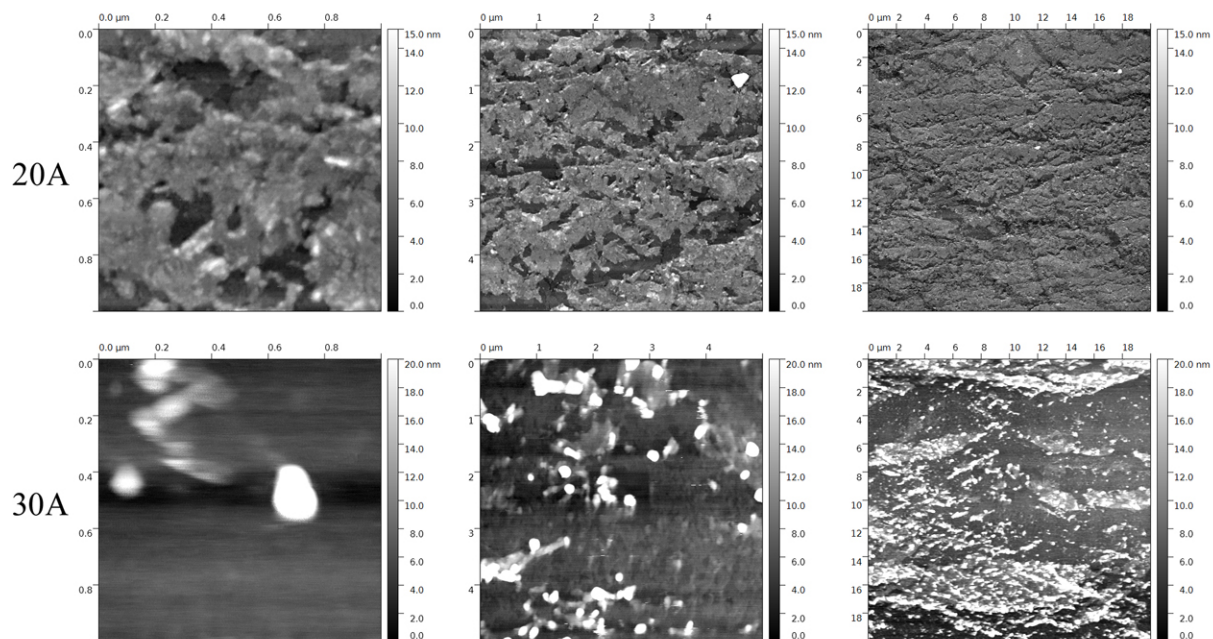
Počet záběrů	$\Pi$ [mN/m]	$v$ [mm/min]	RMS [nm]	Označení
5	20	0,1	3,483	20A
	20	1	3,777	20C
	25	1	5,443	25C
	30	0,1	6,827	30A
	30	0,5	2,184	30B
	30	1	2,755	30C
	35	0,5	1,802	35B
	35	1	3,226	35C

Tabulka 3.3: Střední kvadratická drsnost vzorků připravených pěti záběry při různých povrchových tlacích a různých rychlostech depozice. Pro přehlednost výstupů z AFM měření jsou vzorky označeny zkrácenou symbolikou.

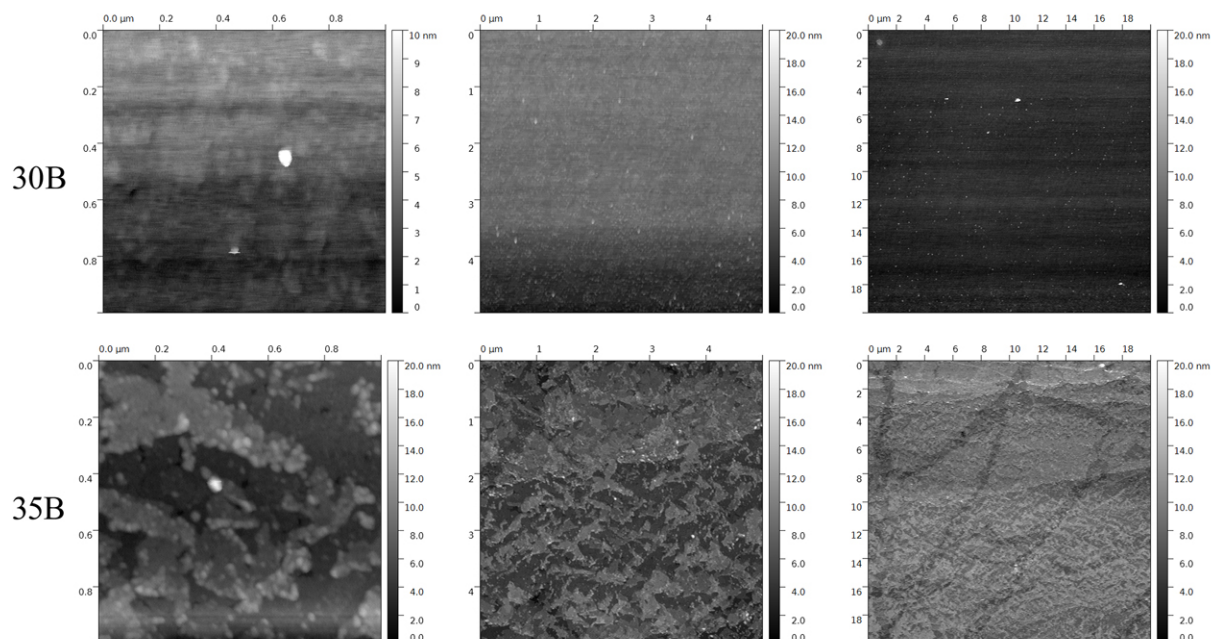
Významněji zvýšenou hodnotu RMS můžeme pozorovat u tří vzorků (20C, 25C a 30A). V případě vzorků 20C a 25C tato skutečnost koresponduje s potlačením Kiessigových oscilací v XRR analýze a lze ji přičíst stáří roztoku, ze kterého byl vzorek připraven. V případě třetího vzorku je vyšší hodnota RMS patrně způsobena poškozením, ke kterému mohlo dojít při neobratné manipulaci se vzorkem.

<sup>3</sup>Parametr RMS, dle anglického Root mean square, vyjadřuje střední kvadratickou hodnotu měřené veličiny.

