



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

RŮST ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ NA POVRCHU POLYKRYSALICKÝCH FÓLIÍ

GROWTH OF ORGANIC SEMICONDUCTORS ON POLYCRYSTALLINE FOILS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Hugo Weisz

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Hugo Weisz**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Procházka, Ph.D.**
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:

Růst organických polovodičů na povrchu polykrystalických fólií

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zvyšování efektivity elektronických zařízení založených na organických polovodičích je v současnosti vzhledem k jejich celosvětovému zastoupení velmi důležitým vědeckým směrem. Efektivita těchto zařízení velmi úzce souvisí se znalostí uspořádání organických molekul přímo na povrchu kovových elektrod, které však u reálných zařízení vykazují různé krystalografické terminace povrchu. V rámci této bakalářské práce bude jako substrát pro depozici organických molekul (4,4'-bifenyl dikarboxylová kyselina, BDA) v podmínkách ultravysokého vakua (Ultra-High Vacuum, UHV) použita stříbrná fólie, která bude po jejím žíhání vykazovat různé povrchové terminace. Pro charakterizaci terminace a uspořádání molekul na jejím povrchu bude využita nízkoenergová elektronová mikroskopie (Low-Energy Electron Microscopy, LEEM).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie o současném stavu vývoje v oblasti rozhraní mezi organickým polovodičem a kovem.
- 2) Žíhání stříbrných fólií ve vodíkové atmosféře a studium kvality povrchu.
- 3) Charakterizace krystalografických terminací povrchu stříbrných fólií metodou LEEM.
- 4) Depozice a charakterizace vrstvy organických molekul na stříbrné fólii.

Seznam doporučené literatury:

FAHLMAN, Mats; FABIANO, Simone; GUESKINE, Viktor; SIMON, Daniel; BERGGREN, Magnus et al. Interfaces in organic electronics. Online. Nature Reviews Materials. 2019, roč. 4, č. 10, s. 627-650. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0127-y>. [cit. 2023-11-06].

FRANCO-CAÑELLAS, Antoni; DUHM, Steffen; GERLACH, Alexander a SCHREIBER, Frank. Binding and electronic level alignment of π -conjugated systems on metals. Online. Reports on Progress in Physics. 2020, roč. 83, č. 6, 066501. ISSN 0034-4885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab7a42>. [cit. 2023-11-06].

WALDRIP, Matthew; JURCHESCU, Oana D.; GUNDLACH, David J. a BITTLE, Emily G. Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier. Online. Advanced Functional Materials. 2020, roč. 30, č. 20, 1904576. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904576>. [cit. 2023-11-06].

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 zabývá využitím stříbrných a měděných polykrystalických fólií jako substrátu pro depozici 4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny (BDA). Úvodní část experimentální práce je zaměřena na využití různých metod čištění polykrystalických fólií, zejména v podmínkách ultravysokého vakua. Stříbrné a měděné polykrystalické fólie byly, před i po depozici molekul, charakterizovány fotoemisní elektronovou mikroskopií (PEEM z anglického „photoemission electron microscopy“) a nízkenergií elektronovou mikroskopií (LEEM z anglického „low-energy electron microscopy“).

Summary

This bachelor thesis is focused on the utilization of silver and copper polycrystalline foils as substrates for the deposition of 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid (BDA). The first part of the experimental work focuses on the cleaning of polycrystalline foils, especially under ultra-high vacuum conditions. Silver and copper polycrystalline films were characterized using photoemission electron microscopy (PEEM) and low-energy electron microscopy (LEEM) before and after molecular deposition.

Klíčová slova

Organické polovodiče, polykrystalické fólie, metody čištění, depozice molekul, BDA, PEEM, LEEM

Keywords

Organic semiconductors, polycrystalline foils, cleaning methods, molecular deposition, BDA, PEEM, LEEM

WEISZ, H. *Růst organických polovodičů na povrchu polykrystalických fólií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 39 s. Vedoucí Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

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

Hugo Weisz

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu své práce Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D, za odborné vedení a konzultaci této práce. Dále bych chtěl poděkovat celé výzkumné skupině v CEITEC Vysoké učení technické v Brně za pomoc v laboratoři. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Hugo Weisz

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická část	5
1.1 Organické polovodiče	5
1.2 Rozhraní mezi organickým polovodičem a kovem	6
1.3 Metody čištění stříbra a mědi	8
1.4 BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylová kyselina)	9
1.5 Samouspořádávání a deprotonace molekul	10
2 Experimentální metody	11
2.1 Plasma Pro System 100	11
2.2 Komplexní UHV systém	11
2.3 Depoziční komora	12
2.4 Přeparační komora	12
2.5 Nízkoenergová elektronová mikroskopie	13
3 Experimentální část	15
3.1 Měděné polykrystalické fólie	16
3.1.1 UHV čištění	16
3.1.2 Čištění pomocí Plasma Pro System	16
3.1.3 Čištění fólií s grafénovou vrstvou	18
3.1.4 Analýza povrchu metodou PEEM	19
3.1.5 LEEM (studium krystalografické struktury povrchu)	20
3.1.6 LEEM (studium povrchu po depozici)	22
3.2 Stříbrné polykrystalické fólie	29
3.2.1 UHV čištění	29
3.2.2 Čištění chemickým leptáním	29
3.2.3 Čištění pomocí Plasma Pro System	30
3.2.4 LEEM (studium krystalografické struktury povrchu)	32
3.2.5 LEEM (studium povrchu po depozici)	32
Závěr	35
Literatura	37

Úvod

Organické polovodiče jsou materiály složené z π -konjugovaných organických molekul nebo polymerů, které vynikají svou flexibilitou a možností úpravy elektronických vlastností prostřednictvím změn chemické struktury. Tyto materiály nacházejí široké uplatnění v moderní elektronice, včetně organických světelných diod (OLED z anglického „organic light-emitting diode“), organických polem řízených tranzistorů (OFET z anglického „organic field-effect transistor“), fotovoltaických článků, senzorů, nebo světelných čidel. Jejich jedinečné vlastnosti, jako je nízká hmotnost, pružnost a nízká cena výroby, je činí atraktivními pro vývoj nových elektronických zařízení a technologií.

Pro výrobu funkčních elektronických zařízení však musí být zajištěn efektivní přenos náboje skrz rozhraní mezi vodivým kontaktem a organickým polovodičem. V rámci této bakalářské práce se zaměříme na využití stříbrných a měděných polykrystalických fólií jako substrátů pro růst a studium chování organických molekul. V teoretické části práce bude představena rešeršní studie objasňující základní elektronické vlastnosti organických polovodičů, a také jejich chování na rozhraní s kovem. Dále budou představeny různé metody čištění kovových povrchů, které jsou před depozicí organických molekul zcela zásadní pro kvalitu dále vytvořeného rozhraní. Po depozici molekul hraje zásadní roli krystalografická orientace povrchu, která ovlivňuje vlastnosti vytvořeného rozhraní. Právě proto jsou pro výzkum ideální polykrystalické fólie, na kterých jsme rychle schopni porovnávat velké množství krystalografických orientací a jejich vliv na uspořádávání molekul.

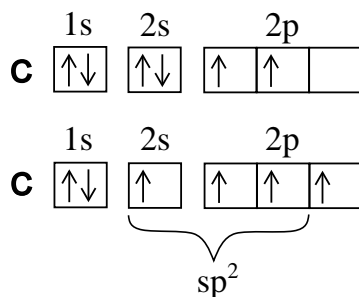
Experimentální část práce je rozdělena na dvě hlavní části podle typu kovového substrátu. V každé části jsou uvedeny různé způsoby čištění fólií, a také následná charakterizace jejich povrchu v podmínkách ultravysokého vakua (UHV z anglického „ultra-high vacuum“) nízkoenergiíovou elektronovou mikroskopií (LEEM z anglického „low-energy electron microscopy“). Nejvyšší kvality substráty byly poté použity pro depozici molekul 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny (BDA) a v LEEM mikroskopu byl studován vliv krystalografické terminace substrátu na uspořádání molekul.

1. Teoretická část

1.1 Organické polovodiče

Organické polovodiče jsou materiály, které vykazují vlastnosti polovodičů, jsou však tvořeny organickými molekulami nebo polymery složenými převážně z uhlíkových a vodíkových atomů. Oproti klasickým polovodičům je tak jejich struktura náchylnější na externí vlivy, což značně ovlivňuje jejich elektronické vlastnosti. Základním stavebním prvkem organických molekul je aromatické jádro složené ze šesti uhlíkových atomů se střídající se jednoduchou a dvojnou vazbu. Pro jedinečné vlastnosti organických molekul je zcela zásadní konjugace systému, která usnadňuje pohyb volných elektronů. Tato vlastnost přispívá ke stabilitě a elektrické vodivosti molekul.

Atom uhlíku obsahuje 6 elektronů. V základním stavu jsou elektrony v konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$. V tomto stavu se ovšem uhlík nachází velmi zřídka a dochází k excitaci, kdy elektron z $2s$ orbitalu přechází do $2p$ orbitalu, jak je schematicky ukázáno na obrázku 1.1.

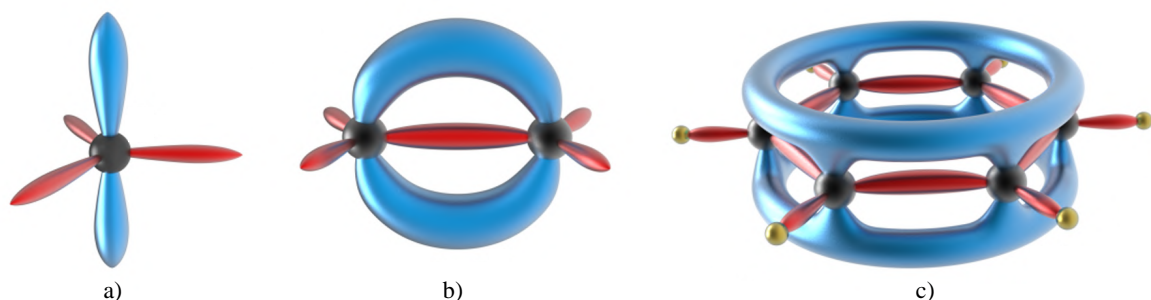


Obrázek 1.1: Elektronová konfigurace uhlíku v základním a excitovaném stavu. V excitovaném stavu může docházet k hybridizaci orbitalů uhlíku. Například sp^2 jak je ukázáno na obrázku.

Pro dosažení stabilnější konfigurace dochází v atomu uhlíku k procesu hybridizace, při které jsou různou kombinací $2s$ a $2p$ orbitalů vytvářeny hybridní orbitály. Pro organické polovodiče je typická kombinace jednoho s a dvou p orbitalů k vytvoření hybridizovaného sp^2 orbitalu, jehož části jsou vzájemně v jedné rovině orientovány pod úhly 120° . Tento orbital, schematicky znázorněn červenou barvou na obrázku 1.2a), vytváří mezi sousedícími uhlíkovými atomy v organických polovodičích silné σ -vazby.

Poslední p_z orbital, který v obrázku značí modrá barva, je orientován kolmo k rovině σ -vazeb. Jak je schematicky ukázáno na obrázku 1.2b), v případě sousedících uhlíkových atomů mohou jejich p_z orbitály interagovat, a tvořit tak slabší π -vazby, což

napomáhá i k jejich stabilizaci. Na obrázku 1.2c) je zobrazeno benzenové jádro, které je základním stavebním prvkem organických polovodičů. Interakcí jednotlivých p_z orbitalů mezi sebou vzniká molekulární orbital přes všechny atomy uhlíku, ve kterém se nachází delokalizované elektrony, které jsou zásadní pro celkový pohyb a přenos náboje.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění orbitalů a) atomu uhlíku, b) dvou sousedících atomů uhlíku a c) benzenového jádra. Červenou barvou jsou v obrázcích značeny sp^2 hybridizované orbitály, které jsou vzájemně v jedné rovině orientovány pod úhly 120° . Tyto orbitály vytváří v organických polovodičích silné σ -vazby. Modrou barvou jsou schematicky značeny p_z orbitály, které jsou zásadní pro stabilizaci molekul a tvorbu π -konjugovaných systémů. Obrázek použit se svolením autora (Pavla Procházky).

U klasických polovodičů je vodivost zajištěna excitací elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Při excitaci elektron překoná pás zakázaných energií (E_G) a dostává se do vodivostního pásu, přičemž za sebou zanechá díru ve valenčním pásu. K elektrické vodivosti tedy přispívají jak elektrony ve vodivostním pásu, tak i neobsazené hladiny, neboli díry, které zůstaly ve valenčním pásu [1]. Organické polovodiče umožňují pohyb volných elektronů díky π -konjugaci, která umožňuje delokalizaci elektronů a jejich pohyb. Díky malým vzdálenostem mezi molekulami jsou elektrony schopny mezi jednotlivými molekulami tunelovat.

1.2 Rozhraní mezi organickým polovodičem a kovem

Ve funkčním elektronickém zařízení je nevyhnutelně nutné zajistit přenos elektrického náboje skrz rozhraní mezi vodivým kontaktem a organickým polovodičem. Průchod nosičů náboje je značně ovlivněn právě na rozhraní, což přímo ovlivňuje funkčnost vyráběných zařízení. Výzkum chování organických molekul na povrchu kovu se tak stal středem zájmu mnoha vědeckých skupin po celém světě [2]. V této práci se budeme převážně zabývat substráty jako měď a stříbro.

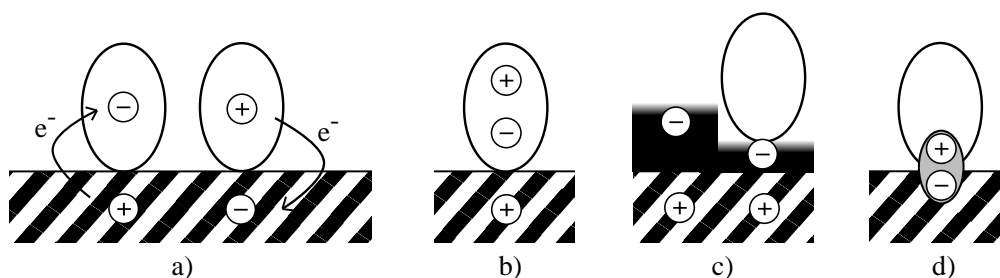
Velmi důležitou charakteristikou kovového povrchu je výstupní práce (WF, z anglického „work function“), která je definována jako energie potřebná k přesunutí elektronu z Fermiho hladiny (E_F) do hladiny vakua (E_V), tedy

$$WF = E_V - E_F. \quad (1.1)$$

Výstupní práce je měřena jako kombinace dvou složek, které nelze experimentálně rozdělit. První, dominantní složkou je objemová část výstupní práce, související s uspořádáním atomů uvnitř kovu. Druhou složkou je povrchová část výstupní práce, která vychází z přeuspořádání elektronové hustoty na povrchu kovu. Ukončení krystalové mřížky na povrchu kovu způsobí, že oblak elektronů proniká směrem ven z materiálu, což způsobí vytvoření záporně nabitě oblasti nad povrchem a kladně nabitě oblasti pod povrchem kovu. Vzniká tedy dodatečný elektrický dipól, který zvyšuje výstupní práci. Velikost dipólu závisí na materiálu a krystalografické terminaci povrchu, která může způsobit změnu výstupní práce až kolem jednoho eV.

