



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**ORGANICKÉ POLOVODIČE NA POVRCHU
TOPOGICKÉHO IZOLÁTORU**

ORGANIC SEMICONDUCTORS ON TOPOLOGICAL INSULATORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

DANIELA HRUBÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL PROCHÁZKA, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Daniela Hrubá**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Procházka, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

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

Organické polovodiče na povrchu topologického izolátoru

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Topologické izolátory jsou vzhledem k jejich jedinečným vlastnostem v současné době velmi intenzivně studovány. V rámci této práce bude vytvořena metodologie pro exfoliování krystalu Bi₂Se₃ v podmínkách ultravysokého vakua, která bude umožňovat následnou charakterizaci povrchu nízkenergiíovou elektronovou mikroskopií a rentgenovou fotoelektronovou mikroskopií. Následně se na tento povrch budou deponovat molekuly TCNQ (Tetracyanoquinodimethane) a bude charakterizována struktura a vlastnosti vytvářených vrstev.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie o současném stavu vývoje v oblasti topologických izolantů a organických polovodičů.
- 2) Příprava čistého povrchu Bi₂Se₃ krystalu metodou exfoliace v podmínkách UHV umožňující následnou charakterizaci metodou LEEM.
- 3) Charakterizace povrchu metodou LEEM a následná depozice TCNQ molekul na povrch.
- 4) Charakterizace a analýza formovaných vrstev.

Seznam doporučené literatury:

FAHLMAN, Mats, Simone FABIANO, Viktor GUESKINE, Daniel SIMON, Magnus BERGGREN a Xavier CRISPIN. Interfaces in organic electronics. Nature Reviews Materials. 2019, 4(10), 627-650. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0127-y

FRANCO-CAÑELLAS, Antoni, Steffen DUHM, Alexander GERLACH a Frank SCHREIBER. Binding and electronic level alignment of π -conjugated systems on metals. Reports on Progress in Physics. 2020, 83(6). Dostupné z: doi:10.1088/1361-6633/ab7a42

WALDRIP, Matthew, Oana D. JURCHESCU, David J. GUNDLACH a Emily G. BITTLE. Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier. *Advanced Functional Materials*. 2020, 30(20). Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201904576

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá využitím topologického izolantu Bi_2Se_3 jako substrátu pro depozici různých typů organických molekul. Příprava substrátu probíhala metodou exfoliace v podmínkách ultravysokého vakua (UHV). Pro depozici molekul pentacenu, kyseliny 4,4 -bifenyl-dikarboxylové (BDA) a tetrakvanoquinodimetanu (TCNQ) byly použity efúzní cely. Kvalita a uspořádání vytvořených vrstev byla následně charakterizována nízkoenergiovou elektronovou mikroskopií (LEEM). V práci jsou diskutovány naměřené výsledky a chování molekul na povrchu krystalu po depozici. Difrakční obrazce byly použity pro vytvoření modelu uspořádání molekul v reálném prostoru.

Summary

This bachelor thesis is focused on the utilization of the topological insulator Bi_2Se_3 as a substrate for the deposition of different types of organic molecules. The substrate was prepared by exfoliation method under ultra-high vacuum (UHV) conditions. The pentacene, 4,4 -biphenylcarboxylic acid (BDA), and tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecules were subsequently deposited using effusion cells. The quality and arrangement of the fabricated layers were characterized by low-energy electron microscopy (LEEM). The measured results and the behavior of the molecules on the crystal surface after their deposition are discussed. Diffraction patterns were used for design of real-space molecular arrangement model.

Klíčová slova

Topologické izolanty, organické polovodiče, metoda exfoliace, depozice molekul, LEEM, Bi_2Se_3 , TCNQ, BDA, pentacen.

Keywords

Topological insulators, organic semiconductors, exfoliation method, molecular deposition, LEEM, Bi_2Se_3 , TCNQ, BDA, pentacene.

HRUBÁ, D. *Organické polovodiče na povrchu topologického izolátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 34 s. Vedoucí Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracovala jsem ji samostatně pod vedením Ing. Pavla Procházky, Ph.D., a že všechny podklady, ze kterých jsem čerpala, jsou uvedené v seznamu literatury.

Daniela Hrubá

Ráda bych poděkovala především Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D., za odborné vedení, pomoc při měření a spoustu trpělivosti při všech opravách mé práce. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině a partnerovi za podporu během studia.

Daniela Hrubá

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická část	5
1.1 Topologické izolanty	5
1.1.1 Selenid bismutitý - Bi_2Se_3	7
1.2 Organické polovodiče	8
1.2.1 TCNQ (tetrakvanoquinodimetan)	10
1.2.2 Pentacen	10
1.3 BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylová kyselina)	11
1.4 Nízkoenergová elektronová mikroskopie (LEEM)	11
1.5 Exfoliace	14
1.5.1 Bi_2Se_3 a exfoliace	15
2 Experimentální část	17
2.1 UHV cluster	17
2.2 Příprava čistého povrchu Bi_2Se_3	18
2.2.1 První exfoliační metoda	18
2.2.2 Analýza Bi_2Se_3 po první exfoliaci	19
2.2.3 Druhá exfoliační metoda	19
2.3 LEEM analýza Bi_2Se_3 po exfoliaci	21
2.4 Pentacen na povrchu Bi_2Se_3	22
2.5 BDA na povrchu Bi_2Se_3	24
2.6 TCNQ na povrchu Bi_2Se_3	26
Závěr	29
Literatura	31
Seznam zkratk a symbolů	33

Úvod

Topologické izolanty jsou nové a perspektivní materiály, které díky svým jedinečným vlastnostem slibují velký aplikační potenciál. Díky tomu, že se v celém svém objemu chovají jako izolanty, ale po povrchu vedou elektrický proud téměř beze ztrát, je možné tyto materiály využít zejména v elektronice, a to jako materiály pro výrobu velmi rychlých a tranzistorů s nízkou spotřebou energie. Dále je možné využití ve fotonice pro výrobu optických vlnodů, ve spintronice pro rychlejší a energeticky efektivnější přenos dat a také pro výrobu kvantových počítačů.

Jedním ze zástupců topologických izolantů je Bi_2Se_3 , který má vrstevnatou strukturu. V laboratorních podmínkách je tedy pro přípravu čistého povrchu vhodné využití metody exfoliace v ultravakuových podmínkách. Metoda exfoliace funguje na principu mechanického oddělování vrstev materiálu. Existuje více druhů exfoliace, tato práce se zabývá především mikromechanickou exfoliací, tedy exfoliací pomocí adhezivní pásky.

Organické polovodiče dokázaly v posledních desetiletích svoji nezastupitelnou roli v mnoha běžně používaných elektronických zařízeních, například v organických tranzistorech řízených elektrickým polem nebo v organických fotovoltaických solárních článcích. Tato práce se zaměřuje na využití molekul tetrakvanoquinodimetanu (TCNQ) a penta-cenu, jako zástupců organických polovodičů, a molekuly kyseliny 4,4'-bifenyl-dikarboxylové. Tyto molekuly byly deponovány na čistý povrch Bi_2Se_3 a pomocí nízkoenergievého elektronového mikroskopu byla určována uspořádanost těchto molekul na povrchu vzorku.

V úvodní části se práce zabývá rešeršní studií topologických izolantů a organických polovodičů s důrazem na výše zmíněné molekuly a materiály. Rešeršní studie zároveň objasňuje charakterizaci povrchu metodou LEEM a teoretický základ metody exfoliace. V experimentální části jsou nejprve otestovány a porovnány dva způsoby exfoliace využitě na čištění povrchu krystalu Bi_2Se_3 . Poté jsou v práci popsány jednotlivá měření povrchu krystalu s nadeponovanými organickými molekulami. Experimentální část se rovněž zabývá vytvořením modelu uspořádání molekul na povrchu krystalu.

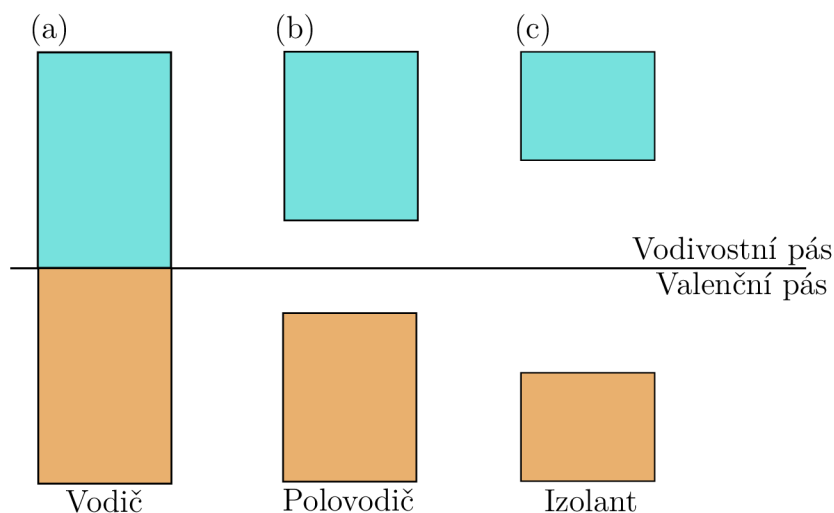
1. Teoretická část

1.1. Topologické izolanty

K popisu elektronických vlastností pevných látek je možné využít pásovou strukturu, která vychází z řešení Schrödingerovy rovnice. Pásová struktura popisuje rozsah přípustných energetických stavů, které mohou mít elektrony uvnitř pevných látek. Pásovou strukturou jsou nejvíce ovlivněny valenční elektrony, které se podílí na chemických vazbách a na elektrické vodivosti.

Energetické pásy se v pevných látkách zaplňují podle pravidel kvantové mechaniky, přičemž elektrony obsazují dostupné energetické hladiny postupně od nejnižších energií. Energetický pás, který je zaplněn jako poslední se označuje jako valenční pás a první nezaplňovaný energetický pás je nazýván vodivostní pás. Mezi valenčním a vodivostním pásem energií se nachází pás zakázaných energií. Podle šířky tohoto pásu je možné látky rozdělit na vodiče, polovodiče a izolanty.

Pokud se valenční a vodivostní pásy dotýkají (nebo překrývají), jak je ukázáno na obrázku 1.1a, elektrony snadno přechází do vodivostního pásu, a vedou tak velmi dobře elektrický proud. Obecně to platí pro vodivé materiály (vodiče). V případě, že je vodivostní pás od valenčního oddělen, vzniká zakázaný pás o určité šířce. Je-li šířka zakázaného pásu malá (viz 1.1b) jedná se o tzv. polovodiče. Elektron ve valenčním páse nemá při pokojové teplotě dostatek energie pro jeho překonání. Při dodání energie, například ve formě tepla, je však jeho překonání možné. Elektrony tak mohou přejít do vodivostního pásu a vést elektrický proud. Naproti tomu, materiály s velkým zakázaným pásem (1.1c) vedou elektrický proud velmi špatně. Pro jeho překonání je nutné dodat velké množství energie. [1]



Obrázek 1.1: Schematické znázornění energetických pásů v pevných látkách, a) Valenční a vodivostní pás se dotýká, což je charakteristické pro vodivé látky. b) Úzký pás zakázaných energií je charakteristický pro polovodiče. Elektrony jsou schopné překonat zakázaný pás energií, pokud jim je dodána energie. c) Velmi široký zakázaný pás je typický pro nevodíče.

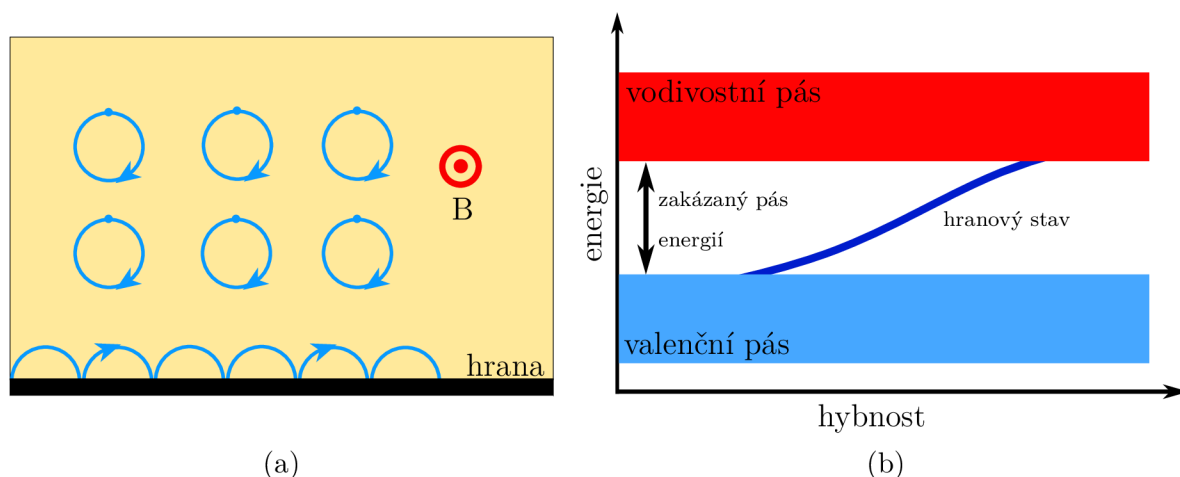
Topologické izolanty se vyznačují tím, že se v celém svém objemu se chovají jako izolanty, ale mohou vést elektrický proud po svém povrchu. Tato vlastnost je důsledkem

1.1. TOPOLOGICKÉ IZOLANTY

specifické elektronové struktury a speciálních hranových stavů, které vznikají díky silné spin-orbitální interakci. Elektronové se v hranových stavech nemohou snadno rozptylovat nebo přecházet na vnitřní stavy izolantu, a vedou tak dobře elektrický proud.

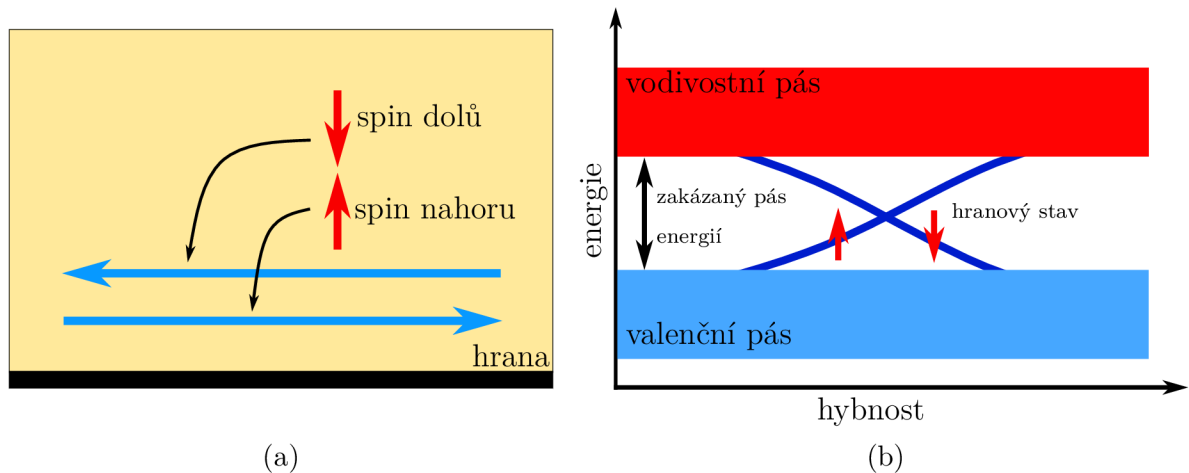
Síla spin-orbitální interakce je závislá na velikosti atomu. Platí, že větší atomy vykazují silnější spin-orbitální interakci. To je způsobeno tím, že větší jádra atomů silněji ovlivňují elektrony. Silnou spin-orbitální interakci mají například atomy rtuti nebo bismutu.

Princip chování topologických izolantů lze přirovnat ke kvantovému Hallovu jevu. Kvantový Hallův jev nastává v tenkých vrstvách polovodičů za nízkých teplot a při působení silného magnetického pole. Vlivem magnetického pole na elektrony působí Lorentzova síla, která zakřivuje jejich trajektorii do kružnice, viz obrázek 1.2a. Tyto elektrony následně nejsou schopné vést elektrický proud, protože obíhají po kružnici kolem jejího středu. Oproti tomu, kružnice nemohou být uzavřeny na hraně vrstvy a elektrony jsou na těchto místech rozptylovány. Vlivem existujícího okraje dochází k „odražení“ těchto elektronů zpět do materiálu, kde na něj opět působí magnetické pole, které stáčí jeho trajektorii kolem jiného bodu. Tím dochází k propagaci elektronů po hraně jedním směrem. Díky tomu, že elektrony se jiným směrem nemohou pohybovat, nedochází k jejich rozptylu a tedy se jedná o bezdisipační pohyb elektronů; nedochází ke ztrátám energie formou tepla. Na obrázku 1.2b je znázorněná pásová struktura izolantu s vyznačeným hranovým stavem.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění principu kvantového Hallova jevu na tenké vrstvě. a) Magnetické pole B zakřivuje trajektorii elektronů, nutí je pohybovat se po kružnici. Na hraně vrstvy není tento pohyb možný, proto dochází k „odražení“ elektronů od hrany a výsledné propagaci elektronů po hraně polovodiče. b) Pásová struktura znázorňující polovodič s hranovými stavy.

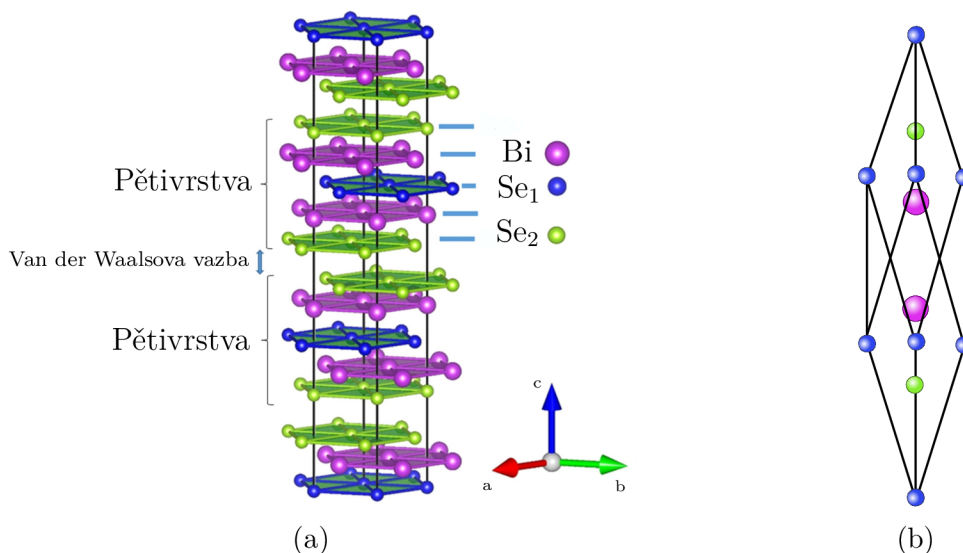
V topologických izolantech k podobnému jevu dochází díky silné spin-orbitální interakci, tedy interakcí mezi spinem elektronu a jeho orbitálním pohybem. Díky této interakci působí na elektrony síla závislá na hybnosti a spinu elektronu, podobající se působení magnetického pole v kvantovém Hallově jevu. Směr této síly je dán směrem spinu, v obrázku 1.3 zaznačených šipkami opačných směrů. Stejně jako platí pro klasické izolanty, mají také topologické izolanty široký pás zakázaných energií, ale nacházejí se zde i hranové stavy, ve kterých se elektrony se spinem nahoru a dolů pohybují opačným směrem a tyto stavy jsou schopné vést elektrický proud.[2] [3]



Obrázek 1.3: a) Schematické znázornění 2D topologického izolantu se zaznačeným pohybem elektronů po hraně v závislosti na směru jejich spinu. b) Pásová struktura 2D topologického izolantu s vyznačenými hranovými stavy pro oba směry spinu.

1.1.1. Selenid bismutitý - Bi_2Se_3

Jedním z příkladů topologických izolantů je selenid bismutitý (Bi_2Se_3). Jedná se o metalicky šedou sloučeninu bismutu a selenu s vrstevnatou strukturou, která je schematicky ukázaná na obrázku 1.4a. Každá jednotlivá vrstva selenidu bismutitého je složená z pěti hexagonálních monovrstev bismutu a selenu (dvou vrstev bismutu a tří vrstev selenu), které se vzájemně střídají. Jejich sekvence je tedy $\text{Se}_2 : \text{Bi} : \text{Se}_1 : \text{Bi} : \text{Se}_2$. Tloušťka této pětivrstvy je přibližně jeden nanometr. Vrstva selenu Se_1 uprostřed je rozdílná od vrstvy selenu Se_2 na kraji kvůli rozdílným chemickým stavům atomů. Selen Se_1 uprostřed vrstvy je svázán šesti vazbami s atomy bismutu v okolních vrstvách. Selen Se_2 je oproti tomu svázán třemi silnými vazbami k vrstvě bismutu a třemi slabšími Van der Waalsovskými vazbami k další vrstvě selenu.

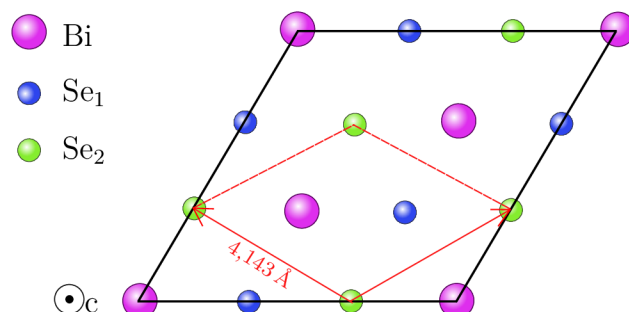


Obrázek 1.4: a) Schematicky vyznačená krystalická struktura selenidu bismutitého s vykreslenými jednotlivými vrstvami selenu a bismutu, b) Obecná struktura romboedrické mřížky s vyznačenými rozměry. Převzato z [4].

1.2. ORGANICKÉ POLOVODIČE

Krystalová struktura selenidu bismutitého je romboedrická (viz. 1.4b), kde rozměr $a = 4,143 \text{ \AA}$ a rozměr $c = 28,636 \text{ \AA}$. Vrstvení jednotlivých rovin Bi a Se je ve tvaru ABCAB. [5]

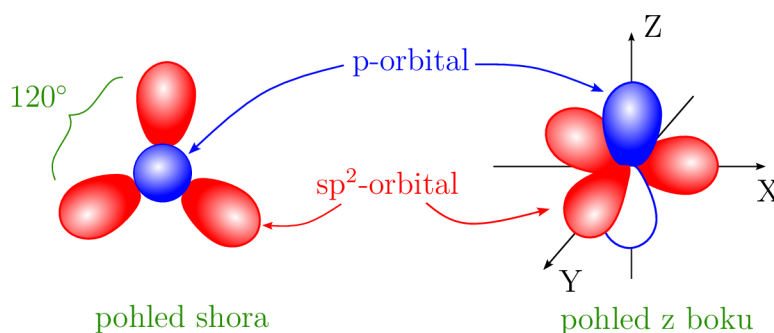
Na obrázku 1.5 je schematicky znázorněna základní mřížka Bi_2Se_3 při pohledu shora (v ose c) na obrázek 1.4a. Na obrázku jsou také znázorněné primitivní vektory mřížky a jejich velikost. [6]



Obrázek 1.5: Základní mřížka selenidu bismutitého při pohledu ve směru osy c s vyznačenými primitivními vektory mřížky a jejich velikostmi.

1.2. Organické polovodiče

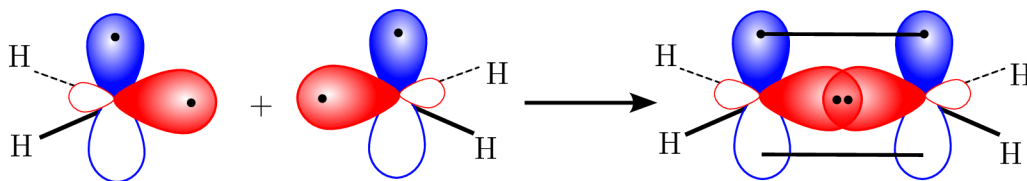
Organické polovodiče jsou polymery nebo π -vazbou spojené molekuly, které za určitých podmínek umožňují přenos elektrického náboje. Často jsou složeny z uhlíku a vodíku, s přidáním heteroatomu, nejčastěji dusíku, síry nebo kyslíku. Atom uhlíku obsahuje v základním stavu 6 elektronů v konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$. V případě organických polovodičů ale dochází k excitaci elektronu, což znamená, že jeden elektron z $2s$ orbitalu přechází do $2p$ orbitalu a vzniká tak elektronová konfigurace $1s^2 2s^1 2p^3$. U organických polovodičů dochází k následné hybridizaci jednoho s - a dvou p -orbitalů, a vznikají tak tři sp^2 orbitály, které spolu svírají úhel 120° . Poslední p -orbital (p_z) je zachován, jak je znázorněno na obrázku 1.6.



Obrázek 1.6: Schematické znázornění orbitalů hybridizovaného atomu uhlíku. Červeně jsou vyznačené sp^2 orbitály a modro-bíle je vyznačený p_z -orbital. Při pohledu shora lze vidět, že orbitály sp^2 svírají navzájem úhel 120° . Při bočním pohledu jsou viditelné oba laloky p -orbitalu.

Na obrázku 1.7 je schematicky znázorněna změna vazeb při přiblížení dvou uhlíkových atomů. Mezi dvěma sp^2 orbitály vzniká silná σ -vazba. Orbitály p_z vytváří slabší π -vazbu

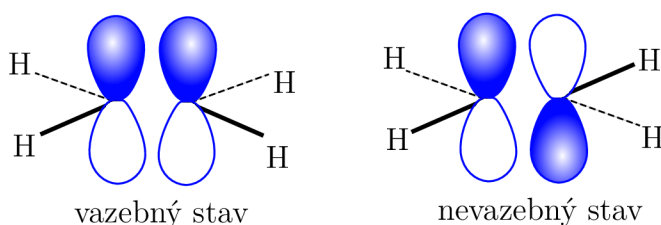
stabilizující systém. V případě připojení více uhlíkových atomů jsou atomy uspořádány do šestiúhelníku střídáním jednoduché a dvojné vazby, a je tak vytvořen konjugovaný systém.



Obrázek 1.7: Schematické zobrazení vzniku σ - a π -vazby na molekule eténu. Červeně jsou znázorněny sp^2 orbitály, které vytváří σ -vazbu, modře je znázorněn p_z -orbital, který následně tvoří π -vazby.

V závislosti na fázi vlnové funkce elektronů v p_z orbitalech vytvářejících π -vazby vznikají v molekule vazebné a nevazebné stavy, což je schematicky znázorněno na obrázku 1.8. Překryjí-li se p_z -orbitály s elektrony ve stejné fázi (s opačnými spiny), vzniká vazebný stav a elektrony v orbitalu jsou sdíleny oběma atomy. Pokud se překryjí p_z -orbitály v opačné fázi, vzniká nevazebný stav, který brání sdílení elektronů mezi atomy. Vazebné stavy mají nižší energii než nevazebné stavy a jsou proto elektrony obsazovány jako první.

Mezi vazebnými a nevazebnými stavy je energetická mezera nazývaná HOMO-LUMO gap, kterou si lze představit jako pás zakázaných energií v pásové struktuře. HOMO, neboli *Highest Occupied Molecular Orbital*, označuje nejvyšší obsazený molekulový orbital a LUMO, neboli *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, označuje nejnižší neobsazený molekulový orbital. Pokud elektron z HOMO stavu překoná HOMO-LUMO gap do LUMO stavu, stane se vodivostním elektronem. Po elektronu v HOMO stavu zůstane kladná díra, která je schopná také vést elektrický proud.



Obrázek 1.8: Orientace π -vazeb. Podle orientace π -vazeb lze rozdělit stavy na vazebné nebo nevazebné.

Organické polovodiče se vyskytují primárně ve formě uspořádaných krystalů a jsou v současné době velmi intenzivně studovány pro svůj velký aplikační potenciál. [7]

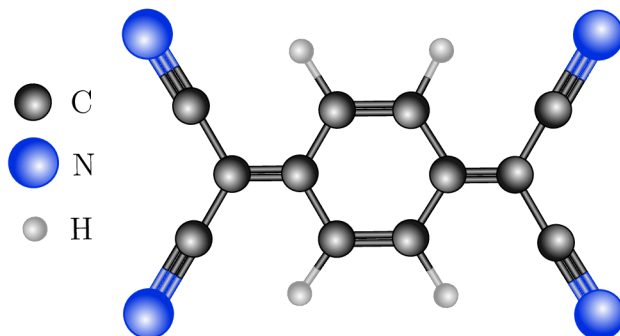
1.2. ORGANICKÉ POLOVODIČE

1.2.1. TCNQ (tetrakvanoquinodimetan)

Molekula TCNQ neboli tetracyanoquinodimetan je složená z chinonu, na který jsou symetricky připojeny dva atomy uhlíku. Na každý z těchto uhlíků jsou navázány dvě kyano skupiny ($-\text{CN}$), jak je schematicky ukázáno na obrázku 1.9.

TCNQ patří do skupiny organických polovodičů a jedná se o silný elektronový akceptor. Často se využívá jako dopant, protože se širokou škálou elektronových donorů (jak organických, tak i anorganických) vytváří komplexy s přenosem náboje (*charge-transfer complex*), neboli uspořádání více molekul nebo iontů spojených elektrostatickými silami.

TCNQ existuje v podobě zeleného prášku nebo oranžového krystalu. Je to toxický, nebezpečný materiál, jehož potenciální využití se zkoumá v oblastech elektroniky. [8]

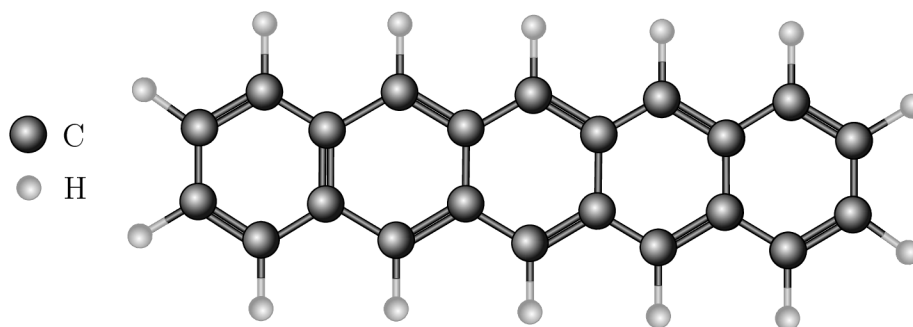


Obrázek 1.9: Molekula TCNQ je složená z quinonu, na který jsou symetricky připojeny dva atomy uhlíku. Na každý z těchto uhlíků jsou navázány dvě kyano skupiny.

1.2.2. Pentacen

Pentacen je polycyklický aromatický uhlovodík, který je tvořený pěti benzenovými jádry lineárně řazenými vedle sebe (znázorněno na obrázku 1.10). Tím vytváří vysoce konjugovaný systém s delokalizovanými elektrony přes celou molekulu, což umožňuje vysokou pohyblivost volných nábojů a jedná se tedy o organický polovodič.

Pentacen se často využívá jako aktivní vrstva v organických tranzistorech řízených elektrickým polem (*Organic Field-Effect Transistor*, OFET). Vrstva pentacenu v tomto případě vytváří vodivou vrstvu přes kterou přechází náboj. Další využití pentacenu je pro organické fotovoltaické solární články, kde při kombinaci s dalšími organickými materiály vytváří rozhraní, které separuje a transportuje náboje vytvořené absorpcí světla. Efektivita zařízení v těchto případech úzce souvisí s kvalitou vytvářených vrstev. [9]

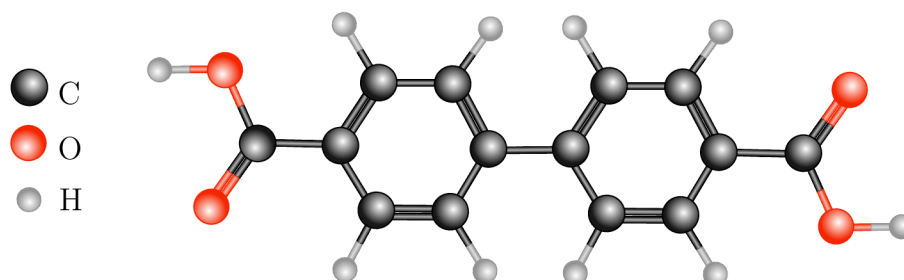


Obrázek 1.10: Molekula pentacenu je tvořený pěti benzenovými jádry lineárně řazenými vedle sebe.

1.3. BDA (4,4'-bifenyldikarboxylová kyselina)

Molekula BDA neboli 4,4'-bifenyldikarboxylová kyselina je složená ze dvou fenylových skupin, na které jsou navázané dvě karboxylové skupiny (viz obrázek 1.11). Jedná se o krystalickou organickou látku bílé barvy, která se využívá při výrobě vysoko výkonnostních polymerů, převážně polyimidů.

Materiály obsahující BDA molekuly vykazují výborné mechanické, teplotní ale i chemické vlastnosti, díky čemuž mají široké využití v elektronickém a automobilovém průmyslu, ale i v leteckém průmyslu či kosmonautice. Využívají se k výrobě tenkých vrstev, vláken nebo povlaků s výbornou teplotní stabilitou, vysokou mezí pevnosti a rezistencí na chemikálie a UV záření [10]. Změnami uspořádání BDA vrstvy na povrchu stříbra vlivem deprotonace karboxylových skupin se zabývá článek [11].

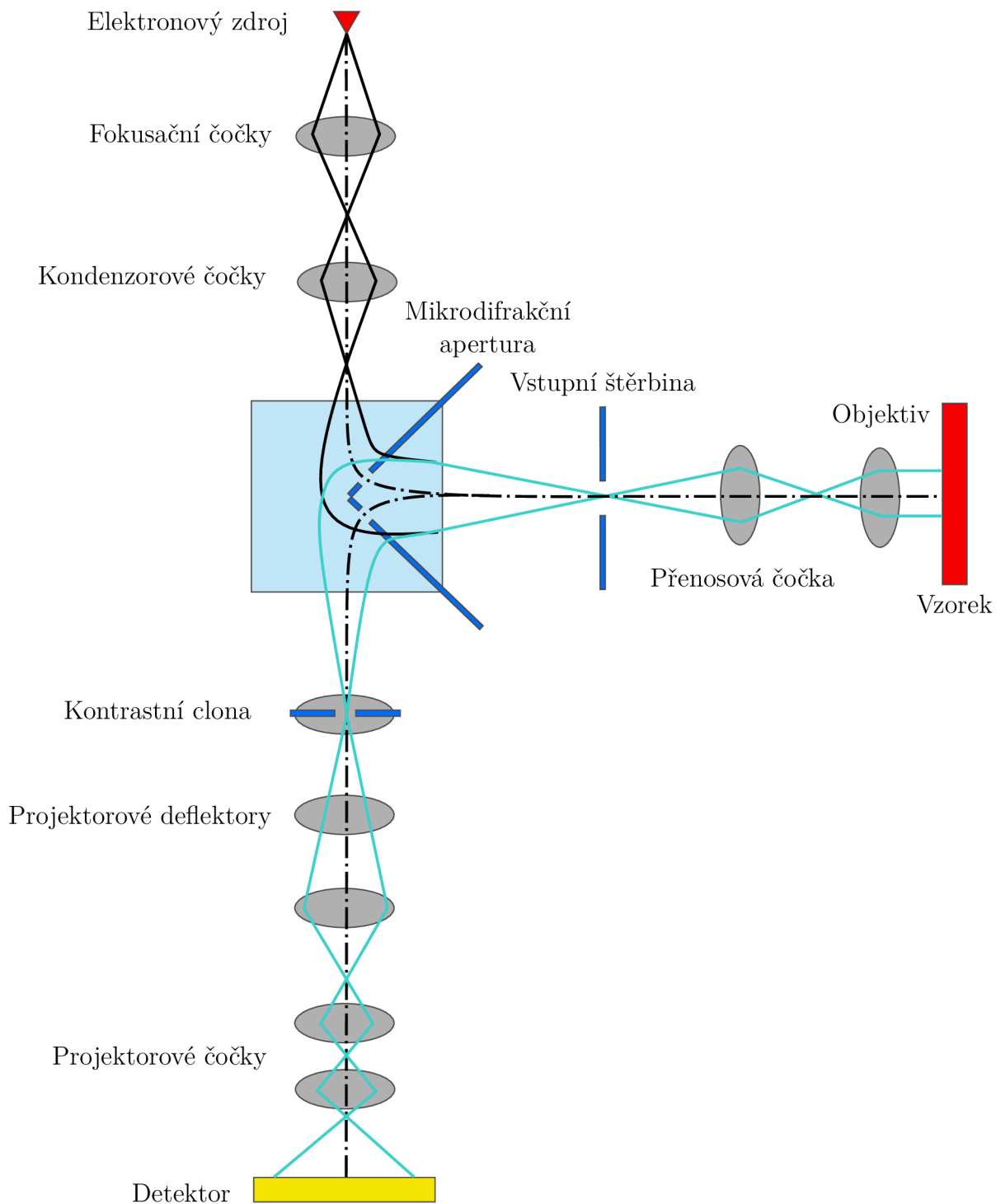


Obrázek 1.11: Molekula BDA je složená ze dvou fenylových skupin, na které jsou navázané dvě karboxylové skupiny.

1.4. Nízkoenergiová elektronová mikroskopie (LEEM)

Veškerá data využita k analýze povrchu byla v této práci naměřena na nízkoenergiovém elektronovém mikroskopu. Nízkoenergiová elektronová mikroskopie (*Low Energy Electron Microscopy*, LEEM) je metoda, která slouží ke studiu povrchových procesů a analýze krystalografické struktury čistého povrchu vzorku. Základním principem této metody je využití elektronů o nízké energii (0–40 eV), jejichž vlnová délka je srovnatelná s meziatomárními vzdálenostmi pevných látek. Z toho důvodu je možné i využití nízkoenergiové elektronové difrakce (*Low energy electron diffraction*, LEED).

1.4. NÍZKOENERGIOVÁ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (LEEM)



Obrázek 1.12: Schematické znázornění nízkoenergievého elektronového mikroskopu s dráhou letu elektronu. Elektronový svazek vzniká v horní části mikroskopu a je urychlen napětím. Prochází různými čočkami, které ovlivňují jeho trajektorii. Následně je elektron v magnetickém hranolu stočen o 90° a pomocí čoček je nasměrován na vzorek. Těsně před dopadem na vzorek je elektron zpomalen na požadovanou energii. Odražené elektrony z povrchu jsou opětovně urychleny a navedeny do magnetického hranolu. Zde jsou znovu stočeny o 90° a pomocí čoček jsou nasměrovány do detektoru. Obrázek převzat ze [12]

Elektrony jsou v optickém systému mikroskopu urychlovány na 15 keV a zpomalovány v blízkosti vzorku. Důvodem je střední volná dráha elektronů, která by v případě nízkých energií byla velmi malá a docházelo by k jejich rozptylu.

Na obrázku 1.12 je schematicky znázorněná optická dráha elektronů v mikroskopu. Jako zdroj elektronů je použita studená katoda, která na rozdíl od termoemisioních katod vykazuje menší energiový rozptyl, což je důležitý parametr pro rozlišení mikroskopu. Studená katoda také pracuje za pokojové teploty a rychleji se zapíná. Vzhledem k tomu, že katoda nevyžaduje pro provoz vysoké teploty, její povrch se časem pokrývá atomy a molekulami z okolního prostředí, což snižuje emisi elektronů. Z toho důvodu je vhodné před každým měřením vlákno krátce zahřát na vysokou teplotu (*flashing*). Elektrony emitované z katody jsou následně urychleny a prochází vstupní optikou. Následně jsou v magnetickém hranolu stočeny o 90° , prochází objektivem a poté jsou napětím zpomaleny na potřebnou energii. Zpomalení elektronu je dosaženo přivedením napětí na vzorek, které je srovnatelné s urychlovacím napětím elektronu. Jemnými změnami napětí na vzorku je pak možné přesně nastavit energii dopadajících elektronů. Následně elektrony interagují s povrchem vzorku. Elektrony odražené od vzorku jsou znovu urychleny, magnetickým polem opět stočeny o 90° a nasměrovány do detektoru, ve kterém je signál elektronu zesílen, převeden na světelný signál a detekován CCD kamerou.

Vložením kontrastní clony do ohniskové roviny objektivové čočky lze odstínit všechny difraktované paprsky kromě centrálního (0,0) a projekcí reálného prostoru získat obraz světlého pole (tzv. *Bright Field*, BF). Odstíněním jiného než centrálního difraktovaného paprsku lze získat obraz tmavého pole (tzv. *Dark Field*, DF).

K odstínění části elektronového svazku dopadajícího na povrch vzorku slouží mikro-difrakční apertura. Difrakční obrazec je poté možné měřit z kruhových oblastí o velikosti průměru pouze 185 nm. [13]

Reálná a reciproká mřížka

Analýzou difrakčního obrazce je možné velmi přesné určení meziatomárních vzdáleností periodických struktur. Primitivní vektory tvořící základní mřížku v reálném a reciprokém prostoru jsou spojeny vztahy 1.1 a 1.2.

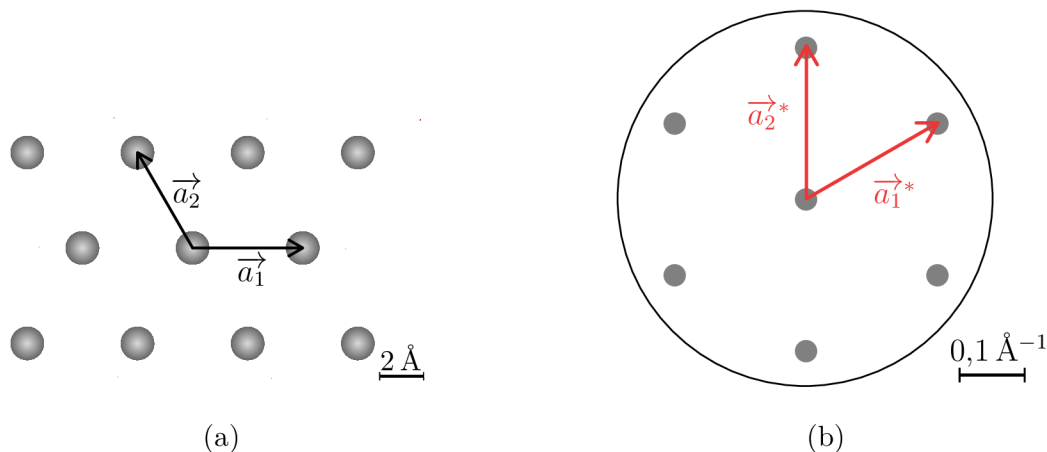
$$\vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_2 \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)^2} \quad \text{a} \quad \vec{a}_2^* = \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)^2} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_1 = \frac{\vec{a}_2^* \times (\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*)}{(\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*)^2} \quad \text{a} \quad \vec{a}_2 = \frac{(\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*) \times \vec{a}_1^*}{(\vec{a}_1^* \times \vec{a}_2^*)^2} \quad (1.2)$$

kde \vec{a}_1^* a \vec{a}_2^* jsou primitivní vektory reciproké mřížky, \vec{a}_1 a \vec{a}_2 jsou primitivní vektory mřížky v reálném prostoru.

Aplikaci předchozích vztahů lze vidět na obrázku 1.13. K znázornění byl využit model čistého povrchu Bi_2Se_3 , jehož parametry jsou uvedeny v kapitole 1.1.1. Na obrázku 1.13a lze vidět reálné uspořádání atomů na povrchu vzorku s vyznačenými primitivními vektory. Přepočítáním primitivních vektorů reálné mřížky do reciproké (rovnice 1.1) je poté možné vytvořit model mřížky v reciprokém prostoru (viz obrázek 1.13b). Tato mřížka pak odpovídá měřenému difrakčnímu obrazci. [14]

1.5. EXFOLIACE



Obrázek 1.13: a) Schematické znázornění uspořádání povrchových atomů Bi_2Se_3 krystalu. b) Schematické znázornění primitivních vektorů přepočítaných do reciproké mřížky.

1.5. Exfoliace

Metoda exfoliace je založená na mechanickém oddělování vrstevnatých materiálů jako jsou například grafen, nitrid boritý (BN) nebo Bi_2Se_3 . Tyto materiály je možné v laboratorních podmínkách připravovat i jinými metodami, například chemickou depozicí z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) nebo depozicí v UHV podmínkách. Hlavní výhodou exfoliačních metod oproti zmíněným alternativám je jejich poměrně jednoduché provedení, časová nenáročnost a kvalita vyrobených vrstev. Častou nevýhodou bývá velikost připravených vrstev, popřípadě jejich uplatnění v aplikacích.

Kromě přípravy tenkých 2D vrstev, které mají odlišné vlastnosti od objemného materiálu, je exfoliace vhodná také pro čištění povrchu, kdy je z většího objemu materiálu oddělená vrchní vrstva (o tloušťce několika nanometrů), pod kterou se nachází nový čistý povrch. V mnoha případech je využití exfoliačních metod pro přípravu čistého povrchu v UHV prostředí vhodnější, jelikož nemůže dojít ke kontaminaci povrchu atomy z okolního prostředí.

Princip exfoliace je založen na tom, že jednotlivé vrstvy materiálu jsou k sobě spojeny slabou van der Waalsovou vazbou ve směru (001), ale ve směrech (100) a (010) jsou spojeny mnohem silnějšími vazbami. Z toho vyplývá, že je mnohem jednodušší porušit van der Waalsovou vazbu ve směru (001) a přitom nepoškodit ostatní vazby.

Velikost síly potřebné k oddělení dvou vrstev závisí z velké části na velikosti van der Waalsové síly mezi těmito vrstvami. Interakční energie W mezi dvěma povrchy lze vypočítat pomocí vztahu

$$W = -\frac{A}{12\pi D^2}, \quad (1.3)$$

kde D [m] je vzdálenost mezi povrchy a A [$\text{J}\cdot\text{m}^3$] je Hemakerova konstanta, která závisí na hustotě počtu částic obou povrchů a na koeficientu, který zahrnuje interakci mezi částicemi obou povrchů. Efektivní van der Waalsova síla F_W , neboli vazebná síla mezi dvěma povrchy na jednotku plochy je poté dána

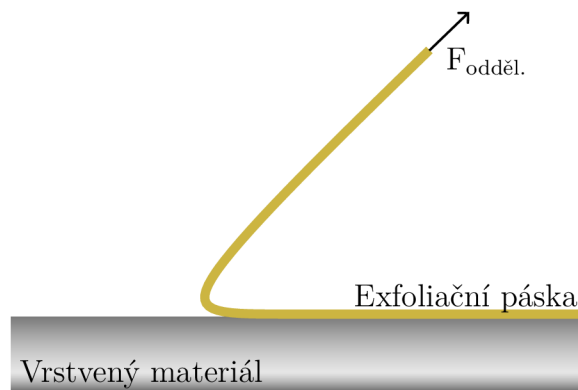
$$F_W = -\frac{\partial W}{\partial D} = -\frac{A}{6\pi D^3}. \quad (1.4)$$

Samotná síla potřebná k oddělení dvou vrstev dále závisí na směru, v jakém k exfoliaci dochází. Pokud oba dva povrchy zůstávají paralelní při exfoliaci, a jsou kolmé na vzdálenost mezi povrchy D , pak síla nutná k oddělení jedné vrstvy od druhé po vzdálenost d na jednotku plochy je

$$F_{\text{odděl.}} = F_{\text{W}} \frac{D}{2d}. \quad (1.5)$$

Jelikož platí, že $D \ll d$, tak $F_{\text{odděl.}}$ je mnohem menší než vazebná síla F_{W} , což umožňuje provádět exfoliaci.

Existuje několik různých druhů exfoliace. Velmi často používaná je mikromechanická exfoliace, neboli exfoliace za použití adhezivní pásky. Páska se nalepí na povrch exfoliovaného materiálu a následným odlepením pásky dojde k oddělení několika vrchních vrstev materiálu (viz 1.14), které zůstanou nalepené na pásce. Exfoliovaný materiál na pásce lze poté přenést na jiný substrát a dále využít. Kromě samotné síly vyvinuté k oddělení dvou vrstev závisí kvalita odexfoliované části také na rychlosti exfoliace, tvaru exfoliační pásky, drsnosti povrchu substrátu a dalších. Je nutné také uvažovat to, že samotný exfoliovaný materiál se při exfoliaci různě deformuje. Kromě tohoto typu exfoliace pak existují například elektrochemické, ultrazvukové, a další. [15] [16]



Obrázek 1.14: Schematické znázornění exfoliace z bočního pohledu. Adhezivní páska je z povrchu odtrhávána silou $F_{\text{odděl.}}$.

1.5.1. Bi_2Se_3 a exfoliace

Vzhledem k reaktivitě povrchu Bi_2Se_3 s okolním prostředím je vhodné provádět metodu exfoliace v UHV podmínkách, což zvýší kvalitu vytvořeného povrchu při dalším měření. Bylo ukázáno, že v případě exfoliace Bi_2Se_3 krystalu na vzduchu a následného čištění jeho povrchu odprašováním a žiháním dochází ke změně povrchových vlastností Bi_2Se_3 . Přesněji při teplotě 300 °C dochází ke změnám optických parametrů, jako jsou koeficient absorpce a excitace nebo komplexní dielektrická funkce [17]. Při teplotě 325 °C dochází ke změně strukturní fáze [18] a při teplotách vyšších jak 520 °C dochází ke vzniku selenových vakancí v první nebo třetí selenové vrstvě [19].

2. Experimentální část

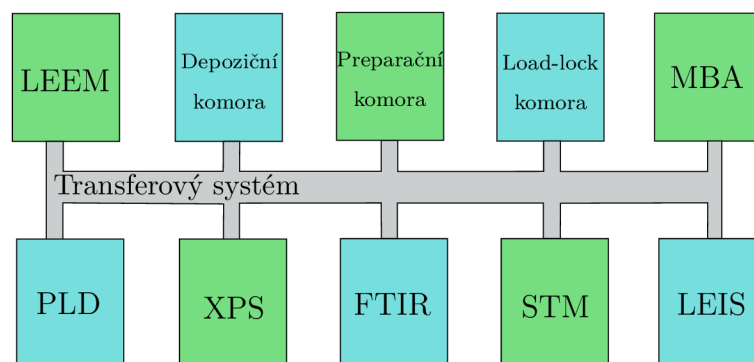
První část experimentální práce je zaměřená na přípravu čistého povrchu selenidu bismutitého (Bi_2Se_3) metodou exfoliace v podmínkách ultravysokého vakua (UHV). Následně byly na vyčištěný povrch postupně deponovány tři různé druhy molekul, a to molekuly tetrakvanoquinodimetanu (TCNQ), pentacenu a 4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny (BDA). Vytvořené molekulární vrstvy byly charakterizovány metodou LEEM.

Hlavním cílem experimentální části práce bylo zejména navrhnout vhodný způsob exfoliace, kterým je možné připravit velmi čistý povrch, a který umožňuje také charakterizaci povrchu krystalu současně v různých analytických metodách.

2.1. UHV cluster

Příprava i analýza vzorku probíhala v komplexním UHV clusteru v laboratořích CEITEC Nano VUT, který je schematicky znázorněn na obrázku 2.1. Jedná se o soubor různých analytických přístrojů, které umožňují přípravu a charakterizaci vzorků v UHV podmínkách. Hlavní výhodou UHV clusteru je propojení jednotlivých přístrojů transferovým systémem, který umožňuje přesun vzorku bez jejich vystavení atmosférickému tlaku. Jednotlivé komory jsou od sebe odděleny ventily a jsou samostatně čerpány rotačními, turbomolekulárními a iontovými vývěvami. Většina vzorků měřených v UHV clusteru je vkládána hlavní *Load-lock* komorou, která umožňuje bezpečný přesun vzorku do clusteru. Následně jsou vzorky obvykle čištěny opakovaným odprašováním a žíháním v preparační komoře. V rámci této práce však příprava čistého povrchu probíhala metodou exfoliace, a preparační komora tak nebyla potřeba. Depozice molekul na povrch čistého vzorku po jeho exfoliaci byla prováděna v samostatné depoziční komoře nebo v komoře nízkoenergieového elektronového mikroskopu, ve kterém také byla prováděna analýza povrchu.

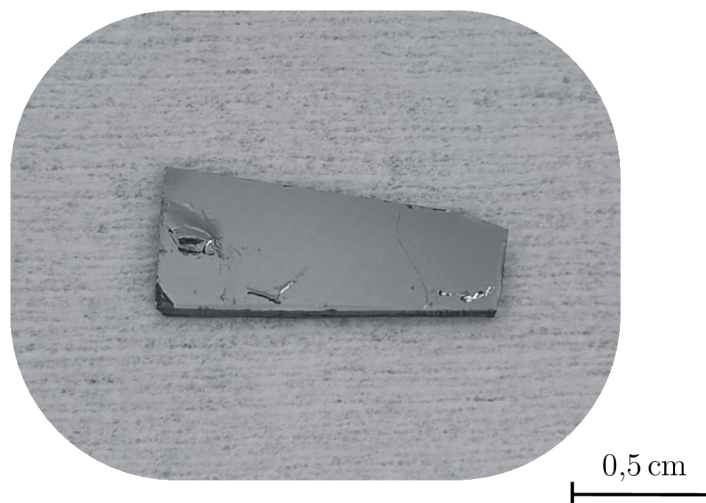
UHV cluster je také vybaven dalšími analytickými metodami jako jsou rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), skenovací tunelová mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (*Fourier-Transform Infrared spectroscopy*, FTIR) a nízkoenergieová iontová rozptylová spektroskopie (*Low-Energy Ion Scattering spectroscopy*, LEIS).



Obrázek 2.1: Schematické znázornění UHV clusteru umístěného v laboratořích CEITEC VUT. Veškeré analytické a preparační přístroje jsou propojené transferovým systémem, který umožňuje bezpečný přesun vzorku bez jejich vystavení atmosférickému tlaku. Jednotlivé části UHV clusteru jsou od sebe odděleny ventily.

2.2. Příprava čistého povrchu Bi_2Se_3

Na obrázku 2.2 je ukázána fotografie Bi_2Se_3 krystalu použitého v této bakalářské práci. Pro umožnění manipulace tohoto krystalu v UHV clusteru bylo nutné jeho vložení do speciálního držáku vzorku. Po vložení krystalu do držáku vzorku byl jeho povrch na vzduchu několikrát exfoliován pomocí kaptonové pásky, která umožnila oddělení několika povrchových vrstev. Vzhledem ke speciálním požadavkům na tvar krystalu při měření v mikroskopu byla provedena optimalizace umístění vzorku v držáku a exfoliační metody.

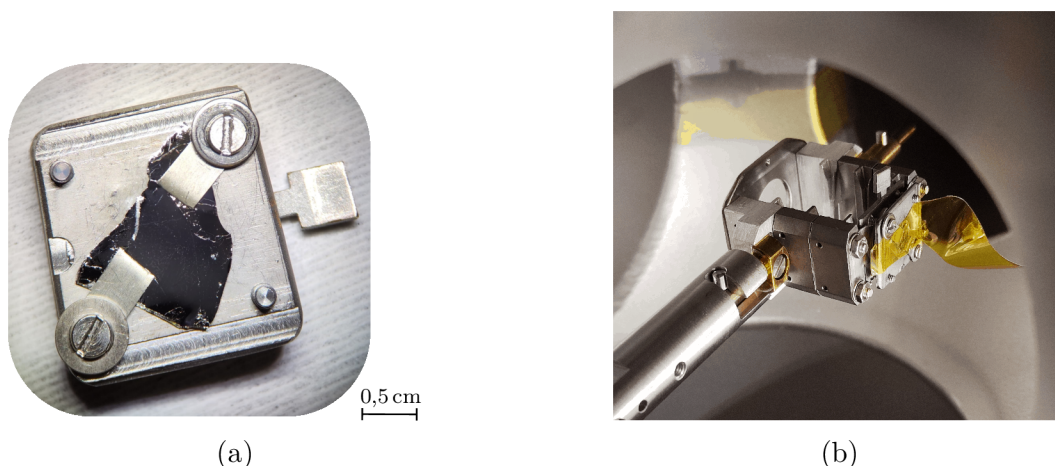


Obrázek 2.2: Fotografie krystalu Bi_2Se_3 .

2.2.1. První exfoliační metoda

Při první exfoliační metodě byl Bi_2Se_3 krystal upevněn na upravený držák s přidánými svorkami vytvořenými z molybdenové folie o tloušťce 0,2 mm. Pomocí dvou šroubů pak tyto svorky umožňují bezpečné připevnění Bi_2Se_3 krystalu k povrchu držáku vzorku. Smyslem tohoto uspořádání bylo umožnění co nejjednodušší exfoliace z povrchu krystalu, ale také snížení pravděpodobnosti možného výboje v LEEMu. Vzhledem k tomu, že je vzorek při měření umístěn v blízkosti uzemněné objektivové čočky a je na něj přivedeno vysoké napětí, jakékoliv zbytky neúplně odexfoliováných vrstev mohou v silném elektrickém poli vyvolat v mikroskopu elektricky výboj, který zničí povrch krystalu. Fotografie Bi_2Se_3 krystalu upevněného svorkami na povrchu držáku vzorku je ukázán na obrázku 2.3a. Vzorek v držáku byl následně přemístěn do hlavní *Load-lock* komory, ve které byl vložen do horní pozice přenosného systému UHV clusteru, jak je ukázáno na obrázku 2.3b.

První exfoliační experimenty byly založeny na připevnění jedné části UHV kompatibilní lepicí kaptonové pásky (žlutá páska na fotografii) k povrchu Bi_2Se_3 krystalu a její druhé části ke vnitřní stěně *Load-lock* komory. Následně bylo po 30minutovém čerpání komory dosaženo tlaku 10^{-7} mbar. Doba čerpání pro dosažení tohoto tlaku se značně prodlužovala použitím poměrně velkých ploch kaptonové pásky. Exfoliace poté probíhala posuvem vzorku směrem k transferovému systému UHV clusteru.



Obrázek 2.3: a) Fotografie držáku vzorku s Bi_2Se_3 použitého při první exfoliační metodě. Krystal je na povrchu držáku připevněn molybdenovými svorkami. b) Fotografie prvního způsobu exfoliace. Držák se vzorkem je vložen do posuvného systému UHV clusteru. Na povrch krystalu je jednou částí připevněna kaptonová exfoliační páska. Druhá část pásky je připevněna na vnitřní stěnu *Load-lock* komory.

2.2.2. Analýza Bi_2Se_3 po první exfoliaci

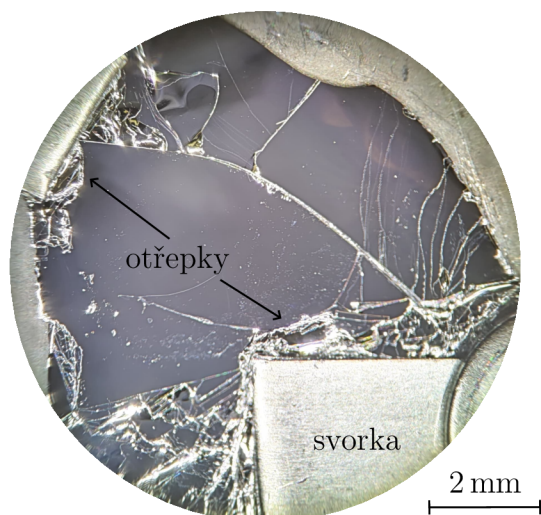
Příprava a provedení první exfoliační metody bylo velmi komplikované a časově náročné. Často docházelo k odlepení pásky z povrchu vzorku ještě před nalepením druhého konce pásky na stěnu *Load-lock* komory. Kvalita takto vytvořeného povrchu nebyla dobrá, jelikož celá exfoliace probíhala v *Load-lock* komoře, ve které bylo dosaženo tlaku pouze 10^{-7} mbar. Difrakční obrazec povrchu krystalu neukazoval buď žádné, nebo jen velmi slabé substrátové stopy. I když k exfoliaci nakonec došlo, tak vytvořený povrch nebyl čistý. Toto mohlo být způsobeno buď oddělením povrchových vrstev před vyčerpáním *Load-lock* komory, nebo špatným tlakem při exfoliaci.

Dalším značným problémem se ukázalo být vysoké napětí mikroskopu při měření. Během přivádění napětí nad 10 kV na vzorek docházelo velmi často k malým výbojům, které povrch krystalu znehodnocovaly. Během exfoliace se v okolí svorek často vytvořily otřepky (obrázek 2.4), které tyto výboje způsobovaly. Z tohoto důvodu bylo změněno nastavení mikroskopu, aby umožňovalo měření při použití 8 kV na vzorku. Vzhledem k tomu, že je mikroskop navržen pro použití 15 kV, ovlivnila tato změna do značné míry kvalitu BF i difrakčních obrázků. Na druhou stranu už k výbojům téměř nedocházelo. I po této úpravě však kvalita povrchu po exfoliaci neukazovala výrazné substrátové stopy.

2.2.3. Druhá exfoliační metoda

Vzhledem k problémům při měření v LEEMu a špatné kvalitě vytvořeného povrchu Bi_2Se_3 krystalu první exfoliační metodou, byla navržena celkově odlišná exfoliační metoda. Druhý způsob exfoliace je prováděn v manipulační komoře nízkoenergievého elektronového mikroskopu při tlaku 10^{-10} mbar. Bi_2Se_3 krystal není na povrchu držáku vzorku připevněn svorkami, ale je vložen přímo dovnitř držáku vzorku, jak je ukázáno na obrázku 2.5a. Vzhledem k tomu, že povrch krystalu je v tomto případě umístěn pod horní stranou držáku, bylo pro exfoliaci nutné vytvořit jiný přístup než v případě exfoliace v hlavní *Load lock* komoře. Exfoliační páska se v tomto případě nepřipevňuje k povrchu při atmosfé-

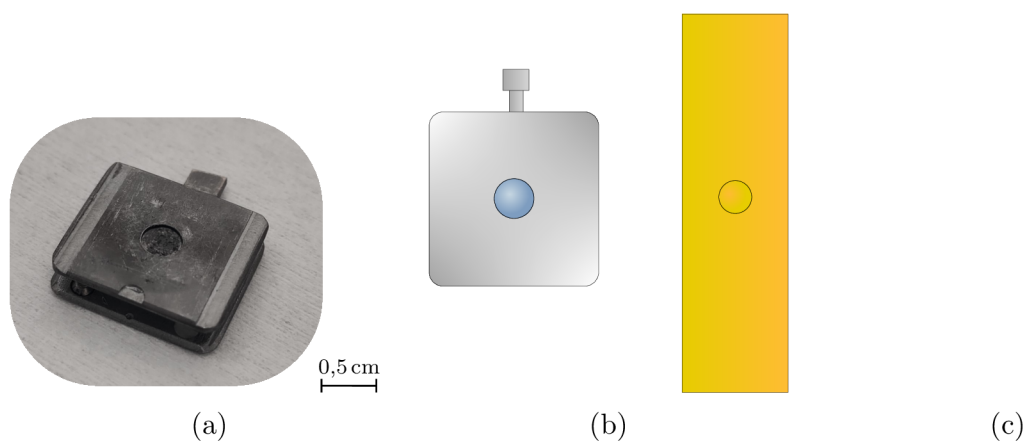
2.2. PŘÍPRAVA ČISTÉHO POVRCHU Bi_2Se_3



Obrázek 2.4: Fotografie krystalu Bi_2Se_3 z optického mikroskopu po jeho exfoliaci se zaměřením na okraje svorek držící krystal.

rickém tlaku, ale k separátní destičce, což umožňuje provedení exfoliace až uvnitř UHV clusteru při velmi nízkém tlaku. Při procesu výroby exfoliační pásky je nejdříve nutné na kaptonovou pásku připevnit menší kolečka stejné pásky, jejichž velikost odpovídá velikosti vzoru v držáku. Následně se tato pásky připevní ve tvaru U k separátní destičce, jak je ukázáno na obrázku 2.5c.

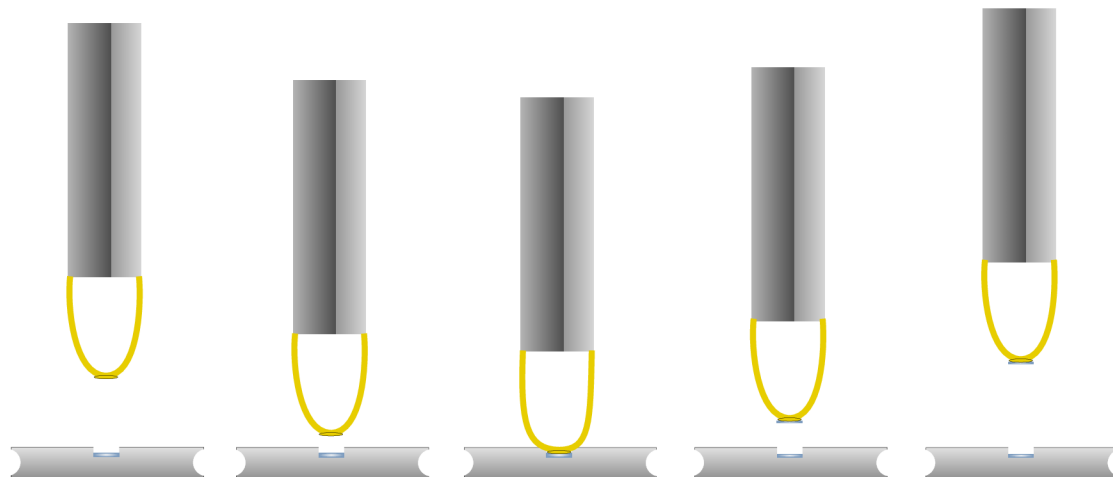
Destička s páskou i vzorkem je následně vložena *Load lock* komorou do přenosové komory nízkoenergieového elektronového mikroskopu. V této komoře je tlak v řádu 10^{-10} mbar, tedy o 3 řády nižší než v samotné *Load lock* komoře. Tento rozdíl má značný vliv na kvalitu povrchu po jeho exfoliaci. Na obrázku 2.6 je schematicky znázorněn proces exfoliace. Nejdříve je exfoliační pásky přiblížena k povrchu vzorku tak, aby umístěné exfoliační kroužky přesně dosedly na povrch krystalu. Následně se pomalým pohybem exfoliační pásky odlepí od povrchu a zkontroluje se, zda k exfoliaci došlo.



Obrázek 2.5: a) Fotografie držáku vzorku využitého při druhé exfoliační metodě b) Schematické znázornění držáku vzorku s exfoliační páskou, c) Fotografie exfoliační pásky připevněné na destičce.

Tato metoda je pro přípravu vzorku mnohem vhodnější, a to z mnoha důvodů. Prvním je její provedení při mnohem nižším tlaku než při první exfoliační metodě. Další velkou

výhodou je kompatibilita vzorku s dalšími analytickými metodami, jako je STM, z důvodu změny držáku vzorku. Vzorek je tedy možné měřit i jinými metodami než pouze LEEM. Vzorek se při každé exfoliaci také nemusí vystavovat atmosférickému tlaku, což značně snižuje množství nečistot na držáku vzorku. Tato metoda je také mnohem rychlejší na přípravu.



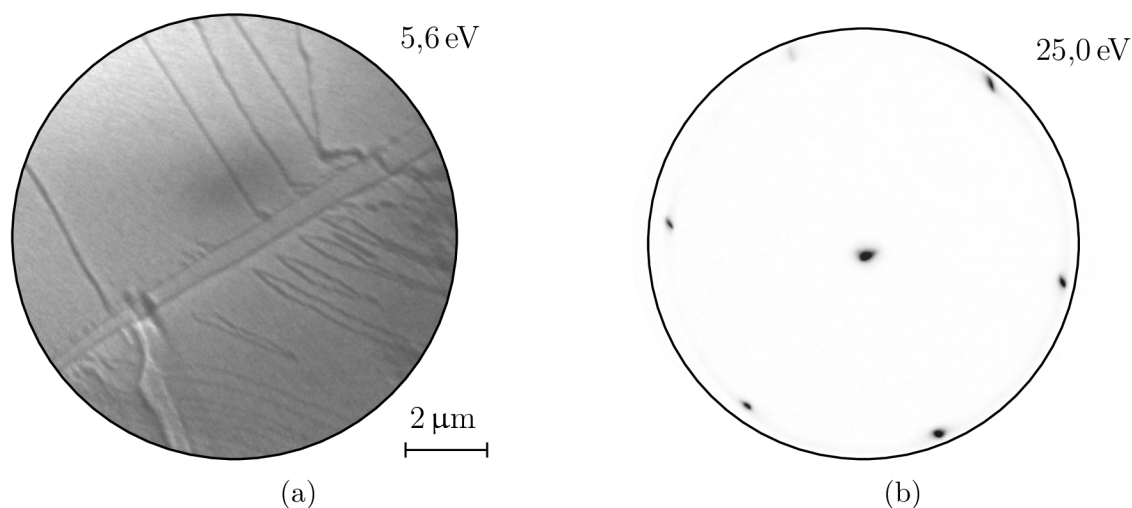
Obrázek 2.6: Schematické znázornění druhé metody exfoliace, sled je zleva doprava. Nejprve je exfoliační páska přiblížena ke vzorku. Srovná se poloha exfoliační pásky s polohou vzorku. Poté se přitlačí exfoliační páska ke vzorku a následně se pomalu odtrhává směrem nahoru od vzorku. Na pásce tak zůstává vrstva exfoliovaného materiálu.

2.3. LEEM analýza Bi_2Se_3 po exfoliaci

Po exfoliaci krystalu v UHV podmínkách druhou exfoliační metodou byl vzorek analyzován metodou LEEM. Nejprve byl zkontrolován povrch v reálném prostoru (viz. obrázek 2.7a), tedy v BF módu při energii 5,6 eV. Na obrázku jsou jasně viditelné atomární schody (tmavé čáry). Velikost atomárních teras tak dosahuje až velikosti $4\ \mu\text{m}$. Povrch krystalu po exfoliaci nebyl v kontaktu s žádným jiným materiálem a je tedy velmi čistý.

Na obrázku 2.7b je ukázán difrakční snímek stejného povrchu měřeného při energii 25 eV, který ukazuje jasně substrátové difrakční stopy. Z difrakčního obrazce je zřejmé hexagonální uspořádání povrchu Bi_2Se_3 , které bylo popsáno v teoretické části práce. Difrakční obrazec nevykazuje žádné další stopy. Z těchto výsledků lze usuzovat, že je povrch velmi čistý. Druhá exfoliační metoda se ukázala být vhodnou pro přípravu kvalitních vrstev. V následných experimentech byla příprava substrátu prováděna výhradně touto metodou.

2.4. PENTACEN NA POVRCHU Bi_2Se_3

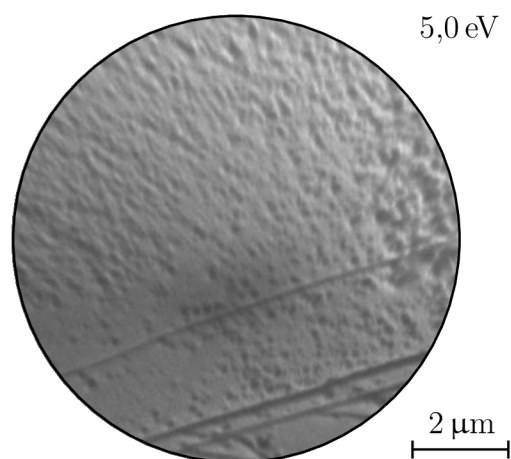


Obrázek 2.7: Povrch čistého krystalu Bi_2Se_3 po jeho exfoliaci druhou exfoliační metodou. a) Snímek reálného povrchu v BF módu, b) difrakční snímek.

2.4. Pentacen na povrchu Bi_2Se_3

Při prvních depozičních experimentech byl použit pentacen. Byl deponován přímo v komoře nízkoenergievého elektronového mikroskopu na vyčištěný vzorek druhou exfoliační metodou. Molekuly byly efúzní celou zahřáty na 170°C a deponovány po dobu 85 minut.

Na obrázku 2.8 je možné vidět reálný povrch vzorku po depozici měřený metodou LEEM v BF módu při energii elektronů 5 eV. Tmavé čáry v obrázku značí atomární terasy substrátu, zatímco tmavší oblasti molekulární ostrůvky.

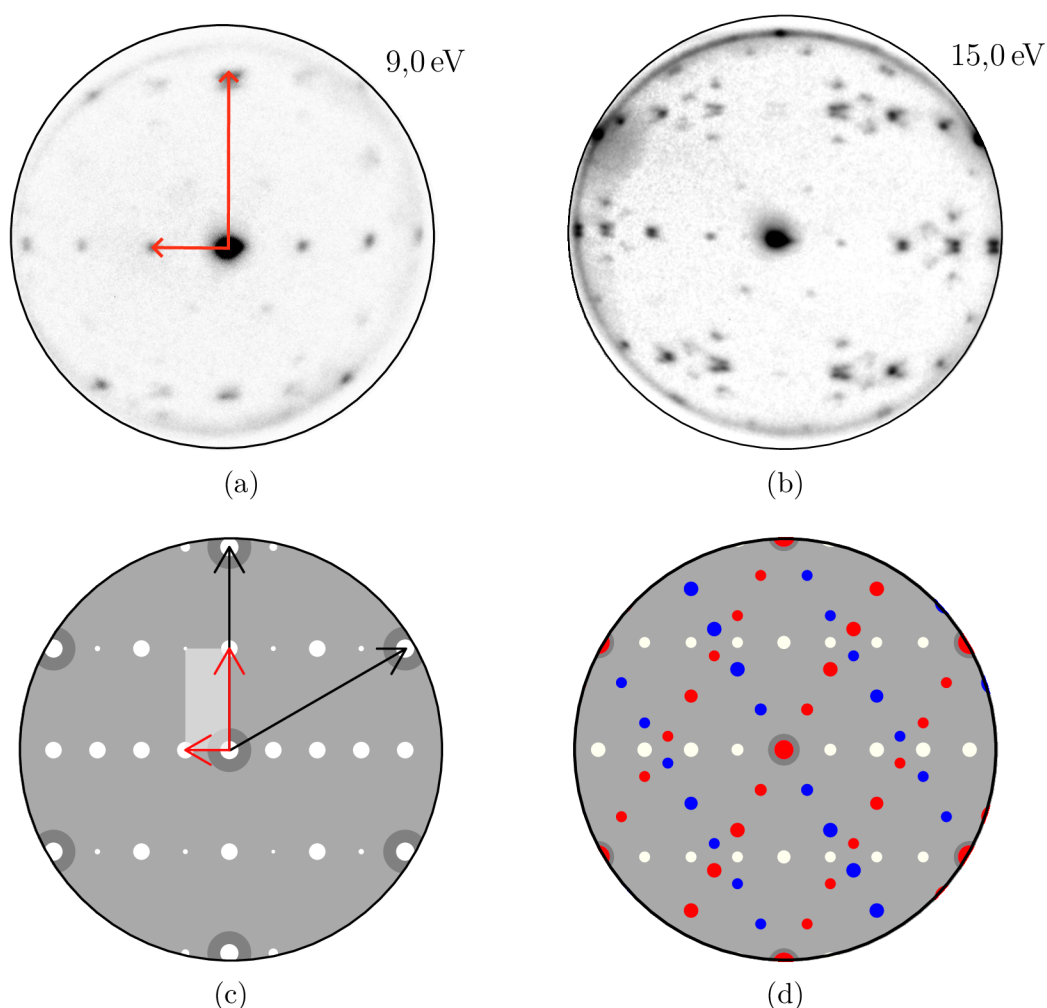


Obrázek 2.8: Bi_2Se_3 s nadeponovanou molekulou pentacenu. Reálný povrch naměřený metodou LEEM v BF módu při energii elektronů 5,0 eV.

Následně byly naměřené difrakční i mikrodifrakční snímky. Při mikrodifrakčních experimentech byl tvar dopadajícího elektronového svazku omezen na kruhový (pomocí mikrodifrakční apertury) o průměru 185 nm, což je velikost srovnatelná s velikostmi jednotlivých molekulárních ostrůvků. Difrakční obrazce jsou snímány z oblasti neomezeného elektronového svazku, tedy eliptického, s velikostí přibližně $10 \times 15 \mu\text{m}$. Difrakční obrazec je tedy složen z mnoha různých molekulárních ostrůvků, které mohou být různě orientovány. Na obrázku 2.9a je ukázán mikrodifrakční obrazec měřený při energii 9 eV s vyznačenými

primitivními vektory. Difrakční obrazec tohoto povrchu, měřený při 15,0 eV, je ukázán na obrázku 2.9b. Jasně difrakční stopy přísluší pentacenovým molekulárním ostrůvkům.

Pomocí mikrodifrakčního obrázku individuálního molekulárního ostrůvku byl nejdříve vytvořen model periodicity v recipročním prostoru. Na obrázku 2.9c ukazují černé vektory periodicitu Bi_2Se_3 substrátu a červené vektory primitivní vektory příslušející uspořádání pentacenových ostrůvků. Velikost stop byla upravena tak, aby odpovídala experimentálně měřené mikrodifrakci. Jelikož horní substrátová vrstva vykazuje trojčetnou symetrii, pro existenci molekulárních ostrůvků lze předpokládat jejich možnou rotaci o 120° a zrcadlení. Vzhledem k symetrii difrakčního obrazce budou zrcadlené ostrůvky vykazovat identický difrakční obrazec. Celkový model difrakce lze předpokládat složením tří mikrodifrakčních modelů rotovaných o 120° , jak je ukázáno na obrázku 2.9d. Srovnáním difrakčního obrazce a jeho modelu lze považovat model za přesný.

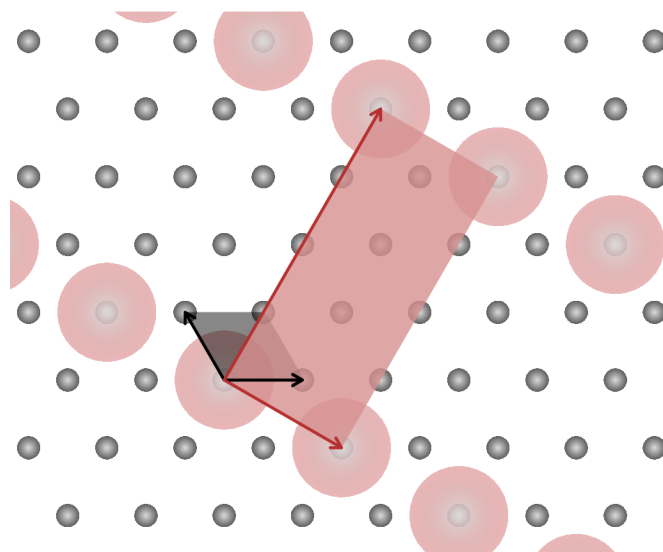


Obrázek 2.9: Difrakční a mikrodifrakční analýza Bi_2Se_3 povrchu po depozici pentacenu. a) Mikrodifrakce naměřená z individuálního molekulárního ostrůvku při energii 9 eV, která zobrazuje pouze jednu orientaci. V obrázku jsou vyznačené primitivní vektory příslušející uspořádání pentacenu. b) Difrakční obrazec naměřený při 15,0 eV c) Schematický model mikrodifrakce vytvořený v programu ProLEED, na kterém jsou vyznačené primitivní vektory substrátu (šedě) a molekuly pentacenu (červeně). d) Schematický model difrakčního obrazce tvořeného několika různými orientacemi.

2.5. BDA NA POVRCHU Bi_2Se_3

Z difrakčního obrazce je možné určit uspořádání a periodicitu molekulárních ostrůvků na povrchu. Na obrázku 2.10 je schematicky znázorněná periodicitu substrátu a pentacenového ostrůvku. Šedé kruhy, šedá buňka a černé šipky přísluší substrátovým atomům a buňce substrátu. Červené kruhy, červená buňka a šipky ukazují periodicitu pentacenových molekul a buňku v reálném prostoru. Rotaci molekul nelze z difrakčního obrazce přímo (pokud neuvažujeme složitější dynamickou teorii difrakce) určit, proto v tomto případě uspořádání molekul značíme kruhy. Pomocí substrátových vektorů a periodicity je možné zapsat periodicitu pentacenového uspořádání v maticovém zápisu jako

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$



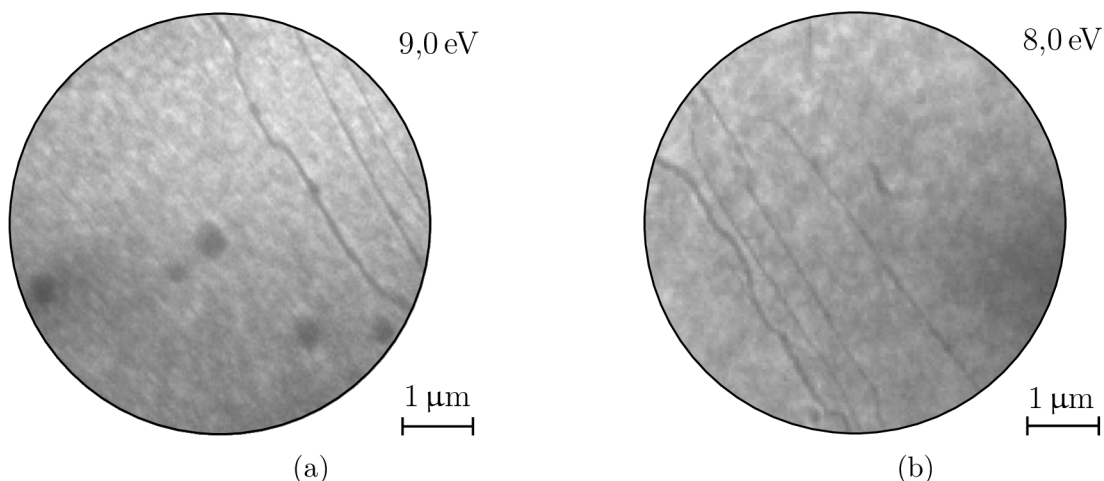
Obrázek 2.10: Schematický model uspořádání pentacenových molekul na povrchu krystalu Bi_2Se_3 . Šedě jsou vyznačené substrátové atomy selenu, červené kruhy odpovídají rozmístění pentacenových molekul.

2.5. BDA na povrchu Bi_2Se_3

Druhým systémem měřeným na povrchu krystalu byla BDA molekula. V tomto případě byly molekuly deponovány v depoziční komoře. Depozice probíhala při teplotě molekul 145°C po dobu 10 minut. Po ukončení byl vzorek přesunut do nízkoenergievého elektronového mikroskopu, kde byl proměřen jeho reálný povrch a difrakce.

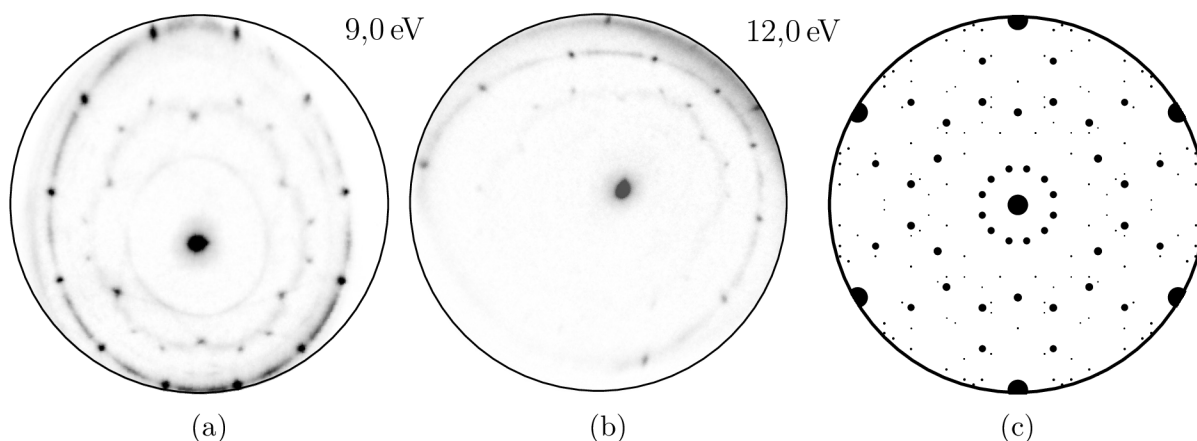
Na obrázcích 2.11a a 2.11b je vidět reálný povrch vzorku, naměřený metodou LEEM v BF módu při energiích elektronů 9,0 a 8,0 eV. Na obrázcích jsou opět viditelné atomární schody, tak jako v předchozím případě. Mimo rozhraní atomárních vrstev povrch není jednoduší, což značí existenci nadeponovaných molekul.

Na obrázcích 2.12a a 2.12b je možné vidět difrakční obrazce při energiích elektronů 9,0 a 12,0 eV. Je zřejmé, že obrazce jsou značně zdeformované, což je způsobeno jak umístěním krystalu v držáku, tak i použitím nižšího napětí (8 kV) v mikroskopu. Ukázané obrázky jsou nejkvalitnější z těch, které se podařilo naměřit. Pro vytvoření modelu difrakce bylo nutné použít oba dva obrázky a využívat komplementární informace. Na obrázku 2.12b



Obrázek 2.11: Povrch Bi_2Se_3 po depozici BDA molekul měřený metodou LEEM v BF módu při energii a) 9 eV, b) 8 eV.

lze na okraji vidět difrakční body substrátu. Difrakční model vytvořený v programu ProLEED je ukázán na obrázku 2.12c. Při tvorbě modelu se postupovalo podobným způsobem jako v předchozím případě, jednotková buňka je však v tomto případě složitější, protože difrakční obrazec obsahuje více bodů, což značí i existenci zrcadlených domén v difrakci. Difrakční obrazce byly také více deformované.



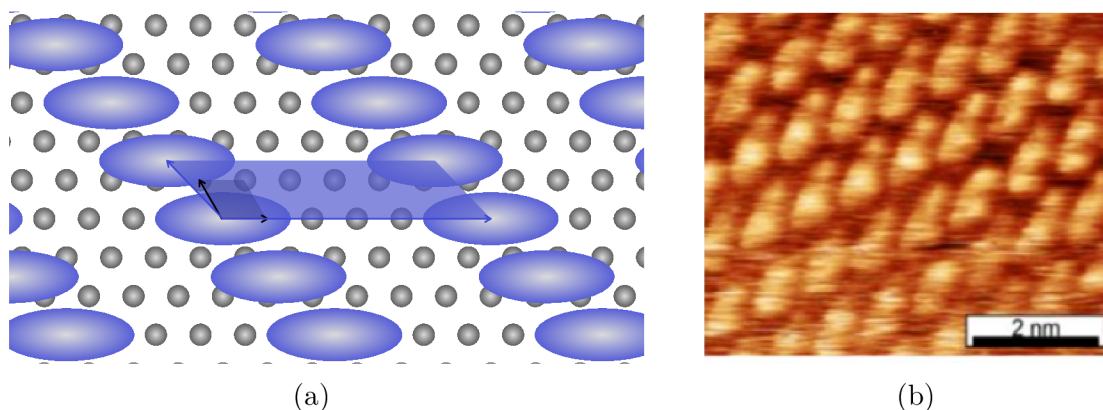
Obrázek 2.12: Bi_2Se_3 s nadeponovanou molekulou BDA. a) Difrakční obrazec naměřený metodou LEEM při energii elektronů 9,0 eV, b) Difrakční obrazec naměřený metodou LEEM při energii elektronů 12,0 eV, c) Model difrakčního obrazce vytvořený v programu ProLEED.

Z difrakčního obrazce byla určena elementární buňka. Její schematický model je na obrázku 2.13a, ve kterém je šedou barvou znázorněná mřížka substrátu a její primitivní vektory. Modrou barvou jsou znázorněny BDA molekuly s vyznačenou mřížkou, kterou jsme popsali maticí

$$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ -2 & 1,5 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

2.6. TCNQ NA POVRCHU Bi_2Se_3

Správnost modelu byla ověřena i pořízením STM snímku na obrázku 2.13b, který nám dává informaci i o natočení molekul v ostrůvku. Jednotková buňka v modelu tak obsahuje další BDA molekulu uvnitř. Výsledky z difrakce, jejich modelu a STM se shodují.



Obrázek 2.13: a) Schematický model uspořádání molekuly BDA na povrchu krystalu Bi_2Se_3 . Šedě jsou vyznačené substrátové atomy selenu, modré ovály odpovídají rozmístění molekuly BDA. b) STM snímek povrchu Bi_2Se_3 krystalu po depozici BDA molekul měřený za pokojové teploty.

2.6. TCNQ na povrchu Bi_2Se_3

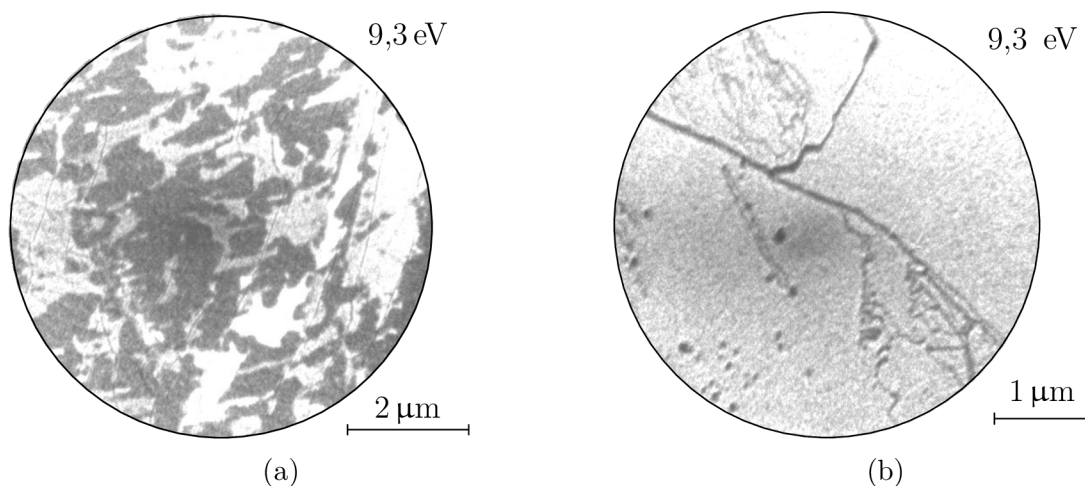
Na čistý povrch Bi_2Se_3 byly dále v depoziční komoře nadeponovány molekuly TCNQ. Depozice byla provedena při pokojové teplotě vzorku efúzní celou zahřátou na teplotu 118 °C. Poté byl do depoziční komory přesunut vyčištěný krystal Bi_2Se_3 a po otevření clony byla depozice prováděna 75 minut. Ihned poté byl vzorek přesunut do nízkoenergievého elektronového mikroskopu a charakterizován.

Při opakovaném provádění experimentu bylo pomocí difrakce a BF LEEM módu zjištěno, že za pokojové teploty sice dochází při použitím pokrytí molekul k formování molekulárních ostrůvků, ale během třiceti minut dochází k jejich rozložení do molekulárního plynu. Difrakční body příslušející molekulárním ostrůvkům po této době vymizí.

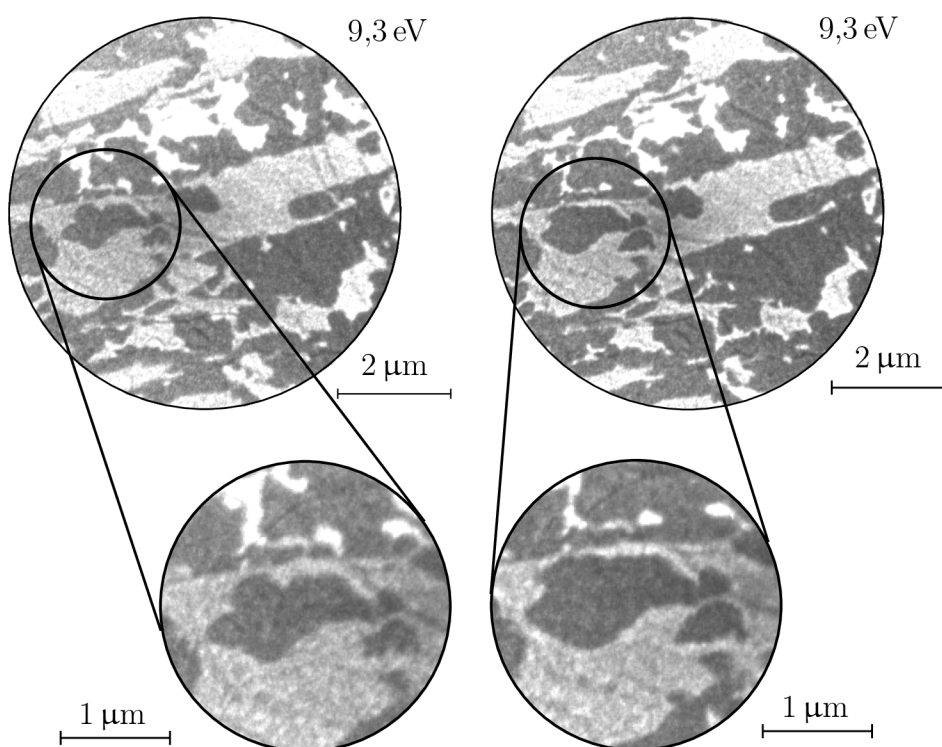
Na obrázku 2.14a je možné vidět reálný povrch Bi_2Se_3 měřený metodou LEEM v BF módu těsně po depozici TCNQ molekul. Doba přesunu vzorku do nízkoenergievého elektronového mikroskopu trvala přibližně 10 minut. I když tmavá místa intuitivně evokují místa pokrytá molekulárními ostrůvky, jak bude později ukázáno, jedná se o Bi_2Se_3 substrát. Světlá místa tak značí molekulární ostrůvky, zatímco tmavá místa Bi_2Se_3 substrát. Na obrázku 2.15 je ukázán proces rozkládání ostrůvků v BF módu v rozmezí 30 sekund. Ve zvětšené části je vidět, že se světlé oblasti zmenšují, což značí, že světlé oblasti jsou rozkládající se molekulární ostrůvky. Nadeponované TCNQ molekuly pokrývají po 10 minutách přibližně 50 % povrchu.

Obrázek 2.14b ukazuje povrch vzorku po uplynutí 40 minut od depozice. Molekulární ostrůvky se rozložily do formy molekulárního plynu, a je možné měřit pouze Bi_2Se_3 substrát. Difrakční stopy molekulárních ostrůvků po této době vymizely, což odpovídá výsledkům pořízeným v BF módu.

Na obrázku 2.16a a 2.16b jsou ukázány difrakční obrazce molekulárních ostrůvků TCNQ molekul, měřených při energiích 8,0 a 15,0 eV. Difrakční obrazce jsou v tomto



Obrázek 2.14: Povrch Bi_2Se_3 krystalu měřený v BF LEEM módu po 75 minutové depozici TCNQ molekuly. Měřeno po a) 10 b) 40 minutách od depozice. Světlé oblasti v a) značí molekulární ostrůvky, zatímco tmavé Bi_2Se_3 substrát.

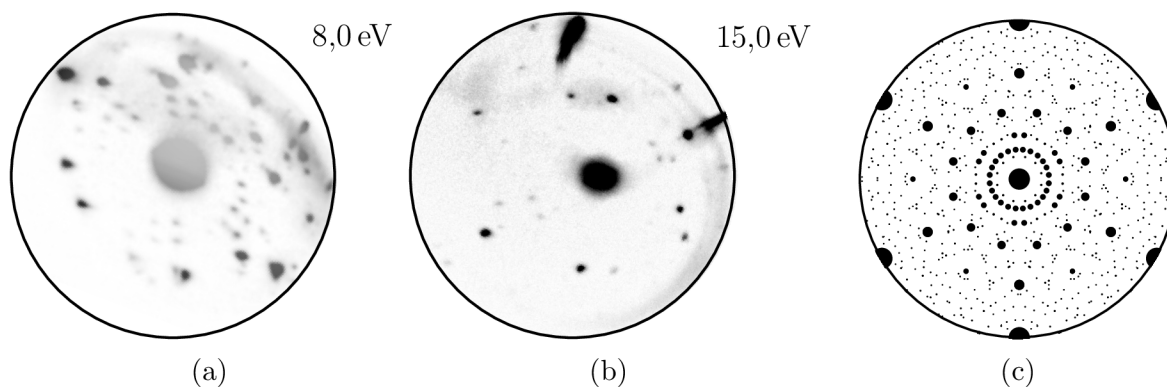


Obrázek 2.15: Rozkládání molekulárních ostrůvků TCNQ na Bi_2Se_3 povrchu měřených v BF LEEM módu. Tmavá barva značí substrát, světlá molekuly TCNQ. Porovnání dvou obrázků naměřených 30 sekund po sobě.

případě značně deformovány použitím 8 keV urychlovací energie elektronů při měření a nerovnosti povrchu po exfoliaci. I tak bylo možné tyto výsledky použít k vytvoření difrakčního modelu a modelu periodicity v reálném prostoru.

V programu ProLEED byl vytvořený difrakční model odpovídající naměřeným datům. Z difrakčního modelu byla určena mřížka ukázaná na obrázku 2.17, na které jsou šedě vyznačené substrátové atomy selenu a zeleně vyznačené kruhy odpovídají rozmístění molekuly TCNQ, jelikož, jak již bylo zmíněno dříve, z difrakčního obrazce nejsme schopni

2.6. TCNQ NA POVRCHU Bi_2Se_3

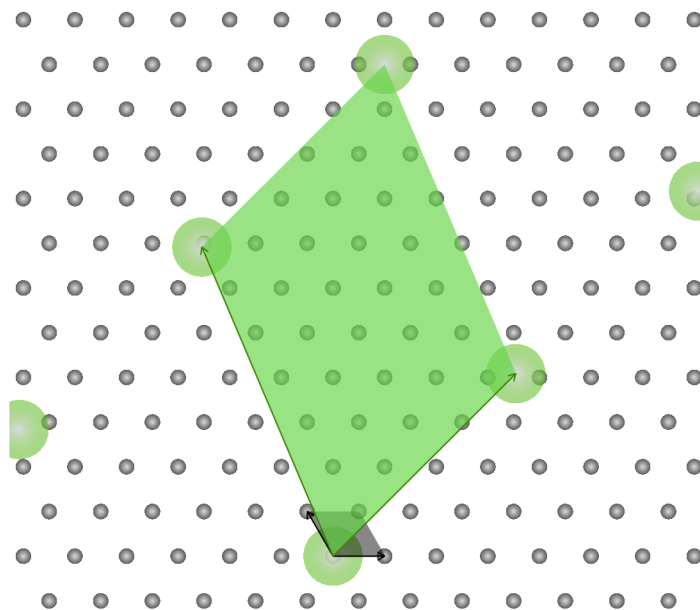


Obrázek 2.16: Bi_2Se_3 s nadeponovanou molekulou TCNQ. a) Difrakční obrazec naměřený metodou LEEM při energii elektronů 8,0 eV, b) Difrakční obrazec naměřený metodou LEEM při energii elektronů 15,0 eV, c) Model difrakčního obrazce vytvořený v programu ProLEED.

určit natočení molekul, pouze periodicitu jejich rozmístění. Navržená buňka je v tomto případě popsána maticí

$$\begin{pmatrix} 1,50 & 4,08 \\ -6,00 & 6,92 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Z výsledků je zřejmé, že mřížka TCNQ není přesně sesazená se substrátem, popř. je na delších vzdálenostech. Pro získání přesného modelu by bylo potřeba přesnější měření na rovnějším substrátu a vyššího napětí v LEEMu. Dále by velmi pomohlo STM měření, ale s uvažováním rychlosti odpařování molekul je toto měření za pokojové teploty problematické. Charakterizace TCNQ vrstev na povrchu Bi_2Se_3 krystalu bude předmětem dalšího zkoumání.



Obrázek 2.17: Schématický model uspořádání molekuly TCNQ na povrchu krystalu Bi_2Se_3 . Šedě jsou vyznačené substrátové atomy selenu, zelené kruhy odpovídají rozmístění molekuly TCNQ.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá využitím topologického izolantu jako substrátu pro depozici organických molekul. Teoretická část této práce se zabývá rešeršní studií současného stavu vývoje v oblasti topologických izolantů, popisuje jejich fyzikální základ a důležité vlastnosti. Byla popsána struktura selenidu bismutitého (Bi_2Se_3), využitého jako substrátu pro depozici organických molekul v experimentální části práce. Následně byla popsána struktura a vlastnosti tří organických molekul: tetrakvanoquinodimetanu (TCNQ), pentacenu a 4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny (BDA). V závěru teoretické části práce jsou popsány metody využití v experimentální části práce, a to příprava čistého povrchu metodou exfoliace a analýza povrchu metodou LEEM.

První část experimentální práce byla zaměřená na způsob přípravy čistého povrchu krystalu Bi_2Se_3 . Pro dosažení vysoké kvality čistého povrchu byla využita metoda exfoliace, která je založená na principu mechanického oddělování povrchových vrstev materiálů. Byly vyzkoušeny a porovnány dva různé exfoliační přístupy. První metoda exfoliace využívala speciálně upravený držák vzorků, ke kterému se vzorek připevnil dvěma svorkami. Držák se vzorkem a exfoliační páska byly umístěny do *Load-lock* komory, s jedním koncem exfoliační pásky nalepeným na povrch vzorku a druhým koncem ke stěně komory, ve které byla následně provedena samotná exfoliace v UHV podmínkách. Povrch připravený touto metodou nedosahoval potřebné čistoty kvůli častému oddělování povrchových vrstev před vyčerpáním *Load-lock* komory. V okolí svorek navíc kvůli exfoliaci zůstávaly otřepky, které způsobovaly výboje v nízkoenergiovém elektronovém mikroskopu. Druhá metoda exfoliace využívá standardní UHV kompatibilní držák, do kterého byl krystal vložen. Na exfoliační pásku jsou připevněna malá kolečka pásky, jejichž velikost odpovídá velikosti vzorku v držáku. Celá páska je ohnuta do tvaru písmene U a připevněna na samostatnou destičku. Samotná exfoliace probíhá v přenosové komoře nízkoenergiového elektronového mikroskopu pomalým nalepením exfoliační pásky na vzorek a následným odlepením pásky spolu s vrstvou materiálu. Oproti předchozí metodě exfoliace dosahuje povrch lepší kvality, což bylo potvrzené následným měřením metodou LEEM. Také byl omezen vznik otřepů, a tím zamezeno vzniku nežádoucích výbojů.

Druhá část experimentální práce se zabývala depozicí tří typů molekul na čistý povrch Bi_2Se_3 . Nejprve byly na čistý povrch nadeponovány molekuly pentacenu. Metodou LEEM byl naměřen reálný povrch vzorku v BF módu a difrakční a mikrodifrakční snímky. Z mikrodifrakčních snímků byl vytvořen model periodicity v recipročním prostoru. Složením tří mikrodifrakčních modelů a jejich srovnáním s difrakčním obrazcem byla potvrzena správnost modelu. Z modelu difrakčního obrazce byla určena periodicitá molekul v molekulárních ostrůvcích na povrchu substrátu. Stejným způsobem byly naměřeny a zpracovány vzorky s nadeponovanými molekulami BDA a TCNQ. V případě BDA molekul byla správnost modelu porovnána se snímky měřenými v STM mikroskopu. Při měření povrchu s nadeponovanými molekulami TCNQ bylo zjištěno, že se molekulární ostrůvky během 40 minut rozkládají na molekulární plyn.

Jako nejperspektivnější pro další využití se jeví systém TCNQ molekul a jejich stabilizace přideponováním kovových atomů a vytvořením metal-organických sítí. Toto téma bude předmětem budoucího výzkumu.

Literatura

- [1] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.: Fyzika 2. Vol. **41**, p. 1148–1167.
- [2] Moore, J.E.: The birth of topological insulators. *Nature*, Vol. **464**, 2010, p. 194–198.
- [3] Kane, Ch.L.; Moore, J.E.: Topological insulators. *Phys. World*, Vol. **24**, 2, 2011, p. 32–36.
- [4] Young, S.M.; Chowdhury, S.; Walter, E.J.; Mele, E.J.; Kane, Ch.L.; Rappe, A.M.: Theoretical investigation of the evolution of the topological phase of Bi_2Se_3 under mechanical strain. *Phys. Rev. B*, Vol. **84**, 8, 2011, 085106.
- [5] Mazumder, K.; Shirage, P.: A brief review of Bi_2Se_3 based topological insulator: From fundamentals to applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **888**, 2021, 161492.
- [6] Wang, TH.; Jeng, HT.: Wide-range ideal 2D Rashba electron gas with large spin splitting in $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MoTe}_2$ heterostructure. *npj Computational Materials*, Vol. **3**, 5, 2017.
- [7] Mitzel, T.: Organic Chemistry, Chapter **2**, [studijní text], St. Edward's University in Austin, dostupné online: <https://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD%28Mitzel%29/STARTHERE.htm>.
- [8] Acker, D.S.; Hertler, W.R.: Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **84**, 17, 1962, p. 3370–3374.
- [9] Endres, R.G.; Fong, C.Y.; Yang, L.H.; Witte, G.; Wöll, Ch.: Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid. *Computational Materials Science*, Vol. **29**, 3, 2004, p. 362–370.
- [10] Asrar, J.: Synthesis and properties of 4,4 -biphenyldicarboxylic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **37**, 16, 1999, p. 3139–3146.
- [11] Procházka, P.; Kormoš, L.; Shahsavar, A.; Stará, V.; Makoveev, A.O.; Skála, T.; Blatnik, M.; Čechal, J.: Phase transformations in a complete monolayer of 4,4 -biphenyl-dicarboxylic acid on $\text{Ag}(001)$. *Applied Surface Science*, Vol. **547**, 2021, 149115.
- [12] SPECS: User manual: Fe-leem p90 low energy electron microscope, version 2.1. SPECS Surface Nano Analysis GmbH (2015).
- [13] Woodruff, D.P.; Delchar, T.A.: Modern Techniques of Surface Science. *Cambridge: Cambridge University Press*, 2. ed., 1994, p. 586.
- [14] Komrska, J.: Fourierovské metody v optice a ve strukturní analýze, kapitola **4**, [studijní materiál], Brno: Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, VUT v Brně, 2001.

- [15] Islam, M.A.; Serles, P.; Kumral, B.; Demingos, P.G.; Qureshi, T.; Meiyazhagan, A.K.; Puthirath, A.B.; Abdullah, M.S.B.; Faysal, S.R.; Ajayan, P.M.; Panesar, D.; Singh, Ch.V.; Filleter, T.: Exfoliation mechanisms of 2D materials and their applications. *Applied Physics Reviews*, Vol. **9**, 4, 2022, 041301.
- [16] Gao, E.; Lin, SZ.; Qin, Z.; Buehler, M.J.; Feng, XQ.; Xu, Z.: Mechanical exfoliation of two-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. **115**, 2018, p. 248–262.
- [17] Adam, A.M.; Lilov, E.; Ibrahim, E.M.M.; Petkov, P.; Panina, L.V.; Darwish, M.A.: Correlation of structural and optical properties in as-prepared and annealed Bi₂Se₃ thin films. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **264**, 2019, p. 76–83.
- [18] Gonçalves, P.H.R: Structural and electronic transformations upon heating of the Topological Insulator Bi₂Se₃, [dizertační práce], Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- [19] Zhou, W.; Zhu, H.; Valles, C.M.; Yarmoff, J.A.: Preparation of clean surfaces and Se vacancy formation in Bi₂Se₃ by ion bombardment and annealing. *Surface Science*, Vol. **662**, 2017, p. 67–73.

Seznam zkratk a symbolů

BDA	Kyselina 4,4'-bifenyl-dikarboxylová
BF	Bright-field, obraz světlého pole
CCD	Charge-coupled device, zařízení z vázanými náboji
CVD	Chemical Vapour Deposition, chemická depozice z plynné fáze
DF	Dark-field, obraz tmavého pole
FTIR	Fourier-Transform Infrared spectroscopy, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, nejvyšší obsazený molekulový molekulární orbital
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, nízkoenergiová elektronová difrakce
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy, nízkoenergiová elektronová mikroskopie
LEIS	Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy, nízkoenergiová iontová rozptylová spektroskopie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, nejnižší neobsazený molekulový orbital
OFET	Organic Field Effect Transistor, organický tranzistor řízený polem
STM	Scanning Tunneling Microscopy, rastrovací tunelovací mikroskopie
TCNQ	Tetrakvanoquinodimetan
UHV	Ultra-high vacuum, ultra vysoké vakuum
UV	Ultraviolet, ultrafialový
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy rentgenová fotoelektronová spektroskopie

A	Hemakerova konstanta [$\text{J}\cdot\text{m}^3$]
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Primitivní vektory mřížky v reálném prostoru
\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*	Primitivní vektory mřížky v recipročním prostoru
D	Vzdálenost mezi dvěma povrchy
d	Vzdálenost mezi dvěma povrchy na jednotku plochy

$F_{\text{odděl.}}$	Efektivní van der Waalsova síla, neboli vazebná síla mezi dvěma povrchy na jednotku plochy
F_{W}	Síla nutná k oddělení dvou vrstev od sebe
W	Interakční energie mezi dvěma povrchy