### 3.7. ANALÝZA TOPOGRAFIE LB VRSTEV MIKROSKOPIÍ ATOMÁRNÍCH SIL



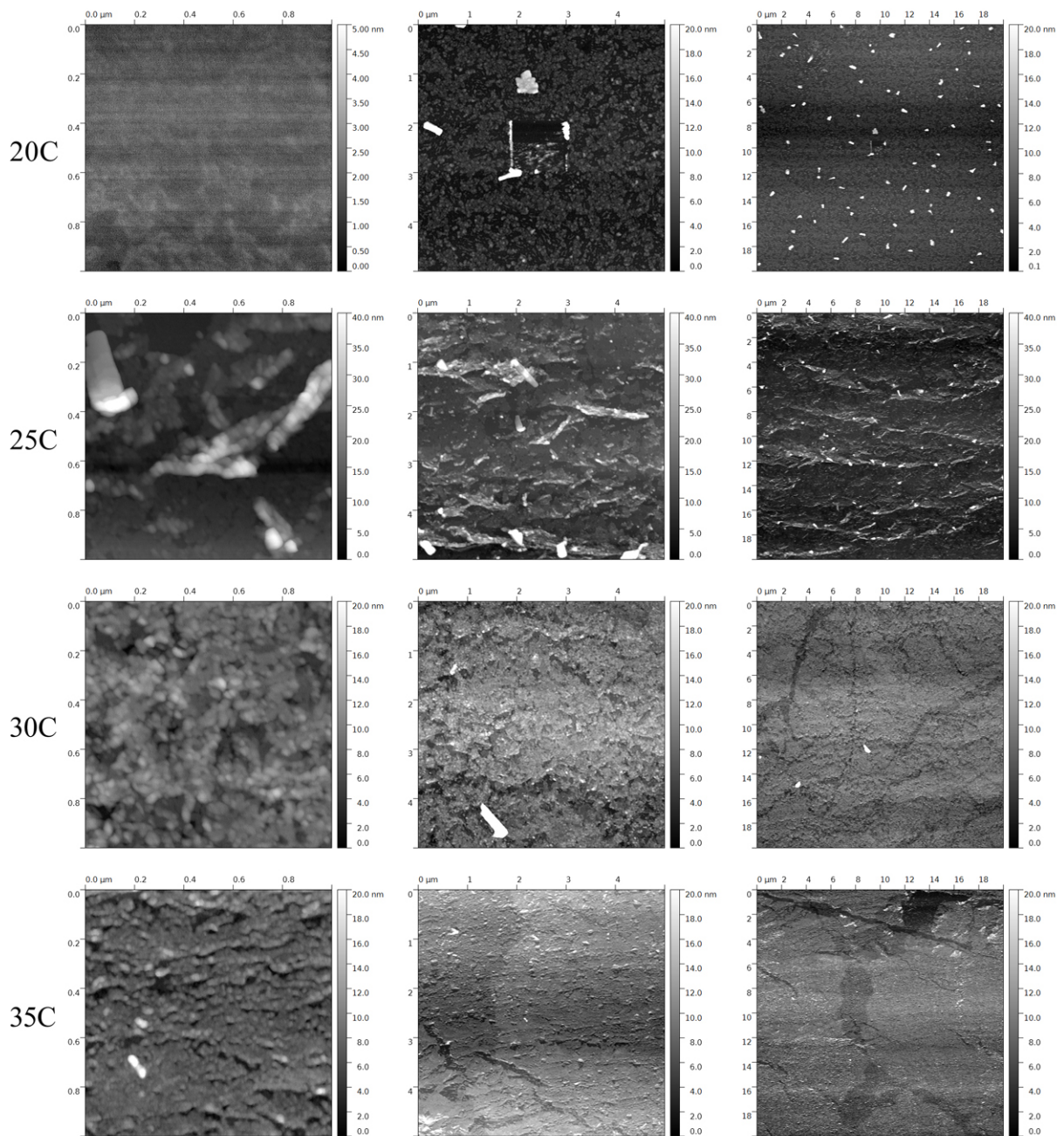
Obrázek 3.15: Topografie povrchu LB vrstev deponovaných pěti záběry, rychlostí 0,1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m (20A) a 30 mN/m (30A), naměřená prostřednictvím AFM.



Obrázek 3.16: Topografie povrchu LB vrstev deponovaných pěti záběry rychlostí, 0,5 mm/min při povrchovém tlaku 30 mN/m (30B) a 35 mN/m (35B), naměřená prostřednictvím AFM.



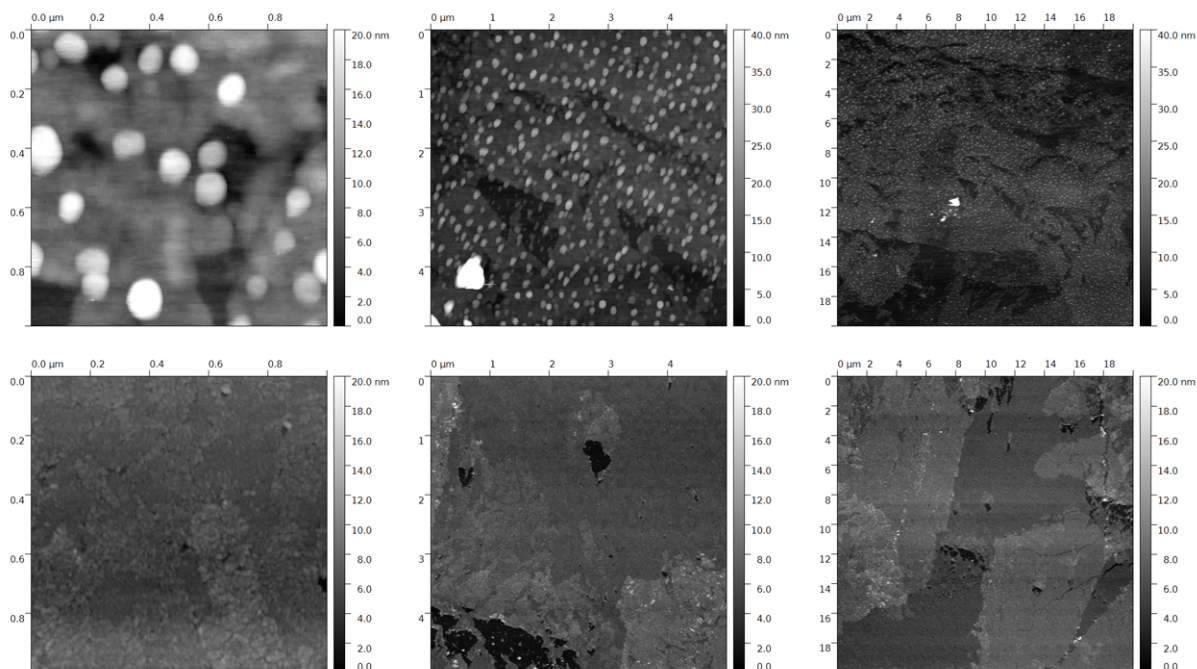
### 3. STUDIUM VLIVU DEPOZIČNÍCH PARAMETRŮ...



Obrázek 3.17: Topografie povrchu LB vrstev deponovaných pěti záběry, rychlostí 1 mm/min při povrchovém tlaku 20 mN/m (20C), 25 mN/m (25C), 30 mN/m (30C) a 35 mN/m (35C), naměřená prostřednictvím AFM.

### 3.7. ANALÝZA TOPOGRAFIE LB VRSTEV MIKROSKOPIÍ ATOMÁRNÍCH SIL

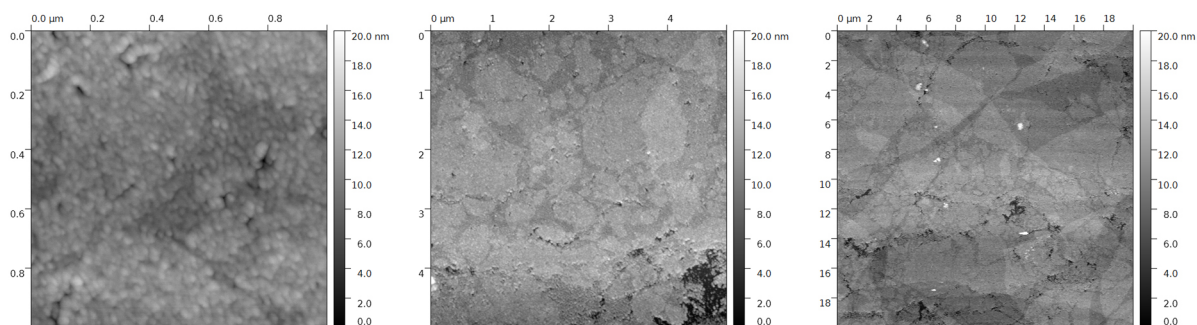
Na obrázku 3.18 můžeme vidět srovnání AFM měření pro vzorek realizovaný použitím 165 dní starého roztoku a pro vzorek realizovaný použitím 8 dní starého roztoku.



