

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2024

Zuzana Šebestová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ORGANICKÉ DVOUSLOŽKOVÉ VRSTVY TVOŘENÉ ELEKTRONOVÝMI AKCEPTORY A DONORY NA KOVECH

ORGANIC BICOMPONENT LAYERS FORMED BY ELECTRON ACCEPTORS AND DONORS ON METALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Šebestová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Krajňák

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Zuzana Šebestová**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Krajňák**
Akademický rok: 2023/24

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 dvousložkové vrstvy tvořené elektronovými akceptory a donory na kovech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Dobře definované rozhraní mezi organickou vrstvou molekul a kovovou elektrodou patří mezi klíčové parametry celého systému. Elektronické vlastnosti takového rozhraní jsou výrazně ovlivněny přenosem náboje napříč molekulami, i skrze elektrodu. V rámci práce budeme studovat strukturu dvousložkových smíšených vrstev složených z elektronového akceptoru, molekuly TCNQ (tetracyanoquinodimethan), a donoru, molekuly BDA (4,4'-biphenyl dikarboxylová kyselina).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Stručně popište vlastnosti molekulárních vrstev s přenosem náboje.
- 2) Připravte smíšené molekulární vrstvy z dikarboxylových kyselin (BDA) a TCNQ na površích Ag(111) nebo Ag(100) v podmínkách UHV.
- 3) Charakterizujte vytvořené vrstvy metodami LEEM/LEED a STM.

Seznam doporučené literatury:

Oura, K., Katayama, M., Zotov, A. V., Lifshits, V. G. & Saranin, A. A. Surface Science. (Springer Berlin Heidelberg, 2003). doi:10.1007/978-3-662-05179-5.

Goiri, E., et al. Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates. Adv. Mater. 28, 1340–1368 (2016).

Procházka, P. et al. Phase transformations in a complete monolayer of 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid on Ag(001). Applied Surface Science 547, 149115 (2021).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

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 věnuje popisu přípravy a charakterizaci dvousložkových vrstev tvořených organickými molekulami tetrakyanochinodimetanem (TCNQ) a 4,4'-bifenyl dikarboxylovou kyselinou (BDA) na substrátu Ag(111) za podmínek ultra vysokého vakua (UHV). Práce se nejprve zaměřuje na pokrývání povrchu Ag(111) jednotlivými molekulami samostatně, a poté na depozici obou molekul zároveň. Je zkoumán vliv pořadí a délky depozicí na výslednou mixovanou strukturu. Práce také obsahuje výsledky mixovaných struktur tvořenými plně protonovanými a deprotonovanými BDA molekulami. Pro následnou charakterizaci vytvořených heteromolekulárních struktur bylo využito nízkenergievého elektronového mikroskopu (LEEM) a rastrovacího tunelového mikroskopu (STM). Naměřená data mixovaných struktur byla doplněna o modely reciprokého a reálného prostoru s určenou jednotkovou buňkou.

Summary

This bachelor thesis is focused on the description of preparation and characterization of bicomponent layers made of organic molecules tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid (BDA) on Ag(111) substrate under ultra high vacuum (UHV) conditions. The work initially focuses on covering the Ag(111) surface with individual molecules separately, and then on the co-deposition of both molecules simultaneously. The influence of the order and duration of depositions on the resulting mixed structure is examined. This thesis also includes the results of mixed structures formed by fully protonated and deprotonated BDA molecules. A low-energy electron microscope (LEEM) and a scanning tunneling microscope (STM) were used to subsequently characterize the fabricated heteromolecular structures. The measured data of the mixed structures were complemented by reciprocal and real space models with a specified unit cell.

Klíčová slova

Samouspořádávání, organické polovodiče, BDA, TCNQ, Ag(111), mixované fáze, LEEM, STM.

Keywords

Self-assembly, organic semiconductors, BDA, TCNQ, Ag(111), mixed phases, LEEM, STM.

ŠEBESTOVÁ, Z. *Organické dvousložkové vrstvy tvořené elektronovými akceptory a donory na kovech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 23 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Krajňák.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Tomáše Krajňáka. Dále prohlašuji, že všechny podklady, ze kterých jsem při psaní této práce čerpala, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Zuzana Šebestová

Nejprve bych chtěla poděkovat Ing. Tomáši Krajňákovi za odborné vedení, trpělivé opravy mé práce a pomoc s analýzou dat. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Veronice Staré, Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D. a prof. Janu Čechalovi, Ph.D a Dr. Matthiasi Blatníkovi za pomoc při experimentálních měřeních a cenné rady. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Zuzana Šebestová

Obsah

1	Úvod	2
2	Teoretická část	3
2.1	Procesy na površích kovů	3
2.2	Karboxylové kyseliny	4
2.2.1	BDA	4
2.3	Organické polovodiče	4
2.3.1	TCNQ	6
2.4	Organické vrstvy na kovovém substrátu	6
2.5	Metody měření	8
2.5.1	LEEM	8
2.5.2	STM	9
3	Experimentální část	11
3.1	Příprava čistého povrchu	11
3.1.1	Čistý substrát Ag(111)	12
3.2	Pokrytí povrchu jednotlivými molekulami	12
3.2.1	Pokrytí povrchu Ag(111) molekulami BDA	12
3.2.2	Pokrytí povrchu Ag(111) molekulami TCNQ	14
3.3	Mixované fáze BDA a TCNQ na Ag(111)	15
3.3.1	Vliv depozičních parametrů na podobu mixované fáze	15
3.3.2	Vliv δ -fáze molekul BDA na podobu mixované fáze	18
4	Závěr	19

1. Úvod

V řadě elektronických součástek a zařízeních je pro zlepšení jejich vlastností výhodné využít vrstev organických polovodičů. Ty jsou v porovnání s klasickými polovodiči flexibilnější, lehčí a mají nižší výrobní náklady. To z nich činí vhodnou alternativu při výrobě různých zařízení, které denně používáme, jako jsou například displeje mobilních telefonů nebo televizí a v poslední době jsou používány i v organických fotovoltaických článcích. Účinnost zmíněných zařízení je významně ovlivněna rozhraním mezi kovovou elektrodou a organickou složkou, kde vlivem interakce s materiálem dochází ke změně výstupní práce a znatelnému ovlivnění elektronických vlastností součástky.

Pro pochopení dějů probíhajících na tomto rozhraní jsou častým zájmem výzkumu organické monovrstvy nanosené na kovovém substrátu. Dříve byly tyto zkoumané monovrstvy tvořené pouze jedním typem molekul kvůli jejich poměrně jednoduché charakterizaci. Z důvodu získání více možností tyto elektronické vlastnosti měnit a ladit dle potřeby se však pozornost od jednosložkových organických vrstev postupně přesouvá k vícesložkovým. Volbou typu a poměru konkrétních složek můžeme na povrchu substrátu získat heteromolekulární vrstvu s novými a lepšími vlastnostmi, kterých u těch jednosložkových dosáhnout nelze. Zatímco jednosložkové struktury byly již poměrně obsáhle popsány, pro plné využití potenciálu vícesložkových vrstev je nutné získat podrobný přehled o jejich tvorbě, uspořádání a elektronických vlastnostech. [1–3]

Tato práce se zabývá organickými dvousložkovými vrstvami tvořenými molekulami 4,4'-bifenyloxy dikarboxylové kyseliny (BDA) a tetracyanoquinodimetanu (TCNQ) na povrchu substrátu Ag(111). V teoretické části jsou nejprve popsány procesy na povrchích kovů v podmínkách ultra vysokého vakua (UHV), karboxylové kyseliny a organické polovodiče. Dále jsou představeny obě zmíněné organické molekuly BDA a TCNQ. Následně jsou popsány analytické metody nízkoenergiová elektronová mikroskopie (LEEM) a rastrovací tunelová mikroskopie (STM), které byly použity při měření v experimentální části této práce. V experimentální části této práce je pomocí metody LEEM nejprve představeno chování molekul BDA a TCNQ na povrchu Ag(111) samostatně a následně jsou probírány mixované fáze a charakterizovány vytvořené dvousložkové struktury.

2. Teoretická část

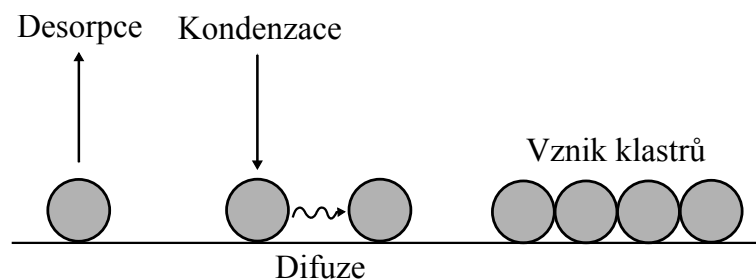
Teoretická část této práce se věnuje popisu molekulárních procesů na površích kovů za podmínek ultra vysokého vakua (angl. *Ultra High Vacuum*, UHV), mezi které patří i samouspořádání molekul. Dále seznamuje s molekulou 4,4'-bifenyl dikarboxylové kyseliny (BDA), která patří do skupiny karboxylových kyselin, a elektronovým akceptorem tetrakyanochinodimetanem (TCNQ), který je zástupcem organických polovodičů. Obě tyto molekuly svým charakterem ovlivňují elektrické vlastnosti elektrod, což je popsáno v sekci Organické vrstvy na kovových substrátech. Závěr teoretické části se zabývá měřicími metodami použitými v této práci.

2.1. Procesy na površích kovů

Studium interakcí molekul na kovových površích obvykle probíhá v podmínkách UHV ($< 10^{-8}$ mbar), čímž je zaručen velmi čistý povrch a zamezí se nechtěným chemickým reakcím způsobenými okolními nečistotami. Depozice (nanášení) molekul na kovové krystaly je zajištěna pomocí efúzních cel, které obsahují molekulární prášky. Ty po zahřátí sublimují a putují až na povrch vzorku.

