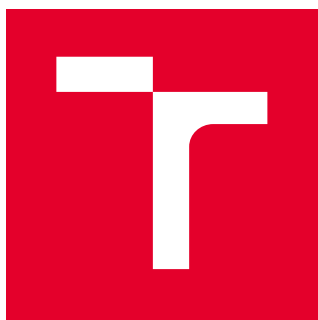


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**NETERMÁLNÍ DEHYDROGENACE KARBOXYLOVÝCH
Kyselín na površích kovů**

NON-THERMAL DEHYDROGENATION OF CARBOXYLIC ACIDS ON METAL SURFACES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Kugler

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

BRNO 2021

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **David Kugler**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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:

Netermální dehydrogenace karboxylových kyselin na površích kovů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Organické molekuly obsahující karboxylové skupiny jsou důležitým prekurzorem pro přípravu samouspořádaných systémů a organickou syntézu na površích. Jejich tepelně aktivovaná dehydrogenace na povrchu stříbra vede k celé řadě různých samouspořádaných fází. Tyto představují výhodný modelový systém pro studium netermálně aktivované dehydrogenace, např. pomocí řízené expozice molekulami plynu, které tuto reakci katalyzují. Cílem práce je popsat kinetiku dehydrogenace indukované expozicí CO.

Cíle bakalářské práce:

- (1) Stručně popište vlastnosti samouspořádaných systémů tvořených karboxylovými kyselinami na površích kovů.
- (2) Studujte vliv expozice CO na časový vývoj samouspořádaných fází 4,4'-biphenyl-dikarboxylové kyseliny na povrchu Ag(100), příp. Ag(111).
- (3) Popište kinetiku dehydrogenační reakce indukující příslušné fázové transformace.

Seznam doporučené literatury:

OURA, K. , LIFSHITS, V.G., SARANIN, A.A., ZOTOV, A.V., KATAYAMA, M. Surface science, An Introduction. Heidelberg: Springer, 2004.

ATKINS, P., de PAULA, J., KEELER, J. Atkin's Physical Chemistry, 11th edition, New York: Oxford University Press, 2018.

MACLEOD, J., 2020. Design and construction of on-surface molecular nanoarchitectures: lessons and trends from trimesic acid and other small carboxylated building blocks. J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 043002

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Molekulární samouspořádání je proces spontánní organizace základních jednotek adsorbátu do komplexních, periodicky se opakujících struktur. Samouspořádané systémy by v budoucnu mohly sloužit k výrobě atomárně přesných funkčních nanostruktur. Jednou z možností výroby samouspořádaných sítí je depozice molekul jednoduché karboxylové kyseliny na atomárně čistý kovový substrát. Cílem práce je popsat kinetiku deprotonační reakce molekul 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny na Ag(100) vlivem expozice CO. Pro sledování fázových transformací vyvolaných změnami vazebných vlastností molekul byl použit nízkooenergiový elektronový mikroskop. Výsledkem práce je komplexní pohled na deprotonační reakci indukovanou expozicí CO. Odhalili jsme závislost průběhu reakce na tvaru a velikosti molekulárních ostrůvků. Popsali jsme kinetiku jednotlivých fázových transformací pro různá molekulární pokrytí. Určili jsme též závislost rychlosti kompletní deprotonace na tlaku CO.

Summary

Molecular self-assembly is the process of spontaneous arrangement basic adsorbate units into complex structures. Self-assembly systems could be used for atomically precise fabrication of functional nanostructures in the future. One of the possibilities to fabricate self-assembled molecular networks is to deposit the simple carboxylic acid molecules onto a clean metal substrate. The aim of this work is to describe the kinetics of the deprotonation process of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid on Ag(100) due to CO exposure. A low-energy electron microscope was used to monitor phase transitions induced by changes in binding properties of molecules. The result of the work is a comprehensive view on the deprotonation process induced by exposure to CO. We found out that the deprotonation reaction depends on the shape and size of molecular islands, and we described the kinetics of individual phase transitions for different molecular coverages. We have also described the correlation between CO pressure and the rate of deprotonation.

Klíčová slova

Molekulární samouspořádání, nanostruktury, karboxylová kyselina, deprotonace, CO, BDA, LEEM

Keywords

Molecular self-assembly, nanostructures, carboxylic acid, deprotonation, CO, BDA, LEEM

KUGLER, D. *Netermální dehydrogenace karboxylových kyselin na površích kovů*. Brno, 2021. 46 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Netermální dehydrogenace karboxylových kyselin na površích kovů* vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení doc. Ing. Jana Čechala, Ph.D. Dále prohlašuji, že jsem veškeré zdroje použité při psaní bakalářské práce uvedl v seznamu literatury.

David Kugler

Rád bych poděkoval doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce a zasvěcení do tajů molekulárního samouspořádání. Také bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D. za jeho nekonečnou trpělivost během mého zaučování na zařízeních UHV klastru.

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

David Kugler

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretická část	5
2.1	Růst nanostruktur	5
2.1.1	Transport částic na substrát	5
2.1.2	Povrchové procesy	6
2.1.3	Růstové fáze a módy	7
2.2	Samouspořádané systémy	9
2.2.1	Typy vazeb	9
2.2.2	Karboxylové kyseliny na površích	10
2.3	Molekula BDA	14
2.3.1	Žihání sub-monovrstvy BDA	15
2.3.2	Žihání monovrstvy BDA	17
2.4	UHV klastr a experimentální metody	19
2.4.1	LEEM	20
2.4.2	STM	22
3	Experimentální část	25
3.1	Příprava vzorku	25
3.1.1	Čištění krystalu	25
3.1.2	Depozice molekul	26
3.2	Parametry prezentovaných snímků	27
3.3	Experimenty s 50% pokrytím	28
3.3.1	Výchozí experiment	28
3.3.2	Další experimenty s 50% pokrytím	31
3.4	Diskuze k experimentům s 50% pokrytím	34
3.5	Experimenty s 15% pokrytím	36
3.5.1	Výchozí experiment	36
3.5.2	Další experimenty s 15% pokrytím	37
3.6	Kinetika transformace v závislosti na tlaku CO	38
3.7	Diskuze k experimentům s 15% pokrytím	39
4	Závěr	41
5	Seznam použitých symbolů a zkratk	45

1. Úvod

V roce 1993 byl vědci z IBM publikován známý článek o vytvoření hradby z atomů železa na povrchu mědi(111) [3]. Nejednalo se však pouze o modelový příklad kvantové bariéry, na níž se dalo studovat chování prostorově omezených elektronů. Zásadní význam tohoto článku tkvěl také v tom, že pro vytvoření dané nanostruktury byl použit přístup bottom-up. Jednotlivé atomy železa byly přemisťovány po povrchu atomárně ostrým hrotem skenovacího tunelovacího mikroskopu. Vzorek byl zároveň ochlazen na teplotu 4 K, aby se zabránilo tepelné difuzi atomů po povrchu.

Ačkoliv se v mnoha případech jednalo o průlomový příklad nového přístupu k tvorbě nanostruktur, jeho přínos byl čistě akademický. Pro komerční využití je tento způsob příliš zdlouhavý a nákladný. Navíc je zpravidla nutné vytvořit nespočet stejných, pravidelně uspořádaných nanostruktur. Jednou z možností, jak lze takový systém vytvořit, je využití jevu samouspořádání. Jedná se o spontánní organizaci komponent do vzorů či struktur [17]. Tento proces je definován vzájemnými interakcemi mezi adsorbovanými molekulami a také jejich interakcemi se substrátem, přičemž základním stavebním blokem může být téměř nevyčerpatelné množství jednoduchých i složitých sloučenin. Díky samouspořádání můžeme tyto sloučeniny strukturovat tak, aby výsledný systém vykazoval námi požadované vlastnosti.

Vhodným prekurzorem pro studium samouspořádaných systémů jsou organické molekuly, obzvláště pak karboxylové kyseliny. Studium jedné z nich, 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny, se zabývá tato práce. Předcházející výzkum ukázal, že žíhání sub-monovrstvy tvořené molekulami této kyseliny na povrchu Ag(100) vede k postupnému odštěpování vodíku z jednotlivých karboxylových skupin. To zapříčiní změnu vazebných vlastností molekul a jejich přeuspořádání. Bylo však pozorováno, že k odštěpování vodíku dochází po určité době i bez žíhání. Logickým vysvětlením bylo, že je reakce vyvolaná jedním ze zbytkových plynů vyskytujících se v atmosféře velmi vysokého vakua.

Cílem práce je určit kinetiku fázové transformace molekul 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny na povrchu Ag(100) vlivem expozice oxidem uhelnatým. V teoretické části je popsán princip růstu nanostruktur, proces samouspořádání a shrnuto dosavadní poznání o chování zkoumaného vzorku během postupného žíhání. Také je vysvětlen princip fungování zařízení použitých pro sledování fázových transformací a charakterizaci jednotlivých fází. Experimentální část se věnuje přípravě vzorku a vyhodnocení provedených měření. Chování systému bylo zkoumáno nejen pro odlišné tlaky plynu CO, ale i pro odlišná pokrytí molekulárními ostrůvky. Jedině takto komplexní pohled umožňuje detailně popsat kinetiku celé fázové transformace i jednotlivých fázových přechodů.

2. Teoretická část

2.1. Růst nanostruktur

Vytvářením nanostruktur na povrchu materiálu lze významně měnit jeho fyzikální vlastnosti. V současné době je v praxi a průmyslu nejvyžívanější metodou přípravy povrchových struktur litografie, typický příklad přístupu top-down. Na začátku procesu je výchozí materiál, jehož postupným opracováním dojde k získání požadované struktury. Na tomto přístupu je dnes založen téměř celý elektronický průmysl.

Druhá možnost vytváření nanostruktur je založená na přístupu bottom-up. Ten spočívá v nanášení látek na substrát a jejich uspořádání do požadované struktury. V současné době se jedná o převážně experimentální přístup, nicméně s obrovským potenciálem pro budoucí aplikace, neboť umožní tvorbu atomárně přesných struktur. Pro praktické využití je však nejprve zapotřebí detailně popsat mnoho dílčích procesů.

2.1.1. Transport částic na substrát

Základním předpokladem růstu jakékoliv nanostruktury je nanesení požadovaného materiálu na substrát. Dochází-li při depozici ke vzniku silných chemických vazeb, jedná se o chemisorpci. V případě, že jsou za navázání adsorbátu zodpovědné pouze „fyzikální interakce“, hovoříme o fyzisorpci.

Jednou z nejrozšířenějších metod založených na chemickém přístupu je chemická depozice z plynné fáze (CVD, z angl. *Chemical Vapour Deposition*). Ta je v současnosti již dobře zavedena, používá se například k výrobě epitaxních vrstev pro technologii polovodičových součástek. Pro vytváření přesně definovaných povrchů je nutné využít prostředí ultravysokého vakua (UHV, z angl. *Ultra-High Vacuum*). Nejsou-li však nároky na čistotu a strukturu povrchu příliš vysoké, je možné metodu CVD využít i mimo UHV prostředí, což je zásadní výhoda oproti většině metod založených na fyzikálních interakcích [11, 13].

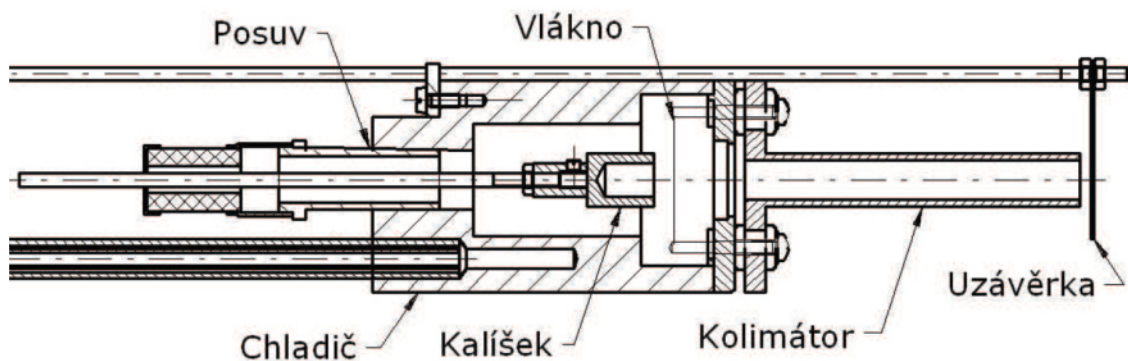
Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD, z angl. *Physical Vapour Deposition*) je typický příklad metody založené na fyzikálním přístupu. Materiál je napařován na povrch substrátu, přičemž k adsorpci dochází díky vzájemným fyzikálním interakcím. Možností nanášení materiálu je několik, příkladem je depozice naprašováním či výbojem. Naproti tomu epitaxe z pevné fáze (SPE, z angl. *Solid Phase Epitaxy*) umožňuje kontakt adsorbátu o nízké teplotě s povrchem substrátu, kde po zahřátí na vyšší teplotu nanášený amorfni materiál krystalizuje. Epitaxní růst znamená, že se krystalická struktura adsorbátu naváže na krystalickou strukturu substrátu. Je-li deponovaný materiál shodný s materiálem substrátu, hovoříme o homoepitaxi, v opačném případě se jedná o heteroepitaxi. Metody založené na fyzikálním přístupu zpravidla vyžadují prostředí UHV [9, 11, 13].

Pro obě výše zmíněné fyzikální metody lze využít epitaxi z molekulárních svazků (MBE, z angl. *Molecular Beam Epitaxy*). Její důležitou vlastností je pomalý růst nanostruktury či tenké vrstvy, což poskytuje větší kontrolu nad depozicí. Navíc ji lze využít pro široké spektrum materiálů od organických přes oxidy až po kovy. Ačkoliv jde o jednu z prvních metod pro přípravu dopovaných polovodičů, je stále velmi oblíbená a nachází široké využití v UHV technologiích [10, 13].

K nanášení vrstev metodou MBE v prostředí ultravysokého vakua se často používá efuzní cela. Zdroj materiálu, který chceme deponovat, je umístěn v kalíšku. Ten je možné

2.1. RŮST NANOSTRUKTUR

ohřívat několika způsoby. V praxi nejvyužívanějším je přímé zahřívání žhavicím vláknem omotaným kolem kalíšku, případně lze kalíšek zahřívát průchodem předeřátého oleje. Další možností je využití termoemise, kdy je žhavicí vlákno umístěno před kalíškem. Z povrchu vlákna jsou jeho zahřátím emitovány elektrony, které jsou následně urychlovány směrem ke kalíšku (Obrázek 2.1). Během ohřívání dochází k sublimaci materiálu, jenž proudí efuzí přes kolimátor směrem ke vzorku. Kolimátor ovlivňuje tvar svazku částic tak, aby odpovídal tvaru substrátu, na nějž částice deponujeme. Na ústí kolimátoru se nachází uzávěra (angl. *shutter*), která brání částicím v transportu na vzorek a díky níž lze přesně ovládat délku depozice. Uzávěru je vhodné otevírat až při dosažení požadované depoziční teploty, čímž zajistíme stabilní tok částic (angl. *flux*) a rovnoměrný růst vrstvy na substrátu [10].



Obrázek 2.1: Efuzní cela využívající termoemise [10].

2.1.2. Povrchové procesy

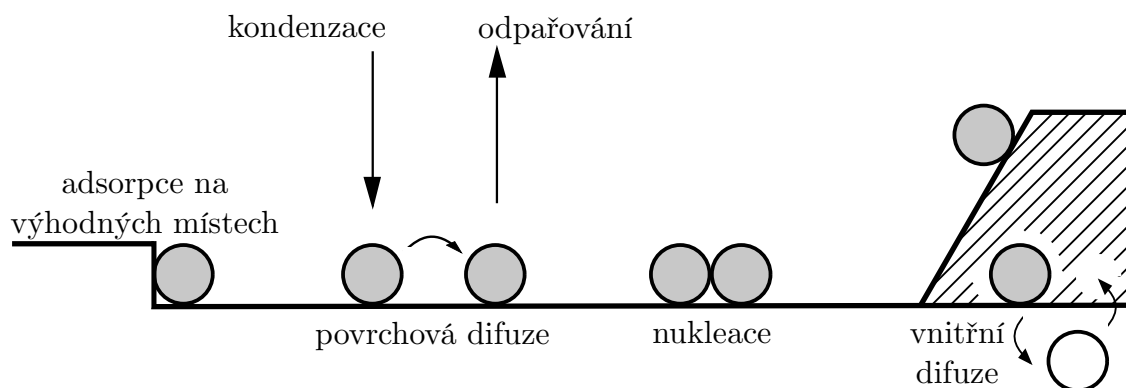
Růst nanostruktur lze popsat nukleační teorií založenou na přístupu středního pole, která sice není vhodná k předpovídání distribuce velikostí a tvarů deponovaných ostrůvků, avšak velmi přesně popisuje proces růstu. Tato teorie zanedbává interakce mezi samotnými částicemi a soustředí se pouze na jednu z nich. Aby k růstu docházelo, nesmí být systém v termodynamické rovnováze [4].

Deponované částice dopadají na substrát, kterému předávají část své energie. Jejich následné chování ovlivňuje několik povrchových procesů (Obrázek 2.2), přičemž všechny se řídí Boltzmannovou statistikou:

$$P \propto e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2.1)$$

kde P lze popsat jako pravděpodobnost či četnost procesu, E je aktivační energie procesu, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Teplota a tok částic jsou klíčové faktory ovlivňující rychlost růstu nanostruktury. Jednotlivé povrchové procesy se liší v aktivační energii [4].

Je-li systém v termodynamické rovnováze, probíhají všechny povrchové procesy stejnou rychlostí. Počet nově kondenzovaných částic se rovná počtu částic odpařených, počet adsorbovaných částic je roven počtu desorbovaných částic apod. Čím více se systém vychýlí z termodynamické rovnováhy, tím větší roli hraje kinetika.



Obrázek 2.2: Povrchové procesy. Převzato a upraveno z [11].

Po dopadu na substrát částice kondenzují a v závislosti na teplotě se mohou buďto odpařit, nebo začít difundovat po povrchu. Je-li přítomen gradient chemického potenciálu, převáží difuzní pohyb částic proti směru gradientu. Ve většině případů však gradient potenciálu není přítomen a pohyb částic lze popsat jako náhodné přeskoky na periodickém substrátu. Podle teorie přechodových stavů (TST, z angl. *Transition State Theory*) lze vyjádřit koeficient difuzivity jako:

$$D = \frac{1}{4} \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{kT}}, \quad (2.2)$$

kde ν_0 je pre-exponenciální faktor, jehož hodnota je $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ a E_{diff} je aktivační energie difuze. Difuzní energie zpravidla bývá mnohem menší než energie potřebná k odpaření. Z toho důvodu převládá difuze nad odpařováním [4, 9, 11, 13].

Částice adsorbuje na povrchu substrátu preferenčně v místech, kde je silněji vázána. Vznikem vazby se sníží celková energie systému. Těmito místy zpravidla bývají povrchové defekty, nejčastěji pak atomární schody. Díky tepelným excitacím může částice přeskakovat z jednoho adsorpčního místa na další, také však může z povrchu desorbovat. Během pohybu po povrchu se spolu jednotlivé částice srážejí a vytvářejí vazby, čímž vznikají zárodky (angl. *cluster*). Dosáhne-li zárodek nadkritické velikosti, lze jej považovat za stabilní. Kritická velikost zárodku závisí na teplotě a síle vazby mezi adsorbovanými částicemi. Hustotu zárodků pak kromě teploty ovlivňuje především kvalita povrchu. Schopnost tvoření zárodků je dalším z klíčových předpokladů pro růst nanostruktur a tenkých vrstev [4, 9, 11, 13].

