



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## PŘÍPRAVA NOVÝCH 2D MATERIÁLŮ

PREPARATION OF ELEMENTAL 2D MATERIALS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří David

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Jiří David</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.</b>
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:

## Příprava nových 2D materiálů

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kromě nejznámějšího 2D materiálu grafénu, je možné připravit dvourozměrné materiály i z jiných prvků, např. Si (silicén), P (fosforén), Ge (germanén) atd. Tyto nízkorozměrné materiály mají strukturu odlišnou od svých objemových variant a teoreticky je tak předpovídáno mnoho nových vlastností zajímavých a využitelných pro elektroniku a optoelektroniku. Student se bude zabývat přípravou vybraných nízkorozměrných materiálů v podmínkách ultravysokého vakua v laboratořích ÚFI a CEITEC.

### Cíle bakalářské práce:

1. Provedte řešerši metod přípravy a strukturní analýzy 2D materiálů, které je možné připravit v laboratořích ÚFI a CEITEC – silicén a fosforén.
2. Navrhněte a realizujte postup přípravy těchto materiálů, včetně analýzy, primárně pomocí difrakce nízkoenergiiovými elektrony.

### Seznam doporučené literatury:

MANNIX, Andrew J., Brian KIRALY, Mark C. HERSAM a Nathan P. GUISSINGER. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. Nature Reviews Chemistry [online]. 2017, 1(2) [cit. 2020-10-15]. ISSN 2397-3358. Dostupné z: doi:10.1038/s41570-016-0014

SOLOMONENKO, Dmytro, Ovidiu D GORDAN, Guy Le LAY, Hasan ŞAHIN, Seymour CAHANGIROV, Dietrich R T ZAHN a Patrick VOGT. 2D vibrational properties of epitaxial silicene on Ag(111). 2D Materials [online]. 2017, 4(1) [cit. 2020-10-15]. ISSN 2053-1583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/4/1/015008

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

Tato práce se věnuje hledání experimentálních podmínek vhodných pro přípravu silicenu, vícevrstvého silicenu a fosforenu v UHV prostředí. Struktura a morfologie připravených materiálů byla analyzována pomocí metod LEED a LEEM, prvkové složení pomocí XPS. První část práce tvoří rešerše zabývající se vlastnostmi a strukturou těchto materiálů. Druhá část je věnována jejich přípravě. Úspěšně se podařilo připravit pouze silicen. U vícevrstvého silicenu se nepodařilo dosáhnout vhodných experimentálních podmínek v používané aparatuře. Při depozici fosforu bylo dosaženo pouze vzniku struktury sloužící zřejmě jako prekurzor fosforenu.

## Abstract

This thesis is focused on searching suitable experimental conditions for epitaxial growth of silicene, multilayer silicene and phosphorene, and their analysis by LEED and LEEM. Composition was analyzed by XPS. In the first part, a summary of literature research on properties and structure of these materials is presented. The second part describes experiments attempting to prepare these materials. Silicene was the only successfully-prepared material. It was impossible to reach suitable experimental conditions for multilayer silicene growth in the available experimental setup. Deposition of phosphorus led only to formation of phosphorene precursor.

## Klíčová slova

Silicen, fosforen, 2D materiály, LEED, XPS, Ag (111)

## Key words

Silicene, phosphorene, 2D materials, LEED, XPS, Ag (111)



Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením doc. Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D. a že jsem uvedl všechny použité prameny a literaturu v závěru závěrečné práce.

V Brně, dne 17.5. 2021

.....





Děkuji doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné připomínky k práci a Ing. Tomáši Musálkovi za pomoc při experimentech. Dále děkuji za to, že mi bylo umožněno využívat výzkumnou infrastrukturu CEITEC Nano, CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Zvláště pak děkuji svým rodičům za podporu během mého dosavadního studia. Tato práce byla v roce 2020 podporována v rámci řešení projektu LDDA firmou ON Semiconductor.

Jiří David



# Obsah

Úvod.....	13
<b>Teoretická část .....</b>	<b>15</b>
<b>Silicen .....</b>	<b>15</b>
<b>Fosforen .....</b>	<b>19</b>
<b>Přístrojová část .....</b>	<b>23</b>
<b>LEED (low-energy electron diffraction).....</b>	<b>23</b>
<b>Efúzní cely .....</b>	<b>25</b>
<b>XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) .....</b>	<b>28</b>
<b>Experimentální část.....</b>	<b>29</b>
<b>Příprava silicenu .....</b>	<b>29</b>
<b>Příprava fosforenu.....</b>	<b>37</b>
<b>Závěr .....</b>	<b>43</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>45</b>



## Úvod

Po objevení grafenu v roce 2004 Andre Geimem a Konstantinem Novoselovem se otevřela cesta pro zkoumání analogických materiálů, jejichž jeden rozměr je zmenšen na tloušťku jedné atomové vrstvy – tzv. monovrstvy (ML). Tyto materiály, označované jako základní 2D-xeny, jsou tvořeny některými prvky III., IV. a V. skupiny. Tato práce se konkrétně věnuje přípravě křemíkových a fosforových 2D struktur, silicenu, vícevrstvého silicenu a fosforenu.

Struktura těchto materiálů připomíná včelí plástve. Na rozdíl od grafenu však často netvoří dokonalou rovinu, ale vlivem meziatomových sil se monovrstvy prohýbají, což vede k zvýšení napětí, a tedy menší mechanické odolnosti, než můžeme pozorovat u grafenu [1]. Toto ohýbání je způsobeno snahou struktury přejít do stabilnějšího stavu. Delší vazby mezi atomy vedou k slabším  $\pi$  vazbám a v konečném důsledku k odklonu od  $sp^2$  hybridizace typické pro grafen a jejímu nahrazení míchanou  $sp^2$ - $sp^3$  hybridizací. Právě  $sp^3$  hybridizace způsobuje současné problémy 2D materiálů [2]. Prvním z nich je větší vazba na substrát, která mění jejich vlastnosti oproti materiálům neovlivněným substrátem. Druhým problémem je malá stabilita za atmosférických podmínek, která značně omezuje jejich využití v praxi. Tyto problémy se zřejmě dají omezit, či zcela zvrátit vhodnou funkcionalizací daných prvků [1]. Posledním z problémů, které třeba zvládnout a kterým se bude věnovat praktická část, je zvolit vhodný způsob syntézy. K tomu se nabízí techniky fyzikální a chemické depozice z plynné fáze nebo exfoliace [3].

Po zvládnutí všech výše uvedených problémů 2D materiálů, budeme schopni plně využít jejich elektrické a mechanické vlastnosti. Mezi nejzajímavější patří vysoká mobilita nosičů náboje nebo možnost vhodně zvoleným způsobem syntézy upravovat velikost zakázaného pásu. Všechny tyto vlastnosti slibují využití v elektronice a zpřístupňují nám její zcela nová odvětví, jako jsou například kvantové počítače.

Práce samotná je rozdělena do tří částí. První obsahuje rešerši odborných článků zabývajících se přípravou a charakterizací vlastností silicenu a fosforenu. Další část popisuje použité vybavení během experimentů (efúzní cely, LEED, XPS). Jako poslední je experimentální část, která popisuje přípravu daných materiálů, jejich charakterizaci pomocí metod LEED a XPS a dosažené výsledky.



# Teoretická část

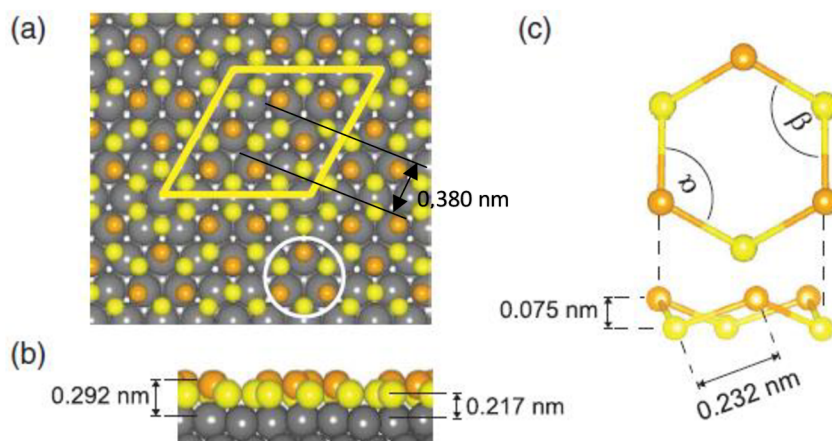
## Silicén

### Vlastnosti

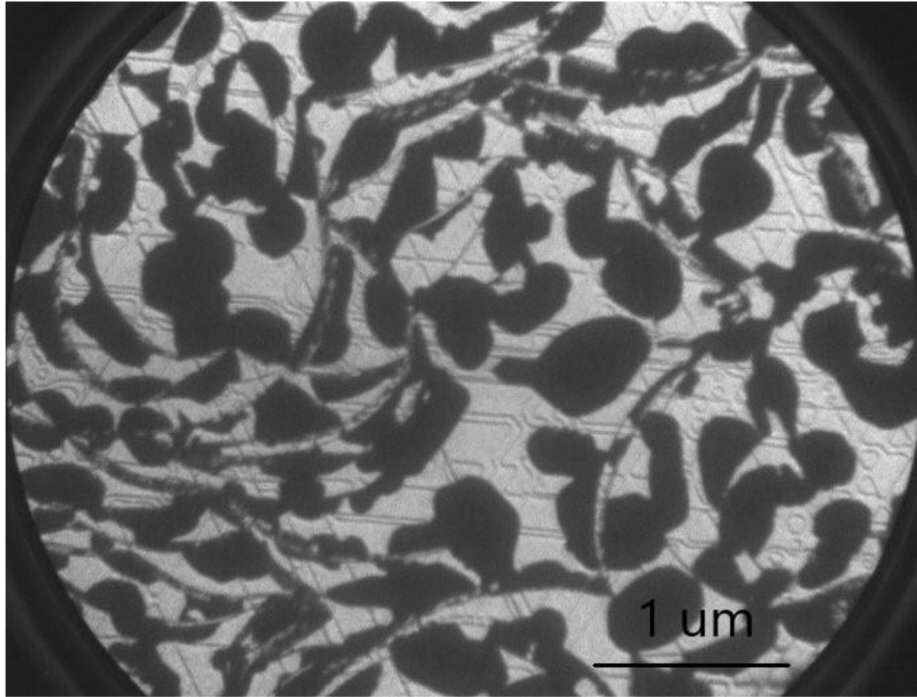
Silicén je křemíková obdoba grafenu. Atomy jsou v mřížce uspořádány podobně jako v grafenu, ale netvoří dokonalou rovinu. Z důvodu vyšší stability je mřížka zvlněná v ose z (viz obr. 1.1 c). Přepokládá se, že jeho volná forma má i obdobné elektronické vlastnosti jako grafen, například, že se nosiče náboje chovají jako nehmotné Diracovy fermiony. Na rozdíl od grafenu můžeme u silicenu pozorovat silnější spin-orbitální interakci [4], delší vazby a  $sp^2$ - $sp^3$  hybridizaci. Ta zapříčiňuje silnější interakci mezi substrátem a silicénem, a vede tak k možnosti silně ovlivňovat jeho elektronické vlastnosti. Právě teoretická možnost upravovat například zakázaný pás silicenu volbou vhodného polovodičového substrátu z něj činí ideálního kandidáta pro široké odvětví elektroniky. Pro samostatné zkoumání vlastností volného silicenu se ale jako substrát volí kovy, které mají nižší tendenci s ním interagovat. Jejich nejčastějším zástupcem při depozici silicenu je Ag (111). Významnými překážkami, která brání aplikaci silicenu v praxi, zůstávají problém depozice dokonalé vrstvy, tvořené jednou superstrukturou (viz dále) a volba substrátu prakticky využitelného v elektronice.

### Struktura

Při depozici křemíku na substrát Ag (111) vznikají domény ve tvaru trojúhelníku. Ty při další depozici splývají až do složitějších struktur (viz obr.1.2). To je způsobeno symetrií povrchu substrátu a silicenu. Při hledání energiově nejvýhodnějšího stavu se některé atomy křemíku usadí na atomech horní vrstvy stříbra a jiné naopak mezi nimi. V rámci takto vzniklé  $(4 \times 4)$  elementární buňky silicenu můžeme pozorovat 6 vyvýšených atomů křemíku, které se jeví jako dva trojúhelníky, jejichž hrana má délku 0,380 nm (viz obr.1.1 a). Známa šestiúhelníková struktura je pak tvořena třemi vyvýšenými atomy a třemi atomy umístěnými v mezerách. Délka jejich vazby odpovídá 0,232 nm a rozdíl výšek mezi nimi činí 0,075 nm (viz obr.1.1 b) Tato geometrie je pak spojena s různými vazebnými úhly sousedních vrcholů šestiúhelníku. Při porovnání s teoretickými vazebnými úhly pro  $sp^3$  a  $sp^2$  hybridizaci můžeme zjistit jen minimální rozdíly s úhly experimentálně zjištěnými a zvlněnou strukturu jednoznačně označit jako důsledek míchané  $sp^3$ - $sp^2$  hybridizace [5].



Obrázek 1.1: Struktura silicenu. a) elementární buňka – oranžovou barvou označené atomy křemíku jsou usazeny na atomech stříbra označených šedou, „žluté“ atomy křemíku se usazují mezi nimi, je zde patrná šestiúhelníková struktura silicenu, v níž jsou atomy od sebe vzdáleny 0,380 nm b) pohled v řezu – zvlněná křemíková vrstva dává vzniknout dvěma atomovým rovinám s rozdílnými vzdálenostmi od povrchu substrátu c) šestiúhelníkový prstenec silicenu – délka vazby mezi křemíkovými atomy je 0,232 nm, vzájemná vzdálenost obou atomových rovin je 0,075 nm. Převzato z [5].

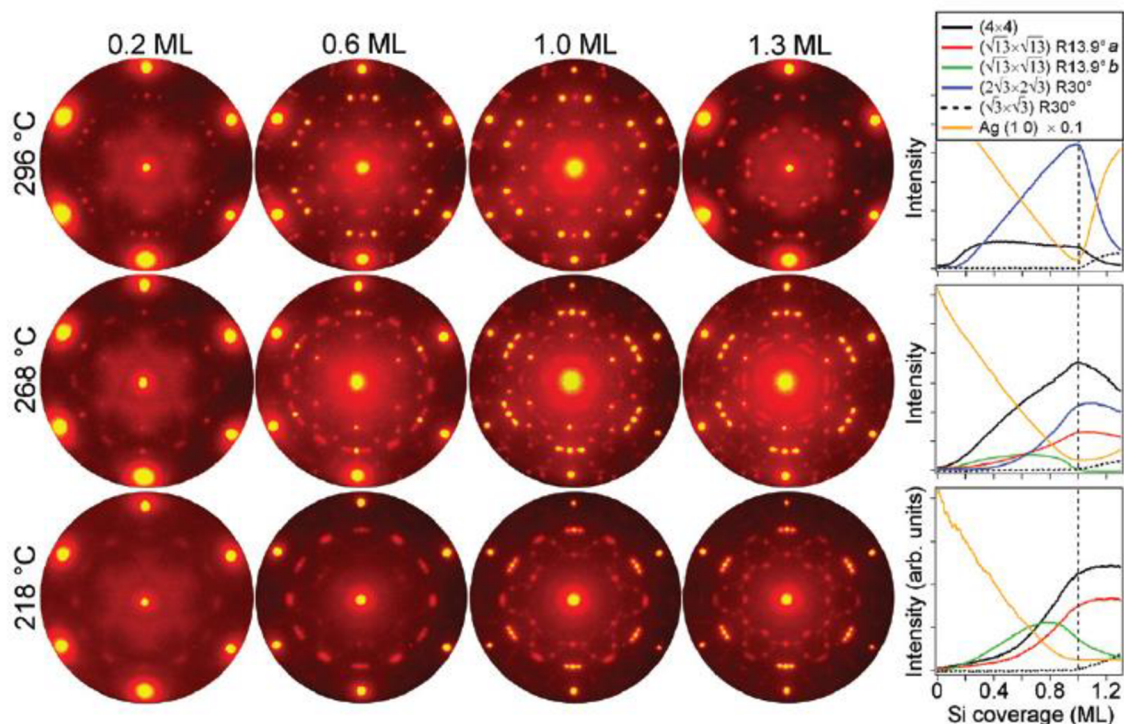


Obrázek 1.2: Mikroskopický snímek silicenu zachycený pomocí metody LEEM ve světlém poli. Jedná se o vzorek z experimentu uvedeném v praktické části. Na obrázku jsou patrné ostré hrany domén silicenu, které zůstaly zachovány po splynutí původních trojúhelníkových domén.