Při dopadu molekul může docházet ke kondenzaci deponovaných molekul (adsorbátu) na povrchu substrátu neboli adsorpci, kterou můžeme rozdělit na dva typy – fyzisorpci a chemisorpci. O chemisorpci se jedná, pokud je mezi adsorbátem a substrátem pevná a silná chemická vazba. Fyzisorpce je proces, při kterém je adsorbát ke substrátu vázán pomocí slabých van der Waalsových sil, které vznikají vzájemným působením dipólů atomů na dostatečně malou vzdálenost. [3] Molekuly se při fyzisorpci mohou po povrchu pohybovat (difuze), vytvářet spojení menšího (klastry) nebo většího množství adsorbovaných molekul (ostrůvky), ale také se mohou ze substrátu odpařit (desorpce). Tyto procesy jsou znázorněny na obrázku 2.1. [4]

Některé adsorbované molekuly dokáží samovolně vytvářet na povrchu substrátu uspořádané molekulární struktury. Díky procesu samouspořádávání (angl. *self-assembly*) je možné vytvářet uspořádané vrstvy na atomární úrovni, čehož se využívá např. v oblasti materiálových věd nebo elektroniky. Mezi skupiny organických sloučenin, které se na površích samouspořádávají, patří například karboxylové kyseliny [5] a některé organické polovodiče. [6]



Obrázek 2.1: Schéma procesů, ke kterým dochází na povrchu kovů při depozici molekul. Převzato a upraveno z [4].

2.2. Karboxylové kyseliny

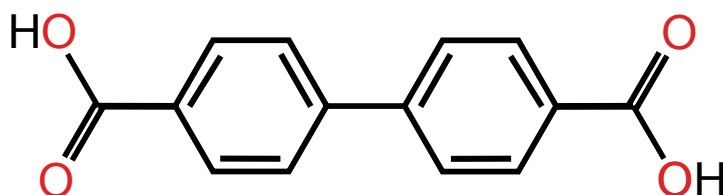
Karboxylové kyseliny jsou organické sloučeniny obsahující alespoň jednu funkční karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$. Ta se skládá z karbonylové skupiny $\text{C}=\text{O}$, kdy je atom uhlíku spojen dvojnou vazbou s atomem kyslíku, a z hydroxylové skupiny $-\text{OH}$, kde se mezi atomem kyslíku a vodíku nachází vazba jednoduchá.

Karboxylové kyseliny se kvůli své hydroxylové skupině řadí k slabým kyselinám, což znamená, že ve vodném roztoku dochází k částečné disociaci, tj. odštěpení vodíkového kationtu H^+ za vzniku karboxylátového aniontu. Mezi nejznámější karboxylové kyseliny patří např. kyselina mravenčí, octová nebo šťavelová. Využívají se v mnoha odvětvích: v medicíně na výrobu dezinfekčních prostředků, v potravinářství ke konzervaci potravin či v textilním průmyslu na výrobu barviv.

Karboxylové kyseliny tvořeny dvěma funkčními karboxylovými skupiny $-\text{COOH}$, se nazývají dikarboxylové kyseliny a patří do nich molekula BDA. [7]

2.2.1. BDA

Molekula 4,4'-bifenyl dikarboxylové kyseliny (BDA), jejíž strukturní vzorec je na obrázku 2.2, se skládá ze dvou fenylových skupin, na jejichž koncích se nachází karboxylové skupiny $-\text{COOH}$. Na površích kovů (Ag, Au, Cu) může docházet vlivem teploty k odštěpení vodíkového kationtu H^+ , tj. deprotonaci. [8] Molekula BDA pak v závislosti na stupni deprotonace může vytvářet různé fáze, čímž mění své chemické, morfologické a elektrické vlastnosti. [9]



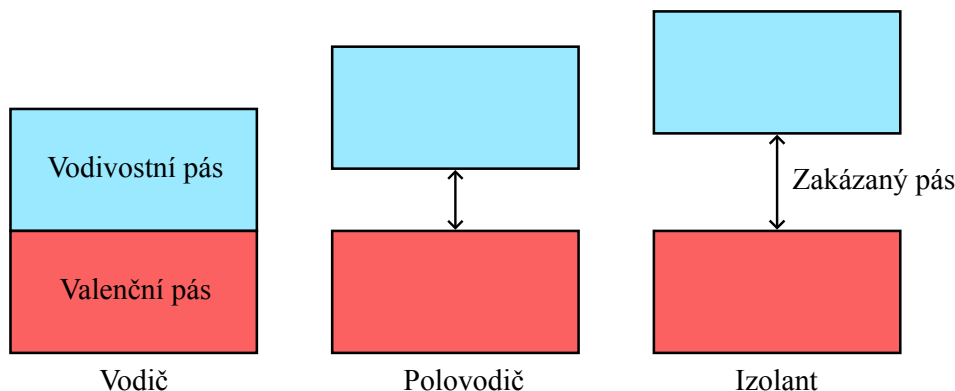
Obrázek 2.2: Strukturní vzorec molekuly BDA. Je tvořena dvěma fenyly a dvěma karboxylovými skupinami na jejich koncích.

2.3. Organické polovodiče

Pro popis organických polovodičů je nejprve vhodné popsat klasický polovodič. K tomu lze využít pásovou strukturu, ze které vychází elektronické vlastnosti pevných látek, mezi které se řadí například elektrická vodivost. Pásová struktura je tvořena povolenými energetickými hladinami elektronů v pevné látce danými řešením Schrödingerovy rovnice. Nejprve jsou obsazovány hladiny s nejnižší energií podle Pauliho vylučovacího principu. Hladiny pak vytváří energetické pásy. Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční a nejnižší nezaplňovaný pás vodivostní. Mezi valenčním a vodivostním pásem se vyskytuje pás zakázaných energií (angl. *band gap*), jehož šířka určuje elektrické vlastnosti pevné látky. Zakázaný pás je oblast energií, ve které se nenachází žádná energetická hladina pro zaplnění elektronem z dané pevné látky.

Pevné látky je možné pomocí šířky zakázaného pásu rozdělit na vodiče, polovodiče a izolanty. Toto rozdělení je znázorněno na obrázku 2.3. U vodičů se valenční a vodivostní

pásky dotýkají a na jejich rozhraní je Fermiho hladina, která je definovaná jako poslední elektrony obsazená energetická hladina při teplotě 0 K. Elektrony mohou snadno přecházet do vodivostního pásu a vést elektrický proud. Naopak u izolantů je šířka zakázaného pásu velká (větší než 3 eV), Fermiho hladina pak leží uvnitř zakázaného pásu mezi valenčním a vodivostním pásem. Valenční elektron by k překonání zakázaného pásu potřeboval velké množství energie. Polovodiče mají zakázaný pás, jehož šířka je výrazně menší než u izolantů (menší než 3 eV). [10] Dodáním energie valenčnímu elektronu může dojít k překonání zakázaného pásu. Elektron pak po sobě zanechá neobsazený energetický stav ve valenčním pásmu, tzv. díru. Nosiči náboje jsou u polovodičů vodivostní elektrony a díry, díky kterým je veden proud v systému. [11]



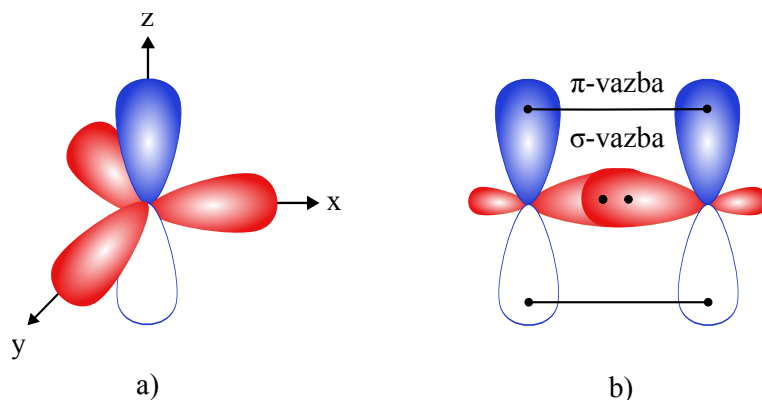
Obrázek 2.3: Obsazení energetických pásek elektrony v pevných látkách. Valenční a vodivostní pás je u vodičů velmi blízko, u polovodičů a izolantů se mezi oběma pásky nachází pás zakázaných energií. Šířka zakázaného pásu polovodičů je menší než 3 eV, u izolantů je šířka větší než 3 eV.

Většina organických materiálů obecně patří mezi elektrické izolanty, jelikož neobsahují žádné volné elektricky nabitě částice. V minulém století se však objevily první organické materiály, které dokážou vést elektrický proud, díky čemuž jsou častým předmětem výzkumů. Od té doby mají využití například v optoelektronice, kde jsou součástí OLED osvětlení (angl. *Organic Light-Emitting Diode*), organických fotovoltaických článků nebo organických tranzistorů řízených polem (angl. *Organic Field-Effect Transistor*, OFET). [12]

Vodivost organických polovodičů spočívá ve vlastnostech atomů uhlíku. Elektronová konfigurace atomu uhlíku v základním stavu je $1s^2 2s^2 2p^2$. V tomto stavu se však vyskytuje velmi zřídka a obvykle dochází k excitaci elektronu a k hybridizaci, tj. energetickému sjednocení orbitalů. Konkrétně u organických polovodičů se na hybridizaci podílejí jeden s a dva p orbitály, čímž vznikají tři sp^2 orbitály, které mezi sebou svírají úhel 120° . Čtvrtým orbitalem je orbital p_z , který je na předešlé sp^2 orbitály kolmý, jak lze vidět na obrázku 2.4a.

Obrázek 2.4b znázorňuje spojení dvou atomů uhlíku, mezi kterými se překrytím hybridizovaných sp^2 orbitalů vytváří pevná σ -vazba. Slabší π -vazba, která se nachází nad a pod σ -vazbou, vzniká díky překrytí dvou nehybridizovaných p_z orbitalů. Při spojení více atomů uhlíku je pro ně energeticky výhodné spojit se do uzavřeného řetězce, kde se střídají jednoduché a dvojné vazby. Takový systém se označuje jako konjugovaný. Překrytím p_z orbitalů může vzniknout vazebný (s nižší energií) nebo nevazebný (s vyšší energií) stav. Díky tomu vzniká energetická mezera zvaná HOMO-LUMO gap. Tato mezera v podstatě představuje pás zakázaných energií jako u klasických polovodičů. HOMO-LUMO

2.4. ORGANICKÉ VRSTVY NA KOVOVÉM SUBSTRÁTU

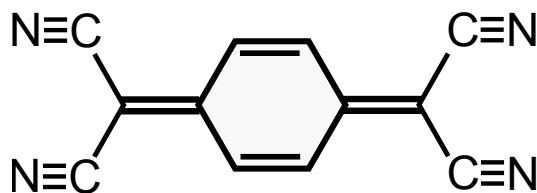


Obrázek 2.4: a) Atom uhlíku s sp^2 hybridizací. Červeně vyznačené hybridizované sp^2 orbitály mezi sebou svírají úhel 120° , modře je vyznačený p_z orbital. b) Spojení dvou atomů uhlíku. Mezi atomy uhlíku vzniká překrytím sp^2 silná σ -vazba a překrytím p_z orbitalů slabší π -vazba. Převzato a upraveno z [13].

gap odděluje dvě energiové hladiny – nejvyšší obsazenou HOMO (angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) a nejnižší neobsazenou LUMO (angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) hladinu. Vedení elektrického proudu v organických polovodičích pak spočívá v tom, že elektron z HOMO hladiny překoná HOMO-LUMO gap a přejde do LUMO hladiny. Tím se stane vodivostním a zanechá po sobě v HOMO hladině kladnou díru, která rovněž přispívá k vedení proudu. [13, 14] Příkladem organického polovodiče je molekula TCNQ.

2.3.1. TCNQ

Molekula tetrakyanochinodimetanu (TCNQ), znázorněna na obrázku 2.5, je tvořena chinonem a dvěma metany, na které jsou připojeny čtyři nitrilové $-N\equiv C$ skupiny, ve kterých jsou atomy dusíku a uhlíku vázány trojnou vazbou. Důležitou vlastností TCNQ je jeho vysoká elektronová afinita, tj. množství energie, která se uvolní při připojení jednoho elektronu k molekule. Díky ní může být molekula TCNQ velmi silným elektronovým akceptorem. TCNQ molekula je spolu s elektronovými donory schopna vytvářet komplexy, kdy dochází k přenosu náboje z donoru na akceptor. [15] Toho se využívá například v oblastech elektroniky při výrobě OLED osvětlení nebo fotovoltaických článků. [16]

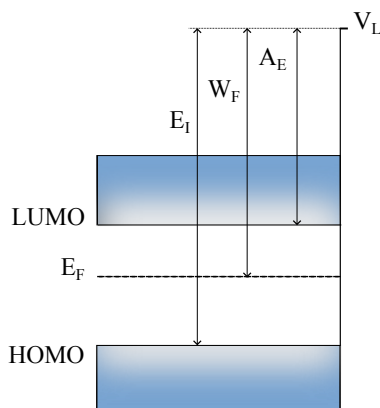


Obrázek 2.5: Strukturální vzorec molekuly TCNQ skládající se ze čtyř nitrilových skupin připojených na chinonu.

2.4. Organické vrstvy na kovovém substrátu

Velký vliv na výkon organických elektronických součástek má rozhraní mezi organickou vrstvou a vodivou katodou, např. stříbrem. Toto rozhraní totiž přímo ovlivňuje míru přenosu náboje mezi jednotlivými vrstvami, který určuje výkon elektronické součástky.

Z tohoto důvodu je v posledních letech rozhraní mezi organickou vrstvou a vodivým substrátem častým zájmem výzkumu. Mezi nejdůležitější parametry, které takové rozhraní definují, patří výstupní práce (W_F), Fermiho hladina (E_F), hladina vakua (V_L), ionizační energie (E_I) a elektronová afinita (A_E).



Obrázek 2.6: Pásová struktura organických polovodičů, na které jsou vyznačeny HOMO a LUMO hladiny, E_F , E_I , W_F , A_E a V_L . Převzato a upraveno z: [17].

Ionizační energie představuje energiový rozdíl mezi HOMO hladinou a hladinou vakua je označován jako a elektronová afinita energii získanou při přesunu elektronu z hladiny vakua do LUMO hladiny, jak lze vidět na obrázku 2.6. Daná organická vrstva může mít charakter silného elektronového donoru ($E_I < 3.5$ eV) nebo akceptoru ($A_E > 5.0$ eV). Výstupní práce je energie potřebná k přesunu elektronu z Fermiho hladiny mimo povrch kovového substrátu – jinými slovy do hladiny vakua. Je tedy definována jako

$$W_F = V_L - E_F. \quad (2.1)$$

Hodnota výstupní práce substrátu je ovlivněna mnoha faktory. Jedním z nich je například dipól na povrchu substrátu, který vzniká díky tomu, že se elektrony na konci krystalové mřížky mohou v podstatě dostat „ven“ (jen v řádech Å) z materiálu. Tím dojde ke vzniku záporně nabitého elektronového oblaku v blízkosti povrchu a kladně nabitě vrstvy na povrchu materiálu. Takto vytvořený dipól mění hladinu vakua a tím pádem i hodnotu výstupní práce. Velikost změny této hodnoty závisí také na krystalografické orientaci nebo výskytu adsorbátu, díky kterému dochází k tzv. push-back efektu, tj. „zatlačení“ elektronového oblaku směrem do povrchu materiálu, čímž dochází ke změně velikosti dipólu. Pokud je adsorbátem elektronový akceptor (např. molekula TCNQ), dochází k přesunu elektronů od substrátu k adsorbátu a ke zvětšení velikosti dipólu, a tím pádem i zvýšení hodnoty výstupní práce. Pokud jím je elektronový donor (např. molekula BDA), elektrony se přesouvají od adsorbátu k substrátu a velikost dipólu i výstupní práce bude menší. [17]

2.5. Metody měření

V této kapitole se představí dvě hlavní analytické metody – nízkoenergiová elektronová mikroskopie (LEEM) a rastrovací tunelová mikroskopie (STM), které tato práce využívá pro charakterizaci měřených struktur.

2.5.1. LEEM

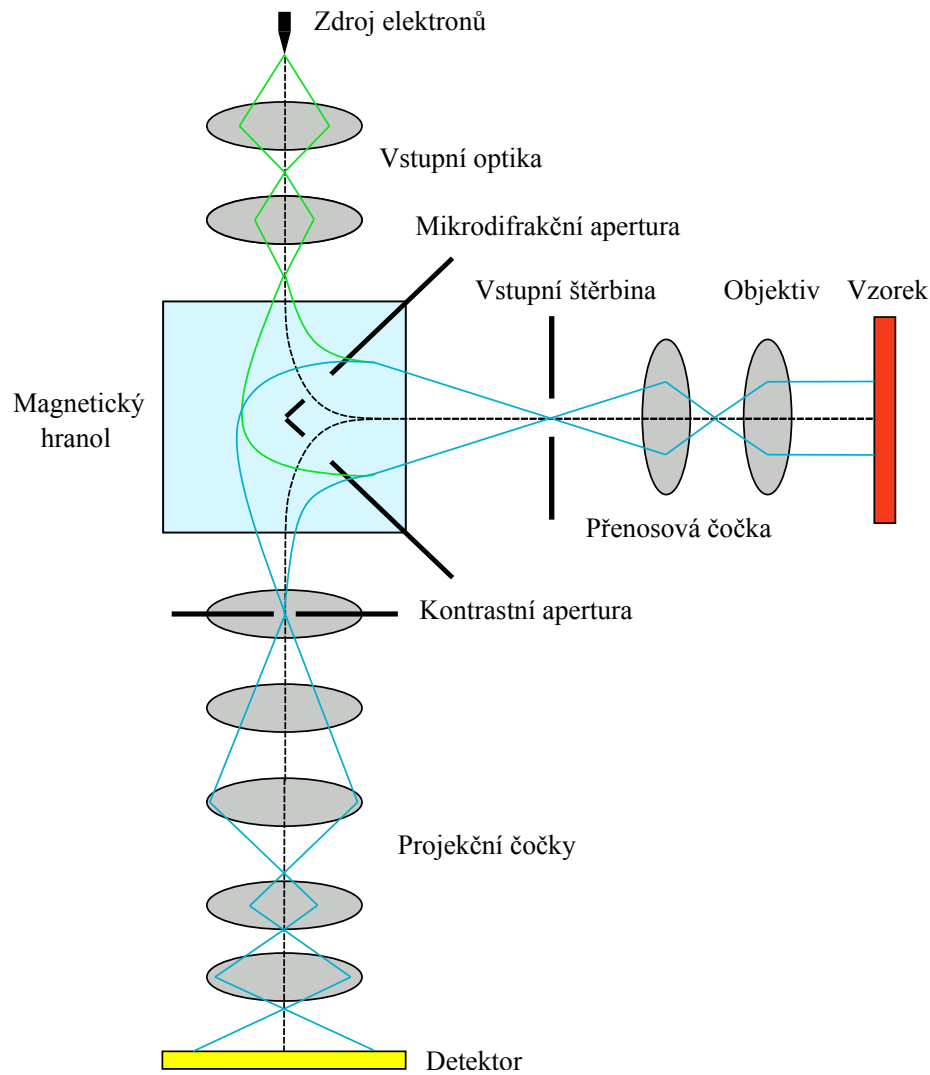
Nízkoenergiová elektronová mikroskopie (angl. *Low Energy Electron Microscopy*, LEEM) je hlavní mikroskopickou metodou použitou při měření dat v této práci. Měření probíhalo na přístroji FE-LEEM P90 od společnosti SPECS. Tato technika využívá k zobrazování povrchu vzorků elektrony o energiích pohybujících se mezi 0–40 eV. LEEM přístroj umožňuje měřit i nízkoenergiové elektronové difrakce (angl. *Low Energy Electron Diffraction*, LEED), jelikož de Broglieova vlnová délka λ_D elektronů, dána vztahem

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}}, \quad (2.2)$$

kde m je hmotnost elektronu a h je Planckova konstanta a E představuje kinetickou energii elektronu, je díky nízkým energiím použitých elektronů blízká meziatomární vzdálenosti (1 eV odpovídá 0,387 nm). Metoda LEED dává informaci o periodicitě krystalové mřížky.