2.1.3. Růstové fáze a módy

Aby docházelo k růstu zárodků, musí převážet adsorpce nad desorpcí. Růst tenké vrstvy lze pomyslně rozdělit do několika fází, které lze popsat kvalitativně i kvantitativně. K tomu je potřeba zavést veličiny saturační koncentrace n_x a difuzní vzdálenost l jako:

$$n_x \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{1}{3}}; \quad l \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{6}}, \quad (2.3)$$

kde D je difuzivita a F je tok částic. Tyto vztahy jsou přímým důsledkem aproximace středního pole [4].

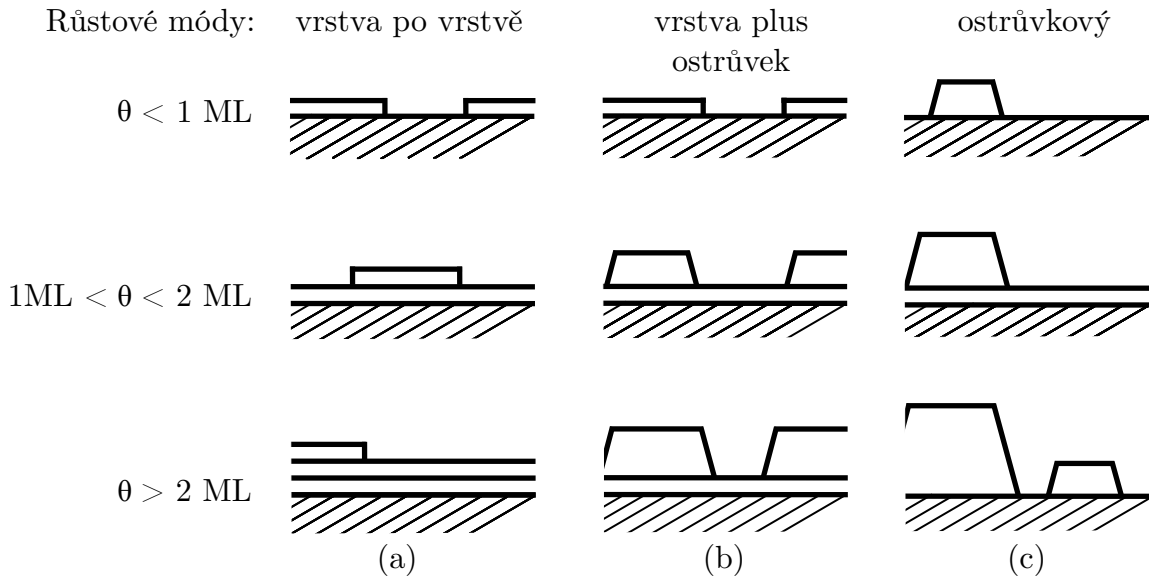
V první fázi růstu dochází přednostně k tvorbě nových oddělených zárodků a pokrytí adsorbátem se lineárně zvyšuje. Na konci této fáze už je zvykem označovat rostoucí

2.1. RŮST NANOSTRUKTUR

zárodky jako ostrůvky. Jakmile se střední vzdálenost mezi ostrůvky začne blížit střední volné dráze l částic, začne prudce klesat pravděpodobnost vzniku nových zárodků a naopak se zvýší pravděpodobnost připojení částice adsorbátu k již existujícím ostrůvkům. To odpovídá druhé fázi růstu. V poslední fázi růstu dochází k postupnému splnutí jednotlivých ostrůvků [4].

Poměr D/F je klíčovým parametrem regulujícím růst tenké vrstvy. Je-li difuzivita mnohem vyšší než tok přicházejících atomů ($D/F \sim 10^9$ s), systém je blízko termodynamické rovnováhy, růst je pomalý a struktury jsou velmi blízké svým nejstabilnějším možným stavům. Rychlé depozici odpovídá poměr D/F přibližně 10^5 s. V takovém případě růst nové vrstvy ovlivňují především kinetické faktory. Nemá-li systém schopnost autokorekce (angl. *self-correction*, více viz. kapitola 2.2), výsledná struktura může být ve stavu značně vzdáleném od stavu s nejnižší možnou energií [4].

V závislosti na kombinaci substrátu a adsorbátu lze rozdělit růstové módy do tří různých typů. Prvním z nich je režim vrstva po vrstvě (angl. *layer-by-layer*), pro který platí, že vazebné interakce mezi substrátem a adsorbátem jsou silnější než vzájemné interakce jednotlivých částic. Nová vrstva se začíná tvořit až po dokončení růstu stávající vrstvy. Naopak, jsou-li interakce mezi jednotlivými částicemi mnohem silnější než mezi částicemi a substrátem, dochází k ostrůvkovému růstu. V takovém případě je růst nové vrstvy zahájen mnohem dříve, než je dokončena předchozí vrstva, přičemž pokud je poměr interakčních sil velmi velký, nemusí být původní vrstva dokončena vůbec. Poslední mód je kombinací obou dříve popsaných, označuje se jako vrstva plus ostrůvek (angl. *layer-plus-island*). Všechny tři módy jsou zobrazeny na Obrázku 2.3, kde popisek nalevo odpovídá množství nanoseného materiálu. Toto množství se běžně udává v počtu monovrstev (ML, z angl. *Monolayer*) a označuje se symbolem θ [11, 13].



Obrázek 2.3: Růstové módy. Převzato a upraveno z [13].

2.2. Samouspořádané systémy

V předcházející podkapitole byly zmíněny nejdůležitější metody růstu nanostruktur a tenkých vrstev využívající přístupu bottom-up, přičemž zvláštní pozornost byla věnována fyzikální depozici z plynné fáze pomocí molekulární svazkové epitaxe. Tato metoda umožňuje kontakt adsorbátu se substrátem za současného přenosu energie vlivem dopadu částic na povrch. Je-li vhodně zvolena kombinace substrátu a adsorbátu, rychlost toku částic a teplota, dochází k samovolnému růstu nanostruktury. Proto se takovému způsobu nanášení říká samoorganizovaný růst (angl. *self-organized growth*). Takto vytvořené struktury se zpravidla nenacházejí ve stavu s nejnižší možnou energií. U některých systémů však lze pozorovat spontánní uspořádání základních jednotek adsorbátu do komplexních, periodicky se opakujících struktur, které odpovídají minimální energii a jsou tedy za rovnovážných podmínek stabilní. Tomuto procesu se říká samouspořádání (angl. *self-assembly*) a v přírodě hraje zásadní roli.

Pro umožnění samovolného přeuspořádání do energeticky nejvýhodnějších stavů je zapotřebí opravovat chybné struktury vzniklé depozicí za nerovnovážného stavu. Tato vlastnost se nazývá autokorekce (angl. *self-correction*) a obvykle jí disponují pouze systémy, ve kterých se nevyskytují pevné kovalentní vazby. Další důležitou vlastností pro samouspořádání na površích je autoselekce (angl. *self-selection*), respektive rozpoznávání vazebných partnerů (angl. *self-recognition*). Tyto vlastnosti umožňují identifikovat vadnou strukturu od požadované a následně rozbít vazby tvořící příslušnou vadnou strukturu. Navíc je umožněn výběr konkrétní složky z případné vícesložkové směsi a její vhodné připojení ke stávající struktuře [4].

Vlastnostmi popsány v předchozím odstavci ve velké míře disponují organické molekuly, proto bude ve zbytku práce používán termín molekulární samouspořádání.

Zkoumání molekulárních samouspořádaných systémů a snaha o detailní popis a ovládnutí těchto procesů rozhodně není samoučelná. Jak bude popsáno v následujících podkapitolách, adsorbátem podléhajícím tomuto procesu nemusí být nijak složitá sloučenina. Naopak lze samouspořádání pozorovat i na systému s velmi jednoduchými molekulami, které jsou pro pochopení základních principů nejvhodnější. Tyto jednoduché molekuly mohou v budoucnu představovat atomárně přesné stavební bloky sloužící k vytváření funkčních nanostruktur, jejichž velikost bude odpovídat fyzikálním limitům. Díky schopnosti samouspořádání do předem daného tvaru bez jakéhokoliv vnějšího zásahu, pouze za splnění přesně daných podmínek, se v budoucnu očekává možnost komerční výroby těchto nanostruktur a jejich následného využití v nespočtu různých zařízení [2, 4, 8].

V dalších odstavcích bude nastíněna podstata vybraných interakcí ovlivňujících tvar a chování povrchových struktur vzniklých procesem molekulárního samouspořádání. Následně se omezím pouze na karboxylové kyseliny, jež jsou díky svým funkčním skupinám a jejich vlastnostem vhodným prekurzorem pro zkoumání tohoto fenoménu. Velká pozornost bude upřena na mnou zkoumanou 4,4'-bifenyldikarboxylovou kyselinu a shrnuto bude dosud učiněné poznání o jejich fázových transformacích na povrchu stříbra vlivem žíhání vzorku.

2.2.1. Typy vazeb

Jak již bylo naznačeno v úvodu této podkapitoly, procesu molekulárního samouspořádání je možné dosáhnout pouze vhodnou kombinací substrátu a adsorbátu. Z toho nepřímo

2.2. SAMOUSPOŘÁDANÉ SYSTÉMY

vyplývá, že je tento proces výsledkem jak mezimolekulárních interakcí, tak interakcí mezi molekulami a substrátem. Poměr sil mezimolekulárních a molekulárně-povrchových vazeb pak určuje výslednou povrchovou strukturu. Jsou-li interakce s povrchem silné, určuje tvar molekulární vrstvy převážně symetrie substrátu. Naopak v případě převažujících mezimolekulárních sil může být výsledná struktura poměrně nezávislá na substrátu. Aby měl systém vlastnosti umožňující samouspořádání, nesmí interagující složky vytvářet pevné kovalentní vazby. Absence těchto vazeb způsobuje, že narušení termodynamické rovnováhy může snadno indukovat přeuspořádání systému ve snaze opět dosáhnout rovnovážného stavu. Vybrané interakce a vazby zprostředkovávající molekulární samouspořádání jsou uvedeny níže. Pozornost nebude věnována elektrostatickým a koordinačním interakcím, neboť pro zbytek práce nejsou příliš důležité. Mají však významnou roli ve specifických systémech [2, 8].

Van der Waalsovy interakce (vdWi)

Jedná se o nejslabší ze všech uvedených interakcí. V molekulárních samouspořádaných systémech jsou nejdůležitější disperzní interakce, což je jedna z podmnožin vdWi. Souvisejí s kvantovou povahou elektronů v atomech tvořících molekuly. Jejich potenciál je izotropní a působí na velmi krátké vzdálenosti. Samy o sobě mohou vytvářet samouspořádané systémy pouze v případě relativně velkých molekul, kde se sčítají disperzní interakce jednotlivých atomů. Takovými molekulami se však tato práce zabývat nebude [2].

Vodíková vazba

Vodíková vazba souvisí s vytvářením parciálního náboje v molekule vlivem intramolekulárních vazeb mezi atomy s velkým rozdílem elektronegativit. Nejčastěji se jedná o vazbu mezi kyslíkem a vodíkem, případně dusíkem a vodíkem. Silně elektronegativní atom si k sobě částečně přitáhne elektronový pár tvořící danou vazbu, čímž se vytvoří asymetrie v rozložení náboje v molekule. Elektronegativní atom tak získá parciální záporný náboj a druhý atom (vodík) parciální kladný náboj. Na ten se pak vlivem elektromagnetické interakce může navázat atom s parciálním záporným nábojem z jiné molekuly a vytvořit tak poměrně stabilní mezimolekulární vazbu. Vodíková vazba vykazuje určitý směrový charakter, díky kterému lze často předpovídat podobu povrchové molekulární struktury.

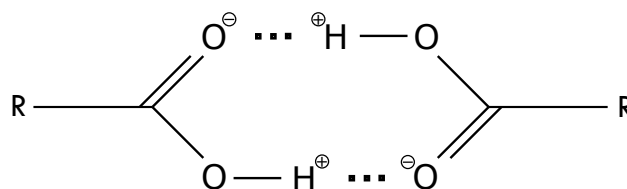
π - π interakce

Tato interakce se nejčastěji vyskytuje u molekul s aromatickými jádry, neboť jsou bohaté na π -elektrony. Největší pravděpodobnost výskytu elektronů účastnících se π -vazby je nad a pod rovinou standardní jednoduché σ -vazby. Z toho důvodu se právě tyto elektrony často účastní vazeb mezi molekulou a substrátem. Je-li povrch atomárně rovný, zajišťují navázání aromatických molekul rovnoběžně se substrátem. Jedná se o směrovou vazbu [2, 4].

2.2.2. Karboxylové kyseliny na površích

Organické molekuly obsahující karboxylové skupiny jsou vhodným prekurzorem pro přípravu samouspořádaných systémů na površích. Funkční skupiny -COOH mají ideální vlastnosti pro zprostředkování vzniku rozlehlých molekulárních sítí. Jeden z jejich kyslíků je vázán dvojnou vazbou k uhlíku, přičemž kyslík, jakožto atom s větší elektronegativitou,

si k sobě přitahuje elektrony tvořící vazbu, čímž na něm vzniká parciální záporný náboj. Tentýž jev lze pozorovat mezi druhým kyslíkem a vodíkem, kde vodík získává parciální kladný náboj. Na základě takto vzniklé elektrostatické interakce může vzniknout dvojice vodíkových vazeb mezi opačně orientovanými funkčními skupinami jednotlivých molekul (Obrázek 2.4). Popsaná interakce je vysoce směrová, díky čemuž lze dobře předpovídat podobu molekulárního uspořádání a tvar základních molekulárních stavebních bloků. Vodíková vazba se však může vytvořit i mezi molekulou a substrátem.



Obrázek 2.4: Vodíkové vazby mezi dvěma opačně orientovanými -COOH skupinami.

Pro karboxylové kyseliny je velmi významná deprotonace vodíku z funkční skupiny. Ta se tak stává karboxylátovým zbytkem, což zásadně mění vazebné vlastnosti celé molekuly. Deprotonace může nastávat už při adsorpci na reaktivní povrch, případně ji lze vyvolat například zahříváním substrátu. V závislosti na poměru deprotonovaných a nedepronovaných karboxylových skupin dané kyseliny lze často pozorovat několik fázových transformací [12].

Karboxylátová skupina -COO⁻ může následně úplně disociovat z molekuly, čímž poskytne přístup k silnějším interakcím spojených s metal-organickou koordinací a tvorbou silné kovalentní vazby [12].

V následujících odstavcích budou popsány příklady dosud zkoumaných samouspořádaných systémů na bázi karboxylových kyselin a jejich strukturní změny během postupné deprotonace a dekarboxylace. Poznatky získané studiem dřívějších experimentů umožní hlubší analýzu výsledků měření mnou studované karboxylové kyseliny.

2,6-naftalendikarboxylová kyselina na kovových površích

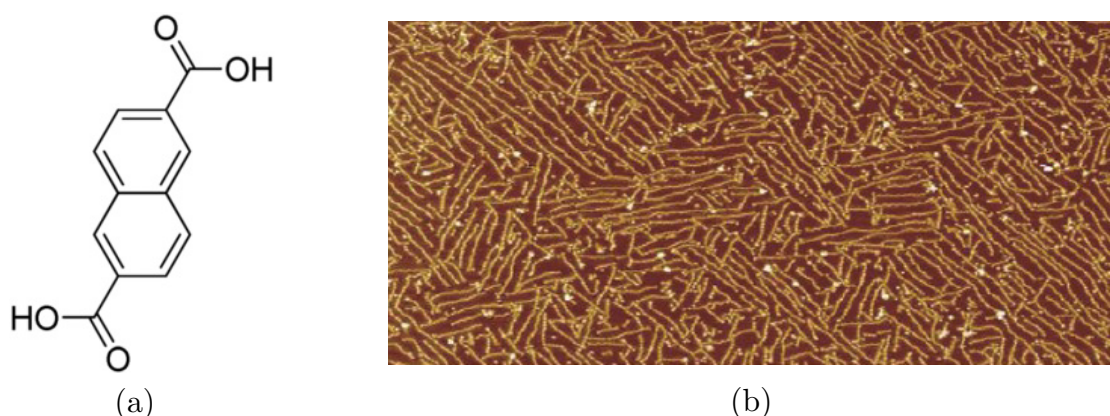
Otázkou, zda by mohly být karboxylové kyseliny na základě svých funkčních skupin využity pro syntézu polymerních řetězců na površích, se zabývala práce popisující chování kyseliny 2,6-naftalendikarboxylové (Obrázek 2.5a) na povrchu různých kovů. Po depozici molekul na povrch Cu(111) byly pozorovány dvě různé fáze a jedna mezifáze v závislosti na uspořádání molekul lišících se v orientaci funkčních skupin (chiralitě). Vzájemné vazby mezi molekulami zprostředkovaly vodíkové vazby. Následně bylo provedeno žíhání na 120 °C, kdy byly pozorovány plně deprotonované karboxylové komplexy s atomy mědi na místo původních vodíkových atomů, molekulární klastry i rozsáhlé samo-uspořádané struktury. Další žíhání na 160 °C vedlo k vytvoření metal-organických polymerních řetězců spojených vazbami C-Cu-C nebo C-Cu-Cu-C vzniklých kompletní dekarboxylací. Tyto nově vzniklé polymery byly navíc orientovány v základních krystalografických směrech mědi <110>, <101> a <011> (Obrázek 2.5b). Při žíhání na přibližně 190 °C došlo k redukční eliminaci atomů mědi, což vedlo k vytvoření přímé kovalentní C-C vazby a vzniku poly-2,6-naftalenových řetězců o délce až 50 nm.

Odlišné chování molekul bylo pozorováno na substrátech s jinou krystalografickou orientací. Na Cu(100) došlo k vytvoření poly-2,6-naftalenových řetězců až po žíhání na cca 235 °C. Na Cu(110) se tyto řetězce vůbec nevytvořily. Z toho lze předpokládat, že reakce

2.2. SAMOUSPOŘÁDANÉ SYSTÉMY

skupin -COOH a z nich odvozených organokovových meziproduktů závisí na struktuře molekul a substrátu, zvláště když se atomy substrátu přímo účastní některé z reakcí [5].

