



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Studium interakcí mezi grafenem a klastry boranů v závislosti na jejich elektrickém náboji a dipólovém momentu

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Matěj Hejda**

Vedoucí práce: Ing. Jiří Červenka, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Investigation of interactions between graphene and borane clusters as a function of electric charge and dipole moment

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology

Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Matěj Hejda**

Supervisor: Ing. Jiří Červenka, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Matěj Hejda**
Osobní číslo: **M13000152**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Studium interakcí mezi grafenem a klastry boranů v závislosti na jejich elektrickém náboji a dipólovém momentu**
Zadávající katedra: **Ústav mechatroniky a technické informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování odborné rešerše na téma: grafen a jeho fyzikální a chemické vlastnosti, boranové a karboranové klastry a jejich fyzikální a chemické vlastnosti, popis základních nekovalentních interakcí a jejich vlivu na vlastnosti nanomateriálů (grafenu), elektrostatické interakce mezi molekulami a grafenem, jejich vliv na elektrické vlastnosti grafenu (význam, teoretický popis, způsoby experimentálního měření a možnosti využití v praktických aplikacích) a mikroskopie atomárních sil (AFM a KPFM).
2. Příprava studovaných materiálů a depozice klastrů boranů na grafen (výběr vhodné metody pro tvorbu tenkých molekulárních vrstev na povrchu grafenu pro AFM/KPFM měření).
3. Měření fyzikálně-chemických vlastností rozhraní mezi grafenem a borany (hodnocení morfologie a elektronických vlastností materiálů pomocí AFM, KPFM, Ramanovy spektroskopie a SEM).
4. Interpretace naměřených výsledků a jejich teoretické modelování (použití elektrostatické aproximace).
5. Zhodnocení dosažených výsledků.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**

Rozsah pracovní zprávy: **cca 30–40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- [1] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490, 192200 (2012), doi:10.1038/nature11458
- [2] S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Advanced Materials* 21, 14501472 (2009), doi:10.1002/adma.200802893
- [3] N. Donschuk, A. Stacey, A. Tadich, K. J. Rietwyk, A. Schenk, M. T. Edmonds, O. Shimoni, C. I. Pakes, S. Praver, and J. Cervenka, A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases, *Nature Communications* 6, 6563 (2015), doi:10.1038/ncomms7563
- [4] J. Cervenka, A. Budi, N. Donschuk, A. Stacey, A. Tadich, K. J. Rietwyk, A. Schenk, M. T. Edmonds, Y. Yin, N. Medhekar, M. Kalbac, C. I. Pakes, Graphene field effect transistor as a probe of electronic structure and charge transfer at organic molecule-graphene interfaces, *Nanoscale* 7, 1471 1478 (2015), doi:10.1039/C4NR05390G
- [5] J. F. Lübben, T. Baše, P. Rupper, T. Künniger, J. Macháček, S. Guimond, Tuning the surface potential of Ag surfaces by chemisorption of oppositely-oriented thiolated carborane dipoles, *Journal of Colloid and Interface Science* 354, 168174 (2011), doi:10.1016/j.jcis.2010.10.052

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jiří Červenka, Ph.D.

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Pavel Márton, Ph.D.

Ústav mechatroniky a technické informatiky

Ostatní konzultanti:

Mgr. Tomáš Baše, Ph.D.

Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i.

Datum zadání bakalářské práce:


10. října 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

16. května 2016


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




doc. Ing. Milan Kolář, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 10. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem. Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14. 5. 2016

Podpis:



Poděkování

Především bych zde chtěl poděkovat svému vedoucímu, Ing. Jiřímu Červenkoví, Ph.D., za velikou ochotu vyjít mi vstříc a umožnit mi vypracovat bakalářskou práci na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky, stejně jako za veškerou odbornou pomoc a cenné informace během zpracovávání celé práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Mártonovi, Ph.D. za pomoc při zaštitění práce na Technické univerzitě v Liberci a odborný dohled, Mgr. Aliaksei Vetushkovi, Ph.D., za uvedení do práce s mikroskopií atomárních sil a častou pomoc s měřením, a Mgr. Tomáši Bašemu, Ph.D. za přípravu karboranových molekul a osobní konzultace. Závěrečné díky patří mé rodině, za stálou a neutuchající podporu ve všech mých životních rozhodnutích.

Abstrakt

Praktické aplikace grafenu, hlavně v odvětví senzory a v optoelektronice, jsou podmíněny porozuměním tomu, jaké jsou interakce mezi samotným uhlíkovým nanomateriálem a vnějšími adsorbovanými molekulami a jak tyto interakce ovlivňují některé důležité vlastnosti grafenu. V první části své bakalářské práce shrnuji vybrané základní poznatky z fyziky pevných látek, které jsou následně využity při popisu obecných, chemických i fyzikálních vlastností využívaných látek a materiálů. Vlastní kapitola je věnována grafenu, jeho elektronové pásové struktuře a specifickým vlastnostem, které se týkají epitaxního grafenu na karbidu křemíku. Samostatné shrnutí je také věnováno mezimolekulárním ne vazebným interakcím, které jsou hlavním zprostředkovatelem vazby mezi uhlíkovým povrchem a karboranovými klastry, a tomu, jak ovlivňují vlastnosti tohoto 2D uhlíkového alotropu. Krátký přehled byl také věnován využitým analytickým metodám a souhrnu toho, jaká jsou specifika při využití těchto metod na modelovém systému grafen/SiC. V praktické části byla provedena depozice rozdílných karboranových klastrů na grafen a samotná míra interakce byla měřena pomocí metody AFM a KPFM. Bylo změřeno, že pro fyzisorbované molekuly bez funkčních chemických skupin nedochází k jejich jednotné orientaci, která je klíčová pro cílenou modifikaci výstupní práce povrchu, nezávisle na tom, jak jsou rozloženy uhlíkové atomy v molekule. Dále byl měřením experimentálně potvrzen předpoklad, že vliv deponovaných alkalických kovů z karboranových solí na výstupní práci je výrazně větší, než efekt samotných organických molekul.

Klíčová slova

grafen, povrchový potenciál, KPFM, karborany, výstupní práce

Abstract

Understanding the interactions at the interface of graphene and adsorbed molecules is essential for further development of novel electronic and sensoric devices. In first section of my bachelor thesis, I summarize selected topics from solid state physics, which are later utilized to explain some of the properties of used materials. One chapter is devoted to graphene, its electronic and band structure and to specific properties of epitaxial graphene grown on silicon carbide. Brief summary is also concluded on non-covalent interactions and how they impact the properties of graphene. Some basic concepts are also recapped in regards to the used analytical methods and their specifics during the graphene/SiC measuring utilized in the following chapters. In experimental part of my bachelor thesis, the effect of various carborane clusters on graphene surface was measured. It is shown that due to the lack of chemical functionalization, there is no preferred ordering of dipoles in the layer of all the tested isomers. This highlights the necessity of such functionalization for precise tuning of graphene work function. It is also shown that alkali metals induce much stronger change to the graphene work function compared to the carborane clusters.

Keywords

graphene, surface potential, KPFM, carboranes, work function

OBSAH

1	ÚVOD	10
1.1	Úvod do krystalografie.....	10
1.1.1	Krystalografické buňky.....	10
1.2	Vybrané kapitoly z fyziky pevných látek.....	11
1.2.1	Pásová teorie.....	11
1.2.2	Disperzní relace elektronů.....	11
1.2.3	Efektivní hmotnost částic.....	12
1.2.4	Výstupní práce a povrchový potenciál.....	13
2	GRAFEN	14
2.1	Chemické vlastnosti grafenu.....	14
2.2	Fyzikální vlastnosti grafenu.....	15
2.2.1	Epitaxní grafen na SiC(0001).....	16
2.2.2	Využití některých fyzikálních vlastností grafenu.....	17
3	KARBORANY	18
3.1	Klasifikace struktur.....	18
3.2	Closo-borany.....	18
3.3	Closo-karborany.....	18
3.3.1	Dikarbadodekaborany.....	19
3.4	Chemické a fyzikální vlastnosti karboranů.....	20
3.4.1	Adsorpce karboranů na kovu.....	20
4	NEKOVALENTNÍ VAZBY	21
4.1	van der Waalsovy síly.....	21
4.1.1	Empirické potenciály.....	21
4.1.2	Londonovy síly (indukovaný + dočasný dipól).....	23
4.1.3	Debyovy síly (trvalý + indukovaný dipól).....	23
4.1.4	Keesomovy síly (trvalý + trvalý dipól).....	24
4.2	Vliv nekovalentních interakcí na grafen.....	24
5	METODY ANALÝZY POVRCHU	25
5.1	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	25
5.1.1	Režimy AFM.....	26
5.2	Kelvinova mikroskopie atomárních sil (KPFM).....	27
5.2.1	Kelvinova mikroskopie grafenových povrchů.....	28
5.3	Ramanova spektroskopie.....	29
5.3.1	Ramanova spektra epitaxního grafenu.....	29

6	PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
6.1	Analýza čistého vzorku	30
6.2	Depozice	32
6.3	Měření interakce.....	33
6.3.1	ortho-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	33
6.3.2	meta-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	34
6.3.3	para-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	35
6.3.4	sůl K ⁺ [CB ₁₂ H ₁₂] ⁻	36
6.4	Elektrostatický model interakce.....	37
6.5	Interpretace naměřených dat.....	38
7	ZÁVĚR.....	40
8	SEZNAM LITERATURY A ZDROJŮ	41
9	SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	44
10	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	45

1 ÚVOD

V úvodu teoretické části této práce jsou uvedeny některé základní poznatky z krystalografie a fyziky pevných látek. Krystalografické znalosti jsou zde potřebné pro podrobnější objasnění některých specifických, výjimečných vlastností grafenu, stejně tak jako orientace v jeho pásových strukturách je potřebná pro vysvětlení efektu, který nastává při depozici molekul na povrch.

1.1 Úvod do krystalografie

Atomy mají často tendenci vytvářet rozsáhlá, opakující se uspořádání zvaná krystaly, kde důvodem je energetická výhodnost takového systému. Krystalické mřížky jsou charakterizovány svojí dalekodosahovou symetrií, díky čemuž lze použít specifické modely postavené na periodicitě mřížky. Mřížka je souborem bodů spojených operátorem translace

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1)$$

kde u, v, w jsou celá čísla a $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ jsou mřížkové translační vektory. Tyto vektory musí splňovat podmínku toho, že nesmí být koplanární. Vektory jsou nazývány primitivní, pokud jejich délku zvolíme nejkratší možnou tak, aby vektory stále popisovaly tvar a periodičnost mřížky (Galperin 2014, s. 3). Krystal vytvoříme pomocí identické báze připojením množiny n atomů v polohách

$$\vec{R}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad (2)$$

kde $j = 1, 2, \dots, n$, ke každému bodu mřížky. Vzhledem k tomu, že veškeré vlastnosti (například elektrostatický potenciál) jsou periodické, a neboť je praktické pracovat s vlnovými vektory částic, je vhodné vytvořit ještě tzv. reciprokou mřížku, myšlenou konstrukcí v reciprokém prostoru, kdy každé rovině tvořené body mřížky odpovídá jeden bod (a vice versa). Translační vektory reciproké mřížky jsou

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (3)$$

Body reciproké mřížky následně konstruujeme pomocí translace s využitím translačních vektorů $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ obdobně jako v mřížce přímé. Reciproký prostor bývá také nazýván k -prostor.

1.1.1 Krystalografické buňky

Weigner-Seitzova buňka je primitivní krystalografická buňka opsaná kolem bodu mřížky, která tvoří množinu všech bodů, které jsou k danému bodu blíže než ke kterémukoliv jinému. Sestrojit jí lze vedením spojnic ke všem nejbližším bodům mřížky a následně vytyčením kolmých rovin v polovině jejich délky. Pokud sestojíme Weigner-Seitzovu buňku v k -prostoru, získáme tzv. (první)

Brillouinovu zónu (Kittel 2004, s. 34). Tato konstrukce je velmi užitečná, protože popis chování elektronů v Brillouinově zóně je, díky periodicitě mřížce, dostatečný pro popis chování v celém krystalu. V této konstrukci jsou také zavedeny některé důležité body, které jsou souhrnně nazývány jako body symetrie. Centrální bod symetrie první Brillouinovy zóny se nazývá gama bod a běžně se označuje písmenem Γ , přičemž další body, ležící na hraně zóny, se obecně značí různě, většinou římskými písmeny (Evarestov a Smirnov 2012, s. 75).

1.2 Vybrané kapitoly z fyziky pevných látek

1.2.1 Pásová teorie

Jak pravil již Kittel (2004), optické a elektrické vlastnosti pevnolátkového krystalu nutně závisí na jeho pásové struktuře. Když k sobě přiblížíme jednotlivé atomy a vytvoříme tak krystal, vlnové funkce valenčních elektronů v krystalu se začnou navzájem ovlivňovat. Dochází k tvorbě velkého množství molekulových orbitalů a díky perturbacím i k „rozmazání“ diskretních spekter vlastních hodnot energie jednotlivých atomů. Takto vznikají spojité energetické pásy. Významné jsou primárně pásy nacházející se kolem Fermiho hladiny, kde nižší se nazývá valenční, a vyšší se nazývá vodivostní. Tyto pásy, často oddělené polem zakázaných energií, lze přiblížit různými způsoby, nejjednodušeji pomocí Kronig-Penneyho modelu periodického potenciálu, který aproximuje každý atom v mřížce jako kvantově-mechanickou potenciálovou 1D jámu. Odvození tohoto lze nalézt například v knize Razeghiho (2009, s. 102).

Podle šířky zakázaného pásu (*band-gap*) se látky klasicky dělí na kovy/polokovy, polovodiče a izolanty. Konvence se různí, ale lze obecně tvrdit, že existuje-li band-gap a má šířku menší než 3 eV, hovoříme o polovodiči, je-li širší, mluvíme o izolantu a pokud se pásy dotýkají, mluvíme o (polo)kovu (Yu a Cardona 2010, s. 1). Polokovy a kovy se liší hustotou nosičů náboje v okolí Fermiho hladiny (Kittel 2004, s. 215). Pokud vodivě spojíme dva povrchy s odlišnými Fermiho hladinami, dochází k přenosu náboje a vzniku rovnovážného stavu, který je charakterizovaný jedinou Fermiho hladinou. Důvodem je, že k dorovnání Fermiho hladin je nutný přenos náboje, díky čemuž již nemají oba povrchy stejný elektrostatický potenciál a vzniká tak elektrické pole (Ashcroft a Mermin 1976, s. 360).

1.2.2 Disperzní relace elektronů

Pásová struktura je obecně ve 3D funkcí tří proměnných (k_x, k_y, k_z) , která vrací sadu volných či obsazených energetických pásů. Chceme-li ji znázornit v klasickém grafu jako závislost $E(\vec{k})$, je vhodným řešením vybrat některé významné směry \vec{k} v reciproké mřížce a na těchto založit závislost energie. Díky tomu se při pohledu na $E(\vec{k})$ diagram vlastně díváme na závislost na sekcích, vyřazených z reciprokého

prostoru (Razeghi 2009, s. 190). Neboť se stále pohybujeme v periodické mříži s jistou symetrií, mohou být energie různých \vec{k} vektorů identické. Pokud mohou být dva různé \vec{k} vektory přeneseny jeden na druhý pomocí operace symetrie Brillouinovy mřížky, mají elektrony s těmito vektory stejnou energii (Yu a Cardona 2010, s. 24).

V mnoha materiálech lze aproximovat závislost nejvyšších energií valenčního pásu a nejnižších energií vodivostního pásu pomocí paraboly:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4)$$

kde k je velikost vlnového vektoru (Razeghi 2009, s. 139). V těchto pásech se elektrony chovají jako volné částice, pouze s odlišnou efektivní hmotností.

