



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SÍŤ ORGANIKA-KOV NA POVRCHU GRAFENU

METAL-ORGANIC NETWORKS ON GRAPHENE SURFACES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ANNA KUROWSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Anna Kurowská**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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

Sítě organika–kov na povrchu grafenu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Atomy kovů rozmístěné v 2D supramolekulárních sítích vykazují magnetické vlastnosti využitelné v pokročilých spintronických zařízeních, zvláště pokud budou integrovány do grafenových polem řízených tranzistorů. Důležitým krokem k jejich získání je vyvinutí metodologie přípravy 2D metalo–organických systémů na povrchu grafenu. Cílem práce je optimalizovat přípravu grafenu v UHV podmínkách a použít jej jako substrát pro přípravu výše zmíněných systémů.

Cíle bakalářské práce:

- (1) Stručně popište přípravu a vlastnosti supramolekulárních systémů na povrchu grafenu.
- (2) Optimalizujte proces přípravy grafenu na Ir(111) v UHV podmínkách.
- (3) Připravte a charakterizujte samouspořádané organické a metalo–organické systémy na povrchu grafenu.

Seznam doporučené literatury:

OURA, K. , LIFSHITS, V.G., SARANIN, A.A., ZOTOV, A.V., KATAYAMA, M. Surface science, An Introduction. Heidelberg: Springer, 2004.

ATKINS, P., de PAULA, J., KEELER, J. Atkin's Physical Chemistry, 11th edition, New York: Oxford University Press, 2018.

MACLEOD, J., 2014. Molecular Self-Assembly on Graphene. Small 10, 1038.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Samouspořádání organických molekul je spontánní proces uspořádání molekul a atomů do přesně definovaných supramolekulárních struktur. Pochopení tohoto procesu je klíčem k vytváření struktur s atomární přesností. Práce je zaměřena na supramolekulární strukturu molekul tetrakyanochinodimetanu (TCNQ) a atomů železa na povrchu grafenu narostlého na iridiovém krystalu povrchu roviny (111). K analýze povrchu bylo využito skenovací tunelovací mikroskopie, nízkoenergiové mikroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Práce představuje postup přípravy kvalitního grafenu na Ir(111) a syntézy sítí Fe–TCNQ o velikostech $20 \times 20 \text{ nm}^2$ a popisuje jejich strukturní vlastnosti. Identifikovali jsme tři preferenční orientace Fe–TCNQ vůči grafenovému substrátu. Připravené sítě budou použity v následných studiích, jejichž cílem bude využít jejich magnetické vlastnosti.

Summary

Molecular self-assembly is a spontaneous association of molecules and atoms into well-defined supramolecular structures. Understanding this process is key for preparation of structures with atomic precision. This thesis studies the supramolecular structure of tetracyanoquinodimethane molecules (TCNQ) and iron atoms on graphene grown on iridium crystal with the (111) surface. The surface analysis was performed by scanning tunneling microscopy, low-energy electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. The thesis introduces the growth process of a good quality graphene on Ir(111) and the synthesis of Fe–TCNQ networks $20 \times 20 \text{ nm}^2$ large and describes their structural properties. Three preferential orientations of Fe–TCNQ on graphene were identified. The networks will be used in follow-up studies targeting their magnetic properties.

Klíčová slova

Molekulární samouspořádání, MON, grafen, iridium, TCNQ, Fe, difrakce, STM, LEEM, XPS.

Keywords

Molecular self-assembly, MON, graphene, iridium, TCNQ, Fe, diffraction, STM, LEEM, XPS.

KUROWSKÁ, A. *Sítě organika-kov na povrchu grafenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 35 s. Vedoucí doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma *Sítě organika-kov na povrchu grafenu* vypracovala samostatně pod odborným vedením doc. Ing. Jana Čechala, Ph.D., s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Anna Kurowská

V první řadě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu práce **doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D.** za odborné vedení, za všechny rady, za spoustu trpělivosti, kterou se mnou měl během nekonečných konzultací, a za všechny opravy textu. Dále mé poděkování patří **Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D.**, kterému jsem mohla celé loňské jaro a léto dělat stín, učit se od něj práci s přístroji a jak zpracovávat snímky z nich. Velké díky též patří **Ing. Zdeňkovi Jakubovi, Ph.D.**, s nímž jsem za poslední půlrok úzce spolupracovala a který mi dal spoustu cenných rad k práci v laboratoři a psaní odborného textu. V neposlední řadě děkuji všem kolegům ve skupině *Molecular Nanostructures at Surfaces*, za trpělivost, laskavost a spoustu zodpovězených otázek, kterých mám vždy mnoho. Také bych ráda poděkovala spolužačce **Kristýně Davidkové** za spolunesení břímě našeho studia (dreamteam), za podporu v časech zlých i horších a za všechny problémy vyřešené smíchem. Velké díky patří též příteli **Michaelu Rothovi** za veškerou podporu a korekturu textu. A za korekturu textu velmi děkuji též **Bc. Janu Bolckovi, Bc. Nikole Predné** a **Petře Mrhačové**. Nakonec velké díky patří mé rodině a přátelům za velkou podporu, i přes to málo času, které jsem na ně poslední půlrok měla.

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

Anna Kurowská

Obsah

Úvod	2
1 Teoretická část	3
1.1 Samouspořádání molekul na povrchu	3
1.1.1 Molekulární interakce	3
1.1.2 Samouspořádání molekul TCNQ na grafenu	4
1.2 Metody analýzy povrchu	6
1.2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	6
1.2.2 Skenovací tunelovací mikroskopie	8
1.2.3 Nízkoenergieová elektronová difrakce	9
1.3 Strukturní analýza	11
1.3.1 Reciproký prostor	11
1.3.2 Symetrické vlastnosti 2D povrchů	12
2 Experimentální část	14
2.1 Čištění krystalu Ir(111)	14
2.2 Růst grafenu	15
2.2.1 Příprava grafenu	16
2.2.2 Optimalizace růstu	16
2.3 Depozice molekul	18
2.3.1 Depozice molekul TCNQ	18
2.3.2 Kodepozice molekul TCNQ s atomy Fe	19
3 Vyhodnocení výsledků	22
3.1 Chování organických sítí na grafenu	22
3.1.1 Struktura molekul TCNQ a vazby mezi nimi	22
3.1.2 Směry natočení struktury molekul TCNQ	23
3.2 Chování sítí organika-kov na grafenu	25
3.2.1 Struktura molekul TCNQ a atomů Fe a vazby mezi nimi	25
3.2.2 Směry natočení struktur molekul TCNQ a atomů Fe	27
Závěr	31
Literatura	31
Seznam použitých zkratk a symbolů	35

Úvod

Samouspořádání je spontánní proces uspořádání molekul a atomů do přesně definovaných supramolekulárních struktur. Na površích je řízeno molekulárními interakcemi mezi sousedícími molekulami, případně atomy, a jejich interakcemi se substrátem. Volba molekul, atomů kovu i substrátu tedy přímo určuje výsledné vlastnosti sítí.

Samouspořádání představuje jednu z možných cest, jak dosáhnout atomárně přesné struktury, která může vést nejen ke zmenšení elektronických zařízení, ale i k celé řadě dalších aplikací. Při samouspořádání do sítí organika-kov, vykazují periodicky rozmístěné atomy kovu magnetické vlastnosti využitelné v pokročilých spintronických zařízeních, zvláště pokud budou integrovány do grafenových polem řízených tranzistorů. Vývoji těchto aplikací však předchází vývoj metodologie přípravy 2D systémů organika-kov na povrchu grafenu. Tato bakalářská práce se proto zabývá optimalizací přípravy grafenu v podmínkách velmi vysokého vakua a jeho použitím jako substrátu pro přípravu výše zmíněných systémů. Cílem této bakalářské práce potom je příprava a charakterizace samouspořádaných systémů organických a kov-organických na povrchu grafenu. K analýze povrchu bylo využito skenovací tunelovací mikroskopie, nízkoenergové elektronové mikroskopie, a rentgenové fotolektronové spektroskopie.

Práce je rozdělena do tří kapitol. První kapitola je věnována základním znalostem potřebným pro práci. Nejprve bude probráno samouspořádání, interakce v něm účastné a představen použitý systém. Dále budou popsány techniky využití k analýze povrchu. Konec kapitoly přibližuje teorii potřebnou k vyhodnocení výsledků.

Druhá kapitola je věnována vlastní experimentální práci. Popisuje postup přípravy čistého povrchu iridia, růstu grafenu chemickou depozicí z plynné fáze, a jejich optimalizaci. Dále popisuje postup přípravy struktur organických a kov-organických a jejich rozdíly.

Třetí kapitola je potom věnována výsledkům práce. Popisuje strukturu dosažených sítí organických a kov-organických, jejich velikost a chování. Je zaměřena hlavně na vazby mezi molekulami, případně atomy, a na identifikaci natočení struktur vůči grafenu.

1. Teoretická část

V úvodu teoretické kapitoly bude představen teoretický základ pro tvorbu sítí organických a sítí organika-kov (MON, z angl. metal-organic network) na grafenu. Dále budou představeny a vysvětleny techniky využívané při analýze povrchu. Kapitola je potom uzavřena teoretickými tématy potřebnými k vyhodnocování výsledků.

1.1. Samouspořádávání molekul na povrchu

Samouspořádání (z angl. self-assembly) molekul je spontánní proces, kdy dochází k tvorbě supramolekulárních struktur. Pro proces samouspořádávání na površích, kterým se tato práce zabývá, jsou důležité dva druhy molekulárních interakcí. Interakce mezi sousedícími molekulami a interakce mezi molekulami a substrátem, které stabilizují samouspořádanou strukturu na povrchu. [2, 3]

Jako povrch se nejčastěji vybírá vodivý substrát, jelikož ke studiu samouspořádaných systémů umožňuje využití skenovacího tunelovacího mikroskopu (viz kapitola 1.2.2), případně nízkoenergievého elektronového mikroskopu (jeho difrakční mód viz kapitola 1.2.3). Celý proces musí být proveden za přesně definovaných podmínek, v případě této práce ve velmi vysokém vakuu (UHV, z angl. ultra-high vacuum), jelikož pro proces samouspořádání musí být povrch atomárně čistý. Molekuly jsou potom v UHV tepelně napařovány, což umožňuje velmi dobrou kontrolu nad rychlostí depozice na čistý povrch [1].

Konečná supramolekulární struktura a její vlastnosti jsou tedy přímo ovlivněny rychlostí a délkou depozice, teplotou povrchu a molekulárními interakcemi. Souhra těchto faktorů řídí proces samouspořádání do termodynamicky stabilních struktur. Molekulární interakce jsou však slabé nekovalentní, což má za následek nízkou stabilitu konečných struktur. [1]

1.1.1. Molekulární interakce

V souvislosti se samouspořádáním na površích dělíme molekulární interakce na dva druhy. Na interakce mezi sousedícími molekulami (molekula-molekula), kam řadíme disperzní interakce, vodíkové vazby, koordinační vazby, a na interakce mezi molekulami a substrátem (molekula-substrát), kam řadíme van der Waalsovské síly, $\pi - \pi$ interakce. [2, 3] V následujících odstavcích budou jednotlivé druhy krátce představeny.

Interakce molekula-molekula

Disperzní interakce nastává obvykle mezi nepolárními molekulami, kde vzájemně interagují dočasné dipóly. Patří do skupiny přitažlivých van der Waalsovských (vdW) sil, které jsou obecně velmi slabé a klesají se šestou mocninou vzdálenosti mezi atomy. Tyto síly však působí mezi všemi atomy, jelikož vznikají v důsledku fluktuace okamžité polohy elektronů. Pro molekuly obsahující větší množství atomů tedy mohou být vdW interakce nezanedbatelné. [4]

Vodíková vazba je přitažlivá interakce mezi dvěma molekulami založená na nesymetrickém rozložení náboje ve funkčních skupinách. Jak název napovídá, vazba je zprostředkována vodíkem a to způsobem $A - H \cdots B$, kde A, B jsou prvky s vysokou elektronegativitou (často N, O, F) a B má volný elektronový pár. [4] Vodíková vazba je u supramo-

lekulárních systémů využívána častěji než disperzní interakce, jelikož je oproti ní silnější a více směrová [1].

Koordinační vazba se tvoří mezi neutrálními molekulami (ligandy) a atomy kovu nebo kovovými kationty (koordinační centra) [5]. Ligandy se vyznačují volným elektronovým párem, koordinační centra potom neobsazenými stavy v d-orbitalech a tedy schopností přijímat elektrony od ligandů [1]. Této vazbě se též říká koordinační kovalentní, protože tyto dvě vazby mají společnou podstatu sdílení dvou elektronů mezi dvěma atomy, ač původ elektronů je u každé z nich trochu jiný. Ve srovnání s kovalentní vazbou je koordinační slabší. Ve srovnání s nekovalentními vazbami je potom naopak koordinační silnější (má vyšší kohezní energii), avšak stále ještě reversibilní, vysoce směrová a selektivní. [5]

Koordinační vazby jsou využívány hlavně při tvorbě struktur organiky a kovu, v případě této práce dvoudimenzionální (2D) MON na povrchu grafenu. Jejich reverzibilita totiž umožňuje strukturu tvořené koordinačně vázanými atomy a ligandy při dostatečném zahřátí (dodání aktivační energie) jejich přeuspořádání. Obecně jsou však MON na površích daleko víc teplotně stabilní než jiné 2D supramolekulární systémy. [5]

Koordinační interakce a vzniklé MON představují možnost, jak periodicky uspořádat velké množství koordinačních center s atomární přesností. Jelikož koordinační centra jsou atomy kovu, které vykazují magnetické vlastnosti, jejich periodické uspořádání nabízí využití v pokročilých spintronických zařízeních. [1]

Interakce molekula-substrát

Van der Waalsovské síly jsou obecně slabé dlouhodobé přitažlivé interakce mezi atomy nebo molekulami. Povrch, který interaguje s molekulami vdW silami, je proto označen za slabě interagující. Na slabě interagujícím povrchu je struktura samouspořádání řízena interakcemi mezi molekulami, což působí vznik těsného uspořádání, kterého v této práci chceme dosáhnout. Naproti tomu substrát silněji vázající molekuly dává vzniknout řadě struktur s otevřenějším uspořádáním. Mimo to vdW síly umožňují molekulám zanechat si své elektronické vlastnosti, které mají v plynné fázi. [3]

$\pi - \pi$ interakce se účastní pouze, jsou-li v systému přítomny nějaké π elektrony. Je to tedy hlavně interakce mezi aromatickými jádry, které jsou v organických molekulách často přítomny. Tato interakce je směrová a na povrchu grafenu, který je celý tvořen aromatickými jádry, působí tak paralelní usazení molekul. [1]

1.1.2. Samouspořádání molekul TCNQ na grafenu

Podkladovým povrchem pro samouspořádání je v této práci grafen narostlý na iridiovém krystalu s rovinou povrchu (111) (Gr/Ir(111)). Organické sítě jsou tvořeny molekulami tetrakyanochinodimetanu (TCNQ) a v MON molekuly TCNQ interagují s atomy železa (Fe). Molekula TCNQ je popsána níže společně s motivací pro volbu grafenu narostlého na kovu, namísto využití kovového povrchu samotného.

Samouspořádání na grafenu

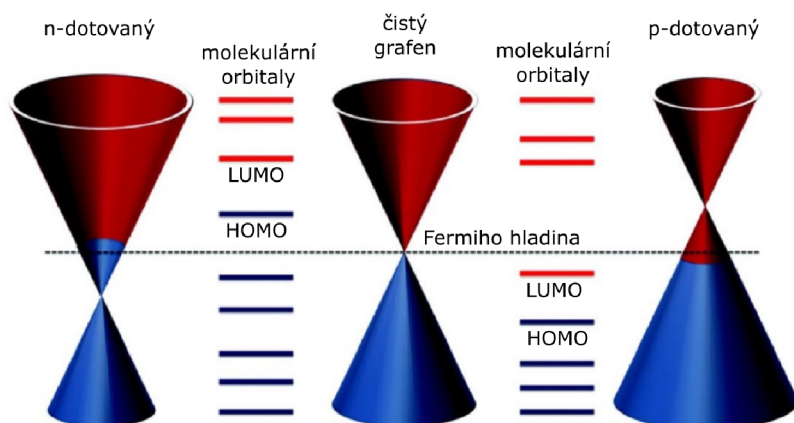
Jsou dva hlavní důvody, proč studovat proces molekulárního samouspořádání na povrchu grafenu [6]. V prvé řadě adsorbujeme-li molekuly (atomy) přímo na kovový povrch jejich orbitály interagují se souvislým pásem elektronových stavů v kovu tak, že se vzájemně překrývají. Stavby molekul (atomů) se tak míchají se stavy v kovovém substrátu a silně

1.1. SAMOUSPOŘÁDÁVÁNÍ MOLEKUL NA POVRCHU

se s kovem hybridizují. To působí rozšíření, posunutí a smíchání orbitalů, a následnou špatnou detekovatelnost molekul (atomů). Chceme-li studovat určité vlastnosti molekul (atomů), je třeba je od kovového povrchu oddělit. K tomu je možno využít mezivrstvy, například grafenu. Grafen velmi dobře odděluje molekuly (atomy) od substrátu díky své chemické inertnosti a nízké hustotě stavů kolem fermiho meze. [3, 6]

Molekuly interagují s inertním povrchem grafenu hlavně vdW silami a $\pi - \pi$ vazbami. Tím, že jsou adsorbované molekuly na grafenu vázány slabě, zachovávají si své vlastnosti. Leží-li grafen na kovovém vzorku, může zůstat stále slabě interagujícím, nebo se může stát silně interagujícím povrchem. Hlavním faktorem je střední vzdálenost mezi vrstvou grafenu a kovovým vzorkem. [3] Pokud je tato vzdálenost velká výsledný substrát interaguje slabě [3] a jeho elektronické vlastnosti zůstanou nezměněny [7]. To je případ i Gr/Ir(111), který je použit v této práci, kde je střední vzdálenost přibližně 3,4 Å [3].