Zdrojem elektronů v LEEM přístroji, jehož schéma je na obrázku 2.7, je studená katoda tvořena wolframovým vláknem, ze kterého jsou elektrony emitovány pomocí silného elektrického pole. Katodu je třeba před každým měřením nejprve krátce zahřát na vysokou teplotu (tzv. *flashing*), aby se odstranily veškeré přebytečné atomy a molekuly, které mohly pokrýt povrch katody. Následně jsou elektrony od zdroje urychleny záporným napětím přibližně na 15 keV. Elektronový svazek prochází vstupní optikou a pomocí magnetického hranolu je vychýlen o 90°, nasměrován k objektivové čočce a fokusován na vzorek. Na vzorek je přivedeno záporné napětí, které brzdí dopadající elektronový svazek, čímž se dosahuje nízkých energií elektronů v řádu jednotek eV. Elektronový svazek interaguje s povrchem vzorku, a poté jsou elektrony urychlovány a putují přes magnetický hranol směrem k detektoru skrz projekční soustavu čoček. Výsledný obraz je pak zaznamenán CCD kamerou.

Využitím různých apertur lze filtrovat získaný signál ze vzorku. Pomocí kontrastní apertury můžeme zlepšit kontrast obrazu v bright-field režimu (BF), pokud odstíníme veškeré difraktované paprsky kromě centrálního (0,0) spotu, čímž dojde k odstínění krajních elektronů, které vnášejí do obrazu různé optické vady. V BF režimu můžeme v reálném čase pozorovat povrch pokrytý nadeponovanými molekulami v reálném prostoru. Pro získání obrazu v režimu dark-field (DF) odstíníme všechny difraktované paprsky kromě jednoho (jiného než centrálního). Tím můžeme zkoumat domény s různými orientacemi. Další používanou aperturou je mikrodifrakční apertura. Ta omezuje velikost elektronového svazku, který dopadá na povrch vzorku. Umožňuje tak sledovat difrakci na konkrétním místě vzorku o velmi malém průměru (jen 185 nm). [18–20]



Obrázek 2.7: Schematické znázornění nízkoenergievého elektronového mikroskopu s vyznačenou drahou elektronů. Elektronové ze zdroje pokračují přes vstupní optiku do magnetického hranolu, kde jsou vychýleny a nasměrovány přes objektiv na měřený vzorek. Elektronové ze vzorku se vrací zpět přes magnetický hranol, kde je jejich trajektorie znovu vychýlena přes sadu projekčních čoček vedoucích až na detektor. Převzato a upraveno z: [19]

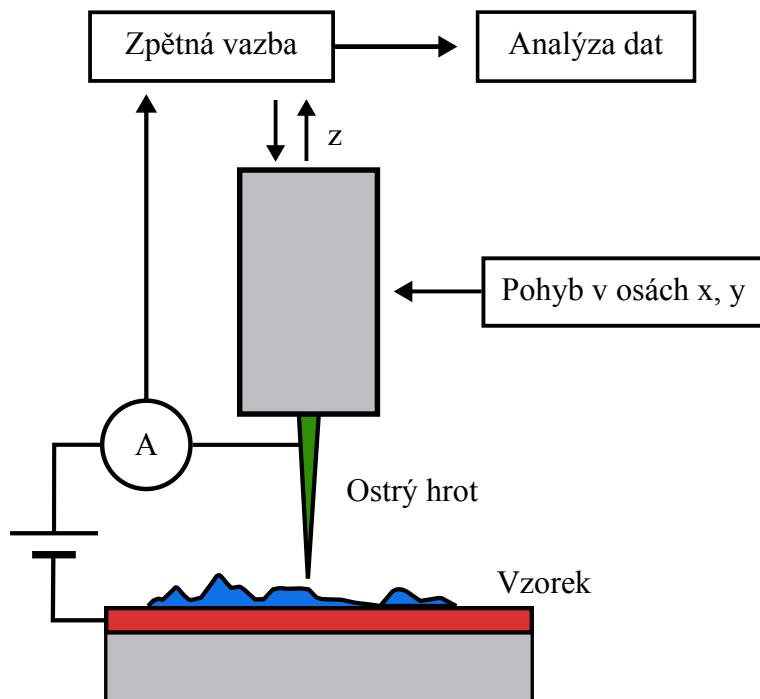
2.5.2. STM

Rastrovací tunelová mikroskopie (angl. *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) je metoda, která se poprvé použila pro přímé měření uspořádání atomů v 80. letech minulého století. Za vynalezení STM přístroje obdrželi Gerd Binnig a Heinrich Rohrer roku 1986 Nobelovu cenu. STM patří mezi mikroskopie skenující sondou (angl. *Scanning Probe Microscopy*, SPM), která měří odezvu signálu ze vzorku pomocí hrotu.

Základním principem STM přístroje je tunelový jev, ke kterému dochází ve vakuu mezi ostrým kovovým hrotem a vodivým povrchem vzorku. Vzdálenost mezi hrotem a povrchem je řádově několik nanometrů. Tunelový jev je kvantový jev, který předpovídá nenulovou pravděpodobnost, že elektron „protuneluje“ skrz potenciálovou bariéru (v tomto případě vzdálenost mezi hrotem a vzorkem ve vakuu) namísto pouhého odrazu, jak určuje klasická

2.5. METODY MĚŘENÍ

fyzika. Protunelovaný elektron pak nese informaci o topografii vzorku. STM metoda tak umožňuje zobrazovat jednotlivé atomy na povrchu vzorku.

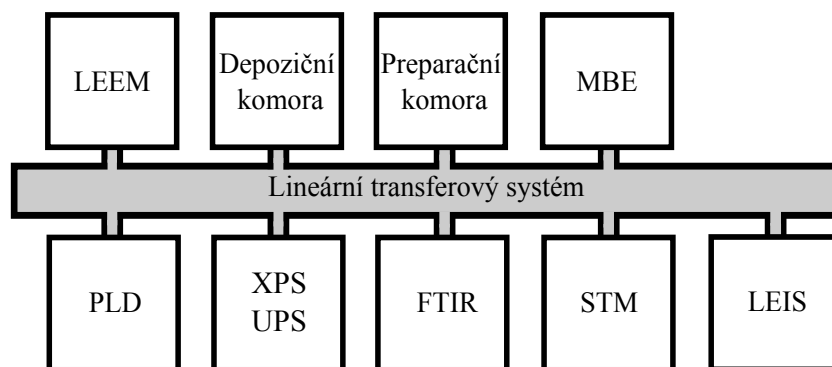


Obrázek 2.8: Schematické znázornění STM metody, která využívá piezoelektrický mechanismus pro pohyb v osách x , y a z .

Měření STM metodou, jejíž schéma je na obrázku 2.8, může mít dva různé režimy. Prvním režimem je měření s konstantním proudem, kdy se prostřednictvím zpětné vazby udržuje tunelovací proud tak, že se automaticky mění svislá vzdálenost hrotu využitím piezoelektrického mechanismu. Druhým režimem je měření s konstantní výškou, při kterém se hrot pohybuje ve stejné vzdálenosti od vzorku a měří se měnící se tunelovací proud. Ačkoliv je režim s konstantní výškou rychlejší, je pro měření potřeba velmi rovný povrch, aby hrot nenarazil do nerovností povrchu. Z bezpečnostních důvodů a pro vzorky s nejasnou topografií povrchu se proto používá režim s konstantním proudem. Pro měření v obou režimech však platí, že rozlišení získaného obrazu záleží na kvalitě a ostrosti hrotu. V ideálním případě by totiž měl být na jeho konci pouze jeden atom. Při měřeních potřebným k této práci byl použit STM Aarhus 150 od společnosti SPECS. [4, 21]

3. Experimentální část

Veškeré experimenty v této práci byly provedeny v UHV clusteru v laboratořích CEITEC Nano VUT, jehož schéma je na obrázku 3.1. UHV cluster je tvořen devíti komorami propojenými transferovým systémem, který mezi nimi umožňuje přesun vzorků. Každá komora je oddělena od transferového systému uzavíratelným ventilem a jednotlivé komory lze tak používat nezávisle na sobě. Příprava čistého povrchu byla uskutečněna v preparační komoře a depozice organických molekul probíhala v depoziční komoře. Pro následnou analýzu vzorků v UHV clusteru bylo využito mikroskopických metod, mezi které patří LEEM a STM.



Obrázek 3.1: Schéma UHV clusteru v laboratoři CEITEC Nano VUT, který obsahuje devět komor umožňujících několika komplementárních metod pro analýzu vzorků v UHV podmínkách.

3.1. Příprava čistého povrchu

Čistý povrchu substrátu je udržován v podmínkách UHV v clusteru. Pro zbavení se kontaminací získaných ze vzduchu při založení do komory nebo po předchozím experimentu na vzorku se používá čištění, která probíhá ve dvou krocích.

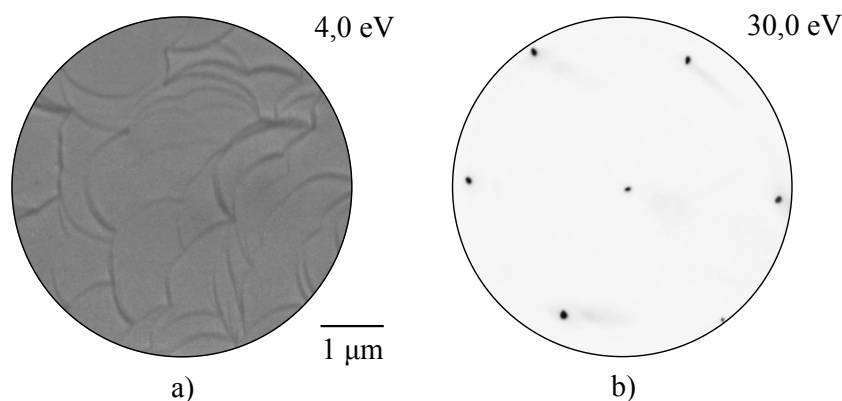
Prvním krokem čištění vzorku je odprašování. Při odprašování na povrch vzorku dopadají urychlené ionty vzácných plynů, např. ionty argonu, které odprašují nečistoty a nejsvrchnější atomární vrstvy povrchu substrátu. Argon se ionizuje srážkami s elektrony, jeho ionty jsou pak přiloženým napětím urychlovány směrem ke vzorku, a dochází tak k odprašování. Druhým krokem je žíhání. Vysoká teplota žíhání se dosahuje pomocí emitovaných elektronů z wolframového vlákna, které dopadávají na zadní stranu zahřívaného vzorku. Dopadající elektrony předávají vzorku svoji energii a teplota vzorku se zvyšuje. Žíháním se desorbují zbylé nečistoty a dojde k rekonstrukci povrchu.

Příprava čistého povrchu substrátu je řízena parametry žíhání a odprašování, které se mohou lišit pro jednotlivé materiály. První krok v čištění substrátu Ag(111) spočívá v předžíhání přibližně na teplotu 420 °C, což zajistilo počáteční desorpci silných vrstev nadeponovaných molekul z minulých experimentů. Vzorek pak byl odprašován napuštěným argonovým plynem o tlaku 9×10^{-6} mbar a urychlovacím napětím 2 keV po dobu 15 minut. Po odprašování byl vzorek pomalu žíhán až na teploty okolo 520 °C, na které se vzorek držel po dobu 1 minuty. Pak se vzorek ochlazoval postupným snižováním teploty. Popsaný cyklus čištění se opakoval dvakrát až čtyřikrát podle čistoty a stavu povrchu. Po posledním žíhání je substrát velmi pomalu chlazen (rychlostí asi 5 °C/min).

3.2. POKRYTÍ POVRCHU JEDNOTLIVÝMI MOLEKULAMI

3.1.1. Čistý substrát Ag(111)

Používaným substrátem v experimentech byl stříbrný monokrystal Ag(111). Na obrázku 3.2a je čistý povrch substrátu Ag(111) naměřený metodou LEEM v BF režimu. Tmavé křivky představují okraje šedých atomárních teras - tzv. atomární schody. Na snímku 3.2b je vidět difrakční obrazec zobrazující substrátové difrakční body čistého Ag(111), které odpovídají uspořádání atomů stříbra s (111) krystalografickou terminací povrchu.



Obrázek 3.2: Povrch čistého substrátu Ag(111). a) Snímek reálného povrchu v režimu BF naměřený při energii 4,0 eV. b) Difrakční snímek naměřený při energii 30,0 eV.

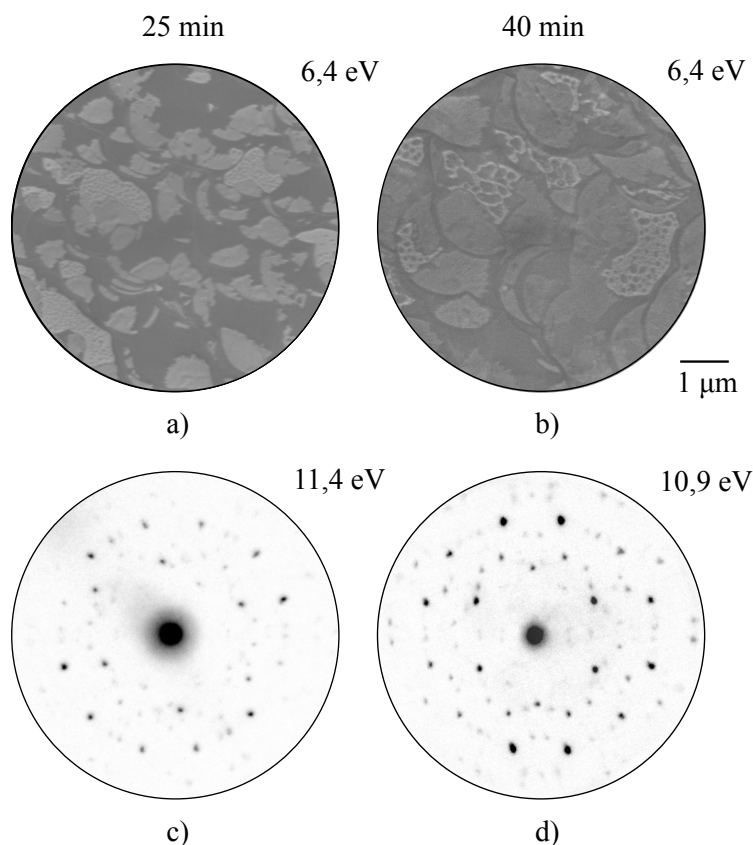
3.2. Pokrytí povrchu jednotlivými molekulami

Pro popis vrstev tvořených ze směsi dvou molekul je nejprve vhodné zjistit, co se na pověších děje, pokud jsou na substrátu tyto molekuly nadeponovány samostatně. Tento přístup je ideální pro lepší pochopení chování molekul na povrchu. Navíc pořízené snímky BF pomohou určit míru pokrytí povrchu každou molekulou a tím zkalibrovat depoziční parametry.

3.2.1. Pokrytí povrchu Ag(111) molekulami BDA

Pokrytí povrchu Ag(111) molekulami BDA bylo řízeno pouze dobou depozice, ostatní parametry při depozici nebyly měněny. Postupně byly deponovány dvě BDA vrstvy po 25 a 40 minutách z kalíšku držného na teplotě kolem 135 °C. Po každé depozici byl vzorek přesunut do přístroje LEEM a analyzován. Míra pokrytí byla stanovena pomocí metody BF v reálném prostoru a k nim byly naměřeny příslušné difrakce v recipročním prostoru.

Na BF snímku 3.3a představují tmavě šedé oblasti atomární terasy stříbrného substrátu a světlejší oblasti jsou pak molekulární ostrůvky BDA, které se na povrchu samouspořádávají v blízkosti atomárních schodů do molekulárních ostrůvků. Na obrázku 3.3 je vidět vyšší pokrytí povrchu Ag(111) molekulami BDA. BF snímky 3.3a a 3.3b byly naměřeny při energii 6,4 eV. Po 25 minutách depozice BDA se pokrytí pohybuje okolo 60 % a po 40 minutách depozice kolem 80 %. Difrakční obrazec po 25 minutách depozice je na obrázku 3.3c a shoduje se s difrakcí na snímku 3.3d, což odpovídá tomu, že se v obou případech na povrchu vyskytuje stejné uspořádání molekulárních ostrůvků, které odpovídá fázi složené z plně protonovaných BDA molekul (α -fázi BDA). [22]



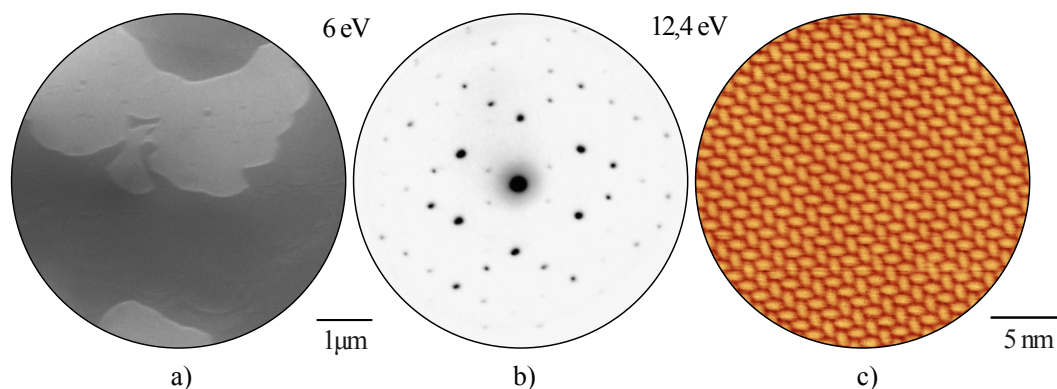
Obrázek 3.3: Vliv pokrytí povrchu Ag(111) BDA molekulami postupně po 25 a 40 minutách depozice. První řada znázorňuje BF snímky s šedými BDA ostrůvky na tmavém substrátu a k nim související difrakce v druhém řádku. Oba snímky BF byly změřeny při energii 6,4 eV a difrakce při energiích c) 11,4 eV a d) 10,9 eV.

δ -fáze BDA na povrchu Ag(111)

Molekula BDA na povrchu stříbra vlivem zahřátí deprotonuje a vytváří tak na povrchu substrátu různé fáze. Konkrétně δ -fáze vzniká při úplné deprotonaci karboxylových skupin. [22] Kompletní deprotonace jsme dosáhli tak, že jsme Ag(111) substrát s 60 % pokrytím BDA zahřáli v LEEM přístroji přibližně na teplotu 380 K. Pomocí difrakčních snímků a BF snímků lze sledovat, jak se postupně vlivem deprotonace mění povrch vzorku v reciprokém a reálném prostoru.

Obrázek 3.4a je snímek povrchu po zahřátí a úplné deprotonaci BDA (δ -fáze). Molekulární ostrůvky pro δ -fázi BDA jsou v porovnání s α -fází mnohem větší a vyplňují celé atomární terasy. Část BDA se stále může nacházet v podobě molekulárního plynu, což by mohlo souviset s rozostřením BF obrázku. Velký rozdíl obou fází je i v difrakci. Na obrázku 3.4b jsou difrakční body velmi jasné, ostré a je jich méně než v případě plně protonované α -fáze. Na obrázku 3.4c, který byl pořízen metodou STM, je vidět uspořádání molekulárních ostrůvků v δ -fázi na povrchu Ag(111), kdy se molekuly skládají do pravidelně se opakujících řetězků.

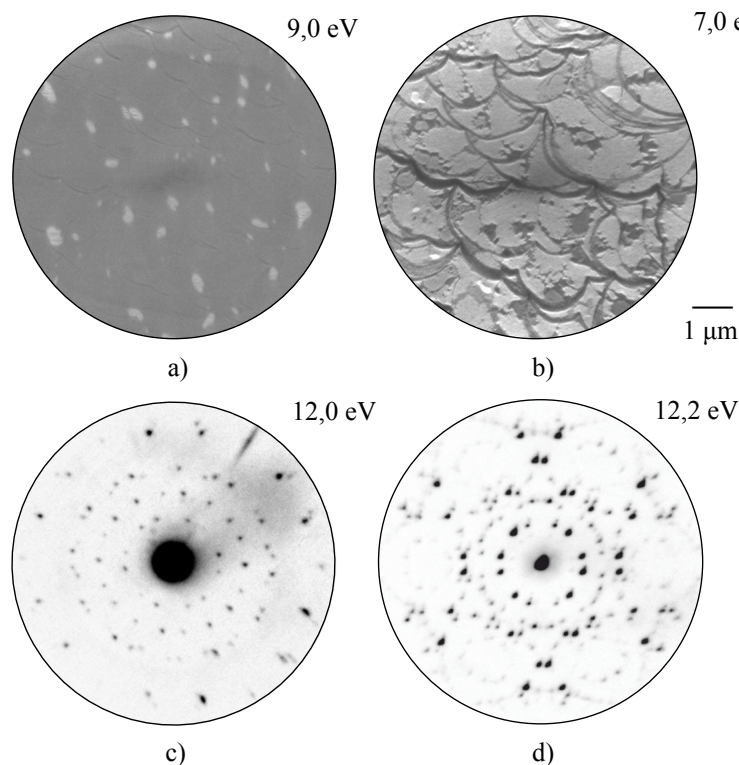
3.2. POKRYTÍ POVRCHU JEDNOTLIVÝMI MOLEKULAMI



Obrázek 3.4: δ -fáze molekul BDA na Ag(111). a) Snímek povrchu v BF módu po zahřátí při energii 6,0 eV. b) Difrakční snímek molekul BDA na povrchu po zahřátí při energii 12,4 eV. c) Snímek δ -fáze molekul BDA na povrchu Ag(111) pořízený metodou STM (30 pA, 1,4 V).

3.2.2. Pokrytí povrchu Ag(111) molekulami TCNQ

Následně jsme zjišťovali vliv pokrytí molekulami TCNQ. V depoziční komoře byly ve dvou samostatných experimentech deponovány molekuly TCNQ při teplotě okolo 108 °C.



Obrázek 3.5: Vliv pokrytí povrchu Ag(111) molekulami TCNQ. V prvním řádku jsou BF snímky se světlými ostrůvky molekul TCNQ a k nim související difrakce v druhém řádku. Povrch měřený v BF režimu odpovídající pokrytí a) zhruba 10 % při energii 9,0 eV a c) okolo jedné monovrstvy při energii 7,0 eV. b) Odpovídající difrakční snímek k a) naměřený při energii 12,0 eV. d) Difrakční snímek odpovídající c) naměřený při energii 12,2 eV.

Na obrázku 3.5a můžeme vidět povrch substrátu naměřený v BF módu se světlými molekulárními ostrůvky na tmavém Ag(111). Snímek byl naměřen při energii 9,0 eV.

Pokrytí se pohybuje kolem 10 % a odpovídající difrakční snímek je na obrázku 3.5c. Většímu pokrytí pak odpovídá snímek povrchu 3.5b, kde se pokrytí blíží jedné monovrstvě. Difrakční obrazec 3.5d tohoto povrchu byl naměřený při energii 12,2 eV. Z difrakčních snímků lze usoudit, že při vyšším pokrytí dochází k jinému uspořádání molekul TCNQ, což souvisí s vyšším počtem difrakčních bodů u snímku 3.5d.

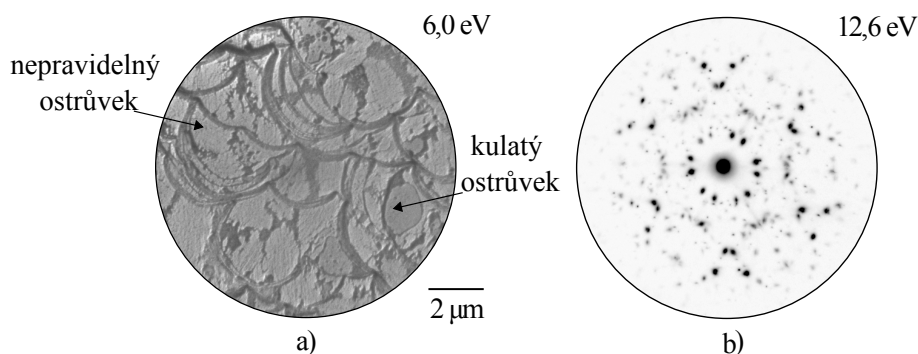
3.3. Mixované fáze BDA a TCNQ na Ag(111)

Příprava mixovaných fází spočívala v postupné depozici obou organických molekul na povrch Ag(111). Nejprve jsme deponovali TCNQ a pak BDA. Poté jsme změnili pořadí depozicí. Kvůli schopnosti BDA deprotonovat pod elektronovým svazkem se však molekuly BDA mohly na povrchu vyskytovat ve vícero fázích, což může následnou charakterizaci vytvořených heteromolekulárních struktur komplikovat. Z tohoto důvodu jsme se navíc rozhodli provést i experimenty, ve kterých jsme si připravili plně deprotonovanou vsrtvu BDA molekul a až pak deponovali molekuly TCNQ. Charakterizaci vytvořených mixovaných fází jsme studovali pomocí metod LEEM a STM, díky kterým bylo možné pozorování struktur v reálném i recipročním prostoru a také zkoumat uspořádání molekul na povrchu substrátu.

3.3.1. Vliv depozičních parametrů na podobu mixované fáze

TCNQ a BDA na Ag(111)

V tomto experimentu jsme nejprve deponovali molekuly TCNQ a následně molekuly BDA. Na obrázku 3.6a můžeme vidět povrch substrátu před zahřátím. Světlé molekulární ostrůvky dvou druhů (kulaté a nepravidelných tvarů) pokrývají téměř celý povrch. Na obrázku 3.6b je odpovídající difrakční obrazec naměřený při energii 12,6 eV, který připomíná spíše difrakci samotného TCNQ, pouze lehce pozměněnou přidáním BDA. To mohlo být způsobeno příliš velkým množstvím TCNQ molekul na povrchu Ag(111) před depozicí molekul BDA, které se rozprostřely a vytvořily molekulární ostrůvky. Molekulám BDA pak nezbyl dostatek prostoru k výraznější adsorpci na povrchu substrátu.



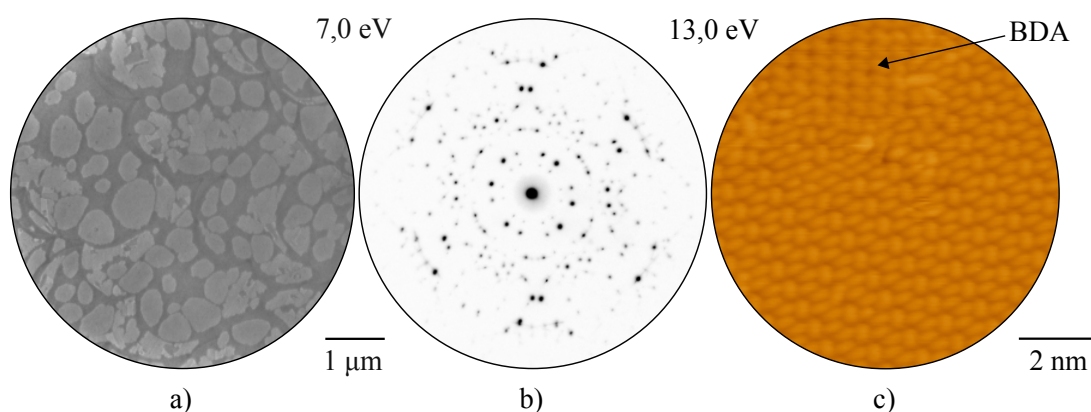
Obrázek 3.6: Povrch substrátu po depozici molekul TCNQ (4 minuty) a BDA (25 minut) před zahřátím. a) Snímek povrchu v BF módu naměřen při energii 6,0 eV. b) Difrakční snímek při energii 12,6 eV.

Substrát byl následně zahřát na teplotu okolo 380 K. Molekuly na substrátu se při této teplotě dostaly do podoby molekulárního plynu bez specifických difrakčních bodů. Při

3.3. MIXOVANÉ FÁZE BDA A TCNQ NA AG(111)

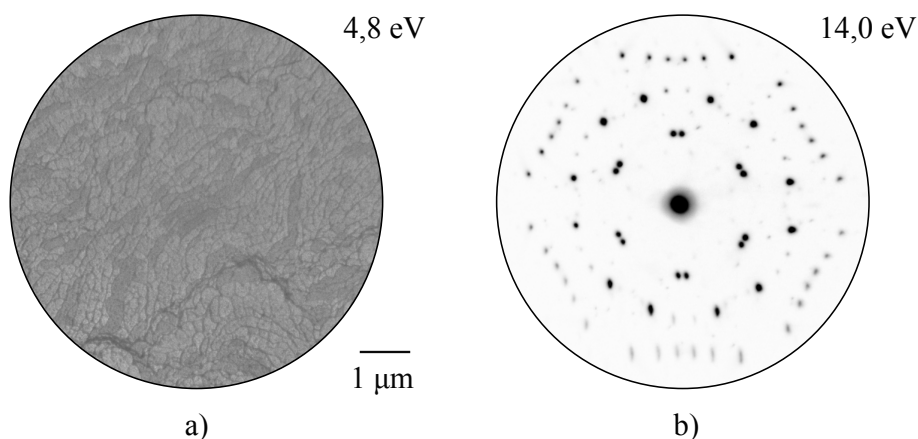
chlazení došlo k tvorbě nového molekulárního uspořádání, které je na snímcích 3.7a-c. Na snímku 3.7a je vidět, že molekuly již nepokrývají celý povrch, některé molekuly mohly při zahřívání desorbovat nebo zůstat v podobě molekulárního plynu. Na povrchu se molekuly v blízkosti okrajů atomárních teras stříbrného substrátu primárně uspořádaly do malých ostrůvků dvou druhů, přičemž ty kulaté můžeme vidět i na obrázku 3.6a před zahřátím.

Na obrázku 3.7b je difrakční obrazec vytvořené struktury. V porovnání s difrakčním snímkem před zahřátím 3.6b je zde více definovaných difrakčních bodů, ale je podobný difrakci samotného TCNQ, která je na obrázku 3.5d. K vytvoření mixované fáze tak dojít mohlo, ale pro získání jistoty by bylo potřeba dalších experimentů. Na snímku STM 3.7c, je vidět uspořádání molekul vytvořené fáze po zahřátí a také vyznačený ostrůvek tvořený pouze molekulami BDA, který odpovídá fázi BDA na povrchu Ag(111) z článku [22].



Obrázek 3.7: Povrch Ag(111) po deposici molekul TCNQ (4 minuty) a BDA (25 minut), následném zahřátí a zchlazení. a) Snímek povrchu v BF módu při energii 7,0 eV. b) Difrakční snímek naměřený při energii 14,0 eV. c) Snímek uspořádání molekul vytvořené fáze a ostrůvku molekul BDA po zahřátí pořízený metodou STM (50 pA, 1,2 V).

V následujícím experimentu jsme prvně deponovali molekuly TCNQ po dobu 3 minut a následně molekuly BDA po dobu 10 minut. Pokrytí povrchu molekulami TCNQ před deposicí BDA bylo zhruba 70%.



Obrázek 3.8: Povrch Ag(111) po deposici molekul TCNQ a BDA, zahřátí a následném zchlazení. a) Snímek povrchu v BF módu při energii 4,8 eV. b) Difrakční snímek naměřený při energii 14,0 eV.

Na obrázku 3.8 je povrch Ag(111) po zahřátí a následném zchlazení. Na snímku 3.8a naměřeným při energii 4,8 eV můžeme vidět, že malé molekulární ostrůvky jednoho druhu

pokrývají celý povrch. Difrakční snímek 3.8b naměřený při energii 14,0 eV. Naměřený difrakční obrazec se však shoduje s difrakcí samotného TCNQ na Ag(111) z článku [23]. Z toho usuzujeme, že ani při těchto depozičních parametrech nedošlo k vytvoření mixovaných struktur.

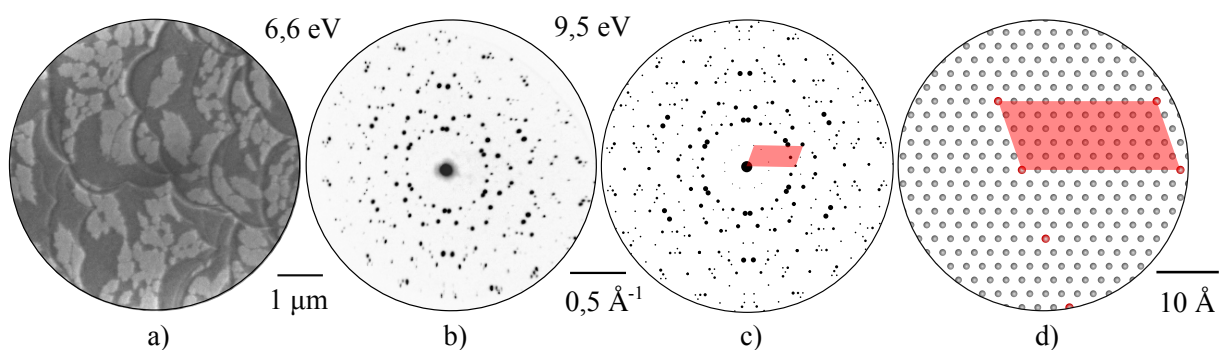
1. mixovaná fáze

V dalším experimentu jsme změnilí pořadí depozic a deponovali postupně molekuly BDA po dobu 40 minut a molekuly TCNQ po dobu 4 minut. Substrát s oběma molekulami jsme zahřáli na teplotu pohybující se kolem 385 K, aby se molekuly mohly dostat do podoby molekulárního plynu. Vzorek jsme poté nechali pomalu zchladnout.

Na obrázku 3.9a je povrch substrátu naměřený v BF módu při energii 6,6 eV. Světlo šedé molekulární ostrůvky pokrývají zhruba polovinu povrchu substrátu, tvoří se převážně u okrajů atomárních teras. Odpovídající difrakční obrazec je na obrázku 3.9b. Na první pohled si lze všimnout, že se tento difrakční obrazec velmi liší od toho v předchozí kapitole – molekuly se v obou případech na povrchu uspořádaly jiným způsobem. To může být způsobeno odlišným poměrem molekul BDA a TCNQ nebo rozdílnými počátečními podmínkami určenými interakcí Ag(111) s první deponovanou molekulou. Silně vázané TCNQ se stříbrem zabírá na povrchu hodně prostoru a následně deponované BDA se v menší míře a slaběji váže k povrchu, což by mohlo vést k desorpci při žíhání.

Dále byly naměřeny i mikrodifrakční snímky s využitím mikrodifrakční apertury, čímž jsme omezili průměr dopadajícího svazku elektronů na kruhovou oblast o průměru 185 nm. Tento průměr je srovnatelný s velikostí molekulárních ostrůvků, které jsou různě orientovány. Pomocí naměřených mikrodifrakčních snímků bylo možné vytvořit i difrakční model v programu ProLEED Studio, který lze vidět na obrázku 3.9c.

Z tohoto difrakčního modelu bylo možné získat i elementární buňku mixované fáze, která je na obrázku 3.9d. Zde šedé body představují atomy stříbrného substrátu a červenou barvou je vyznačena elementární buňka mixované fáze popsaná maticí $\begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$.



Obrázek 3.9: Mixovaná fáze na povrchu Ag(111) vytvořená po 40 minutách depozice BDA, 4 minutách depozice molekul TCNQ a následném zahřátí. a) Snímek povrchu v BF módu při energii 6,6 eV. b) Difrakční snímek při energii 9,5 eV. c) Model difrakčního obrazce vytvořený v programu ProLEED Studio s vyznačenou elementární buňkou. [24] d) Schematický model uspořádání molekul mixované fáze BDA a TCNQ na povrchu Ag(111). Šedě jsou vyznačeny substrátové body, červeně elementární buňka vytvořené mixované fáze.

3.3. MIXOVANÉ FÁZE BDA A TCNQ NA AG(111)

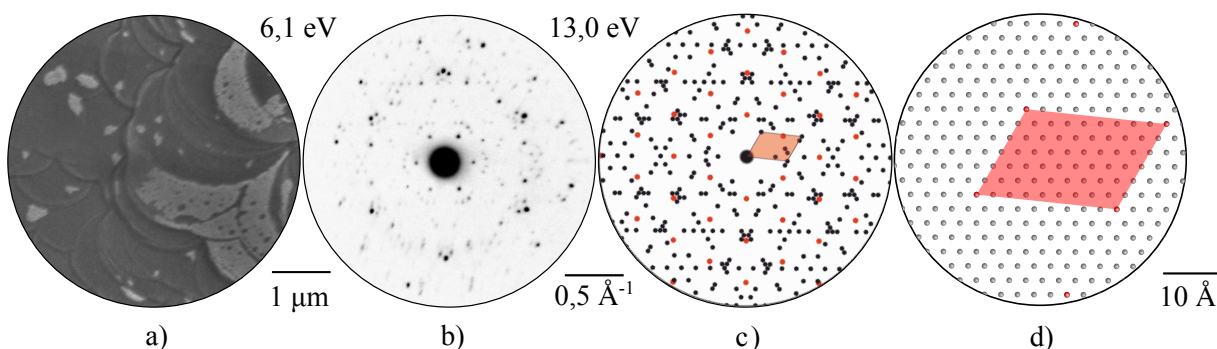
3.3.2. Vliv δ -fáze molekul BDA na podobu mixované fáze

2. mixovaná fáze

V následujících experimentech jsme na Ag(111) nejprve 30 minut deponovali molekuly BDA, pokrytí se pohybovalo kolem 60 % . Vzorek jsme poté v přístroji LEEM zahřáli k získání plně deprotonované vrstvy (δ -fáze BDA), která je blíže popsána v kapitole 3.2.1. Po zchladnutí vzorku jsme 3 minuty deponovali molekuly TCNQ. K vytvoření mixované fáze molekul δ -fáze BDA a TCNQ bylo potřeba vzorek zahřát na teplotu okolo 350 K, jelikož během zahřívání na vyšší teploty δ -fáze desorbuje. Na teplotě 350 K se molekuly BDA dostaly do podoby molekulárního plynu. Následně jsme vzorek nechali zchladnout.

Na povrchu substrátu se tedy nacházely jak molekulární ostrůvky δ -fáze BDA, tak ostrůvky tvořené oběma molekulami, což můžeme vidět na snímku povrchu 3.10a v BF režimu. Z experimentu se samotným δ -BDA víme, že tvoří velké ostrůvky. Zde je však vidět, že se tyto velké ostrůvky částečně narušily a chybějící BDA se využilo na vytvoření mixovných struktur v podobě menších ostrůvků. Tomu odpovídá difrakční obrazec 3.10b, na kterém jsou stále vidět jak difrakční body δ -fáze BDA, tak difrakční body vytvořené mixované fáze. Pomocí naměřených mikrodifrakčních snímků jsme sestavili model difrakce 3.10c v programu ProLEED Studio, který je kombinací mixované fáze (černé body) a δ -fáze BDA (červené body). Elementární buňka δ -fáze BDA má velikost $\begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$ [22] a z vytvořeného modelu jsme získali elementární buňku vytvořené heteromolekulární struktury, která je červeně znázorněna na obrázku 3.10 a popsána maticí $\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 1 & 9 \end{pmatrix}$.

Pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu se podařilo naměřit pouze uspořádání molekul δ -fáze BDA na povrchu Ag(111). To mohlo být způsobeno tím, že se vytvořilo poměrně málo mixované fáze. Stejnou difrakci jsme získali i při depozici molekul TCNQ po dobu 4 minut na substrát, kde se již v podobném množství na povrchu nacházely molekuly δ -fáze BDA.



Obrázek 3.10: Povrch Ag(111) po 30 minutách depozice molekul BDA a jejich úplné deprotonaci, 3 minutách depozice molekul TCNQ a následném zahřátí. a) Povrch substrátu naměřený v režimu BF při energii 6,1 eV. b) Difrakční snímek naměřený při energii 13,0 eV. c) Difrakční model s vyznačenou elementární buňkou v reciprokém prostoru vytvořený v programu ProLEED Studio. Černé body odpovídají mixované fázi a červené δ -fázi BDA. d) Schematický model uspořádání molekul heteromolekulární struktury s červeně vyznačenou elementární buňkou.

4. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a následnou charakterizací heteromolekulárních struktur tvořených organickými molekulami 4,4'-bifenyl dikarboxylové kyseliny (BDA) a tetrakyanochinodimetanem (TCNQ) na substrátu Ag(111). V teoretické části této práce byly popsány procesy na površích kovů, mezi které patří depozice organických molekul, jejich adsorpce a samouspořádávání, které hrají velkou roli při vytváření mixovaných struktur. Dále byly krátce představeny karboxylové kyseliny, mezi které patří zmíněná molekula BDA. Následně byly popsány fyzikální vlastnosti organických polovodičů, kam patří právě TCNQ. V závěru teoretické části jsou přiblíženy dvě hlavní analytické metody, které byly využité v experimentální části této práce, a to nízkoenergová elektronová mikroskopie (LEEM) a rastrovací tunelová mikroskopie (STM).

V experimentální části je nejprve popsána příprava čistého Ag(111). Následně bylo popsáno pokrytí povrchu Ag(111) jednotlivými molekulami pro získání představy o tom, jak se na povrchu molekuly chovají samostatně. Metodou LEEM byly naměřeny snímky povrchu v režimu BF a difrakční snímky a bylo zjištěno, že při depozici samotného TCNQ docházelo ke změně uspořádání struktury v závislosti na míře pokrytí. Pomocí metod LEEM a STM byla také představena plně deprotonovaná δ -fáze molekul BDA, která vznikla při zahřátí vzorku na vyšší teploty odštěpením vodíkových kationtů.

Další část této práce je zaměřena na tvorbu a popis mixovaných fází BDA a TCNQ na povrchu Ag(111), které se smíchaly po zahřátí na dostatečně vysokou teplotu. V prvních experimentech byly nejprve deponovány molekuly TCNQ a poté BDA. Pomocí metody LEEM a STM bylo zjištěno, že v případě velkého pokrytí (přibližně 70 % a vyšší) molekulami TCNQ a následné depozici molekul BDA sice může docházet ke vzniku mixovaných struktur, ale získané difrakční snímky jsou podobné samotnému TCNQ. To může být způsobeno tím, že molekuly BDA se preferenčně vážou k povrchu substrátu než k TCNQ ostrůvkům, a tak se při zahřátí kvůli slabé interakci snáze desorbují. Pro získání jistoty, zda se na povrchu Ag(111) vytvořila mixovaná fáze nebo pouze samostatné struktury tvořené molekulami TCNQ a BDA zvláště, by bylo potřeba dalších experimentů. V dalších experimentech bylo změněno pořadí a poměr depozic, kdy se již mixovaná fáze na povrchu Ag(111) s jistotou vytvořila a uspořádala se do malých molekulárních ostrůvků. Tato heteromolekulární struktura byla charakterizovaná pomocí metody LEEM a z naměřených mikrodifrakčních snímků byl sestaven model a popsána její elementární buňka: $\begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$.

Jelikož je BDA schopna deprotonovat, je následná charakterizace vytvořených heteromolekulárních struktur poměrně složitá, protože se může BDA na povrchu nacházet ve vícero fázích najednou. Po depozici se molekuly BDA na povrchu nachází v α -fázi. Mohou se však vlivem deprotonace přeměnit i na jinou, např. β -fázi. Abychom měli jistotu, že se na zkoumaném povrchu nachází BDA pouze v jedné fázi, byla v dalších experimentech před následnou depozicí TCNQ na povrchu Ag(111) připravena plně deprotonovaná δ -fáze. Z BF snímků po zahřátí bylo zjištěno, že se na povrchu Ag(111) nacházely jak ostrůvky mixované fáze, tak δ -fáze BDA, tomu odpovídal i difrakční obrazec, na kterém byly vidět difrakční body mixované fáze i samotné δ -fáze BDA. To bylo ověřeno pomocí vytvořeného modelu, na základě kterého byla určena elementární buňky mixované fáze: $\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 1 & 9 \end{pmatrix}$.

Pro kompletní charakterizaci mixovaných fází tvořených molekulami BDA a TCNQ je však třeba dalšího výzkumu, při kterém by byly vyzkoušeny i jiné depoziční parametry těchto molekul.

Literatura

- [1] Goiri, E., et al.: Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates. *Advanced Materials*, č. 28, 1340–1368, (2016), <https://doi.org/10.1002/adma.201503570>.
- [2] Zojer, E., et al.: The Impact of Dipolar Layers on the Electronic Properties of Organic/Inorganic Hybrid Interfaces. *Advanced Materials Interfaces* 6, č. 14, 1900581, (2019), <https://doi.org/10.1002/admi.201900581>.
- [3] Bouju, X., et al.: Bicomponent Supramolecular Architectures at the Vacuum–Solid Interface. *Chemical Review* 117, č. 3, 1407–1444, (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00389>.
- [4] Lüth, H.: A Morphology and Structure of Surfaces, Interfaces and Thin Films. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer International Publishing, (2015), ISBN 978-3-319107554.
- [5] Li, J., et al.: The self-assembly of a low symmetric aromatic carboxylic acid with meta-carboxyl groups regulated by pyridine derivatives. *Surface Science* 700, 121654, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121654>.
- [6] Bai, L.; Wang, N.; Li, Y.: Controlled Growth and Self-Assembly of Multiscale Organic Semiconductor. *Advanced Materials* 34, č. 22, (2022), <https://doi.org/10.1002/adma.202102811>.
- [7] Brown, W. H.; March, J.: carboxylic acid. *Encyclopedia Britannica* (2024). Dostupné online z: <https://www.britannica.com/science/carboxylic-acid>.
- [8] Zhu, N.; Osada, T.; Komeda, T.: Supramolecular assembly of biphenyl dicarboxylic acid on Au(111). *Surface Science* 601, č. 8, 1789–1794, (2007), <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.003>.
- [9] Procházka, P., et al.: Multiscale Analysis of Phase Transformations in Self-Assembled Layers of 4,4 -Biphenyl Dicarboxylic Acid on the Ag(001) Surface. *ACS Nano* 14, č. 6, 7269–7279, (2020), <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02491>.
- [10] Morab, S.; Sundaram, M. M.; Pivrikas, A.: Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors. *Coatings* 13, č. 9, (2023), <https://doi.org/10.3390/coatings13091657>.
- [11] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.: Fyzika 2, ISBN 978-80-214-4123-1.
- [12] Nunzi, J.: Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique* 3, č. 4, (2002), 523–542, [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01335-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01335-X).
- [13] Mitzel, T.: Organic Chemistry, Chapter 2, [Studijní text], St. Edward's University in Austin. Dostupné online z: <https://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD%28Mitzel%29/STARTHERE.htm>.
- [14] von Hauff, E.: *Field effect investigations of charge carrier transport in organic semiconductors*. [Disertační práce.] Oldenburg: Carl von Ossietzky Universität, 2005. 82 s.

LITERATURA

- [15] Otero, R.; Rodolfo, M.; Gallego, J.: A Comparative Computational Study of the Adsorption of TCNQ and F4-TCNQ on the Coinage Metal Surfaces'. *ACS Omega* 4, č. 16, 16906–16915, (2019), <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02154>.
- [16] Torrance, J. B.: The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal. *Accounts of Chemical Research*, č. 12, 79–86, (1979), <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50135a001>.
- [17] Kahn, A.: Fermi level, work function and vacuum level. *Mater. Horiz.* 3, č. 1, 7–10, (2016), <https://doi.org/10.1039/C5MH00160A>.
- [18] Bauer, E.: Surface microscopy with low energy electrons: LEEM. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 241, 146806, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.11.005>.
- [19] SPECS. User manual: Fe-leem p90 low energy electron microscope, version 2.1. SPECS Surface Nano Analysis GmbH (2015).
- [20] Tromp, R. M.: Low-Energy Electron Microscopy. *IBM Journal of Research and Development* 44, č. 4, (2000), 503–16, <https://doi.org/10.1147/rd.444.0503>.
- [21] Binnig, G.; Rohrer, H.: Scanning tunnelling microscopy. *Surface Science* 152, 17-26, (1985).
- [22] Makoveev, Anton O., et al.: Role of Phase Stabilization and Surface Orientation in 4,4 -Biphenyl-Dicarboxylic Acid Self-Assembly and Transformation on Silver Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* 126, č. 23, 9989–9997, (2022), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02538>.
- [23] Blowey, P. J., et al.: Characterization of Growth and Structure of TCNQ Phases on Ag(111). *Physical Review Materials* 3, č. 11, 116001, (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.116001>.
- [24] Procházka, P.; Čechal, J.: ProLEED Studio: Software for Modeling Low-Energy Electron Diffraction Patterns. *Journal of Applied Crystallography* 57, č. 1, 187–193, (2024): . <https://doi.org/10.1107/S1600576723010312>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

BDA	Kyselina 4,4'-bifenyl dikarboxylová
BF	Bright-field, režim světlého pole
CEITEC	Central European Institute of Technology, Středoevropský technologický institut
DF	Dark-field, režim tmavého pole
FTIR	Fourier-Transform Infrared spectroscopy, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, nejvyšší obsazený molekulový 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
MBE	Molecular Beam Epitaxy, epitaxe z molekulárních svazků
OFET	Organic Field Effect Transistor, organický tranzistor řízený polem
OLED	Organic Light Emitting Diode, organická dioda emitující světlo
PLD	Pulsed Laser Deposition, pulzní laserová depozice
SPM	Scanning Probe Microscopy, mikroskopie s rastrovací sondou
STM	Scanning Tunneling Microscopy, rastrovací tunelovací mikroskopie
TCNQ	Tetrakyanochinodimetan
UHV	Ultra-High Vacuum, ultravysoké vakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie