



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

METAL-ORGANICKÉ ROZHRANÍ PRO EFEKTIVNÍ PŘENOS NÁBOJE

METAL-ORGANIC INTERFACE FOR EFFECTIVE CHARGE TRANSFER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petra Mrhačová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Petra Mrhačová**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Procházka, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

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:

Metal–organické rozhraní pro efektivní přenos náboje

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Organické polovodiče, vykazující jedinečné elektronické vlastnosti, mají v současné době nezastupitelnou roli v polovodičovém průmyslu. Jakékoliv zvýšení jejich efektivity je tak velmi výhodné z hlediska ekonomického i ekologického. V rámci této bakalářské práce se student zaměří na tvorbu a charakterizaci jednoatomárních molekulárních vrstev aromatických karboxylových kyselin na povrchu kovového substrátu, jejichž účelem bude v budoucnu zvýšení efektivity přenosu náboje do dále deponovaných vrstev organických polovodičů. Jako substrát bude použit stříbrný krystal Ag(100) a deponovány budou molekuly kyseliny trimesinové (benzen–1,3,5–trikarboxylová, TMA). Depozice molekulárních vrstev, i jejich charakterizace nízkooenergiovou elektronovou mikroskopií (Low–Energy Electron Microscopy, LEEM) a rastrovací tunelovou mikroskopií (Scanning Tunneling Microscopy, STM), bude prováděno v podmínkách ultravysokého vakua (Ultra–High Vacuum, UHV).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie o současném stavu vývoje v oblasti rozhraní mezi kovem a organickým polovodičem.
- 2) Příprava molekulárních vrstev karboxylových kyselin (TMA) na povrchu Ag(100) v podmínkách UHV.
- 3) Charakterizace vytvořených vrstev metodou LEEM a STM.
- 4) Charakterizace nových uspořádání molekul na povrchu krystalu, která bude vyvolána postupnou tepelnou deprotonací TMA molekul.

Seznam doporučené literatury:

FAHLMAN, M. et al. Interfaces in organic electronics. Nat. Rev. Mater. 4, 627 (2019).

CANELLAS, A. F. et al. Binding and electronic level alignment of pi-conjugated systems on metals. Rep. Prog. Phys. 83, 066501 (2020).

WALDRIP, M. et al. Contact resistance in organic field-effect transistors: Conquering the barrier. Adv. Funct. Mater. 30, 1 (2020).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou molekul kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové (TMA) na stříbrném krystalu s (111) terminací povrchu. Po depozici molekul na povrch substrátu je vytvořena plně protonovaná vrstva (fáze α). Následné žíhání substrátu vyvolává deprotonaci molekul, která vede k vytváření dalších β a γ fází. Jednotlivá uspořádání molekul byla zkoumána v podmínkách ultra vysokého vakua na nízkoenergiovém elektronovém mikroskopu (LEEM), rastrovacím tunelovacím mikroskopu (STM) a pomocí nízkoenergiové elektronové difrakce (LEED). V práci je diskutován aplikační potenciál těchto vrstev.

Summary

This bachelor thesis deals with the analysis of benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (TMA) molecules on a silver crystal with (111) surface termination. After the deposition of the molecules on the substrate, a fully protonated layer (α phase) is formed. Further substrate annealing induces a deprotonation process, which leads to the formation of another β and γ phases. The different arrangements of the molecules were studied in ultra-high vacuum conditions by low-energy electron microscope (LEEM), scanning tunneling microscope (STM), and by low-energy electron diffraction (LEED). The application potential of these layers is discussed.

Klíčová slova

samospořádání, metal–organické rozhraní, TMA, Ag(111), LEEM, LEED, STM

Keywords

self-assembly, metal–organic interface, TMA, Ag(111), LEEM, LEED, STM

MRHAČOVÁ, P. *Metal-organické rozhraní pro efektivní přenos náboje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 41 s. Vedoucí Ing. Pavel Procházka, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Metal–organické rozhraní pro efektivní přenos náboje vypracovala samostatně pod vedením Ing.Pavla Procházky, Ph.D., a že všechny podklady, ze kterých jsem čerpala, jsou uvedené v seznamu literatury.

Petra Mrhačová

Ráda bych poděkovala především Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D., za odborné vedení, pomoc při měření a spoustu trpělivosti při všech opravách mé práce. Mé díky také patří Ing. Tomáši Krajňákovi a Dr. Matthiasu Blatnikovi za naměření snímků z STM a Ing. Veronice Staré za pomoc v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, kteří při mně stáli nejen v těžkých obdobích.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab(ID LM2018110, MŠMT, 2020-2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Petra Mrhačová

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická část	5
1.1 Adsorpce molekul	5
1.2 Samouspořádání molekul	5
1.2.1 Typy vazeb	6
Van der Waalsovy vazby	6
Vodíkové vazby	6
Vazby s π elektrony	7
1.3 Molekula TMA	7
1.3.1 Deprotonace molekul na povrchu kovu	7
1.4 Metal–organické rozhraní	8
1.4.1 Rozhraní kov–organické molekuly	8
1.4.2 Rozhraní kov–organický polovodič	11
1.5 Metody analýzy povrchu	12
1.5.1 LEEM	12
Reálná a reciproká mřížka	14
1.5.2 STM	15
2 Experimentální část	17
2.1 Příprava molekulárních vrstev	17
2.2 Charakterizace plně protonované vrstvy	19
2.2.1 Nízké pokrytí substrátu	19
2.2.2 Neobvyklý typ růstu	21
2.2.3 Vyšší pokrytí substrátu	24
2.2.4 Závislost na pokrytí	25
2.2.5 Okrajové uspořádání	28
2.3 Analýza deprotonovaných fází	28
2.3.1 První fázová přeměna	29
2.3.2 β fáze	30
2.3.3 Druhá fázová přeměna	33
2.3.4 γ fáze	33
Závěr	35

Literatura	37
Seznam zkratek	41

Úvod

Elektronická zařízení využívající organické polovodiče (OP) jsou v současné době vzhledem k jejich unikátním vlastnostem často používány. Vývoj těchto zařízení ale také souvisí s návrhem vhodného rozhraní mezi OP a kovovou elektrodou, jelikož při vytvoření kontaktu dochází k tvorbě nežádoucích přechodových odporů, které značně snižují efektivitu zařízení. Vzhledem k tomu, že se do současné doby velké množství výzkumu zaměřilo na zlepšování vlastností OP v objemu, je nutné přenos náboje skrz rozhraní mezi elektrodou a polovodičem více zohledňovat.

Jednou z možností snížení přechodového odporu je vložení monovrstvy určitých organických molekul na rozhraní mezi kov a OP. Tato práce se zabývá studiem chování molekul kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové (TMA) na povrchu krystalu Ag(111). Vytvářené vrstvy byly charakterizovány nízkoenergiíovou elektronovou mikroskopií (Low-Energy Electron Microscopy, LEEM), nízkoenergiíovou elektronovou difrakcí (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) a rastrovací tunelovací mikroskopií (Scanning Tunneling Microscopy, STM).

Teoretická část práce se věnuje teoretickému úvodu, popisuje strukturu TMA molekuly, vysvětluje proces samouspořádání a deprotonaci molekul na povrchu kovu. Dále se zabývá problematikou metal–organického rozhraní. Experimentální část práce se zabývá charakterizací uspořádání TMA molekul na povrchu stříbra a fázovými změnami těchto vrstev vyvolanými tepelnou deprotonací molekul. Po depozici TMA molekul na substrát se na povrchu vytvoří molekulární ostrůvky počáteční fáze α (kapitola 2.2). Tato fáze má dvě uspořádání, při nízkém pokrytí se na povrchu nachází pouze hexagonální (kapitola 2.2.1), při delší depoziční době vzniká uspořádání komprimované (kapitola 2.2.3). Při zahřívání se fáze molekulárních ostrůvků změni na fázi β (kapitola 2.3.2) a následně γ (kapitola 2.3.4). V práci je také diskutován aplikační potenciál těchto molekul.

1. Teoretická část

1.1 Adsorpce molekul

Adsorpce je proces, při kterém dochází k hromadění molekul plynu na povrchu pevné látky vlivem atomárních sil. Molekuly vážící se k substrátu se nazývají adsorbáty a substrát, který je molekuly schopen vázat, adsorbent. Opačný proces k adsorpci se nazývá desorpce.

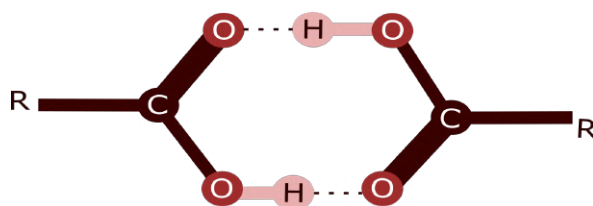
Podle síly vazby mezi molekulou a substrátem se rozlišují dva druhy adsorpce. První se nazývá fyzisorpce (fyzikální adsorpce) a projevuje se Van der Waalsovou interakcí mezi molekulou a substrátovými atomy. Při chemisorpci (chemické adsorpci) jsou molekuly k substrátu velmi silně vázány (nejčastěji kovalentně). Fyzisorpce je mnohem slabší než chemisorpce, a vzdálenost mezi molekulou a substrátem tak bývá obvykle větší. Molekuly vázané fyzisorpcí také mohou snadněji difundovat po povrchu. [1]

1.2 Samouspořádání molekul

Samouspořádání je proces, při kterém se molekuly samovolně uspořádávají do periodických struktur. K samouspořádání může docházet jak v objemovém materiálu, tak i na povrchu pevných látek. V případě chemisorbovaných molekul na povrchu jsou většinou funkční skupiny molekul (obvykle síra) pevně vázány se substrátem, což často vede k jejich postavení. Fyzisorbované molekuly (slaběji vázané) jsou většinou planární se systémem π elektronů, což vede k ležící konfiguraci, tzn. systém π elektronů molekul je orientován rovnoběžně se substrátem. Pokud v tomto případě molekuly nebo polymery obsahují i funkční skupiny, které se neváží k substrátu chemisorpcí (např. protonované karboxylové skupiny), proces samouspořádání molekul je v tomto případě značně ovlivněn mezimolekulárními silami.

Proces samouspořádání však velmi často bývá ovlivněn nečistotami a defekty na povrchu, proto je vhodné provádět experimenty za dobře definovaných podmínek. Pro základní výzkum chování molekul na površích se tak velmi často využívá prostředí UHV (Ultra High Vacuum, česky velmi vysoké vakuum). Samouspořádání je možné také přímo ovlivňovat i různými faktory, jako například depoziční rychlostí nebo teplotou

1.2. SAMOUSPOŘÁDÁNÍ MOLEKUL



Obrázek 1.1: Vodíková vazba mezi karboxylovými skupinami.

substrátu během depozice.

Na teplotě povrchu závisí také difuzivita, což je rychlost molekul pohybujících se po povrchu. Dalším faktorem je depoziční rychlost molekul na povrch substrátu. Tato rychlost omezuje čas, který molekuly mají na nalezení co nejstabilnějšího uspořádání. Poměr difuzivity a depoziční rychlosti určuje průměrnou rychlost, kterou musí molekula urazit, než se střetne s jinou molekulou. Pokud je depozice pomalejší než difuze (poměr je velký), tvoří se stabilnější struktury. Pokud je ale depozice rychlá oproti difuzi (poměr je malý), je růst závislý na kinetice, struktury jsou spíše metastabilní [2].

1.2.1 Typy vazeb

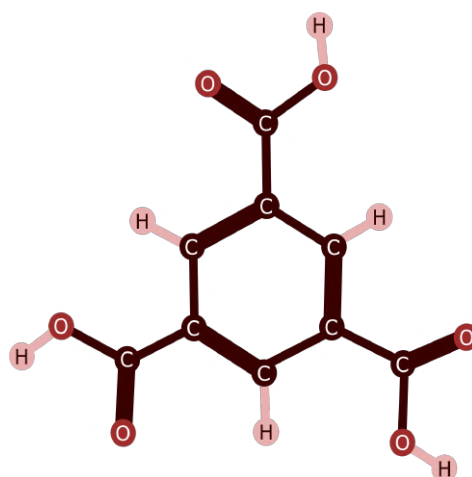
Molekuly mohou být v závislosti na typu interakce se substrátem různě vázány.

Van der Waalsovy vazby

Van der Waalsovy interakce jsou slabé vazby, které mohou působit mezi jednotlivými molekulami s trvalým či dočasným dipólem, vznikají díky fluktuacím elektronů v atomech nebo molekulách. Tyto vazby působí i na velké vzdálenosti ve srovnání s velikostí molekul. Síla vazby klesá se vzdáleností molekul r^{-6} , ne exponenciálně, jako je to u ostatních vazeb [3].

Vodíkové vazby

Jsou to elektromagnetické interakce stálých elektrických dipólů. Vazby vznikají mezi vodíkem a prvkem s vysokou elektronegativitou (například O, N, F). Dipól se vytvoří díky asymetrii elektronové hustoty mezi vodíkem a prvkem tak, že si elektronegativní prvek přitáhne elektron z vodíku blíže k sobě. Díky tomu má prvek parciální záporný náboj a vodík parciální kladný náboj. Pokud se na tento vodík naváže elektromagnetickou interakcí atom se záporným parciálním nábojem, vytvoří poměrně silnou mezimolekulární vazbu. Model vodíkové vazby mezi karboxylovými skupinami je schematicky ukázán na obrázku 1.1.



Obrázek 1.2: Schematické znázornění struktury TMA molekuly. Molekula obsahuje benzenové jádro, ke kterému jsou připojeny tři karboxylové skupiny (COOH).

Vazby s π elektrony

Monocyklické a polycyklické aromatické molekuly obsahují aromatické jádro, které nemá systém jednoduchých a dvojných vazeb, ale vazeb, ve kterých jsou elektrony delokalizovány, což znamená, že jsou rovnoměrně rozprostřeny v celé oblasti jádra, ve dvou kruzích rovnoběžných s rovinou molekuly. Takové elektrony se nazývají π elektrony.

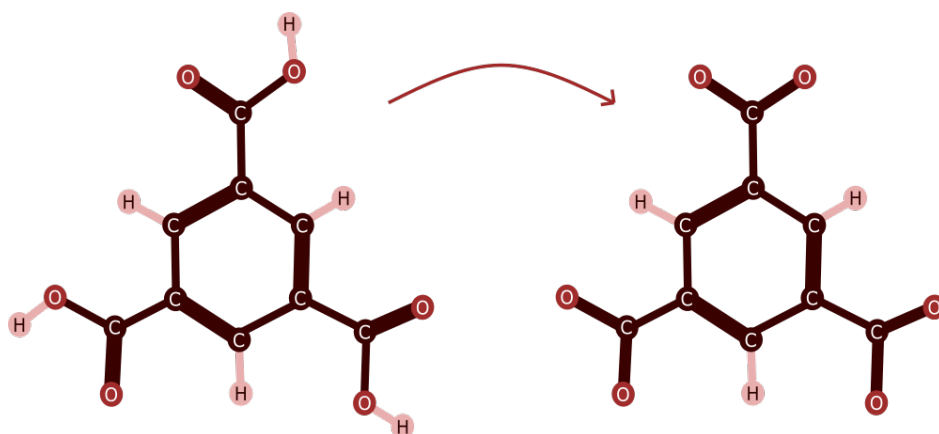
1.3 Molekula TMA

Molekula kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové (TMA) je složená z benzenového jádra, které má v meta-pozicích tři karboxylové skupiny (viz obrázek 1.2). V současné době je velmi intenzivně studována, obvykle jako modelový systém pro složitější molekuly, jelikož na povrchu kovu (Ag, Au, Cu) vytváří 2D hexagonální síť s využitím vodíkových vazeb [4], [5]. Plně protonované molekuly jsou k substrátu převážně vázány fyzisorpcí díky π elektronům z benzenového jádra, po deprotonaci některé z karboxylových skupin interagují silněji pomocí volného páru elektronů. DFT výpočty (Density Functional Theory, česky teorie funkcionálu hustoty) molekul TMA na povrchu Ag(111) se zabývají články [6], [7], [8].

