



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**GRAFEN NA SIC JAKO SUBSTRÁT PRO MOLEKULÁRNÍ  
SAMOUSPOŘÁDANÉ SYSTÉMY**

GRAPHENE ON SIC AS A SUBSTRATE FOR MOLECULAR SELF-ASSEMBLY SYSTEMS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Lenka Černá

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka:	<b>Lenka Černá</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Pavel Procházka, 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:

## **Grafen na SiC jako substrát pro molekulární samouspořádané systémy**

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

Během depozice organických molekul na vhodně zvolený substrát může docházet k jejich samouspořádání do periodicky se opakujících struktur. Následné přidání malého množství atomů kovů ovlivní meziatomární vazby molekul k substrátu a ostatním molekulám, a dochází tak k přeuspořádání molekul a kovových atomů do nových sítí s jedinečnými magnetickými vlastnostmi. Hlavním cílem práce bude vytvoření samouspořádaných molekulárních systémů na povrchu grafenu na SiC a následná charakterizace jejich struktury nízkonoenergiíovou elektronovou mikroskopií (LEEM) a rastrovací tunelovou mikroskopií (STM).

### **Cíle bakalářské práce:**

- 1) Rešeršní studie o současném vývoji v oblasti samouspořádaných molekulárních systémů.
- 2) Čištění grafenu na povrchu krystalu SiC v podmínkách ultravysokého vakua (UHV).
- 3) Růst organických molekulárních systémů (např. TCNQ, TCB) na povrchu grafenu a jejich charakterizace metodou LEEM a STM.
- 4) Tvorba metalo–organických systémů (např. užitím Fe, Ni) na povrchu grafenu a jejich charakterizace metodou LEEM a STM.

### **Seznam doporučené literatury:**

JOBST, Johannes, Jaap KAUTZ, Daniël GEELEN, Rudolf M. TROMP a Sense Jan VAN DER MOLEN. Nanoscale measurements of unoccupied band dispersion in few-layer graphene. Nature Communications. 2015, 6(1), 1407-1444. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms9926

BOUJU, Xavier, Cristina MATTIOLI, Grégory FRANC, Adeline PUJOL a André GOURDON.  
Bicomponent Supramolecular Architectures at the Vacuum–Solid Interface. *Chemical Reviews*. 2017,  
117(3), 1407-1444. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00389

OTERO, R., A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, J.M. GALLEGU, Rudolf M. TROMP a Sense Jan VAN DER  
MOLEN. Electronic, structural and chemical effects of charge-transfer at organic/inorganic interfaces.  
*Surface Science Reports*. 2017, 72(3), 105-145. ISSN 01675729. Dostupné z:  
doi:10.1016/j.surfrep.2017.03.001

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 bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací metal-organických sítí samospořádáním kovových atomů (Fe) a organických molekul (tetrakyanochinodimethan, TCNQ) na povrchu grafenu. Jako substrát byl v této práci pro přípravu samospořádaných struktur použit krystal SiC (0001) s epitaxní vrstvou grafenu. Depozice metal-organických sítí i následná charakterizace povrchu nízkou energií elektronovou (LEEM), skenovací řádkovací mikroskopií (STM) a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) byla prováděna v podmínkách ultravysokého vakua.

## **Summary**

This bachelor thesis deals with the fabrication and characterization of metal-organic frameworks formed by self-assembly mechanism of metal atoms (Fe) and organic molecules (tetracyanoquinodimethane, TCNQ) on a graphene surface. The fabrication of self-assembled structures has been performed on epitaxial graphene on SiC(0001) substrate. The deposition of metal-organic networks, as well as subsequent surface characterization by low-energy electron microscopy (LEEM) scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), were performed under ultra-high vacuum conditions.

## **Klíčová slova**

samospořádání, metal-organické sítě, grafen, SiC, TCNQ, LEEM, XPS, STM

## **Keywords**

self-assembly, metal-organic frameworks, graphene, SiC, TCNQ, LEEM, XPS, STM

ČERNÁ, Lenka. *Grafen na SiC jako substrát pro molekulární samospořádané systémy*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Pavel Procházka, Ph.D.



### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Grafen na SiC jako substrát pro molekulární samouspořádané systémy* vypracovala samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Pavla Procházky, Ph.D. Dále prohlašuji, že veškeré prameny, ze kterých jsem čerpala při psaní bakalářské práce, jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Brně dne .....

.....

Lenka Černá





### **Poděkování**

Chtěla bych poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D. za odborné vedení této závěrečné práce a za jeho trpělivost při pomoci s experimentálním měřením v laboratoři. Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc při měření. Děkuji také RNDr. Janu Kuncovi, Ph.D. za přípravu používaných substrátů pro depozici. V poslední řadě bych ráda poděkovala Středoevropskému technologickému institutu CEITEC za možnost pracovat v čistých laboratořích a využívat jejich přístroje.



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>2</b>
2.1	Hybridizace atomu uhlíku . . . . .	2
2.2	Adsorpce na pevném povrchu . . . . .	3
2.3	Grafen . . . . .	4
2.3.1	Výroba grafenu na SiC krystalu . . . . .	5
2.3.2	Dopování grafenu na SiC . . . . .	7
2.4	Samouspořádání molekul TCNQ na površích . . . . .	8
2.4.1	Tetrakyanochinodimethan (TCNQ) . . . . .	8
2.4.2	Samouspořádání molekul TCNQ na povrchu grafenu . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Metody přípravy a analýzy povrchů</b>	<b>10</b>
3.1	Nízkoenergieová elektronová mikroskopie . . . . .	11
3.1.1	Nízkoenergieová elektronová difrakce . . . . .	12
3.1.2	Režim světlého a tmavého pole . . . . .	12
3.2	Rastrovací tunelová mikroskopie . . . . .	13
3.3	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie . . . . .	14
3.3.1	ARPES . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>16</b>
4.1	Příprava čistého povrchu . . . . .	16
4.2	TCNQ na grafenu . . . . .	18
4.2.1	Hydrogenovaný vzorek A . . . . .	18
4.2.2	Nehydrogenovaný vzorek B . . . . .	20
4.3	XPS charakterizace TCNQ molekul . . . . .	21
4.3.1	Dopování grafenu TCNQ molekulami . . . . .	23
4.4	Vytvoření metal-organické sítě . . . . .	24
4.4.1	Hydrogenovaný vzorek A . . . . .	24
4.4.2	Nehydrogenovaný vzorek B . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>30</b>

# 1. Úvod

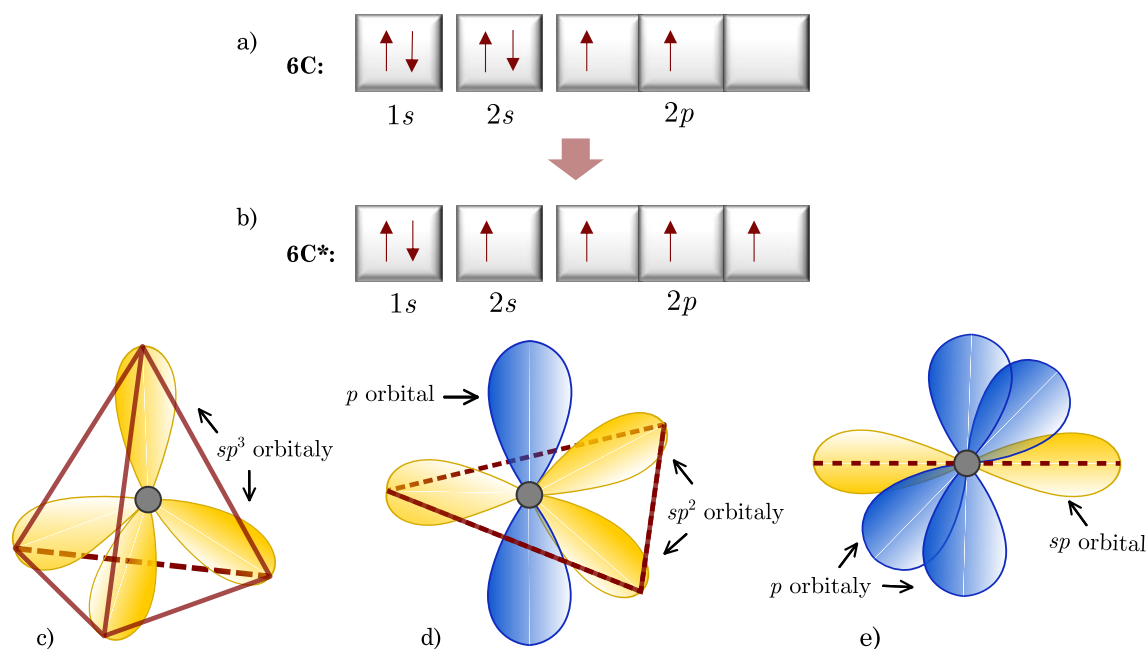
Metal-organické sítě jsou v současné době velmi intenzivně zkoumány, a to především vzhledem k jejich možnému využití v mnoha různých aplikacích. Jednou z možných metod jejich výroby je současná depozice organických molekul a kovových atomů na povrch kovového substrátu. Při vhodně zvolených depozičních podmínkách dochází k samovolnému uspořádání atomů a molekul do periodicky se opakujících struktur. Tyto struktury mohou vykazovat jedinečné vlastnosti. Metal-organické sítě se převážně vyznačují svojí adsorpční schopností, stabilitou a rozmanitostí při jejich tvorbě umožňující široké využití v mnoha směrech: od separace a čištění plynů v rámci ochrany životního prostředí [1] až po transport látek v lidském těle v oblasti biomedicínských aplikací [2]. Charakteristické vlastnosti metal-organických sítí však značně ovlivňuje substrát, který má vliv nejen na chemickou a mechanickou stabilitu, zvláště ale pak na její elektronické vlastnosti. Jako substrát pro přípravu metal-organických sítí byl v této práci použit epitaxní grafen, který má díky své jedinečné struktuře výbornou elektrickou vodivost a vykazuje vysokou stabilitu. Grafenová vrstva navíc s vytvořenou metal-organickou sítí pouze slabě interaguje van der Waalsovými silami.

První část této bakalářské práce je věnována rešeršní studii zabývající se současným vývojem samouspořádaných molekulárních systémů. V druhé části bakalářské práce jsou popsány metody použité při charakterizaci a analýze samouspořádaných struktur. Experimentální část, je zaměřena na přípravu čistého povrchu krystalu karbidu křemíku (SiC) v podmínkách ultravysokého vakua (ultra-high vacuum, UHV). Tato část se také věnuje postupům přípravy organických molekulárních sítí, konkrétně molekul 7,7',8,8'-tetrakyanochinodimethanu (TCNQ) na grafenu, a je zkoumán jejich vliv na pásovou strukturu grafenu. V poslední části se práce zabývá tvorbou samouspořádaných metal-organických sítí, které byly vytvořeny syntézou molekul TCNQ s atomy Fe. Povrch byl charakterizován nízkouenergií elektronovou mikroskopií (Low-energy electron microscopy, LEEM), skenovací řádkovací mikroskopií (Scanning Tunneling Microscope, STM) a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS).

## 2. Teoretická část

### 2.1. Hybridizace atomu uhlíku

Atom uhlíku obsahuje v základním stavu 6 elektronů, z nichž pouze dva jsou nepárové. V základním stavu se však uhlík vyskytuje velmi zřídka. Na obrázku 2.1a,b je ukázána elektronová konfigurace excitovaného stavu atomu uhlíku, při kterém přechází jeden elektron z  $2s$  do  $2p_z$  orbitalu. V závislosti na okolních podmínkách pak může docházet k  $sp$ ,  $sp^2$  nebo  $sp^3$  hybridizaci.



Obrázek 2.1: Elektronová konfigurace atomu uhlíku v a) základním, b) excitovaném stavu. Grafické znázornění c)  $sp^3$ , d)  $sp^2$ , e)  $sp$  hybridizace.

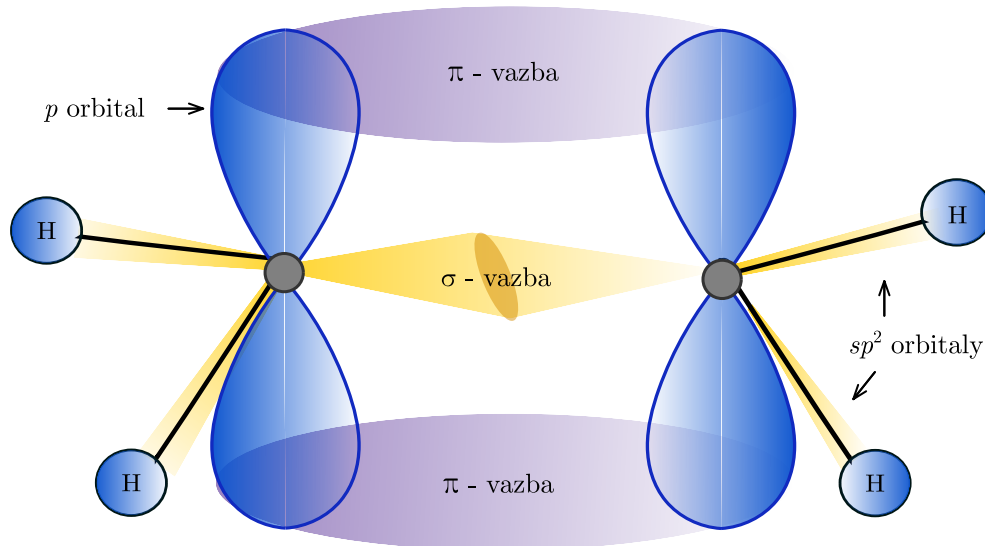
V případě hybridizace všech valenčních orbitalů dochází vytvoření čtyř nových  $sp^3$  hybridizovaných orbitalů, které jsou schematicky ukázány na obrázku 2.1c. Atom uhlíku s  $sp^3$  hybridizovanými orbitaly se tak může vázat silnou kovalentní  $\sigma$  vazbou ke čtyřem nejbližším uhlíkovým atomům, což je možné pozorovat například u diamantu.

U uhlíkových atomů ve vrstvě grafitu dochází k hybridizaci jednoho  $s$  a dvou  $p$  orbitalů. Vytváří se tak tři  $sp^2$  hybridizované orbitály, které jsou znázorněny na obrázku 2.1d. Hybridizované  $sp^2$  orbitály jsou energeticky ekvivalentní, všechny leží v jedné rovině a svírají mezi sebou úhel  $120^\circ$ . Nehybridizovaný  $2p_z$  orbital je orientovaný kolmo k rovině  $sp^2$  orbitalů. Atom uhlíku v této hybridizaci je spojen s třemi dalšími atomy silnou kovalentní  $\sigma$  vazbou.

Při překryvu nehybridizovaných  $p_z$  orbitalů dojde k vytvoření systému delokalizovaných elektronů. Tento proces je energeticky výhodný, jelikož snižuje energii systému a navyšuje se tak stabilita vrstvy. Jednoduchým příkladem konjugovaného systému je ethen, který vzniká při překrytí  $p$  orbitalů dvou  $sp^2$  hybridizovaných uhlíků. Schematické znázornění ethenu je ukázáno na obrázku 2.2. Mezi překrytými nehybridizovanými  $p_z$  or-

bitaly vzniká  $\pi$ -vazba a  $sp^2$  hybridizované orbitály jsou zodpovědné za vytvoření silné  $\sigma$  vazby.

V případě  $sp$  hybridizace zobrazené na obrázku 2.1e hybridizují jeden  $s$  a jeden  $p$  orbital, vytváří se tak hybridizovaný  $sp$  orbital. Uhlík pak obsahuje dva tyto energeticky sjednocené orbitály, které míří proti sobě.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění atomových orbitalů a vazeb ethenu ( $C_2H_4$ ) u jehož uhlíkových atomů dochází k  $sp^2$  hybridizaci.