Při depozici molekul na povrch kovu často dochází k jejich adsorpci. Tento proces je možné rozdělit na dva hlavní typy, a to fyzisorpci a chemisorpci. U fyzisorpce je síla interakce malá a molekuly s povrchem interagují pomocí van der Waalsových sil [3]. Při chemisorpci molekuly mohou vytvářet vazbu a dochází k silné chemické interakci.

Změna výstupní práce kovu vlivem adsorbovaných molekul je komplexní záležitost ovlivněná mnoha faktory souvisejícími se vznikem vazeb mezi substrátem a molekulou. Časté typy interakcí jsou ukázány na obrázku 1.3. Doposud nebyla vytvořena ucelená teorie, která by veškeré jevy současně zahrnovala. Pokud se jedná o slabě interagující systémy, u kterých nedochází k vytváření vazeb nebo přenosu náboje mezi substrátem a molekulou (jako jsou například adsorbované inertní molekuly), elektrický dipól na povrchu kovu související s povrchovou částí výstupní práce může být potlačen. Tento jev, schematicky ukázaný na obrázku 1.3c), se nazývá „push-back“ efekt a vždy snižuje výstupní práci. V případě silně interagujících systémů vázaných chemisorpcí dochází k přenosu náboje mezi substrátem a molekulou, což zapříčiní vznik dodatečných dipólů, které mohou zvyšovat nebo snižovat výstupní práci. Síla a typ vazby mezi substrátem a první molekulární vrstvou má zásadní vliv na elektrické vlastnosti systému. Výstupní práce a další související parametry tedy mohou být záměrně modifikovány pomocí ladění dipólu na povrchu materiálu, například deponováním silných elektronových akceptorů nebo donorů [4, 5].

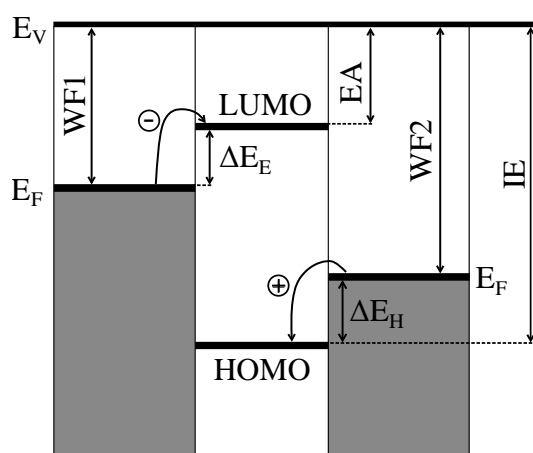


Obrázek 1.3: Faktory ovlivňující tvoření dipólu na povrchu kovu. a) Přenos elektrického náboje mezi substrátem a molekulami. b) Vytvoření dodatečného dipólu na povrchu. c) Přeskupení elektronů nad povrchem kovu („push-back“ efekt). d) Chemická interakce mezi kovem a adsorbovanou molekulou.

Pro popis elektrických vlastností těchto systémů je vhodné používat energiové diagramy, jako je ukázáno například na obrázku 1.4, který zjednodušeně zobrazuje ener-

giové hladiny organického polovodiče umístěného mezi dvěma elektrodami s různými hodnotami výstupní práce. Nejvyšší obsazená hladina organického polovodiče je nazývána HOMO (z anglického „highest occupied molecular orbital”) a nejnižší neobsazená LUMO (z anglického „lowest unoccupied molecular orbital”). Další důležitou charakteristikou je ionizační energie (IE), což je energie potřebná k přesunutí elektronu ze stavu HOMO do hladiny vakua. Energie získaná z přesunu elektronu z hladiny vakua do stavu LUMO se nazývá elektronová afinita (E_A) [6, 7].

Ve funkčním elektronickém zařízení je nutné zajistit, aby mohl snadno probíhat přenos náboje mezi elektrodami a organickým polovodičem. Při tomto přenosu musí elektron (nebo díra) překonat bariéru mezi výstupní prací elektrody a elektronovou afinitou (nebo ionizační energií) organického polovodiče. Tato energetická bariéra, kterou je možné překonat například přiložením elektrického napětí, je na obrázku 1.4 označena jako ΔE_E (ΔE_H). Výstupní práci elektrod je možné ovlivňovat dříve zmíněnými metodami, což umožňuje modifikovat energetické hladiny a snižovat hodnoty ΔE_E a ΔE_H . V ideálním případě dochází k vyrovnání energetických hladin a vysoké pohyblivosti nosičů náboje skrz rozhraní.



Obrázek 1.4: Zjednodušené schematické znázornění energetických hladin v zařízení, které se skládá ze dvou kovových elektrod a organického polovodiče. Kovové elektrody v tomto případě vykazují různé hodnoty výstupních prací $WF1$ a $WF2$. HOMO a LUMO označují nejvyšší obsazenou hladinu a nejnižší neobsazenou hladinu organického polovodiče. Rozdíl mezi výstupními pracemi kovů a HOMO a LUMO hladinami organického polovodiče (ΔE_E , ΔE_H) vytváří bariéry bránící přechodu nosičů náboje skrz rozhraní [8, 9, 10].

1.3 Metody čištění stříbra a mědi

Jedním z klíčových faktorů pro měření jakéhokoli materiálu pomocí nízkoenergievého elektronového mikroskopu je čistota jeho povrchu. Z tohoto důvodu je velmi důležité zvolit vhodnou metodu čištění. Měděné i stříbrné fólie použité k měření v této práci byly vyrobeny procesem válcování. I přes následné čištění ve výrobním procesu ovšem na fóliích zůstávají nečistoty a nerovnosti, a nejsou tak bez dalších úprav vhodné k měření. K přípravě fólií byly použity různé způsoby čištění, a to leptání, žihání a odprašování.

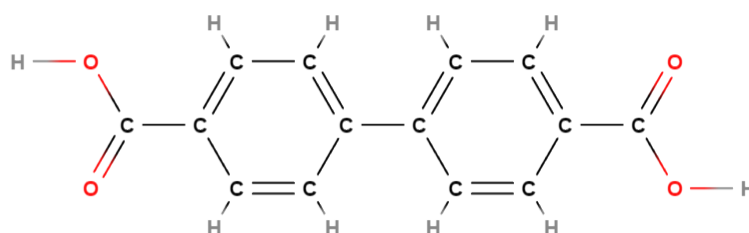
U prvního způsobu čištění, tedy při metodě leptání, dochází v roztoku chemickou reakcí k postupnému odstraňování povrchových vrstev fólie. Pro leptání mědi lze použít například FeCl_3 , CuCl_2 , HNO_3 a další. Pro leptání stříbra lze využít například $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , KMnO_3 . Výhodou leptání je možnost využití této metody pro specifické odstranění materiálu (užitečné například v litografii), ale nevýhodou je možné poškození substrátu a vznik kontaminace nečistotami v roztoku.

Druhou metodou čištění je žíhání povrchu. Metoda spočívá ve vystavení vzorku vysoké teplotě ve zvolené atmosféře po určitou dobu. Tuto metodu lze využít i v podmínkách ultravysokého vakua (UHV z anglického „ultra-high vacuum“), což může být příznivé pro kvalitu povrchu v důsledku absence nečistot z okolí. Při zahřátí na vysoké teploty dochází ke zvýšené difuzi povrchových atomů, a v určitých případech tedy k vyrovnávání povrchu. Současně dochází i k desorpci nečistot a odpařování substrátových atomů. V případě polykrystalických folií navíc může dojít při vyšších teplotách i k rekrytalizaci jednotlivých zrn, která má za následek tvorbu nových zrn. Kvalita výsledného povrchu je značně ovlivněna i rychlostí chlazení a difuzivitou nečistot v objemu, jelikož nečistoty mohou během žíhání difundovat do objemu fólie a při chlazení opět precipitovat na povrch.

Poslední uvedenou metodou je odprašování povrchu v UHV podmínkách. Tato metoda spočívá v urychlování iontů, které následně dopadají na povrch vzorku a předávají mu svoji kinetickou energii. Tímto způsobem jsou odprašovány povrchové vrstvy substrátu společně s adsorbovanými nečistotami. Rychlost a velikost oblasti odprašování lze ovlivňovat pomocí šířky svazku iontů, urychlovacího napětí a počtu dopadajících iontů, který silně závisí na toku použitého plynu. K odprašování je možné použít jak inertní plyny jako je argon, xenon nebo neon, tak i reaktivní jako například kyslík. Po odprašování získáme čistý, avšak nerovný amorfní povrch. Z tohoto důvodu je nutné vzorek následně žíhat.

1.4 BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylová kyselina)

V této bakalářské práci se budeme zabývat chováním molekuly BDA. Molekula BDA se skládá ze dvou fenylových skupin, na jejichž koncích jsou navázány dvě karboxylové skupiny COOH . Strukturní vzorec molekuly BDA je ukázán na obrázku 1.5. Detailnějšímu chování molekuly BDA na substrátu se bude věnovat následující kapitola.



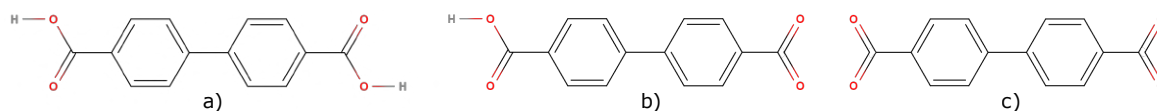
Obrázek 1.5: Chemická struktura molekuly 4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny.

1.5 Samouspořádávání a deprotonace molekul

Samouspořádávání molekul („molecular self-assembly“) je proces, při kterém se z původně náhodně orientovaných molekul vytvářejí vlivem atomárních sil uspořádaně opakující se vzory. Tento proces je považován za jednu z nejslibnějších metod pro hromadnou výrobu nanostruktur s požadovanými vlastnostmi [11, 12]. Uspořádávání molekul na površích je důležité zejména pro výsledné vlastnosti elektronických a optických zařízení založených na organických molekulách, jako například organické polemy řízené tranzistory OFET (z anglického „organic field-effect transistors“), organické světelné diody OLED (z anglického „organic light-emitting diode“), nebo fotovoltaické solární články [13]. V této práci se budeme zabývat samouspořádanými nanostrukturami π -konjugovaných molekul, které by na elektrodách nebo integrovaných obvodech mohly najít využití v zařízeních na základě svých optoelektronických vlastností [14].

Samouspořádání molekul je velmi citlivé na chemické změny molekul, jakými může být například deprotonace, což je proces, při kterém dochází k odstranění protonu H^+ z molekuly (znázorněno na obrázku 1.6). V případě uspořádaných molekul karboxylových kyselin na površích kovů může být deprotonace karboxylových skupin tepelně aktivována, což obvykle vyvolá celkové přeuspořádání vrstvy. Karboxylové kyseliny hrají významnou roli v samouspořádávání mnoha struktur s vodíkovou vazbou a fungují jako stavební bloky pro tvorbu komplexních struktur na površích [15].

V této práci se budeme zabývat chováním BDA molekul na površích stříbrných a měděných polykrystalických fólií, které vykazují různé krystalografické terminace povrchu. Deprotonace karboxylových skupin BDA molekul závisí převážně na materiálu substrátu, a tedy na jeho reaktivitě. Zatímco při depozici BDA molekul na stříbrné krystaly s (111) a (100) terminací zůstávají BDA molekuly při pokojové teplotě plně protonovány a deprotonace je vyvolána až následným zahříváním [15, 16], po depozici na měděný povrch s (100) terminací dochází při pokojové teplotě k jejich úplné deprotonaci [17]. Bylo ale ukázáno, že krystalografická terminace povrchu má také velký vliv, a při depozici BDA molekul na povrch mědi s (111) terminací dochází za pokojové teploty pouze k částečné deprotonaci [18, 19]. I když jednotlivá BDA molekula může existovat pouze ve třech chemických stavech, tedy plně protonovaném, částečně deprotonovaném (jedna z karboxylových skupin BDA je deprotonována) a plně deprotonovaném, může během tepelné deprotonace na površích kovů docházet k tvorbám většího množství stabilních fází s různým stupněm celkové deprotonace [15].



Obrázek 1.6: 4,4'-bifenyldikarboxylová kyselina a) protonovaná, b) částečně deprotonovaná, c) deprotonovaná.

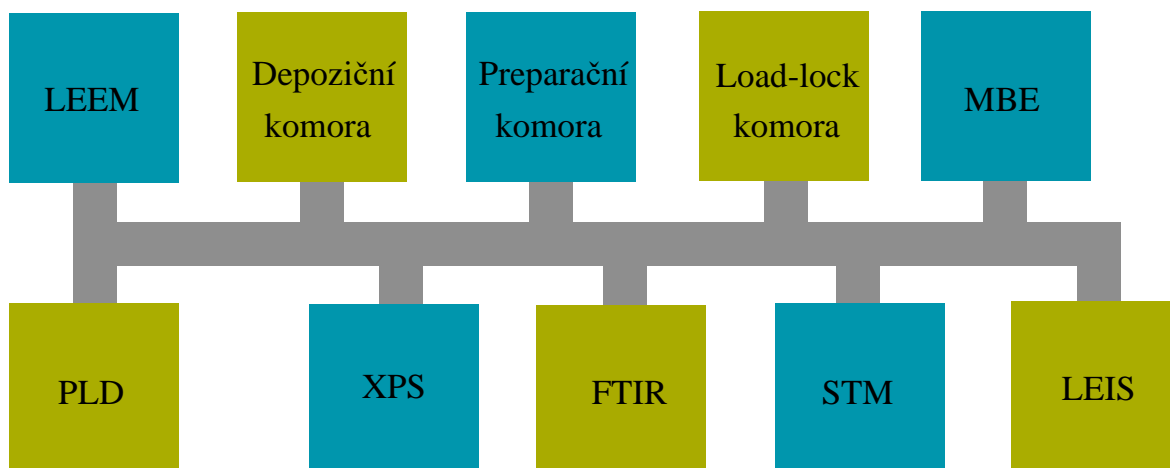
2. Experimentální metody

2.1 Plasma Pro System 100

Plasma Pro System 100 od firmy Oxford Instruments je komerční zařízení umožňující růst tenkých vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze aktivované plazmatem. V této bakalářské práci bylo zařízení využíváno pro vysokoteplotní žíhání polykrystalických fólií ve vodíkové a argonové atmosféře. Při zahřívání vzorku na vysoké teploty, zejména ve vakuu, dochází k odpařování povrchových atomů, což negativně ovlivňuje kvalitu povrchu. Tento jev se dá potlačit použitím inertních plynů jako atmosféry. Kromě zpomalení odpařování má žíhání v atmosféře vodíku a argonu i jiné výhody jako například snížení kontaminace a oxidace substrátu. Přesným parametrům žíhání a kvalitě získaného povrchu se budeme věnovat v dalších kapitolách.