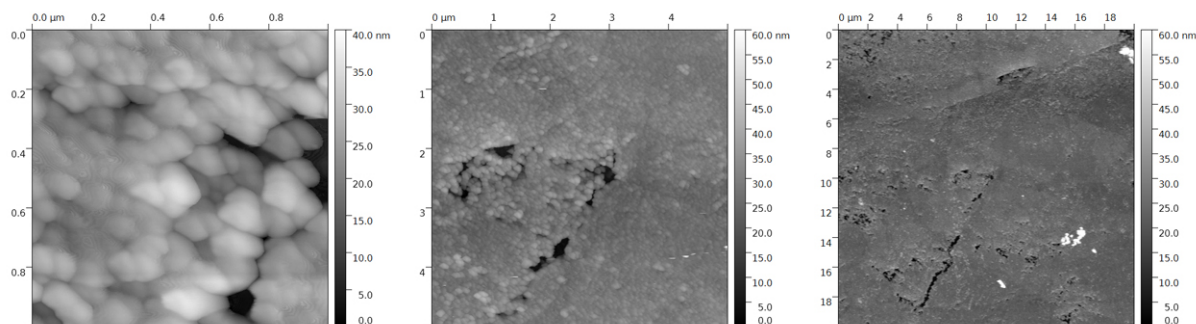
Obrázek 3.18: Srovnání měření topografie povrchu dvou LB vrstev deponovaných sedmi záběry, rychlostí 0,5 mm/min, při povrchovém tlaku 30 mN/m. V prvním řádku jsou výsledky pro vzorek, na který jsem použil 165 dní starý roztok, v druhém vzorek vytvořený 8 dní starým roztokem. Vzorek vytvořený použitím starého roztoku vykazuje mnohem větší drsnost.

Vzorek vytvořený ze starého roztoku má významně větší drsnost povrchu (viz tabulka 3.4). To, podobně jako výsledky XRR analýzy těchto vzorků, podporuje tezi o negativním vlivu stáří roztoku na kvalitu depozice, která se tímto zdá být potvrzena. Výsledky AFM naznačují, že ve starém roztoku vznikají krystaly DyPc<sub>2</sub> o velikosti v řádu desítek až stovek nanometrů.

Na obrázcích 3.19 a 3.20 můžeme vidět AFM měření pro vzorky deponované 15 záběry a 31 záběry. V tabulce 3.4 pak můžeme vidět střední kvadratickou drsnost pro vzorky nanesené 7 až 31 záběry.



Obrázek 3.19: Topografie povrchu LB vrstev deponovaných 15 záběry při povrchovém tlaku 30 mN/m, rychlostí 0,5 mm/min, naměřená prostřednictvím AFM.



Obrázek 3.20: Topografie povrchu LB vrstev deponovaných 31 záběry při povrchovém tlaku 30 mN/m, rychlostí 1 mm/min, naměřená prostřednictvím AFM.

Počet záběrů	$\Pi$ [mN/m]	$v$ [mm/min]	RMS [nm]
7	20	0,5	4,351
	20	0,5	1,547
9	20	0,5	1,503
11	20	0,5	1,823
13	20	0,5	6,769
15	20	0,5	2,068
19	20	0,5	5,255
23	20	0,5	2,832
31	20	1	3,956

Tabulka 3.4: Střední kvadratická drsnost povrchu vzorků připravených sedmi až třiceti jedna záběry při stálých depozičních podmínkách. V prvním řádku jsou údaje naměřené pro vzorek připravený v 16. 5. 2016 užitím starého roztoku, v druhém řádku pro vzorek připravený 2. 12. 2016 užitím nového roztoku.

S rostoucím počtem záběrů roste i střední kvadratická drsnost povrchu vzorků. To odpovídá kumulativnímu nárůstu nehomogenit při depoziaci, diskutovanému v podkapitole 3.5. Tento nárůst ale nekorresponduje s kvalitativním hodnocením XRR měření. To je způsobeno rozdílnou povahou měření na difraktometru a mikroskopii atomárních sil. Difraktometrem proměřuji oblast o velikosti řádově několika milimetrů čtverečních, zatímco střední kvadratická drsnost, vypočítaná z výstupů z AFM měření, je hodnotou odpovídající topografii povrchu na ploše 25 mikrometrů čtverečních. To je patrně důvodem, proč hodnota RMS je menší, než by se dalo dle XRR měření očekávat.

Hodnoty v tabulce 3.4 dále ukazují, že parametr RMS u některých vzorků značně vybočuje oproti trendu kontinuálního růstu drsnosti povrchu v závislosti na počtu záběrů. Tento efekt je daný za realizaci pouze jednoho vzorku pro definované depoziční parametry a bylo by jej patrně možné eliminovat opakováním experimentů. To bohužel s ohledem na časovou náročnost experimentů a jejich nízkou procentuální úspěšnost nebylo v možnostech realizace této diplomové práce.

### *3.7. ANALÝZA TOPOGRAFIE LB VRSTEV MIKROSKOPIÍ ATOMÁRNÍCH SIL*



## Kapitola 4

# Návrh úpravy aparatury na přípravu LB vrstev

Druhým cílem diplomové práce je navržení konstrukčních změn aparatury na přípravu LB vrstev, která se nachází na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Aparatura, jejíž funkce je popsána v podkapitole 2.1, disponuje Langmuirovou vaničkou o ploše 10 000 mm<sup>2</sup>. To při požadavku nanášení na substráty o ploše přibližně 100 mm<sup>2</sup> a kvůli nutnosti komprimovat nanášenou monovrstvu před depozicí umožňuje nanesení řádově jednotek až desítek LB vrstev.

Cílem této části diplomové práce je navrhnout změny konstrukce aparatury tak, aby umožňovala nanášet řádově až stovky LB vrstev během jedné depozice při zachování rozměrů substrátu, nebo aby komplementárně nabízela možnost nanášet vrstvy na plošně větší substráty.

Návrh, který v této diplomové práci předkládám, je poplatný době, kdy byla diplomová práce zadána (listopad 2015) a požadavku na vyrobitelnost sestavy v dílnách Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, konkrétně v Ústavu fyziky kondenzovaných látek (ÚFKL). Návrh nebyl realizován, protože v průběhu jeho tvorby se objevily nové možnosti. Nejzásadnější z nich je ta, že ÚFKL získal aparaturu Kibron Microtrough G4, která disponuje vaničkou o ploše 93 000 mm<sup>2</sup> [33] a - mimo jiné - díky tomu tato aparatura naplňuje požadavky, které byly kladeny na můj návrh.