## 2.2. Adsorpce na pevném povrchu

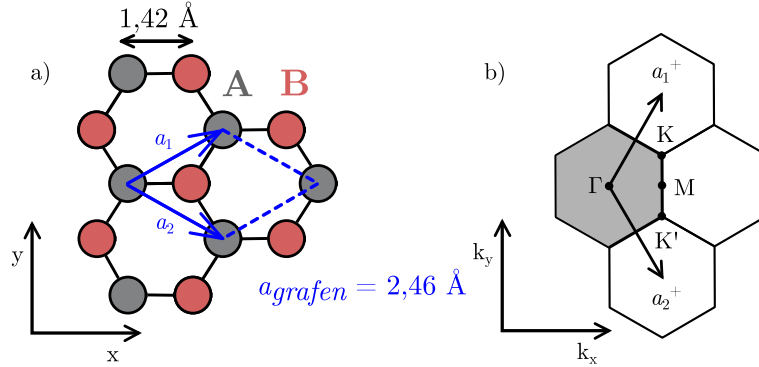
Při interakci molekul či atomů se substrátem může docházet k jejich kondenzaci na povrchu. Molekuly se poté mohou odpařit, volně difundovat po povrchu nebo adsorbovat na energeticky výhodných místech. Podle povahy interakce můžeme adsorpci rozdělit na fysisorpci a chemisorpci.

U fysisorpcie dochází mezi substrátem a adsorbátem k van der Waalsově interakci, která je velmi slabá. V případě organických molekul a kovových atomů na povrchu grafenu umožňuje tato vazba jejich volný pohyb. Částice jsou pak schopné spolu interagovat a dochází k formování metal-organických sítí. Po desorbci fyzisorbovaných částic u nich nedochází ke změnám chemické vazby a po odpaření zůstávají neporušené.

Naopak chemická adsorpce je způsobena interakcemi, které jsou zodpovědné za vznik chemické vazby mezi částí adsorbované molekuly či atomu a specifickým místem na povrchu pevné látky. Při chemisorpci dochází ke tvorbě kovalentní nebo iontové vazby mezi částicemi a substrátem. Z důvodu chemisorpcie dochází k chemickým přeměnám molekuly a částice. Pokud by chemisorbované molekuly z povrchu desorbovaly, budou mít pozměněné chemické vazby. [3]

## 2.3. Grafen

Grafen je materiál tvořený jednou vrstvou atomů uhlíků, které jsou uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníků. Tato struktura byla teoreticky známa již mnoho let, ale k experimentálnímu objevu grafenu došlo až v roce 2004, kdy vědci Andre Geim a Konstantin Novoselov na univerzitě v Manchesteru grafenovou vrstvu podrobně analyzovali [4]. Za tento objev obdrželi v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku.



Obrázek 2.3: a) Krystalová struktura grafenu s primitivními vektory  $a_1$  a  $a_2$  v reálném prostoru. Primitivní buňka obsahuje dva uhlíkové atomy A a B. b) Primitivní vektory  $a_1^+$  a  $a_2^+$  v reciprokém prostoru a šedě vyznačená Brillouinova zóna.

Krystalovou mřížku grafenu, ukázanou na obrázku 2.3a, je možné popsat periodickým opakováním jeho primitivní buňky obsahující dva uhlíkové atomy A a B. V reálném prostoru je primitivní buňka grafenu definovaná primitivními vektory:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (2.1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

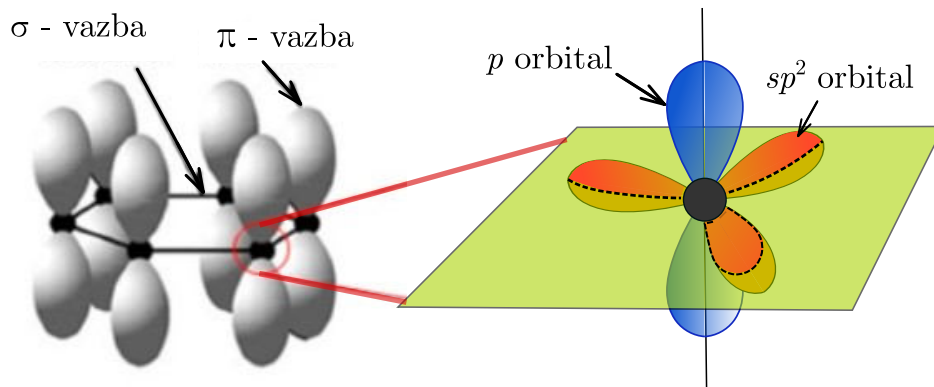
kde  $a = 1,42 \text{ \AA}$  je vzdálenost nejbližších uhlíkových atomů. Odpovídající reciproká mřížka grafenu a Brillouinova zóna je zobrazena na obrázku 2.3b. Primitivní vektory grafenové mřížky v reciprokém prostoru jsou popsány rovnicemi

$$a_1^+ = \frac{2\pi(a_2 \times n)}{|a_1 \times a_2|} = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad (2.3)$$

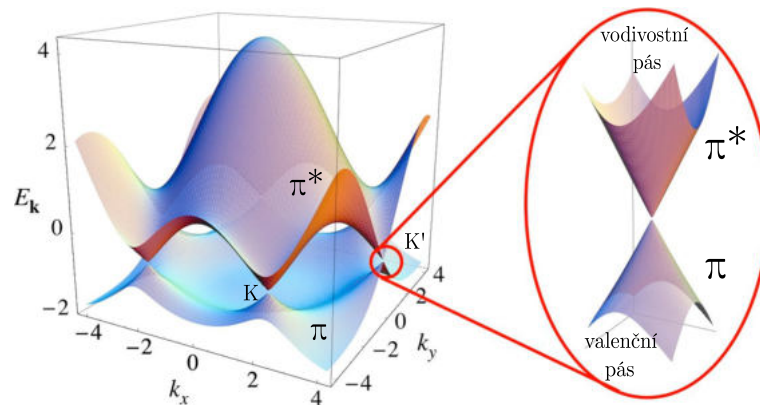
$$a_2^+ = \frac{2\pi(n \times a_1)}{|a_1 \times a_2|} = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.4)$$

kde  $n$  je jednotkový vektor kolmý k rovině grafenu. Ve vrcholech Brillouinovy zóny se nachází body K a K', které se nazývají Diracovy body.

Jak je schematicky ukázáno na obrázku 2.4, grafen je tvořen  $sp^2$  hybridizovanými uhlíkovými atomy, které se k sobě váží v jedné rovině silnou kovalentní vazbou. Nehybridizované  $p_z$  orbitály sousedících uhlíkových atomů, které jsou orientovány kolmo k rovině grafenu, se překrývají, a vzniká tak slabší vazba  $\pi$  ( $\pi^*$ ), která souvisí s jedinečnými vlastnostmi grafenu.



Obrázek 2.4: Uhlíkové atomy grafenu v  $sp^2$  hybridizaci s vyznačenými vazbami  $\sigma$  a  $\pi$ . Převzato a upraveno z [5].



Obrázek 2.5: Pásová struktura grafenu. Vodivostní a valenční pás se dotýkají v Diracových bodech K a K'. Převzato a upraveno z [6].

Grafen vykazuje vysokou mechanickou pevnost, optickou průhlednost, elektrickou vodivost a citlivost detekce plynů až na úroveň jedné molekuly. Jeho výjimečné vlastnosti souvisí s jeho pásovou strukturou ukázanou na obrázku 2.5. Pásovou strukturou grafenu je možné v blízkosti Diracových bodů popsat pomocí disperzní relace, která má tvar dvou kuželů dotýkajících se ve vrcholu. Tyto kužely představují valenční a vodivostní pás. Vzhledem k tomu, že se valenční a vodivostní pás dotýkají v Diracových bodech, je grafen často označován jako polovodič s nulovým zakázaným pásem. Díky tomu vykazuje vlastnosti odlišné od standardních polovodičů, a otevírá tak nové možnosti pro budoucí aplikace v elektronice a optoelektronice. [5]

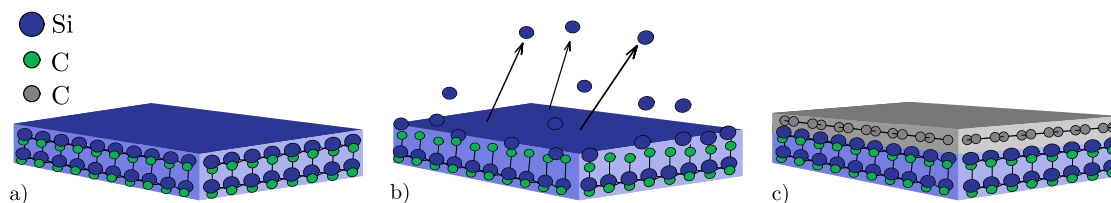
### 2.3.1. Výroba grafenu na SiC krystalu

Jednou z metod, kterou je možné vytvářet kvalitní grafenové vrstvy, je sublimace křemíku z povrchu krystalu SiC. Tato metoda je vhodná k výrobě velkých ploch grafenových vrstev s malým počtem defektů [7]. Strukturální změny povrchu krystalu SiC za vysokých tep-



### 2.3. GRAFEN

lot pozoroval již v roce 1965 Badami [8]. V roce 1975 pak Bommel ukázal, že při žhání substrátu SiC(0001) dochází na jeho povrchu k desorpci křemíkových atomů [9]. Zbylé uhlíkové atomy poté vytváří tenké uhlíkové vrstvy, které jak se s v roce 2004 ukázalo [4], byly grafenové vrstvy. Zjednodušený postup přípravy je zobrazen na obrázku 2.6. Růst grafenu sublimační metodou byl dříve prováděn v podmínkách UHV. Zjistilo se, že přítomnost argonu v atmosféře s téměř atmosférickým tlakem zpomaluje rychlost odpařování křemíkových atomů. Díky tomu dochází k vytváření širších teras, což přímo ovlivňuje kvalitu grafenu. V konečném důsledku tedy přítomnost argonu při žhání zvyšuje homogenitu epitaxního grafenu, a snižuje tak celkový počet strukturálních defektů [10]. Tato metoda je vhodná pro velkoplošnou výrobu grafenových vrstev na nevodivém substrátu.

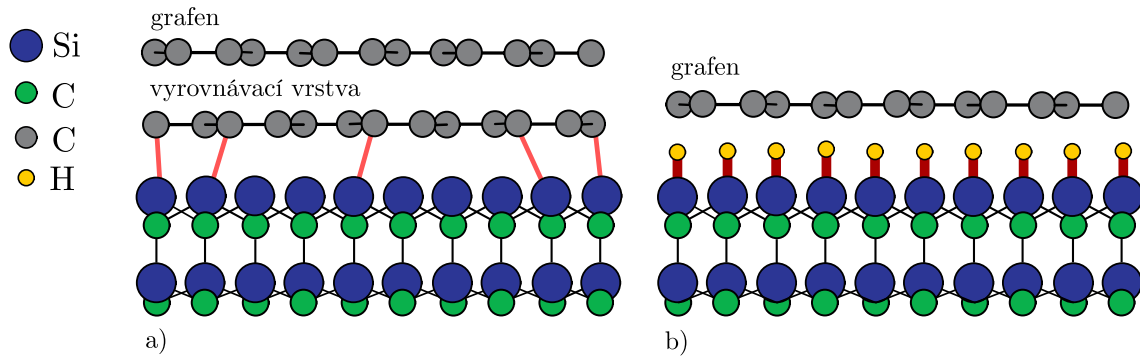


Obrázek 2.6: Schematické znázornění růstu grafenu tepelnou sublimací karbidu křemíku. a) Vzorek SiC, který je zahřívá teplotou 1400 °C. b) Atomy Si desorbují ze vzorku. c) Atomy uhlíku vytváří grafenovou vrstvu.

Grafen na karbidu křemíku je možné vytvářet na jeho křemíkem (Si-) nebo uhlíkem (C-) terminovaném povrchu. Uhlíkové i křemíkové atomy jsou v krystalu SiC  $sp^3$  hybridizovány. V SiC krystalu je tak každý křemíkový i uhlíkový atom kovalentně navázán ke čtyřem nejbližším sousedním atomům, zde vytváří čtyřstěnnou konfiguraci. Spojením těchto čtyřstěnnů je vytvořena dvojrstva z uhlíkových a křemíkových atomů, která je základním stavebním kamenem krystalové struktury SiC. Dvojrstvy se na sebe mohou skládat podle různých orientačních sekvencí, a mohou tak vytvořit více než 250 krystalických forem karbidu křemíku. Pro růst grafenu jsou nejvhodnější 3C-SiC, 4H-SiC a 6H-SiC. Terminace povrchu SiC krystalu křemíkovými či uhlíkovými atomy výrazně ovlivňuje tvorbu grafenu [11].

Růst grafenu na Si-terminovaném povrchu SiC krystalu je výhodný, jelikož je na něm možné řízeně růst vícevrstvý grafen. Toho je možné dosáhnout optimalizací růstové teploty a tlaku Ar při růstu. Vrstva grafenu se v tomto případě nevytváří přímo na povrchu SiC, ale nejprve se sublimací Si vytvoří tzv. „vyrovnávací vrstva“ (buffer layer) z uhlíkových atomů. K substrátu je vázána kovalentně a je tedy elektricky nevodivá. Ve vyrovnávací vrstvě, mimo její možné defekty, převažuje  $sp^3$  hybridizace uhlíku. Díky ní se stabilizuje povrch křemíku a zajišťuje se dobré uspořádání následně tvořené grafenové vrstvy. Odpařování křemíkových atomů pokračuje i nadále pod vyrovnávací vrstvou. Vytváří se tak nová vyrovnávací vrstva. V původní vyrovnávací vrstvě dochází k přeuspořádání atomů a rehybridizaci uhlíkových atomů na  $sp^2$  konfiguraci. Ta se přetvoří v jednovrstvý epitaxní grafen. Vazba mezi vyrovnávací vrstvou a grafenem však snižuje pohyblivost nosičů náboje v grafenu a zhoršuje tak její vlastnosti. Tuto vrstvu je následně

možné odstranit například interkalací vodíkových atomů, které při vysokých teplotách nahradí uhlíkové atomy ve vyrovnávací vrstvě vodíkem. Tato grafenová vrstva, ukázaná na obrázku 2.7, pak vykazuje lepší elektrické vlastnosti. [5, 12]



Obrázek 2.7: Strukturní model a) jednovrstvého grafenu na substrátu SiC(0001) včetně kovalentně navázané vyrovnávací vrstvy a b) volně stojící grafenové vrstvy na substrátu SiC(0001), která byla vytvořena hydrogenací. Uhlíkové atomy ve vyrovnávací vrstvě byly nahrazeny vodíkovými. Převzato a upraveno z [13].

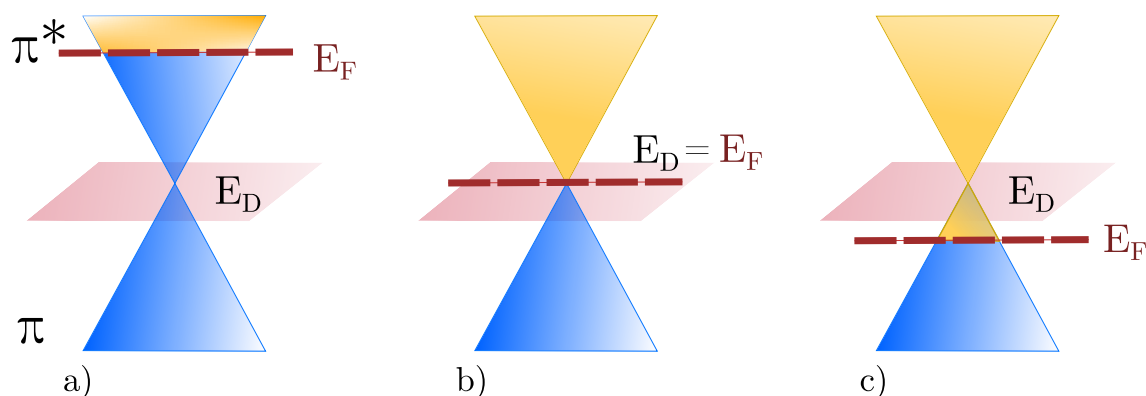
Povrchová energie C-terminovaného povrchu je ve srovnání s Si-povrchem mnohem menší, růst grafenu je tak značně odlišný. Grafenová vrstva se na C-terminovaném povrchu vytváří mnohem rychleji, proto je jeho růst mnohem hůře kontrolovatelný. Grafenová zrna nejdříve vznikají na místech s vyšší povrchovou energií, tedy na hranicích zrn nebo v místech defektů. V případě C-terminovaného povrchu je však pravděpodobnost vzniku nových grafenových vrstev s různou krystalografickou orientací mnohem vyšší, což přímo ovlivňuje kvalitu výsledné grafenové vrstvy. Grafen na C-terminovaném povrchu tak roste ve více vrstvách a oproti Si straně není homogenní. Z tohoto důvodu je pro přípravu grafenu vhodnější použít Si-terminovaný povrch. [5, 12, 14]

### 2.3.2. Dopování grafenu na SiC

Při sublimaci křemíku z Si-terminovaného povrchu krystalu SiC dochází nejprve k vytvoření vyrovnávací vrstvy s rekonstrukcí  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , přičemž asi 30 % atomů uhlíku z této vrstvy je vázáno na křemíkové atomy substrátu. Tyto vazby neumožňují vznik klasické grafenové pásové struktury. V důsledku toho je vrstva na rozhraní elektronicky negativní. Způsobuje dopování epitaxního grafenu nad ní. Proto je epitaxní grafen na SiC nevhodný k některým praktickým aplikacím, pro které je n-dopovaný grafen nežádoucí. Jednou z možností pro snížení vlivu tohoto dopování je depozice organických molekul přijímajících elektrony, ty jsou schopné grafenovou vrstvu pozitivně dopovat, a mohou tak kompenzovat jeho negativní dopování. To však obvykle vede k dalšímu snížení pohyblivosti nosičů náboje. Zaplnění valenčního a vodivostního pásu grafenu elektrony pro různé hodnoty dopování je schematicky ukázáno na obrázku 2.8. [15]

Dopovat grafenovou vrstvu nad karbidem křemíku již zkoušelo mnoho vědeckých skupin. Ukázalo se, že k dopování grafenu dochází po adsorpci různých atomů či molekul jako jsou  $H_2$  [13],  $O_2$  [16], Si [17], Ge [18], Au [19, 20], Bi [21] a GaN [22]. V roce 2010 provedl

## 2.4. SAMOUSPOŘÁDÁNÍ MOLEKUL TCNQ NA POVRŠÍCH



Obrázek 2.8: Schéma polohy Diracova bodu  $E_D$  a Fermiho hladiny  $E_F$  monovrstevného epitaxního grafenu na SiC(0001) pro: hladiny pro a) n-dopovanou, b) nábojově neutrální a c) p-dopovanou monovrstvu grafenu. Převzato a upraveno z [11].

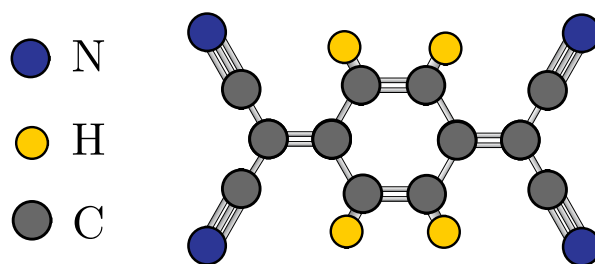
Coletti [23] podrobnou studii grafenové vrstvy s molekulami  $F_4$ -TCNQ adsorbovanými na jeho povrchu. Bylo ukázáno, že molekuly  $F_4$ -TCNQ kompenzují negativní dopování grafenu způsobené vyrovnávací vrstvou. Fermiho hladina se tím posouvá do blízkosti Diracova bodu. Grafenová vrstva se potom stává nábojově neutrální. Pro srovnání experimentů byly použity i molekuly TCNQ, ale ukázalo se, že přenos náboje a dopování grafenu je výrazně vyšší pokud molekula obsahuje atomy fluoru.

## 2.4. Samouspořádání molekul TCNQ na površích

### 2.4.1. Tetrakyanochinodimethan (TCNQ)

Molekula TCNQ s jejími deriváty je předmětem častých experimentálních i teoretických studií, jelikož v kombinaci s mnoha materiály vykazuje silný elektronově akceptorový charakter [24]. Molekula TCNQ, znázorněná na obrázku 2.9, se skládá z centrálního benzenového jádra, na něj jsou navázány 4 atomy vodíku s pozitivním nábojem. Molekula TCNQ je symetrická a na její uhlíkové jádro jsou z obou stran dvojnou vazbou navázány atomy uhlíku. Na každý z nich jsou navázány dvě nitrilové skupiny, složené z uhlíkového a dusíkového atomu vázanými trojnou vazbou. Kvůli dusíkovým atomům převažuje v kyanoskupině záporný náboj. Právě dvojně a trojně vazby zajišťují planární stabilitu TCNQ molekuly i během její depozice. Planárnost molekul je jedna z důležitých vlastností jejich samostatné reorganizace.

Jak již bylo zmíněno výše, molekula TCNQ v kombinaci s mnoha materiály vykazuje silný elektronově akceptorový charakter. Míra dopování, a zdali bude mít molekula akceptorový či donorový charakter, závisí na adsorbčním povrchu, na němž je absorbována. Bylo potvrzeno, že molekula TCNQ přijímá elektrony ze substrátu pokud je absorbována na Cu(111), Ni(111), Cu(100), Ag(111) a Ag(100). Molekula TCNQ dokáže odebírat elektrony například z povrchu Cu(100) a tvořit na něm reorganizované struktury, ale po adsorpci na Au(111) téměř k žádnému přenosu náboje nedochází [25]. Díky těmto vlastnostem umožňuje molekula TCNQ vytvářet stabilní metal-organické sloučeniny.



Obrázek 2.9: Schematické znázornění struktury molekuly TCNQ. Žluté kruhy znázorňují vodíkové, modré dusíkové a šedé uhlíkové atomy.

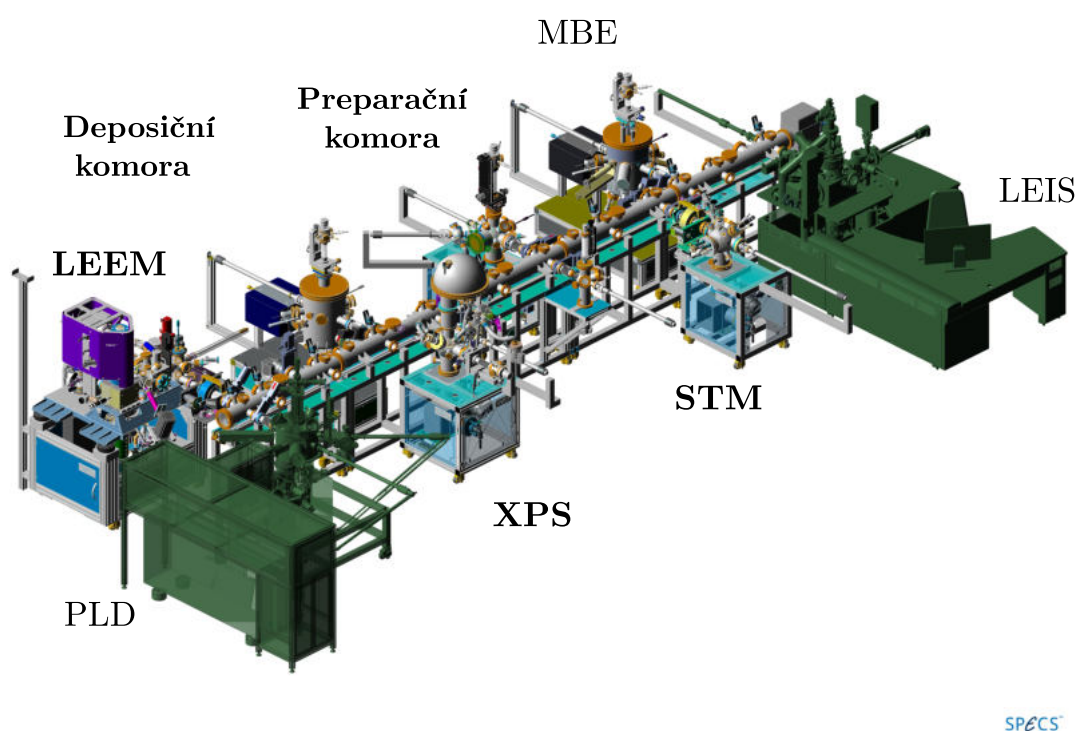
### 2.4.2. Samouspořádání molekul TCNQ na povrchu grafenu

Samotný proces samouspořádání molekul na pevných površích je dán především vzájemnou interakcí mezi sousedícími molekulami a interakcemi mezi molekulou a substrátem. Na základě síly interakcí můžeme na povrchu substrátu pozorovat různé uspořádání molekul. Obecně lze rozlišit 2 případy. Pokud je interakce mezi molekulou a substrátem silná, potom strukturu molekulární vrstvy určuje především symetrie substrátu. V případě slabé interakce mezi molekulou a substrátem jsou řídicím faktorem ovlivňujícím výslednou strukturu molekulárních vrstev směrové mezimolekulární vazby. [26]

V případě tvorby molekulárních sítí TCNQ, bylo prokázáno, že na grafenu je možné proces samouspořádání ovlivnit i typem substrátu pod grafenem. V případě grafenu na iridiu spolu grafen a iridium interagují velmi slabými vazbami. Molekuly TCNQ jsou pak ke grafenu vázány také pouze slabě, což bylo potvrzeno i teoretickými výpočty. Tyto výpočty dokázaly, že se molekuly TCNQ váží ke grafenu van der Waalsovými silami [27]. Bylo ukázáno, že samouspořádání molekul TCNQ do periodických struktur na povrchu je řízeno především intermolekulárními atraktivními interakcemi mezi nitrilovými skupinami na koncích molekuly a centrálními atomy vodíku dvou sousedních molekul TCNQ [28]. Naopak v případě tvorby samouspořádaných systémů molekul TCNQ na povrchu grafenu na rutheniu je možné pozorovat odlišné chování molekul [29]. Grafen je v tomto případě k rutheniu vázán silnými vazbami. Samouspořádání molekul TCNQ na tomto povrchu pak není řízeno jejich vazbami mezi sebou, ale je závislé na interakcích molekul TCNQ se substrátem.

### 3. Metody přípravy a analýzy povrchů

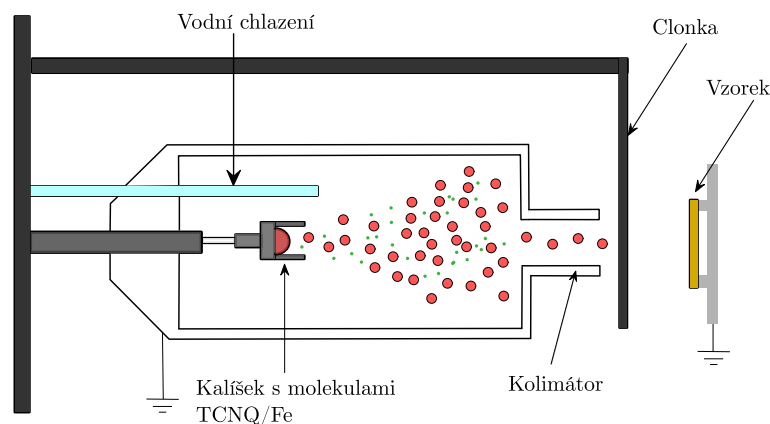
Experimenty prezentované v rámci této práce byly provedeny v UHV klastru, který je ukázán na obrázku 3.1. UHV klaster je složen z 9 komor a je umístěn v laboratořích Středoevropského technologického institutu CEITEC. Jednotlivé komory jsou propojené lineárním přenosovým systémem, který umožňuje přesun vzorků v UHV podmínkách. Základní tlak uvnitř UHV klastru je  $< 5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Jednotlivé komory jsou od přenosového systému odděleny uzavíratelnými ventily. Vakuum v komorách je udržováno kombinací turbo-molekulárních, titanových sublimačních a iontových vývěv.



Obrázek 3.1: 3D model UHV klastru. Obrázek byl převzat od výrobce SPECS GmbH.

Vzorky jsou do klastru vkládány pomocí load-lock komory. Následné odplynění a čištění vzorků je prováděno v preparační komoře, ta je vybavena iontovým dělem (Ar ionty s kinetickou energií (0,5–3,0 kV) pro odprašování povrchových atomů. V preparační komoře je uloženo wolframové vlákno, nad které je umisťován vzorek. Vlákno je využíváno jako zdroj elektronů pro ohřev vzorku emitovanými elektrony. Vzorek je tímto způsobem možné zahřívat i na teploty  $> 1200$  °C. Teplotu vzorku je možné měřit termočlánky umístěnými v blízkosti vzorku a pyrometrem, který je vždy možné připevnit na okna v preparační komoře. Příprava tenkých vrstev obvykle probíhá v depoziční komoře, ke které je připojeno několik efuzních cel chlazených vodou. Schéma efuzní cely je ukázáno na obrázku 3.2. Deponovaný materiál (v rámci této bakalářské práce se jednalo o molekuly TCNQ a Fe

atomů) je v efuzní cele umístěn v kalíšku, který je zahříván žhavicím vláknem. Atomy a molekuly se tak z kalíšku odpařují, jsou usměrňovány kolimátorem, a následně dopadají na povrch vzorku kde vytváří tenké vrstvy. Vodní chlazení efuzních cel zajišťuje teplotní stabilitu při depozici.



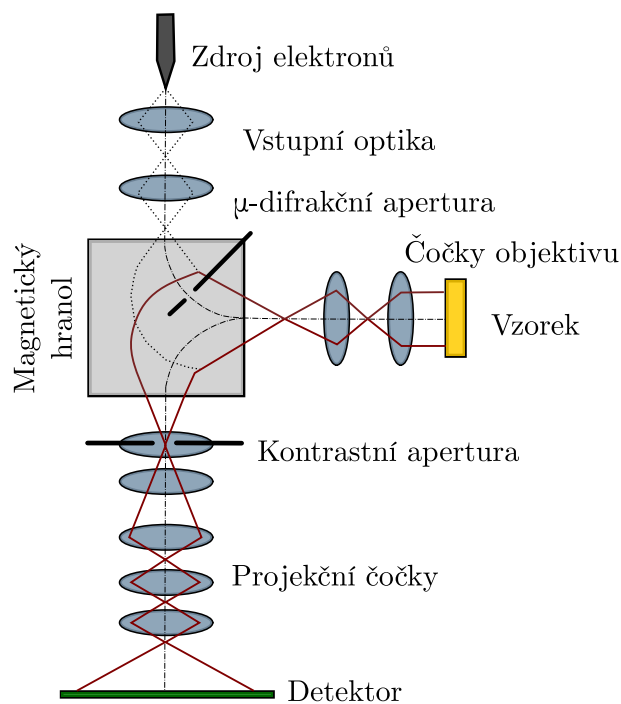
Obrázek 3.2: Schéma efuzní cely.

### 3.1. Nízkoenergiová elektronová mikroskopie

Nízkoenergiová elektronová mikroskopie (Low-energy electron microscopy, LEEM) je metoda založená na detekci pomalých elektronů 0–100 eV v podmínkách UHV pro dynamické pozorování procesů na povrchu vodivých vzorků až s nanometrovým rozlišením. Tato metoda umožňuje studovat změny v morfologii vzorků za různých podmínek v reálném čase. Další značnou výhodou metody LEEM je možnost přecházet mezi pozorováním nízkoenergiové elektronové difrakce (Low-energy electron diffraction, LEED) v recipročním prostoru a přímým zobrazováním reálného prostoru. Experimenty prezentované v této práci byly provedeny na FE-LEEM P90 vyrobené společností SPECS.

Schematické znázornění metody LEEM, včetně dráhy elektronového svazku, je ukázáno na obázku 3.3. Zdrojem elektronů je studená katoda z wolframového vlákna zajišťující malý energiový rozptyl elektronů. Elektrony jsou urychleny napětím -15 kV a putují skrz optický systém složený z velkého množství čoček. Elektrony nejprve prochází fokusační optikou a následně magnetickým hranolem, který vychyluje elektronový svazek o 90° směrem k uzemněné objektivové čočce. Elektronový svazek je pak fokusován na vzorek umístěný přibližně 3 mm od objektivové čočky. Na vzorek je přivedeno napětí srovnatelné s urychlovacím napětím elektronů (-15 kV), a elektrony jsou tak na krátké vzdálenosti značně zpomalovány silným elektrickým polem ( $5 \text{ k}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) k nízkým energiím. Zpomalení elektronů na krátké vzdálenosti je důležité pro snížení pravděpodobnosti srážek elektronů s reziduálními plyny. Malou změnou napětí na vzorku je poté nastavena energie dopadajících elektronů. Elektrony s dostatečnou energií mohou dopadat na povrch a interagovat se substrátem. Odražené elektrony jsou následně opět urychleny směrem k uzemněné objektivové čočce a prochází hranolem, který elektrony odklání o 90° směrem do projektorové soustavy. Signál elektronů je následně zesílen a detekován na zobrazovací desce.

### 3.1. NÍZKOENERGIOVÁ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE



Obrázek 3.3: Schéma elektronové optiky nízkoenergievého elektronového mikroskopu. Převzato a upraveno z [30].

Použití nízkoenergievého optického mikroskopu je vhodné k analýze povrchů zejména proto, že je možné povrch zobrazovat v mnoha různých režimech. Základním zobrazovacím režimem je fotoemisní elektronové mikroskopie (Photoemission electron microscopy, PEEM) je v mikroskopu používán zejména k zarovnání náklonu vzorku vzhledem k objektivové čočce. Po nastavení optického systému mikroskopu a ozáření vzorku elektrony je možné přepínat mezi režimem difrakce a režimem světlého a tmavého pole (bright-field a dark-field).

#### 3.1.1. Nízkoenergievá elektronová difrakce

Nízkoenergievý elektronový mikroskop umožňuje pozorování nízkoenergievé elektronové difrakce, která slouží především k charakterizaci krystalografické orientace povrchu substrátu. V případě měření difrakčních obrazců se používají především elektrony s dopadající energií 0–100 eV v závislosti na použitém materiálu. Mikroskop je navíc vybavený  $\mu$ -difrakčními aperturami, ty umožňují projekci difrakčních obrazců z lokálních ploch menších než 200 nm.

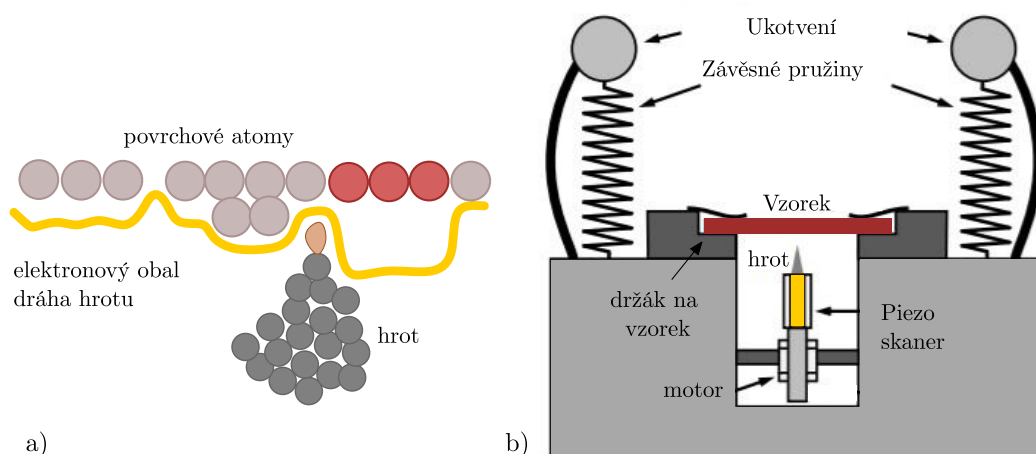
#### 3.1.2. Režim světlého a tmavého pole

Mikroskop LEEM umožňuje také zobrazení reálného prostoru vzorku s rozlišením  $< 5$  nm. V režimu světlého pole je použita kontrastní apertura pro odstínění všech difraktovaných paprsků, kromě centrálního (0,0). Tímto způsobem je značně zvýšen kontrast a kvalita výsledného reálného obrazu. [31]

Dalším režimem, který kontrastní aperturu využívá, je režim tmavého pole. Pokud se apertura během měření použije k projekci pouze zvoleného difraktovaného svazku a odstínění všech ostatních, vzniká reálný obraz pouze ze svazku difraktovaného v daném směru. Tento režim slouží především k analýze a charakterizaci povrchů vytvářených z různých krystalografických domén.

### 3.2. Rastrovací tunelová mikroskopie

Rastrovací tunelová mikroskopie (Scanning tunneling microscopy, STM) je technika pro zobrazování povrchů na atomární úrovni. STM mikroskop byl vynalezen v laboratořích IBM v Zurichu G. Binnigem, H. Rohrerem a C. Gerberem v roce 1982 [32] a za jeho návrh jim byla v roce 1986 udělena Nobelova cena. STM poskytuje informace o strukturních a elektronických vlastnostech vodivých povrchů. Lze jej použít v různých prostředích: v UHV podmínkách, na vzduchu i v kapalině. Tato technika, schematicky znázorněná na obrázku 3.4a, je založena na principu kvantově-mechanického tunelového efektu, při kterém dochází k tunelování elektronů mezi atomárně ostrým hrotem a povrchem vzorku. Z tohoto důvodu je možné experimenty provádět pouze s elektricky vodivými vzorky. Mezi hrot a zkoumaný vzorek je přivedeno elektrické napětí, které budí tunelovací proud.



Obrázek 3.4: Schéma a) atomárně ostrého hrotu v režimu konstantního proudu, který se pohybuje ve velmi těsné vzdálenosti nad povrchem zkoumaného vzorku a b) hlavních částí zařízení STM Aarhus 150, u kterého je držák vzorku a hrot zavěšen na pružiny zajišťující stabilitu vzorku.

Měření lze provádět v režimu s konstantním tunelovacím proudem nebo s konstantní výškou. V režimu konstantního tunelovacího proudu je využita zpětná vazba při měření proudu. Při měření se automaticky upravuje vzdálenost hrotu od vzorku. Výška hrotu nad vzorkem je nastavována velmi citlivým piezoelektrickým systémem. Tyto změny posunu výšky hrotu mapují rozložení elektronové hustoty nad povrchem. V režimu konstantní výšky se naopak v průběhu měření mění pouze tunelovací proud, jehož změnu lze měřit citlivým ampérmetrem. Přesto, že režim konstantního proudu bývá obvykle pomalejší,



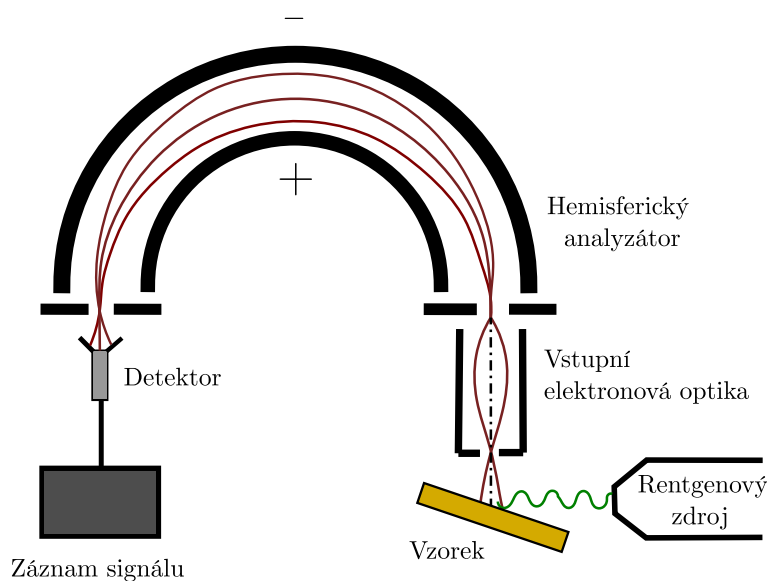
### 3.3. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

pro většinu experimentů je vhodnější, jelikož při něm není zapotřebí hladkého povrchu vzorků, jak to je v režimu konstantní výšky. Je možné jím pozorovat větší změny profilu povrchu, jelikož je zde nižší riziko zničení hrotu v důsledku jeho možné srážky se vzorkem.

STM umožňuje studium povrchu až na atomární úrovni. Tato metoda je tak velmi vhodná ke studiu struktury epitaxního grafenu a k atomárnímu zobrazení samouspořádaných molekul na jeho povrchu. K analýze systémů v této práci bylo použito zařízení STM Aarhus 150 od společnosti SPECS, jehož schéma je ukázáno na 3.4b.

### 3.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) je metoda analýzy povrchů založená na principu fotoelektrického efektu. Za objevitele fotoelektrického jevu je považován německý fyzik Heinrich Hertz, který roku 1887 prokázal existenci Maxwellem předpovězených elektromagnetických vln. Teoretické vysvětlení fotoelektrického jevu poskytl až v roce 1905 Albert Einstein, přičemž využil svoji hypotézu o existenci fotonu, za což v roce 1921 získal Nobelovu cenu. Metoda XPS je vhodná především k získání informací o chemickém složení a vazbách mezi atomy zkoumaného vzorku.



Obrázek 3.5: Schéma aparatury pro rentgenovskou spektroskopii. Převzato a upraveno z [33].

Během experimentu je povrch vzorku ozářen rentgenovým zářením, které proniká pod povrch materiálu, kde je absorbováno. Z vnitřních slupek atomů, které absorbovaly foton, mohou být emitovány elektrony. Fotoelektrony, které vznikly v hloubce do několika nanometrů pod povrchem, pak mohou vzorek opustit. Jejich kinetická energie je měřena hemisférickým analyzátozem. Při vhodném nastavení napětí na elektrodách analyzátozem mohou procházet pouze elektrony s určitou kinetickou energií. Elektrony se pohybují po kruhové dráze a dopadají na detektor. Ostatní elektrony výstupní optikou neprocházejí.

Postupnou změnou detekované energie je možné zaznamenávat fotoelektronové spektrum energií závislé na počtu detekovaných elektronů. Výpočtem je dále možné zjistit vazebnou energii  $E_B$  charakteristickou pro každý prvek studovaného vzorku pomocí zjednodušeného vztahu

$$E_B = hf - E_k, \quad (3.1)$$

kde  $E_k$  je kinetická energie fotoelektronů emitovaných ze vzorku a  $hf$  odpovídá energii fotonu monochromatického záření, kterým byl vzorek ozářen. Všechny experimenty v této práci byly realizovány na přístroji SPECS Phoibos 150 se zdrojem Mg  $K\alpha$  s energií  $E_\nu=1253,6$  eV, který je schematicky zobrazený na obrázku 3.5.

### 3.3.1. ARPES

Zařízení XPS použité v této práci je vybaveno metodou úhlově rozlišené fotoemisní spektroskopie (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES), která umožňuje přímé měření elektronové struktury pevných látek. Tato metoda je, podobně jako XPS, založena na principu fotoelektrického jevu, při kterém na vzorek dopadají fotony UV záření. Zdrojem může být emisní čára He I či He II, u kterých jsou z vnitřních slupek atomu vyráženy fotoelektrony. Z úhlové distribuce emitovaných fotoelektronů a z měření jejich kinetické energie lze získat informaci o energii i hybnosti elektronů šířících se uvnitř materiálu. V případě grafenu poskytuje i podrobné informace o vzájemné poloze Diracova bodu a Fermiho hladiny. Znalost těchto informací umožňuje objasnění souvislosti mezi elektronickou, magnetickou a chemickou strukturou pevných látek.

# 4. Experimentální část

## Příprava metal-organických sítí

Experimenty v této práci byly prováděny na dvou substrátech SiC krystalů (vzorek **A** a **B**), na kterých byla sublimací křemíku vytvořena grafenová vrstva. V obou případech byla vytvořena grafenová vrstva na Si-terminovaném povrchu. Pro studium vlivu vyrovnávací vrstvy na samouspořádání metal-organické sítě byla u vzorku **A** hydrogenací odstraněna vyrovnávací vrstva, a grafen byl tak od SiC krystalu separován vrstvou vodíku. U vzorku **B** byla vyrovnávací vrstva ponechána.

V experimentální části této práce bude chronologicky popsán celkový experimentální postup a způsob analýzy výsledků. Nejdříve tedy bude popsán způsob čištění a přípravy grafenových substrátů v UHV podmínkách. Následně se bude experimentální část zabývat formováním a charakterizací organické sítě (vytvořené z molekul TCNQ) na povrchu grafenu. Na závěr této kapitoly bude popsáno formování metal-organické sítě (TCNQ-Fe), která vznikala přidáním železných atomů do organické sítě. Zkoumány byly vhodné parametry pro ideální depozici.

Pro studium metal-organických sítí byly v této práci použity 3 experimentální metody. LEEM, který umožňoval přesnou charakterizaci uspořádání molekulárních ostrůvků v reálném i reciprokém prostoru. Dále byl použit STM mikroskop, kterým bylo možné studovat strukturu molekulárního systému na atomární úrovni a pozorovat tak uspořádání molekul na povrchu grafenu. Poslední použitou metodou bylo XPS umožňující charakterizaci chemického složení povrchu.

## 4.1. Příprava čistého povrchu

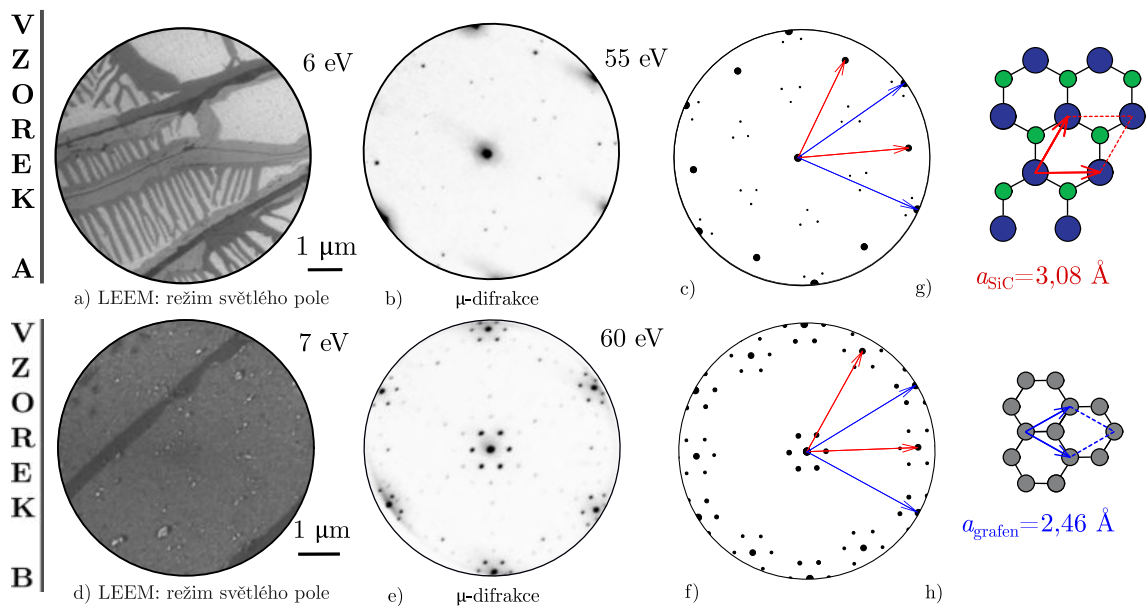
Tvorba kvalitních metal-organických sítí na povrchu grafenu vyžaduje depozici organických molekul a kovových atomů na nekontaminovaný povrch. Z tohoto důvodu byly všechny experimenty v rámci této práce prováděny v podmínkách UHV. Při těchto podmínkách je možné povrch vzorku udržet během depozice a následné analýzy nekontaminované. Prvním krokem po vložení SiC vzorku s grafenem do vakua bylo jeho odplynění v preparační komoře, při kterém byl vzorek velmi pomalu zahříván na teplotu 450 °C. Docházelo tak k tepelné desorpci adsorbovaných atomů a molekul. Odprašování povrchu argonovými ionty, což je standardně využíváno pro přípravu kovových povrchů, nebylo v tomto případě možné, jelikož by docházelo i k odprašování grafenové vrstvy. Teplota 450 °C byla stanovena proto, aby u hydrogenovaného vzorku **A** nedocházelo k novému vytváření vyrovnávací vrstvy. Zároveň je tato teplota dostatečně vysoká k tomu, aby došlo k odstranění většiny adsorbovaných atomů a molekul.

Obrázek 4.1a ukazuje snímek z nízkoenergieového elektronového mikroskopu čistého povrchu hydrogenovaného vzorku **A** v režimu světlého pole. Na obrázku 4.1b je zobrazen jeho  $\mu$ -difrakční obrazec, ze kterého je možné určit primitivní vektory daného substrátu v reciproké mřížce. Tyto primitivní vektory jsou zobrazeny v modelu  $\mu$ -difrakce na obrázku

4.1c, ve kterém červené šipky odpovídají primitivním vektorům SiC a modré šipky odpovídají primitivním vektorům grafenu v recipročním prostoru.

Čistý snímek povrchu vzorku **B** v režimu světelného pole je ukázán na obrázku 4.1d. Jeho  $\mu$ -difrakční obrazec je zobrazen na obrázku 4.1e. Jelikož je vzorek **B** nehydrogenovaný, pod volně stojící vrstvou grafenu se na karbidu křemíku nachází grafenová vyrovnávací vrstva. V tomto případě jsou v  $\mu$ -difrakčním obraze mnohem výraznější moiré stopy, které jsou důsledkem překrytí SiC substrátu grafenovou vrstvou s odlišnou jednotkovou buňkou. Difrakční body i s primitivními vektory jsou, podobně jako u vzorku **A**, ukázány na obrázku 4.1f.

Pro porovnání reálného prostoru s reciprokým je na obrázku 4.1g schematicky znázorněna krystalová mřížka SiC a její primitivní buňka, tvořená mřížkovým vektorem o velikosti  $a_{\text{SiC}} = 3,08 \text{ \AA}$ . Na obrázku 4.1h je schematický náčrt krystalové mřížky grafenu s jeho primitivní buňkou s mřížkovým vektorem s velikostí  $a_{\text{grafen}} = 2,46 \text{ \AA}$ .

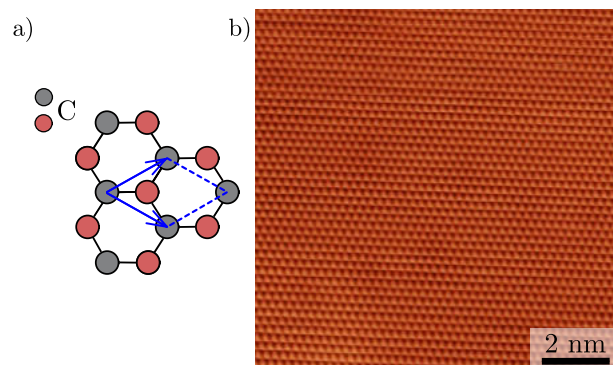


Obrázek 4.1: Snímky povrchu grafenu na SiC po jeho odplynění měřené metodou LEEM. Zobrazení a) reálného prostoru v režimu světelného pole, b) nízkoenergievé elektronové difrakce, c) modelu nízkoenergievé elektronové difrakce čistého povrchu vzorku **A** s šipkami znázorňujícími primitivní vektory SiC (červeně), grafenu (modře). Zobrazení d) reálného prostoru v režimu světelného pole, e) nízkoenergievé elektronové difrakce, f) modelu nízkoenergievé elektronové difrakce čistého povrchu vzorku **B** s šipkami znázorňujícími primitivní vektory SiC (červeně), grafenu (modře). Schematické znázornění krystalové mřížky: g) SiC a její primitivní buňky h) grafenu a jeho primitivní buňky v reálném prostoru.

Přítomnost grafenu na povrchu SiC byla rovněž ověřena STM mikroskopem. Grafenovou vrstvou, ukázanou na obrázku 4.2, bylo možné zobrazit při použití tunelovacího napětí  $-0,25 \text{ V}$  a proudu  $740 \text{ pA}$ . Na pořádaném snímku je možné vidět, že byl zaznamenán pouze každý druhý uhlíkový atom, což je možné vysvětlit tak, že při skenování povrchu došlo

## 4.2. TCNQ NA GRAFENU

k navázání jiného atomu či nečistoty na atomární hrot, který pak nebyl schopen rozlišovat jednotlivé uhlíkové atomy grafenu.



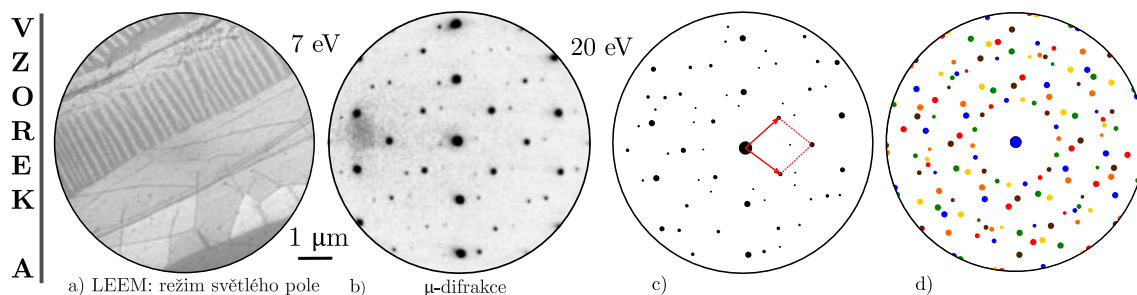
Obrázek 4.2: a) Krystalová struktura grafenu. b) Snímek čistého povrchu grafenu na SiC pořízený STM ( $V_t = -0,25$  V,  $I_t = 740$  pA). Mikroskop zobrazuje každý druhý atom uhlíku, tedy každý červený kruh ze schématu krystalové mřížky grafenu.

## 4.2. TCNQ na grafenu

Molekulární vrstvy byly deponovány pomocí efuzní cely, ve které byly použity molekuly TCNQ ve formě prášku. Různým nastavením výkonu zdroje pro ohřev bylo možné ovlivňovat depoziční rychlost molekul. Pro dosažení požadované depoziční teploty byl nastaven proud žhavicím vláknem 1,25 A při napětí 0,72 V. Bylo tak dosaženo teploty 114°C a molekuly byly odpařeny a deponovány na substrát. Depozice začala probíhat při tlaku  $< 5 \cdot 10^{-11}$  mbar a během odpařování tlak v depoziční komoře vzrostl až na  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Při nastaveném výkonu zdroje, vzdálenosti cely od substrátu a zmíněném tlaku byla jedna monovrstva deponována 15 minut.

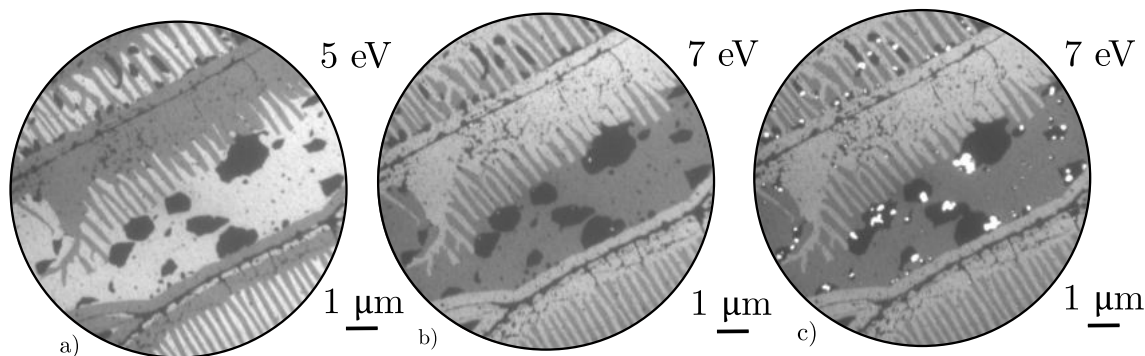
### 4.2.1. Hydrogenovaný vzorek A

Na obrázku 4.3a, který byl po depozici TCNQ molekul pořízen metodou LEEM v režimu světlého pole, je možné pozorovat výraznou změnu v kontrastu povrchu značící přítomnost molekul. Toto bylo potvrzeno i následným měřením  $\mu$ -difrakce. Z výsledků a analýzy  $\mu$ -difrakčních obrazů je zřejmé, že molekuly TCNQ mohou na povrch vzorku dopadat a uspořádávat se až v šesti různých preferenčních orientacích. To jak by vypadal  $\mu$ -difrakční obrazec povrchu, na kterém se molekuly TCNQ vyskytují ve všech svých možných orientačních doménách, je zobrazeno na obrázku 4.3d, v němž každá barva označuje jednu z možných orientací molekulárních ostrůvků na povrchu grafenu. Snímek na obrázku 4.3b ukazuje  $\mu$ -difrakční obrazec TCNQ molekul uspořádaných v jednom směru, který byl pořízen pomocí  $\mu$ -difrakční apertury omezující oblast dopadajících elektronů na vzorek (difrakční obrazec vznikl z kruhové oblasti o průměru 185 nm). Model této difrakce se zvýrazněnými primitivními vektory a buňkou v recipročním prostoru je ukázán na obrázku 4.3c. Existence symetrických difrakčních bodů dokazuje, že molekuly TCNQ se na velkých plochách povrchu grafenu vyskytují v periodickém uspořádání.



Obrázek 4.3: Vzorek **A** po 15minutové depozici molekul TCNQ zobrazený nízkoenergiovým elektronovým mikroskopem. Zobrazení a) reálného prostoru v režimu světelného pole a b) nízkoenergiové elektronové difrakce. Model nízkoenergiové elektronové difrakce c) jedné orientace s červeně znázorněnou primitivní buňkou molekuly TCNQ v recipročném prostoru a e) všech šesti možných orientací molekuly TCNQ na povrchu grafenu na SiC.

Na vzorku **A** se bohužel nepodařilo nízkoenergiovým elektronovým mikroskopem zobrazit všechny možné preferenční domény molekul TCNQ. Tento problém byl způsoben tím, že elektronový svazek dopadající na sledované místo vzorku, způsobuje desorpci molekul a to již při nízkých energiích dopadajících elektronů. Na obrázku 4.4a je zobrazen vzorek **A** s nadeponovanými molekulami zobrazovaný v režimu světelného pole. Při změně energie je možné si na obrázku 4.4 všimnout že, dochází ke změně kontrastu snímků. Po delším ozáření jednoho místa docházelo k formování nových struktur, které se na obrázku 4.4b jeví jako světlé oblasti. Po deseti sekundách pozorování vzorku na energii 7 eV tak docházelo pod vlivem elektronového svazku ke značným změnám ve struktuře formovaných molekulárních vrstev viz obrázek 4.4c.



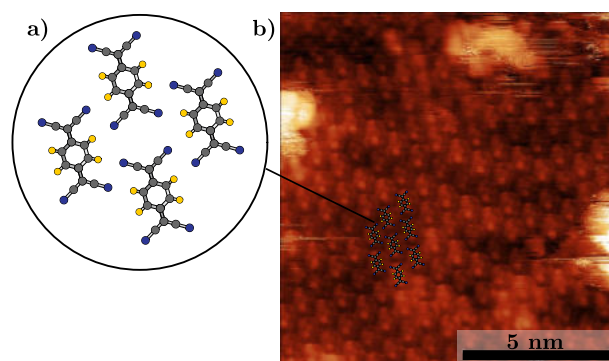
Obrázek 4.4: Strukturální změny molekulárních vrstev TCNQ na povrchu grafenu pod vlivem elektronového svazku. Zobrazení v režimu světelného pole v LEEM při dopadové energii elektronů a) 5 eV; b) 7 eV; c) po 10 sekundách pozorování při 7 eV. Bílé oblasti na snímku značí strukturální změny molekulárních ostrůvků indukované elektronovým svazkem.

K pozorování molekul TCNQ s atomárním rozlišením byl použit STM mikroskop. Nalezení vhodných parametrů pro měření molekulárních vrstev se ukázalo být velmi komplikované, jelikož se molekuly při skenování vázaly ke hrotu. Hrot terminovaný molekulami pak nedokázal s dostatečným rozlišením charakterizovat povrch. Měření bylo navíc obtížné z toho důvodu, že k čištění substrátu bylo použito pouze žíhání. Po opakovaných použitích

## 4.2. TCNQ NA GRAFENU

vzorku na něm zůstávaly nečistoty z předchozích experimentů, které nebyly možné teplotou 450 °C odstranit. Pokud došlo k přenosu nečistot na hrot, bylo nutné vyčistit hrot elektrickým pulzem, který znehodnotil současné měření. Se vzrůstajícím počtem nečistot vzrůstal i počet pulzů nutných k udržení čistého hrotu.

Molekuly TCNQ se v důsledku problematického měření podařilo v STM zobrazit až po několika pokusech. Na obrázku 4.5 jsou ukázány výsledky měření včetně schematického uspořádání molekul na povrchu. Molekuly mezi sebou interagují tak, že dochází k vazbě mezi nitrilovou skupinou jedné molekuly a atomem vodíku molekuly druhé. Obrázek 4.5b ukazuje, že k molekulárnímu uspořádání v jedné orientaci dochází i na velkých plochách substrátu.

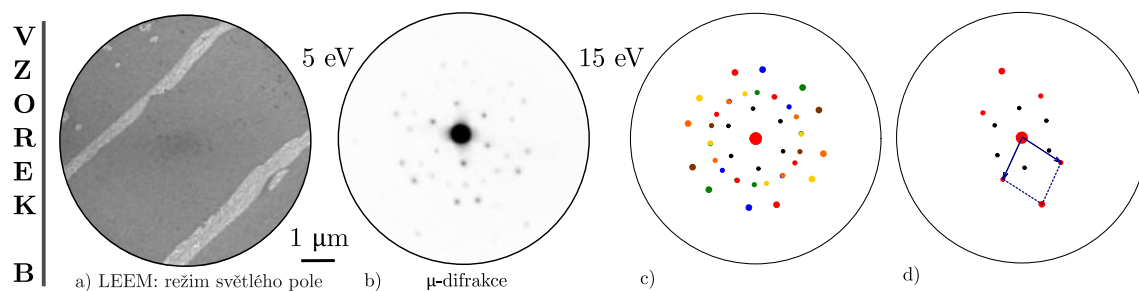


Obrázek 4.5: a) Schéma periodického uspořádání molekuly TCNQ, šedé kruhy značí uhlíkové, modré dusíkové a žluté vodíkové atomy. Snímek vzorku **A** po 15minutové depozici molekul TCNQ pořízený řádkovacím tunelovacím mikroskopem b) molekuly TCNQ na povrchu grafenu na SiC ( $V_t = -0,65$  V,  $I_t = 70$  pA).

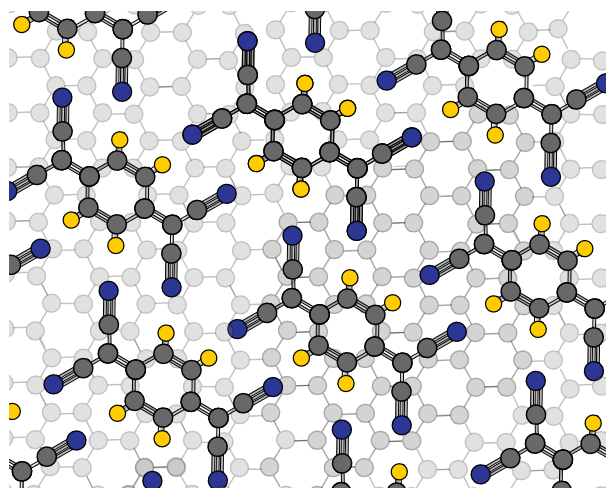
### 4.2.2. Nehydrogenovaný vzorek B

V případě analýzy vzorku **B** metodou LEEM došlo po depozici TCNQ molekul na povrch grafenu při zobrazení reálného prostoru (obrázek 4.6a) ke zřetelné změně kontrastu. Změnil se také difrakční obrazec při použití nižší energie dopadajícího svazku elektronů (15 eV). Opět je možné pozorovat difrakční body molekul TCNQ v šesti preferenčních orientacích na obrázku 4.6b. V  $\mu$ -difrakčním modelu na obrázku 4.6c každá z barev představuje jednu z možných orientací. Navíc se zde vyskytují body grafenového moiré, které se nachází kolem centrálního difrakčního bodu. Model byl vytvořen symetrickým otáčením a 60° a zrcadlením  $\mu$ -difrakčního modelu jedné orientace molekul TCNQ zobrazeného na obrázku 4.6d, v němž je modře znázorněna primitivní buňka molekuly TCNQ v reciprokém prostoru.

Jelikož byly molekuly TCNQ analyzovány jak pomocí nízkenergieového elektronového mikroskopu, tak pomocí skenovací tunelovací mikroskopie, byli jsme schopni sledovat jejich chování na povrchu grafenu na SiC. Pomocí měření v STM jsme zjistili jak spolu molekuly interagují a pozorovali jejich řetízkové uspořádání. Pomocí LEEM byla provedena charakterizace jejich  $\mu$ -difrakčních obrazů, ze kterých byla určena jejich primitivní buňka v reciprokém prostoru. Po porovnání s  $\mu$ -difrakčním obrazcem grafenu na SiC bylo



Obrázek 4.6: Vzorek **B** po 15minutové depozici molekul TCNQ zobrazený nízkenergiovým elektronovým mikroskopem. Zobrazení a) reálného prostoru v režimu světelného pole, b) nízkenergiové elektronové difrakce. Model nízkenergiové elektronové difrakce c) šesti možných orientací molekul TCNQ, kde každá barva odpovídá jiné orientaci a černé body značí grafenové moiré; d) jedné orientace s modře vyznačenou primitivní buňkou molekulární vrstvy.



Obrázek 4.7: Schematické znázornění samouspořádaného systému molekul TCNQ na povrchu grafenu.

možné zjistit k jakým orientacím samouspořádaného systému molekul TCNQ na povrchu dochází. Na obrázku 4.7 je ukázána jedna z možných orientací molekul na povrchu grafenu.

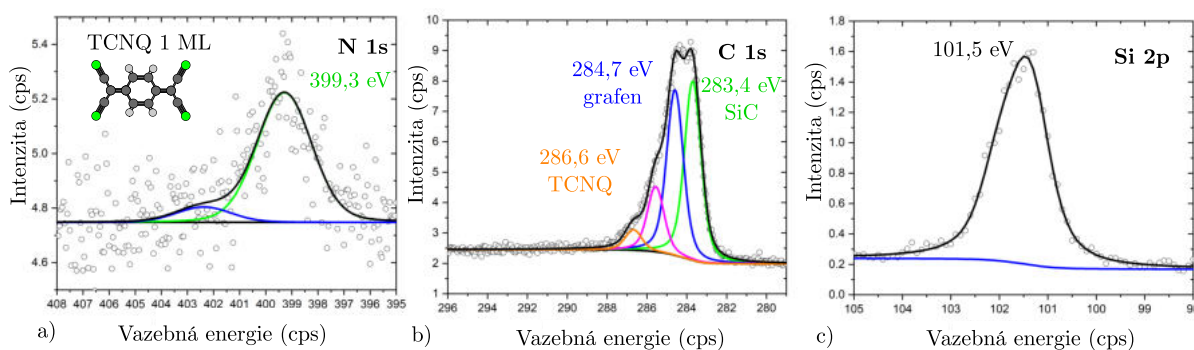
### 4.3. XPS charakterizace TCNQ molekul

Pro podrobnější analýzu molekul TCNQ na povrchu grafenu byla použita metoda XPS. Tato metoda byla využita ke zjištění chemického složení vzorku a především k určení teploty (proudu), při které molekuly TCNQ ze vzorku desorbují. Jako zdroj rentgenového záření byla použita hořčíková katoda  $Mg K\alpha$ . Dopadající fotony tedy měly energii  $E_\nu = 1253,6 \text{ eV}$ . Pro ověření přítomnosti molekul TCNQ na vzorku byla nejdříve analyzována nitrilová skupina naměřením píku N (1s), který je ukázán na obrázku 4.8a. Hlavní pík N 1s odpovídá vazebné energii 399,3 eV. Tato poloha je v souladu s hodnotami N 1s, která je pro molekulu TCNQ udávána jako 399,5 eV [34]. Dále bylo pomocí XPS na vzorku **B** naměřeno fotoelektronové spektrum C 1s (obrázek 4.8b). Na vzorku **B** s monovrstvou

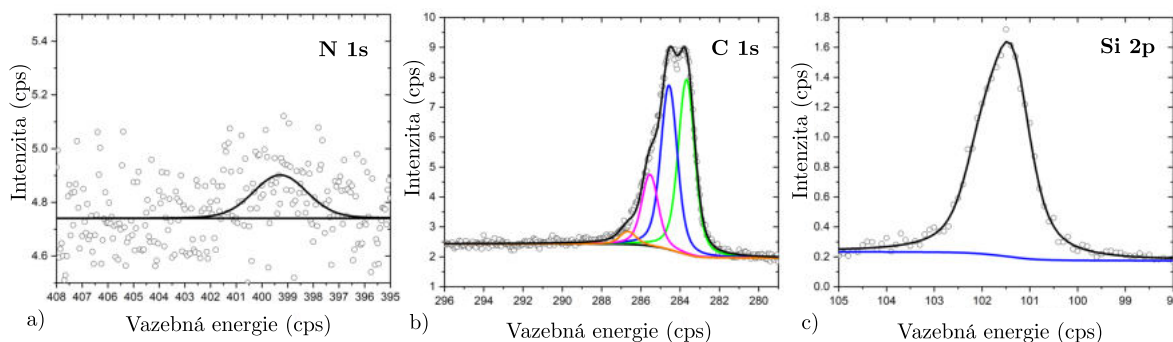


### 4.3. XPS CHARAKTERIZACE TCNQ MOLEKUL

molekul TCNQ se nachází atomy uhlíku s různou chemickou vazbou. Z tohoto důvodu je v naměřeném spektru možné nalézt 4 různé píky. Zelený pík na energii 283,4 eV odpovídá atomu uhlíku v substrátu SiC. Modrý pík s maximem na energii 284,7 eV náleží uhlíkovým atomům v grafenu a oranžový pík s energií 286,6 eV uhlíkovým atomům nacházejícím se v molekule TCNQ. Prozatím není zřejmé čemu je možné přiřadit růžový pík s energií 285,6 eV. Intenzita tohoto píku žíháním roste, což lze pozorovat na obrázku 4.9b. Tento pík tedy pravděpodobně nesouvisí s uhlíkovými atomy v TCNQ molekule. Nakonec bylo naměřeno fotoelektronové spektrum Si 2p s energií 101,5 eV, které potvrzuje přítomnost substrátu SiC a je zobrazeno na obrázku 4.8c.



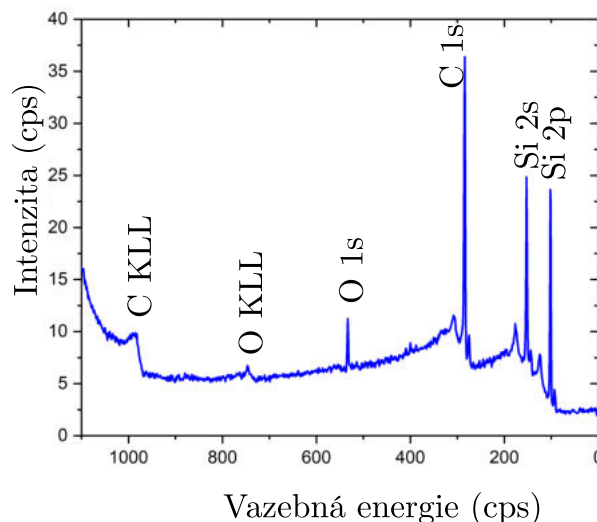
Obrázek 4.8: Detailní XPS spektrum vzorku **B** s monovrstvou molekul TCNQ znázorňující píky: a) N 1s; b) C 1s; c) Si 2p.



Obrázek 4.9: Detailní XPS spektrum vzorku **B** po zahřátí na teplotu 43 °C znázorňující píky: a) N 1s; b) C 1s; c) Si 2p.

Pro zjištění desorpční teploty molekul TCNQ z povrchu grafenu byl vzorek žíhán v XPS komoře. Vzorek byl ohříván proudem procházejícím žíhacím vláknem, ten byl měněn po krocích 0,125 A. Po každém takovém kroku bylo v XPS analyzováno chemické složení vzorku. Bylo tedy možné zjistit, že molekuly z povrchu vzorku desorbují již při proudu 1,075 A, což přibližně odpovídá teplotě 43 °C. Naměřená spektra po odpaření molekul TCNQ jsou zobrazeny na obrázku 4.9. Po porovnání výsledků se spektra naměřenými před žíháním je možné na obrázku 4.9a pozorovat, že po zahřátí vzorku se výrazně

zmenšila intenzita píku N 1s. Na povrchu vzorku je možné pozorovat pouze zanedbatelné množství atomů dusíku a jeho přítomnost na substrátu je neprůkazná. Z obrázku 4.9b je také patrné, že došlo k mírnému poklesu intenzity oranžového C 1s píku molekul TCNQ. Podle očekávání C 1s pík odpovídající grafenu a ani spektrum Si 2p zobrazené na obrázku 4.9c se po žíhání nezměnilo. Na obrázku 4.10 je také zobrazeno přehledové spektrum vzorku **B** po zahřátí.

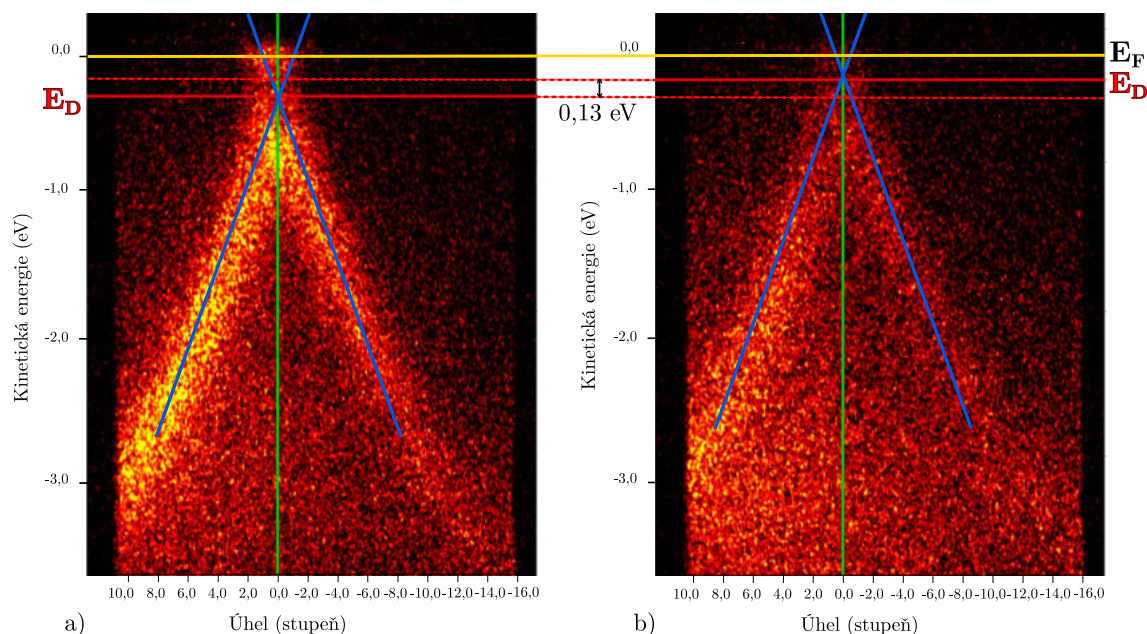


Obrázek 4.10: Přehledové XPS spektrum vzorku **B** po zahřátí.

### 4.3.1. Dopování grafenu TCNQ molekulami

Jak již bylo zmíněno v teoretické části této práce, molekula TCNQ je ve srovnání s mnoha materiály silný elektronový akceptor. Pokud tyto molekuly interagují s grafenem, mohou od něj přijímat elektrony, a grafen tak dopovat, což se projeví posuvem Fermiho meze. K zobrazení pásové struktury vzorku **B** byla využita metoda úhlové fotoemisní spektroskopie, kterou je XPS zařízení vybaveno. Experiment byl nejprve proveden s čistým vzorkem **B** a následně zopakován po nadeponování jedné monovrstvy molekul TCNQ. Vzorek **B** byl v obou případech ozářen UV zářením He II o energii 40,8 eV. Této energii tak odpovídá nejvýše obsazená Fermiho hladina  $E_F$  označená na obrázku 4.11 žlutou čarou. Na obrázku 4.11 je dále Diracův kužel zaznačen modrými čarami, v jejichž průsečíku leží Diracův bod  $E_D$ . Na obrázku 4.11a) je znázorněna pásová struktura vzorku **B** bez TCNQ molekul v řezu rovinou kolmou na směr  $\Gamma$ -K. Diracův bod leží -0,3 eV pod Fermiho meze a grafen na SiC je tudíž negativně dopován. Obrázek 4.11b) ukazuje pásovou strukturu vzorku **B** s monovrstvou molekul TCNQ v řezu rovinou kolmou na směr  $\Gamma$ -K. Z naměřených dat je patrné, že molekuly TCNQ dopují grafen na SiC pozitivně. Depozicí TCNQ molekul došlo k posunutí Diracova kužele směrem k Fermiho mezi o 0,13 eV. Molekulární systém TCNQ dokázal pozitivně dopovat grafen a kompenzovat tak n-dopování vzorku **B**.