2.2 Komplexní UHV systém

Veškeré měření a příprava vzorků v této bakalářské práci probíhala v laboratořích CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Většina přípravy a měření probíhala v komplexním UHV systému, což je soubor přístrojů, které jsou vzájemně propojeny. Tento systém, schematicky ukázaný na obrázku 2.1, umožňuje současně přípravu i charakterizaci vzorků. Hlavní výhodou komplexního UHV systému je, že se vzorky mohou v UHV podmínkách snadno přesouvat mezi jednotlivými přístroji, a nejsou tak vystaveny atmosférickému tlaku.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění komplexního UHV systému.

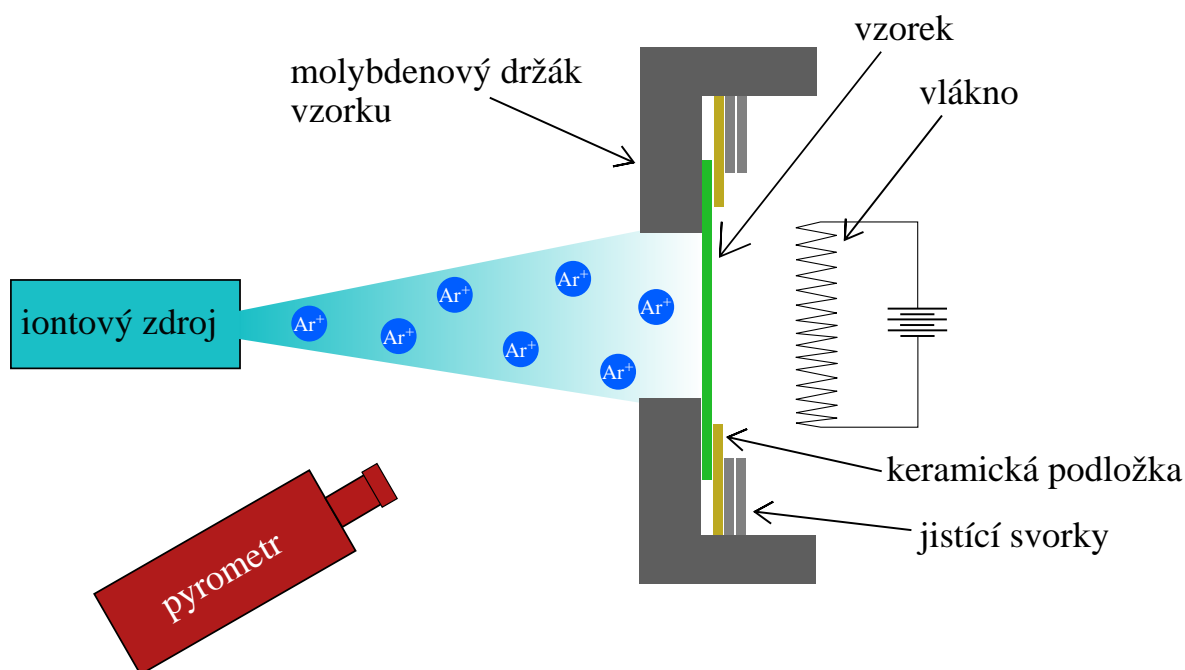
Základní tlak uvnitř komplexního systému dosahuje ve většině přístrojů $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, tento tlak je udržován kombinací titanových sublimačních, turbomolekulárních a iontových vývěv. Jednotlivé komory přístrojů jsou odděleny uzavíratelnými ventily.

2.3 Depoziční komora

Příprava tenkých vrstev probíhala v depoziční komoře. Depozice probíhá metodou termálního odpařování. Deponovaný materiál je umístěn v kalíšku efuzní cely (OEZ40 od firmy MBE Komponenten), zde je zahříván a molekuly dopadají na vzorek umístěný nad efuzní celou. Přesné parametry zahřívání a doby depozic jsou uvedeny u jednotlivých experimentů. Depozice probíhá při tlaku $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. K depozici byly použity molekuly BDA od firmy Sigma-Aldrich (97% čistota).

2.4 Přeparační komora

Velká část přípravy každého vzorku probíhala v přeparační komoře komplexního UHV systému. Přeparační komora byla využívána k žíhání a odprašování vzorků (schematicky znázorněné na obrázku 2.2). Vzorek byl zahříván wolframovým vláknem ze zadní strany držáku. Na vlákno je přivedeno napětí 1 kV a při průchodu elektrického proudu se vlákno zahřívá a emituje elektrony, které vzorek zahřívají. Pomocí velikosti proudu protékajícího vláknem je možné regulovat počet emitovaných elektronů.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění žíhání a odprašování povrchu vzorku v přeparační komoře.

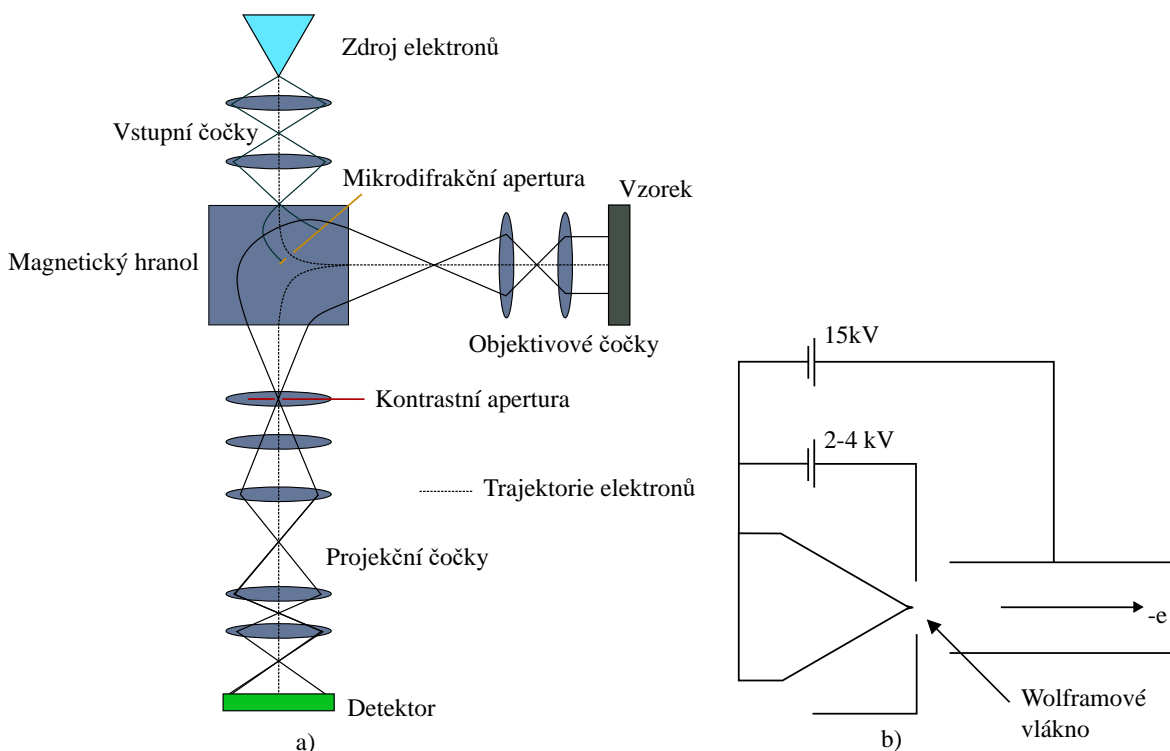
Teplota vzorku je měřena pomocí termočlánku umístěného v blízkosti vzorku a pyrometru namířeného na přední stranu vzorku. K odprašování je využito argonových

iontů, které jsou urychlovány iontovým dělem na 2 kV a dopadají na povrch vzorku. Odprašování je možné použít současně s žiháním, v této bakalářské práci byly však tyto metody vždy využívány odděleně.

2.5 Nízkoenergiiová elektronová mikroskopie

Nízkoenergiiová elektronová mikroskopie LEEM (z anglického „low energy electron microscopy“⁴⁾ je zobrazovací metoda využívající detekce zpětně odražených elektronů o velmi nízké energii. Hlavní výhodou této metody je možnost pozorování povrchu v reálném čase, a také rychlého přechodu mezi pozorováním reálného povrchu a nízkoenergiiovou elektronovou difrakcí.

K měření dat v této bakalářské práci byl využit nízkoenergiiový elektronový mikroskop FE-LEEM P90 od firmy SPECS, který je schematicky znázorněn na obrázku 2.3a). Zdrojem elektronů je studená katoda z wolframového vlákna, schematicky znázorněna na obrázku 2.3b), která oproti termoemisním katodám vykazuje nižší energiový rozptyl. Elektrony jsou urychleny napětím 15 kV skrz sérii vstupních čoček do magnetického hranolu, kde je jejich dráha stočena o 90°. Elektronový svazek je následně zaostřen uzemněnou objektivovou čočkou. Na vzorek je přivedeno napětí ~ 15 kV a elektrony jsou na malé vzdálenosti zpomaleny silným elektrickým polem mezi objektivovou čočkou a vzorkem na velmi nízké energie v rozsahu obvykle 0–20 eV. Základní tlak v komoře se vzorkem je $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Zpětně rozptýlené elektrony vzorkem jsou následně urychleny objektivovou čočkou. Svazek poté opět prochází magnetickým hranolem, kde je vychýlen o 90° a po průchodu další sérií čoček dopadá na detektor.



Obrázek 2.3: Schematické znázornění a) elektronového mikroskopu FE-LEEM P90 od firmy SPECS, b) zdroje elektronů uvnitř mikroskopu.

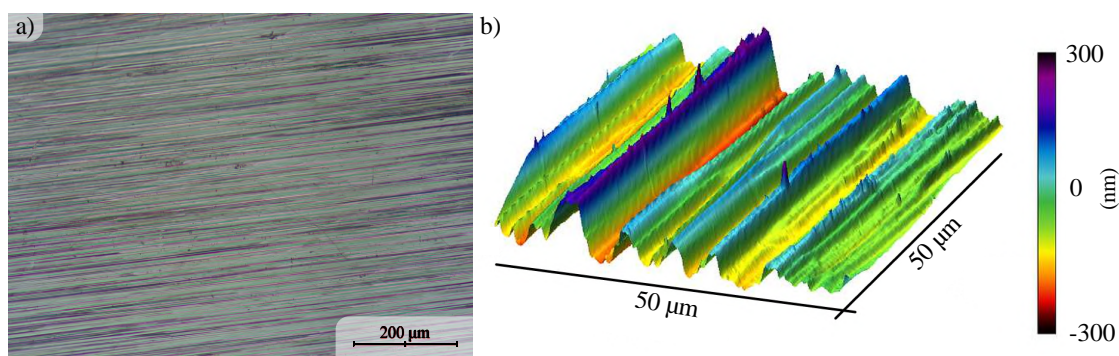
Toto uspořádání elektronového mikroskopu umožňuje využití speciálních apertur pro dva základní zobrazovací módy, a to mikrodifrakci a pozorování ve světlém poli (BF z anglického „bright field“). Při mikrodifrakci je apertura používána pro omezení velikosti ozařovacího elektronového svazku dopadajícího ze zdroje elektronů na vzorek. Jsme tedy schopni omezit šířku svazku a ozářit pouze malou část vzorku, a tím sledovat difrakční obrazec této oblasti. Apertura umožňuje omezit svazek kruhovými otvory o velikostech 5, 10, 20, 50 a 100 μm . Tyto velikosti otvorů odpovídají kruhové oblasti elektronového svazku na vzorku o průměru 185 nm až 3,7 μm .

V BF módu omezuje kontrastní apertura v ohniskové rovině objektivové čočky veškeré difraktované svazky vyjma centrální stopy. Projekcí tohoto bodu je možné získat kvalitní snímky reálného povrchu. Další výhodou tohoto módu je možnost pro zobrazení i jiných než centrálních bodů, a vytvoření tak snímků temného pole (DF z anglického „dark field“). Průměry apertur, které lze použít, jsou 10–70 μm .

3. Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce je zaměřena na využití měděných a stříbrných polykrystalických folií jako substrátu pro depozici molekul karboxylových kyselin. Uspořádání výsledných vrstev bylo analyzováno metodou LEEM. Jako substrát byly využity komerční měděné a stříbrné fólie.

Zásadní podmínkou pro využití metody LEEM k charakterizaci vzorků je jejich velmi rovný a čistý povrch. Pro charakterizaci polykrystalických folií je tedy nutný co nejrovnější povrch bez nečistot. Vzhledem k tomu, že komerční výroba polykrystalických folií zahrnuje válcování, je jejich povrch velmi hrubý a často obsahuje velký počet různých nečistot. Obrázek 3.1 ukazuje typický snímek povrchu válcované měděné fólie pořízený optickým mikroskopem, a také její topografii pořízenou mikroskopem atomárních sil. Takovýto povrch je pro LEEM měření bez dalších úprav naprosto nevyhovující. Nejenže povrch obsahuje nečistoty a oxidovou vrstvu, ale zvrásnění povrchu způsobené válcováním přesahující i více než 500 nm rozptyluje nízkoenergiové elektrony do různých směrů a znemožňuje měření.



Obrázek 3.1: Typický povrch měděné polykrystalické fólie před čištěním. Povrch fólie měřený a) v optickém mikroskopu a b) topografie povrchu získaná pomocí mikroskopu atomárních sil.

Pro odstranění hrubých nečistot z povrchu byly tedy veškeré fólie před vložením do UHV podmínek vždy nejdříve čištěny v organických rozpouštědlech (aceton, isopropylalkohol) umístěných do ultrazvukové lázně po dobu jedné hodiny. Následně byly fólie vysušeny proudem dusíku a co nejdříve dále čištěny.

Pro následující čištění vzorku byly zvoleny dva odlišné postupy. Prvním bylo okamžité vložení vzorku do preparační komory komplexního UHV systému a jeho následné žíhání a odprašování iontovým svazkem. Druhým postupem bylo vložení vzorku do přístroje Plasma Pro System 100 od firmy Oxford Instruments umožňující žíhání vzorků

za vysokých teplot ve vodíkové a argonové atmosféře. Oba postupy vykazovaly odlišné výsledky a budou prezentovány odděleně v následujících kapitolách.

3.1 Měděné polykrystalické fólie

Jako měděné polykrystalické substráty byly v této práci použity fólie od firmy MTI corporation (EQ-bccf-25u, 99,99 %) o tloušťce 25 μm .