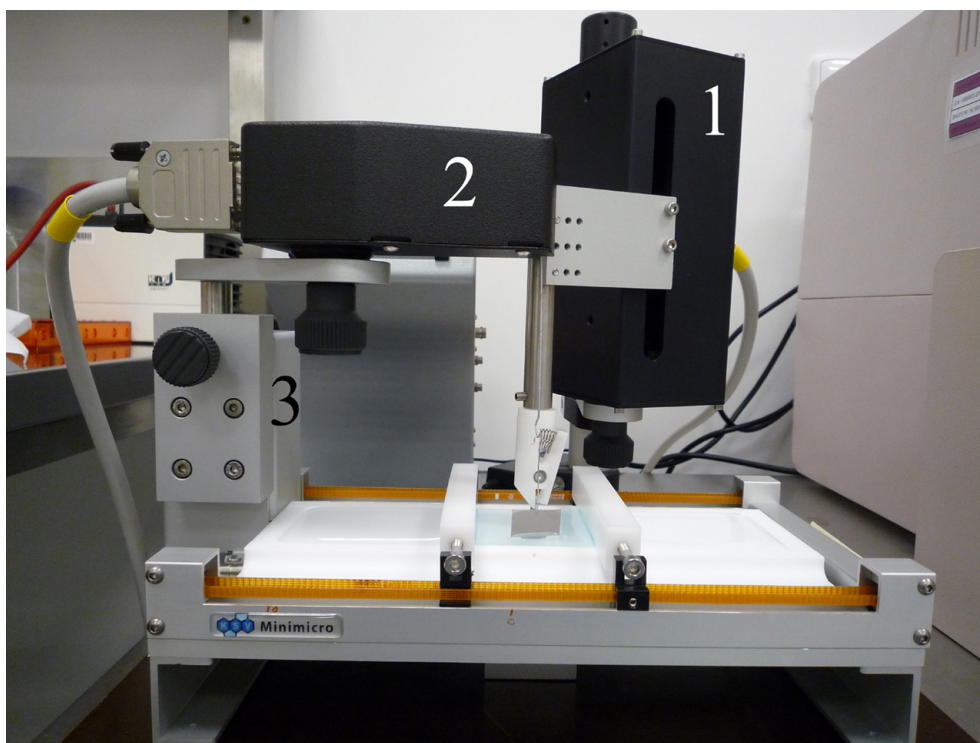
### 4.1. Stávající podoba aparatury

Na obrázku 4.1 můžeme vidět boční pohled na stávající podobu aparatury KSV Minimicro od firmy Biolin Scientific umístěnou na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně, v čistých prostorách třídy 10 000.

Aparatura se skládá ze dvou sestav. Jednu sestavu tvoří Langmuirova vanička usazená do nosné konstrukce, se kterou je spojen modul pro měření povrchového tlaku a modul pro ovládání pohybu bariér. Tato sestava je umístěna na dřevěné desce s nastavitelným náklonem pro dosažení vodorovné polohy okrajů Langmuirovy vaničky. Druhou sestavou je modul pro ovládání vertikálního pohybu substrátu stojící samostatně.

Modul pro ovládání pohybu bariér využívá krokového motoru, který skrze ozubené řemeny a ozubená kola pohybuje s bariérami. Výrobce pro sestavu využil čtyř ozubených řemenů od firmy Bando z řady MXL s roztečí 0,08 palce. Dva dlouhé řemeny jsou vidět na obrázku 4.1 a jsou pevně spojeny s držáky bariér stavěcími šrouby. Třetí a čtvrtý, nacházející se po stranách, jsou výrobcem zakrytovány a zajišťují přenos pohybu mezi

#### 4.1. STÁVAJÍCÍ PODOBA APARATURY



Obrázek 4.1: Boční pohled na aparaturu KSV Minimicro od firmy Biolin Scientific umístěnou na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Vertikální pohyb substrátu je zajištěn samostatně stojícím motorizovaným ramenem (1). Měření povrchového tlaku zajišťuje vertikálně i horizontálně stavitelný modul (2), který k měření využívá platinové destičky. Mobilitu bariér zabezpečuje modul pro ovládání bariér (3), který zajišťuje skrze ozubené řemeny a ozubená kola posouvání bariér. Ozubené řemeny jsou s držáky bariér pevně spojeny stavěcími šrouby. Půdorys aparatury je 250 mm x 150 mm.

dlouhými řemeny, resp. mezi jedním z dlouhých řemenů (z pohledu na obrázku 4.1 jde o zadní ozubený řemen) a krokovým motorem. Bariéry se dle potřeby mohou pohybovat rychlostí až 133 mm/min.

Modul na měření povrchového tlaku využívá platinové destičky, tzv. Wilhelmyho destičky<sup>1</sup>, která je zavěšena na rameni nad Langmuirovou vaničkou. Poloha destičky je stavitelná ve všech třech osách. Destička může být dle potřeb, případně preferencí uživatele, nahrazena filtračním papírem. Destička je vtahována pod hladinu subfáze kapilární silou, jejíž velikost je dána vztahem, tzv. Wilhelmyho rovnicí:

$$F = \gamma l \cos(\theta), \quad (4.1)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí v monovrstvě rozprostřené na hladině subfáze,  $l$  obvod průřezu destičky v kontaktu s hladinou a úhel  $\theta$  je úhlem, jenž svírá destička s hladinou subfáze, která ji smáčí, tzv. kontaktní úhel<sup>2</sup>. Parametr  $\cos(\theta)$  je běžně v literatuře zanedbáván (například v [20]) z důvodu velikosti úhlu  $\theta$ , jenž se pro zvolené materiály destiček blíží k nule.

Modul pro ovládání vertikálního pohybu substrátu stojící samostatně (dále dipper) je ovládán manuálně šroubem a elektronicky krokovým motorem. Šroub slouží k hrubému

<sup>1</sup>Jméno jí dal Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812 - 1864), německý chemik, který se zabýval chemickou kinetikou.

<sup>2</sup>Nejde o obecný vztah. Obecný vztah také zohledňuje gravitační působení na destičku a na subfázi. Tyto síly jsou ale přibližně o 10 řádů slabší než kapilární síla a tedy je můžeme s ohledem na přesnost měření zanedbat.

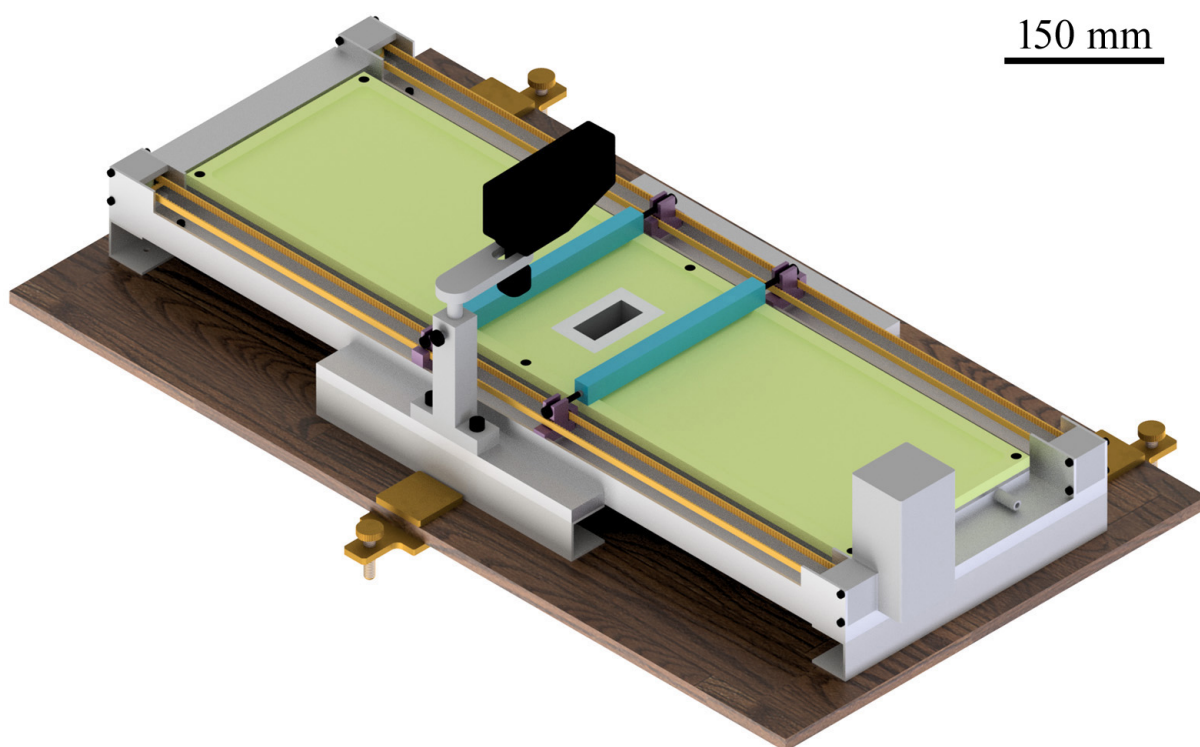
vertikálnímu posuvu substrátu s rozsahem 200 mm, zatímco krokový motor, který umožňuje pohyb substrátu v rozsahu 60 mm, je používán během depozice.