1.2.3 Efektivní hmotnost částic

Efektivní hmotnost částice v krystalu je hmotnost, kterou částice vykazuje při reakci na působení vnějších sil. Ve 3D je efektivní hmotnost tenzorová veličina, neboť závisí na směru pohybu v krystalu. Podle Razeghiho (2009, s. 117) lze s elektronem pracovat jako s vlnovým balíkem, jehož grupová rychlost v_g je rovna rychlosti tohoto elektronu. Platí

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \quad (5)$$

kde následně derivací podle času přejde rovnice na tvar

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \hbar \cdot \frac{dk}{dt} \quad (6)$$

Dochází-li na dráze dx k působení síly na částici, je změna energie elektronu rovna

$$dE = F dx = F v_g dt \quad (7)$$

z čehož lze, s využitím předpisu pro rychlost, získat tvar

$$F = \frac{1}{v_g} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{1}{v_g} \cdot \frac{dE}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{\hbar \cdot dk}{dt} \quad (8)$$

Dosazením do rovnice pro $\frac{dv_g}{dt}$ získáváme předpis

$$F = \left(\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \cdot \frac{dv_g}{dt} \quad (9)$$

který nápadně připomíná Newtonovy pohybové rovnice, a nabízí se tedy zavedení efektivní hmotnosti

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (10)$$

V případě materiálů s parabolickou disperzí lze s využitím výše uvedeného vztahu odvodit, že $m^* = m$. Obecně platí, že čím menší je zakřivení pásů, tím vyšší rychlost elektrony vykazují. Efektivní hmotnost může být také záporná, pokud částice reagují na působení vnější síly opačně, než se očekává.

1.2.4 Výstupní práce a povrchový potenciál

Výstupní práce W (anglicky *work function*) povrchu je definována jako rozdíl potenciální energie elektronu, který se nachází dostatečně daleko od povrchu (nepůsobí na něj elektrostatické síly materiálu) a elektronu, který se nachází na nejvyšší obsazené hladině při teplotě absolutní nuly (neboli na Fermiho hladině) (Kittel 2004, s. 490). Ekvivalentním tvrzením je to, že se jedná o energii, kterou je potřeba elektronu dodat, aby byl uvolněn z materiálu a stal se volnou částicí. Tato energie závisí na orientaci krystalu na povrchu a je velmi citlivá na povrchové nečistoty, proto je žádoucí provádět její měření v ultra-vysokém vakuu.

Máme-li povrch (polo)vodiče, vlnové funkce povrchových elektronů jsou částečně lokalizované i mimo povrch, díky čemuž je těsně nad povrchem záporný náboj a těsně pod povrchem náboj kladný. Tyto dva náboje vytvářejí dipól (a tedy rozdíl potenciálů), který brání dalším elektronům před opuštěním materiálu. Tato bariéra je číselně rovna tzv. elektronové afinitě χ , energii, kterou elektron získá při umístění z vakua na spodní hranu vodivostního pásu (Kronik a Shapira 1999, s. 17). Připočteme-li následně rozdíl energií Fermiho hladiny a hrany vodivostního pásu, získáme výstupní práci. Názorným praktickým využitím je například výpočet energie fotonu emitovaného během fotoelektrického efektu, kde platí

$$E_{emit} = \hbar\omega - W \quad (11)$$

2 GRAFEN

Grafen je materiál, který v posledních několika letech zažívá obrovský boom. Tato jediná, atomárně tlustá vrstva uhlíkových atomů je složena z uhlíkových hexagonů uspořádaných do tvaru, který lze připodobnit například k tvaru včelí plástve nebo velikému systému konjugovaných benzenových jader. Tato struktura může být následně využita jako jakýsi myšlený „stavební kámen“ dalších uhlíkových nanostruktur, jako jsou například fullereny nebo uhlíkové nanotrubičky, neboť všechny tyto struktury lze získat vhodným ohybem a napojením grafenových rovin. Stejně tak lze nahlížet na grafit jako na systém grafenových rovin vzdálených od sebe cca. 0,3 Å a držných pohromadě slabými van der Waalsovými silami (Kelly 1981). Díky tomu, že má tento krystal (když zanedbáme zvlnění plochy) tloušťku pouze jednoho atomu (což znamená v sub-nanometrických řádech), bývá tento uhlíkový alotrop (a další obdobné materiály) nazýván jako 2D krystal.

První teoretickou předpovědí existence podobných 2D uhlíkových nanostruktur a popisem jejich pásových struktur se zabýval již kanadský vědec Phillip R. Wallace v roce 1947. Samotné slovo „grafen“ poprvé použil v roce 1962 německý vědec Hans-Peter Böhm a vzniklo spojením slova „grafit“ a koncovky „-ene“, popisující uhlík v hybridizaci sp^2 . Dříve se očekávalo, že podobné 2D struktury nebudou samy o sobě stabilní při jakýchkoliv teplotách vyšších než absolutní nula. To je důsledkem výkladu Mermin-Wagnerova teorému, který tvrdí, že se podobné, čistě 2D struktury se symetrickou mřížkou zhroutlí vlivem dalekodosahových fluktuací (Fasolino et al. 2007, s. 2).

Navzdory předpokladům byly však grafenové vločky izolovány metodou mechanické exfoliace (také zvaná „*Scotch-Tape method*“, což v překladu znamená „metoda lepicí pásky“) a v roce 2010 odměněny Nobelovou cenou za fyziku do rukou Andreje Geima a Konstantina Novoselova z University of Manchester.

2.1 Chemické vlastnosti grafenu

Samotný, čistý grafen je složen pouze z atomů uhlíku, které jsou všechny mezi sebou spojeny silnými, kovalentními σ vazbami o délce 1,42 Å. Na každý atom uhlíku vychází tři stejné vazby, které vznikají sp^2 hybridizací vazebných orbitalů. Orbital $2p_z$ zbývajících, nevyužitých valenčních elektronů atomu uhlíku se neúčastní vazeb, ale směřuje kolmo na rovinu krystalu, kde dochází k tvorbě delokalizovaného elektronového π -systému (Bunch 2008, s. 41). Typicky jsou všechny kovalentní krystaly velmi tvrdé, pevné látky (diamant, karbid křemíku) a ani grafen není výjimkou.

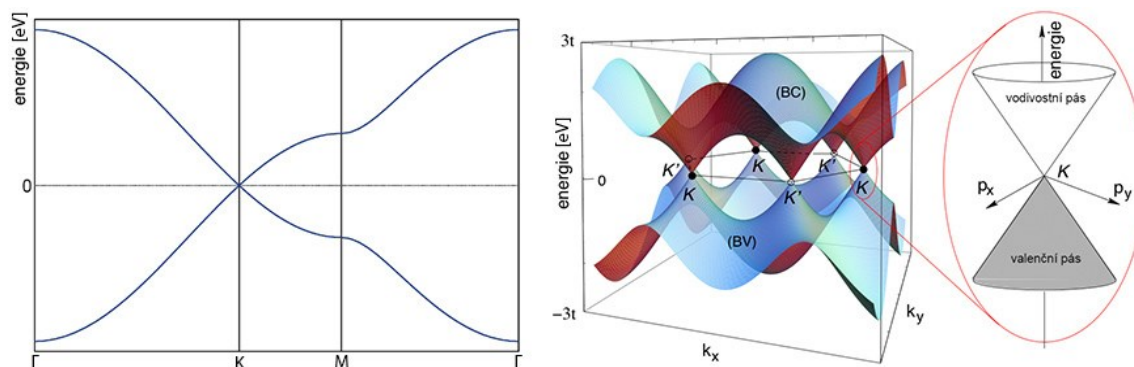
2.2 Fyzikální vlastnosti grafenu

Velmi zajímavé vlastnosti vykazuje grafen hlavně z fyzikálního pohledu. Jak uvedl Fuchs (2011, s. 265), pokud by měl člověk využít jediné věty na popis tohoto materiálu, bylo by to: „Krytal uhlíku s tloušťkou jednoho atomu – vodič, ve kterém se náboje chovají jako nehmotné ultra-relativistické částice.“

Grafen je obecně klasifikován jako polovodič s nulovým zakázaným pásem, což je v jistém nesouladu se zavedením samotného pojmu polovodič. Jedním z důvodů je, že šířku zakázaného pásu lze modulovat vnějším elektrickým polem, dále, že nedopovaný grafen neobsahuje žádné volné nosiče náboje, které běžně charakterizují kovy (Fuchs et al. 2011, s. 269). Jednou z možností, jak zavést zakázaný pás, je omezit jeden rozměr grafenu a vytvořit „nanopásky“, důsledkem čehož dochází k omezení hybnosti nosičů náboje a otevření zakázaného pásu (Bunch 2008, s. 45).

Během pohybu nosičů náboje v mřížce kovů dochází k rozptylu, např. na fononech, defektech mřížky nebo nábojových nehomogenitách v materiálu (Bunch 2008, s. 3). Nosiče náboje (elektrony) v grafenu vykazují velmi vysokou mobilitu, mnohem vyšší, než v křemíku, který v současné době dominuje elektronice. Toto je způsobeno jednak nízkou koncentrací míst, kde by docházelo k rozptylu (Fuchs et al. 2011), jednak také nezvyklou pásovou strukturou. Valenční a vodivostní pás v grafenu se totiž v k -prostoru dotýkají v tzv. Diracových bodech \mathbf{D} a \mathbf{D}' , které zároveň leží v K a K' bodech symetrie Brillouinovy mřížky (Goerbig 2011, s. 7). V těsném okolí těchto bodů je závislost $E(\vec{k})$ lineární, čímž dostaneme efektivní hmotnost těchto elektronů $m^* \sim \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}$ rovnou nule. Zatímco běžně je závislost $E(\vec{k})$ parabolická, tvar $E(\vec{k}) = \pm c|k|$ připomíná disperzní relaci relativistických částic $E^2 = p^2c^2 + m^{*2}c^4$ pro $m^* = 0$. Tyto částice se řídí Diracovou distribuční funkcí a elektrony jsou proto nazývány „nehmotné Diracovy fermiony“ (Fuchs et al. 2011, s. 269).

U 3D krystalů bývá disperzní relace zachycována do grafu jedné proměnné pro různé, vybrané k -vektory. Grafen, jakožto 2D materiál, nám umožňuje vynést energii jako funkci dvou proměnných, tedy složek vlnového vektoru k_x , k_y , což znázorňuje Obrázek 1.



Obrázek 1: grafická znázornění pásových struktur grafenu, kde obě varianty názorně ukazují, jak se pásy dotýkají v Diracových bodech, převzato z (Fuchs 2013, s. 5)

V nedopovaném grafenu leží Fermiho hladina právě tam, kde se setkávají disperzní kužely. Neboť hustota stavů v tomto bodě je nulová, je elektrická vodivost grafenu v řádu vodivostního kvanta $\frac{2e^2}{h}$. Dopování adsorpcí molekul na povrchu však posouvá Fermiho hladinu a dopovaný grafen tak může být za běžných teplot vodivější než měď (Nobelprize.org 2016).

Mezi další zajímavé fyzikální vlastnosti patří například optická transmitance. Ta je nezávislá na frekvenci a její hodnota je $\approx 1 - \pi\alpha \approx 0,977$, kde α je konstanta jemné struktury. Grafen tedy propouští 2,3% světla (Kuzmenko et al. 2008, s. 1).

2.2.1 Epitaxní grafen na SiC(0001)

Grafen vzniklý epitaxním růstem na SiC, kde je karbid křemíků zahříván a během sublimace křemíku dochází k tvorbě vrstev grafenu, je závislý na tom, na které stěně (*face*) krystalu dochází k růstu. Grafen, zformovaný na Si-stěně je dobře kontrolovatelný a produkují se velké plochy mono/dvojvrstev, zatímco růst na C-stěně je charakteristický nedodržením Bernalova uspořádání (ve kterém atom leží vždy uprostřed šestiúhelníku sousední vrstvy), různým natočením vrstev a absencí nulté grafenové vrstvy (*buffer layer*), která je jinak kovalentně vázána na substrát (Kazakova et al. 2013a). Zároveň je důležitým faktem také to, že grafen vzniklý epitaxním růstem na SiC je lehce *n*-dopován – to se týká jak nulté vrstvy, která je dopována substrátem, tak také první vrstvy, která je dopována nultou vrstvou (Curtin 2011, s. 103). Obecně má jednovrstva vyšší Fermiho energii než dvojvrstva a rozdíl výstupních prací těchto dvou povrchů činí **135 meV** (Filleter et al. 2008, s. 3). V případě epitaxního grafenu na karbidu křemíku byl také pomocí metody ARPES (*Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*) změřen zakázaný pás o šířce **0,26 eV** (Ni et al. 2008, s. 2).

2.2.2 Využití některých fyzikálních vlastností grafenu

S boomem kolem tohoto „záračného materiálu“ přišlo mnoho, občas až téměř vědecko-fantastických, vizí o jeho využití. Velmi zajímavým polem pro aplikace se jeví například grafenová elektronika nové generace, přestože jejímu rozvoji zatím brání několik faktorů – s výrobními cenami v čele.

Již během vývoje prvotních grafenových zařízení se ukázalo, že předpovídané vlastnosti tohoto materiálu by mohly výborně posloužit pro novodobé, pevnolátkové molekulární senzory/detektory. Příkladem těchto vlastností je například nízká hodnota vnitřního šumu (Balandin 2013, s. 551), vysoká citlivost mobility nosičů náboje na vnější vlivy (Schedin et al. 2007, s. 652) nebo fakt, že grafen, jakožto 2D krystal, nemá žádné atomy „skryté“ uvnitř materiálu, díky čemuž jsou všechny atomy využitelné pro detekci. Atraktivním (a tématu této práce velmi blízkým) teoretickým využitím je aplikace G-FET (*graphene field-effect transistor*) pro detekci jednotlivých nukleových bází pro novodobé DNA sekvencery (Dontschuk et al. 2015). S cílem zmapovat, jaké jsou samotné mechanismy molekulárního dopování grafenu, přišel například Wehling et al. (2008), který prokázal, že vnějšími molekulami $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ dochází k měřitelnému *p*-dopování grafenu a že díky tomu, že samotný grafen nemá zakázaný pás, i malá změna v elektronových vlastnostech může navodit cílené dopování. V případě podobných senzorů se tedy efektivně jedná o změnu konduktivity grafenu, způsobenou donory/akceptory elektronů v podobě molekul (Leenaerts et al. 2008, s. 1). Samotná závislost mezi změnou výstupní práce a konduktivitou byla kvantitativně vyhodnocena Nomanim a kolektivem (2012). Bylo také vypočteno, že míra dopování závisí na natočení molekuly na povrchu vlivem specifických poloh HOMO/LUMO v molekule (Leenaerts et al. 2008, s. 3).

Blízkým tématem a zároveň nutností pro materiály některých odvětví elektroniky (jako například LED diody, fotovoltaika) je schopnost modulovat výstupní práci povrchu (Monti 2012, s. 2342). Příkladem jsou například fotovoltaické elektrody, kde je pro zvýšení účinnosti zařízení nutnost vyladit energetické bariéry pro vstup a výstup náboje (Choy 2012, s. 87). Právě depozice organických molekul a tvorba jejich samouspořádaných monovrstev se ukazuje jako vhodný přístup k podobným povrchovým úpravám, hlavně díky rozsáhlým možnostem přípravy organických molekul s přesně definovanými strukturními a elektrickými vlastnostmi (Natan et al. 2007, s. 4103). Toho využil například i Kim et al. (2013) ve své práci, kde depozicí molekul na grafenových površích došlo ke zvýšení výstupní práce, díky čemuž bylo možno systém grafen-molekuly využít v OLED diodě.

3 KARBORANY

Jako borany označujeme velkou skupinu anorganických látek, ve kterých se vyskytují bór a kyslík (mají tedy obecně vzorec B_xH_y). Jako specifickou „podskupinu“ lze poté vyčlenit karborany, což jsou látky obsahující navíc atomy uhlíku (obecně $C_xB_yH_z$). Tvary molekul vyšších boranů a karboranů tvoří mnohostěny, jejichž tvary se řídí tzv. Wadeovými pravidly.

3.1 Klasifikace struktur

V 80. letech minulého století objevil britský vědec Kenneth Wade, během výpočtů molekulárních orbitalů, spojitost mezi strukturním vzorcem, počtem elektronů a tvarem mnohostěnu, který boranové klastry vytvářejí. Díky tomu, že se vychází z elektronové struktury molekuly, lze tato pravidla zobecnit i na klastry, kde se vyskytují jiné atomy než bór (například právě uhlík v karboranech).

Obecný postup spočívá v rozdělení na základní jednotky (standardně $(BH)^2$), určení toho, jak jednotky přispívají elektrony do skeletu celé struktury, a konečný výpočet počtu elektronových párů. Podle výsledků se borany dělí na *closo*-, *nido*-, *arachno*- a *hypho*-, viz tabulka 1.