1.3.1 Deprotonace molekul na povrchu kovu

Deprotonace molekul je proces, při kterém molekula ztrácí vodíkový proton. V karboxylové skupině zaniká dvojná vazba a zbylý elektron je delokalizovaný. Na obrázku 1.3 je schematicky naznačena úplná deprotonace TMA molekuly. V tomto případě molekula ztrácí všechny vodíky z karboxylových skupin. Zbylé elektrony přechází do substrátu,

1.4. METAL–ORGANICKÉ ROZHRAŇÍ



Obrázek 1.3: Schématické znázornění úplné deprotonace TMA molekuly. Vodíkové protony z karboxylových skupin se například díky zvýšení teploty vzorku uvolní do komory, dvojné vazby zanikají a zbylé elektrony zůstávají delokalizované.

v molekule pak díky tomu vzniká dipól a vazba se substrátem je silnější.

Deprotonace může být vyvolána různými způsoby. Tato práce se zabývá tepelnou deprotonací molekul na povrchu stříbrného krystalu, jelikož k deprotonaci na tomto substrátu dochází nad pokojovou teplotou.

1.4 Metal–organické rozhraní

Porozumění procesům odehrávajícím se na metal–organickém rozhraní je v současné době velmi důležité pro všechna organická zařízení, jako jsou organické LED diody (Organic Light Emitting Diode, OLED), organické tranzistory řízené polem (OFET, angl. Organic Field Effect Transistor), organické solární články aj. Tato kapitola se nejdříve zaměří obecně na rozhraní kovu a tenké vrstvy organických molekul a následně se bude zabývat organickými polovodiči a jejich aplikacemi.

1.4.1 Rozhraní kov–organické molekuly

V izolovaném stavu má kov zaplněné veškeré stavy až po Fermiho hladinu. Výstupní práce W udává rozdíl mezi vakuovou (E_v) a Fermiho (E_F) hladinou, což je energie potřebná k uvolnění elektronu ze systému.

Výstupní práce je velmi často ovlivněna povrchem kovu. Ve srovnání s objemovými atomy je symetrie elektronové hustoty povrchových atomů narušena, což vede k vytvoření dodatečného elektrostatického energiového schodu. Nad povrchem kovu již tedy nejsou žádná kladná jádra atomů a oblak elektronové hustoty uniká z povrchu do vzdálenosti v řádu jednotek Å. Elektrostatický schod povrchového dipólového potenciálu tedy zvyšuje hladinu vakua a celkovou výstupní práci kovu. Velikost této povrchové složky je dána typem a uspořádáním povrchových atomů [9].

V případě izolovaných molekul jsou nejpodstatnější dvě hladiny, nejvyšší obsazená (HOMO, angl. Highest Occupied Molecular Orbital) a nejnižší neobsazená (LUMO, angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Výška HOMO, resp. LUMO, je dána rozdílem vakuové hladiny a ionizačního potenciálu (IP), resp. elektronové afinity (EA). Vše je možné vidět na obrázku 1.4a.

V případě adsorpce inertních molekul může být povrchová část elektronové hustoty vyčnívající z povrchu výrazně stlačena i bez přenosu elektrického náboje. Tato modifikace elektronové hustoty na povrchu je známá jako „push-back“ efekt a vždy snižuje elektrostatický schod potenciální energie, a tím i výstupní práci. Push-back efekt je nejvýznamnější částí změny výstupní práce substrátu po depozici slabě interagujících vrstev, což mohou být například inertní atomy Xe na površích různých kovů. Chemická interakce takových atomů nebo inertních molekul se substrátem je zanedbatelná, což brání přenosu náboje a vzniku souvisejících dipólů.

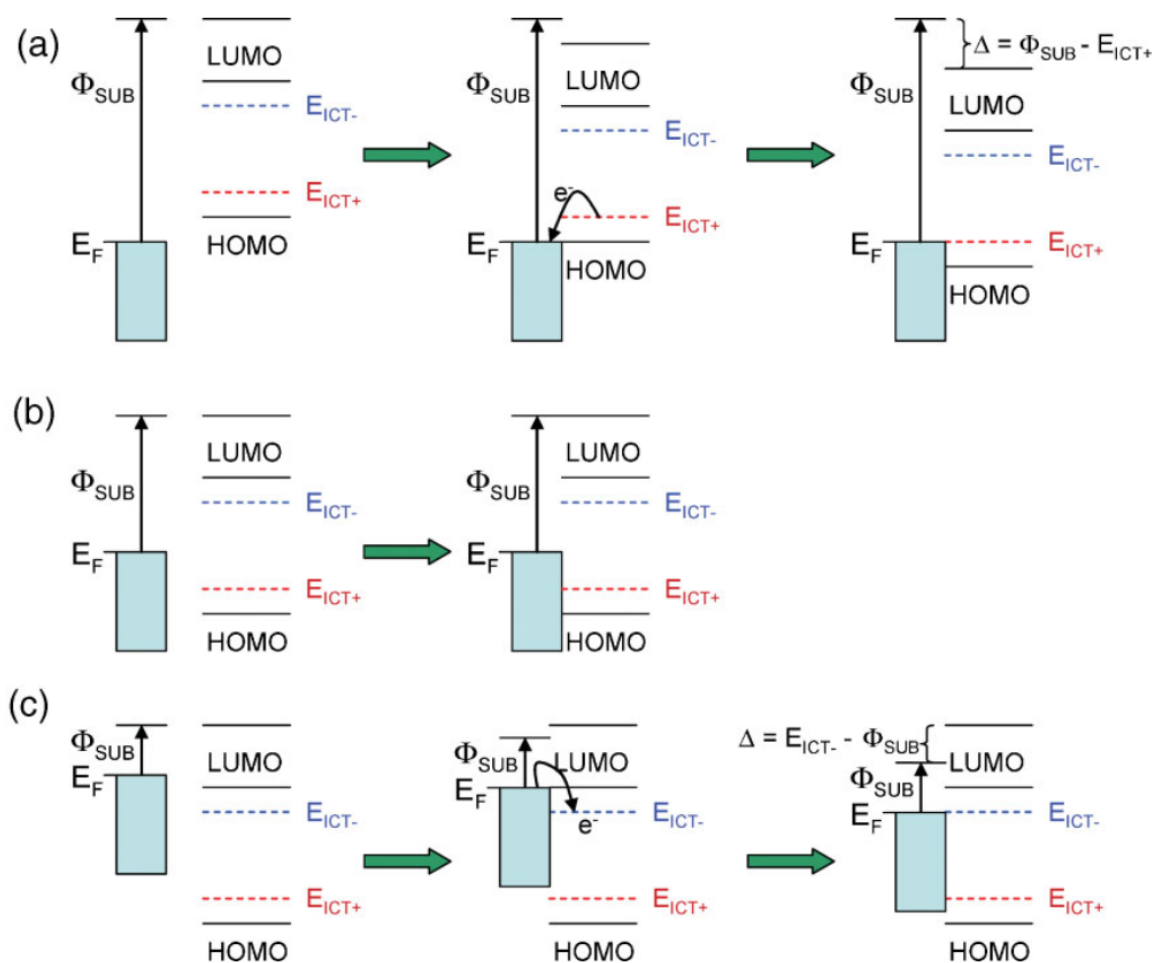
Pasivace povrchu kovu inertními atomy, molekulami, nebo tenkými oxidovými vrstvami může být však použita i pro velmi přesné sladění energiových stavů dalších vrstev s kovem, pokud je inertní vrstva dostatečně tenká aby skrz ni docházelo k tunelování elektronů. Pokud mají elektrony při vzniku tohoto kontaktu dostatek energie k tunelování, dochází k tunelování náboje v celých násobcích elementárního náboje, známé jako ICT (Integer Charge Transfer), dokud se HOMO nebo LUMO nesrovnají s Fermiho hladinou (přesněji polaronovými stavy). Energie kladného stavu přenosu náboje E_{ICT+} je energie potřebná k odebrání elektronu z molekuly, zatímco energie záporného stavu přenosu náboje E_{ICT-} je energie získaná při přidání jednoho elektronu do molekuly.

Pokud je výstupní práce izolovaného substrátu Φ_{SUB} větší než stav E_{ICT+} organických molekul (na obrázku 1.4a), budou mít elektrony dostatek energie k tunelování z molekuly do substrátu. V důsledku toho je vytvořen povrchový dipól, díky kterému je posunuta vakuová hladina molekul níže, dokud se E_F substrátu a E_{ICT+} nesrovnají. Velikost dipólu Δ_{ICT} je v tomto případě dána pouze rozdílem mezi Φ_{SUB} a E_{ICT+} . Jelikož je nyní E_{ICT+} stejný s E_F substrátu, bude výsledná W rozhraní vždy rovna E_{ICT+} a velikost mezifázového dipólu Δ_{ICT} bude přímo úměrná Φ_{SUB} . Toto rozhraní je tedy možné využít v elektronických zařízeních jako ideální anodu, jelikož přechod náboje mezi elektrodou a E_{ICT+} stavem je teoreticky spojen s nulovým přechodovým odporem. Je třeba však uvažovat i ztráty energie vlivem tunelování elektronů.

Podobně, pokud je W izolovaného substrátu Φ_{SUB} menší než stav E_{ICT-} (na obrázku 1.4c), elektrony budou tunelovat do molekul, E_{ICT-} se srovná s E_F substrátu, vznikne mezifázový dipól Δ_{ICT} ($E_{ICT+} - \Phi_{SUB}$) a vakuová hladina se posune nahoru. Výsledná W rozhraní také nebude záviset na Φ_{SUB} a bude se rovnat E_{ICT-} .

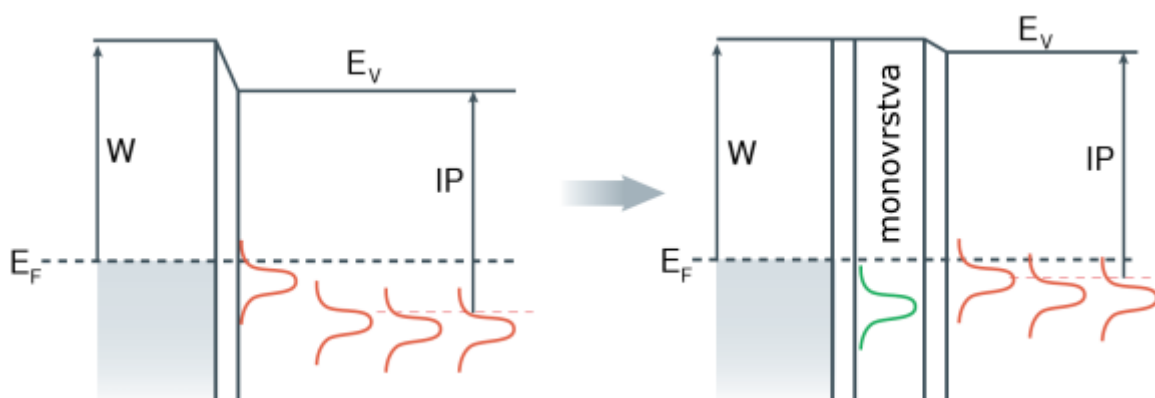
V mezipřípadě, tj. pokud je E_F kovu větší než E_{ICT-} , ale menší než E_{ICT+} , nemají elektrony dostatek energie k tunelování dovnitř nebo ven z molekuly a k posuvu nedojde [10] (na obrázku 1.4b).

1.4. METAL–ORGANICKÉ ROZHRAŇÍ



Obrázek 1.4: Schematické uspořádání energiových hladin při adsorpci inertních organických molekul na kov. a) Stav, kdy je Φ_{SUB} větší než stav $E_{\text{ICT}+}$ molekul, při dotyku prochází elektrický proud, dokud se tyto hladiny nevyrovnají. b) E_F leží mezi $E_{\text{ICT}+}$ a $E_{\text{ICT}-}$, elektrický proud díky tomu neprochází. c) $E_{\text{ICT}-}$ je níže než Φ_{SUB} , elektrony přechází do molekuly, dokud se hladiny nesrovnají [11].

V současné době neexistuje ucelená teorie pro přesný popis všech možných procesů na různých typech rozhraní. Jednou z možností výpočtu energiových hladin a změn výstupní práce metal–organického rozhraní s dostatečnou přesností je DFT [12]. Základní myšlenka je založena na přesném popisu elektronové struktury molekul v plynné fázi a následně na přidání polarizace povrchu způsobenou kovem. Z výpočtů pro několik prototypových metal–organických rozhraní vyplývá, že jsou kvantitativně v souladu s experimentem, jak pro uspořádání energiových hladin i pro změny výstupní práce. Analytický 1D modelový potenciál z [13] je možné použít pro popis energiových stavů na rozhraní kovu a organických π konjugovaných molekul a pro výpočet efektivní hmotnosti stavů na rozhraní. Bylo ukázáno, že energie rozhraní závisí na vzdálenosti molekuly od kovu. Porovnáním modelu s několika experimentálními výsledky bylo dokázáno, že model souhlasí s experimenty, ale zanedbává laterální zvlnění potenciálu.



Obrázek 1.5: Schéma energiových hladin na povrchu kovu ukazující posun vakuové hladiny (E_v) při kontaktu s OP (vlevo) a s OP přes monovrstvu samouspořádaných molekul (vpravo). Je zřejmé, že posun vakuové hladiny v případě s mezivrstvou organických molekul je menší než bez ní. W značí výstupní práci elektronů v kovu, IP je ionizační potenciál elektronů v organickém polovodiči. Červeně a zeleně jsou naznačené hustoty polaronových stavů. Obrázek převzat a upraven z [10].

1.4.2 Rozhraní kov–organický polovodič

Organické polovodiče (OP) jsou π -konjugované organické molekuly nebo polymery s jednoduchými nebo dvojitými vazbami. Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2.1, delokalizované π elektrony tvoří dva kruhy, pod a nad rovinou molekuly. V krystalech OP interakce mezi LUMO přilehlých molekul může vést ke vzniku úzkého vodivostního pásu, ve kterém jsou přenášeny elektrony. Analogicky, interagující HOMO vytváří valenční pás. Valenční a vodivostní pás zásadně ovlivňují optické vlastnosti, oxidační a redukční potenciály, chemickou reaktivitu a přenos elektronů organického polovodiče [10].

Bezprostředně po depozici tenké vrstvy OP na kov se vyrovnávají chemické potenciály tak, aby dosáhly rovnováhy. Výsledkem je přenos elektronů přes rozhraní a posunutí hladiny vakua E_v . Při přechodu elektronů z kovu do molekul OP se vakuová hladina zvýší (zvyšuje se W) a naopak pokud elektrony přechází z molekul do kovu se sníží (sníží se i W). Směr přenosu elektrického náboje závisí na vlastnostech použitých molekul. Větších posuvů E_v je možné dosáhnout při adsorpci molekul s vnitřním dipólovým momentem nebo molekul, které obsahují nabitě částice (ionty).

Pro další modifikaci posuvů (snížení potenciálového schodu), a tak efektivnější přenos elektrického náboje, je možné mezi OP a kov vložit tenkou vrstvu samouspořádaných molekul. Na obrázku 1.5 jsou schematicky vyznačené dvě situace pro případ přechodu elektronů z molekul do kovu. Na obrázku vlevo je ukázán energiový diagram přechodu přímo mezi OP a kovem, na obrázku vpravo je podobný případ, ale mezi toto rozhraní vložena monovrstva například samouspořádaných molekul. Po přidání monovrstvy je vakuová hladina méně snížena. Červené a zelené křivky značí hustotu polaronových stavů [10].

1.5. METODY ANALÝZY POVRCHU

Rozhraní kovu a organického polovodiče se využívá například v organických tranzistorech řízených polem (OFET). V současné době je snaha najít způsoby, jak na tomto rozhraní snížit kontaktní elektrický odpor na tomto rozhraní (neboli snížit potenciálový schod energiových hladin).