## 4.2. Navrhované změny aparatury

S ohledem na to, že rozměry Langmuirovy vaničky umožňují nanášení omezeného počtu LB vrstev při zachování rozměrů substrátu, vznikl požadavek na návrh a případnou realizaci konstrukčních změn aparatury tak, aby se plocha vaničky zvětšila přibližně 8krát, zatímco bude využito co nejvíce komponent ze stávající aparatury.

Návrh, který jsem vytvořil, počítá s využitím všech tří modulů v nezměněné podobě. Dipper bude i nadále stát samostatně mimo sestavu s Langmuirovou vaničkou, zbývající dva moduly budou podobně jako v případě stávající aparatury součástí nosné konstrukce Langmuirovy vaničky, nyní ale budou stát odděleně od sebe.

Obrázek 4.2 ukazuje návrh nové podoby sestavy s Langmuirovou vaničkou, jež má užitnou plochou 81 200 mm<sup>2</sup>.



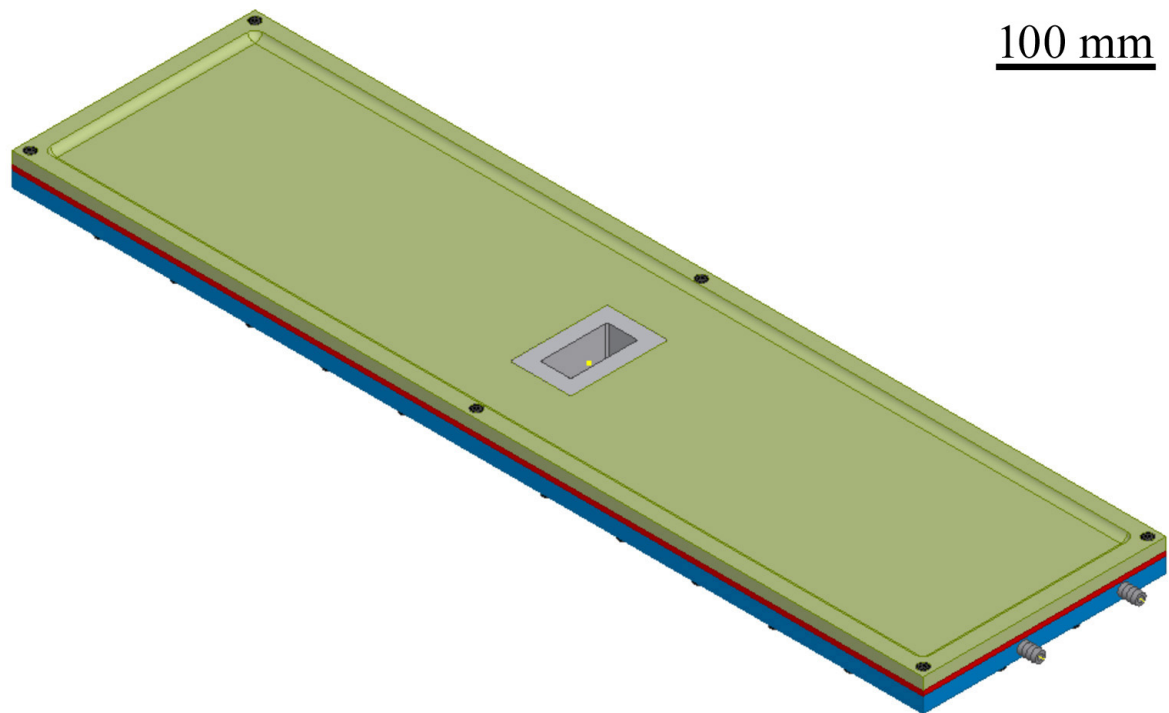
Obrázek 4.2: Návrh sestavy s Langmuirovou vaničkou, jež má užitnou plochou 81 200 mm<sup>2</sup>. Návrh využívá v nezměněné podobě modulu pro ovládání pohybu bariér a modulu pro měření povrchového tlaku.

Sestavu jsem rozdělil na čtyři podsestavy - Langmuirovou vaničku, nosnou konstrukci Langmuirovy vaničky a dvě sestavy, které tvoří hydrofilní bariéry z Delrinu® pevně spojené se šrouby.

Langmuirova vanička, která je v podobě technické ilustrace k vidění na obrázku 4.3, je složena ze čtyř částí:

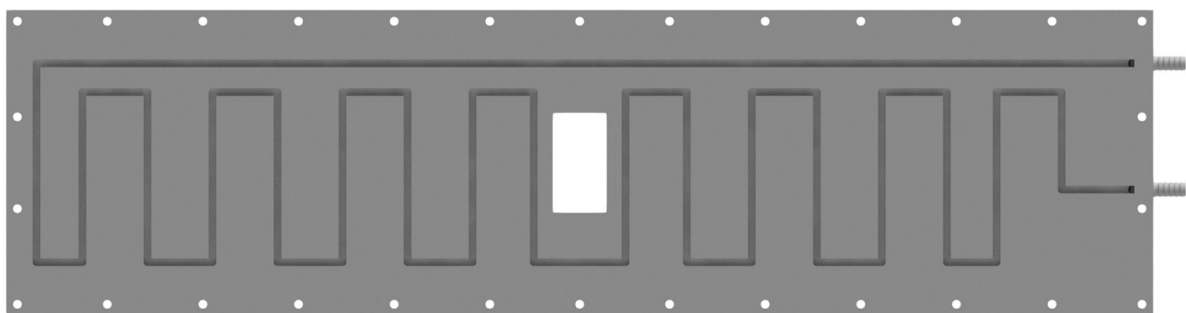
- duralová deska, do které je vyřezán labyrint pro průtok kapaliny z termostatu.
- duralový plech, který shora utěsňuje duralovou desku.
- teflonová vanička, ve které je při depozici rozprostřena kapalná subfáze.
- teflonový žlab pro zasouvání substrátu, který je vsazen do vaničky.

#### 4.2. NAVRHOVANÉ ZMĚNY APARATURY



Obrázek 4.3: Návrh konstrukce Lagmuirovy vaničky. Vanička se skládá ze čtyř částí: duralové desky (modře), ve které je vyřezaný labyrint pro průtok kapaliny, duralového plechu k utěsnění duralové desky (tmavě červeně), teflonové vaničky (světle zeleně) a teflonového žlabu pro zanořování substrátu (šedě).

Duralová deska má rozměry 600 mm x 160 mm a tloušťku 10 mm. Je do ní vyfrézován labyrint pro průtok kapaliny z termostatu, který tvoří žlab o šířce 4 mm a hloubce 6 mm (viz obrázek 4.4).



Obrázek 4.4: Duralová deska s půdorysem 600 mm x 160 mm a tloušťkou 10 mm, do níž je vyfrézován labyrint pro průtok kapaliny z termostatu. Šířka žlabu je 4 mm a jeho hloubka je 6 mm.