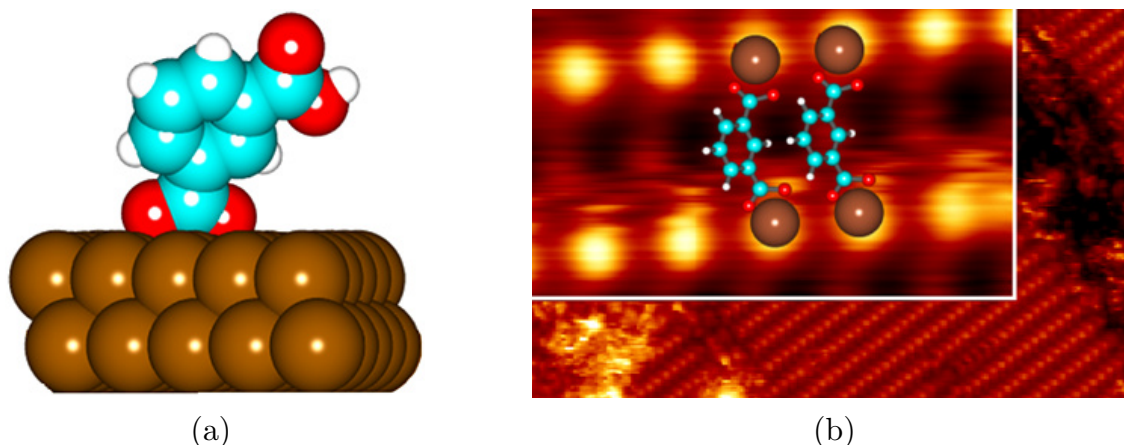
Stejný experiment byl proveden také na povrchu Ag(111) a Au(111). Na stříbrném substrátu došlo po žhání na přibližně 155 °C k vytvoření krátkých organokovových komplexů, přičemž jednotlivé monomery byly s největší pravděpodobností spojeny vazbou C-Ag-C. Podstatná část původních molekul však nedekarboxylovala, pouze vlivem deprotonace došlo k přeuspořádání molekul a změně fázové struktury. Další žhání na přibližně 175 °C ukázalo vznik oligo-2,6-naftalenových řetězců, přičemž původní deprotonované molekuly kompletně desorbovaly. Na zlatém substrátu pak vlivem postupné deprotonace došlo k přeuspořádání a změně fázové struktury, avšak dekarboxylace nebyla vůbec pozorována. Pro vytvoření delších polymerních řetězců na površích je tedy potřeba zvolit reaktivní substrát [5].



Obrázek 2.5: (a) Schéma kyseliny 2,6-naftalendikarboxylové. (b) Metal-organické polymerní řetězce vzniklé dekarboxylací této kyseliny na povrchu Cu(111) [5].

Kyselina isoftalová na Cu(111)

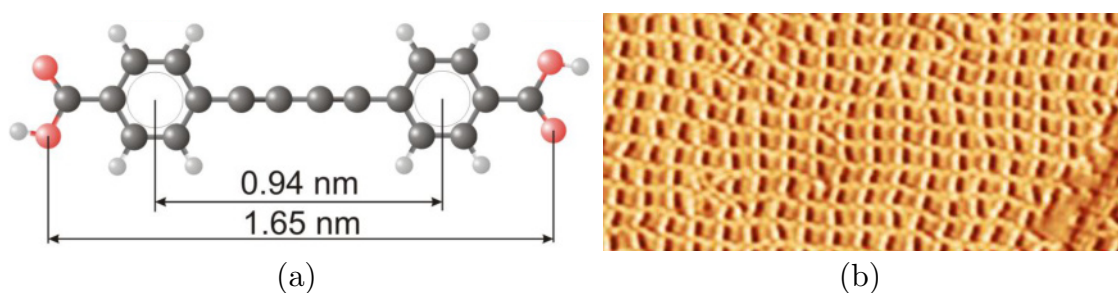
Odlišný pohled na povrchovou adsorpci poskytuje kyselina 1,3-benzendikarboxylová na povrchu mědi, který zde byl použit pro svoji vyšší reaktivnost oproti zlatu a stříbru. V tomto případě molekula deprotonovala jeden svůj vodík ihned při adsorpci na povrch, přičemž k navázání došlo právě přes vzniklou karboxylátovou skupinu. Jak je možné vidět na Obrázku 2.6a, molekula v tomto případě stojí na povrchu, přičemž její druhá karboxylová skupina směřuje od povrchu a orientuje se k okolním molekulám za působení vodíkové vazby. Zahřátí na 180 °C způsobilo deprotonaci vodíku z druhé karboxylové skupiny a ukotvení molekuly k povrchu prostřednictvím obou karboxylátových skupin. Benzenové jádro molekuly pak tvořilo pomyslný most mezi dvěma vazebnými místy, přičemž se tvořily lineární struktury ze stejně orientovaných molekul (Obrázek 2.6b). Při dalším zahřátí na 240 °C molekuly plně dekarboxylovaly za vzniku kovalentních C-C vazeb, které původní monomery spojily v krátké rozvětvené oligomerní struktury bez jakékoliv periodicity. Na rozdíl od 2,6-naftalendikarboxylové kyseliny nedošlo na měděném povrchu ke vzniku lineárních polymerů s periodicky se opakující vazbou [1].



Obrázek 2.6: (a) Molekula kyseliny isoftalové adsorbovaná na povrchu Cu(111). (b) Lineární struktury vzniklé samouspořádáním molekul této kyseliny v důsledku deprotonace druhé karboxylové skupiny [1].

Fe-BDBA na Ag(100) a Au(111)

Další možností vytváření samouspořádaných systémů tvořených karboxylovými kyselinami je kodepozice s anorganickým prvkem při vytvoření metal-organických sítí (MON, z angl. *Metal Organic Networks*). Pro zkoumání byla vybrána kyselina butadiynil-dibenzoová (BDBA, Obrázek 2.7a) kodeponovaná s atomy železa. Cílem bylo vytvořit flexibilní metal-organickou síť schopnou pojmout atomy niklu. Při depozičním poměru Fe:BDBA 1:1 se vytvořily plně zesíťované struktury obsahující dimery železa v bodech, kde se setkávají dvě funkční skupiny karboxylových kyselin, zatímco další dvě molekuly tyto body symetricky přemostily (Obrázek 2.7b). Díky centrální alkynylové skupině vykazovala celá síť velkou flexibilitu a necitlivost vůči atomárním schodům, postrádala však v těchto místech periodicitu. Vzniklá síť byla také relativně odolná vůči zahřívání, což je oproti čistě molekulárním uspořádaným systémům zásadní rozdíl. Rozdíl mezi strukturami vzniklými na stříbrném a zlatém krystalu, ani rozdíl v jejich chování během následné termální expozice, nebyl pozorován [4].

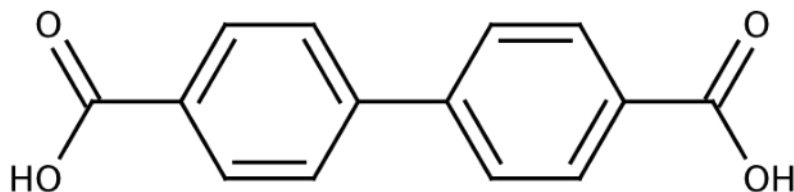


Obrázek 2.7: (a) Molekula BDBA. (b) Metal-organická síť vzniklá kodepozicí těchto molekul s atomy železa na povrchu Au(111) [4].

2.3. Molekula BDA

Předmětem mé práce je studium kinetiky transformace molekul BDA (Obrázek 2.8), celým názvem 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny, na povrchu Ag(100) vlivem vystavení plynu oxidu uhelnatého (CO) za podmínek UHV. Proto bude v této podkapitole shrnuto veškeré poznání získané žíháním sub-monovrstvy a plné monovrstvy této karboxylové kyseliny na povrchu Ag(100).

Molekula BDA je relativně jednoduchá karboxylová kyselina skládající se ze dvou benzenových jader vzájemně spojených C-C vazbou (poloha 1,1), na jejichž protilehlých koncích (poloha 4,4) je navázána karboxylová skupina -COOH. Právě karboxylové skupiny jsou hlavním původcem mezimolekulárních interakcí zprostředkovávajících tvorbu uspořádané molekulární sítě. Ta se vytváří díky parciálnímu kladnému náboji na funkčním vodíku jedné molekuly a parciálnímu zápornému náboji na kyslíku vázaném dvojnou vazbou druhé molekuly. Ze symetrie problému lze předpokládat řetězkovou strukturu vzniklé molekulární sítě (Obrázek 2.4). Na nepříliš reaktivním substrátu, za který lze stříbro na rozdíl od mědi považovat, se nedá očekávat okamžitá částečná deprotonace ihned po adsorpci na povrch. Benzenová jádra pak zajišťují plochou orientaci molekuly na kovovém povrchu. Vazba aromatických molekul na kovové povrchy je zprostředkována jejich π -elektrony, které hybridizují s energiovými hladinami v substrátu [4, 8].

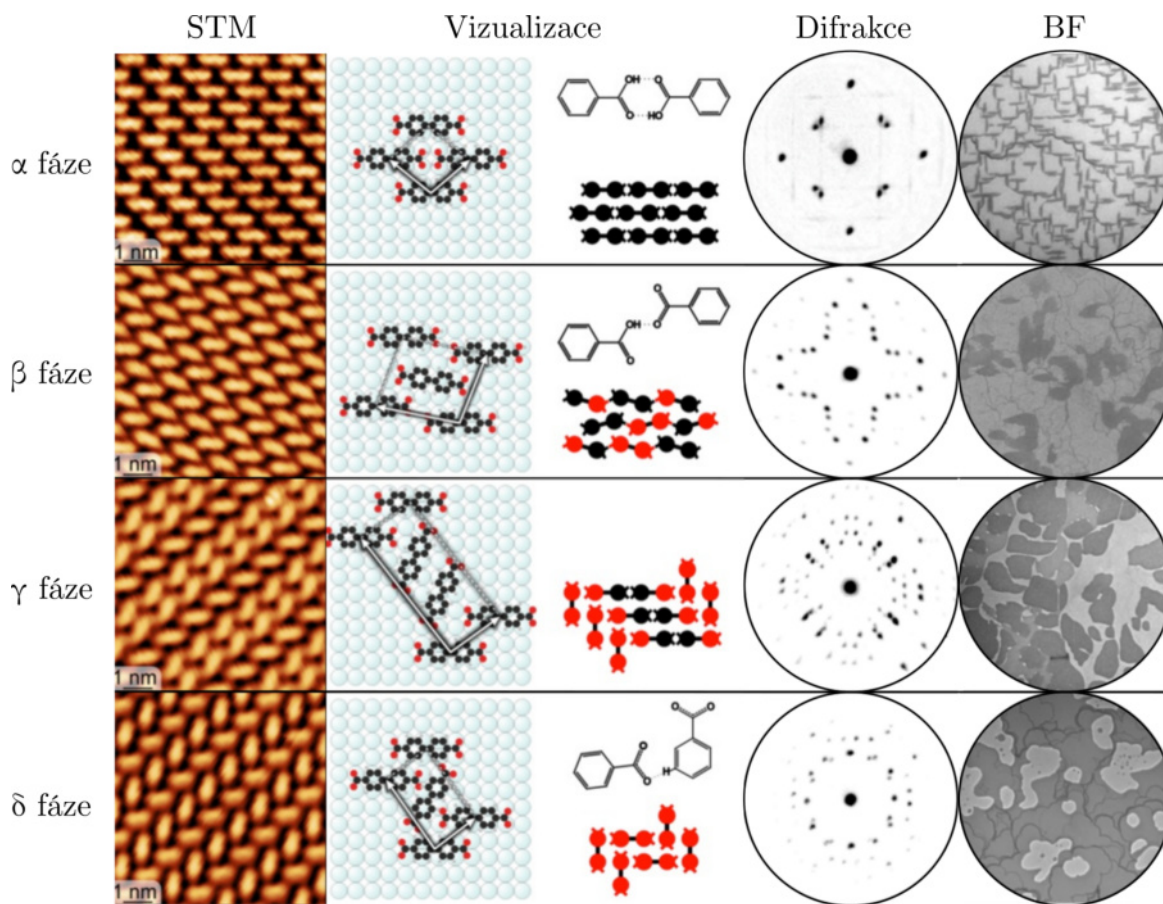


Obrázek 2.8: Schéma 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny [18].

Zásadní vliv na uspořádání molekul však bude mít deprotonace a případná dekarboxylace, kterou lze předpokládat při zahřívání vzorku tak, jak bylo uvedeno u příkladů v předcházející podkapitole. Důležité je připomenout, že při experimentech s 2,6-naftalendikarboxylovou kyselinou ovlivňoval přípustnou chemickou reakci nejen materiál substrátu, avšak také jeho krystalografická orientace, přičemž zjištěná reaktivnost byla následující: Cu(111) > Cu(100) > Ag(111) > Cu(100) > Au(111). Pro Cu(110) a Ag(111) byla pozorována dekarboxylace a vznik oligomerních metal-organických komplexů. Proto bylo vhodné při experimentech s BDA na Ag(100) předpokládat podobný jev [5].

Nyní budou popsány jednotlivé chemické reakce a příslušné fázové transformace samouspořádaného systému pozorované při žíhání vzorku. Veškerý komentář se bude vztahovat k Obrázku 2.9, přičemž popisované výsledky byly získány převážně měřením nízkenergievým elektronovým mikroskopem (LEEM, z angl. *Low Energy Electron Microscope*) a skenovacím tunelovacím mikroskopem (STM, z angl. *Scanning Tunneling Microscope*). Chemická analýza jednotlivých fází byla provedena pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS, z angl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Tyto techniky budou popsány v kapitole 2.4. Informace o přípravě vzorku včetně průběhu depozice jsou uvedeny v Experimentální části.

2.3.1. Žihání sub-monovrstvy BDA



Obrázek 2.9: Fáze molekul BDA na Ag(100) pozorované během žihání. Snímky z STM byly naměřeny Dr. Kormošem a doc. Čechalem, který zároveň vytvořil vizualizace. Difrakční snímky a snímky světlého pole pořídil Dr. Procházka nízkoenergiovým elektronovým mikroskopem (více o těchto technikách viz. kapitola 2.4).

 α fáze

Při depozici molekul BDA na povrch Ag(100) za pokojové teploty docházelo k samouspořádání molekul do fáze zvané α . Molekuly tvořily rovnoběžné řetězovité struktury zprostředkované dvěma vodíkovými vazbami mezi atomy O-H a O sousední molekuly BDA. Toto uspořádání se nazývá „head-to-head“. Dlouhá osa molekul navíc směřovala v krystalografickém směru $\langle 011 \rangle$. Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií bylo potvrzeno, že při adsorpci na povrch nedochází k deprotonaci karboxylových skupin. Byly totiž naměřeny dva píky odpovídající -OH části a =O části karboxylových skupin, a to v poměru intenzit blížícímu se 1:1. To odpovídá přítomnosti výhradně nedeprotonovaných molekul, a tedy chemické stejnorodosti dané fáze. Vzdálenost mezi molekulami, respektive délka vodíkové vazby, se lišila v rozmezí 2,8–3,8 Å. Proměnlivá délka vazby je způsobena interakcemi s povrchem substrátu zprostředkovanými π -elektrony benzenových jader. Ačkoliv byly molekuly díky působení dalších mezimolekulárních a molekulárně-povrchových interakcí mírně pokroucené, adsorbovaly více či méně rovnoběžně s povrchem substrátu.

2.3. MOLEKULA BDA

V mikroskopickém pohledu lze pozorovat uskupení molekul ve formě strukturně neuspořádaných kompaktních ostrůvků vytvořených v místech atomárních schodů. Ostrůvky jsou protaženy ve stejném směru jako jednotlivé molekuly, tedy v povrchovém směru $\langle 011 \rangle$ [14].

β fáze

K tvorbě fáze β docházelo po zahřátí vzorku na přibližně 70°C . Doba dosažení úplné transformace při dané teplotě byla přibližně jedna minuta, přičemž po dokončení procesu byly na povrchu přítomny pouze ostrůvky fáze β se čtyřmi doménami orientací odpovídajících čtyřčetné zrcadlové symetrii substrátu. Transformace byla vyvolána částečnou deprotonací karboxylových skupin. XPS měření odhalilo poměr deprotonovaných a nedeprotonovaných karboxylových skupin přibližně 1:1. Z předpokladu náhodné deprotonace karboxylových skupin byl předpovězen poměr nedeprotonovaných (2H-BDA), semideprotonovaných (1H-BDA) a plně deprotonovaných (0H-BDA) molekul 1:2:1. Ty jsou uvnitř ostrůvků rozmístěny náhodně, pouze za dodržení síťové struktury. β fáze tedy není chemicky stejnorodá a její jednotlivé složky nejsou periodicky rozmístěny, avšak strukturně dosahuje téměř dokonalého uskupení. Interakce tvořící molekulární síť zde stále zprostředkovávají vodíkové vazby, avšak podílí se na nich pouze jedna část nyní již karboxylátové skupiny. Funkční kyslíky, z nichž byl žíháním deprotonován vodík, zprostředkovávají silnější interakci s povrchem a jsou výrazně vychýleny z roviny molekuly směrem blíže k substrátu.

Nukleace fáze β probíhala na různých místech substrátu mimo ostrůvky fáze α . Zvýšením teploty se molekuly na krajích ostrůvků začaly oddělovat a přecházet ve 2D molekulární plyn, jehož přítomnost lze pozorovat na snímcích z STM jako charakteristický šum. V molekulárním plynu následně došlo k nukleaci a růstu fáze β , přičemž růst ostrůvků nové fáze probíhal na úkor ostrůvků fáze původní. Jakmile nový ostrůvek fáze β dosáhl ostrůvku fáze α , došlo k rychlému rozpuštění původních domén. Transformace fáze α na fázi β je nevratný proces, neboť atomy vodíku po deprotonaci desorbují z povrchu.

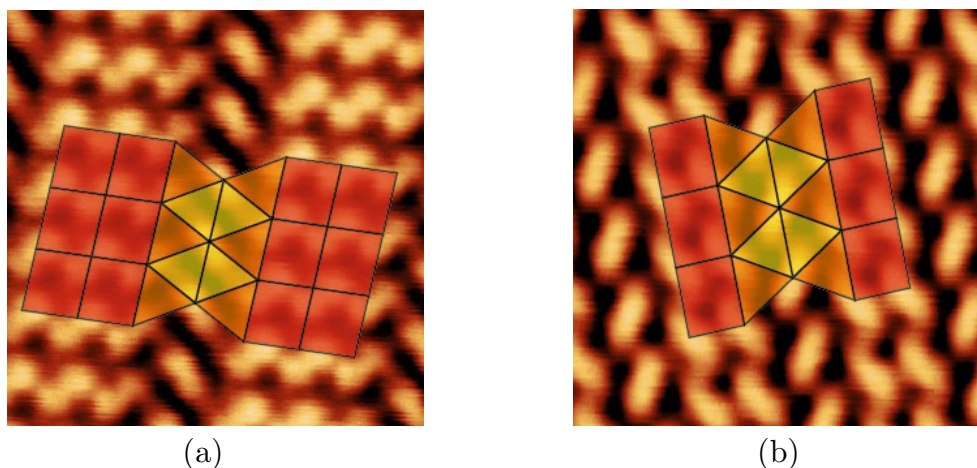
Postupné přeuspořádání do fáze β bylo pozorováno i v případě, kdy byl vzorek ponechán při pokojové teplotě. Tento jev nastal až po několika hodinách od depozice, což vedlo k domněnce, že fázovou transformaci katalyzuje jeden ze zbytkových plynů v UHV prostředí. Právě toto pozorování zapříčinilo potřebu detailně prozkoumat fázové transformace vyvolané v atmosféře zbytkových plynů běžně se nacházejících v podmínkách UHV. Jedním z těchto plynů je i oxid uhelnatý, jehož katalytické vlastnosti zapříčiňující dekarboxylaci specifických karboxylových kyselin mimo prostředí UHV byly již dříve pozorovány [6, 14].