Tabulka 1: sumární vzorce jednotlivých boranů, převzato z (Shriver et al. 2014, s. 369)

<i>closo</i> -borany	<i>nido</i> -borany	<i>arachno</i> -borany	<i>hypho</i> -borany
$[B_nH_n]^{2-}$	B_nH_{n+4}	B_nH_{n+6}	B_nH_{n+8}

Pokud pracujeme s uhlíkovými atomy, lze využít stejný model výpočtu, ale je nutné započítat jeden dodatečný elektron, který má uhlík ve srovnání s bórem. Důležité je také zmínit, že Wadeova pravidla nám u karboranů neposkytují informaci o tom, kde v mnohostěnu jsou umístěny odlišné atomy.

3.2 Closo-borany

Primární souvislost s tématem této práce mají především *closo*-borany a *closo*-karborany („closo“ je odvozeno z řeckého slova *klec*). *Closo*-borany obecně splňují předpis $B_nH_n^{2-}$, mají $(n+1)$ párů skeletových elektronů a atom bóru se nachází na každém vrcholu uzavřeného Δ -mnohostěnu s n vrcholy, kde nedochází k žádným B-H-B vazbám (Shriver et al. 2014, s. 369). Tyto sloučeniny jsou obecně stabilní a celkově málo reaktivní.

3.3 Closo-karborany

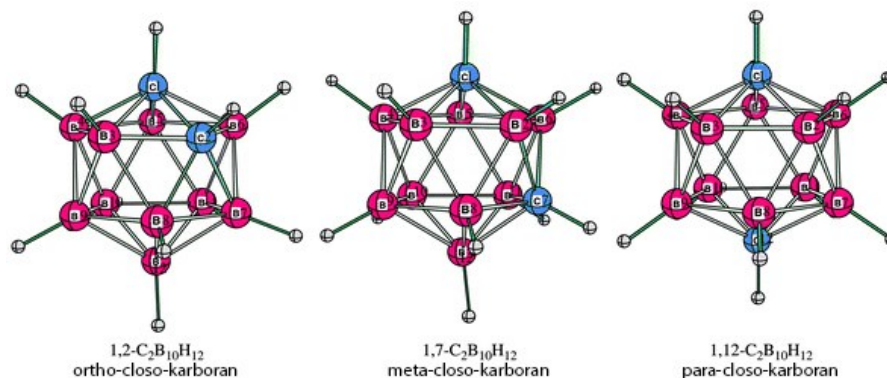
Nahrazením jedné $(BH)^2$ buňky isoelektronovou $(CH)^-$ získáme anion $CB_{11}H_{12}^{1-}$, u kterého lze také zaručit *closo*-strukturu díky stejnému počtu buněk i elektronů (Shriver et al. 2014, s. 372). Samostatný uhlíkový atom zde narušuje symetrii, která

zajišťovala rovnoměrné rozložení náboje. Také díky vyšší elektronegativitě (2,04 pro B ve srovnání s 2,55 pro C) dochází k vychýlení výskytu náboje v molekule a vzniku dipólového momentu. V praktické části je využívána sůl $\mathbf{K}[\mathbf{CB}_{12}\mathbf{H}_{12}]$, která je rozpustná ve vodě i v ethanolu, vyskytuje se ve formě bílých krystalků a vykazuje hygroskopické vlastnosti.

3.3.1 Dikarbadodekaborany

Pro closo-karborany lze podobně odvodit obecný sumární vzorec $\mathbf{C}_x\mathbf{B}_y\mathbf{H}_{x+y}^{-2+x}$, tyto molekuly také tvoří mnohostěny s n vrcholy, což naznačuje i Obrázek 2. Nejvýznamnějším systémem closo-karboranů jsou molekuly $\mathbf{C}_2\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{12}$, tvořící dvacetistěny. Tato látka se vyskytuje ve třech izomerech:

- $1,2\text{-C}_2\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{12}$, často označovaný jako *ortho*-karboran,
- $1,7\text{-C}_2\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{12}$, často označovaný jako *meta*-karboran,
- $1,12\text{-C}_2\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{12}$, často označovaný jako *para*-karboran.



Obrázek 2: izomery closo-karboranového klastru $\mathbf{C}_2\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{12}$, převzato z (Jemmis et al. 2006, s. 161)

Díky nesymetrickému rozložení uhlíkových atomů mají *ortho*- a *meta*-karborany dipólové momenty, jejichž velikost zachycuje Tabulka 2. Termálně nejméně stálý *ortho*-karboran je stabilní na vzduchu a může být zahříván bez rizika rozpadu. Nad 500°C (v inertní atmosféře) dochází k izomerizaci a přesmyku na *meta*-karboran a při dalším zahřívání nad 615°C i na *para*-karboran (Jemmis et al. 2006, s. 161). *Para*-karboran má, stejně jako iont $\mathbf{B}_n\mathbf{H}_n^{2-}$, pětičetnou osu symetrie.

Tabulka 2: experimentálně změřené dipólové momenty využívaných karboranových klastrů, převzato z (Balaz et al. 2007, s. 7009)

molekula	dipólový moment [Debye]
1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	4,53 ± 0.05
1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	2,85 ± 0,05
1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0

3.4 Chemické a fyzikální vlastnosti karboranů

Specifickou vlastností bóru, kterou se liší například od uhlíku, je tvorba 3c-2e vazeb (Hnyk a McKee 2015, s. 2). Zatímco uhlík vždy vytváří 2c-2e kovalentní σ -vazby (a delokalizované π -vazby), bór se tvorbě těchto vazeb „vyhýbá“ a preferuje tvorbu multicentrických σ a π vazeb. Pokud k tvorbě 2c-2e vazeb bórem dochází, je to důsledkem zisku dalšího elektronu, čímž dojde v podstatě k přechodu na elektronovou strukturu uhlíku, který takové vazby vytváří běžně. V případě 3c-2e vazby (jako je například v B₂H₆) dochází k překryvu tří orbitalů od tří atomů a vzniku jednoho vazebného a dvou nevazebných molekulových orbitalů.

Samotné karboranové klastry díky tomu nevykazují klasické kovalentní vazby mezi atomy, ale spíše delokalizovaný oblak π -elektronů. Vodíky vázané na atomy uhlíku jsou velmi slabě kyselé, čehož lze využít pro další syntézy, například reakcí se silně bazickým butyllithiem (Shriver et al. 2014, s. 374). V derivátech těchto karboranů lze pozorovat výrazný indukční efekt, kdy dochází k odčerpávání elektronů vázaných na atom uhlíku klastru. Tento efekt je nejvýraznější pro *o*-karboran a méně pro zbylé dva izomery (Grimes 1970, s. 65).

3.4.1 Adsorpce karboranů na kovu

V práci Zenga et al. (1994, s. 243) byly molekuly closo-karboranů nanášeny na kovový povrch Cu(100). Mezi důležité poznatky z jejich práce patří absence dalekodosahového uspořádání (difrakce elektronů nezobrazuje žádný pravidelný vzor), preference orientace první monovrstvy molekul tak, že uhlíky směřují k povrchu, a absence výskytu podobného uspořádání pro dodatečné vrstvy. Práce též z výpočtů uvádí plošnou hustotu molekul monovrstvy $\rho = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (Zeng et al. 1994, s. 243). Podobně již byly karborany také navazovány přes thiolové můstky na zlaté povrchy (Hohman et al. 2009) a (Thomas et al. 2015). Bylo pozorováno, že na uspořádání monovrstev mají vliv jak sterické, tak geometrické vlastnosti molekul a funkčních skupin. Samotné molekuly jsou v těchto vrstvách velmi blízko u sebe, vzdálenost dvou jader klastrů ve vrstvě byla změřena na $7,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$ (Thomas et al. 2015, s. 5431), což je blízko rozměru samotných molekul.

4 NEKOVALENTNÍ VAZBY

Veškeré chemické vazby a intermolekulární síly mohou být rozděleny do tří kategorií:

- a. čistě **elektrostatické** interakce (*Coloumbovská síla*) – interakce mezi náboji a permanentními dipóly,
- b. **polarizační** síly – způsobeny dipólovými momenty, které vznikají v atomech a molekulách vlivem polí blízkých nábojů a dipólů,
- c. **kvantově-mechanické** síly – kovalentní vazby, interakce s přenosem náboje, repulzní síly na základě Pauliho principu (Israelachvili 2011, s. 35).

Někdy se zde dodatečně zavádí hydrofobní interakce nebo specifické vazby mezi receptor-ligandy či proteiny (Bhushan 1999, s. 269).

4.1 van der Waalsovy síly

Jako nekovalentní vazby následně označujeme formu interakce mezi atomy a molekulami, během které nedochází k tvorbě trvalé, chemické vazby (ačkoliv tedy není ze své povahy kovalentní, není sem zařazena iontová vazba). Patří sem:

- a. interakce dipólu vzniklého **disperzí** (Londonova síla),
- b. dipólem **indukovaný** dipól (Debyova síla),
- c. **orientace** pomocí interakce dipól-dipól (Keesomova síla),
- d. vodíkové můstky (specifická, silná interakce dipól-dipól).

První tři bývají následně souhrnně označovány jako van der Waalsovy síly (Nic et al. 2014, s. 1588). Tyto síly mohou být přitažlivé i odpudivé a mají dosah v řádu jednotek až stovek angströmu. Veškeré atomy a molekuly, včetně atomů inertních plynů, vykazují tyto slabé, vzájemné, krátkodosahové interakce.

Tyto síly jsou také hlavní příčinou fyzisorpce, což je jev, během kterého dochází k interakci látky a povrchu pomocí van der Waalsových sil, bez výraznějšího ovlivnění struktur elektronových orbitalů obou zúčastněných systémů (Nic et al. 2014, s. 1132). Fyzisorpce je hlavním předpokládaným zprostředkovatelem vazby mezi grafenovým povrchem a boranovými klastry, které budou na povrch nanášeny v praktické části této práce.

4.1.1 Empirické potenciály

Obecně se mezimolekulární interakce dělí na dalekodosahové (závisí na převrácené hodnotě mocniny vzdálenosti, tedy $\sim \frac{1}{r^2}$) a krátkodosahové (klesají exponenciálně se vzdáleností, tedy $\sim e^{-kr}$) (Stone 2013, s. 4). Mezi dalekodosahové patří všechny *van der Waalsovy* síly (elektrostatické, indukční, disperzní) a málo časté magnetické

a rezonanční síly (Stone 2013, s. 4), zatímco mezi krátkodosahové (kde dochází k překrývání vlnových funkcí) patří například odpudivá síla.

Spojíme-li do jednoho předpisu přitažlivé i odpudivé síly, lze získat například takzvaný **Buckinghamův** (exp-6) potenciál

$$U_B(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6}, \quad (12)$$

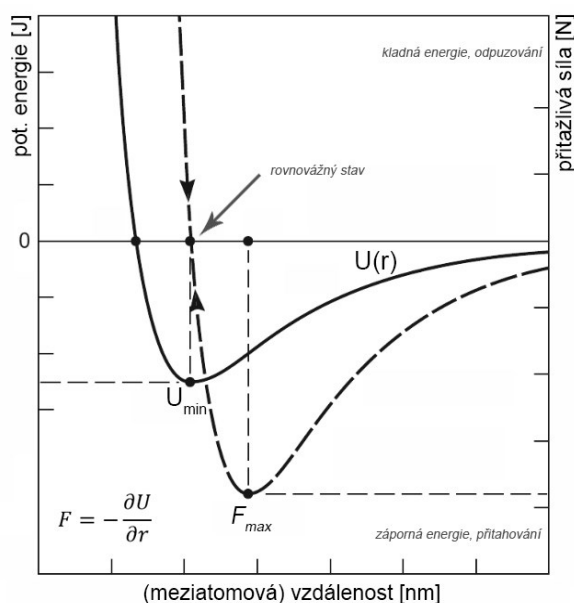
který pro velké vzdálenosti mezi částicemi dobře aproximuje skutečnou interakci (Kolafa 2015, s. 21). Obecně se vyplatí nahradit repulzní část funkce mocninou funkcí, čímž předpis přejde do tvaru tzv. **Mieova** ($m-n$) potenciálu

$$U_{Mie}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \right] \quad (13)$$

Pro $m = 12$, $n = 6$ získáme výpočetně snadný, dobře aproximující předpis, nazývaný se nazývá **Lennard-Jonesův** (12-6) potenciál, který má tvar:

$$U_{LJ}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{C}{r^{12}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]; \quad \sigma = \sqrt[6]{\frac{C}{A}}; \quad \varepsilon = \frac{C^2}{4B}, \quad (14)$$

kde ε je empirická konstanta, charakterizující energii interakce mezi molekulami (maximální energii přitažlivosti mezi dvěma molekulami) a σ je charakteristický (též zvaný kolizní) průměr molekuly, udávající vzdálenost mezi molekulami pro $U(r) = 0$. Předpis 12-6 byl zvolen z důvodu matematické praktičnosti, neboť v době prokázání šestého řádu u přitažlivé síly bylo změřeno, že jakýkoliv exponent z rozsahu 14 ± 5 vrací výsledky s akceptovatelnou odchylkou od dobových měření (Israelachvili 2011, s. 14).



Obrázek 3: grafické znázornění Lennard-Jonesova potenciálu a síly, kterou na sebe atomy působí, pro odtrhnutí atomů je potřeba působit silou vyšší než F_{\max} ; převzato z (Israelachvili 2011, s. 15)

4.1.2 Londonovy síly (indukovaný + dočasný dipól)

Základy teorie této interakce položil německý vědec Fritz London v roce 1930 (Hettema 2000, s. 369). V molekulách neustále dochází k fluktuaci náboje. Díky tomu i molekuly, které mají v čase průměrné rozložení náboje symetrické, vykazují v libovolném momentě rozdělení asymetrické. Takto vznikají dočasné elektrické dipóly a může tedy docházet k elektrostatické interakci mezi molekulami, stále však platí $\langle \vec{\mu}_1 \rangle = 0$.

Mějme dva atomy vzdálené r . Označíme-li $\vec{\mu}_1$ dočasný elektrický dipól vzniklý fluktuací, vznikne v místě \vec{r} elektrické pole \vec{E} úměrné

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})}{r^5} \cdot \vec{r} \right] \quad (15)$$

jak potvrzuje i Monti (2012, s. 2343). Intenzita je tedy přibližně $\vec{E} \propto \frac{\vec{\mu}_1}{r^3}$. Toto pole indukuje dipól $\vec{\mu}_2$ ve druhém atomu, úměrný tomuto poli:

$$\vec{\mu}_2 = \alpha \vec{E} \propto \frac{\alpha \vec{\mu}_1}{r^3} \quad (16)$$

kde α je polarizovatelnost molekuly. Neboť interakce mezi dvěma dipóly závisí na jejich součinu a nepřímo úměrně na třetí mocnině vzdálenosti, bude potenciální energie interakce úměrná:

$$U_{(L)} = -\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} \sim -\frac{\alpha \vec{\mu}_1^2}{r^6} \quad (17)$$

Neboť energie závisí na kvadrátu μ_1^2 , bude veličina nenulová i přes to, že $\langle \vec{\mu}_1 \rangle = 0$ (Ashcroft a Mermin 1976, s. 390). K interakcím také dochází mezi trojicemi molekul a tyto interakce, ačkoliv klesající rychleji než $\sim r^{-6}$, by také měly být zohledněny, pokud jsou cílem velmi přesné výsledky (Dalgarno a Davison 1966).

Čím vyšší je množství elektronů ve slupce atomu, tím vyšší je šance, že dojde k tvorbě dočasného dipólu (díky čemuž lze pozorovat postupnou změnu skupenství například u prvků VII.A směrem dolů, od plynu k pevné látce). Obecně není síla Londonových interakcí dostatečná na to, aby došlo k vzájemné orientaci dipólů (Israelachvili 2011, s. 108).

4.1.3 Debyovy síly (trvalý + indukovaný dipól)

Polární molekula může také svým elektrickým polem změnit rozložení náboje v jiné, nepolární molekule (nebo atomu) a vytvořit tak, v souladu s Chatelierovým principem, v druhém systému indukovaný dipól s opačnou orientací, než je moment polarizující molekuly (Parsegian 2006, s. 6). Výsledkem tohoto procesu je přitažlivá síla mezi oběma systémy.