Jedním způsobem je vhodná volba materiálu. K výrobě n-dopovaných OFET je možné využít například stříbro jako kovovou elektrodu. Dalším způsobem je depozice samouspořádané monovrstvy organických molekul, jak již bylo zmíněno výše. Při přichycení organických molekul na substrát se posouvá vakuová hladina přidáním vnitřního dipólového momentu molekuly k lokálnímu elektrickému poli, stejně jako vytvořením dipólu vazby. Směr a velikost dipólu udává velikost posunu vakuové hladiny a také ovlivňuje chování OP. Například molekuly se skupinami, které lehce odevzdávají elektron ($-H$, $-NH_2$) vytváří dipólové momenty směřující ke koncové skupině, takže snižují vakuovou hladinu [14].

Tento princip byl již prakticky použit v případě mezivrstvy TPD molekul (N,N' -Bis(3-methylfenyl)- N,N' -difenylbenzidin), které jsou dobře kompatibilní s použitým OP [15]. Bylo zjištěno, že po vložení TPD molekul se výrazně zvýšila efektivita přenosu náboje. Zařízení (například OFET) s levnějšími elektrodami ze stříbra a mědi s monovrstvou organických molekul měla dokonce lepší výsledky než běžně používané zlaté kolektor–emitorové. Modifikací rozhraní molekulami TPD v tomto případě je možné dosáhnout levněji, výhodněji a snadněji snížení kontaktního odporu rozhraní a umožnit větší výkon OFET.

Jako molekulární mezivrstvy byly také použity molekuly s vnitřním elektrickým dipólem, F-OPE, fluorovaný oligo(fenylene ethynylene), OPE- NH_2 a OPE-2(NH_2), oligo(fenylene ethynylene) s přídatnou aminoskupinou, na P_3HT substrátu, poly(3-hexylthiophene). Po sestavení OFET s monovrstvou molekul byly v článku [16] změřeny vlastnosti tohoto zařízení. Autoři zjistili, že OFET s monovrstvou organických molekul vykazoval výrazně menší kontaktní odpor v porovnání s nemodifikovaným zařízením.

1.5 Metody analýzy povrchu

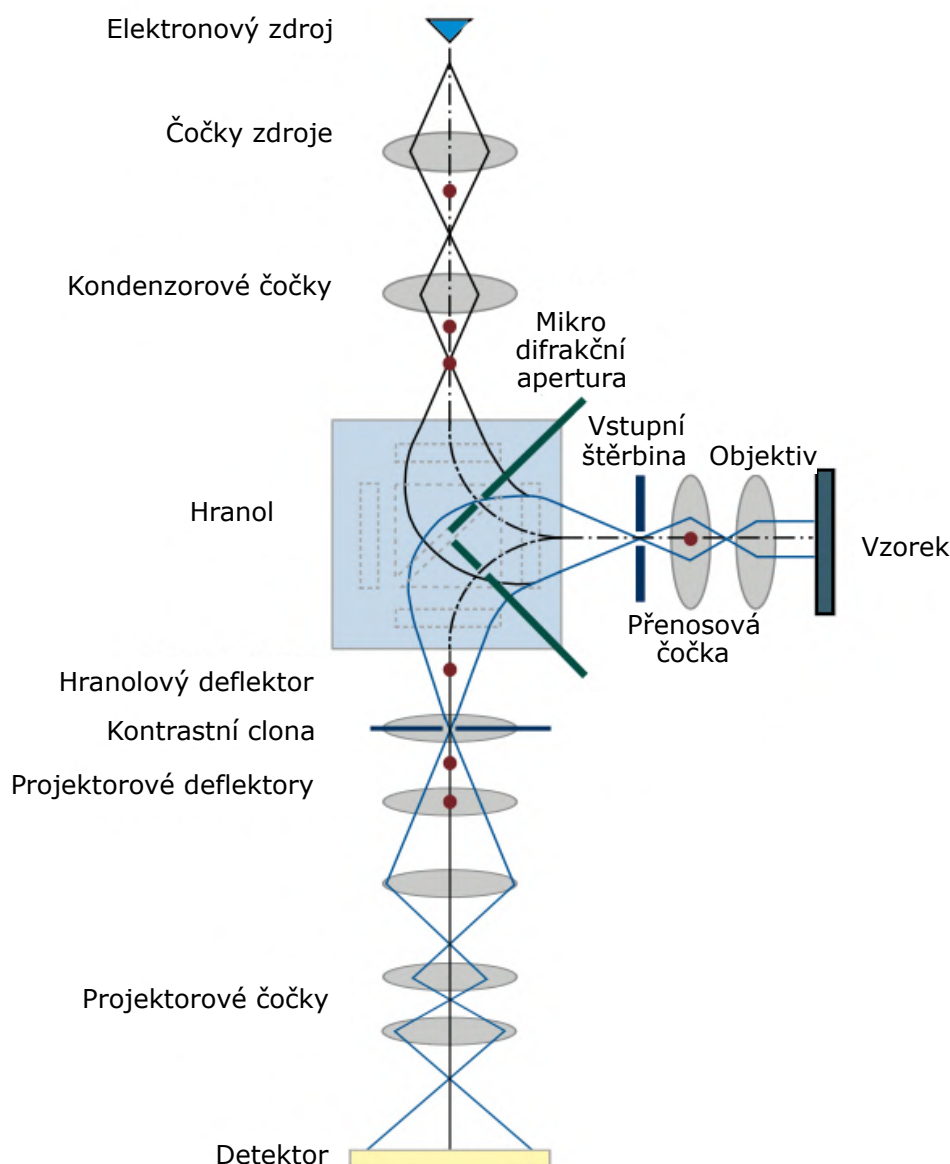
Tato kapitola se zabývá metodami, které byly v této práci použity pro analýzu vzorku. Tedy nízkooenergiovým elektronovým mikroskopem a rastrovacím tunelovacím mikroskopem.

1.5.1 LEEM

Nízkooenergiová elektronová mikroskopie (Low-Energy Electron Microscopy, LEEM) je metoda používaná pro studium krystalografické struktury povrchů a sledování procesů v reálném čase. Pro zobrazení povrchu jsou využívány elektrony s nízkou energií (obvykle 0–40 eV), které jsou velmi citlivé na jemné povrchové změny. Vzhledem k tomu, že vlnová délka elektronů je při těchto energiích srovnatelná s meziatomárními vzdále-

nostmi pevných látek, je možné pro zobrazení využívat nízkoenergiovou elektronovou difrakci (LEED, Low Energy Electron Diffraction).

Střední volná dráha elektronů o tak nízké energii by však byla v optickém systému mikroskopu velmi malá, elektrony se tak během přenosu urychlují na mnohem větší energie (obvykle 15 keV). Ke zpomalení elektronů dochází pouze mezi objektivovou



Obrázek 1.6: Schéma nízkoenergiového elektronového mikroskopu (LEEM), vysokoenergiové elektrony ze zdroje jsou fokusovány čočkami, magnetickým polem stočeny o 90° , mezi objektivem a vzorkem jsou zpomaleny, po odražení od vzorku jsou zpětně urychleny, magnetické pole je stočí o 90° do detektorové části aparatury, prochází dalšími čočkami a jsou zachyceny v detektoru. Obrázek převzat a upraven z [17].

1.5. METODY ANALÝZY POVRCHU

čočkou a vzorkem (přibližně 3 mm), na který je přivedeno napětí.

Jako zdroj je využívána studená katoda, která ve srovnání se žhavenou vykazuje lepší energiové rozlišení. Dalšími výhodami studené katody je provoz za pokojové teploty a rychlejší zapínání svazku [18]. Vzhledem k provozu studené katody za pokojové teploty je však nutné pro desorpci adsorbovaných atomů a molekul před provozem krátce zahřát na vysokou teplotu (flashing). Elektronový svazek je následně urychlen, prochází vstupním optickým systémem kde je svazek formován, následně je magnetickým polem stočen o 90° (viz obrázek 1.6). Mezi objektivem a vzorkem jsou elektrony zpomaleny na hodnoty energií mezi 0–40 eV. Pak interagují se vzorkem a jsou zpětně urychleny. Následně je magnetické pole stočí o 90° směrem do detektoru.

Pomocí kontrastní clony je možné vybírat difraktovaný paprsek, který chceme zobrazit. Pokud je vložena apertura do ohniskové roviny objektivové čočky a odstíněny veškeré difraktované paprsky kromě (0 0), projekcí je vytvořen obraz světlého pole (tzv. bright-field, BF). Projekcí reálného prostoru jiným než centrálním svazkem dochází k vytvoření obrazu tmavého pole (tzv. dark-field, DF).

Mikrodifrakční apertura naopak omezuje elektrony, které tvoří reálný obraz, propustí jen svazek, který prošel vybranou oblastí vzorku. Z tohoto svazku je pak sestaven difrakční obrazec [19].

Ve srovnání se SEM (skenovací elektronový mikroskop), u kterého je elektronový svazek fokusován a skenuje povrch vzorku bod po bodu, je v LEEM vzorek snímán jako celek, jednotlivé elektrony interagují se vzorkem a jsou následně detekovány. Proto je možné snadněji sledovat povrch vzorku v reálném čase.

Reálná a reciproká mřížka

Difrakční obrazec povrchu vzorku představuje zobrazení Fourierovy transformace reálné mřížky do reciprokého prostoru. Přejít mezi reálnou a reciprokou mřížkou je zprostředkován pomocí primitivních vektorů obou mřížek. Z primitivních vektorů reciprokého prostoru je tedy možné získat informace o periodicitě povrchu.

Primitivní vektory reciproké mřížky je možné vypočítat z reálných pomocí vztahů

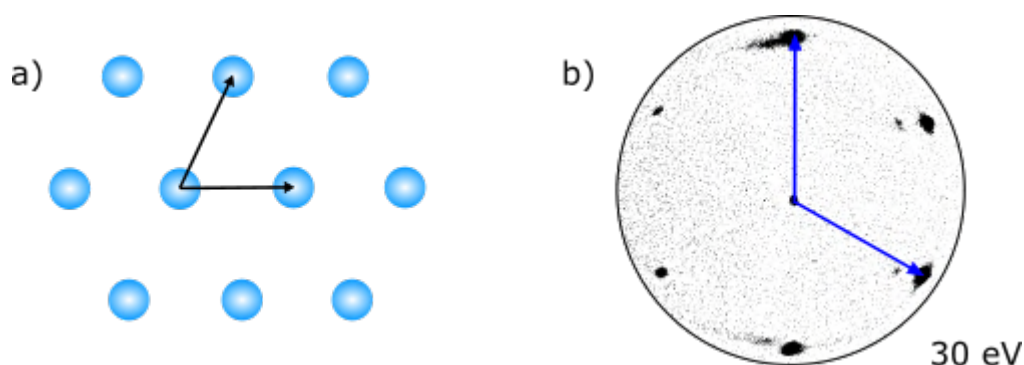
$$\vec{a}_1^+ = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \text{a} \quad \vec{a}_2^+ = \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}, \quad (1.1)$$

po úpravě

$$\vec{a}_1^+ = \frac{a_2^2 \vec{a}_1 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2) \vec{a}_2}{a_1^2 a_2^2 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)^2} \quad \text{a} \quad \vec{a}_2^+ = \frac{a_1^2 \vec{a}_2 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2) \vec{a}_1}{a_1^2 a_2^2 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)^2}, \quad (1.2)$$

kde $\vec{a}_1^+$, $\vec{a}_2^+$ představují primitivní vektory reciproké mřížky, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ reálné mřížky a $\vec{n}$ je jednotkový vektor kolmý na oba vektory $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$.

Stříbrný krystal, který se bude v této práci používat jako substrát, má kubickou, plošně centrovanou krystalovou mřížku. Rovina (111) je tak tvořena hexagonálním



Obrázek 1.7: a) Schematické znázornění uspořádání atomů na povrchu stříbrného krystalu s (111) orientací. Černé šipky představují primitivní vektory reálného prostoru. b) Difrakční obrazec Ag(111) substrátu s vyznačenými vektory reciprokého prostoru. Měřeno při energii elektron 30 eV.

uspořádáním atomů. Primitivní vektory i buňka stříbrných atomů v reálném prostoru je znázorněná na obrázku 1.7a. Meziatomární vzdálenost nejbližších atomů je v tomto uspořádání 2,884 Å. Na obrázku 1.7b je difrakční obrazec Ag(111) s vyznačenými primitivními vektory reciprokého prostoru.

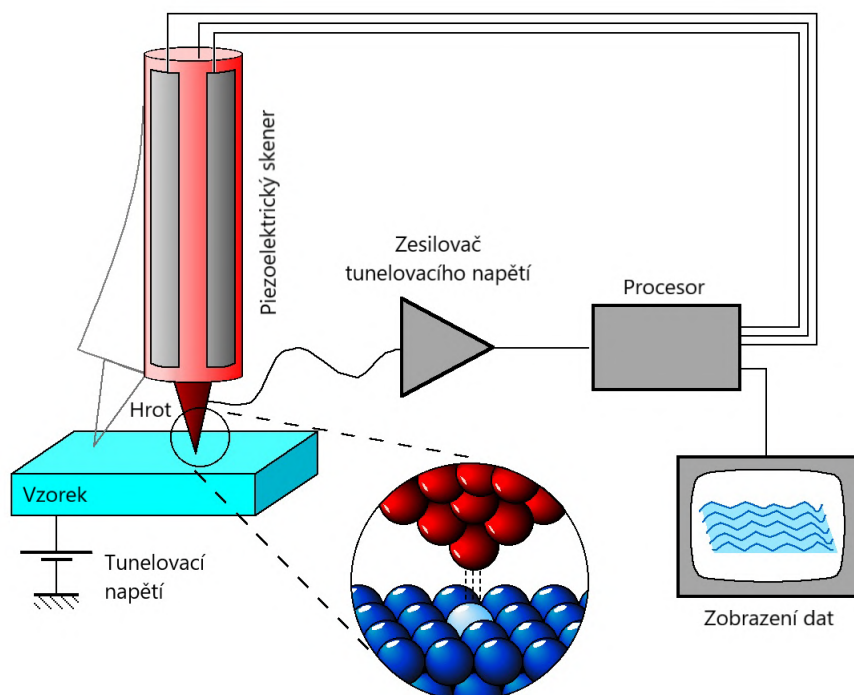
1.5.2 STM

STM (Scanning Tunneling Microscopy, česky řádkovací tunelovací mikroskop) vynalezli v roce 1981 Gerd Binnig a Heinrich Rohrer. Za tento objev obdrželi Nobelovu cenu [20]. Velmi ostrý wolframový hrot, zakončený obvykle pouze jedním atomem, skenuje povrch vzorku. Mezi hrot a vzorek je přivedeno napětí, které způsobí, že elektrony z hrotu překonají potenciálovou bariéru (vakuovou mezeru mezi hrotem a atomem na povrchu), a tím vytváří tunelovací proud (viz obrázek 1.8).

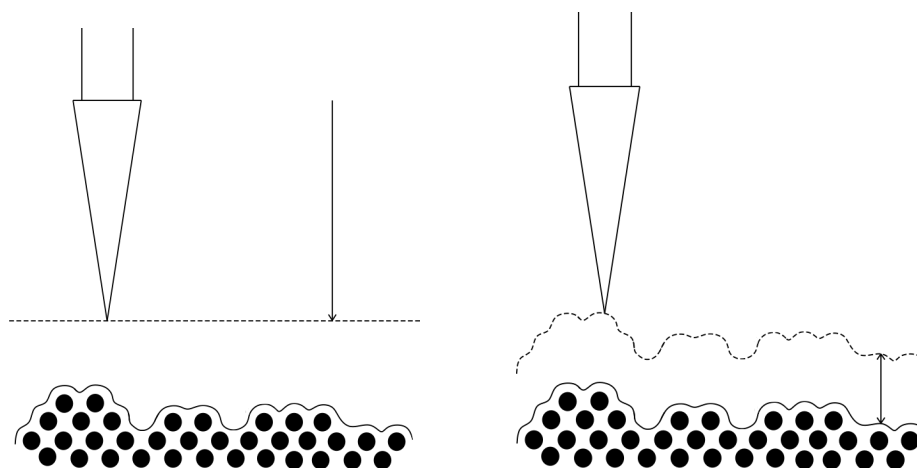
Mikroskop pracuje převážně ve dvou módech, konstantní výšky a konstantního proudu. Při měření za konstantní výšky je hrot udržovaný stále ve stejné výšce a měří se proud tunelujících elektronů (viz obrázek 1.9 vlevo). Mód konstantního proudu je založený na tom, že hrot kopíruje povrch vzorku ve vzdálenosti dané hodnotou tunelovacího proudu a měříme z-souřadnici okamžité polohy hrotu (viz obrázek 1.9 vpravo) [19].