Druhou motivací je potom schopnost vrstvy molekul grafen dotovat. Grafen i adsorbované molekuly si totiž navzájem ovlivňují elektronovou strukturu, neboť obě vrstvy jsou jeden atom tenké. Tento způsob dotování je navíc reverzibilní, jelikož adsorbované molekuly snadno odstraníme žíháním. VdW interakce mezi molekulami a grafenem jsou tedy potenciální cestou, jak upravit elektronové vlastnosti grafenu, aniž bychom přišli o ty žádané, které již má. [3, 8]

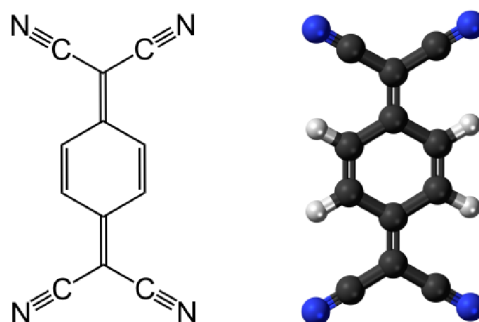


Obrázek 1.1: Schematické znázornění dotování grafenu adsorbovanými molekulami. Uprostřed je znázorněna pásová struktura čistého grafenu bez dotování. Napravo vidíme pásovou strukturu p-dotovaného grafenu molekulami s velkou elektronovou afinitou. Nalevo potom pásovou strukturu n-dotovaného grafenu molekulami s nízkou elektronovou afinitou. Obrázek převzat a upraven z [3].

Na obrázku 1.1 uprostřed můžeme vidět pásovou strukturu čistého grafenu bez dotování. Molekuly s elektronovou afinitou vyšší než je výstupní práce grafenu mají nejnížší neobsazený molekulový orbital (LUMO, z angl. lowest unoccupied molecular orbital) pod Fermiho hladinou grafenu (viz obrázek 1.1 vpravo). Jsou tedy schopny přijmát elektrony od grafenu, který je potom p-dotovaný. Molekuly s nižší elektronovou afinitou (jejich ionizační energie je nižší než výstupní práce grafenu) mají nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO, z angl. highest occupied molecular orbital) nad Fermiho hladinou grafenu (viz obrázek 1.1 vlevo). Jsou tedy schopny naopak předávat elektrony grafenu, který je potom n-dotovaný. Molekulární vrstva se správnou symetrií a periodou dokonce může vést až ke vzniku zakázaného pásu do elektronové struktury grafenu, který je žádaný při praktickém využití grafenu v elektronice. [3, 6, 8]

Molekula TCNQ

Strukturální vzorec a model této molekuly je možno vidět na obrázku 1.2. Díky dvojným a trojným vazbám je molekula planární a planárně i adsorbuje na povrch. TCNQ je silným elektronovým akceptorem s elektronovou afinitou 2,8 eV a je využívána pro p-dotování grafenu. [3, 6] Dle teoretických výpočtů, interaguje TCNQ s grafenem svými čtyřmi kyanoskupinami, které od něj přijímají elektrony a stanou se tak záporně nabitými. Interakce mezi uspořádanými molekulami na povrchu je potom zprostředkována přítalivou elektrostatickou interakcí mezi parciálně záporně nabitými kyanoskupinami a kladně nabitými atomy vodíku TCNQ. [7] Tato interakce by se dala označit za nestandardní vodíkovou vazbu. Nestandardní proto, že namísto prvku s vysokou elektronegativitou (N, O, F) je poloha A obsazena uhlíkem C.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění molekuly TCNQ. Nalevo strukturální vzorec [9], napravo 3D model pomocí kuliček a spojnic [10]. Černá barva odpovídá atomům uhlíku C, modrá atomům dusíku N a bílá atomům vodíku H. Obrázky převzaty z uvedených zdrojů.

1.2. Metody analýzy povrchu

Celá práce se zabývá povrchovými strukturami a jejich vlastnostmi, metody vyhodnocování jsou tedy zaměřeny na vlastnosti povrchu a jejich popis na atomární úrovni. Povrch se svými vlastnostmi velmi liší od vnitřních částí pevné látky, je proto třeba vhodných experimentálních technik pro jeho studium. K těmto technikám patří fotoelektronová spektroskopie představená v části 1.2.1, skenovací tunelovací mikroskopie (1.2.2) a nízkenergová elektronová difrakce (1.2.3).

1.2.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

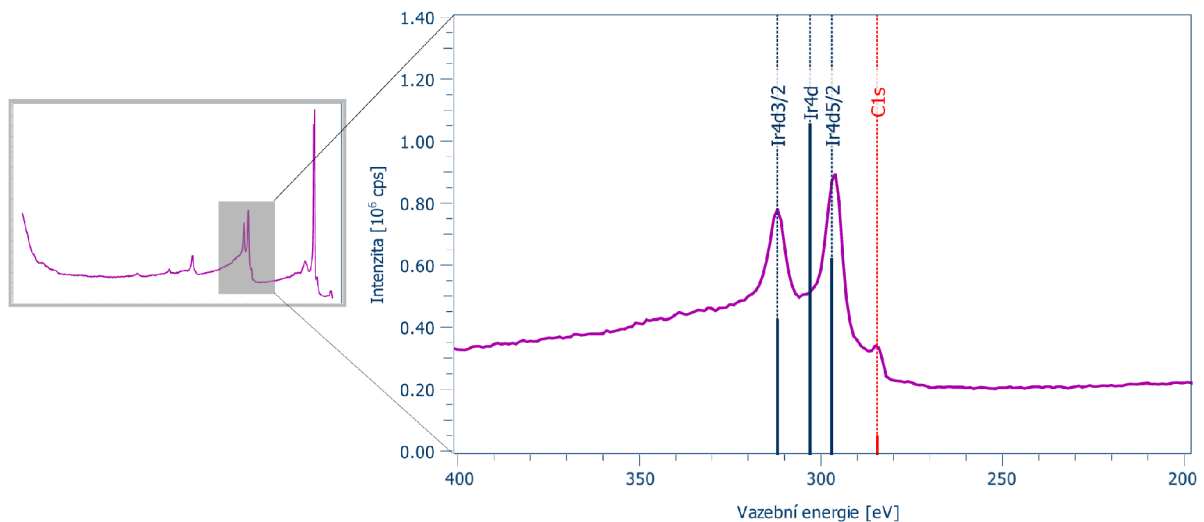
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) využívá k charakterizaci povrchových vrstev rentgenového záření, které dopadá na povrch zkoumaného vzorku. Záření, z pravidla o energii 1486,6 eV (v případě hliníkové anody), nebo 1253,6 eV (v případě hořčíkové anody), vyráží elektrony z vnitřních orbitalů atomů povrchu a předává jim celou energii. Následné měření kinetické energie elektronů a energetických posunů umožňuje identifikaci prvků a informaci o chemických vazbách. [11]

Základem této techniky je objev fotoelektrického jevu učiněný v roce 1887 Hertzem. Na něj navázal Rutherford v roce 1914, který propojil naměřenou kinetickou energii emitovaného elektronu E_k s energií záření a s vazebnou energií elektronu v atomu E_b rovnicí

$$E_k = hf - E_b, \quad (1.1)$$

kde f je frekvence rentgenového záření a h je Planckova konstanta. [11] Kvantové vysvětlení tohoto jevu poskytl Albert Einstein, za což později obdržel i Nobelovu cenu.

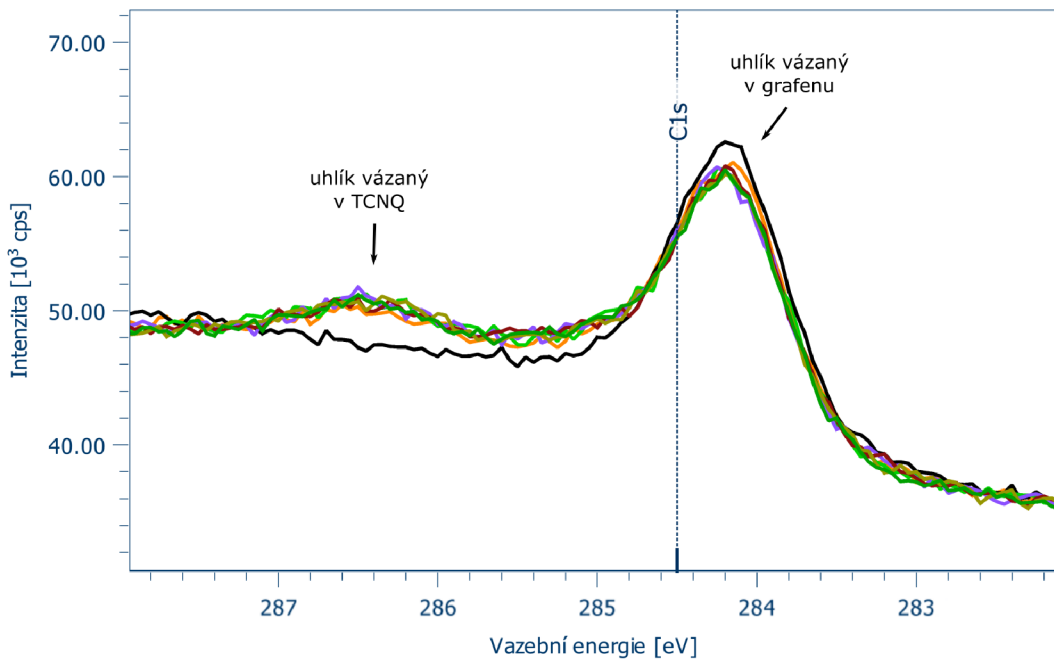
Naměřenou kinetickou energii, nebo odvozenou vazebnou, vyneseme v závislosti na intenzitě dopadených elektronů a získáme tak spektrum. Každý prvek periodické tabulky je rozlišitelný díky specifické hodnotě vazebné energie elektronů v něm a tedy i píkem v intenzitě pro danou energii. Díky tomu můžeme identifikovat, z čeho je složený povrch vzorku. Dnešní programy již umožňují naměřené spektrum srovnat s databází pozic píků prvků, které se pak promítnou přímo do grafu spektra a zjednoduší tak vyhodnocování. Touto metodou jsme schopni studovat povrch jen do hloubky, ze které elektrony z atomů můžou opustit povrch bez ztráty kinetické energie při průchodu okolním materiálem. [11]



Obrázek 1.3: Spektrum měřené na povrchu Gr/Ir(111). Nalevo celé spektrum, napravo jeho výsek v energiovém rozmezí 200 – 400 eV. Výsek je proložen charakteristickými čarami pro iridium a uhlík, které se nachází v tomto intervalu vazebných energií. Měřeno 12. 7. 2020 pomocí XPS.

Obecně mohou píky spektra pocházet z různých fyzikálních procesů. V dalším popisu se omezíme jen na jeden druh, který pozorujeme v námi měřeném spektru. Obrázek 1.3 ukazuje nalevo spektrum naměřené na vzorku Gr/Ir(111) a napravo pak jeho výsek v energiovém rozmezí 200 – 400 eV. Ve výseku vidíme několik píků a charakteristické čáry určující pozice ze zmíněné databáze. Pozorované píky pochází od elektronů vyražených z vnitřních orbitalů atomu daného prvku. Ty se značí zkratkou $Xnl(j)$ skládající se z chemické značky prvku X a kvantových čísel n, l , případně j , které popisují energiovou hladinu, ze které byl detekovaný elektron vyražen [12]. Ve výseku je vidět například C1s, nebo Ir4d_{3/2}. Nenulová intenzita v pozadí spektra je způsobena detekcí elektronů, které přišly o část předané energie vlivem nepružného rozptylu nebo byly vybudeny brzdným zářením [12]. Intenzita pozadí proto roste ve směru zvyšující se vazebné energie, tedy dle vzorce (1.1) ve směru snižující se kinetické energie. [11]

Měřený pík daného prvku může být posunut vůči své charakteristické poloze v závislosti na vazbách s okolními atomy. Chemická vazba působí snížení nebo zvýšení vazební energie vnitřních elektronů v atomu, podle toho, jestli atom přijímá nebo odevzdává elektrický náboj. Příklad můžeme vidět na obrázku 1.4, kde jsou zobrazeny posuvy pro atomy uhlíku (C1s), ke kterým dochází na námi studovaném povrchu. Černé spektrum odpovídá měření povrchu čistého grafenu na Ir(111), pík napravo tedy odpovídá uhlíkům vázaným v grafenové vrstvě. Barevný set spekter potom odráží povrch grafenu s deponovanými molekulami TCNQ. Přibyl zde pík nalevo, který přísluší atomům uhlíku vázaných v molekule TCNQ. Vrstva molekul je tenká, proto je stále přítomen i pík napravo z grafenových uhlíků. Avšak dochází k poklesu jeho intenzity vlivem stínění svrchní vrstvou molekul.



Obrázek 1.4: Výšek spektra v rozsahu energií 282 – 288 eV zachycující detailní strukturu píků v okolí čáry C1s. Černé spektrum odpovídá měření povrchu iridia s narostlým grafenem a pík napravo tedy odpovídá uhlíkům vázaným ve vrstvě grafenu. Barevný set spekter odpovídá měření povrchu Gr/Ir(111) s deponovanou monovrstvou molekul TCNQ a pík nalevo potom přísluší atomům uhlíku vázaných v molekule TCNQ. Měřeno 1. 2. 2021. pomocí XPS.

1.2.2. Skenovací tunelovací mikroskopie

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM) je založena na fyzikálním principu zvaném tunelový jev. Jedná se o kvantový jev, při kterém elektrony překonají potenciální bariéru, k jejímuž překonání nemají dle klasické fyziky dostatek energie. Každá částice má určitou pravděpodobnost, že protuneluje na druhou stranu bariéry, danou koeficientem průchodu

$$T \approx \exp^{-2\kappa L}, \quad \text{přičemž} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_e(E_{p0} - E)}{\hbar^2}}, \quad (1.2)$$

kde L je šířka bariéry, m je hmotnost částice, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, E_{p0} je potenciální energie bariéry a E ($< E_{p0}$) je energie částice [14, s. 1080].