Pro odhad závislosti na vzdálenosti platí identické vztahy jako pro Londonovy síly. Trvalý dipól vytváří v bodě \vec{r} pole s intenzitou \vec{E} podle vztahu (15). Velikost indukovaného dipólu $\vec{\mu}_2$, vznikajícího v poli \vec{E} , je přímo úměrná polarizovatelnosti α podle vztahu (16). Analogický postup ke vzorci (17) je přes potenciální energii indukovaného dipólu v poli dipólu prvního, která je rovna $U = -\vec{\mu}_2 \vec{E}$. Z těchto znalostí lze vztah pro energii přepsat tak, jak uvádí Tománek (2007, s. 28):

$$U_{(D)} = -\vec{\mu}_2 \vec{E} = -\alpha E^2 = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mu_1^2}{r^6} \cdot (1 + 3 \cos(\theta)^2) \quad (18)$$

kde θ je úhel mezi $\vec{\mu}_1$ a \vec{r} . Energie je záporná, takže molekuly se přitahují. Neboť síla je rovna $\vec{F} = -\frac{dU}{dr}$, závisí síla mezi indukovanými dipóly $F \propto r^{-7}$.

4.1.4 Keesomovy síly (trvalý + trvalý dipól)

Máme-li dva trvalé dipóly, elektrostatická orientace narušuje náhodnost uspořádání dipólů a vytváří vyšší pravděpodobnost, že dipóly budou orientovány tak, aby se přitahovaly. Tímto narušením pozorujeme interakci a změnu energie. Tyto síly jsou poměrně slabé a platí závislost $F \propto r^{-7}$ (Parsegian 2006, s. 6).

4.2 Vliv nekovalentních interakcí na grafen

Na rozdíl od kovalentní funkcionalizace, která výrazně zasahuje do elektronových vlastností grafenu, potlačuje sp^2 hybridizaci a zavádí zde rozptylová centra, neovlivňují fyzisorbované molekuly tak výrazně elektronovou strukturu povrchu (Mali et al. 2015, s. 1568). Vhodnou volbou adsorbovaných molekul lze modulovat šířku zakázaného pásu, měnit výstupní práci a také lze povrch n - i p - dopovat.

Zakázaný pás v grafenu je velmi žádaný pro aplikace v elektronice a logických obvodech. Neboť dvojvrstvý grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem, kde vnější elektrické pole narušuje symetrii mezi vrstvami a tím tento zakázaný pás zavádí, bylo demonstrováno, že elektrické pole vrstvy polárních molekul může úzký ($<0,4$ eV) zakázaný pás otevřít (Zhang et al. 2011).

Dalším efektem je dopování. Samotný přenos náboje se může odehrávat více způsoby. Primárním způsobem je přenos závisící na hustotě stavů (*density of states*) obou povrchů. Je-li HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital) adsorbátu výše, než je Fermiho hladina podkladu, dochází k přenosu náboje na grafen, a vice versa, pokud je LUMO pod Fermiho hladinou, dochází k přenosu náboje na adsorbát. Míra tohoto přenosu závisí na typu molekul i na jejich orientaci (Mali et al. 2015, s. 1574). Druhou variantou je částečná hybridizace HOMO a LUMO adsorbátu s orbitaly grafenu a vznik nových energetických stavů. Míra tohoto jevu závisí na překryvu orbitalů a nepřímo úměrně na rozdílu jejich energií (Leenaerts et al. 2008, s. 2). Tento pohled je však velmi komplikovaný, díky velkému množství možných interagujících orbitalů na grafenu.

5 METODY ANALÝZY POVRCHU

V této teoretické části budou shrnuty základní poznatky o metodách, které byly v práci využity v praktické části pro měření a zobrazení povrchu. První dvě metody patří do rodiny takzvaných *Scanning Probe Microscopy* (SPM) metod. Základním, sjednocujícím prvkem všech těchto metod je sonda (*probe*), která je rastrována po povrchu a v každém bodě povrchu měří požadované veličiny. *Ramanova spektroskopie* následně patří mezi spektroskopické metody a je běžně uznávána jako rychlá a spolehlivá metoda pro klasifikaci grafenových struktur a jejich čistoty.

5.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Počátky této povrchové mikroskopické techniky se datují do roku 1985, kdy výzkumníci z laboratoří IBM San Jose a Stanfordské univerzity navrhli novou konstrukci měřicího přístroje postaveného na obdobném principu jako tehdy již známý skenovací tunelovací mikroskop (Binnig et al. 1986). S konstrukcí, která byla principem blízká mechanickému profilometru, bylo (na rozdíl od skenovací tunelové mikroskopie, STM) umožněno měření i nevodivých povrchů. Zatímco STM využívala tunelového proudu, který teče díky kvantově-mechanickému tunelovému jevu skrz energetickou (vzduchovou) bariéru mezi vodivým povrchem a hrotem, AFM měří ne vazebné atomární síly, které způsobují ohyb pružného raménka v souladu s Hookovým zákonem. Interakce mezi hrotem a vzorkem je zprostředkována odpuzováním na principu Pauliho principu a van der Waalsovskými interakcemi, což lze aproximovat např. Lennard-Jonesovým potenciálem (viz kapitola 4.1.1).

Samotnou sondou je zde ostrý hrot, na jehož špičce je pouze několik málo atomů, které interagují s povrchem. Tento hrot je na konci dlouhého, pružného raménka (často z angličtiny zvané *cantilever*). Pohyb ve všech třech osách zajišťují piezoelektrické aktuátory, které se využívají hlavně díky schopnosti provádět požadované, extrémně malé posuvy sondy. Obraz z AFM je získán tak, že je měřena síla, kterou působí atomy povrchu na atomy na konci hrotu. Danou sílu reguluje okruh zpětné vazby (*feedback loop*), který měří míru ohybu raménka a zajišťuje dodatečný pohyb v ose z tak, aby byl ohyb způsobený interakcí atomů totožný (a tedy vzdálenost mezi atomem a hrotem konstantní). Výsledkem je mapa pohybu v ose z , která je totožná s topografií povrchu. Méně využívanou metodou je režim, kde je konstantní z -souřadnice sondy a měří se míra ohybu raménka. Lze předpokládat, že tato metoda nabídne rychlejší výsledky, ale hrozí nebezpečí zadrhnutí o povrch při výskytu vyšších topografických prvků/nečistot.

Protože se jedná o atomárně citlivou metodu, vstupuje do hry mnoho různých vlivů, které mohou ovlivnit samotné měření. Mezi tyto vlivy patří například:

- a. **vibrace** způsobené okolím – ty lze utlumit například umístěním přístroje na vzduchový hydraulický polštář,
- b. **hystereze** piezoelektrických materiálů – prodloužení aktuátorů závisí na napětí odlišně podle toho, zda se materiál prodlužuje nebo zkracuje,
- c. **creep** – pokud donutíme piezokrystal k delšímu přesunu sondy po povrchu, vzniká v prvních několika řádcích rastru chyba způsobená tím, že piezokrystal má „dojezd“ a mění svoji délku více, než odpovídá přivedenému napětí,
- d. **konvoluce** hrotu a povrchu – pokud máme na povrchu morfologický element, jehož šířka je srovnatelná (či menší) než je šířka hrotu, dochází k tzv. zrcadlení hrotu a dočasné „výměně rolí“, kde se nečistota stane sondou, a my na rastru pozorujeme nerovnost, která má tvar hrotu,
- e. **opotřebení** hrotu – neopatrnou manipulací či dlouhým používáním jednoho hrotu dochází k úbytku materiálu ze špičky (či poškození) a hrot ztrácí své vlastnosti. Špatnou kvalitu hrotu lze vyčíst jak z nekvalitního výsledného obrazu, tak také například ze změny tvarů rezonančních křivek, kde může dojít k deformaci peaku nebo výskytu nových rezonančních frekvencí,
- f. **adsorpce** vzdušné vlhkosti na povrch i na hrot – projevuje se pomocí kapilárních sil a může významně ovlivnit výsledky, pro přesná měření je proto žádoucí měřit ve vakuu.

5.1.1 Režimy AFM

Samotný hrot raménka může s povrchem interagovat v několika režimech. Při **kontaktním** režimu dochází přímo ke kontaktu sondy s povrchem. Tato metoda je také základem dalších metod, jako například skenovací kapacitance mikroskopie. Při přiblížení dochází k přimknutí hrotu k povrchu díky přitažlivým silám, až do bodu, kdy dojde k příliš blízkému přiblížení elektronových obalů hrotu a povrchu. Odpudivá síla tohoto jevu je dostatečně velká na to, aby při jemném přitlačení hrotu k povrchu došlo k ohybu raménka (musí být dostatečně pružné) a nikoliv k přitlačení atomů vzorku k sobě. Pohybem sondy v rovině a měřením prohnutí lze nyní měřit např. topografii. Pro tato měření se využívají méně tuhá raménka.

V **bezkontaktním** režimu nedochází ke kontaktu sondy s povrchem. Tato metoda může být žádoucí při měření např. biologických vzorků (kde by mohlo hrozit poškození jemného povrchu), hlavně je ale základem pro další metody, jako například dále diskutovaná a využívaná mikroskopie Kelvinovou sondou nebo mikroskopie elektrických sil (EFM). V tomto režimu je modulačním piezokrystalem celé raménko uvedeno do rezonance a je měřena změna frekvence (FM, $\Delta f \sim \nabla \vec{F}$) nebo amplitudy (AM, $\Delta A \sim \vec{F}$) těchto oscilací. Frekvenční modulací lze obecně dosáhnout vyššího laterálního rozlišení, právě díky závislosti na změně síly (Melitz et al. 2011, s. 2).

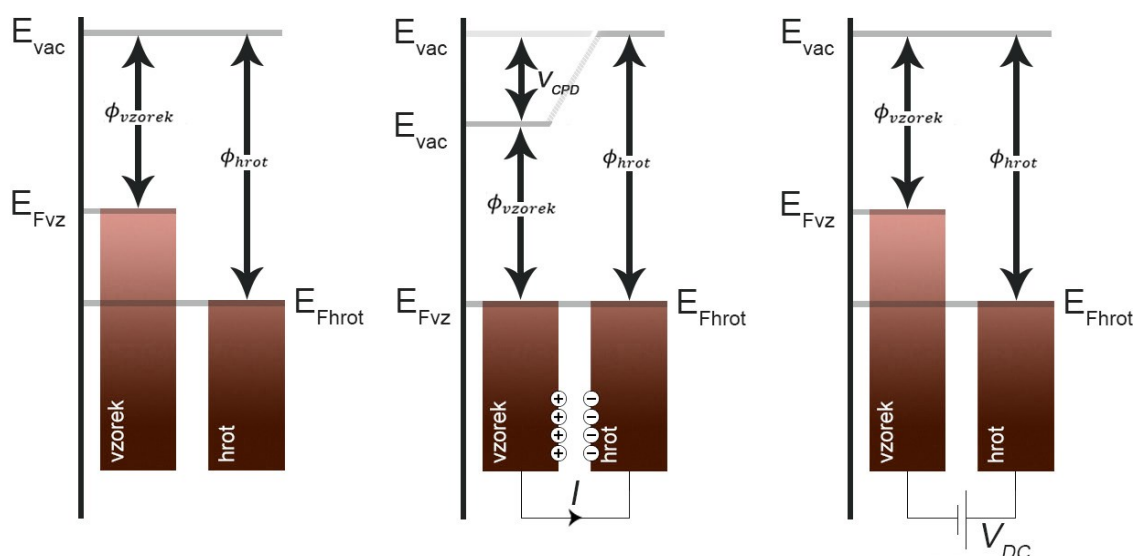
Nejčastěji využívaným režimem pro zjišťování morfologie povrchů, který byl využit i ve všech topografických rastroch v praktické části, je **semikontaktní** mód (u mikroskopů firmy Brücker/Veeco zvaný *TappingMode*®). Podobně jako v nekontaktním režimu je raménko v rezonanci, zatímco hrot jemně „poklepává“ na povrch. Opět je zde regulující zpětná vazba, která upravuje *z*-souřadnici sondy a tak vytváří mapu povrchu.

5.2 Kelvinova mikroskopie atomárních sil (KPFM)

Pokud vodivý vzorek a hrot v AFM (různé Fermiho hladiny) vodivě spojíme, dochází k přenosu náboje a systém lze, po ustanovení rovnováhy, popsat jedinou Fermiho hladinou. Zároveň díky přenosu náboje dochází k nabití obou materiálů, povrch a hrot se nyní chovají jako kondenzátor a vzniká potenciálový rozdíl (*contact potential difference*: CPD) mezi hrotem a vzorkem, který je úměrný rozdílu výstupních prací povrchů podle vztahu z práce Melitze a kolektivu (2011, s. 3):

$$V_{CPD} = \frac{(W_{vzorek} - W_{hrot})}{e} \quad (19)$$

Modelovou situací názorně popisuje níže uvedený Obrázek 4.



Obrázek 4: znázornění principu měření pomocí Kelvinovy mikroskopie atomárních sil, graficky přepracováno z (Melitz et al. 2011)

Díky rozdílu potenciálů působí na povrchy přitažlivá síla. Pokud nyní přivedeme na hrot (nebo vzorek) stejnosměrné napětí V_{DC} o velikosti V_{CPD} a správné polaritě, dochází k eliminaci rozdílu nábojů tvořících kondenzátor a síla přestává působit.

Pro V_{DC} přivedené na hrot (*tip bias*) platí vztah

$$\Delta V = V_{DC} - V_{CPD} \quad (20)$$

kde ΔV je rozdíl mezi kontaktním potenciálem a potenciálem přivedeným na hrot (Melitz et al. 2011, s. 4). Z toho vyplývá, že v rovnováze je $\Delta V = 0$ a V_{DC} i V_{CPD} mají stejné znaménko. Napětí V_{DC} je zároveň číselně rovno rozdílu výstupních prací materiálů, pokud tedy známe výstupní práci hrotu, lze určit výstupní práci povrchu. Proto je potřeba pro získání absolutních čísel provést kalibrační měření s hrotem na povrchu o známé W . Obecně se jedná o nekontaktní režim SPM, hrot je tedy uveden do rezonance pomocí střídavého napětí a V_{DC} kompenzuje sílu, vznikající působením V_{CPD} (Melitz et al. 2011, s. 4). Zpětná vazba může být, obdobně jako u AFM, frekvenčně nebo amplitudově modulována (viz kapitola 5.1.1) a vyššího rozlišení potenciálu je dosaženo pro AM-KPFM (Melitz et al. 2011, s. 5).

5.2.1 Kelvinova mikroskopie grafenových povrchů

Jak praví Filleter et al. (2008, s. 1), pro získání přesných dat je nutno provádět měření povrchových potenciálů v ultra vysokém vakuu, aby se zamezilo vlivů nečistot na samotné měření. Alternativní možností, jak snížit množství atmosférických adsorbátů bez měření ve vakuu, je umístění grafenu na zahřívanou podložku (Kazakova et al. 2013a, s. 3).

Samotná veliká síla Kelvinovy mikroskopie atomárních sil spočívá ve schopnosti detekovat vícevrstvý grafen, ačkoliv topografický rozdíl mono- a dvojevrstvy je jen velmi obtížně pozorovatelný (Connolly a Smith 2010, s. 5386). K růstu jedné 0,35 nm tlusté vrstvy grafenu je totiž potřeba sublimovat tři 0,25 nm vrstvy, což hezky znázorňuje například práce Filletera et al. (2008, s. 3), díky čemuž se veškeré rozdíly mezi vrstvami pohybují v řádu angströmů. Zároveň je důležité nezapomínat, že SiC je polovodič a pokud je tedy stejnosměrný Kelvinův proud přiveden na vzorek místo na hrot, může být měření zkreslené (Curtin 2011, s. 104). Jak uvádí Kazakova et al. (2013b, s. 224), velikost rozdílu mezi mono- a dvojevrstvou grafenu na SiC **záleží** také na tom, na jaké struktuře karbidu křemíku došlo k epitaxnímu růstu a jaký režim KPFM byl použit, viz Tabulka 3.

Tabulka 3: změna W , převzato z (Kazakova et al. 2013b, s. 214) a (Panchal et al. 2013)

<i>substrát</i>	$\Delta W_{1-2} [meV]$	<i>technika</i>
4H-SiC	35	AM-KPFM
6H-SiC	50	AM-KPFM
4H-SiC	110 ± 21	FM-KPFM
6H-SiC	135 ± 9	FM-KPFM

5.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je specifická analytická metoda, která využívá neelastického rozptylu monochromatického záření. Rozptyl fotonu na atomu/molekule je typicky elastický proces, při kterém nedochází ke změně energie fotonu. Elastický rozptyl bývá také nazýván Rayleighův. Některé fotony (zhruba $1/10^7$) ale předávají část své energie vhodnému stupni volnosti molekuly a dochází tak ke změně jejich energie během tzv. Stokesova rozptylu. U molekul obecně rozlišujeme více stupňů volnosti, tedy krom translačního pohybu i rotaci kolem jednoduchých vazeb a vibrační módy (prodlužování, ohýbání chemických vazeb). Neboť ΔE je při Stokesově rozptylu malá, k excitaci dochází ve vibračních spektrech ($\nu_{vib} \cong 10^{13} \text{ s}^{-1}$) (Shafraniuk 2015, s. 171). K Ramanovu rozptylu dochází pouze na tzv. Raman-aktivních vazbách, kde platí

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (21)$$

tedy, že dochází ke změně polarizovatelnosti (neboli ke změně elektronové hustoty) při změně Q , což jsou tzv. normálové souřadnice, které popisují jednotlivé rotačně-vibrační stavy (Shafraniuk 2015, s. 175).

5.3.1 Ramanova spektra epitaxního grafenu

Všechny uhlíkaté struktury, nezávisle na struktuře, vrací podobná spektra: několik velmi intenzivních peaků (značených G a D) v oblasti $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ a několik dalších menších peaků druhého řádu. Rozhodujícími informacemi, které umožňují rozlišit jednotlivé struktury, jsou zde tvar, velikost a pozice těchto peaků. Obecně lze tvrdit, že G peak je citlivý na dopování (ne však na jeho typ) a 2D peak je citlivý na počet vrstev (Ferrari 2007, s. 52).

Jak uvádí ve své práci Ni et al. (2008, s. 1), Ramanova spektra se výrazně liší pro grafen získaný metodou exfoliace a pro epitaxní grafen na SiC. Lee a kolektiv (2008) to potvrzují a dodávají, že spektra (a jejich chování) závisí i na krystalografické ploše substrátu, na které dochází k epitaxnímu růstu.

Spektrum jednovrstvého grafenu, připraveného epitaxním růstem na karbidu křemíku, má pět peaků, přičemž dva: 1520 a 1713 cm^{-1} , pochází ze substrátu. Peak na 1368 cm^{-1} bývá nazýván jako D-pás charakterizující defekty, na 1597 cm^{-1} se nalézá rovinně vibrační G-pás (jediný, který vzniká výše popsaným Stokesovým rozptylem) (Frank et al. 2011, s. 3) a na 2715 cm^{-1} změříme dvoj-fononový 2D pás. Při zvyšování počtu vrstev se šířka 2D peaku postupně zvedá a vykazuje růst závislý na převrácené hodnotě $w(2D) = (-45 \left(\frac{1}{N}\right) + 88)$. Poloha se obecně také zvyšuje, ve stejném pořadí od 2721 cm^{-1} k 2760 cm^{-1} (Lee et al. 2008, s. 6).

6 PRAKTICKÁ ČÁST

Zkoumaným předmětem a cílem praktické části této bakalářské práce bylo studium interakcí mezi vrstvou grafenu a vybranými typy boranových klastrů s různými elektrostatickými vlastnostmi.

Prvotním úkolem před samotnou depozicí byla analýza dodaného, čistého grafenu, charakterizace jeho povrchu, morfologie a počtu vrstev. Druhým krokem bylo nalezení vhodné metody pro tvorbu monovrstev všech druhů molekul na grafenovém povrchu a jejich depozice. Třetím úkolem bylo měření změny povrchových vlastností vlivem různých druhů molekul a čtvrtým úkolem byla interpretace a zhodnocení výsledků a porovnání s hodnotami, vypočtenými pomocí jednoduché elektrostatické aproximace.

Pro měření vlivu deponovaných klastrů bylo primárně využito mikroskopie atomárních sil (dále jen AFM), mikroskopie Kelvinovou sondou (dále jen KPFM) a studia Ramanových spekter. Skenovací elektronová mikroskopie nebyla využita, neboť veškerá potřebná data byla získána z ostatních metod.

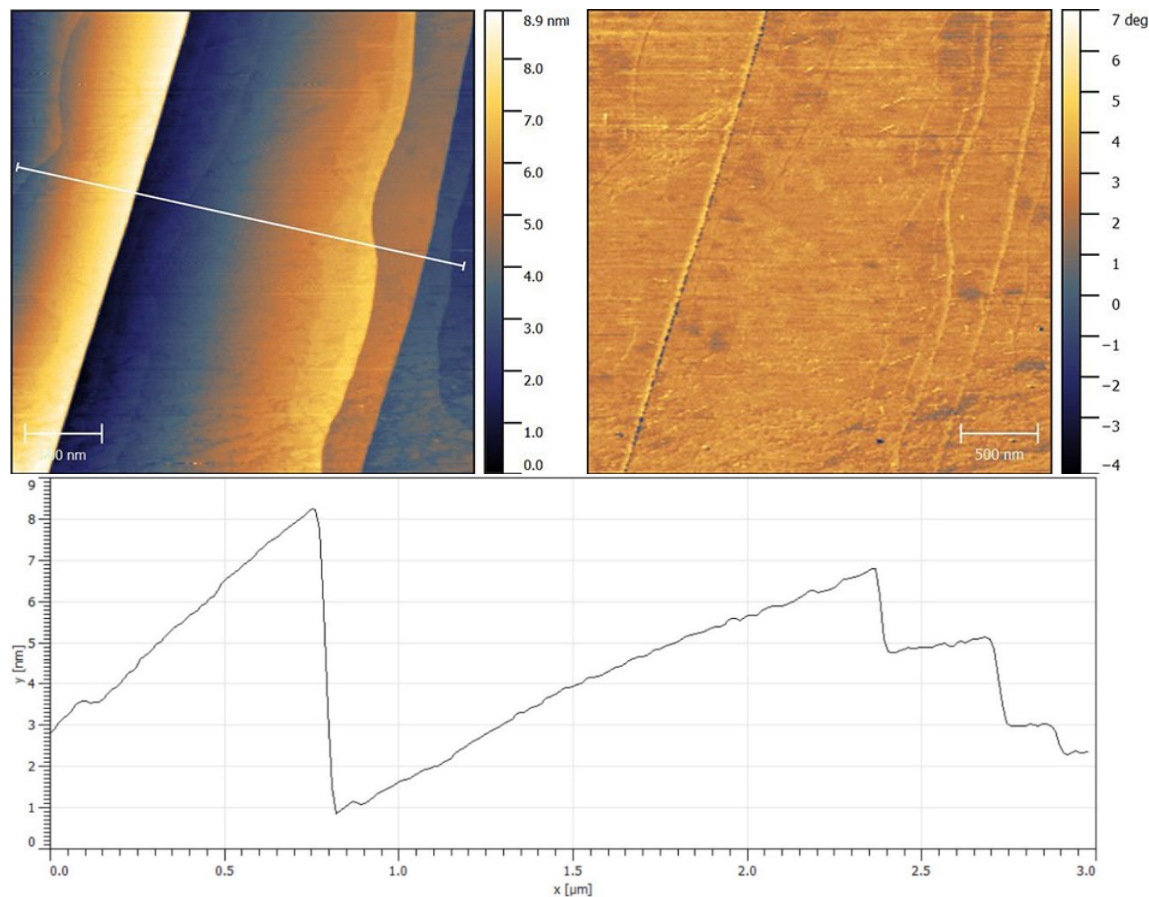
6.1 Analýza čistého vzorku

Využívaný grafen byl připraven epitaxním růstem v argonové atmosféře na n -dopovaném karbidu křemíku 6H-SiC(0001) od společnosti *TankeBlue* v přidružené laboratoři. Při epitaxním růstu na Si straně krystalu vykazuje pravé grafenové vlastnosti až tzv. první vrstva, která je slabými ne vazebnými silami vázána na nultou vrstvu (nazývána *zero-layer* nebo také *buffer-layer*), která je naopak pevně vázána k substrátu (Emtsev et al. 2008, s. 1). Protože k iniciaci růstu grafenu dochází souběžně se strmými „schody“ teras substrátu, lze na vzorku očekávat stejnou orientaci teras a případných dalších grafenových vrstev (Ouerghi et al. 2012, s. 2).

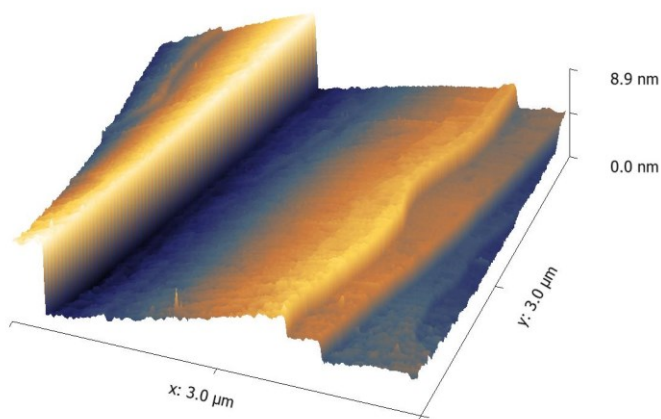
Dodaný vzorek byl prvotně podroben AFM skenování pro zjištění základní morfologie. Měření bylo provedeno na přístroji Veeco Dimension 3100 NV v režimu TappingMode© se dvěma hroty:

- A. **Multi75Al-G** – n -dopované křemíkové raménko, rezonanční frekvence 75 kHz, odrazová část potažena hliníkovou reflexní vrstvou. Tento hrot se za běžných podmínek spontánně potahuje jemnou vrstvičkou nevodivého oxidu, díky čemuž je poměrně nevhodný pro měření elektrických vlastností materiálu (Melitz et al. 2011, s. 5), je však vhodný pro měření topografie;
- B. **Multi75E-G** – n -dopované křemíkové raménko, rezonanční frekvence 75 kHz, z obou stran potažen vodivou Cr/Pt vrstvou.

Při měření topografie lze pozorovat velmi hladký, jednotný povrch a tzv. terasy, které vznikají na substrátu a na jejichž povrchu se nachází grafenové vrstvy. Výška teras se různila, prakticky výhradně se ale pohybovala mezi 2-7 nm. Díky citlivosti metody lze u hran také pozorovat jemné vyvýšení (možné další vrstvy).

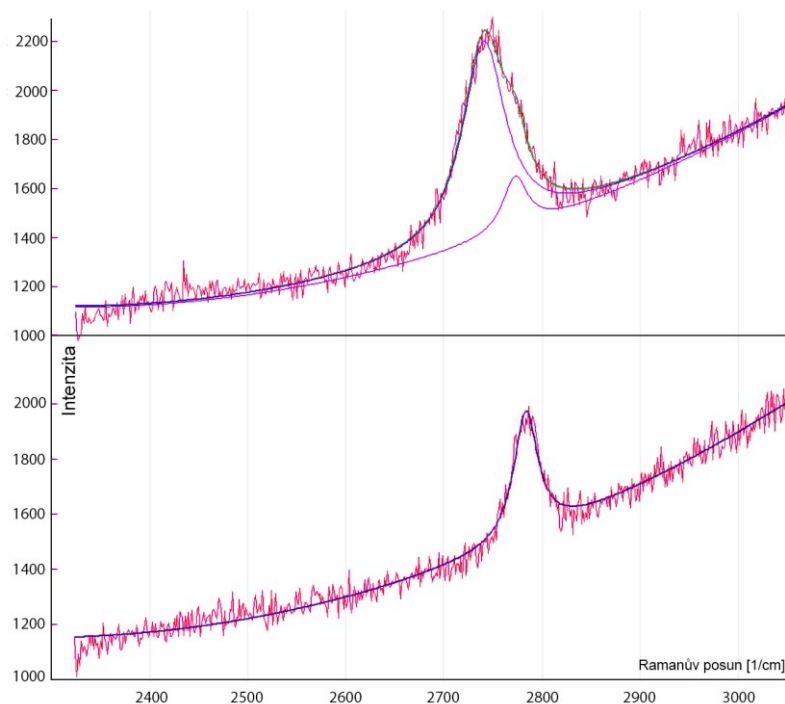


Obrázek 5: AFM rastr samotného grafenového povrchu (hrot A) a výškový profil, vedený podél bílé linky na obrázku vlevo



Obrázek 6: 3D vykreslení povrchu epitaxního grafenu na karbidu křemíku

Vzorek byl také podroben mapování Ramanovou spektroskopií s cílem spojit data z této spektroskopie s KPFM a jednoznačně tak prokázat výskyt dvojvrstev. Bylo provedeno mapování oblasti $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ramanovým spektroskopem od firmy Renishaw, následně byl 2D peak aproximován Lorenzovou funkcí ve freeware programu *peak-o-mat*. Bohužel se nepodařilo provést měření na stejné oblasti Ramanovou spektroskopií i KPFM a data tím sjednotit. Charakter samotného peaku ukazuje Obrázek 7, kde je pro dvě různá místa na povrchu jasně vidět posun, zvětšení i nutnost aproximovat průběh minimálně dvěma Lorenzovými funkcemi místo jedné, což potvrzuje výskyt dvojvrstev.



Obrázek 7: 2D peaky z Ramanova spektra pro různé oblasti s viditelným posunem i změnou tvaru

6.2 Depozice

Druhým krokem bylo samotné nalezení způsobu, jak klastry přichytit na grafenový povrch. Jelikož využívané molekuly nejsou nijak chemicky funkcionalizovány, jako např. v práci Hohmana a kolektivu (2009), je využita nekovalentní fyzisorpce. Výhodou je, že jsou méně ovlivněny vlastnosti podkladu, nevýhodou je, že takové molekuly nemají výrazný důvod ke specifické orientaci.

Veškeré používané molekuly byly dodány Mgr. Tomášem Baše, Ph.D. z Ústavu anorganické chemie v Řeži. Depozice byl provedena pro všechny tři známé izomery $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ a sůl $\text{K}[\text{CB}_{12}\text{H}_{12}]$. Tyto klastry vykazují v různých kombinacích dipólové momenty i elektrické náboje. Iontové klastry byly rozpuštěny v destilované vodě, zatímco všechny tři izomery karboranu byly rozpuštěny v absolutním ethanolu od společnosti Penta s.r.o. Pro depozici všech bylo použito metody nanesení malé kapky rozpouštědla s molekulami (*drop casting*).

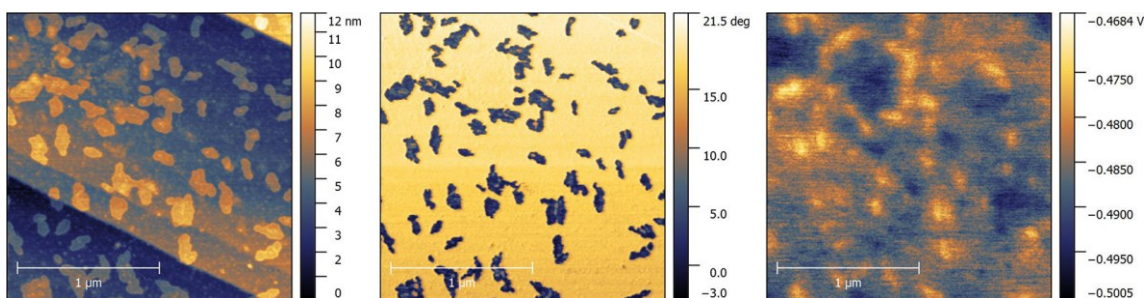
Koncentrace byla zvolena tak, aby na zkušební křemíkovém waferu docházelo k tvorbě malých, barevných ostrůvků, v jejichž okolí by se mohly vyskytovat okem neviditelné (mono)vrstvy. Koncentrace byla pokusy a následnou extrapolací zvolena na $\sim 100 \text{ mg/l}$.