Nanoposuvy hrotu zajišťuje piezoelektrický skener, který obsahuje krystaly z materiálu, který se po přivedení napětí stáhne, nebo roztáhne. Tímto způsobem jsou tedy kontrolované souřadnice polohy hrotu. Rastrovací tunelovací mikroskop může za určitých podmínek dosáhnout i atomárního rozlišení. Použití STM je ale limitováno pouze na vodivé vzorky.

1.5. METODY ANALÝZY POVRCHU



Obrázek 1.8: Schematické znázornění rastrovacího tunelovacího mikroskopu (STM). Mezi hrot a vzorek je přivedeno napětí. Díky tomu vzniká tunelovací proud, který je zaznamenáván. Hrot rastruje vzorek po řádcích a piezoelektrický skener snímá polohu hrotu. Výsledné obrázky tedy vytváří mapu rozložení elektronové hustoty nad povrchem. Obrázek převzat a upraven z [21].



Obrázek 1.9: Schematické znázornění STM módů. Vlevo je naznačen mód konstantní výšky, hrot skenuje povrch stále ve stejné výšce, měří se tunelovací proud. Vpravo je mód konstantního proudu, hrot kopíruje povrch vzorku tak, aby udržoval stále stejný tunelovací proud, měří se výška hrotu.

2. Experimentální část

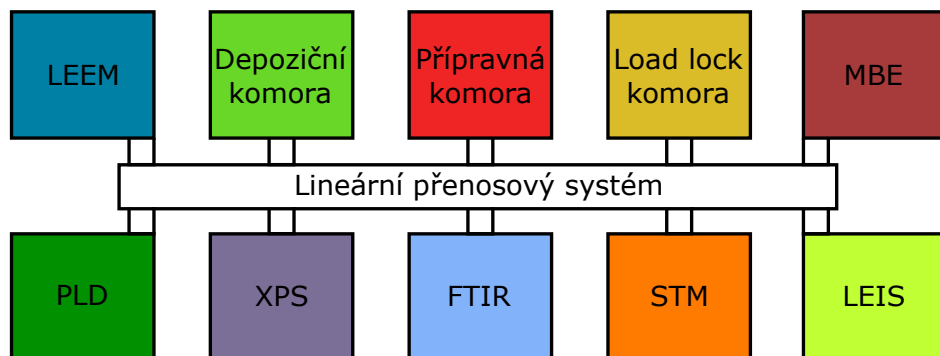
Experimentální část práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci molekulárních vrstev kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové (TMA) na povrchu stříbrného krystalu s (111) terminací. Vrstvy byly deponovány v podmínkách UHV při pokojové teplotě substrátu. Při následném zahřívání substrátu docházelo k deprotonaci TMA molekul a k vytváření nových molekulárních fází.

Hlavním cílem experimentální práce je prozkoumání potenciálního využití těchto molekul jako možnou mezivrstvy pro zvyšování efektivity přenosu náboje mezi kovem a organickým polovodičem.

2.1 Příprava molekulárních vrstev

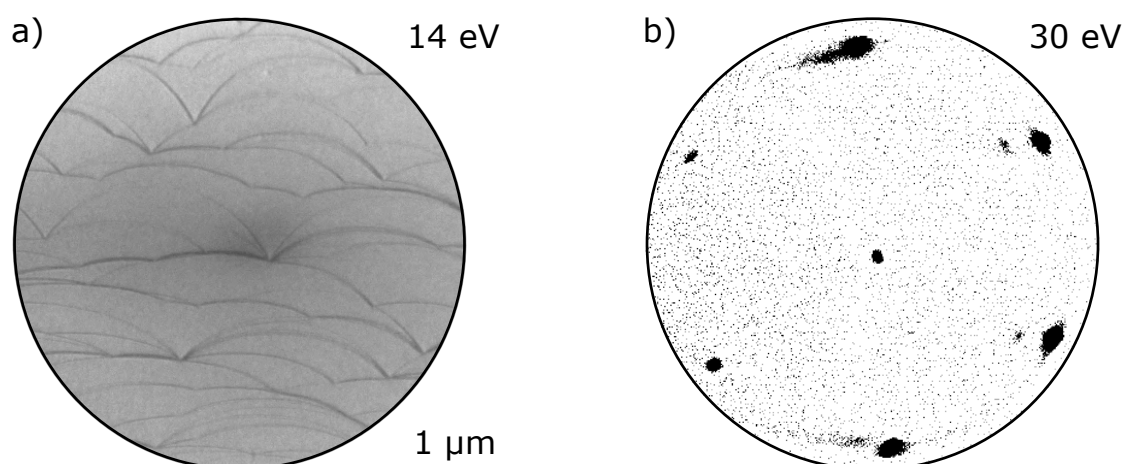
Příprava a analýza vzorků byla prováděna v UHV clusteru na CEITEC VUT, což je systém složený z komor pro různé preparační a charakterizační metody v podmínkách velmi vysokého vakua. Schematické rozložení všech komor je ukázáno na obrázku 2.1.

Stříbrný krystal musel být nejdříve pečlivě upevněn ve vakuově-kompatibilním držáku vzorku a vložen do vakua. Load lock komora slouží k bezpečnému vkládání vzorku z atmosferického tlaku, jelikož je separátně čerpána rotační a turbomolekulární vývěvou a oddělena od ostatních komor vakuovým ventilem. Přibližně po 30 minutovém čerpání komory je možné bezpečně vložit do lineárního přenosového systému,



Obrázek 2.1: Schéma UHV clusteru CEITEC Nano.

2.1. PŘÍPRAVA MOLEKULÁRNÍCH VRSTEV



Obrázek 2.2: a) Povrch vyčištěného stříbrného krystalu měřený metodou LEEM v BF módu. Na povrchu je možné vidět atomární schody (tmavé čáry). b) Difrakční obrazec čistého stříbra s orientací (111).

ve kterém jsou stejně jako v ostatních komorách udržovány podmínky UHV. V preparační (přípravné) komoře byl pak před každým experimentem vzorek vyčištěn. Čištění probíhalo po cyklech, v každém cyklu byl nejprve substrát odprášen pomocí argonového iontového děla při tlaku v komoře maximálně $9,6 \times 10^{-6}$ mbar. Pro přeuspořádání atomů na povrchu stříbra do atomárně rovných substrátových teras byl následně vzorek vyžehán na teplotu 520°C , která byla monitorována vysokoteplotním pyrometrem (LumaSense Technologies, Impac IGA 140) s nastavenou emisivitou 0,1. Při každém čištění byly provedeny alespoň dva cykly. Vyčištěním substrátu byl připraven rovný povrch, který vykazoval atomární schody (terasy) o výšce obvykle jedné vrstvy atomů. Snímek povrchu stříbra měřený metodou LEEM v BF módu při energii 14 eV je ukázán na obrázku 2.2a. Tmavé čáry na obrázku značí právě atomární terasy substrátu. Vysoký kontrast teras a atomárních schodů vzniká interferencí elektronu na povrchu. Zdánlivá šířka terasy je pak závislá na fokusaci svazku a během měření i vyhodnocování experimentu je potřeba tuto skutečnost vzít v úvahu. Velikost teras je tedy možné určit přímo z obrázku. Difrakční obrazec této oblasti je ukázán na obrázku 2.2b, který dokazuje hexagonální uspořádání povrchových atomů.

Vyčištěný krystal byl přesunut do depoziční komory, ve které byly na vzorek depozovány TMA molekuly. Příprava molekul byla prováděna pomocí efúzní cely CreaTec NATC EC026-1433, která umožňuje ohřev molekul v kalíšku pomocí ohřátého oleje, který zaručuje velmi vysokou teplotní stabilitu (v řádu setin $^\circ\text{C}$) během depozice. Molekulární prášek byl ohříván na teplotu 180°C , při které docházelo k odpařování molekul a jejich depozici na povrch substrátu. Doba depozice byla přizpůsobena cílům daného měření a pohybovala se v rozmezí 20–170 s.

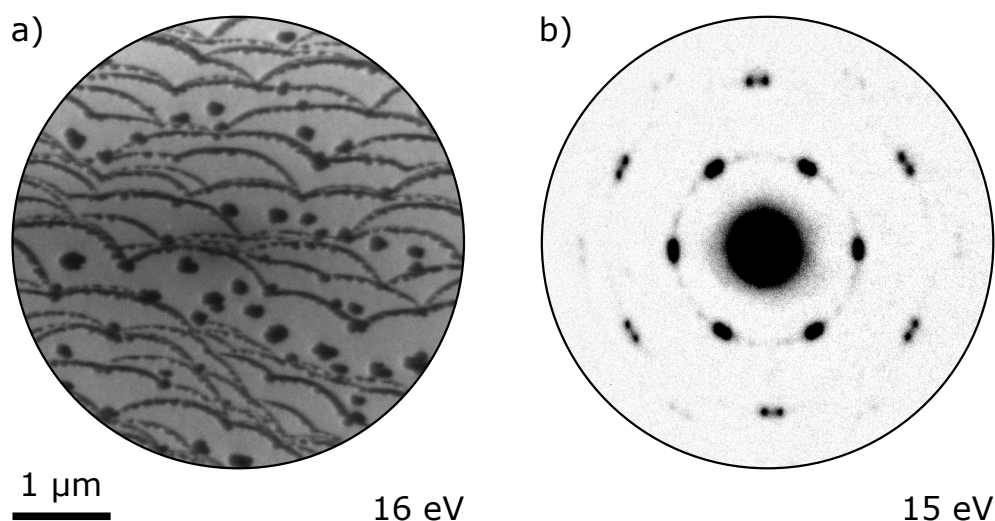
2.2 Charakterizace plně protonované vrstvy

Po depozici TMA molekul na vyčištěný povrch Ag(111) s atomárními schody za pokojové teploty byly vytvořeny plně protonované molekulární ostrůvky, což bylo prokázáno analýzou výsledku rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Tato metoda umožňuje identifikaci chemického složení povrchu i vazeb mezi atomy. Počáteční, plně protonová fáze je označena jako α fáze.

2.2.1 Nízké pokrytí substrátu

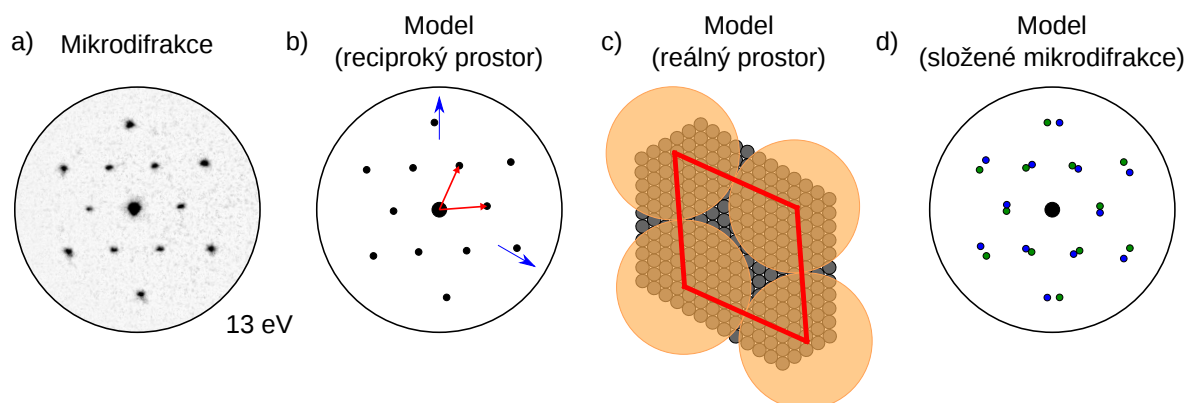
První depoziční a charakterizační experimenty byly zaměřeny na nízké molekulární pokrytí substrátu. Na obrázku 2.3a je ukázán snímek Ag(111) povrchu po 20 sekundové depozici TMA molekul měřený metodou LEEM v BF módu při energii 16 eV. Tmavé oblasti ukazují molekulární ostrůvky, světlejší barva představuje substrát. Celkové pokrytí substrátu tak odpovídá přibližně 20 %. Molekulární ostrůvky v tomto případě překvapivě rostou jak z teras substrátu, tak i na rovném povrchu. Touto skutečností se bude zabývat kapitola 2.2.2.

Obrázek 2.3b ukazuje difrakční obrazec substrátu s molekulárními ostrůvky. Difrakční obrazec je přímé zobrazení reciproké mřížky, která umožňuje charakterizaci uspořádání molekul v reálném prostoru. Mezi mřížkami reálného a reciprokého prostoru je možné přecházet pomocí primitivních vektorů podle rovnic 1.1 a 1.2. Z difrakčního obrazce lze určit směry primitivních vektorů reciproké mřížky i periodicitu reálného povrchu.



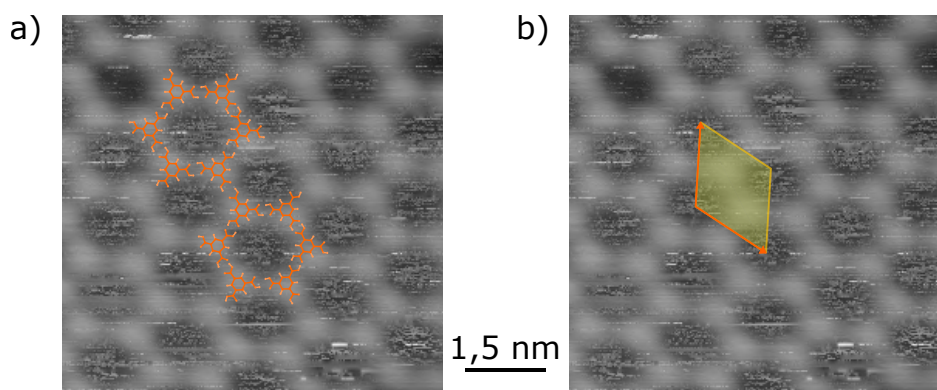
Obrázek 2.3: Povrch Ag(111) substrátu pokrytý TMA molekulami při pokrytí 20 %. a) Obrázek z LEEM v módu BF při energii elektronů 16 eV, tmavá barva značí molekulární ostrůvky, světlá substrát. b) Difrakční obrazec molekulárních ostrůvků z a) měřený při energii 15 eV.

2.2. CHARAKTERIZACE PLNĚ PROTONOVANÉ VRSTVY



Obrázek 2.4: a) Mikrodifrakční obrazec α fáze měřený metodou LEEM, který je tvořený elektrony s energií 13 eV odraženými pouze z jednoho molekulárního ostrůvku, ostatní elektrony jsou odstíněny mikrodifrakční aperturou. Velikost dopadajícího svazku byl omezen na kruhovou oblast o průměru 185 nm. b) Model mikrodifrakčního obrazce s červenými šipkami představující primitivní vektory reciproké mřížky, modré šipky ukazují směry substrátových bodů. c) Schematický model uspořádání molekul v reálném prostoru. Difrakční obrazec dává informaci pouze o periodicitě uspořádání, z tohoto důvodu jsou molekuly schematicky zaznačené jako oranžové kruhy. d) Model složené mikrodifrakce vytvořený z obrázku b) a další orientace rotované o 8° . Tento obrazec se shoduje s difrakčním obrazcem 2.3b. Tyto orientace jsou tedy na povrchu substrátu nejvíce zastoupeny.