STM patří do třídy technik se skenující (či rastrující) sondou, u kterých je typické signál zaznamenávat a zobrazovat v závislosti na poloze. Tedy ostrým kovovým hrotem (sonda) pohybujeme v těsné blízkosti nad povrchem a měříme tunelovací proud (signál) mezi hrotem a vzorkem v závislosti na poloze. [13, Panel IV]

Pro elektron jdoucí z povrchu do hrotu (nebo naopak) představuje potenciálovou bariéru vakuum, které vodivé materiály odděluje. Jelikož jde o potenciálovou bariéru konečných rozměrů, vlnové funkce jí můžou prosakovat. Poslední atom ostrého hrotu a atomy povrchu jsou potom vzájemně tak blízko, že jejich vlnové funkce se v zakázané oblasti bariéry mohou překrývat [15, kap. 7.7]. Překryv je výrazný jen při vzdálenostech srovnatelných s velikostí atomů a tunelovací proud I_T , který tak vzniká, je tedy exponenciálně závislý na vzdálenosti d hrotu od vzorku

$$I_T \propto \frac{U}{d} \cdot \exp\left(-Kd\sqrt{\bar{\phi}}\right), \quad (1.3)$$

kde U je přiložené napětí mezi hrotem a povrchem, $\bar{\phi}$ je jejich průměrná výstupní práce ($\bar{\phi} \gg eU$) představující potenciální bariéru a K je konstanta. [13, Panel IV]

Bude-li povrch i hrot ze stejného materiálu, potenciálová bariéra bude symetrická, elektrony budou tunelovat oběma směry a celkový proud tak bude nulový. Přiložíme-li napětí mezi hrot a povrch, symetrie zmizí a začne mezi nimi procházet tunelovací proud. Ten je dobře měřitelný jen pro vzdálenost hrotu od vzorku v desítkách angströmů. [15, kap. 7.7]

Abychom dosáhli dobrého axiálního rozlišení je třeba vzdálenost d ovládat s přesností na $0,05 - 0,1 \text{ \AA}$. Pro dosažení i laterálního rozlišení na atomární úrovni je třeba ovládat pohyb ostrého hrotu nad povrchem v rámci $1 - 2 \text{ \AA}$. Přesnosti v těchto rozměrech je možno dosáhnout díky velké citlivosti hrotu i na sebemenší zvlnění elektronové hustoty povrchu, způsobené exponenciální závislostí proudu I_T na vzdálenosti d . Ovládání skenování s takovou přesností je realizováno pomocí tří piezoelektrických krystalů, které zajišťují pohyb do tří směrů – kolmo k povrchu z , rovnoběžně k povrchu x, y . Piezoelektrický materiál se vyznačuje tím, že přiložíme-li elektrické napětí, mechanicky se deformuje. Při přiloženém napětí v desítkách voltů se hrot pohybuje podél každé z os (x, y, z) s přesností 1 \AA . Velikost skenované plochy se pohybuje v rozmezí jednotek až stovek nm^2 . [13, Panel IV]

Skenováním získáme obraz topografie povrchu. Nicméně, jak už bylo naznačeno výše, hrot STM je citlivý na lokální hustotu elektronových stavů spíše než na pozice atomů. Nastavíme-li na hrotu kladné napětí vzhledem k povrchu, STM obrázek je mapou zaplněných elektronových stavů. Nastavíme-li negativní napětí, zobrazujeme naopak prázdné stavy. Proto tedy výška měřená v STM obrázku odpovídá jak topografickým výčnělkům na povrchu, tak zvýšené lokální hustotě stavů. [15, kap. 7.7]

1.2.3. Nízkoenergiová elektronová difrakce

Nízkoenergiová elektronová difrakce (LEED, z angl. low-energy electron diffraction) je využívána pro studium mikroskopických struktur a informuje nás o krystalografické struktuře [16]. Využívána je především pro studium kovových a polovodičových povrchů a na nich adsorbovaných vrstev, ale možné je i studium tenkých vrstev izolantů. Z difrakčního obrazce můžeme přímo vyčíst informaci o velikosti a orientaci primitivní mřížky, případně o existenci domén a jejich natočení. [17]

Základy této techniky položil v roce 1924 de Broglie, který předpověděl, že částice o hybnosti $p = mv$ se dá popsat jako vlna s vlnovou délkou

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.4)$$

Jedním z přímých důkazů předpovězeného částicově vlnového dualismu bylo difrakční chování elektronů, které experimentálně pozorovali Davisson a Germer v roce 1927 a které je i hlavním principem techniky LEED. Zjistili, že pokud elektronu přiřadíme vlnovou délku dle 1.4, lze difrakční jevy interpretovat stejně jako u rentgenového záření. Za předpokladu, že elektronům dodáme rychlost malou ve srovnání s rychlostí světla, můžeme vlnovou délku vyjádřit následovně

$$\frac{p^2}{2m} = e \cdot U, \quad \text{tedy} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \simeq \sqrt{\frac{150}{U}}, \quad (1.5)$$

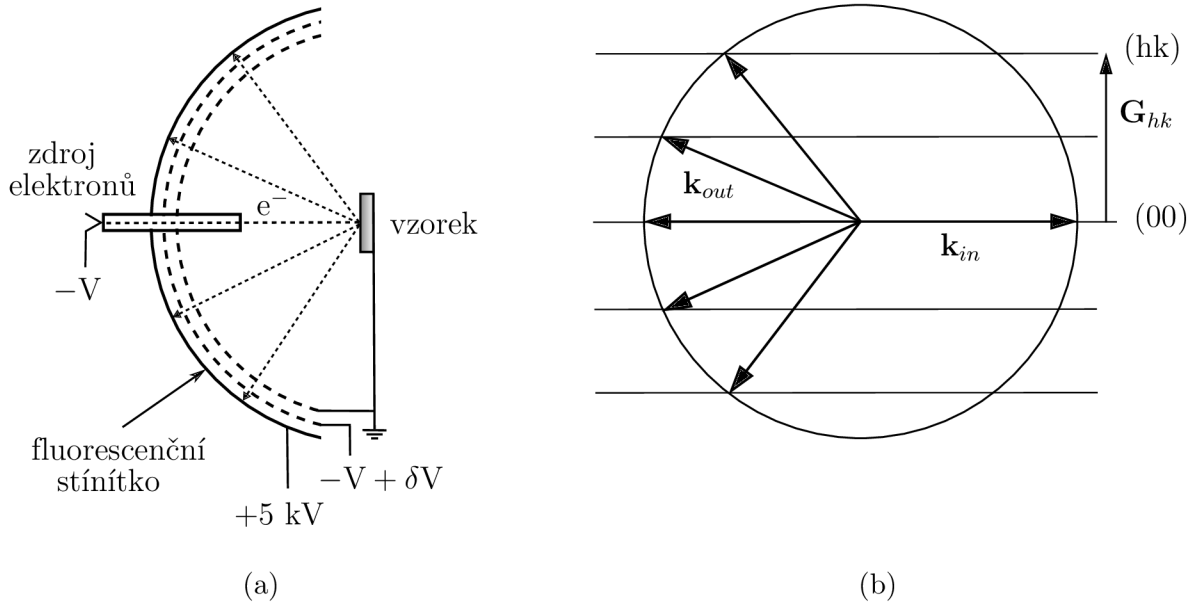
kde U je urychlovací napětí vyjádřené ve voltech, vlnová délka λ je potom v ångströmech. Rozptyl elektronů na atomech je však mnohem účinnější než je tomu v případě rentgenového záření. Paprsek elektronů je totiž narozdíl od rentgenového záření rozptylován nejen elektrony, ale i jádry atomů zkoumaného vzorku. [18]

Podmínkou difrakce na krystalu je vlnová délka částice menší než meziatomové vzdálenosti. Tuto podmínku splňují tzv. nízkoenergiové elektrony, jejichž energie je mezi 20 – 300 eV a odpovídá jim tak rozsah vlnových délek 0,71 – 2,8 Å. Střední volná dráha těchto nízkoenergiových elektronů se pohybuje mezi 0,1 – 1 nm, což odpovídá jen několika atomárním vrstvám. Tato povrchová citlivost společně s vhodným rozsahem vlnových délek nízkoenergiových elektronů tvoří základ techniky LEED. Zároveň je to i důvodem, proč je tato metoda analýzy povrchu limitována potřebou UHV. [17]

Pro analýzu povrchu pomocí LEED je tedy třeba paprsek nízkoenergiových elektronů o jedné energii dopadající na povrch, kde se elektrony pružně rozptylují [16]. Zpětně rozptýlené elektrony dopadají na detektor a vytváří Fraunhoferův difrakční obrazec. Směr šíření elektronů po rozptylu je určen 2D mříží atomů uspořádaných na povrchu a Fraunhoferův difrakční obrazec je Fourierovou transformací tohoto atomárního uspořádání. Hlubším studiem difrakčního obrazce je tedy možno určit periodicitu a symetrii povrchových struktur a nalézt uspořádání adsorbované vrstvy. [17]

Konstrukce klasického LEED je tvořena polokulovým fluorescenčním stínítkem, elektronovým zdrojem a dvěma vodivými polokulovými mřížkami uspořádanými dle obrázku 1.5a. Vzorek je umístěn přímo naproti zdroje elektronů. Elektrony jsou emitovány zdrojem na vzorek, tam se rozptylují a letí směrem ke stínítku. Bližší z mřížek je přivedena na stejný potenciál (zem) jako vzorek, aby dráha elektronu nebyla ovlivněna polem. Na vzdálenější je přiveden brzdný potenciál právě tak velký, aby mřížka odstínila neelasticky rozptýlené a sekundární elektrony. Elasticky rozptýlené elektrony mřížkou projdou a jsou urychleny směrem ke stínítku. [19]

Pro naše měření využíváme nízkoenergiové difrakce zabudované do nízkoenergiového elektronového mikroskopu (LEEM, z angl. low-energy electron microscopy). Fyzikální princip je totožný, rozdíl je hlavně v konstrukci. Paprsek elektronů je zde veden obdobně jako při měření reálného prostoru, elektrony ze zdroje jsou zahnuty magnetickým hranolem ke vzorku, na něm se rozptýlí a míří zpět ke hranolu, kde je jejich dráha ztočena k detektoru. Detektor není polokulový, ale plochý, a Fraunhoferovy difraccce dosáhneme pomocí elektromagnetických čoček, které jsou zfokusovány tak, aby elektrony z povrchu dopadaly na detektor rovnoběžně (bez ztráty informace).



Obrázek 1.5: (a) Schematicky popsané experimentální uspořádání přístroje LEED v porovnání s (b) konstrukcí Ewaldovy sféry ve 2D reprezentující zákon zachování energie elektronu a jeho hybnosti rovnoběžné s povrchem. Horizontální čáry představují vlákna reciproké mřížky nahrazující mřížkové body ve třetí dimenzi, a umožňující tak sestavení odražených paprsků pomocí Ewaldovy konstrukce. Obrázky převzaty z [19].

1.3. Strukturní analýza

Tato kapitola se zabývá druhy symetrií 2D mřížek, popisem reciprokého prostoru a jeho souvislostí s reálným. Neboť toto teoretické pozadí je nezbytné ke správnému vyhodnocení měřených dat v rámci této práce.

1.3.1. Reciproký prostor

Povrch je ve své podstatě nedokonalostí krystalické pevné látky, protože porušuje periodicitu struktury ve třetí dimenzi. Jeho primitivní buňka má 2D periodicitu rovnoběžnou s povrchem, oproti 3D buňce chybí vektor kolmý (nebo šikmý) k povrchu. Je tedy tvořena dvěma vektory rovnoběžnými s povrchem, které mohou mít obecně libovolnou délku a svírat libovolný úhel. Typů rovinných Bravaisových mřížek je omezený počet a je roven počtu druhů trojúhelníků, tedy pěti, jelikož mřížkové vektory tvoří dvě strany trojúhelníka. [17]

Elektronový paprsek dopadající na povrch vzorku je popsán vlnovým vektorem \mathbf{k}_{in} a difraktovaný elektron je potom popsán vlnovým vektorem \mathbf{k}_{out} . Tyto vlnové vektory musí splňovat zákon zachování energie, dle kterého se velikosti obou vektorů musí rovnat. Dále, jejich průměty do roviny rovnoběžné s povrchem musí splňovat difrakční podmínku

$$\mathbf{k}_{out||} = \mathbf{k}_{in||} + \mathbf{G}_{hk}. \quad (1.6)$$

Vektor \mathbf{G}_{hk} je reciproký vektor, který je dán předpisem

$$\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*, \quad (1.7)$$

kde h, k značí celá čísla [19] a $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ jsou translační vektory reciproké mřížky. Tyto reciproké vektory lze převést do reálného prostoru pomocí vztahů

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|} \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}, \quad (1.8)$$

kde \mathbf{n} je jednotkový vektor normálový vůči povrchu a \mathbf{a}, \mathbf{b} jsou translační vektory reálné mřížky [19]. Těchto vztahů lze pak využít při analýze difrakčních obrazců získaných pomocí techniky LEED dále popsáném v části 1.2.3.

Rovnice 1.6 je 2D analogií k Laueho podmínce a platí v limitním případě, kdy se elektrony zpětně odrazejí pouze od nejsvrchnějších atomárních vrstev povrchu. Pro kolmé komponenty vlnových vektorů žádná taková podmínka není. Tedy chceme-li 2D problém popsat pomocí Ewaldovy konstrukce, je třeba rozvolnit omezení, které ve 3D přináší třetí Laueho rovnice (kolmá k povrchu). Toho docílíme, přiřadíme-li každému bodu (h, k) reciproké 2D mřížce pomyslné vlákno mířící kolmo k povrchu. Vlákna reciproké mřížce nahrazují mřížkové body ve třetí dimenzi (tedy třetí Laueho podmínku) a umožňují sestavení odražených paprsků. [13]

Vlnový vektor \mathbf{k}_{out} zpětně odraženého elektronu je možno získat konstrukcí zobrazenou na 1.5b. Vlnový vektor \mathbf{k}_{in} primárního paprsku končí ve 2D mřížkovém bodu $(0,0)$ – úhel dopadu může být obecný – a koule je zkonstruovaná kolem jeho počátečního bodu. Podmínka 1.6 je splněna pro každý bod, ve kterém je koule protnuta jedním z kolmých vláken. Ztráta třetí Laueho podmínky, oproti 3D, zaručuje ve 2D difrakční obrazec pro každé uspořádání experimentu a pro každou energii elektronů. [13]

1.3.2. Symetrické vlastnosti 2D povrchů

Kromě rozdělení do pěti Bravaisových mříží, můžeme povrch analyzovat na základě jeho symetrie. Přirozeně musí mít každá mřížka translační symetrii podél směrů definovaných mřížkovými vektory. To znamená, že geometrie mřížky se nezmění, provedeme-li operaci translace. Mřížka dále může vykazovat bodovou symetrii. Operace bodové symetrie také nemění geometrii mřížky a navíc ponechává alespoň jeden mřížkový bod na původním místě. [20, kap. 3]

Ve 2D máme tyto druhy operací bodové symetrie: identita, inverze vzhledem k danému bodu, rotace o úhel kolem daného bodu a zrcadlení vzhledem k ose. V následujících odstavcích si je blíže popíšeme [20, kap. 3].

Operace identity pouze transformuje objekt na sebe sama. Je nezbytná k tomu, aby operace bodové symetrie tvořily grupu.

Operace inverze $i(\mathbf{r}_0)$ transformuje bod o souřadnici \mathbf{r} do nových souřadnic \mathbf{r}' tak, že střed inverze \mathbf{r}_0 leží uprostřed spojnice bodů daných původními a transformovanými souřadnicemi. Je-li počátek souřadných os středem inverze, transformované souřadnice kteréhokoli bodu jsou $\mathbf{r}' = -\mathbf{r}$.

Operace rotace obecně rotuje bod daný souřadnicí \mathbf{r} o určitý úhel φ kolem středu rotace \mathbf{r}_0 do nové souřadnice \mathbf{r}' . Nicméně jen určité rotační úhly transformují mřížku samu v sebe. Takto omezená rotační symetrie se značí $C_n(\mathbf{r}_0)$, kde n představuje n -četnou rotační osu. Tato n -četnost nám říká, kolikrát můžeme mřížku otočit tak, aby byla identická, než je celkový úhel otočení 360° . Přípustné rotační osy jsou: dvoučetná, trojčetná, čtyřčetná a šestičetná.

Operace zrcadlení $\sigma(\mathbf{r}_0, \mathbf{e})$ transformuje bod souřadnic \mathbf{r} do jeho obrazu \mathbf{r}' vzhledem k ose zrcadlení tak, že spojnice bodů je k ní kolmá a je osou předělená v půli. Osa zrcadlení je dána bodem středu zrcadlení \mathbf{r}_0 , vektorem \mathbf{e} určujícím směr osy a jednotkovým vektorem \mathbf{m} kolmým na osu. Při zrcadlení s osou symetrie x se bod o souřadnicích $\mathbf{r} = (x, y)$ transformuje do nových souřadnic $\mathbf{r}' = (x, -y)$. Vykazuje-li tedy mřížka zrcadlovou symetrii, osa zrcadlení ji dělí na dvě části, které jsou vzájemně zrcadlovým obrazem. Mřížka může mít více os zrcadlení a obecně jejich četnost odpovídá n -četnosti rotační symetrie C_n , tedy počtu otočení, při kterých se transformuje sama v sebe.

2. Experimentální část

V první části této kapitoly bude popsán postup čištění povrchu Ir(111) a postup a optimalizace růstu grafenu. Druhá část se bude zabývat přípravou organických sítí a MON.