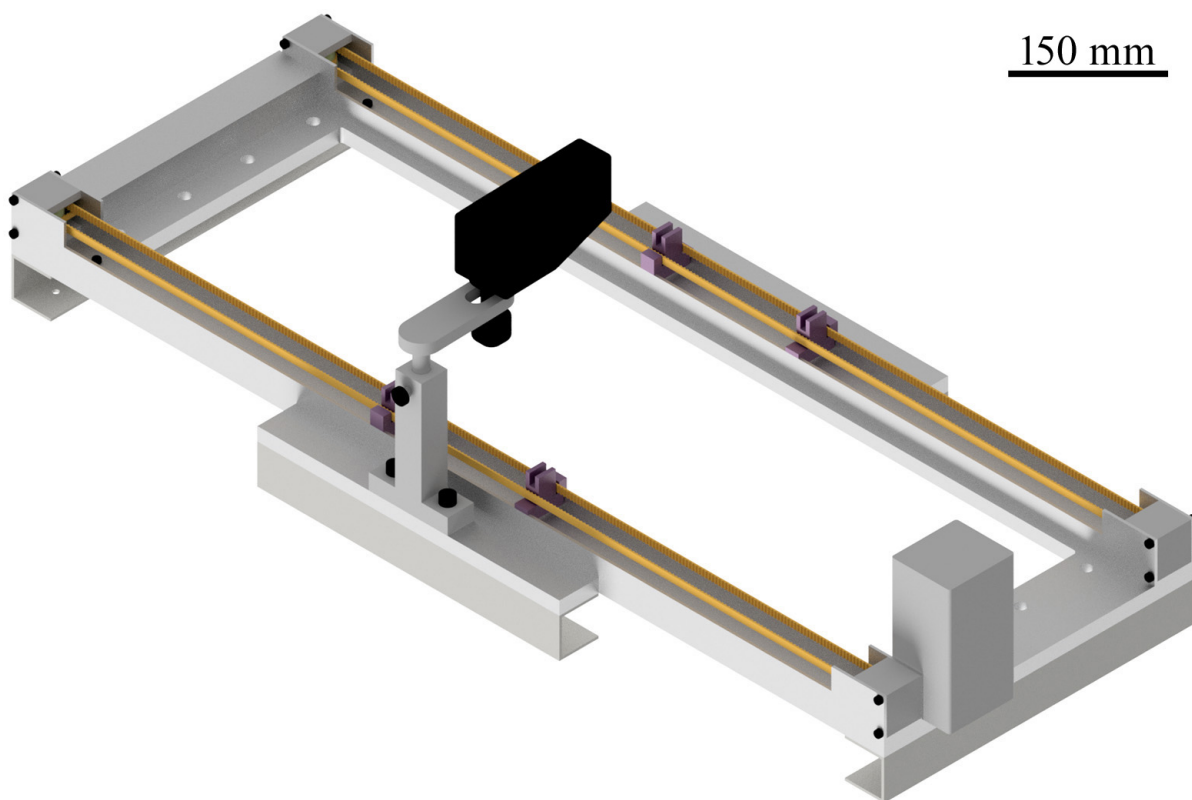
S duralovou deskou je 24 šrouby pevně spojen duralový plech, který má tloušťkou 3 mm. Funkce plechu je dvojitá - slouží k utěsnění duralové desky prostřednictvím pevných šroubových spojů (pevné šroubové spojení s teflonem by vedlo k deformaci teflonu, resp. k jeho vymačkání) a dále zajišťuje rovnoměrnou distribuci tepla do teflonové vaničky. V průběhu realizace tohoto návrhu jsem zvažoval nahrazení duralového plechu měděným plechem především z důvodu vyšší tepelné vodivosti (měď má přibližně o 70% vyšší tepelnou vodivost než hliník tvořící dominantní složku slitiny). Tato varianta byla ale zavržena

#### 4. NÁVRH ÚPRAVY APARATURY NA PŘÍPRAVU LB VRSTEV

z důvodů nárůstu hmotnosti sestavy (o 1,76 kg), nesnadného obrábění měděného plechu a vyšší finanční náročnosti.

Samotná Langmuirova vanička se skládá ze dvou částí - větší část je z teflonu, ale může být vyrobena i z jiného materiálu opatřeného teflonovou povrchovou úpravou (viz níže v textu), žlab je vyroben z teflonu a do vaničky je vetknut rozebíratelným uložením s přesahem. Vanička je usazena na duralovém plechu a je spojena s plechem (a deskou) šesti šrouby s matkami umístěnými pod duralovou deskou. V případě realizace by větší část vaničky byla patrně vyrobena z teflonové desky o tloušťce 8 mm. Alternativním výrobním postupem by mohlo být vyrobení vaničky z duralu a následný nástřik teflonu na duralovou vaničku. K rozdělení Langmuirovy vaničky na dvě části jsem dospěl z důvodu materiálové úspory při výrobě vaničky. Teflonový žlab má půdorys 64 x 40 mm a výšku 44 mm a mohl by být alternativně vyroben 3D tiskem z polypropyleny. Teflon pro obě komponenty vaničky volím z důvodu jeho hydrofobnosti a chemické odolnosti vůči chloroformu, acetonu a isopropylalkoholu. Dalším důvodem pro volbu teflonu je nízký součinitel tření, který umožňuje hladký pohyb bariér po povrchu vaničky.

Největší podsestavu tvoří nosná konstrukce Langmuirovy vaničky (viz obrázek 4.5). Nosná konstrukce je spojena s oběma moduly a je z velké části vyrobena z duralu.



Obrázek 4.5: Návrh nosné konstrukce Lagmuirovy vaničky. S konstrukcí je pevně spojen modul pro ovládání pohybu bariér a modul pro měření povrchového tlaku. Zástavbové rozměry nosné konstrukce jsou 685 mm x 300 mm x 210 mm a hmotnost podsestavy je 4,66 kg.

## 4.2. NAVRHOVANÉ ZMĚNY APARATURY

Podsestava je navržena tak, aby duralové komponenty mohly být vyrobeny využitím čtyř duralových profilů:

- U profil 30 mm x 30 mm s tloušťkou 2 mm
- hranol o rozměrech 150 mm x 10 mm
- hranol o rozměrech 60 mm x 20 mm
- hranol o rozměrech 25 mm x 15 mm

Profily by byly ze slitiny EN AW 6060, která je pro tyto účely vhodná díky dobré korozivzdornosti a obrobiteľnosti. Dominantními příměsemi slitiny jsou mangan (0,35 až 0,6 %), křemík (0,3 až 0,6 %) a železo (0,1 až 0,3 %).

Pohyb bariér by měly zajišťovat ozubené řemeny od firmy Haberkorn. Pro tyto účely by bylo potřeba obstarat dva dlouhé řemeny s délkou 1383,792 mm (označení 5448 MXL 019) s 681 zuby a jeden kratší řemen s délkou 465,328 mm a 229 zuby (označení 1832 MXL 019). Šířka řemenů je 3/16 palce, tedy 4,764 mm. Řemen spojující krokový motor s dlouhým řemenem může být použit ze stávající sestavy. Od téže firmy by mohly být dodány i řemenice s vnitřním průměrem ozubení 15,02 mm (označení 24 MXL 025), vyrobené z duralu. Řemenice by případně mohly být vyrobeny i 3D tiskem, čímž by se mohlo předejít případným komplikacím s objednááním řemenic v malém množství. Řemenice by se otáčely v ložiscích volně usazených v konstrukci. Ložiska s vnitřním průměrem 3 mm a vnějším průměrem 8 mm a hřídele s průměrem 3 mm by mohly být použity ze stávající sestavy - hřídele by byly přesahově spojeny s ložisky a řemenicemi tak, jako je tomu nyní.

Držáky hydrofilních bariér by byly vyrobeny 3D tiskem z akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS) a byly by stejně jako u stávající sestavy spojeny s ozubenými řemeny stavěcími šrouby. Návrh podsestavy dále tvoří 28 šroubů M3 s délkou 6 mm a dva šrouby M6 a délkou 20 mm (slouží k připojení modulu pro měření povrchového tlaku).

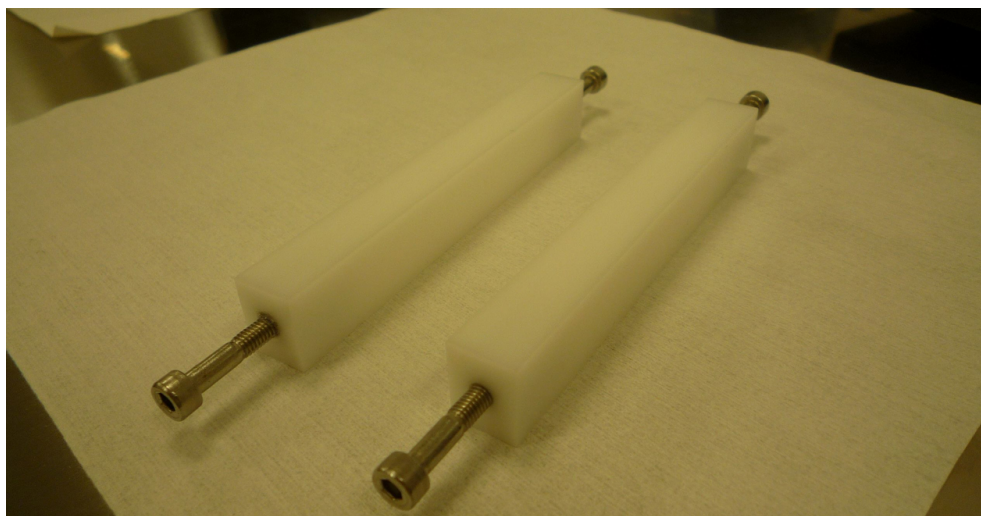
Navzdory tomu, že tato podsestava je vyrobená především z duralu, je její hmotnost 4,66 kg. S ohledem na to a dále na skutečnost, že na podsestavě by měla být uložena Langmuirova vanička o hmotnosti 4,22 kg, jsem volil systém čtyř U profilů, na kterých je celá sestava postavena na rozdíl od systému dvou U profilů, na niž stojí stávající sestava. Dalším důvodem pro tuto konfiguraci je větší stabilita sestavy a tedy i menší náchylnost na poškození při neopatrné obsluze.

Plocha, na níž by byla položena Langmuirova vanička, je plochou dvou součástí, které jsou pevně spojeny. Důvodem k tomuto konstrukčnímu řešení je především omezení ze strany požadavku na vyrobiteľnost v dílnách ÚFKL, který je limitovaný velikostí pracovní plochy frézy. Obě součásti jsou opatřeny čtyřmi dírami, dvěma na každé straně. Tyto díry lícují se šrouby, resp. matkami, vyčnívajícími z podsestavy Langmuirovy vaničky. Důvodem této konfigurace je přesné vymezení polohy Langmuirovy vaničky vzhledem k nosné konstrukci.



#### 4. NÁVRH ÚPRAVY APARATURY NA PŘÍPRAVU LB VRSTEV

Poslední podsestavou jsou hydrofilní bariéry vyrobené z Delrinu®. Ty slouží ke kompresi monovrstvy před započítím depozice a k následnému udržování stálého povrchového tlaku v monovrstvě. Na obrázku 4.6 jsou současné bariéry, jejichž délka je 100 mm.



Obrázek 4.6: Hydrofilní bariéry z Delrinu® používané ve stávající aparatuře. Bariéry slouží ke kompresi monovrstvy a udržování stálého povrchového tlaku v monovrstvě.

Delrin® je komerční označení pro polyacetal homopolymer, který se v praxi ustáleně používá [18, 33]. Vyznačuje se tím, že je odolný vůči opotřebení, má nízký koeficient tření a především je hydrofilní. Délka stávajících bariér s průřezem 12 mm x 15 mm je 100 mm a bariéry jsou pevně spojeny se šrouby M4. Šrouby jsou volně uloženy do držáků bariér pevně spojených s ozubenými řemeny. Pro účely nové sestavy by bylo potřeba vytvořit nové bariéry s délkou 160 mm, které by měly stejný průřez. Jejich uchycení do držáků bariér by bylo stejné jako v případě stávající aparatury, viz obrázek 4.2.

Celkové zástavbové rozměry navržené sestavy jsou 685 mm x 300 mm x 210 mm a hmotnost sestavy je 8,88 kg. Sestava by byla uložena na dřevěné desce o rozměrech 700 mm x 380 mm a tloušťce 10 mm. Náklon desky by bylo možné pro potřeby vyrovnání Langmuirovy vaničky měnit třemi mosaznými šrouby usazenými v mosazných destičkách pevně spojených s dřevěnou deskou (viz obrázek 4.2). Hmotnost desky s mosaznými komponenty je vypočtena na 2,71 kg. Celková hmotnost konstrukce by tedy byla 11,46 kg.

## 4.2. NAVRHOVANÉ ZMĚNY APARATURY



# Kapitola 5

## Závěr

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi využití metody Langmuira-Blodgettové pro přípravu molekulárních vrstev doubledeckeru-ftalocyaninu dysprosia ( $\text{DyPc}_2$ ) na substráty z monokrystalického křemíku (111). Motivací pro studium  $\text{DyPc}_2$  je jejich možné využití jako molekulárních nanomagnetů s širokými možnostmi uplatnění v molekulárním inženýrství. Diplomová práce se dále zabývá návrhem konstrukčních úprav aparatury KSV Minimicro sloužící k přípravě molekulárních vrstev LB metodou. Cílem těchto úprav je umožnit nanášení většího množství molekulárních vrstev, než je tomu u stávající aparatury nebo komplementárně umožnit nanášení na rozměrově větší substráty.

Pro nalezení vhodných depozičních parametrů k nanášení  $\text{DyPc}_2$  jsem realizoval osm experimentů při nanášení pěti záběry - vertikálními pohyby, během nichž dochází k ulpívání nanášené sloučeniny na substrát. Kvalitu deponovaných vrstev jsem určoval pomocí rentgenové reflektivity a mikroskopií atomárních sil. Na základě těchto experimentů jsem zvolil jako nejvhodnější depoziční parametry pro depozici  $\text{DyPc}_2$  na monokrystalický křemík (111) depoziční rychlost 0,5 mm/min při povrchovém tlaku v monovrstvě 30 mN/m. Následně jsem s těmito parametry deponoval LB vrstvy sedmi až dvaceti třemi záběry (realizoval jsem i depozici třiceti jedna záběry depoziční rychlostí 1 mm/min). V průběhu realizace diplomové práce jsem dospěl k závěru, že stárí roztoku, v němž je rozpuštěné  $\text{DyPc}_2$ , má nepříznivý vliv na kvalitu depozice. Dále jsem zjistil, že při uskladňování vzorku v pinzetovém vakuu (20 kPa) nedochází k měřitelné strukturní degradaci vzorku a že vrstvy připravené s nejvhodnějšími depozičními parametry, patrně nevykazují klívnost, jež by byla větší než je nepřesnost analýzy měření. Výstupem z měření mikroskopií atomárních sil bylo zjištění, že střední kvadratická drsnost povrchů roste s počtem záběrů. To kvantitativně potvrdilo analýzy na základě měření rentgenové reflektivity.