γ fáze

Při zahřívání na vyšší teploty docházelo k dalším fázovým transformacím, které lze souhrnně označit jako γ fázi. Podle strukturního uspořádání molekul ji však lze rozdělit na γ_3 fázi (Obrázek 2.10a) a γ_2 fázi (Obrázek 2.10b).

β fáze se samovolně transformovala na γ_3 fázi za teploty cca 130°C . Tato změna uspořádání nebyla na rozdíl od přechodu z α fáze k β fázi doprovázena chemickou změnou, neboť poměr (2H:1H:0H)-BDA zůstával stejný, tj. 1:2:1. Transformace probíhala v doménách fáze β , nedocházelo k nukleaci nových ostrůvků z 2D molekulárního plynu. To je způsobeno právě složkou 1H-BDA, která je schopna sdružovat několik fází dohromady a zajistit tak postupný přechod od jedné fáze k druhé bez potřeby nukleace nových ostrůvků. Fáze γ_3 je zároveň první fází, která tvoří pravidelné k-uniformní dělení Eukli-

dovské roviny, v tomto případě 3-uniformní. Po dalším mírném zahřátí došlo k postupné deprotonaci části karboxylových skupin, poměr (2H:1H:0H)-BDA se změnil na 0:2:1 a molekuly se přeuspořádaly do γ_2 fáze tvořící 2-uniformní dělení Euklidovské plochy. Během fázové transformace byly domény původní fáze postupně nahrazovány doménami fáze nové [7].



Obrázek 2.10: (a) Fáze γ_3 molekul BDA na povrchu Ag(100) po žíhání na přibližně 130 °C. Molekuly tvoří 3-uniformní dělení Euklidovské roviny. (b) Fáze γ_2 téhož vzorku po dalším mírném žíhání. Molekuly nyní tvoří 2-uniformní dělení Euklidovské roviny [7].

δ fáze

Po zahřátí na přibližně 160 °C deprotonovaly i poslední karboxylové skupiny, díky čemuž se molekuly přeuspořádaly do chemicky stejnorodé δ fáze obsahující pouze plně deprotonované molekuly. Karboxylátové skupiny nyní směřovaly k benzenovému jádru sousední molekuly BDA. Tato transformace je, stejně jako transformace z α fáze do β fáze, nevratná. Výslednou strukturu lze brát jako jednoduše uniformní (Archimedovské) dělení Euklidovské roviny složené z téměř rovnostranných trojúhelníků.

Při zahřívání na vyšší teploty nedošlo k žádné další fázové transformaci molekul. Nebyla pozorována dekarboxylace funkčních skupin. Při teplotě cca 180 °C nastala desorpce molekul z povrchu [7, 14].

2.3.2. Žíhání monovrstvy BDA

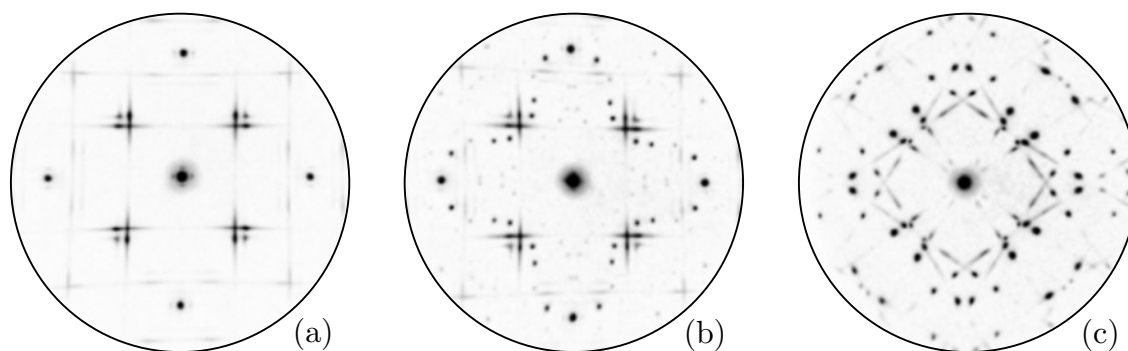
Mají-li být nanostruktury se specifickými vlastnostmi použitelné jako funkční 2D vrstvy, je nutné přesně popsat proces jejich příprav a podmínky, za nichž zůstanou stabilní. To vedlo ke snaze porovnat chování sub-monovrstvy a plné monovrstvy BDA na Ag(100) během žíhání. Velkou změnou oproti chování sub-monovrstvy je zde nemožnost povrchové difúze po depozici celé monovrstvy. Jak bylo popsáno výše, právě možnost transportu hmoty po povrchu byla zásadním předpokladem nukleace a růstu β domén na úkor α domén. Aby byla taková transformace umožněna, musejí se na povrchu nacházet buď nezaplňená místa v (téměř) monovrstevném pokrytí, případně se tato nezaplňená místa musejí vytvořit částečnou desorpcí molekul. Pokrytí kompletní monovrstvou bylo dosaženo depozicí přibližně 1,15 ML a následným žíháním na teplotu 50 °C, při níž došlo k první fázové transformaci a současné desorpci přebytečných molekul [15, 16].

Odlišnosti ve fázové transformaci

Byly pozorovány zásadní změny v průběhu fázové transformace vyvolané žíháním související s nedostatkem volného místa pro nukleaci nových domén. Při teplotě 50 °C nastala první částečná deprotonace molekul. Ačkoliv měření XPS odhalilo fázi chemicky ekvivalentní s fází β , uspořádáním molekul se tato nová fáze téměř nelišila od původní α fáze. Proto byla označena jako α (Obrázek 2.11a). Nacházely-li se v monovrstvě nezaplněná místa, probíhalo při teplotě 60 °C částečné přeuspořádání do fáze β (Obrázek 2.11b). Této fázi však odpovídá nižší koncentrace molekul. Proto došlo jen k částečnému růstu β fáze ukončeném v momentě, kdy byly mezery v monovrstvě touto fází vyplněny.

Po žíhání na teplotu 80 °C došlo k přechodu na novou fázi označenou jako γ_3 komprimovaná (γ_3^c , Obrázek 2.11c), přičemž nukleace této fáze započala na mnoha místech původní fáze α , převážně však v místech atomárních schodů. Fáze je chemicky ekvivalentní s původní γ_3 . Transformace neprobíhala jako v předchozích případech postupně, nýbrž skokově.

Následující fázové přeměny byly strukturálně i chemicky shodné s dříve pozorovanými. Při teplotě cca 100 °C došlo k přechodu na fázi γ_2 , následné žíhání na 115 °C vyvolalo deprotonaci posledních karboxylových skupin a přeskupení na δ fázi. Každé další fázi odpovídá snížení koncentrace molekul o přibližně 10 %, potřebný prostor pro růst těchto fází vznikl desorpcí ekvivalentního množství molekul. Stejně jako v případě částečného pokrytí nebyla pozorována dekarboxylace molekul před jejich desorpcí z povrchu [15, 16].

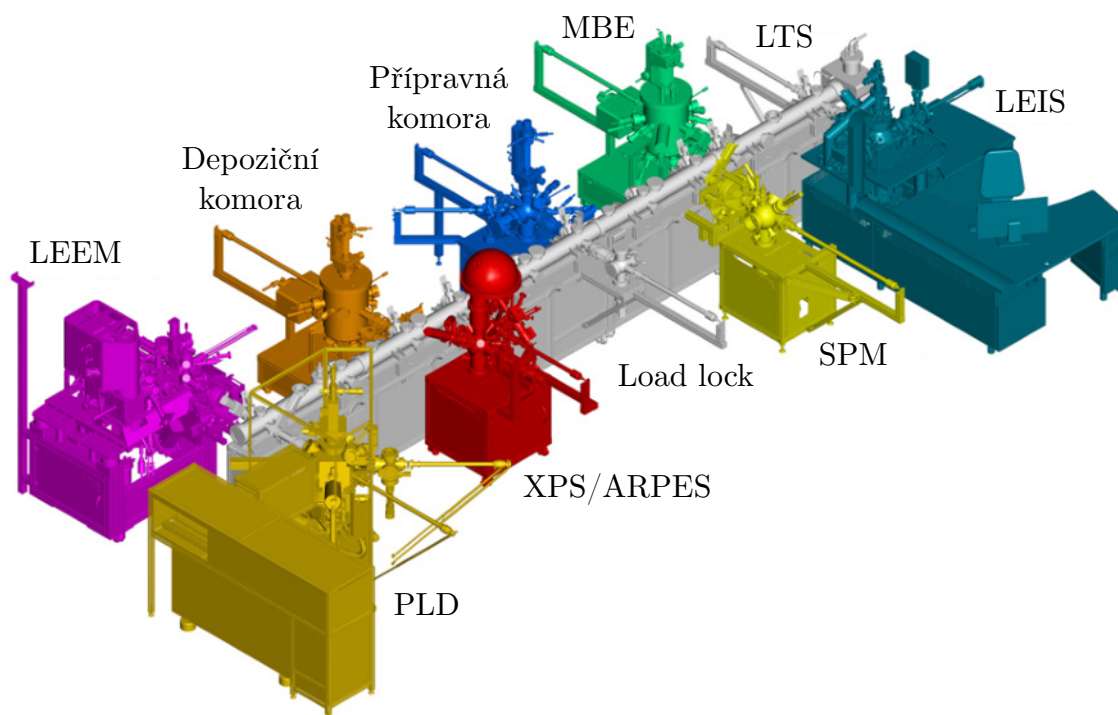


Obrázek 2.11: Nové fáze pozorované při žíhání monovrstvy BDA na Ag(100). (a) Fáze α pozorovaná po žíhání vzorku na cca 50 °C. (b) Koexistence fází α a β po zahřátí na přibližně 60 °C. (c) Fáze γ_3^c naměřená po žíhání vzorku na teplotu 80 °C [16].

2.4. UHV klastr a experimentální metody

Veškerá experimentální činnost včetně přípravy vzorku byla prováděna na UHV klastru v laboratořích CEITEC Nano Research Infrastructure. Klastr je tvořen devíti komorami, které jsou navzájem spojené systémem lineárního přenosu (LTS, z angl. *Linear Trasfer System*) tak, jak je znázorněno na Obrázku 2.12. Základní tlak v jednotlivých komorách i v LTS je $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Jednotlivé komory mají následující význam:

- Komora pro molekulární svazkovou epitaxi (MBE)
- Přípravná komora
- Depoziční komora
- Nízkoenergová elektronová mikroskopie (LEEM)
- Pulzní laserová depozice (PLD)
- Fotoelektronová spektroskopie / Fotoemisní spektroskopie (XPS/ARPES)
- Komora pro uchovávání vzorků (Load Lock)
- Skenovací tunelovací mikroskopie / Mikroskopie atomárních sil (SPM)
- Nízkoenergová rozptylová iontová spektroskopie (LEIS) [19, 20]



Obrázek 2.12: Schéma UHV klastru v laboratořích CEITEC. Převzato a upraveno z [20].

Čištění krystalu bylo prováděno v přípravné komoře, následná depozice molekul převážně v depoziční komoře. Veškeré podrobnosti o přípravě vzorku jsou uvedeny v Experimentální části. K samotnému měření byla v maximální míře využita nízkoenergová elektronová mikroskopie doplněna o skenovací tunelovací mikroskopii. Obě techniky jsou detailně popsány v následujících odstavcích.

Pro úplnost považuji za vhodné zmínit i rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii. Já sám jsem ji pro svá měření nevyužíval, avšak tato technika značně přispěla k upevnění znalostí ohledně vývoje molekulárních systému karboxylových kyselin na površích kovů uvedených v předchozí kapitole. Metoda je založena na měření energie elektronů emitovaných ze vzorku po ozáření fotony s vysokou energií. Pro její správné fungování je

2.4. UHV KLASTR A EXPERIMENTÁLNÍ METODY

zapotřebí použít zdroj fotonů s přesně definovanou energií a analyzátor kinetické energie emitovaných elektronů [8]. Pro měření metal-organických struktur je vhodné vzorek ochladit na teplotu kapalného dusíku, typicky kolem $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se zabránilo změnám vyvolaným fotonovým paprskem [15]. Díky této technice je možné přesně analyzovat povrchové chemické složení a stav vzorku. Například je možné chemicky definovat jednotlivé fáze BDA na stříbrném substrátu podle poměru deprotonovaných, semideprotonovaných a nedeprotonovaných molekul.

2.4.1. LEEM

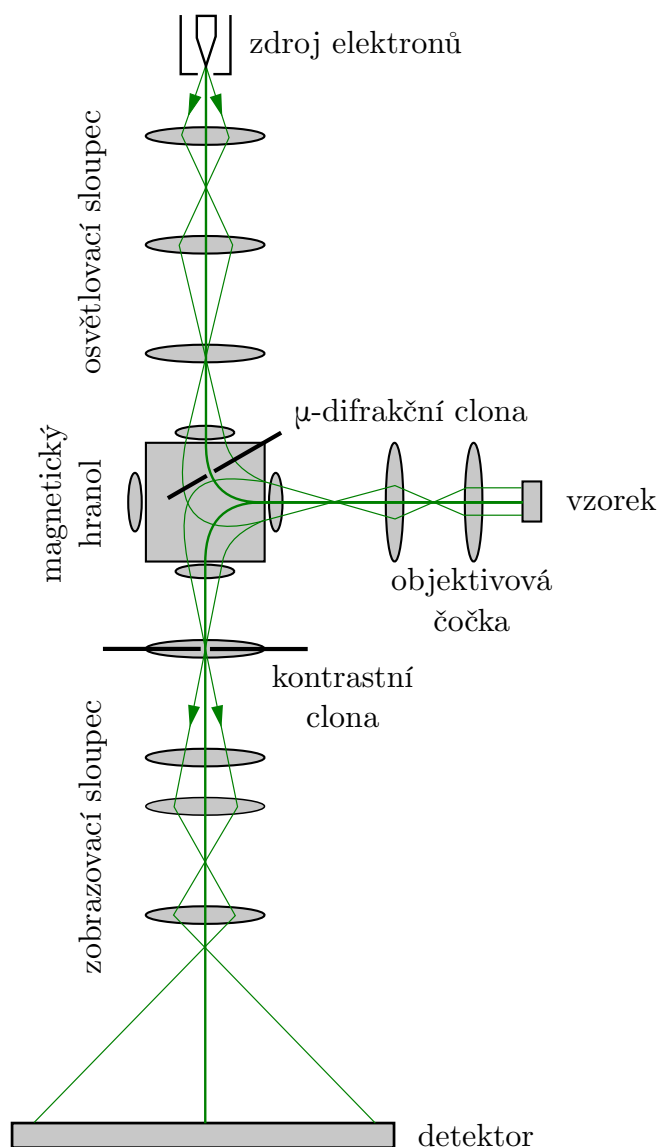
Pro zjišťování kinetiky transformace molekul BDA na povrchu stříbra byla použita technika nízkoenergiové elektronové mikroskopie. Jedná se o techniku vhodnou k in-situ sledování povrchových procesů za různých podmínek v reálném čase. Její největší výhodou je možnost rychlého přepínání mezi pozorovacími módy, zahrnující nízkoenergiovou elektronovou difrakci (LEED, z angl. *Low Energy Electron Diffraction*) v recipročním prostoru a zobrazení ve světlém poli (BF, z angl. *Bright Field*) v reálném prostoru. K veškerým experimentům prováděným technikou LEEM byl použit mikroskop FE-LEEM P90 dodaný společností SPECS [8, 13].

Šíření elektronového svazku

Typické sestavení LEEM je znázorněno na Obrázku 2.13, přičemž ho lze rozdělit do dvou sloupců vzájemně oddělených magnetickým hranolem. V osvětlovacím sloupci je formován elektronový svazek, zobrazovací sloupec pak přenáší a zvětšuje obraz vzorku na detektoru. Změnami napětí na magnetických čočkách v zobrazovacím sloupci lze přepínat mezi zobrazovacími režimy LEED a BF. Magnetický hranol slouží k ohýbání paprsků.

Zdrojem elektronů je studená katoda, ze které jsou elektrony emitovány působením silného elektrického pole. Následně jsou elektrony urychleny na energii 15 keV záporným potenciálem vzhledem ke zbytku sloupce. Elektronový paprsek je vytvořen pomocí sady čoček uvnitř osvětlovacího sloupce. Během průchodu magnetickým hranolem jsou elektrony odkloněny o 90° a nasměrovány na vzorek, přičemž před dopadem se jejich energie sníží na 0–100 eV. To je způsobeno udržováním vzorku na vysoce negativním potenciálu vzhledem k objektivové čočce, čímž se mezi čočkou a vzorkem vytvoří elektrické pole. Nízkoenergiové elektrony jsou pomocí objektivové čočky nasměrovány kolmo k povrchu, na němž se odrážejí či difraktují. Před průchodem magnetickým hranolem se pomocí elektrického pole opět urychlují a následně se odklání o dalších 90° . Po průchodu čočkami uvnitř zobrazovacího sloupce dopadají na detektor. Energie dopadu je dána rozdílem potenciálů mezi elektronovým zdrojem a vzorkem. Jako detektor se používá kombinace mikrokanałové desky (MCP, z angl. *Micro Channel Plate*) a fluorescenční obrazovky. MCP výrazně zvyšuje citlivost detektoru znásobením elektronů dopadajících na obrazovku. Ta je monitorována CCD kamerou.

V zařízení se také nachází dvě clony sloužící ke zlepšení kvality obrazu (Obrázek 2.13). Osvětlovací paprsek může být omezen mikrodifrakční clonou umístěnou na úhlopříčce čtvercového hranolu. Díky ní lze pozorovat difrakční obrazce v režimu LEED pouze z oblasti omezené clonou, což nejenže zlepšuje kontrast, ale také často poskytuje zcela nové informace. Druhá clona se nazývá kontrastní a omezuje zobrazovací paprsek. Její funkcí je nejen zlepšení rozlišení mikroskopu, ale umožňuje provádět zobrazení v tmavém poli (DF, z angl. *Dark Field*) [8, 13].



Obrázek 2.13: Elektronová optika v zařízení LEEM. Převzato a upraveno z [13].

Zobrazovací režimy

LEEM nabízí možnost zobrazení v několika různých režimech, které mohou poskytnout širokou škálu informací o zkoumaném vzorku. Nejjednodušším zobrazovacím režimem je fotoemisní elektronová mikroskopie (PEEM, z angl. *Photo Emission Electron Microscopy*). Metoda spočívá v osvětlení vzorku ultrafialovým zářením, které způsobí emisi elektronů z povrchu. Tento režim je převážně používán při nastavování umístění vzorku do správné vzdálenosti od objektivové čočky, případně lze díky němu pozorovat závažné povrchové defekty. Zdrojem záření je jednoduchá UV výbojka.

Po zkontrolování povrchu vzorku a nastavení do správné vzdálenosti od objektivové čočky je možné začít měřit metodou LEEM. Zde se již pro zobrazování povrchu využívají elektrony emitované ze studené katody. LEEM umožňuje měřit v režimu BF a DF. Rozdíl mezi nimi je ten, že zatímco zobrazení ve světlém poli pracuje pouze s elektrony rozptýlenými kolmo k povrchu, zobrazení v tmavém poli pracuje s elektrony difraktovanými do určitého úhlu. Díky vzájemnému kontrastu pomáhá odhalit koexistenci různých orientačních domén. Toho je dosaženo projekcí zvoleného difrakčního bodu použitím kon-

2.4. UHV KLASTR A EXPERIMENTÁLNÍ METODY

trastní apertury. V takovém případě se ve výsledném reálném obrazu jeví oblasti odpovídající dané struktuře jako světlé, všechny ostatní jsou tmavé [8].