3.1.1 UHV čištění

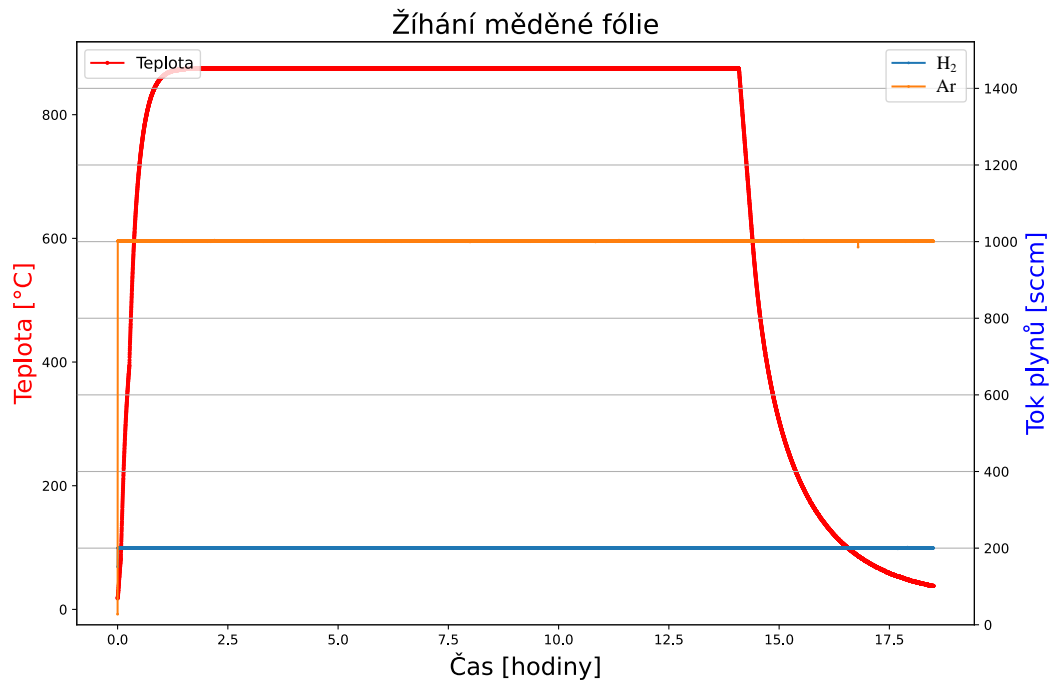
UHV čištění měděných polykrystalických fólií probíhalo přímo v preparační komoře komplexního UHV systému. Fólie byla čištěna kombinací metod žíhání a odprašování. Proces čištění vždy začal žíháním a poté následovalo odprašování. Tento cyklus byl dle potřeby opakován až šestkrát. Posledním krokem při této metodě bylo vždy žíhání, při kterém dochází k vyrovnávání povrchu po odprašování. Žíhání probíhalo při tlaku $2 \cdot 10^{-9}$ mbar a odprašování argonovými ionty při tlaku $9 \cdot 10^{-6}$ mbar s urychlovacím napětí 2 keV.

3.1.2 Čištění pomocí Plasma Pro System

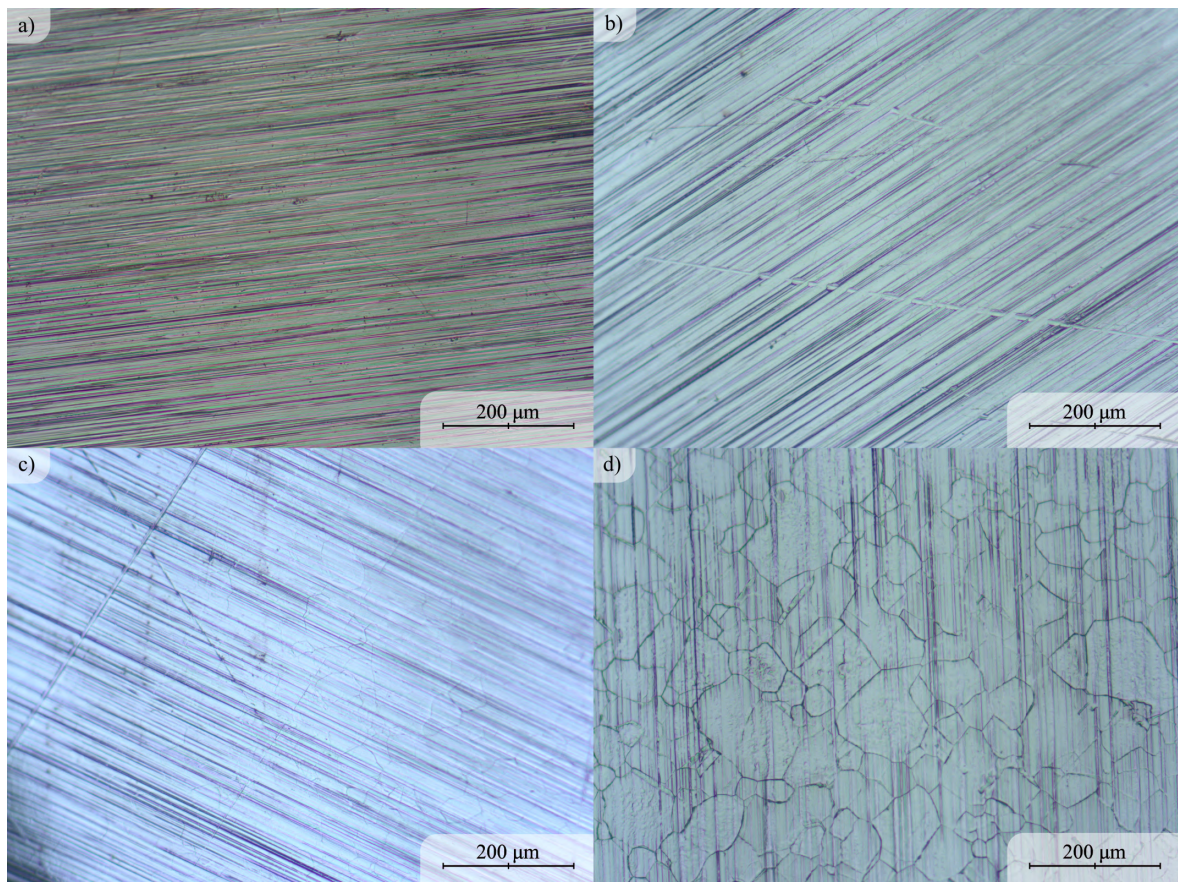
Druhým způsobem přípravy bylo žíhání měděné fólie v přístroji Plasma Pro System 100 v atmosféře vodíku a argonu na teplotu 600–875 °C. Všechny vzorky byly žíhány se stejným nastavením tlaku a toku plynů. Argon i vodík proudil do komory počítačem ovládanými ventily nastavenými na maximální možnou hodnotu, tedy 1000 sccm (standardní kubický centimetr za minutu, z anglického „standard cubic centimeter per minute“) pro argon a 200 sccm pro vodík. Tlak se při plně zavřeném škrticím ventilu (sloužícímu k omezení čerpací rychlosti plynu, a tedy nastavování tlaku) ustálil na hodnotě 3 mbar, což je také maximální možný tlak v aparatuře. Průběh teploty a toku plynů při žíhání na 875 °C je ukázán na obrázku 3.2. Dosažení a stabilizace maximální teploty trvalo 1,5 hodiny a následné žíhání 12,5 hodiny.

Po žíhání byly fólie ochlazeny na pokojovou teplotu, vytaženy z pece a následně analyzovány optickým mikroskopem (viz obrázek 3.3). Podle struktury povrchu byl vybrán vzorek s nejvhodnějším povrchem, který byl vložen do speciálního držáku umožňující měření v LEEM mikroskopu. Následně byl tento vzorek vložen do komplexního UHV systému pro další čištění. Po přesunutí vzorku do UHV podmínek probíhala analýza povrchu metodou LEEM a PEEM (z anglického „photoemission electron microscopy“).

Jak je vidět na obrázku 3.3d), po žíhání na vyšší teploty (875 °C) je možné zřetelně pozorovat jednotlivá zrna a srovnání nerovností způsobených výrobním procesem válcování. Pro další měření v UHV byla tedy vybrána fólie ukázaná na obrázku 3.3d).



Obrázek 3.2: Typický průběh teploty a toků plynů při žihání měděné fólie v Plasma Pro System 100 peci na 875 °C. Žihání probíhalo za konstantního tlaku 3 mbar.

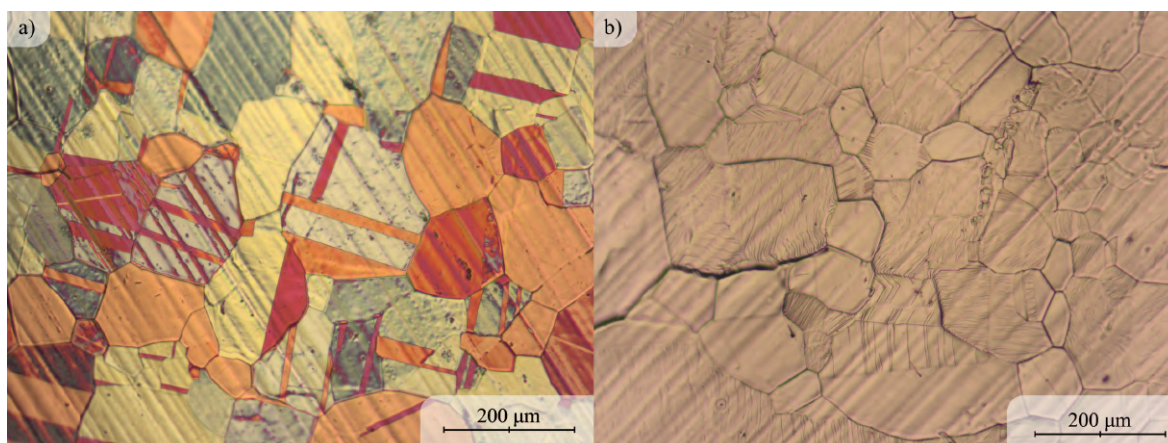


Obrázek 3.3: Povrch měděných fólií připravovaných v Plasma Pro System 100 peci měřený optickým mikroskopem. a) Fólie před žiháním. Fólie žíhané na: b) 650 °C, c) 750 °C, d) 875 °C.

3.1.3 Čištění fólií s grafénovou vrstvou

Jako další substrát pro depozici organických molekul byly zvoleny stejné válcované měděné fólie o tloušťce 25 μm , na kterých však již dříve byla vytvořena grafénová vrstva, a které byly následně po dobu pěti let skladovány v atmosférických podmínkách. Při předchozích žíháních v systému Plasma Pro nebylo z technických důvodů možné zahřát vzorky na teplotu vyšší než 875 $^{\circ}\text{C}$, proto byly zvoleny substráty s grafénovou vrstvou, jejichž dřívější výroba již zahrnovala žíhání ve vodíkové atmosféře při vyšších teplotách. Pro růst grafénu byl využit přístroj Plasma Pro System 100, kde byla fólie v toku vodíku a argonu žíhána na teplotu 1000 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. Růst grafénu probíhal připouštěním metanu při teplotě 1000 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. Bližší informace o růstu přímo těchto vrstev je možné najít v [20].

Pro výběr vhodné fólie s grafénovou vrstvou byl opět nejprve použit optický mikroskop. Pomocí mikroskopu bylo analyzováno několik fólií o velikostech $3 \times 3 \text{ cm}^2$ až $7 \times 7 \text{ cm}^2$. Pro další analýzu bylo vybráno co nejkvalitnější a nejrovnější místo, které můžeme vidět na obrázku 3.4a). Následně byla fólie přesunuta do komplexního UHV systému pro další čištění.



Obrázek 3.4: Detail měděné fólie měřený optickým mikroskopem. a) Fólie s grafénovou vrstvou, b) fólie po čištění v preparační komoře UHV systému. V některých místech dosahovaly rozměry zrn velikosti až 500 μm .

Grafénová vrstva byla následně odstraněna uvnitř komplexního UHV systému pomocí odprašování a žíhání. Vzorek byl žíhán v preparační komoře na teplotě 650 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 minut, poté byl odprašován po dobu 45 minut. Pro odprašování bylo použito urychlovací napětí 2 keV při tlaku $9 \cdot 10^{-6}$ mBar. Tento proces byl proveden dvakrát. Poté byl vzorek opět žíhán na teplotu 650 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 minut. Při žíhání se tlak pohyboval v řádu 10^{-9} mbar. Následně byl vzorek žíhán na teplotě 600 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 minut a odprašován po dobu 30 minut. Z důvodu nedostatečné kvality povrchu byl tento cyklus proveden čtyřikrát. Nakonec byl vzorek žíhán na teplotu 600 $^{\circ}\text{C}$, aby bylo docíleno izotropního rovného povrchu po odprašování.

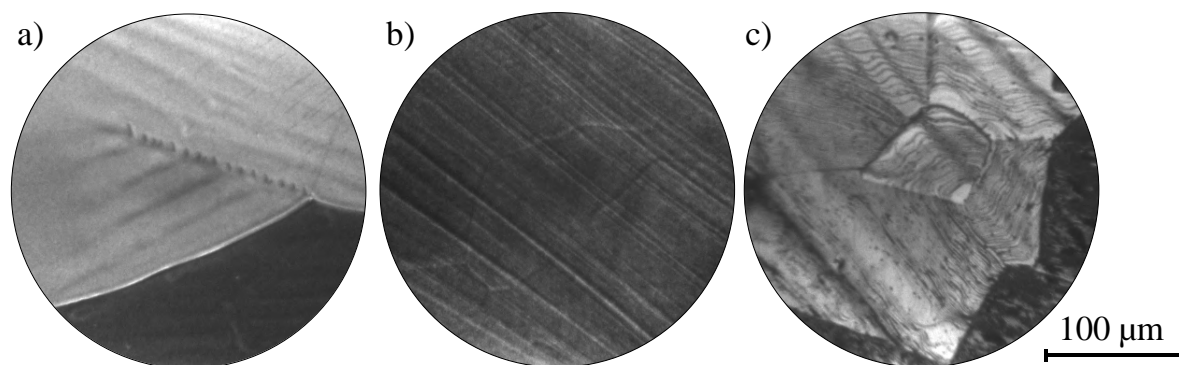
Takto připravený povrch byl charakterizován metodou PEEM a LEEM, čemuž se bude věnovat následující kapitola. Při experimentech vzorek postupně prošel dalšími osmi cykly čištění (1 cyklus čištění odpovídá jednomu žíhání a jednomu odprašování).

V posledním kroku byla fólie vyjmuta z komplexního UHV systému a provedeno měření v optickém mikroskopu, které je ukázáno na obrázku 3.4b). Je zřejmé, že během čištění došlo ke změně zabarvení povrchu, což je způsobené odstraněním oxidové vrstvy vytvořené během skladování fólie. Lze také pozorovat detailnější strukturu teras na jednotlivých zrnech.

3.1.4 Analýza povrchu metodou PEEM

Fotoemisioní elektronová mikroskopie PEEM (z anglického „photoemission electron microscopy“) je metoda měření, která využívá detekce fotoemitovaných elektronů, a je často součástí LEEM mikroskopu. Vzorek je typicky ozařován ultrafialovým nebo rentgenovým zářením, které způsobuje emisi elektronů z povrchu. PEEM v našem případě využívá jako zdroj záření rtuťovou výbojku, která vytváří vysoce intenzivní ultrafialové záření. Po emisi elektronů ze vzorku elektrony prochází soustavou čoček do detektoru (ukázáno na obrázku 2.3a)).