2.1. Čištění krystalu Ir(111)

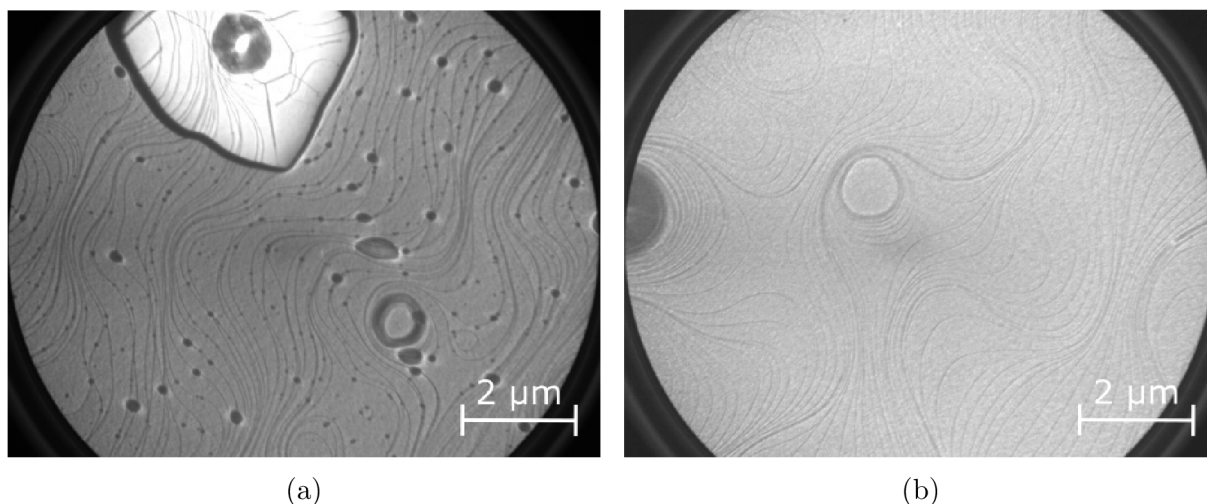
K čištění krystalu iridia bylo využito technik odprašování a žíhání, případně odprašování za vyšších teplot. Odprašování argonem při čištění se využívá pro mechanické odstranění nečistot a cizorodých částic. Urychlené ionty argonu z iontového zdroje dopadnou na povrch vzorku, poruší ho a odpraší z něj některé částice. Kvůli nárazům iontů je povrch po odprašování amorfni a je ho tedy třeba po každém odprašování žíhat, aby mohl rekrystalizovat. Díky monokrystalickému vzorku se zachovává pod amorfni povrchem krystalická struktura, která umožňuje rekrystalizaci povrchu při výše zmíněném žíhání. Odprašovat je možno buď kolmo nebo pod úhlem, přičemž výsledky obou metod jsou podobné. Odprašování pod úhlem je o něco účinnější, avšak zvyrazňuje nerovnosti. Optimalizovaný postup čištění krystalu iridia se skládá ze tří cyklů a je zaznamenán v tabulce 2.1.

	Odprašování	Parciální tlak argonu v komoře	Žíhání	Parciální tlak kyslíku v komoře
1. cyklus	20 min 1,8 keV	$9 \cdot 10^{-6}$ mbar	5 min - 2 min - 5 min 1000 °C - 1460 °C - 1000 °C	$1 \cdot 10^{-6}$ mbar
2. cyklus	celkově 16 min, 1,8 keV, $9 \cdot 10^{-6}$ mbar (Ar), postupné zvyšování teploty až k 1460 °C, – (bez kyslíku)			
3. cyklus	10 min 1,8 keV	$9 \cdot 10^{-6}$ mbar	5 min - 2 min - 5 min 1000 °C - 1460 °C - 1000 °C	–

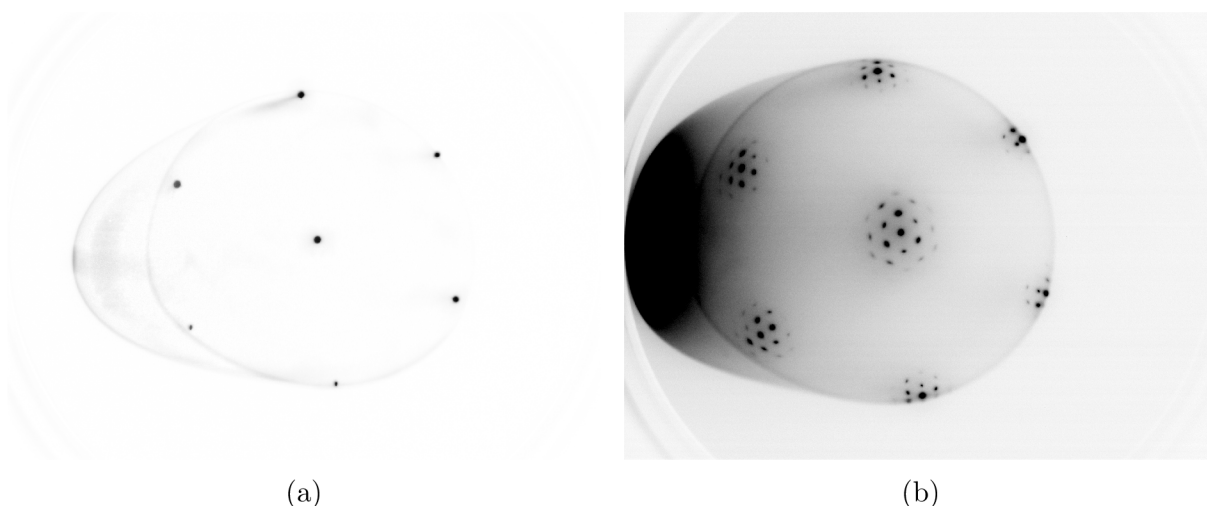
Tabulka 2.1: Optimalizovaný postup čištění krystalu Ir(111). Teploty vzorku při čištění byly měřeny pyrometrem s nastavenou emisivitou 0,1.

Vlivem bombardování se atomy argonu zabudovávají do hlubších vrstev čištěného vzorku. Nicméně, argon je inertní plyn, sám tedy se vzorkem nereaguje a při žíhání povrch opouští. Společně s atomy argonu jsou však často do hlubších vrstev zabudovány i atomy uhlíku. Ty při žíhání segregují na povrchu, kde potom zůstávají. Tento problém lze zmírnit reaktivním čištěním, kdy se při žíhání do komory vpustí kyslík. Molekula kyslíku na horkém povrchu disociuje a reaguje s uhlíkem. Společně potom v podobě CO₂ nebo CO povrch opouští. Po reaktivním čištění je třeba provést minimálně jeden cyklus základního odprašování a žíhání, jelikož nevíme, nakolik došlo k oxidaci iridia.

K úplnému vyčištění grafenu z povrchu je třeba s teplotou během čištění vystoupat až k 1460 °C, neboť samotný růst grafenu (popsán v 2.2) probíhá za vysokých teplot. Na obrázku 2.1a jsou vidět vločky grafenu, které zůstávají na povrchu při čištění za nedostatečné teploty. Napravo 2.1b je potom pro srovnání obrázků povrchu vyčištěného optimalizovaným postupem. Vedle srovnání obrázků reálného prostoru, je možno kvalitu čištění ověřit pomocí difrakčního obrazce. V případě čistého povrchu by měly body být ostré s minimem šumu v pozadí, jako je tomu v difrakčním obrazci 2.2a.



Obrázek 2.1: (a) Iridium se zbytky grafenu po čištění. Velká vločka grafenu se zobrazuje se světlým kontrastem – oblast vlevo nahoře, menší vločky potom s kontrastem tmavším – tmavé fleky u atomárních schodů iridiového substrátu. (b) Povrch iridia po optimalizovaném čištění již bez grafénových vloček. Parametry měření: 6 eV, 10 μm , světlé pole, (a) 4. apertura, měřeno 17.7.2020, (b) 3. apertura, měřeno 20.7.2020 pomocí LEEM.



Obrázek 2.2: Difrakční obrazec (a) čistého krystalu Ir(111), (b) grafenu narostlém na Ir(111), kde vzniká moiré efekt v důsledku překryvu dvou mřížek různé periodicity. Na obrazcích je patrná hexagonální symetrie krystalu iridia i grafenu. Parametry měření: velikost pole 10 \AA^{-1} , 1. apertura (a) 42 eV, měřeno 17.7.2020, (b) 60 eV, měřeno 2.9.2020, pomocí LEEM.

2.2. Růst grafenu

K růstu grafenu využíváme chemickou depozici z plyné fáze (CVD, z angl. chemical vapour deposition) a komory přístroje LEEM, kam je možno vpustit prekurzor, zde ethylen. Tento způsob přípravy grafenu byl ukázán na mnoha kovových površích [21], včetně iridia. Grafen roste za zvýšené teploty, kdy dochází ke katalytickému rozkladu ethylenu na kovovém povrchu, následné desorpci vodíku a růstu grafenu z uhlíku. Kov zde zastává dvě úlohy, zaprvé je zodpovědný za katalytický rozklad molekul ethylenu a dále potom slouží jako substrát, na němž může uhlík dosedat a tvořit grafen.

2.2.1. Příprava grafenu

Postup přípravy grafenu na Ir(111) je zaznamenán v tabulce 2.2. Pro správný průběh je třeba před samotným růstem nechat ethylen do komory 5 minut napouštět. Růst grafenu dobré kvality probíhá při teplotě 1160 °C, nicméně grafen začíná růst již při nižších teplotách, proto čas růstu 12 minut měříme od teploty 1000 °C. Při následném žíhání teplotu ještě zvýšíme, přičemž ventil ethyleny je již uzavřen, kvůli zvýšené teplotě se však tlak drží stále docela vysoko. Pokud je žádoucí tvorba ohybů na grafenu (podrobněji rozebráno v části 2.2.2), je třeba velmi pomalého chlazení, případně je možné ještě chlazení prokládat krátkým setrváním na nižších teplotách.

Napouštění ethyleny	Tlak při růstu	Růst	Žíhání	Pomalé chlazení
10 ⁻⁶ mbar 5 min	10 ⁻⁸ mbar	1000 °C - 1160 °C 12 minut	1350 °C 2 min	po každých 200 °C možno 2 min setrvat

Tabulka 2.2: Postup přípravy grafenu pomocí CVD, prekurzor ethylen.

2.2.2. Optimalizace růstu

Během optimalizace čištění krystalu Ir(111) se vyskytla ještě další možnost růstu grafenu kromě CVD. Jak již bylo popsáno v 2.1, odprašování je část atomů uhlíku zatlačena hlouběji do substrátu a při žíhání potom segregují na povrchu. Při správné kombinaci teploty a množství uhlíku v krystalu se dá tímto způsobem docílit povrchu pokrytého grafenem. Stejný jev byl pozorován i v jiných studiích [21]. Tohoto postupu však nemůžeme využít v našem experimentu, neboť růst se stává nekontrolovatelným. Lokálně tvoří multivrstvy (pravděpodobně v místech, kde segreguje více atomů uhlíku) a na některých místech není přítomen vůbec. Tedy, ačkoli je tento postup růstu grafenu možný, v experimentech využíváme spolehlivější růst pomocí CVD.

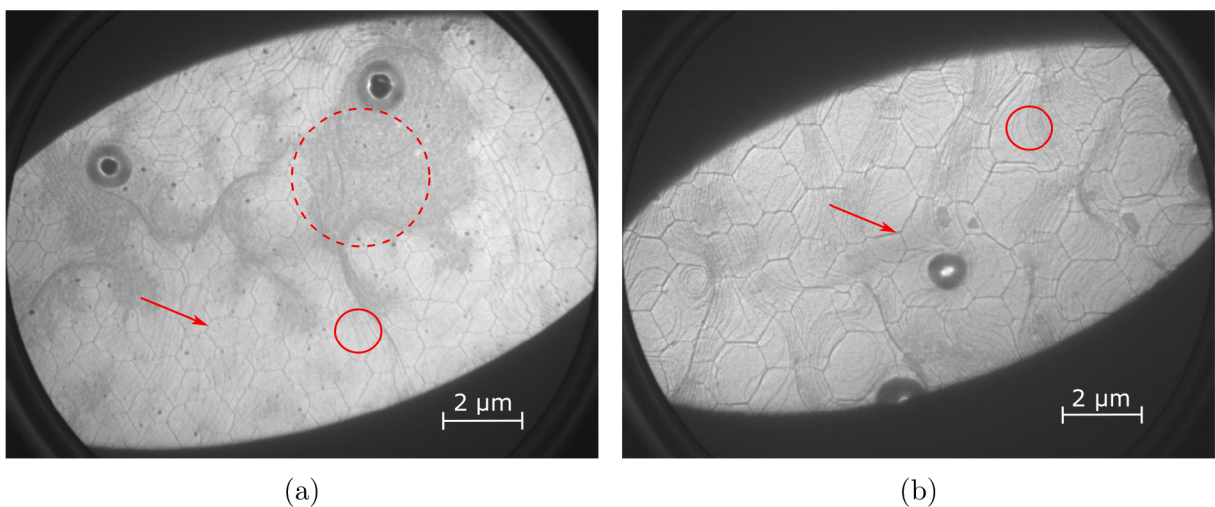
Původní postup CVD růstu grafenu byl převzat z dizertační práce [7] a od výše popsaného se liší jen v délce žíhání a způsobu chlazení. Při první rekonstrukci postupu jsme dosáhli grafenu, který na povrchu tvořil ohyby, což bylo v nesouladu s výsledky v [7]. Jelikož byl povrch grafenu s ohyby pro další práci vhodnější (z důvodů popsaných níže), cílem optimalizace bylo zjistit, čím je jejich vznik ovlivněn, a upravit postup tak, aby bylo grafenu s ohyby dosaženo pokaždé.

V důsledku vyšší tepelné roztažnosti krystalu iridia je při chlazení vrstva grafenu smršťována a vzniká na ní velké pnutí. Na grafenu se proto vytvoří lokální jedenodimenzionální defekty, aby vzniklé pnutí uvolily. [22, 23] Tyto defekty se dají zjednodušeně popsat jako ohyby vrstvy grafenu a dle [23] mohou působit zhoršení některých vlastností grafenu. Nicméně je v prostoru mezi ohyby grafen dobře definován, má konstantní periodicitu a minimum vnitřního pnutí. Naproti tomu grafen nerelaxovaný se nachází v hůře definovaném metastabilním stavu. Takový substrát může být lokálně mírně deformovaný a studium molekulární adsorpce na takovém povrchu může být velmi složité, zejména pokud se experimentální výsledky budou porovnávat s výpočty založenými na modelu ideálního substrátu. Z těchto důvodů je přítomnost grafenových ohybů v naší práci žádoucí.

První hypotézou bylo, že je tvorba ohybů způsobena odlišným čištěním krystalu iridia. Ačkoliv čištění má do určité míry vliv na kvalitu grafenu, tato hypotéza se nepotvrdila. Na základě analýzy několika předešlých experimentů a literatury [23] potom vzešla druhá

hypotéza, kterou jsme již potvrdili. Dle ní jsou ohyby způsobeny odlišnou dobou žíhání a chlazení po růstu. Dle [23] potom záleží i na přesné teplotě žíhání. U postupu převzatého z [7] jsme tedy prodloužili dobu žíhání na vysoké teplotě a postup doplnili o pomalé chlazení s případným setrváním na nižších teplotách.

Na obrázcích 2.3 můžeme vidět, jak vypadají ohyby grafenu zobrazeny ve světlém poli pomocí LEEM. Na snímcích jsou vidět dva druhy čar. První jsou tenké vlásečnice (vyznačené kruhovým plným detailem), které představují atomární schody iridiového substrátu. Druhé jsou tlustší rovnější lomené čáry (vyznačené šípkami), které potom představují právě ohyby grafenu. Prostor vymezený ohyby je velký zhruba $0,5 - 2 \mu\text{m}$. Z analýzy experimentů se zdá, že na déle žíháném povrchu (příkladem je 2.3b) je v průměru prostor mezi ohyby větší než na povrchu žíháném kratší dobu (2.3a). Parametry žíhání tedy pravděpodobně nemají vliv jen na vznik ohybů, ale i na jejich četnost a velikost. Na obrázku 2.3a je potom možno vidět oblasti s tmavším kontrastem (vyznačeno čárkovaným detailem), které odpovídají povrchu bez ohybů grafenu.



Obrázek 2.3: Grafen narostlý na povrchu Ir(111) relaxovaný pomocí ohybů (a) z části, (b) na většině míst. Kruhový plný detail vyznačuje atomární schody iridiového substrátu, šípky potom ohyby grafenu. Čárkovaný kruhový detail značí oblast, kde grafen netvoří ohyby. Parametry měření: 6 eV, $15 \mu\text{m}$, světlé pole, 4. apertura, měřeno (a) 20. 7. 2020, (b) 15. 3. 2021 pomocí LEEM.

Čištění povrchu grafenu

Narozdíl od povrchu iridiového krystalu, k vyčištění povrchu grafenu je dostatečné zahřátí pouze na 500°C . Postup čištění sestává tedy ze tří cyklů žíhání, kde každý trvá zhruba 15 minut. Tímto postupem lze grafen vyčistit od nečistot a organických molekul. Při žíhání MON na grafenu však dojde pouze k desorbci molekul a atomy kovu se začnou shlukovat do nanočástic. K jejich vyčištění je potom potřeba i odprašování, čímž se odstraní i grafen.