Na obrázku 2.3b je možné také vidět, že difrakční body tvoří jednoduchou mřížku. To je způsobeno tím, že difrakční obrazec je snímán z oblasti přibližně $15 \times 10 \mu\text{m}$, a je tedy vzhledem k velikosti molekulárních ostrůvků vytvořen z několika orientací. Pro snadnější analýzu difrakčního obrazce byly naměřeny i mikrodifrakční obrazce, což jsou obrazce vytvořené elektrony odraženými pouze z určité oblasti vzorku, nejčastěji jednoho molekulárního ostrůvku. Ostatní elektrony jsou v takovém případě odstíněny mikrodifrakční aperturou, která omezuje velikost elektronového svazku na vzorku na kruhovou oblast o průměru 185 nm. Mikrodifrakční obrazec je pak složen pouze z jedné orientace, jak je dobře vidět na obrázku 2.4a. Červené šipky v mikrodifrakčním modelu na obrázku 2.4b označují primitivní vektory reciproké mřížky molekulárního ostrůvku, modré směry substrátových stop. Na obrázku 2.4c je ukázáno schematické rozložení periodicity molekul na povrchu substrátu, která byla vypočítána z modelu reciprokého prostoru. Molekuly jsou v tomto modelu zaznačeny oranžovými kruhy, jelikož difrakční obrazec nedává informaci o orientaci molekul v rámci primitivní buňky (pokud neuvažujeme podrobnou analýzu difrakčních stop při různých energiích a následném výpočtu). Z tohoto modelu je tedy možné získat představu o velikosti buňky a směru primitivních vektorů v reálném prostoru. Obrázek 2.4d ukazuje model složené mikrodifrakce, která byla vytvořena z modelu v obrázku 2.4b a dalšího uspořádání rotovaného o 8° . Tento obrazec se shoduje se snímkem difrakce na obrázku 2.3b. Tyto dvě uspořádání jsou tedy na povrchu vzorku nejvíce zastoupeny.



Obrázek 2.5: STM snímky ukazují hexagonální uspořádání TMA molekul α fáze na povrchu Ag(111) za pokojové teploty. a) Oranžově je vyznačen model hexagonálního uspořádání, molekuly jsou navázané do kruhu, uprostřed vytváří prázdné místo. b) Oranžové primitivní vektory definují žlutou primitivní buňku v reálném prostoru. Pozorovaná buňka v reálném prostoru souhlasí s mikrodifrakčními experimenty. STM snímky pořídili Ing. Tomáš Krajňák a Dr. Matthias Blatnik.

Přímé zobrazení molekul v reálném prostoru umožňuje STM mikroskop, z tohoto důvodu byla následná analýza prováděna právě tímto způsobem. Na obrázku 2.5 je ukázán STM snímek plně protonované fáze. Oranžově jsou vyznačeny jednotlivé TMA molekuly. Je zřejmé, že molekuly jsou uspořádány do kruhu, uprostřed je prázdné místo. Takové hexagonální uspořádání je v literatuře často označován jako honeycomb (česky pláštěv) a mají ho TMA molekuly na více substrátech, například na mědi (111) [4], (100) [22], na grafitu [23] nebo zlatě (111) [24].

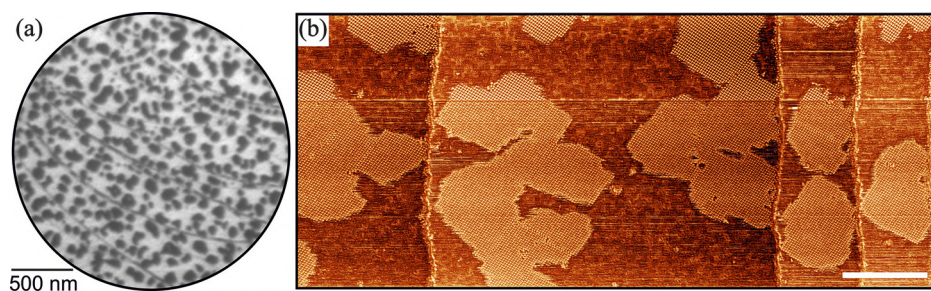
Na obrázku 2.5b je žlutě vyznačená reálná primitivní buňka povrchového uspořádání, oranžové šipky ukazují směry primitivních vektorů. Tyto výsledky souhlasí s teoretickými výpočty, Fourierova transformace primitivních vektorů reálné buňky odpovídá primitivním vektorům reciprokého prostoru na obrázku 2.4b.

2.2.2 Neobvyklý typ růstu

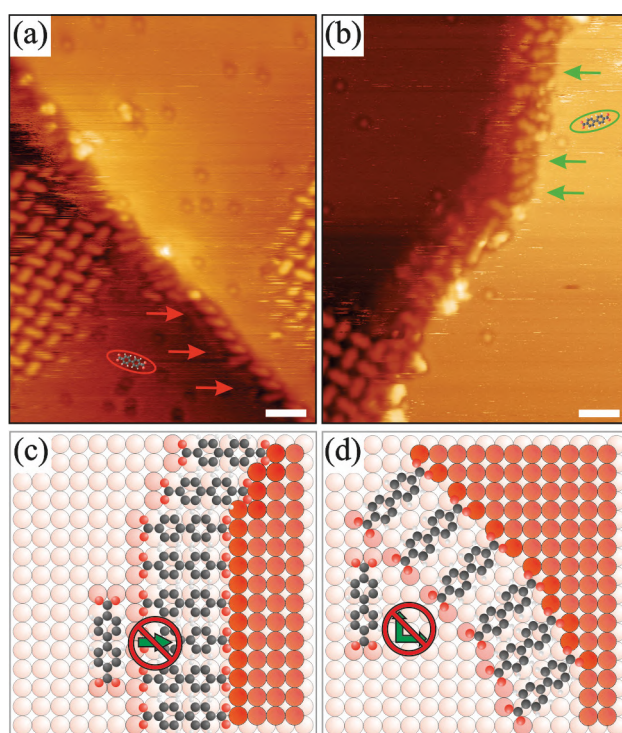
Iniciace růstu molekulárních ostrůvků uprostřed teras není běžná. Podobný typ růstu, tedy iniciace růstu uprostřed ostrůvků a ne z míst s vyšší povrchovou energií (terasy, defekty, ...), byl pozorován u molekul BDA (kyseliny 4,4'-bifenyl dikarboxylové) na povrchu krystalu Cu(001) [25]. Obrázek 2.6a tento typ růstu na mědi metodou LEEM v BF módu ukazuje a je zřejmé, že je velmi podobný růstu TMA molekul na stříbře. Autoři článku s BDA molekulami následně provedli podrobnou STM analýzu povrchu, jejíž výsledky jsou ukázány na obrázcích 2.6b a 2.7. STM obrázek 2.6b velkých ploch se shoduje s LEEM měřením a ukazuje, že se molekulární ostrůvky atomárních schodů dotýkají pouze minimálně.

STM analýza atomárních schodů při větším zvětšení na obrázku 2.7 však vysvětluje příčinu tohoto typu růstu. BDA molekuly se nejdříve naváží na atomární schod

2.2. CHARAKTERIZACE PLNĚ PROTONOVANÉ VRSTVY



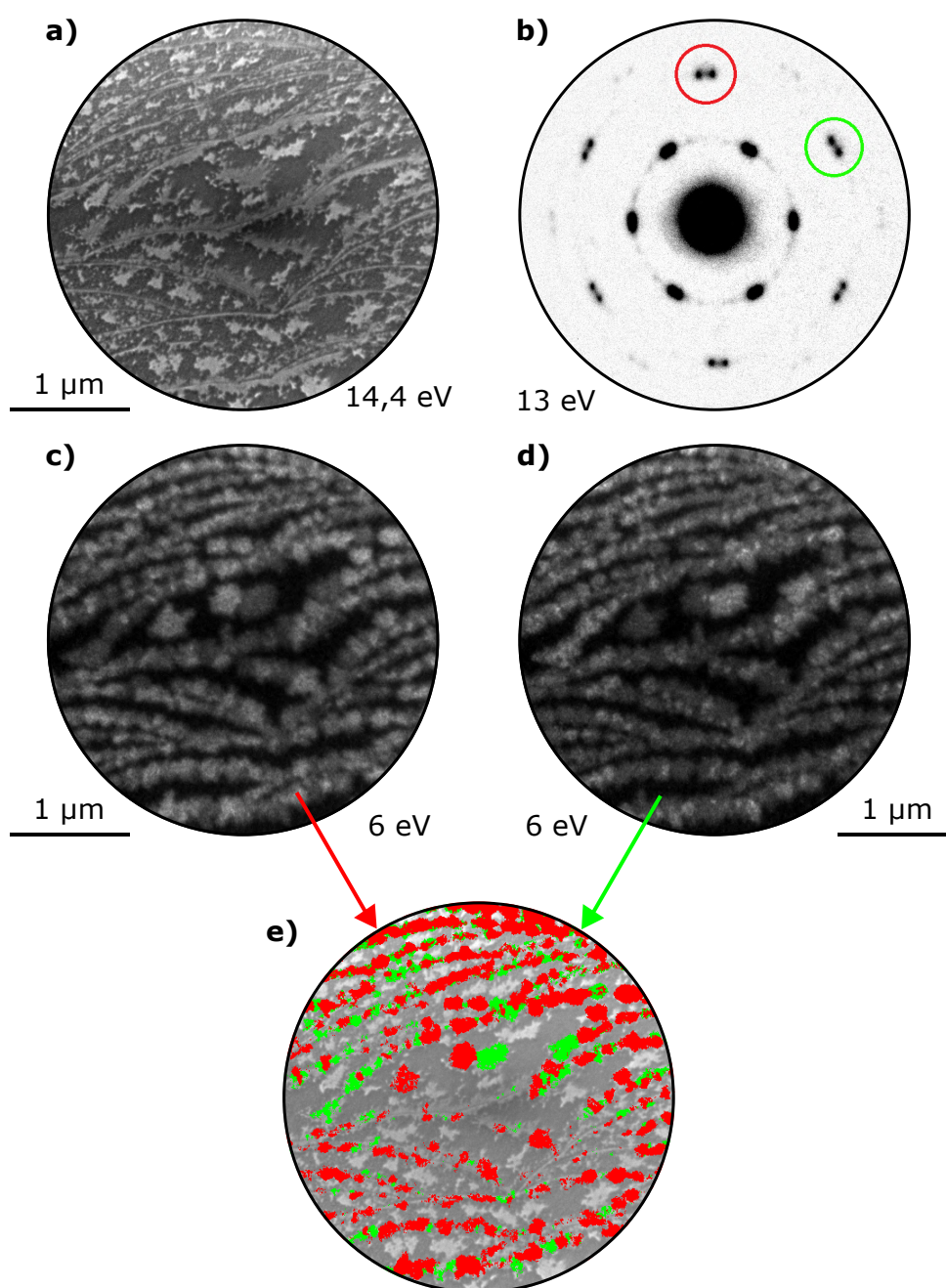
Obrázek 2.6: BDA molekuly na substrátu Cu(001). a) Obrázek z LEEM, molekulární ostrůvky nerostou z teras substrátu, ale na rovné ploše. b) Obrázek z STM, lze vidět atomární schody a ostrůvky, které se jich pouze dotýkají, měřítko je 30 nm. Obrázek převzat z [25].



Obrázek 2.7: Pasivace okrajů teras Cu(001) molekulami BDA, z okrajů atomárních schodů nerostou molekulární ostrůvky, některé se jich jen dotýkají. a), b) STM snímek atomárního schodu mědi po depozici molekul. c), d) schematický model pasivovaných okrajů, další molekuly se již navázat nemohou. Měřítko je 2 nm. Obrázek převzat z [25].

a vytvoří jeden molekulární řádek, který okraje atomárních schodů pasivuje. Další molekuly jsou od tohoto řádku odpuzovány, nemohou se tak k molekulám na okrajích řádku navázat, což zabrání dalšímu růstu molekulárního ostrůvku. To je ukázáno na schematickém modelu na obrázcích 2.7c,d. Odpuzování molekul od pasivovaných okrajů schodů je způsobeno jak silnými vazbami mezi substrátem a molekulou, a také tím, že atomy substrátu mohou vázat pouze jeden kyslíkový atom karboxylové skupiny.

Podobným způsobem, tedy uprostřed teras, rostou i naše ostrůvky TMA molekul



Obrázek 2.8: Obrázky vytvořené metodou LEEM. a) BF snímek měřený při energii 6 eV, který byl vytvořen pomocí centrálního difrakčního svazku. Ostatní difrakční paprsky byly blokovány aperturou pro zvýšení kontrastu mezi substrátem a molekulárními ostrůvky. b) Difrakční obrazec molekul na povrchu vytvořený elektrony s energií 15 eV, barevně jsou zaznačeny stopy svazků použité pro měření DF. c), d) Dark-fieldové obrázky měřené při energii 6 eV vytvořené dvojicemi paprsků, které jsou v b) barevně zakroužkované. e) Obrázek složený z předchozích snímků, červená a zelená barva odlišuje ostrůvky vytvořené pomocí označených svazků. Podkladem je snímek světlého pole.

2.2. CHARAKTERIZACE PLNĚ PROTONOVANÉ VRSTVY

na povrchu krystalu Ag(111) na obrázku 2.3a. Zdá se ale, že k růstu molekulárních ostrůvků dochází i z okrajů teras. Pro důkaz a odlišení od možného vlivu rozfokusování elektronového svazku na atomárních schodech bylo provedeno dark-fieldové měření, které umožňuje projekci specificky difraktovaných paprsků do reálného prostoru. Jinými slovy, pro projekci DF obrázku jsou vybrány difrakční stopy patřící molekulárním ostrůvkům (jejich periodicitě), a pokud budou vykazovat DF obrázky vyšší intenzitu i na atomárních schodech, tak je zřejmé, že k růstu dochází i na okrajích teras.

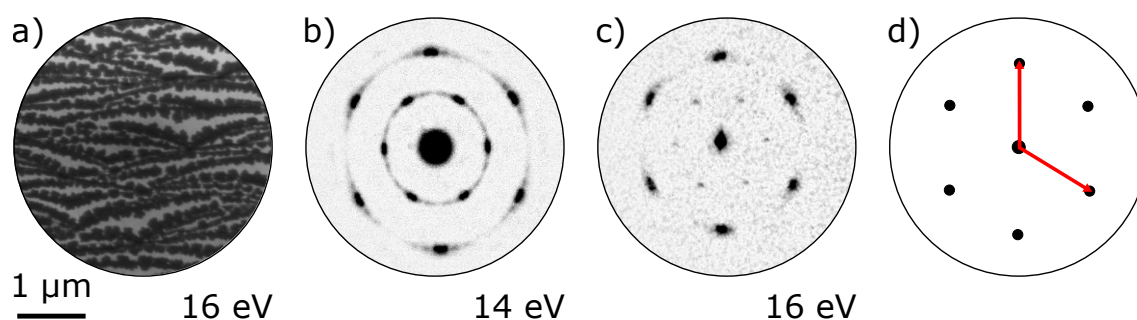
Na obrázku 2.8a je ukázán snímek povrchu v BF módu pocházející z centrálního (0 0) difrakčního bodu měřený při energii 6 eV. Veškeré ostatní body byly blokovány pomocí apertury. Na obrázku 2.8b je ukázán difrakční obrazec molekul se zaznačenými polohami apertury pro DF projekci molekulárních ostrůvků a obrázky 2.8c a 2.8d ukazují DF snímky z příslušejících difrakčních bodů. Vzhledem k tomu, že byly některé difrakční stopy odlišných molekulárních ostrůvků v porovnání s velikostí apertury velmi blízko sebe, byly pro DF měření použity dvojice difrakčních stop. Každý DF snímek tedy zobrazuje dvě orientace molekulárních ostrůvků.

Z BF a obou DF snímků byl sestaven obrázek 2.8d. Červená a zelená barva ukazuje molekulární ostrůvky vytvořené zakroužkovanými paprsky, podkladem je snímek světlého pole. Je možné vidět, že některé ostrůvky zůstaly nezabarvené. Ty jsou tvořené paprsky ze třetí dvojice difrakčních bodů.