6.3 Měření interakce

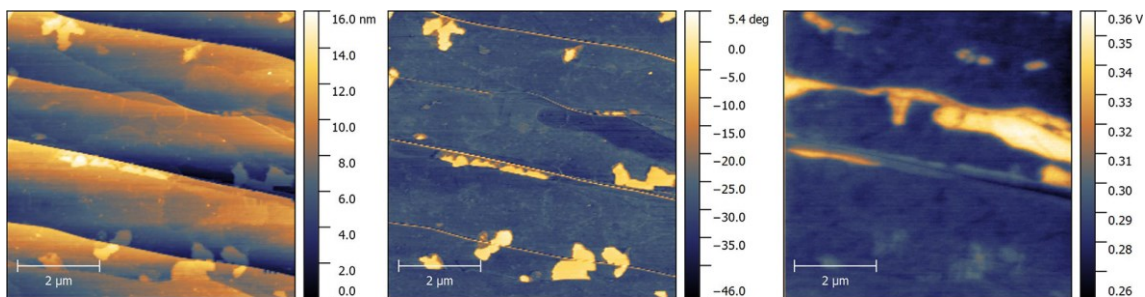
Ačkoliv je KPFM relativní metodou, významná pro praktickou část jsou hlavně relativní data rozdílu mezi grafenovým povrchem a adsorbátem. Protože nebyla měřena absolutní hodnota W vrstev, ale jen ΔW , kalibrační měření nebylo nutno provádět. Napětí V_{DC} bylo přiváděno na hrot a byl využit režim AM-KPFM. Měření potenciálu probíhalo v režimu *two-pass Lift*, kde výška nadzvednutí hrotu nad povrch byla $h_{lift} = 10 \text{ nm}$.

6.3.1 ortho-C₂B₁₀H₁₂

První měřené molekuly byly 1,2-C₂B₁₀H₁₂. Rastr z měření zachycuje Obrázek 8 a Obrázek 9. Fázová informace zde jasně rozlišuje dva různorodé materiály: podklad a nanesené molekuly. Rozdíl průměrného potenciálu pozadí, odečteného plošně z větších oblastí bez molekul, a průměrného potenciálu molekul, odečteného plošně z deseti náhodně vybraných výraznějších, větších molekul, je při měření hrotem A roven $13 \pm 4 \text{ mV}$.



Obrázek 8: rastr měření, provedeného s ortho-karborany a hrotem A;
zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál



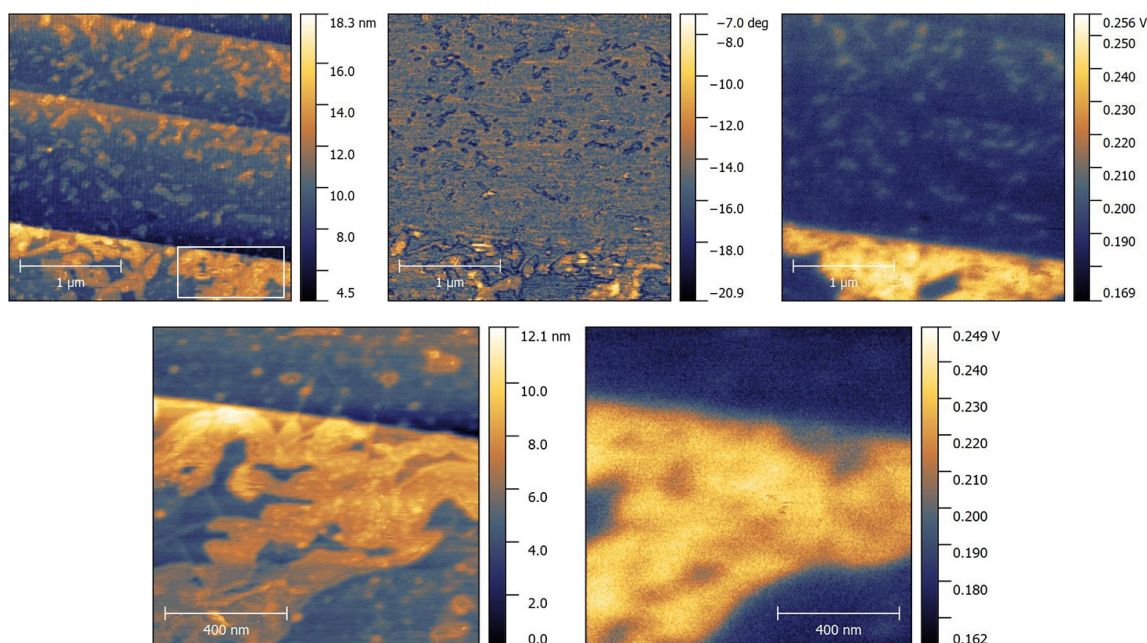
Obrázek 9: rastr měření, provedeného s ortho-karborany a hrotem B;
zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál

Na Obrázku 9 je vidět, že efekt, který mají tyto molekuly fyzisorbované na povrch, je malý, menší, než mají nehomogenity samotného grafenu. V pravé části

oblasti fáze rozpoznala i rozdíl v homogenitě samotného substrátu, změna však byla výrazně jemnější, než u molekul. V souladu s předchozími pozorováními slouží KPFM v kombinaci se správně zvoleným hrotem jako citlivá metoda pro detekci počtu vrstev grafenu. Rozdíl mezi vrstvami byl v literatuře nalezen pro 4H-SiC jako $\sim 15 - 50 \text{ mV}$ a pro 6H-SiC jako 50 mV , na našem vzorku byl průměrný rozdíl mezi vrstvami změřen na $\Delta V_{1-2} = +52 \text{ mV}$. Samotné molekuly lze jasně rozpoznat z informace nesené fází. Průměrná výška oblastí, kde byly rozpoznány molekuly, je $\sim 3 \text{ nm}$. Z mapování je vidět, že změna povrchového potenciálu je velmi malá. Rozdíl povrchového potenciálu pozadí, odečteného plošně, a průměrného potenciálu celé plochy čtyř velkých spodních monovrstev se rovná $14 \pm 3 \text{ mV}$.

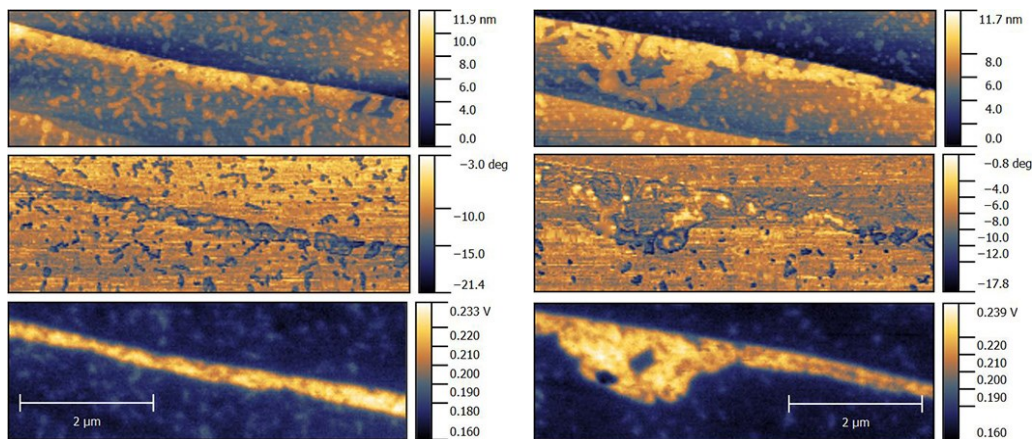
6.3.2 meta-C₂B₁₀H₁₂

Druhými zkoumanými molekulami byly klastry 1,7-C₂B₁₀H₁₂. Jak je zřejmé z níže vyobrazených rastrů, molekuly utvořily nepravidelné, $2 - 3 \text{ nm}$ vysoké ostrůvky, které zároveň bylo možno pozorovat na potenciálové mapě (vpravo). Velmi zajímavý jev nastal v dolní části, kde potenciál jasně napovídá existenci dodatečných vrstev grafenu podél hrany terasy. Molekuly zde podle topografie utvořily větší, souvislé vrstvy s výškou $3 - 5 \text{ nm}$. Nabízí se varianta, že molekuly vnímají energetický rozdíl podkladu a **proto se zde zachycují s vyšší preferencí**. Potenciálový rozdíl výrazné oblasti ve spodní části oproti oblastem bez molekul je $51 \pm 6 \text{ mV}$. Bodový potenciálový rozdíl molekul oproti podkladu na horních dvou terasách je v průměru $12 \pm 3 \text{ mV}$.



Obrázek 10: molekuly meta-karboranu na povrchu s přiblížením, měřeny hrotem B; nahore zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál; dole zleva: topografie a povrchový potenciál

Tomu, že dané karboranové klastry preferují místa s vyšším potenciálem podkladu, napovídá i druhý rastr, pořízený za stejných podmínek na přidružené oblasti.

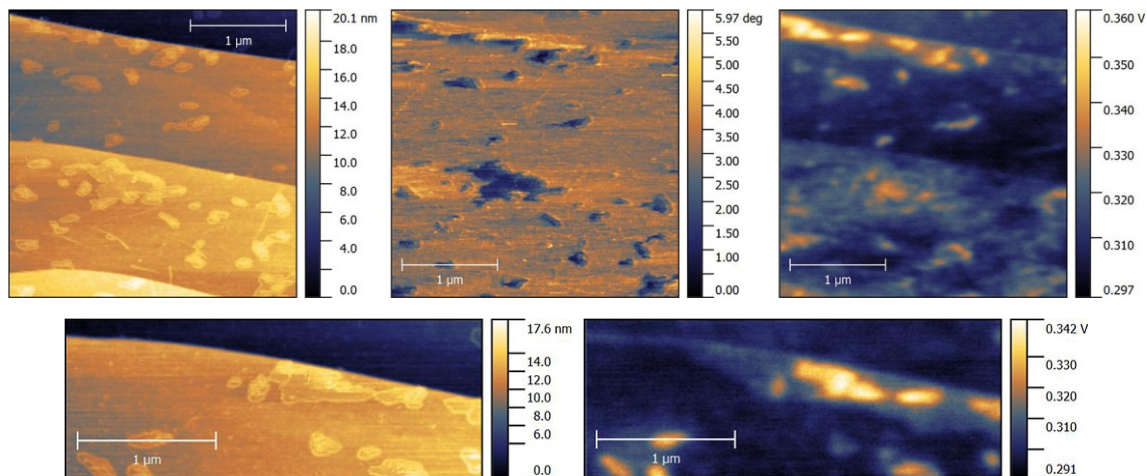


Obrázek 11: meta-karborany na grafenu, měřeno hrotem B;
vlevo i vpravo shora: topografie, fáze a povrchový potenciál

Na rastru potenciálu na Obrázku 11 je dobře vidět, jak předpokládané dodatečné grafenové vrstvy rostou od hrany terasy, a na fázové informaci vlevo lze vidět, jak je plošná hustota molekulových ostrůvků právě na této hraně vyšší, než v okolí. Fáze vpravo je obtížně čitelná, neboť v polovině došlo ke změně vlastností hrotu vlivem nečistoty. Výška adsorbovaných vrstev v souladu s předchozím rastrem odpovídá 3 – 5 nm.

6.3.3 para-C₂B₁₀H₁₂

Průběh měření klastrů 1,12-C₂B₁₀H₁₂ zachycuje Obrázek 12.



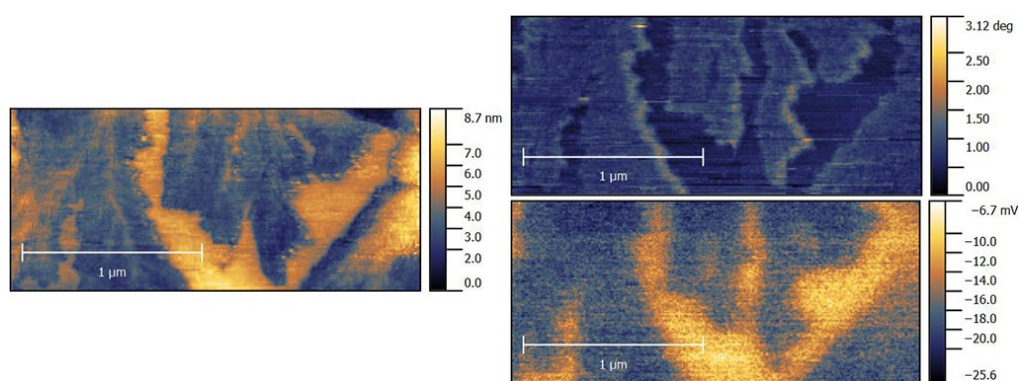
Obrázek 12: para-karborany na grafenu, měřeno hrotem B, s přiblížením oblasti horní hrany;
zleva nahoře: topografie, fáze a potenciál; zleva dole: topografie a povrchový potenciál

Průměrná výška ostrůvků se pohybuje mezi 2 – 3 nm. Jak je vidět z mapy potenciálů, celkový největší rozdíl (~40 mV) lze nalézt u hrany horní terasy. Mapa vyšších potenciálů zde tvarem odpovídá topografickému tvaru ostrůvků, změna je však vyšší, než v jakékoliv jiné části obrázku, lze tedy předpokládat, že zde nezanedbatelný efekt má i samotný podklad. Z přiblíženého rastru lze přímo přes tyto molekuly odečíst rozdíl cca 30 mV od podkladu. Tento podklad má potenciál

o dalších cca 10 mV vyšší, než zbytek okolí, a určení jeho významu je velice obtížné, neboť je výrazně menší, než je dříve pozorovaný rozdíl pro dvojvrstvu grafenu. Možné vysvětlení je, že se jedná o vyšší lokální hustotu samotných molekul, případně, že se jedná o vliv substrátu. Obecně se nejvýraznější ostrůvky rozdílem potenciálů pohybují kolem $25 \pm 4\text{ mV}$ a ty nejméně výrazné (ale stále viditelné) kolem $11 \pm 3\text{ mV}$, což potvrzují i další provedené rastry. Je tedy zřejmé, že efekt není jednotný.

6.3.4 sůl $\text{K}^+[\text{CB}_{12}\text{H}_{12}]^-$

Již dříve bylo pozorováno, že depozice iontů alkalických kovů na povrch způsobuje drastické snížení výstupní práce (Kiejna a Wojciechowski 1996, s. 224). Chan a kolektiv (2008) předpovídají výpočtem pro atom draslíku opravdu výraznou změnu výstupní práce grafenového povrchu vlivem přenosu náboje. Předpovězená změna je z cca $4,26\text{ eV}$ (čistý grafen) na $1,49\text{ eV}$, řádově odlišná od malého vlivu samotných molekul měřených dříve. Neboť nejlépe jsou molekuly rozpustné ve vodě, byla vyzkoušena depozice v tomto rozpouštědle. Protože grafen je hydrofobní, nedošlo k tvorbě tenkého filmu rozpouštědla, ale velké kapky, která se pomalu odpařovala, vlivem čehož nedošlo k rozptýlení rozpuštěných molekul, ale k tvorbě velkých, okem viditelných skvrn. Díky dostatečné rozpustnosti v ethanolu se však nakonec podařilo ostrůvky vytvořit. Velmi zajímavý jev, který byl pro ověření měřen i dodatečným novým hrotem (typu B), byl celkový posuv povrchového potenciálů v místech, kde byla nanášena kapka. V místech, kde se vůbec nenacházelo rozpouštědlo se solí, se absolutní potenciál povrchu rovnal v průměru $\sim 330\text{ mV}$, což se shoduje i s několika předchozími měřeními stejným hrotem na povrchu, kde se nacházely neiontové molekuly. V oblastech, kde se však rozpouštědlo se solí vyskytovalo, se průměrná hodnota pozadí posunula na přibližně -19 mV , bez jakýchkoliv výrazně viditelných změn na topografii, což potvrzuje i Obrázek 13.



Obrázek 13: *povrch s nanesenými molekulami $\text{K}^+[\text{CB}_{12}\text{H}_{12}]^-$, měřeno hrotem B
vlevo topografie, vpravo shora: fáze a povrchový potenciál*

Vysvětlení, které se shoduje s teoretickými výsledky předchozích prací, je to, že došlo k adsorpci velmi drobných (na topografii „neviditelných“) draselných iontů na povrchu a předání náboje, díky čemuž byl výrazně snížen kontaktní potenciál. Měřený rozdíl potenciálu samotných molekul proti pozadí byl velmi malý, menší než 10 mV . Výška pozorovaných ostrůvků je $2 - 3\text{ nm}$.

6.4 Elektrostatický model interakce

Výsledky naměřené experimentálně lze porovnat s teoretickým výpočtem pomocí jednoduchého modelu elektrostatické interakce. Pro model jsou využity vztahy, jejichž autorem je Monti (2012) a které lze odvodit i z elektrostatiky. Tyto vztahy pracují s modelovou situací monovrstvy perfektně orientovaných dipólů a poslouží ke srovnání s vrstvami převážně náhodně orientovaných vrstev v této práci.