Před měřením v elektronovém mikroskopu je potřeba umístit vzorek do vhodné vzdálenosti od objektivu, zaostřit obraz a nastavit optimální náklon vzorku. Toto ostření je prováděno právě pomocí metody PEEM. Následně je možné pořídit snímky povrchu a lze přejít k měření v LEEM. Snímky pořízené metodou PEEM nejsou tolik náchylné na nečistoty a nerovnosti povrchu a mohou nám poskytnout užitečné informace o kvalitě a struktuře povrchu. I přes to se vzhledem k průhybům fólií u některých vzorků nepodařilo tyto snímky pořídit. Získané PEEM snímky měděných fólií připravených různými způsoby čištění je možné vidět na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Snímky povrchu měděných fólií připravovaných různými způsoby čištění. Všechny obrázky jsou pořízeny metodou PEEM po čištění v preparační komoře UHV systému. a) Fólie připravovaná pouze UHV čištěním v preparační komoře. b) Fólie žíhaná v Plasma Pro System 100. c) Fólie s odstraněnou grafénovou vrstvou.

Na obrázku 3.5 lze pozorovat strukturu povrchu měděných fólií po různých způsobech přípravy. Fólie připravované pouze v preparační komoře vykazují velká zrna, na kterých lze pozorovat detailní strukturu povrchu (obrázek 3.5a)). Na fólii připravované v Plasma Pro System je patrné, že nebyly zcela odstraněny nerovnosti způsobené při výrobě fólie (obrázek 3.5b)). Jednotlivá zrna jsou špatně rozlišitelná a nelze pozorovat detailní strukturu povrchu. Nejlepší kvalitu povrchu lze pozorovat u fólie s odstraněnou

grafénovou vrstvou, kde můžeme zřetelně rozlišit jednotlivá zrna, velmi jemné detaily a zvrásnění na jednotlivých zrnech (obrázek 3.5c)).

3.1.5 LEEM (studium krystalografické struktury povrchu)

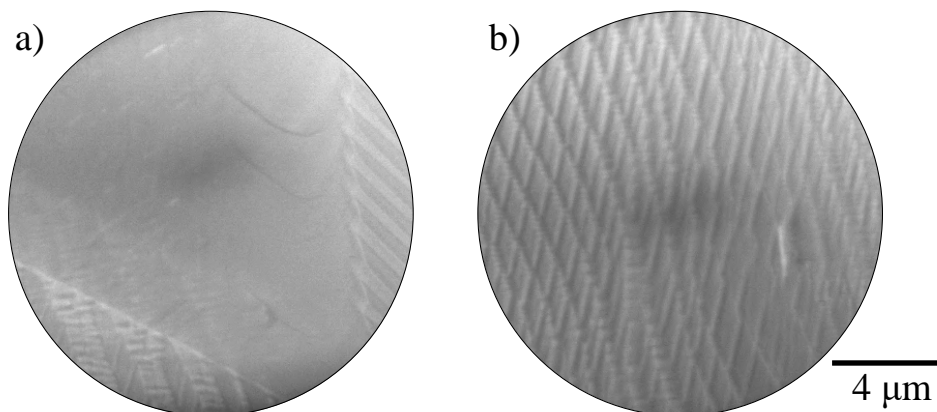
Krystalografická struktura jednotlivých zrn měděných polykrystalických fólií byla studována v LEEM mikroskopu pomocí BF a difrakčního módu. V BF módu byl pozorován reálný povrch substrátu při energii dopadajících elektronů 2–7 eV. Povrch fólií byl různorodý, některá místa vykazovala zvrásnění, nerovnosti a nečistoty. Jiná místa ukázala rovné plochy s atomárními schody.

Při sledování povrchu v režimu difrakce se dle očekávání na povrchu objevovaly různé difrakční obrazce odpovídající různým krystalografickým orientacím a náklonům roviny povrchu. Velikost dopadajícího svazku způsobovala, že bylo v difrakčním režimu možné pozorovat i několik krystalografických orientací najednou. Mezi různými orientacemi krystalu se ovšem nacházelo i velké množství různých defektů a vytvořené difrakční obrazce často nebyly kvalitní. Pro pořízení kvalitnějších difrakčních obrazců bylo tedy často potřeba využít mikrodifrakčních apertur, které omezují velikost dopadajícího svazku.

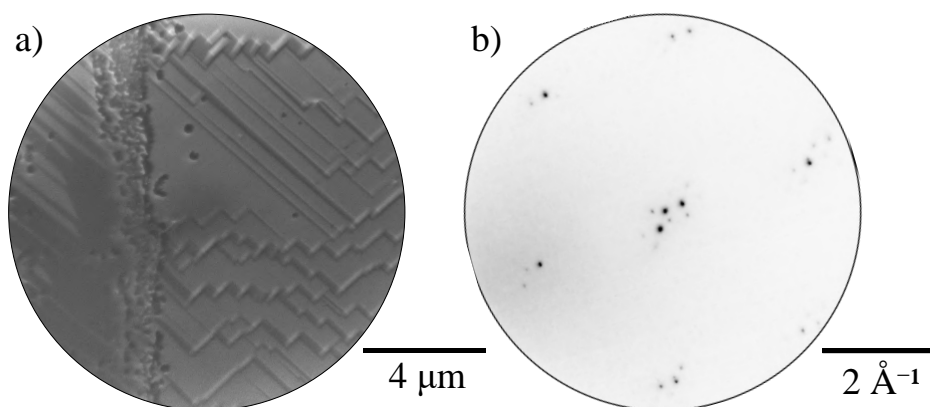
Povrch vzorků připravovaných žiháním v Plasma Pro System nedosahoval dostatečné kvality a při analýze povrchu metodou LEEM se nepodařilo naměřit žádné zřetelné difrakční obrazce ani reálný povrch. Tato metoda se pro čištění měděných fólií ukázala jako nedostatečná, a v následujících odstavcích tedy budou představeny výsledky měření čistého povrchu připravovaného přímo v preparační komoře a povrchu s odstraněnou grafénovou vrstvou.

Fólie připravované v preparační komoře UHV systému

Při přípravě měděné fólie v preparační komoře komplexního UHV systému byl vzorek opakovaně čištěn a charakterizován. Při prvních dvou cyklech čištění byly fólie žihány na teplotu 500 °C a odprašovány po dobu 40 minut. Mezi cykly čištění byl povrch charakterizován LEEM mikroskopem pro zjištění vývoje kvality povrchu. Vzorek byl následně čištěn dalšími šesti cykly žihání, dokud se kvalita povrchu dostatečně nezlepšila. V následujících šesti cyklech byl vzorek žihán až na teplotu 600 °C a odprašován po dobu 30 minut. Po osmi cyklech čištění se podařilo pořídit snímky povrchu spolu s difrakčními obrazci, které je možné vidět na obrázcích 3.6 a 3.7. Na povrchu je možné pozorovat jak rovná místa, tak i místa s terasami a atomárními schody. Na obrázku 3.7 je možné pozorovat reálný povrch a jemu odpovídající difrakční obrazec. Rozštěpení substrátových difrakčních stop je pravděpodobně způsobeno velkými schody na povrchu a přítomností více podobných krystalografických orientací [21, 22]. I přes různorodý povrch vykazovala většina míst dostatečnou kvalitu a na vzorku byly následně provedeny experimenty s molekulou BDA, které jsou uvedeny v další kapitole.



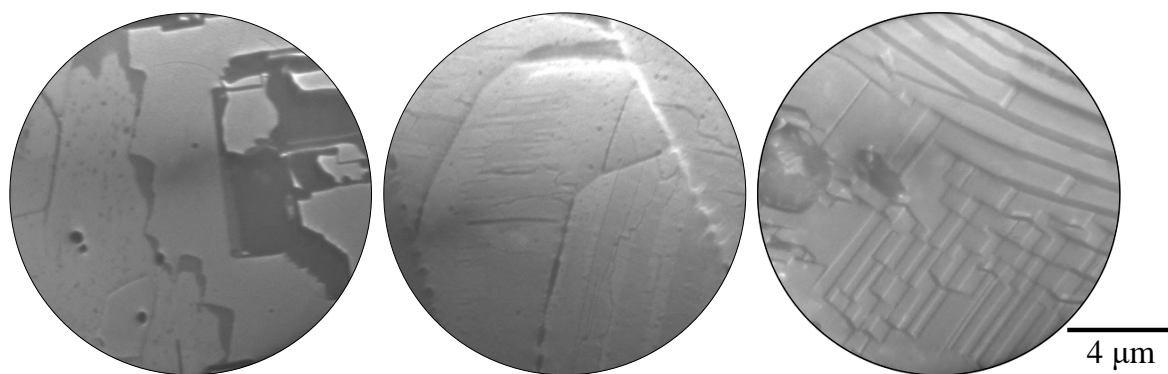
Obrázek 3.6: Povrch čisté měděné fólie v BF módu LEEM mikroskopu pořízený při energii elektronů a) 9 eV b) 7 eV.



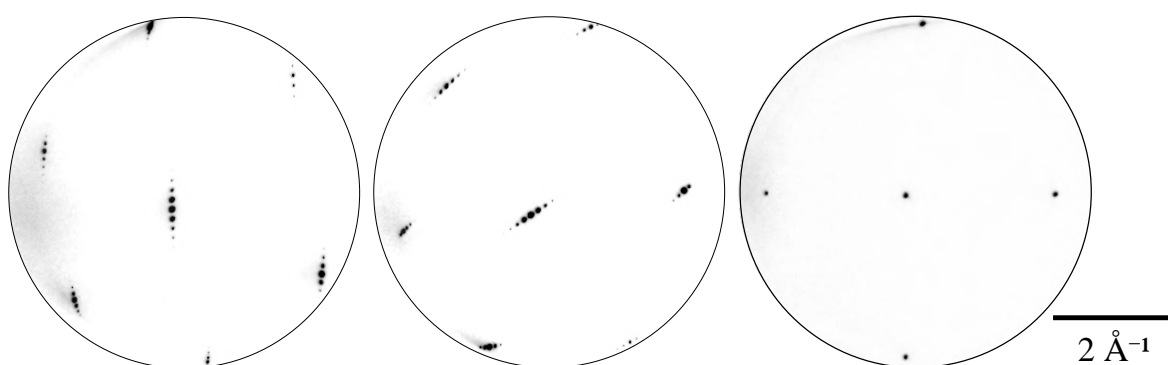
Obrázek 3.7: Povrch čisté měděné fólie. a) Snímek reálného povrchu v BF módu při energii elektronů 5 eV, b) odpovídající difrakční snímek při energii elektronů 27 eV. Difrakční snímek byl měřen se čtvrtou difrakční aperturou odpovídající šířce ozářeného místa 370 nm.

Fólie s odstraněnou grafénovou vrstvou

Povrch fólií s odstraněnou vrstvou grafénu vykazoval mnohem rovnější a kvalitnější povrch, což vzhledem k citlivosti metody LEEM na rovnost povrchu vytvořilo mnohem vhodnější podmínky pro měření. Proces čištění, který je detailně popsán v kapitole 3.2.3, probíhal v preparační komoře UHV systému. Snímky reálného povrchu jsou ukázány na obrázku 3.8. Po čištění povrch vykazoval menší nerovnosti než v ostatních případech a na povrchu se preferenčně objevovaly 3 difrakční obrazce ukázané na obrázku 3.9. I přes lepší kvalitu povrchu musela být pro pořízení kvalitních difrakčních snímků použita mikrodifrakční apertura. První dva obrázky odpovídají difrakci, kterou může mít například Cu(111) terminace povrchu, rozštěpení bodů je pravděpodobně způsobeno přítomností několika velmi podobných orientací na povrchu a vyššími schody na substrátu [21, 22]. Třetí difrakční obrazec běžně vykazují například Cu(100) terminace povrchu.



Obrázek 3.8: Různá místa reálného povrchu čisté měděné fólie připravované odstraněním grafénové vrstvy. Snímky byly pořízeny s energií 6 eV.



Obrázek 3.9: Mikrodifrakční obrazce čisté měděné fólie připravené odstraněním grafénové vrstvy. Snímky byly pořízeny z různých míst povrchu s energií 29 eV a čtvrtou mikrodifrakční aperturou.

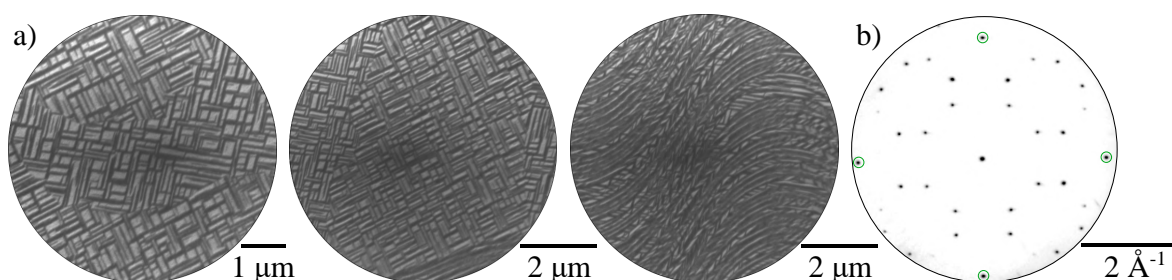
3.1.6 LEEM (studium povrchu po depozici)

V předchozí kapitole byl prezentován způsob přípravy povrchu čistých měděných polykrytalických fólií v podmínkách UHV. V této kapitole bude představeno jejich využití jako substrátu pro depozici BDA molekul a jejich následná charakterizace metodou LEEM.

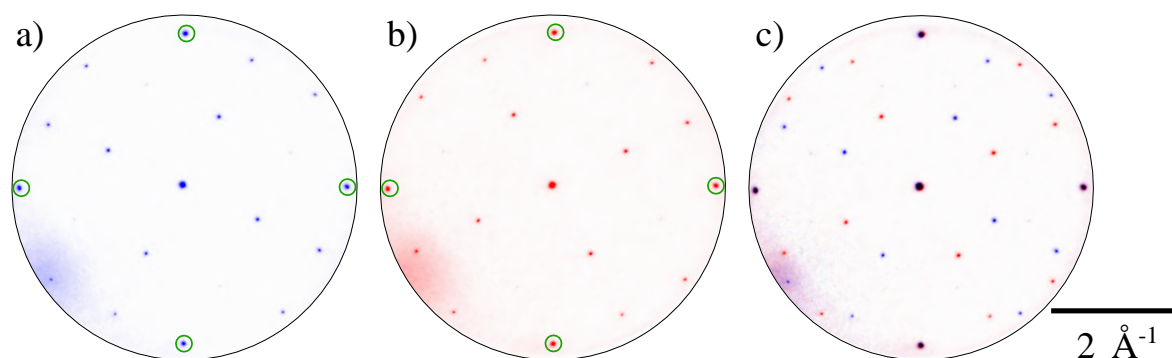
Fólie připravované pouze v preparační komoře UHV systému

Molekuly BDA byly v efuzní cele depoziční komory zahřáty na teplotu 125,5 °C a ponechány na dané teplotě po dobu jedné hodiny. Následně po otevření clony probíhala depozice po dobu 5 minut při stejné teplotě. Poté byl vzorek přesunut v UHV podmínkách a analyzován v LEEM mikroskopu. Obrázek 3.10a) ukazuje snímky reálného povrchu měděné fólie po depozici 0,5 monovrstvy BDA v režimu světlého pole. Z obrázků je zřejmé, že ostrůvky preferenčně rostou v určitých směrech, které souvisejí s krystalografickou orientací substrátové povrchové vrstvy. Na snímku 3.10b) je ukázán difrakční obrazec této vrstvy obsahující difrakční stopy pocházející ze substrátu i molekulárních ostrůvků. Substrátové body, zvýrazněné zelenými kruhy, vykazují čtvercové uspořádání substrátových atomů, jaké může mít například Cu(100) terminace povrchu.