Z výsledků je zřejmé, že k růstu molekulárních ostrůvků dochází i z atomárních schodů a nejen z teras. Jako možné vysvětlení se jeví pasivace atomárních schodů při velmi nízkém pokrytí podobně jako v případě BDA molekul na Cu(001), což vyústí v odpuzování TMA molekul od krajů atomárních schodů a iniciaci růstu uprostřed teras. Při zvyšujícím se pokrytí pak roste i hustota molekulárního plynu, což umožní i růst ostrůvku z okrajů atomárního schodu. Růst molekulárních ostrůvků pak může dále pokračovat jak od okrajů schodů, tak i uprostřed teras.

2.2.3 Vyšší pokrytí substrátu

Při delších depozičních dobách už dochází k propojování molekulárních ostrůvků, které rostou z okrajů atomárních schodů a uprostřed teras tak, jak je ukázáno na LEEM BF snímku na obrázku 2.9a. Tento obrázek byl pořízen elektrony s energií 16 eV, pokrytí v tomto případě odpovídá přibližně 67 %. Tmavé oblasti odpovídají molekulárním ostrůvkům, substrát světlým. Difrakční obrazec na obrázku 2.9b byl vytvořen elektrony o energii 14 eV. Překvapivě je tento obrazec ve srovnání s difrakcí pro menší pokrytí značně odlišný. Dvojice bodů ve vnějším difrakčním kruhu se více sjednotily a oba kruhy jsou také mnohem výraznější, což napovídá většímu množství různých orientací molekulárních ostrůvků. Tato skutečnost ukazuje na rozdílné uspořádání molekul na povrchu, než tomu bylo u nižšího pokrytí. Obrázek 2.9c ukazuje mikrodifrakční obrazec tohoto uspořádání. Podrobná analýza velkého množství mikrodifrakčních výsledků vypovídá o koexistenci dvou různých uspořádání molekul na povrchu stříbra (111) při pokojové



Obrázek 2.9: Analýza povrchu Ag(111) po depozici TMA molekul metodou LEEM. Pokrytí odpovídá přibližně 67 %. a) BF snímek měřený při energii 16 eV. Tmavé oblasti značí molekulární ostrůvky, světlé substrát. b) Difrakční obrazec měřený při energii 14 eV. c) Mikrodifrakční obrazec pořízený při energii elektronů 16 eV. Je vidět výrazný vnější kruh difrakčních bodů a slabý vnitřní.

teplotě.

Snímky z STM koexistenci různých uspořádání potvrzují. Na obrázku 2.10a je vidět na jednom molekulárním ostrůvku uspořádání jak hexagonální (honeycomb), tak nové, komprimované. Komprimované uspořádání je těsnější, molekuly jsou k sobě pevněji vázány po dvojicích, dvě dvojice se pak navíc naváží k sobě a vytvoří čtveřici. Tyto čtveřice pak na povrchu vytváří periodické uspořádání. Na obrázku 2.10c je možné toto uspořádání vidět. Oranžově jsou nakresleny TMA molekuly. Oranžové šipky na 2.10d ukazují primitivní vektory reálného povrchu, žlutý obrazec představuje primitivní buňku. Primitivní vektory komprimovaného uspořádání mají jiný směr než u hexagonálního uspořádání.

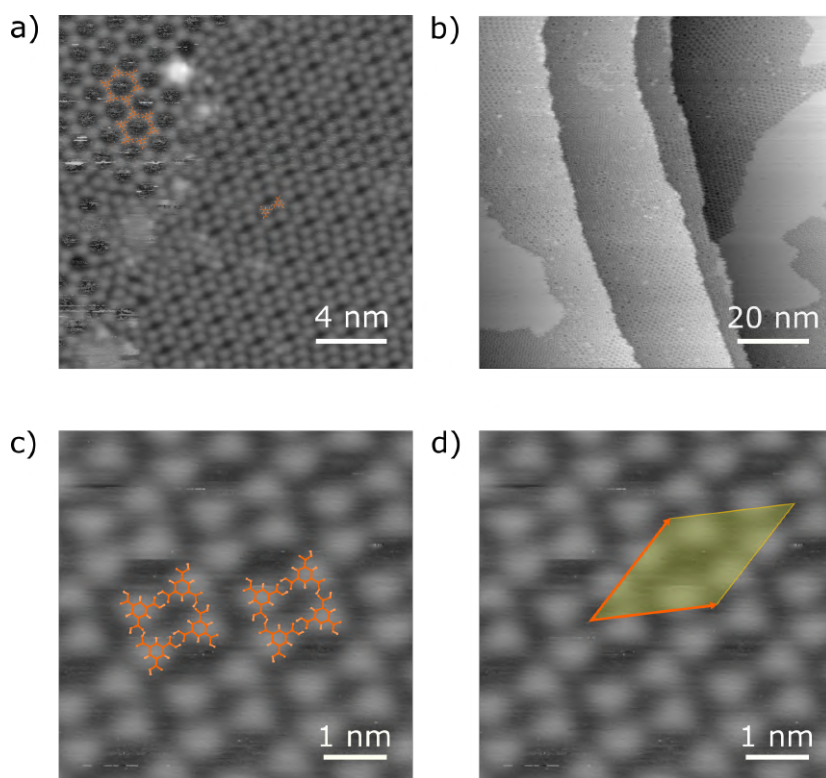
Na obrázku 2.10a je vidět koexistence obou uspořádání, oranžovou barvou jsou nakresleny jednotlivé molekuly podobně jako na obrázcích 2.5 a 2.10c. Oddálený snímek 2.10b ukazuje atomární schody substrátu. Je možné vidět, že molekulární ostrůvky rostou přímo z okrajů. Oblasti s jednolitou světlou barvou představují stříbrný substrát bez molekulárních ostrůvků. Místa s komprimovaným a hexagonálním uspořádáním jsou uvnitř ostrůvků seskládány náhodně, na okrajích se většinou nachází hexagonální uspořádání. Této skutečnosti se věnuje kapitola 2.2.5.

2.2.4 Závislost na pokrytí

Ze srovnání difrakčních obrazců na obrázcích 2.3 a 2.9 a primitivních vektorů recipročních mřížek pro různá pokrytí je zřejmé, že v závislosti na pokrytí dochází ke strukturálnímu přeuspořádání plně protonovaných TMA molekul. Proto byla naměřena závislost vývoje difrakčního obrazce na pokrytí.

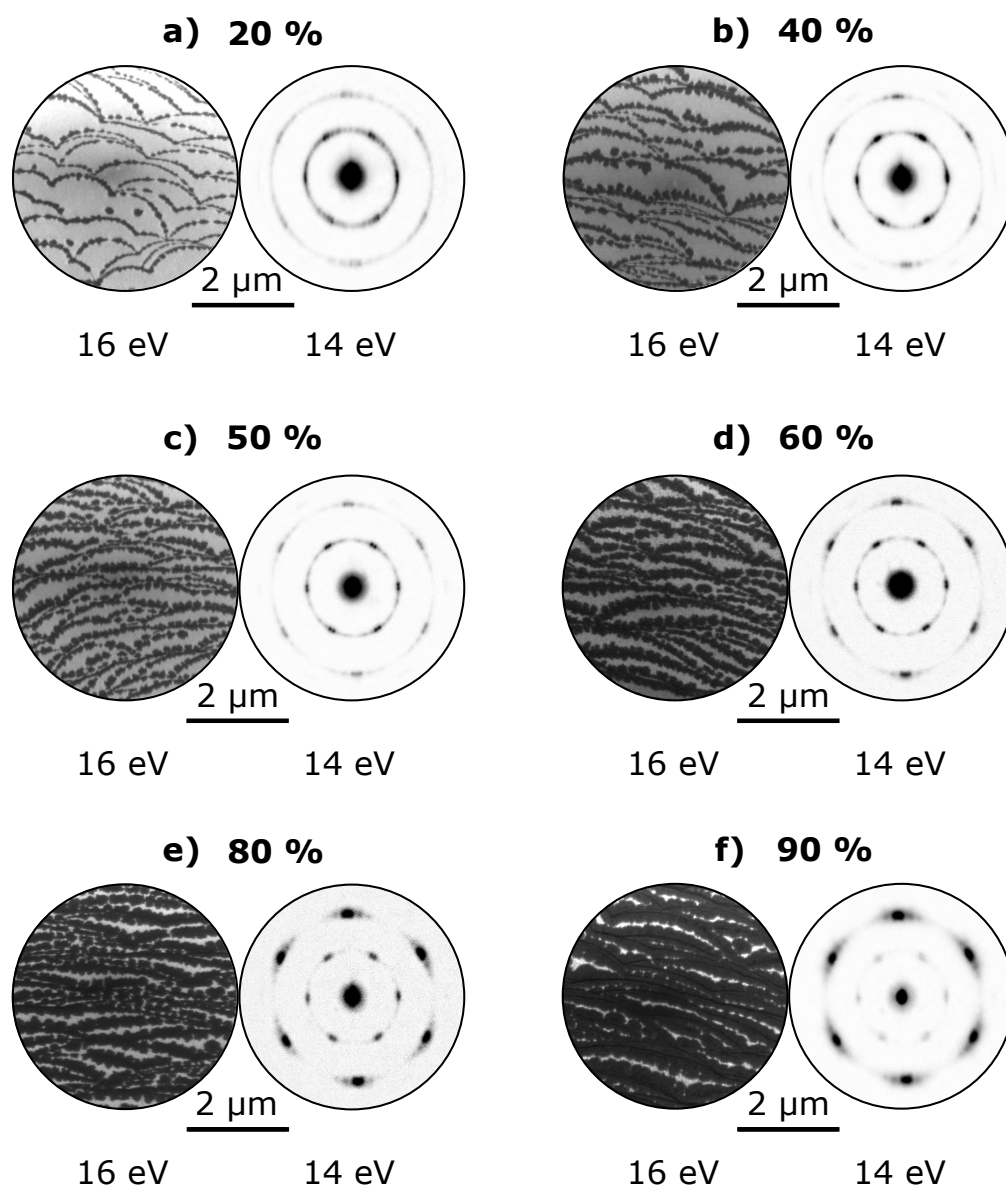
Výsledky jsou ukázány na obrázku 2.11, ve všech případech reálný povrch snímaly elektrony o energii 16 eV a difrakční obrazec byl vytvořen elektrony s energií 14 eV. Molekulární ostrůvky jsou zobrazeny jako tmavá místa, substrát jako světlá. V pří-

2.2. CHARAKTERIZACE PLNĚ PROTONOVANÉ VRSTVY



Obrázek 2.10: STM snímky ukazují uspořádání α fáze na povrchu stříbra (111) při pokrytí 67 % za pokojové teploty. a) Koexistence hexagonálního (vlevo) a komprimovaného (vpravo) uspořádání na jednom molekulárním ostrůvku. b) Pohled na atomární schody, molekulární ostrůvky rostou z okrajů, místa s jednotlivými uspořádáními jsou na povrchu seskupeny náhodně. Na okrajích je většinou hexagonální uspořádání. c) Model komprimovaného uspořádání, molekuly se váží nejprve do dvojic a následně vytvoří čtveřici, která se pak periodicky opakuje. d) Model reálné primitivní buňky povrchu (žlutě), oranžové šipky znázorňují směry primitivních vektorů.

padě a) trvala depozice 20 s, pokrytí je přibližně 20 %. Ostrůvky jsou malé a úzké, rostou jak z rovny plochy terasy, tak i z okrajů. Vnitřní kruh difrakčního obrazce je daleko výraznější než vnější, to odpovídá hexagonálnímu uspořádání molekul na povrchu. Při depozici dlouhé 40 s je pokrytí 40 %, ostrůvky se už spojují s těmi na okrajích teras. Difrakční obrazec má stále výraznější vnitřní kruh. Na obrázku c) je přibližně 50 % pokrytí, začíná se měnit difrakční obrazec, intenzita vnitřního kruhu se zeslabuje. V případě d) při pokrytí přibližně 60 % je vnější kruh difrakčního obrazce mnohem výraznější než na předchozím obrázku, intenzita vnitřního kruhu se nemění. Na povrchu se tedy mění uspořádání na komprimované. Na obrázku e) je pokrytí zhruba 80 %, tmavá barva na reálném povrchu již silně dominuje. Difrakční obrazec má velmi výrazný vnější kruh oproti vnitřnímu. Poslední obrázek f) ukazuje depozici 150 s s pokrytím přibližně 90 %. Substrát je již téměř zaplněn molekulárními ostrůvky a difrakční obrazec je ve srovnání s obrázkem a) značně odlišný. Dominuje v něm vnější kruh a vnitřní je naopak velmi slabý. To odpovídá vysoké koncentraci molekul uspořádaných do komprimované



Obrázek 2.11: Vývoj difrakčního obrazce pro různá pokrytí povrchu α fází. Měřeno metodou LEEM. Tmavá barva v BF snímcích ukazuje molekulární ostrůvky, světlá substrát. Ve všech případech byl reálný povrch snímán elektrony s energií 16 eV a difrakční obrazec byl vytvořen elektrony s energií 14 eV. Pokrytí substrátu molekulami je odstupňované, a) 20 %, b) 40 %, c) 50 %, d) 60 %, e) 80 % a f) 90 %. Je vidět postupná změna v difrakčních obrazcích, silný vnitřní kruh se zeslabuje a slabý vnější kruh je pak výraznější.

2.3. ANALÝZA DEPROTONOVANÝCH FÁZÍ

struktury.

Tento závěr potvrzuje ostatní výsledky. Při nízkém pokrytí jsou molekuly v hexagonálním uspořádání (honeycomb) a při zvyšování pokrytí převládá uspořádání komprimované.

2.2.5 Okrajové uspořádání

Při měření reálného povrchu fáze α v LEEM po dostatečném přiblížení a se specifickou energií elektronů bylo pozorováno, že na okrajích ostrůvků mají molekuly jiné uspořádání než uprostřed. Na BF obrázku 2.12a, který byl měřen při energii elektronů 14,4 eV je vidět tmavší barva okrajů oproti středům ostrůvků. Nejsvětlejší barva označuje substrát.

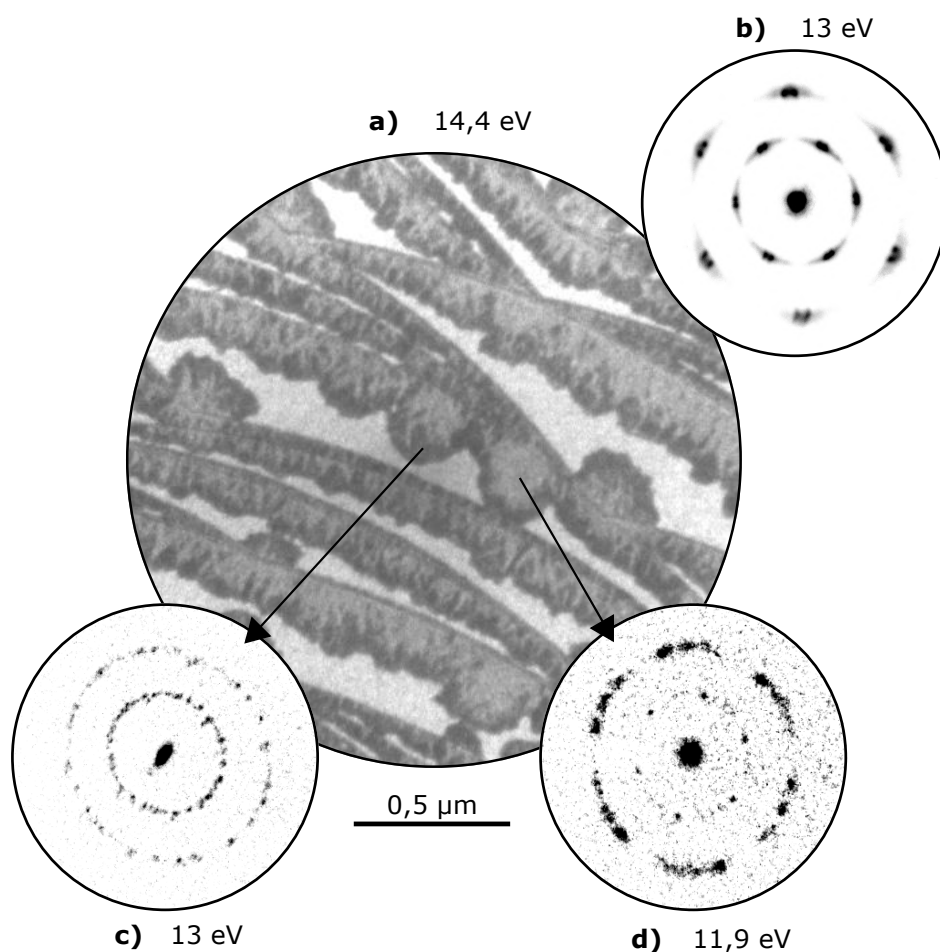
Obrázek 2.12b ukazuje difrakční obrazec povrchu vytvořený elektrony o energii 6 eV. Vnitřní i vnější kruh jsou přibližně stejně výrazné, což napovídá zastoupení obou fází. Podrobná analýza mikrodifrakčních obrazců na obrázku 2.12 dokazuje, že jsou na povrchu oblasti s hexagonálním uspořádáním (obrázek 2.12c), kdy je vnitřní kruh výraznější, a s komprimovaným uspořádáním se silnějším vnějším kruhem (obrázek 2.12d).