#### 4.4. VYTVOŘENÍ METAL-ORGANICKÉ SÍTĚ



Obrázek 4.11: Spektrum ARPES vzorku **B** v řezu rovinou kolmou na směr  $\Gamma$ -K a) vzorku bez molekul a b) vzorku s monovrstvou TCNQ molekul, které substrát pozitivně dopovaly a způsobily posun Diracova bodu o 0,13 eV.

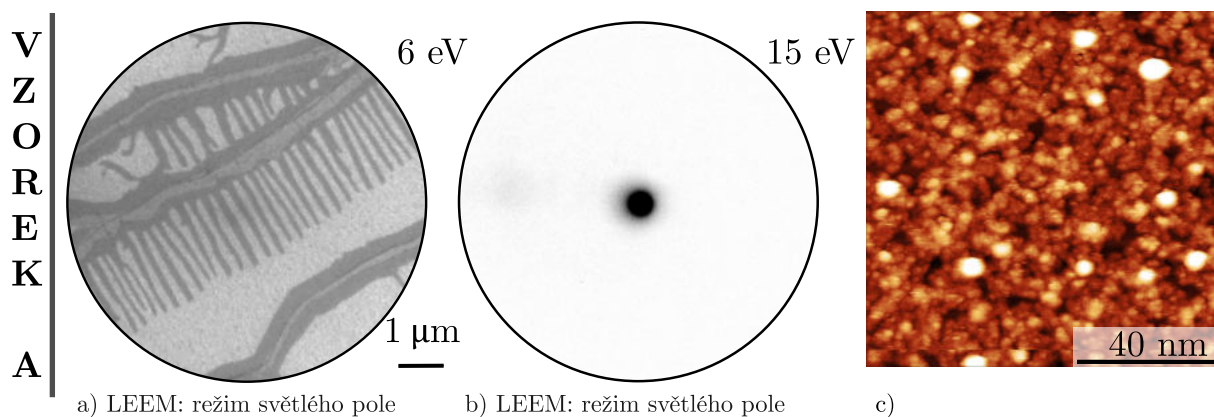
### 4.4. Vytvoření metal-organické sítě

Formování metal-organického samouspořádaného systému na povrchu grafenu bylo testováno současnou depozicí molekul TCNQ a atomů železa. Pro depozici železných atomů, stejně jako pro depozici molekul TCNQ, byla použita další efuzní cela umístěná v depoziční komoře. Deponované železné atomy mohou, stejně jako molekuly TCNQ, volně difundovat po povrchu, dokud se k sobě nenaváží a nevytvoří metal-organickou síť. Železné atomy se váží k nitrilovým skupinám, které se nachází na koncích molekuly TCNQ. Pro vytvoření kvalitní metal-organické sítě na velkých plochách je však nezbytné pečlivě a správně zvolit depoziční rychlosti TCNQ molekul a železných atomů. V případě depozice velkého množství železných atomů by se vytvářely shluky kovových atomů. Pokud by bylo železných atomů málo, vytvářely by se pouze molekulární sítě. Dalším velmi důležitým parametrem ovlivňujícím kvalitu metal-organických sítí je teplota substrátu, při které depozice probíhá. Zvýšená teplota podmiňuje zvýšenou difuzi atomů a molekul, a tím i kvalitu tvořené vrstvy. Při příliš vysoké teplotě substrátu však může dojít k odpaření molekul.

#### 4.4.1. Hydrogenovaný vzorek A

Při prvním experimentu tvorby metal-organické sítě (Fe-TCNQ) byla testována depozice na hydrogenovaný vzorek **A**. Depozice probíhala 10 minut při tlaku  $8,6 \cdot 10^{-11}$  mbar a při pokojové teplotě substrátu. TCNQ molekuly byly zahřáty na teplotu  $114^\circ\text{C}$  a železo na  $1060^\circ\text{C}$ . Na obrázku 4.12 jsou ukázány snímky LEEM a STM pořízené po depozici. Obrázek 4.12a zobrazuje reálný prostor povrchu v režimu světelného pole. Zde je opět vidi-

telná změna kontrastu. Samotné metal-organické ostrůvky však není možné identifikovat. Patrná je také změna při zobrazení nízkenergií difrakce za použití nižších dopadových energií (15 eV) na obrázku 4.12b, kde po depozici zůstal pouze centrální difrakční bod vzorku, což značí neuspořádaný systém na povrchu substrátu.



Obrázek 4.12: Snímky povrchu grafenu na SiC vzorku **A** pořízené po 10minutové kódepozici Fe-TCNQ nízkenergiovým elektronovým mikroskopem. Zobrazení a) reálného prostoru v režimu světlého pole a b) nízkenergií elektronové difrakce. c) Snímek Fe-TCNQ na povrchu grafenu na SiC pořízený v STM ( $I_t = 70$  pA,  $V_t = -0,65$  V)

Vzorek s nadeponovanými Fe atomy a TCNQ molekulami byl dále analyzován pomocí STM. Snímek pořízený při proudu 70 pA a tunelovacím napětím -0,65 V na obrázku 4.12c ukazuje, že došlo k seskupení železa s molekulami TCNQ a na nich byly vytvořeny poměrně velké shluky samotného železa, které případně samouspořádané metal-organické sítě překrývaly.

Jelikož k čištění substrátu byla použita pouze metoda žhání, nebylo možné po experimentu atomy železa z povrchu substrátu odstranit. Toto bylo ověřeno XPS výsledky, které byly provedeny po cyklickém zahřívání vzorku na teplotu 450 °C. Výsledné chemické spektrum vazebných energií potvrdilo, že železo na vzorku **A** zůstává. Na hydrogenovaný vzorek **A** nemohla být použita jiná metoda čištění povrchu, protože kdyby bylo využito iontového bombardování, odstranilo by se z povrchu vzorku jak železo, tak i grafen. Kdyby bylo k čištění povrchu použito vyšší teploty, tak by mohlo dojít k opětovnému vytvoření vyrovnávací vrstvy. Vzorek bylo tedy nutné po tomto experimentu vyměnit.

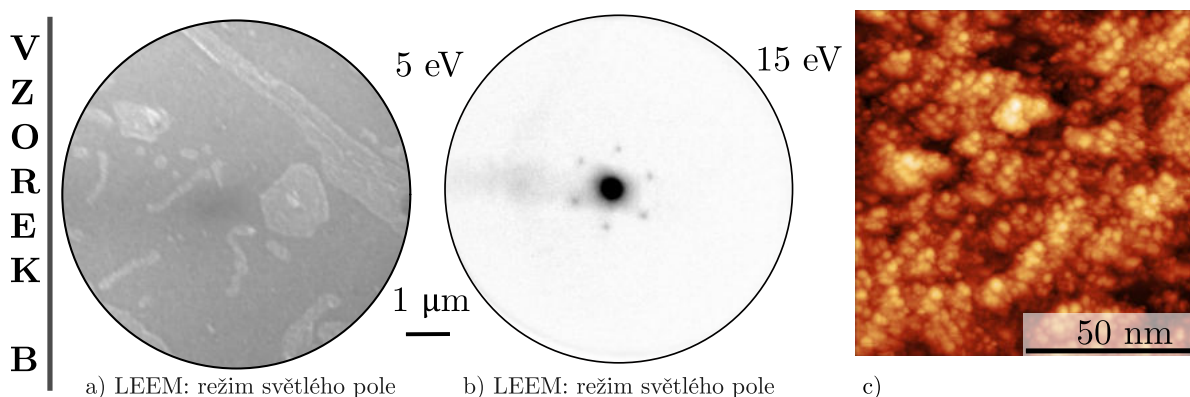
#### 4.4.2. Nehydrogenovaný vzorek **B**

Pro tvorbu samouspořádaných metal-organických sítí na vzorek **B** byl zvolen odlišný postup. Současná depozice Fe atomů a TCNQ probíhala za zvýšené teploty substrátu (43 °C). Aby nedocházelo k odpařování TCNQ molekul z povrchu substrátu při depozici, byla nejprve stejným způsobem jako u vzorku **A** určena metodou XPS desorpční teplota TCNQ molekul (1,15 Å). Vzorek byl poté v depoziční komoře 15 minut zahříván, dokud se teplota na termočlánek neustálila na teplotě 43 °C. Poté byly na vzorek deponovány samotné molekuly TCNQ předehřáté na 114 °C. Po 20minutách samostatné

#### 4.4. VYTVOŘENÍ METAL-ORGANICKÉ SÍTĚ

depozice bylo k molekulám TCNQ přidáno železo zahřáté na 1060 °C. Kodepozice poté probíhala po dobu 5 minut při tlaku  $7,31 \cdot 10^{-10}$  mbar, přitom stoupla teplota substrátu na 53 °C. Po uzavření efuzních cel byl vzorek pomalu zchlazen na pokojovou teplotu.

Následně byl vzorek analyzován pomocí metody LEEM a STM. Snímek na obrázku 4.13a pořízený v režimu světlého pole ukazuje, že došlo ke změně kontrastu. Metal-organické ostrůvky v reálném prostoru však opět nebylo možné pozorovat. Po přidání železa byli nízkenergií elektronovou difrakcí na obrázku 4.13b odhaleny mizející difrakční body molekul TCNQ a viditelný zůstal pouze centrální difrakční bod obklopený difrakčními body substrátu. Z STM snímku na obrázku 4.13c je patrné, že atomy železa vytvořily na povrchu velké shluky, které brání vytvoření metal-organické sítě.

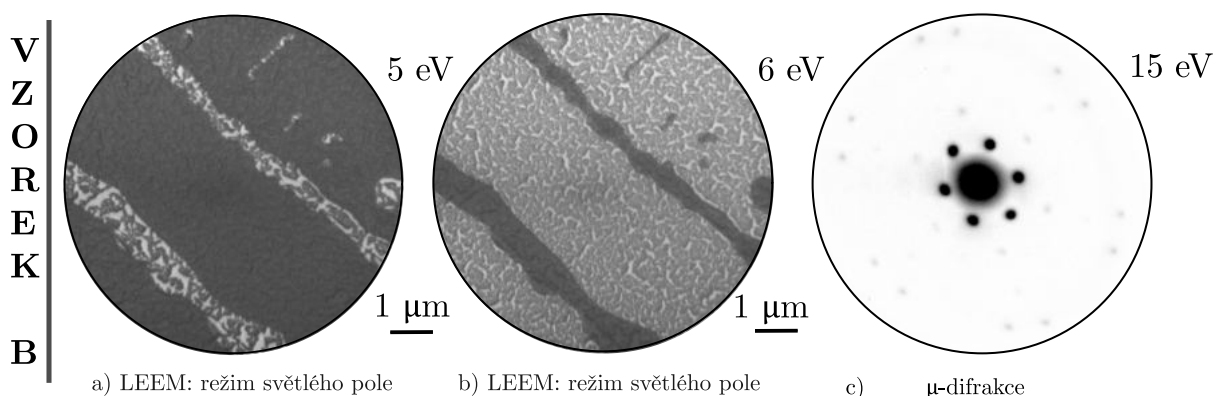


Obrázek 4.13: Snímky povrchu grafenu na SiC vzorku **B** pořízené po 10minutové kodepozici Fe-TCNQ nízkenergií elektronovým mikroskopem. Zobrazení: a) reálného prostoru v režimu světlého pole, b) nízkenergií elektronové difrakce. c) Snímek Fe-TCNQ na povrchu grafenu na SiC pořízený v STM ( $I_t = 30$  pA,  $V_t = -1,1$  V).

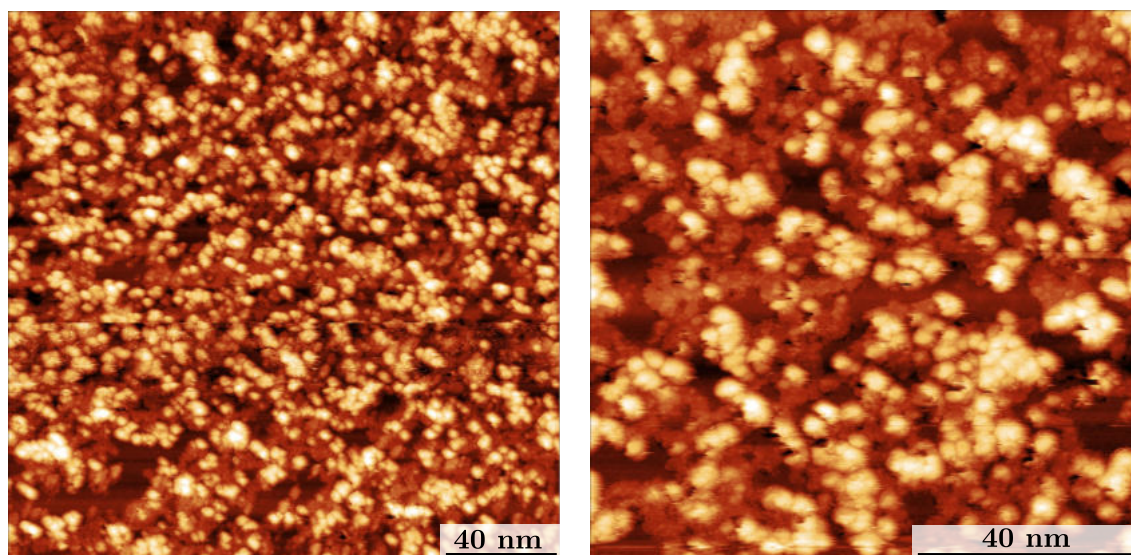
#### Odstranění shluků atomů železa

První krok ke snaze shluky železných atomů odstranit či alespoň redukovat, bylo vzorek zahřát. Vzorek **B** s nadeponovaným Fe-TCNQ byl žíhán v depoziční komoře na teplotu 114 °C (2,4 Å) po dobu 30 minut při tlaku  $8,51 \cdot 10^{-10}$  mbar, následně byl velmi pomalu ochlazen na pokojovou teplotu. Ze snímků pořízených v LEEM je patrné, že zahříváním se zlepšila ostrost obrázků v režimu světlého pole. Dle snímků na obrázku 4.14a,b lze v reálném prostoru pozorovat, že povrch grafenu na SiC je pokrytý strukturami Fe-TCNQ. Navíc je při porovnání obrázků 4.14a a 4.14b patrná změna kontrastu při zvyšování energie dopadajících elektronů nízkenergií elektronového mikroskopu z 5 eV na 6 eV. Rozdíl je zřetelný i na obrázku 4.14c, který ukazuje  $\mu$ -difrakční snímek vzorku **B** po ohřevu. Kromě centrálního difrakčního bodu a difrakčních bodů grafenové vyrovnávací vrstvy můžeme na snímku pozorovat i slabě viditelné difrakční body molekul TCNQ.

Snímky na obrázku 4.15 pořízené v STM ukazují, že zahříváním se částečně podařilo shluky atomů železa odstranit. Tyto shluky však stále neumožňovaly charakterizaci případných metal-organických struktur nacházejících se pod nimi.



Obrázek 4.14: Snímky Fe-TCNQ na povrchu grafenu na SiC vzorku **B** pořízené nízkoenergiovým elektronovým mikroskopem po žíhání na  $T = 114^\circ\text{C}$ . Zobrazení a) reálného prostoru v režimu světlého pole, b) reálného prostoru v režimu světlého pole a c) nízkoenergiové elektronové difrakce.

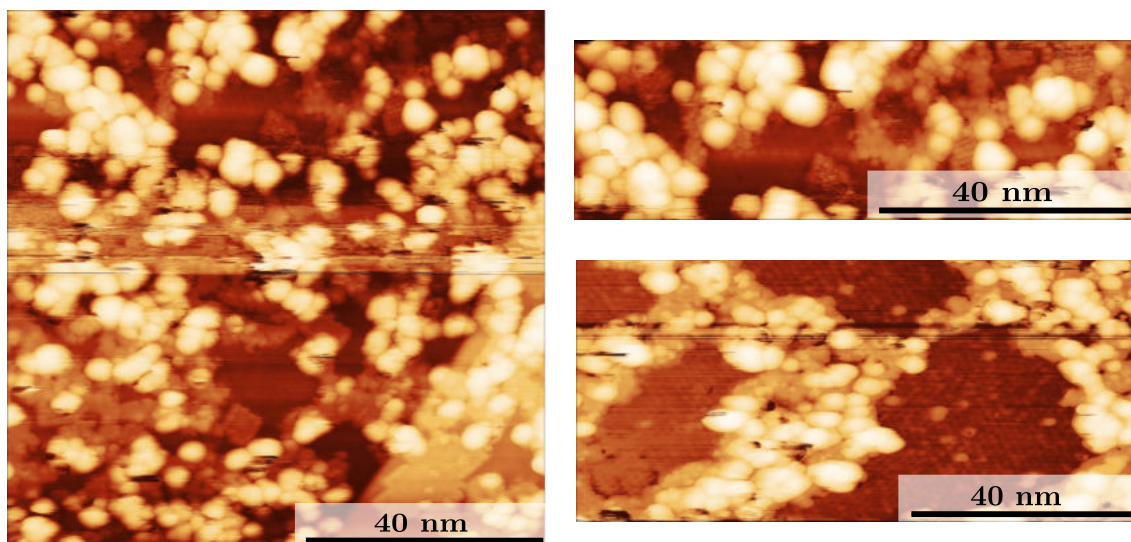


Obrázek 4.15: Snímky Fe-TCNQ na povrchu grafenu na SiC po žíhání vzorku **B** na  $T = 114^\circ\text{C}$  pořízené v STM ( $I_t = 40\text{ pA}$ ,  $V_t = -1,0\text{ V}$ .)

Jelikož tento přístup nebyl pro vytvoření kvalitních metal-organických sítí dostatečný, pokusili jsme se síť formovat následnou depozicí TCNQ molekul za zvýšené teploty. Experiment opět probíhal v depoziční komoře při tlaku  $2,7 \cdot 10^{-10}$  mbar. Nejprve byl vzorek ohříván na teplotu  $36^\circ\text{C}$  ( $1,2\text{ A}$ ). Potom byly do komory připuštěny molekuly TCNQ předehřáté na  $114^\circ\text{C}$  ( $1,2\text{ A}$ ) a depozice probíhala 20 minut při teplotě  $41^\circ\text{C}$ . Dále byl zvýšen proud ohřívající vlákno na  $1,3\text{ A}$  a na vzorek **B** byly 3 minuty deponovány molekuly TCNQ při teplotě  $45^\circ\text{C}$ . Následně byl vzorek 10 minut ochlazen na teplotu  $32^\circ\text{C}$ , přičemž depozice stále probíhala. Vzorek byl poté naposledy při depozici zahříván po dobu 20 minut na teplotu  $36^\circ\text{C}$ . Poté byla efuzní cela uzavřena. Po depozici byl vzorek dalších 20 minut žíhán na teplotě  $100^\circ\text{C}$  pro stabilizaci metal-organické sítě.

#### 4.4. VYTVOŘENÍ METAL-ORGANICKÉ SÍTĚ

Analýza vzorku v STM zobrazená na obrázku 4.16 ukázala, že došlo k odstranění některých atomů železa a zbylé vytvořily větší shluky. Pod shluky atomů železa bylo však na některých místech vzorku možné pozorovat periodické struktury. Z výsledků však není průkazné, zda se jednalo o metal-organickou síť železných atomů a TCNQ molekul. Aby mohly být na povrchu grafenu na SiC vytvořeny velkoplošné samouspořádané systémy molekul TCNQ a Fe je nutné pozměnit parametry kódepozice.



Obrázek 4.16: Snímky Fe-TCNQ na povrchu grafenu na SiC pořízené po depozici molekul TCNQ v STM ( $I_t = 20 \text{ pA}$ ,  $V_t = -1,1 \text{ V}$ ).

## 5. Závěr

Prvním z cílů této bakalářské práce bylo provést rešeršní studii o současném vývoji v oblasti samouspořádaných molekulárních systémů, která je prezentována v teoretické části práce. Rešeršní studie byla zaměřena na samouspořádání molekul TCNQ na pevných površích. Byly popsány chemické procesy, ke kterým na pevných površích může po depozici molekul docházet. Dále byla popsána struktura grafenu a jeho příprava na krystalu SiC. Byla také zdůrazněna důležitost volby substrátu, na kterém jsou samouspořádané systémy připravovány. Druhá kapitola popisuje metody, které byly využity k přípravě, charakterizaci a analýze samouspořádaných struktur v podmínkách ultravysokého vakua.

Cílem experimentální části práce byla výroba a charakterizace metal-organické sítě. Jako substrát pro tyto experimenty byl použit SiC(0001) s epitaxní vrstvou grafenu, která byla připravena termální dekompozicí SiC povrchu. Před depozicí atomů a molekul na povrch grafenu bylo nutné vzorky vyčistit cyklickým žíháním v preparační komoře tak, aby na nich nezůstávaly nečistoty, které by bránily správnému samouspořádání částic. V prvním kroku depozice byly deponovány na čistý povrch grafenu pouze organické molekuly TCNQ zahřáté pomocí efuzní cely na teplotu 114 °C. Jejich vlastnosti byly následně studovány pomocí metody LEEM, STM a XPS. Pomocí STM bylo ukázáno, že mezi molekulami TCNQ dochází k intermolekulárním interakcím mezi nitrilovou skupinou a vodíkovými atomy. Vytváří se tak rozsáhlá periodická struktura. Metodou LEEM byla dále vrstva podrobně charakterizována v reálném i recipročním prostoru, a byla také ukázána nestabilita TCNQ molekul pod vlivem elektronového svazku. Jelikož je molekula TCNQ na povrchu grafenu výborný elektronový akceptor, předpokládá se, že dokáže posouvat pásovou strukturu grafenu. Toto bylo ověřeno metodou ARPES, která ukázala, že monovrstva molekul TCNQ na povrchu grafenu na SiC vzorek pozitivně dopuje a posouvá Diracův bod o 0,13 eV.

Pro praktické aplikace samouspořádaných molekulárních sítí je vhodnější organické molekuly zkombinovat s kovovými atomy a vytvořit metal-organickou síť, která vykazuje vyšší stabilitu. Z tohoto důvodu je poslední část zaměřena na přípravu systému složeného z Fe atomů a TCNQ molekul. Molekuly TCNQ byly na povrch grafenu deponovány zároveň s atomy Fe a charakterizace výsledné vrstvy byla provedena v LEEM a STM. Studie vzorků v STM ukázala, že při zvolených depozičních parametrech se na povrchu substrátu nevyskytovaly žádné periodické struktury a celý povrch byl pokryt shluky atomů železa. Žíháním vzorku na 114 °C došlo ke zmenšení shluků Fe, které ale stále bránily tvorbě nebo charakterizaci uspořádaných metal-organických sítí. Ve snaze shluky Fe odstranit byly následně při zvýšené teplotě substrátu přideponovány TCNQ molekuly, což vedlo k redukci počtu shluků a pravděpodobné formaci metal-organické sítě.



## 6. Seznam použitých zkratek

<b>ARPES</b>	Úhlově rozlišená fotoemisní spektroskopie <b>Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy</b>
<b>F<sub>4</sub>-TCNQ</b>	Tetrafluoro-tetrakyanochinodimethan Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane
<b>LEED</b>	Nízkoenergievá elektronová difrakce <b>Low-Energy Electron Diffraction</b>
<b>LEEM</b>	Nízkoenergievá elektronová mikroskopie <b>Low Energy Electron Microscopy</b>
<b>PEEM</b>	Fotoemisní elektronová mikroskopie spektroskopie <b>Photoemission Electron Microscopy</b>
<b>STM</b>	Rastrovací tunelová mikroskopie <b>Scanning Tunneling Microscopy</b>
<b>TCNQ</b>	Tetrakyanochinodimethan Tetracyanoquinodimethane
<b>UHV</b>	Ultra vysoké vakuum <b>Ultra High Vacuum</b>
<b>UV</b>	Ultrafialové <b>UltraViolet</b>
<b>XPS</b>	Fotoelektronová rentgenová spektroskopie <b>X-ray Photoelectron Spectroscopy</b>

# Literatura

- [1] LI, H.; WANG, K.; SUN, Y. .; LOLLAR, C.; LI, J.; ZHOU, H.: Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Materials Today*, **21**, 108–121, (2018).
- [2] KESKIN, S.; KIZILEL, S.: Biomedical applications of metal organic frameworks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**, 1799–1812, (2011.)
- [3] ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.: *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, (2006).
- [4] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; FIRSOV, A.A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666–669, (2004).
- [5] YAZDI, G. R.; IAKIMOV, T.; YAKIMOVA, R.: Epitaxial graphene on SiC: a review of growth and characterization. *Crystals*, **6**, 53, (2016).
- [6] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K., *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, **81**, 109–162, (2009).
- [7] LIN, Y.-M.; DIMITRAKOPOULOS, S.; JENKINS, K.A.; FARMER, D.B.; CHIU H.-Y.; GRILL, A.; AVOURIS, PH.: 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, **327**, 662–662, (2010).
- [8] BADAMI, D. V.: X-ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide. *Carbon*, **3**, 53–57, (1965).
- [9] VAN BOMMEL, A. J.; CROMBEEN, J. E.; VAN TOOREN, A.: LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. *Surface Science*, **48**, 463–472, (1975).
- [10] EMTSEV, K.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J., *et al.*: Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, **8**, 203–207, (2009).
- [11] RIEDL, C.: *Epitaxial graphene on silicon carbide surfaces: Growth, characterization, doping and hydrogen intercalation*. [Disertační práce.] Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Der Naturwissenschaftlichen Fakultät, (2010).
- [12] MISHRA, N.; BOECKL, J.; MOTTA, N.; IACOPI, F.: Graphene growth on silicon carbide: A review. *Physica Status Solidi (A)*, **213**, 2277–2289, (2016).
- [13] RIEDL, C.; COLETTI, C.; IWASAKI, T.; ZAKHAROV, A. A.; STARKE, U.: Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Physical Review Letters*, **103**, 246804, (2009).

## LITERATURA

- [14] NORIMATSU, W.; KUSUNOKI, M.: Epitaxial graphene on SiC 0001: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 3501–3511, (2014).
- [15] KUMAR, A.; BANERJEE, K.; LILJEROTH, P.: Molecular assembly on two-dimensional materials. *Nanotechnology*, **28**, 082001, (2017).
- [16] OIDA, S.; MCFEELY, F.; HANNON, J.; TROMP, R.; COPEL, M.; CHEN, Z.; SUN, Y.; FARMER, D.; YURKAS, J.: Decoupling graphene from SiC (0001) via oxidation. *Physical Review B*, **82**, 041411, (2010).
- [17] XIA, C.; WATCHARINYANON, S.; ZAKHAROV, A.; YAKIMOVA, ROSITSA; HULTMAN, LARS; JOHANSSON, LEIF; VIROJANADARA, C.: Si intercalation/deintercalation of graphene on 6 H-SiC (0001). *Physical Review B*, **85**, 045418, (2012).
- [18] EMTSEV, K.V.; ZAKHAROV, A.; COLETTI, C.; FORTI, S.; STARKE, U.: Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC (0001) controlled by Ge intercalation. *Physical Review B*, **84**, 125423, (2011).
- [19] GIERZ, I.; SUZUKI, T.; LEE, D.; KRAUSS, B., *et al.*: Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation. *Physical Review B*, **81**, 235408, (2010).
- [20] MARCHENKO, D.; VARYKHALOV, A.; SÁNCHEZ-BARRIGA, J.: Rashba splitting of 100 meV in Au-intercalated graphene on SiC. *Appl. Phys. Lett*, **108**, 172405, (2016).
- [21] STÖHR, A.; FORTI, S.; LINK, S.; ZAKHAROV, A.; KERN, K.; STARKE, U.; BENIA, H.: Intercalation of graphene on SiC (0001) via ion implantation. *Physical Review B*, **94**, 085431, (2016).
- [22] AL BALUSHI, Z. Y.; WANG, K.; GHOSH, R. K.; VILÁ, R. A., *et al.*: Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation. *Nature Materials*, **15**, 1166–1171, (2016).
- [23] COLETTI, C.; RIEDL, C.; LEE, D.; KRAUSS, B.; PATTHEY, L.; KLITZING, K.; SMET, J.; STARKE, U.: Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. *Physical Review B*, **81**, 235401, (2010).
- [24] OTERO, R.; MIRANDA, R.; GALLEGO, J.: Comparative Computational Study of the Adsorption of TCNQ and F4-TCNQ on the Coinage Metal Surfaces. *ACS Omega*, **4**, 16906–16915, (2019).
- [25] OTERO, R.; VÁZQUEZ DE PARGA, AL V.; GALLEGO, J.: Electronic, structural and chemical effects of charge-transfer at organic/inorganic interfaces. *Surface Science Reports*. **72**, 105–145, (2017).

- [26] BOUJU, X.; MATTIOLO, C.; FRANC, G.; PUJOL, A.; GOURDON, A.: Bicomponent supramolecular architectures at the vacuum–solid interface. *Chemical Reviews*, **117**, 1407–1444, (2017).
- [27] DE OLIVEIRA, I. S. S.; MIWA, R. H.: Organic molecules deposited on graphene: A computational investigation of self-assembly and electronic structure. *The Journal of chemical physics*, **142**, 044301, (2015).
- [28] BARJA, S.; GARNICA, M.; HINAREJOS, J.; VÁZQUEZ DE PARGA, A.; MARTIN, N.; MIRANDA, R.: Self-organization of electron acceptor molecules on graphene. *Chemical Communications*, **46**, 8198–8200, (2010).
- [29] MACCARIELLO, D.; GARNICA, M.; NIÑO, M.; NAVÍO, C.; PERNA, P.; BARJA, S.; VÁZQUEZ DE PARGA, A.; MIRANDA, R.: Spatially resolved, site-dependent charge transfer and induced magnetic moment in TCNQ adsorbed on graphene. *Chemistry of Materials*, **26**, 2883–2890, (2014).
- [30] KOVAŘÍK, Š.: *Samospořádané molekulární vrstvy na povrchu epitaxního grafenu*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, (2018).
- [31] JOBST, J.; KAUTZ, J.; GEELEN, D.; TROMP, R.; VAN DER MOLEN, S.: Nanoscale measurements of unoccupied band dispersion in few-layer graphene. *Nature Communications*, **6**, 1–6, (2015).
- [32] BINNIG, G.; ROHRER, H.: Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, **152**, 17–26, (1985).
- [33] ČECHAL, J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Disertační práce.] Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, (2006).
- [34] LINDQUIST, J.M.; HEMMINGER, J.C.: High-resolution core level photoelectron spectra of solid TCNQ: determination of molecular orbital spatial distribution from localized shake-up features. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 1394–1396, (1988).