Tento difrakční obrazec byl nalezen na velké části substrátu, ostatní difrakční obrazce byly velmi nekvalitní a nevykazovaly difrakční stopy molekulárních ostrůvků.



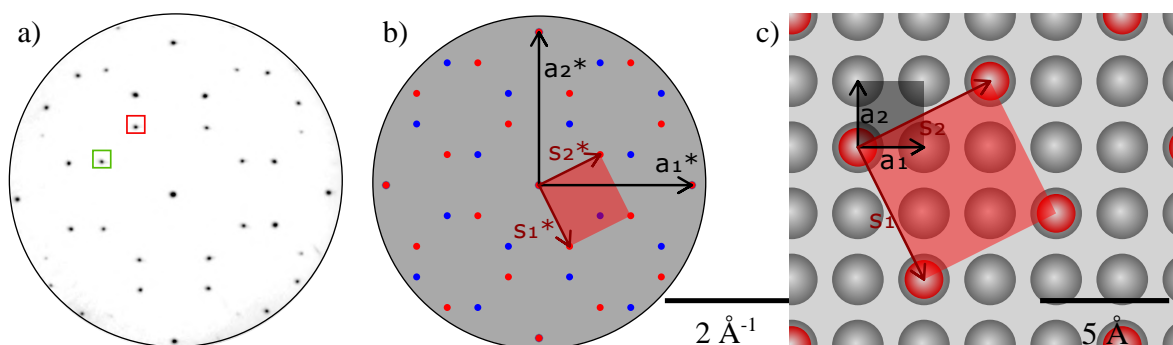
Obrázek 3.10: Různá místa na měděné fólii připravované v preparační komoře po depozici BDA po dobu 5 minut. Snímky byly pořízeny s čtvrtou mikrodifrakční aperturou při energii 13 eV. Všechna místa vykazují totožnou difrakci patrnou na obrázku b), která byla pořízena se třetí mikrodifrakční aperturou s energií 27 eV. Zeleně vyznačené kruhy značí substrátové stopy.



Obrázek 3.11: Mikrodifrakční obrazec měděné fólie s molekulou BDA deponovanou 5 minut. a) a b) mikrodifrakční obrazce odpovídající difrakčním stopám pocházejícím z různých typů, zrcadlově symetrických, molekulárních ostrůvků. Zeleně jsou vyznačeny substrátové body. c) Obraz složený z těchto dvou mikrodifrakčních snímků. Obrazce byly pořízeny se čtvrtou mikrodifrakční aperturou při energii 29 eV.

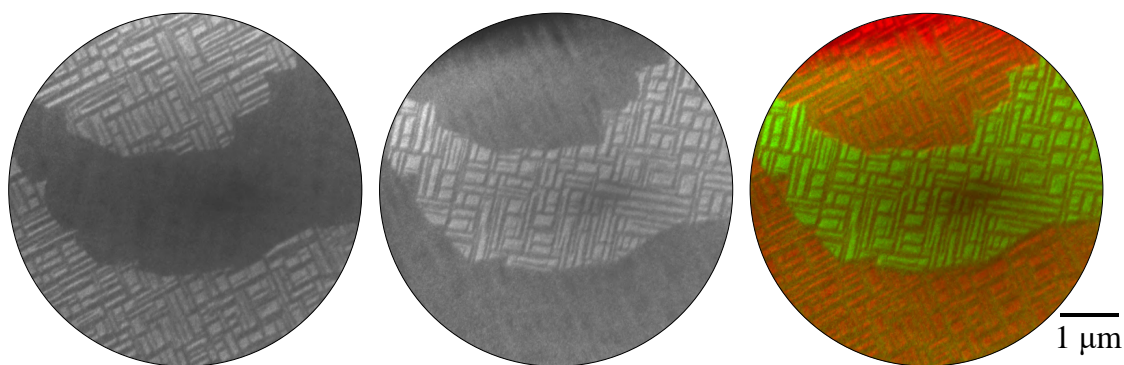
Na obrázcích 3.11 jsou ukázány mikrodifrakční obrazce měřené z jednotlivých molekulárních ostrůvků. Z obrázků je zřejmá zrcadlová symetrie molekulárních ostrůvků oproti hlavním substrátovým krystalografickým směrům. Při složení mikrodifrakčních obrazců na obrázku 3.11c) jsou identifikovány veškeré body pozorované při difrakci. Tyto výsledky byly nejdříve použity pro vytvoření difrakčního modelu (viz obrázek 3.12), a tedy modelu uspořádání molekul v reálném prostoru na obrázku 3.12c). Ideální shodu experimentálních dat s modelem se podařilo nalézt pro uspořádání superstruktury, které je možné popsat v maticovém zápisu jako

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}.$$



Obrázek 3.12: a) Difrakční obrazec měděné fólie připravované v preparační komoře po depozici BDA po dobu 5 minut. Měřeno s energií 27 eV, čtverce značí body použité k pozdější projekci v DF režimu. b) Model difrakčního obrazce z programu ProLEED Studio. Černými šipkami jsou značeny vektory reciproké mřížky substrátu a červenými šipkami vektory molekulárních ostrůvků. c) Model molekul BDA na povrchu měděné fólie. Šedým čtvercem je značena elementární buňka substrátu a červeným čtvercem elementární buňka molekulárního uspořádání.

Kompozice mikrodifrakčních obrazců a jejich model byly následně použity pro zvolení vhodných bodů pro projekci povrchu v DF módu. K projekci v DF byly zvoleny dvě difrakční stopy pocházející z různých typů zrcadlově symetrických, molekulárních ostrůvků, které můžeme vidět zaznačeny čtverci na obrázku 3.12a). Výsledné DF projekce, a jejich barevné složení, jsou ukázány na obrázku 3.13. Molekulární ostrůvky v tomto uspořádání tedy pokrývají celý zobrazený povrchu substrátu.



Obrázek 3.13: Snímky dvou typů molekulárních ostrůvků v DF režimu a jejich výsledné barevné složení. Projektované body jsou zaznačeny čtverečky na obrázku 3.12a). Snímky byly pořízeny po depozici molekul BDA se čtvrtou DF aperturou a energií 15 eV.

Fólie s odstraněnou grafénovou vrstvou

Veškeré experimenty ukázané v této sekci byly provedeny na jediném měděném substrátu, ze kterého byla, po vložení do UHV podmínek, odstraněna grafénová vrstva odprašováním. Na této fólii bylo provedeno několik depozičních experimentů s molekulou BDA, mezi kterými byla fólie v UHV podmínkách opakovaně čištěna metodou odprašování a žíhání. Depoziční časy související s pokrytím povrchu molekulami uváděné v této sekci se od předchozích experimentů odlišují z důvodu doplnění molekul do efuzní cely. Depoziční komora se při této operaci musela také zavzdušnit a poté odplynit. Z těchto důvodů jsou depoziční podmínky v experimentech částečně odlišné.

Povrch vzorku byl v UHV podmínkách před první depozicí nejdříve vyčištěn šesti cykly odprašování a žíhání, a následně analyzován metodou LEEM. V následných experimentech byl tento substrát před depozicí BDA molekul vždy vyčištěn dvěma cykly odprašování a žíhání, při kterém byly odstraněny molekuly z předchozích experimentů. Poté byly na povrch substrátu vždy po určitý čas, který je ukázán v tabulce 3.1, deponovány molekuly BDA. Vytvořené vrstvy byly charakterizovány metodou LEEM.

Tabulka 3.1: Časy depozic molekul BDA na čistý substrát měděné polykrystalické fólie.

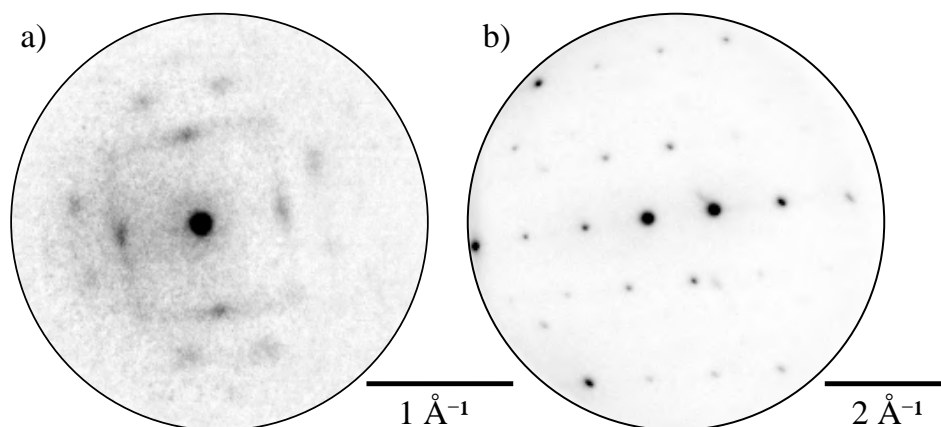
Depozice	čas [minuty]
A	30
B	30
C	36
D	25
E	10+10

Depozice A

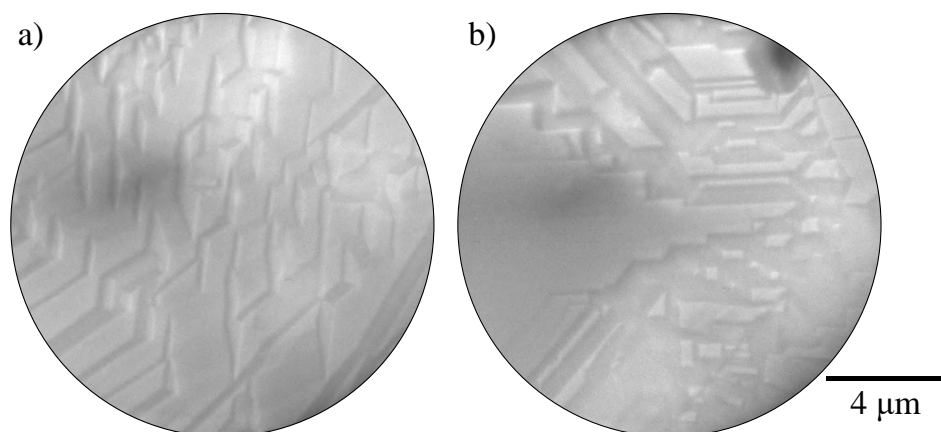
V prvním experimentu, kdy byla molekula deponována 30 minut, se zřetelně objevily difrakční body pocházejících z molekulárních ostrůvků. Reprezentativní difrakční obrazce pořízené z různých míst fólie jsou ukázány na obrázcích 3.14. Ve většině případů byly však difrakční obrazce zamlžené a stopy značně rozšířené, což značí existenci molekulárního plynu nebo velké množství menších pohyblivých se molekulárních ostrůvků. To potvrzují i výsledky reálného povrchu v módu světlého pole na obrázku 3.15.

Depozice B

Pro ověření opakovatelnosti experimentu byla depozice B prováděna po stejný čas jako v případě depozice A, tedy 30 minut. Povrch charakterizovaný metodou LEEM vykazoval stejné výsledky jako v případě depozice A.



Obrázek 3.14: Difrakční obrazce pořízené po depozici molekul BDA na měděnou polykrystalickou fólii. Doba depozice byla 30 minut. a) Byla použita energie elektronů 10,8 eV a 3. mikrodifrakční apertura, b) byla použita energie 8 eV a 4. mikrodifrakční apertura.



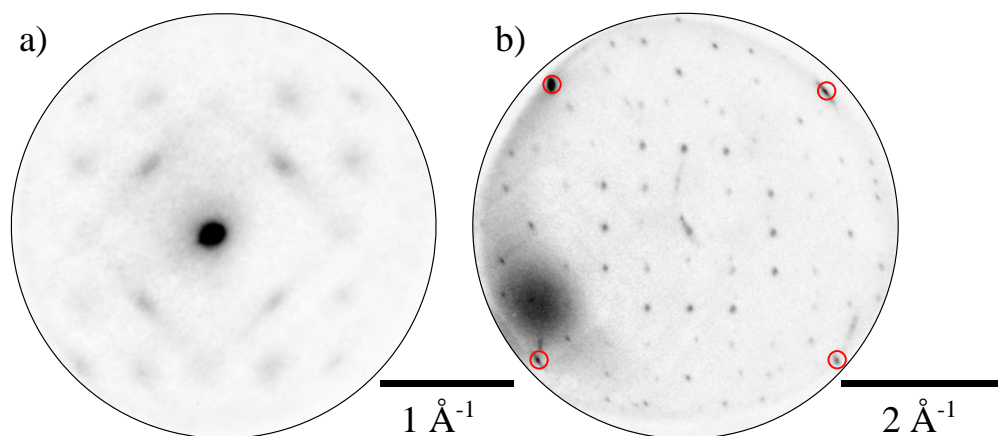
Obrázek 3.15: Povrch měděné fólie po depozici molekul BDA. Doba depozice byla 30 minut. Obrázky byly pořízeny při energii elektronů a) 7 eV, b) 6 eV.

Depozice C

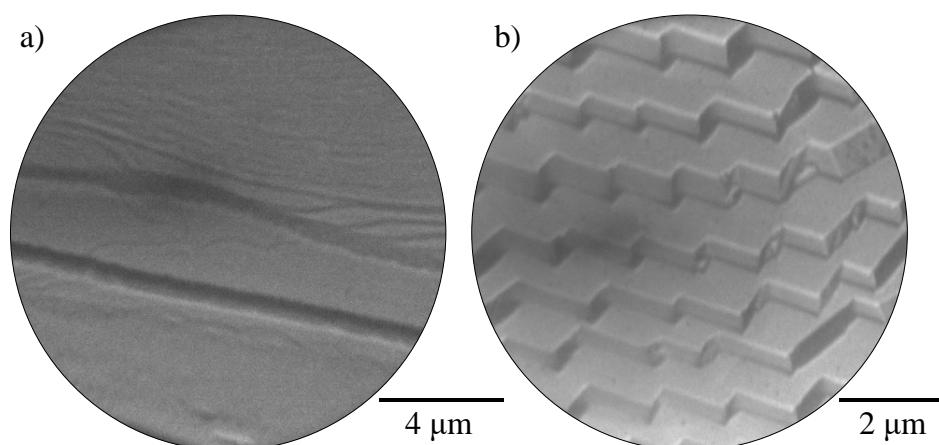
Po prvních dvou depozičních experimentech A a B, kdy byl povrch velmi zamlžený, byla v následujícím experimentu zvolena delší doba depozice, a to 36 minut. Po analýze LEEM mikroskopem bylo zjištěno, že při delší době depozice došlo k výraznějšímu zhoršení povrchu a bylo obtížné pořídit jakékoli snímky reálného povrchu, nebo difrakce. Z tohoto důvodu byla v následujících experimentech zvolena kratší doba depozice.

Depozice D

Při následujícím experimentu byla molekula BDA deponována 25 minut. Difrakční obrazec, ukázaný na obrázku 3.16a), vykazoval podobné uspořádání molekul jako v předchozích experimentech, celkově měl ale lepší kvalitu.



Obrázek 3.16: Mikrodifrakční obrazce měděné fólie po depozici molekul BDA pořízené s třetí mikrodifrakční aperturou. Doba depozice byla 25 minut. Snímek a) je pořízen před zahříváním, kdy byl difrakční obrazec velmi zamlžený a při vyšší energii elektronů difrakční body molekul vymizely. Na snímku a) tedy nebylo možné pořídit difrakční obrazec, který zahrnuje substrátové body spolu s difrakčními body molekul. Snímek b) je pořízený při zahřívání (teplota je nižší než 350 °C) a substrátové body jsou v něm vyznačeny červeně.



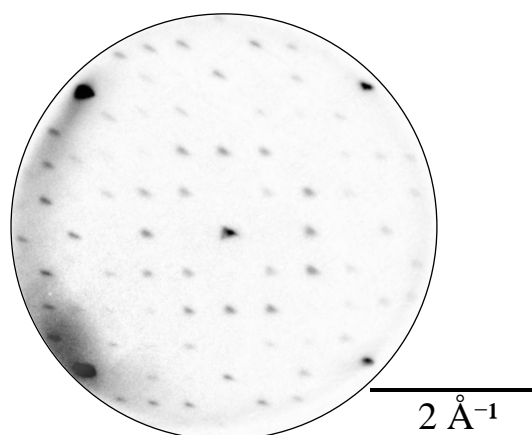
Obrázek 3.17: Povrch měděné polykrystalické fólie a) po žíhání na vysoké teploty pořízený při energii 8 eV, b) před žíháním při energii 6 eV.

Následně byl vzorek zahříván (až na teplotu 650 °C) přímo v elektronovém mikroskopu a jeho povrch současně charakterizován. Teplota byla měřena skrz vakuové okno pomocí vysokoteplotního pyrometru připevněného na komoře se vzorkem, který však zobrazuje teplotu až od 350 °C. Po začátku zahřívání, při teplotách mnohem menších než minimální zobrazená hodnota na pyrometru, se začal objevovat ostřejší difrakční obrazec a bylo možné pořídit snímek 3.16b), který obsahuje substrátové difrakční stopy i stopy tvořené molekulami. Obraz reálného povrchu také vykazoval méně rozmazání. Při zahřívání byly pozorovány i kompaktní molekulární ostrůvky, ty se však při zvyšující se teplotě zmenšovaly. Při teplotách které již pyrometr zobrazoval nezůstaly na povrchu žádné molekulární ostrůvky a difrakční obrazec molekul vymizel. S největší pravděpodobností, již po deprotonaci BDA molekul, došlo vlivem vysokých teplot k jejich dekarboxylaci a vytvoření neuspořádaných polymerních struktur, popřípadě k jejich

odpaření. Následné žíhání fólie na vyšší teploty vedlo k přeuspořádání substrátových teras, které můžeme vidět na obrázku 3.17b). Rozdílné místo na povrchu substrátu naměřené po žíhání můžeme vidět na obrázku 3.17a).

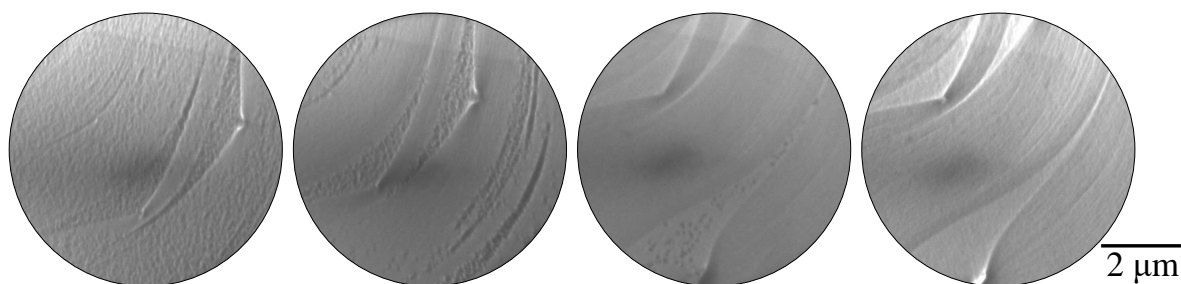
Depozice E

Při posledním experimentu byly molekuly nejdříve deponovány po dobu 10 minut. Následná analýza povrchu v LEEM mikroskopu ukázala velmi rovný povrch, nebyla ale pozorována žádná difrakce, která by naznačovala přítomnost uspořádaných molekulárních ostrůvků. Z tohoto důvodu byl vzorek přesunut zpět do depoziční komory, kde proběhla depozice BDA po dobu dalších 10 minut (celkově 20 minut). Po depozici bylo na většině povrchu možné naměřit difrakční obrazec ukázaný na obrázku 3.18, který se shoduje s již dříve pozorovanou difrakcí na obrázku 3.14b) a 3.16. Shodujícím se difrakčním obrazcem naměřeným na Cu(001) se detailněji zabývá článek [<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11436>].



Obrázek 3.18: Difrakční obrazec měděné fólie odpovídající povrchu zobrazenému na obrázku 3.19. Celková doba depozice molekul BDA byla 20 minut. Při zahřívání nedocházelo ke změně difrakčního obrazce, pouze se snižovala jeho intenzita, až do doby kdy zmizel úplně spolu s body v režimu světlého pole na obrázku 3.19. Difrakční obrazec byl pořízen při energii 29 eV.

Poté byl vzorek pomalu zahříván na teplotu 380 °C. V průběhu zahřívání byly pořízeny snímky zachycující vývoj difrakčního obrazce (viz obrázek 3.19) a reálného povrchu. Difrakční obrazec se v průběhu zahřívání neměnil, pouze se snižovala jeho intenzita. Reálný povrch vykazoval nerovnosti naznačující přítomnost molekul, tyto nerovnosti se v průběhu zahřívání ztrácely. Poté, co byly z povrchu tyto nerovnosti odstraněny (viz obrázek 3.19), se změnil difrakční obrazec a zůstaly v něm pouze substrátové body.



Obrázek 3.19: Vývoj reálného povrchu při zahřívání v LEEM mikroskopu. Celková doba depozice byla 20 minut. Snímky jsou pořízeny elektronovým mikroskopem při energii 3 eV. Na prvním snímku lze pozorovat povrch pokrytý molekulami. Při zahřívání se z povrchu postupně odpařovaly molekuly BDA až do doby, kdy byl celý povrch rovný a nebyly vidět žádné známky molekul.

3.2 Stříbrné polykrystalické fólie

Druhým substrátem použitým v této práci byly stříbrné polykrystalické fólie tloušťky 0,125 mm od firmy Goodfellow (čistota 99,99%). Příprava stříbrných fólií vhodných pro měření se ukázala být velkým problémem. Vzorky byly připravovány stejnými metodami jako v případě meděných fólií, a navíc byla použita metoda chemického leptání. Bylo vyzkoušeno několik postupů přípravy, které budou představeny v dalších kapitolách. Žihání mimo UHV podmínky probíhalo v přístroji Plasma Pro System 100 a žihání v UHV probíhalo v preparační komoře UHV systému.

3.2.1 UHV čištění

První metodou přípravy bylo vložení fólií přímo do komplexního UHV systému, kde byly vzorky čištěny pomocí žihání a odprašování. Vzorky byly žihány na teploty v rozmezí 500-800 °C, poté odprašovány urychlovacím napětím 2 keV po dobu 5-120 minut a znovu žihány stejným způsobem. Tento cyklus byl několikrát opakován. Fólie byly poté analyzovány metodami PEEM a LEEM.

3.2.2 Čištění chemickým leptáním

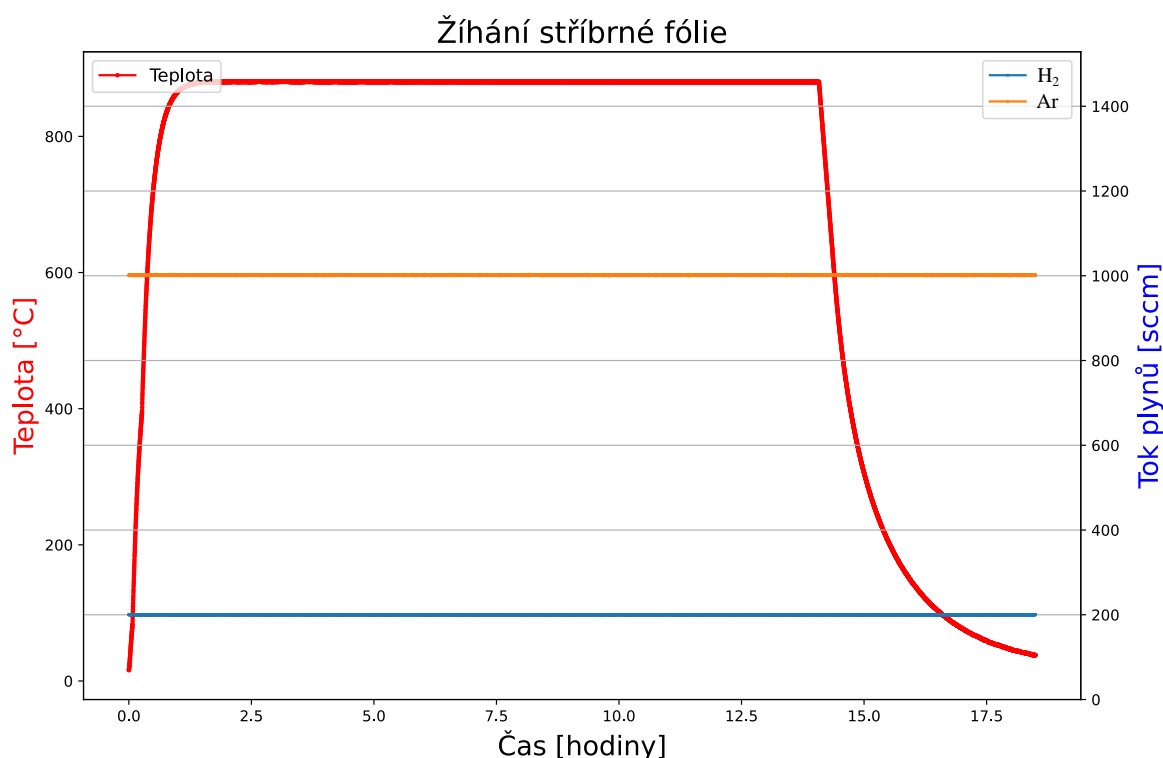
Dalším způsobem čištění stříbrných fólií, které bylo testováno za účelem dosažení kvalitního povrchu vhodného pro experimenty a měření metodou LEEM, bylo chemické leptání v různých roztocích, a to: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a HNO_3 . Žádný takto čištěný vzorek ale po vložení do vakua a jeho odplynění nevykazoval lepší kvalitu. Navíc byl povrch silně kontaminován nečistotami. Tato bakalářská práce se tedy tímto způsobem čištění nebude dále zabývat.

3.2.3 Čištění pomocí Plasma Pro System

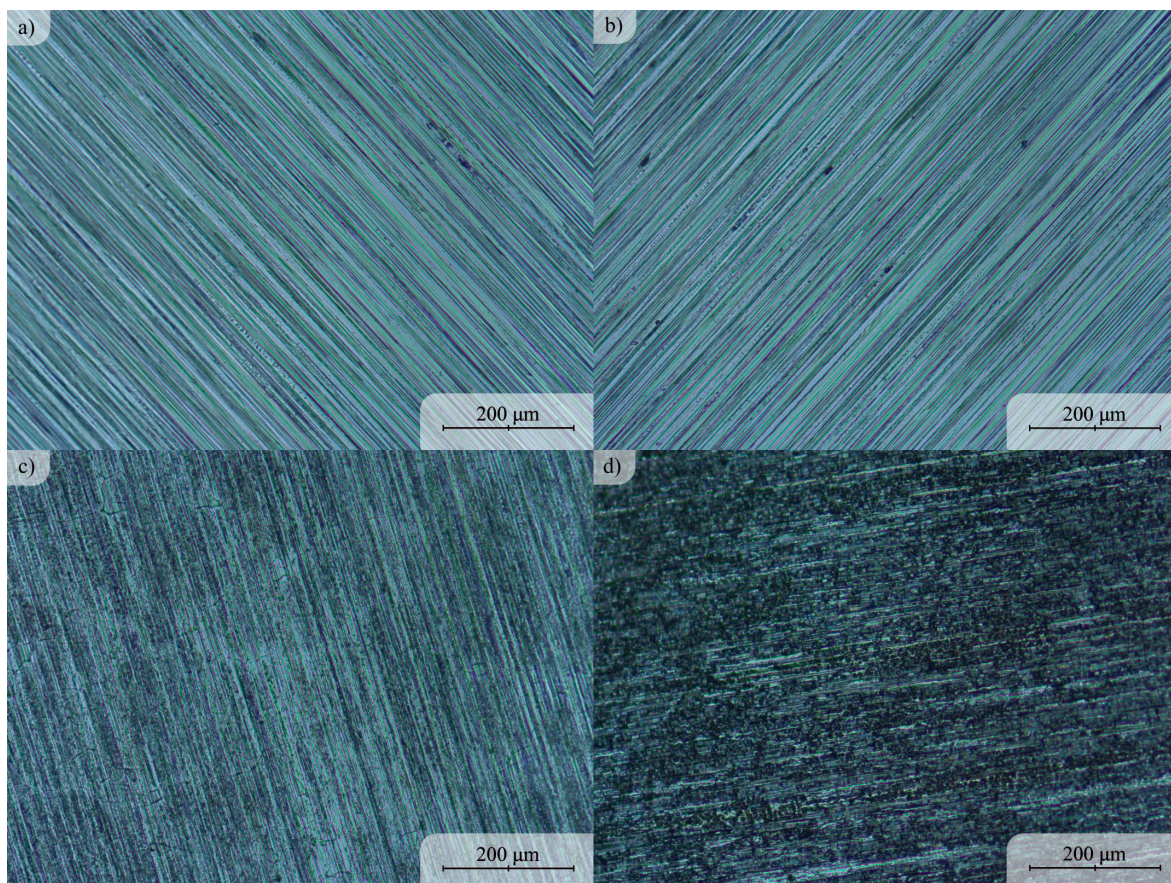
Třetí metodou byla příprava stříbrných fólií v Plasma Pro System 100 peci. Stříbrné fólie byly žíhány na teploty 700 až 880 °C v atmosféře vodíku a argonu. První vzorky byly žíhány na teplotu 880 °C po dobu 60 a 120 minut. Následně byl povrch analyzován optickým mikroskopem. Kvalita získaného povrchu nebyla dostatečná, a proto byla pro další experimenty zvolena delší doba žíhání. V dalších experimentech byly vzorky vždy žíhány stejnou dobu a se stejným nastavením tlaku a toku plynů, pouze na jiné teploty. Průběh žíhání na teplotu 880 °C můžeme vidět na obrázku 3.20. Z technických důvodů nemohla být pro žíhání použita vyšší teplota.