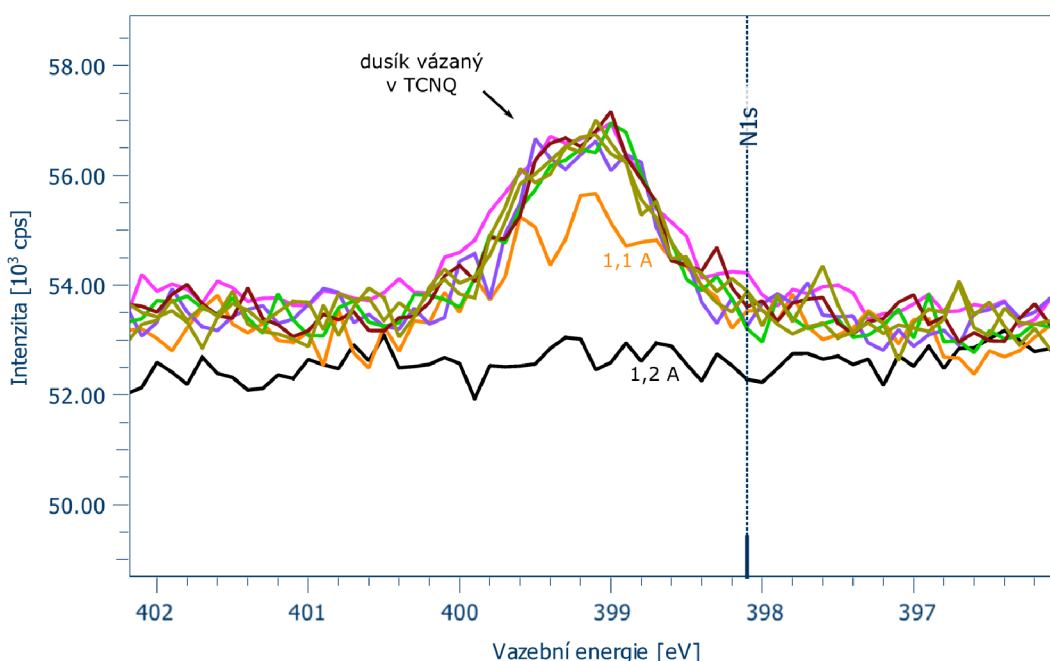
Z měřených obrázků se zdá, že teplota a délka žíhání při čištění grafenu je dostatečná pro vznik ohybů na části povrchu. To je v souladu s [23], kde studují vliv žíhání i na nižších teplotách. Oblasti vymezené takto vzniklými ohyby jsou však menší než na zmiňovaných obrázcích.

2.3. Depozice molekul

Molekuly jsou odpařovány z depoziční cely a dopadají na povrch vzorku, kde se (od určité povrchové koncentrace) začínají samouspořádat do struktur dále popsanych v části 2.3.1. Pokud společně s molekulami necháme dopadat na povrch i atomy kovu (v této práci použito železo), mluvíme o kodepozici a vytvořené struktury MON jsou dále popsány v části 2.3.2.

2.3.1. Depozice molekul TCNQ

Čas depozice molekul TCNQ byl optimalizován v přístroji LEEM, k němuž byla připevněna depoziční cela, kde je možno sledovat růst monovrstvy. Z důvodu potřeby kodepozice byla následně depoziční cela s molekulami TCNQ přesunuta do depoziční komory, kde se jen doladila odpovídající doba depozice. V depoziční komoře je tedy doba depozice jedné monovrstvy přibližně 15 min.



Obrázek 2.4: Výsek spektra v rozsahu energií 396 – 402 eV zachycující změnu intenzity píku v okolí čáry N1s během žíhání substrátu při postupně se zvyšující teplotě. Barevný set spekter odpovídá měření povrchu Gr/Ir(111) s deponovanou monovrstvou molekul TCNQ při ohřevu vláknem o proudu 0 – 1,0 A. Poloha píku odpovídá přítomnosti atomů dusíku vázaných v kyanoskupinách molekul TCNQ. Oranžově je spektrum povrchu zahříváného proudem 1,1 A, kde došlo k částečné desorbci molekul a tak snížení intenzity píku. Černé je potom spektrum povrchu zahříváného proudem 1,2 A, kde pravděpodobně již desorbovala většina molekul, neboť pík dusíku zcela vymizel. Měřeno 1. 2. 2021 pomocí XPS.

Na obrázku 2.4 vidíme spektrum N1s měřené v XPS na povrchu Gr/Ir(111) s deponovanými molekulami TCNQ. Přítomnost píku posunutého doleva značí atomy dusíku vázané v molekulách TCNQ, intenzita píku potom odráží četnost molekul. Podobný posun byl popsán v kapitole 1.2.1 pro atomy uhlíku vázané v molekulách TCNQ. Intenzita těchto píků odráží množství molekul na povrchu. Barevný set překrývajících se spekter

odpovídá měření povrchu Gr/Ir(111) s monovrstvou molekul TCNQ. Povrch byl při těchto měřeních zahříván na různé teploty odpovídající hodnotám proudu na vlákne v rozmezí 0 – 1,0 A. Oranžové spektrum zaznamenává pokles intenzity píku přibližně na polovinu, což odráží pokles pokrytí povrchu molekulami přibližně na polovinu monovrstvy. Tedy při hodnotě proudu na vlákne 1,1 A již dochází k desorbci molekul. V posledním černém spektru již pík není rozeznatelný vůbec, většina molekul je tedy pravděpodobně již desorbovaná. Toto měření odpovídalo ohřevu při hodnotě proudu na vlákne 1,2 A.

Tyto výsledky vzešly z experimentu, jehož cílem bylo zjištění teploty desorbce molekul TCNQ z povrchu grafenu, kterou je třeba znát pro kodepozici (viz kapitola 2.3.2). Nicméně závěry z výsledků jsou závislé na hodnotě ohřevového proudu vlákna, namísto teploty. Pro uskutečnění kodepozice jsou takové závěry dostačující, avšak z hlediska reprodukovatelnosti postupu je třeba převod hodnot ohřevového proudu na teplotu na povrchu vzorku. K tomu je zapotřebí provést přesnou teplotní kalibraci pomocí speciálního držáku vzorků s termočlánkem. To však zatím nebylo uskutečněno, tato práce tedy pracuje s hodnotou proudu ohřevového vlákna, při které dochází k desorbci a která je 1,1 – 1,2 A.

2.3.2. Kodepozice molekul TCNQ s atomy Fe

Standardním postupem při depozici MON v současných studiích [7, 24, 25, 26, 27] je sekvenční depozice – nejdříve molekul, poté atomů kovu – následovaná žíháním, které dodává systému aktivační energii k přeuspořádání. Nicméně na námi studovaném systému tento postup nevedl k uspořádání molekul TCNQ a atomů Fe do MON. Během žíhání došlo pravděpodobně k částečné desorbci TCNQ a tvorbě shluků Fe a zbylých TCNQ na povrchu (viz kapitola výsledků 3.5a).

Na základě těchto výsledků vzešla hypotéza, že molekuly TCNQ možná desorbují rychleji, než dochází k jejich přeuspořádání s atomy kovu. Jejich koncentrace na povrchu tak nemusí být dostatečná pro vytvoření uspořádaných struktur, pokud souběžně s žíháním nebudeme dodávat molekuly další. K ověření této hypotézy byla vyzkoušena tzv. kodepozice při ohřevu povrchu na teplotu desorbce molekul TCNQ, která by tento problém mohla řešit. Kodepozicí je myšlena depozice molekul TCNQ i atomů Fe souběžně. Teplota desorbce byla zvolena, neboť by měla být dostatečně vysoká k zamezení tvorby uspořádaných struktur samotného TCNQ, avšak ne příliš vysoká. Struktury MON mají totiž o něco vyšší tepelnou stabilitu (viz kapitola 1.1.1), k tvorbě uspořádané struktury atomů kovu a molekul tedy dojít může i při teplotě desorbce molekul. Tento postup přípravy MON se pro náš systém ukázal úspěšným a bylo tak dosaženo malých ostrůvků struktury molekul TCNQ a atomů Fe (Fe–TCNQ) pokrývající povrch.

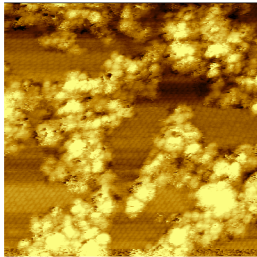
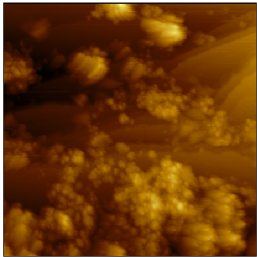
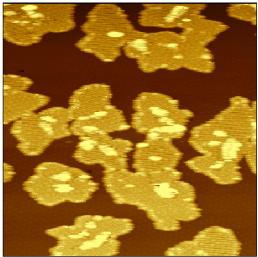
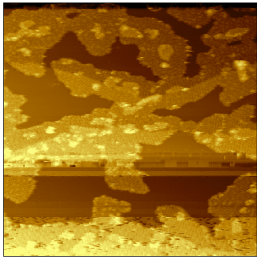
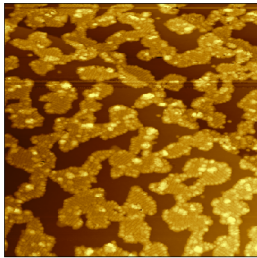
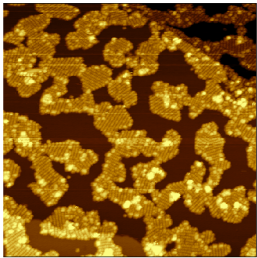
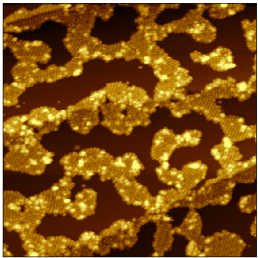
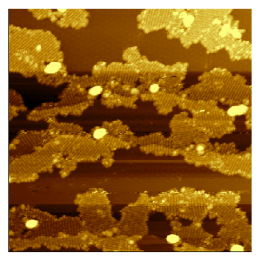
Dalším krokem bylo optimalizovat kodepozici, aby se ostrůvky struktury zvětšily. V několika sousledných experimentech, podrobně zanamenaných v tabulce 2.3, byly zkoušeny různé depoziční časy a byl sledován vliv žíhání na velikost a kvalitu vzniklé struktury. K průběhu kodepozic zaznamenaných v tabulce je třeba ještě dodat, že před samotnou depozicí je substrát 10 – 15 minut ohříván, aby se teplota stabilizovala. Po dokončení depozice molekul i atomů je potom substrát ještě dalších 10 – 20 minut ponechán na dané teplotě.

Při první depozici byl nastaven proud ohřevového vlákna na 1,1 A, při němž v XPS experimentu (viz 2.3.1) již začalo docházet k desorbci. Na povrchu se však vytvořily shluky pravděpodobně atomů Fe a zbylých molekul a v místech mezi nimi potom samouspořádané struktury molekul TCNQ. Postupným žíháním se nám nakonec podařilo

ze shluků a struktur TCNQ docílit struktury Fe–TCNQ (viz tabulka 2.3, žihání po 1. kodepozici). Zahřátí vlákna na 1,1 A tedy nebylo dostatečné, v dalších kodepozicích bylo využito proudu 1,2 A, při němž by měla být většina molekul desorbovaná, a ke shlukování potom již nedocházelo.

Z naměřených STM snímků (viz tabulka 2.3) se zdá, že žihání zvětšuje velikost ostrůvků struktury Fe–TCNQ, avšak zároveň snižuje jejich četnost. Další jev, který byl pozorován je nárůst světlých míst v ostrůvcích, což jsou pravděpodobně nanočástice atomů Fe a TCNQ. Poslední kodepozicí a následným žiháním jsme dosáhli zatím největších velikostí ostrůvků a již bylo možné pozorovat difrakční obrazec (viz kapitola 3.2.2).

Tabulka 2.3: Optimalizace postupu přípravy smaouspořádané struktury Fe-TCNQ na povrchu Ir(111)/Gr.

Kodepozice				
Postup	1.	2.	3.	4.
Proud na vlákně	1,1 A	2,4 A	1,2 A	1,2 A
Teplota na termočlátku	312 – 320 K	403 – 427 K	314 – 327 K	316 – 318 K
Čas depozice TCNQ	10 min	5 min	5 min	5 min
Čas depozice TCNQ+Fe	10 min	15 min	15 min	20 min
Parametry STM měření (autor snímku)	50 pA, –500 mV 40 × 40 nm ² , 2. 2. 2021 (autor práce)	60 pA, –700 mV 90 × 90 nm ² , 23. 2. 2021 (Ing. Jakub, Ph.D)	32 pA, –1,00 V 90 × 90 nm ² , 25. 2. 2021 (autor práce)	25 pA, –1,50 V 90 × 90 nm ² , 4. 3. 2021 (Ing. Jakub, Ph.D)
Obrázek struktury				
Žihání				
Následovalo po kodepozici	1.			4.
Časová délka	10 min	10 min	10 min	postupné zvyšování
Proud na vlákně/pyrometr	2,0 A	2,2 A	2,4 A	do 550 °C ($\varepsilon = 0,1$)
Parametry STM měření (autor snímku)	30 pA, –1,60 mV 90 × 90 nm ² , 12. 2. 2021 (Ing. Jakub, Ph.D)	25 pA, –1,50 V 90 × 90 nm ² , 15. 2. 2021 (Ing. Jakub, Ph.D)	30 pA, –1,50 V 90 × 90 nm ² , 15. 2. 2021 (Ing. Jakub, Ph.D)	50 pA, –1,00 V 90 × 90 nm ² , 5. 3. 2021 (autor práce)
Obrázek struktury				

3. Vyhodnocení výsledků

Kapitola výsledků se soustředí na dosažená supramolekulární uspořádání na povrchu Gr/Ir(111). Nejprve bude ukázána výsledná struktura molekul TCNQ, poté se zaměříme na strukturu MON molekul TCNQ s atomy Fe.

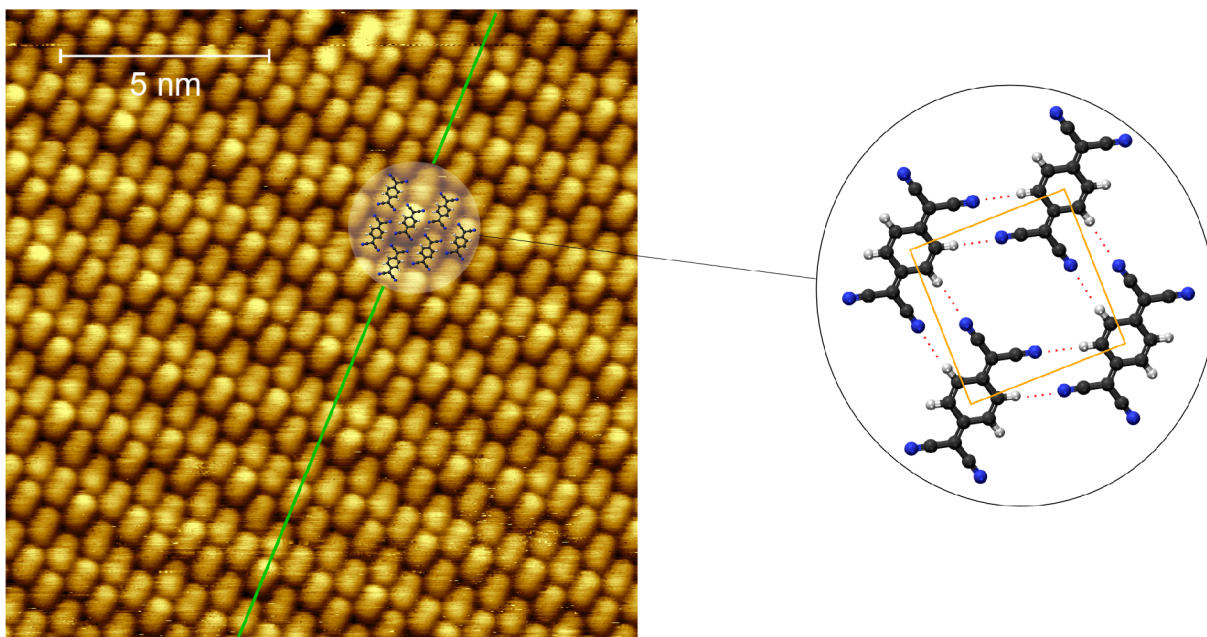
3.1. Chování organických sítí na grafenu

Prvním systémem, který jsme studovali, bylo samouspořádání molekul TCNQ. Byli jsme schopni nadeponovat plnou monovrstvu, u které jsme určovali její natočení na povrchu.

3.1.1. Struktura molekul TCNQ a vazby mezi nimi

Jak bylo již popsáno v teoretické části 1.1.2, molekuly mezi sebou interagují přitažlivou silou mezi kyanoskupinou a vodíkem. Každá molekula se tak váže ke každé ze čtyř sousedních molekul dvěma vazbami [7] a dohromady tvoří těsné uspořádání, které můžeme vidět na obrázku 3.1. V detailu jsou schematicky zaznačeny vazby mezi molekulami společně s primitivní buňkou těsného uspořádání TCNQ.

Tato struktura je konzistentní s dříve provedenými měřeními v naší výzkumné skupině [7] i v jiných skupinách [28]. Těsné uspořádání se dá zjednodušeně popsat jako řady molekul (viz zelená příčka v obrázku 3.1) naskládané vedle sebe. Dle bližší analýzy STM snímků v práci [7] je potom vzdálenost mezi dvěma řadami $6,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ a vzdálenost molekul v jedné řadě $12,1 \pm 0,6 \text{ \AA}$.

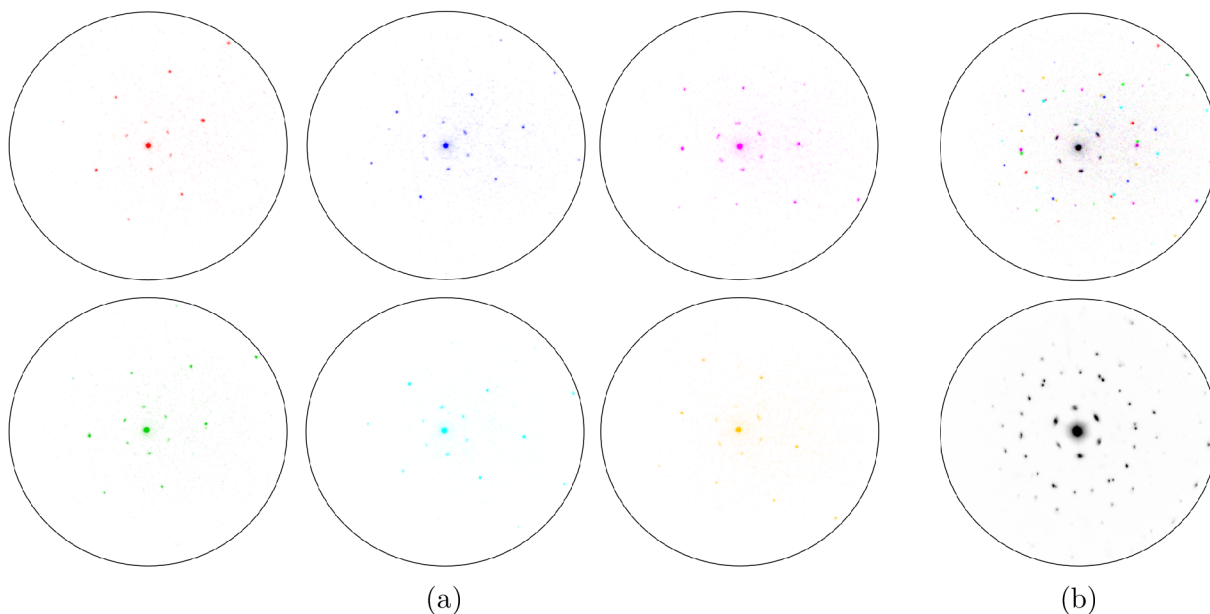


Obrázek 3.1: Model molekul TCNQ (převzat z [10]) vložený do obrázku z STM. V detailu napravo jsou vyznačeny vazby v těsném uspořádání TCNQ a primitivní buňka struktury. Parametry měření: tunelovací proud 70 pA, napětí na hrotu -500 mV , měřeno 3. 9. 2020 pomocí STM. Bez úprav zkruslení.

3.1.2. Směry natočení struktury molekul TCNQ

Z mikrodifrakčních obrazců naměřených pomocí LEEM (viz koláž 3.2a) lze zjistit, že uspořádané struktury TCNQ jsou na povrchu přítomné v šesti rotačních doménách. Mikrodifrakční obrazce představují reciproké mřížky jednotlivých směrů natočení a vyjdeme-li z jednoho natočení mřížky, difrakční obrazec všech šesti směrů dohromady lze sestrotit za využití mřížkových symetrií. Jelikož mřížka grafenu má šestičetnou rotační symetrii C_6 a mřížka TCNQ dvoučetnou C_2 , celkem z rotační symetrie vyplynou tři směry, každý otočen po 60° . Mřížky grafenu a struktury TCNQ jsou vůči sobě pootočený, zbylé tři směry tedy získáme ze zrcadlové symetrie grafenu, jelikož mřížka TCNQ nemá stejnou osu zrcadlení. Z analýzy difrakčních obrazců lze přibližně určit pootočení mřížek grafenu a TCNQ jako $(22 \pm 1)^\circ$.

Superpozicí (3.2b nahoře) takto sestrojených, případně naměřených, šesti natočení je možné srovnání s měřeným difrakčním obrazcem celého povrchu (3.2b dole). Můžeme si všimnout, že na obou difrakčních obrázcích si jednotlivé body přesně odpovídají. Srovnání nám tak potvrzuje, že směrů je pouze šest.



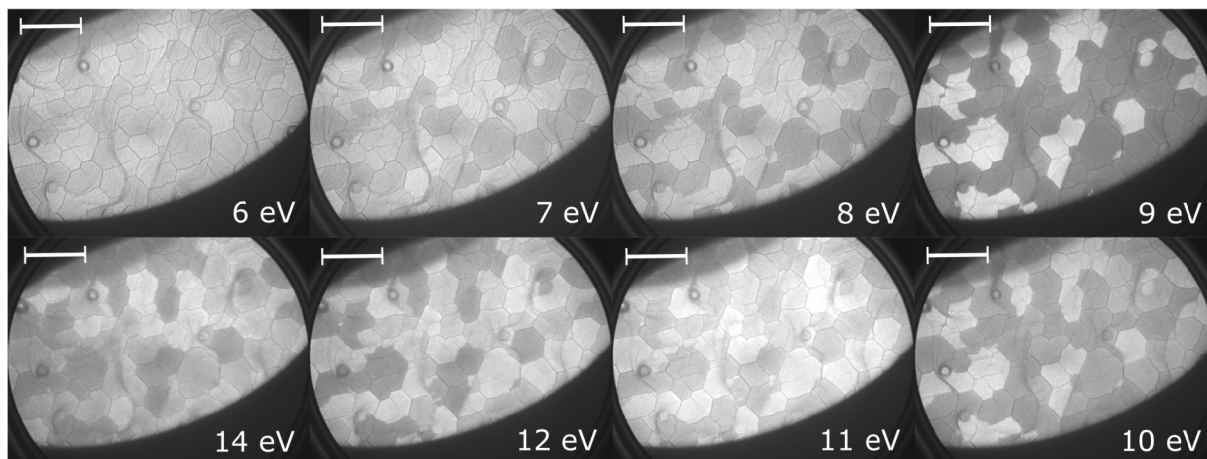
Obrázek 3.2: (a) Mikrodifrakční obrazec šesti směrů struktury molekul TCNQ. (b) Nahoře – superpozice mikrodifrakčních obrazců, dole – difrakční obrazce celého povrchu obsahující stopy všech směrů. Parametry měření: velikost pole 5 \AA^{-1} , 10 eV, (a) 5. apertura, (b) dole – 1. apertura, měřeno 3. 9. 2020, pomocí LEEM.

Šest natočení struktury TCNQ však není vidět jen v difrakčních obrazcích, v reálném prostoru se jednotlivé směry liší kontrastem (viz světlé pole na obrázku 3.4a). Provedeme-li měření v tmavém poli (viz obrázek 3.4b s barevnou úpravou), můžeme potom jednotlivým odstínům přiřadit směry natočení. Ze srovnání měření ve světlém a tmavém poli reálného prostoru na obrázku 3.4 vyplývá, že povrch je složen z domén jednotlivých natočení, které mohou být velké jednotky mikrometrů. Jejich barevné znázornění je v souladu s barvami mikrodifrakčních obrazců jednotlivých natočení.

Z analýzy naměřených dat vyplývá, že kontrast domén je silně závislý na energii dopadajících elektronů. Bylo provedeno měření, při kterém byla energie zvyšována po 1 eV,

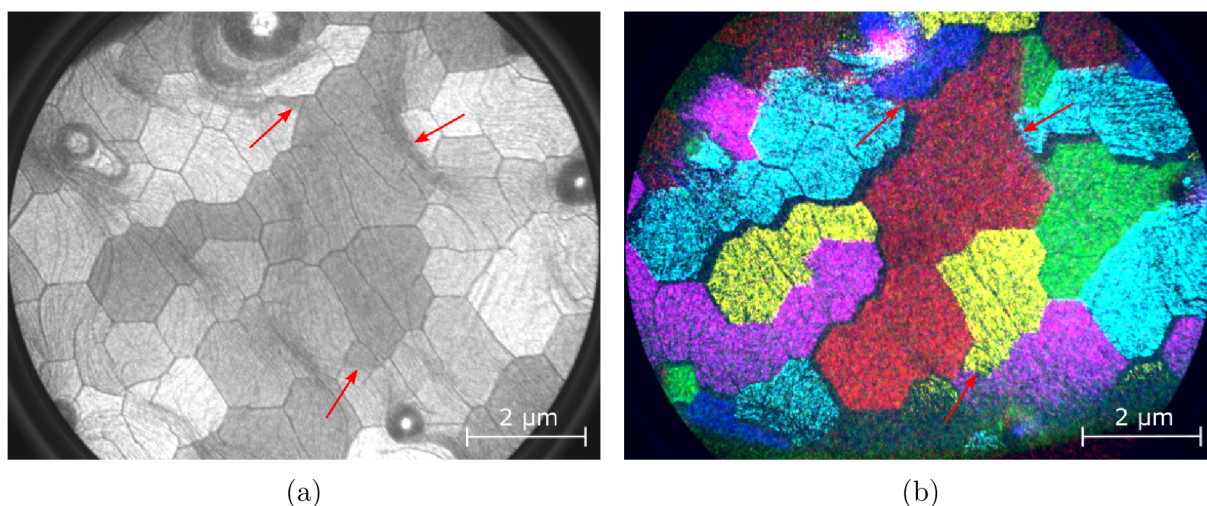
3.1. CHOVÁNÍ ORGANICKÝCH SÍTÍ NA GRAFENU

a kontrast se výrazně lišil v každém kroku (viz koláž 3.3). Tato skutečnost zatím nebyla objasněna a pro její vysvětlení je třeba dalších experimentů.



Obrázek 3.3: Změna kontrastu v závislosti na energii dopadajících elektronů. Měřítka zaznamenaná ve snímcích odpovídá délce $3\ \mu\text{m}$. Parametry měření: energie ve snímcích, $15\ \mu\text{m}$, světlé pole, 4. apertura, měřeno 31. 10. 2020 pomocí LEEM.

Jedna molekulární doména může být rozložena i přes několik oblastí ohraničených grafenovými ohyby (viz 3.4b například velká modrá oblast). Ohyb grafenu tedy pravděpodobně strukturu striktně neomezuje. Doména je jimi však často sama ohraničena, jelikož se skládá většinou z několika oblastí ohraničených grafenovými ohyby. Ke změně natočení může dojít i na atomárních schodech iridiového substrátu. Místa, kde k této změně dochází, jsou na obrázcích 3.4 vyznačena červenými šipkami. Tato změna však nastává méně často a na většině míst se stejná molekulární doména rozkládá až přes desítky atomárních schodů iridiového substrátu.

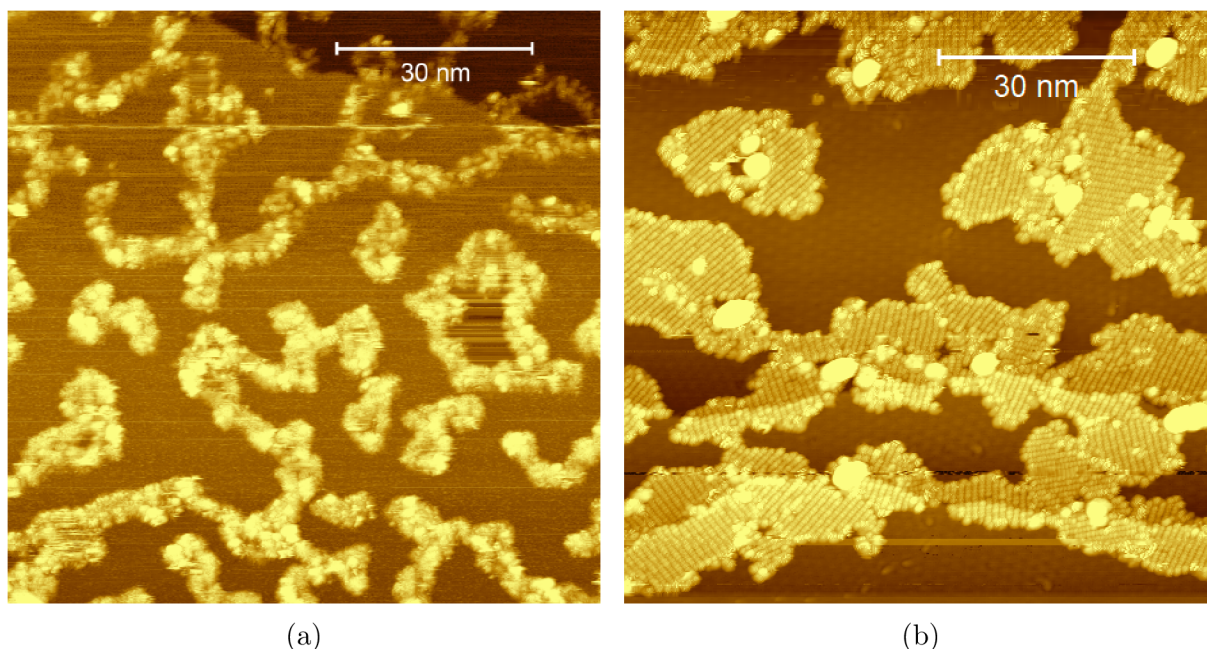


Obrázek 3.4: Struktura TCNQ deponovaného na Gr/Ir(111). Zobrazení reálného prostoru (a) ve světlém poli, (b) tmavém poli. Barevné znázornění domén v upraveném tmavém poli je v souladu s barvami mikrodifrakčních obrazců jednotlivých natočení v koláži 3.2. Změna domén jednotlivých směrů nastává většinou na ohybu grafenu. Na některých místech však dojde ke změně na hraně terasy iridia, tato místa jsou potom vyznačena červenými šipkami. Parametry měření: $10\ \mu\text{m}$, 7 eV, 4. apertura, měřeno 3. 9. 2020 pomocí LEEM.

Oba tyto závěry jsou překvapivé v porovnání se samouspořádáním pthalocyaninu měďnatého (CuPc) na stejném povrchu Gr/Ir(111) studovaném v [29], kde pozorovali změnu domény na ohybu grafenu vždy a na hraně terasy iridia často. Srovnání se strukturou molekul TCNQ nebylo nalezeno, neboť, ač je struktura TCNQ velmi zkoumanou, nejčastěji je využíváno STM analýzy, kde tento jen nelze pozorovat kvůli jinému principu zobrazování.

3.2. Chování sítí organika-kov na grafenu

Jak již bylo rozebráno v části 2.3.2, standardním postupem depozice MON, který se dočteme v literatuře [7, 24, 25, 26, 27], jsme při našem výběru molekul a atomů kovu nedospěli k uspořádaným strukturám. Na povrchu se utvořily neuspořádané shluky pravděpodobně atomů Fe a zbylých molekul TCNQ, které je možno vidět na snímku z STM 3.5a.



Obrázek 3.5: Povrch (a) po první depozici Fe–TCNQ – shluky atomů a zbylých molekul, (b) po poslední kodepozici Fe–TCNQ (po žíhání) – struktury Fe–TCNQ. Parametry měření: (a) tunelovací proud 70 pA, napětí na hrotu -800 mV, měřeno 3. 9. 2020, (b) tunelovací proud 50 pA, napětí na hrotu $-1,00$ V, měřeno 5. 3. 2021 pomocí STM. Bez úprav zkruslení.

Proto byla při dalším postupu zvolena kodepozice, blíže popsána v části 2.3.2, díky které jsme uspořádaných struktur dosáhli (viz 3.5b) a dále mohli pracovat na jejich zvětšování. Doposud jsme byli schopni vytvořit povrch pokrytý zhruba ze 60 % většími ostrůvky, nebyli jsme však zatím schopni docílit plného pokrytí strukturou.