2.4.2. STM

STM je metoda založená na kvantovém tunelování elektronů mezi dvěma elektrodami. Jednou z nich je atomárně ostrý hrot skenující povrch vzorku, druhou pak samotný vzorek. Z toho vyplývá požadavek na vodivost vzorku a omezení funkčnosti metody pouze na vodivé materiály. Postup přípravy atomárně ostrého hrotu zahrnuje předběžné úpravy mimo prostředí UHV (broušení, štěpení, leptání) a následné úpravy ve vakuu, například odprašování, žíhání nebo „měkký náraz“ špičky do povrchu vzorku. Rastrování nad povrchem je řízeno piezoelektrickou keramikou sloužící jako elektromechanický převodník, díky níž je možné slabé elektrické signály převádět na mechanický pohyb v řádu setin nanometrů.

Tunelovací proud zprostředkovávající měření je extrémně závislý na vzájemné vzdálenosti hrotu a povrchu, přičemž jejich standartní operační vzdálenost se pohybuje v řádu desetin nanometrů. To mimo jiné vznáší požadavek na izolaci systému od okolních vibrací. Tunelovací proud se používá jako signál pro zpětnou vazbu a zároveň se díky němu analyzuje povrch vzorku. Jelikož se však objevuje až při velmi těsném přiblížení hrotu ke vzorku, musí zařízení zároveň obsahovat mechanismus na hrubé přiblížení hrotu ze vzdálenosti několika milimetrů až na jednotky nanometrů.

Technika skenovací tunelovací mikroskopie nám umožňuje zobrazovat topografii povrchu s atomárně přesnou rozlišovací schopností. Není však primárně citlivá na polohu atomů, ale na lokální hustotu elektronických stavů. Proto mohou maxima v STM obrazu odpovídat jak topografickým výčnělkům, tak lokální zvýšené hustotě stavů.

Dalším možným využitím STM je vytváření atomárních struktur na povrchu substrátu vlivem mechanického přemísťování jednotlivých atomů tahem či tlakem. Toho však lze dosáhnout pouze za velmi nízkých teplot [8, 11, 13].

Snímky prezentované v Experimentální části a v kapitole 2.3 byly zaznamenány komerčním systémem Aarhus 150 od společnosti SPECS [15].

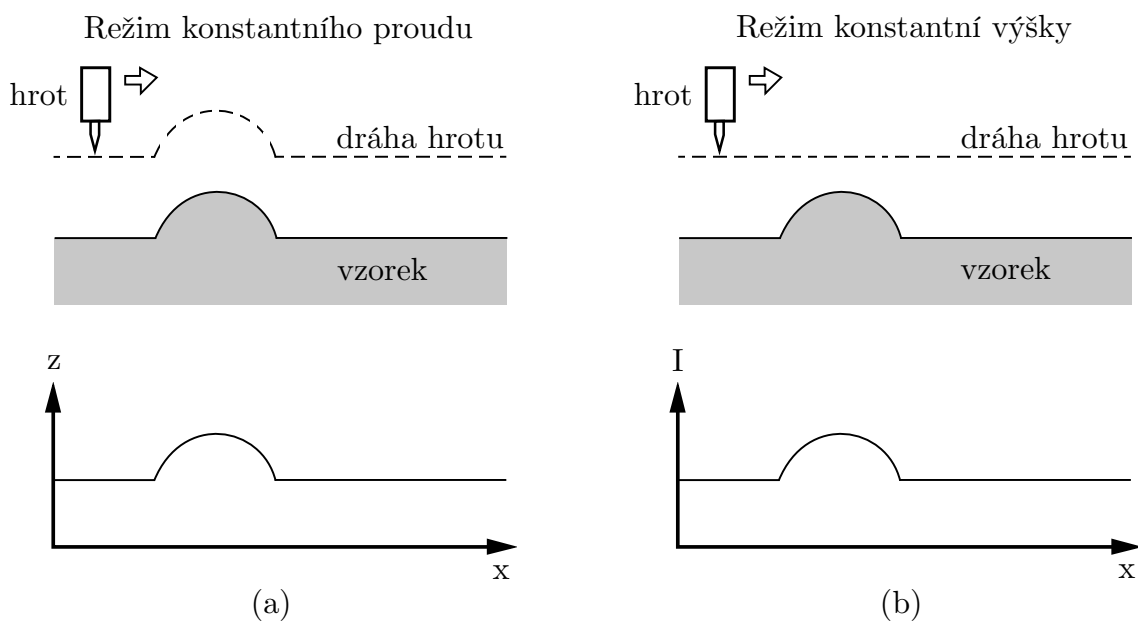
Režimy měření

Pro měření topografie povrchu je důležitých pět hlavních parametrů. Jedná se o souřadnice povrchu x a y , výšku z (vzdálenost hrotu od povrchu), napětí U a tunelovací proud I . Jsou definovány dva hlavní režimy pro provozování STM v závislosti na tom, jaký parametr zvolíme za fixní a jaký za proměnný.

Nejvyužívanější je režim konstantního proudu (Obrázek 2.14a), ve kterém je udržováno konstantní napětí U a tunelovací proud I . Parametry x a y se mění s rastrováním atomárního hrotu po povrchu, měří se parametr z . Ten je ovládán pomocí napětí na piezoelektrickém ovladači tak, aby byl zachován konstantní tunelovací proud. Za ideálních podmínek elektronicky homogenního povrchu znamená konstantní proud konstantní mezeru mezi hrotem a povrchem. Topografie povrchu je dána funkcí $z(x, y)$ výšky v závislosti na pozici hrotu. Výhoda tohoto režimu spočívá v možnosti zkoumat povrchy, které nejsou atomárně ploché. Nevýhodou je pak omezená rychlost skenování zapříčiněná dobou odezvy systému ovládající piezoelektrický ovladač.

Často využívaný je též režim konstantní výšky (Obrázek 2.14b), kdy se udržuje konstantní napětí U a výška z , x a y se opět mění rastrováním atomárního hrotu po povrchu

a měří se tunelovací proud I . Obraz povrchu je dán funkcí $I(x, y)$ tunelovací proudu v závislosti na pozici hrotu. Tímto způsobem lze měřit mnohem rychleji než v režimu konstantního proudu, neboť měření není přímo závislé na rychlosti odezvy systému a na změnách napětí na piezoelektrickém ovladači. Proto je režim konstantní výšky vhodný pro studium dynamických procesů na povrchu. Hlavní nevýhodou je omezení využití této techniky pouze na relativně rovné povrchy, neboť kontakt hrotu se vzorkem by zvláště během rychlého skenování pravděpodobně znamenal zničení atomárně přesného hrotu, jehož obnova je často časově zdlouhavý proces [13].



Obrázek 2.14: Režimy měření skenovacím tunelovacím mikroskopem s ideálním hrotem. Převzato a upraveno z [13].

2.4. UHV KLASTR A EXPERIMENTÁLNÍ METODY

3. Experimentální část

V této kapitole je představen experimentální postup a diskuze získaných výsledků. Předmětem studie je deprotonace molekul BDA vlivem expozice oxidem uhelnatým, jedním ze zbytkových plynů UHV atmosféry. Molekuly BDA o čistotě 97 % dodala společnost Sigma-Aldrich [15]. Jako substrát bylo zvoleno stříbro, konkrétně krystal Ag(100), aby mohl být průběh přeuspořádání molekul v důsledku deprotonace porovnán s výsledky předchozího zkoumání. Krystal stříbra ve tvaru válečku s kruhovými podstavami o průměru 10 mm dodala společnost SPL, tloušťka substrátu je 3 mm. Před vložením do UHV musel být krystal umístěn do speciálního držáku, který zajišťuje možnost manipulace se vzorkem.

3.1. Příprava vzorku

Prvním krokem po založení krystalu do prostředí UHV je jeho odplynění. Toho je dosaženo velmi pomalým zahříváním na pracovní teplotu, při které se následně bude krystal čistit. Dlouhé nízkoteplotní žíhání je nutné k tomu, aby z povrchu postupně desorbovala voda a další molekuly adsorbované za atmosférických podmínek. Počáteční rychlé zvýšení teploty by mělo za následek prudké zvýšení tlaku v komoře. Ten musí zůstat o několik řádů nižší než je nejvyšší přípustný tlak pro provoz turbomolekulárních vývěv odčerpávajících zbytkovou atmosféru.

Odplynění a čištění vzorků je v UHV klastru nejčastěji prováděno v přípravné komoře. Pro následnou depozici molekul se využívá depoziční komora a komora pro molekulární svazkovou epitaxi (viz. Obrázek 2.12 v kapitole 2.4).

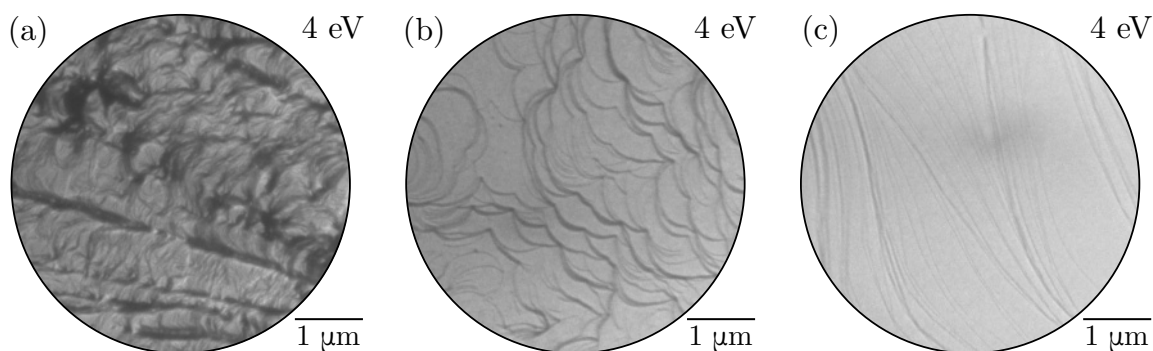
3.1.1. Čištění krystalu

Po odplynění substrátu je možné začít čištění opakujícími se cykly odprašování (angl. *sputtering*) a žíhání (angl. *annealing*). K odprašování se běžně používají kationty argonu Ar^+ , které byly v tomto případě urychlovány na energii 1,0–2,1 keV. Tlak v komoře se po připuštění argonových kationtů udržoval blízko hodnotě $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Doba počátečního odprašování byla 15 minut, v následujících cyklech zpravidla pouze 10 minut. Během tohoto kroku dochází k rozprašování povrchových vrstev materiálu pryč ze substrátu. To umožňuje odstranění nečistot, které není možné odstranit žíháním. Výsledkem je však značně neuspořádaná povrchová struktura, proto je následně potřeba vzorek žíhat.

Podobu nově vzniklého povrchu pak ovlivňuje především průběh žíhání. Použitá teplota musí být dostatečně vysoká, aby umožnila migraci povrchových atomů do termodynamicky stabilních poloh. Zároveň však musí být výrazně nižší než teplota tání materiálu (v případě stříbra se jedná o 962°C). Povrchové atomy mají také tendenci reagovat se zbytkovým plynem v komoře, proto by měl být tlak udržován na co nejnižší hodnotě [8]. Pro vytvoření ideální povrchové struktury je stříbro po dobu přibližně 10 minut zahříváno žhavicím vláknem na teplotu $520–535^\circ\text{C}$. Na této teplotě je následně minutu udržováno. Během následujících sedmi minut dochází k postupnému snižování teploty na $350–380^\circ\text{C}$, kdy je proud na žhavicím vlákně vypnut. Následující cyklus odprašování se zahajuje bez čekání na zchladnutí vzorku na pokojovou teplotu.

3.1. PŘÍPRAVA VZORKU

Byl-li substrát po založení do UHV a odplynění používán, je pro opětovné získání atomárně čistého povrchu potřeba zopakovat výše zmíněný cyklus třikrát za sebou. Jde-li se o nově založený krystal, cyklů je zpravidla potřeba udělat více. Jelikož jsem byl v průběhu měření nucen původní krystal vyměnit, je detailně zmapováno postupné zlepšování povrchové struktury krystalu. Ihned po založení krystalu do systému UHV a následném odplynění se na povrchu nacházely vysoké shluky atomů stříbra znemožňující depozici molekul (Obrázek 3.1a). Pro získání požadované kvality povrchu (Obrázek 3.1c) bylo vykonáno více než deset cyklů odprašování a žíhání, přičemž prvotního rozpuštění shluků atomů bylo dosaženo dlouhým (>30 minut) žíháním na teplotě 520°C . Kontrola povrchu probíhala v LEEM, avšak přímo v přípravné komoře je možné použít LEED. Tato metoda je však schopna odhalit pouze závažné nedostatky a neposkytuje přehled o tvaru a délce atomárních schodů.



Obrázek 3.1: Čištění povrchu Ag(100). (a) Snímek reálného povrchu ihned po vložení do systému UHV a následném odplynění krystalu. Povrch měl neuspořádanou strukturu a nacházely se na něm shluky atomů stříbra o výšce mnoha atomárních vrstev. (b) Pohled na povrch substrátu po vykonání několika cyklů odprašování a žíhání. Došlo k rozpuštění shluků atomů a vytvoření atomárních schodů o výšce několika atomárních vrstev, které se na snímku jeví jako tmavé čáry. (c) Snímek ideálního povrchu krystalu, kterého bylo dosaženo více než deseti cykly odprašování a žíhání. Atomární schody jsou nyní víceméně rovnoběžné a vysoké vždy jen jednu atomární vrstvu. Měřeno pomocí LEEM v režimu BF.

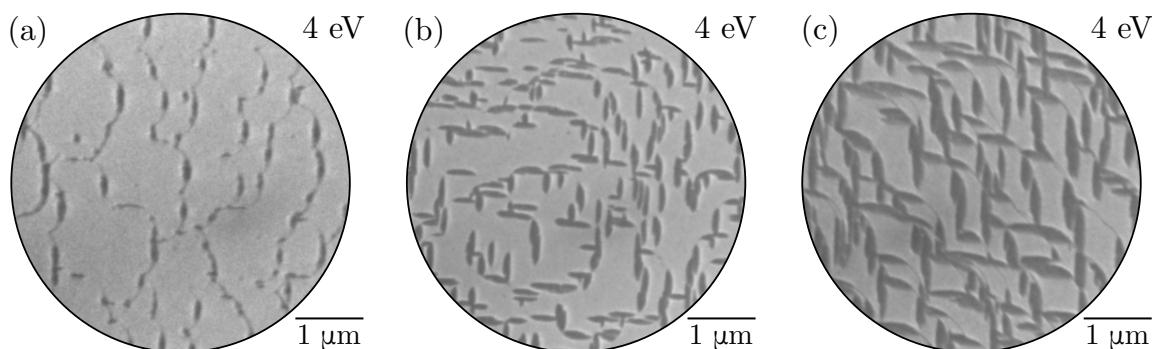
3.1.2. Depozice molekul

Depozice molekul standardně probíhá v depoziční komoře či v komoře pro molekulární svazkovou epitaxi (viz. Obrázek 2.12). Nanášení adsorbátu na substrát zprostředkovává efuzní cela popsaná v kapitole 2.1. Před začátkem depozice je nejprve nutné efuzní celu odplynit. To se provádí velmi pomalým (>1 hodina) zahříváním kalíšku s molekulami až na teplotu depozice, díky čemuž dojde k postupnému odstranění adsorbovaného plynu. Během zahřívání zároveň dochází k sublimaci molekul z kelímku do prostoru cely, což však není nežádoucí jev. Tento proces je nutný, neboť molekuly z povrchu kelímku jsou dlouhodobě vystaveny nečistotám ze zbytkové atmosféry. Dosažením požadované teploty ještě před začátkem depozice se také zajistí stabilní tok částic.

Následně je možné přistoupit k samotné depozici molekul otevřením uzavěry efuzní cely. Substrát byl umístěn přibližně 10 cm před kolimátor cely se zahříváním kalíškem, aby docházelo přednostně k desublimaci molekul na povrch vzorku. Během depozice byl substrát udržován na pokojové teplotě, zatímco ideální teplota molekul byla z předcházejí-

cích experimentů stanovena na 150 °C. Tlak v komoře během depozice nebyl nikdy vyšší než $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Za těchto podmínek byla rychlost depozice přibližně monovrstva za 10 minut. Protože jsem prováděl více sad měření s různým pokrytím, bude na začátku každé kapitoly uvedena doba depozice a výsledné pokrytí.

Při první sadě měření byla depozice molekul prováděna přímo v LEEM, aby mohla být sledována kinetika růstu molekulárních ostrůvků (Obrázek 3.2). Teplotní parametry depozice se neměnily. V komoře LEEM však byl mírně odlišný základní tlak, substrát se nacházel v jiné vzdálenosti od kolimátoru efuzní cely a také nebyl umístěn ve směru kolmém na kolimátor. Na výslednou samouspořádanou strukturu neměla změna těchto parametrů žádný vliv, pouze se prodloužil čas potřebný pro depozici požadovaného pokrytí. Co však mělo vliv na molekulární strukturu byl elektronový paprsek mapující povrch substrátu, a to jak během depozice, tak při klasickém měření. Účinky dopadu elektronového svazku jsou větší pro vyšší energie elektronů (10 eV a více), které se v případě tohoto vzorku používají pouze pro pozorování difrakce, nikoliv pro sledování povrchu ve světlem poli. I přesto bylo nutné snímky pořídit během několika sekund a následně se přesunout na jiné místo vzorku. Při dlouhodobém sledování stejného místa docházelo k lokálnímu ovlivnění rychlosti depozice.



Obrázek 3.2: Růst molekulárních ostrůvků BDA na Ag(100) během depozice. Ostrůvky se jeví jako tmavá místa na světlém substrátu. (a) Snímek stavu povrchu po jedné minutě depozice, na němž lze vidět, že molekulární ostrůvky nukleovaly v místech atomárních schodů. (b) Stav povrchu po osmi minutách depozice. Jak lze vidět, k růstu molekulárních ostrůvků docházelo převážně ve směru atomárních schodů. (c) Snímek povrchu po dvaceti minutách depozice, kdy bylo nadeponováno přibližně 45 % monovrstvy. Měřeno pomocí LEEM v režimu BF.

3.2. Parametry prezentovaných snímků

Difrakční obrazce všech experimentů byly snímány technikou LEEM v režimu LEED. Použity byly vždy elektrony o energii 10 eV. Pro většinu snímků byla též použita první mikrodifrakční clona (viz. Obrázek 2.13), která zlepšila ostrost difrakčního obrazce a zároveň umožňovala pozorovat více domén orientace zároveň. Pro získání snímků jediné domény byla v případě potřeby použita třetí či čtvrtá difrakční clona, která umožňuje průchod pouze velmi úzkému svazku elektronů. Difrakční clona se do systému zasouvá během pozorování reálného povrchu vzorku.