### Superstruktury silicenu

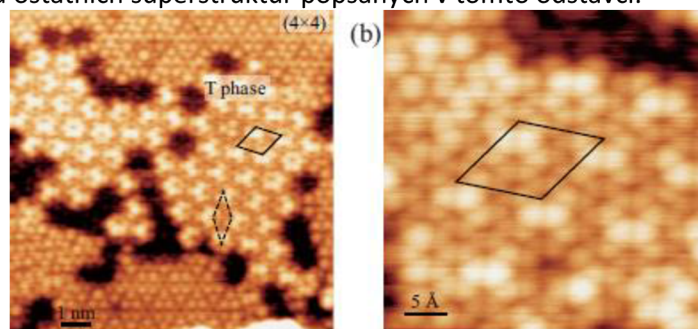
Silicen může krystalizovat v několika superstrukturách. Zatím nenaplněným cílem materiálových inženýrů je dosáhnout postupu, při kterém by se jim podařilo vyrůst monovrstvu obsahující pouze jednu superstrukturu. Tyto superstruktury spolu obvykle koexistují (viz obr. 1.4 a) a jejich poměr je dán především pokrytím povrchu substrátu křemíkem a teplotou substrátu během depozice. Na obrázku 1.3 můžeme vidět difrakční obrazec a intenzitu daných superstruktur pro různá pokrytí a teploty při depozici na substrátu Ag (111).





Obrázek 1.3: Superstruktury silicenu. Superstruktura  $(4 \times 4)$  – objevuje se jako jedna z prvních a pro nízké teploty je dominantní (u  $218\text{ }^\circ\text{C}$  pro 1 a 1,3 ML, u  $268\text{ }^\circ\text{C}$  pro všechna pokrytí, u  $296\text{ }^\circ\text{C}$  všechny kromě 1,3 ML), při vyšším pokrytí se spolu s ní objevují superstruktury  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ a$  (u  $218\text{ }^\circ\text{C}$  pro 1 a 1,3 ML, u  $268\text{ }^\circ\text{C}$  pro 1,3 ML) a  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  (u  $268\text{ }^\circ\text{C}$  pro 1,3 ML, u  $296\text{ }^\circ\text{C}$  pro všechny kromě 0,2 ML). Pro nižší teploty se vytváří ještě superstruktura  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ b$  (u  $218\text{ }^\circ\text{C}$  pro 0,6 a 1 ML, u  $268\text{ }^\circ\text{C}$  0,6 a 1 ML), která má blízko k neuspořádanému stavu. Pokud pokrytí přesáhne 1 ML začne se vytvářet superstruktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , která bývá dávana do souvislosti s vícevrstevným silicenu. Převzato z [4].

Při nízkém pokrytí vždy mezi prvními vykrytalizuje superstruktura  $(4 \times 4)$ . Ta je pro teploty v rozmezí okolo  $220\text{ }^\circ\text{C}$  až  $250\text{ }^\circ\text{C}$  dominantní pro všechna pokrytí. Při vyšších teplotách kolem  $270\text{ }^\circ\text{C}$  je však s rostoucím pokrytím brzy saturována a převládnu superstruktury  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ a$  a  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ . Tyto superstruktury se objevují vždy narozdíl od  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ b$ , která se objevuje jen při nízkých teplotách. Podle [6] se tato superstruktura skládá z málo uspořádaných šestiúhelníkových prstenců křemíkových atomů (viz obr 1.4). Jedná se však stále o jednu souvislou vrstvu, jejíž mřížková konstanta ( $0,380\text{ nm}$ ) odpovídá silicenu. Od superstruktury  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ a$  se liší především náhodnou vzdáleností atomů křemíku od povrchu substrátu a menší periodicitou na větší vzdálenosti. Při ohřevu na vyšší teplotu na ni přechází. Jedná se tedy o prekurzor pro tvorbu ostatních superstruktur popsanych v tomto odstavci.



Obrázek 1.4: a) Superstruktura  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ b$  může koexistovat s dalšími superstrukturami silicenu, zde se superstrukturou  $(4 \times 4)$  b) zobrazení elementární buňky superstruktury  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ b$ , v obrázku je patrná struktura tvořená šestiúhelníky. Převzato z [6].

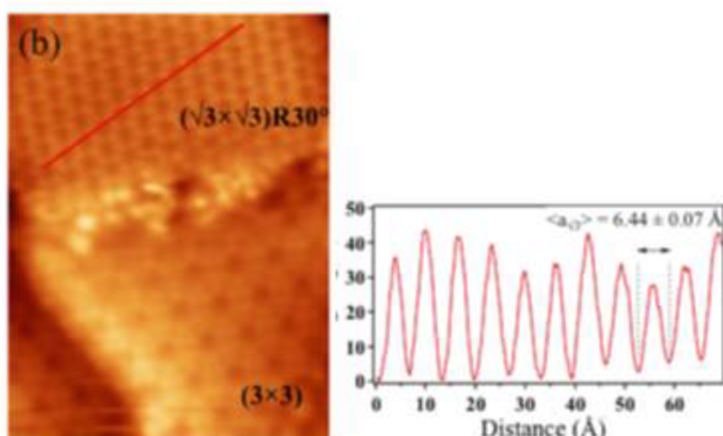
Poslední superstruktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  se objevuje při všech teplotách, když pokrytí substrátu přesáhne 1 ML. Krystalizaci této superstruktury doprovází vznik difrakčních bodů odpovídajících substrátu Ag (1×1). Tento jev se dá vysvětlit tím, že při vyšším pokrytí než 1 ML se tvoří dvouvrstvé ostrůvky, které destabilizují již vytvořenou monovrstvu a umožní tak další růst této superstruktury pomocí atomů z první vrstvy, díky čemuž se opět odkryje povrch substrátu. Dále můžeme říci, že tato dvojevrstva je z hlediska celkové energie preferovaná a předchozí superstruktury jsou pouze metastabilní [4].

### Vícevrstvý Silicenu

Vzhledem k podobnosti vlastností silicenu a grafenu lze uvažovat o možnosti existence vícevrstvého silicenu. Oproti jednovrstvému silicenu by mohl být stabilní za atmosférických podmínek díky vzniku tenké vrstvy oxidu na povrchu. V odborných kruzích však nebyla jeho existence prozatím ani prokázána ani vyvrácena.

Při vyšších teplotách blízcích se ke 300 °C a pokrytí několika monovrstev panuje obecný názor, že se jedná o křemík s objemovou strukturou (diamantová struktura). Tento názor vychází z měření Augerovy elektronové spektroskopie [7], při kterém autoři článku porovnávají poměry intenzit signálů stříbra a křemíku. Roli referenční superstruktury plní  $Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - Ag$ , kde je tento poměr relativně vysoký. Při růstu vícevrstvého silicenu by měla vznikat superstruktura  $Ag(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Si$ . V [8] jako argument proti stavěli skutečnost, že růst silicenu je silně ovlivněn vnějšími podmínkami. Zjistili, že při teplotě 300 °C se na substrátu při depozici vytváří křemík s obvyklou objemovou strukturou (diamant). Při snižování teploty depozice se zároveň zmenšuje mřížková konstanta. Tento jev vysvětlují rostoucím počtem poruch krystalové mřížky. Dále měřili intenzitu LEED stop jednotlivých superstruktur pro 8 monovrstev. Během růstu signály odpovídající jedné vrstvě silicenu zmizely, což odporuje existenci vícevrstvého silicenu. Pro případ, při kterém deponovali 2 monovrstvy, se superstruktura (4×4) saturovala po nadeponování 1 ML a poté pomalu rozkládala za současného rychlého růstu superstruktury  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . To odpovídá stavu, ve kterém se vyskytují regiony s tloušťkou 1 ML a regiony s tloušťkou větší. Plocha vzorku je tedy značně nehomogenní. Z těchto výsledků došli k závěru, že v [7] měli při nízké teplotě údajně pozorovat amorfnní formu silicenu. Na druhou stranu měření nerovnosti povrchu pomocí STM ukázalo, že vzdálenost mezi dvěma minimy odpovídá mřížkové konstantě silicenu (viz obr. 1.5).

Tato měření se však stále jeví některým jako neprůkazná a výzkum vícevrstvého silicenu je stále aktivní.



Obrázek 1.5: Měření elektronové hustoty stavů pomocí STM. Vzdálenost dvou minim je  $(6,44 \pm 0,07) \text{ \AA}$  a odpovídá mřížkové konstantě silicenu –  $a_{ML} = (6,477 \pm 0,015) \text{ \AA}$ . Převzato z [7].

## Fosforen

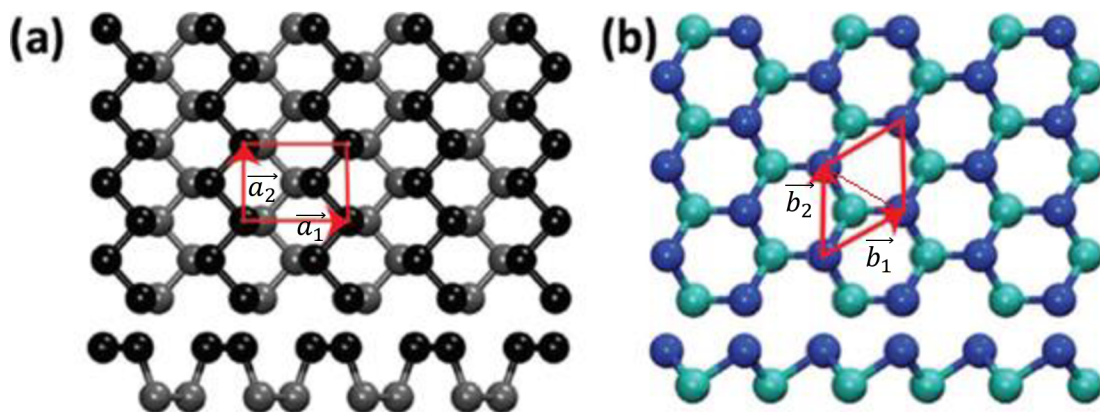
### Vlastnosti

Fosfor se může podobně jako uhlík vyskytovat v několika alotropních formách. Mezi alotropy řadí se k 2D materiálům patří černý a modrý fosfor, který budu dále označovat jako fosforen. Ten by mohl v budoucnu sloužit jako materiál, který by zastoupil uhlík v určitých oblastech elektroniky. Díky slabé interakci jednotlivých vrstev se dá snadno syntetizovat pomocí exfoliace černého fosforu. Pro průmyslové využití se však vyvíjí postupy založené na napařování.

Mezi hlavní vlastnosti, které podporují jeho využití v elektronice a fotovoltaice patří anisotropie mřížky, přímý zakázaný pás a vysoká pohyblivost nosičů náboje. Zakázaný pás se dá významně upravovat volbou substrátu, mechanickým napětím, vnějším elektrostatickým polem a zvyšováním počtu vrstev fosforenu, díky čemuž můžeme měnit šířku zakázaného pásu z infračerveného spektra do viditelné oblasti (0,35 eV pro několikavrstvý černý fosfor až 1,5 eV pro ML fosforenu) [9]. Hydrogenací nebo halogenací můžeme dosáhnout lineární disperze nosičů náboje jako v grafenu [10].

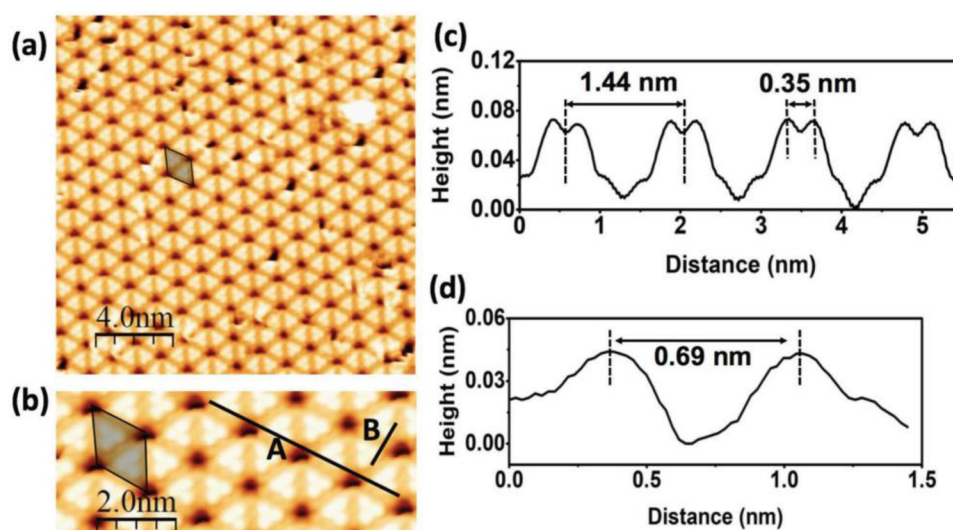
### Struktura

Mezi vhodné substráty pro růst fosforenu patří zejména GaN (0001), který vykazuje podle [11] nejlepší podmínky pro růst a dále Au (111) a Cu (111). Tyto substráty působí jako dobré „katalyzátory“ růstu, ale na druhou stranu planární vrstva fosforenu na nich není stabilní. To je kompenzováno daleko větším zvlněním povrchu, než můžeme pozorovat například u silicenu. Černý fosfor se tak vyskytuje v armchair konformaci (viz obr. 2.1 a, dolní část) a jeho struktura je popsána primitivními vektory  $|\vec{a}_1| = 0,437 \text{ nm}$  a  $|\vec{a}_2| = 0,331 \text{ nm}$  (viz obr. 2.1 a, horní část). Za vzniku specifických dislokací v černém fosforu je iniciována tvorba zigzag zvrásněné struktury (viz obr. 2.1 b, dolní část), která odpovídá fosforenu. Jeho elementární buňka je dána primitivními vektory  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 0,328 \text{ nm}$  (viz obr. 2.1 b, horní část) [9].

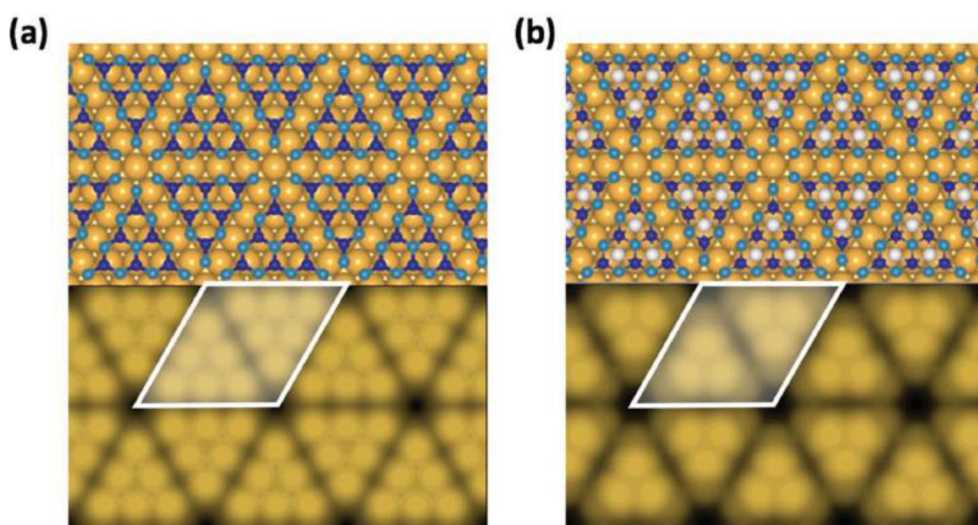


Obrázek 2.1: a) Struktura černého fosforu (tmavé atomy označují vyšší atomovou rovinu, světlé atomy označují nižší atomovou rovinu). Horní obrázek popisuje elementární buňku s primitivními vektory  $|\vec{a}_1| = 0,437 \text{ nm}$  a  $|\vec{a}_2| = 0,331 \text{ nm}$ . Spodní obrázek ukazuje pohled v řezu. b) Struktura fosforenu (modré atomy označují vyšší atomovou rovinu, zelené atomy označují nižší atomovou rovinu). Horní obrázek popisuje elementární buňku s primitivními vektory  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 0,328 \text{ nm}$ . Spodní obrázek ukazuje pohled v řezu. Převzato z [9].