Modelové orientované molekuly s dipólovým momentem, nanesené na kovový povrch, jsou zachyceny na povrchu pomocí fyzisorpce. Ačkoliv je efekt každého dipólu poměrně malý, dohromady (jakožto 2D souhlasně orientované dipólové pole) generují molekuly významné kolektivní elektromagnetické pole, které lze v prvním přiblížení modelovat jako deskový kondenzátor. Pole vytvořené těmito dipóly představuje další energickou bariéru, kterou elektron musí překonat. V souladu s tím bylo experimentálně pozorováno, že molekuly s negativním pólem dipólu dále od povrchu zvyšují výstupní práci kovového povrchu (Lübber et al. 2011, s. 2). Uspořádání stavů energie na povrchu závisí na potenciálovém rozdílu ΔV , zajímá nás tedy pouze samotné elektrické pole a složka dipólu kolmá na povrch. Obecně potenciálový rozdíl závisí na dvou aditivních efektech – na dipólech v orientované monovrstvě a na dipólech vzniklých vazbou a přechodem náboje mezi vrstvou a povrchem (Rusu a Brocks 2006, s. 22628).

Z Helmholtzovy rovnice vyplývá napětí mezi póly myšleného kondenzátoru v závislosti na hustotě výskytu dipólů

$$\Delta V = \frac{\mu_N \rho_{dip}}{\epsilon_0} \quad (22)$$

kde μ_N je kolmá komponenta celkového působícího dipólového momentu, tedy kombinovaný efekt samotných dipólů molekul a efekt dipólu vzniklého vazbou a přenosem náboje, což potvrzuje i práce Rusu a Brockse (2006). Protože je ale druhý zmíněný efekt významný hlavně pro kovalentně vázané monovrstvy a navíc výrazně slabší, než efekt první, bude dále zanedbán. Protože však molekuly interagují také mezi sebou a jelikož je díky velikému zhuštění molekul tento efekt nezanedbatelný (Rusu a Brocks 2006, s. 22630), je vhodné vzít v potaz elektrické pole, které každý dipól vytváří v okolním prostoru a které polarizuje okolní molekuly ve vrstvě, čímž se snižuje celkový dipólový moment. Pro výpočet tohoto efektu je ale nutno znát velikost polarizovatelnosti molekul, která není známá, proto poslouží jako model jen jednoduchý deskový kondenzátor.

Z výsledků práce Thomase a kolektivu (2015), kde je uvedena struktura monovrstev, byla vypočtena maximální číselná hustota atomů na jednotku plochy:

$$\rho_{dip} = \frac{1}{(7,26 \times 10^{-10})^2 \cdot \sin(60^\circ)} = 3,8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \quad (23)$$

Ze vzorce (22) vyplývá, že rozdíl potenciálů pro stejnou (hypoteticky nekonečnou) monovrstvu je přímo úměrný velikosti dipólového momentu molekul podle vztahu

$$\Delta V = 1,431 \text{ V} \cdot \mu_N \quad (24)$$

Pro změnu hodnoty výstupní práce následně platí jednoduchý vztah

$$\Delta W = e\Delta V = 1,431 \text{ eV} \cdot \mu_N \quad (25)$$

Reálný efekt by byl zmenšený o efekt depolarizace díky vzájemné interakci molekul, vlivem screening efektu a tím, že molekuly netvoří předpokládaný nekonečný deskový kondenzátor, pro rámcovou představu je ale tento model dostatečný.

Tabulka 4: modelový výpočet hypotetického systému a reálně měřené hodnoty

<i>molekuly</i>	<i>dipól [Debye]</i>	<i>ΔW (výpočet) [meV]</i>	<i>ΔW (změřeno) [meV]</i>
1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	4,53 ± 0,05	až 6480	14 ± 3
1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	2,85 ± 0,05	až 4078	12 ± 3
1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0	0	11 ± 3

6.5 Interpretace naměřených dat

Předně je nutno vzít v úvahu, že veškerá měření byla provedena za běžných podmínek na vzduchu, bez vakua. Samotné měření potenciálů je extrémně citlivé, a pokud je vzorek dlouho ponechán za běžných podmínek, dochází k výrazné adsorpci vzdušné vlhkosti (polární molekuly vody) a posunu všech výsledků, což potvrzuje i Vetushka (2016, s. 595). Adsorbovaný kyslík a voda navíc vzorek *p*-dopují, což také posouvá hodnoty výstupní práce. Vliv na výsledky má také využitá metoda AM-KPFM, která vrací hodnoty povrchových potenciálů odlišné od FM-KPFM, se kterou se více shodují i výsledky teoretických výpočtů z literatury. Experimentem určený výsledek této práce se shoduje s dalšími pracemi, které tvrdí, že AM-KPFM vrací několikrát menší hodnotu povrchového potenciálu ve srovnání s FM-KPFM a matematickými modely vlivem toho, že má velký vliv také raménko, které se chová jako kapacitor (Panchal et al. 2013, s. 2). Také je nutno zmínit, že vzduchový polštář, sloužící k omezení vibrací z okolí, nebyl na přístroji v provozu, což mohlo vést k vyššímu výskytu šumu u některých topografických obrázků.

Důležité pro interpretaci je také vnímat samotný princip toho, jak měří Kelvinova sonda. Ta se totiž pohybuje nad povrchem a interaguje s nejsvrchnější vrstvou, což

jsou v našem případě samotné molekuly. Aby skutečně docházelo k měření povrchových vlastností (a nikoliv vlastností samotných molekul), je nutno, aby deponované vrstvy byl co nejtěsnější, ideálně monoatomární. Připravené ostrůvky se pohybovaly výškou cca kolem 3 nm , což odpovídá maximálně čtyřem vrstvám molekul.

V souladu s tím, že byly využity molekuly bez funkcionalizace, bylo pozorováno, že nedochází k jedné výrazné preferenční orientaci na povrchu, jako tomu je u speciálně připravených molekul. Neboť pole souhlasně orientovaných dipólů je jev energeticky nevýhodný (odpuštění souhlasných nábojů), lze očekávat, že se dipóly uspořádají do energeticky výhodnějšího stavu, tj. střídavě se bude měnit jejich směr. Danou úvahu podporuje například i Natan a kolektiv (2007, s. 4117). Neuspořádaná orientace ale zároveň vede k majoritnímu potlačení efektu dipólů, což potvrzují všechna experimentální měření a díky čemuž se ani jeden změřený výsledek zdaleka neblíží hypotetickému modelu souhlasně orientovaného 2D pole. To je zřejmé i z Tabulky 4, kde jsou měřené hodnoty řádově menší než hodnoty z modelu orientovaných molekul. Vypočtený model v sobě nezahrnuje redukující efekty vzájemného působení molekul a povrchu a měřené výsledky jsou díky amplitudové modulaci Kelvinovy sondy pravděpodobně několikrát menší, než je reálná hodnota, stále je ale jasně vidět, že hodnoty jsou velmi odlišné a tedy že nedošlo k orientaci molekul na povrchu. Navíc je vidět, že i molekula bez dipólového momentu ovlivnila povrchový potenciál, což naznačuje, že dipóly zde nejsou zdrojem interakce. Dříve pozorovaný efekt, kdy dochází k preferenci natočení molekuly karboranu tak, aby byl uhlíkový atom blíže k substrátu (Zeng et al. 1994), zde nebyl pozorován. Možným vysvětlením je to, že tento poměrně slabý efekt zanikl vlivem snahy dipólů uspořádat se do výhodného stavu. Lze předpokládat, že při energeticky výhodné orientaci dipólů opačnými póly k sobě dochází k přitahování klastrů, což se jeví jako možné vysvětlení konzistentnějších výsledků měření u polárních molekul ve srovnání s nepolárními.

Velmi zajímavým jevem, pozorovaným u meta-karboranu, byla citlivost na vlastnosti substrátu, přesněji na počet grafenových vrstev. Bez dalšího měření a ověření nelze s jistotou tvrdit, že se opravdu jedná o domény vícevrstvého grafenu, orientace vůči podkladovým terasám i měřený potenciálový rozdíl tomu ale nasvědčují. Měření (především obrázky 9, 10) naznačují, že místa, kde se vyskytují dodatečné grafenové vrstvy, jsou upřednostňována a dochází zde k tvorbě větších ostrůvků, pravděpodobně díky rozdílným elektrickým vlastnostem dvojvrstvy. Pro *ortho*- a *para*-karboran nebyl podobný jev pozorován především díky obtížnosti nalezení dvojvrstev na uniformním povrchu, neboť grafen byl připravován s cílem syntetizovat pouze jedinou monovrstvu a veškeré dodatečné vrstvy jsou vedlejšími produkty. Tento jev poukazuje na výhodnější energetickou adsorpci na vícevrstvě grafenu a měl by být podrobněji prozkoumán v dalším výzkumu.

Obecně lze na všech měřeních pozorovat delokalizaci rozdílu potenciálů i mimo samotné molekuly. Důvodem může být jak omezené prostorové rozlišení metody, tak fakt, že dochází k přenosu náboje. Zvýšení okolního povrchového potenciálu je v souladu s p-dopováním povrchu. Na molekulách byl měřen vyšší potenciál, což je ekvivalentní vyšší hodnotě výstupní práce. Pro všechny tři strukturní izomery byla pozorována přibližně konstantní potenciálová změna blízko $+13 \text{ meV}$. Interpretace těchto výsledků je v některých případech velmi obtížná, neboť není možno rozlišit, kde se jedná čistě o efekt samotných molekul a kde se jedná o efekt dodatečných grafenových vrstev (například na Obrázku 11). Vzhledem k tomu, že vyšší rozdíl potenciálů je pozorován výjimečně, dá se předpokládat, že se jedná spíše o efekt, který je způsoben podkladovým substrátem. Při epitaxním růstu dochází k odpařování křemíku a nelze vyloučit výskyt malého křemíkového ložiska pod grafen, které by mohlo měnit hladiny energie povrchu.

Výrazný posun povrchového potenciálu ($\Delta V \sim -350 \text{ mV}$) byl pozorován u depozice solí, hlavním zdrojem posunu však s velkou pravděpodobností jsou draselné ionty, které vzorek *n*-dopují. Tomu odpovídají i zdroje z literatury. Atomy draslíku jsou velmi malé a na používaném měřicím systému jsou za hranicí šumu, takže je nelze pozorovat v topografii. Samotné vrstvičky, které se zde vytvořily, mají neznámé zastoupení obou látek a změna, kterou se projevují na povrchovém potenciálu, je velmi malá, největší pozorovaná byla $\sim 10 \text{ mV}$. Tyto výsledky nasvědčují tomu, že draselné ionty jsou delokalizované po celém povrchu, zatímco ionty karboranu se opět shlukují do pozorovatelných ostrůvků.

7 ZÁVĚR

Tato práce mi pomohla výrazně si rozšířit obzory, hlavně v některých kapitolách fyziky pevných látek, elektrických vlastností materiálů a jejich vzájemných interakcích. Velkým přínosem bylo zaučení se s mikroskopem atomárních sil, včetně režimu měření potenciálů pomocí Kelvinovy sondy, které mi umožnilo naměřit všechny výsledky v praktické části. Cílem experimentální části této práce bylo změřit interakci karboranových klastrů v závislosti na jejich vlastnostech, což se podařilo. Bylo prokázáno, že jednoduchá metoda nanášení pomocí nakápnutí na grafen vytváří malé ostrůvky s výškou pod 4 nm, včetně ostrůvků atomární tloušťky. Tato metoda je však funkční pouze pro rozpouštědla, která jsou ke grafenu vhodná (například ethanol). Samotný efekt dipólů molekul na výstupní práci nebyl téměř pozorován, neboť, díky absenci funkčních skupin, nedocházelo k jednotné orientaci molekul na povrchu. Elektrostatický model potvrdil, že efekt molekul je mnohem menší, než se očekává od orientované monovrstvy. Výsledky naznačují, že molekuly preferují místa s vyšším počtem grafenových vrstev, což se nabízí jako vhodné téma dalšího výzkumu.

8 SEZNAM LITERATURY A ZDROJŮ

- ASHCROFT, N. W. a D. N. MERMIN, 1976. *Solid state physics*. 1. vyd. New York: Holt, Rinehart and Winston. ISBN 978-0-03-083993-1.
- BALANDIN, A., 2013. Low-frequency 1/f noise in graphene devices. *Nature Nanotechnology* [online]. 8. 5., roč. 8, č. 8, s. 549–555. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2013.144
- BALAZ, S., A. N. CARUSO, N. P. PLATT, D. I. DIMOV, N. M. BOAG, J. I. BRAND, Ya. B. LOSOVYJ a P. A. DOWBEN, 2007. The Influence of the Molecular Dipole on the Electronic Structure of Isomeric Icosahedral Dicarbadodecaborane and Phosphacarbadodecaborane Molecular Films. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 6., roč. 111, č. 25, s. 7009–7016. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0703760
- BHUSHAN, B., 1999. *Handbook of micro/nanotribology*. 2. vyd. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-8493-8402-8.
- BINNIG, G., C. F. QUATE a Ch. GERBER, 1986. Atomic force microscope. *Physical review letters* [online]. roč. 56, č. 9, s. 930. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.56.930
- BUNCH, Joseph Scott, 2008. *Mechanical and electrical properties of graphene sheets* [online]. Ithaca. Dissertation. Cornell University. Dostupné z: http://www.mceugroup.lasp.cornell.edu/sites/mceuen/files/publications/Thesis_Bunch.pdf
- CONNOLLY, M. R. a C. G. SMITH, 2010. Nanoanalysis of graphene layers using scanning probe techniques. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 13. 12., roč. 368, č. 1932, s. 5379–5389. ISSN 1364-503X, 1471-2962. Dostupné z: doi:10.1098/rsta.2010.0222
- CURTIN, A. E., 2011. *Kelvin Probe Microscopy Studies of Epitaxial Graphene on SiC (0001)* [online]. Maryland [vid. 2016-duben-03]. dizertace. University of Maryland. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/1903/12004>
- DALGARNO, A. a W. D. DAVISON, 1966. The Calculation of Van Der Waals Interactions. In: D.R. BATES AND IMMANUEL ESTERMANN, ed. *Advances in Atomic and Molecular Physics*. 2. vyd. Cambridge: Academic Press, s. 1–32. ISBN 978-0-12-003825-1.
- DONTSCHUK, N., A. STACEY, A. TADICH, K. J. RIETWYK, A. SCHENK, M. T. EDMONDS, O. SHIMONI, Ch. I. PAKES, S. PRAWER a J. CERVENKA, 2015. A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases. *Nature Communications* [online]. 24. 3., roč. 6, s. 6563. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms7563
- EMTSEV, K. V., F. SPECK, Th. SEYLLER, L. LEY a J. D. RILEY, 2008. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Physical Review B* [online]. 2. 4., roč. 77, č. 15 [vid. 2015-listopad-21]. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.77.155303
- EVARESTOV, R. a V. P. SMIRNOV, 2012. *Site Symmetry in Crystals: Theory and Applications* [online]. 2. vyd. Heidelberg: Springer. Springer Series in Solid-State Sciences. ISBN 978-3-642-97442-7. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=3rbtCAAAQBAJ>
- FASOLINO, A., J. H. LOS a M. I. KATSNELSON, 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nat Mater* [online]. 11., roč. 6, č. 11, s. 858–861. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2011
- FERRARI, A. C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* [online]. 7., roč. 143, č. 1–2, s. 47–57. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052
- FILLETER, T., K. V. EMTSEV, Th. SEYLLER a R. BENNEWITZ, 2008. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Applied Physics Letters* [online]. roč. 93, č. 13, s. 133117. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2993341
- FRANK, O., M. MOHR, J. MAULTZSCH, C. THOMSEN, I. RIAZ, R. JALIL, K. S. NOVOSELOV, G. TSOUKLERI, J. PARTHENIOS, K. PAPAGELIS, L. KAVAN a C. GALIOTIS, 2011. Raman 2D-Band Splitting in Graphene: Theory and Experiment. *ACS Nano* [online]. 14. 2., roč. 5, č. 3, s. 2231–2239. Dostupné z: doi:10.1021/nn103493g
- FUCHS, J., 2013. *Dirac fermions in graphene and analogues: magnetic field and topological properties* [online]. Paříž [vid. 2016-duben-03]. Université Pierre et Marie Curie. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/1306.0380>

- FUCHS, J., M. O. GOERBIG a B. PLAÇAIS, 2011. Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. roč. 56, č. 4, s. 265–275. ISSN 0032-2423.
- GALPERIN, Yuri M., 2014. *Introduction to Modern Solid State Physics* [online]. 2014. B.m.: Universitetet i Oslo. [vid. 2016-březen-15]. Dostupné z: folk.uio.no/yurig/fys448/f448pdf.pdf
- GOERBIG, M. O., 2011. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Reviews of Modern Physics* [online]. roč. 83, č. 4, s. 1193. Dostupné z: [doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1193](http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1193)
- GRIMES, R. N., 1970. *Carboranes*. 1. vyd. New York: Academic Press. ISBN 978-0-12-303250-8.
- HETTEMA, H., 2000. *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers* [online]. Singapore: World Scientific Publishing Company. ISBN 978-981-02-2771-5. Dostupné z: <https://books.google.com/books?id=qsidHRJmUoIC>
- HNYK, D. a M. MCKEE, ed., 2015. *Boron* [online]. Cham: Springer International Publishing [vid. 2016-březen-14]. ISBN 978-3-319-22281-3. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-22282-0>
- HOHMAN, J. N., P. ZHANG, E. I. MORIN, P. HAN, M. KIM, A. R. KURLAND, P. D. MCCLANAHAN, V. P. BALEMA a P. S. WEISS, 2009. Self-Assembly of Carboranethiol Isomers on Au{111}: Intermolecular Interactions Determined by Molecular Dipole Orientations. *ACS Nano* [online]. 24. 3., roč. 3, č. 3, s. 527–536. ISSN 1936-0851. Dostupné z: [doi:10.1021/nm800673d](http://dx.doi.org/10.1021/nm800673d)
- CHAN, K. T., J. B. NEATON a M. L. COHEN, 2008. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B* [online]. 20. 6., roč. 77, č. 23 [vid. 2016-květen-03]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: [doi:10.1103/PhysRevB.77.235430](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235430)
- CHOY, W., 2012. *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*. 1. vyd. B.m.: Springer Science & Business Media. ISBN 978-1-4471-4823-4.
- ISRAELACHVILI, Jacob, 2011. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. vyd. Burlington: Academic Press. ISBN 978-0-12-391927-4.
- JEMMIS, Eluvathingal D., Elambalassery G. JAYASREE a Pattivil PARAMESWARAN, 2006. Hypercarbons in polyhedral structures. *Chem. Soc. Rev.* [online]. roč. 35, č. 2, s. 157–168. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: [doi:10.1039/B310618G](http://dx.doi.org/10.1039/B310618G)
- KAZAKOVA, O., T.L. BURNETT, J. PATTEN, L. YANG a R. YAKIMOVA, 2013a. Epitaxial graphene on SiC(0001): Functional electrical microscopy studies and effect of atmosphere. *Nanotechnology* [online]. roč. 24, č. 21. ISSN 09574484 (ISSN). Dostupné z: [doi:10.1088/0957-4484/24/21/215702](http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/21/215702)
- KAZAKOVA, Olga, Vishal PANCHAL a Tim BURNETT, 2013b. Epitaxial Graphene and Graphene-Based Devices Studied by Electrical Scanning Probe Microscopy. *Crystals* [online]. 13. 3., roč. 3, č. 1, s. 191–233. ISSN 2073-4352. Dostupné z: [doi:10.3390/cryst3010191](http://dx.doi.org/10.3390/cryst3010191)
- KELLY, Brian Thomas, 1981. *Physics of graphite*. 1. vyd. London: Applied Science Publishing. ISBN 978-0-85334-960-0.
- KIEJNA, A a K. WOJCIECHOWSKI, 1996. *Metal surface electron physics*. 1. vyd. Oxford: Pergamon Press. ISBN 978-0-08-053634-7.
- KIM, D., D. LEE, Y. LEE a D. Y. JEON, 2013. Work-Function Engineering of Graphene Anode by Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Doping for Efficient Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* [online]. 10., roč. 23, č. 40, s. 5049–5055. ISSN 1616301X. Dostupné z: [doi:10.1002/adfm.201301386](http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201301386)
- KITTEL, Charles, 2004. *Introduction To Solid State Physics*. 8. vyd. New York: Wiley. ISBN 978-0-471-41526-8.
- KOLAFA, Jiří, 2015. *Molekulové modelování a simulace* [online]. 2015. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/molsim.pdf>
- KRONIK, L. a Y. SHAPIRA, 1999. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports* [online]. roč. 37, č. 1, s. 1–206. Dostupné z: [doi:10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3)
- KUZMENKO, A. B., E. VAN HEUMEN, F. CARBONE a D. VAN DER MAREL, 2008. Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters* [online]. 20. 3., roč. 100, č. 11 [vid. 2016-duben-24]. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Dostupné z: [doi:10.1103/PhysRevLett.100.117401](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.117401)
- LEE, D. S., Ch. RIEDL, B. KRAUSS, K. VON KLITZING, U. STARKE a J. H. SMET, 2008. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂. *Nano Letters* [online]. roč. 8, č. 12, s. 4320–4325. Dostupné z: [doi:10.1021/nl802156w](http://dx.doi.org/10.1021/nl802156w)

- LEENAERTS, O., B. PARTOENS a F. M. PEETERS, 2008. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B* [online]. roč. 77, č. 12, s. 125416. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125416
- LÜBBEN, J. F., T. BAŠE, P. RUPPER, T. KÜNNIGER, J. MACHÁČEK a S. GUIMOND, 2011. Tuning the surface potential of Ag surfaces by chemisorption of oppositely-oriented thiolated carborane dipoles. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2., roč. 354, č. 1, s. 168–174. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2010.10.052
- MALI, K. S., J. GREENWOOD, J. ADISOEJOSO, R. PHILLIPSON a S. DE FEYTER, 2015. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale* [online]. 2. 1., roč. 7, č. 5, s. 1566–1585. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C4NR06470D
- MELITZ, W., J. SHEN, A. KUMMEL a S. LEE, 2011. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports* [online]. 1., roč. 66, č. 1, s. 1–27. ISSN 0167-5729. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfrep.2010.10.001
- MONTI, O. L. A., 2012. Understanding Interfacial Electronic Structure and Charge Transfer: An Electrostatic Perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 6. 9., roč. 3, č. 17, s. 2342–2351. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz300850x
- NATAN, A., L. KRONIK, H. HAICK a R. T. TUNG, 2007. Electrostatic Properties of Ideal and Non-ideal Polar Organic Monolayers: Implications for Electronic Devices. *Advanced Materials* [online]. 3. 12., roč. 19, č. 23, s. 4103–4117. ISSN 09359648, 15214095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701681
- NI, Z. H., W. CHEN, X. F. FAN, J. L. KUO, T. YU, A. T. S. WEE a Z. X. SHEN, 2008. Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate. *Physical Review B* [online]. roč. 77, č. 11, s. 115416. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115416
- NIC, M., J. JIRÁT, B. KOŠATA, L. HOVORKA a J. ZNAMENÁČEK, 2014. *IUPAC Gold Book (XML Version)* [online]. 2014. B.m.: International Union of Pure and Applied Chemistry. Dostupné z: http://goldbook.iupac.org/
- NOBELPRIZE.ORG, 2016. *The 2010 Nobel Prize in Physics - Advanced Information* [online]. 15. března 2016. B.m.: Nobel Media AB. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html
- NOMANI, Md. W. K., V. SHIELDS, G. TOMPA, N. SBROCKEY, M. G. SPENCER, R. A. WEBB a G. KOLEY, 2012. Correlated conductivity and work function changes in epitaxial graphene. *Applied Physics Letters* [online]. roč. 100, č. 9, s. 92113. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3691628
- OUERGI, A., M. G. SILLY, M. MARANGOLO, C. MATHIEU, M. EDDRIEF, M. PICHER a F. SIROTTI, 2012. Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano* [online]. 24. 7., roč. 6, č. 7, s. 6075–6082. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn301152p
- PANCHAL, V., R. PEARCE, R. YAKIMOVA, A. TZALENCHUK a O. KAZAKOVA, 2013. Standardization of surface potential measurements of graphene domains. *Scientific Reports* [online]. 6. 9., roč. 3, s. 2597. Dostupné z: doi:10.1038/srep02597
- PARSEGHIAN, V. Adrian, 2006. *Van der Waals forces*. 1. vyd. New York: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-54778-9.
- RAZEGHI, M., 2009. *Fundamentals of Solid State Engineering* [online]. 3. vyd. New York: Springer US. ISBN 978-0-387-92167-9. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=sDCNjgshAmoC
- RUSU, P. C. a G. BROCKS, 2006. Surface Dipoles and Work Functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1. 11., roč. 110, č. 45, s. 22628–22634. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0642847
- SHAFRANIUK, S., 2015. *Graphene: Fundamentals, Devices, and Applications*. 1. vyd. Singapore: Pan Stanford Publishing. ISBN 978-981-4613-47-7.
- SHRIVER, D. F., M. T. WELLER, T. OVERTON, J. ROURKE a F. A. ARMSTRONG, 2014. *Inorganic chemistry*. 6. vyd. New York: W.H. Freeman and Company. ISBN 1-4292-9906-1.
- SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV, 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* [online]. 9., roč. 6, č. 9, s. 652–655. ISSN 1476-1122, 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1967
- STONE, A. J., 2013. *The Theory of Intermolecular Forces*. 2. Oxford: Oxford University Press. ISBN Oxford University Press.

- THOMAS, J. C., I. BOLDOG, H. AULUCK, P. BERECIARTUA, M. DUŠEK, J. MACHÁČEK, Z. BASTL, P. S. WEISS a T. BAŠE. 2015. Self-Assembled Carborane Analogue of Mercaptobenzoic Acid on Au{111}. *Chemistry of Materials* [online]. 11. 8., roč. 27, č. 15, s. 5425–5435. ISSN 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b02263
- TOMÁNEK, P., 2007. *Nanotechnologie (skripta)* [online]. 12. leden 2007. B.m.: VUT Brno. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studium/ects-katalog/detail-predmetu?apid=161712>
- VETUSHKA, A., L. BERNARD, O. GUSEVA, Z. BASTL, J. PLOCEK, I. TOMANDL, A. FEJFAR, T. BAŠE a P. SCHMUTZ, 2016. Adsorption of oriented carborane dipoles on a silver surface. *Physica Status Solidi* [online]. 3., roč. 253, č. 3, s. 591–600. ISSN 03701972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.201552446
- WEHLING, T. O., K. S. NOVOSELOV, S. V. MOROZOV, E. E. VDOVIN, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM a A. I. LICHTENSTEIN, 2008. Molecular Doping of Graphene. *Nano Letters* [online]. 1., roč. 8, č. 1, s. 173–177. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl072364w
- YU, P. a M. CARDONA, 2010. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4. vyd. Berlin: Springer. ISBN 978-3-642-00709-5.
- ZENG, H., D. BYUN, J. ZHANG, G. VIDALI, M. ONELLION a P. A. DOWBEN, 1994. Adsorption and bonding of molecular icosahedra on Cu(100). *Surface Science* [online]. 1. 7., roč. 313, č. 3, s. 239–250. ISSN 0039-6028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(94)90045-0
- ZHANG, W., Ch. LIN, K. LIU, T. TITE, Ch. SU, Ch. CHANG, Y. LEE, Ch. CHU, K. WEI, J. KUO a L. LI, 2011. Opening an Electrical Band Gap of Bilayer Graphene with Molecular Doping. *ACS Nano* [online]. 27. 9., roč. 5, č. 9, s. 7517–7524. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn202463g

9 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: grafická znázornění pásových struktur grafenu, kde obě varianty názorně ukazují, jak se pásy dotýkají v Diracových bodech, převzato z (Fuchs 2013, s. 5).....	16
Obrázek 2: izomery closo-karboranového klastru $C_2B_{10}H_{12}$, převzato z (Jemmis et al. 2006, s. 161).....	19
Obrázek 3: grafické znázornění Lennard-Jonesova potenciálu a síly, kterou na sebe atomy působí, pro odtrhnutí atomů je potřeba působit silou vyšší než F_{max} ; převzato z (Israelachvili 2011, s. 15).....	22
Obrázek 4: znázornění principu měření pomocí Kelvinovy mikroskopie atomárních sil, graficky zpracováno z (Melitz et al. 2011).....	27
Obrázek 5: AFM rastr samotného grafenového povrchu (hrot A) a výškový profil, vedený podél bílé linky na obrázku vlevo.....	31
Obrázek 6: 3D vykreslení povrchu epitaxního grafenu na karbidu křemíku.....	31
Obrázek 7: 2D peaky z Ramanova spektra pro různé oblasti s viditelným posunem i změnou tvaru.....	32
Obrázek 8: rastr měření, provedeného s ortho-karborany a hrotem A; zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál.....	33
Obrázek 9: rastr měření, provedeného s ortho-karborany a hrotem B; zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál.....	33
Obrázek 10: molekuly meta-karboranu na povrchu s přiblížením, měřeny hrotem B; nahoře zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál; dole zleva: topografie a povrchový potenciál.....	34
Obrázek 11: meta-karborany na grafenu, měřeno hrotem B; vlevo i vpravo shora: topografie, fáze a povrchový potenciál.....	35
Obrázek 12: para-karborany na grafenu, měřeno hrotem B, s přiblížením oblasti horní hrany; zleva nahoře: topografie, fáze a potenciál; zleva dole: topografie a povrchový potenciál.....	35
Obrázek 13: povrch s nanosenými molekulami $K^+[CB_{10}H_{12}]^-$, měřeno hrotem B vlevo topografie, vpravo shora: fáze a povrchový potenciál.....	36
Tabulka 1: sumární vzorce jednotlivých boranů, převzato z (Shriver et al. 2014, s. 369).....	18
Tabulka 2: experimentálně změřené dipólové momenty využívaných karboranových klastrů, převzato z (Balaz et al. 2007, s. 7009).....	20
Tabulka 3: změna W , převzato z (Kazakova et al. 2013b, s. 214) a (Panchal et al. 2013).....	28
Tabulka 4: modelový výpočet hypotetického systému a reálně měřené hodnoty.....	38

10 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

2c-2e	dvojcetrická dvouelektronová vazba	m*	efektivní hmotnost částice
3c-2e	trojcentrická dvouelektronová vazba	m-	meta-
\vec{a}	mřížkový translační vektor	N	počet grafenových vrstev
\vec{A}	translační vektor reciproké mřížky	OLED	organická LED
Å	Ångström = 10^{-10} m	o-	ortho-
AFM	mikroskopie atomárních sil	p	hybnost (velikost)
\vec{b}	mřížkový translační vektor	p-	para-
\vec{B}	translační vektor reciproké mřížky	Q	normálová souřadnice
\vec{c}	mřížkový translační vektor	\vec{R}_j	poloha atomu j v krystalu
\vec{C}	translační vektor reciproké mřížky	SPM	mikroskopie skenovací sondy
D, D'	Diracovy body	STM	skenovací tunelová mikroskopie
E	energie	\vec{T}	operátor translace
e	elementární náboj; Eulerovo číslo	U	potenciální energie
\vec{E}	intenzita elektrického pole	V	potenciál
E₀	energie minima	V_{CPD}	kontaktní rozdíl potenciálů
F	síla (velikost)	V_{DC}	stejnoseměrné napětí přivedené na hrot u KPFM
\vec{F}	síla (vektor)	v_g	grupová rychlost
\hbar	redukovaná Planckova konstanta	W	výstupní práce
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital	w(2D)	šířka 2D peaku
h_{lift}	nadzvednutí hrotu v KPFM	x_j, y_j, z_j	číselná souřadnice j-tého atomu
\vec{k}	vlnový vektor	α	konstanta jemné struktury; polarizovatelnost
K, K'	body symetrie Brillouinovy zóny	Γ	centrální gama bod Brillouinovy zóny
k_x, k_y,	složky vlnového vektoru	∇	operátor gradientu
k_z		Δ	<i>obecně</i> změna; u boranů popisuje tvar stěn
KPFM	Kelvinova mikroskopie atomárních sil	ε₀	permitivita vakua
LED	světlo emitující dioda	ε_r	relativní permitivita
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital	$\vec{\mu}$	dipólový moment
		$\vec{\mu}_N$	komponenta dipólového momentu kolmá na povrch
		ρ	hustota (číselná)
		ω	úhlová frekvence
		ν	frekvence