To potvrzují i snímky z STM (viz obrázek 2.10), pomocí nichž bylo zjištěno, že na okrajích ostrůvku jsou většinou molekuly TMA uspořádány do kruhu (honeycomb) a uprostřed mají spíše uspořádání komprimované. Toto by odpovídalo i pozorování v kapitole 2.2.4 zabývající se změnou pokrytí. Při malém pokrytí tedy vzniká nejdříve hexagonální uspořádání. Se zvyšujícím se pokrytí a hustotou molekulárního plynu byla pozorována i komprimovaná fáze. Z obrázku 2.10b tedy vyplývá, že vnitřní části molekulárních ostrůvků přechází z hexagonální fáze do komprimované fáze při zvyšujícím se pokrytí. Na okrajích ale zůstává volnější hexagonální uspořádání.

2.3 Analýza deprotonovaných fází

Při zahřívání vzorku dochází k tepelné deprotonaci molekul. To znamená, že díky dodané energii ve formě tepla molekuly ztrácí vodíkový proton z karboxylové skupiny. Elektron pak může přejít do substrátu a tím vytváří silnější vazbu.

Tato práce se zabývá deprotonací molekul TMA na stříbrném substrátu (111). Bylo zjištěno, že před úplnou desorpcí molekul z povrchu se molekuly TMA postupně transformují do dalších dvou fází. Počáteční fáze α již byla vysvětlena v předchozí kapitole. Následují transformace na fáze β a γ .



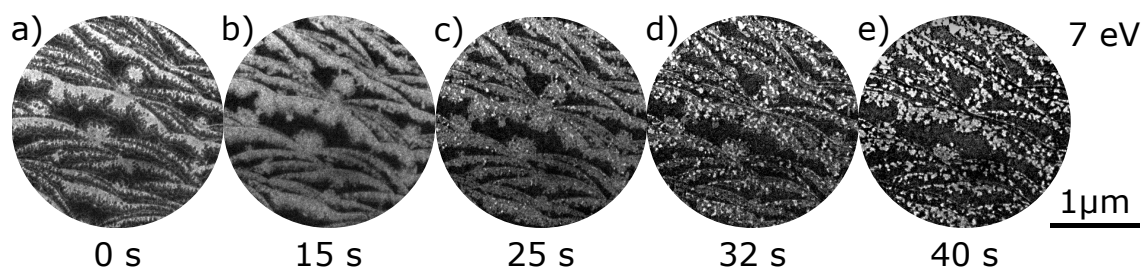
Obrázek 2.12: a) LEEM BF snímek β fáze pořízený elektrony s energií 14,4 eV. Molekulární ostrůvky mají na okrajích tmavší barvu než uprostřed, což je způsobeno jiným uspořádáním na různých částech ostrůvku. b) Difrakční obrazec povrchu pořízený elektrony s energií 6 eV. c) Mikrodifrakční obrazec pořízený z malé oblasti vzorku. Vnitřní kruh je výraznější než vnitřní, to značí hexagonální uspořádání molekul v ostrůvku. d) Mikrodifrakční obrazec z jiného místa na povrchu, vnější kruh je naopak velmi výrazný, snímaná oblast má tedy komprimované uspořádání.

2.3.1 První fázová přeměna

Tepelná deprotonace TMA molekul je spojena s celkovou změnou typu vazeb mezi jednotlivými molekulami i atomy substrátu. Jako důsledek těchto změn dochází k celkovému přeuspořádání molekul do jiné struktury, což se bude nazývat fázovou přeměnou. Z fáze α se fázovou přeměnou stává β , plně protonovaná molekula ztrácí určitou část vodíků z karboxylových skupin.

Na obrázku 2.13 je ukázána postupná fázová přeměna měřená pomocí LEEM v módu BF. Povrch byl snímán elektrony s energií 7 eV. Substrát je v tomto případě znázorněn tmavou barvou a molekulární ostrůvky jsou světlejší. Na prvním obrázku 2.13a je možné vidět protonovanou fázi α při pokojové teplotě vzorku. Na okrajích lze poz-

2.3. ANALÝZA DEPROTONOVANÝCH FÁZÍ



Obrázek 2.13: Obrázky zachycují postupnou změnu fáze TMA molekul z α na β pozorované pomocí LEEM v módu BF při energii elektronů 7 eV. a) Plně protonovaná fáze α za pokojové teploty, je možné pozorovat odlišné okrajové uspořádání, které je zobrazeno tmavší barvou. b) Při zahřívání se nejprve sjednotí uspořádání plně protonované fáze, ostrůvky pak mají jednotnou barvu. c) Lokální přeměna na fázi β při teplotě 328 K, v místech se světlejší barvou jsou molekuly částečně deprotonované. Fázová přeměna nepreferuje určitá místa, zárodky jsou rozmístěné náhodně. d) Deprotonovaná fáze se rozšiřuje, ale světlá místa jsou stále oddělená. e) Nová fáze je téměř na veškerých molekulárních ostrůvcích, světlá místa se spojila a vytvořila přeměněné ostrůvky.

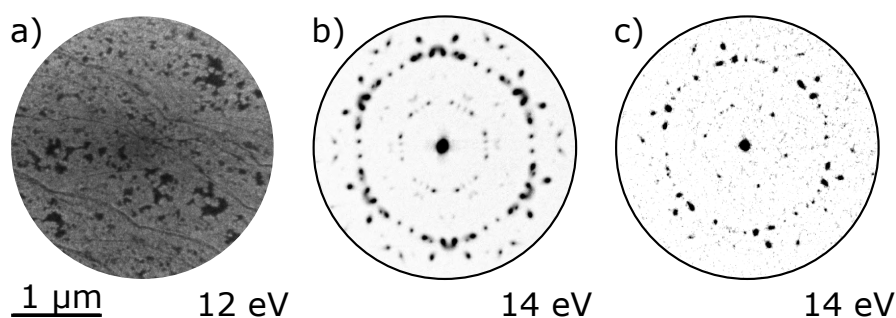
rovat již dříve zmíněné odlišné uspořádání.

Při zahřívání se postupně okrajové uspořádání ztrácí, jako na obrázku (2.13b), ostrůvek tedy získává jednotnou barvu. Na snímku 2.13c jsou viditelné lokální změny fáze, tyto body se jeví jako mnohem světlejší než okolní ostrůvek. Místa nukleace nové fáze jsou náhodně rozmístěné, mohou vznikat na okrajích i uprostřed ostrůvků. Teplota vzorku je v této chvíli přibližně 328 K. Následně fázová přeměna pokračuje, jako na obrázku 2.13d, světlejší oblasti jsou již větší, pokrývají větší část ostrůvku, ale stále jsou od sebe dostatečně daleko, aby zůstaly oddělené. Nakonec se fáze molekul změní téměř na celém povrchu (viz obrázek 2.13e), jednotlivá světlejší místa se spojí a je možné pozorovat velké rozšíření β fáze. Po úplné změně fáze z α na β se ostrůvky ustálí, první deprotonace již proběhla a na druhou nemají molekuly dostatečnou teplotu. V této chvíli byla teplota vzorku 334 K.

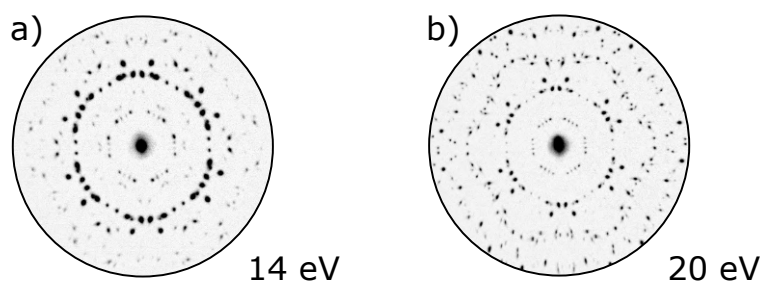
Při každé depozici molekul na vzorek se mohou mírně lišit okolní podmínky a další ovlivňující faktory, jako například velikost teras substrátu nebo pokrytí. Proto se mírně liší i měřené teploty fázových přeměn jednotlivých měření, pohybují se v rozmezí 325 až 334 K.

2.3.2 β fáze

Po dokončení první fázové přeměny se na povrchu nachází částečně deprotonované molekuly, které tvoří fázi β . Na obrázku 2.14a je vidět LEEM BF obrázek reálného povrchu s pokrytím přibližně 92 %, světlou barvou jsou tedy značeny molekulární ostrůvky a tmavou je zobrazen substrát. Difrakční obrazec pořízený elektrony s energií 14 eV na obrázku 2.14b má výrazný vnější členitý kruh, zatímco vnitřní je slabý. Je zřejmé, že difrakční obrazec β fáze je velmi odlišný od obrazce fáze α , proto je možné od sebe



Obrázek 2.14: Částečně deprotonované molekuly tvoří na povrchu stříbra ostrůvky fáze β . a) LEEM BF snímek vytvořený elektrony s energií 12 eV, světlý povrch ukazuje molekulární ostrůvky, tmavá místa označují substrát. Pokrytí je v tomto případě přibližně 92 %. b) Difrakční obrazec povrchu pořízený elektrony s energií 14 eV, vnější kruh má daleko vyšší intenzitu než vnitřní. c) Mikrodifrakční obrazec pouze malé oblasti povrchu vytvořený elektrony s energií 14 eV. Výrazné jsou pouze některé difrakční body, což je způsobeno získáním obrazce z ostrůvku s malým počtem orientací uspořádání molekul.



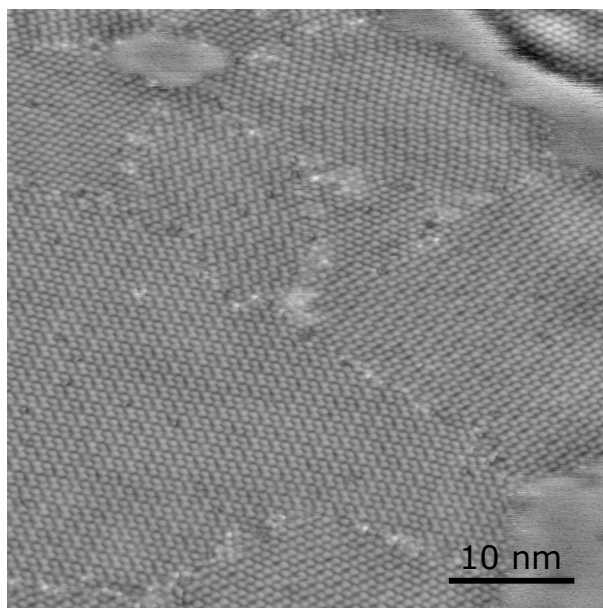
Obrázek 2.15: Difrakční obrazce fáze β , ze kterých je zřejmé, že intenzita difrakčních bodů silně závisí na energii elektronového svazku. Obrazec a) byl pořízen elektrony s energií 14 eV, b) s energií 20 eV.

jednotlivé fáze dobře odlišit. Mikrodifrakční obrazec na obrázku 2.14c ukazuje méně difrakčních stop oproti difrakčnímu obrazci, což je způsobeno snímáním menšího počtu ostrůvků. Ostrůvky jsou ale mnohem menší než velikost elektronové stopy na povrchu při použití mikrodifrakční apertury, proto je i v mikrodifrakčním obrazci zahrnuto několik orientací ostrůvků. Z naměřených LEEM výsledků je tedy zřejmé, že se β fáze skládá z mnoha orientací molekulárních ostrůvků, které jsou velmi malé, menší než 185 nm.

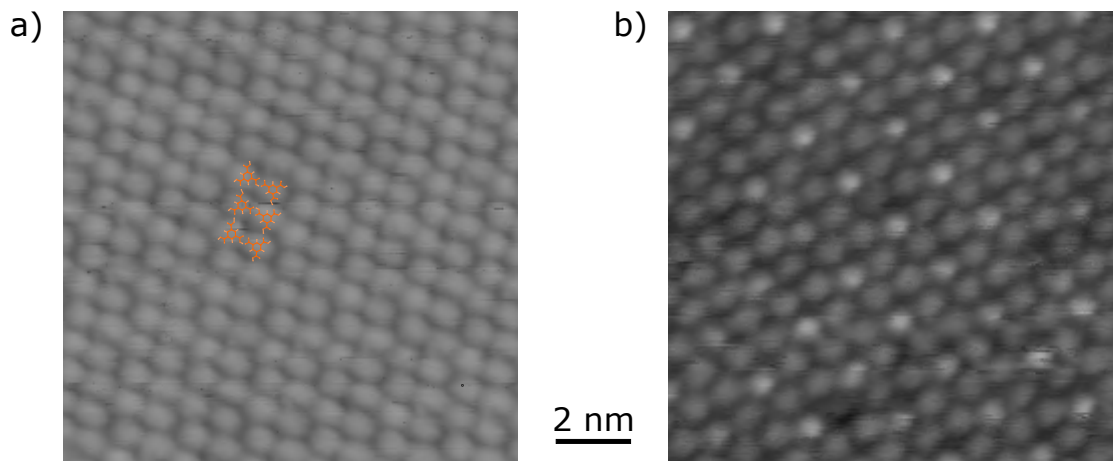
Na obrázku 2.15 jsou ukázány difrakční obrazce β fáze, ze kterých je zřejmé, že intenzita difrakčních stop je velmi závislá na energii dopadajících elektronů. Tuto skutečnost je třeba brát v úvahu při analýze difrakčních obrazců nebo DF měření.

Výsledky LEEM analýzy potvrzuje i STM obrázek 2.16, který β fázi ukazuje. Molekulární ostrůvky jsou podle předpokladu velmi malé a vykazují mnoho orientací. Detailní STM měření na obrázku 2.17 ukazuje dvě různé orientace fáze β , které se zdánlivě liší. Odlišnosti jsou však způsobené směrem skenování hrotu a uspořádáním na substrátu. TMA molekuly jsou ve fázi β vázané do dvojic, které se periodicky opakují.