Na STM snímku povrchu fosforenu (obr. 2.2) můžeme pozorovat trojúhelníkové útvary podobné těm u silicenu. Trojúhelníky jsou složeny ze 16 atomů fosforu (viz obr. 2.3). V případech, ve kterých není na fosforenu nanesen žádný další fosforový atom, jsou na STM pozorovány trojúhelníky tvořené šesti oblastmi s vysokou elektronovou hustotou, které můžeme přiřadit atomům fosforu (viz obr. 2.3 a). Vyskytují-li se na jeho povrchu fosforové trimery, pozorujeme na STM trojúhelníky se třemi maximy intenzity (viz obr. 2.3 b) [9]. Při měření hustoty elektronů (viz obr. 2.2) vychází vzdálenost dvou maxim 1,44 nm. Tato hodnota přibližně odpovídá pětinasobku vzdálenosti dvou nejbližších atomů v krystalu Au (111) a čtyřnásobku mřížkové konstanty fosforenu v jeho (4×4) periodické struktuře. Při stejném měření podél příčky B (viz obr. 2.2 b) dostáváme hodnotu 0,69 nm (viz obr. 2.2 d), která koresponduje se vzdáleností dvou trojúhelníků v rámci primitivní buňky (viz obr. 2.1 b).



Obrázek 2.2: a) STM snímek povrchu fosforenu, b) přiblížení povrchu s vyznačenými přímkami A a B, podél kterých byla měřena výška povrchu, c) výškový profil podél příčky A, vzdálenost 1,44 nm odpovídá čtyřnásobku dvou nejbližších atomů v krystalu Au (111)/pětinasobku mřížkové konstanty fosforenu a délka 0,35 nm vzdálenosti atomů v P-trimeru naneseném na povrch fosforenu. d) výškový profil podél příčky B, vzdálenost 0,69 nm odpovídá vzdálenosti dvou trojúhelníků. Převzato z [9].

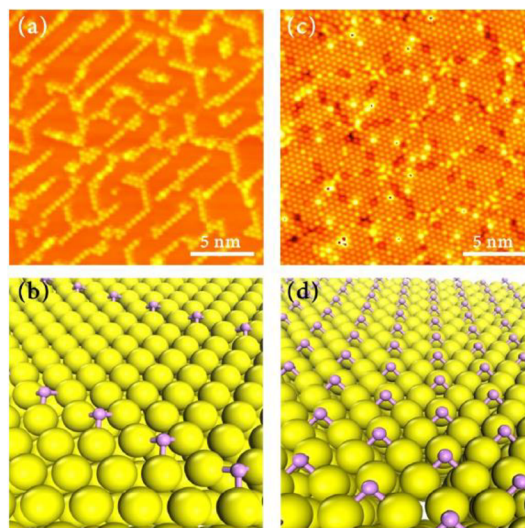


Obrázek 2.3: Teoretický model modrého fosforenu s odpovídajícím STM snímkem. a) Horní část zobrazuje modelové trojúhelníkové útvary složené z 16 atomů fosforu. Zvrásnění fosforenu vede k vyzdvihnutí některých atomů (podle obrázku 2.1), které můžeme pozorovat pomocí STM, jak můžeme pozorovat na dolním obrázku. b) Trojúhelníkový útvar složžený ze 16 atomů fosforu je doplněn o fosforový trimer. Ten „zastíní“ spodní vrstvy a na STM snímku pozorujeme v rámci trojúhelníku už pouze tyto tři atomy. Převzato z [9].

## Příprava

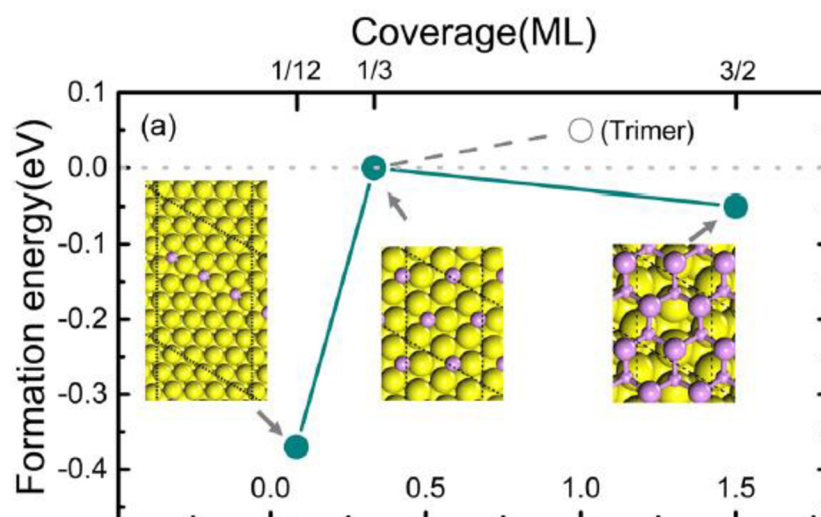
Pro substráty GaN (0001), Au (111) a Cu (111) se teplota pro depozici fosforenu pohybuje v rozmezí 210 ° - 230 °C. Při depozici na substrátu Ag (111) necháváme substrát na pokojové teplotě a potom ho žiháme na teplotu asi 150 °C. Po depozici nepozorujeme spojitou vrstvu fosforenu, ale povrch je pokryt pouze jeho nukleačními ostrůvky. Zvýšíme-li teplotu žihání až na 210 °C, všechny atomy fosforu z povrchu desorbují a zůstane nám jen čistý substrát Ag (111) [12]. Při růstu fosforenu se užívá metoda „half-layer-by-half-layer (HL by HL)“, která využívá specifické růstové cesty fosforu. Při nízkém pokrytí je pro fosfor energeticky výhodnější vazba se substrátem než mezi fosforovými atomy navzájem. To vede k tomu, že povrch se nejprve pokryje vrstvou samostatných fosforových atomů se superstrukturou  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (viz obr. 2.4 b), přičemž vzdálenost mezi nimi je rovna vzdálenosti druhých nejbližších atomů v krystalové mřížce substrátu. Nukleace zárodků celistvé fosforové vrstvy až při vyšším pokrytí, jelikož s rostoucím počtem fosforových adatomů klesá energie vazby s povrchem a usnadňuje se tvorba vazby mezi fosforovými atomy [11].

V [13] při pokrytí kolem 1/24 ML ovšem popisují místo rovnoměrného rozložení atomů fosforu jejich řetězení (viz obr. 2.5). To probíhá ve třech ekvivalentních směrech pootočených vůči sobě 120°, čímž dostáváme strukturu podobnou Y (viz obr. 2.4 a) a při pokrytí 1/18 ML se povrch pokrývá rovnoměrně atomy fosforu.



Obrázek 2.4: a) STM snímek řetězců fosforu při pokrytí menším než 1/24 ML. Jsou zde patrné oblasti připomínající Y. b) Teoretický model těchto řetězců. Atomy fosforu (fialově) jsou silně svázány se substrátem (žlutě) a netvoří vazby mezi sebou. c) STM snímek s pokrytím mezi 1/18 a 1/6 ML, vzniká superstruktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . d) Teoretický model superstruktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , atomy jsou rovnoměrně rozloženy po povrchu, stále interagují se substrátem a netvoří vazby mezi sebou, větší množství adatomů fosforu však snižuje energii vazby s povrchem a postupně umožňuje vazbu mezi fosforovými atomy. Převzato z [13].

Při dalším zvyšování pokrytí byl pozorován úbytek superstruktury  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  a nukleace ostrůvků fosforenu. To vede k tomu, že fosforové atomy, které jsou využité při nukleaci a následném růstu modrého fosforenu, nepochází jen z napařování, ale jsou získány pomocí rozkladu původní  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  superstruktura. Dokázání tohoto jevu je podpořeno tím, že v okolí zárodků fosforenu byly pozorovány fosforové řetězce tvaru Y, které se vyskytují při nižším pokrytí a dokládají tak snížení hustoty výskytu fosforových atomů.



Obrázek 2.5: Energie potřebná ke zformování dané struktury v závislosti na pokrytí (v článku definovaná ML je ve skutečnosti 0,5 ML fosforenu). Při nízkém pokrytí je energie potřebná k zformování nízká, a proto je možno vytvořit jen fosforové řetězce. Se zvyšujícím pokrytím se formační energie zvyšuje až do kladných hodnot, což znemožní vznik P-trimerů při 0,5 ML. Před ní se ještě vykrystalizuje  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  superstruktura pro nulovou energii. Následně se začne formovat modrý fosforen. Převzato z [13].

# Přístrojová část

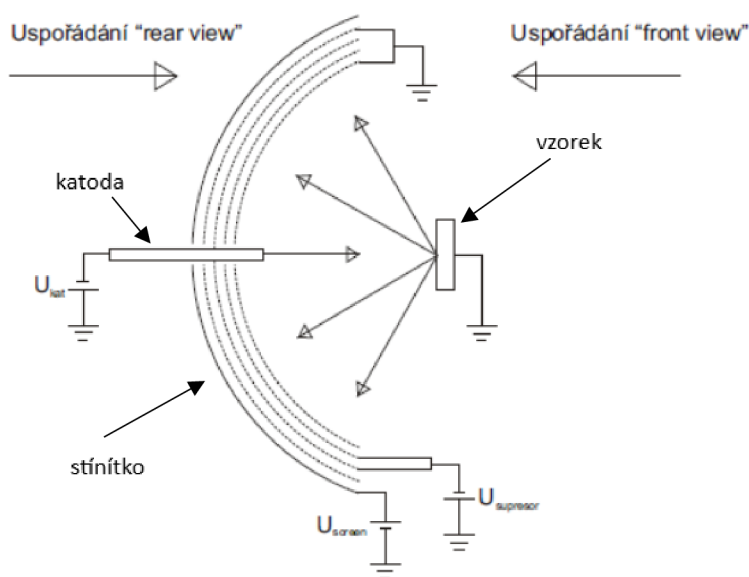
## LEED (low-energy electron diffraction)

### Využití

LEED je metoda určená ke zkoumání struktury povrchu krystalů pomocí elektronové difrakce. Teoretický základ položil Louis de Broglie, když elektronům o určité energii přiřadil vlnovou délku. Pro elektrony s nízkou energií (řádově desítky až nízké stovky eV) tato vlnová délka přibližně odpovídá vzdálenosti jednotlivých atomových rovin. Z této podmínky a toho, že difrakční obrazec je tvořen jen z elasticky odražených elektronů, plyne vysoká citlivost této metody na povrch vzorku. Při klasickém využití metody LEED zkoumáme polohu jednotlivých difrakčních bodů (kvalitativní analýza) a jejich intenzitu (kvantitativní analýza). Zvláště kvalitativní analýza je dnes široce využívána, jelikož nám může přinést informace o rekonstrukci povrchu a jeho čistotě.

### Sestava

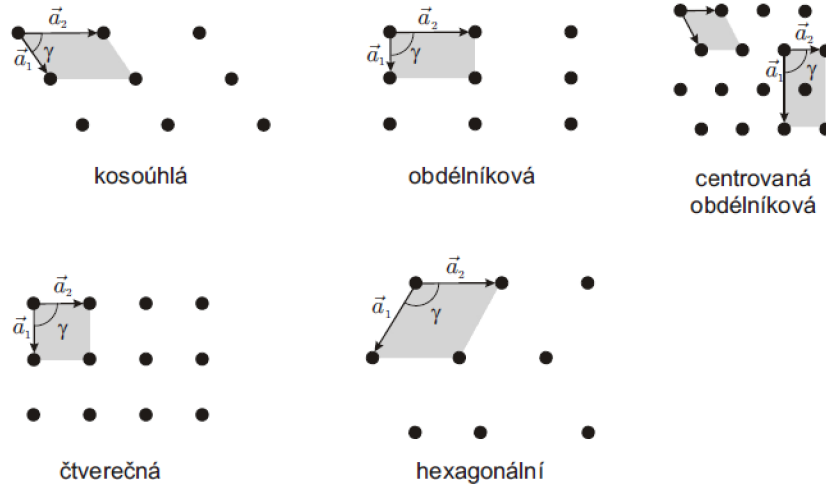
Uspořádání soustavy LEEDu můžeme vidět na obr. 3.1. V první části jsou emitovány elektrony rozžhavenou katodou s potenciálem  $U_{kat}$ . Tyto elektrony jsou usměrněny na extrakční anodu pomocí zápornějšího napětí vůči katodě na Wehneltově válci. Potenciálový rozdíl mezi anodou a katodou je urychluje a pomocí soustavy čoček je poté tento svazek elektronů kolimován. Elektrony jsou poté rozptýleny na uzemněném vzorku. Zpětně odražené elektrony pak směřují k soustavě čtyř mřížek a stínítku. První mřížka je uzemněná, což zajistí odstínění elektrostatického pole, které by mohlo měnit energii odražených elektronů. Mezi dalšími dvěma mřížkami je napětí o několik jednotek voltů nižší než napětí odpovídající energii elektronů. Díky tomu se zbavíme neelasticky odražených elektronů. Mezi čtvrtou mřížku a stínítko je opět přivedeno vysoké napětí, které urychluje elektrony, aby byly schopny po dopadu na stínítko vyvolat fluorescenci, a tak vytvořit difrakční obrazec [14].



Obrázek 3.1 – Soustava LEED. Levá část systému generuje elektrony o nízké energii, ty dopadají na uzemněný substrát na pravé straně, rozptýlené elektrony pak směřují na soustavu mřížek, která propustí jen elasticky odražené elektrony a urychlí je tak, aby byly schopny při dopadu na stínítko vyvolat fluorescenci. Převzato ze [14].

## Krystalická mřížka a její difrakční obrazec

Krystalická mřížka je ve dvourozměrném prostoru vymezena dvěma vektory  $\vec{a}_1$  a  $\vec{a}_2$ . Tyto vektory, nazývané primitivní translační vektory, určují primitivní buňku a jejich lineární kombinací můžeme dostat polohu kteréhokoliv bodu v rámci krystalové mřížky. Přejdeme-li od matematického popisu k reálné mřížce, dostaneme ve dvourozměrném prostoru pět Bravaisových mřížek (viz obr. 3.2).



Obrázek 3.2: Bravaisovy mřížky: kosoúhlá:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ ,  $\gamma \neq 90^\circ$ ; obdélníková:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; centrovaná obdélníková:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; čtverečná:  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; hexagonální:  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Převzato z [14].

Dvourozměrná krystalová mřížka je pouze aproximací. Ve skutečnosti jsou krystaly trojrozměrné a na atomy v nich působí ze všech stran síly stejné velikosti. Na povrchu však síly od atomů pod povrchem nejsou kompenzovány, což vede ke změně poloh atomů – relaxaci a rekonstrukci.

Relaxace vzniká u kovových vazeb, které mají preferenční směr pouze ve směru kolmém k povrchu. U krystalu se tak obvykle změní jen meziatomová vzdálenost několika horních rovin, klasifikace struktury povrchu podle Bravaisovy mřížky se zachovává. Rekonstrukci můžeme pozorovat u polovodičů, které mají silně preferované směry vazeb. Atomy na povrchu se snaží dostat do nových rovnovážných poloh, a tak vzniká nová Bravaisova mřížka (oproti nezrekonstruovanému povrchu) s primitivními translačními vektory  $\vec{b}_1$  a  $\vec{b}_2$ . Rekonstrukce může být popsána (podle Woodové):

$$S(hkl) = \kappa \left( \frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\varphi^\circ - X, \quad (1)$$

kde  $S$  je prvek,  $(hkl)$  jsou Millerovy indexy krystalové roviny povrchu,  $\kappa$  typ Bravaisovy mřížky, závorka je poměr velikosti vektorů rekonstrukce a substrátu,  $R\varphi^\circ$  odpovídá natočení rekonstrukce vůči substrátu a  $X$  popisuje prvkové složení rekonstrukce, je-li jiné než u substrátu (supermřížka) [14].