V poslední části diplomové práce jsem se zabýval návrhem konstrukčních změn aparatury pro tvorbu molekulárních vrstev LB metodou. Navržené úpravy vycházejí z požadavku na nanášení řádově až stovek vrstev LB metodou při využití co nejvíce komponent ze stávající aparatury KSV Minimicro. Předložený návrh, který je popsán v podkapitole 4.2 a jehož výkresová dokumentace je v příloze diplomové práce, využívá v nezměněné podobě všech tří řídicích modulů, které jsou součástí stávající aparatury (modul pro ovládání pohybu bariér, modul pro měření povrchové tlaku a modul pro ovládání vertikálního pohybu substrátu). Navrhovaná aparatura počítá s Lagmuirovou vaničkou o ploše 81 200 mm<sup>2</sup>, tedy ploše přibližně osmkrát větší, než je plocha stávající Langmuirovy vaničky. Z důvodů popsaných v úvodu kapitoly 4 nebyl návrh prozatím realizován.

Na tuto diplomovou práci je možné v budoucnu navázat studiem nanášení  $\text{DyPc}_2$  na transparentní substráty, například křemenné sklo, s depozičními parametry stanovenými jako vhodné pro nanášení na monokrystalický křemík (111). Nanášení vrstev na sub-

stráty transparentní pro spektrum v rozsahu od UV po blízké infračervené záření by umožnilo studium magnetooptických vlastností LB vrstev pomocí metody magnetického cirkulárního dichroismu.

Pro zlepšení kvality nanášení LB vrstev se jeví jako vhodné umístění depoziční aparatury do přetlakové komory, která by eliminovala vypařování subfáze, na níž je deponovaná sloučenina nanasena. To by umožnilo prodloužit délku depozice několikanásobně při zachování depozičních parametrů.

# Literatura

- [1] LANGMUIR, I. *The mechanism of the surface phenomenon of flotation*. Transactions of the Faraday Society, 1920, 15, 62-74.
- [2] BLODGETT, K. *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*. Journal of the American Chemical Society, 1935, 57, 1007-1022.
- [3] BLODGETT, K. a LANGMUIR, I. *Built-up films of barium stearate and their optical properties*. Physical Reviews, 1937, 51, 964-982.
- [4] KUHN, H. *Versuche zur Herstellung einfacher organisierter Systeme von Molekülen*. Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, 1965, 245-266.
- [5] MARTIN, D. K. *Nanobiotechnology of biomimetic membranes*. New York: Springer, 2007. ISBN 0387377409.
- [6] SINGHAL, R., CHAUBEY, A., KANETO, K., TAKASHIMA, W. a MALHOTRA, B. D. *Poly-3-hexyl thiophene Langmuir-Blodgett films for application to glucose biosensor*. Biotechnology and bioengineering, 2004, 85, 277-282.
- [7] WIRNSBERGER, G. et al. *Mesostructured materials for optical applications: from low-k dielectrics to sensors and lasers*. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57, 2049-2060.
- [8] KAUR, H. et al. *Large Area Fabrication of Semiconducting Phosphorene by Langmuir-Blodgett Assembly*. Scientific Reports, 2016, 6: 34095.
- [9] ELVERS, B. et al. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7th, completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN 9783527329434.
- [10] CHAIDOGIANNOS, G., PETRAKI, F., GLEZOS, N. et al. *Low voltage operating OFETs based on solution-processed metal phthalocyanines*. Applied Physics A, 2009, 96, 763-767.
- [11] NAITABDI, A., BUCHER, J. P., GERBIER, P., RABU, P. a DRILLON, M. *Self-assembly and magnetism of Mn-12 nanomagnets on native and functionalized gold surfaces*. Advanced Materials, 2005, 17, 1612-1616.
- [12] LUIS, F., EVANGELISTI M. *Magnetic Refrigeration and Spin-Lattice Relaxation in Gadolinium-Based Molecular Nanomagnets*. Molecular Nanomagnets and Related Phenomena, 2014, 431-460.
- [13] WARNER, M. et. al *Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor*. Nature, 2013, 503, 504-508.

## LITERATURA

- [14] WALTERS, M. *Synthesis, characterisation and magnetic studies of substituted lanthanide (Bis) phthalocyanine single molecular magnets*. Nottingham: The University of Nottingham, 2013. 380 s, Vedoucí disertační práce prof. Dr. Joris van Slageren a prof. Neil Champness, Ph.D.
- [15] MARX, R., MORO, F., DÖRFEL, M., UNGUR, L., WALTERS, M., JIANG, S. D., ORLITA, M., TAYLOR, J., FREY, W., CHIBOTARU, L. F. a VAN SLAGEREN, J. *Spectroscopic determination of crystal field splittings in lanthanide double deckers*. Chemical Science, 2014, 5, 3287-3293.
- [16] WALTERS, M., MORO, F., KRIVOKAPIC, I., MCMASTER, J. a VAN SLAGEREN, J. *Synthesis, characterisation and magnetic study of a cyano-substituted dysprosium double decker single-molecule magnet*. Dalton Transactions, 2012, 41, 1128-1130.
- [17] LANGMUIR, I. a SCHAEFER, V. J. *Activities of urease and pepsin monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60, 1351-1360.
- [18] <http://www.biolinscientific.com/ksvnima/technologies/> [online]. 2016 [cit. 2016-11-22]. Biolin Scientific Holding AB. Dostupné z WWW: <<http://www.biolinscientific.com/>>.
- [19] KAPP, D. S. a WAINFAN, N. *X-ray interference structure in the scattered radiation from barium stearate multilayer films*. Physical Reviews, 1965, 138, 1490.
- [20] PETTY, M. C. *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. New York: Cambridge University Press, 1996. ISBN 052142450X.
- [21] ROZBOŘIL, J., RECHKEMMER, Y., BLOOS, D., MÜNZ, F., WANG., C. N., NEUGEBAUER, P., ČECHAL, J., NOVÁK, J. a VAN SLAGEREN, J. *Magneto-optical investigations of molecular nanomagnet monolayers*. Dalton Transactions, 2016, 45, 7555-7558.
- [22] MARX, R., et al. *Spectroscopic determination of crystal field splittings in lanthanide double deckers*. Chemical Science, 2014, 5, 3287-3293.
- [23] <https://www.google.com/patents/US6266392> [online]. 2017 [cit. 2017-05-14]. Soller slit and manufacturing method of the same - patentová přihláška. Dostupné z WWW: <<https://www.google.com/patents/US6266392>>.
- [24] ŠULC, D. *Využití interferometrie ve VT UHV SPM*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 88 s. Vedoucí doktorské disertační práce: prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.
- [25] BARTOŠÍK, M. *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 95 s. Vedoucí doktorské disertační práce: Ing. Vladimír Cháb, CSc. a prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
- [26] KALOUSEK, R. *Simulations in processes in noncontact scanning force microscopy*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2002. 74 s. Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

- [27] KONEČNÝ, M. *Aplikace KPM na povrchu grafenu/Si modifikovaném metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 53 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
- [28] <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/scanasyst.html> [online]. 2017 [cit. 2017-04-09]. Bruker. Dostupné z WWW: <<https://www.bruker.com/>>.
- [29] DOUPAL, A. *Tvorba nanostruktur využitím mikroskopu AFM*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 32 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
- [30] DAVIDENKO, N. A., et al. *Sensitization of Photosensitivity of Photothermoplastic Holographic Recording Media by Metal (Zinc, Dysprosium) Mono- and Diphtalocyanines in the Presence of Praseodymium Sesquioxide*. High energy chemistry, 2008, 42, 45-50.
- [31] NEČAS, D. a KLAPETEK, P. *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Central European Journal of Physics, 2012, 10, 181-188.
- [32] BINNIG, G., QUATE, C. F. a GERBER, CH. *Atomic Force Microscope*. Physical Reviews Letters, 1986, 56, 930
- [33] <http://www.kibron.com/e-shop/langmuir-troughs/microtrough-g4> [online]. 2017 [cit. 2017-05-02]. Kibron Inc. Dostupné z WWW: <<http://www.kibron.com/>>.