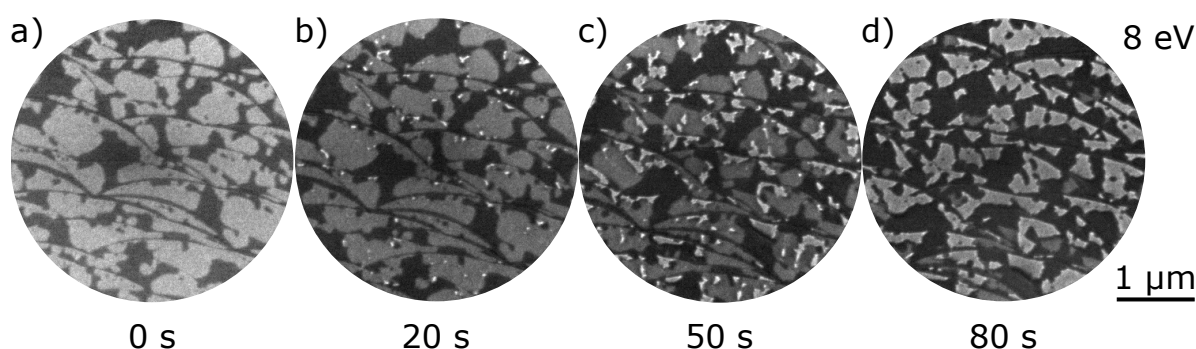
2.3. ANALÝZA DEPROTONOVANÝCH FÁZÍ



Obrázek 2.16: STM snímek β fáze na povrchu Ag(111). Obrázek ukazuje různé orientace těsnějšího uspořádání.



Obrázek 2.17: STM snímky částečně deprotonovaných molekul TMA na povrchu stříbra. Na obou snímcích je to stejné uspořádání, i když je zdánlivě jiné. Je to způsobeno směrem skenování hrotu a uspořádáním na substrátu. Jak je vidět, molekuly se váží do dvojic a pak se periodicky opakují.



Obrázek 2.18: Druhá fázová přeměna molekul TMA na povrchu stříbra s orientací (111) měřená pomocí LEEM v módu BF s energií elektronů 8 eV. a) Molekulární ostrůvky za pokojové teploty s fází β jsou značené světlejší barvou, substrát je tmavý. b) Zárůdky nové fáze γ mají nejsvětlejší barvu, vznikají na okrajích původních ostrůvků. c) Pokrytí nové fáze se zvětšuje. d) Fáze γ již pokrývá téměř většinu původních ostrůvků, fázová přeměna se zastavila na teplotě 338 K.

Model uspořádání částečně deprotonovaných molekul na povrchu stříbra s orientací (111) z obrázku 2.17 je ukázán v článku [8]. Autoři také pomocí DFT vypočítali parametry, při kterých je takové uspořádání nejstabilnější.

2.3.3 Druhá fázová přeměna

Po dalším zahřívání vzorku se molekuly dále deprotonují a vytvoří fázi γ . Postupná přeměna je ukázána na obrázku 2.18, měření probíhalo na LEEM v módu BF, povrch snímaly elektrony o energii 8 eV. Na prvním obrázku a) jsou vidět molekulární ostrůvky původní fáze β . Světlá barva značí ostrůvky, substrát je tmavý. V tomto případě byla teplota vzorku přibližně 321 K.

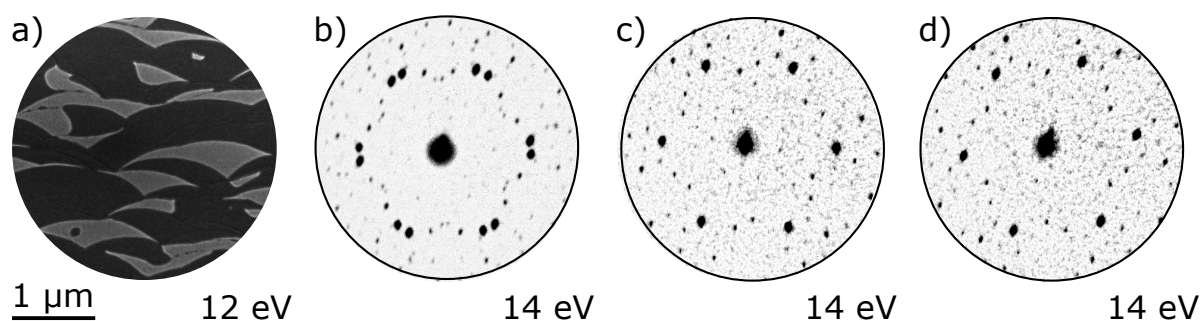
Při následném zahřívání začíná růst molekulární fáze γ . Na obrázku 2.18b se tyto zárodky jeví světlejší barvou než okolí. Je možné pozorovat, že nová fáze vzniká v místech na okrajích původních ostrůvků, při dalším zahřívání se rozšiřuje. Na obrázku 2.18d nová fáze pokrývá již většinu původních ostrůvků. Fázová přeměna se v tomto případě zastavila na teplotě 338 K.

2.3.4 γ fáze

Třetí fází TMA molekul na povrchu Ag(111) je γ fáze. Na obrázku 2.19a je vidět snímek z LEEM v módu BF, světlou barvou jsou zobrazeny molekulární ostrůvky, tmavý je substrát. Snímek byl pořízen elektrony s energií 12 eV. Obrázek 2.19b ukazuje difrakční obrazec této fáze, který byl pořízený při energii 14 eV. Difrakční obrazec je opět složený z několika různých difrakčních vzorů, což potvrdila i mikrodifrakce na obrázcích c), d), které jednotlivé orientace molekulárních ostrůvků v difrakci zachycují.

Při dalším zahřívání této fáze už nedocházelo k vytváření nových fází. γ fáze je tedy

2.3. ANALÝZA DEPROTONOVANÝCH FÁZÍ



Obrázek 2.19: a) Snímek z LEEM BF fáze γ na povrchu Ag(111), světlé oblasti značí molekulární ostrůvky, tmavý je substrát. Povrch byl snímán elektrony s energií 12 eV. b) Difrakční obrazec fáze γ pořízený elektrony s energií 14 eV. Jde vidět, že molekulární ostrůvky budou mít dvě různé orientace. c), d) Mikrodifrakční obrazce, které ukazují jednotlivé orientace uspořádání na povrchu.

poslední fázi, kterou je možné tepelnou deprotonací na povrchu vytvořit. Podrobná XPS analýza této fáze ukázala, že není plně deprotonovaná, což je ale ve srovnání s chováním BDA molekul na stejném substrátu velmi překvapivé. V případě BDA molekul k plné deprotonaci dochází. I když jsou si TMA a BDA molekuly typem podobné, mají značně rozdílný poměr počtu karboxylových skupin a benzenových jader. TMA molekula obsahuje pouze jedno benzenové jádro a tři karboxylové skupiny, zatímco BDA molekula dvě benzenová jádra a dvě karboxylové skupiny. TMA molekula tedy obsahuje 3x více karboxylových skupin na jedno benzenové jádro než BDA molekula. Jako vysvětlení pro nemožnost plné deprotonace u TMA molekul se jeví jejich postavení po částečné deprotonaci. Zbylé karboxylové skupiny už se tedy nemohou dále deprotonovat, jelikož už nejsou v kontaktu se substrátem, který deprotonaci umožní. Postavení molekul naznačuje i to, že na této fázi bylo nemožné naměřit STM obrázky.

Závěr

Tato bakalářská práce je zaměřena na základní výzkum chování molekul karboxylových kyselin na povrchu stříbrného krystalu v UHV podmínkách. První, teoretická, část práce se zabývá procesem adsorpce a samouspořádání molekul, stručně popisuje základní typy vazeb, rozhraní mezi kovem a organickým polovodičem a metody pro analýzu povrchu, které byly použity pro tuto práci, tedy nízkoenergiovou elektronovou mikroskopii (LEEM) a rastrovací tunelovací mikroskopii (STM).

V experimentální části bylo nejdříve zkoumáno uspořádání molekul při nízkém pokrytí odpovídající 20 %. Po depozici molekul za pokojové teploty zůstávaly karboxylové skupiny plně protonované a docházelo k jejich hexagonálnímu (honeycomb) uspořádání. Bylo zjištěno, že při takto nízkém pokrytí rostou molekulární ostrůvky nejen z okrajů teras, jak je obvyklé, ale i z rovných ploch uprostřed. Je to nejspíše způsobeno pasivací okrajů atomárních schodů molekulami, které zabraňují růstu ostrůvku z okrajů teras. Při zvyšování pokrytí molekul je nejspíše vzhledem k rostoucí hustotě molekulárního plynu růst molekul z okrajů teras dále umožněn. Dalším překvapujícím zjištěním bylo, že při rostoucím pokrytí přechází hexagonální uspořádání na komprimované. Molekuly jsou navázány blíže k sobě, uspořádání je tedy těsnější. Měřena byla i závislost vývoje difrakčního obrazce pro různá pokrytí. Bylo zjištěno, že při zvyšování pokrytí roste více komprimované uspořádání. Následnou podrobnou STM a LEEM analýzou hexagonální a komprimované fáze bylo zjištěno, že při zvyšujícím se pokrytí vzrůstá poměr komprimované fáze k hexagonální. Komprimované uspořádání navíc vzniká uprostřed větších ostrůvků, zatímco hexagonální zůstává na okrajích. Obě protonované fáze byly nazvány α fáze.

Při zahřívání vzorku dochází k částečné deprotonaci molekul, s čímž souvisí i strukturální přeuspořádání molekul. Při teplotě v rozmezí 325 až 334 K nastává první fázová přeměna z α na β . Fáze β má pouze jedno uspořádání, ale na Ag(111) mnoho orientací.

Při dalším zahřívání substrátu na teplotu 338 K vzniká nová fáze γ , která vykazuje dvě preferenční orientace. Následným zahříváním substrátu již k dalšímu přeuspořádání nedošlo. Podrobnou XPS analýzou γ fáze bylo ale překvapivě zjištěno, že molekuly nejsou plně deprotonované, což je pravděpodobně způsobeno postavením molekul při jejich částečné deprotonaci. Vzhledem k tomu, že již nejsou protonované karboxylové skupiny dále v kontaktu se substrátem, je jejich následné deprotonaci zabráněno.

Pro využití TMA molekul jako mezivrstvy pro efektivní přenos náboje by tedy

2.3. ANALÝZA DEPROTONOVANÝCH FÁZÍ

bylo možné využít pouze 2 stupně deprotonace, tedy α a β , což znesnadňuje možnou laditelnost zařízení. γ fáze již nevykazuje planární uspořádání molekul, což komplikuje přenos náboje do dalších vrstev organického polovodiče. Budoucí výzkum se tedy zaměří na využití molekul s nižším poměrem počtu karboxylových skupin a benzenových jader, jako je například 1,3,5-tri(4-karboxyfenyl)benzen (BTB), které budou vykazovat planární konfiguraci i v deprotonovaném stavu

Literatura

- [1] Atkins, P.; de Paula, J. C.: *Physical Chemistry*, Vol. **272**. New York: Oxford University Press, 8 ed., 2006, 333–334 p.
- [2] Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K.: Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, Vol. **437**, 2005: p. 671–679.
- [3] Dzyaloshinskii, I.; Lifshitz, E.; Pitaevskii, L.: The general theory of van der Waals forces. *Advances in Physics*, Vol. **10**, 1961: p. 165–209.
- [4] Babiloniai, M. S.; Diekhöner, L.: Molecular self-assembly at nanometer scale modulated surfaces: Trimesic acid on Ag(111), Cu(111) and Ag/Cu(111). *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. **16**, 2014: p. 11265–11269.
- [5] Ye, Y.; Sun, W.; Wang, Y.; et al.: A unified model: Self-assembly of trimesic acid on gold. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **111**, 2007: p. 10138–10141.
- [6] Svane, K. L.; Babiloniai, M. S.; Hammer, B.; et al.: An extended chiral surface coordination network based on Ag₇-clusters. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **149**, 2018: p. 164710.
- [7] Ibenskas, A.; Šimenas, M.; Kizlaitis, K. J.; et al.: Pinwheel Structures of Deprotonated Trimesic Acid on Ag(111): Model and Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **124**, 2020: p. 11212–11220.
- [8] Ibenskas, A.; Šimenas, M.; Tornau, E. E.: Modeling the Dimeric Structure of Partly Deprotonated Trimesic Acid Molecules. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **125**, 2021: p. 7466–7475.
- [9] Osikowicz, W.; de Jong, M. P.; Braun, S.; et al.: Energetics at Au top and bottom contacts on conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, Vol. **88**, 2006: p. 193504.
- [10] Fahlman, M.; Fabiano, S.; Gueskine, V.; et al.: Interfaces in organic electronics. *Nature Reviews Materials*, Vol. **4**, 2019: p. 627–650.

LITERATURA

- [11] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M.: Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, Vol. **21**, 2009: p. 1450–1472.
- [12] Liu, Z. F.; Egger, D. A.; Refaely-Abramson, S.; et al.: Energy level alignment at molecule-metal interfaces from an optimally tuned range-separated hybrid functional. *Journal of Chemical Physics*, Vol. **146**, 2017.
- [13] Armbrust, N.; Schiller, F.; Gdde, J.; et al.: Model potential from the description of metal/organic interface states. *Scientific Reports*, Vol. **7**, 2017: p. 1–8.
- [14] Waldrip, M.; Jurchescu, O. D.; Gundlach, D. J.; et al.: Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier. *Advanced Functional Materials*, Vol. **30**, 2020: p. 1–31.
- [15] Panigrahi, D.; Kumar, S.; Dhar, A.: Contact engineering for efficient charge injection in organic transistors with low-cost metal electrodes. *Applied Physics Letters*, Vol. **111**, 2017: p. 173501.
- [16] Hamadani, B. H.; Corley, D. A.; Cizek, J. W.; et al.: Controlling charge injection in organic field-effect transistors using self-assembled monolayers. *Nano letters*, Vol. **66**, 2006: p. 1303–6.
- [17] SPECS: User manual: Fe-leem p90 low energy electron microscope, version 2.1. SPECS Surface Nano Analysis GmbH (2015).
- [18] Kang, J. S.; Park, K. C.: Electron extraction electrode for a high-performance electron beam from carbon nanotube cold cathodes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. **35**, 2017: p. 02–109.
- [19] Woodruff, T. A., D. P a Delchar: *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge: Cambridge University Press, 2. ed., 1994, 586 p.
- [20] The Nobel Prize in Physics 1986. 2022, cit. 2022-04-23.
URL <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/>>
- [21] Gruber, M.: Electronic and magnetic properties of hybrid interfaces: From single molecules to ultra-thin molecular films on metallic substrates. Karlsruhe Institute of Technology, Dizertační práce. 2014.
- [22] Dmitriev, A.; Lin, N.; Weckesser, J.; et al.: Supramolecular assemblies of trimesic acid on a Cu(100) surface. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **106**, 2002: p. 6907–6912.

- [23] Griessl, S.; Lackinger, M.; Edelwirth, M.; et al.: Self-Assembled Two-Dimensional Molecular Host-Guest Architectures From Trimesic Acid. *Single Molecules*, Vol. **3**, year = 2002, pages=25-31.
- [24] Iancu, V.; Braun, K. F.; Schouteden, K.; et al.: Probing the electronic properties of trimesic acid nanoporous networks on Au(111). *Langmuir*, Vol. **29**, 2013: p. 11593–11599.
- [25] Kormoš, L.; Procházka, P.; Šíkola, T.; et al.: Molecular Passivation of Substrate Step Edges as Origin of Unusual Growth Behavior of 4,4-Biphenyl Dicarboxylic Acid on Cu(001). *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **122**, 2018.

Seznam zkratek

BDA	Kyselina 4,4'-bifenyl dikarboxylová
BF	Bright-field, obraz světlého pole
DF	Dark-field, obraz tmavého pole
DFT	Density Functional Theory, teorie funkcionálu hustoty
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, nejvyšší obsazený molekulární orbital
ICT	Integer Charge Transfer, přenos celých násobků elementárního náboje
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, nízkoenergievá elektronová difrakce
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy, nízkoenergievý elektronový mikroskop
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, nejnižší neobsazený molekulární orbital
OFET	Organic Field Effect Transistor, organický tranzistor řízený polem
OP	Organický polovodič
STM	Scanning Tunneling Microscopy, rastrovací tunelovací mikroskop
TMA	Kyselina benzen-1,3,5-trikarboxylová, kyselina trimesinová
TPD	(N,N'-Bis(3-methylfenyl)-N,N'-difenylbenzidin
UHV	Ultra-high vacuum, ultra vysoké vakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie