



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Probing molecular layers with low-energy electrons

Tebyani, A.

Citation

Tebyani, A. (2024, March 14). *Probing molecular layers with low-energy electrons*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3721791>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3721791>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Moleculaire materialen staan al tientallen jaren in de belangstelling, zowel in het kader van fundamenteel onderzoek als voor toepassingen. Ze worden bestudeerd in verschillende vormen, zoals bulkkristallen, (dunne) films en ook als individuele moleculen. De verschillen in de fysische, chemische en mechanische eigenschappen van moleculaire materialen en de grote verscheidenheid in eigenschappen van verschillende categorieën moleculen, maken het mogelijk om materiaaleigenschappen af te stemmen op een gewenste functionaliteit of toepassing. Dit proefschrift onderzoekt pentaceenkristallen nabij de tweedimensionale grens, d.w.z. in films van één tot enkele monolagen, een diktebereik dat relatief weinig onderzocht is in de literatuur. Specifiek richt dit proefschrift zich op tijdsafhankelijke studies van zulke pentaceenlagen, te beginnen met de dynamiek van laaggroei, met inbegrip van veranderingen in de elektronische en optische eigenschappen van de film als gevolg van variërende dikte of externe stimuli. Pentaceen is gekozen als representatieve vertegenwoordiger van de belangrijke groep van kleine polycyclische aromatische moleculen.

Voor mijn werk heb ik een experimentele techniek genaamd Lage Energie Elektronen Microscopie (LEEM) gebruikt, omdat deze aan een aantal belangrijke criteria voldoet. LEEM tast hooguit de bovenste paar nanometer van het sample af en is daarom geschikt voor het bestuderen van ultradunne films. Bovendien maakt het live beeldvorming en spectroscopie mogelijk, biedt het een hoge ruimtelijke en energetische resolutie, en is het bereik van elektronenenergieën relevant voor het bestuderen van zowel elektronische eigenschappen als chemische processen. Hoofdstuk 2 van dit proefschrift beschrijft ons LEEM instrument, genaamd 'ESCHER', en de verschillende meettechnieken die het biedt.

Bij de groei van moleculaire lagen heeft het substraat een significante invloed op de kristalstructuur en verschillende eigenschappen van de groeiende laag. In hoofdstuk 3 bestuderen we de groei van kristallijne pentaceenlagen op hexagonaal boronitride (hBN) en grafietvlokken, twee leden van een opkomende klasse van substraten, de zogenaamde 'van der Waals materialen'. Deze twee substraten hebben bijna identieke atomaire roosters die nauw overeenkomen met de aromatische ringstructuur van pentaceen. Grafiet is een geleider, terwijl hBN een isolator is. We zien dat op beide substraten het pentaceen eerst een platliggende bevochtigingslaag vormt als gevolg van een aanpassing aan de substraatstructuur. Vervolgens groeit pentaceen echter verschillend verder: in een (op)staande dunne-filmfase op hBN, maar als gekantelde, liggende kristallijne domeinen op

Samenvatting

grafiet. We schrijven dit toe aan de verschillen in de elektronische eigenschappen van de substraten, die resulteren in een sterkere elektronische interactie tussen pentaceen en grafiet, vergeleken met hBN. Dit hoofdstuk belicht daarmee de veelzijdige manier waarop substraateigenschappen, zoals oppervlakterooster, elektronische eigenschappen en zuiverheid, de groei van de moleculaire laag beïnvloeden.

In hoofdstuk 4 bestuderen we chemische veranderingen in moleculen als gevolg van interactie met lage energie elektronen. Dit onderwerp is van groot belang voor verschillende toepassingen, zoals elektronenbundellithografie, of voor het (leren) beperken van schade aan organische of biologische materie bij blootstelling aan ioniserende straling. In het bijzonder bestuderen we schade aan kristallijne pentaceenlagen als gevolg van blootstelling aan een elektronenbundel met instelbare energieën tussen 0 eV en 40 eV. We onderzoeken de schade voornamelijk door veranderingen in het diffractiepatroon van de pentaceenlagen te volgen, en ook door veranderingen in hun elektronische bandstructuur te meten. We concluderen dat elektroneninteractie en schade bij verschillende elektronenenergieën door verschillende mechanismen wordt beschreven. Bij energieën van slechts enkele eV (elektronvolts) is (dissociatieve) elektronaanhechting het belangrijkste mechanisme, terwijl bij hogere energieën impact-ionisatie domineert. We zien dat bundelschade afneemt naarmate de energie van de invallende elektronen wordt verlaagd. De vermindering van de schade-dwarsdoorsnede gaat vooral snel onder 10 eV, zodat in de buurt van 0 eV de stralingsschade aan de laag vrijwel nihil is. Dit is in tegenstelling tot lithografische resists zoals PMMA of tin-oxo cages, die in vergelijkbare experimenten bundelschade vertonen bij interactie met invallende elektronen van alle energieën, dus ook rond 0 eV. Dit verschil kan van groot belang zijn voor lithografie. Specifiek impliceert het dat het gebruik van aromatische materialen als resists de (ongewenste) schade-effecten van secundaire elektronen kan verminderen, aangezien juist zulke elektronen gewoonlijk energieën van slechts enkele eV hebben.

In hoofdstuk 5 bestuderen we de invloed van onbezette elektronische toestanden boven het vacuümniveau op de emissie van foto-elektronen en secundaire elektronen. Opnieuw kiezen we voor dunne, kristallijne pentaceenlagen als modelsysteem. Het is bekend dat onbezette elektron-toestanden een belangrijke rol spelen als ‘tussenliggende’ niveaus (boven het vacuümniveau) van waaruit een elektron naar het vacuüm wordt uitgestoten, bijvoorbeeld na excitatie door een lichtdeeltje (het foto-elektrisch effect). Toch worden ze bijna altijd over het hoofd gezien in de analyse, met name door een gebrek aan de juiste spectroscopische technieken. In ons experiment bekijken we hoe de fotoemissie-intensiteit van de pentaceenfilm verandert met de groei van elke extra moleculaire laag. Daarvoor belichten we de lagen met ultraviolet (UV) licht. Interessant genoeg vinden we een afname van de foto-elektron emissie voor dikkere lagen. Aangezien de ionisatie-energie niet toeneemt voor

dikkere lagen en ook de kristalstructuur niet verandert, verklaren we deze afname door een verandering binnen het twee-staps foto-emissieproces zelf. Preciezer gezegd: we zien een verband tussen de onderdrukking van foto-emissie en een vermindering van de dichtheid van beschikbare tussentoestanden in dikkere films. Aangezien foto-elektronen eerst moeten overgaan naar een tussenliggende toestand, voordat ze het materiaal verlaten, leidt een vermindering van de beschikbaarheid van deze toestanden direct tot een lagere fotoemissie-intensiteit/intensiteit van de foto-emissie. Belangrijk hierbij is dat de dichtheid van deze onbezette elektronische toestanden boven het vacuümniveau direct kan worden gemeten in LEEM via elektronenreflectiespectra. Hierbij geldt dat een lagere dichtheid van elektronische toestanden bij een gegeven elektronenenergie resulteert in een hogere elektronenreflectiviteit. Verder tonen we de invloed van de onbezette elektronische toestanden op de emissie van secundaire elektronen. Door pentaceen-lagen te bestralen met de elektronenbundel bij hogere energie veroorzaken we gecontroleerde veranderingen in de structuur van de pentaceenfilms, die resulteren in gelijktijdige veranderingen in hun onbezette elektronische toestandsdichtheid. Dit laatste is vervolgens waarneembaar in LEEM elektronenreflectiviteitsspectra bij lagere energieën. Metingen van elektronenenergiespectra laten zien dat deze veranderingen rechtstreeks van invloed zijn op de energieverdeling van secundaire elektronen. De waarnemingen in pentaceenfilms met betrekking tot de rol van onbezette elektronische toestanden in elektronen-emissieprocessen kunnen worden generaliseerd naar alle materialen. Dit benadrukt het belang van kennis van deze toestanden voor een juiste interpretatie van elektronenemissie-experimenten.

In hoofdstuk 6 onderzoeken we de onbezette elektronische toestanden van kristallijne pentaceenlagen boven het vacuümniveau in meer detail. In het bijzonder verkrijgen we LEEM elektronenreflectiviteitsspectra niet alleen als functie van energie, maar ook als functie van de elektron-impuls in het vlak van de laag (dwz – hoek van inval). Deze metingen geven een vollediger beeld van de onbezette toestandsdichtheid en zijn relevant voor de bovenstaande discussie, met betrekking tot de emissie van elektronen die het materiaal onder een hoek verlaten.

Ten slotte beschrijven we het ontwerp van een cryogene samplekamer voor LEEM, in hoofdstuk 7. Het ontwerp is gebaseerd op het IBM/SPECS aberratie-gecorrigeerde LEEM instrument, met aanpassingen die het koelen van het sample en zijn omgeving mogelijk maken, zoals in eerste instantie beschreven door Dr. Sebastian Schramm. Hierbij wordt de warmtebelasting door verschillende bronnen geminimaliseerd. We maken gebruik van twee koelmethodes. Ten eerste hebben we een Dewar vat met vloeibare stikstof verbonden met de samplehouder en de supergeleidende objectief-lens. Ten tweede gebruiken we een vloeibaar-helium flow-cryostaat die het sample en zijn omgeving nog verder afkoelt. Op deze manier

Samenvatting

hebben we regelbare sample-temperaturen tot 15 K bereikt. We presenteren vervolgens de eerste LEEM-metingen aan een pentaceenfilm bij lage temperaturen tussen 300K en 52K. Deze metingen laten een vermindering zien van schade door elektronenstraling bij lagere temperaturen, evenals veranderingen in de LEEM elektronenreflectiespectra bij het koelen van het sample. De cryogene kamer maakt nieuwe LEEM-experimenten mogelijk voor vragen op het gebied van oppervlaktefysica en fysica van gecondenseerde materie bij lage temperaturen.