Snímky reálného povrchu vzorku byly taktéž měřeny technikou LEEM, avšak v režimu BF. Energie elektronů byla v tomto případě 4 eV nebo 6 eV, v závislosti na aktuálně

3.3. EXPERIMENTY S 50% POKRYTÍM

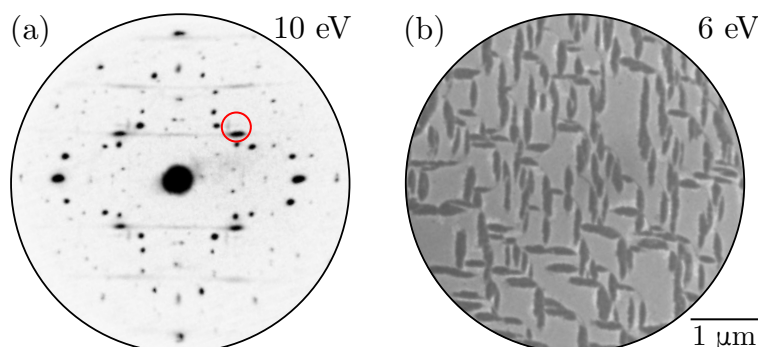
pozorovaném fázovém uspořádání molekul a pokrytí substrátu. Změna energie elektronů při pozorování v režimu světlého pole mění pouze kontrast mezi molekulárními ostrůvky a zbytkem substrátu, jiný vliv nebyl při měření pozorován. Všechny prezentované snímky světlého pole v experimentální části této práce mají průměr $5\text{ }\mu\text{m}$. Pro zlepšení ostrosti reálného obrazu povrchu byla během všech měření používána třetí nebo čtvrtá kontrastní clona. Ta se do systému zasouvá během pozorování v difrakčním módu, přičemž je potřeba, aby centrální stopa ležela uprostřed kruhové plochy, která je clonou vymezena. Během práce s kontrastní clonou musí být difrakční clona vytažena a naopak.

3.3. Experimenty s 50% pokrytím

3.3.1. Výchozí experiment

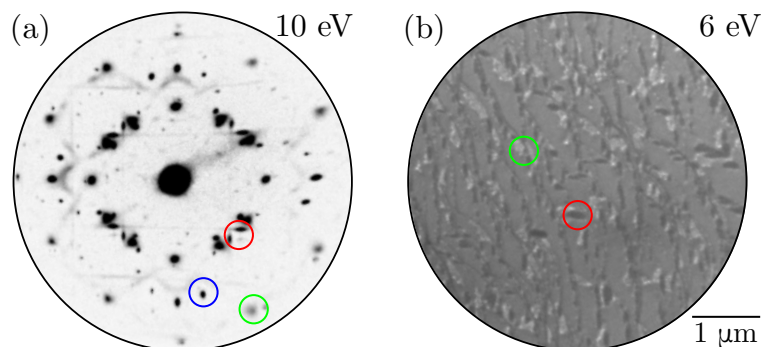
Po ukončení depozice a uzavření uzávěry efuzní cely bylo možné připustit do komory nízkoenergievého elektronové mikroskopu oxid uhelnatý a sledovat, zda dokáže vyvolat deprotonaci molekul BDA deponovaných na substrátu Ag(100). Pro výchozí měření bylo zvoleno pokrytí 50 % monovrstvy. K dosažení tohoto pokrytí byl potřebný čas depozice 26 minut, přičemž depozice probíhala v LEEMu. Referenční tlak CO ovládaný ventilem na komoře LEEMu byl pro toto měření $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Je důležité zmínit, že tlak v komoře po nastavení požadované hodnoty postupně klesal. Protože se ovládá manuálním ventilem, bylo potřeba jej v prvních několika hodinách experimentu pravidelně kontrolovat. K dlouhodobé stabilizaci tlaku na nastavené hodnotě docházelo zpravidla 3 – 5 hodin od začátku expozice. Počáteční difrakční obrazec odpovídal fázi α v souladu s předchozími měřeními prezentovanými v kapitole 2.3.

Po hodině experimentu byla v difrakčním obrazci zřetelně vidět fáze β , společně s fází α (Obrázek 3.3a). To je první důležitý rozdíl ve vývoji samouspořádaných fází oproti dosavadním měření. Koexistence prvních dvou fází byla během žíhání pozorována pouze na velmi krátkou dobu v malém rozsahu teplot [7]. Oproti stavu před připuštěním CO také nebyla pozorována nukleace nových ostrůvků tvořených fází β jako v případě žíhání, pouze se na okrajích molekulárních ostrůvků začaly objevovat plochy s odlišným kontrastem oproti původní fázi (Obrázek 3.3b). Tyto světlé plochy se během následujících hodin postupně rozšiřovaly na úkor tmavých molekulárních ostrůvků tvořených plně protonovanými molekulami.



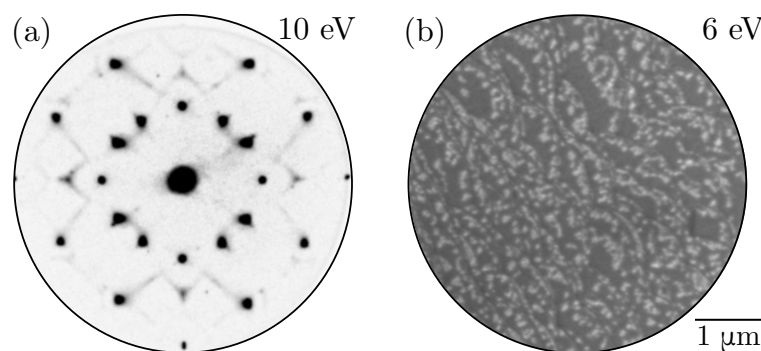
Obrázek 3.3: Růst fáze β na úkor fáze α . (a) Difrakční obrazec zachycující koexistenci fází. Červeně zakroužkován je příspěvek od zbylých α domén. Měřeno pomocí LEEM v režimu LEED. (b) Snímek reálného povrchu vzorku měřený technikou LEEM v režimu BF.

Tři hodiny po připuštění plynu CO začala být v difrakčním módu pozorována zcela nová fáze v koexistenci s původní fází α i fází β , po další hodině už se jednalo o nejzastoupenější fázi (Obrázek 3.4a). Protože nebyla pozorována zřetelná fáze γ , bylo na místě domnívat se, že se jedná o fázi tvořenou plně deprotonovanými molekulami BDA. Na snímcích světlého pole (Obrázek 3.4b) je již pozorovatelná dominance světlých ploch pravděpodobně zastupujících semi-deprotonované a plně deprotonované molekulární domény, přičemž došlo k zásadnímu zmenšení velikosti pozorovaných molekulárních ostrůvků.



Obrázek 3.4: Koexistence fází α , β a ϵ . (a) Difrakční obrazec s vyznačenými difrakčními body odpovídajícími jednotlivým fázím. Červeně je zakroužkován příspěvek domén α fáze, modře β fáze, zeleně ϵ fáze. Měřeno v režimu LEED. (b) Pohled na reálný povrch vzorku. Červeně je označena oblast s doménou odpovídající plně protonovaným molekulám, zeleně je pak označena oblast s doménou odpovídající pravděpodobně plně deprotonovaným molekulám. Měřeno v režimu BF.

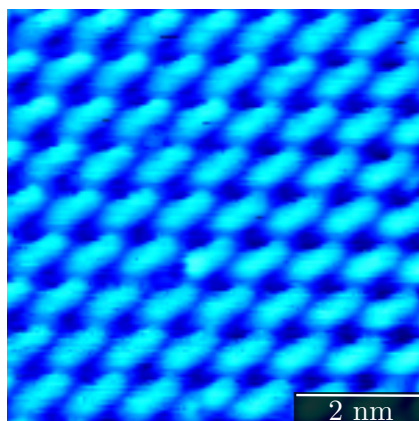
V následujících hodinách se přeuspořádání molekul zpomalilo, i nadále však byl zřetelný trend ústupu fází α a β ve prospěch nové fáze. Deset hodin po zahájení experimentu byly v difrakčních obrazcích stále zřejmé zbytky fáze α , proto bylo poslední měření provedeno následující den. Po dvaceti hodinách od zahájení expozice plynem CO byly molekuly uspořádány v konečné fázi nazvané ϵ (Obrázek 3.5a a 3.5b). Molekulární ostrůvky se rozdělily na mnohem menší části, pozorované pokrytí bylo na konci transformace přibližně 25 %. Ostrůvky se převážně nacházely poblíž atomárních schodů, avšak nemalá část z nich se vyskytovala na místech bez zjevného povrchového defektu.



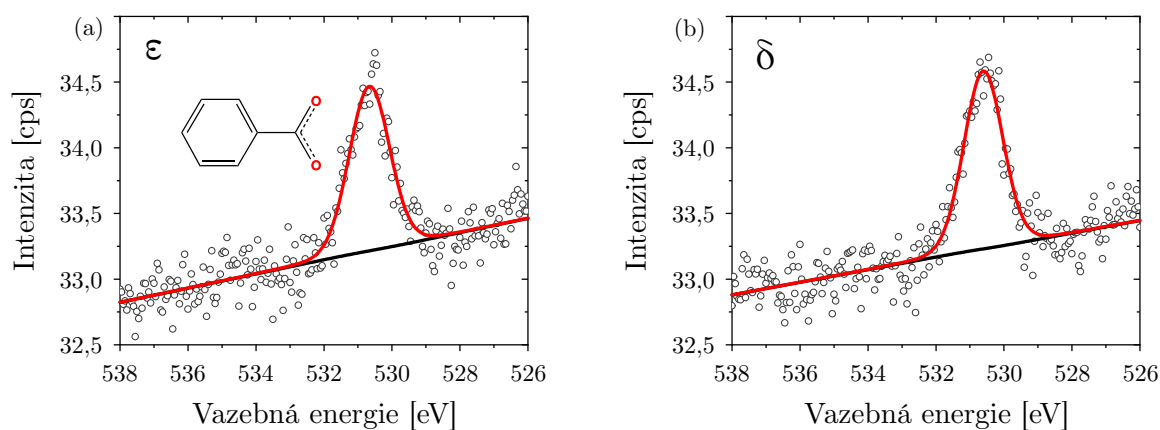
Obrázek 3.5: Nová fáze ϵ odpovídající plně deprotonovaným molekulám. (a) Difrakční obrazec naměřený v režimu LEED. (b) Snímek reálného povrchu vzorku získaný v režimu BF.

3.3. EXPERIMENTY S 50% POKRYTÍM

Následně byla nová fáze měřena na STM (Obrázek 3.6) a XPS (Obrázek 3.7a). XPS měření potvrdilo, že se jedná o fázi tvořenou plně deprotonovanými molekulami, tedy chemicky shodnou s δ fází (Obrázek 3.7b) pozorovanou při žíhání vzorku. Po dvaceti čtyřech hodinách měření na STM a XPS byl vzorek zkontrolován v LEEM, přičemž difrakční obrazce i snímky světlého pole zůstaly nezměněny. Poté byl vzorek zahřát na teplotu přibližně 50 °C, čímž postupně došlo k přeuspořádání molekul do fáze δ . Po následném ochlazení vzorku na pokojovou teplotu již nedošlo k zpětnému přeuspořádání molekul.



Obrázek 3.6: STM pohled na uspořádání molekul tvořících fázi ϵ . Molekuly jsou vůči sobě orientovány ve smyslu head-to-head, tedy podobně jako v případě α fáze. Vzdálenost mezi středy dvou molekul, které sdílejí dlouhou osu, je však větší než v původní fázi. Další rozdíl oproti původní α fázi je ten, že se na tvorbě molekulární sítě už nepodílejí vodíkové vazby. Jak ukazuje analýza XPS, veškeré karboxylové skupiny byly deprotonovány. Snímek pořízen doc. Čechalem.

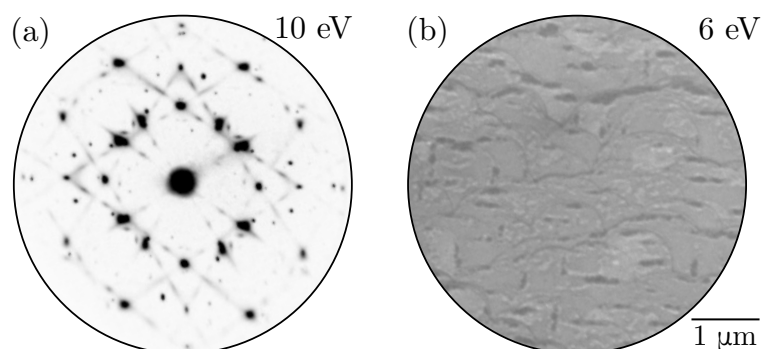


Obrázek 3.7: XPS analýza fáze ϵ a fáze δ . V každém z grafů je možné vidět jediný pík, který odpovídá kyslíku vázanému dvojnou vazbou na uhlík. To znamená, že se v obou fázích vyskytují pouze deprotonované karboxylové skupiny a fáze jsou chemicky ekvivalentní. Grafy byly vytvořeny doc. Čechalem.

3.3.2. Další experimenty s 50% pokrytím

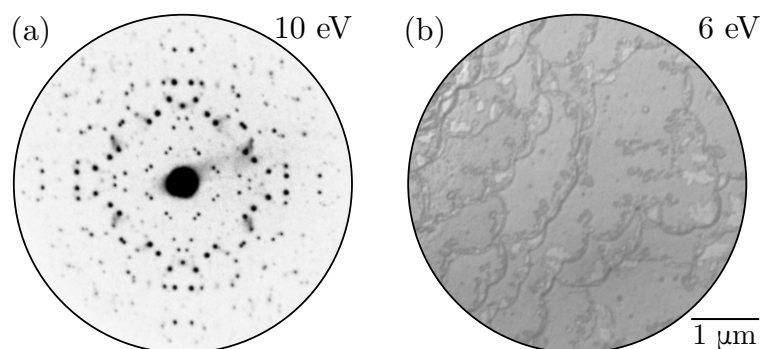
Jelikož došlo ke kompletní deprotonaci molekul BDA, byly výchozí podmínky považovány za použitelné i pro další měření. Pokračovalo se tedy v měření při zachování původního pokrytí s cílem určit závislost rychlosti kompletní transformace molekul na tlaku plynu CO. Z následujících měření však nevyplývala jednoznačná korelace mezi tlakem a dobou potřebnou pro deprotonaci všech karboxylových skupin.

Při experimentu s tlakem $2 \cdot 10^{-8}$ mbar, tedy polovičním oproti výchozímu měření, byl vzorek vystaven plynu po dobu 48 hodin. I po této době byly na pořizovaných snímcích zřetelně patrné zbytky fází α a β (Obrázek 3.8a a 3.8b).



Obrázek 3.8: Stav fázové transformace molekul BDA na povrchu Ag(100) po 48 hodinách v atmosféře CO o tlaku $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. (a) Difrakční obrazec zobrazující koexistenci fází α , β a ϵ . Naměřeno v režimu LEED. (b) Pohled na reálný povrch vzorku. Snímek získán v režimu BF.

Experiment s tlakem $5 \cdot 10^{-9}$ mbar pak odhalil doposud nepozorované difrakční obrazce (Obrázek 3.9a). Při pohledu na povrch vzorku (Obrázek 3.9b) bylo zřejmé, že deprotonace postupuje s různou rychlostí na různých místech vzorku, díky čemuž nebylo možné určit konkrétní fázi, ve které se systém nachází.

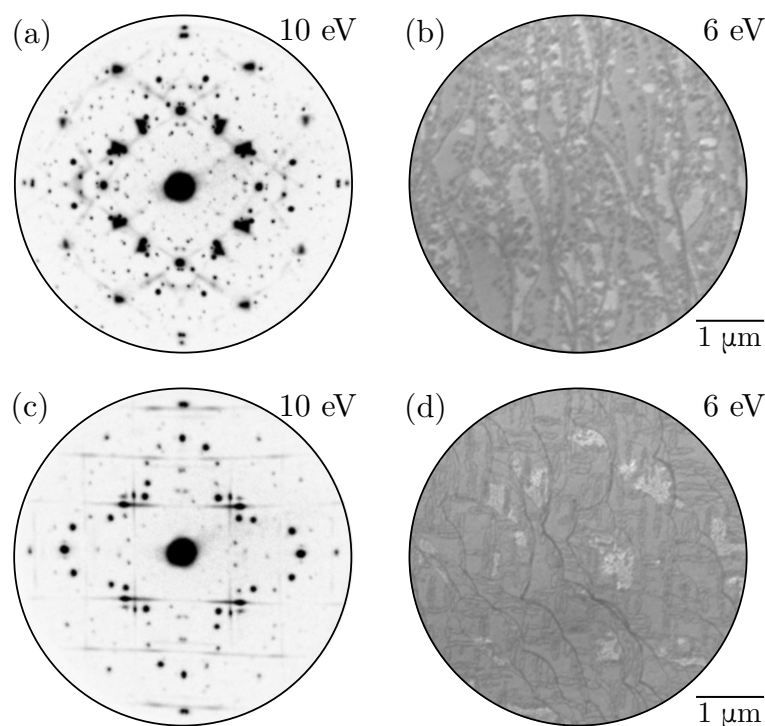


Obrázek 3.9: Nové fázové uspořádání molekul BDA na Ag(100) způsobené nerovnoměrnou deprotonací. (a) Difrakční obrazec získaný v režimu LEED. (b) Snímek reálného povrchu vzorku naměřený v režimu BF.

Po více než třech dnech od začátku experimentu začala být dominantní fáze ϵ (Obrázek 3.10a a 3.10b). V tuto chvíli bylo nutné kvůli jinému naléhavému měření expozici přerušit a vzorek ze zařízení vytáhnout. Po hodině a půl mimo atmosféru CO molekuly samovolně přešly do stavu semi-deprotonované fáze β se zřetelným podílem fáze α (Obrázek 3.10c a 3.10d). Tento jev nebyl dříve pozorován, neboť žihání i expozice oxidem uhelnatým byla

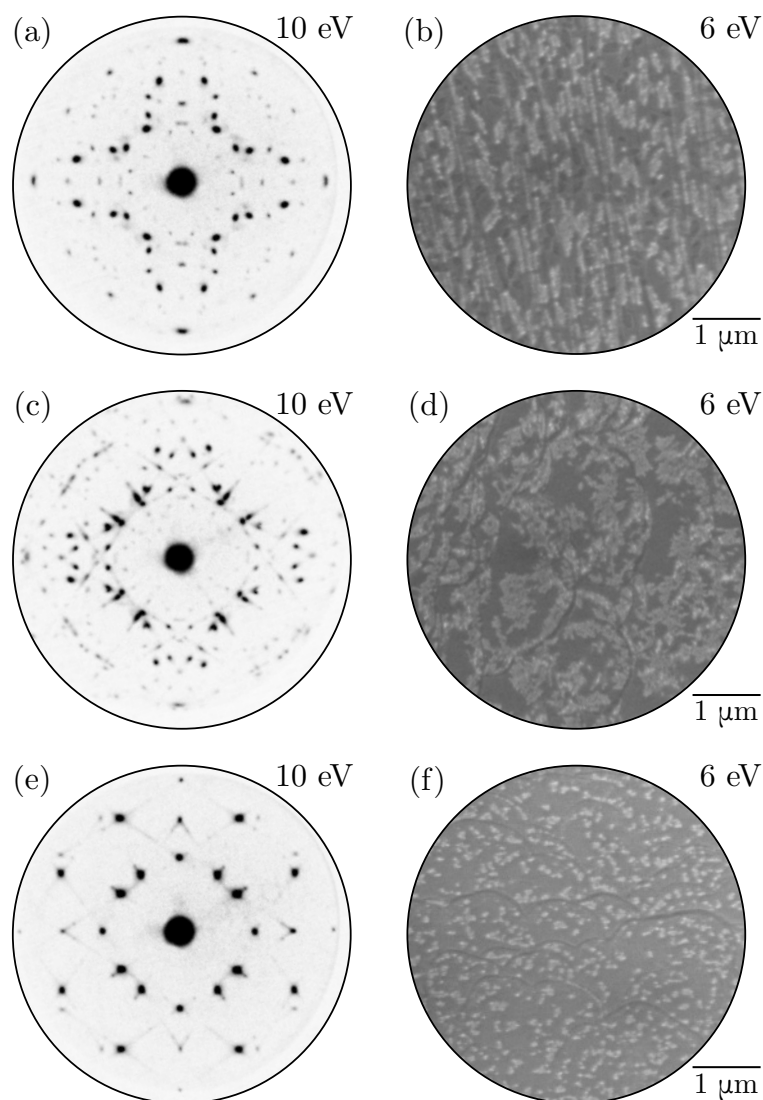
3.3. EXPERIMENTY S 50% POKRYTÍM

vždy ukončena až po dokončení transformace molekul do konečné fáze obsahující pouze plně deprotonované molekuly BDA. Nabízely se dvě možná vysvětlení. Prvním z nich bylo, že pokud není fáze ϵ na povrchu dominantní, mají zřejmě molekuly schopnost zpětně navázat vodík a přeuspořádat se do stabilní fáze β . Toto vysvětlení však nevyhovuje znalosti, že po deprotonaci dochází k desorpci vodíku z povrchu (viz. kapitola 2.3.1). Proto se přikláníme k předpokladu, že po odčerpání oxidu uhelnatého dojde k částečnému rozpuštění domén tvořených převážně deprotonovanými molekulami, které jsou nahrazeny doménami tvořenými plně protonovanými molekulami. Ty se stále mohou nacházet v 2D molekulárním plynu, a to tehdy, pokud v něm uvažujeme princip náhodné deprotonace.



