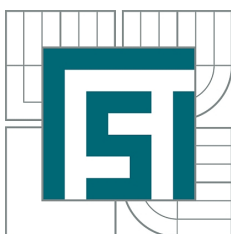


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO MOLEKULÁRNÍ KVANTOVÉ
BITY: PŘÍPRAVA VRSTEV A JEJICH RENTGENOVÁ ANALÝZA
ORGANIC MATERIALS FOR MOLECULAR QUANTUM BITS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK TUČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Marek Tuček
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

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:

Organické materiály pro molekulární kvantové bity: příprava vrstev a jejich rentgenová analýza

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kvantové bity jsou důležitou složkou kvantových počítačů. Jednou z jejich důležitých vlastností je spinový koherenční čas, tedy střední doba, po kterou je uchována kvantová informace. Teprve nedávno bylo ukázáno, že organické molekuly mohou dosáhnout takových koherenčních časů, že se s nimi může počítat jako s perspektivními stavebními prvky kvantových počítačů. Jejich velkou výhodou je modulárnost a snadnost integrace do komplexních systémů. Cílem bakalářské práce je prostudovat základní vlastnosti kovových pthalocyaninů deponovaných v podmínkách velmi vysokého vakua (UHV) na modelové substráty (Si, SiO₂, sklo, grafen). Takto připravené substráty budou dále analyzovány s cílem popsat jejich morfologii, optické a magnetické (spinové) vlastnosti. Práce pomůže ke stanovení perspektivních komponent a organických kvantových bitů postupů jejich výroby.

Cíle bakalářské práce:

1. Stručně popište základní metody depozice materiálů v UHV podmínkách a použité experimentální metody.
2. Zjistěte vliv depozičních parametrů na složení a morfologii deponovaných vrstev.

Seznam literatury:

- H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer-Verlag, Berlin 1997.
- V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach: High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

V této práci jsou představeny vlastnosti a využití kovových ftalocyaninů, stručně popsán postup depozice tenkých vrstev železného ftalocyaninu na Si(100), post-depoziční analýza pomocí XPS a aparatura k měření rentgenové reflektivity. Dále se věnujeme teoretickému popisu fyzikální podstaty rentgenové difrakce na krystalu, popisu problematiky měření rentgenové reflektivity a vyhodnocování získaných dat se zaměřením na zjištění tloušťky nadeponované vrstvy, identifikaci její krystalové struktury a mřížkových parametrů. Bylo zjištěno, že vrstvy železného ftalocyaninu, deponované na substrát o pokojové teplotě, rostou jako α -fáze ve tvaru jehlic kolmo na povrch vzorku, takže tloušťku vrstvy je kvůli vysoké drsnosti možné pouze odhadnout ze Scherrerovy rovnice pro dlouhé depozice. V případě kratších depozic (a tedy i nižší drsnosti) je možné použít metodu Kiessigových oscilací. Při post-depozičním žíhání jsme nebyli schopni vyvolat fázovou přeměnu materiálu, aniž by se odpařil z povrchu vzorku. Depozicí na substrát o teplotě 160° C jsme získali značně drsnou vrstvu s nejasnou krystalovou fází.

Summary

In this thesis we briefly outline the properties and utilization of metal phthalocyanines, the procedure of iron phthalocyanine thin film deposition on Si(100), the supplementary post-deposition analysis by XPS and the equipment used to measure X-ray reflectivity. Further we describe the theoretical description of physical background of X-ray diffraction on a crystal, the measurement of X-ray reflectivity and evaluation of acquired data, focusing on determination of the thin film thickness, identification of its crystal structure and lattice parameters. It has been found out that iron phthalocyanine thin films deposited on a substrate at room temperature grow as an α -phase in the shape of needles perpendicular to substrate surface, so the film thickness, due to high roughness of the film, can be only estimated with the help of Scherrer equation for long depositions. In the case of shorter depositions (and thus lower roughness) the Kiessig fringes method can be used. By the post-deposition annealing we were not able to induce a phase transition; at required temperatures all the material on the substrate evaporated. By a deposition on a substrate heated to 160° C we acquired considerably rough film with unclear crystalline phase.

Klíčová slova

Rentgenová reflektivita, Rentgenová difrakce, Železný ftalocyanin, Kiessigovy oscilace, Braggův pík, Scherrerova rovnice

Keywords

X-ray reflectivity, X-ray diffraction, Iron Phthalocyanine, Kiessig fringes, Bragg peak, Scherrer equation

TUČEK, M. *Organické materiály pro molekulární kvantové bity: příprava vrstev a jejich rentgenová analýza*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 37 s. Vedoucí doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Organické materiály pro molekulární kvantové bity: příprava vrstev a jejich rentgenová analýza“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení §§ 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení §§ 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....
(podpis autora)

Děkuji svému vedoucímu, doc. Čechalovi, za podporu, rychlou komunikaci a projevení důvěry v samostatnost. Velké díky také patří mému školiteli rentgenové analýzy, dr. Novákovi, který mi poskytl nezbytné informace o metodách a měřeních a provedl mě celým procesem analýzy mých vzorků, vždy velmi rychle, ochotně a hlavně trpělivě.

Děkuji také rodině a přátelům za vlídné slovo v těžkých chvílích.

Marek Tuček

Obsah

1 Úvod	1
2 Teoretická část	2
2.1 Ftalocyaniny	2
2.1.1 Charakteristika	2
2.1.2 Využití	2
2.2 Experimentální aparatura	3
2.2.1 Aparatura na přípravu vzorků	3
2.2.2 Rentgenový difraktometr	4
2.3 Rentgenová analýza vzorku	6
2.3.1 Krystalová mřížka	6
2.3.2 Mřížkové parametry	9
2.3.3 Tloušťka vrstvy a velikost krystalických zrn	11
3 Praktická část	14
3.1 Experimentální aparatura	14
3.1.1 Technické údaje	14
3.1.2 Skenovací módy pro rentgenovou analýzu	14
3.2 Analýza vzorků	14
3.2.1 Vyhodnocení dat	17
3.3 Fázová přeměna	25
3.3.1 Depozice za pokojové teploty	25
3.3.2 Depozice za zvýšené teploty	28
4 Shrnutí experimentu	31
5 Závěr	33

1. Úvod

Neidentifikovatelná modrá látka byla objevena náhodou roku 1927 ve Švýcarsku a o několik měsíců později ve Skotsku, a to nezávisle na sobě. Švýcarští vědci ji omylem syntetizovali spolu s měděným naftalocyaninem a měděným oktametylfthalocyaninem při syntéze ftalonitrilu; byla jí sice přiznána výjimečná stabilita, dále však zkoumána nebyla. Ve Skotsku byla tato látka objevena jako modrá nečistota při výrobě ftalimidu, který se dále používá k syntéze indiga. Podrobněji zkoumána byla až roku 1934 na Imperial College v Londýně, kde bylo objeveno, že je z hlediska struktury podobná porfyrinu v chlorofylu, s jedním atomem mědi uprostřed. Zde byla tato látka pojmenována ftalocyanin.

Kovové ftalocyaniny se vyznačují vysokou fyzikálně-chemickou stabilitou a zajímavými elektronickými vlastnostmi. Toto z nich v průběhu století vytvořilo značně vyhledávaný materiál pro široké pole vědecko-průmyslových aplikací.

V této práci zkoumáme, jak depoziční parametry a doplňující metody (například žíhání) ovlivňují strukturu a morfologii tenkých vrstev kovových ftalocyaninů, abychom získali základní data a zkušenosti v práci s nimi. Motivací výzkumu je možné uplatnění kovových ftalocyaninů jako molekulární kvantové bity.

V první části práce se věnujeme popisu funkcí a principů experimentální aparatury a teorii potřebné k pochopení problematiky a použitých experimentálních metod.

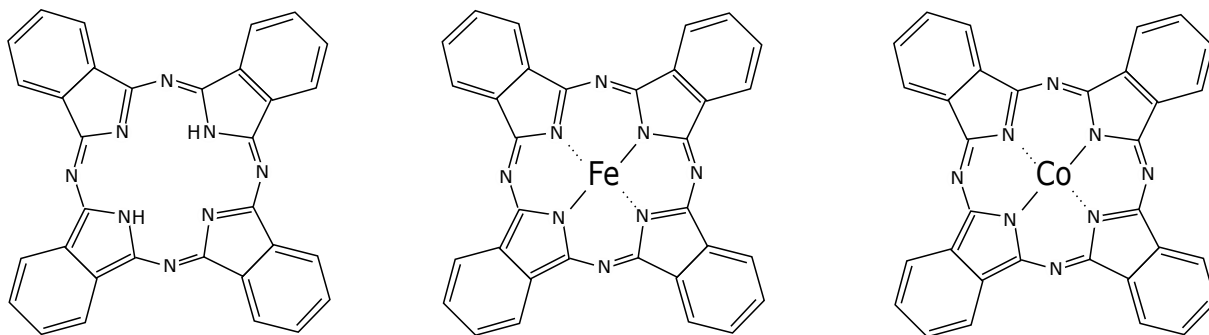
V druhé části práce se věnujeme vyhodnocení dat získaných metodou rentgenové reflektivity (XRR) a pomocí doplňkové analýzy (XPS, AFM).

2. Teoretická část

2.1. Ftalocyaniny

2.1.1. Charakteristika

Ftalocyaniny jsou organická aromatická barviva, nejčastěji intenzivně modré nebo zelené barvy. Zhruba 25% všech syntetických organických pigmentů jsou různé deriváty ftalocyaninu. Vnitřní prostor molekuly ftalocyaninu může být zaplněn celkem 62 různými ionty, přičemž základní forma této molekuly obsahuje v dutině 2 atomy vodíku (takový ftalocyanin se zkráceně zapisuje jako H_2Pc). Koordinační komplexy ftalocyaninu a jednoho nebo více iontů kovu se pak obecně zapisují jako MPc (například komplex se železem se zapisuje jako $FePc$). Čistý (nekovový) ftalocyanin a jeho kovové komplexy, zkoumané v této práci, ukazuje obr. 2.1. Kovové ftalocyaniny jsou obecně velice špatně rozpustné a to i v nepolárních rozpouštědlech.



Obrázek 2.1: Molekula nekovového („čistého“) ftalocyaninu H_2Pc (vlevo), molekula železného komplexu ftalocyaninu $FePc$ (uprostřed) a molekula kobaltového komplexu ftalocyaninu $CoPc$ (vpravo)

2.1.2. Využití

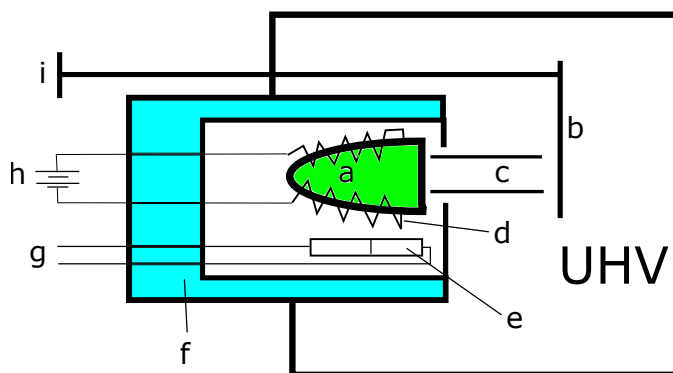
V posledních deseti letech jsou kovové ftalocyaniny hojně využívány v mnoha odvětvích, hlavně kvůli jejich vysoké schopnosti elektronového přenosu díky 18π konjugovanému systému vazeb v jejich cyklické struktuře. Kromě průmyslových barviv a katalyzátorů jsou používány v polovodičové technice^[1], v molekulární elektronice^[2], optoelektronice^[2] a kromě jiného i v senzorce^[3]. Relativně nově vznikajícím odvětvím je potenciální využití kovových ftalocyaninů jako molekulárních kvantových bitů, protože centrální kovový atom vykazuje dobře měřitelný magnetický moment. Dále také díky jejich stabilitě, jednoduché manipulovatelnosti a nízké ceně.

2.2. Experimentální aparatura

2.2.1. Aparatura na přípravu vzorků

UHV evaporační komora

Příprava tenkých vrstev MPC probíhá ve vakuové komoře za podmínek velmi vysokého vakua (UHV), řádově 10^{-7} Pa. Napařovaná látka je v práškové formě umístěna do keramického kalíšku uvnitř efúzní cely (schéma popisuje obr. 2.2), který je ohříván odporovým drátem připojeným k laboratornímu zdroji. Teplem odpařené molekuly odcházejí z cely přes kolimátor, který zajistí fokusaci molekul do úzkého kužele, aby proud molekul směřoval na substrát. Za kolimátorem se nachází záklopka, pomocí které můžeme blokovat proud molekul. Uvnitř cely je dále umístěn termočlánek typu J, pomocí kterého můžeme sledovat teplotu kalíšku, přičemž předpokládáme, že látka uvnitř má přibližně stejnou teplotu. Vnější plášť efúzní cely je chlazen vodou.