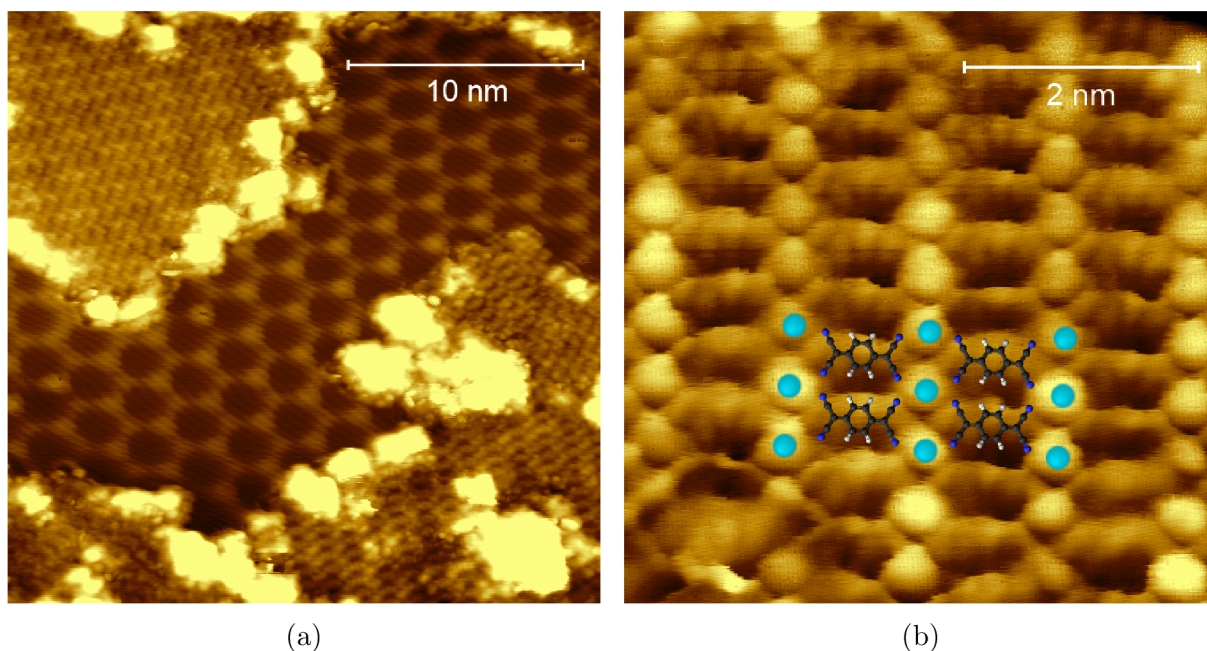
3.2.1. Struktura molekul TCNQ a atomů Fe a vazby mezi nimi

Stejně jako u těsného uspořádání samotných molekul TCNQ (3.2.1), i v případě struktury Fe–TCNQ molekuly interagují pomocí svých čtyř kyanoskupin. Do vazby je však

3.2. CHOVÁNÍ SÍTÍ ORGANIKA-KOV NA GRAFENU

zapojen atom Fe, namísto atomu H náležícího jiné molekule. Vzniká tak struktura (viz model molekul a atomů 3.6b) paralelně usazených molekul TCNQ, přičemž každá z kyanoskupin molekuly se váže k jednomu atomu Fe. Ten potom sám přímo sousedí se čtyřmi molekulami. Vzniká tak síť jednotlivých periodicky usazených kovových atomů s přesnými vzdálenostmi mezi sebou. Na snímku z STM 3.6b potom můžeme vidět jednotlivé samouspořádané atomy a molekuly, resp. jejich elektronovou strukturu.

Na základě literatury [24, 25, 26, 27], kde se o studovaných MON mluví v souvislosti s koordinačními vazbami, předpokládáme i zde mezi atomy Fe a molekulami TCNQ koordinační vazbu. Její vazební energie je větší než u vazby mezi dvěma molekulami (blíže vysvětleno v 1.1.1). Proto, při dodání dostatečné aktivační energie (zahřátí povrchu) a souběžného napařování atomů Fe, je pro molekuly výhodnější přeuspořádat se s atomy Fe do stavu s minimální energií a tedy optimální strukturou (MON). Dle výsledků experimentální části je taková kodepozice nejučinnější při ohřevu povrchu na teplotu desorbce molekul TCNQ. Na základě závěrů z obdobné MON jen s atomy Ni [7] namísto Fe a z měřených vzdáleností koordinační vazby Co–N na strukturách kobaltu a dusíku studovaných v [25] je možno předpokládat, že i vzdálenost vazby Fe–N ve struktuře Fe–TCNQ bude blízká 1,5 Å [25].



Obrázek 3.6: (a) Struktury Fe–TCNQ na povrchu Gr/Ir(111) a jeho moiré, (b) struktury Fe–TCNQ s vloženým modelem struktury – model molekuly převzat z [10]. Parametry měření: (a) tunelovací proud 40 pA, napětí na hrotu -800 mV, (b) tunelovací proud 40 pA, napětí na hrotu -800 mV, měřeno 5. 3. 2021 pomocí STM. Bez úprav zkruslení.

Z obrázků jednotlivých měření v tabulce 2.3 (případně z obrázku 3.5b) je možno vyčíst, že největší struktury, které se nám podařilo dosáhnout, jsou zhruba 20×20 nm² velké homogenní ostrůvky. Světlá bodová místa uvnitř ostrůvků na STM snímcích pravděpodobně představují shluky atomů Fe a zbylých molekul TCNQ, které se tam při žíhání nahromadily. Okraje ostrůvků se zatím nepodařilo uspokojivě popsat. Jejich světlý kontrast na obrázku 3.6a by mohl opět značit shluky Fe a zbylých TCNQ, jen velmi malé v porovnání s bodovými shluky uvnitř ostrůvků, jak lze usoudit z obrázku 3.5b. Avšak jiným vysvětlením by mohla být jiná lokální hustotou stavů vzniklá vlivem změny uspo-

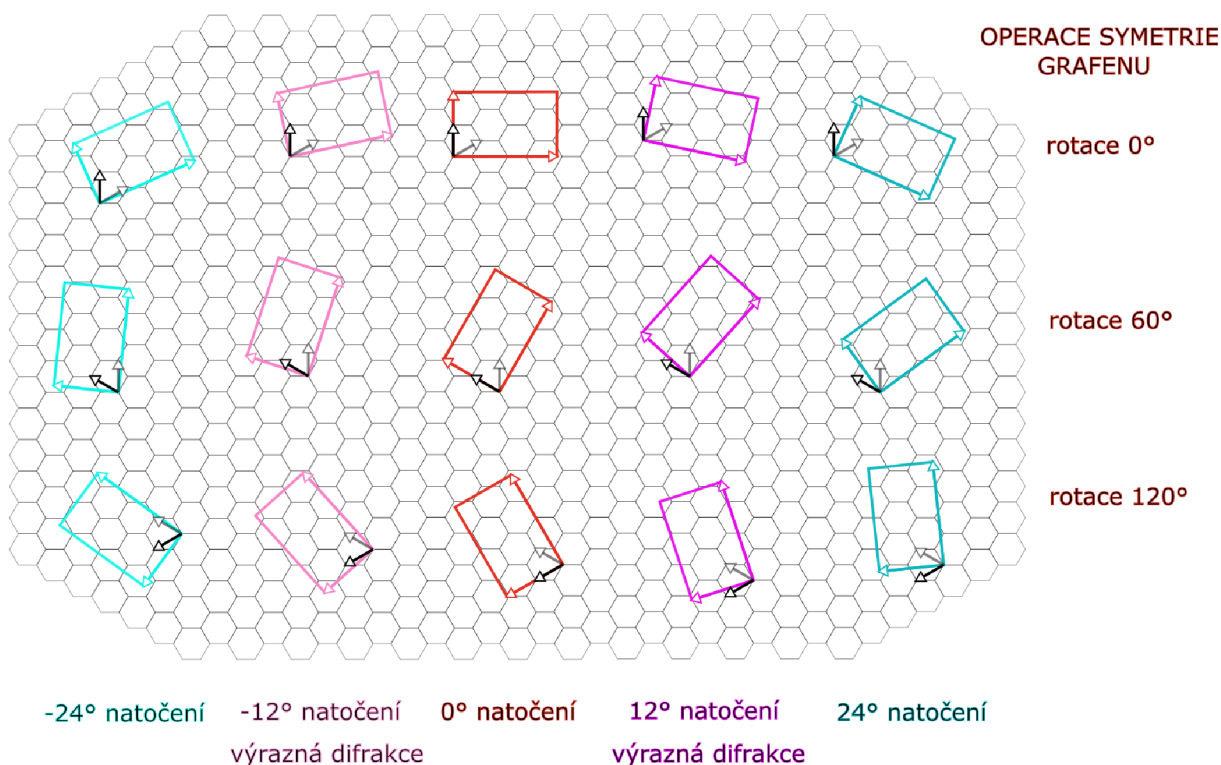
řádání na okrajích struktury. Moiré periodicita na obrázku 3.6a potom naznačuje, že mezi ostrůvky je čistý povrch Gr/Ir(111).

3.2.2. Směry natočení struktur molekul TCNQ a atomů Fe

Jak je vidět na 3.5b struktura Fe–TCNQ může být natočená do různých směrů. Různé směry mohou nastat i v rámci jednoho ostrůvku. Z analýzy difrakčního obrazce 3.8 a analýzy STM obrázků nám vyplynulo patnáct možných směrů natočení domén struktury Fe–TCNQ přítomných na povrchu grafenu. Z důvodu komplikovanosti difrakčního obrazce si v dalším nejdříve představíme zmíněných patnáct natočení, názorně vyobrazených v modelu 3.7, a až poté popíšeme samotný difrakční obrazec, z něhož jsme směry určili.

Představení jednotlivých směrů

Budeme-li natáčet mřížku struktury Fe–TCNQ vůči mřížce grafenu, některá pootočení budou energeticky výhodnější, než jiná. Tato energeticky výhodná pootočení jsou potom ta, ve kterých struktury na povrchu samy vznikají. V našem systému jsou taková tři. Pootočení mřížek je vztaženo k úhlu mezi jedním z primitivních vektorů grafenové mřížky (tím tmavším v obrázku 3.7) a kratšího z primitivních vektorů mřížky struktury Fe–TCNQ. Primitivní vektory obou mřížek jsou vyzačeny v modelu patnácti směrů 3.7, kde je pro lepší srozumitelnost mřížka struktury Fe–TCNQ zjednodušena jen na její primitivní buňku (dále jen buňka Fe–TCNQ).



Obrázek 3.7: Model patnácti směrů natočení základní buňky struktury Fe–TCNQ na povrchu Gr/Ir(111). Model slouží pouze k vyznačení vzájemných směrů mřížek Fe–TCNQ a grafenu. Jejich vzájemná poloha je volena náhodně, neboť ji z našich experimentů není možné určit. Pojmenování pěti barev použité v textu postupně zleva: světle modrá, světle růžová, červená, tmavě růžová, tmavě modrá.

Při tvorbě modelu difrakčního obrazce 3.8c, spolu s ním tedy i při tvorbě tohoto modelu patnácti směrů 3.7, bylo předpokládáno, že všechny tři pootočení mají stejnou velikost buňky Fe–TCNQ. To však nemusí platit, jelikož struktura každého ze tří pootočení může být ovlivněna povrchem trochu jinak. Dále je třeba zmínit, že model patnácti směrů slouží pouze k vyznačení vzájemných směrů mřížek Fe–TCNQ a grafenu. Jejich vzájemná poloha je volena náhodně, neboť ji z našich experimentů není možné určit.

První ze zmíněných tří je pootočení o 0° ($R0$). Dané primitivní vektory jsou tedy rovnoběžné a v obrázku 3.7 tomu odpovídají červené buňky. Dalším je pootočení o 12° ($R12$), kterému odpovídají tmavě růžové buňky. Posledním je potom pootočení o 24° ($R24$), kterému odpovídají tmavě modré buňky. Toto jsou tedy tři různá natočení buňky FeTCNQ, které vznikly geometricky různým pootočením daných mřížek. Zbytek natočení jsme získali s využitím mřížkových symetrií, obdobně jako v části 3.1.2 pro difrakci struktury TCNQ. Na obrázku 3.7 jsou jednotlivá natočení rozdělena do tří řad a pěti sloupců. Toto rozdělení přímo odráží, které z mřížkových symetrií jsme využili k získání daného natočení.

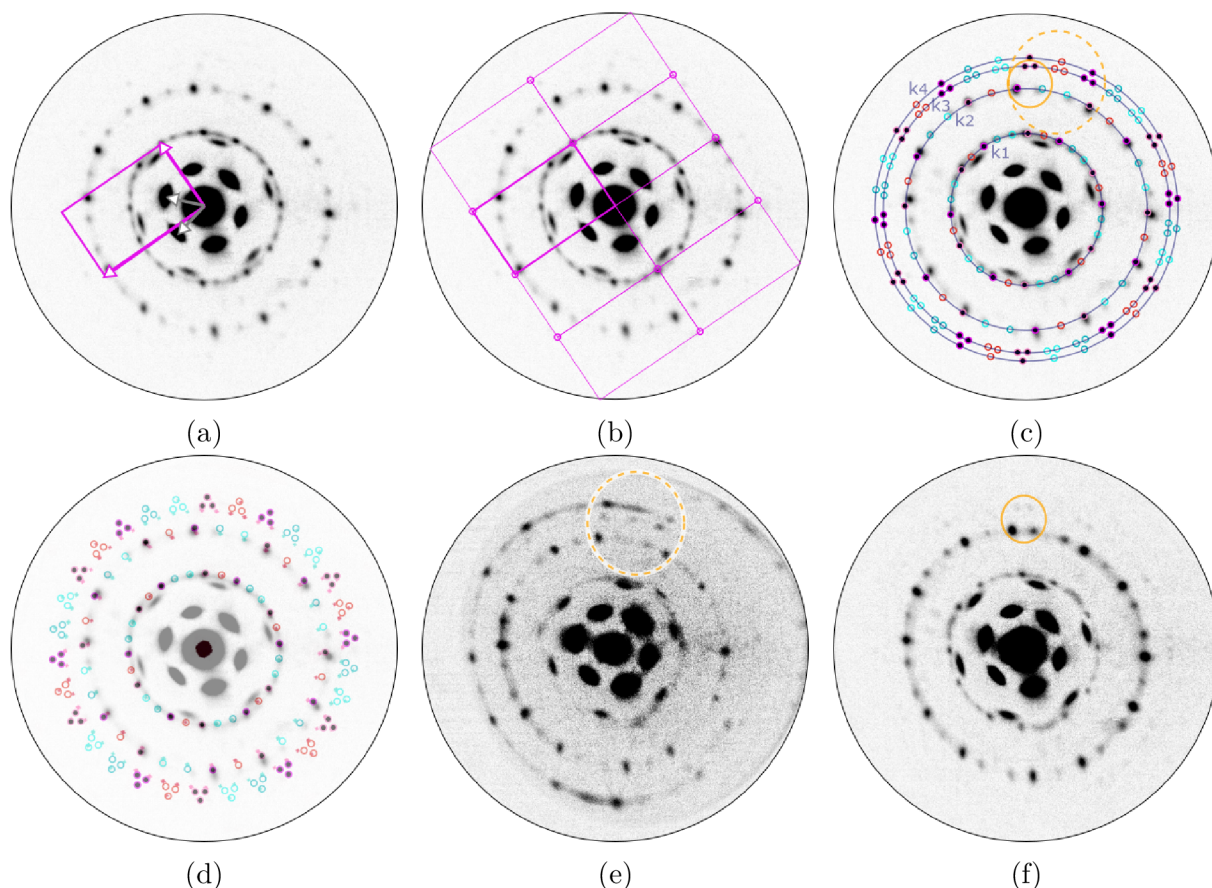
Tři řady vznikají na základě rotační symetrie. Grafen má šestičetnou rotační symetrii C_6 , tedy otočíme-li jeho mřížku o $360^\circ/6 = 60^\circ$, transformuje se sama v sebe. To však už neplatí pro objekt ležící na něm. Zcela obecný objekt by tak získal šest různých natočení. Buňka sama má však dvojčetnou rotační symetrii, a tak získá pouze tři různá natočení při rotaci do 180° . Ve zbylých třech rotacích je již identická předchozím natočením.

Pět sloupců potom vzniká z kombinace dvou faktorů. Tři sloupce (červená, tmavá růžová a tmavá modrá) vychází ze tří různých směrů pootočení, zbylé dva (světlá růžová a světlá modrá) potom ze zrcadlové symetrie grafenu. Při pootočení $R0$ mají obě mřížky společnou osu zrcadlení ve směru jejich souběžných primitivních vektorů a operací zrcadlení vzhledem k ní tedy získáme obě mřížky identické. Avšak uvažujeme-li další pootočení $R12$ a $R24$, kde jsou osy symetrie dvou mřížek odkloněny (o 12° a 24°), operací zrcadlení vzhledem k ose grafenu identickou mřížku Fe–TCNQ již není možné získat a vzniká tak další možné natočení buňky Fe–TCNQ pro každé z pootočení $R12$, $R24$ (světle růžové a světle modré buňky). Symetrie zrcadlení se tedy projeví jen, pokud jsou mřížky grafenu a Fe–TCNQ vůči sobě pootočeny.

Analýza difrakčního obrazce

Difrakční obrazec celého povrchu odrážející všech patnáct natočení je možno vidět na obrázcích v koláži 3.8 společně s vloženými modely. Difrakční obrazec je komplexní a z důvodu velmi malých ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) ostrůvků struktury nebylo možné prozatím naměřit mikrodifrakční obrazce. Pro lepší pochopitelnost byly tedy úvodem rozebrány jednotlivé směry natočení struktury Fe–TCNQ na grafenu a v následujících odstavcích bude nastíněn postup při analýze jejich difrakčního obrazce.

V prvním kroku bylo potřeba odhadnout velikost reciprokových primitivních vektorů, abychom věděli, v jaké vzdálenosti body v difrakčním obrazci hledat. K tomu bylo využito STM snímku 3.6b, ze kterého jsme pomocí programu Gwyddion vyčetli parametry reálné mřížky struktury Fe–TCNQ, a rovnic z části 1.3.1, kterými jsme reálné parametry převedli do reciprokého prostoru. Vypočteným reciprokým vzdálenostem přibližně odpovídaly dvě kružnice bodů. Velikosti primitivních vektorů se tedy o málo pozměnily, aby lépe seděly na měřený difrakční obrazec, a vznikla tak primitivní buňka. Tuto primitivní buňku vloženou do difrakčního obrazce můžeme vidět na obrázku 3.8a.



Obrázek 3.8: Difrakční obrazce struktury Fe-TCNQ a jejich modely. (a) Model základní buňky lze zobrazit přímo v difrakčním obrazci, zvolili jsme jedno z natočení $R12$. (b) Dále jsme ji rozšířili do reciproké mřížky, kde je vidět, které mřížkové body budou v difrakčním obrazci ještě obsaženy, a tyto body jsme vyznačili. (c) Uděláme-li toto pro všechna natočení, získáme model celého difrakčního obrazce. Na něm jsou potom zaznačené čtyři charakteristické kružnice blíže popsané v textu a detaily pro srovnání s difrakčními obrazci na jiných energiích (e), (f). Takto bylo postupováno při tvorbě modelu primárně založeného na analýze měřených difrakčních obrazců. Ten je pak možno srovnat s modelem (d) založeným na primitivních vektorech analýzy STM snímků (výpočet vektorů realizoval Ing. Zdeněk Jakub, Ph.D.) a vytvořeným v programu LEEDpat [30] – plné (menší) body. Parametry měření: velikost pole 5 \AA^{-1} , 1. apertura, (a,b,c,d) 13 eV, (e) 9 eV, (f) 16 eV, měřeno 26. 2. 2021 pomocí LEEM.

Dále byl model základní buňky rozšířen do příslušné reciproké mřížky a byly doplněny mřížkové body, avšak jen ty, které by mohly být ještě vidět v difrakčním obrazci vzhledem k velikosti Ewaldovy sféry. Pro jedno z natočení $R12$ (tmavě růžové) je toto rozšíření vidět na obrázku 3.8b. Následně bylo toto rozšíření provedeno pro všechna natočení, spojnice byly odmazány a nechány byly pouze mřížkové body. Získali jsme tak model celého difrakčního obrazce, který je na obrázcích 3.8c a 3.8d vložen do měřeného difrakčního obrazce.

V difrakčních obrazcích je možné si všimnout, že body na kružnici nemají stejnou intenzitu a s určitou pravidelností se na ní vyskytují body s vyšší intenzitou. Tyto intenzivnější body odpovídají pootočení $R12$, v modelech tedy tmavě a světlé růžové body nebo buňky. Vyšší intenzita tohoto pootočení může značit vyšší četnost tohoto směru a s tím

spojenou preferenci pootočení $R12$ na povrchu grafenu. Mohlo by to tedy znamenat, že $R12$ je energeticky výhodnější než zbylá pootočení.

V modelu (viz 3.8c) můžeme vidět, že body utváří čtyři postupně zvětšující se kružnice označené $k_1 - k_4$. V difrakčním obrazci při energii dopadajících elektronů 13 eV dobře rozlišíme jen menší dvě. Můžeme sledovat, že body kružnice k_1 si vzájemně odpovídají velmi dobře, body kružnice k_2 si potom odpovídají již méně, ale stále tam je velká podoba. Vnější kružnice potom je třeba hledat na snímcích s jinými energiemi dopadajících elektronů. Nejsme však schopni pořídit snímek, kde by byly přítomny všechny kružnice, jelikož dle experimentů intenzita difrakčních stop závisí na energii primárního svazku. Nicméně lokálně musí seskupení bodů vždy sedět, ve srovnání jsme tedy hledali právě tyto lokální podobnosti. Na obrázku 3.8c jsou vyznačeny dva detaily, na které jsme se soustředili a našli jsme je i v měřených snímcích.

První (větší čárkovaný) detail je vidět na obrázku 3.8e s difrakčním obrazcem měřeným při energii 9 eV. Při této energii jsou v celém obrazci dobře vidět body z kružnic k_2 a k_4 , ale v detailu si můžeme všimnout přítomnosti i kružnice k_3 mezi nimi. Z hlediska vyšší intenzity je lepší se orientovat podle bodů pootočení $R12$, ty se v detailu dají najít skoro všechny. Druhý (menší plný) detail potom najdeme na obrázku 3.8f, který je naopak měřen při vyšší energii, 16 eV. V difrakčním obrazci jsou zřetelně vidět kružnice k_1 a k_2 , z kružnice k_3 jsou vidět jen dva body, odpovídající intenzivnějšímu $R12$ pootočení. Jeden takový dvoubod máme zaznamenán i v detailu, kde nám společně s dalšími dvěma z k_2 tvoří lichoběžník, který nám vycházel v modelech. Nad některými dvoubody je možné si všimnout i páté tečky nad lichoběžníkem, která odpovídá kružnici k_4 a též intenzivnějšímu pootočení $R12$.

Původní velikosti primitivních vektorů, potřebné pro vytvoření modelu, byly určeny na základě STM měření. Použité snímky však byly bez oprav zkreslení nebo jiných úprav. Podrobnější analýzu STM snímků a kvalitnější výpočet velikostí primitivních vektorů později realizoval Ing. Zdeněk Jakub, Ph.D. Na základě přesněji vypočtených vektorů byl potom za pomoci programu LEEDpat [30] vytvořen model druhý. Srovnání modelů je vidět na obrázku 3.8d – malé tečky odpovídají novému modelu. Ač nový model přináší určité zlepšení ve shodě, modely si víceméně odpovídají a naše původní analýza tedy byla pravděpodobně správná. Zbylé neshody mezi modely a difrakčním obrazcem by mohly být dány zkreslením difrakčního obrazce vlivem vad optického systému LEEM.

Závěrem na základě dosavadní analýzy jsme byli schopni identifikovat směry natočení molekul a přiřadit jednotlivé stopy difrakčního obrazce těmto směrům. Avšak difrakční analýza neumožňuje stanovit vzájemnou polohu elementárních buněk, ta bude vyžadovat další měření, hlubší analýzu a teoretické výpočty, stejně jako případné přesnější určení velikost primitivních vektorů.

Závěr

Tato práce se zabývá přípravou a vlastnostmi samouspořádaných struktur na bázi organických molekul TCNQ. Předmětem studia bylo v první řadě těsné uspořádání molekul TCNQ, dále potom uspořádání molekul TCNQ a atomů kovu do MON na povrchu grafenu narostlém na iridiovém krystalu rovinou povrchu (111). Příprava vzorku a analýza povrchu byla realizována v UHV komplexu čistých prostor infrastruktury CEITECnano. K analýze povrchu bylo využito tří experimentálních technik: STM, LEEM a XPS.

Prvním krokem bylo optimalizovat postup čištění krystalu iridia. Pro CVD růst kvalitního grafenu stejně jako pro samouspořádání bylo třeba atomárně čistého povrchu, na povrchu iridia však po čištění zůstávaly vločky grafenu. Bylo tedy třeba zvýšit teplotu žíhání, přidat cyklus reaktivního čištění a odprašování za zvýšené teploty. Na takto vyčištěném povrchu iridia byl dále připraven grafen metodou CVD při teplotě 1160 °C, jako prekurzor byl zvolen ethylen. Cílem bylo dosáhnout povrchu pokrytého grafenem s ohyby, díky kterým vrstva grafenu relaxuje pnutí vzniklé při chlazení. Ačkoli ohyby jsou defektem 2D vrstvy, v prostoru mezi nimi je grafen dobře definovaný a pro studium samouspořádání tak vhodnější než grafen nezrelaxovaný. Optimalizace procesu přípravy grafenu spočívala v delším žíhání a velmi pomalém chlazení.

Druhým krokem byla depozice molekul TCNQ a studium jejich těsného uspořádání. Jelikož tento systém byl v naší výzkumné skupině již dříve studován, parametry depozice byly převzaty a jen mírně upraveny. Molekuly vzájemně interagují pomocí svých kyanoskupin a vodíků a tvoří potom na grafenu těsné uspořádání, které může být natočeno do šesti různých směrů. Ve výsledcích byl dále diskutován malý vliv atomárních schodů krystalu iridia a grafenových ohybů na změnu natočení struktury. Experimentální data navíc ukazují, že každé natočení zobrazené ve světlém poli má odlišný kontrast, který je navíc závislý na energii dopadajících elektronů. Tento jev zatím nebyl vysvětlen a bude ještě dále zkoumán.

Posledním krokem a cílem této práce bylo dosáhnout MON na grafenu tvořenou molekulami TCNQ a atomy Fe. V této části jsme vycházeli ze studií zabývajících se různými MON na stejném povrchu Gr/Ir(111), avšak přímo náš systém byl doposud neprobádaný. Postup přípravy MON využívaný ve zmíněných studiích však nevedl k uspořádaným strukturám pro molekuly TCNQ a atomy Fe. Namísto sekvenční depozice následované žíháním jsme tedy zvolili kodepozici. Optimalizací parametrů kodepozice jsme nakonec dospěli k uspořádaným strukturám Fe–TCNQ v podobě ostrůvků velkých přibližně 20 × 20 nm² a celkovému pokrytí přibližně 60% povrchu. Vzniklou MON pohromadě drží pravděpodobně koordinační vazby mezi TCNQ a Fe, které tak tvoří opět těsné uspořádání na grafenu. Analýzou experimentálních dat jsme byli schopni identifikovat tři preferenční orientace Fe–TCNQ vůči grafenovému substrátu, ze kterých poté vychází patnáct možných směrů natočení, a přiřadit jednotlivé stopy difrakčního obrazce těmto směrům. Dalším krokem by mohlo být určení vzájemné polohy elementárních buňek, které vyžaduje další měření, hlubší analýzu a teoretické výpočty.

Do budoucna bychom chtěli na připravených sítích studovat funkční vlastnosti struktury Fe–TCNQ, zejména její magnetické vlastnosti a jejich využití. Také bychom chtěli optimalizovat kodepozici k dosažení většího pokrytí a rozšířit sérii námi studovaných MON o strukturu molekul TCNQ s jinými atomy kovů.

Literatura

- [1] KOVAŘÍK, Š.: *Self-assembled molecular layers on epitaxial graphene*. [Master's thesis.] Brno: VUT, FSI, 2018. 54 s. Thesis supervisor: doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [2] MacLEOD, J.M., ROSEI, F.: Molecular Self-Assembly on Graphene. *Small*, March 2014, vol. 10, no. 6, p. 1038–1049. DOI: [10.1002/sml.201301982](https://doi.org/10.1002/sml.201301982)
- [3] KUMAR, A., *et al.*: Molecular assembly on two-dimensional materials. *Nanotechnology*, January 2017, vol. 28, no. 8., p. 082001. DOI: [10.1088/1361-6528/aa564f](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa564f).
- [4] ATKINS, P. W., De PAULA, J.: *Physical chemistry*. 9th ed, W.H. Freeman, 2010. ISBN 1-4292-1812-6.
- [5] DONG, L., *et al.*: Self-Assembly of Metal–Organic Coordination Structures on Surfaces. *Progress in Surface Science*, August 2016, vol. 91, no. 3, p. 101–135. DOI: [10.1016/j.progsurf.2016.08.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.08.001)
- [6] SCHMIDT, N., STÖHR, M.: Molecular Self-Assembly on Graphene: The Role of the Substrate. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, p. 110-119. DOI: [10.1016/B978-0-12-409547-2.14162-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14162-9)
- [7] KORMOŠ, L.: *2D Molecular systems at surfaces*. [Doctoral thesis.] Brno: VUT, FSI, 2020. 140 s. Thesis supervisor: doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [8] KONG, L., *et al.*: Molecular adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, November 2014, vol. 26, no.44, p. 443001. DOI: [10.1088/0953-8984/26/44/443001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/44/443001).
- [9] JÜ: *Tetracyanoquinodimethane Formula V.1*. CC0, via [Wikimedia Commons](#).
- [10] JYNTO: *Tetracyanoquinodimethane 3D ball*. CC0, via [Wikimedia Commons](#).
- [11] OSWALD, S.: X-ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. Update based on the original article by Steffen Oswald, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, March 2013, John Wiley & Sons, Ltd. DOI: [10.1002/9780470027318.a2517.pub2](https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517.pub2).
- [12] ČECHAL, J.: *Analýza povrchu a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Dizertační práce] Brno: FSI VUT. ISBN 80–214–3209–8.
- [13] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-642-13591-0.
- [14] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J.: *Fyzika*. Redakce českého vydání Petr Dub. Brno: VUT, nakladatelství VUTIUM, druhé vydání. ISBN 978-80-214-4123-1
- [15] OURA, K.: *Surface Science An Introduction*. Open WorldCat, 2003. ISBN 978-3-662-05179-5.
- [16] AMELNICKX, S., *et al.*: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*. 2th ed, Elsevier North-Holland, 1978. ISBN 9780444601865.

- [17] SAKAMOTO, K.: SURFACE ANALYSIS | Low-Energy Electron Diffraction. *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005, p. 535–543. DOI: [10.1016/B0-12-369397-7/00603-8](https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00603-8).
- [18] DEKKER, A. J.: *Fyzika pevných látek*. Překlad dr. Martin Černohorský, CSc. Academia, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1966.
- [19] WOODRUFF, D. P.: Low-Energy Electron Diffraction. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2002, p. 1–4. DOI: [10.1016/B0-08-043152-6/01840-4](https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01840-4).
- [20] HERMANN, K.: *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*. Second, Revised and Expanded edition, Wiley-VCH, 2016. ISBN 978-3-527-33970-9
- [21] SEAH, C.-M., CHAI, S.-P., MOHAMED, A. R.: Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon*, 2014, vol. 70, p. 1–21. DOI: [10.1016/j.carbon.2013.12.073](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073).
- [22] N'DIAYE, A. T., *et al.*: In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New Journal of Physics*, November 2009, vol. 11, no. 11, p. 113056. DOI: [10.1088/1367-2630/11/11/113056](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/113056)
- [23] HATTAB, H., *et al.*: Interplay of Wrinkles, Strain, and Lattice Parameter in Graphene on Iridium. *Nano Letters*, February 2012, vol. 12, no. 2, p. 678–682. DOI: [10.1021/nl203530t](https://doi.org/10.1021/nl203530t).
- [24] URGEL, J. I., *et al.*: Controlling Coordination Reactions and Assembly on a Cu(111) Supported Boron Nitride Monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, February 2015, vol. 137, no. 7, p. 2420–2423. DOI: [10.1021/ja511611r](https://doi.org/10.1021/ja511611r).
- [25] KUMAR, A., *et al.*: Two-Dimensional Band Structure in Honeycomb Metal–Organic Frameworks. *Nano Letters*, September 2018, vol. 18, no. 9, p. 5596–5602. DOI: [10.1021/acs.nanolett.8b02062](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02062).
- [26] LI, J., *et al.*: Low-Dimensional Metal–Organic Coordination Structures on Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, Mai 2019, vol. 123, no. 20, p. 12730–12735. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b00326](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00326).
- [27] MORENO, d., *et al.*: Dysprosium-Directed Metallosupramolecular Network on Graphene/Ir(111). *Chemical Communications*, 2021, vol. 57, no. 11, p. 1380–1383. DOI: [10.1039/D0CC07315F](https://doi.org/10.1039/D0CC07315F).
- [28] MACCARIELLO, D., *et al.*: Spatially resolved, site-dependent charge transfer and induced magnetic moment in TCNQ adsorbed on graphene. *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no. 9, p. 2883–2890. DOI: [10.1021/cm5005467](https://doi.org/10.1021/cm5005467).
- [29] SCHWARZ, D., HENNEKE, C., KUMPF, Ch.: Towards functionalization of graphene: in situ study of the nucleation of copper-phthalocyanine on graphene. *New Journal of Physics*, 2016, vol. 18, no. 2, p. 023034. DOI: [10.1088/1367-2630/18/2/023034](https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/2/023034).

- [30] LEEDpat, Version 4.2, utility by K.E. Hermann (FHI) and M.A. Van Hove (HKBU), Berlin / Hong Kong, 2014. see also <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

2D	Dvoudimenzionální
3D	Trojdimenzionální
CEITEC	Středoevropský technologický institut (Central european institute of technology)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (Chemical vapour deposition)
Fe	Železo
Fe-TCNQ	Struktura molekul TCNQ a atomů Fe
Gr/Ir(111)	Grafen narostlý na iridiovém krystalu s rovinou povrchu (111)
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest occupied molecular orbital)
Ir(111)	Iridium roviny (111)
k_x	Označení kružnic v difrakčním obrazci, pro nejvnitřnější $x = 1$
LEED	Nízkoenergová elektronová difrakce (Low-energy electron diffraction)
LEEM	Nízkoenergová elektronová mikroskopie (Low-energy electron microscopy)
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
MON	Sítě organika-kov (Metal-organic network)
RX	Pootočení o X°
STM	Skenovací tunelovací mikroskop (Scanning tunneling microscop)
TCNQ	Tetracyanoquinodimethane
vdW	van der Waalsovské
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)