Obrázek 3.10: Zpětné přeuspořádání molekul BDA na Ag(100) způsobené odčerpáním CO. (a) Difrakční obrazec před odčerpáním CO atmosféry a (c) po něm. (b) Pohled na reálný povrch vzorku před odčerpáním CO atmosféry a (d) po něm.

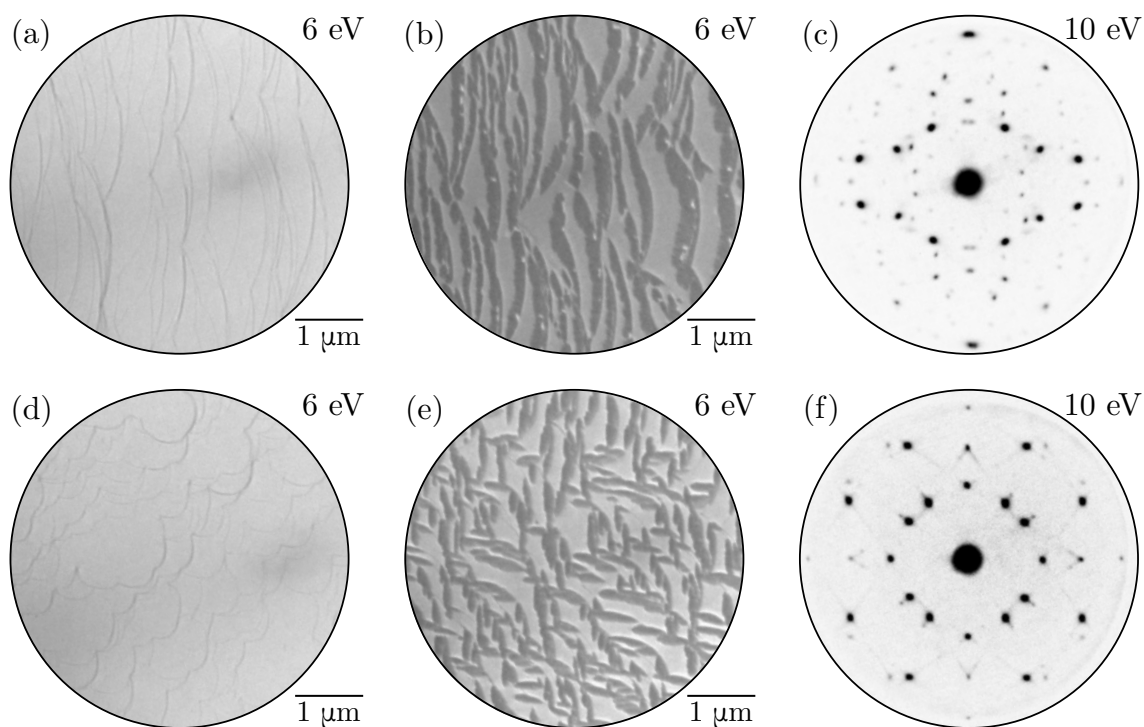
Poslední experiment s 50% pokrytím, který odhalil zásadní faktor vstupující do kinetiky fázové transformace molekul BDA na povrchu Ag(100), byl proveden s tlakem $8 \cdot 10^{-8}$ mbar, tedy dvojnásobným oproti výchozímu měření. Ačkoliv doba expozice byla 24 hodin, tedy více než při výchozím měření, byla na mnoha místech vzorku pozorována fáze β s pouhými náznaky fáze ϵ (Obrázek 3.11a a 3.11b). Tento stav byl pozorován převážně v místech dlouhých rovných atomárních schodů. Na okraji vzorku však byly nalezeny oblasti s neideálními půlkruhovými schody. V těchto oblastech molekuly plně deprotonovaly a samouspořádaly se do fáze ϵ (Obrázek 3.11e a 3.11f). Mezi těmito okrajovými oblastmi a oblastmi blíže středu vzorku bylo pozorováno přechodové pásmo o šířce několik desítek μm , na kterém byly molekuly uspořádány do fáze γ_2 , tedy do fáze, která v předchozích měřeních nebyla vůbec pozorována. (Obrázek 3.11c a 3.11d).



Obrázek 3.11: Různá fázová uspořádání molekul BDA na Ag(100) pozorovaná na různých místech vzorku po expozici plynem CO. Levý sloupec porovnává difrakční obrazce odpovídající fázím (a) β , (c) γ_2 a (e) ϵ . V pravém sloupci jsou snímky reálného povrchu vzorku odpovídající fázím (b) β , (d) γ_2 a (f) ϵ .

3.4. Diskuze k experimentům s 50% pokrytím

Zpětný pohled na výsledky předchozích měření odhalil zajímavou závislost mezi délkou a tvarem atomárních schodů, a molekulárních ostrůvků a rychlostí fázové transformace molekul. Je-li délka atomární schodů v jednotkách μm a jejich uspořádání je víceméně rovnoběžné (Obrázek 3.12a), dochází na daných místech při depozici k samouspořádání molekul do dlouhých molekulárních ostrůvků protažených ve směru atomárních schodů (Obrázek 3.12b). Jestliže jsou atomární schody dlouhé pouze několik stovek nm a orientované do více směrů (Obrázek 3.12d), jsou deponované molekulární ostrůvky mnohem menší, avšak díky zachování stejného pokrytí je jich více (Obrázek 3.12e). Jelikož deprotonace karboxylových skupin probíhá postupně od krajů ostrůvků, závisí rychlost transformace na velikosti jednotlivých ostrůvků. V případě dlouhých atomárních schodů jsou deponované molekulární ostrůvky tak velké, že kompletní deprotonace molekul nacházejících se uprostřed těchto ostrůvků neproběhne ani za dlouhé expozice při vysokém tlaku plynu. (Obrázek 3.12c) Molekuly tvořící menší ostrůvky dokážou plně deprotonovat i ve středu těchto ostrůvků. (Obrázek 3.12f)



Obrázek 3.12: Vliv tvaru atomárních schodů na průběh fázové transformace. (a) Pohled na reálný povrch vzorku s dlouhými atomárními schody před depozicí a (b) po depozici molekul BDA. (c) Difrakční obrazec odpovídající fázi β pozorovaný po dostatečně dlouhé expozici plynem CO za vysokého tlaku. (d) Pohled na reálný povrch vzorku s krátkými atomárními schody před depozicí a (e) po depozici. (f) Difrakční obrazec odpovídající fázi ϵ pozorovaný za stejných podmínek jako v případě (c), pouze na jiném místě vzorku.

Pro ověření tohoto tvrzení byl proveden experiment, při kterém došlo k depozici celé monovrstvy. Depozice probíhala v LEEM a trvala 77 minut. Vzorek byl po dobu 24 hodin vystaven tlaku $8 \cdot 10^{-8}$ mbar, přičemž se molekuly po celou dobu měření nacházely ve fázi α . To je zásadní rozdíl oproti experimentům sledujícím chování monovrstvy během

žihání vzorku. Tehdy byly pozorovány nové fáze α a γ_3^c a postupná desorpce části molekul. Díky tomu nakonec došlo k přeuspořádání molekul do fáze δ obsahující pouze plně deprotonované molekuly stejně jako v případě sub-monovrstvy [15].

Kvalitativní vysvětlení průběhu transformace molekul vyžaduje jiný přístup, než jaký byl použit v případě žihacích experimentů. Tehdy se pro přechod z počáteční α fáze do β fáze předpokládala náhodná deprotonace molekul po celé ploše molekulárních ostrůvků. Jakmile bylo dosaženo kritické teploty a tedy i kritického poměru karboxylových a karboxylátových skupin, došlo velmi rychle k nukleaci nových domén a rozpuštění těch původních [7, 14]. K fázové transformaci vyvolané expozicí oxidem uhelnatým však nedochází skokově, nýbrž postupně, přičemž rychlost deprotonace se snižuje s rostoucím podílem karboxylátových skupin. Reakce také neprobíhá po celé ploše molekulárních ostrůvků, ale postupuje od okrajů ke středu. To se projevuje změnou kontrastu příslušných domén na snímcích světlého pole.

Z pozorování lze usoudit, že k deprotonaci molekul dochází ve 2D molekulárním plynu za současného zmenšování α domén tvořených plně protonovanými molekulami. Průběh transformace naznačuje, že jsou tyto molekuly postupně, od okrajů ostrůvků směrem k jejich středu, nahrazovány molekulami deprotonovanými, což se na začátku transformace projeví jako vznik fáze β v koexistenci s fází α . Do difrakčního obrazce fáze α přispívají plně protonované molekuly ze středu molekulárních ostrůvků, difrakční obrazce odpovídající fázi β pak tvoří okraje α domén společně s doménami plně deprotonovaných molekul. S postupující transformací se zvětšuje šířka pásma plně deprotonovaných molekul, což má za následek koexistenci všech pozorovaných fází. K výše popsaným fázím α a β se přidává difrakční obrazec fáze ϵ , k němuž přispívají výhradně molekuly na okraji molekulárních ostrůvků. Jak deprotonace postupuje do středů ostrůvků, mizí fáze α na úkor fází β a ϵ . V konečné fázi, která je časově nejdelší, dochází k deprotonaci posledních molekul ze středů původních molekulárních ostrůvků, což se v difrakčním obrazci projeví „čistou“ fází ϵ .

S postupující transformací dochází zároveň k přechodu části molekul z okrajů molekulárních ostrůvků do 2D molekulárního plynu. To vysvětluje snížení pokrytí molekulárními ostrůvky z původních 50 % na konečných 25 %. Přesáhne-li velikost původních ostrůvků určitou kritickou velikost, dojde k postupnému obalení protonovaných molekul ve středech molekulárních ostrůvků vrstvou plně deprotonovaných molekul, což způsobí ukončení transformace. V případě celé monovrstvy se na povrchu nenachází žádný molekulární plyn, proto deprotonace vůbec nenastává.

Výše uvedené vysvětlení je pouze hypotetické, avšak dalo by se ověřit zopakováním experimentu s 50 – 60% pokrytím a rovnými terasami. V momentě, kdy by transformace ustala, by se naměřily snímky dark fieldu, které by odhalily části molekulárních ostrůvků přispívající ke konkrétním fázím. Toto měření však již nebylo možné provést, neboť v době analýzy výsledků, kdy se ukázala potřeba změřit dark fieldové snímky, již byly změněny podmínky depozice molekul BDA. Efuzní cela byla nahrazena za jinou, čímž došlo ke změně depozičních parametrů, zvláště pak teploty a rychlosti depozice. Tato změna zásadně mění tvar a distribuci deponovaných molekulárních ostrůvků. Ty se v nových podmínkách netvoří v místech atomárních schodů, ale kdekoli na povrchu vzorku. Také nemají charakteristický protáhlý tvar (Obrázek 3.2), nýbrž jsou kruhové. V tomto stavu jistě lze nadále zkoumat expozici molekul ať už plynem CO či žiháním, avšak nelze napodobit podmínky popsané výše. Výsledky získané za těchto podmínek by nebyly průkazné.

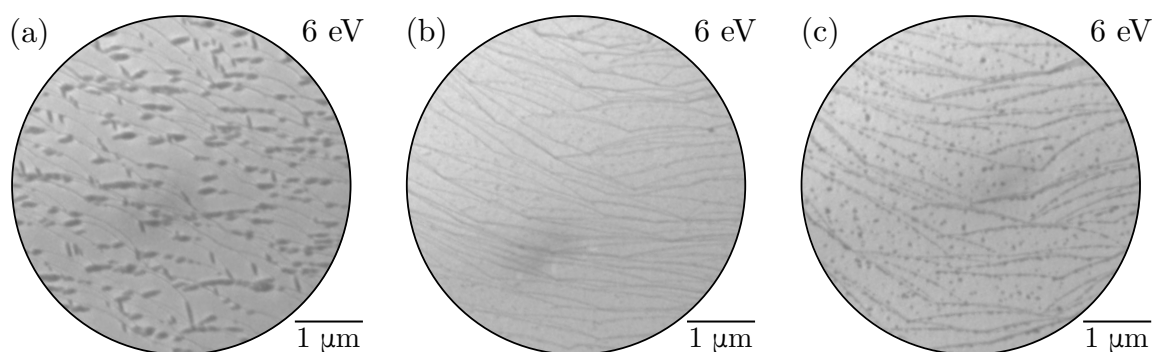
3.5. Experimenty s 15% pokrytím

Jak bylo popsáno v předcházejících odstavcích, na kinetiku transformace molekul má zásadní vliv velikost a tvar molekulárních ostrůvků. Cílem práce je však popsat kinetiku v závislosti na tlaku plynu CO, kterému je vzorek vystaven. Z toho důvodu bylo nutné eliminovat ostatní faktory, které by na kinetiku mohly mít vliv. Z průběhu předcházejících experimentů bylo zřejmé, že 50% pokrytí se nachází na rozmezí, kdy ještě může proběhnout celá transformace molekul a kdy už ne. Proto bylo rozhodnuto provést novou sadu měření na vzorku s mnohem nižším pokrytím. Problémem je však skutečnost, že čím nižší je pokrytí molekulárními ostrůvky, tím méně zřetelné jsou měřené difrakční obrazce. Bylo proto potřeba najít kompromis mezi schopností přesně definovat jednotlivé fáze molekul na stříbře a omezením vlivu velikosti molekulárních ostrůvků na rychlost a průběh transformace. Po analýze doposud získaných dat jsme se rozhodli pro 15% pokrytí.

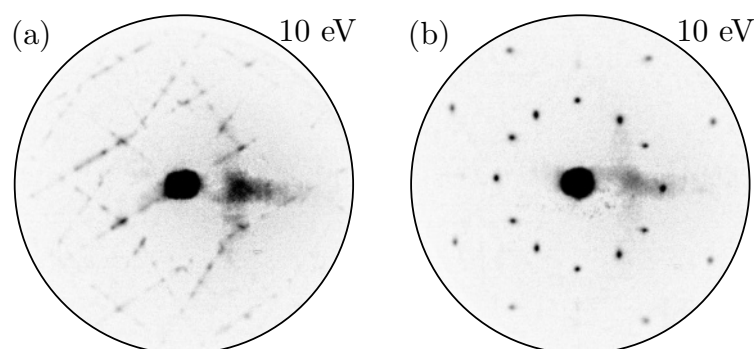
Depozice molekul před každým experimentem z druhé sady měření probíhala v depoziční komoře. Jelikož se v ní nachází nižší základní tlak než v LEEM a ústí kolimátoru efuzní cely je zde umístěno kolmo na vzorek, čas depozice se významně zkrátil. Navíc bylo předchozími depozicemi v LEEM zjištěno, že rychlost zvětšování molekulárních ostrůvků je největší ihned po začátku depozice, přičemž s rostoucí monovrstvou se postupně snižuje. Všechny tyto faktory způsobily, že se doba potřebná pro depozici požadovaného pokrytí zkrátila na 1,5 – 2,0 minuty.

3.5.1. Výchozí experiment

Ačkoliv mezi první a druhou sadou měření uběhlo několik měsíců během nichž byla efuzní cela s molekulami BDA přesunuta z LEEM do depoziční komory, na tvar deponovaných molekulárních ostrůvků to nemělo žádný vliv. Jejich nukleace opět probíhala v místech atomárních schodů, přičemž po ukončení růstu se jednalo o plochy protažené ve směru schodů (Obrázek 3.13a). Pro výchozí měření byl opět zvolen tlak plynu CO $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Během první hodiny od začátku expozice došlo k rozpuštění většiny původních molekulárních ostrůvků, aniž by vznikly jakékoliv nové. Tomuto stavu odpovídal i difrakční obrazec, na kterém v daném momentě nebyly zjevné žádné difrakční body. Následně započala nukleace nových ostrůvků kruhového tvaru. Ty lze velmi slabě pozorovat na Obrázku 3.13b, který zároveň ukazuje úplné rozpuštění původních ostrůvků vzniklých po depozici. Difrakce odhalila, že nové ostrůvky byly tvořeny molekulami ve fázi γ_2 , která v původních měřeních s 50% pokrytím téměř nebyla pozorována (Obrázek 3.14a). V průběhu následujících hodin ostrůvky mírně rostly a na snímcích světlého pole se zlepšoval jejich kontrast vůči substrátu. Difrakce odhalila postupný růst fáze ϵ obsahující plně deprotonované molekuly na úkor fáze γ_2 . Po čtyřech hodinách od zahájení expozice byla transformace molekul dokončena. Difrakční snímky (Obrázek 3.14b), stejně jako snímky světlého pole (Obrázek 3.13c), odpovídaly plně deprotonované fázi ϵ , pouze se změnil kontrast molekulárních ostrůvků vůči substrátu v porovnání s experimenty s 50% pokrytím.



Obrázek 3.13: Fázová transformace molekul při 15% pokrytí na snímcích světelného pole. (a) Snímek pořízený po ukončení depozice odpovídající α fázi. (b) Pohled na povrch vzorku po transformaci na γ_2 fázi. (c) Snímek povrchu vzorku po kompletní deprotonaci molekul tvořících molekulární ostrůvky.



Obrázek 3.14: (a) Difrakční obrazec odpovídající fázi γ_2 molekul BDA na Ag(100) při 15% pokrytí a expozici CO. (b) Difrakční obrazec odpovídající fázi ϵ pozorovaný při měřeních s 15% pokrytím.

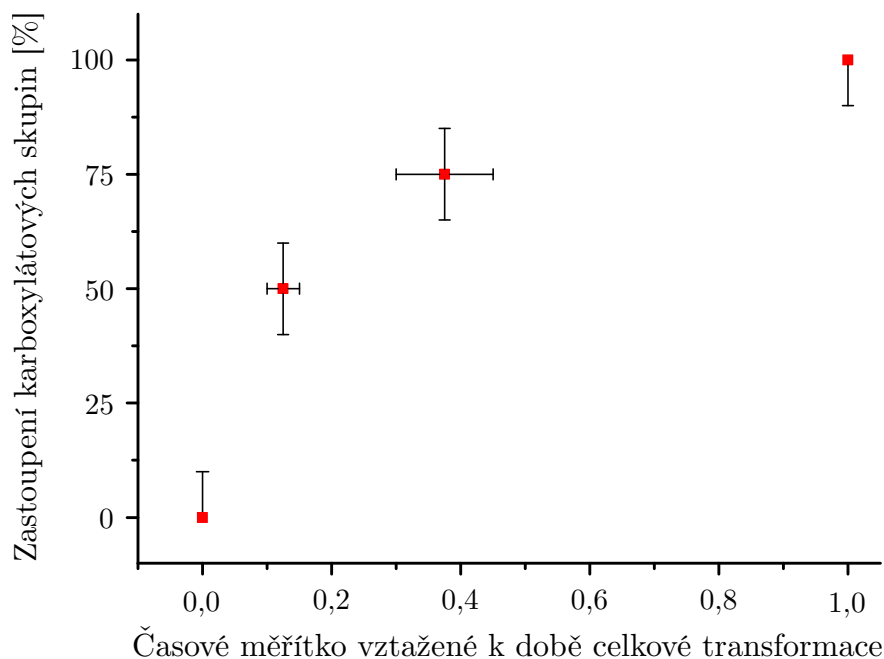
3.5.2. Další experimenty s 15% pokrytím

Následně byly provedeny další tři experimenty, aby bylo možné určit kinetiku transformace molekul v závislosti na tlaku CO. Všechna provedená měření si svým průběhem odpovídala. Zajímavou skutečnost přinesl experiment s nejnižším tlakem CO, jaký byl v druhé sadě měření použit, a to sice $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Jak již bylo zmíněno, mechanický ventil, pomocí něhož byl do komory připouštěn oxid uhelnatý, často nebyl schopen udržet po dlouhou dobu předem nastavený tlak. V průběhu experimentů tak často docházelo k poklesu tlaku v komoře, přičemž tento pokles byl procentuálně větší u nižších tlaků. Jelikož experiment s nejnižším použitým tlakem probíhal přes noc, klesl tlak v určitý moment až na $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. I přesto se deprotonace molekul BDA nezastavila. Lze proto usoudit, že deprotonaci molekul může způsobit i velmi nízký tlak CO nacházející se ve zbytkové atmosféře UHV, jsou-li jí molekuly vystaveny dostatečně dlouhou dobu od depozice.

3.6. Kinetika transformace v závislosti na tlaku CO

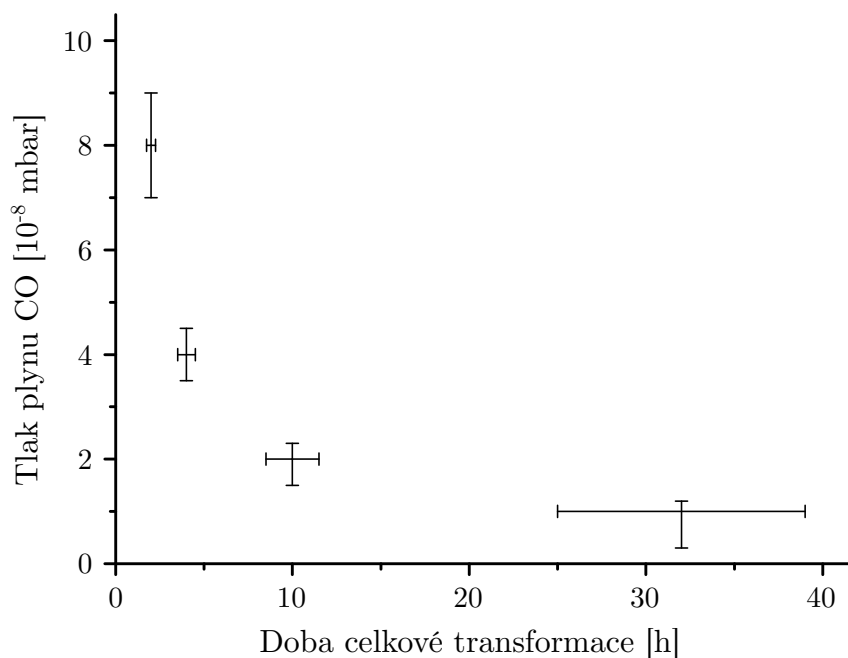
Výsledky získané během čtyř experimentů byly postupně analyzovány. Jelikož v době měření platil zákaz nočního vycházení, nebylo možné u všech experimentů počkat na kompletní transformaci molekul BDA tak, aby difrakční obrazec ukazoval naprosto čistou fázi ϵ bez jakýchkoliv zbytků domén fáze γ_2 . Proto bude srovnáván stav systému, ve kterém příslušné difrakční obrazce ukazovaly dominanci domény ϵ s minimálním zbytkem domény γ_2 . Vzhledem k velmi nízkému pokrytí by nebylo možné tyto fáze rozlišit ani měřením DF snímků.

Obrázek 3.15 zobrazuje přibližné procentuální zastoupení deprotonovaných karboxylových skupin v molekulách tvořících molekulární ostrůvky v závislosti na čase. Časové měřítko je vztaženo k době trvání celé transformace až po fázi ϵ . Závislost byla vytvořena na základě pozorování a znalosti, že fázi α odpovídají plně protonované molekuly, k přechodu do fáze β dochází při deprotonaci přibližně 50 % karboxylových skupin, fáze γ_2 nastává přibližně při 75% deprotonaci karboxylových skupin a konečně fáze ϵ odpovídá stavu, kdy jsou všechny karboxylové skupiny deprotonovány.



Obrázek 3.15: Závislost procentuálního zastoupení karboxylátových skupin v molekulách tvořících molekulární ostrůvky na čase. Vyznačené body odpovídají experimentu s tlakem CO $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Chybové úsečky jsou voleny tak, aby ilustrovaly nepřesnost měření a zároveň odpovídaly výsledkům všech experimentů s 15% pokrytím. Graf vyjadřuje trend postupného zpomalování deprotonace, nejedná se o statistickou analýzu dat.

Obrázek 3.16 vyjadřuje závislost rychlosti (téměř) kompletní deprotonace na tlaku plynu CO, kterému byl vzorek vystaven. Je důležité zmínit poměrně velkou nepřesnost, jelikož tlak v komoře nebyl po celou dobu experimentů konstantní, navíc některé experimenty vyžadovaly expozici natolik dlouhou, že bylo potřeba nechat vzorek v zařízení přes noc. To však znemožnilo změření stavu systému okamžitě poté, co byla transformace dokončena.



Obrázek 3.16: Závislost rychlosti kompletní deprotonace molekul na tlaku CO. Chybové úsečky ve směru osy y vyjadřují kolísání tlaku v průběhu jednotlivých experimentů. Chybové úsečky ve směru osy x pak odrážejí intervaly mezi jednotlivými kontrolami stavu vzorku.

3.7. Diskuze k experimentům s 15% pokrytím

Druhá sada měření odhalila závislost rychlosti transformace molekul BDA na tlaku oxidu uhelnatého bez vlivů způsobených velikostí a tvarem molekulárních ostrůvků. Nejprve bude diskutována rychlost jednotlivých fázových přechodů. Ve všech provedených měřeních s nízkým pokrytím bylo pozorováno velmi rychlé rozpuštění původních molekulárních ostrůvků vzniklých během depozice. Následně započala nukleace ostrůvků nových, přičemž uspořádání molekul tvořících tyto ostrůvky odpovídalo fázi γ_2 pozorované při žíhání vzorku během předchozího výzkumu. Fáze β , které odpovídá poměr protonovaných a deprotonovaných karboxylových skupin 1:1, nebyla pozorována.

Rozpuštění původních ostrůvků proběhlo u všech měření přibližně během jedné osminy doby celkové transformace molekul. Protože tento stav odpovídá fázi β , je možné říci, že během jedné osminy doby transformace deprotonovala první polovina karboxylových skupin. Nukleaci nových ostrůvků z 2D molekulárního plynu tvořených molekulární fází γ_2 odpovídala další čtvrtina celkové doby transformace. Po třech osminách doby transformace tedy bylo deprotonováno 75 % všech karboxylových skupin. Zbytek času probíhala transformace z fáze γ_2 na ϵ , přičemž nová fáze pozvolně nahrazovala fázi původní. Více než polovinu doby transformace tedy zabrala deprotonace posledních 25 % karboxylových skupin. Toto pozorování zachycuje Obrázek 3.15.

Porovnáním všech experimentů s nízkým pokrytím byla určena závislost kinetiky transformace molekul BDA na tlaku CO. Měření potvrdilo předpoklad, že doba potřebná pro kompletní deprotonaci molekul klesá s rostoucím tlakem oxidu uhelnatého. Naměřená data však neodpovídají lineární ani exponenciální závislosti (Obrázek 3.16). Důležitým zjištěním je také pokračování transformace i po významném poklesu tlaku v komoře na

3.7. DISKUZE K EXPERIMENTŮM S 15% POKRYTÍM

úroveň několikanásobku základního tlaku v UHV klastru, kde byly veškeré experimenty prováděny. Samovolnou transformaci molekul pozorovanou během dlouhého měření α fáze v STM lze tedy vysvětlit právě přítomností oxidu uhelnatého ve zbytkové atmosféře UHV.

4. Závěr

Cílem této práce bylo popsat kinetiku deprotonace molekul 4,4'-bifenyldikarboxylové kyseliny na povrchu Ag(100) vlivem expozice CO. V teoretické části práce byl vysvětlen mechanismus růstu nanostruktur a proces molekulárního samouspořádání. Také bylo shrnuto dosavadní poznání o chování karboxylových kyselin na površích kovů. Experimentální část se pak zabývala přípravou vzorku a analýzou jednotlivých experimentů. Veškerá měření byla prováděna v systému UHV, fázové transformace indukované chemickou reakcí byly pozorovány technikou LEEM.

Čištění krystalu stříbra probíhalo opakujícími se cykly odprašování a žhání, k depozici molekul docházelo v komoře nízkoenergieového elektronového mikroskopu či depoziční komoře metodou molekulární svazkové epitaxe. Nejprve byl proveden výchozí experiment s 50% pokrytím molekulárními ostrůvky za účelem porovnání průběhu deprotonace indukované expozicí CO s deprotonací vyvolanou žháním. Byla odhalena odlišná posloupnost jednotlivých fází a jedna zcela nová fáze odpovídající plně deprotonovaným molekulám. Jelikož se dané pokrytí jeví jako ideální pro výzkum kinetiky deprotonace molekul, bylo provedeno několik dalších experimentů s různými tlaky plynu CO.

Měření s 50% pokrytím neodhalila jednoznačnou korelaci mezi tlakem CO a rychlostí kompletní fázové transformace molekul. Byla však zjištěna závislost průběhu transformace na velikosti a tvaru molekulárních ostrůvků (Obrázek 3.12). Deprotonace vyvolaná expozicí CO probíhala převážně na volném povrchu mezi ostrůvky, přičemž protonované molekuly byly od okrajů ostrůvků směrem k jejich středům postupně nahrazovány deprotonovanými. Přesáhla-li velikost ostrůvků určitou kritickou velikost, došlo k obalení protonovaných molekul vrstvou plně deprotonovaných molekul, což zapříčinilo ustání reakce. Jelikož je tvar ostrůvků závislý na délce atomárních schodů, je pro kompletní deprotonaci při daném pokrytí potřeba vznést požadavek na kvalitu povrchu krystalu.

Pro zjištění kinetiky transformace v závislosti na tlaku CO bylo následně zvoleno 15% pokrytí, čímž došlo k eliminaci vlivu povrchu. Oproti předchozím experimentům s vyšším pokrytím byla pozorována jiná posloupnost jednotlivých fází způsobená vyšší střední vzdáleností mezi ostrůvky a nižší koncentrací 2D molekulárního plynu. Bylo zjištěno, že s rostoucím podílem karboxylátových skupin se rychlost deprotonace zbylých karboxylových skupin snižuje (Obrázek 3.15). Také bylo odhaleno, že doba deprotonace všech molekul tvořících molekulární ostrůvky klesá s rostoucím tlakem oxidu uhelnatého. Naměřená data však nevykazují lineární ani exponenciální závislost (Obrázek 3.16). Přesnost měření zásadně limitoval mechanický ventil sloužící k připouštění plynu do systému, jelikož nedokázal dlouhodobě udržet předem nastavený tlak. To se projevilo zvláště při měřeních trvajících několik desítek hodin. Vedlejším efektem samovolného poklesu tlaku bylo zjištění, že deprotonace molekul neustává ani při snížení tlaku plynu CO na pouhý několiknásobek základního tlaku systému UHV. To poskytlo vysvětlení dříve pozorované samovolné deprotonace molekul v UHV prostředí. Tuto reakci indukuje právě oxid uhelnatý, jelikož je jedním ze zbytkových plynů nacházejících se v UHV atmosféře.

Požadovaná závislost kinetiky fázové transformace molekul na tlaku CO tedy byla určena. Navíc byl učiněn důležitý poznatek o vlivu kvality povrchu substrátu a velikosti molekulárního pokrytí na průběh a rychlost jednotlivých fázových transformací. Ačkoliv byla měření prováděna s relativně jednoduchou karboxylovou kyselinou, samotný proces samouspořádání se ukázal být velice komplexní. To ho předurčuje k dalšímu intenzivnímu výzkumu.

Literatura

- [1] ABYAZISANI, M. et al. Adsorption, Deprotonation, and Decarboxylation of Isophthalic Acid on Cu(111). *Langmuir* [online]. 2019, roč. 35, č. 22, s. 7112-7120. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.langmuir.8b04233
- [2] BOUJU, X. et al. Bicomponent Supramolecular Architectures at the Vacuum-Solid Interface. *Chemical Reviews* [online]. 2017, roč. 117, č. 3, s. 1407-1444. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00389
- [3] CROMMIE, M. F.; LUTZ C. P. a EIGLER, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science* [online]. 1993, roč. 262, č. 5131, s. 218-220. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi: 10.1126/science.262.5131.218
- [4] ČECHAL, J. *Self-ordering and self-assembly at surfaces*. Brno, 2014. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně. ISBN 978-80-214-5021-9
- [5] GAO, H.-Y. et al. Decarboxylative Polymerization of 2,6-Naphtalenedicarboxylic Acid at Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, roč. 136, č. 27, s. 9658-9663. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi: 10.1021/ja5033875
- [6] KINNEY, R. G. a ARNDTSEN, B. A. Decarboxylation with Carbon Monoxide: The Direct Conversion of Carboxylic Acids into Potent Acid Triflate Electrophiles. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2019, roč. 58, č. 15, s. 5085-5089. ISSN 1433-7851, 1521-3773. Dostupné z: doi: 10.1002/anie.201814660
- [7] KORMOŠ, L. et al. Complex k-uniform tilings by a simple bitopic precursor self-assembled on Ag(001) surface. *Nature Communications* [online]. 2020, roč. 11, č. 1, s. 1856. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi: 10.1038/s41467-020-15727-6
- [8] KOVAŘÍK, Š. *Self-assembled molecular layers on epitaxial graphene*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2018. 54 s. Supervised by doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [9] KRAJŇÁK, T. *Studium lokálně modifikovaných povrchů pro selektivní růst kobaltu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 42 s. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [10] KŘÁPEK, O. *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 25 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach.
- [11] LÜTH, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 5. ed. vyd. Berlin: Springer, 2010. Graduate texts in physics. ISBN 978-3-642-13592-7.
- [12] 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* [online]. 2020, roč. 53, č. 4, s. 043002. ISSN 0022-3727, 1361-6463. Dostupné z: doi: 10.1088/1361-6463/ab4c4d

LITERATURA

- [13] OURA, K. et al. *Surface science, an introduction*. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2003. Advanced texts in physics. ISBN 978-3-540-00545-2.
- [14] 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* [online]. 2020, roč. 14, č. 6, s. 7269-7279. ISSN 1936-0851, 1936-086X. Dostupné z: doi: 10.1021/acsnano.0c02491
- [15] PROCHÁZKA, P. et al. Phase transformations in a complete monolayer of 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid on Ag(001). *Applied Surface Science* [online]. 2021, roč. 547, s. 149115. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149115
- [16] PROCHÁZKA, P. et al. *Supplementary information to Phase Transformations in a Complete Monolayer of 4,4'-Biphenyl-Dicarboxylic Acid on Ag(001)*. Brno, 2021.
- [17] WHITESIDES, G. M. a GRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. *Science* [online]. 2002, roč. 295, č. 5564, s. 2418-2421. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi: 10.1126/science.1070821
- [18] CYMIT QUÍMICA S.L. [online]. CYMIT QUÍMICA S.L.: © 2021 [cit. 26. 4. 2021]. Dostupné z: <https://cymitquimica.com/products/7W-GK2262/787-70-2/biphenyl-44-dicarboxylic-acid/>
- [19] Central European Institute of Technology [online]. CEITEC © 2021 [cit. 26. 4. 2021]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/ultra-high-vacuum-preparation-and-analytical-system-uhv-cluster/>
- [20] SPECS Surface Nano Analysis GmbH [online]. © SPECS [cit. 26. 4. 2019]. Dostupné z: <https://www.specs-group.com/>

5. Seznam použitých symbolů a zkratek

$\alpha, \dot{\alpha}, \beta, \gamma, \gamma_3, \gamma_3^c, \gamma_2, \delta, \epsilon$	fáze molekul BDA na stříbře(100)
θ	počet monovrstev deponovaného materiálu
ν_0	pre-exponenciální faktor
D	difuzivita
E	aktivační energie procesu
E_{diff}	aktivační energie difuze
F	tok částic
I	elektrický proud
k	Boltzmannova konstanta
l	difuzní vzdálenost
n_x	saturační koncentrace
P	pravděpodobnost či četnost procesu
T	termodynamická teplota
U	elektrické napětí
x, y, z	souřadnice
0H-BDA	Deprotonované molekuly
1H-BDA	Semideprotonované molekuly
2H-BDA	Protonované molekuly
BDA	4,4'-bifenyldikarboxylová kyselina
BDBA	Butadiynil-dibenzoová kyselina
BF	Světlé pole
CO	Oxid uhelnatý
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DF	Tmavé pole
LEED	Nízkoenergieová elektronová difrakce
LEEM	Nízkoenergieová elektronová mikroskopie

LTS	Systém lineárního přenosu
MBE	Molekulární svazková epitaxe
MCP	Mikrokanálová deska
ML	Monovrstva
MON	Metal-organická síť
PEEM	Fotoemisní elektronová mikroskopie
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
SPE	Epitaxe z pevné fáze
STM	Skenovací tunelovací mikroskopie
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
TST	Teorie přechodových stavů
UHV	Velmi vysoké vakuum
vdWi	Van der Waalsovy interakce