Obrázek 2.2: Schématické znázornění efúzní cely. a) odpařovaná látka, b) záklopka, c) kolimátor, d) ohřevný drát, e) termočlánek, f) vodní chlazení, g) kontakty termočláneku, h) laboratorní proudový zdroj, i) ovládání záklopy

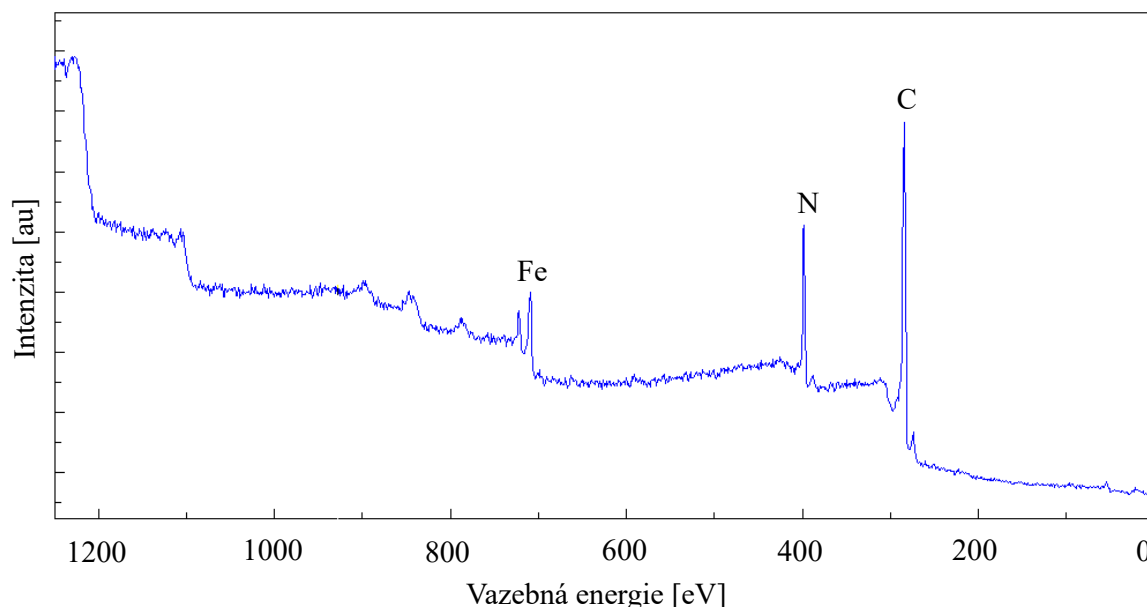
Odpařené molekuly dopadají na substrát umístěný uvnitř UHV komory na paletce uzpůsobené k žíhání substrátu. Před každou depozicí je nutné substrát vyžít, aby se zbavil nečistot. K žíhání je používán laboratorní proudový zdroj ovládaný počítačem.

XPS

Po depozici je vzorek i s paletkou, stále za ultravysokého vakua, přesunut do sousední komory, kde je na něm dále provedeno měření pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Rentgenové fotony dopadají na vzorek a z obalů atomů vyrážejí elektrony, které odcházejí ze vzorku a přes analyzátor do detektoru. Podle energie detekovaných elektronů lze přesně určit, ze kterého orbitalu kterého prvku elektrony pochází, protože vazebná energie elektronů se liší pro každý orbital každého prvku. Pomocí této metody jsme tedy schopni vidět relativní zastoupení prvků zkoumaného vzorku. Příklad datového výstupu XPS měření ukazuje obr. 2.3.

2.2. EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA



Obrázek 2.3: Ukázka datového výstupu měření XPS s vyznačenými píky železa, dusíku a uhlíku. Vzorek FePc 45

2.2.2. Rentgenový difraktometr

Zdroj rentgenového záření

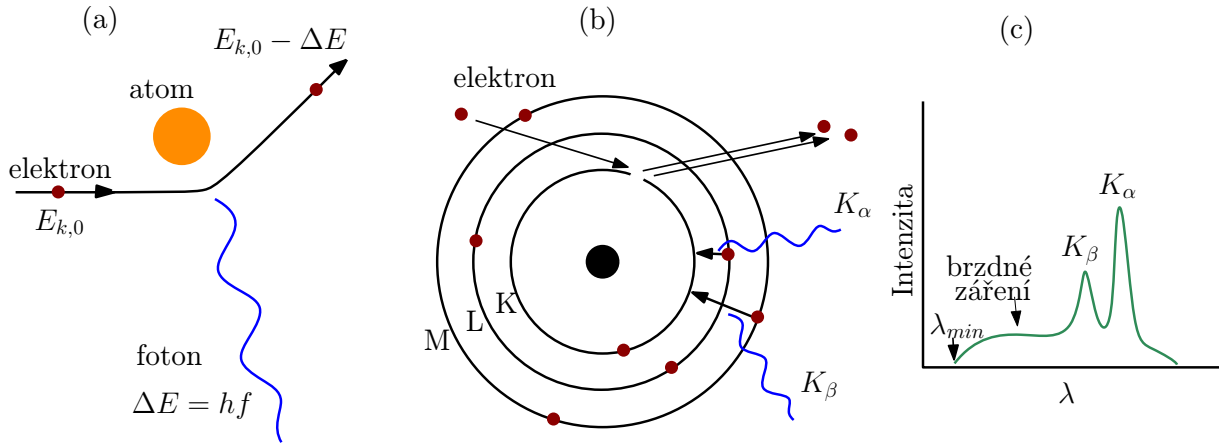
Zdrojů rentgenového záření se ve vědeckých zařízeních používá několik typů, nejběžnějším z nichž je tzv. rentgenka. Jedná se o vakuovou trubici, která obsahuje dvě elektrody. Z katody vyletují elektrony, které jsou urychlovány směrem k anodě. Při kontaktu s materiálem anody začne elektron zpomalovat a vyzařovat tzv. brzdné záření – takto vzniká spojitá část rentgenového spektra (viz obr. 2.4). K_{α} a K_{β} fotony vznikají při zaplnění díry po elektronu v nejvnitřnější slupce obalu, který byl vyražen dopadajícím elektronem. K_{α} označuje přechod z druhé nejvnitřnější slupky, K_{β} přechod z třetí nejvnitřnější hladiny.

Pro analýzu tenkých vrstev se nejčastěji používá měděná anoda, jejíž charakteristická K_{α} čára o vlnové délce 1,54 Å poskytuje maximum intenzity v porovnání s ostatními vlnovými délkami. Méně než 0,3% vstupního výkonu je vyzářeno ve formě rentgenových fotonů skrz beryliové okénko ven z trubice (beryllium je transparentní pro rentgenové záření)^[4].

Efektivní modifikace obyčejné rentgenky se nazývá „rotační anoda“. Anoda v rentgenové trubici rotuje, takže dochází k lepšímu odvodu tepla a je tedy možné dosáhnout vyššího výkonu.

Kolimátory a monochromátory

Pro experimenty s vysokým rozlišením je nutné, aby na vzorek a později na detektor dopadal dobře kolimovaný a monochromatický svazek^[4]. Proto je nutné mezi zdroj záření, vzorek a detektor vkládat optická zařízení nazývaná kolimátory a monochromátory.



Obrázek 2.4: Schématické znázornění vzniku rentgenového záření. (a) vznik brzdňného zářění, (b) vznik charakteristického zářění, (c) schématické znázornění závislosti intenzity rentgenového zářění na vlnové délce.

Monochromátor je optický element, který z přichozího spektra odfiltruje všechny nežádoucí vlnové délky až na jednu. K tomu je využíván krystal o vhodných parametrech, nastavený do určité polohy tak, aby podle Braggova zákona (viz níže) docházelo ke konstruktivní interferenci pouze pro danou vlnovou délku.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

kde d je meziovinná vzdálenost v krystalu, θ je úhel mezi dopadajícím paprskem a krystalovou rovinou, λ je vlnová délka zářění a n je difrakční řád (Braggův zákon bude detailněji popsán níže). Nejdůležitějším parametrem monochromátoru je tedy jeho meziovinná vzdálenost d . V praxi je takovýchto krystalů použito více za sebou, aby byla získána co nejpřesnější vlnová délka.

Kolimátor je jednoduchá štěrbinová omezující optický svazek na požadovanou plochu. U rentgenových difraktometrů jsou používány kombinace jednoduchých vertikálních štěrbin o daném průměru a tzv. Sollerových štěrbin, což jsou štěrbinové tvořené paralelním uspořádáním více tenkých plátek vedle sebe, díky čemuž je dosaženo nízké rozbíhavosti svazku.

Detektor

Detektory jsou používány k záznamu odražené intenzity v určité pozici v určitém čase, čehož můžeme dosáhnout buď pohybem bodového detektoru přes difrakční křivku nebo použitím 1D nebo 2D záznamového prvku ve fixní pozici^[4].

Komerčně dostupné rentgenové difraktometry a reflektometry jsou často vybaveny proporčními nebo scintilačními čítači. Proporční čítač se skládá z kovového cylindru s centrální anodou a mylarového nebo beryliového okénka. Cylindr je naplněn xenonem s příměsí CO_2 nebo CH_4 kvůli vybití ionizovaného oblaku vytvořeného proletujícím fotonem. Počet molekul plynu ionizovaných přichozím fotonem je úměrný jeho energii^[4].

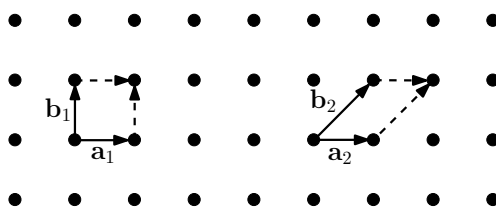
Ve scintilačním detektoru přichozí rentgenový foton naráží na fluorescentní krystal, který emituje fotony viditelného světla. Foton o energii 8 keV produkuje zhruba 500 fotonů ve viditelném spektru, z nichž zhruba 50% opouští scintilační krystal směrem k fotonásobiči, kde tvoří elektronový pulz blízko anodě, který je pak měřen^[4].

2.3. Rentgenová analýza vzorku

2.3.1. Krystalová mřížka

Zcela zásadní vlastnost látek je uspořádání jejich atomů na mikroskopické úrovni, které značně ovlivňuje jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Typickým příkladem odlišnosti fyzikálních a chemických vlastností látky v závislosti na jejím vnitřním uspořádáním je rozdíl mezi diamantem a grafitem – obě látky jsou složeny pouze z atomů uhlíku, ale mají zcela odlišnou strukturu.

Uspořádání atomů v krystalech lze popsat pomocí konceptu krystalických mřížek. Tento koncept je založen na chápání krystalické struktury jako elementární buňky, opakující se ve všech směrech prostoru, který krystal zabírá. Proto k popisu celé krystalové mřížky používáme pouze rozložení atomů v elementární buňce, určené jejich souřadnicemi – jednotlivé krystalické látky se od sebe odlišují tvarem elementární buňky, jejími rozměry a polohami atomů v ní obsažené.

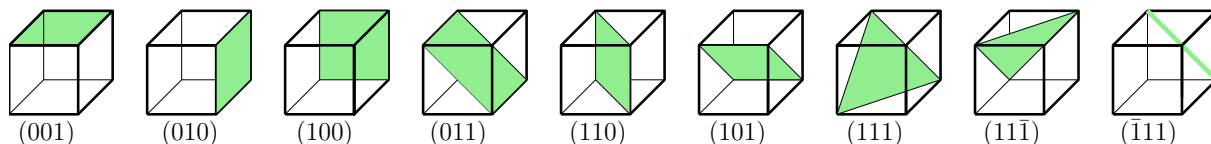


Obrázek 2.5: Znázornění konstrukce mřížek pomocí translačních vektorů \mathbf{a} a \mathbf{b} v dvojrozměrném prostoru.

Millerovy indexy

V krystalografii jsou vektory a roviny v elementární buňce zaznamenávány pomocí Millerových indexů (hkl) .

Millerovy indexy roviny lze získat následovně: určíme body v x , y a z směru, kde se rovina protne se souřadnicovou osou. Jejich převrácené hodnoty $\frac{1}{x}$, $\frac{1}{y}$ a $\frac{1}{z}$ upravíme tak, aby v nich nevystupovaly zlomky a nakonec upravíme výsledné hodnoty tak, aby čísla neměla žádného společného dělitele. Je-li tedy hodnota indexu rovna nule, pak se rovina s danou osou neprotne. Pokud je hodnota Millerova indexu záporná, neznačí se pomocí znaménka mínus (-1) , ale pomocí čáry nad indexem $(\bar{1})$. Různé roviny v elementární buňce a jejich odpovídající Millerovy indexy popisuje obr. 2.6. S Millerovými indexy se můžeme běžně setkat například při charakterizaci křemíkových substrátů, které jsou popsány pomocí povrchové roviny, například Si(100) nebo Si(111).



Obrázek 2.6: Znázornění krystalových rovin v elementární buňce s příslušnými Millerovými indexy.

Bravaisovy buňky

Krystalické látky existují pouze ve čtrnácti možných uspořádáních, které se nazývají Bravaisovy buňky. Rozlišujeme 7 tvarů elementárních buněk s několika typy centrování. Všechny Bravaisovy buňky popisuje obr. 2.7.

Existuje 7 krystalových soustav:

- **Triklinická** $a \neq b \neq c$; $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
- **Monoklinická** $a \neq b \neq c$; $\gamma = \beta = 90^\circ$, $\alpha \neq 90^\circ$
- **Ortorombická** $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- **Tetragonální** $a = b$, $a \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- **Trigonální** $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- **Hexagonální** $a = b$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
- **Kubická** $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Dále u každé buňky rozlišujeme různé typy centrování neboli rozmístění jiných atomů než těch, které se nacházejí ve vrcholech elementární buňky. Existují 4 typy centrování: primitivní (buňka neobsahuje žádné mřížové body kromě těch ve vrcholech buňky; značí se písmenem P), prostorové centrování (atom se nachází na spojnici tělesových úhlopříček buňky; značí se písmenem I), boční centrování (dva atomy leží v protilehlých stěnách buňky; značí se písmenem C) a plošné centrování (v každé stěně buňky se nachází atom; značí se písmenem F).

Braggův zákon

Dopadá-li na krystal rentgenové záření, je toto záření rozptylováno na periodické elektronové struktuře materiálu. V některých směrech interferují rozptýlené vlny destruktivně, čímž vznikají minima intenzity. V jiných směrech je interference konstruktivní, což dává maxima intenzity^[5]. I když je tento proces difrakce rentgenového záření na krystalu složitý, lze směry maxim určit pomocí jednoduché představy – tyto směry odpovídají situaci, jako by se rentgenové záření odrazilo na soustavě rovin proložených atomy krystalu^[5]. K popisu této interference odraženého záření slouží Braggův zákon

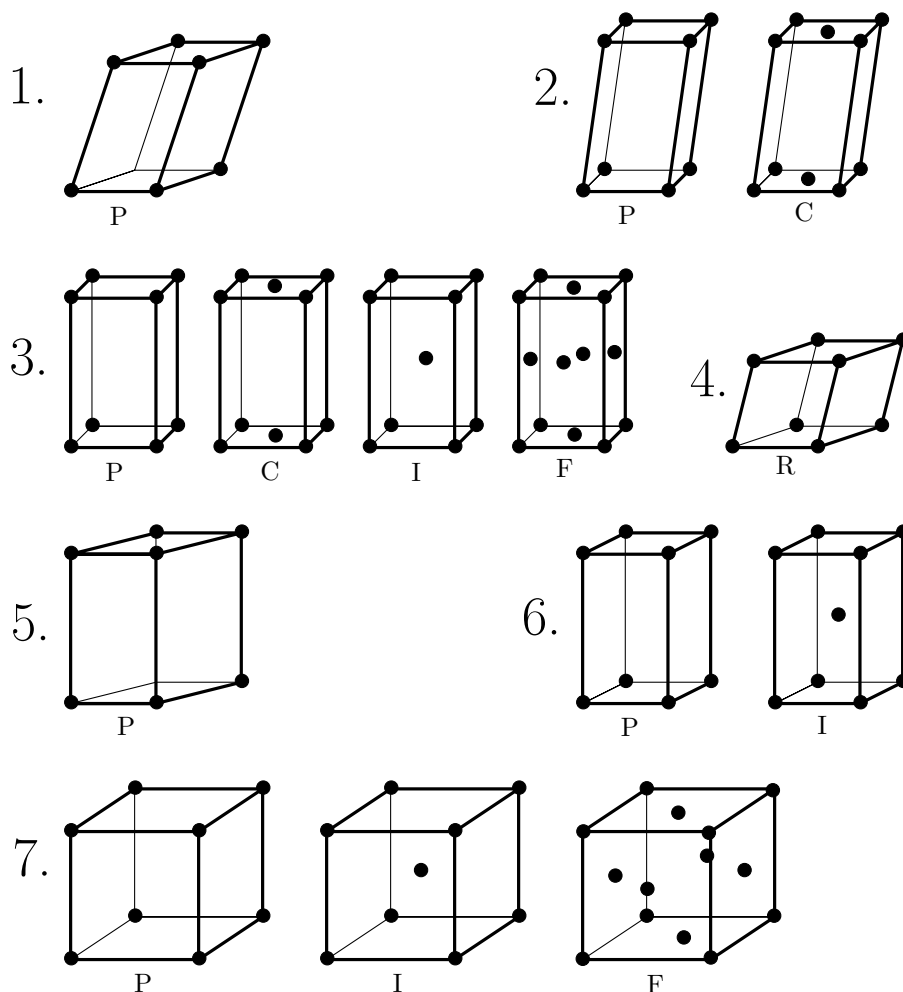
$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

kde d je vzdálenost dvou rovin v krystalu, θ je úhel mezi paprskem a rovinou (tedy ne odchylna paprsku od normály, jak je zvykem v optice), λ je vlnová délka použitého záření a n je difrakční řád. Braggův zákon názorně ukazuje obr. 2.8.

Identifikace krystalové mřížky

Pokud budeme rovnoběžným svazkem rentgenového záření ozařovat krystal a budeme detekovat rozptýlené záření ve velkém rozsahu úhlů, získáme sled Braggových píků různé intenzity, jakoby se záření odrazilo od množiny rovnoběžných rovin (některé roviny jsou zobrazeny na obr. 2.9).

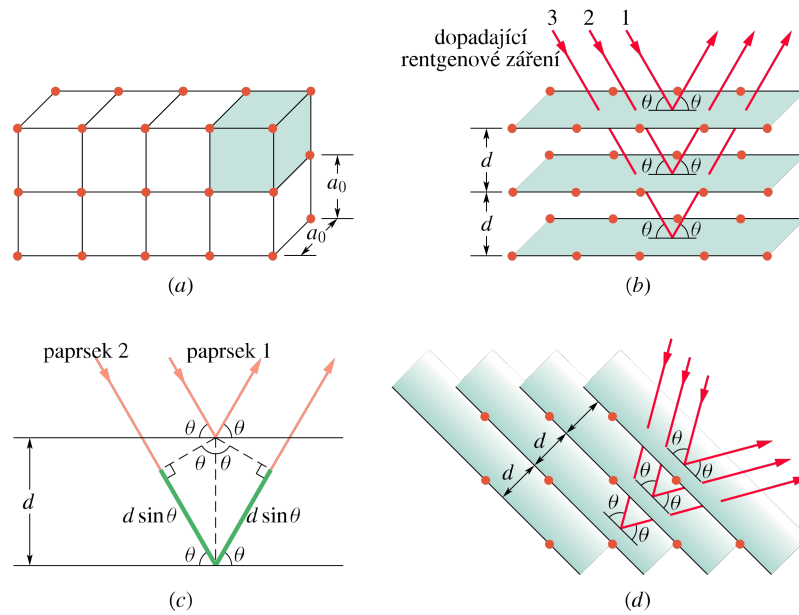
2.3. RENTGENOVÁ ANALÝZA VZORKU



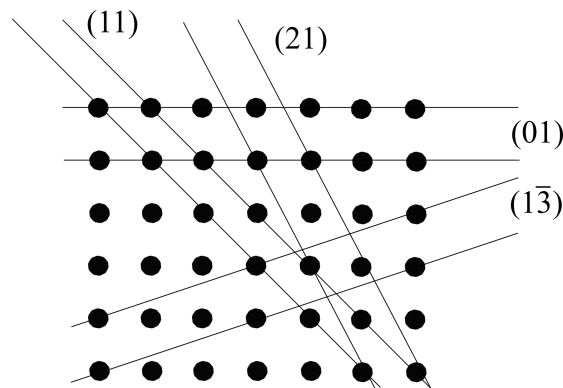
Obrázek 2.7: 14 Bravaisových buněk. 1 – triklinická soustava, 2 – monoklinická soustava, 3 – ortorombická soustava, 4 – trigonální soustava, 5 – hexagonální soustava, 6 – tetragonální soustava, 7 – kubická soustava. Primitivní buňka trigonální soustavy je označena písmenem R (jde o tzv. romboedrickou buňku), primitivní buňky ostatních soustav jsou označeny písmenem P; prostorově centrované buňky jsou označeny písmenem I; bočně centrované buňky jsou označeny písmenem C; plošně centrované buňky jsou označeny písmenem F.)

Každý Braggův pík je nutné nejprve popsat Millerovým indexem, tj. identifikovat odraznou rovinu, které odpovídá naměřená intenzita. Pro krystaly s kubickou mřížkou lze toto indexování provést analyticky jednoduše, pro ostatní krystaly je výhodnější použít vhodný indexovací software.

Při rozptylu monochromatického záření na ideální monokrystalické tenké vrstvě nebude možné pozorovat píky od všech možných krystalických rovin. Každý materiál a jeho krystalická fáze vykazují specifické úhlové polohy a relativní intenzity difrakčních (Braggových) píků, což souvisí s parametry elementární buňky a rozložení atomů v ní (viz níže).



Obrázek 2.8: (a) Prostá kubická mřížka. Elementární buňka je vyznačena stínováním. (b) Dopadající rentgenové záření difraktuje na struktuře (a). Rentgenové záření difraktuje tak, jako by se odrazilo od soustavy rovnoběžných rovin. (c) Dráhový rozdíl vln efektivně odražených dvěma sousedními rovinami je $2d \sin \theta$. (d) Rozptyl rentgenového záření na jiné sadě atomových rovin. Převzato z [5].



Obrázek 2.9: Zobrazení různých rovin s příslušnými Millerovými indexy, na kterých se odrazí záření, v dvojrozměrné čtvercové mřížce.

2.3.2. Mřížkové parametry

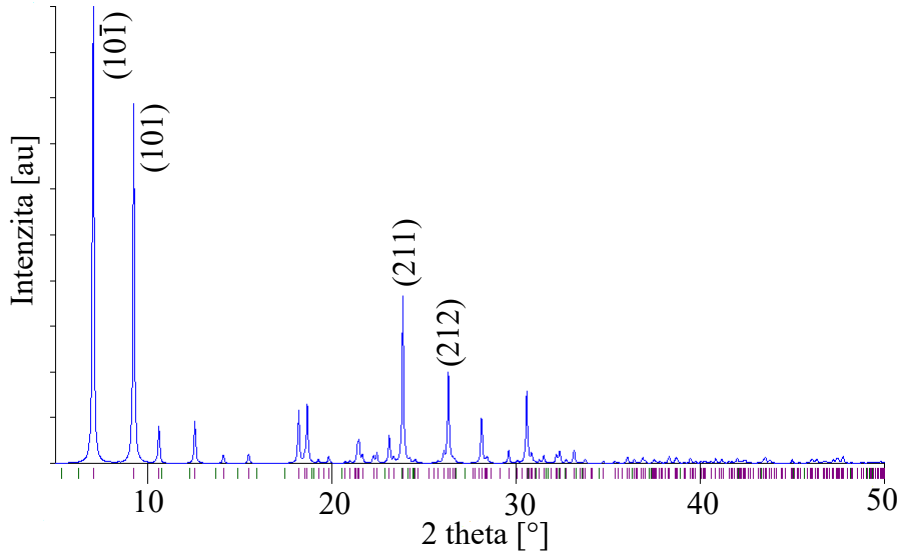
Reciproká mřížka

Ve fyzice pevných látek a krystalografii je často používána reciproká mřížka. Vektory \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* a \mathbf{c}^* reciproké mřížky zavedeme pomocí vektorů \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} přímé mřížky vztahy [7]

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (2.3)$$

Výraz $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ je roven objemu V elementární buňky v přímém prostoru. Koeficient 2π je v krystalografii někdy vynecháván [7].

2.3. RENTGENOVÁ ANALÝZA VZORKU



Obrázek 2.10: Závislost intenzity rozptýleného záření na deviačním úhlu 2θ pro práškový β -FePc s provedeným indexováním některých píků. Tyto píky jsou označovány jako Braggovy píky a každý z nich odpovídá rozptylu na jiné krystalografické rovině. Převzato a upraveno z: [6].

Body reciproké mřížky jsou mapovány vektorem \mathbf{G} , který je lineární kombinací vektorů \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* a \mathbf{c}^* , jak ukazuje vztah

$$\mathbf{G} = \nu_1 \mathbf{a}^* + \nu_2 \mathbf{b}^* + \nu_3 \mathbf{c}^*, \quad (2.4)$$

kde ν_1 , ν_2 a ν_3 jsou celá čísla. Vektor \mathbf{G} v tomto tvaru je vektor reciproké mřížky [7].

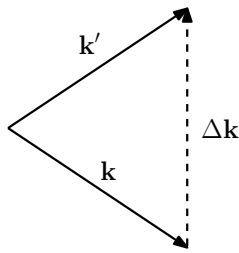
Difrakční podmínka

Zavedeme vektor $\Delta\mathbf{k}$ tak, aby

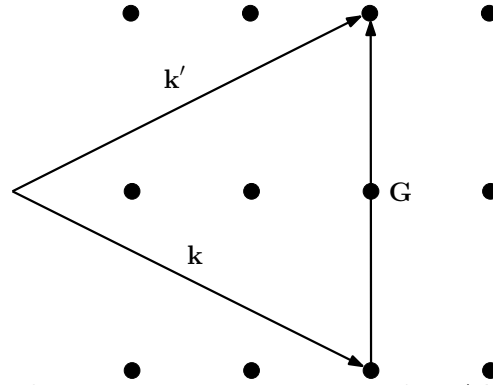
$$\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}', \quad (2.5)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor dopadající vlny a \mathbf{k}' je vlnový vektor odražené vlny [7]. Vektor $\Delta\mathbf{k}$ značí změnu vlnového vektoru dopadající vlny a je nazýván **rozptylový vektor** (obr. 2.11). Z Fourierovy analýzy plyne [7], že amplituda rozptýleného záření je zanedbatelná, pokud není splněna podmínka

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.6)$$



Obrázek 2.11: Definice rozptylového vektoru $\Delta\mathbf{k}$ tak, aby $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. V Braggově rozptylu musí každý povolený vektor $\Delta\mathbf{k}$ být roven některému vektoru reciproké mřížky \mathbf{G} .

Obrázek 2.12: Pro Braggův rozptyl je $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$.

Výpočty parametrů mřížek

V obr. 2.12 je ukázáno, že $|\mathbf{G}| = d_{hkl}^*$, kde d_{hkl}^* je vzdálenost dvou rovnoběžných rovin, kolmých na \mathbf{G} s indexy (hkl) v recipročním prostoru. Pro přímý prostor pak platí^[7]

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \quad (2.7)$$

Koeficient 2π je v krystalografii vynecháván^[7].

Budeme-li uvažovat, že

$$d_{hkl}^* = |\mathbf{G}| = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|, \quad (2.8)$$

tak platí i

$$(d_{hkl}^*)^2 = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| \cdot |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| \quad (2.9)$$

Úpravou této rovnice pro příslušné typy Bravaisových buněk získáme vztahy pro výpočty předem neznámých délek hran a velikostí úhlů buněk (viz tab.2.1). Hodnotu d_{hkl} je možné získat přímo z Braggova zákona (2.2), kde jako úhel dopadu θ bude použita úhlová poloha některého Braggova píku, a hodnoty koeficientů h , k a l je možné získat identifikací správných Millerových indexů daného Braggova píku.

2.3.3. Tloušťka vrstvy a velikost krystalických zrn

Kiessigovy oscilace

Ke zjištění tloušťky tenké vrstvy nejlépe poslouží jev zvaný Kiessigovy oscilace. Jde o zvlnění křivky naměřené intenzity rentgenové odrazivosti (X-ray reflectivity, XRR) pro hodnoty dopadového úhlu mezi kritickým úhlem θ_c a prvním Braggovým píkem, jak ukazuje obr. 2.13.

Kiessigovy oscilace vznikají interferencí paprsku (viz obr. 2.14) odraženého od rozhraní prostředí-vrstva s paprskem odraženého od rozhraní vrstva-substrát dle Braggova zákona (2.2)^[4]. Jednotlivé oscilace odpovídají jednotlivým difrakčním maximům, popsaným v Braggově zákoně.

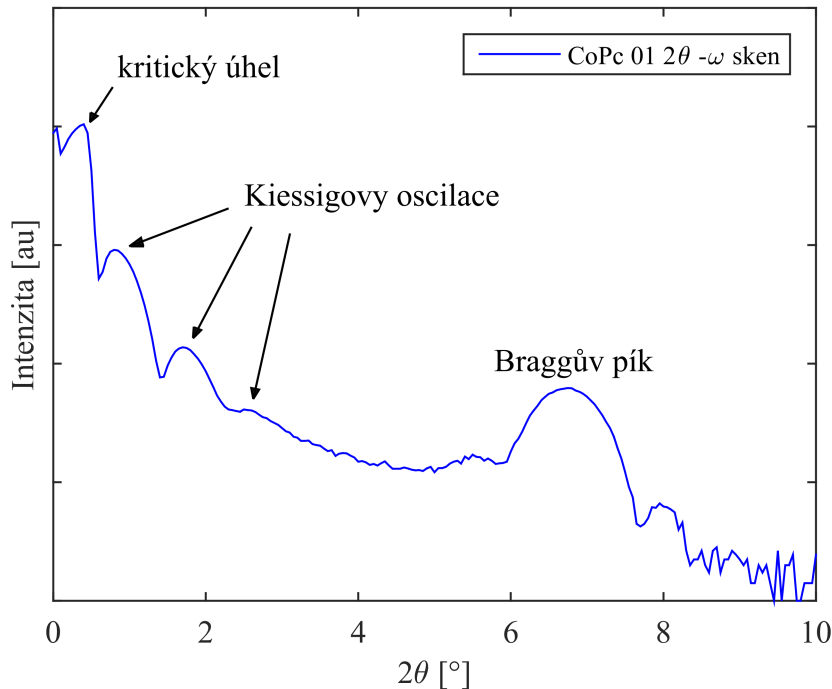
Pro výpočet tloušťky vrstvy využijeme vztah popsaný v^[4]

$$\theta_{in}^2 - \theta_c^2 = n^2 \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2, \quad (2.10)$$

2.3. RENTGENOVÁ ANALÝZA VZORKU

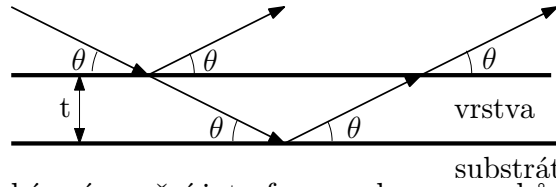
Tabulka 2.1: Vzorce pro výpočet mřížkových parametrů vypočtené z rovnice (2.9) s eliminací některých parametrů, které jsou přesně dané v popisu Bravaisových mřížek (sekce 2.3.1)

Kubická	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonální	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorombická	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonální	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoklinická	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triklinická	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [(hbc \sin \alpha)^2 + (kac \sin \beta)^2 + (lab \sin \gamma)^2 + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)]$
Trigonální	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^3(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$



Obrázek 2.13: Ukázka naměřených dat XRR s identifikovaným kritickým úhlem, Kiessigovými oscilacemi a Braggovým píkem. Vzorek CoPc 01.

kde θ_{in} je úhel dopadu odpovídající n-tému Kiessigově proužku, θ_c je kritický úhel (oba úhly jsou v radiánech), λ je vlnová délka použitého záření a t je tloušťka vrstvy. V praxi



Obrázek 2.14: Schématické znázornění interference dvou paprsků, dopadajících pod úhlem θ na vrstvu tloušťky t - vznik Kiessigových proužků.

je lepší dosazovat polohu minim, protože maxima Kiessigových oscilací jsou často neostrá. Tloušťka vrstvy je pak dána vztahem

$$\theta_{in}^2 - \theta_c^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2, \quad (2.11)$$

Nejistota hodnoty tloušťky vrstvy Δt závisí na nejmenším úhlovém kroku měření $\Delta\theta_i$ a tloušťce t . Odhadnout lze pomocí vztahu^[4]

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta\theta_i}{\theta_i} \approx \frac{1}{n_{max}}. \quad (2.12)$$

Scherrerova rovnice

Scherrerovu rovnici^[8] lze využít k výpočtu průměrné velikosti krystalických zrn^[9] ve směru kolmém na danou krystalografickou rovinu. Má tvar

$$\bar{t} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (2.13)$$

kde \bar{t} je průměrná velikost zrn ve směru kolmém na rovinu (hkl) , K je numerický faktor (obvykle je používána hodnota $K = 0,9$), β_{hkl} je pološířka (full-width at half-maximum, FWHM) Braggova píku s indexy (hkl) v radiánech a θ je úhlová poloha maxima daného Braggova píku^[8;9] (viz obr. 2.13). Pro zjištění pološířky daného píku je nutné jej tedy proložit funkcí, nejčastěji používaná je Gaussova funkce.

3. Praktická část

3.1. Experimentální aparatura

3.1.1. Technické údaje

Depozice

Pro výrobu všech vzorků byl jako substrát použit Si(100) s rezistivitou $\rho = 5,0 - 8,0 \Omega \cdot \text{m}$. Po vložení do UHV komory „Ježek“ na Ústavu fyzikálního inženýrství byl každý vzorek žíhán pomocí laboratorního zdroje Manson HCS-3602 proudem 2,2 A po dobu dvou hodin. Žhavení ftalocyaninu uvnitř efúzní cely bylo prováděno pomocí laboratorního zdroje Stratron 3225.4, teplota uvnitř efúzní cely byla určována pomocí termočlánu typu J (teplota byla však pouze orientační kvůli nespolehlivosti měření teploty uvnitř efúzní cely pomocí termočlánu). Tlak v komoře byl měřen pomocí Bayard-Alpertovy ionizační měřky.

K depozici byl použit β -FePc v práškové formě o čistotě 90%, dodávaný firmou Sigma-Aldrich.

Data byla zpracovávána a vyhodnocována v prostředí Matlab (verze R2015a).

Difraktometr

K rentgenové analýze vyrobených vzorků byl použit přístroj Rigaku SmartLab 9kW, poskytnutý výzkumnou infrastrukturou CEITEC CFNano. Jako zdroj rentgenového záření byla použita rotační anoda, za kterou se nacházel monochromátor, Sollerova štěrbina 5° a vertikální motorizovaná štěrbina 2 mm. Za vzorkem se nacházely v tomto pořadí tyto optické elementy: vertikální motorizovaná štěrbina, díra, Sollerova štěrbina 5° , vertikální motorizovaná štěrbina, atenuátor a jednodimenzionální scintilační detektor.

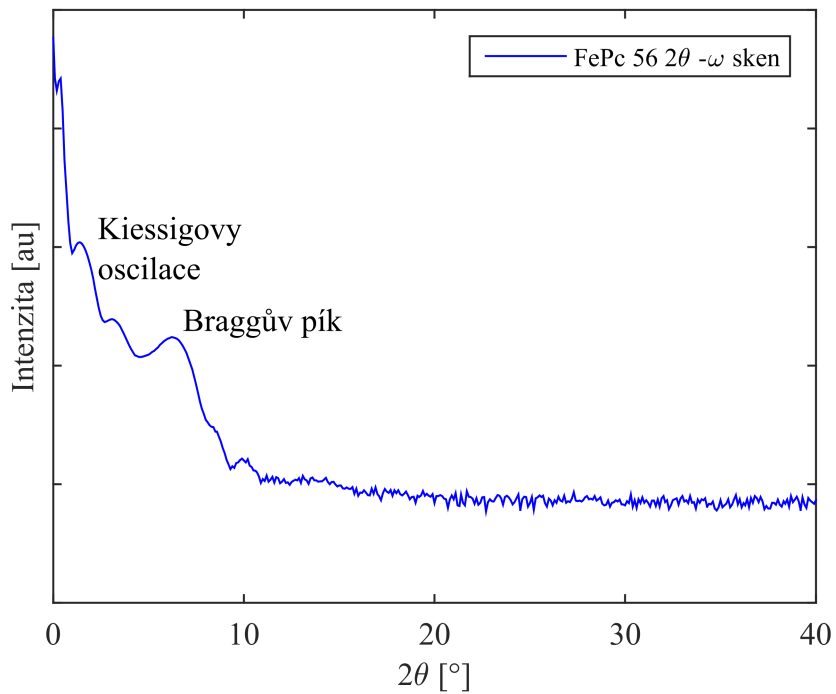
3.1.2. Skenovací módy pro rentgenovou analýzu

Pro analýzu vzorku byl použit $2\theta - \omega$ sken. Při tomto skenovacím módu zůstává vzorek ve stabilní pozici a zdroj a detektor se postupně naklápí o stejný úhlový krok vzhledem ke vzorku, takže úhel dopadu primárního svazku je roven úhlu výstupu. Jedná se tedy o „zrcadlový odraz“. Na křivce takto naměřené reflektivity mohou být pozorovány Kiessigovy oscilace a Braggovy píky (viz obr. 3.1 a 3.2).

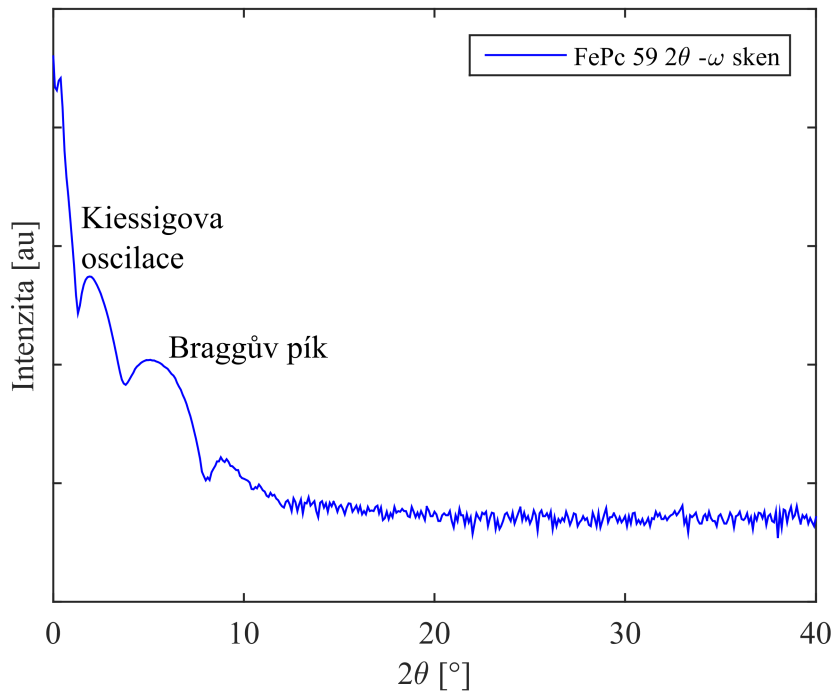
3.2. Analýza vzorků

U každého vzorku figurovalo několik depozičních parametrů - čas, žhavicí proud, teplota (získaná z napětí na termočlánu) a tlak v komoře. Jediné přímo ovlivňované parametry byly čas a žhavicí teplota, přičemž teplota získaná pomocí termočlánu je pouze orientační, protože termočlánek nebyl v efúzní cele umístěn přímo v zahřívané látce. Teplota vypařované látky je však důležitá jen pro odhad tloušťky vrstvy, pro který jsme použili přesnější metodu - výpočet pomocí Kiessigových oscilací (viz rovnice (2.10)), popřípadě odhad průměrného vertikálního rozměru krystalových zrn pomocí Scherrerovy rovnice (2.13)^[8;9]. Rozhodující pro růst krystalů je teplota substrátu, která byla ve všech případech kromě studia fázové přeměny udržována na pokojové teplotě.

Určení krystalové mřížky



Obrázek 3.1: Naměřená data rentgenové reflektivity pro úhel $2\theta \in \langle 0, 40 \rangle^\circ$ s označením Kiessigových oscilací a 1. Braggova píku. Vzorek FePc 56.

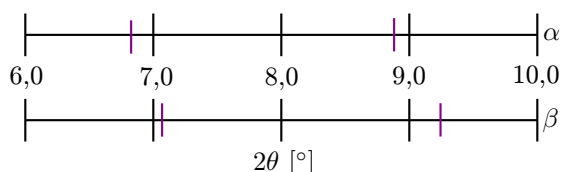


Obrázek 3.2: Naměřená data rentgenové reflektivity pro úhel $2\theta \in \langle 0, 40 \rangle^\circ$ s označením Kiessigových oscilací a 1. Braggova píku. Vzorek FePc 59.

3.2. ANALÝZA VZORKŮ

Jak bylo řečeno v sekci 2.3.1, k určení typu krystalové mřížky bylo potřeba nejprve provést indexování naměřených Braggových píků. Těch nebyl naměřen dostatečný počet (viz obr. 3.1 a 3.2), aby bylo možné provést indexování (analyticky nebo pomocí softwaru) a na základě něj určit typ krystalové mřížky. Proto jsme byli nuceni odvolat se na Cambridžskou databázi krystalografických dat^[6] (Cambridge Crystallographic data centre, CCDC) a provést srovnání pozorovaných difrakčních píků na našich vzorcích s očekávanými polohami píků objemových fází z krystalografické databáze.

Železný ftalocyanin se běžně vyskytuje ve dvou formách – α a β (nazývané taky α - a β -fáze)^[10;6]. Každá z těchto forem má Braggovy píky na jiných pozicích. α -fázi odpovídá úhlová poloha 1. píku $2\theta \approx 6,8^\circ$ ^[9] a 2. píku $2\theta \approx 8,8^\circ$. Úhlová poloha 1. píku β -fáze je $2\theta \approx 7,1^\circ$ a 2. píku je $2\theta \approx 9,3^\circ$ ^[6] (viz obr. 3.3).



Obrázek 3.3: Úhlová poloha charakteristických Braggových píků α -fáze a β -fáze znázorněná fialovou čarou na číselné ose. Převzato z:^[6]

Určení mřížkových parametrů

V sekci 2.3.2 byl uveden postup ke spočtení mřížkových parametrů z naměřených dat. Jak však lze vidět, každá rovnice obsahuje minimálně 3 proměnné (kubická mřížka). K vyčíslení tří neznámých parametrů jsou potřeba minimálně 3 rovnice, k jejichž sestavení bychom tedy potřebovali minimálně 3 indexované Braggovy píky, což nám morfologie vrstev a naměřená data neumožnili (viz obr. 3.1 a 3.2). Byli jsme tedy opět donuceni odvolat se na již provedený výzkum a získat mřížkové parametry obou známých forem (α a β) z již známých výsledků pro objemový materiál.

Tabulka 3.1 ukazuje mřížkové parametry ortorombické α -fáze a monoklinické β -fáze FePc^[10].

Tabulka 3.1: Mřížkové parametry obou krystalových forem FePc (převzato z^[10])

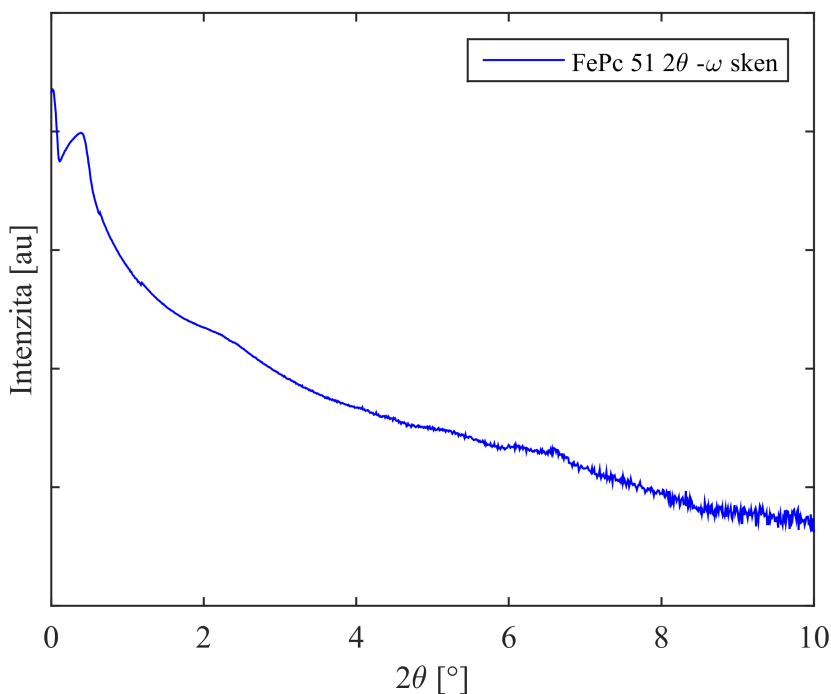
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
α -fáze	25,50	3,79	25,2	90,0
β -fáze	14,61	4,80	19,41	120,8

3.2.1. Vyhodnocení dat

Tabulka 3.2: Depoziční parametry a vypočítané tloušťky vrstev vzorků FePc 51-73. U vzorků FePc 65 a FePc 67 byla tloušťka vrstvy odhadnuta jako průměrný vertikální rozměr zrn.

vzorek	délka depozice [h]	napětí [mV]	teplota [°C]	tlak [Pa]	tloušťka vrstvy [nm]
FePc 51	1	17,6	~ 350	$\sim 5,2 \cdot 10^{-5}$	–
FePc 55	4	17,7	~ 350	$\sim 5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \pm 0,1$
FePc 56	5	17,8	~ 350	$\sim 1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \pm 0,09$
FePc 59	3	17,7	~ 350	$\sim 7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,93 \pm 0,05$
FePc 65	14	22,7	~ 440	$\sim 1,8 \cdot 10^{-6}$	~ 45,5
FePc 67	6	19,3	~ 380	$\sim 5,0 \cdot 10^{-6}$	~ 44,7
FePc 72	4	19,4	~ 380	$\sim 3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \pm 0,04$
FePc 73	2	19,4	~ 380	$\sim 2,6 \cdot 10^{-6}$	–

FePc 51

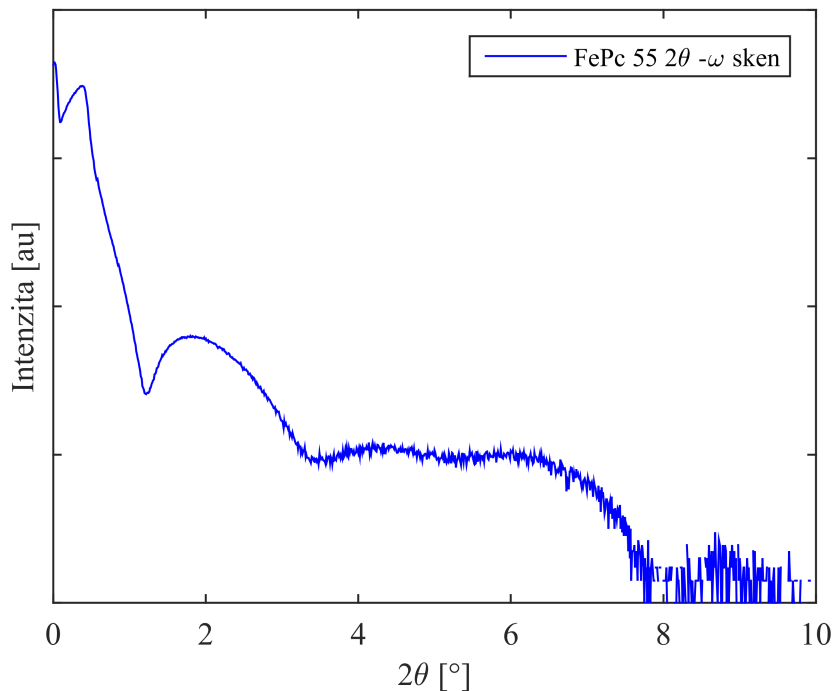


Obrázek 3.4: Naměřená křivka rentgenové reflektivity s náznakem Kiessigovy oscilace a miniaturním Braggovým píkem. Vzorek FePc 51.

Na křivce reflektivity bylo možné rozpoznat velice slabou Kiessigovu oscilaci a miniaturní Braggův pík v poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$. Vyrostlá vrstva byla tedy identifikována jako α -fáze. Tloušťku vrstvy však nebylo možné spočítat z Kiessigových oscilací ani odhadnout velikost zrn kolmo k substrátu ze Scherrerovy rovnice.

3.2. ANALÝZA VZORKŮ

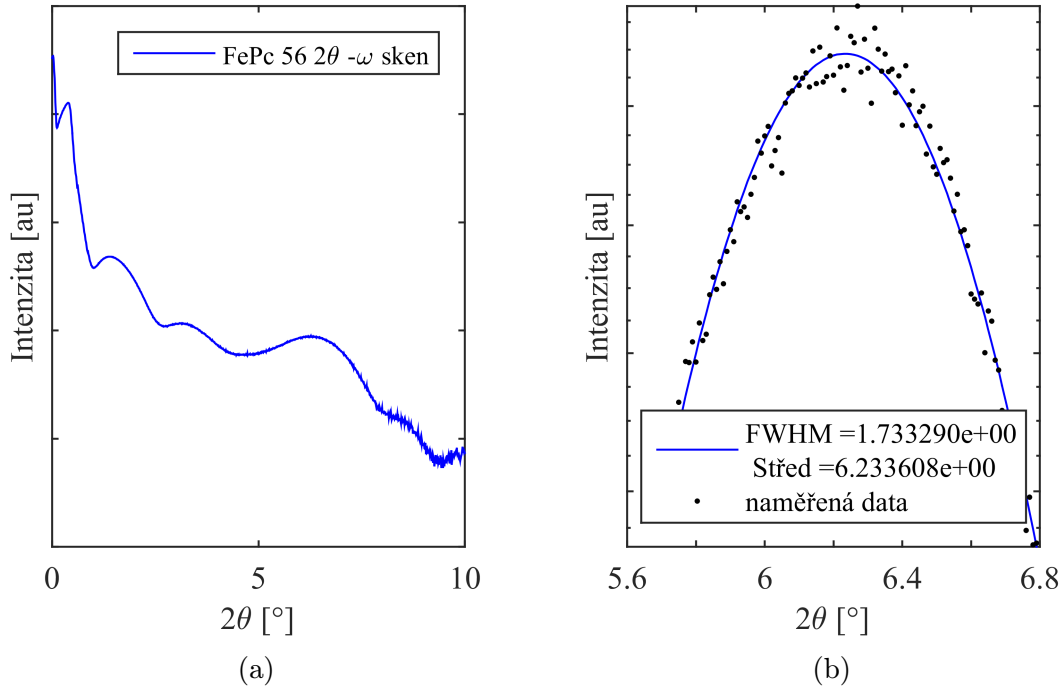
FePc 55



Obrázek 3.5: Naměřená křivka rentgenové reflektivity s výraznými Kiessigovými oscilacemi. Vzorek FePc 55.

U tohoto vzorku se projevily výrazné Kiessigovy oscilace (obr. 3.5), ze kterých byla spočtena tloušťka vrstvy jako $t_{55} = (4,9 \pm 0,1)$ nm. Tyto oscilace však zjevně interferovaly s Braggovým píkem, čímž znemožnily jeho přesné zaměření a tudíž i identifikaci krystalové mřížky.

FePc 56



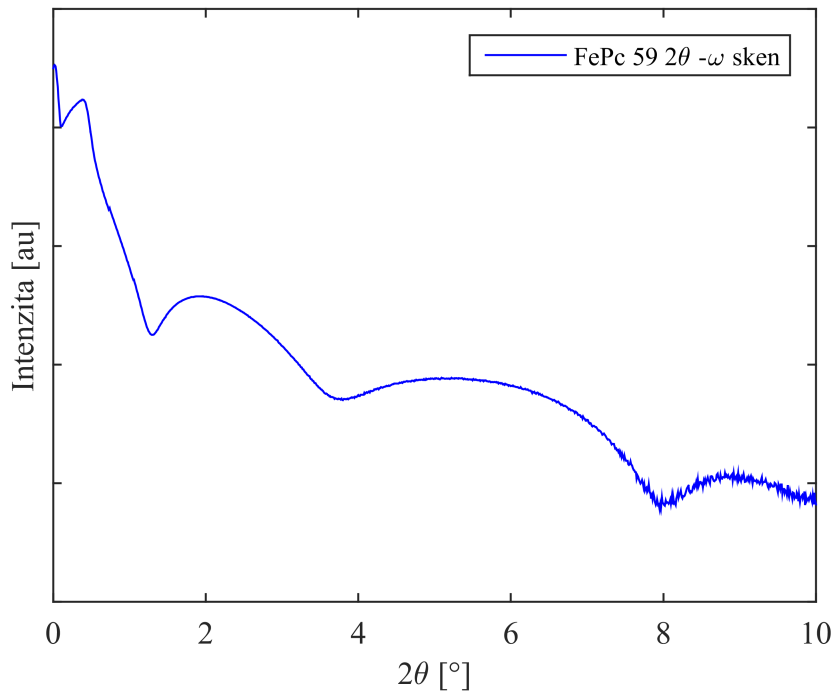
Obrázek 3.6: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity s viditelnými Kiessigovými oscilacemi a Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,2^\circ$. Vzorek FePc 56.

Křivka reflektivity u tohoto vzorku (obr. 3.6a) vykazovala dobře viditelné Kiessigovy oscilace, ze kterých byla spočtena tloušťka vrstvy jako $t_{56} = (6,65 \pm 0,09)$ nm. Dále zde byl i dobře viditelný Braggův pík v přibližně správné poloze, proložení píku Gaussovou křivkou však ukázalo, že se nenacházel v poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$, ale v poloze $2\theta \approx 6,2^\circ$ (obr. 3.6b), nemohli jsme tedy s jistotou identifikovat krystalovou fázi. Střed druhého Braggova píku byl posunut o stejný úhel jako první pík, z čehož jsme usoudili, že tento posuv byl způsoben interferencí s Kiessigovými oscilacemi.

3.2. ANALÝZA VZORKŮ

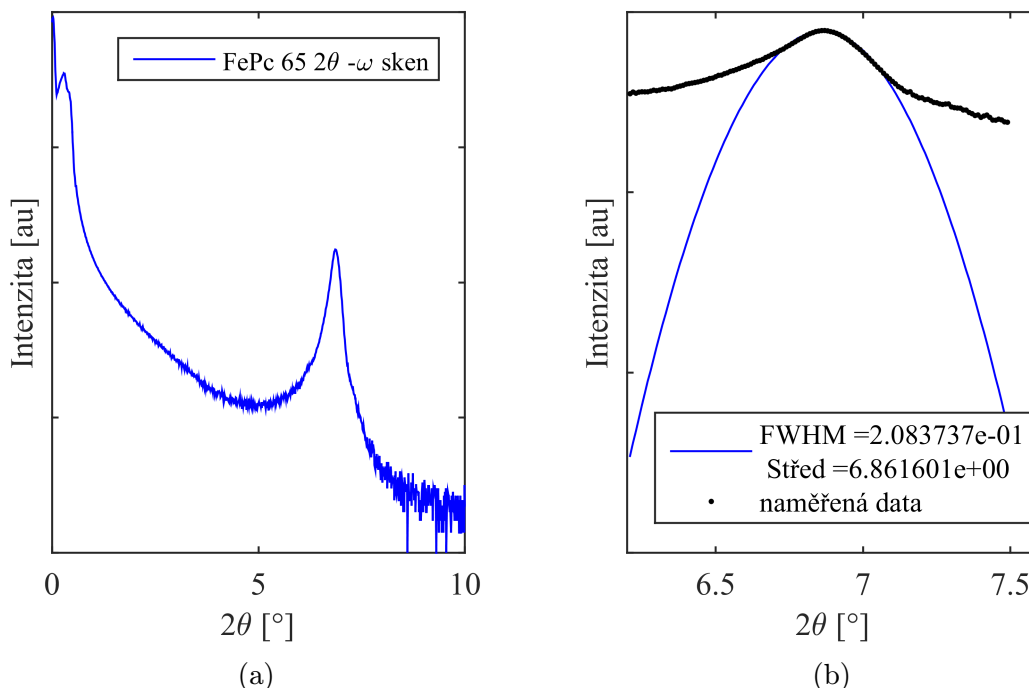
FePc 59

Vzorek FePc 59 vykazoval Braggův pík i Kiessigovy oscilace, kvůli jejich vzájemné interferenci (viz obr. 3.7) však nebylo možné spolehlivě určit krystalickou fázi. Tloušťka vrstvy byla pomocí Kiessigových oscilací spočítána jako $t_{59} = (4,93 \pm 0,05)$ nm.



Obrázek 3.7: Naměřená křivka rentgenové reflektivity s viditelnými Kiessigovými oscilacemi a Braggovým píkem. Vzorek FePc 59.

FePc 65



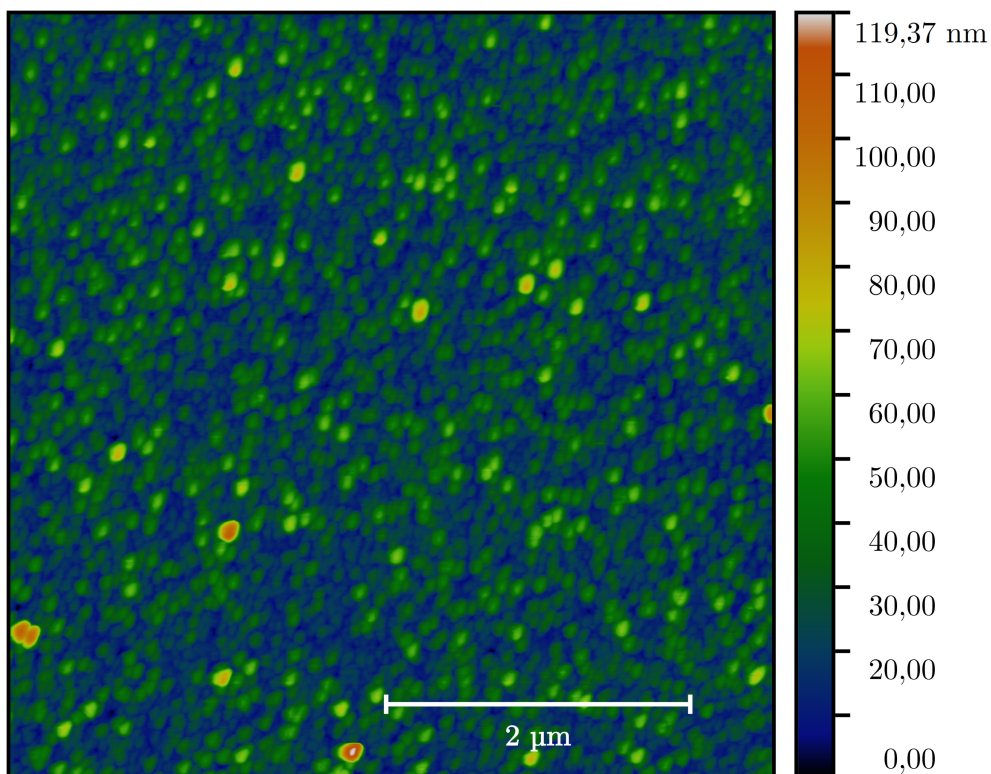
Obrázek 3.8: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity bez Kiessigových oscilací a s intenzivním Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$. Vzorek FePc 65.

Vrstva FePc na tomto vzorku byla vidět pouhým okem jako sytě modré zbarvení oblasti vystavené molekulární paprskové epitaxi. Křivka reflektivity (obr. 3.8a) nevykazovala jakékoliv Kiessigovy oscilace, tloušťka vrstvy tedy nebyla spolehlivě určitelná. K odhadu průměrné velikosti zrn (ve směru kolmo k substrátu) jsme použili Scherrerovu rovnici (2.13)^[8;9], $\bar{t}_{65} = 45,5$ nm. Braggův pík jsme proložili Gaussovou křivkou (obr. 3.8b) a mohli jsme spolehlivě identifikovat α -fázi kvůli poloze středu píku na $2\theta \approx 6,8^\circ$.

Absence Kiessigových oscilací byla způsobena vysokou drsností vrstvy (viz obr. 3.9), kvůli které byl zrcadlový odraz na rozhraní vzduch-vrstva velmi slabý, čímž došlo k potlačení interferenčních maxim (viz obr. 2.14).

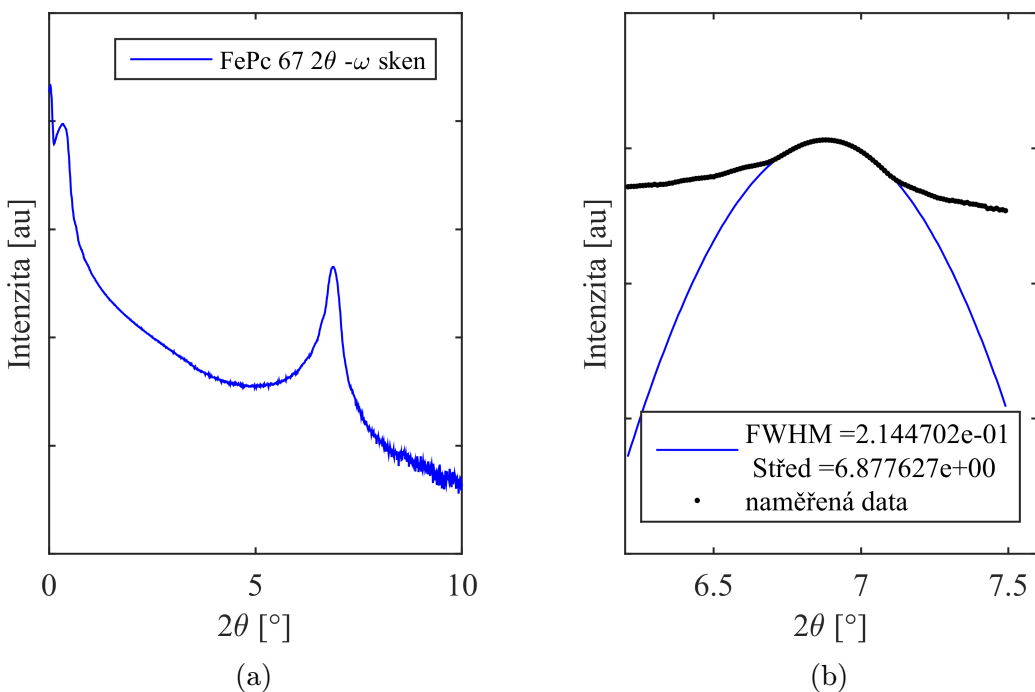
Následující depozice prokázala, že během vytváření FePc 65 došel deponovatelný materiál, takže depoziciční čas nebylo možné dávat do souvislosti s tloušťkou vrstvy nebo jinými parametry.

3.2. ANALÝZA VZORKŮ



Obrázek 3.9: Topografie vrstvy, naměřená pomocí AFM, která ukazuje vysokou drsnost povrchu, kvůli níž u delších depozic chybí Kiessigovy oscilace. Vzorek FePc 65.

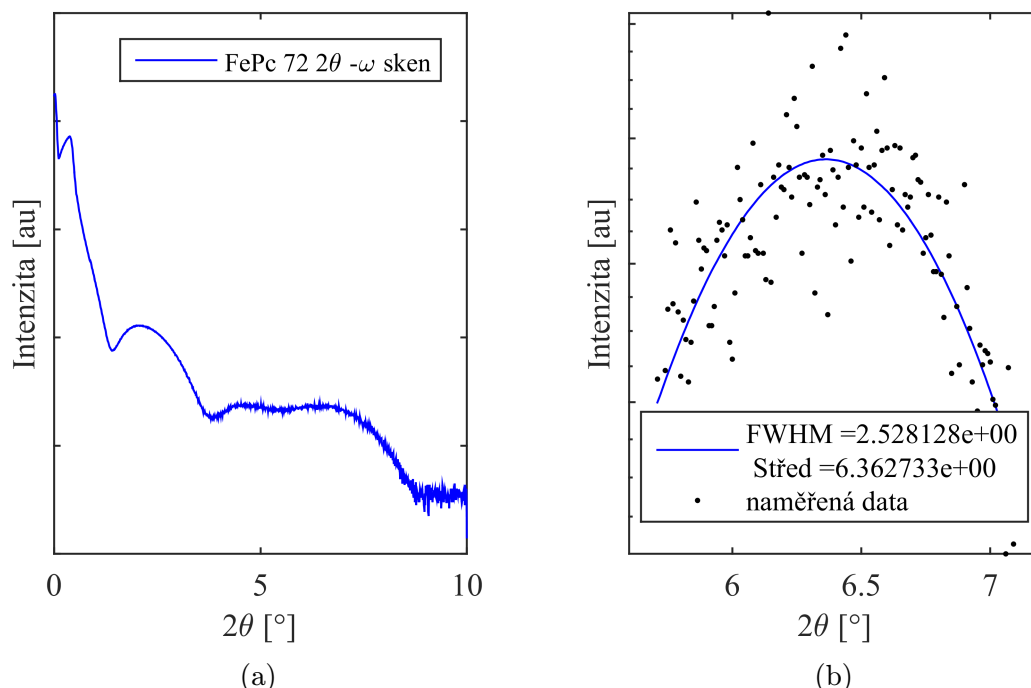
FePc 67



Obrázek 3.10: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity bez Kiessigových oscilací a s intenzivním Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$. Vzorek FePc 67.

Vzorek FePc 67 také vykazoval okem viditelnou vrstvu – zabarvení bylo světle žluté. Křivka reflektivity (obr. 3.10a) opět nevykazovala Kiessigovy oscilace ze stejného důvodu jako FePc 65, měla Braggův pík ve stejné poloze (takže jsme byli opět bezpečně schopni identifikovat α -fázi). Průměrnou velikost zrn směrem kolmo k substrátu jsme odhadli pomocí Scherrerovy rovnice (2.13)^[8;9] jako $\bar{t}_{67} = 44,7$ nm.

FePc 72



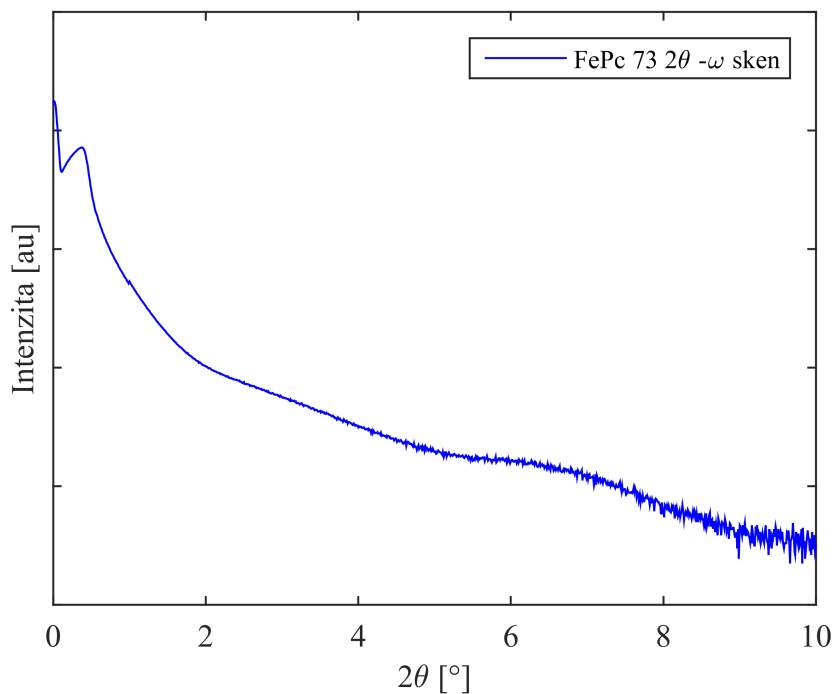
Obrázek 3.11: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity s Kiessigovými oscilacemi, které interferují s Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,3^\circ$. Posunutí očekávané polohy píku bylo pravděpodobně způsobeno interferencí s Kiessigovými oscilacemi, podobně jako u vzorků FePc 55 a FePc 56. Vzorek FePc 72.

Podobně jako u vzorků FePc 55 a 56, i u tohoto bylo posunutí Braggova píku z očekávané polohy způsobeno interferencí s Kiessigovými oscilacemi. Tloušťka vrstvy byla pomocí Kiessigových oscilací spočítána jako $t_{72} = (4,29 \pm 0,04)$ nm.

3.2. ANALÝZA VZORKŮ

FePc 73

Na vzorku FePc 73 jsme nebyli schopni naměřit žádné Kiessigovy oscilace a pozorovali jsme jen náznak Braggova píku. Absence Kiessigových oscilací nemohla být způsobena přílišnou drsností povrchu kvůli malému depozičnímu času, mohli jsme tedy bezpečně konstatovat, že na povrchu vzorku se nenachází žádná vrstva detekovatelná pomocí XRR.



Obrázek 3.12: Naměřená křivka rentgenové reflektivity bez Kiessigových oscilací s náznakem Braggova píku. Vzorek FePc 73.

3.3. Fázová přeměna

Krystalická fáze vytvořené vrstvy byla ovlivněna teplotou substrátu během depozice a následným přežháním^[11]. Bayliss a kol. ve svém výzkumu fázové přeměny H₂Pc uvádějí, že depozice na skleněný substrát o pokojové teplotě dala vzniknout vrstvě α -H₂Pc, která při následném žhání při teplotě 320° C po dobu 2 hodiny prošla fázovou přeměnou na β -H₂Pc. Pokud byl substrát během depozice udržován na teplotě 330° C, byla krystalová struktura vzniklé vrstvy směsí α -fáze a β -fáze^[11]. Tento výzkum fázové přeměny jsme provedli s FePc deponovaným na substrát Si(100) (viz níže).

3.3.1. Depozice za pokojové teploty

V této části experimentu byla teplota substrátu v depoziční aparatuře udržována na pokojové teplotě. Po depozici bylo změřeno XPS spektrum, dále byl vzorek 2 hodiny žhán a nakonec bylo opět změřeno XPS spektrum. Spektra byla porovnána pro kontrolu, jestli se na vzorku stále nachází FePc. Dále byla provedena obvyklá rentgenová analýza se zaměřením na polohu Braggova píku.

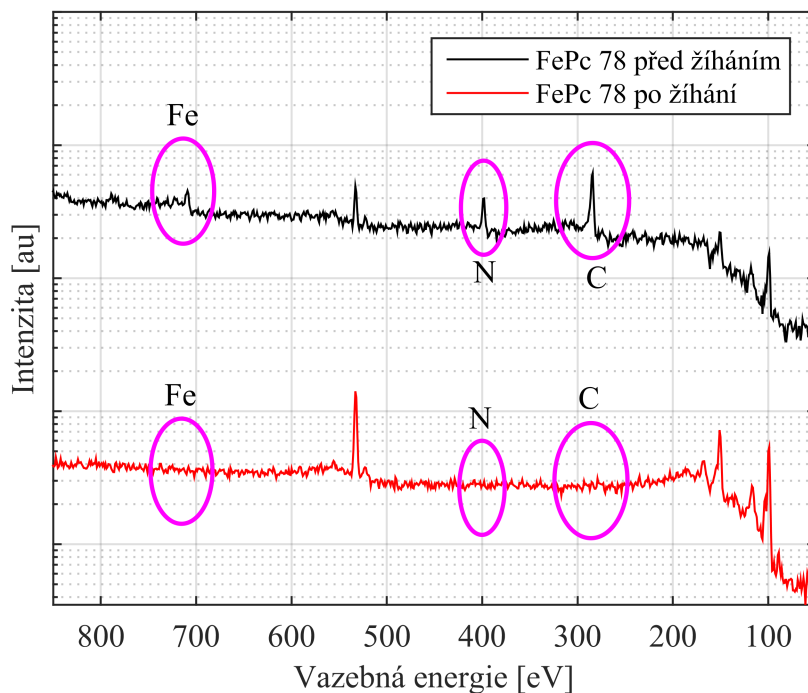
Všechny vzorky v této části experimentu měly teplotu deponovaného materiálu a depoziční čas stejný jako FePc 67, jehož tloušťka byla použita jako referenční.

Tabulka 3.3: Údaje o žhání vzorků FePc 78 a FePc 81

vzorek	délka žhání [h]	teplota žhání [°C]
FePc 78	2	300
FePc 81	2	160

3.3. FÁZOVÁ PŘEMĚNA

FePc 78



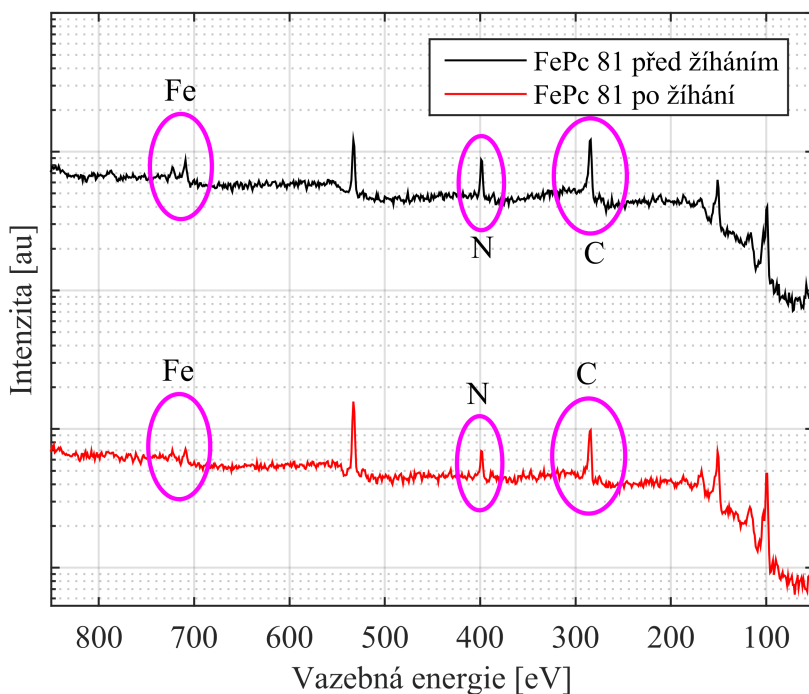
Obrázek 3.13: Srovnání XPS spekter před a po žihání s vyznačenými polohami píků klíčových prvků. Je zřejmé, že po žihání se na povrchu vzorku nenacházel žádný FePc, protože píky železa, dusíku a uhlíku úplně chybí. Vzorek FePc 78

Ze srovnání XPS spekter před a po žihání (viz obr. 3.13) bylo zřejmé, že po žihání se na povrchu vzorku nenacházela žádná vrstva FePc. rentgenová analýza proto nebyla provedena.

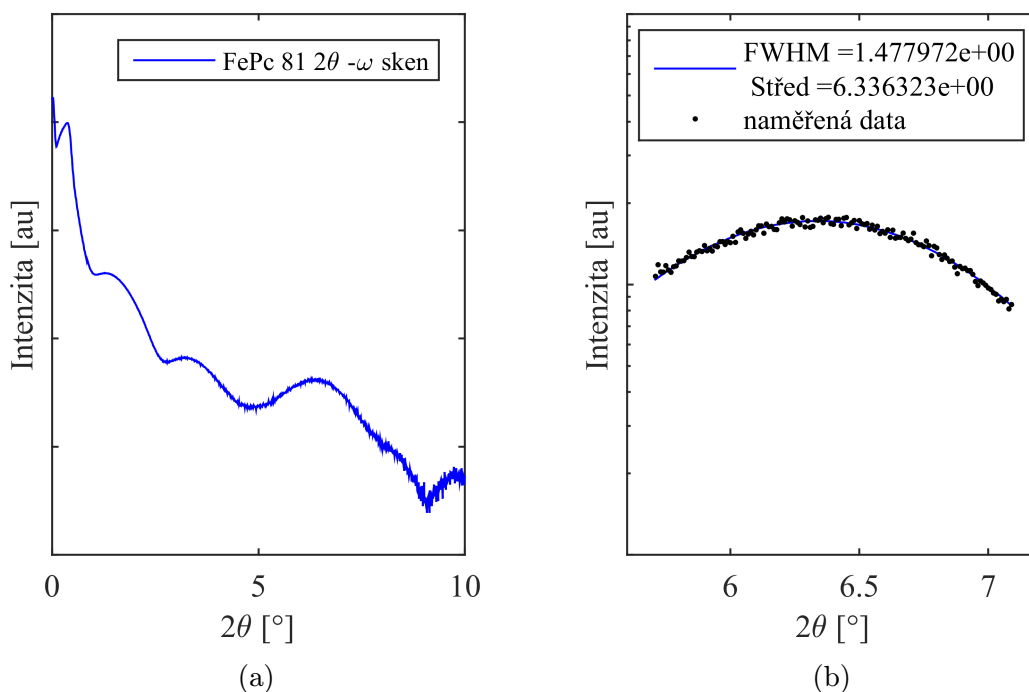
FePc 81

Po žihání na vzorku zůstala vrstva FePc (viz obr. 3.14), takže jsme mohli přejít k rentgenové analýze. Vzorek vykazoval silné Kiessigovy oscilace, ze kterých byla spočtena tloušťka $t_{81} = (7,0 \pm 0,1)$ nm. Předpokládali jsme, že původní tloušťka byla stejná jako u vzorku FePc 67 (kvůli stejné délce depozice), ztráta materiálu žiháním byla tedy značná. Teplota zřejmě byla dostatečně velká pro relativně rychlou desorpci materiálu z povrchu, ale nedostatečně velká pro fázovou přeměnu.

Poloha Braggova píku nebyla jednoznačně určitelná kvůli interferenci s Kiessigovými oscilacemi, nicméně podle poloh maxim oscilací a polohy posunutého píku (viz obr. 3.15b) jsme usoudili, že fázová přeměna neproběhla a krystaly jsou stále v α -fázi.



Obrázek 3.14: Srovnání XPS spekter před a po žihání s vyznačenými polohami píků klíčových prvků. Je zřejmé, že po žihání se na vzorku stále nacházela vrstva FePc. Vzorek FePc 81



Obrázek 3.15: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity s výraznými Kiessigovými oscilacemi a Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píkmu Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,3^\circ$. Posunutí očekávané polohy píkmu bylo pravděpodobně způsobeno interferencí s Kiessigovými oscilacemi, podobně jako u vzorků FePc 55 a FePc 56. Vzorek FePc 81.

3.3. FÁZOVÁ PŘEMĚNA

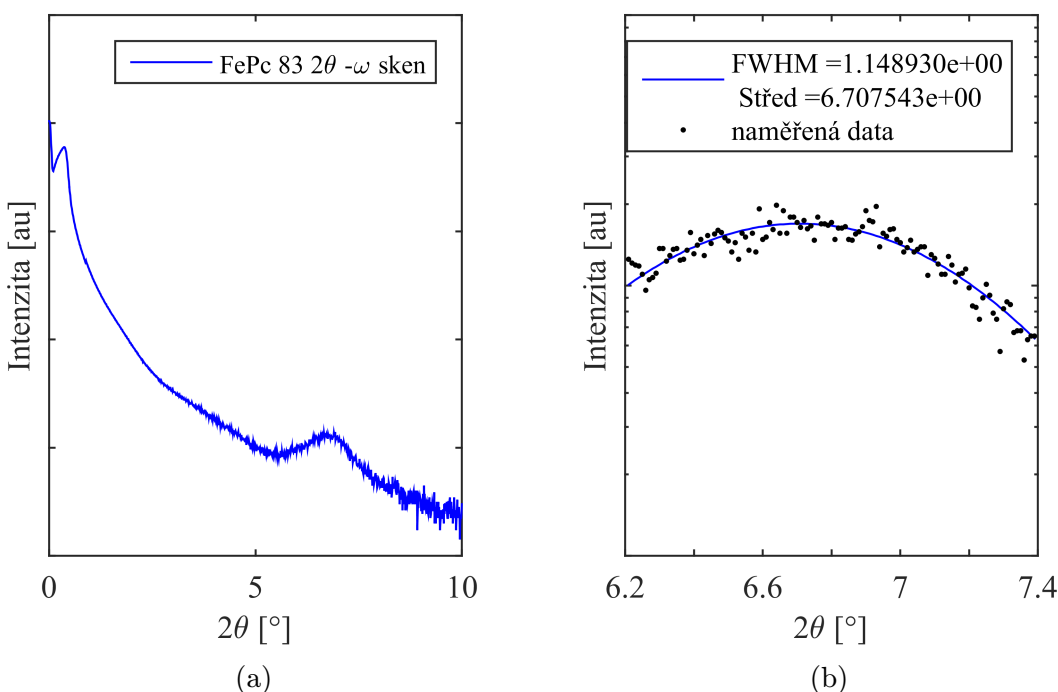
3.3.2. Depozice za zvýšené teploty

V této části experimentu byl substrát udržován na konstantní teplotě 160° C a nebyl po depozici žíhán. Proto nebyla prováděna kontrolní analýza pomocí XPS.

Tabulka 3.4: Depoziční parametry vzorků FePc 83 a FePc 84

vzorek	délka depozice [h]	napětí [mV]	teplota [°C]	tlak [Pa]
FePc 83	6	19,4	~ 380	~ $2,6 \cdot 10^{-6}$
FePc 84	14,5	19,4	~ 380	~ $2,6 \cdot 10^{-6}$

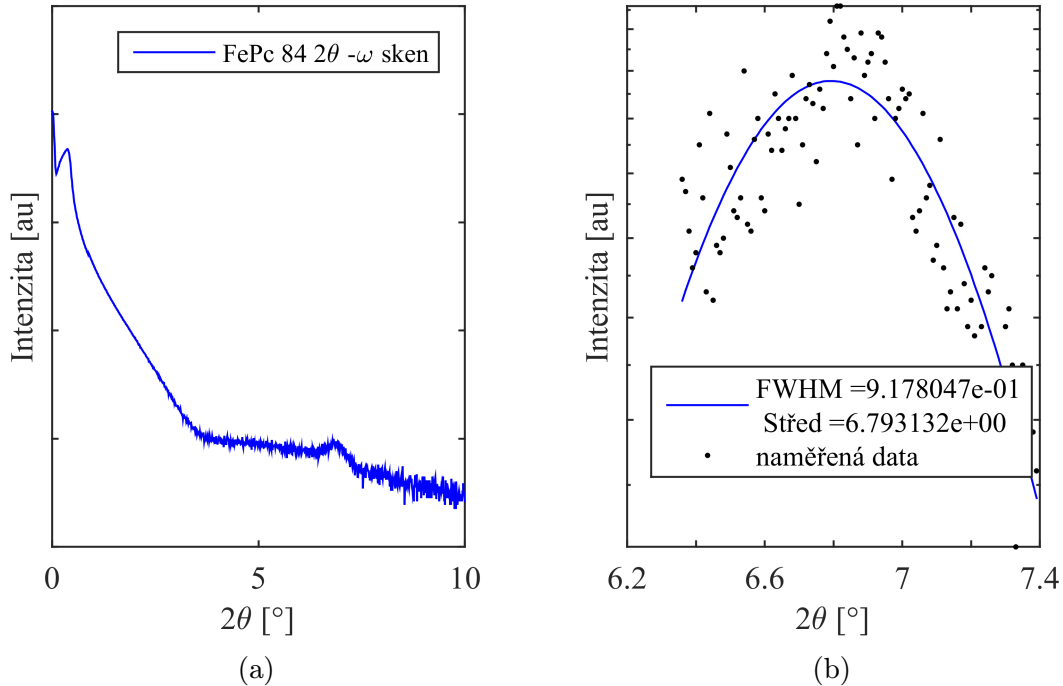
FePc 83



Obrázek 3.16: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity bez Kiessigových oscilací a s relativně málo intenzivním Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,7^\circ$. Poloha píku neukazuje ani na α -fázi, ani na β -fázi, ani na jejich směs (viz [11]). Vzorek FePc 83.

Naměřená data poskytla relativně slabý pík v poloze, která nepoukazovala ani na jednu z běžných fází nebo jejich směs (viz [11]). Úplná absence Kiessigových oscilací poukazuje na vysokou drsnost vrstvy. Průměrná tloušťka (velikost zrn ve směru kolmo k substrátu) byla odhadnuta pomocí Scherrerovy rovnice (2.13)^[8;9] jako $\bar{t}_{83} = 6,5$ nm.

FePc 84



Obrázek 3.17: (a) Naměřená křivka rentgenové reflektivity bez Kiessigových oscilací a s relativně málo intenzivním Braggovým píkem. (b) Proložení Braggova píku Gaussovou křivkou se středem v poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$. Poloha píku tedy ukazovala na α -fázi. Vzorek FePc 84.

Naměřená data pomocí $2\theta - \omega$ skenu poskytly velmi slabý pík v poloze, která poukázovala na α -fázi. Úplná absence Kiessigových oscilací poukazuje na vysokou drsnost vrstvy. Průměrná tloušťka (velikost zrn ve směru kolmo k substrátu) byla odhadnuta pomocí Scherrerovy rovnice (2.13)^[8;9] jako $\bar{t}_{84} = 5,0$ nm. Vrstva měla tedy průměrnou tloušťku nižší než vzorek FePc 83, což nekorespondovalo s depozičními časy. Z toho jsme usoudili, že během depozice došlo k vyčerpání materiálu nebo k zablokování jeho vypařování.

3.3. FÁZOVÁ PŘEMĚNA

4. Shrnutí experimentu

V první části experimentu jsme se věnovali určování tloušťky napařené vrstvy a její krystalické fáze.

Tloušťku vrstvy jsme určovali pomocí Kiessigových oscilací (rovnice (2.10)). Z naměřených křivek reflektivity bylo zřejmé, že Kiessigovy oscilace se slabě objevují u nejtenčích vrstev (FePc 51; tloušťka vrstvy byla označena za malou kvůli depozičnímu času ve srovnání s ostatními, protože ji nebylo jinak možné určit) a bylo zcela spolehlivě možné je naměřit u středně tlustých vrstev (FePc 55 $t_{55} = (4,9 \pm 0,1)$ nm, FePc 56 $t_{56} = (6,65 \pm 0,09)$ nm, FePc 59 $t_{59} = (4,93 \pm 0,05)$ nm). U depozic delších než 6 hodin Kiessigovy oscilace úplně chyběly z důvodu vysoké drsnosti vrstvy (viz obr. 3.9), která bránila jejich vzniku. U takovýchto vzorků (FePc 65 a FePc 67) musela být tloušťka odhadnuta pouze jako průměrná velikost zrn ve směru kolmo na substrát ze Scherrerovy rovnice (2.13)^[8;9] jako $\bar{t}_{65} = 45,5$ nm a $\bar{t}_{67} = 44,7$ nm. Tento značný skok v tloušťce a následná absence Kiessigových oscilací byl pravděpodobně způsoben růstem malých ostrůvků (viz obr. 3.9) na povrchu vzorku a ne souvislé vrstvy.

Krystalovou fázi jsme byli nuceni určit srovnáním s krystalografickou databází^[6], protože u difraktogramu tenké vrstvy chybí většina Braggových píků, podle kterých by bylo možné analyticky určit krystalovou fázi a její parametry. Z databáze bylo známo, že Braggův pík charakteristický pro α -fázi se nachází v úhlové poloze $2\theta \approx 6,8^\circ$ ^[6]. Braggův pík β -fáze se nachází v úhlové poloze $2\theta \approx 7,1^\circ$ ^[6].

Charakteristický Braggův pík (nebo jeho náznak) se objevoval na naměřené křivce reflektivity u každého vzorku. Nicméně pokud se na křivce reflektivity vyskytovaly i Kiessigovy oscilace (FePc 55, FePc 56, FePc 59), docházelo k jejich překryvu s Braggovým píkem a kvůli tomu nebylo možné přesně určit jeho polohu. U takovýchto vzorků bylo možné z poloh Kiessigových oscilací a posunutí Braggova píku pouze kvalitativně odhadnout, že se nacházel v poloze odpovídající α -fázi. U vzorků s absencí Kiessigových oscilací (FePc 65 a FePc 67) bylo možné zcela přesně identifikovat α -fázi kvůli úhlové poloze Braggova píku ($2\theta \approx 6,8^\circ$).

V druhé části experimentu jsme prováděli a porovnávali depozici při pokojové teplotě substrátu s následným žíháním a depozici při zvýšené teplotě substrátu bez následného žíhání.

Při experimentu s post-depozičním žíháním jsme nastavovali konstantní depoziční parametry stejné jako u FePc 67 (viz tabulka 3.2), abychom mohli vrstvy žíhané vrstvy porovnat s FePc 67. U vzorku FePc 78 jsme nastavili žíhací teplotu na 300° po dobu 2 hodiny a následné srovnání XPS spekter před a po žíhání prokázalo, že celá původní vrstva z povrchu vzorku desorbovala. U vzorku FePc 81 byla teplota žíhání nastavena na 160° po 2 hodiny; následné srovnání XPS spekter ukázalo, že na povrchu vzorku se nacházela nadeponovaná vrstva. Rentgenová analýza prokázala podobné výsledky, jako u středně tlustých vrstev (např. FePc 55) – interference Kiessigových oscilací a Braggova píku způsobily, že krystalová fáze nebyla identifikovatelná. Z Kiessigových oscilací byla určena tloušťka vrstvy jako $t_{81} = (7,0 \pm 0,1)$ nm, bylo tedy zřejmé, že značná část materiálu se z povrchu odpařila (původní tloušťku vrstvy jsme odhadli jen pomocí Scherrerovy rovnice na $\bar{t}_{81} = 44,7$ nm díky srovnání s FePc 67 kvůli stejným depozičním podmínkám).

Při depozici za konstantní teploty substrátu byl substrát udržován na teplotě 160° . Na naměřených křivkách reflektivity zcela chyběly Kiessigovy oscilace, což ukazovalo na vysokou drsnost vrstvy. U vzorků FePc 83 byla naměřena úhlová poloha relativně slabého,

ale interferencí s Kiessigovými oscilacemi neposunutého, Braggova píku jako $2\theta \approx 6,7^\circ$, což neodpovídalo žádné známé krystalové fázi. Tloušťka vrstvy musela být odhadnuta jako průměrná velikost zrn ve směru kolmo na substrát ze Scherrerovy rovnice jako $\bar{t}_{83} = 6,5 \text{ nm}$. U vzorku FePc 84 taky chyběly Kiessigovy oscilace, což ukazovalo na značnou drsnost a neumožňovalo to spočítat tloušťku vrstvy. Ta musela být odhadnuta pomocí Scherrerovy rovnice jako $\bar{t}_{84} = 5,0 \text{ nm}$.

5. Závěr

V první části práce jsme se věnovali teoretickému popisu problematiky rentgenové analýzy tenkých vrstev FePc. Popsali jsme postup při určování krystalické fáze pomocí Braggových píků pozorovaných na difraktogramu a postup výpočtu mřížkových parametrů. Obojí jsme nebyli schopni určit a museli jsme naměřená data srovnat s krystalografickou databází, abychom fázi a parametry získali. Dále jsme popsali princip určování tloušťky vrstvy pomocí Kiessigových oscilací a odhad tloušťky vrstvy pomocí výpočtu průměrné velikosti krystalových zrn ve směru kolmém na povrch vzorku ze Scherrerovy rovnice.

V praktické části jsme zjistili, že pro krátké depoziční časy (a tedy relativně tenké vrstvy) lze velmi přesně určit tloušťku vrstvy pomocí Kiessigových oscilací, krystalová fáze vrstvy však zůstává nejasná, protože Kiessigovy oscilace se překrývají s Braggovým píkem, jehož polohu pak nelze přesně určit. Pro dlouhé depoziční časy je možné přesně identifikovat polohu Braggova píku a tedy i krystalovou fázi, ale Kiessigovy oscilace kvůli velké drsnosti vrstvy zcela mizí; tloušťka vrstvy tedy musí být odhadnuta pomocí Scherrerovy rovnice, která poskytuje pouze průměrnou velikost zrn ve směru kolmém na substrát. Dále jsme zjistili, že pro zkoumání fázové přeměny post-depozičním žíháním bychom potřebovali výrazně tlustší vrstvy, protože se všechen FePc z povrchu vzorku odpařil nebo byla teplota příliš nízká, aby fázová přeměna nastala. Při žhavení substrátu během depozice jsme získali značně drsné vrstvy, které rostly výrazně pomaleji ve srovnání s růstem bez žhavení, nebyla však pozorována změna fáze deponované vrstvy oproti depozici bez žhavení.

Naučili jsme se tedy připravovat tenké vrstvy FePc na Si(100) a analyzovat jejich strukturu a tloušťku pomocí XRR a morfologii pomocí AFM a SEM (viz práce kolegy Komory). Dále se budeme věnovat depozici kovových ftalocyaninů na jiné substráty (např. grafén nebo sklo) a analýze pomocí magnetických měření (např. magnetického cirkulárního dichroismu) na Univerzitě ve Stuttgartu.

Seznam zkratek

XRR	Rentgenová reflektivita – X-ray Reflectivity
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – X-ray Photoelectron Spectroscopy
AFM	Mikroskopie atomárních sil – Atomic Force Microscopy
MPc	Kovový ftalocyanin – Metal Phthalocyanine
FePc	Železný ftalocyanin
UHV	Ultravysoké vakuum – Ultra High Vacuum
FWHM	Pološířka – Full Width at Half-Maximum

Literatura

- [1] Y. Q. Liu, Y. Xu, and D. B. Zhu. Preparation and electronic properties of Schottky devices utilizing an asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett film as barrier layers. *Synthetic Metals*, 71, 1995.
- [2] E. Brynda, I. Koropecký, L. Kalvoda, and S. Nešpůrek. Electrical and photoelectrical properties of copper tetra[4-t-butylphthalocyanine] Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 199(2):375–384, 1991.
- [3] S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, L. Valli, and L. Troisi. On the characterisation and gas sensing properties of Cu(II) tetra(alkylamino carbonyl) phthalocyanine LB films. *Thin Solid Films*, 327-329, 1998.
- [4] U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach. *High Resolution X-ray Scattering - From Thin Films to Lateral Nanostructures*. blabla, 2004.
- [5] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker. *Fyzika. 2*. VUTIUM, 2000.
- [6] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. van de Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, 39:453–457, 2006. Computer program.
- [7] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [8] U. Holzwarth and N. Gibson. The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation’. *Nature Nanotechnology*, 6, 2011.
- [9] K. P. Khrishnakumar and C. S. Menon. Determination of the thermal activation energy and grain size of iron phthalocyanine thin films. *Material Letters*, 48, 2001.
- [10] C. W. Miller, A. Sharoni, G. Liu, C. N. Colesniuc, B. Fruhberger, and I. K. Schuller. Quantitative structural analysis of organic thin films: An x-ray diffraction study. *Physical Review B*, 72, 2005.
- [11] S. M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles, and T. S. Jones. Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:3673–3676, 1999.