Difrakční obrazec je zobrazením reálné mřížky v recipročním prostoru, tedy je to obraz reciproké mřížky. Ta je popsána jinými primitivními translačními vektory  $\vec{g}_1$  a  $\vec{g}_2$ . Vztah mezi primitivními translačními vektory reálné a reciproké mřížky je dán rovnicemi:

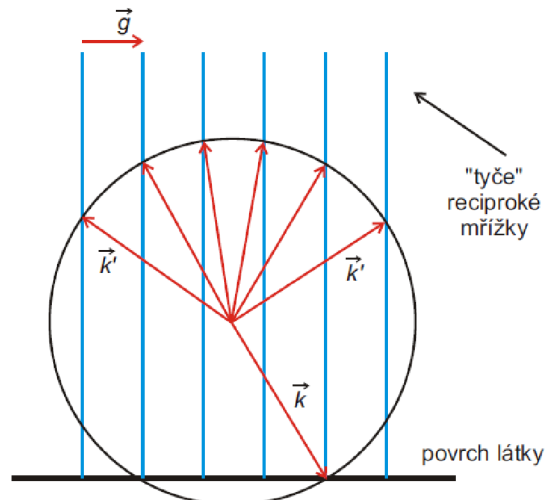
$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2} \quad (2)$$

$$\vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{n}}{\vec{a}_2 \times \vec{a}_1} \quad (3)$$

kde  $\vec{n}$  je normálový vektor k povrchu. Difrakční obrazec dále můžeme sledovat pouze ve směrech, které splňují Laueho difrakční podmínku:  $\Delta k_{II} = \vec{k}'_{II} - \vec{k}_{II} = \vec{g}$ , kde  $\vec{k}_{II}$  je složka dopadajícího vektoru



rovnoběžná s povrchem a  $\vec{k}'_{||}$  je složka rozptýleného vektoru rovnoběžná s povrchem. Tuto podmínku můžeme určit graficky pomocí Ewaldovy konstrukce:

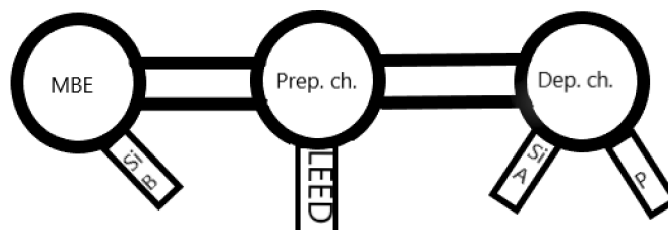


Obrázek 3.3: Ewaldova konstrukce, určující směry, ve kterých proběhne difrakce. Převzato z [14].

Vlnový vektor rozptýlených elektronů bude mít stejnou velikost jako vlnový vektor dopadajících elektronů, jelikož ty neztrácí při elastickém rozptylu energii ( $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ ). Možné rozptylové vlnové vektory jsou zakončeny na kouli o poloměru  $|\vec{k}'|$  – Ewaldově kouli. Dále z Laueho difrakční podmínky plyne, že tyto vlnové vektory musí končit i na tyčích reciproké mřížky. Tyto tyče vzniknou při přechodu z reálné mřížky do reciproké. Vzdálenost atomů od povrchu je v reálné mřížce nekonečná, při přechodu do reciproké se však tato vzdálenost stává nulovou.

## Efúzní cely

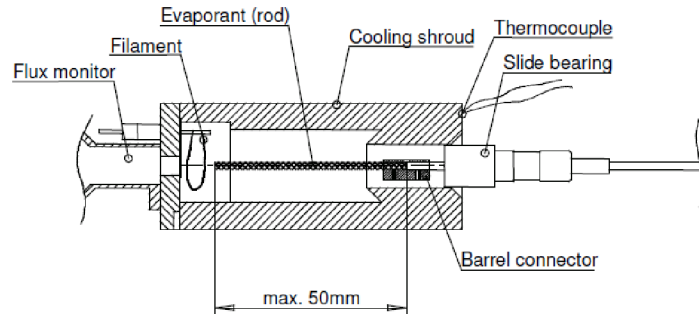
Všechny měření a experimenty probíhaly na UHV systému na CEITECu. Využíval jsem především MBE, preparační a depoziční komory. Jejich schématické zapojení je znázorněno na obr. 3.4 spolu s vybavením, které jsem používal.



Obrázek 3.4: Schématické znázornění části UHV systému na CEITECu, kde probíhaly experimenty. Postupně z levé strany: MBE komora s křemíkovou celou HTC-63-10-2000-WK-SHP využívající molekulární svazkovou epitaxi, preparační komora s LEED systémem a depoziční komora s křemíkovou celou EFM 3, využívající jako zdroj křemíkové tyčinky, a dekompoziční fosforovou celou.

Křemíkové cely při depozici využívaly odpařování materiálu. Ten může být v cele uložen jako prášek v kelímku, nebo jako v našem případě u EFM 3 cely v podobě tenké tyčinky z požadovaného materiálu

(viz obr 3.5). Materiál je ohříván pomocí bombardování elektrony, které jsou emitovány z nažhaveného vlákna poblíž ústí cely. Celá ceta je dále chlazena vodou přivedenou do jejího pláště, což spolu s cíleným zahříváním depozičního materiálu vede k nízkému tlaku v komoře během depozice ( $10^{-10}$  mbar) [15].



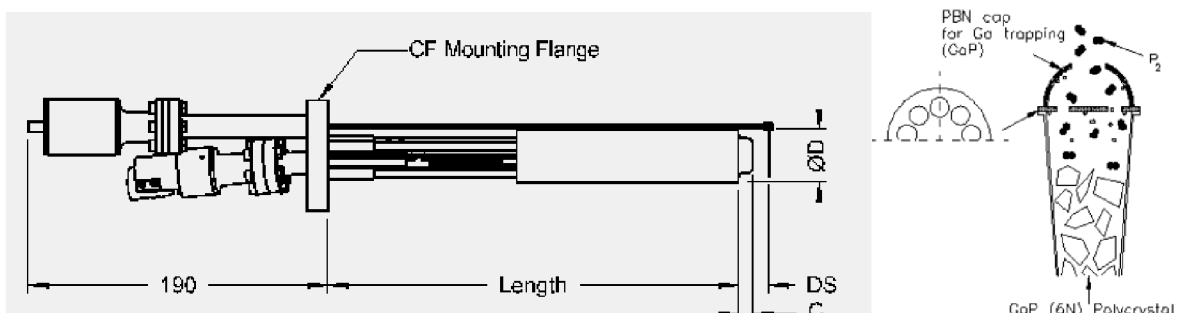
Obrázek 3.5: Schéma EFM 3 cely s upevněnou tyčinkou z požadovaného materiálu. Nalevo od ní se nachází žhavené vlákno, napravo uchycení tyčinky a připojení k termočládku. Vyšrafovaná oblast označuje plášť chlazený vodou. Převzato z [15].

Druhá křemíková ceta, HTC-63-10-2000-WK-SHP na rozdíl od předešlé však k ohřevu využívá tepelné radiace, jejíž zdrojem je nažhavené wolframové vlákno. Ceta může být vybavena několika různými druhy kalíšku, a tak nabízí podmínky pro depozici různých materiálů. Plášť je vybaven chladícím systémem [16]. Kalibrace rychlosti depozice této cely byla provedena Ing. T. Musálkem a je dána vztahem:

$$T = \frac{\ln\left(\frac{c}{4 \times 10^{-11}}\right)}{0,0171}, \quad (4)$$

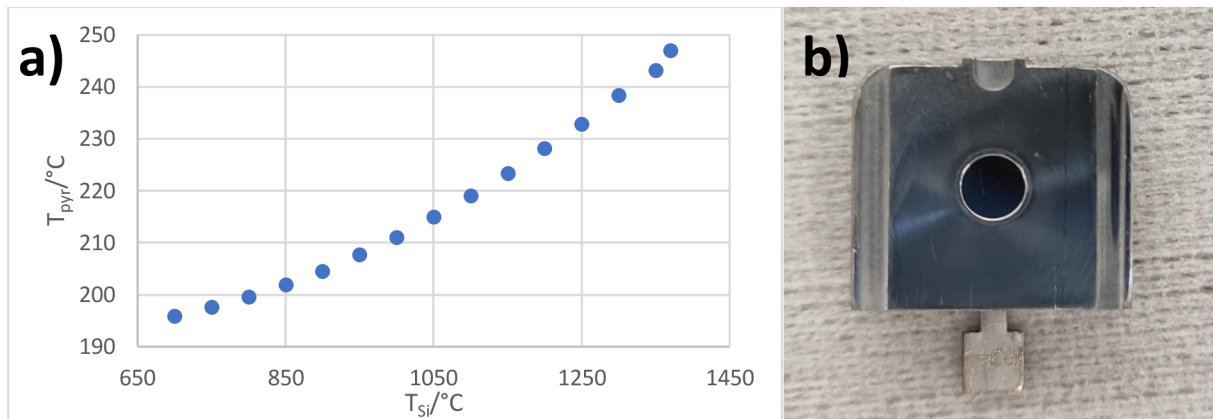
kde  $c$  je tloušťka nadeponované vrstvy v Å za jednotku času.

Poslední celou, kterou jsem během svých experimentů využíval, je fosforová DECO-D ceta. Tato ceta využívá jako zdroj fosforu tepelný rozklad krystalů GaP uložených v kalíšku (obr. 3.6). Ten je uzavřen speciálním víkem, které zabraňuje vniku atomů Ga do komory, a tak umožňuje depozici molekulovým svazkem  $P_2$ . Kalíšek je ohříván pomocí nažhaveného vlákna a ceta je chlazena vodou jako u předchozího typu [17].



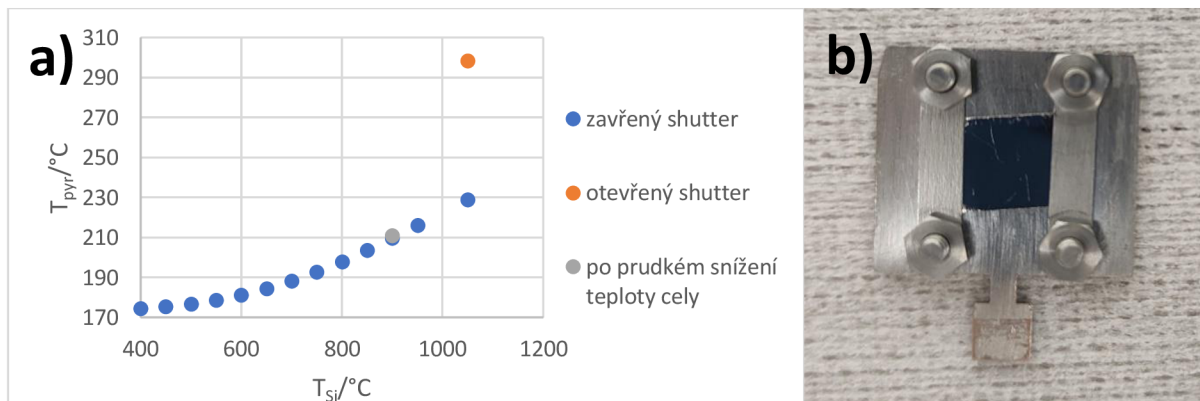
Obrázek 3.6: Vlevo schéma fosforové cely, vpravo kalíšek se systémem záchytu Ga atomů. Převzato z [17].

Během depozice silicenu (viz kap. Příprava silicenu), při které jsem měřil teplotu substrátu pomocí pyrometru, jsem zpozoroval výrazné odchylky teploty měřené pyrometrem od teploty nastavené na manipulátoru při vyšších teplotách křemíkové cely. To by mohly bránit krystalizaci silicenu. Proto jsem provedl měření teplotní závislosti teploty substrátu na paletce č. 1 (viz obr. 3.7 b) na teplotě žhavení křemíkové cely (viz obr. 3.7 a). Při měření jsem nejprve stáhl teplotu manipulátoru na 60 °C, abych tak při následujícím ohřevu křemíkové cely omezil jeho vliv na výslednou teplotu. Poté, co jsem zvýšil teplotu cely až na 1370 °C, se teplota na pyrometru ustálila na necelých 250 °C. Zdálo se tedy, že křemíková cela radiačně ohřívá vzorek.



Obrázek 3.7: a) Vliv teploty křemíkové cely na teplotu vzorku na paletce 1, měřeno pyrometrem. b) paletka č. 1.

Experiment jsem zopakoval pro paletku č. 2 (viz obr. 3.8). Data měla podobný průběh jako u předchozího měření s paletkou č. 1, ale převyšovala je o 10 °C až 20 °C. Po následném snížení výkonu cely se však teplota na substrátu prudce snížila. To odporovalo tomu, že by se měl substrát po omezení zdroje tepla postupně ochlazovat. Vysvětlením je, že signál tepelného záření křemíkové cely patrně pouze překryl signál ze substrátu měřený pyrometrem a celkový vliv křemíkové cely na skutečnou změnu teploty substrátu byl jen minimální.



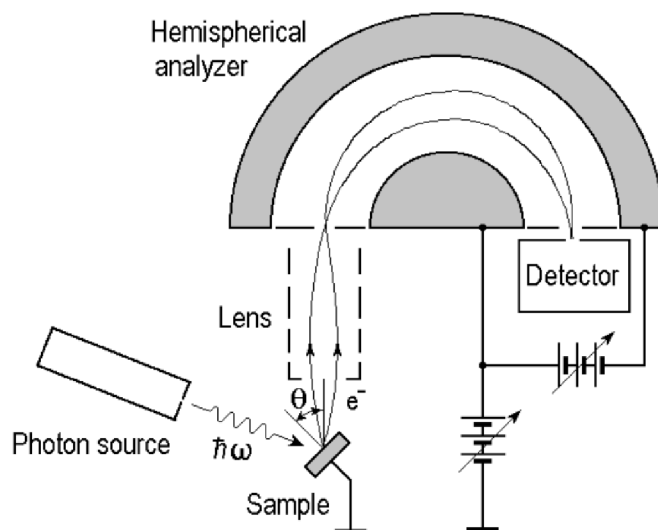
Obrázek 3.8: Vliv teploty křemíkové cely na teplotu vzorku na paletce 2, měřeno pyrometrem. Cela byla nejdříve ohřívána z 400 °C na 1100 °C (modré body). Při následovném otevření závěrky dochází k prudkému zvýšení teploty na pyrometru (oranžový bod). Po zavření závěrky klesá teplota opět na předchozí hodnotu. Následovalo rychlé snížení teploty cely na 900 °C. Vzápětí došlo k okamžitému snížení teploty na pyrometru (šedý bod) na přibližně stejnou hodnotu, jaká byla obdržena u dané teploty cely při předchozím žhání. b) paletka č. 2.

## XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je široce používaná povrchově citlivá metoda pro zkoumání chemického složení povrchu materiálů. Vychází z fotoelektrického jevu a je popsána pomocí vztahu:

$$hf = E_k + E_b + \phi, \quad (5)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $f$  frekvence dopadajících fotonů odpovídající rentgenovému záření.  $E_k$  je kinetická energie vyražených elektronů,  $E_b$  vazební energie elektronů a  $\phi$  výstupní práce nutná pro extrahování elektronu z materiálu. Rentgenový zdroj emituje fotony o energii  $hf$  (viz obr. 3.9). Ty jsou potom absorbovány elektrony, které tak získají energii potřebnou pro opuštění materiálu. Následuje soustava čoček, která elektronový svazek fokusuje. Rozlišení elektronů na základě energií je provedeno pomocí hemisférického analyzátoru. Ten je složen ze dvou soustředných polokoulí, na něž je přiloženo napětí, které propustí elektrony s určitou kinetickou energií. Jelikož se vazební energie elektronů a jejich výstupní práce liší pro různé materiály, lze jim z jejich kinetické energie s pomocí vztahu (5) přiřadit prvek, z kterého jsou vyraženy, a ze síly signálu odhadnout jeho množství. V práci byla použita na zkoumání možnosti znečištění substrátu při depozici křemíku a k odhadnutí množství nadeponovaného materiálu. Naměřená data byla zkalibrována podle píků Ag 3d popř. Cu 2p.



Obrázek 3.9: Schéma zapojení rentgenového fotoelektronového spektroskopu. Ten je složen z fotonového zdroje (rentgenka), soustavy čoček fokusující elektronový svazek, hemisférického analyzátoru a detektoru [18].

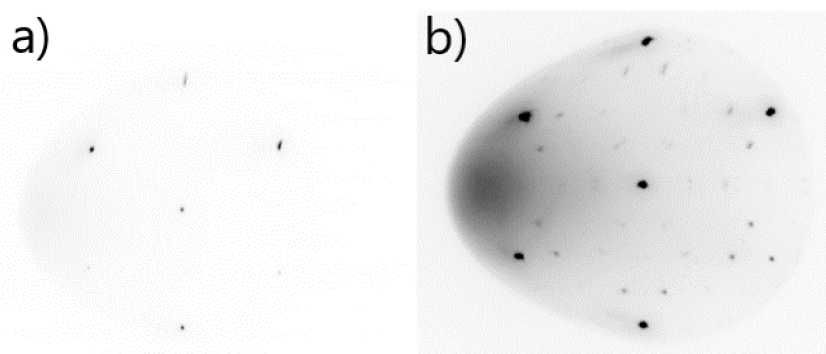
## Experimentální část

V experimentální části jsem se zabýval depozicí křemíku a fosforu na substrát Ag (111) pomocí napařování metodou MBE. Cílem bylo vytvořit monovrstvy silicenu a fosforenu a vícevrstvý silicen, následované strukturní analýzou jejich povrchu pomocí metody LEED.

### Příprava silicenu

#### V UHV depoziční komoře

První fázi experimentu byla depozice v depoziční komoře systému UHV na CEITECu. Substrát během přípravy v UHV preparační komoře prošel dvakrát žiháním za teploty 500 °C po dobu pěti minut a čištěním pomocí bombardování povrchu ionty argonu o energii 1 keV při proudu 10 mA taktéž po dobu pěti minut. Difrakční obrazec takto připraveného vzorku můžeme vidět na obr. 4.1 a. Přísluší rekonstrukci Ag(111) – (1×1). Následovala depozice křemíku při teplotě substrátu 245 °C a toku molekul  $\phi = 8$  nA po dobu 120 minut. Tlak v komoře se během depozice pohyboval v  $10^{-10}$  mbar. Po depozici byla provedena strukturní analýza metodou LEED, při níž jsem obdržel difrakční obrazec (viz obr. 4.1 b) odpovídající podle obr. 1.2 superstruktuře  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Si$ .



Obrázek 4.1: a) Difrakční obrazec před depozicí. Jedná se o Ag (111) povrch s rekonstrukcí (1×1). Měřeno při 40 eV. b) Difrakční obrazec po depozici. Jedná se o silicen se superstrukturou  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , jejíž mikroskopický obraz v reálném prostoru je na obr. 1.2.

Podařilo se tedy připravit monovrstvu silicenu, ale vzhledem k malé rychlosti depozice se dlouhodobě nedařilo připravit vícevrstvý silicen – deponovaná vrstva větší než 1 ML byla nestabilní. Proto byl experiment přesunut do MBE komory, kde se nacházela křemíková cela umožňující vyšší rychlost depozice.



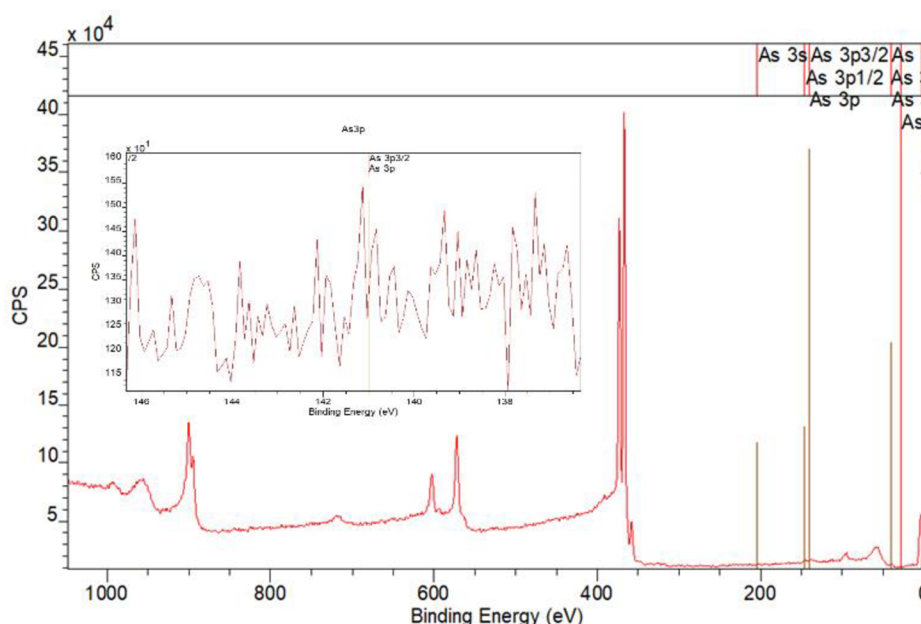
## V MBE komoře

Příprava vzorku probíhala stejně jako v předchozím případě. Pro vyloučení dalších možných efektů na povrch substrátu (např. vliv zbytkového arsenu v komoře a horšího základního tlaku) byla depozice rozfázována do několika kroků.

Nejprve byl stříbrný substrát vystaven na půl hodiny atmosféře komory, abych mohla být vyloučena kontaminace jinými prvky (viz obr. 4.2). Dále jsem z hustoty stříbrných atomů na povrchu substrátu a požadavku nadeponovat 1 ML silicenu za 20 minut vypočetl rychlost depozice podle vztahu:

$$h = \frac{N \times M_{Si} \times m_u}{\rho \times S}, \quad (6)$$

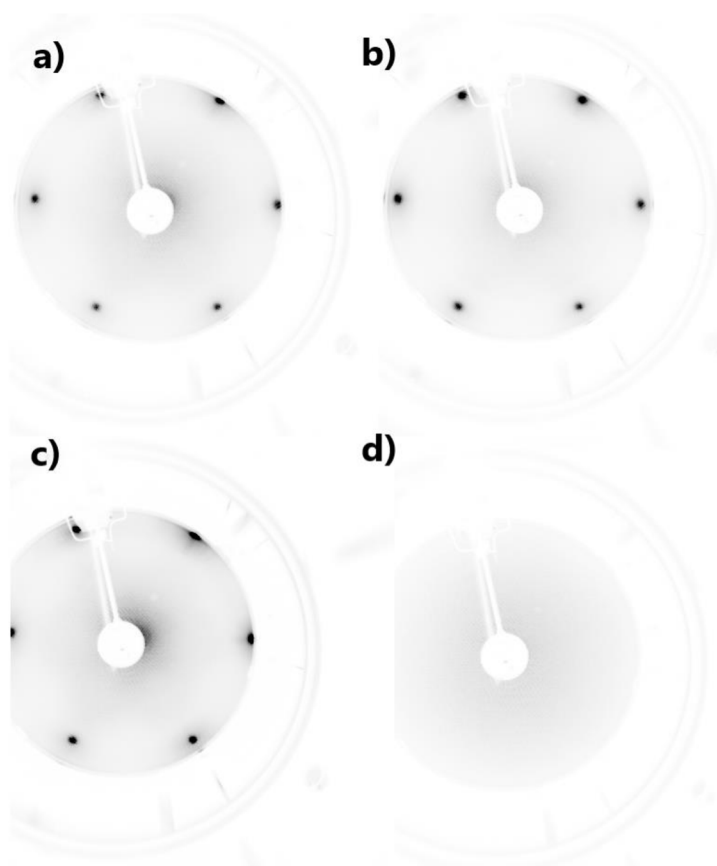
kde  $N$  je požadovaný počet atomů křemíku dopadajících na povrchu za minutu ( $5,205 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ ),  $M_{Si}$  relativní atomová hmotnost Si,  $m_u$  atomová hmotnostní konstanta,  $\rho$  plošná hustota křemíku a  $S$  plocha substrátu. Výsledná rychlost depozice byla  $h = 0,104 \text{ Å/min}$ . Té jsem přiřadil teplotu za pomoci vztahu (4). Rychlosti depozice odpovídala teplota Si  $1267 \text{ °C}$ .



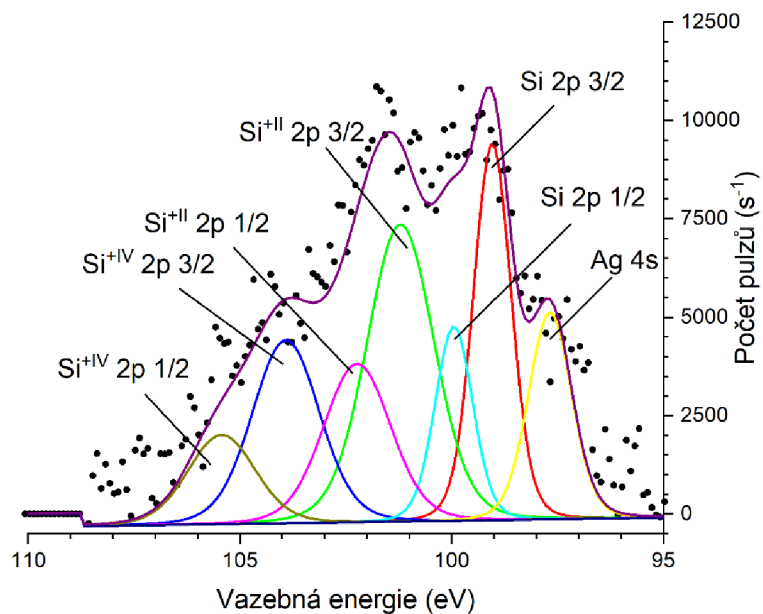
Obrázek 4.2: Prvková analýza vzorku po vystavení vlivu komory. Pozorovatelné byly pouze píky, které přísluší stříbru. V místech odpovídajících arsenu nebyl pozorován žádný pík. Z toho jsem usoudil, že vzorek jím nebyl kontaminován.

Po depozici křemíku, při které jsem nastavil teplotu substrátu na  $T_s = 240 \text{ °C}$  a teplotu křemíkové cely na  $T_{Si} = 1267 \text{ °C}$ , se však difrakční obrazec téměř nezměnil (viz obr. 4.3 a). Z toho jsem usuzoval, že se za 20 minut nadeponovala pouze část ML, při níž mohla být intenzita difrakčních bodů silicenu zanedbatelná vůči difrakčním bodům stříbra. Abych dosáhl vyšší depoziční rychlosti, zvýšil jsem teplotu cely na  $1375 \text{ °C}$  při zachování teploty substrátu a doby depozice. Za těchto podmínek by se mělo teoreticky nadeponovat 13 ML.

Další depozice při této teplotě však vedla pouze ke ztrátě difrakčního obrazce (viz obr. 4.3 b). Proto bylo provedeno měření UHV-XPS, aby se zjistilo prvkové složení vzorku, resp. vyloučila přítomnost kontaminace (O, C, As). Měření odhalilo malé znečištění substrátu (viz obr. 4.4 a 4.5). Mimo očekávaný křemík a stříbro, jsem pozoroval i malé množství arsenu a kyslíku. Arsen se na substrát dostal pravděpodobně po desorpci ze závěrky křemíkové cely, který je ním znečištěn. Jeho množství bylo malé, arsen nebylo jednoduché naměřit, jelikož byl jeho signál překryt píky signálu odpovídajících Si 2s orbitalu.

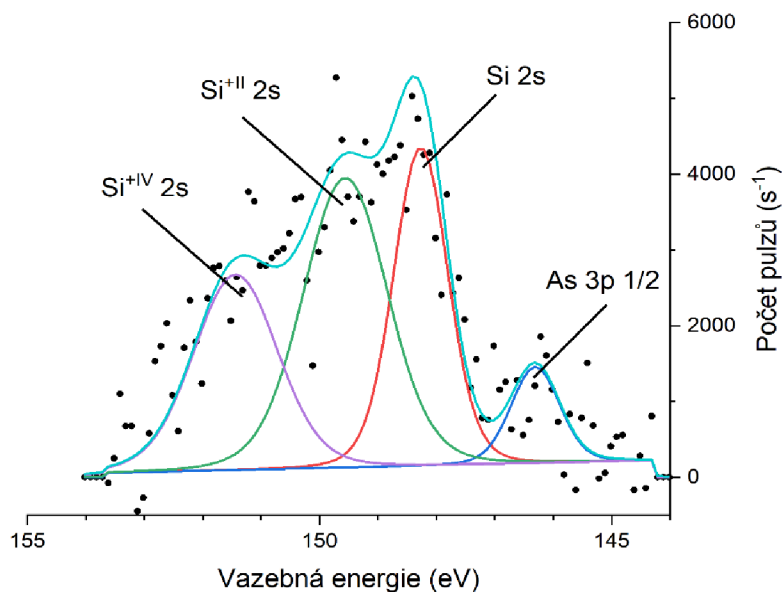


Obrázek 4.3: Difrakční obrazec stříbrného substrátu: a), c) před vložením do MBE komory, po 20 minutách depozice při teplotě cely b) 1267 °C, d) 1375 °C.



Obrázek 4.4: Prvková analýza vzorku po depozici, Si 2p. Na grafu můžeme pozorovat píky odpovídající elektronům vyraženým z Si 2p orbitalu doplněné o píky odpovídající oxidům křemíku. Naměřené spektrum má malou intenzitu, z tohoto důvodu je třeba počítat s větší nepřesností nafitovaných píků.

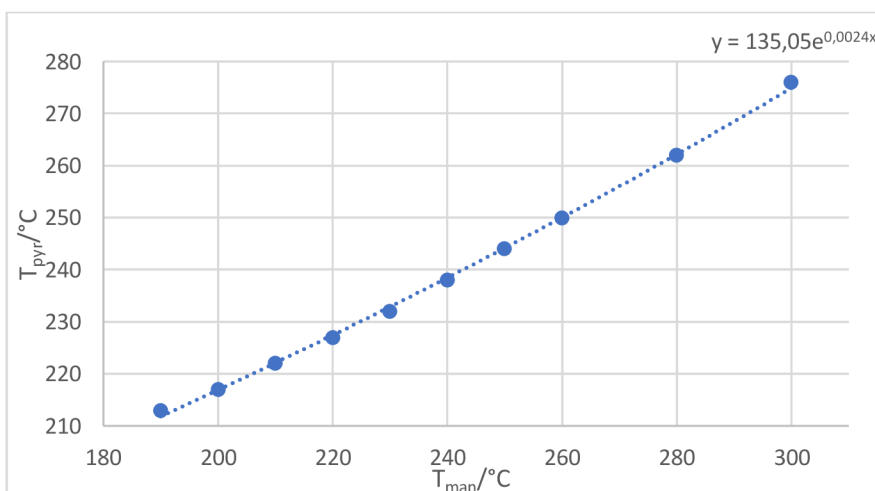




Obrázek 4.5: Prvková analýza po depozici, detail Si 2s. Na grafu můžeme pozorovat pík odpovídající elektronům vyraženým z Si 2s orbitalu. Jeho patrné rozštěpení bylo zapříčiněno oxidací křemíku. Pro vazebnou energii elektronu 146,5 eV můžeme pozorovat slabý pík, který zřejmě patřil elektronům z orbitalu As 3p 1/2. Musí se počítat s nepřesnostmi.

V dalších experimentech jsem proto vliv arsenu neuvažoval a provedl úpravu teploty substrátu (220 °C v prvním a 260 °C v druhém případě), jelikož se nabízel možnost, že její skutečná hodnota může mít malé odchylky, které by však mohly mít vliv na depozici Si. I v těchto případech pouze zmizely difrakční obrazce. Jako vysvětlení se nabízelo, že byla nadeponována silná, zřejmě amorfnní vrstva křemíku, např. vlivem nevyhovující teploty substrátu nebo znečištění povrchu během depozice. Přestože jsem se snažil tyto vlivy předchozími měřeními vyloučit, rozhodl jsem se je znovu prověřit.

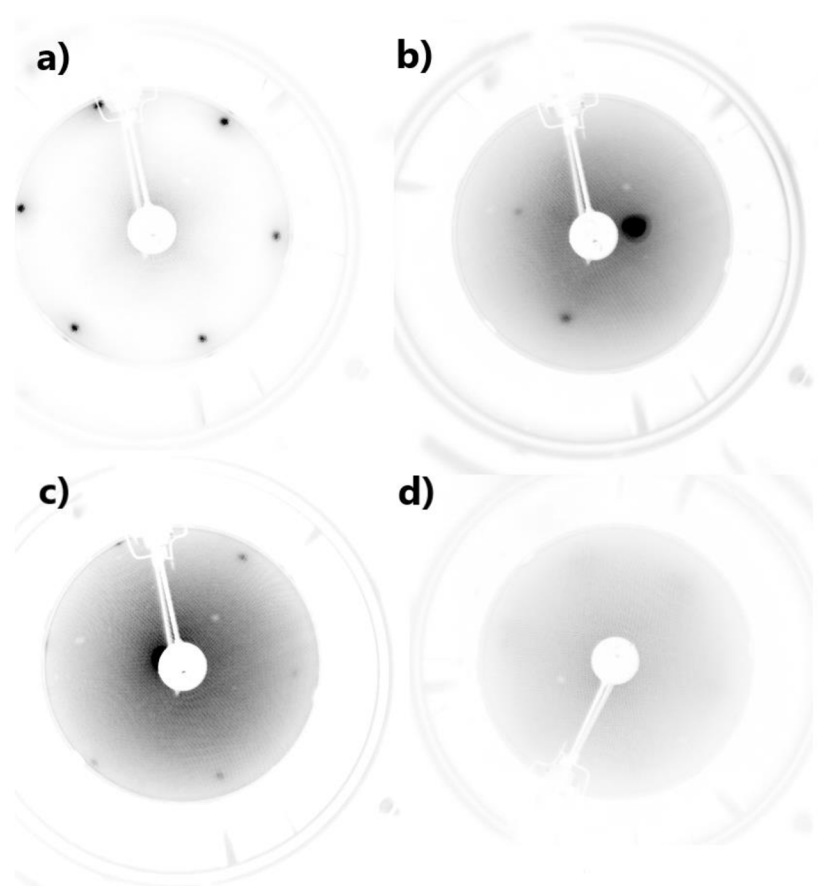
Jako první jsem pomocí nízkoteplotního pyrometru provedl kalibraci teploty manipulátoru (viz obr. 4.6) pro ověření hypotézy o nevhodné teplotě při depozici. Měření jsem provedl v rozmezí 190 °C až 300 °C (teploty nastavené na manipulátoru). Teplota křemíkové cely byla nastavena pouze na 700 °C z důvodu neprobíhající depozice. Z výsledků měření vyplývalo, že teplota naměřená na pyrometru se od nastavované lišila o 20 °C až 30 °C.



Obrázek 4.6: Nízkoteplotní kalibrace manipulátoru. Při nízkých teplotách (190 °C) reálná teplota převyšovala nastavenou přibližně o 20 °C, zatímco při vyšších teplotách naopak teplota na manipulátoru převyšovala skutečnou teplotu asi o 30 °C. Vztah mezi nimi je uveden v pravém horním rohu grafu a je v souladu s vysokoteplotní kalibrací měřenou Ing. T. Musálkem.

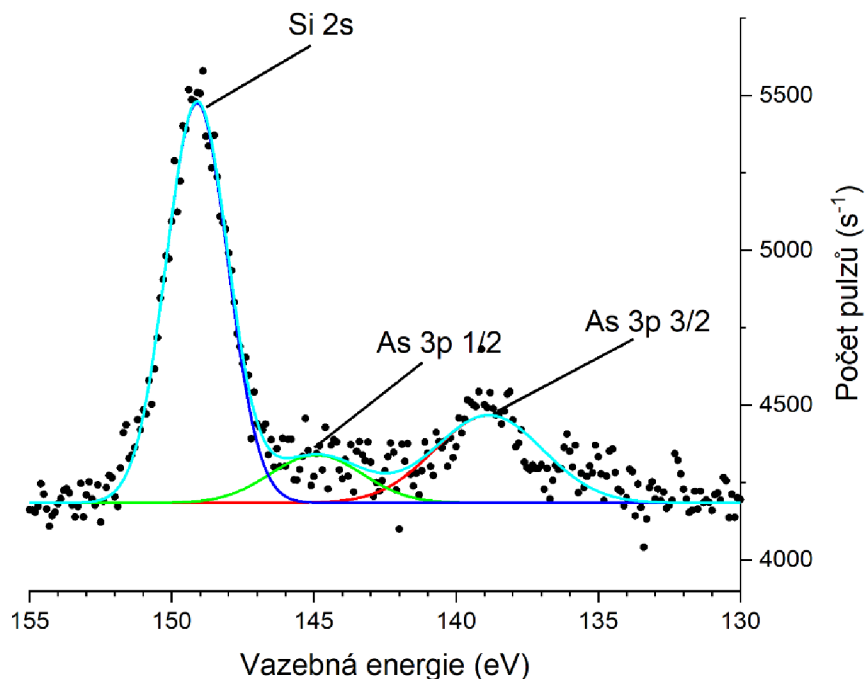
Při další depozici ( $T_{\text{pyr}} = 265 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Si}} = 1370 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ) se opět neobjevil difrakční obrazec. Teplota na pyrometru navíc byla vyšší, než určovala kalibrace ( $T_{\text{kal}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Tuto odchylku jsem přičetl vlivu tepelného záření cely (viz kap. Efuzní cely) a provedl měření teplotní závislosti substrátu na teplotě žhavení křemíkové cely (viz obr. 3.7).

V následující depozici jsem s pomocí pyrometru nastavil manipulátor a křemíkovou celu tak, aby skutečná teplota substrátu odpovídala  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abych mohl vyloučit, že předchozí ztráta difrakčního obrazce byla způsobena tloušťkou nadeponované vrstvy, přerušoval jsem průběžně depozici, abych si difrakcí ověřil, jak se průběžně mění difrakční obrazec. LEED byl měřen v relativně krátkých časových intervalech, přesto se difrakční obrazec opět nakonec ztratil (viz obr. 4.8). Jelikož se v jednotlivých fázích depozice neobjevil difrakční obrazec silicenu, mohl jsem vyloučit, že by mi v jeho pozorování bránila velká vrstva nadeponovaného Si. Proto jsem se vrátil k možnosti, že zmizení difrakčního obrazce bylo způsobeno kontaminací vzorku pravděpodobně arsenem.



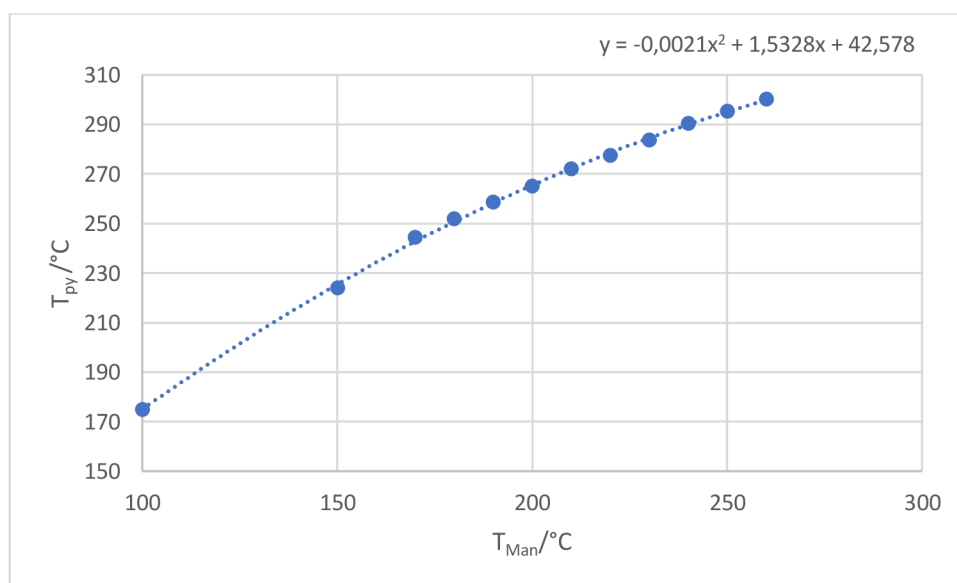
Obrázek 4.8: Vývoj difrakčního obrazce během depozice. Měřeno pro  $47 \text{ eV}$ . a) difrakční obrazec substrátu Ag (111) před depozicí, b) po deseti minutách depozice, signál difrakčního obrazce zeslábnul, vzorek je špatně natočen, není vidět celý difrakční obrazec c) po dalších deseti minutách a difrakční obrazec již není téměř vidět, d) po dalších pěti minutách depozice difrakční obrazec zcela zmizel.

Z toho důvodu bylo přistoupeno k opětovné prvkové analýze vzorku po předcházející depozici, tentokrát nejen na UHV-XPS, ale i na citlivějším Kratos-XPS, které na rozdíl od prvního zmiňovaného odhalilo nezanedbatelné množství arsenu (viz obr. 4.9). Toto množství je však stále velmi malé a zůstávalo otázkou, do jaké míry je schopno ovlivnit krystalizaci silicenu.



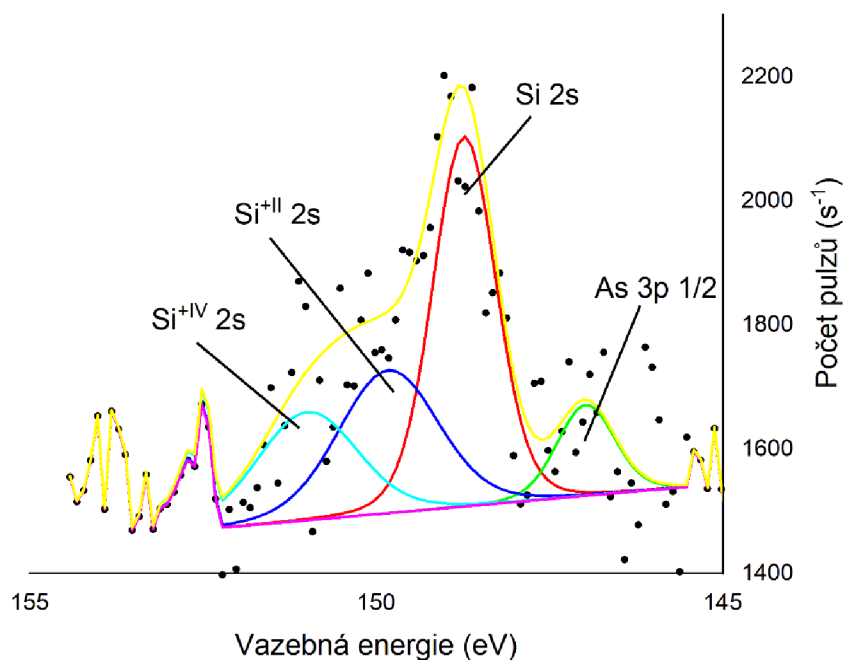
Obrázek 4.9: Prvková analýza vzorku po depozici. Měřeno na Kratos-XPS doc. Ing. M. Kolíbalem, Ph.D. V grafu můžeme pozorovat dublet As 3p. Signál arsenu byl slabý, pík, který odpovídá Si, téměř celý překryl menší z obou píků (3p 1/2).

Jelikož kalibrace rychlosti depozice křemíku v MBE komoře v závislosti na teplotě křemíkové cely byla provedena s jiným typem paletky (paletka č. 2), a vzorek byl tak ve větší vzdálenosti od cely, která ho zahřívala, rozhodl jsem se nahradit paletku č.1 paletkou č.2. Opět jsem pomocí pyrometru provedl kalibraci teploty substrátu. Nejprve v závislosti na nažhavené cele (viz kap. Efúzní cely, obr. 3.8) a následně jsem provedl samotnou kalibraci manipulátoru s odstavenou křemíkovou celou (viz obr. 4.10). Teplota se v tomto případě lišila o 50 °C až 70 °C. Tento posun oproti případu s paletkou č. 1 jsem si vysvětlil tím, že se substrát nacházel blíže tepelnému zdroji manipulátoru a byl tudíž i více ohříván.



Obrázek 4.10: Kalibrace manipulátoru pro obyčejnou paletku. V pravém horním rohu je uveden přepočít mezi nastavenou a reálnou teplotou.

Po další depozici, při které jsem teplotu upravil podle kalibrace, se opět neobjevil žádný difrakční obrazec. Udělal jsem teplotní řadu (pro teploty substrátu: 260 °C, 300 °C a 350 °C). Abych omezil pravděpodobnost tvorby amorfních struktur křemíku z důvodu rychlé depozice, snížil jsem teplotu křemíkové cely na 1300 °C. Během depozice jsem průběžně pozoroval změnu difrakčního obrazce vytvářeného metodou odrazu rychlých elektronů (RHEED) přímo v MBE, ale i zde difrakční čáry pouze postupně slábly. Pro ověření toho, že jsem po změně depozičních podmínek nenadeponoval silnou vrstvu křemíku, byla na vzorku s teplotou substrátu 300 °C provedena prvková analýza pomocí UHV-XPS (viz obr. 4.11). Měření tuto domněnku po srovnání s předchozími experimenty nepotvrdilo, na vzorku se nacházelo obdobné množství křemíku.



Obrázek 4.11: Prvková analýza vzorku po depozici. Měření oblasti, odpovídající signálu elektronů z orbitalů Si 2s. Měření proběhlo po několika dnech od experimentu, proto zde můžeme pozorovat rozštěpení píku, způsobené oxidací křemíkové vrstvy. Dále se zde vyskytuje pík, který lze přiřadit elektronům z orbitalu As 3p ½. Z důvodu nízké intenzity jsou nafitované píky velice nepřesné, avšak závěry to nijak neovlivňuje.

Předchozí experimenty vyvrátily to, že by za neúspěšné pokusy růstu silicenu v MBE komoře stála nevhodná teplota substrátu zaviněná nekalibrovaným manipulátorem nebo vlivem křemíkové cely. Depozice neprobíhala příliš rychle ani nebyla nadeponována nadměrně silná vrstva křemíku. Z toho všeho usuzuji, že příčinou byla tvorba amorfní struktury, zapříčiněná výskytem malého, ale nezanedbatelného množství arsenu. Komora ním byla kontaminována, i přestože arsenová cela byla odpojena a komora prošla několika procesy vypékání. Růst silicenu je stále možný pouze v depoziční komoře. Chceme-li se pokusit i o vícevrstvý silicenu, musel by se experiment přesunout do jiné nekontaminované komory s dobrým tlakem a relativně rychlým zdrojem depozice.

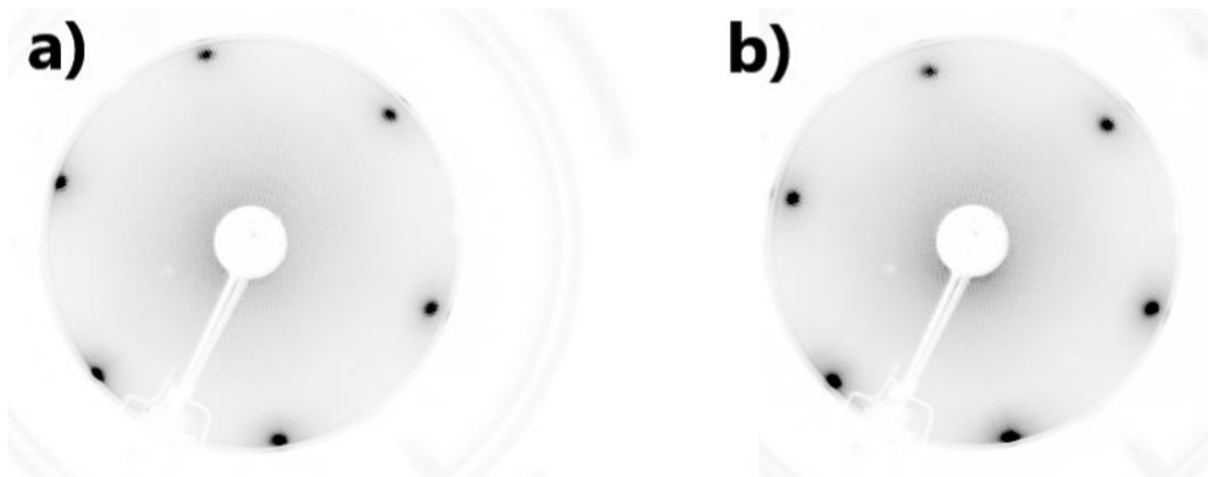
## Příprava fosforenu

V další části své práce jsem se věnoval růstu fosforenu, který jsem prováděl v depoziční komoře UHV na CEITECu. Jako substrát jsem použil Ag (111). Příprava vzorku zahrnovala dvě žíhání na 500 °C po dobu 5 minut a bombardování ionty argonu s energií 1 keV po dobu 5 minut při tlaku přibližně  $1,05 \times 10^{-5}$  mbar. Následně jsem postupně zvyšoval teplotu cely pro depozici P<sub>2</sub> a z měřených hodnot tlaku a teploty počítal rychlost depozice fosforové cely ze vztahu pro tok atomů:

$$\phi = \frac{p \times 10^{-4}}{\sqrt{2\pi m_0 k T}} \quad (6)$$

kde  $m_0$  je hmotnost atomu,  $T$  je depoziční teplota a  $p$  tlak v komoře. Pro teplotu 850 °C a tlak okolo  $1,1 \times 10^{-8}$  mbar rychlost depozice přibližně odpovídala 0,07 Å/min.

První dvě depozice jsem provedl při teplotě fosforové cely 850 °C, teplotě substrátu 260 °C, tlaku v rozmezí  $(1,05 - 1,17) \times 10^{-8}$  mbar po dobu pěti minut a jedné hodiny. Při obou se difrakční obrazec nezměnil (obr. 5.1). Z článku [13] jsem zjistil, že všechny fosforové atomy ze stříbrného substrátu desorbují při teplotách vyšších než 210 °C. Pokusil jsem se tedy napodobit jejich postup. Fosfor jsem v dalších experimentech deponoval za pokojové teploty a následně vyžíhal.

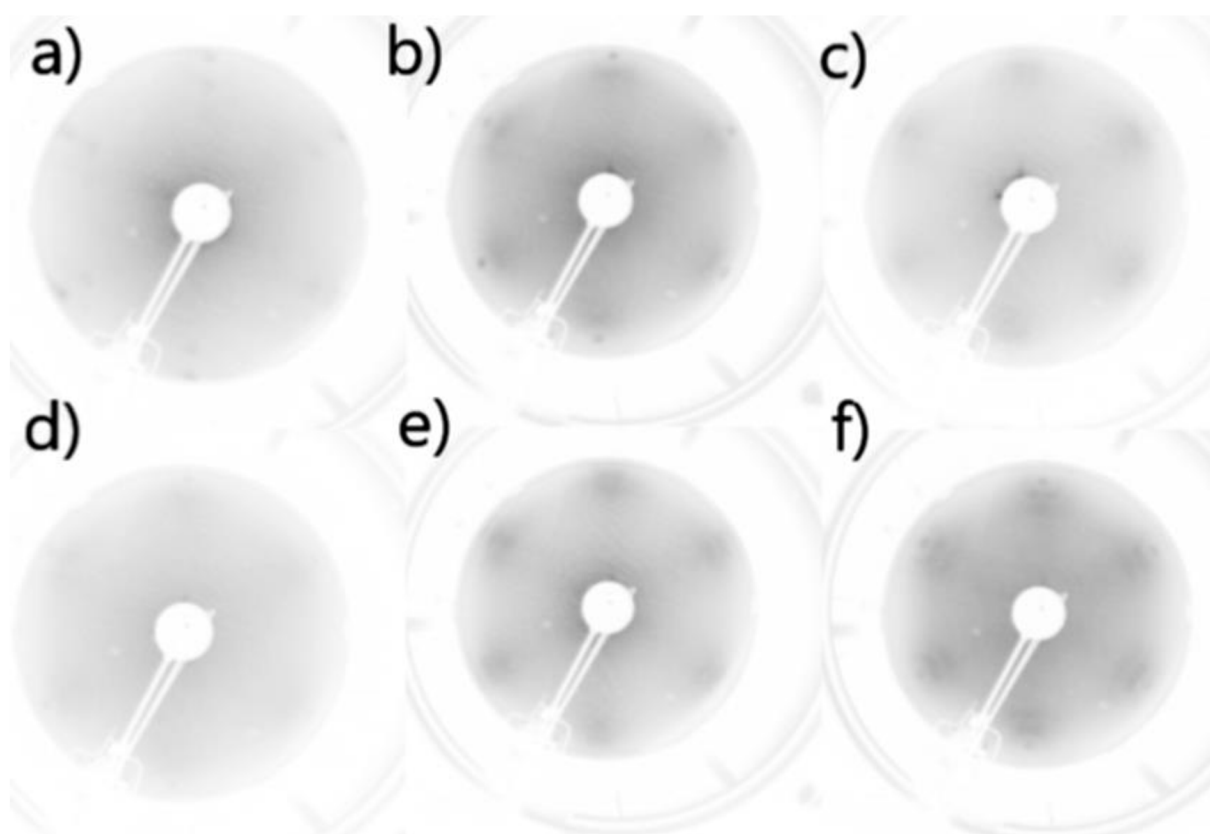


Obrázek 5.1: Difrakční obrazce po depozici s teplotou substrátu 260 °C. V a) pětiminutová a v b) hodinová depozice. V obou případech se jednalo o čistý povrch Ag (111).

První depozici po změně postupu jsem udržoval 15 minut. Poté jsem vzorek žíhal po dobu 10 minut při teplotě 155 °C. Při následné kontrole povrchu pomocí LEEDu byl zjištěn pouze slabý náznak difrakčního obrazce (viz obr. 5.2 a). To jsem přisoudil příliš silné vrstvě fosforu. Z toho důvodu jsem se rozhodl udělat teplotní řadu po 5 minutách. Taký jsem snížil teplotu žíhání vzorku po depozici na 100 °C, abych tak omezil případnou desorpci fosforových atomů.

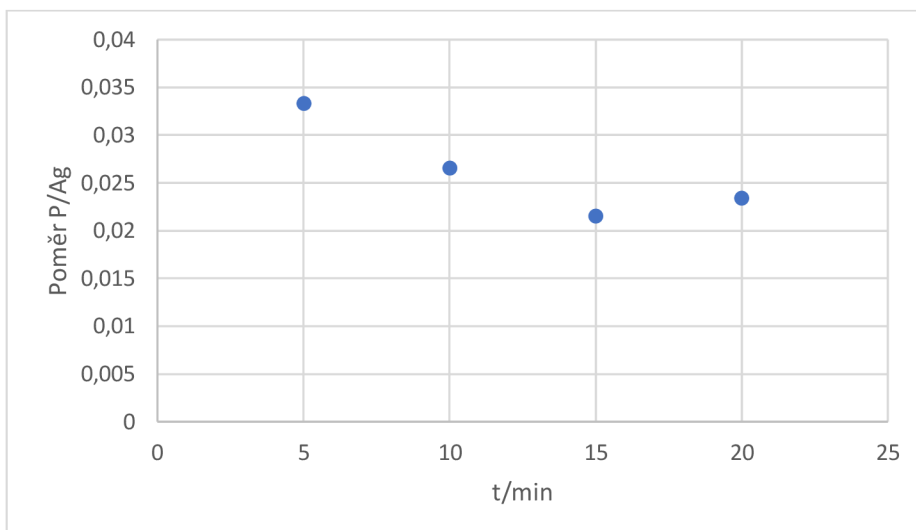
U pětiminutové depozice jsem po vyžíhání obdržel slabý difrakční obrazec substrátu, který podle mě odpovídal Ag (111). Jeho jednotlivé difrakční body byly jakoby rozmazané, což jsem přisuzoval znečištění povrchu. (viz obr. 5.2 b) U desetiminutové depozice se mi po žíhání neobjevil žádný nový difrakční obrazec (viz obr. 5.2 c). Stejný jev se opakoval i dvacetiminutové depozice (obr. 5.2 d), proto jsem se rozhodl, vzorek ještě jednou žíhat po dobu 10 minut na teplotě 150 °C. Tentokrát se difrakční obrazec objevil a rozmazaná oblast okolo bodů odpovídajících Ag (111) byla daleko větší než u předchozích experimentů (obr. 5.2 e). Naznačovalo to, že se na substrátu mohla vytvořit krystalická struktura, která byla přikryta amorfni vrstvou fosforu. Vrátil jsem se tedy opět

na patnáctiminutovou depozici s desetiminutovým žíháním na 150 °C, abych omezil množství fosforu na substrátu. Po žíhání se objevil slabý, ale zřetelně pozorovatelný difrakční obrazec (obr. 5.2 f). To bylo v rozporu s prvním experimentem, při kterém jsem deponoval za pokojové teploty. Vysvětluji si to tím, že v druhém případě jsem vzorek na 150 °C ohříval pomalu a nechal ho i pomalu chladnout delší dobu. Celková doba žíhání nad 100 °C, při kterých by se měl na Ag (111) formovat fosforen, byla tak ve skutečnosti delší.



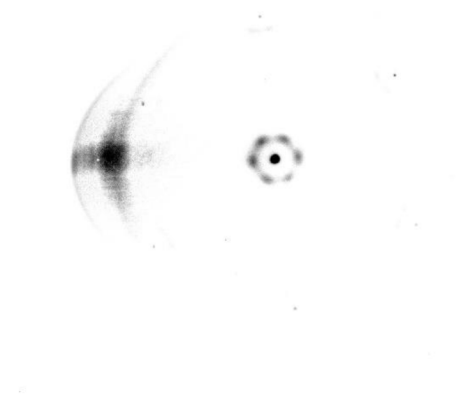
Obrázek 5.2: Difrakční obrazce po depozici s teplotou substrátu 260 °C a následném vyžhání. V a) depozice trvala 15 minut a vzorek byl žhán 10 minut na 155 °C, difrakční body zde připomínají ty u Ag (111), v b) se jednalo o pětiminutovou depozici a desetiminutové žhání vzorku na 100 °C, v c) a d) se zvýšila doba depozice na 10 a 20 minut, v e) difrakční obrazec vzorku z d) po dalším desetiminutovém žhání, tentokrát na 150 °C, objevil se zde náznak složitějšího difrakčního obrazce než u Ag (111), v f) se jednalo opět o patnáctiminutovou depozici s desetiminutovým žháním na 150 °C, v tomto případě bylo možno rozeznat vícero difrakčních bodů než by odpovídalo substrátu.

U všech experimentů z časové řady jsem provedl prvkovou analýzu pomocí UHV-XPS. Z ní vyplynulo, že množství fosforu na substrátu bylo u pětiminutové a desetiminutové depozice mírně vyšší než u následujících dvou (viz obr. 5.3). To se dalo vysvětlit tím, že při žíhání vzniká stabilní vrstva fosforu. Amorfni vrstva na něm se pak při žíhání zčásti odpařila. U prvních dvou depozic probíhala desorpce pomaleji z důvodu žíhání na nižší teplotu (100 °C), a tak zde zbylo větší množství fosforových atomů, které mohlo způsobit rozmazání difrakčních bodů.



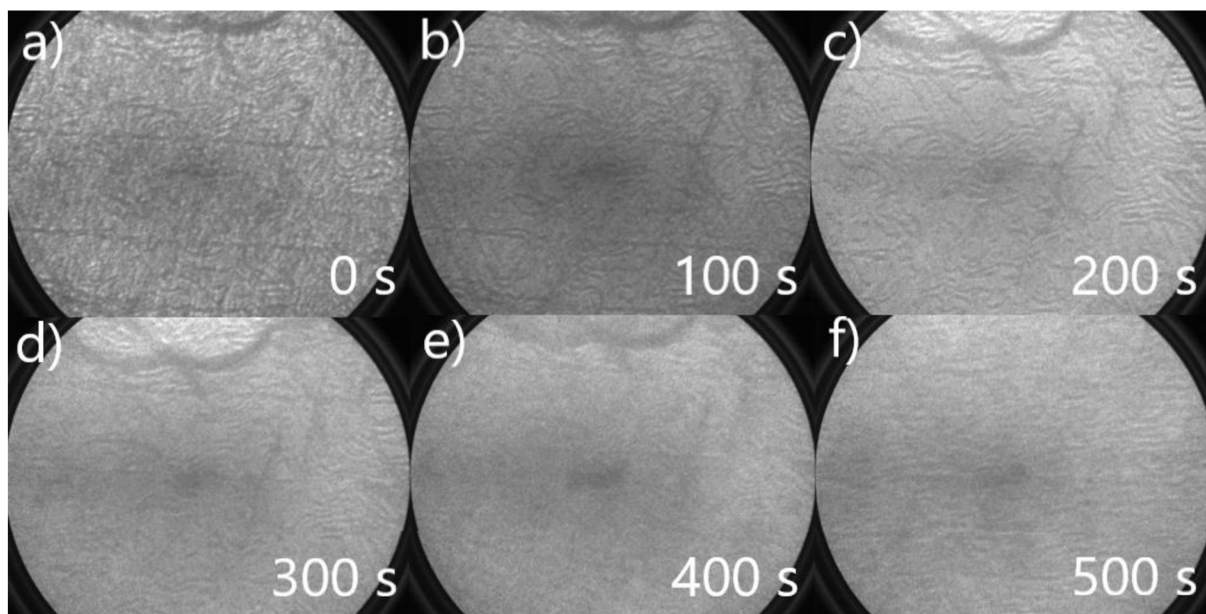
Obrázek 5.3: Poměr ploch píků  $Ag\ 3d\ 3/2$  a  $P\ 2p\ 3/2$  v závislosti na době depozice. Pětiminutová a desetiminutová depozice obsahuje největší množství fosforu, zřejmě z důvodu žíhání za nižší teploty ( $100\ ^\circ C$ ) než u následujících ( $150\ ^\circ C$ ).

Ve snaze zesílit difrakční obrazec jsem při dalším experimentu žíhal vzorek 15 minut. Výsledek byl téměř totožný s předchozím případem, potvrdila se však jeho opakovatelnost. Malá intenzita difrakčních bodů však mohla být způsobena nedokonalostí zařízení pro měření difrakce za určitých experimentálních podmínek v preparační komoře. Proto byl experiment zopakován, avšak měření difrakce jsem provedl na LEEMu, který mimo to nabízel možnost pozorovat povrch vzorku. U difrakčního obrazce se ukázaly stejné body jako u předchozích (viz obr. 5.4), ale poněkud slabší a navíc jsem měl možnost pozorovat i body okolo nultého maxima.



Obrázek 5.4: Difrakční obrazec po patnáctiminutové depozici a desetiminutovém žíhání na  $150\ ^\circ C$ .

Ve snaze vylepšit difrakční obrazec jsem se rozhodl vzorek žíhat. Při ohřevu až do přibližně  $205\ ^\circ C$  se povrch prakticky neměnil. Obsahoval větší množství teras na jejichž hranách se vyskytoval nadeponovaný fosfor (viz obr 5.5 a). Po zvýšení teploty se povrch začal pozvolna měnit (viz obr. 5.5 b a 5.5 c). Fosfor se začal odpařovat a terasy se daly do pohybu. Po ustálení teploty na  $215\ ^\circ C$  se tento proces ještě urychlil (viz obr 5.5 d a 5.5 e) až nakonec došlo k úplnému narušení struktury povrchu (viz obr. 5.5 f).



Obrázek 5.5: Časový průběh změny struktury substrátu ( $3\ \mu\text{m}$ ). Obrázky a), b) a c) byly pořízeny při ohřevu na  $215\ ^\circ\text{C}$ , je na nich patrný mírný úbytek teras a tmavých míst odpovídajících fosforu. Obrázky d) a e) byly pořízeny po stabilizaci teploty a předchozí děje zde probíhají zrychleně. Obrázek f) zobrazuje již zcela porušenou strukturu povrchu.

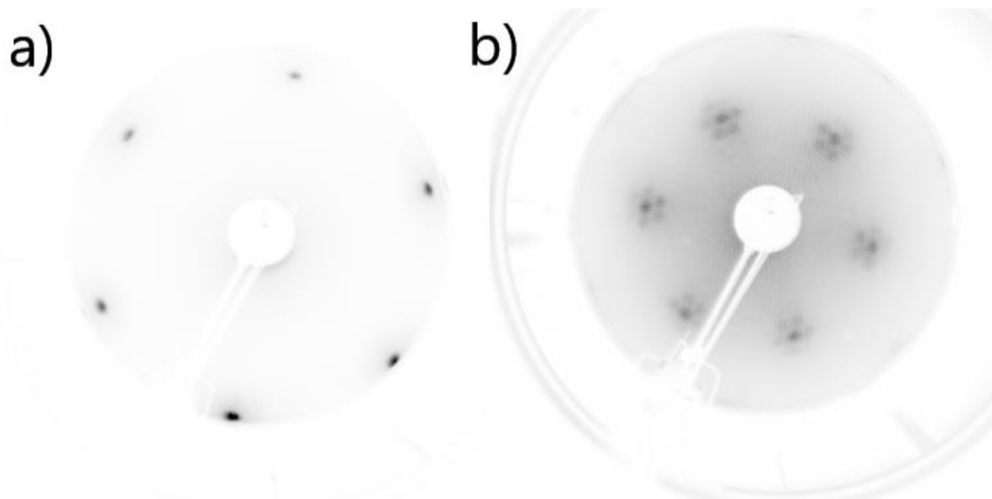
Měření difrakce odhalilo ztrátu difrakčního obrazce. To bylo v rozporu s tím, že bychom po vyžhání obdrželi čistý substrát. Z toho důvodu jsem se rozhodl pro prvkovou analýzu vzorku. Detail fosforových spekter obsahoval silný šum, a tak jsem vybraná data pro větší přehlednost uvedl v tabulce 1. Po porovnání s intenzitou z obr. 5.3 c se dalo předpokládat, že se část fosforových atomů odpařila. Pravděpodobně se tedy na substrátu utvořila amorfnní struktura, která brání pozorovat difrakční body Ag (111).

	$E_{\text{Bin}} / \text{eV}$	počet pulzů/s
Ag 3d 3/2	371,8	280000
Ag 3d 5/2	365,8	370000
Ag 3p 1/2	602	91000
Ag 3p 3/2	571,1	118000
P 2s	195,2	16400
P 2p 1/2	139,1	22000
P 2p 3/2	138,3	26600

Tabulka 1: Poloha a intenzita vybraných píků odpovídajících fosforu a stříbru.

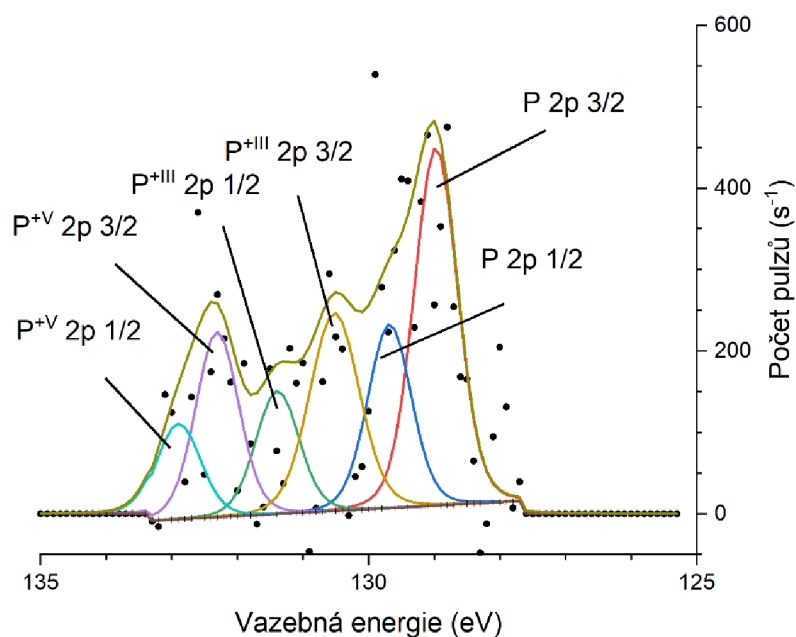
Stříbrný substrát není typicky používán pro růst fosforenu, čemuž odpovídaly poměrně neúspěšné pokusy o jeho přípravu, prezentované v předchozím textu. Z tohoto důvodu jsem v dalším experimentu použil Cu (111) substrát (viz 5.6 a). Čištění měděného substrátu probíhalo ve dvou cyklech, z nichž každý obsahoval odprašování ionty argonu o energii  $E = 2\ \text{keV}$  po dobu sedmi minut a žhání na  $530\ ^\circ\text{C}$  taktéž po dobu sedmi minut. Během depozice jsem udržoval teplotu substrátu na  $T_{\text{sub}} = 170\ ^\circ\text{C}$  a tlak v komoře se pohyboval okolo  $p = 1 \times 10^{-9}$ . Teplota fosforové cely byla  $T_p = 850\ ^\circ\text{C}$ . Z důvodu nižšího toku fosforu než v předchozích experimentech jsem ze vztahu 6 odhadl dobu depozice na 30 minut. Pozdější výpočet podle vztahu (6) ukázal, že se nadeponovala přibližně  $\frac{1}{4}$  ML. Po depozici se objevil zřetelný difrakční obrazec (viz 5.6 b). Tuto superstrukturu jsem však zatím nebyl schopen určit a výzkum v tomto směru ještě pokračuje.





Obrázek 5.6: Difrakční obrazce a) čistý Cu (111) substrát, b) Cu (111) po depozici.

Z důvodu odlišné doby depozice a tlaku v komoře jsem provedl prvkovou analýzu (viz obr. 5.7), abych tak porovnal množství fosforu s předchozími experimenty. Z měření vyšlo najevo, že intenzita signálu elektronů z P 2p orbitalu byla přibližně stejně silná jako u předchozích experimentů a že i zde se poloha píků lišila od tabelovaných hodnot pro krystal fosforu o 4 eV. Toto kvantitativní porovnání s předchozími experimenty na Ag(111) je přirozeně obtížné, neboť i přes snahu zachovat stejné experimentální podmínky měření může k jistým změnám v konfiguraci spektrometru dojít.



Obrázek 5.7: Prvková analýza P na Cu (111). I zde se poloha píků fosforu lišila o 4 eV od tabelovaných hodnot. Intenzita signálu fosforu odpovídala přibližně intenzitě signálu u předchozích experimentů, toto kvantitativní porovnání je však pouze informativní a v dalších experimentech by jeho ověření měla být věnována pozornost.

Z tohoto zjištění usuzuji, že i v předchozích experimentech, ve kterých jsem používal stříbrný substrát, se na povrchu objevila stejná superstruktura jako na obr. 5.6 b. Podobné množství fosforu si vysvětluji tím, že pro vyšší pokrytí než 1/3 ML a pro teploty, při kterých jsem substrát žíhal, se v obou případech atomy fosforu rozprostřou rovnoměrně po povrchu substrátu a ostatní desorbují. Zbývající vrstva však silněji interaguje se substrátem než aby mohla být taky desorbována. V dalších experimentech bych pokračoval snížením teploty žíhání anebo prodloužením doby depozice.



## Závěr

Ve své bakalářské práci jsem se věnoval přípravě silicenu na substrátu Ag (111) a přípravě fosforenu na substrátech Ag (111) a Cu (111). Depozice jsem provedl pomocí napařování v UHV podmínkách. Pomocí XPS jsem analyzoval prvkové složení vzorků. Strukturu nadeponovaných tenkých vrstev jsem charakterizoval pomocí difrakce, případně mikroskopie nízkoenergiových elektronů.

V první kapitole byly uvedeny teoretické základy 2D materiálů. Následovala charakteristika a metody přípravy silicenu a fosforenu a problematika v přípravě multivrstvého silicenu.

V druhé kapitole jsem popsal teorii využití difrakce v analýze krystalických struktur. Dále jsem stručně popsal experimentální uspořádání depozičních komor a efúzních cel, které jsem využíval, v UHV aparatuře na CEITECu. U křemíkové cely HTC-63-10-2000-WK-SHP v MBE komoře jsem provedl měření vlivu teploty této cely na teplotu substrátu pomocí nízko-teplotního pyrometru. Experimenty ukázaly, že tento vliv je zanedbatelný (viz grafy 3.7 a 3.8). Kapitulu jsem zakončil popisem metody XPS.

V první části třetí kapitoly jsem se pokoušel připravit silicen a vícevrstvý silicen na substrátu Ag (111). Depozice nejprve probíhala v depoziční komoře UHV clusteru, kde jsem po depozici obdržel silicen se superstrukturou  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  (viz obr. 4.1). Z důvodu nízké rychlosti depozice, která by podle dosavadních výsledků neumožňovala přípravu vícevrstvého silicenu, jsem depozici přenesl do MBE komory. Pokus připravit vícevrstvý silicen však byl neúspěšný. Z měření pomocí difrakce jsem neobdržel žádný signál, na substrátu se tedy vytvořila pouze amorfni struktura. Pro překonání problémů jsem provedl novou teplotní kalibraci manipulátoru, avšak ani následná změna teploty u experimentů nevedla ke krystalizaci vícevrstvého silicenu. Po všech depozicích jsem analyzoval složení vzorku pomocí UHV – XPS. Z těch vzešlo podezření na přítomnost arsenu na substrátu. To se potvrdilo po měření na KRATOS – XPS. Vznik amorfni struktury se tedy dal vysvětlit přítomností arsenu. Jelikož v době, kdy jsem prováděl tyto experimenty, nebyla arsenová cela zapojena a komora byla několikrát vypečena, usuzuji, že komora je po předchozím využívání arsenové cely nenávratně znečištěna. Pro úspěšné zvládnutí přípravy vícevrstvého silicenu by bylo třeba přesunout experimenty do další komory, která by splňovala podmínky nízkého tlaku, čisté atmosféry a cely s vysokou rychlostí depozice.

V druhé části třetí kapitoly jsem se věnoval přípravě fosforenu. Experimenty opět probíhaly v depoziční komoře. Nejprve jsem využíval substrát Ag (111). Když jsem při depozici překročil teplotu substrátu 210 °C, všechny fosforové atomy desorbovaly ze substrátu. Z toho důvodu jsem v následujících experimentech deponoval za pokojové teploty a vzorek následně vyžíhal na 150 °C. Nejzřetelnější difrakční obrazec jsem obdržel pro 15minutovou depozici. Měření difrakce jsem zopakoval i na LEEMu s následujícím pozorováním povrchu v reálném prostoru. Intenzita difrakčního obrazce byla stále nízká. Fosforová vrstva se vyskytovala pouze v malém množství na hranách teras. Pozorování povrchu při ohřevu nad 210 °C ukázalo úbytek těchto míst a potvrdilo hypotézu o desorpci fosforu nad touto teplotou. Ve snaze obdržet lepší difrakční obrazec jsem přešel k substrátu Cu (111), který byl v publikacích popisován jako vhodný substrát. Depozici jsem tentokrát prováděl se současným ohříváním substrátu na 170 °C. Difrakční obrazec obdržení v LEEDu byl zřetelnější, avšak z důvodu pomalé depozice jsem nadeponoval pouze 1/4 ML, což neodpovídá fosforenu, ale zatím neznámé superstruktuře, jejímuž popsání se budu nadále věnovat. Porovnání signálu fosforu z XPS spekter u předchozích experimentů dále ukazuje, že se tato superstruktura pravděpodobně vyskytuje i u nich. V dalších experimentech navrhuji snížit teplotu žíhání substrátu, a tak omezit desorpci fosforu, anebo prodloužit dobu depozice.



## Literatura

- [1] MOLLE, A., J. GOLDBERGER, M. HOUSSA, Y. XU, S. ZHANG, D. AKINWANDE. Buckled two-dimensional Xene sheets. *Nature Materials* [online]. United States, 2017, **16**(2), 163-165 [cit. 2021-5-13]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4802
- [2] SI, N. a T. NIU. Epitaxial growth of elemental 2D materials: What can we learn from the periodic table? *Nano today* [online]. Elsevier, únor 2020, **30**, 100805 [cit. 2021-5-12]. ISSN 1748-0132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2019.100805
- [3] MANNIX, A., B. KIRALY, M. HERSAM a N. GUISSINGER. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. *Nature Reviews. Chemistry* [online]. London: Nature Publishing Group, 2017, **1**(2), 0014 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi:10.1038/s41570-016-0014
- [4] MORAS, P., T. O. MENTES, P. M. SHEVERDYAEVA, A. LOCATELLI a C. CARBONE. Coexistence of multiple silicene phases in silicon grown on Ag(111). *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2014, **26**(18), 185001 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/26/18/185001
- [5] VOGT, P., P. DE PADOVA, C. QUARESIMA, et al. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical review letters* [online]. 2012, **108**(15), 155501 [cit. 2021-04-19]. ISSN 00319007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.108.155501
- [6] ONODA, J., L. FENG, K. YABUOSHI a Y. SUGIMOTO. Less-ordered structures of silicene on Ag(111) surface revealed by atomic force microscopy. *Physical Review Materials* [online]. 2019, **3**(10), 104002 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.104002
- [7] DE PADOVA, P., A. GENEROSI, B. PACI, et al. Multilayer silicene: clear evidence. *2D Materials* [online]. 2016, **3**(3), 031011 [cit. 2021-04-19]. ISSN 20531583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/3/3/031011
- [8] CURCELLA, A., R. BERNARD, Y. BORENSZTEIN, M. LAZZERI, A. RESTA, Y. GARREAU a G. PRÉVOT. Multilayer silicene: clear evidence of Ag-terminated bulk silicon. *2D Materials* [online]. 2017, **4**(2), 025067 [cit. 2021-04-19]. ISSN 20531583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/aa65b8
- [9] ZHANG, W., H. ENRIQUEZ, Y. TONG, et al. Epitaxial Synthesis of Blue Phosphorene. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* [online]. Wiley-VCH Verlag, 2018, **14**(51), 1804066 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1613-6810. Dostupné z: doi:10.1002/smll.201804066
- [10] ZHAO, S., J. ZHANG, W. CHEN a Z. LI. Structure of Blue Phosphorus Grown on Au(111) Surface Revisited. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, **124**(3), 2024-2026 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b10511
- [11] ZENG, J., P. CUI a Z. ZHANG. Half Layer By Half Layer Growth of a Blue Phosphorene Monolayer on a GaN(001) Substrate. *Physical review letters* [online]. 2017, **118**(4), 046101 [cit. 2021-04-19]. ISSN 00319007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.118.046101
- [12] YANG, S., Z. HU, W. WANG, P. CHENG, L. CHEN a K. WU. Regular Arrangement of Two-Dimensional Clusters of Blue Phosphorene on Ag(111). *Chinese Physics Letters* [online]. 2020, **37**(9), 096803 [cit. 2021-5-17]. ISSN 1741-3540. Dostupné z: doi:10.1088/0256-307X/37/9/096803

- [13] JING-PEN, X., Z. JUN-QIU, H. TIAN, X. HU, W. HO a M. XIE. One-dimensional phosphorus chain and two-dimensional blue phosphorene grown on Au(111) by molecular-beam epitaxy. *Physical Review Materials* [online]. 2017, 1(6), 061002 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevMaterials.1.061002
- [14] KOSTELNÍK, P. *Studium struktury povrchů metodou LEED = Surface structure analysis using LEED*. disertační práce, VUT FSI, 2009, 99-102
- [15] *Instruction manual: UHV Evaporator EFM 2/3/3s/4*. Taunusstein: Omicron Nanotechnology / Focus, 2008, 58 s. [cit. 2021-5-18]
- [16] *Effusion Cell HTC-63-10-2000-WK-SHP: User and Maintenance Manual*. Erligheim: CreaTec Fischer & Co., 2015, 35 s. [cit. 2021-5-18]
- [17] DECO-D: Phosphorus Doping Source. Dr. Eberl MBE-Komponenten [online]. Weil der Stadt: Dr. Eberl MBE-Komponenten [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/dopant-cells/deco-d.php>
- [18] OURA, K. *Surface science: an introduction*. Berlin ; Heidelberg: Springer, 2003, xii, 440 s. : il. ISBN 3-540-00545-5.