Po žíhání byly vzorky nejdříve analyzovány pomocí optického mikroskopu (obrázek 3.21). Na rozdíl od měděných fólií nevykazovaly v optickém mikroskopu stříbrné fólie zlepšení kvality povrchu. I přes špatnou kvalitu povrchu byl vybrán vzorek žíhaný na teplotu 880 °C (obrázek 3.21d)), který byl vložen do komplexního UHV systému pro další čištění a měření.

Po vložení vzorku do komplexního UHV systému proběhlo odplynění a následné čištění v preparační komoře. Vzorek byl čištěn šesti cykly odprašování a žíhání. Vzorek byl v každém cyklu žíhán po dobu 5 minut při teplotě 650 °C a odprašován po dobu 30 minut.



Obrázek 3.20: Žíhání stříbrné fólie v Plasma Pro System 100 peci. Žíhání probíhalo za konstantního tlaku 3 mbar.

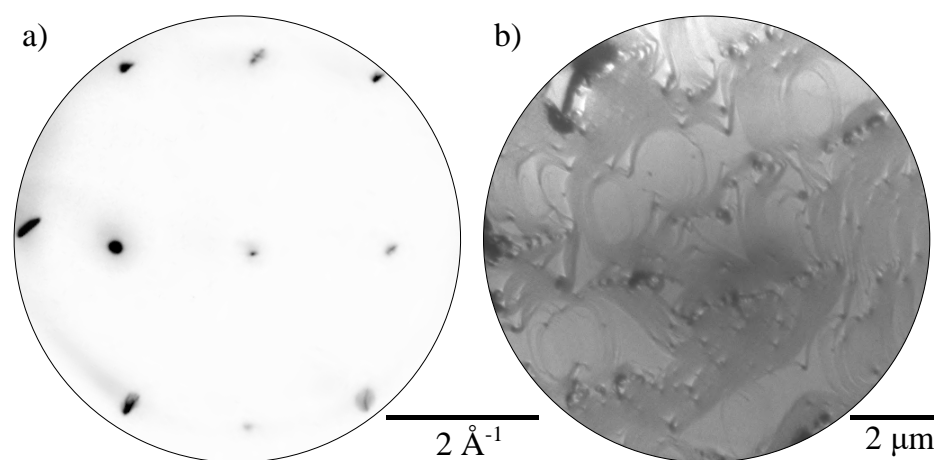


Obrázek 3.21: Povrch stříbrných fólií připravovaných v PECVD peci měřený optickým mikroskopem. a) Fólie před žíháním. Fólie žíhaná na b) 700 °C, c) 800 °C, d) 880 °C

3.2.4 LEEM (studium krystalografické struktury povrchu)

Vzorky připravované v preparační komoře

Krystalografická struktura jednotlivých zrn stříbrných polykrystalických fólií byla studována v LEEM mikroskopu pomocí režimu difrakce a světlého pole. Povrch stříbrných fólií vykazoval ve srovnání s povrchem měděných fólií mnohem horší kvalitu. Většina povrchu vykazovala značné nerovnosti a nečistoty, což znemožňovalo jejich měření. První snímky se podařilo zobrazit až po dlouhé optimalizaci čisticího procesu. I přes to byly difrakční obrazce velmi rozmazané a difrakční body často mizely úplně. Nejlepší snímky čistého povrchu jsou ukázány na obrázku 3.22.



Obrázek 3.22: Povrch stříbrné polykrystalické fólie po čištění v preparační komoře. a) Difrakční obrazec povrchu pořízený při energii 38 eV, b) reálný povrch v BF módu pořízený při energii 14 eV.

Vzorky připravované v Plasma Pro System

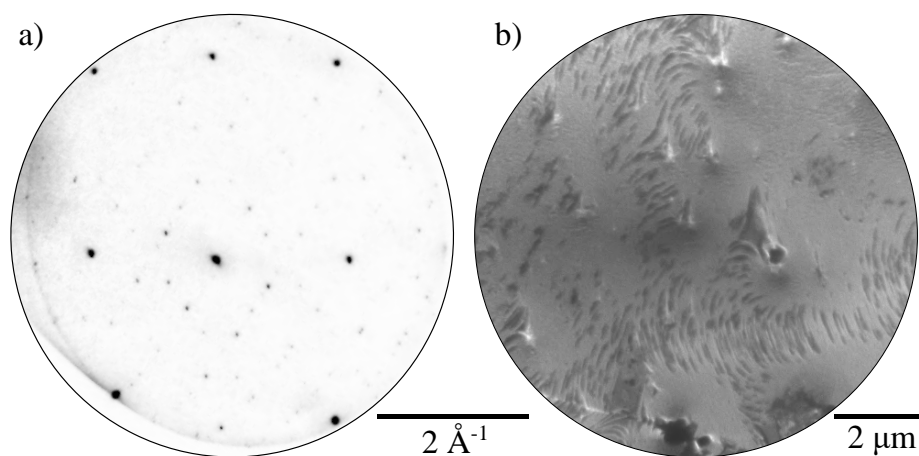
Stříbrné fólie připravované v Plasma Pro System se již při měření v PEEM ukázaly jako nevhodné pro měření. Povrch byl velmi nerovný a obsahoval mnoho nečistot, z tohoto důvodu se nepovedlo povrch zaostřit ani v PEEM módu. Při měření v LEEM mikroskopu nebyly nalezeny žádné difrakční body a v režimu BF se povrch nepodařilo zaostřit.

3.2.5 LEEM (studium povrchu po depozici)

Vzorky připravované v preparační komoře

Po analýze čistého povrchu byl vzorek přesunut do depoziční komory, kde byla deponována molekula BDA po dobu 5 minut. Následně byla vytvořená vrstva analyzována na LEEM mikroskopu. Po depozici molekul byl zachycen difrakční obrazec na obrázku 3.23a), na kterém lze zřetelně pozorovat difrakční body vytvořené uspořádáním molekul. Ve srovnání s předchozím snímkem na obrázku 3.22a) můžeme také pozorovat větší ostrost substrátových difrakčních bodů. Na snímku reálného povrchu lze pozorovat

tmavé proužky značící vytvořené molekulární ostrůvky. Následně byl vzorek zahříván přímo v LEEM mikroskopu. Při zahřívání došlo vlivem teplotní roztažnosti k uvolnění vzorku v držáku, což znemožnilo další měření.



Obrázek 3.23: Stříbrná polykrystalická fólie po depozici BDA po dobu 5 minut. a) Mikrodifrakční obrazec pořízený se třetí mikrodifrakční aperturou při energii 36 eV, b) reálný povrch v režimu BF pořízený s energií 13 eV.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá využitím stříbrných a měděných polykrystalických fólií jako substrátu pro následnou depozici molekul BDA. V první kapitole teoretické části byly charakterizovány organické polovodiče a jejich vodivostní vlastnosti. Následně byl popsán přenos náboje na rozhraní organického polovodiče a kovu, a s ním spojené faktory ovlivňující tento přenos. Dále byly představeny metody čištění polykrystalických fólií, a to odprašování, žíhání a leptání. V závěru teoretické části byla představena molekula BDA, její schopnost deprotonace a samouspořádávání na površích.

V další části této práce bylo představeno prostředí laboratoří CEITEC Vysoké učení technické v Brně a komplexní UHV systém, kde byla tato bakalářská práce měřena. V této části byly také detailně popsány všechny využívané přístroje.

První sekce experimentální části se zabývala využitím měděných polykrystalických fólií jako substrátu. Postupně byly představeny tři různé způsoby přípravy vzorku. Prvním způsobem přípravy bylo vložení fólií přímo do komplexního UHV systému a následné čištění žíháním a odprašováním v preparační komoře. Druhým způsobem bylo žíhání fólií v atmosféře vodíku a argonu v přístroji Plasma Pro System 100 a následné čištění v UHV systému. Třetím způsobem přípravy bylo využití fólií s grafénovou vrstvou, které byly při výrobě žíhány na vysoké teploty. Při následném čištění v UHV systému byla grafénová vrstva i vrstva oxidů odstraněna. Následně byla kvalita povrchů fólií připravovaných těmito způsoby srovnána metodou PEEM, kde se nejkvalitnější povrch projevil u fólií s odstraněnou grafénovou vrstvou. Poté následovala charakteristika čistého povrchu metodou LEEM, kde byla představena detailní struktura reálného povrchu a různé difrakční obrazce jednotlivých pozorovaných krystalografických terminací. Následně byly představeny experimenty s molekulou BDA, která byla na čistý povrch vzorku deponována. Na měděných fóliích připravovaných v preparační komoře byly naměřeny kvalitní difrakční a mikrodifrakční obrazce, ze kterých se podařilo vytvořit model uspořádání molekul na povrchu. Na fóliích s odstraněnou grafénovou vrstvou bylo postupně dosaženo lepší kvality povrchu a difrakčních obrazců, a byl charakterizován vývoj povrchu vzorku při zahřívání.

Druhá sekce experimentální části se zabývala využitím stříbrných polykrystalických fólií. Opět byly představeny tři způsoby přípravy vzorku. Prvním způsobem bylo čištění vzorku přímo v preparační komoře komplexního UHV systému. Druhým způsobem čištění povrchu stříbra bylo chemické leptání v roztocích $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a HNO_3 . Třetím způsobem přípravy stříbrných fólií bylo žíhání v atmosféře vodíku a argonu v přístroji Plasma Pro System 100 a následné čištění v UHV systému. Následovala charakterizace povrchu stříbrných fólií metodou LEEM. I když bylo čištění stříbrných fólií mnohem

komplikovanější než v případě měděných a povrch vykazoval mnohem horší kvalitu, jako nejlepší způsob přípravy se ukázalo čištění fólií přímo v preparační komoře komplexního UHV systému. Kvalita toho povrchu byla nakonec dostatečná pro depozici molekul a v poslední části byl představen alespoň experiment ukazující základní uspořádání BDA. Na povrchu byly pozorovány kompaktní molekulární ostrůvky a v difrakčním módu se podařilo zachytit difrakční stopy molekulárních ostrůvků spolu s difrakčními stopy substrátu. Z výsledků popsaných v této práci je tedy zřejmé, že kvalitu povrchu stříbrných fólií nejvíce ovlivňuje počet cyklů čištění v UHV podmínkách. Tímto směrem budou zaměřeny i budoucí experimenty.

Literatura

- [1] Kittel, C. *Úvod do fyziky pevných látek* (Academia, 1985).
- [2] Hwang, J., Wan, A. & Kahn, A. Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **64**, 1–31 (2009).
- [3] Ishii, H. *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **11**, 605–625 (1999).
- [4] Kahn, A. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons* **3**, 7–10 (2016).
- [5] Franco-Cañellas, A. *et al.* Binding and electronic level alignment of π -conjugated systems on metals. *Reports on Progress in Physics* **83**, 066501 (2020).
- [6] Goiri, E. *et al.* Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates. *Advanced Materials* **28**, 1340–1368 (2016).
- [7] Cahen, D. & Kahn, A. Electron energetics at surfaces and interfaces: concepts and experiments. *Advanced Materials* **15**, 271–277 (2003).
- [8] Braun, S., Salaneck, W. R. & Fahlman, M. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **21**, 1450–1472 (2009).
- [9] Kulkarni, A. P. *et al.* Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chemistry of Materials* **16**, 4556–4573 (2004).
- [10] Kera, S. *et al.* Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Physical Review B* **70**, 085304 (2004).
- [11] MacLeod, J. Design and construction of on-surface molecular nanoarchitectures: lessons and trends from trimesic acid and other small carboxylated building blocks. *Journal of Physics D: Applied Physics* **53**, 043002 (2019).
- [12] Sakakibara, K., Hill, J. P. & Ariga, K. Thin-film-based nanoarchitectures for soft matter: controlled assemblies into two-dimensional worlds. *Small* **7**, 1288–1308 (2011).

- [13] Otero, R. *et al.* Molecular Self-Assembly at Solid Surfaces. *Advanced Materials* **23**, 5148–5176 (2011).
- [14] Barth, J. V. Molecular architectonic on metal surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 375–407 (2007).
- [15] 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**, 7269–7279 (2020).
- [16] 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).
- [17] Schwarz, D. *et al.* Phase transformations of 4, 4-biphenyldicarboxylic acid on Cu(001). *Physical Review B* **85**, 235419 (2012).
- [18] Schmitt, T., Hammer, L. & Schneider, M. A. Evidence for on-site carboxylation in the self-assembly of 4, 4-biphenyl dicarboxylic acid on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 1043–1048 (2016).
- [19] Li, J. *et al.* 1, 3, 5-benzenetribenzoic acid on Cu(111) and graphene/Cu(111): A comparative STM study. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 18093–18098 (2016).
- [20] Procházka, P. Příprava grafenu metodou CVD. *Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství* (2012).
- [21] Henzler, M. LEED studies of surface imperfections. *Applications of Surface Science* **11**, 450–469 (1982).
- [22] Ellis, W. & Schwoebel, R. LEED from surface steps on UO₂ single crystals. *Surface Science* **11**, 82–98 (1968).

Seznam zkratek

WF Work Function, výstupní práce

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital, nejvyšší obsazený molekulový orbital

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital, nejnižší neobsazený molekulový orbital

UHV Ultra-High Vacuum, ultravysoké vakuum

BDA 4,4'-bifenyl-dikarboxylová kyselina

OFET Organic Field-Effect Transistor, organický polem řízený tranzistor

OLED Organic Light-Emitting Diode, organická světelná dioda

MBE Molecular Beam Epitaxy, epitaxe z molekulárních svazků

PLD Pulsed Laser Deposition, pulsní laserová depozice

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, fourierova transformová infračervená spektroskopie

STM Scanning Tunneling Microscope, rastrovací tunelový mikroskop

LEIS Low-Energy Ion Scattering, nízkoenergiové iontové rozptylování

LEEM Low-Energy Electron Microscopy, Nízkoenergiová elektronová mikroskopie

BF Bright Field, světlé pole

DF Dark Field, temné pole

PEEM Photoemission Electron Microscopy, fotoemisní elektronová mikroskopie